

化学工学

Ⅳ

81.17
951
=4

化学工学Ⅳ

藤田重文 編
東畑平一郎

江苏工业学院图书馆
藏书章

2438A 11

東京化学同人

藤 田 重 文

1909 年 東京都に生まれる

1934 年 東京工業大学応用化学科 卒

現 東京工業大学 教授

専 攻 化学工学

工学博士

東 畑 平 一 郎

1921 年 三重県に生まれる

1944 年 東京大学工学部 卒

現 中央大学理工学部 教授

専 攻 化学工学

第1版 第1刷 1963 年 11 月 10 日 発行

化 学 工 学 N ¥ 1,200

編 集 藤 田 重 文
東 畑 平 一 郎

© 1963

印 刷 中央印刷株式会社
製 本 株式会社 松岳社

発 行 株式会社東京化学同人
東京都千代田区九段 4 丁目 2 番地
TEL. 332-6460・振替 東京 84301

編 集 担 当

藤 田 重 文
東 畑 平一郎

LD B 12438

序

化学工学は広く化学工業の諸操作の技術ならびにその装置や機械，プラントなどの設計，製作，建設に関する学問である。それは化学工業の学術的基礎として，化学と車の両輪のように並んで必要なのである。化学工学が独立の工学として認識されはじめたのは比較的新しいとはいえ，すでに50年余りの歴史を有する。

化学工学のアイディアは米国で起こったのであり，初めは蒸留とか，蒸発，吸収などの諸操作をおもなる対象としたので，やがて単位操作という言葉も生まれてきた。それに伴って単位操作に関する研究開発が盛んになり，実地の工業にも大いに活用され，役立ったのである。1930年代までは単位操作が化学工学のほとんどすべてであるような感じであった。

内田俊一，亀井三郎両氏と筆者らが日本において化学工学を専攻したしたのはちょうどそのころであった。それより前に西川虎吉氏ら少数の先覚者がその必要性を認識して化学機械の名称で端緒を開かれたが，いまだ体系をなしてはいなかったのである。当時は，一般社会はもちろん，産業界や学者，技術者間でさえ化学工学の名称すら知る人は少なかった。

それから30年余——途中に大戦があったが——世界の科学および工学の進歩は著しく，発展しつつある産業界の要望に応じて，化学工学もまたその質の深さと範囲の広さとを増大した。

本書は全4巻より成る。第I巻は物性，流動，伝熱，物質移動などの基礎編である。第II，III巻は主として単位操作である。第IV巻は化学工学の範囲拡大として発展した新分野，すなわち反応工学，プロセス設計，プラント設計，コストメーション（経済評価），計測および制御である。本書の著者名と担当題目を一覧し，それぞれ現職第一線の優秀な青壮適任者を得ているのを欣快に思う。30年前を回顧して隔世の感がある。

本書のモットーは“入門から初段まで”という。入門級の読者に初段級



の実力を与えるのを目標とするのである。それは容易なことではなくて、各著者や編集の苦心は並々ならぬことと思うと同時に、読者もこれに報いるだけの熱意がなくては“猫に小判”の懸念も起こる。しかしながら本書の内容を見ると、決して入門級のためのみとは思われない。入門級から初段以上まで、どの程度の読者に対してもそれぞれに応じた啓発示唆の価値があると考ええる。

1963 年 3 月 30 日

八 田 四 郎 次

東北大学名誉教授，工学博士
千代田化工建設株式会社常務
取締役，技術総合研究所長

序

かつては単位操作だけに限られていた化学工学も、一方では基礎的分野の体系化をめざして発展し、他方では新分野および応用分野にその領域を拡大しつつある。すでにⅠ～Ⅲ巻をそろえて下さった読者諸兄には、この巻が化学工学の新分野と応用分野をカバーするために編集されたものであることはすぐわかっていただけたと思う。

