充填層の総括伝熱係数に対する反応の影響*

橋 本 健 治**・永 田 進 治**

Effects of Chemical Reaction on Overall Heat Transfer Coefficients in Fixed Beds*

Kenji Hashimoto** and Shinji Nagata**

An approximate method is presented for estimating the effects of heat evolution which is accompanied with chemical reaction on heat transfer in packed beds.

It is assumed that the radial temperature profile at any axial position of the catalyst bed is geometrically similar to that in a model reactor, although the temperature level itself may be different from one another.

In order to evaluate the effect of reaction heat on heat transfer coefficients, the reaction coefficient for heat transfer, ϕ , is defined by Eq. (28) for model reactor type 1. The value of ϕ for real reactors may be derived from the value of the model reactor and found to be approximately the same.

As a result, it may be concluded that chemical reaction increases the overall heat transfer coefficients in packed beds. This is mainly due to the change of radial temperature profile which originated in the heat of reaction.

§1. 緒 言

流れを伴う充填層の伝熱現象は、その研究の初期においては、空管の場合と類似に充填管壁に関する総括の伝熱係数によって取扱われてきた。その後、充填層内部の温度分布をより詳細に明らかにするために、有効熱伝導度 k_e および管壁における流体境膜伝熱係数 h_w の概念が導入された。

触媒反応管の設計において、半径方向の温度および濃度の分布を無視する、いわゆる一次元的な設計方法では総括の伝熱係数によって管内の伝熱現象を取扱うことができる。それに反して半径方向の温度変化を考慮する三次元的な取扱法による場合には、 k_e と h_w の値が必要になる。

著者らはさきに半径方向の温度分布を考慮する新しい簡便な設計方法を提案し、従来発表されていた実験データとこの提案方法による計算結果がよく一致することを示した⁹⁾。この設計理論は一次元的な方法と三次元的な方法との中間的性格を持っており、 k_e 、 h_w および総括の伝熱係数 h_0 の三つの値が必要である。

総括伝熱係数については、Colburn 以来多くの実験的

研究が蓄積されてきたが、この係数は k_e および h_w とに比較して装置形状、入口からの距離、温度分布などによって影響を受けやすいことが指摘されている⁶⁾。このことは総括伝熱係数が k_e と h_w とを総括した性質を持つことからして当然であって、 k_e と h_w の値から総括伝熱係数を計算によって算出する方が合理的だと考えられる。この事実はすでに多くの研究者により指摘されていて、それらの伝熱特性値の間の関係式が導かれている^{2,4,7,9,10)}。

しかしながら、それらの研究はいずれも総括伝熱係数の定義式に不合理な点があり、さらに発熱源が存在しない場合について論じたものであって、反応による発熱（吸熱）を伴う場合に、それらの関係式をそのまま使用してよいかどうかは明らかにされていない。

そこで著者らはまず総括伝熱係数の定義式を明確にして、充填層での熱移動に対する反応係数 ϕ の概念を導入することにより総括伝熱係数におよぼす反応の影響を理論的に考察した。

§2. 総括伝熱係数の定義式

管壁温度が一定である触媒充填管内の定常状態における温度ならびに濃度の分布を与える微分方程式は前報⁹⁾

* Received on November 2, 1961

** 京都大学工学部 化学工学教室 Dept. of Chem. Eng., Kyoto University, Kyoto, Japan

において述べた仮定1) から4) までを用いて導かれる。

$$-\frac{\partial t}{\partial x} + \kappa \left(\frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial t}{\partial y} \right) + \alpha r = 0 \quad (1)$$

$$-\frac{\partial f}{\partial x} + \beta \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial f}{\partial y} \right) + \beta r = 0 \quad (2)$$

境界条件は

$$x=0: t=t_0 \text{ (一定)} \quad (3)$$

$$f=f_0 \text{ (一定)} \quad (4)$$

$$y=0: \partial t / \partial y = 0 \quad (5)$$

$$\partial f / \partial y = 0 \quad (6)$$

$$y=1: \partial t / \partial y + ht = 0 \quad (7)$$

$$\partial f / \partial y = 0 \quad (8)$$

ただし,

$$t = T - T_w, \quad x = L/R_w, \quad y = R/R_w, \quad \kappa = k_s/Gc_p R_w, \\ \delta = D_{pf}/GR_w, \quad \alpha = \rho_B(-\Delta H)R_w/Gc_p, \quad \beta = \rho_B M_{av} R_w/Gy_0, \quad h = h_w R_w/k_s,$$

