

反応工学概論

第2版

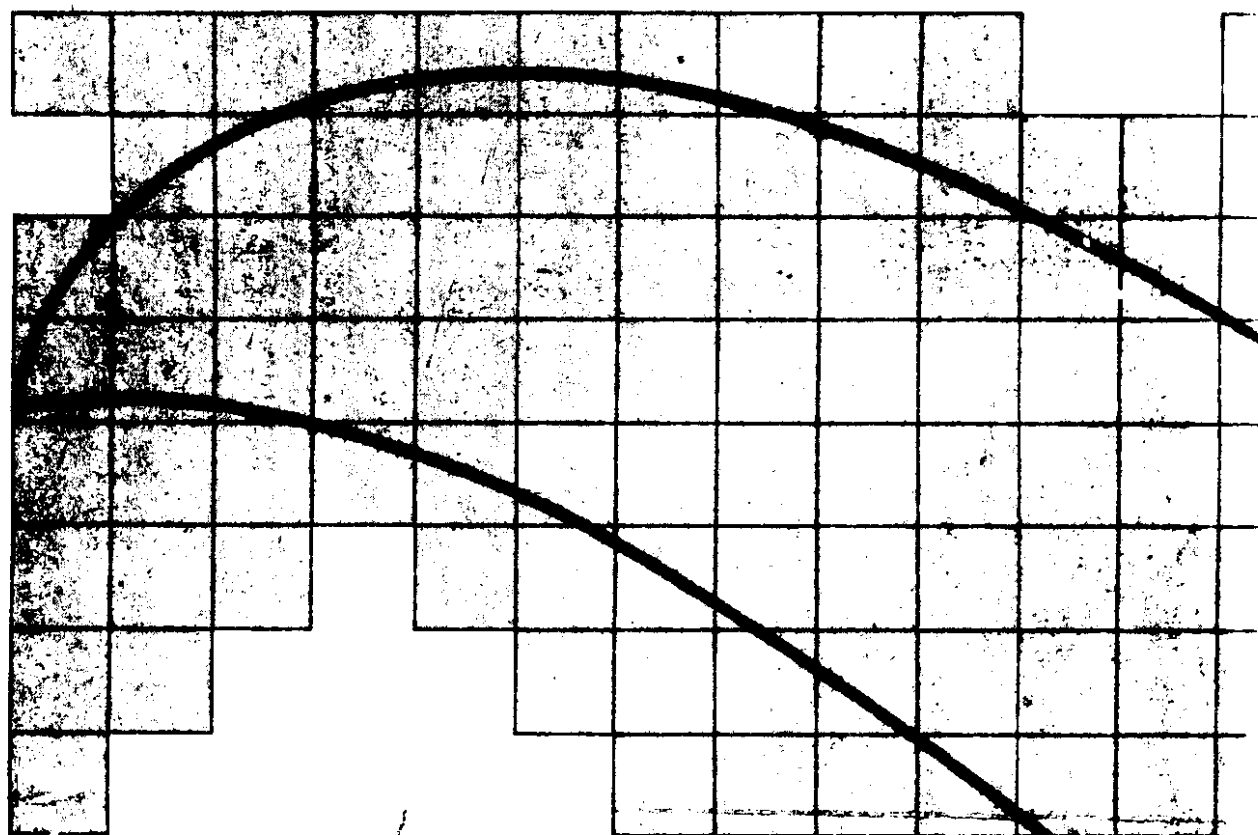
久保田宏 著
関沢恒男

81.17
112(2)

反応工学概論

第2版

久保田宏 著
関沢恒男



3k201/02

日刊工業新聞社

著者略歴

久保田 宏 (くぼた ひろし)

昭和 3 年 北海道に生まれる

昭和 25 年 北海道大学工学部応用化学科卒業

現在、東京工業大学教授、工学博士

関 沢 恒 男 (せきざわ つねお)

