熱交換式反応筒内の温度分布に就て (第 1 報)⁽¹⁾

(昭和 18 年 11 月 2 日 応用力学講演會に於て講演)

正 員 小 西 徹⁽²⁾

1. 緒 論

大なる反応熱を発生する如き化学反応装置に於て反応温度を均一に保持することは相當の困難を伴ふ問題である。而して温度調節の適當ならざる時は、作業温度が反應最適範囲より著しく遠ざかるため、反應速度の変化或は有害なる副反應の進行等が誘起され、反應装置は所望の能力を發揮し得ざることとなる。又特に発熱反應の場合には装置構成材料が高温度に曝されて、大なる機械的或は化学的損傷を受け、装置の連續運轉を不可能ならしめる虞もある。即ち、反應熱を系外に導き反應温度を均一に近く保持することは、反應装置の設計及び運轉上重要な問題であるがこれの解決方法としては大略次の 3 種が考へられる⁽³⁾。

(i) 直接冷却 (或は加熱)

反應流体よりも低温 (或は高温) の流体を反應筒内に於て反應流体に混合し温度調節を行ふもの。

(ii) 間接冷却 (或は加熱)

反應域の周囲に熱交換面を置き、これを通して他の流体に依り冷却 (或は加熱) を行ひ温度調節を行ふもの。これは更に次の 2 種に分けることができる。

(ii a) 冷却流体と反應流体とが全く別のものである場合 (第 1 図 (a) 参照)。

(ii b) 冷却流体と反應流体とが同一の流体で、冷却流体は熱交換後反應域に入り反應を行ふ場合 (第 1 図 (b) 参照)。

(iii) 前 2 者を併用するもの。

上の 3 方法中、(i) の場合に就ては既に記述せられたこともあり⁽⁴⁾、且比較的簡單であるから本報に於ては (ii) の場合に就き反應筒内の温度分布を求め、種々の特性値が温度分布に與ふる影響及び実装置への適用例に就て述べることをとする。尚第 1 報に於ては先づ (ii a) の場合を取扱い、(ii b) の場合の種々の型式に就ては第 2 報以下に於て述べることをとする。

第 1 図

2. 仮 定

反應筒内 (特に触媒充填筒内) の流れ及び熱移動現象は、非常に複雑にして且これに関する研究結果少き故、本報に於ては数学的取扱を簡單にするため、次の假定の下に流体の流れの方向における温度分布を求めることとする。

(イ) 反應流体及び冷却流体はいつでも定常状態にあるものとする。

(ロ) 反應流体及び冷却流体は平行且断面均一の流路内を強制流動するものとし、擴散或は自然対流による物質移動はこれを無視する。

(ハ) 反應流体の流れに垂直の断面内の温度分布は分明ならざるを以て⁽⁵⁾⁽⁶⁾、假に隔壁附近の境界層を除き一様の温度にあるものと考へ、これを反應流体の平均温度と称する。