の関係がある。ここに、 t は管壁温度を基準(=0)とした反応温度であり、 f はある着目成分の反応率を示す。また、 x および y はそれぞれ管軸方向と半径方向の距離を表わす無次元数であり、 r は反応速度である。

k_s および h_w の値は反応がない条件について求められるのが普通である。つまり(1)式において $\alpha r = 0$ の場合に相当する。その時の温度分布式は次式のようになり、断面内の平均温度 t_m も計算できる³⁾。

$$t = t_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b_i J_0(\xi_i y)}{(\xi_i/2)} \quad (9)$$

$$t_m = t_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{(\xi_i/2)^2} \quad (10)$$

ただし、 ξ_i は $\xi_i J_1(\xi_i) = h J_0(\xi_i)$ の i 番目の正根であり³⁾、 $\eta_i = 1 + (\xi_i/h)^2$ 、 $a_i = e^{-\kappa \xi_i^2} / \eta_i$ 、 $b_i = e^{-\kappa \xi_i^2} / \eta_i J_1(\xi_i)$ の関係がある。

従来総括伝熱係数の定義式としては、熱交換器と類似に、対数平均温度差を伝熱の推進力とったものが用いられている。すなわち平均温度を t_m で表わし微小区間 dL について熱収支をとると、

$$-\pi R_w^2 Gc_p \cdot dt_m = 2\pi R_w dL \cdot h_{in} t_m \quad (11)$$

(11) 式を h_{in} が一定であるとして積分すると、総括の伝熱係数 h_{in} の定義式が得られる。

$$h_{in} = \frac{R_w Gc_p}{2L} \cdot \ln \frac{t_0}{t_m} \quad (12)$$

t_m は(10)式で与えられるから、(12)式は次のようになる。

$$\frac{h_{in} R_w}{k_s} = \frac{1}{2\kappa x} \left[-\ln \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{(\xi_i/2)^2} \right] \quad (13)$$

h_{in} は(12)、(13)式から明かなように、管軸長さの関数である。しかし(12)式は問題にしている区間において、 h_{in} は変化しないとして(11)式を積分してい

るから、その区間における平均値である。したがって局所的な伝熱係数を論ずるには h_{in} は不適当である。

これに反して、著者らはさきに管壁からの熱移動量に注目し、局所的な総括伝熱係数 h_0 を次式で定義した³⁾。

$$h_0 t_m = -(\kappa_s/R_w)(\partial t/\partial y)_{y=1} \quad (14)$$

すなわち

$$\frac{h_0 R_w}{k_s} = -\frac{(\partial t/\partial y)_{y=1}}{t_m} \quad (15)$$

いま化学反応が存在しない場合を考え、(9)、(10)式を用いて(15)式を計算すると、

$$\frac{h_0 R_w}{k_s} = 2 \cdot \frac{\sum_{i=1}^{\infty} a_i}{\sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2} \quad (16)$$

h_{in} と h_0 を比較するために、両者の値を $h \equiv h_w R_w/k_s$ を助変数として、 κx の関数として図示すれば Fig. 1 が得られる。 κx が0および ∞ の両極端では両者は一致するが、その他の位置では、常に h_{in} の方が h_0 より大きな値を示す。さらに助変数 h が大きいほど両者の差が大きくなり、その傾向は特に入口付近の過渡的区間において著しい。

h_{in} に比較して h_0 の方が速やかに一定値に漸近し、管軸方向の長さ依存度が少なく、さらに反応を伴う場合には(12)式では不都合である点を考慮して、伝熱係数の定義式として(14)式を採用することにする。

§3. 反応を伴う場合の h_0

充填層における伝熱特性値は反応が存在しない系につ

Fig. 1 Comparison of h_0 and h_{in}

いて求められるのが普通であるが、前田⁹⁾も定性的に指摘しているように、反応を伴う場合には上記の値になんらかの修正を加える必要がある。

そこでまず充填層内部で反応による発熱が加わった場合に反応熱が伝熱特性の上にどのような影響を及ぼすか考えよう。反応の進行とともに温度が上昇し、さらに反応ガスの組成が変化して行くから、この両者は流体の物性値（流体の密度、比熱、粘度、熱伝導度）および反応熱に影響を及ぼす。しかし、ここでは反応の物性値への影響は考えないことにする。

次に有効熱伝導度 k_e および管壁境界膜での伝熱係数 h_w に及ぼす反応による発熱の影響について考える。Argo・Smith¹⁾、矢木・国井¹¹⁾、国井・Smith⁵⁾は有効熱伝導度 k_e に対する理論的考察を行なっている。彼らが考えている伝熱機構について反応の影響を検討した結果、充填物の接触面近傍の境界層の厚さに対する影響が一応問題にはなるが、それ以外の伝熱機構は反応の有無に左右されないと考えられる。

h_w についてもほぼ同様に考えられるから、 $h (= h_w R_w / k_e)$ の値は反応の有無に無関係である。

最後に反応により温度が上昇する場合には、半径方向の温度分布の形状が変化することに注意すべきである。著者らは前報⁹⁾において、一般に複雑な関数である反応速度を簡単なモデルによって近似する方法を提案した。すなわち、仮想的なモデル反応管と実際の反応管の半径方向の温度分布が互いに幾何学的な相似関係にあるとする新しい仮定によって、過渡的補正係数 ϕ および温度比 Ψ の概念を導入した。しかし ϕ および Ψ は助変数 λ により異なる値をとる。 λ は反応速度を分母に含む値であるから、 ϕ および Ψ も反応の有無ならびにその速度の大小に影響されることになる。