昭和 14 年 新潟県に生まれる

昭和 36 年 新潟大学工学部応用化学科卒業

現在、長岡工業高等専門学校教授、工学博士

反 応 工 学 概 論—第 2 版—

NDC 571.8

昭和 47 年 8 月 20日	初版 1 刷発行	(定価はカバーに表 示してあります)
昭和 60 年 1 月 20日	初版 13 刷発行	
昭和 61 年 3 月 26日	2 版 1 刷発行	

© 著 者 久 保 田 宏
関 沢 恒 男

発 行 者 大 久 保 健 児

発 行 所 日 刊 工 業 新 聞 社

東京都千代田区九段北一丁目 8 番 10 号

(郵便番号 102)

電 話 東 京 (263) 2 3 1 1 (大代表)

振 替 口 座 東 京 9-1 8 6 0 7 6

印 刷 所 新 日 本 印 刷 株 式 会 社

製 本 所 小 高 製 本 工 業 株 式 会 社

落丁、乱丁本はお取替いたします。

ISBN 4-526-02011-7 C3058

序 文

私どもの身のまわりには、合成繊維、プラスチック、合成ゴム、化学肥料、合成洗剤、医薬品、その他実に数多くの化学製品が出回っており、私どもの日常の生活を豊かにしている。これら化学製品はすべて化学反応装置内での化学変化を経て産み出されるものである。したがってこの化学反応装置は、高さ数十メートルにも及ぶ多数の塔や、縦横に走るパイプ群などから成る化学工業プラントの中でも、最も中心的な部分であるといつてよいだろう。このような工業において用いられる化学反応装置を設計したり、あるいはその操作条件を決定するさい、もっとも基礎となる知見の一つは実験室での小さな反応装置内での実験結果である。ところで同じ原料を用いて、温度、圧力などの反応条件を同じに保てば、実験室でのビーカー、フラスコの中でも、化学工場で実際に目的の物質を生産している工業反応装置の中でも、同じ化学式で示される化学反応が起こるはずである。しかしながら、実験室での反応条件をそのまま工業反応装置内で再現しようとするとき、われわれはしばしば大きな困難に遭遇する。それは反応装置内の温度分布や、反応物質の流れの状態などが、装置の規模により大きく異なる場合があるからである。

さらに、実際の工業生産に際しては、どのような操作の形式とか条件が最も合理的なものなのか、また現存の装置で経済的により有利な結果を得るため、あるいは不都合な副生成物の生成を最小限におさえるためには、操作条件に改良すべき点はないか、さらに従来形式とは異なった装置やプロセスを採用すべきではないかなどについて検討を加えることが重要な問題になってくる。このような諸問題を解決するために発達した工学体系が、反応工学とよばれるものである。

本書は、この反応工学の体系において、その根幹をなしている反応操作の基礎的事項を概説することを目的として書かれたものである。ここでいう反応操

作とは、実験室での反応の結果を定量的に解析して、その結果にもとづいて工業反応装置の反応条件を設定するための一連の手続きを指していると考えられたい。執筆にあたっては、この反応操作の基礎をできるだけ平易に記述するとともに、とくに基本原理が容易にかつ的確に理解できるように表現と配列を工夫し、さらに反応工学全般を見通せるように努めた。これらの理解を早め、かつ深めるために、本文中に例題を入れ、各章末に演習問題を掲げたが、これらはできるだけ変化に富んだものを選んだつもりである。また本文中の基礎式の誘導などは、なるべく省略せずに記述したが、本書の程度を考慮して、一部にはその結果のみを示したところもある。その詳細については、筆者の一人の著書「解説反応操作設計」日刊工業新聞社(1970)を参照させていただくことにし、本文の脚注に☒印を付し、その著書での頁を記しておいた。

本書は、大学、工業高等専門学校の実用化学系の諸学科に学ぶ学生諸君を対象とし、そのテキストあるいは参考書として活用していただくことを期待しているが、すでに実際の工業の現場の仕事にたずさわっている研究者・技術者の方々にとっても、反応工学の知識を再整理し、あるいは補っていただく役割を担い得るものと考えている。

