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)

微小区間の物質収支から

$$-E_s \left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=0+} = F'(c_{1,0} - c_{1,0+}) \quad (3)$$

同様に、出口での微小区間を考えると、

$$-E_s \left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=L-} = F'(c_{1,L} - c_{1,L-}) = 0 \quad (4)$$

ここで、(2) 式の反応の項 $\Phi(c_j)$ が問題になり、 $\Phi(c_j) = k_1 c_j$ の一次反応については、矢木、宮内⁵⁾ および Danckwerts²⁾ らによって解析解が得られている。

$\Phi(c_j) = k_2 c_j^2$ の二次等モル反応については Eq. (2) が非線型になり解析解が存在せず、Levenspiel³⁾ が、IBM-650 を使って trial and error 法で数値計算を行ない解を求めている。しかし、二次反応でも、第 1、第 2 成分に濃度の違いがある場合については、すなわち、二次反応と擬一次反応の広い中間領域については、反応器設計の基準になる収率などが、江口¹⁾ によって一部計算されているが、対象としたパラメーターの広さ、手計算による数値計算の精度など、まだ十分とはいえない。そこで、本研究では、反応する 2 物質の濃度に差のある 2 次非等量操作を対象に考えて、

$$\Phi(c_j) = k_2 c_1 c_2 \quad (5)$$

の解を数値計算した。

反応器内での k_2 が一定で、流速の変化も無視できる条件では、Eq. (2) は、Eq. (5) を用いて次のように簡化される。

$$E_s \left(\frac{d^2 c_1}{dz^2} \right) - F' \left(\frac{dc_1}{dz} \right) - k_2 c_1 c_2 = 0$$

$$E_s \left(\frac{d^2 c_2}{dz^2} \right) - F' \left(\frac{dc_2}{dz} \right) - k_2 c_1 c_2 = 0$$

境界条件は

$$-E_s \left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=0+} = F'(c_{1,0} - c_{1,0+})$$

$$-E_s \left(\frac{dc_2}{dz} \right)_{z=0+} = F'(c_{2,0} - c_{2,0+})$$

$$-E_s \left(\frac{dc_1}{dz} \right)_{z=L-} = 0$$

$$-E_s \left(\frac{dc_2}{dz} \right)_{z=L-} = 0$$

これらの式を無次元化するために、次の置換を行なうと、

$$C_1 = \frac{c_1}{c_{1,0}}, \quad C_2 = \frac{c_2}{c_{2,0}}, \quad Z = \frac{z}{L}$$

$$PeB = \frac{F' \cdot L}{E_s}, \quad Nr_1 = \frac{k_2 c_{2,0} L}{F'}, \quad Nr_2 = \frac{k_2 c_{1,0} L}{F'}$$

これを使って、上記の基礎式および境界条件は次のようになる。

$$\frac{d^2 C_1}{dZ^2} - PeB \cdot \frac{dC_1}{dZ} - PeB \cdot Nr_1 \cdot C_1 \cdot C_2 = 0 \quad (6)$$

$$\cdot D = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \quad Nr_1 = 0 \sim 10.0$$

$$\frac{d^2 C_2}{dZ^2} - PeB \cdot \frac{dC_2}{dZ} - PeB \cdot Nr_2 \cdot C_1 \cdot C_2 = 0 \quad (7)$$

$$-\left(\frac{dC_1}{dZ} \right)_{Z=0+} = PeB(1 - C_{1,Z=0+}) \quad (8)$$

$$-\left(\frac{dC_2}{dZ} \right)_{Z=0+} = PeB(1 - C_{2,Z=0+}) \quad (9)$$

$$-\left(\frac{dC_1}{dZ} \right)_{Z=1-} = 0 \quad (10)$$

$$-\left(\frac{dC_2}{dZ} \right)_{Z=1-} = 0 \quad (11)$$

ここで、

$$D = \frac{c_{1,0}}{c_{2,0}} \quad (12)$$

とすると、 $Nr_2 = D \cdot Nr_1$

これより、Eq. (7) は

$$\frac{d^2 C_2}{dZ^2} - PeB \cdot \frac{dC_2}{dZ} - PeB \cdot Nr_1 \cdot D \cdot C_1 \cdot C_2 = 0 \quad (13)$$

