

反応工学概論

久保田 宏 著
関沢恒男

81.17
112

反応工学概論

東京工業大学 久保田 宏 著
長岡工業高等専門学校 関 沢 恒 男

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、東京工業大学助教授、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助教授

反 応 工 学 概 論

NDC 571.8

昭和 47 年 8 月 20 日 初版発行

(定価はカバーに表
示してあります)

① 著 者 久 保 田 宏
関 沢 恒 男

発行者 白 井 十 四 雄

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 1 8 6 0 7 6

印刷所 新日本印刷株式会社

製本所 三 和 製 本 所

落丁・乱丁本はお取替いたします。

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応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

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
 a_j : 成分 j の活量
 a_s : 反応層単位体積当たりの界面積
 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 : 円筒形反応管の直径
 D_{jm}, D_{jl} : 成分 j の有効分子拡散係数, 気相中を D_{jm} , 液相中を D_{jl}
 D_{jp} : 固体粒子内での成分 j の拡散係数
 D_i : 反応装置内流れ方向の混合拡散係数
 d_p : 粒子直径
 E : 活性化エネルギー
 $E(\theta)$: 滞留時間分布関数
 F_0, F_v : 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
 ΔG : 反応による Gibbs の自由エネルギー変化
 H : Henry 定数
 ΔH : 反応によるエンタルピー変化
 ΔH_f : 生成熱, 標準状態における値を ΔH_f°
 h : 熱伝達係数
 h_p : 同上, 粒子一流体間
 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
 k_{0j} : 成分 j の物質移動係数, とくに気相中と液相中とを区別するときは液相中に対して k_{lj}
 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
 m : Thiele 数, あるいは修正 Thiele 数
 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 : 粒子半径
 R_g : 気体定数
 r : 粒子中心からの距離
 r : 反応速度: 単位時間, 単位体積あ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, 単位体積あたりの成分 j の増加モル数
 S : 反応層断面積
 ΔS : 反応によるエントロピー変化, 標準状態のエントロピーを S°
 S_{AR}, s_{AR} : 成分 A から成分 R への総括選択率および瞬間選択率
 T : 絶対温度
 t : 温度, 反応物質温度を t , 熱交換回路内熱媒体温度を t_c
 U : 総括伝熱係数
 u : 線速度
 u_0 : みかけの線速度 (空塔速度), 流量を装置断面積で割った値
 V_r : 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_{AR} : 成分 A から成分 R への収率
 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
 α_j : 量論式での成分 j の量論係数
 γ_j : 成分 j のフガシチー係数
 δ_A : 原料成分 A の 1 モル減少に伴う系全体の増加モル数
 ϵ : 充てん層内空けき率
 η_c : 触媒有効係数
 θ : 時間, 装置内平均滞留時間を θ
 θ_j, θ_0 : 流体-固体界面上吸着点の成分 j に占められている割合を θ_j , 空いている吸
 着点の割合を θ_0
 λ : 熱伝導度
 μ : 流体粘度
 ρ : 流体密度
 σ : 吸着点
 φ_l : 反応層内の液相の体積割合

主 要 添 字

- A, B, j, R, S など: 反応物質, j はとくに一般的に書いたとき ($j=A, B, R, S, \dots$)
 b : 液本体中
 g : 気相中
 i : 気-液界面上, あるいは気-固相未反応殻モデルでの反応面上
 i : 複合反応での量論式の番号, 多段操作の i 段目
 l : 液相中
 s : 流体-固体界面上
 v : 粒子内

目 次

1. 反応装置と反応操作	1
反応操作とは(1) 工業における化学反応の利用(1) 回分操作と連続操作(2)	
反応装置の形式と反応装置内物質の流れ(2) 反応操作の設計と反応系の相形態(5)	
2. 反応の量論的關係と熱力学	9
2.1 反応の進行を表わす変数	9
単一反応と複合反応(9) 変化率(10) 質量分率, モル分率と変化率(12) 濃度と分圧(15) 対原料モル比(18)	
2.2 反応熱と断熱温度変化	19
反応熱(19) 断熱温度変化(22)	
2.3 反応平衡	25
反応平衡定数(25) 平衡組成(28)	
3. 反応速度と速度式	35
3.1 反応速度の定義とその表現	35
反応速度の定義(35) 反応速度の表現(39)	
3.2 反応の形式と反応進行の経路	41
均相内反応と界面反応(41) 化学過程の抵抗と移動過程の抵抗(42)	
3.3 化学過程の機構と速度式	43
量論式と速度式(43) 中間化合物濃度の擬定常状態近似(44) 連鎖反応の速度(46) 律速段階(49)	
3.4 界面反応の速度式	52
吸着速度と吸着平衡(52) Langmuir-Hinshelwood 型の反応速度式(55) ベキ数表現の速度式(60)	
3.5 反応速度の温度変化	60