筆者らの力がおよばず、上に述べたような意向がこの小著の中で充分つくされていないことを恥じるとともに、本書に対する諸賢の忌憚のないご批判、ご叱正を仰ぎ、今後改めてゆきたいと考えている。本書の企画にあたり、日刊工業新聞社の方々に種々ご迷惑をおかけし、また原稿の浄書には野沢晶子嬢の手をわずらわせた。記して感謝の意を表わしたい。

1972 年 8 月

久保田 宏

関 沢 恒 男

第2版 序 文

本書も初版を世に出してから既に13年以上経過した。この間第1次、第2次の石油ショックを経て、安価で大量に供給されてきた石油を主な原料としてきた化学工業を取り巻く環境は大きく変った。また、私どもの消費生活の中で豊富に使い捨てられてきたプラスチックなど化学製品に対する一般消費者の見方も大きく変化した。現在、構造不況産業と言われている化学工業が、厳しい条件を乗り越えて発展するためには、一層のプロセスの合理化が要請されるとともに、私どもにとってより有用な、優れた機能を持った新しい化学製品の開発が要請されている。これらの努力の中で、化学プラントの心臓とも言える反応装置内の物質変化の定量的な取り扱いを目的とする反応工学の役割は、より一層重要になると考えられる。さらにまた現在、化学工業だけでなく、より広い産業の分野に化学の知識が必要とされ、化学技術者の活躍の場が大きく広がりつつある。特にバイオテクノロジーや電子工学、ニューセラミックスなどのいわゆるハイテクノロジーの発展への化学技術者の貢献に大きな期待が集まっている。

大学、工業高等専門学校の実用化学系の諸学科に学ぶ学生諸君を対象として、反応工学の基礎知識を習得してもらうことを目的として書かれた本書は、基本的には上記のような時代の流れには無関係にその存在意義を持つものと自負している。しかしながら、より多くの人に、より判り易いテキストあるいは参考書であるようにと、今回旧版にやや大幅な改訂を試みてみた。改訂に際して考慮した主な点は次の通りである。

- (1) 反応工学をより親しみ易い学問として学んでもらうために、特にその導入部に工夫をして旧版での章立てを大幅に変更した。
- (2) どうしても知っておいてもらいたい反応工学の基礎的な問題を重点的に学んでもらうよう、旧版での内容の一部を思いきって削除した。

(3) 微生物反応の取り扱いなど、新しい対象についても記述し、反応工学の知識がより広い分野で活用できることを知ってもらうよう努めた。

(4) マイクロコンピュータなどが容易に使用できるようになったことを考え、複雑な計算問題ではその使用を前提として、プログラムや計算結果のグラフィックス表示の例についても付録として示した。

(5) 使用単位を全面的にS I単位系に変更した。

本書が学生諸君および社会の第一線で活躍しておられる技術者、研究者の方々に少しでもお役に立つことを心から願うとともに、本書の内容に対する諸賢の忌憚のないご批判を戴ければ幸いである。

昭和61年1月

久保田 宏

関 沢 恒 男

正 誤 表

ページ	行	誤	正
X(目次)	↑ 4	例題5・6	例題5・5
P 47	↓ 20	PC_2H_4	PC_2H_4
130	↓ 24	成分Aの90%を	成分Aの変化率90%を
142	↓ 14	Aの変化率 x^A	Aの変化率 x_A
149	↑ 10	$F_0 = 4.0 \times 10^3$	$F_0 = 4.0 \times 10^4$
151	↓ 16	$F_0 = 4.0 \times 10^3$	$F_0 = 4.0 \times 10^4$
176	↑ 12	式(13.11)	式(13.12)
178	演習問題解答	[2・4] ~MPa	~kPa
191	↓ 1	例題5・6	例題5・5
"	↓ 5		
192	図A・2の 説明文中		
193	表P2・4中の 200行	TETA0=6	TETA0=2
200	右↑ 3	定密度系	定密度系

