応器の能力を低下させず、かつ、ジニトロトルエンの副生量を少なくするために適当であった。

また、反応温度は異性体の生成比に影響することが多いといわれ⁹⁾、一方、酸による酸化作用は反応温度を下げることによって著しく減少する¹⁰⁾。それで、酸化を受け易いニトロトルエンでは45°Cを越すことはこの方からも好ましくなかった。

分液部における油相と酸相との分離は同一かきまぜ速度で、トルエンの場合はベンゼンの場合に比して悪い。油相ないしは酸相を循環するタイプの反応器では、分離の良否は重要な問題であって、トルエンの場合、反応条件の選択および原料の供給方法につ

いては詳細な実験が必要であった。

5 む す び

著者らが、最近行なったベンゼンの連続ニトロ化のパイロットプラントによる研究を中心に述べた。

その後、著者らの研究を基礎にして、住友化学大分製造所にニトロベンゼンのプラントが建設され、順調に操業が行なわれている。その後、ニトロトルエンのプラントも引続いて建設された。

本研究について上司の方からいただいたご指導と、装置の運転に当たった作業員諸君の努力に感謝します。

また、研究の発表を許可された会社上司の方に感謝します。

9) A. Holleman, *Chem. Rev.* 1, 187 (1925).

10) P. E. Pounder, I. Masson, *J. Chem. Soc.* 1934, 1352.

固定触媒層における活性度分布の推定 —希薄アセチレンより塩化ビニルを合成する接触反応器の場合—

(昭和39年8月31日受理)

鷲見 弘一・若林 由彦*

希薄アセチレンより塩化ビニルを生成する固定触媒多管式反応器の場合について、運転中の反応管軸方向の温度分布測定より、触媒層中の活性度分布を推定し、反応器通過ガス量と共に触媒層内の活性がどのように変化して行くかを見た。反応管半径方向の温度分布に関しては、R. H. Wilhelm らの複雑な理論式を2次式で近似し、これに基いた反応速度基準とエンタルピー基準の2種類の平均温度を規定し、これに基いた活性度を算出することにより計算が簡略化された。活性度分布の推移より触媒活性低下の速度を左右する因子を解析し、逆に同じ手法を用いて運転条件による触媒活性変化の予測を含めた反応器のシミュレーションが可能であると考えられる。

緒 言

呉羽油化錦工場において、混合ガス法塩化ビニル製造工程の一部に使用されている希薄アセチレンと塩酸ガスの付加反応器は、固定触媒層を用いた多管式の気相接触反応器であるが、この触媒はかなり高価なものであり、運転時間の経過と共にゆっくりではあるが、触媒活性が低下するので、最適な運転条件の維持が必要である。

触媒活性の低下する速さは種々の因子によって左右されるが、これを解析するため運転中の反応器の触媒層の各点における触媒の活性度を推定する必要がある。

この場合運転中の反応器内各所の触媒をサンプリングして活性度の測定をすることは、構造上困難であり、また反応器内各所のガスをサンプリングすれば、ガス分析により反応率から活性度を求めることができるが、これも多管式で、しかも管内径が十分大きくない反応器において、サンプリング自体が困難である。そこでわれわれは、全く間接的に反応管軸方向の温度分布の測定から熱および物質収支の計算により、各部の触媒活性度の推定を試み、比較的良好な結果を得たのでここに報告することとした。

1 基本的な考え方

このアセチレンと塩酸ガスの接触付加反応は、混合ガス中で選択的に行なわれるが、見掛け上、反応速度はアセチレンの分圧の1次に比例する。

$$r = c \cdot P_{C_2H_2} \quad (1)$$

今、触媒の活性度を a として次の式で定義する。

$$r = a \cdot k \cdot P_{C_2H_2} \quad (2)$$

ここで k は活性度 $a=1$ の触媒を用いた時の反応速度定数であって温度に依存する。

$$k = k_0 \exp(-E/R_0 T_r) \quad (3)$$

従って触媒層のある点における反応速度 r とアセチレン分圧 $P_{C_2H_2}$ と反応温度 T_r とを知れば

$$a = \frac{r}{k_0 \exp(-E/R_0 T_r) \cdot P_{C_2H_2}} \quad (4)$$

よりその点における触媒の活性度 a を求めることができる。反応速度定数については、活性度既知な触媒層例えば $a=1$ の新らしい触媒について求めておけばよい。

2 装置の概要ならびに測定値

反応器は多管式であって管の中に活性炭触媒が充填され、管の外側は沸騰水のジャケットになっており、この沸騰水の温度をジャケット圧力により変えられるようにして、管内触媒層の反応温