4. 反応速度と移動抵抗	69
4.1 反応の場所への反応物質の移動	69
4.2 固体粒子外表面—流体間の移動	70
粒子—流体間移動係数(70) 粒子外表面—流体間の濃度差と温度差(71)	
4.3 固体粒子内の移動抵抗	75
触媒有効係数(75) 反応変化する固体粒子(78) 粒子内部細孔内拡散係数(83)	
4.4 気—液相反応の移動抵抗	85
5. 等温回分操作	93
5.1 操作の基礎式	93
5.2 反応速度の実測, その1—静止法	95
微分法(96) 積分法(100)	
5.3 回分操作の設計	104
単一反応の定容系操作(104) 複合反応の定容系操作(110)	
5.4 半回分操作	112
6. 等温理想流れ操作	119
6.1 押出し流れ操作	119
操作の基礎式(119) 液相反応系押出し流れ操作(定容系)(120) 気相反応系押出し流れ操作(122) 空間速度(126)	
6.2 完全混合流れ操作	127
操作の基礎式(127) 定容系操作(128) 定容系多段操作(129) 自己触媒反応の連続操作(132)	
6.3 反応速度の実測, その2—流通法	135
積分反応装置(135) 微分反応装置(139) 完全混合流れ反応装置の利用(142)	
7. 反応装置の温度条件	147
7.1 反応装置のスケールアップと温度条件	147
等温系のスケールアップ(147) 最適温度分布(148) 反応装置の熱処理方式(150)	

7.2 非等温操作の設計	153
液相反応系回分操作と押し出し流れ操作(153) 気相反応系押し出し流れ操作(158)	
7.3 反応装置の熱安定性	162
安定操作点と不安定操作点(162) 反応開始温度(165) 押し出し流れ操作での hot spot(167)	
7.4 反応装置内の伝熱	169
槽型反応装置内の伝熱(169) 熱交換層形式装置の伝熱(172) 総括伝熱係数(173)	
8. 反応の収率・選択率・収量	179
8.1 収率・選択率・収量の定義	179
瞬間選択率(182)	
8.2 単一反応の収率と収量	184
収率の最大を与える温度条件(184) 連続操作での操作形式の選択(187) 多段操作の最適段数(188) 収量と原料のリサイクル(189)	
8.3 複合反応の収率と選択率	192
逐次反応中間生成物の収率(192) 並行反応の選択率(196) 選択率を左右する他の因子(197)	
9. 滞留時間分布と操作設計	201
9.1 滞留時間分布と流れモデル	201
滞留時間分布関数(201) 均相流と分散流(204) 流れモデル(204)	
9.2 均相流非理想流れ操作の設計	206
混合拡散モデル(207) 完全混合槽列モデル(209)	
9.3 分散流反応操作の設計	210
参考書	216
演習問題解答	217
索引	巻末

1

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、その反応の条件を規制することによって、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。

工業における化学反応の利用 まずはじめに工業において、どのような目的で化学反応が利用されているかを考えてみよう。もっとも古くから利用されてきたのは化学反応により発生する熱エネルギーであろう。しかしそのさい使用される装置は一般に燃焼装置とよばれ、また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。

これに対して化学工業における化学反応の利用は、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いる。このような目的で反応の起こっている部分が化学反応装置 (chemical reactor) あるいはたんに反応装置とよばれる。また、混合物の分離工程をより有利にすすめるために化学反応が利用される例も多い。たとえば、工業廃棄物中の有害物質を他の物質と反応させることにより、分離可能にしたり、あるいは分離の速度を高めたりするといった場合が、その利用例であろう。そこで使用される装置は、通常反応装置とはよばれないかもしれない。しかし装置内で起こっている現象は通常の反応装置内のそれと類似であり、その装置の設計の問題は広義の反応操作の対象の

中に含まれるべきであろう。本書では、はじめの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問題について述べることにする。つぎにどのような反応装置がどのように使用されているかについて簡単に触れておく。