主 要 使 用 記 号

- A : 伝熱面積
 A_i : 反応層単位長さ当たりの伝熱面積
 C_j : 成分 j の濃度
 C_{pj}, C_{pm} : 成分 j のモル比熱 (分子熱), 平均モル比熱
 c_p : 反応物質単位質量当たりの比熱
 d_p : 粒子直径
 E : 活性化エネルギー
 F_0, F_0 : 単位時間当たり反応装置へ供給する全モル数, 同じく体積
 ΔH_r : 反応によるエンタルピー変化
 K : 反応平衡定数, とくに濃度基準および圧力基準を指定するときは K_c, K_p
 K_j : 成分 j の吸着平衡定数
 k : 反応速度定数
 L : 反応層長さ
 l : 反応層入口からの距離
 M_j : 成分 j の分子量
 N_j : 反応層内任意位置での単位断面を単位時間に通過する成分 j のモル数
 N_0 : 反応層入口の単位断面に供給される全成分モル数
 n_j, n_0 : 回分操作反応装置内成分 j のモル数, 同上反応開始時の全成分モル数
 P : 全圧
 P_R : 成分 R の収量
 p_j : 成分 j の分圧
 Q_i, Q_j : 反応熱: 量論式 i に対応するものを Q_i , 成分 j の 1 モル増加当たりの発生熱量を Q_j
 q_r, q_c : 反応装置内の熱の発生速度および反応装置からの熱の除去速度
 R_g : 気体定数
 r : 反応速度: 単位時間, 単位体積当たりに反応がその量論式での左から右への進
行した回数, とくに量論式 i を指定したときは r_i
 r_j : 反応速度: 単位時間, 単位体積当たりの成分 j の増加モル数
 S : 反応層断面積
 T : 温度
 U : 総括伝熱係数
 V : 反応装置内の反応成分の体積
 V_r : 反応層体積
 W : 触媒の質量
 x_A : 原料成分 A の変化率
 y_j : 成分 j の対原料モル比 $= n_j/n_0 = F_j/F_0$
 z_j : 成分 j のモル分率
 ϕ_A : 原料成分 A の 1 モル減少に伴う系全体の増加モル数
 θ : 時間, 装置内平均滞留時間を $\bar{\theta}$

第2版 目 次

1 章 反応装置と反応操作	1
反応操作とは(1) 化学反応装置(1) バイオリアクター(2) 回分操作と連続操作(2) 反応装置の形式(3) 反応装置内物質の流れ(4) 反応操作の設計と反応系の相形態(6)	
2 章 反応の量論的關係	9
2・1 単一反応と複数反応	9
共役反応(10)	
2・2 変化率	11
質量分率, モル分率と変化率(13)	
2・3 濃度と分圧	17
2・4 対原料モル比	19
3 章 反応速度の実測—静止法	23
3・1 回分操作の基礎式	23
3・2 反応速度の求め方	25
微分法(25) 図微分のための改良ミラー法(26) 積分法(31)	
4 章 反応速度の実測—流通法	37
4・1 押出し流れ操作の基礎式	37
4・2 積分反応装置	38
4・3 微分反応装置	42
5 章 反応速度の表現	49
5・1 反応速度の定義	49

5.2 均相内反応と界面反応	53
5.3 反応速度式	53
反応速度線図(55)	
5.4 反応速度の半減期による表現	56
5.5 反応速度の温度変化	57
 6章 反応の機構と速度式	63
6.1 量論式と速度式	63
6.2 中間化合物の擬定常状態	64
酵素反応の速度—Michaelis-Menten 式(65)	
6.3 連鎖反応の速度	67
ラジカル重合反応(70) 素過程の活性化エネルギーと総括活性化 エネルギー(71)	
6.4 律速段階	72
 7章 固相を含む反応の速度	77
7.1 反応の場所への反応物質の移動とその抵抗	77
固体粒子外表面-流体間の移動抵抗(78) 触媒有効係数(79)	
7.2 吸着速度と吸着平衡	79
7.3 界面反応速度式	82
界面反応速度の温度変化(85)	
7.4 固体粒子の反応	86
7.5 微生物反応の速度	90
生物反応の温度係数(91)	
 8章 等温回分操作の設計	95
8.1 単一反応の定密度系操作	95
8.2 複数反応の定密度系操作	100
微生物の増殖曲線(102)	
8.3 半回分操作	104

