充填層反応装置内の温度および濃度分布の研究*

大 木 善 博**・大 島 栄 次**
井 上 博 愛**・矢 木 栄**

東京大学工学部 化学工学科

序 言

外部熱交換型触媒充填層反応装置内の温度・濃度分布を予測するための計算方法としては、基礎微分方程式を立て（微分モデル）、これを種々の仮定を用いて簡略化してから解析解を得るか、または微分方程式を差分方程式におきかえて数値的に解く方法がとられてきた。解析的解法は、いずれも反応速度項に大胆な仮定を用いており、信頼できる解を与えない。数値解法は、本質的に不連続である層内の温度・濃度分布を連続とみなして基礎方程式を立て、さらに不連続な差分方程式におきかえる手間をとっており、解の安定性や精度の点から分割数を自由に選択できない欠点を持っている。本報文では、充填層内の不連続な分布に着目し、流体混合をほぼ空隙の大きさを持つ完全混合槽の繋がりによって表現し、熱移動については流体混合の他に、粒子による機構があるがこれを混合槽間の境界面に伝熱抵抗が集中されたものとして槽間伝熱係数で表現し、壁近傍の空隙率分布の影響をも考慮して電子計算機の利用を前提とした設計方法を確立し、併せてアンモニア接触分解反応における実測値とこの方法による計算値との比較検討を行なった。

§1. 設計基礎式

充填層内の熱および物質移動機構を流体混合だけに限り、これを完全混合槽列によって表現する方法が Deans & Lapidus¹⁾ によって提案されている。層内での流体混合が粒子間の空隙とほぼ等しい大きさを持つ完全混合槽の集まりによるものと考えすることは、実際の現象からも適当なことであり、理論的にも証明されている¹⁵⁾。しかし熱移動機構としては、流体混合の他に、1) 粒子内伝導、2) 流体伝導、3) 粒子接触点およびその近傍の流体境界面を通しての伝熱、4) 輻射伝熱が考えられ、十分に発達した乱流以外の一般の場合にはこれらの影響を無

視できない。したがって本報文では Table 1 のように流体混合と分子拡散による熱と物質移動のアナロジーが成立するものとして、これらの機構を完全混合槽列によって表現し、その他の伝熱機構を矢木・国井^{10, 19, 23)} の伝熱モデルから導いた槽間伝熱係数で表現する設計方法を考えた。

1) 設定および仮定

- 充填粒子は任意の形状であるが、その有効径は均一である。
- 円管に不規則充填する。
- 流速は半径方向に均一である。ただし、壁近傍の空隙率変化による質量速度分布を考える。
- 粒子径と等しい長さの範囲で物性値は一定である。
- 粒子-流体間の温度・濃度差を考えない。
- 軸対称である。
- 定常状態である。

2) 完全混合槽列による流体混合のモデル化

Fig. 1 のように充填層を、軸方向 N 行、半径方向 M 列の完全混合槽（反応部）が格子状に連なったものと考ええる。さらに半径方向の混合を表現するために、流れ方向において反応部間に半径方向位置が半分ずつずれた容積を持たない混合槽（混合部）を考える。流体は反応部で反応し、次の混合部と接する断面積に比例して分配され、隣の反応部から来た流体と完全混合し、再び断面積比に従って次の反応部に入る。したがって Deans & Lapidus のモデルに比べ、軸方向の分割の2段分が本

Table 1 Relation between the mass- and heat-transfer mechanisms and the model in this work

mass transfer	fluid mixing molecular diffusion	finite stage model
	fluid mixing heat conduction in fluid	
heat transfer	heat conduction in solid	heat conduction between stages derived from heat transfer model independent of fluid flow
	radiant heat transfer	
	heat transfer through the contact surface of solid	
	heat transfer through the fluid film near the contact surface	

* <Temperature and Concentration Distribution in a Packed Bed Reactor>

Received on June 12, 1965

化学工学協会 第4回反応工学シンポジウム（昭和39年11月）にて発表。

** Yoshihiro Ohki, Eiji O'Shima, Hakuai Inoue and Sakae Yagi (Department of Chemical Engineering, Tokyo Univ., Tokyo, Japan)

Fig. 1 Schematic representation of the arrangement of stages

モデルの1段に相当する。このように容積をもたない混合部を設けたのは、軸方向について各列の半径方向分割が一律になり、それによって、軸方向伝熱を計算する際に、前後の槽の位置が同一になるため温度を内挿する必要がなくなることで、半径方向の分割数が多くなるためにこれを整数にしたことによって生じる誤差が一般に小さくなること、および管壁近傍での空隙率変化による熱伝導度の考慮が各列同一に行なえることが理由として挙げられる。

2・1) (i, j) 槽流入流体温度 $t^0_{i,j}$, $C^0_{i,j}$ および濃度

Fig. 1 の分割方法より

$$N = L/dz = L/K_z d_p \quad (1)$$

$$M = R/dr = D_T/2K_r d_p \quad (2)$$

(i, j) 槽の流れに直角な断面積 A_j

$$A_j = \pi(K_r d_p)^2 [j^2 - (j-1)^2] = \pi K_r^2 d_p^2 (2j-1) \quad (3)$$

(i, j) 槽流量 Q_j

$$Q_j = A_j u = \pi K_r^2 d_p^2 u (2j-1) \quad (4)$$

(i-1) 段から混合部に入る流量 Q_A, Q_B, Q_C, Q_D

$$\left. \begin{aligned} Q_A &= \pi K_r^2 d_p^2 u (j-5/4) \\ Q_B &= \pi K_r^2 d_p^2 u (j-3/4) \\ Q_C &= \pi K_r^2 d_p^2 u (j-1/4) \\ Q_D &= \pi K_r^2 d_p^2 u (j+1/4) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