Eqs.(6) (13) より、

$$\frac{d}{dZ}(DC_1 - C_2) = \alpha e^{PeB \cdot Z} \quad (14)$$

ここで、 α は積分定数であり、Eqs.(10) (11) の境界条件から、 $\alpha = 0$ となる。

Eqs.(8) (9) (14) より

$$C_2 = 1 - D(1 - C_1) \quad (15)$$

となって、化学量論的な関係が与えられ、 C_1 と C_2 の間に一次の関数関係が存在するために、連立微分方程式ではなくなる。したがって、Eqs. (6) (15) より、

$$\frac{d^2 C_1}{dZ^2} - PeB \frac{dC_1}{dZ} - PeB \cdot Nr_1 \cdot C_1 (D \cdot C_1 - D + 1) = 0 \quad (16)$$

となるが、Eq.(16) は非線型であるため解析解は得られない。そこで Eq.(16) を Eqs. (8), (10) の境界条件の下でデジタル計算機を用いて数値計算した。

一方、 $PeB = 0$ の場合には、反応器内が完全混合になつて、

$$F(c_{1,0} - c_{1,L}) = k_2 \cdot c_{1,L} \cdot c_{2,L} \cdot V \quad (17)$$

これを無次元化すると、

$$C_{1,0} - C_{1,1} = Nr_1 \cdot C_{1,1} \cdot C_{2,1} \quad (18)$$

ここで、 $C_{1,0} = 1.0$ であるから Eqs. (15) (18) より、

$$Nr_1 \cdot D \cdot C_{1,1}^2 + \{Nr_1(1 - D) + 1\} C_{1,1} - 1 = 0 \quad (19)$$

正号の方のみをとって

$$C_{1,1} = \frac{-Nr_1(1 - D) - 1 + \sqrt{[Nr_1(1 - D) + 1]^2 + 4Nr_1 \cdot D}}{2 \cdot Nr_1 \cdot D} \quad (20)$$

これより、反応器出口での濃度が得られる。

§2. 計算方法と計算条件

Eq.(16) を Eqs.(8) (10) の境界条件を満足するような数値解を求めるためには、まず差分化に 4 次のRunge-

Fig. 1 The conversion of homogeneous bimolecular type second order reaction based on the dispersion model, when the concentration ratio of two reactants is 0.2
 C, C_1, C_2, Nr, PeB

Fig. 2 The conversion of homogeneous bimolecular type second order reaction based on the dispersion model, when the concentration ratio of two reactants is 0.4

Fig. 3 The conversion of homogeneous bimolecular type second order reaction based on the dispersion model, when the concentration ratio of two reactants is 0.6

Fig. 4 The conversion of homogeneous bimolecular type second order reaction based on the dispersion model, when the concentration ratio of two reactants is 0.8

Fig. 5 The conversion of homogeneous bimolecular type second order reaction based on the dispersion model, when the condition of PeB number is 1.0

Fig. 6 The inlet concentration gap of homogeneous bimolecular type second order reaction based on the dispersion model, when the concentration ratio of two reactants is 0.4

Kutta-Gill 法を用いた。使用計算機は、OKITAC 5090 および IBM 7090 である。

本計算を行なう上に、二つの技術上の大きな問題が生じた。一つは、このような境界条件を持つ微分方程式を数値計算する上で宿命的な解の過敏性の問題であり、いま一つは、後記するごとくパラメーターの多くの組合せで、百数十回の演算を一つ一つ trial and error 法で行なうために、いかにして演算時間を短縮するかという