9章 等温押し流れ操作	109
9.1 液相反応系押し流れ操作	109
9.2 気相反応系押し流れ操作	111
空間速度(114)	
9.3 等温操作のスケールアップ	115
部分の集合によるスケールアップ(116)	
10章 完全混合流れ操作	119
10.1 操作の基礎式	119
重金属などの生物濃縮(121)	
10.2 多段操作	122
10.3 自己触媒反応の連続操作	125
微生物反応の完全混合流れ操作(126)	
10.4 反応速度の実測	129
11章 反応装置の温度条件	133
11.1 最適温度分布	133
11.2 断熱温度変化	135
11.3 反応装置の熱処理方式	139
12章 非等温操作の設計	145
12.1 液相反応系回分操作と押し流れ操作	145
12.2 気相反応系押し流れ操作	148
熱交換層操作(148) 断熱層操作(150)	
12.3 完全混合流れ装置の熱安定性	152
安定操作点と不安定操作点(152) 反応開始温度(155)	
13章 反応の収率・選択率・収量	159
13.1 収率・選択率・収量の定義	159

13.2 単一反応の収率と収量162

最大収率を与える温度条件(162) 連続操作での操作形式の選択(164) 多段
操作の最適段数(165) 原料のリサイクルと収量(166)

13.3 複数反応の収率と選択率169

並行反応の選択率(173)

演習問題解答178

付 録

A1 数値計算法と計算機プログラム181

A1.1 最小二乗法(181)

A1.2 Simpson の $\frac{1}{3}$ 則(182)

A1.3 常微分方程式の数値積分法(1) Euler 法を改良した逐次近似法(183)

A1.4 常微分方程式の数値積分法(2) : Runge-Kutta 法(4次)(185)

A1.5 連立常微分方程式の数値解法(186)

A1.6 グラフィックス表示のためのサブプログラム(188)

A2 例題の解の計算機プログラム189

例題 4.2(189) 例題 5.6(191) 例題 8.2(192)

例題 8.6(193) 例題 9.3(193) 例題12.1(194)

例題12.2(197)

素 引199

1 章 反応装置と反応操作

反応操作とは 化学反応によって物質を変化させるとき、その反応の条件を制御することによって、目的とする物質の変化をできるだけ有利に起こさせるための努力がはられる。そのさいの基礎となる工学的知見をまとめたのが反応操作である。

化学反応装置 その中で化学反応が進行している装置は総て広い意味で化学反応装置 (chemical reactor) あるいは単に反応装置 (reactor) とよんでよいであろう。私たちの化学実験室で合成反応に使われている小さなフラスコも、大規模な工業用のエチレンプラントでのナフサの分解装置も、都市ごみの焼却炉もすべて化学反応装置である。

化学反応により発生する熱を利用する装置は燃焼装置とよばれ、人類にとって最も古くから利用されてきた広義の化学反応装置の1つであろう。熱エネルギーを装置内で直接機械的エネルギーに変換して取り出す場合は熱機関とよばれている。

化学工業での化学反応装置は、主として価値の低い原料からより価値の高い生成物を造り出すことを目的として利用されてきたと言ってよい。一方、産業廃棄物や都市生活廃棄物を処理するための装置内では、原料中の有害物質を無害化したり、原料成分の減少を目的として化学反応が進行している。

本書では、熱エネルギーの利用を目的とした燃焼装置を除外した反応装置のうち、主として化学工業で用いられる反応装置の問題について述べるが、できるだけ広い視野から反応装置を定義し、その操作の定量的な取り扱いに必要な事柄を解説する。

