アンモニアの接触酸化反応の最適化

清水 豊満・今 井 治
榊 原 靖 仁・大 類 徹 也

住友化学工業(株) 愛媛製造所*

逆混合流れ-拡散・化学反応複合律速モデルを用いてアンモニアの接触酸化の最適化を検討した。

アンモニアの接触酸化を上記の複合反応と考え、副反応の速度式を決定し、目的生成物である酸化窒素の収率を計算する方法を導いた。

さらに酸化窒素の収率を評価関数とし、これに対する供給ガス温度、ガス質量速度および空間速度の影響を検討して、最適な設計および操作条件を決定した。

緒 言

アンモニアの白金触媒による接触酸化は、複雑な複合反応であり、主反応である酸化窒素の生成反応とともにアンモニアの燃焼反応、生成した酸化窒素の自己分解および未反応アンモニアによる還元反応が同時または逐次的に起こる。したがって、目的生成物である酸化窒素の収率を最大にするためには、主反応と副反応を考慮し、系全体の最適化を図らなければならない。

本報では、まず副反応の速度式および速度定数を定式化し、これと前報⁹⁾で得られたアンモニア酸化器の反応モデルを組み合わせて、種々の反応条件下における触媒量と酸化窒素収率を計算する方法を導き、さらにこの計算法を用いて、酸化窒素収率が最大になるような最適設計および最適操作について検討した。

1. アンモニア酸化の副反応

1・1 反応速度式

アンモニアの接触酸化は、次に示す複合反応である。

すなわち、主反応である Eq. (1) によって目的生成物である酸化窒素が生成するが、逐次または併発的に Eqs. (2), (3) の反応が起こり、酸化窒素の収率を低下させる。

したがって、酸化窒素の収率を計算するためには、これらの副反応の影響を定量化する必要がある。

そこで、Eq. (1) についての速度式およびその速度定数は前報⁹⁾で得られたものを用い、Eqs. (2), (3) については既往の実験データ¹⁾を解析し、速度式および速度定数を決定した。

1・1・1 $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ Wise ら¹⁰⁾は石英の接触作用による酸化窒素の分解に対して、次の速度式が成立するものとしている。

$$-r_{\text{II}} = k_{\text{II}} C_{\text{NO}}^2 \quad (4)$$

白金触媒に対しても上式が成立するものとし、Andrussow¹⁾の白金による酸化窒素の接触分解の実験データを解析して、速度定数 k_{II} を求め、Arrhenius plot したところ、Fig. 1 のようにきわめてよい直線性が得られた。

したがって、Eq. (4) は白金触媒に対しても適用できる。Fig. 1 から反応速度定数を定式化すると次式が得られる。

$$k_{\text{II}} = 5.95 \times 10^4 \exp(-10,840/RT_s) \quad (5)$$

なお、均一相における酸化窒素の分解は、Wise ら^{10,11)}によるときわめて遅く、無視してよい。

1・1・2 $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ Wise ら¹²⁾は気相均一反応に対して、次の速度式を提出している。

$$dP/d\theta = k_{\text{III}}' p_{\text{NH}_3} p_{\text{NO}}^{0.5} \quad (6)$$

この均一反応はガス温度の上昇によって著しく加速されるが、実質上問題になる 800°C 以下のガス温度においては次に述べる接触反応よりかなり遅く、無視してよい。

一方、白金による接触反応については Andrussow¹⁾

* 〒792 新居市惣開町 5-1

Fig. 1 Reaction rate constant for the reaction of $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

Fig. 2 Reaction rate constant for the reaction of $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

の研究がある。接触反応においても Eq. (6) と同様な関係が成立するものとすれば、アンモニアの消失速度式は次式で表現される。

$$-r_{\text{III}} = k_{\text{III}} C_{\text{NH}_3} C_{\text{NO}}^{0.5} \quad (7)$$