混合部の濃度 C_X, C_Y

$$C_X = [C_{i-1,j-1} \cdot Q_A + C_{i-1,j} \cdot Q_B] / [Q_A + Q_B] \quad (6)$$

$$= [(j-5/4)C_{i-1,j-1} + (j-3/4)C_{i-1,j}] / 2(j-1)$$

$$C_Y = [C_{i-1,j} \cdot Q_C + C_{i-1,j+1} \cdot Q_D] / [Q_C + Q_D] \quad (7)$$

$$= [(j-1/4)C_{i-1,j} + (j+1/4)C_{i-1,j+1}] / 2j$$

(i, j) 槽に入る濃度 $C^0_{i,j}$

$$\begin{aligned} C^0_{i,j} &= [C_X \cdot Q_B + C_Y \cdot Q_C] / [Q_B + Q_C] \\ &= \frac{1}{2j-1} \left[\frac{j-3/4}{2(j-1)} \{ (j-5/4)C_{i-1,j-1} + (j-3/4) \right. \\ &\quad \left. C_{i-1,j} \} + \frac{j-1/4}{2j} \{ (j-1/4)C_{i-1,j} + (j+1/4) \right. \\ &\quad \left. C_{i-1,j+1} \} \right] \quad (8) \end{aligned}$$

(i, 1) 槽 (中心軸に接した槽) では

$$\left. \begin{aligned} Q_A &= Q_B = (1/4)\pi K_r^2 d_p^2 u \\ Q_C &= (3/4)\pi K_r^2 d_p^2 u \\ Q_D &= (5/4)\pi K_r^2 d_p^2 u \\ C_X &= C_{i-1,1} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

であるから

$$C^0_{i,1} = \frac{17}{32} C_{i-1,1} + \frac{15}{32} C_{i-1,2} \quad (10)$$

(i, M) 槽 (管壁に接した槽) では $C_Y = C_{i-1,M}$ であるから

$$\begin{aligned} C^0_{i,M} &= \frac{1}{2M-1} \left[\frac{M-3/4}{2(M-1)} \{ (M-5/4)C_{i-1,M-1} \right. \\ &\quad \left. + (M-3/4)C_{i-1,M} \} + (M-1/4)C_{i-1,M} \right] \quad (11) \end{aligned}$$

温度についても、濃度の場合と全く同じ方法によって次式が導かれる。

$$\begin{aligned} t^0_{i,j} &= \frac{1}{2j-1} \left[\frac{j-3/4}{2(j-1)} \{ (j-5/4)t_{i-1,j-1} + (j-3/4) \right. \\ &\quad \left. t_{i-1,j} \} + \frac{j-1/4}{2j} \{ (j-1/4)t_{i-1,j} + (j+1/4) \right. \\ &\quad \left. t_{i-1,j+1} \} \right] \quad (12) \end{aligned}$$

$$t^0_{i,1} = \frac{17}{32} t_{i-1,1} + \frac{15}{32} t_{i-1,2} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} t^0_{i,M} &= \frac{1}{2M-1} \left[\frac{M-3/4}{2(M-1)} \{ (M-5/4)t_{i-1,M-1} \right. \\ &\quad \left. + (M-3/4)t_{i-1,M} \} + (M-1/4)t_{i-1,M} \right] \quad (14) \end{aligned}$$

2・2) 分割係数と Pe 数の関係

流体混合の程度を表わす分割数を決定する方法としては、設計しようとする充填層と同一条件下で物質移動実験を行ない、その結果と一致する槽列モデルの分割数を計算によって直接見出す方法と、微分モデルにおける粒径基準の Pe 数 (ud_p/E) と槽列モデルの分割係数 K_r と K_z の関係を理論的に明らかにし、従来 Pe 数で整理されてきた実験結果から分割数を推定する理論的方法とがある。

この理論的關係は、'Random walk' 理論によって流体の統計的な移動距離を求め、これに拡散係数に関する Einstein の式を適用することにより、または微分モデルの基礎式を差分化して混合槽列モデルの式に一致させることができるが、その場合の区分を決定する条件からも導くことができ、どちらの方法によっても分割係数と Pe 数の関係は次のように表わされる。

$$K_s = L/Nd_p = 2/Pe_s \quad (15)$$

$$K_r = D_T/2Md_p = \sqrt{8}/\sqrt{Pe_r \cdot Pe_s} \quad (16)$$

3) 流れによらない熱移動機構のモデル化

3・1) 槽間伝熱係数 U

Fig. 2 に矢木・国井^{10,19)} の流れによらない充填層の伝熱モデルを示す。このモデルから導かれた槽間伝熱係数 U は半径方向と軸方向に共通なものである。ただし、流体伝導は、槽列モデルの半径方向および軸方向の分割が流体混合と分子拡散の両方を含んだ有効拡散係数に基づいた Pe_r 数および Pe_s 数でのおおの行なわれているので、この場合には含まれない。