単位操作が一方に偏しているという欠陥を是正するため、戦後急速に発展した分野、それが反応操作および反応装置の設計を目標とする反応工学とよばれる新分野である。その基礎となる工業反応速度論が単なる化学知識だけでなく、Ⅰ巻各章の知識なしには理解できないことを思えば、本巻の1章、2章もまたひとつの応用分野といえるかもしれない。しかし、全4巻を通じてここまでの知識がプロセス設計、プラント設計のための基礎となる絶対不可欠なものであることはいうまでもない。化学技術者の実務は大部分がプロセスとプラントの計画、企画、設計であるといっても過言ではなからう。この目的のために5～7章の知識を十二分に活用すべきであることはもちろんである。むしろ理想としてはこれらの章は3章と4章とに混然と織込みたいところであるが、そのような体系化は今後に残された大きな宿題でもある。

1章、2章は内容の調整、用語と記号の統一をはかるため執筆者に過重な時間をさいていただくことになり、また3章以下はそれぞれ貴重な多くの資料をおもちの執筆者にきわめて過少なページ数でまとめていただかねばならなかった。

しかし、これほどの内容が1巻にまとめられたものは本書のほかにはまだないのではないかといささか自負している。これひとえに執筆者各位の寛大なご好意による成果と信じ、かつ他の3巻と同様に読者諸兄に活用し

ていただけるものと期待している。

全4巻を完結するに当り、多数のご多忙な執筆者各位のご協力に対して深甚の謝意を表するとともに、編集者未熟のため執筆者にも読者にも出版社にも種々ご迷惑をおかけしたことを深くおわび申し上げます。

さらに、緻密な校正，親身な助言，八方への連絡その他なみなみならぬご苦勞をかけた東京化学同人のベテラン小沢美奈子嬢，禅院康子嬢に心からお礼を申し上げます。

1963 年 11 月

藤 田 重 文
東 畑 平一郎

化 学 工 学 IV

執 筆 者

あさ 浅	い 井	いさお 功	株式会社北辰電機製作所 技師
おお 大	たけ 竹	つた お 伝 雄	大阪大学工学部 教授, 工学博士
く 久	ぼ た 保田	ひろし 宏	東京工業大学 助教授, 工学博士
たか 高	ぎ 木	あき お 智 雄	日本揮発油株式会社 取締役
たか 高	まつ 松	たけいちろう 武一郎	京都大学工学部 教授, 工学博士
たけ 竹	ひさ 久	まさ のり 昌 則	大内新興化学工業株式会社 技術部長
とお 遠	やま 山	たけし 武	株式会社北辰電機製作所 技術管理室長, 工学博士
むら 村	かみ 上	かおる 薫	日本揮発油株式会社 プロセス設計室課長
もり 森	はち 八	ぞう 蔵	千代田化工建設株式会社 常務取締役

(五十音順)

装 幀 立 花 智 恵 子

目 次

1. 工業反応速度	1
1・1 緒 言	1
1・2 均一相反応	6
1・3 均一相反応速度の測定と解析	17
1・4 固体触媒反応	26
1・5 不均一相反応	41
2. 反応装置	57
2・1 反応装置設計の基礎	57
2・2 反応装置の操作設計	69
2・3 実用反応装置	96
2・4 反応装置の最適設計と安定性	111
3. プロセス設計	121
3・1 プロセス設計の基本思想	121
3・2 プロセス設計の方法論	122
3・3 プロセス設計の実例	135
3・4 む す び	181
4. プラント設計	183
4・1 緒 論	183
4・2 プラント設計総論	187
4・3 プラント設計の実施例	191
4・4 プロセス・プラントの詳細設計	201
4・5 化学工場設計	212

5. 経済収支計算法	219
5・1 総 論	219
5・2 経費および収益	221
5・3 最適設計の経済計算	225
5・4 形式選定のための経済計算	236
5・5 サイクル操作における最経済計算	247
5・6 結 語	251
6. 計 測	253
6・1 インストルメンテーション	253
序 論 253 情報理論と計測 255 システム要素としての計測機器 262 計測機器の特性と使用環境 268	
6・2 化学工業における計測の実際	274
温度の計測 275 圧力と液面高さの計測 283 流量の測定 286 変位と力を入力とする変換器 293 成分の工業的計測 298 品質管 理用分析装置 304	
7. 制 御	307
7・1 緒 論	307
7・2 信号伝達の数式表現と図的表示	315
7・3 制御系設計の原理	334
7・4 プロセスの動特性	349
索 引	363