Eq. (7) の妥当性を検証するために、Andrussow のデータから k_{III} を算出し、Arrhenius plot したところ、Fig. 2 のようにきわめてよい直線性が得られた。したがって、接触反応に対しても Eq. (7) が成立するものと考えてよい。同図から反応速度定数を定式化すると Eq. (8) が得られる。

$$k_{\text{III}} = 9.08 \times 10^5 \exp(-17,720/RT_s) \quad (8)$$

なお、活性化エネルギーが均一系の場合 (55,500 kcal/kg-mol¹²⁾) よりも著しく小さいことが注目される。

2. 酸化窒素収率

2・1 収率の計算法

前報⁹⁾ の逆混合流れ-拡散・化学反応複合律速モデル

を適用すると、アンモニアおよび酸化窒素に関する物質収支、熱収支ならびにそれらの境界条件は Eqs. (9)~(12) で表される。

$$E_m d^2 C_i / dl^2 - U dC_i / dl + A_v R_i = 0 \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} E_m dC_i / dl|_{l=0} &= U(C_{i|l=0} - C_{i,o}) \\ dC_i / dl|_{l=L} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$E_h d^2 T_G / dl^2 - U dT_G / dl + A_v Q / C_p \rho_m = 0 \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} E_h dT_G / dl|_{l=0} &= U(T_{G|l=0} - T_{G,o}) \\ dT_G / dl|_{l=L} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

ただし、 $i = \text{NH}_3, \text{NO}$ であり、おのおのの総括反応速度 R_i は次式で示される。

$$R_{i=\text{NH}_3} = -\{[1/(k_I + k_{\text{III}} C_{\text{NO},s}^{0.5})] + 1/k_{d,\text{NH}_3}\}^{-1} C_{\text{NH}_3} \quad (13)$$

$$R_{i=\text{NO}} = \{[C_{\text{NO},s}/(k_I C_{\text{NH}_3,s} - k_{\text{II}} C_{\text{NO},s}^2 - 1.5 k_{\text{III}} C_{\text{NH}_3,s} \times C_{\text{NO},s}^{0.5})] - 1/k_{d,\text{NO}}\}^{-1} C_{\text{NO}} \quad (14)$$

上式の k_{d,NH_3} および $k_{d,\text{NO}}$ はおのおのアンモニア、酸化窒素の物質移動係数であるが、これらは前報⁹⁾ と同様に細線群 (網) に対する逆混合の影響^{4,5)} を補正した Eq. (15) より求めた。

$$Sh_i = 1.26 Re^{0.388} (Sc_i / Pr)^{1/3} \quad (15)$$

なお、アンモニアの拡散係数は既報⁹⁾ の値を用い、酸化窒素のそれは藤田の式⁹⁾ から推算した。

触媒表面のアンモニア濃度 $C_{\text{NH}_3,s}$ は、アンモニアに関する物質移動式と反応速度式を等置して整理することにより、Eq. (16) で示される。

$$C_{\text{NH}_3,s} = \{k_{d,\text{NH}_3} / (k_I + k_{\text{III}} C_{\text{NO},s}^{0.5} + k_{d,\text{NH}_3})\} C_{\text{NH}_3} \quad (16)$$

一方、酸化窒素の表面濃度 $C_{\text{NO},s}$ は次式の根として求められる。

$$k_{\text{II}} C_{\text{NO},s}^2 + k_{d,\text{NO}} C_{\text{NO},s} + 1.5 k_{\text{III}} C_{\text{NH}_3,s} C_{\text{NO},s}^{0.5} - (k_I C_{\text{NH}_3,s} + k_{d,\text{NO}}) = 0 \quad (17)$$

また、Eq. (11) の発熱速度 Q は次式で表される。

$$Q = (-\Delta H)_I k_I C_{\text{NH}_3,s} + (-\Delta H)_{\text{II}} k_{\text{II}} C_{\text{NO},s}^2 + (-\Delta H)_{\text{III}} k_{\text{III}} C_{\text{NH}_3,s} C_{\text{NO},s}^{0.5} \quad (18)$$

触媒表面温度 T_s は触媒表面-ガス本体間の熱移動の関係から Eq. (19) で示される。

$$T_s = Q/h + T_G \quad (19)$$

ただし、伝熱係数 h は線径 0.076 mm、網目 80 メッシュの触媒に対して次式で与えられる。

$$h = 1.169 \times 10^{-4} \lambda Re^{0.388} \quad (20)$$

したがって、Eqs. (13)~(20) を用いて R_i および Q を求め、これらを Eqs. (9), (11) に代入して解けば、ガス本体のアンモニアおよび酸化窒素濃度が計算できる。