* Koichi WASHIMI, Yoshihiko WAKABAYASHI, 呉羽油化株式会社：勿来市。

度をコントロールしている。従って管壁の温度は入口から出口まで一定ではほぼジャケットの沸騰水の温度に等しい。触媒層はガスを通した時の圧力降下が十分であって、各管へのガス流量は均一であると見なされるので、この中の任意な 1 本の反応管を取りあげ、これの入口から出口までの軸方向の触媒活性度の分布をもって反応器全体を代表することができると考えてよい。

測定値としては反応器入口、出口のガス温度、流量、並びに組成と 1 本の反応管の軸方向の触媒層中心温度の分布が得られればよい。軸方向温度分布の測定には 1 本の反応管の軸方向中心線に細い管を入口から出口まで、触媒層を貫通して通しておき、その中を熱電対温度計をトラバースして全長にわたる温度分布を測定した。

3 管内半径方向の温度分布と平均温度 $\bar{t}_r$, $\bar{t}_e$

管内触媒層の軸方向温度分布の測定は中心線上に沿ってしか行なわれないので、半径方向の温度分布を考慮に入れた平均的な温度を計算のベースにしなくてはならない。この目的のために、われわれは反応速度を基礎にした平均温度 $\bar{t}_r$ と エンタルピーを基礎にした平均温度 $\bar{t}_e$ の二つの平均温度を想定し、これを用いることとした。

図 1 反応管触媒層断面の半径方向の温度分布

Wilhelm らの報告¹⁾によれば、1 次反応を伴う触媒層の半径方向の伝熱について、 $X=r'/R$ vs $(t_x - t_w)$ の関係は Bessel 関数を含む非常に複雑な関数関係にあるが、 $\sqrt{R(c_1 - h_p)/K_s}$ vs $(t_x' - t_w)/\{t_w + (c_0 + h_p t_x)/(c_1 - h_p)\}$ の関係を図によって表わしている。

今、触媒層の中心温度を t_c 、管壁の温度を t_w とし、触媒の温度と触媒層の温度とは同一であると見なして $t_x = t_x'$ とすれば、

$$\frac{(t_x - t_w)/\{t_w + (c_0 + h_p t_x)/(c_1 - h_p)\}}{(t_c - t_w)/\{t_w + (c_0 + h_p t_c)/(c_1 - h_p)\}} = f_x \frac{\{t_w + (c_0 + h_p t_x)/(c_1 - h_p)\}}{\{t_w + (c_0 + h_p t_c)/(c_1 - h_p)\}} \quad (5)$$

ここで

$$f_x = \frac{(t_x - t_w)}{(t_c - t_w)} \quad (6)$$

反応速度が十分大きい場合、 $c_0 \gg h_p t_x$, $c_0 \gg h_p t_c$ となり、

$$f_x \cdot \frac{\{t_w + (c_0 + h_p t_x)/(c_1 - h_p)\}}{\{t_w + (c_0 + h_p t_c)/(c_1 - h_p)\}} \approx f_x \quad (7)$$

とすることができる。

今、Wilhelm らの算出した図を使って $R\sqrt{(c_1 - h_p)/K_s}$ の種

表 1 $R\sqrt{(c_1 - h_p)/K_s}$ の種々な値に対する X と f_x の関係

$R\sqrt{(c_1 - h_p)/K_s}$	0.5	1.0	1.5	$\bar{f}_x$
$X=0$	1.00	1.00	1.00	1.00
0.2	0.95	0.94	0.96	0.95
0.4	0.83	0.81	0.83	0.83
0.6	0.64	0.61	0.62	0.63
0.8	0.36	0.36	0.32	0.35
1.0	0	0	0	0

1) R. H. Wilhelm, W. C. Johnson, F. S. Acton, *Ind. Eng. Chem.* Vol. 35, No. 5, p. 562.