槽間の伝熱面積を S 、温度差を Δt 、空隙間および粒子表面間の輻射伝熱係数をそれぞれ h_{rv} 、 h_{rs} とし、槽間の境界面に伝熱抵抗が集中されたものとして伝熱係数 U を考えると、

$$US\Delta t = h_{rv} \cdot \epsilon \cdot S\Delta t + q_s \quad (17)$$

q_s は固相を通しての伝熱量である。

$$\Delta t = \Delta t_f + \Delta t_s \quad (18)$$

$$\Delta t_s = \frac{q_s}{(k_s/l_s)(1-\epsilon)S} \quad (19)$$

$$\Delta t_f = \frac{q_s}{k_f/l_v + h_s + h_{rs}} \cdot \frac{1}{(1-\epsilon)S} \quad (20)$$

Eq. (17), (18), (19), (20) より U は次のようになる。

$$U = \epsilon h_{rv} + \frac{1-\epsilon}{l_s/k_s + \frac{1}{k_f/l_v + h_s + h_{rs}}} \quad (21)$$

一般に、粒子接触点を通しての伝熱は無視でき、また球形粒子では $l_s = (2/3)d_p$ に等しいことが理論的に計算されている¹⁰⁾。したがって

$$U = \epsilon h_{rv} + \frac{1}{\frac{2}{3} \frac{d_p}{k_s} + \frac{1}{k_f/\phi d_p + h_{rs}}} \quad (22)$$

となり、 $\phi = l_v/d_p$ については理論式とその線図がある^{10, 22)}。

3・2) 壁-槽間伝熱係数 U_w

槽列モデルにおける各槽の半径方向長さは Eq. (16) の関係より、 Pe_r の実測値から $Re > 10$ に対して、粒径の 0.6~1.0 倍の範囲にある。他方、空隙分布^{3, 6, 8, 16)}、有効熱伝導度^{2, 20~23)}、流量分布¹⁾ の実測値から、管内壁より 0.5 d_p までの範囲が中心部と異なった挙動を示すことが知られている。したがって特別な考慮を払うのは壁に接した槽だけに限って差支えない。物質移動現象の変化を槽列モデルで表現すると、槽の半径方向長さを変えることになり、取り扱いが非常に複雑になるばかりで、全体の分布に大きく影響しないので、ここでは中心部と同一の分割を行なうが、熱移動は外部との熱交換を直接支配し、全体の分布に大きく影響するので、充填状態による影響を壁-槽間伝熱係数で考慮した。

- 1: Radiant heat transfer between voids
- 2: Heat transfer through solid
- 3: Heat transfer through the contact surface of solid
- 4: Heat transfer through the fluid film near the contact surface
- 5: Radiant heat transfer between solid surfaces

Fig. 2 Model of heat transfer independent of fluid mixing in a packed bed, proposed by Yagi and Kunii

Fig. 3 Heat transfer model and void fraction distribution near wall surface in a packed bed

Fig. 3 の伝熱モデルから、壁-槽間伝熱係数は槽間伝熱係数と同様な方法で導かれる。

$$U_w = \epsilon_w \left(\frac{2k_f}{K_r d_p} + h_{rv} \right) + \frac{1-\epsilon_w}{\frac{1}{h_w^*} + \frac{1}{\frac{2}{3} \frac{d_p}{k_s} + \frac{1}{k_f/\phi d_p + h_{rs}}}} \quad (23)$$

矢木・国井²³⁾ により

$$h_w^* d_p / k_f = 4.0 Pr^{1/3} \cdot Re^{1/2} \quad (24)$$

上式は流体が気体である場合に成立し、液体の場合には定数 4.0 を 2.6 に修正しなければならない。

鈴木・国井¹¹⁾ は管壁より 0.5 d_p 以内の流体混合による熱伝導度を次のように求め、 $Pe_w = 50$ として広範囲の

Fig. 4 Schematic diagram of apparatus

Table 2 Data used in calculation

		* estimated value	
		(a) NH ₃ decomposition	(b) SO ₂ oxidation
Reactor			
D_t	[m]	3.6×10^{-3}	5.24×10^{-3}
L	[m]	15.0×10^{-3}	14.4×10^{-3}
Particle			
d_p	[m]	2.2×10^{-3}	3.18×10^{-3}
β	[—]	0.2*	0.9*
h_s	[kcal/m ² ·hr·°C]	36*	0.744
ρ_B	[kg/m ³]	2.5×10^3	1.025×10^3
ϵ	[—]	0.40	0.40
ϵ_w	[—]	0.60*	0.60*
Fluid		at 400°C	
k_f	[kcal/m·hr·°C]	0.295	0.57
ρ_f	[kg/m ³]	0.070	$0.0212 + 6.25 \times 10^{-5}t$
C_p	[kcal/kg·°C]	0.675	$0.170 + 1.87 \times 10^{-4}t$
μ	[kg/m·hr]	0.090	0.106
Reaction			
r_c	[kg·mol/kg·cat·hr]	$3.6 \times 10^{-3} \exp(22.55 - 15400)$	chart $\rightarrow (t - 307.5)^2 \exp(-3.75X + 1.82)$
ΔH	[kcal/kg·mol]	12.6×10^{-3}	-22.7×10^{-3}
M_{av}	[kg/kg·mol]	17	31.2
Operation			
G	[kg/m ² ·hr]	500	1700
y_0	[—]	1	0.064
t_0	[°C]	425	400
t_w	[°C]	480.5	198
Re ($=d_p G/\mu$)	[—]	12	46
Pe_r ($=d_p u/E_r$)	[—]	7 ¹⁾	10
Pe_t ($=d_p u/E_t$)	[—]	2 ¹⁾	2 ¹⁾