また、アンモニア未反応率、同反応率、酸化窒素収率および同損失率はそれぞれ Eqs. (21), (22), (23) および (24) により算出される。

$$x = C_{\text{NH}_3} U / (C_{\text{NH}_3,o} U_o) \quad (21)$$

$$Y_{\text{NH}_3} = 100(1-x) \quad (22)$$

Table 1 Comparison of the calculated NO yields with the actual performance⁹⁾

Burner	Catalyst	Number of gauze [sheet]	NHe conc'n [vol%]	Temperature [°C]	Pressure [atm]	mass velocity [kg/m ² ·hr]	NO yield obs [%]	NO yield calc [%]	Start-up
BAMAG 1	Pt-Rh	3	11.3	800	1.0	1,660	97.5	98.0	1,953
I. G. HOCHST	Pt-Rh (5%)	3	11.5	820	1.0	1,750	97.0	98.0	1,935
UHDE 1	Pt-Rh (5%)	3	11.0	820	1.0	2,150	97.5	97.4	1,946
UHDE 2	Pt-Rh (5%)	3	12.0	830	1.0	1,840	97.5	97.9	1,955
I. G. MERSEBURG	Pt-Rh (5%)	4	11.0	840	6.5	3,720	94.0	95.1	1,925
DU-PONT	Pt-Rh (10%)	45	8.5	920	8.0	30,210	94.0	93.9	1,934
UHDE 3	Pt-Rh (10%)	13	10.5	930	8.0	20,800	95.0	96.1	1,960
SUMITOMO ⁶⁾	Pt-Rh	6	10.0	840	2.7	5,200	97.2	97.7	1,968

$$Y_{NO} = 100 C_{NO} U / (C_{NH_3,0} U_0) \quad (23)$$

$$L_{NH_3+NO} = Y_{NH_3} - Y_{NO} \quad (24)$$

2・2 解法

Eqs. (9), (11) を厳密に解くためには, Eqs. (9), (11), (13)~(19) を連立させる必要があるが, これは非常に複雑なので, 次に述べる近似計算法を用いた。

すなわち, 反応 III は反応に I 比べて著しく遅く*アンモニア濃度および温度にほとんど影響を与えないことに着目し, まず反応 I と反応 II の複合系として各成分の濃度および温度を計算する。この場合, 反応 II による発熱量は小さく**, 無視できるので各成分の反応速度, 表面濃度ならびに発熱速度および表面温度は Eqs. (25)~(30) となり, アンモニアに関する物質および熱収支式は比較的簡単に解くことができる。

$$R_{i=NH_3} = -\{(1/k_I) + (1/k_{d,NH_3})\}^{-1} C_{NH_3} \quad (25)$$

$$R_{i=NO} = \{[C_{NO,s}/(k_I C_{NH_3,s} + k_{II} C_{NO,s})] - 1/k_{d,NO}\}^{-1} C_{NO} \quad (26)$$

$$C_{NH_3,s} = \{k_{d,NH_3}/(k_I + k_{d,NH_3})\} C_{NH_3} \quad (27)$$

$$C_{NO,s} = \frac{\{k_{d,NO}^2 + 4k_{II}(k_I C_{NH_3,s} + k_{d,NO} C_{NO})\}^{1/2} - k_{d,NO}}{2k_{II}} \quad (28)$$

$$Q = (-\Delta H)_I \{k_I k_{d,NH_3}/(k_I + k_{d,NH_3})\} C_{NH_3} \quad (29)$$

$$T_s = \frac{T_{a,o} + \{(-\Delta H)_I / (C_{p,\rho_m})\} C_{NH_3,0} - T_{a,i} \{1 - (F+1)L_{e,NH_3}^{2/3}\}}{(F+1)L_{e,NH_3}^{2/3}} \quad (30)$$