図 2 X vs f_x

曲線は近似式 $f_x = -0.92 X^2 - 0.08 X + 1$

点は表 1 の $\bar{f}_x$ の値

々の値の場合について、 X vs f_x を求めてみると表 1 のごとくなる。

著者らの対象とする反応器の触媒層では、 $R\sqrt{(c_1 - h_p)/K_s}$ の値が大略 0.5~1.5 の間にあるが、表 1 より明らかにこの範囲では X vs f_x の関係は $R\sqrt{(c_1 - h_p)/K_s}$ の値によらずほぼ一定で、しかも 2 次式で近似し得る。

$$f_x = -0.92 X^2 - 0.08 X + 1 \quad (8)$$

(8) 式の近似の程度は図 2 に示すごとく十分良好である。

3.1 断面における反応速度基準の平均温度 $\bar{t}_r$

反応管触媒層の軸方向に垂直に切った断面 (厚み Δl とする) におけるアセチレンの全反応量は、その断面におけるアセチレンの分圧を $P_{C_2H_2}$ とすれば

$$\int_0^1 k_0 \exp(-E/R_G T_X) \cdot P_{C_2H_2} \cdot 2\pi X \Delta l \cdot dX \quad (9)$$

で与えられ、この量が

$$k_0 \exp(-E/R_G \bar{T}_r) \cdot P_{C_2H_2} \cdot \pi R^2 \Delta l \quad (10)$$

に等しくなるような $\bar{T}_r$ がその断面における反応速度基準の平均温度になる。

$k_0 \exp(-E/R_G T_X)$ の項は後述するごとく T_X の 2 次式で近似出来る。また t_x と X の関係は (8) 式より求められるので、(9) = (10) として $\bar{T}_r$ を解くことができる。この結果は

$$f_{\bar{t}_r} = 0.501$$

$$\text{or } \bar{t}_r = t_w + 0.501(t_c - t_w) \quad (11)$$

で常にとえられる。

3.2 断面におけるエンタルピー基準の平均温度 $\bar{t}_e$

上と同じ断面における流体の有するエンタルピーは

$$\int_0^1 2\pi X \cdot G c_p t_x \cdot dX = \pi R^2 \cdot G c_p \bar{t}_e \quad (12)$$

(12) 式を解いて

$$f_{\bar{t}_e} = 0.486$$

$$\text{or } \bar{t}_e = t_w + 0.486(t_c - t_w) \quad (13)$$

4 軸方向の触媒活性度分布の算出

4.1 熱収支から触媒層各点における反応速度の算出

今、1 本の反応管触媒層を軸方向に微少部分 Δl の長さに分割し入口から $l=1, 2, 3, \dots, n$ とする。この Δl 区分内では軸方向のすべての変化量は一定とし、区分の入口の値に等しいと仮定する。 $l \sim l + \Delta l$ の区間において触媒層単位体積当りの反応速度は

この区分内での発熱量 H_i より

$$r_i = \frac{H_i}{\pi R^2 \Delta l} \cdot \frac{1}{H_r} \quad (14)$$

で表わされる。ここで

$$H_i = Q_i + (e_{i+\Delta l} - e_i) \quad (15)$$

すなわち、半径方向への伝熱

$$Q_i = U_c \pi D \Delta l (t_{c_i} - t_{w_i}) \quad (16)$$

流体の顕熱変化

$$e_{i+\Delta l} - e_i = G \pi R^2 c_p (t_{e_{i+\Delta l}} - t_{e_i}) \quad (17)$$