Re 数にわたって実測値の整理が可能であることを示している。

$$k_{w,d}/k_f = Pe_w^{-1} \cdot Pr \cdot Re \quad (25)$$

4) 物質および熱収支式

(i, j) 槽についての物質および熱収支から、設計基礎式が以下のように導かれる。

4・1) 物質収支

$$Q_j C_{i,j}^0 - Q_j C_{i,j} - r_c \rho_B V_j = 0 \quad (26)$$

$$V_j = K_s d_p A_j \quad (27)$$

Eq. (3), (4) および (27) から Eq. (26) は次式のようなになる。

$$C_{i,j} = C_{i,j}^0 - r_c \rho_B K_s d_p / u \quad (28)$$

反応率を $x (=1 - C/C_0)$ で表わせば、

$$x_{i,j} = x_{i,j}^0 + r_c \rho_B M_{av} K_s d_p / G y_0 \quad (29)$$

管壁に接する槽では、空隙率を ϵ_w とすれば

$$\rho_{B,w} = \frac{1 - \epsilon_w}{1 - \epsilon} \rho_B, \quad G_w = \frac{\epsilon_w}{\epsilon} G \quad (30)$$

であるから、反応率は次式で与えられる。

$$x_{i,M} = x_{i,M}^0 + \frac{1 - \epsilon_w}{1 - \epsilon} \cdot \frac{\epsilon}{\epsilon_w} \cdot \frac{r_c \rho_B M_{av} K_s d_p}{G y_0} \quad (31)$$

4・2) 熱収支

$$(2\pi K_r K_s d_p^2) U [(j-1)(t_{i,j-1} - t_{i,j}) - j(t_{i,j} - t_{i,j+1})] + (\pi K_r^2 d_p^2) U (2j-1) [(t_{i+1,j} - t_{i,j}) - (t_{i,j} - t_{i-1,j})] + Q_j \rho_f C_p (t_{i,j}^0 - t_{i,j}) + r_c (-\Delta H) \rho_B V_j = 0 \quad (32)$$

Eq. (32) は第1項から、半径方向伝導、軸方向伝導、流体混合、反応を順次示している。

$$\left. \begin{aligned} St_r &= 2K_s U / K_r \rho_f C_p u \\ St_s &= U / \rho_f C_p u \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

とおけば、Eq. (32) から次式を得る。

$$t_{i,j}^0 - t_{i,j} + \frac{St_r}{2j-1} [(j-1)(t_{i,j-1} - t_{i,j}) - j(t_{i,j} - t_{i,j+1})] + St_s (t_{i+1,j} - 2t_{i,j} + t_{i-1,j}) + r_c (-\Delta H) \rho_B K_s d_p / G C_p = 0 \quad (34)$$

中心軸に接する (i, 1) 槽では、軸対称性から $t_{i,1} = t_{i,-1}$ として計算する。

管壁に接した (i, M) 槽では、(i, M+1) 槽が壁に相当し、壁一槽間伝熱係数が用いられ、空隙率変化を考慮すると次式が導かれる。

$$t_{i,M}^0 - t_{i,M} + \frac{M-1}{2M-1} St_r(t_{i,M-1} - t_{i,M}) - \frac{M}{2M-1} St_w(t_{i,M} - t_w) + St_r(t_{i+1,M} - 2t_{i,M} + t_{i-1,M}) + \frac{1-\varepsilon_w}{1-\varepsilon} \cdot \frac{\varepsilon}{\varepsilon_w} \cdot \frac{r_c(-\Delta H)\rho_B K_x d_p}{GC_p} = 0 \quad (35)$$

ただし,

$$St_w = 2K_x U_w / K_r GC_p \quad (36)$$

§2. 計算方法および結果

まず、同程度の粒子の充填層での物質移動実測値から、与えられた条件での Re 数における Pe 数を知り、Eq. (15), (16) によって分割数を決定する。次に入口条件から温度・濃度分布を求めるために、第1次近似として、Eq. (34), (35) において軸方向伝熱を省略し、また反応項の温度および濃度として $t_{i,j}^0$ および $x_{i,j}^0$ を用いて得られた連立方程式を解き、 $t_{i,j}$ を求める。さらに Eq. (29), (31) によって $x_{i,j}$ を求める。第2近似からは、軸方向伝熱項の温度および反応項の温度・濃度として前回の計算結果を用い、全体の分布が収束するまで近似計算を繰返す。

Table 2 にアンモニア接触分解反応および Smith ら^{5,7,14,18)} の行なった SO_2 空気酸化反応の計算に用いた各数値を示す。両方とも5回の近似計算で十分収束し、計算時間は東京大学計算センターの OKITAC-5090 でそれぞれ50分かかった。計算結果を Fig. 6, および Fig. 7 に示す。