(ニ) 熱の傳達は流れに垂直の方向にのみ存在するものとし流れの方向の熱傳達はこれを無視する。

(ホ) 流れに垂直の方向の熱傳達量は次式に従ふものとする。

$$q_t = UP(t_1 - t_2) \dots\dots\dots (1)$$

但し q_t = 単位長さの熱交換面を通しての熱傳達量
kcal/h·m

U = 総括熱傳達率 kcal/m²·h·°C

P = 傳熱辺長 m

t_1 = 反應流体の平均温度 °C

t_2 = 冷却流体の平均温度 °C

(ヘ) 熱交換面のいづれの場所に於ても、総括熱傳達率 U 及び傳熱辺長 P は等しきものとす。

(ト) 反應流体及び冷却流体の比熱並に流量は、反應の進行度及び温度の変化に拘らず夫々一定と考ふ。

(チ) 2 流体より外界への熱損失はこれを無視する。

(5) 菅原他 1 名、機械学会論文誌、7 卷 27 号、11—23 頁 (昭 16—5)。

(6) 菅原他 1 名、機械学会論文誌、7 卷 29 号、11—1 頁 (昭 16—11)。

(7) 本式は反應速度が次式により表はされる一次反應の場合に相當する。

$$-dc/dt = k_1c \dots\dots\dots (i)$$

但し c は反應物質の濃度、 $-dc/dt$ は反應速度、 k_1 は常数である。これを積分すれば

$$c = c_0 e^{-k_1 t} \dots\dots\dots (ii)$$

今反應流体の線速度を一定と考ふれば

$$t = k_2(x/l) \dots\dots\dots (iii)$$

であり、且反應熱量は

$$q_r = k_3(dc/dt) \dots\dots\dots (iv)$$

であるから、これ等を (ii) 式に代入して

$$q_r = k_1 k_3 c_0 e^{-k_1 k_2(x/l)} = q_0 e^{-k(x/l)} \dots\dots\dots (v)$$

即ち (2) 式を得る。尚實際に於ては、必ずしも一次反應ばかりではないが、近似的に (2) 式が成立するものと考へて計算を進めても大なる誤差を生じない場合が多い。

(1) On the Temperature Distribution in the Heat-Exchanger Type Reactor. (1st. Report) (2) Osamu, KONISHI Memorial. The Army Fuel Factory, 陸軍燃料廠。

(3) 種野、化学機械協会年報、3 (昭 14)、74。

(4) 高木他 2 名、燃料協会誌、21. 236 (昭 17—5)、476。

[昭 利 19 年 5 月]

(リ) 反応流体の流れの方向における反応熱量の分布は、温度に拘らず場所のみの函数にして、その大きさは次式により示さるゝものと思ふ⁽⁷⁾。

$$q_r = q_0 e^{-k(x/l)} \dots\dots\dots (2)$$

但し l = 反応筒の全長 m

x = 任意の断面の反応筒入口よりの距離 m

q_r = 断面 x に於て反応筒の単位長さを通過する間に発生する反応熱量 kcal/h·m

q_0 及び k = 反応に依り定まる常数

3. 符 号

l = 反応筒の全長 m

x = 任意の断面の反応筒入口よりの距離 m

q_r = 反応熱量 kcal/h·m

q_t = 熱傳達量 kcal/h·m

P = 傳熱辺長 m

$F = P \cdot l$ = 傳熱面積 m²

U = 総括熱傳達率 kcal/m²·h·°C

G_1, G_2 = 反応流体及び冷却流体の流量 kg/h

c_1, c_2 = 反応流体及び冷却流体の比熱 kcal/kg·°C

t_1, t_2 = 反応流体及び冷却流体の平均温度 °C

q_0, k = 常数

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= C_1 G_1 / C_2 G_2 \\ \beta &= UF / C_1 G_1 \\ \theta &= q_r l / C_1 G_1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

但し、 G の符号は流体が x の増す方向に流れるときに正、 x の減る方向に流れるときに負と考へ (G_1 は常に正)、又 q_r は発熱反応のときに正、吸熱反応のときに負と考ふ。然らば反応流体と冷却流体が並流のときは $\alpha > 0$ 、向流のときは $\alpha < 0$ 。又発熱反応のときは $\theta > 0$ 、吸熱反応のときは $\theta < 0$ となる。又 β は常に正である。

4. 基礎方程式

入口よりの距離 x なる場所に於て、微小長さ dx を流体が流れる間に、反応流体より冷却流体への熱傳達量は式 (1) により

$$q_t dx = U \cdot \frac{F}{l} (t_1 - t_2) dx \dots\dots\dots (4)$$

又反応流体及冷却流体の熱收支より夫々次式を得る。

$$C_1 G_1 dt_1 = q_r dx - q_t dx \dots\dots\dots (5)$$

$$C_2 G_2 dt_2 = q_t dx \dots\dots\dots (6)$$

式 (5) 及び (6) に式 (4) を代入して

$$\left. \begin{aligned} \frac{dt_1}{dx} &= \frac{q_r}{C_1 G_1} - \frac{UF}{C_1 G_1 l} (t_1 - t_2) \\ \frac{dt_2}{dx} &= \frac{UF}{C_2 G_2 l} (t_1 - t_2) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