1 工業反応速度*

1・1 緒 言

1・1・1 反応工学

化学工業は原料の調製、化学反応過程および生成物の分離、精製工程からなるプロセス工業である。この原料や生成物の処理工程は粉碎、混合あるいは蒸留、吸収、抽出などの混合と分離過程を主体としたものであって、そのいずれもが物理的变化を与えるための操作および装置である。これを体系化したものが単位操作である。一方、化学変化を与えるための装置の設計、操作に対する要請も高まり、その最初に体系化されたのが、いわゆる単位反応である。しかしこの概念は工業化学反応を反応形式によって分類し、それに付随する装置との関連性をまとめたもので、工学的要素が系統だっではいりにくい欠点がある。

そこで物理的現象と化学的現象とを直接結びつけて反応装置の工学的解析の手がかりをつけようとする気運が高まり、今次大戦を経過して、ようやく今日の反応工学の形態が整ったのは Hougén, Watson らの功績によるところが大きい。その後数種の

* 執筆担当：大竹伝雄

成書があいついで刊行され、さらに、国内外における数次のシンポジウムによってその内容が拡充されるとともに体系も整備されつつある。しかし、これは決して化学工学と並列されるべきものではなく、従来の化学工学が単位操作に偏し、しかもなるべく化学反応を含みぬ場合だけを扱っていた欠点と、従来の速度論が対流、拡散、伝熱などの物理的因子の影響を無視していた欠点とが、互いに相補うべく手を握り合ったと考えるべきであろう。

反応工学とは、最も合理的、経済的な反応工程の選定と操作条件の確立ならびに反応装置の設計と制御とを対象とした工学と定義できよう。その内容とするところは、物理的技術すなわち化学工学的要素と反応速度論の要素から成立ち、これが反応装置という共通の場で、物理的因子と化学的因子とが相互作用をなしているとみられる。これらの関係を表1・1に示す。

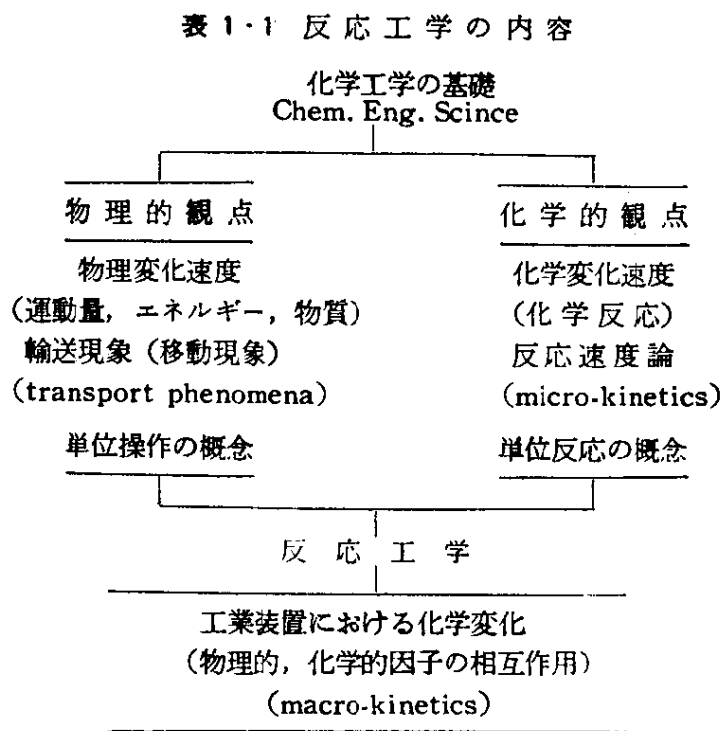


表1・1は基本的概念によるものであるが、実際の見地からは、反応工学はつぎの観点から考察するのが便利である。

- i) 化学反応の工学的解析
 - ii) 反応装置の設計
- i) は混合、拡散、伝熱のような物理的現象の影響のもとにおける化学反応過程の速度論的な解析 (analysis) であって、本章の主題である。ii) は立場を逆にして、