§3. アンモニアの接触分解反応実験

計算に必要な反応速度式を求めるために微分反応管で実験を行なった。8~10 mesh ($d_p = 2.2 \text{ mm}$) のアンモニア合成用鉄触媒 19.7 gr を内径 22 mm のステンレス管に充填し、触媒層の中心部と内壁部の出入口の合計4点の温度をシース径 1 mm の熱電対で測定した。触媒を水素気流中で 460°C 、16 時間活性化した後、引き続き NH_3 ガスを 8 時間流して活性を一定にした。温度を 380°C から 10°C 間隔に 450°C まで 8 点変え、純 NH_3 ガスを 1~10 l/min の範囲で流し、反応率をガス吸収法で測定した。反応率が 10% 以下では零次式の整理が可能であり、次の速度式を得た。

$$r_c = 8.05 \times 10^{-5} \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] [\text{mol/min} \cdot \text{g-cat}]$$

$$E = 30.6 \text{ kcal/mol}$$

$$R = 1.986 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$$

Fig. 5 Integral reactor

$$T_0 = 683^\circ\text{K}$$

触媒層内の温度・濃度分布の実測値を得るために行なった積分反応実験では、内径 36 mm ステンレス管に微分反応と同一の触媒を 380 gr (層高 15 cm) 充填し、温度分布を半径方向について r/R が 0, 0.4, 0.8 の 3 点、軸方向について層高が 0, 5, 10, 15 cm の 4 点、すなわち層全体として 12 点に挿入した $1 \text{ mm} \phi$ の熱電対で測定し、反応層出口に挿入した 3 本の $1 \text{ mm} \phi$ ステンレス管で反応ガスを採取し、反応率分布を測定した。活性化などの条件は微分反応の場合と同一であり、各条件は Table 2 に示した計算条件のままである。測定結果を Fig. 6 に計算結果とともに示す。

§4. 考 察

1) アンモニア分解反応における計算値と実測値

Fig. 6 に示した Deans & Lapidus の方法および本モデルによる計算値と実測値の比較では、本報文の方法がよりよい一致をしていることが認められる。この場合には、流速がかなり低い ($Re = 12$) ために、矢木・国井の式によると、流れによらない熱移動が流れによるも

の2倍にもなることから、流体混合だけを考えた Deans らの方法が実測値と一致しないのは当然と言える。

触媒の材質上から触媒粒子の温度測定ができなかったが、計算から求めた粒子-流体間の温度差は 0.3°C 程度であり、これを区別する必要はないと思われる。

軸方向伝熱については、これを考慮したことによって、入口付近に最大 0.3°C の差が生じただけで、その影響は無視できる。

2) 亜硫酸ガスの空気酸化反応における計算値と実測値

Fig. 7 で Smith らの実測値および従来発表されている微分モデルによる計算結果と Deans & Lapidus の方法および本方法による計算結果を比較した。管壁近傍の温度分布を除けば、本方法が良く一致している。Deans & Lapidus の方法では物質移動の Pe 数によって分割を行なったが、流れによらない熱移動を無視しているため、伝熱が悪く層全体に温度が実測値より高い。熱移動の Pe 数で分割すれば温度分布は実測値に近づくが、反応率分布は一致しないであろう。また永田¹³⁾の方法は反応速度および半径方向の温度分布に仮定を設けている点に、久保田⁹⁾らの方法は壁近傍での有効熱伝導率の変化を考えていないことおよび h_w の評価の点に問題があるように思われる。

本報文では、粒子-流体間の温度を区別せず、槽内温度は粒子温度を用いた。実測では粒子-流体間に 20°C 程度の温度差があったが、このような場合でも本モデルが予測に十分なことが確かめられた。

管壁近傍での温度分布の実測値との相異に関しては、次のような因子の影響が考えられる。層内での等層高断面における半径方向の温度変化は最大 300°C もあり、圧損均一の仮定のもとに、Kozeny-Carman 式を適用して半径方向の質量速度分布を求めると、中心に対し壁近傍では最大 1.5 倍も多く流れる結果が計算された。したがって

このような場合には、大温度分布による質量速度の変化とそれに伴う中心より壁方向への流れを考慮しなければならない。

3) 本モデルの適用範囲

本モデルは分子拡散による熱と物質移動のアナロジーを仮定しているが、気体ではこの仮定が一般に成立するので、通常の充填層気固接触反応装置は上記の方法により設計ならびに解析が可能である。液体では熱拡散が物質拡散の数百倍に達するので、この差の影響が大きくなる低流速の場合には、本モデルはそのままでは適用することができない。その場合には、分子拡散による熱移動を槽間伝熱係数に含め、物質移動を槽間拡散係数のような形で表現しなければならない。

一般に、粒子-流体間の境膜抵抗が無視できない場合には、粒子および流体の温度・濃度を別個に考慮し、流れによる移動機構を混合槽列によって、流れによらない機構を槽間伝熱係数および拡散係数によって表現することになる。このような場合の分布を求めるためには、複雑な連立方程式を解くことが必要で、工業的規模の大きな充填層についての計算には、現在の電子計算機でも膨