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。

反応装置の形式と反応装置内物質の流れ 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

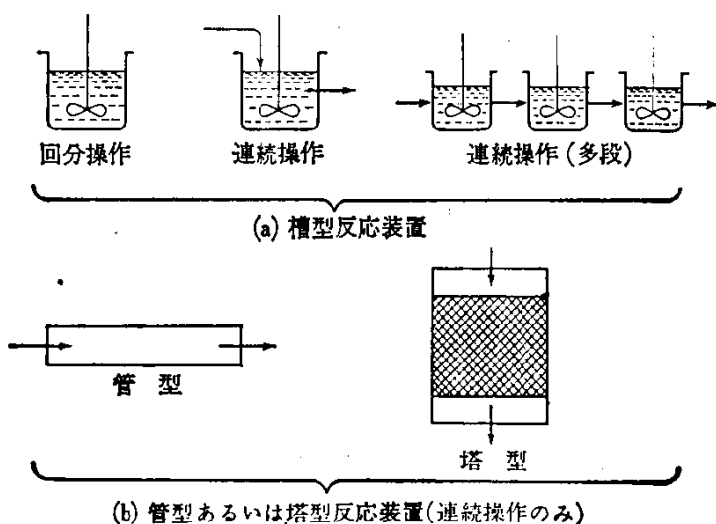


図 1・1 反応装置と操作の分類

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 多段翼かき まぜ槽	図 1-1 (a) 図 1-3 (a) 図 1-4 (c)	均一液相反応 気-液相反応 液-固相反応 気-液-固相反応 液-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。回分と連続両操作に用いられる。
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 多段気泡塔	図 1-3 (c) 図 1-4 (b)	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。
固定層 fixed bed または充てん層 packed bed trickle bed	図 1-2 (b) 図 1-4 (d)	気-固相反応 液-固相反応 気-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（7-1 参照）。
流 動 層 fluidized bed	図 1-3 (b) 図 1-4 (a)	気-固相反応 （液-固相反応）	固体微粒子が流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。

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) ともよばれる (図 1-1 参照)。

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。

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場合が多い。装置内の反応物質の流れの理想化された場合として、押出し流れ (plug flow) と完全混合流れ (complete mixing あるいは backmix) がある。押出し流れとは、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、この押出し流れの仮定が