或は式 (3) の符号を用ひて書き直せば

$$\left. \begin{aligned} \frac{dt_1}{dx} &= \frac{1}{l} \{ \theta - \beta (t_1 - t_2) \} \\ \frac{dt_2}{dx} &= \frac{1}{l} \alpha \beta (t_1 - t_2) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

これが基礎微分方程式である。

5. 方程式の解

反応熱量はさきに假定せる如く式 (2) で表はされるから、今

$$\theta_0 = \frac{q_0 l}{C_1 G_1} \dots\dots\dots (9)$$

とおけば

$$\theta = \theta_0 e^{-k(x/l)} \dots\dots\dots (10)$$

を得る。これを式 (8) に代入して

$$\left. \begin{aligned} \frac{dt_1}{dx} &= \frac{1}{l} \{ \theta_0 e^{-k(x/l)} - \beta (t_1 - t_2) \} \\ \frac{dt_2}{dx} &= \frac{1}{l} \alpha \beta (t_1 - t_2) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8')$$

前の假定により係数 $\theta_0, k, \alpha, \beta$ 及び l はすべて常数であるから式 (8') の一般解は容易に求められる。即ち

(イ) $\alpha \neq -1$ の場合

$$\left. \begin{aligned} t_1 &= \theta_0 \frac{\alpha \beta - k}{k \{ k - \beta(1 + \alpha) \}} e^{-k(x/l)} + D_1 e^{-(1 + \alpha)\beta(x/l)} + D_2 \\ t_2 &= \theta_0 \frac{\alpha \beta}{k \{ k - \beta(1 + \alpha) \}} e^{-k(x/l)} - \alpha D_1 e^{-(1 + \alpha)\beta(x/l)} + D_2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

(ロ) $\alpha = -1$ の場合

$$\left. \begin{aligned} t_1 &= -\theta_0 \frac{k + \beta}{k^2} e^{-k(x/l)} + D_1' (x - l/\beta) + D_2' \\ t_2 &= -\theta_0 \frac{\beta}{k^2} e^{-k(x/l)} + D_1' x + D_2' \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11')$$

第 2 図

ことができる。

但し、 D_1 及び D_2 並に D_1' 及び D_2' は積分常数で限界条件により決定さるべきものである。

式 (11) 或は 式 (11') に依り 反応流体及び冷却流体の平均温度の流れの方向における分布を知る

6. 反応流体の平均温度を均一ならしめるための条件

反応流体の温度 t_1 はなるべく均一であることが望ましいから、そのために必要な条件を考へると、それには x の値に拘らず $dt_1/dx = 0$ であれば良い。即ち

(イ) $\alpha \neq -1$ の場合

式 (11) を微分して零とおき

$$\frac{dt_1}{dx} = -\frac{\theta_0 k}{l} \cdot \frac{\alpha \beta - k}{\{ k - \beta(1 + \alpha) \}} e^{-k x/l} - \frac{(1 + \alpha)\beta}{l} D_1 e^{-(1 + \alpha)\beta x/l} = 0$$

或は各項の係数を零とおき、次式を得る。

$$\left. \begin{array}{l} \alpha\beta - k = 0 \\ \text{及び } D_1 = 0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots(12)$$

境界条件として $x=0$ における 2 流体の平均温度 t_{1a} 及び t_{2a} が与えられるときは

$$t_{1a} - t_{2a} = D_1(1 + \alpha) - \frac{\theta_0}{k - \beta(1 + \alpha)}$$

であるから、式 (12) は

$$\left. \begin{array}{l} \alpha\beta - k = 0 \\ \text{及び } t_{1a} - t_{2a} = \frac{\theta_0}{\beta} \end{array} \right\} \dots\dots\dots(13)$$

と書くことができる。

(丙) $\alpha = -1$ の場合

式 (11') を微分して零とおき

$$\frac{dt_1}{dx} = -\frac{\theta_0}{l} \frac{\beta + k}{k} e^{-k(x/l)} + D_1' = 0$$