(15) 式で示した $h_0 R_w / k_e$ の定義式と ϕ および Ψ の定義式の類似性から*、総括伝熱係数 h_0 も反応の影響を受けることが予想される。すでに k_e および h_w 、したがって h および κ は反応に無関係であるとしたから、 $h_0 R_w / k_e$ についても ϕ および Ψ と同様に h 、 λ を助変数にして κx に対して線図に表わすことができる。

結局 h_0 に対する反応の影響として、この温度分布の形状の変化を考えていけばよい。

§ 4. 充填層での熱移動に対する反応係数の概念

さきに著者らが導入したモデル反応管の考え方が反応を伴う場合の伝熱係数の解析においても有効に利用でき

* 後述の(24)式および前報⁹⁾の(36)~(42)式にみるごとく、いずれも λ^2 、 h および κx の関数で表わされている。

ることを示そう。前報⁹⁾同様に次の仮定を導く。

5) 反応管内のある断面での半径方向の温度 ($t = T - T_w$) の分布は、仮想的なモデル反応管の同一断面の温度分布に幾何学的に相似である。

以後、モデル反応管の温度にプライムを付けて示すと、仮定 5) によって両反応管の半径方向の温度分布につき、次の関係式が成立する。

$$t(x, y) = \omega(x) \cdot t'(x, y), \quad 0 \leq y \leq 1 \quad (17)$$

ここに $\omega(x)$ は反応管のある断面位置における両反応管の半径方向の温度分布についての幾何学的な相似比であり、この値は各断面位置によって異なった値をとる。しかし半径位置 y には無関係である。さらに(17)式を断面について積分すると平均温度について次の(18)式が成立する。

$$t_m(x) = \omega(x) \cdot t'_m(x) \quad (18)$$

(17)、(18)式を総括伝熱係数の定義式の(15)式に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{h_0 R_w}{k_e} &= - \frac{\omega(x) (\partial t' / \partial y)_{y=1}}{\omega(x) t'_m} = - \frac{(\partial t' / \partial y)_{y=1}}{t'_m} \\ &= \left(\frac{h_0 R_w}{k_e} \right)_{\text{model}} \end{aligned} \quad (19)$$

すなわち仮定 5) を導入すると、実際の反応管とそれに対応する仮想的モデル反応管における $(h_0 R_w / k_e)$ は数値的に等しいという結果を得る。

換言すれば、一般に複雑な反応過程を含むために解析が困難な実際の反応管について $(h_0 R_w / k_e)$ の値を求める代わりにモデル反応管について得た値の $(h_0 R_w / k_e)_{\text{model}}$ を近似的に使用してもよいことになる。

次に前報で示したように、3種類のモデルについての $(h_0 R_w / k_e)$ の値を与える式を導入する。

(1) 第1種モデル: $r = \bar{R}$ (一定) (20)

ここに $\bar{R}$ は反応管の入口から現在問題にしている軸方向位置までにおける“代表反応速度”である。

前報⁹⁾では積分平均反応速度 $\bar{r}_m$ を代表反応速度として選んだ。 $\bar{r}_m$ は(21)式で定義され、前報⁹⁾の(28)式を積分すれば明らかのように具体的には(22)式で計算できる。

$$\bar{r}_m = \left(\int_0^L r_m dL \right) / L \quad (21)$$

$$= \frac{R_w}{\beta} \cdot \frac{f_m - f_{m0}}{L} \quad (22)$$

これは一応合理的な取扱法だと考えられる。しかし反応が平衡に近付き、反応率対軸方向長さの図において平均反応率 f_m の変化率が急激に減少しても、 $\bar{r}_m$ は常に反応管入口を起点とする値であるから現在問題にしている微小区間における反応速度の変化が $\bar{r}_m$ には鋭敏に反映しない欠点を持っている (Fig. 2 参照)。

そこで $\bar{r}_m$ の代わりに現在問題にしている微小区間における断面平均反応速度 r_m の平均値 $(r_m)_{av}$ を代表反応速度と考える方がむしろ実情に近いと考えられる(付録参照)。そこで以後第1種モデルにおける代表反応速度 $\bar{R}$ として次式で定義される $(r_m)_{av}$ を採用することにする。