まず Eqs. (9), (11), (25), (29) からガス本体のアンモニア濃度および温度を計算し, それらの結果を Eqs. (27), (30) に入れて触媒表面のアンモニア濃度および温度を求めれば, Eqs. (9), (26), (28) からガス本体の酸化窒素濃度および同触媒表面濃度を算出することができる。次に Eqs. (7), (8) を用いて, 微小区間ごとに反応 III によるアンモニアおよび酸化窒素の反応量を計算し, 各成分の物質収支を補正する。この計算法は厳密ではないが, 最も誤差の大きいと考えられる高圧酸化の条件においても, 反応 I, II および III を連立させて解いた場合

* $k_{III} C_{NO,s}^{0.5}/k_I < 10^{-2}$

** $(-\Delta H)_{II} k_{II} C_{NO,s}^2 / (-\Delta H)_I k_I C_{NH_3,s} < 10^{-2}$

Fig. 3 Typical conversion, yield and loss profiles at high pressure oxidation (Du Pont[®])

に比べてアンモニア反応率および酸化窒素収率のいずれも 0.02% 以内の絶対誤差を生ずるのみであり, 精度的に問題ない。

なお, Eqs. (9), (11) の解法は前報³⁾同様, 差分近似法を用いた。

2・3 計算結果

Table 1 は, ULLMANN など^{6,9)}に記載された各社の反応条件と酸化窒素収率の実績値ならびに同一条件下での本計算法による計算値を示したものである。反応条件は圧力, 温度とも広い範囲にわたっているが, 酸化窒素収率の計算値は実績値と 1% 以内の誤差で一致し, 計算法の妥当性が間接的に立証された。

また, Fig. 3 は Du Pont[®] の例について, アンモニア反応率, 酸化窒素収率および副反応による損失率の計算結果を示したものである。同図から明らかなように Eq. (3) の反応はアンモニアの消費にともなって触媒層の前半ではほぼ終息するが, Eq. (2) の反応は酸化窒素濃度および反応温度の増大によって加速され, 損失率は前者の 2 倍以上に達する。したがって, 触媒の過剰充填は, かえって酸化窒素の収率を低下させるので注意を要する。

また, 反応温度および圧力の酸化窒素損失に与える影

Fig. 4 Effect of the feed gas temperature and the gas mass velocity on the NO yield at atmospheric pressure

Fig. 5 Effect of the feed gas temperature and the gas mass velocity on the NO yield at medium pressure

響は、副反応の温度および圧力依存性から予想されるように高温、高圧ほど大きい。Table 1 からほぼその傾向が裏付けられる。

3. 反応の最適化

3.1 評価関数

反応の最適化は、経済性および制御性の両面について、いろいろな角度から総合的に検討すべきであるが、現実にこれらの要素を全部含んだ評価関数を作ることは非常に困難なので、本報においては酸化器出口の酸化窒素収率を評価関数とし、これが最大となるような反応設計および操作について検討した。

3.2 最適設計

Fig. 6 Effect of the feed gas temperature and the gas mass velocity on the NO yield at high pressure

酸化器の最適設計とは、酸化窒素収率が最大となるような設計条件の決定と定義する。

前提条件として、空間速度を一定とする。空間速度は Eq. (31) で表され、制御変数は反応圧力、供給アンモニア濃度、供給ガス温度およびガス質量速度（または触媒枚数）となる。

$$SV = GR / d_c N p_0 \quad (31)$$

これらの変数のうち、反応圧力はプラントの規模および立地条件によって決定され、また供給アンモニア濃度は爆発限界で規定される。したがって、供給ガス温度とガス質量速度の2変数について最適化を行えばよいことになる。

3.2.1 計算方法 最適化の方法は多数あるが、この場合は変数が少なく、方程式も比較的簡単なので、数値計算による図解法を用いた。すなわち、Eqs. (9), (11) を差分近似法を用いて解き、得られた酸化窒素収率を供給ガス温度およびガス質量速度に対してプロットして、そのグラフから最適条件を決定した。

3.2.2 計算結果および考察 Figs. 4, 5, 6 は、各反応圧力における代表的な供給アンモニア濃度および空間速度についての計算結果を示したものである。

これらの図から明らかなように、同一反応圧力においては、ガス質量速度が大きいほど最適な供給ガス温度は低温側に移行し酸化窒素収率が向上するが、これは触媒-ガス間の物質移動抵抗、すなわち、外部拡散抵抗の減少によって総括反応速度が増大するとともに触媒の表面温度が低下し、副反応による酸化窒素およびアンモニアの損失が抑制されるためである。この傾向は外部拡散の関与度の高い低圧酸化ほど著しい。