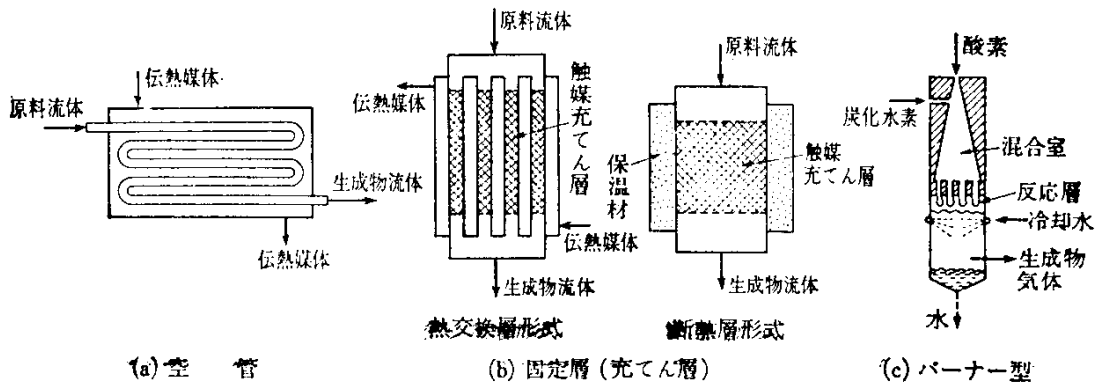


図 1-2 反応層（反応の起きている部分）内の物質の流れに、押し出し流れの仮定できる反応装置（表 1-1 参照）

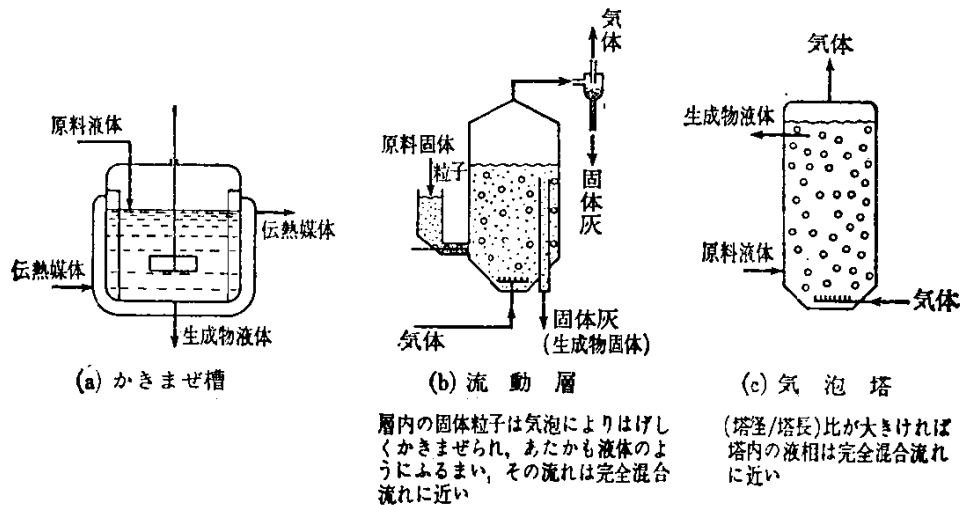


図 1-3 反応層内の物質の流れに、完全混合流れを仮定できる反応装置（表 1-1 参照）近似できる。完全混合流れとは、装置内で物質が完全に一様な濃度になるように分散した流れの状態をいう。図 1-3 に示すような形式の反応装置内では、この完全混合流れの仮定が許されるとして取扱われる。一般に管型装置といった場合には押し出し流れの仮定できる装置を、槽型装置といった場合には完全混合流れの仮定できる装置を指すために用いられることが多い。

押し出し流れと完全混合流れを総称して理想流れ (ideal flow) という。これに対して、図 1-4 に示すように、装置内の物質の流れがこれら理想流れの状態からかけ離れている場合を非理想流れ (nonideal flow) あるは不完全混合流れ (incomplete mixing) とよぶ。使用する反応装置内の流れを的確に、定量的に把握することは反応操作のもっとも基本的な要請である。

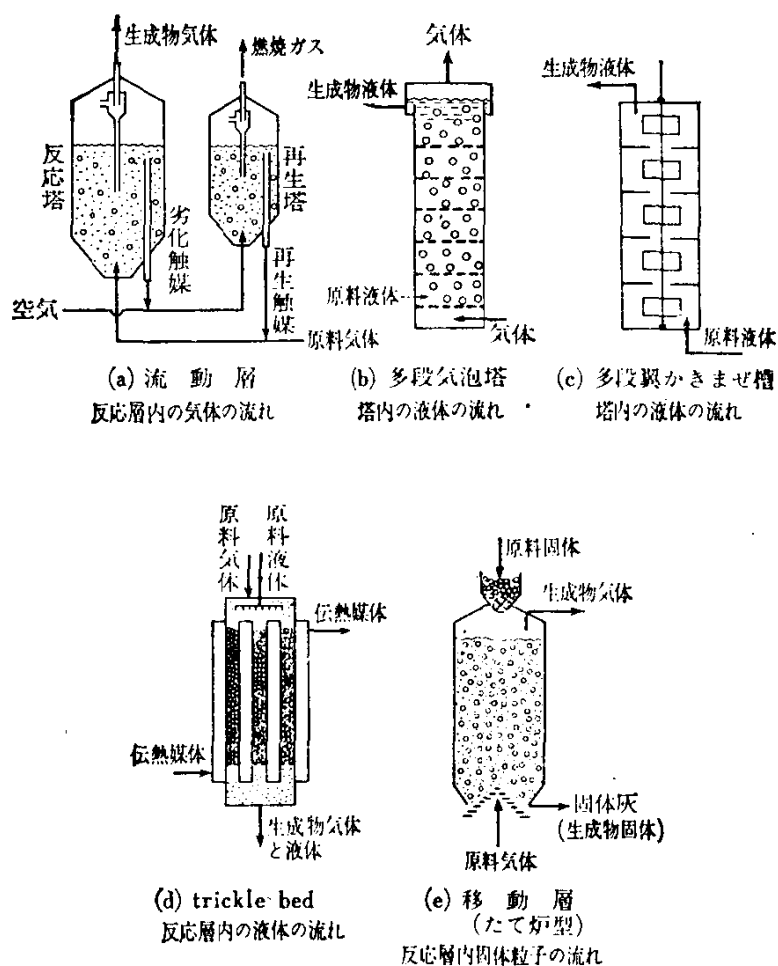


図 1-4 不完全混合流れ（理想流れを仮定できない）の反応装置

反応操作の設計と反応系の相形態 目的とする反応を工業的に行なわせるさいの反応装置の形式を選定し、その操作条件を決定するのが操作設計である。操作設計の実際にあたっては、反応装置内での物質の変化が定量的に追跡される。その追跡されるべき物質の相形態に注目して、本書では表 1-2 および図 1-5 に示したように、単相反応系と多相反応系とに分類しておく。反応に関与する相が 2 相以上存在する場合でも、たとえば固体触媒により気相成分間の反応が促進される場合には、操作設計においては気相中の成分の変化のみが追跡されるから、気相反応系として分類して、均一気相反応と同じ方式で取扱うことができる。