大な時間を要する。

Smith のデータの解析結果からもわかるように、かなりの温度差が粒子-流体間にある場合でも、本モデルをそのまま適用した解析が、比較的短かい演算時間で、実測結果をよく説明している。このことは本モデルが演算時間の点からも、精度の点からみても、その場合に適用でき、実際の装置設計に十分利用できることを示している。もちろん、かなりの低流速域では、粒子-流体間の温度差はさらに大きくなり、当然区別を必要とするが、その場合には、充填層内の分割数を非常に大きくしなければならなくなり、もはや槽列モデルの考えを適用するのは疑問となるであろう。

要約すると、本方法は、物質移動に対して流体混合が分子拡散よりも支配的な流速範囲にあり、熱移動については流体混合以外の粒子の存在による移動が無視できない場合に適用されるものである。

本研究に際し、東京大学国井大蔵教授の適切な御助言を得た。ここに篤く感謝の意を表する次第です。また実験のために触媒を提供された住友化学 K. K. に併せて感謝致します。

Nomenclature

A : cross sectional area of a stage	$[m^2]$		
C : concentration	$[kg\cdot mol/m^3]$		
C^0 : average inlet concentration to a stage	$[kg\cdot mol/m^3]$		
C_p : heat capacity of fluid	$[kcal/kg\cdot ^\circ C]$		
D_t : tube diameter	$[m]$		
d_p : effective diameter of particle	$[m]$		
G : mass velocity	$[kg/m^2\cdot hr]$		
ΔH : heat of reaction	$[kcal/kg\cdot mol]$		
h_{rs} : heat transfer coefficient of thermal radiation, solid surface to solid surface	$[kcal/m^2\cdot hr\cdot ^\circ C]$		
h_{rv} : heat transfer coefficient of thermal radiation, void space to void space	$[kcal/m^2\cdot hr\cdot ^\circ C]$		
h_s : heat transfer coefficient representing the contact surface between solid particles	$[kcal/m^2\cdot hr\cdot ^\circ C]$		
h_w^* : true film coefficient of heat transfer through boundary layer on wall surface	$[kcal/m^2\cdot hr\cdot ^\circ C]$		
i : row of stages in axial direction	$[-]$		
j : radial position of a stage in a given row	$[-]$		
K_r : dimensionless radial length of a stage based on particle diameter	$[-]$		
K_s : dimensionless axial length of a stage based on particle diameter	$[-]$		
k_{wid} : thermal conductivity caused from lateral mixing of fluid	$[kcal/m\cdot hr\cdot ^\circ C]$		
k_f : thermal conductivity of fluid	$[kcal/m\cdot hr\cdot ^\circ C]$		
k_s : thermal conductivity of solid			
			$[kcal/m\cdot hr\cdot ^\circ C]$
L : bed length			$[m]$
l_s : effective length of solid phase			$[m]$
l_0 : effective thickness of the film adjacent to the contact point			$[m]$
M : number of stages in a radial row			$[-]$
M_{av} : mean molecular weight			$[kg/kg\cdot mol]$
N : number of rows of stages in axial direction			$[-]$
Pe_r : effective radial Peclet number $(d_p \mu / E_r)$			$[-]$
Pe_s : effective axial Peclet number $(d_p \mu / E_s)$			$[-]$
Pr : Prandtl number $(C_p \mu / k_f)$			$[-]$
Q : volumetric throughput in a stage			$[m^3/hr]$
R : radius of packed bed			$[m]$
r : distance from the center of cylindrical packed bed			$[m]$
Re : modified Reynolds number $(d_p G / \mu)$			$[-]$
r_c : rate of catalytic reaction			$[kg\cdot mol/kg\cdot cat\cdot hr]$
St_r : Stanton number for radial heat transfer			$[-]$
St_s : Stanton number for axial heat transfer			$[-]$
t : temperature			$[^\circ C]$
t^0 : average inlet temperature to a stage			$[^\circ C]$
t_w : wall temperature			$[^\circ C]$
U : stage to stage heat transfer coefficient			$[kcal/m^2\cdot hr\cdot ^\circ C]$
U_w : heat transfer coefficient between wall and adjacent stage			$[kcal/m^2\cdot hr\cdot ^\circ C]$
u : axial fluid velocity based on empty tube			

area	[m/hr]	τ : (effective length of solid)/ d_p	[—]
V : stage volume	[m ³]	ϵ : void fraction	[—]
x : conversion, fraction of reactant converted	[—]	ρ_B : bulk density of packed bed	[kg/m ³]
y_0 : mole fraction in feed stream	[—]	ρ_f : density of fluid	[kg/m ³]
z : axial length	[m]	ϕ : (effective thickness of fluid film)/ d_p	[—]