バイオリアクター 最近バイオテクノロジーに大きな期待が寄せられている。生体内の化学反応は極めて精巧にできている酵素の触媒反応によって進行している。人智がこのような優れた触媒を作ることはまだ当分の間できそうにない。さらには2・1で触れるように、共役反応の機構によって反応の平衡条件を変化させて必要な化学反応を進行させている。このような生物の働きを積極的に利用する装置をバイオリアクターとよんでいる。しかしながら、この優れた生物反応のメカニズムは、常温、常圧のしかも多成分の化合物の共存する条件下で生物が生存し増殖するために、気の遠くなるような長い時間をかけて造り出されたものであることを忘れてはならない。

一方現代の化学工業では、純粋な化学成分を原料として自由に温度や圧力を変化させ、反応の平衡条件を有利にし、反応速度を増加させることができる。遺伝子操作など新しい技術の応用まで含めて、生物の働きを利用した変換が実用されるためには、この化学的変換と経済的に競合してより有利であることが認められなければならない。その利用の対象は当分の間かなり限定されるところと考えてよいだろう。勿論、自然環境の浄化や廃棄物処理プロセスなどは今後とも重要な微生物の働きの利用の対象であろう。

回分操作と連続操作 反応装置に原料物質をあらかじめ供給しておいてから、たとえば適当な反応温度まで上昇させるなどして反応を開始させ、ある時間反応させたのち生成物を取り出す操作方式は回分操作 (batch operation) とよばれる。これに対して、反応装置に原料物質を連続的に供給しながら、一方で生成物を連続的に排出して、装置内の反応条件が時間的に変化しないような状態で操業されるのが連続操作 (continuous operation) である。均一な品質の同じ目的生成物を多量に生産しようという場合には連続操作が有利である。これ

に対して、性質の異なる幾種類かの生成物を需要に合わせて少量ずつ生産したいという場合には、回分操作が有利である。

化学工業では、原料は反応装置や分離装置内に導かれ、化学反応と分離精製の工程を経て製品となるが、これら各装置の建設費用は生産能力の約0.7乗に比例する。したがって規模が増大するほど経済的に有利な条件で生産を行うことができる。この特性と安価に供給されてきた原料およびエネルギー源としての石油の恩恵で、過去30年足らずの間に石油化学工業を中心とした化学工業は大型化・連続化を目標として異常な発展を遂げたと言ってよい。その結果として、プラスチックに例を見ることができるよう安価な化学製品が、私たちの日常生活に大量に入り込み消費され廃棄されて、大きな環境汚染問題すら引き起こすようになった。

現在、化学工業はその本来の目的に戻り、化学変化を利用してより価値の高い製品を作り出す方向へと大きく変換しつつあると言ってよい。したがって、性質の異なる多品種の生成物を少量ずつ生産する効率のよい回分反応操作の制御の方式の開発も現在重要な課題になっている。

反応装置の形式 実際の工業において、どのような形式の反応装置が利用されるかは、そのなかでどのような反応が起こっているかによって大きく変わってくる。装置の形式は幾何学的形状および構造に注目して、槽型 (tank) と管