後述の方程式(43)から明らかなように、

$$\bar{R} = (r_m)_{av} = \frac{R_w}{\beta} \cdot \frac{\Delta f_m}{\Delta L} \quad (23)$$

さて前報で得た第1種モデルに対する温度分布式から(15)式に従って計算すると、

$$\left(\frac{h_0 R_w}{k_s}\right)^I = 2 \cdot \frac{\lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} a_i + \left\{1 - \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2}\right)^2\right\}}{\lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2}\right)^2 + \left\{\left(\frac{1}{2} + \frac{2}{h}\right) - \sum_{i=1}^{\infty} a_i / \left(\frac{\xi_i}{2}\right)^4\right\}} \quad (24)$$

ここに、 $\lambda^I = 4\kappa t_0 / \alpha \bar{R}$ である。

λ^I は発熱量(吸熱量)を分母に含む値であるから、総括伝熱係数を含む無次元数 $(h_0 R_w / k_s)^I$ の値は反応速度の関数である。(24)式において、 $\lambda^I = \infty$ とすると分子および分母のそれぞれ第一項が支配的になって(16)式と同一になる。すなわち反応による発熱を伴わない場合は(24)式において $\lambda^I = \infty$ の場合に相当するわけである。

従来の諸研究においては反応のない場合について求めた伝熱特性値を反応を伴う場合にそのまま使用していたが、これは反応の如何を問わずモデル反応管として常に第1種モデルの $\lambda^I = \infty$ の場合を想定して、暗々裡にモデルと実際の両反応管における半径方向の温度分布に対する相似性の仮設を承認していたことになる。

Fig. 3 に $h = \infty$ の場合に $\lambda^I = \infty$ における値を基準として、反応による発熱が総括伝熱係数にどのような影響を与えるかを示した。たとえば $\lambda^I = 0.1$ 、 $\kappa x = 0.2$ のときには、反応が存在しない場合に比較して h_0 は約50%増加することが

示されている。

(24)式は $\kappa x \rightarrow 0$ および $\kappa x \rightarrow \infty$ において次のごとくなる。

$$\lim_{\kappa x \rightarrow 0} \left(\frac{h_0 R_w}{k_s}\right)^I = h \equiv \frac{h_w R_w}{k_s} \quad (25)$$

Fig. 2 Schematic diagram for illustrating the relation between $\bar{r}_m$ and $(r_m)_{av}$.

Fig. 3 Variation of $(h_0)_{\lambda^I} / (h_0)_{\lambda^I=\infty}$ with κx taking λ^I as parameter

Fig. 4 Variation of the asymptotic value of overall heat transfer coefficient at $(\kappa x \rightarrow \infty)$ with parameter h

(A)

(B)

Fig. 5 Diagrammatic expression of "reaction coefficient for heat transfer in fixed beds" for model reactor Type 1

$$\lim_{\kappa x \rightarrow \infty} \left(\frac{h_0 R_w}{k_e} \right)^I = \begin{cases} \frac{4h}{4+h} & (\lambda^I \neq \infty) \\ \frac{\xi_1^2}{2} & (\lambda^I = \infty) \end{cases} \quad (26)$$

$$(27)$$

すなわち、 $\kappa x = 0$ においては $h_0 = h_w$ の関係が成立する。反応層入口においては温度分布が均一であり、伝熱

抵抗は管壁境膜のみに存在すると考えてもよいから、当然 h_0 は境膜係数 h_w に等しいわけである。

Fig. 4 に (26) および (27) 式の関係を図示した。 $(h_0 R_w / k_e)$ の値は反応による発熱 (吸熱) を含む系においては、反応速度の大小およびその特性の如何を問わ

(C)

(D)

Fig. 5 Diagrammatic expression of "reaction coefficient for heat transfer in fixed beds" for model reactor Type 1

ず、すべて $4h/(4+h)$ に収斂することは不合理と考えられよう。しかしこの点は反応速度を大胆に近似化した第1種モデルの場合には避けられない性質である。反応速度に対する近似の程度を高めれば、当然反応速度の特性によって総括伝熱係数は異なった漸近値をとるであろう (§5 参照)。

さて、触媒層において反応を伴う伝熱現象を論ずる場合に、反応による発熱が存在しない純粹の伝熱現象のみの状態が基準になると考えられる。そこで (24) 式の $(h_0 R_w / k_e)^1$ の値を反応のない場合の漸近値である (27) 式の $\xi_1^2/2$ で除した値を考えて、これを“充填層での熱移動に対する反応係数”と呼び、 ϕ^1 で表わすことにす