$$= G \pi R^2 c_p f_{t_e} (t_{c_{i+\Delta l}} - t_{c_i}) \quad (18)$$

また H_r はアセチレン 1 kg 当りの反応熱で 965 kcal である。

ここで (16) 式の伝熱係数 U_c は反応管全体の熱収支から決められる。

$$\sum H_i = \sum Q_i + (e_n - e_0) \quad (19)$$

$\sum H_i$ は反応管の入口から出口までの総発熱量であるから、この間におけるアセチレンの全反応量を ΔC_2H_2 とすれば、これは出入口のガス分析と流量より算出され

$$\sum H_i = H_r \cdot \Delta C_2H_2 \quad (20)$$

e_n, e_0 はそれぞれ入口出口の流体のエンタルピーである。

$$\sum Q_i = \sum U_c \pi D (t_{c_i} - t_{w_i}) \Delta l \quad (21)$$

$$= U_c \pi D \sum (t_{c_i} - t_{w_i}) \Delta l \quad (22)$$

$$\therefore U_c = \frac{\sum H_i - (e_n - e_0)}{\pi D \sum (t_{c_i} - t_{w_i}) \Delta l} \quad (23)$$

4.2 触媒層各点における $P_{C_2H_2}$ の算出

反応管入口と出口のアセチレン分圧 $P_{C_2H_2,0}, P_{C_2H_2,n}$ がガス組成と全圧より算出されるから、これを各点における反応量で分配すれば、その点におけるアセチレン分圧 $P_{C_2H_2,i}$ は次式で表わされることになる。

$$P_{C_2H_2,i} = P_{C_2H_2,n} + (P_{C_2H_2,0} - P_{C_2H_2,n}) \frac{\sum_{l=1}^i H_l / H_r}{\sum_{l=1}^n H_l / H_r} \quad (24)$$

4.3 反応速度定数 k

新しい触媒層については全体にわたって $a=1$ と見なされるから、

$$k_i = k_0 \exp(-E/R_G \bar{T}_{r,i}) = r_i / P_{C_2H_2,i} \quad (25)$$

$\bar{T}_{r,i}$ は (11) 式より、 $r_i, P_{C_2H_2,i}$ は (14), (24) 式よりそれぞれ算出されるから種々な $\bar{T}_{r,i}$ について k_i をプロットし k_0 および E を決定した。結果は図 3 のごとくなり、

$$k = 1.532 \times 10^3 \exp(-1581/\bar{T}_r) \quad (26)$$

(26) 式はまた $\bar{T}_r = 100 \sim 300^\circ\text{C}$ の間では 2 次式で近似できる。

$$k = 5.4 \left(\frac{\bar{T}_r}{100} \right)^2 + 15.7 \left(\frac{\bar{T}_r}{100} \right) + 1 \quad (27)$$

図 3 k vs $1/\bar{T}_r$

図 4 k vs $\bar{T}_r$

曲線は近似式

$$k = 5.4 \left(\frac{\bar{T}_r}{100} \right)^2 + 15.7 \left(\frac{\bar{T}_r}{100} \right) + 1$$

点は k の実測値

(27) 式で求めた k の値と実測の値の比較を図 4 に示すが、かなり良い近似である。

4.4 活性度の算出

$$a_i = \frac{r_i}{k_i \cdot P_{C_2H_2,i}}$$

として $l \sim l + \Delta l$ の区分における活性度 a_i が求められる。これは $\bar{T}_r$ を base としているから、半径方向には平均的な活性度である。

表 2 反応器入口ガス組成の例

成分	(vol%)
N ₂	2.58
O ₂	0.50
H ₂	25.78
CO	13.84
CO ₂	17.52
CH ₄	10.39
C ₂ H ₂	8.30
C ₂ H ₄	9.07
HCl	8.10
C ₂ H ₃ Cl	3.92

図 5 アセチレンを含む混合ガスの比熱

図 6 反応管軸方向の $t_c, \bar{T}_r, H_l, P_{C_2H_2}$ および a の分布 (通過ガス量 $4000 \text{ nm}^3/\text{触媒 m}^3$)