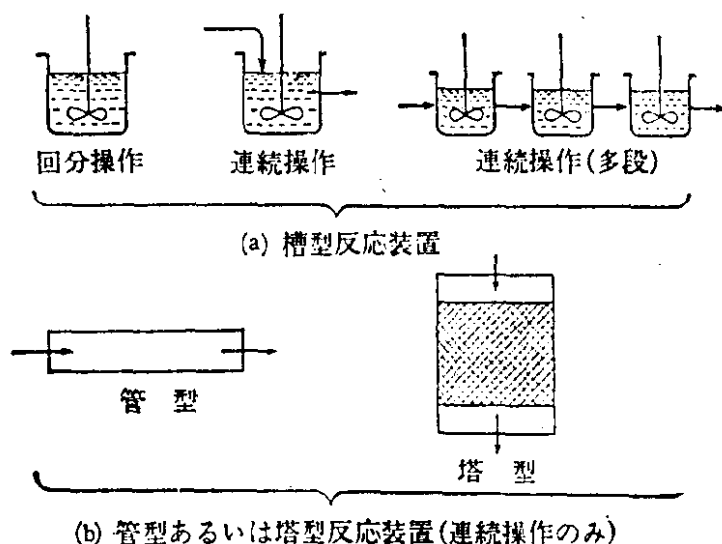


図 1-1 反応装置と操作の分類

型 (tubular) に大別できるだろう。槽型装置としては図 1・1 にその概略を示すように、一般にかきまぜ機をそなえたかきまぜ槽 (stirred tank) が回分操作と連続操作に対して使用される。連続操作の場合には多段化して用いられることが多い。管型装置は、もっぱら連続操作の装置として利用され、縦型で使用され太短い場合は、塔型 (tower) とよばれる (図 1・1 参照)。

表 1・1 反応装置の実用形式とその特徴

形 式 名		利用の 対象	特 徴
かきまぜ槽 (stirred tank)	図 1・1(a)	均一液相反応	反応槽内の液体は主として機械的にかきまぜられ、混合される。固相を含む場合には固相は懸濁微粒子として存在する。回分と連続の両操作に用いられる。
多段翼かき まぜ槽	図 1・3(a)	気-液相反応	
		液-固相反応	
	図 1・4(c)	気-液-固相反応 液-液相反応	
空 管 (tubular)	図 1・2(a)	均一気相反応 均一液相反応	細長い空管内を流体が流通しながら反応する。
気 泡 塔 (bubble column)	図 1・3(c)	気-液相反応 気-液-固相反応	塔内の液相は気体の吹き込みによりかきまぜられる。固相を含む場合には固相は懸濁微粒子として存在する。
多段気泡塔	図 1・4(b)		
固 定 層 (fixed bed)	図 1・2(b)	気-固相反応 液-固相反応	気-固相の触媒反応装置として最も広く利用されている。通常固相は成形した(円筒形が多い)あるいは不定形の粒径 5 ~ 20mm 程度の固体粒子で、気相成分間あるいは気-液相成分間の反応に対する触媒である。反応層の熱処理の方式により種々の形式に分類できる (11・3 参照)。
または充てん層 (packed bed)			
Trickle bed	図 1・4(d)	気-液-固相反応	
流 動 層 (fluidized bed)	図 1・3(b) 図 1・4(a)	気-固相反応 (液-固相反応)	固体微粒子が液体の流れにより層内で激しくかきまぜられ混合される。層内等温条件が保たれ、層壁からの伝熱が容易であるから、大きな発熱を伴う反応に適している。固体粒子を連続的に供給、排出できるので固相が反応変化する場合、固体が触媒として用いられるときはその活性低下のいちじるしい場合に適している。
移 動 層 (moving bed)	図 1・4(e)	気-固相反応 液-固相反応 (固相が変化) 均一気相反応	固相が反応により変化する場合に用いられる。固相は重力、機械力あるいは流体との同伴により装置内を移動する。均一気相反応に用いられるときは固体粒子はたんに熱媒体になる。
バーナー型	図 1・2(c)	均一気相反応	原料物質の一部が燃焼して、その反応熱により、高温で反応が進行する。