る。

すなわち、

$$\phi^I = (h_0 R_w / k_s)^I / (h_0 R_w / k_s)^I \quad \kappa x \rightarrow \infty, \lambda^I \rightarrow \infty$$

$$= (h_0 R_w / k_s)^I / \frac{\xi_1^2}{2} \quad (28)$$

ここに ξ_1 は超越方程式 $\xi_1 J_1(\xi_1) = h J_0(\xi_1)$ の第1番目の正根であり³⁾, h のみの関数である。ゆえに ϕ^I は $(h_0 R_w / k_s)^I$ と同じく無次元数 h , λ^I および κx の関数である。

Fig. 5 に $h=2, 5, 10$ および ∞ の場合に, ϕ^I の値を λ^I を助変数にして κx の関数として図示してある。

たとえば $h=10$, $\lambda^I=1$, $\kappa x=0.10$ における $(h_0 R_w / k_s)^I$ の値を知るには, まず Fig. 4 の $\lambda^I=\infty$ の曲線で横軸の $h=10$ に対する $\xi_1^2/2$ の値 2.38 を読み取っておき, それに Fig. 5-(C) から得た ϕ^I の値 1.23 を乗ずれば,

$$(h_0 R_w / k_s)^I = 2.38 \times 1.23 = 2.93$$

を得る。

Fig. 5 において $\kappa x \rightarrow 0$ の ϕ^I の値は点綴してないが, (25) 式から明らかなように,

$$\lim_{\kappa x \rightarrow 0} \phi^I = h / \left(\frac{\xi_1^2}{2} \right) \quad (29)$$

になる。

λ^I の値が小なるほど, つまり反応による発熱量が大なるほど ϕ^I の値, したがって総括伝熱係数 h_0 の値が大きくなっており, そしてこの傾向は h が大きくなると一層顕著になる。助変数 h は充填層内部と管壁境界における伝熱抵抗の比を示す値である。 h が小さいとき, つまり充填層内部の伝熱抵抗が管壁境界におけるそれに比較して小さい場合には, 管壁付近を除いて半径方向の温度分布はほぼ均一と考えられ, 反応による発熱量の大小によって温度分布の形状そのものは変化しないと考えられる。したがって伝熱係数 h_0 に対しても反応の影響は僅小であることが理解できる。

これに反して h が大きくなると充填層内部の伝熱抵抗が支配的になり, 半径方向の温度分布は均一でなく中心軸上で最高値(吸熱反応では最低値)をとる分布形を示す。この分布の形状が発熱量によって変化を受け, それが h_0 にも影響を及ぼすと考えられる。

§5. 第2種および第3種モデルによる $(h_0 R_w / k_s)$

次に前節に引続き第2種および第3種モデルによる結果について検討しよう。

前報で得た温度分布解から (15) 式にしたがって計算すると次式が導かれる。

$$(2) \text{ 第2種モデル: } r = A_0 e^{-\mu x} \quad (30)$$

この場合には

$$\left(\frac{h_0 R_w}{k_s} \right)^I = 2 \left\{ \lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} a_i + e^{-r^2 \kappa x} \left[\frac{J_1(r)}{J_0(r) - (r/h) J_1(r)} \right] - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{\left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 - \left(\frac{r}{2} \right)^2} \right\}$$

$$\left\{ \lambda^I \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{\left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2} + e^{-r^2 \kappa x} \left[\frac{J_1(r)}{J_0(r) - (r/h) J_1(r)} - \frac{1}{\left(\frac{r}{2} \right)^2} \right] - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{\left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 \left[\left(\frac{\xi_i}{2} \right)^2 - \left(\frac{r}{2} \right)^2 \right]} \right\} \quad (31)$$

$$(3) \text{ 第3種モデル: } r = l + mt \quad (32)$$

第2種モデルに対する (31) 式の λ^I を λ^II に, r を ν にそれぞれ書き換えればそのまま使用できる。

ただし上式において,

$$\lambda^I = 4 \kappa l_0 / \alpha A_0 = 4 \kappa l_0 / \alpha (r)_{x=0}, \quad r = (\mu / \kappa)^{1/2}$$

$$\lambda^II = 4 \kappa l_0 / \alpha l = 4 \kappa l_0 / \alpha (r)_{t=0}, \quad \nu = (\alpha m / \kappa)^{1/2}$$

の関係がある。

第1種モデルに対する反応係数 ϕ^I と同様に, 第2種および第3種モデルについての反応係数 ϕ^II および ϕ^III は次式で定義できる。

$$\phi^II = \left(\frac{h_0 R_w}{k_s} \right)^II / \frac{\xi_1^2}{2} \quad (33)$$

$$\phi^III = \left(\frac{h_0 R_w}{k_s} \right)^III / \frac{\xi_1^2}{2} \quad (34)$$