或は各項の係数を零と置き、次式を得る。

$$\left. \begin{array}{l} \beta + k = 0 \\ \text{及び } D_1' = 0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots(12)$$

(イ) の場合と同一の境界条件を与えれば

$$t_{1a} - t_{2a} = -\frac{\theta_0}{k} - D_1' \frac{l}{\beta}$$

となるから、これを式 (12) に代入して

$$\left. \begin{array}{l} \beta + k = 0 \\ \text{及び } t_{1a} - t_{2a} = \frac{\theta_0}{\beta} \end{array} \right\} \dots\dots\dots(13')$$

を得る。

然るに式 (13)' は式 (13) に於て $\alpha = -1$ と置いたものに等しい故、 α のすべての値に対して式 (13) を用ふことができる。尚

$$\Delta = t_{1a} - t_{2a} \dots\dots\dots(14)$$

と書くことにすれば、反応流体の平均温度が均一なるための条件を示す式 (13) は

$$\frac{\Delta}{\theta_0} = \frac{\alpha}{k} = \frac{1}{\beta} \dots\dots\dots(15)$$

となる。通常の場合 $k > 0$ であり、又常に $\beta > 0$ なる故、 $\alpha > 0$ 即ち 2 流体は並流なることを要する。又式 (15) に於て、 θ_0 及び k が与えられたときは、 Δ 、 α 及び β の中いづれか一つは任意の値を取ることができ、それに應じて他の二つが定まる。

7. 計算例 (その 1)

反応熱量、反応流体の流量、比熱及び温度並に反応筒の構造が与えられた場合に、冷却流体の流量、温度等を求むる計算例を示す。

(i) 与えられた条件

反応流体の流量 $G_1 = 340 \text{ kg/h}$

反応流体の比熱 $C_1 = 0.5 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$

反応熱量 $q_r = -50400 e^{-0.92(x/l)} \text{ kcal/h} \cdot \text{m}$

最適反応温度 $t_1 = 380 \text{ }^\circ\text{C}$

傳熱面積 $F = 165 \text{ m}^2$

総括熱傳達率 $U = 8.0 \text{ kcal/h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$

(ii) 計算

与えられた条件より

$$C_1 G_1 = 0.5 \times 340 = 170 \text{ kcal/h} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\theta_0 = -\frac{50400 \times 4.5}{170} = -1333 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$k = 3.92$$

$$\beta = \frac{8.0 \times 165}{170} = 7.76$$

式 (15) を用ひ

$$\Delta = \frac{\theta_0}{\beta} = -\frac{1333}{7.76} = -172 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\alpha = \frac{k}{\beta} = \frac{3.92}{7.76} = 0.505$$

故に

$$C_2 G_2 = \frac{C_1 G_1}{\alpha} = \frac{170}{0.505} = 337 \text{ kcal/h} \cdot ^\circ\text{C}$$

加熱ガスの比熱 $C_2 = 0.28 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ とすれば

$$G_2 = \frac{337}{0.28} = 1202 \text{ kg/h}$$

又加熱ガス入口温度は

$$380 + 172 = 552 \text{ }^\circ\text{C}$$

8. 冷却流体の温度が一定の場合の解

冷却流体として、水蒸気と平衡にある飽和水を用いた場合の如く、冷却流体の温度が一定の場合の、基礎微分方程式は次式で与えられる。

$$\frac{dt_1}{dx} = \frac{q_r}{C_1 G_1} - \frac{UF}{C_1 G_1 l} (t_1 - t_0) \dots\dots\dots(16)$$

但し t_0 = 冷却流体の温度 (常数)

或は式 (3) の符号を用ひて

$$\frac{dt_1}{dx} = \frac{1}{l} \{ \theta - \beta(t_1 - t_0) \} \dots\dots\dots(17)$$

反応熱量は前と同じく指数関数で表はされるものと考へて式 (17) の解を求めれば

$$t_1 - t_0 = \frac{\theta_0}{\beta - k} e^{-k(x/l)} + D_1 e^{-\beta(x/l)} \dots\dots\dots(18)$$