Literature cited

- 1) Akehata, T. and K. Sato: *Kagaku Kogaku (Chem. Eng., Japan)*, **22**, 430 (1958)
- 2) Baddour, R. F. and C. Y. Yoon: *Chem. Eng. Progr. Symposium Series*, **57**, 35 (1961)
- 3) Benenati, R. A. and C. B. Brosilow: *A. I. Ch. E. J.*, **8**, 359 (1962)
- 4) Deans, H. A. and L. Lapidus: *A. I. Ch. E. J.*, **6**, 656, 663 (1960)
- 5) Hall, R. E. and J. M. Smith: *Chem. Eng. Progr.*, **45**, 459 (1949)
- 6) Hirai, E.: *Kagaku Kogaku (Chem. Eng., Japan)*, **18**, 22 (1954)
- 7) Irvin, H. B., R. W. Olson and J. M. Smith: *Chem. Eng. Progr.*, **47**, 287 (1951)
- 8) Kimura, M., K. Nono and T. Kaneda: *Kagaku Kogaku (Chem. Eng., Japan)*, **19**, 397 (1955)
- 9) Kubota, H. and T. Akehata: *Kagaku Kogaku (Chem. Eng., Japan)*, **28**, 284 (1964)
- 10) Kunii, D. and J. M. Smith: *A. I. Ch. E. J.*, **6**, 71 (1960)
- 11) Kunii, D. and M. Suzuki: *The Second Symposium on Heat Transfer in Japan*, p. 57 (1965)
- 12) McHenry, K. W. Jr. and R. H. Wilhelm: *A. I. Ch. E. J.*, **3**, 83 (1957)
- 13) Nagata, S., K. Hashimoto, I. Taniyama and H. Nishida: *Kagaku Kogaku (Chem. Eng., Japan)*, **28**, 569 (1962)
- 14) Olson, R. W., R. W. Schuler and J. M. Smith: *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 614 (1950)
- 15) Ranz, W. E.: *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 247 (1952)
- 16) Roblee, L. H. S., R. M. Baird and J. M. Tierney: *A. I. Ch. E. J.*, **4**, 460 (1958)
- 17) Roemer, G., J. S. Dranoff and J. M. Smith: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **1**, 284 (1962)
- 18) Schuler, R. W., V. P. Stallings and J. M. Smith: *Chem. Eng. Progr. Symposium Series*, **48**, 19 (1952)
- 19) Yagi, S. and D. Kunii: *A. I. Ch. E. J.*, **3**, 373 (1957)
- 20) Yagi, S. and N. Wakao: *ibid.*, **5**, 79 (1959)
- 21) Yagi, S. and D. Kunii: *ibid.*, **8**, 97 (1960)
- 22) Yagi, S., D. Kunii and N. Wakao: *Int. Heat Transfer Dev.*, **N**, 742 (1961)
- 23) Yagi, S. and D. Kunii: *Int. Heat Transfer Dev.*, **N**, 750 (1961)

混合拡散モデルにおける均相 2 次反応の収率*

小 林 登史夫**・大 島 栄 次**

井 上 博 愛**

東京大学工学部 化学工学科

緒 言

反応装置を連続化すると、いろいろのすぐれた点が出てくるが、設計によっては、その反応の収率がかなり低くなる欠点がある。それは、反応装置内の濃度分布が、混合の程度によって異なり、化学反応の濃度推進力が影響を受けるためである。すなわち、連続反応装置内での流れ方向の拡散 (backmixing) によるものであり、反応装置の設計に役立つ解析方法として、流軸方向の拡散係数 (E_z) を考えた混合拡散モデルが提出されている。

§1. 式の導出

一般に、混合拡散モデルは、次のように考えられている。流体が、装置内において平均流方向に一樣な速度 (F) で流れ、流れの方向に一樣な平均の混合拡散係数 (E_z) が考えられる。さらにこの系に反応 ($\phi(c_j)$) が重畳すると、系内の任意の時点で次式が成立する。

$$\frac{\partial c_j}{\partial \theta} = -\text{div}(-E_z \cdot \text{grad } c_j) - \text{div}(u \cdot c_j) - \phi(c_j) \quad (1)$$

今、 z 方向のみの一次元流れを考え、しかも定常状態であれば

$$E_z \frac{d^2 c_j}{dz^2} - F' \frac{dc_j}{dz} - \phi(c_j) = 0 \quad (2)$$

境界条件としては、入口濃度ギャップを $0 \sim 0 + dz$ の

* <Conversion of Homogeneous Bimolecular Type Second Order Reactions based on the Dispersion Model>
Received on July 10, 1965

** Toshio Kobayashi, Eiji O'Shima, Hakuai Inoue (Dept. of Chem. Eng., Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan)

溶液における分子の選択的配位と Van Laar の式 (平沼 充安・久郷昌夫, 化学工学, 30, 311~314 (1966)) 相互作用エネルギーの違いによって生ずる分子の選択的配位があるとなれば, 相互溶解度に限度ある溶液における成分活量の相互関係を表わすことはむずかしい。この問題は Guggenheim らによって取上げられ, 準格子モデルについて検討されたが分子物性である r_i は規定されないままであった。前回の報告では連立方程式 Eq. (3) を満足させるよう 2 成分系実測値から定めた r_i, r_j をもちいると, 活量の計算値と実測値がよく一致することを示した。

今回は

- 1) $q_i/q_j = \ln r_i(\phi_j \rightarrow 0) / \ln r_j(\phi_j \rightarrow 0)$
- 2) よく知られた $\sum Q_i \phi_i g(N_i, Q \phi_i) = (\sum N_i)! / \prod N_i!$

の仮定でつぎの式が得られ,

$$\frac{p_j}{p_j^0} = x_j \left(\frac{\phi_j - \sum_k \phi_{jk}}{\phi_j - \sum_k \phi_{jk}^0} \right)^{1/(Zq_j)}$$

また $Z = \infty$ のとき, van Laar の式となることを示した。これは $Z(r_i - q_i) = 2(r_i - 1)$ という鎖状分子モデルの制限をのぞき q_i と Z を分離する試みである。