したがって、酸化窒素収率を向上させるためには、できるだけガス質量速度を大きくとって、供給ガス温度を

Table 2 Optimum feed gas temperature and maximum NO yield at turn-down

Turn-down ratio [—]	Space velocity [hr ⁻¹]	Gas mass velocity [kg/m ² ·hr]	Optimum feed gas temperature [°C]	Maximum NO yield [%]	Remarks
1.00	16.0	3.0	160	96.2	NO yield at 160°C
	× 10 ⁶	× 10 ⁴			
0.90	14.4	2.7	134	96.3	
0.80	12.8	2.4	105	96.5	
0.70	11.2	2.1	80	96.7	96.0

低く設定し触媒表面温度を下げることを望ましい。ただし、ガス質量速度を大きくすると、エロージョンによる触媒の損失²⁾を招く恐れがある。また、供給ガス温度がある限界温度以下になると、Schmahl ら⁷⁾が指摘しているように、酸化ロジウムの生成による触媒の失活が起こる危険性がある。したがって、最適設計するにあたっては、これらの点を配慮した上で、ガス質量速度および供給ガス温度を決定する必要がある。

3.3 最適操作

最適設計した反応器でも使用条件が変更されれば、当然その操作条件を見直し、最適化する必要がある。

具体的な例として、負荷変更の場合を考える。この場合、触媒の充填量、換言すれば触媒層の断面積および枚数はすでに決定されているので、空間速度およびガス質量速度は負荷によって一義的に与えられ、制御変数は供給ガス温度のみになる。したがって、空間速度およびガス質量速度に対して、最高酸化収率を与える供給ガス温度の軌跡をえがけば、任意の負荷に対する最適操作条件を決定することができる。

3.3.1 計算方法

酸化窒素収率は、Figs. 4, 5, 6 に示されるように与えられた空間速度およびガス質量速度においては、供給ガス温度に対して上に凸な単峰性の関数である。また、供給ガス温度は失火点以上にたもつ必要があり、下限が存在する。

このような問題の解法としては種々の方法があるが、ここでは次に述べる傾斜探索法を採用した。まず Eq. (32) により、供給ガス温度 $T_{G,01}$ における酸化窒素収率の供給ガス温度に対する数値微分値を計算する。

$$\Delta Y_{NO}/\Delta T_{G,0} = \{(Y_{NO})_{T_{G,0}=T_{G,01}+3} - (Y_{NO})_{T_{G,0}=T_{G,01}}\}/3 \quad (32)$$

なお、上式の $(Y_{NO})_{T_{G,0}=T_{G,01}+3}$ は $T_{G,01}$ より 3°C 高い供給ガス温度に対する酸化窒素の収率を示す。ついで Eq. (33) に従い、修正された供給ガス温度 $T_{G,02}$ を求める。

$$T_{G,02} = T_{G,01} + K(\Delta Y_{NO}/\Delta T_{G,0}), \quad K=300 \quad (33)$$

この操作を繰り返して、数値微分値が収束判定条件である Eq. (34) を満足すれば、最適供給ガス温度が得られ

Fig. 7 Optimum feed gas temperature and NO yield max at different space velocities

Fig. 8 NO yield profiles at different burner load

たことになる。

$$\Delta Y_{NO} = |Y_{NO}|_{T_{G,0}=T_{G,01}} - Y_{NO}|_{T_{G,0}=T_{G,02}}| \leq 0.03 \quad (34)$$

供給ガス温度の初期値としては前述の下限温度を用いるが、数値微分値が 0 以下の場合はこの下限温度をそのまま最適供給ガス温度とした。

3.3.2 計算結果および考察 Fig. 7 は、高圧酸化の例について、種々の空間速度に対する計算結果を示したものである。すなわち、この図の実線は空間速度をパラメータとして、最高酸化窒素収率を最適供給ガス温度に対してプロットしたものである。