ϕ^II および ϕ^III においては, ϕ^I の場合よりも助変数がさらに一つ増加するから, 一般的図示は一層困難になる。(31) 式から計算すると, 管軸方向長さが大きくなった場合の $(h_0 R_w / k_s)^I$ の漸近値は次式で与えられる。

$$\lim_{\kappa x \rightarrow \infty} \left(\frac{h_0 R_w}{k_s} \right)^I = \begin{cases} \frac{4h}{4+h} & (r=0) \quad (35) \\ \frac{r^2 J_1(r)}{\left(2 + \frac{r^2}{h} \right) J_1(r) - r J_0(r)} & (0 < r < \xi_1) \quad (36) \\ \frac{\xi_1^2}{2} & (r \geq \xi_1) \quad (37) \end{cases}$$

Fig. 6 に上の関係を図示した。上式ならびに Fig. 5 から明らかなように, 第2種および第3種モデルに対する総括伝熱係数の値は第1種モデルにおける両極限, すなわち Fig. 4 の $\lambda^I=0$ と $\lambda^I=\infty$ の曲線間に入ってくる事が示されている。このことから ϕ^II および ϕ^III は ϕ^I と同様な傾向を持ち, 単に漸近値だけでなくあらゆる

κx の値に対して、 ϕ^I , ϕ^{II} の値が第1種モデルにおける $\lambda^I=0$ および $\lambda^I=\infty$ の曲線で示される両極限の間に入ってくるのが推定できる³⁾。

さらに一般の反応を含む系に対しても、第1種モデルによって h_0 に対する反応の影響の両極限が推定できよう。したがって仮定 5) を適用したために生ずる誤差の両極限を評価することが可能になる。

なお Fig. 3~6 の適用が厳密に可能なのはモデル反応管についてであり、一般の反応系に対しては仮定 5) が前提になることに留意しなくてはならない。

【例題】ある触媒反応管の平均反応率を軸方向に測定して Fig. 2 に相当する曲線を得た。総括伝熱係数の値が反応のない場合に比較してどの程度増加するかを第1種モデルを用いて推定せよ。

$R_w=2$ [cm], $T_w=100$ [°C], $T_0=150$ [°C], $\alpha=2000$ [gr·hr·°C/gr·mole], $\beta=5$ [gr·hr/gr·mole], $\kappa=0.02$ [—], $h=10$ [—], $L=25$ [cm] において $df_m/dL=0.025$ [1/cm]

【解】前報²⁾の(28)式から断面内の平均反応速度 r_m は、
 $r_m=(1/\beta)(df_m/dx)=(R_w/\beta)(df_m/dL)=(2/5)(0.025)$
 $=0.01$ [gr·mole/gr·hr] であるから

$$\lambda^I = \frac{4\kappa t_0}{\alpha r_m} = \frac{(4)(0.02)(150-100)}{(2000)(0.01)} = 0.2 \text{ [—]}$$

一方、 $L=25$ [cm] に対応する κx の値は

$$\kappa x = \kappa(L/R_w) = (0.02)(25/2) = 0.25 \text{ [—]}$$

ゆえに Fig. 5-(C) から反応係数 ϕ^I は

$$\phi^I = \phi^I(\lambda^I=0.2, \kappa x=0.25, h=10) = 1.27 \text{ [—]}$$

これに対応して反応のない場合の反応係数 ϕ^I は $\lambda^I=\infty$ とすればよいから

$$\phi^I \text{ no reaction} = \phi^I(\lambda^I=\infty, \kappa x=0.25, h=10) = 1.0 \text{ [—]}$$

それゆえ反応のない場合に比較して反応係数、したがって総括伝熱係数の値は 27% 増加していることが理解できる。

§6. 結 言

(1) 壁温一定の円筒形の触媒充填反応管における総括伝熱係数の定義式として(15)式が妥当である。

(2) 充填層における熱移動に対する反応係数 ϕ の概念を導入することによって総括伝熱係数 h_0 に及ぼす反応の影響を考察した。

(3) 3種類のモデル反応管に対して反応係数 ϕ を表す式と線図を得た。

(4) 化学反応を伴う場合の総括伝熱係数の値は反応のないときに比較して増加する。その増加割合は h ($=h_w R_w/k_s$) の値が大きいほど著しい。

【付記】計算に協力していただいた鈴木登君に厚く感謝する。

Fig. 6 Asymptotic values of $(h_0 R_w / h_s)$ for model reactor, Types 2 and 3

付 録

第1種モデルにおける代表反応速度 ($\bar{r}$) として、前報の $\bar{r}_m$ か本報の $(r_m)_{av}$ のいずれをとるのがより妥当であるかを明らかにする目的で次のような比較計算を行なってみよう。

