反 応 装 置 の 設 計

林 建 樹*・小 松 昭 英*

Reactor Design

Tateki HAYASHI

Shoei KOMATSU

I. 緒 言

有機化学工業における諸反応の実施方式として多くの単位操作装置それ自身が反応装置として使用されているばかりでなく、各種の反応装置が使用されていることはいうまでもないが、これらの反応装置の個々の設計についてここで解説を試みるにはあまりにも多種多様であるので、ここではまず反応装置の設計の順序、ついで主な反応装置および設計上の二三の共通問題について述べたいと思う。したがって内容は具体的な設計法ではなく、むしろ設計に至るまでの基本的な考え方に重点をおいて解説を試みた。

II. 設 計 順 序

矢木氏¹⁾によれば反応装置設計の順序は次の通りである。

- i. 反応の形式分類およびその解析。
- ii. 工業規模を想定する場合の条件を含む化学実験、主としてその反応速度の実験とその解析（工業段階律速）。
- iii. 以上の結果によって採用すべき反応装置の第一次仮定。
- iv. (i)~(iii) をくりかえして、反応装置の形式を仮定。
- v. 主として工学的反応速度による反応装置の段数ならびにそれらの大きさの決定。
- vi. 以上の反応装置を断熱的に行うか、適当な熱の出入のもとに行うかを検討して、それらの設計的寸法の決定。
- vii. 以上 (i)~(vi) の反応収得量を増加する条件の検討。

viii. 反応装置に付属する熱交換器、加熱器、各種の分離器、輸送機などの大きさの決定。

ix. 以上の検討の結果、形式および大きさを決定し細部の設計に入る。

現在ではさらに電子計算機の利用により反応装置の静特性および動特性についての検討を行いうる段階にある。今、iv~vii の諸項について、より具体的な手順を気体-固体触媒反応装置について図1に示す²⁾。すなわ

図1 気-固（触媒）反応装置設計の手順

ち、まず反応装置の形式を選定し、流動層式反応装置については反応の特性と反応率とから段数を決定する。ついで単位時間当りの生産量、触媒の特性、総括反応速度から所要触媒量を決定する。同時に反応熱の除去、補給の手段、すなわち反応器の温度調節方法を考慮して触媒層内に伝熱面を設けるか、あるいは触媒層を分割して中間加熱器または冷却器を設けるかについて決定する。

次に触媒層高、反応器径または管径、ガス流速の最適

*千代田化工建設（株）（東京都港区芝新橋1の30）

表1 反応の分類と装置の形式

反応の分類		単位反応例	装置の形式
均一相	気相	炭化水素の熱分解, 塩素化	管式, 塔式, バーナー式, 蓄熱炉式
	液相	エステル加水分解 エチレンオキシドの水和	かくはんタンク式, 外部循環タンク式, 管式, 塔式
不均一相	気-液	ベンゼン, アセトアルデヒドの塩素化 ベンゼンのスルホン化	液柱ガス吹き込み式, かくはんタンク式, 濡壁塔式, 灌液充テン式, 段塔式, 噴霧式
	気-固	一酸化炭素の水素添加 ベンゼン, ナフタリンの酸化	流動層式, 移動層式, 固定触媒層式
	液-液	トルエンのニトロ化 クロルベンゼンのスルホン化	かくはんタンク式, 液々向流式
	液-固	硫酸によるリン鉱石の分解	かくはんタンク式
	固-固	セメントの焼成 カーバイドの生成	回転槽式
	気-液-固	油脂の水素添加 フィッシュアトロピン反応	灌液充テン式, かくはんタンク式

値が求められる。もちろんすべての反応装置がこれらの手順を経て設計されているわけではない。極端な場合には簡単なオートクレーブの実験から、あるいは一本の触媒管の実験から、工業装置を反応速度式なしに設計することもありうる。もちろんこのような場合には、経済最適設計を確実に実施することは不可能であるが、実装置そのものをかなり融通性のある形式や構造にしておけば、実装置について最経済性を再確認することができる。

III. 反応の分類¹⁾と装置の形式^{2,4)}

反応を装置設計の立場から考えるときには、単位反応により分類するよりは、取り扱い物質の相により分類の方が意味がある。それは相そのものにより装置形式が限定されるだけでなく、相と相との間の物質移動、熱移