なお、破線は同軌跡群の等質量速度点を結んだものである。

さて、負荷率と空間速度およびガス質量速度との間には次式の関係がある。

$$SV = f SV_0 \quad (35)$$

$$GR = f GR_0 \quad (36)$$

したがって、負荷が変化した場合 Eq. (35), (36)

に従って空間速度およびガス質量速度を求め、それらに対応した供給ガス温度に調整しなければならない。たとえば Fig. 7 の A を設計点とすると、負荷率を 0.9, 0.8, 0.7 に下げた場合の操作点はそれぞれ B, C, D となり、負荷の減少とともに供給ガス温度を低下させる必要があることがわかる。その結果を Table 2 にまとめたが、供給ガス温度を固定した場合は、低負荷になると最適供給ガス温度に調整する場合に比べて、酸化窒素の収率がかなり低下する。これは、Fig. 8 の触媒層内の酸化窒素収率の分布を見ても明かなように反応が進みすぎ、副反応によって酸化窒素が分解するためである。

結 言

白金網によるアンモニアの接触酸化反応について、副反応の速度式および速度定数を定式化し、これと前報で得られた反応モデルを用いて、種々の反応条件下における触媒量ならびに酸化窒素収率を計算する方法を導いた。この方法により、既往の文献に記載された各社の反応条件における酸化窒素収率を計算したところ、実績値ときわめてよい一致を得た。

さらにこの計算法を用いて、アンモニア酸化器の最適設計を行った。空間速度一定の場合、酸化窒素収率を評価関数、供給ガス温度およびガス質量速度を制御変数とすると、最高収率を得るためにはできるだけガス質量速度を大きくとって、供給ガス温度を低く設定すべきであることがわかった。

また、既に最適設計されたアンモニア酸化器の負荷を変更した場合の最適操作条件について検討した。この場合は制御変数が供給ガス温度のみになり、負荷の減少に応じて同温度を下げる必要があることが明らかになった。

Nomenclature

A_o	= specific surface area of the catalyst	[l/m]
C_i	= concentration of i component in the gas	[kg-mol/m ³]
$C_{i,o}$	= concentration of i component in the feed gas	[kg-mol/m ³]
C_{NH_3}	= ammonia concentration in the gas	[kg-mol/m ³]
$C_{NH_3,o}$	= ammonia concentration in the feed gas	[kg-mol/m ³]
$C_{NH_3,o}'$	= ammonia concentration in the feed gas	[mol%]
$C_{NH_3,s}$	= ammonia concentration on the catalyst surface	[kg-mol/m ³]
C_{NO}	= nitrogen oxide concentration in the gas	[kg-mol/m ³]
$C_{NO,s}$	= nitrogen oxide concentration on the catalyst surface	[kg-mol/m ³]