多相反応系の操作設計の問題は非常に複雑になるので、本来ならば多相反応系として取扱わなければならない不均一系の操作においても近似的に単相反応

表 1-2 単相反応系と多相反応系 (図 1-5 参照)

単 相 反 応 系		多 相 反 応 系
均 相 流*	分 散 流*	
気相反応系 均一気相反応 気-固相反応(固相がたんに触媒あるいは伝熱媒体として働く場合) 液相反応系 均一液相反応 気-液相反応(連続液相内でのみ反応が進行, 気相成分濃度は一様で, 既知の場合)** 液-液相反応(連続液相内でのみ反応が進行, 他液相の濃度は一様で既知の場合)** 液-固相反応(固相は触媒として働く場合)	固相反応系 (気, 液相が共存する場合はその濃度一様で, 既知の場合)** 液相反応系 気-液あるいは液-液相反応(液相分散滴内でのみ反応が進行し, 連続気相あるいは連続液相内の成分濃度は一様で既知の場合)**	不均一相反応 2相以上の共存する相内での成分濃度の時間的变化(回分操作)あるいは位置的变化(連続操作)を同時に追跡する場合. 1相が回分的に装置内にとどまり, 他相が連続的に流通する場合もある.

* この分類は連続操作においてのみ適用される。回分操作でのこの分類の必要はない。

** 厳密な取扱いでは2相反応系となるが、このような仮定のもとでは近似的に単相反応系として取扱うことができる場合。

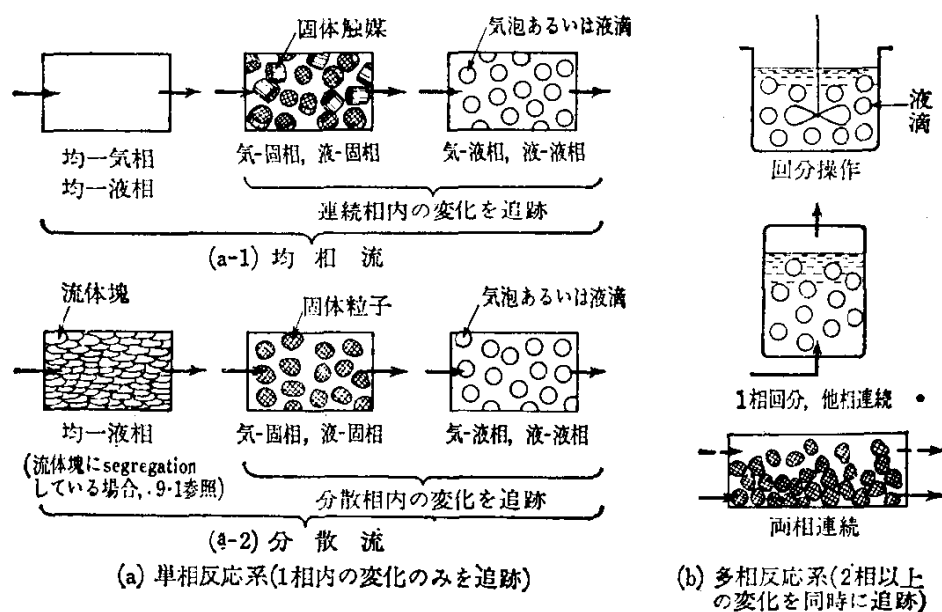


図 1-5 単相反応系と多相反応系の図解

系として取扱う場合がある。以下本書では単相反応系のみを対象とする。

単相反応系の連続操作においては、気相あるいは液相反応系の場合と固相反応系の場合では操作設計の方法が異なってくる。これは固相反応系では多数の

反応物質の分子が1つの塊りとなって分散した形で（固体粒子の状態で）反応装置内を流通するのに反して，気相あるいは液相反応系では反応物質分子は装置内で連続した相内をもっと自由に挙動することができる．前者を分散流，後者を均相流として分類しておく．もちろん液相反応系では図 1・5 に示したように，液相の反応物質が分散粒子の形で反応装置内を流通する場合も考えられる．この分散粒子がたえず合一と再分裂をくり返しているようだと，前記の均相流として取扱えるが，分散粒子間にまったく合一，再分裂が起これなければ固相反応系の場合と同様分散流として取扱わなければならない．以下本書で操作設計に関して記述した 6, 7, 8 章では，とくにことわらないかぎり均相流を対象として扱うこととし，分散流の取扱いについては 9・3 節において触れる．

〔問題 1・1〕 つぎの化学反応装置の各形式を用いた実際の工業反応の例を 2 種類ずつ選び出してみよ．

- | | |
|-----------|----------|
| (a) かきまぜ槽 | (b) 充てん層 |
| (c) 流動層 | (d) 移動層 |