ある反応管内での反応速度が(30)式のごとく表わせる仮想的な場合を考える。これは第2種モデルであって前報ですでに温度分布の理論解が得られており、温度比 φ_m^I を与える式も導かれている。この反応に対する理論値と比較すれば、一例ではあるが本提案による計算法の適否が明らかになる。その便法として次の比較を行なった。

温度分布の相似性の仮定 5) により、第1種モデルを使用して近似的にこの場合の φ_m を計算したときに、 $\bar{r}$ として $\bar{r}_m$, $(r_m)_{av}$ のいずれを採用する方が精度よく計算できるかを考える。(以後、 $\bar{r}_m$ には(1), $(r_m)_{av}$ には(2)なる添字をつける)。

さて、(21)式から、

$$\bar{r}_m = \frac{\int_0^x r_m dx}{x} = \frac{\int_0^x A_0 e^{-\mu x} dx}{x} = \frac{A_0}{\mu x} (1 - e^{-\mu x}) \quad (38)$$

$$\therefore \lambda_{(1)}^I = \frac{4\kappa t_0}{\alpha A_0} \cdot \frac{\mu x}{1 - e^{-\mu x}} = \lambda^I \cdot \frac{\mu x}{1 - e^{-\mu x}} \quad (39)$$

さらに、

$$\lambda_{(2)}^I = \frac{4\kappa t_0}{\alpha A_0} \cdot \frac{1}{e^{-\mu x}} = \lambda^I \cdot \frac{1}{e^{-\mu x}} \quad (40)$$

Fig. 7 Comparison of errors for the values, Ψ_m^I , caused by the adoption of $(r_m)_{av}$ and $\bar{r}_m$ as the representative rate of reaction, $\bar{R}$ in model reactor, Type 1

Table 1 Numerical values of parameters used in the calculation of errors (see Fig. 7)

key	1	2	3	4	5	6	7	8	9
h	10	10	10	10	10	10	10	10	10
r	1	1	1	3	3	3	4.766	4.766	4.766
κ	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.01	0.01	0.01
μ	0.02	0.02	0.02	0.36	0.36	0.36	0.2271	0.2271	0.2271
λ^I	0.1	1	10	1	10	0.1	0.1	1	10

たとえば、実際の反応管内における特性値が Table 1 の 7 の欄のごとくである場合の $Kx=0.22$ における Ψ_m^I の値は前報⁹⁾ の (41) 式から計算できる。すなわち、

$$\Psi_m^I = 0.5296$$

次に (39) および (40) 式から第 1 種モデルに対する λ^I の値が求まる。すなわち、

$$\lambda_{(1)}^I = 0.503, \lambda_{(2)}^I = 14.8$$

この値に対応する Ψ_m^I の値は前報の Fig. 3-(C) から、

$$\Psi_{m(1)}^I = 0.596, \Psi_{m(2)}^I = 0.528$$

したがって、理論値の 0.5296 に対する誤差は、

$$\text{Error}_{(1)} = +12.5\%$$

$$\text{Error}_{(2)} = -0.3\%$$

になる。他の Kx の値に対しても上と同様な誤差の計算を行ない、 $\bar{R}$ として $\bar{r}_m$ をとった場合は Fig. 7 の曲線 (7) (×印) で、 $(r_m)_{av}$ をとったときは曲線 ⑦ (○印) で示した。さらに、Table 1 の他の欄に示すような条件についても比較し、それぞれ $\bar{r}_m$ に対しては ×印、 $(r_m)_{av}$

に対しては ○印で示した。

Fig. 7 から明らかなように、 $\bar{R}$ として本報で述べた $(r_m)_{av}$ を採用する方が誤差が小さくなっている。さらにその場合の誤差は最大で +4% 程度であり、ほぼ ±2% 以内に入ることが明らかになった。これは温度分布に対する相似性の仮定 5) の妥当性を立証するものといえよう。

Notation

A_0 : constant in Eq. (30)

[gr-mole/gr·hr]

$a_i = e^{-\kappa \xi_i^2} / \eta_i$ [—]

$b_i = e^{-\kappa \xi_i^2} / \eta_i J_1(\xi_i)$ [—]

c_p : specific heat at constant pressure [kcal/kg·°C]

D : diameter of reactor tube [cm] or [m]

D_e : effective diffusivity [m²/hr]

d_p : diameter of catalyst particle [mm] or [m]

f : fractional conversion [—]

G : superficial mass velocity [kg/m²·hr]

ΔH : heat of reaction [cal/gr-mole]

$h = h_w R_w / k_s$ [—]

h_{1a} : overall heat transfer coefficient defined by Eq. (12) [kcal/m²·hr·°C]

h_0 : local overall heat transfer coefficient defined by Eq. (14) or (15) [kcal/m²·hr·°C]

h_w : heat transfer coefficient at reactor tube [kcal/m²·hr·°C]

k_s : effective thermal conductivity [kcal/m·hr·°C]