表 1・1 には槽型あるいは管型として分類できないものも含め、反応装置の一般的な形式名と利用の対象およびその反応装置としての特徴などを略記した。

反応装置内物質の流れ 連続操作の反応装置に対する管型あるいは塔型としての分類は、その幾何学的形状よりも、むしろその反応に関与する物質の装置

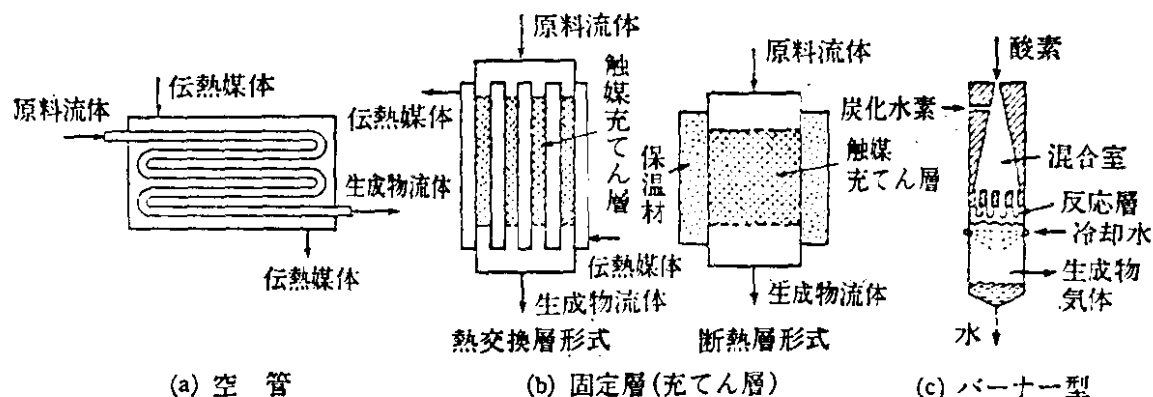
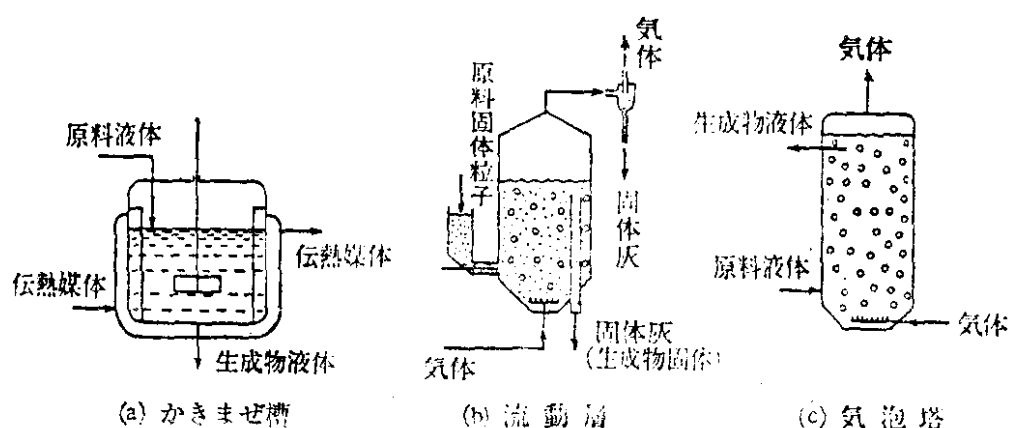


図 1-2 反応層（反応の起っている部分）内の物質の流れに、押し出し流れの仮定できる反応装置（表 1-1 参照）

内での流れの状態を特徴づけるための分類として用いられることが多い。装置内の反応物質の流れの理想化された場合として、押し出し流れ (plug flow) と完全混合流れ (complete mixing あるいは backmix) がある。押し出し流れとは、装置内を流通する物質が装置入口から出口へむかって流れと直角方向には一様の速度分布をもって、しかも流れの方向に混合も拡散もなく移動する場合である。実用装置としては、図 1-2 に示したような形式の装置内の流体の流れに対して、この押し出し流れの仮定が近似できる。完全混合流れとは、装置内で物質が完全に一様な濃度になるように分散した流れの状態をいう。図 1-3 に示すような形式の反応装置内では、この完全混合流れの仮定が許されるとして取扱われる。一般に管型装置といった場合には押し出し流れの仮定できる装置を、槽型



層内の固体粒子は気泡によりはげしくかきまぜられ、あたかも液体のようにふるまい、その流れは完全混合流れに近い

(塔径/塔長) 比が大きければ塔内の液相は完全混合流れに近い

図 1-3 反応層内の物質の流れに、完全混合流れを仮定できる反応装置（表 1-1 参照）