これら物理的因子の総合的な結果として、装置内で反応過程がどのようにして進行するかを明確にすることであり、解析に対して総合 (synthesis) であって、次章のテーマである。すなわち、反応の進行に応じて変化する反応速度とそのときの反応条件とを相関させて、一つの関係式で表示することが化学反応の解析であるのに対し、反応装置の設計とは、この微分の形で表わされた速度式を操作条件に適合させて積分することにほかならない。

1・1・2 化学反応の工学的解析

化学反応を扱うさい、つぎの2点がつねに問題とされる。

- i) どんな化学変化が期待できるか。またその最終状態はどうか。
- ii) どんな速さで化学変化が進行するか。

これらの質問は相互に関連があるとはいえ、従来から i) は熱力学、ii) は反応速度論の分野で別個に扱われている。しかし最近ではこれを総括的に含めた化学反応の研究それ自体が新しい研究分野として誕生し、これを化学反応論とよんでいる¹⁾。

a. 熱力学 熱力学の領域のうちで反応工学に関連の多い点は、反応過程に伴う反応熱と、化学反応の到達の限界すなわち化学平衡である。反応熱についてはI巻3章で説明したように、反応物質の熱力学的特性値から容易に算出できる段階にある。化学平衡についても熱力学の第二法則に基づいて、化学物質の標準自由エネルギーの値から化学平衡定数が算出される。この値がわかると所定の化学反応の到達限界、いわゆる平衡反応率が求められる。ただしそれに到達するまでの速度については、熱力学ではなんら示唆することはできない。これには化学反応に対する抵抗が関係し、反応速度論の問題である。

b. 反応速度論 反応速度論とは、化学反応速度が反応系の濃度、圧力、温度などによってどのように影響されるかを調べ、またその反応速度に考察を加える学問である。したがって科学的には化学結合や反応機構の解明、あるいは触媒作用の本質を究明することが必要であり、これが micro-kinetics である。工学的には工業的規模の反応装置を設計するために、反応過程を速度論的に解明する必要がある。工業化学反応は反応そのものが複雑なうえに、実際の装置内においては伝熱、拡散、流体の混合状態などの影響を受けやすいから、これらの相互関係を明らかにしておくことも

1) 広田鋼蔵, “新しい化学”, II, 化学の反応, p. 2, 共立出版 (1962)。

きわめて大切である。実験室での小型装置による結果を実装置に適用するさいに、かなりの差違の認められるのも、これら物理的因子の影響によることが多い。この点を解明するのが工業反応速度論すなわち macro-kinetics である。

1.1.3 化学反応の分類

化学反応は関与する因子の数が多いので、これを系統的に分類することはむずかしい。そのためいろいろな観点から分類が行なわれている。

a. 反応形式 一つの反応が単独で起こる場合が単一反応であり、いくつかの反応が組合わさって起こる場合が複合反応である。後者はさらに逐次反応、並発反応、連鎖反応などに分けられる。また反応にあずかる分子の数を示す反応分子数 (molecularity) あるいは成分の濃度の関数としての反応次数 (order) による分類もある。

b. 反応に関与する相 反応系に含まれる相による分類は工学的に便利である。大別して均一相 (homogeneous) と不均一相 (heterogeneous) とに分けられる。反応が単一相で起こる場合が前者であり、反応を進行させるために二つ以上の相の存在が必要な場合が後者である。このような分類が便利なのは、反応過程に関係する伝熱、拡散、混合のような物理過程が相の状態によって影響を異にし、単位操作として発展した基礎理論を適用しやすいからである。なお、触媒の存在によって表 1.2 のように細分される。

表 1.2 化学反応の分類

反 応 系	非 触 媒 反 応	触 媒 反 応
均 一 相	気 相 反 応	液 相 反 応
	迅速気相反応	コロイド系の反応
不 均 一 相	石 炭 の 燃 焼 化 学 ガ ス 吸 収	アモニア合成 石油の接触分解

c. 操作法 反応操作法によって回分法と流通法 (連続法) とに分けられる。回分法では作業の始めに反応装置内に全反応物質を仕込み、反応物質間で反応過程が時間とともに進行し、一定期間後に生成物を取り出す。流通法では絶えず反応装置へ原料を供給し、一方から生成物を連続的に取り出す。場合によっては一つの反応物質を最初に仕込み、他の物質を反応の進行に応じて逐次添加 (あるいは取出) していく操作があり、これを半回分法という。流通法では装置内における流体の流れの状態に二つ