L : axial distance variable [cm] or [m]

l : constant in Eq. (32) [gr-mole/gr·hr]

M_{av} : average molecular weight [gr/gr-mole]

m : constant in Eq. (32) [gr-mole/gr·hr·°C]

$Q = \alpha \bar{R}$ [°C]

R : radial distance variable [cm] or [m]

$\bar{R}$: representative reaction rate [gr-mole/gr·hr]

$Re_p = d_p G / \eta$ [—]
 R_w : radius of reactor tube [cm] or [m]
 r : reaction rate [gr-mole/gr·hr]
 r_m : mean reaction rate in the cross section of reactor [gr-mole/gr·hr]
 $\bar{r}_m$: integral mean reaction rate in longitudinal direction defined by Eq. (21) [gr-mole/gr·hr]
 T, T' : temperature [°C]
 t, t' : modified temperature ($t = T - T_w$, $t' = T' - T_w$) [°C]
 u : linear velocity of fluid [m/hr]
 $x = L/R_w$ [—]
 $y = R/R_w$ [—]
 y_0 : mole fraction in feed stream [—]
 $\alpha = \rho_B (-\Delta H) R_w / G c_p$ [gr·hr·°C/gr-mole]
 $\beta = \rho_B M_{av} R_w / G y_0$ [gr·hr/gr-mole]
 $\tau = (\mu/\kappa)^{1/2}$ [—]
 $\delta = D_e \rho_f / G R_w$ [—]
 η : viscosity of fluid [kg/m·hr]
 $\eta_i = 1 + (\xi_i/h)^2$ [—]
 $\kappa = k_s / G c_p R_w$ [—]
 $\lambda^I = 4 \kappa t_0 / \alpha \bar{R}$ [—]
 $\lambda^{\text{II}} = 4 \kappa t_0 / \alpha A_0 = 4 \kappa t_0 / \alpha(r)_{s=0}$ [—]
 $\lambda^{\text{III}} = 4 \kappa t_0 / \alpha l = 4 \kappa t_0 / \alpha(r)_{t=0}$ [—]
 μ : constant in Eq. (30) [—]
 $\nu = (\alpha m / \kappa)^{1/2}$ [—]
 ξ_i : root of transcendental equation, $\xi_i J_1(\xi_i) = h J_0(\xi_i)$ [—]
 ρ_B : bulk density of catalyst bed [kg/m³]
 ρ_f : density of fluid [kg/m³]
 Φ : "transitional correction factor for effective thermal conductivity" [—]
 ϕ : "reaction coefficient for heat transfer in fixed beds," defined by Eq. (28) [—]

Ψ_v, Ψ_m : "temperature ratios" [—]
 $\omega(x)$: similarity ratio of radial temperature profile between real and hypothetical model reactors [—]

Subscript and superscript

$av.$: average value in longitudinal increment, ΔL
 m : mean value in the cross section of reactor
 o : entrance of reactor
 $prime$: temperature for model reactor
 w : inner wall of reactor
 I : the hypothetical model reactor Type I, $r = \bar{R}$
 II : model Type 2 $r = A_0 e^{-\mu x}$
 III : model Type 3 $r = l + mt$

Literature cited

- Argo, W. B., and Smith, J. M.: *Chem. Eng. Progr.*, **49**, 443 (1953)
- Calderbank, P. H., and Pogorski, L. A.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **35**, 195 (1957)
- Carslaw, H. S., and Jaeger, J. C.: "Conduction of Heat in Solids" (Oxford, London, 1959) p. 493
- Hatta, S., and Maeda, S.: *Chem. Eng. (Japan)*, **12**, 56 (1948)
- Kunii, D., and Smith, J. M.: *A. I. Ch. E. Journal*, **6**, 71 (1960)
- Maeda, S.: "Shokubaisō-no-Dennetsu" (Heat Transfer in Packed Beds), p. 35 (1957), Nikkan-Kogyo Shinbun
- McAdams, W. H.: "Heat Transmission," (McGraw-Hill, N. Y., 1954) p. 291
- Nagata, S., Hashimoto, K., Taniyama, I., and Nishida, H.: *Chem. Eng. (Japan)*, **28**, 569 (1962)
- Singer, E., and Wilhelm, R. H.: *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 343 (1950)
- Yagi, S., Kunii, D., and Shimomura, Y.: *Chem. Eng. (Japan)*, **21**, 342 (1952)
- Yagi, S., and Kunii, D.: *Ibid.*, **18**, 576 (1954), *A. I. Ch. E. Journal*, **3**, 373 (1957)