5 結 果

図 6 に反応管軸方向に入口から出口までの t_c , $\bar{t}_r$, H_l , $P_{C_2H_2}$ の分布および、これらから算出された a の分布を推定した一例を示す。横軸は反応管長さで $L=0$ が入口である。この例は触媒単位体積当りの全ガス通過量が 4000 nm^3 の時でかなり初期の段階に相当する。反応中心は入口から全長の 15% 位のところにあり、入口から反応中心付近までの触媒活性度は入口に近くなる程低下していることがわかる。反応中心より後の部分については、ほとんど活性の低下は見られない。

同じ反応管について運転時間の経過と共に通過ガス全量が触媒単位体積当りそれぞれ 170000 nm^3 および 220000 nm^3 の場合を含めて活性度分布の推移を図 7 に示した。

この種のデータを集積することにより、触媒層内各点の運転条

図 7 通過ガス量による触媒層活性度分布の推移

I :	通過ガス量	$4000 \text{ nm}^3/\text{触媒 m}^3$
II :	"	$170000 \text{ nm}^3/\text{触媒 m}^3$
III :	"	$220000 \text{ nm}^3/\text{触媒 m}^3$

件の履歴と活性度低下の速度との関係を解析し得るので、この関係を定量的に定められれば、この反応器に関する触媒活性の変化を含めたシミュレーションが可能であり最適運転条件算出の基礎になる。

使用記号

- a : 触媒の活性度 (—)
 c_p : ガスの比熱 ($\text{kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$)
 e : ガスのエンタルピー (kcal/hr)
 E : 活性化エネルギー ($\text{kcal/kg} \cdot \text{mol}$)
 t_x : X における $(t_x - t_w)/(t_c - t_w)$ (—)
 f_{t_c} : $X=0$ (中心) における $f \times$ の値 (—)
 $\bar{f}_{t_c}$: エンタルピーを基礎として考えた場合のある断面における平均温度を与える f_x (—)
 $\bar{f}_{t_r}$: 反応を基礎として考えた場合のある断面における平均温度を与える f_x (—)
 G : 流体の単位断面積当りの重量基準の流量 ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$)
 H_l : $L=l$ 断面における反応熱量 (kcal/hr)
 H_r : 単位アセチレン当りの反応熱 (kcal/kg)
 h_p : 触媒粒子と流体間の伝熱係数 ($\text{kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)
 K_s : 充填層固体の熱伝導度 ($\text{kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)
 k : 反応速度定数 ($\text{kg} \cdot \text{mol/hr} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{ata}$)
 k_0 : 反応速度定数中の頻度係数 ($\text{kg} \cdot \text{mol/hr} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{ata}$)
 L : 反応管入口からの長さ (m)
 l : 反応管入口からの長さ (m)
 $P_{C_2H_2}$: アセチレンの分圧 ($\text{kg/cm}^2 \cdot \text{abs}$)
 Q : 充填層半径方向の伝熱量 (kcal/hr)
 R : 反応管半径 (m)
 r' : 反応管断面における任意な同心円の半径 (m)
 r : 触媒単位体積当りのアセチレン反応速度 ($\text{kg} \cdot \text{mol/hr} \cdot \text{m}^3$)
 V : 触媒層体積 (m^3)
 t : 温度 ($^\circ\text{C}$)
 T : 温度 ($^\circ\text{K}$)
 t_w, T_w : 反応管々壁における温度 ($^\circ\text{C}$) ($^\circ\text{K}$)
 t_c, T_c : 触媒層中心温度 ($^\circ\text{C}$) ($^\circ\text{K}$)
 t_x, T_x : X における温度 ($^\circ\text{C}$) ($^\circ\text{K}$)
 $\bar{t}_r, \bar{T}_r$: 断面における反応速度基準の平均温度 ($^\circ\text{C}$) ($^\circ\text{K}$)
 $\bar{t}_e, \bar{T}_e$: 断面における流体のエンタルピー基準の平均温度 ($^\circ\text{C}$) ($^\circ\text{K}$)
 t_x' : X における触媒表面の温度
 X : 管内中心から管壁までの距離を 1 として任意位置までの距離比 $X=r'/R$