の極限がある。装置内を流体がピストンで押出されるように移動する場合、これをピストン流れ（または押出し流れ）といい、管径に比べて管長の大きい管型反応器の場合があてはまり、反応物質は一様に一定な滞留時間を保つので、本質的には回分法と差異はない。ただし前者は定圧、後者は定容の条件が一般にみたされる。また反応器内を反応物質が均一に混合した状態で移動する場合があります、これを完全混合流れとよび、充分かくはんのきいた槽型反応器がこれに相当する。実際の装置ではこの中間の流れの状態にあることが多く、これを非理想流れ（nonideal flow）、不完全混合流れあるいは逆混合（back mixing）流れとよんでいる。

1・1・4 反応速度の定義

反応速度とは化学反応の時間的経過を示す量であるが、この定義には従来からいろいろな様式がとられている。いま i 成分のモル数 n_i の生成速度を $dn_i/d\theta$ で表わすと、反応系の基準のとり方によって反応速度 r_i はつぎのようにさまざまに定義される。

a. 容積基準 容積基準の反応速度を r_{iv} 、反応系の体積を V として、

$$r_{iv} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\theta} \quad (1 \cdot 1)$$

ここで定容の条件下では V は一定となって、

$$r_{iv} = \frac{d(n_i/V)}{d\theta} = \frac{dC_i}{d\theta} \quad (1 \cdot 2)$$

この定義は主として均一相反応に用いられ、反応器容積 V_r を基準にとることもあるが、均一相系では反応器内の流体の体積は一般に反応器容積に等しく、特別なとき以外にはこれを区別する必要はない。

b. 界面積基準 不均一相反応のように反応が2相の界面で起こる場合には、この界面積 A を基準にして、反応速度 r_{is} が規定される。

$$r_{is} = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{d\theta} \quad (1 \cdot 3)$$

c. 固体質量基準 固体触媒の関与する反応ではこの基準が多く用いられる。固体の質量を W として、

$$r_{im} = \frac{1}{W} \frac{dn_i}{d\theta} \quad (1 \cdot 4)$$

一般に均一相系では容積基準が広く採用されるが、不均一相系ではそれぞれの状況

に応じた反応速度が用いられるから、紛らわしい場合には基準量を表示しておく必要がある*。なおこれらの相互関係は次式で与えられる。

$$r_{iv}V = r_{is}A = r_{im}W$$

ここで比表面積を $a_v = A/V$ 、みかけ密度を $\rho_B = W/V$ とすれば、各反応速度間には次式が成立し、基準の変換も容易である。

$$r_{iv} = a_v r_{is} = \rho_B r_{im} \quad (1.5)$$

1.2 均一相反応

1.2.1 反応速度式

すべての反応成分が単一相に分布する均一相反応では、反応速度は温度、圧力とともに組成に関係するが、一般には組成の項と他を分離してつぎのように表わされる。

$$r = kf(\text{組成})$$

この関数の形は反応の形式によって決まる。係数 k は反応速度定数あるいは比反応速度とよばれる**。

つぎの化学反応式で示される反応を考える。



各成分の消失あるいは生成速度の間には量論的關係によって次式が成立する。

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s} \quad (1.6)$$

したがって反応速度を表示するためには、着目成分を指定すべきである。いま A の消失速度をとると、反応速度は反応物質の濃度の相乗積に比例するから、次式で表わされる。

$$-r_A = -\frac{dC_A}{d\theta} = k_c C_A^\alpha C_B^\beta \quad (1.7)$$

ここに指数 α, β は反応系によって決まる値であって、これを反応次数とよび、 A について α 次、 B について β 次、全体として $n = (\alpha + \beta)$ 次反応という。反応次数は(1.7)式の形の速度式にのみ適用できる実験的な概念で、整数であるとは限らない。これに対し、反応分子数は反応過程を組立てている素反応の律速段階に関与する分子

* 本章では主として容積基準の値を用いるが、明確な場合には添字 v を省略する。

** 逐次反応や並発反応などの複合反応や、拡散過程の組合わさった不均一相反応では二つ以上の係数がある。