問題で苦心した。

前者の解決法としては、作図上の必要以上に精度の良い (8~10 桁以上) 初期値 ($C_{1,0}$) を与えることで、後者に対しては、trial and error の際の初期値の修正方法を、効果よく、かつすみやかに行なうことで解決した。また、流軸方向の演算分割数、および数値計算による誤差の検定は、それぞれの PeB で、2 倍の分割数で行なった演算結果と比較し、 $C_{1,1}$ の有効数字が 3 桁以上一致する分割数 (100, および 200 分割) を経験的に得てそれを用いた。

計算に使用したパラメーターの組としては、

PeB : 0, 0.25, 1.0, 4.0, ∞

D : 0, 0.05, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,

0.9,

Nr : 0.25, 1.0, 4.0, 16.0, 64.0, 256.0, 1024.0,

$D=1.0$ については、Levenspiel の値を用いた。

§3. 結 果

作図上の変数が 3 組あるので、結果を 1 枚の図で表わそうとすると 3 次的になって困難になる。図の使いや

すさから考えて、濃度比について、 $D=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 、の結果を Fig. 1~Fig. 4 に示す。また PeB を固定した場合、濃度比の収率への影響を見るために、代表値として $PeB=1.0$ の結果を Fig. 5 に示す。また、入口濃度ギャップの大きさを見る代表値として $D=0.4$ の場合の結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 1~6 の横軸 Nr は Nr_1 および Nr_2 で使うように付してある。したがって $C_{1,1}$ を読む際には Nr_1 を $C_{2,1}$ を読む際には Nr_2 を使う。

例 Fig. 1 において、初濃度比が、 $D=0.2, Nr_1=16, PeB=1.0$ 、では $C_{1,1}=0.0227$

また、Fig. 5 において $D=0.9, Nr_1=64, PeB=1.0$ ならば、 $C_{1,1}=0.0271$ 、

更に、 $Nr_2=Nr_1 \cdot D=57.6$ 、よって $C_{2,1}=0.124$

後 記

本報告中に掲載した図以外に、 $D=0.05, PeB$ をパラメーターとした場合、入口濃度ギャップ、反応管内濃度分布など、各種の図が作成でき、いずれも、必要に応じて配布できる状態にある。

本研究を行なうにあたり、計算技術の細部にわたり東京大学計算センター技官前田英次郎氏の御協力を頂いたこと、また、本計算の一部は、計算機学術利用委員会に便宜をはかって頂いたこと、また、京都大学工学研究所江口弥氏より計算結果をお知らせ頂いたことを付記し厚く感謝の意を表します。

Nomenclature

C : nondimensional concentration $= c_j / c_{j,0}$
 c : concentration [mol/cm³]
 D : initial concentration ratio of two reaction substances $= c_{1,0} / c_{2,0}$
 E_z : longitudinal dispersion coefficient [cm²/sec]
 F : feed rate [cm³/sec]
 F' : velocity of reaction substances [cm/sec]
 k_2 : rate constant of second order reaction [cm³/sec mol]
 L : reactor length [cm]

Z : nondimensional longitudinal distance $= z / L$
 z : longitudinal distance [cm]
 $\Phi(c_j)$: quantity of reaction process [mol/cm³·sec]
 θ : time [sec]

the first suffix (1, 2, and j) indicate the component of reactants.

the second suffixes (0, L, 1) indicate the inlet, outlet and nondimensional outlet respectively.

Literature cited

- 1) Eguchi, W.: *Kagaku Sōchi* (Chemical Apparatus), 2, No.12, 43, (1960)
- 2) Danckwerts, P. V.: *Chem. Eng. Sci.*, 2, 1, (1953)
- 3) Levenspiel, O., Bischoff, K. B.: *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1431, (1959)
- 4) Miyauchi, T.: "Ryukei sōsa to kongō tokusei," (The operation of flow systems and the characteristics of mixing) (1960), Nikkan Kōgyō Shinbun.
- 5) Yagi, S., Miyauchi, T.: *Chem. Eng. (Japan)*, 17, 382, (1958)

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 $\sum Q_i \phi_i g(N_i, Q_i \phi_i) = (\sum N_i)! / \prod N_i!$

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で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 淑・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。