微量成分を含む気液平衡と蒸留計算 (広瀬泰雄, 化学工学, 30, 315~322 (1966)) 今までに 3 成分系 1-2-3 において任意の成分 3 の濃度が非常に少ない場合の気液平衡に関する研究は行なわれたことがなかった。表 1 に示す文献値を用いて, 一つの相関係数が得られた。すなわち組成 3 角図 1-2-3 の辺 1-2 における成分 3 の活量係数の対数は懸垂線と近似できることがわかった。懸垂線の支点は 2 成分系 1-3 および 2-3 における成分 3 の無限希釈点における活量係数の対数を示す点である。

次に上記の 3 成分系の成分 3 の蒸留塔内分布の計算をするため簡単な方法が提案された。まず最初に系が真の 2 成分系 1-2 であると仮定して従来の方法たとえば McCabe-Thiele 法によって各段の液組成と温度を計算した。次に成分 3 の塔内分布を 2 成分系 1-2 の各段に関する計算値を用いて, 逐次段毎計算によって別に決定した。

静止液々界面における拡散 (早野定司・佐藤一雄, 化学工学, 30, 322~329 (1966)) 静止した水-トルエン界面を通しての酢酸およびプロピオン酸の拡散を改良 Lamm 法により研究した。モワレ線を利用したこの方法によると, 静止液々界面における物質移動を他の方法よりよく観察することができた。二相の濃度分布曲線を求め, 界面においては平衡が成立していること, さらに界面における物質移動速度が界面の両側において等しいことを知った。また界面攪乱および界面活性剤の影響を調べて, 他の研究結果と比較した。

通気乾燥の乾燥速度の推算法 (桐原良三・林 信也・平岡正勝・山本隆嗣, 化学工学, 30, 329~334 (1966)) 通気乾燥における乾燥特性を半理論的に解析し, その結果を実験結果により検証し, その有用性をたしかめた。この方法により一つの条件の実験データを解析して, 他の条件の乾燥特性を推算することが可能である。また通気乾燥装置の設計法への適用についても述べた。

乾式紡糸におけるアクリル繊維の乾燥 (佐野雄二・西川新三, 化学工学, 30, 335~340 (1966)) アクリル乾式紡糸における繊維中の残存溶媒量と紡糸諸要因の関係を実験的に検討した。繊維残存溶媒量 ($\bar{w}$) は筒長 (L), デニール (den) 紡速 (u) の種々の組合せに無関係に, $L \cdot den \cdot u$ vs. $\log \bar{w}$ で整理でき, この関係は筒内空気流温度分布のみで定るとしてよく, 紡糸液濃度および温度, 風速, 風向, ノズル孔数, ノズル孔径およびドラフトの影響は無視できた。

充填層反応装置内の温度および濃度分布の研究 (大木善博・大島栄次・井上博愛・矢木栄, 化学工学, 30, 341~348 (1966)) 充填層反応装置内の温度および濃度分布を予測するための数値計算モデルを確立した。このモデルはこれらの分布の空間間の不連続な変化に基づき, 流体混合による熱・物質移動を Deans & Lapidus によって提案された完全混合槽列モデルで, その他の伝熱機構を矢木・国井の伝熱模型から導いた槽間伝熱係数で表現した。NH₃ 接触分解実験および Smith らの行った SO₂ 酸化反応の温度・濃度分布の実測値と本モデルによる計算値の比較は従来の方法よりも良い一致を示した。

混合拡散モデルにおける均相二次反応の収率 (小林登史・大島栄次・井上博愛, 化学工学, 30, 348~353 (1966)) 混合拡散モデルに基づき, 均相二次反応の収率を, 流れ系反応器内での流動方向の混合拡散係数を考えて, ディジタル計算機を用いて計算した。反応項を

$$\phi(c_j) = k_2 c_1 c_2$$

と考え, 第 1, 第 2 成分の初濃度比を 0.05, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9 の 6 通り, PeB は 0~ ∞ まで 5 段階, 反応速度定数を含んだ Nr は 0.25~1024.0 まで変数の組合せとしては, 合計百数十通りを, trial and error 法で計算した。

二段羽根攪拌槽の混合速度 (谷山 巖・佐藤忠正, 化学工学, 30, 354~358 (1966)) 羽根内および二つの羽根間中央断面における流量分割をもとにして新しい二段羽根攪拌槽の混合モデルを提案した。このモデルによれば回分操作の混合時間は循環時間と羽根内合流量比および断面合流量比により決定される。回分二段羽根攪拌槽の混合時間を測定し, 理論解を利用して, 断面合流量比を決定した。レイノルズ数の減少と共に断面合流量比は羽根内合流量比より急激に減少する。非ニュートン流体の断面合流量比はニュートン流体のそれよりやや小さい。

連続式円錐形分級層型品析装置の設計法 (城塚 正・豊倉賢, 化学工学, 30, 359~360 (1966)) 連続分級層型品析装置において装置内の固液接触面積を大きくするために装置内の空間率を一定にすることが考えられる。本報ではこの種の装置の設計法を示した。また拡散律速支配または表面品析律速支配の場合連続円筒型品析装置のパイロットデータより得られる α_D または α_R を用いた塔高の算出法を示した。