但し D_1 は積分常数である。

限界条件として $x=0$ に於て $t=t_i$ を与えれば

$$D_1 = (t_i - t_0) - \frac{\theta_0}{\beta - k} \dots\dots\dots(19)$$

式 (19) を (18) に代入して

$$t_1 - t_0 = \frac{\theta_0}{\beta - k} (e^{-k(x/l)} - e^{-\beta(x/l)}) + (t_i - t_0) e^{-\beta(x/l)} \dots\dots\dots(20)$$

〔昭和 19 年 5 月〕

これにより温度分布が表はされる。

9. 計算例 (その 2)

フィッシャー法石油合成反応炉に就て計算例を示す⁽⁵⁾。

(i) 與へられた条件

原料ガス (Co 32.3%, H₂ 67.7%) 流量 $G_1=0.033$ kg/h
 原料ガス平均比熱 $C_1=0.63$ kcal/kg·°C
 反応熱量 $q_r=46.5 e^{-1.66 x/l}$ kcal/h·m
 原料ガス入口温度 $t_1=200$ °C
 冷却流体 (飽和水) 温度 $t_0=200$ °C
 傳熱面積 $F=0.094$ m²
 総括熱傳達率 $U=40$ kcal/m²·h·°C

(ii) 計算

與へられた条件より

$$C_1 G_1 = 0.63 \times 0.033 = 0.0208 \text{ kcal/h} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\theta_0 = \frac{46.5}{0.0208} = 2240 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$k = 1.66$$

$$\beta = \frac{40 \times 0.094}{0.0208} = 181$$

故に温度分布は

$$t_1 - 200 = 12.4 (e^{-1.66(x/l)} - e^{-181(x/l)}) ^\circ\text{C}$$

これを計算して図示すれば、第 3 図を得る。

第 3 図

(iii) 参考

上例に於て、飽和水による冷却の代りに、比熱一定の他の流体を用ひて冷却する場合を考へ、式 (15) を用ひて、反応流体の平均温度一定のときの諸条件を求むれば次の様になる。

$$\Delta = \frac{\theta_0}{\beta} = \frac{2240}{181} = 12.4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\alpha = \frac{k}{\beta} = \frac{1.66}{181} = 0.00917$$

$$C_2 G_2 = \frac{C_1 G_1}{\alpha} = \frac{0.0208}{0.00917} = 2.27 \text{ kcal/h} \cdot ^\circ\text{C}$$

冷却流体の比熱を $C_2=1.0$ kcal/kg·°C とすれば

$$G_2 = 2.27 \text{ kg/h}$$

となる。この場合の温度分布を計算して、図示すれば、第 4 図を得る。

第 4 図

10. 結 論

本稿に於ては、熱交換式反応筒にて反応熱量の分布が指数関数で與へられる場合に就て、反応筒の長さの方向の温度分布を求むる式を導き、次でこの場合に反応流体の平均温度を均一ならしむるに必要な条件を求めた。又特殊な場合として冷却流体の温度が一定の場合の解を求め、各 1 の場合に就て計算例を示した。こゝに得られた結果より次のことが明らかとなった。

(イ) 2. に述べた假定が成立する範囲では、式 (15) を満足する如く α , β 及び Δ を定むれば、流れの方向に就ては平均温度を均一に保持することができる。

(ロ) 式 (15) に於て、 α , β 及び Δ の中一つは任意に選び得る訳であるが、實際設計の際には反応筒内の流れに垂直の方向の温度分布が許容範囲に収まる如く、 Δ 及び β の値を決定すべきである。

以上の結果を導いた式に含まるゝ假定の中には實際と相當異なるものもあり、又反応熱量の分布、熱傳達率等、測定及び推定の困難な値をも含むので、計算のみでは正確なる結果は得難いが、大体の目安を附ける程度の近似解は得らるゝものと考えらる。又本假定の該當せぬ場合にはこれを数部分に小分けし各部分毎に計算を行へば良い結果が出ると思ふ。

(昭和 19 年 1 月 6 日受付)