C_p	= heat capacity of the gas	[kcal/kg-mol·°K]
D_{NH_3}	= diffusion coefficient of ammonia in the gas	[m ² /hr]
d_c	= diameter of the elemental wire of the catalyst	[m]
E_h	= axial diffusivity for heat transfer	[m ² /hr]
E_m	= axial diffusivity for mass transfer	[m ² /hr]
F	= $k_{d,NH_3}/k_I$	[—]
f	= turn down ratio	[—]
GR	= gas mass velocity	[kg/m ² ·hr]
GR_0	= gas mass velocity at 100% load	[kg/m ² ·hr]
$(\Delta H)_I$	= heat of reaction for the reaction I	[kcal/kg-mol]
$(\Delta H)_{II}$	= heat of reaction for the reaction II	[kcal/kg-mol]
$(\Delta H)_{III}$	= heat of reaction for the reaction III	[kcal/kg-mol]
h	= heat transfer coefficient	[kcal/m ² ·hr·°C]
K	= correction factor in Eq. (33)	[—]
k	= over-all reaction rate constant	[m/hr]
k_{d,NH_3}	= mass transfer coefficient for ammonia	[m/hr]
$k_{d,NO}$	= mass transfer coefficient for nitrogen oxide	[m/hr]
k_I	= reaction rate constant for the reaction I	[m/hr]
k_{II}	= reaction rate constant for the reaction II	[m ⁴ /kg-mol·hr]
k_{III}	= reaction rate constant for the reaction III	[m ^{2.5} /kg-mol ^{0.5} ·hr]
k_{III}'	= reaction rate constant in Eq. (6)	[l/atm ^{0.5} ·hr]
L	= total length of the catalyst gauze layer	[m]
L_{e,NH_3}	= Lewis number ($\lambda/C_p\rho D_{NH_3}$)	[—]
L_{NH_3+NO}	= ammonia and nitrogen oxide loss defined by Eq. (24)	[%]
I	= length of the catalyst gauze layer	[m]
N	= number of the catalyst gauzes	[—]
P	= total pressure	[atm]
Pr	= Prandtl number	[—]
p_{NH_3}	= partial pressure of ammonia	[atm]
p_{NO}	= partial pressure of nitrogen oxide	[atm]
Q	= heat evolution rate	[kcal/m ² ·hr]
R	= gas constant	[kcal/kg-mol·°K]
Re	= Reynolds number ($dc\rho U/\mu$)	[—]
R_i	= over-all reaction rate of i component	[kg-mol/m ² ·hr]
r_{II}	= reaction rate for the reaction II	[kg-mol/m ² ·hr]
r_{III}	= reaction rate for the reaction III	[kg-mol/m ² ·hr]
Sc_i	= Schmidt number for i component	[—]
Sh_i	= Sherwood number for i component	[—]
SV	= space velocity	[hr ⁻¹]
SV_0	= space velocity at 100% load	[hr ⁻¹]
T_G	= gas temperature	[°K]

$T_{g,0}$	= feed gas temperature	[°K]
$t_{g,0}$	= feed gas temperature	[°C]
T_s	= catalyst surface temperature	[°K]
U	= linear gas velocity	[m/hr]
U_0	= inlet linear gas velocity	[m/hr]
Y_{NH_3}	= ammonia conversion	[%]
Y_{NO}	= nitrogen oxide yield	[%]
x	= unconverted fraction of ammonia	[—]

ρ	= gas density	[kg/m ³]
ρ_m	= molal gas density	[kg-mol/m ³]
ρ_0	= gas density at standard condition	[kg/Nm ³]
θ	= reaction time	[hr]
λ	= heat conductivity of the gas	[kcal/m·hr·°C]

Literature cited

- 1) L. Andrussov: *Z. Angew. Chem.*, **39**, 321 (1926)
- 2) T. H. Chilton: *C. E. P. Monograph Series*, **3**, 56 (1960)
- 3) S. Fujita: *Kagaku Kōgaku*, **28**, 251 (1964)
- 4) H. Littman *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 588 (1968)
- 5) E. J. Nowak: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 19 (1966)
- 6) Y. Sakakibara and T. Ohrui: *Sumitomo Kagaku*, 1971-I 19 (1971)
- 7) N. G. Schmahl and E. Minzl: *Z. Phys. Chem.*, **41**, 78 (1964)
- 8) T. Shimizu, O. Imai, Y. Sakakibara and T. Ohrui: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **6**, 378 (1980)
- 9) Ullmanns *Encyklopadie der Technischen Chemie*, **15**, Band 23 (1964)
- 10) H. Wise and M. F. Frech: *J. Chem. Phys.*, **20**, 22 (1952)
- 11) H. Wise and M. F. Frech: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1724 (1952)
- 12) H. Wise and M. F. Frech: *J. Chem. Phys.*, **22**, 1463 (1954)

(1978 年 10 月 25 日受理)

Optimization of Catalytic Oxidation of Ammonia over a Platinum Gauze Pad

Toyomitsu Shimizu, Osamu Imai, Yasuhito Sakakibara
and Tetsuya Ohrui

Ehime Works, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Niihama 792

Using the dispersion flow-diffusion reaction control model, optimization of the above reaction is studied.

The following complex reaction scheme is proposed.

Rate equations for the side reactions are determined and a method of calculating the yield of nitrogen oxide, which is the desired product, is developed.

Defining the yield of nitrogen oxide as the objective function, the qualitative effect of feed gas temperatures, gas mass velocities and space velocities on the objective function are studied. Optimum design and operating conditions are discussed.