動などが装置を設計する際の基礎事項になるからである。表1に反応の分類、単位反応例および反応装置の形式を示す。また図2に主な反応装置を示す。

これらの反応装置の分類方式としては表1の方法以外に以下に述べるような装置設計上有用と思われる分類方式がある。

1. 作業方式

- i. 回分式
- ii. 半回分式
- iii. 連続式

2. 伝熱方式⁴⁾

- i. 直接式
直接接触式, 混

図 2 反 応 装 置

合式、蒸発式、蓄熱式

ii. 間接式

顕熱式 (外部熱交換式、自己熱交換式)、潜熱式

iii. 断熱式

3. 混合状態

i. 完全混合型 ii. 押し流型

これらの個々については以下それぞれの関連する問題を取り扱うとき説明することとする。

IV. 反応物質の混合

反応物質をよく混合して反応装置に送入するという事は反応装置設計上のあるいは運転上の前提の一つであるが、通常よく使用される流動式混合機器⁵⁾すなわち

- i. ジェットミキサー
- ii. インジェクター
- iii. オリフィスあるいは乱流混合器
- iv. 遠心ポンプ

などあるいは単に配管中を乱流状態で輸送することに

よってよく目的を達している。しかし時には液・液混合よりはるかに容易と考えられる気・気混合がその所要時間をあまりにも短く制限されて一考を要する問題となることがある。その例が Sachsse 法によるメタン分解で、メタンと酸素が分解炉の混合部で混合されて反応部に送られるのであるが、メタン、酸素ともに予熱されているので混合時間が 0.2 sec (850°C に予熱されているとき) を過ぎると自然発火することが認められている。このような反応器送入以前の反応物質の前処理として混合操作が考えられるだけでなく、完全混合型の反応器内の基本的な操作の一つとしても考えられるので、ここで混合そのものについて気-気混合を例⁶⁾として述べよう。一般に混合は、混合器の構造によって与えられるおおまかな分割、うずによる混合、分子混合の3つの作用からなると考えられる。

うずが均一に分子混合によってまざりあうまでには、ある時間の経過を必要とし、その時間は当然予想されることであるがうずが細かければ細かいほど短くてすむ。したがって次の問題はどの程度のうずが発生しているかを知ることであるが、このことについては最小うずの大きさと乱流の一つの表現としてのレイノルズ数との相関関係が求められている。次のおおまかな分割とうずによる混合については二、三実験されているに過ぎないが、例をあげると二つに仕切られたパイプ中を、二種類の気体が同じ流速でながれているとき、仕切りがなくなつてから混合が完結するまでの距離はパイプ径の 200 倍前後のところであった。このような関係から混合気体の一つを細流として分割するときのその幅を求めることができる。以上が気-気混合についての考え方であるが、これらのことから予想されるように流路を急激に縮小、拡大することと流れに旋回羽根または曲管によって旋回流を与えることは混合を促進する有効な方法で、はじめにあげた混合機器はどちらかの効果を利用している。さらに、二三の点をつけ加えれば、混合しようとする気体の量がかけ離れているときには混合を多段で行えば圧損失は大きくなるが目的を達することができる。液・液混合の場合には流体輸送を兼ねてポンプが使用されることがたびたびある。

V. 反応装置と混合-I

前節では混合そのものについて述べたが、ここでは混合の反応装置に対する影響について述べる。

反応装置の操作方式として回分式と連続式があることについては前にふれたが、回分式は作業のはじめに装置内に反応物質を仕込み、反応を進行させて、適当な時に

作業を停止し反応生成物を取り出すもので、装置内では反応物質の組成は時間的に変化する。連続式は装置の一端から原料を導入して他端から生成物を連続的にとりだすもので、組成の時間的変化はないが装置内の組成分布、すなわち流動状態により二つに分けられる。その一つは装置内の組成が一様で完全混合の状態にあるもので完全混合型とよばれ、かくはん槽によって代表されるものである。他の一つは流体が押し流れをしていて、進行方向に混合がなく、流れ方向に組成分布があるもので押し流れ型と呼ばれ管式反応器によって代表されるものである。三つの方式を反応時間について考えてみると回分式の組成の時間的変化と押し流れ型連続式の流れ方向の組成分布の対応が認められる。すなわち回分式反応装置では各時間の各濃度に相当する反応速度で反応が進行するのに押し流れ型では各位置の各濃度に相当する反応速度で反応が進行している。したがって回分式の反応時間と押し流れ型の滞留時間を同一にすると同一の濃度の反応生成物を得ることができる。ところが完全混合型反応装置では、反応物質は装置に入ると同時に混合されて、装置内の濃度はどの位置でも同じで出口における濃度と同一となる。したがって反応は出口濃度に相当する遅い反応速度で起っているわけで押し流れ型の反応装置と同一の反応率を得るためにはより大きな滞留時間すなわち装置容積を必要とする。この場合、完全混合型の反応装置をいくつかに分割して直列に連結すれば、各装置の出口濃度に相当する反応速度で反応が進行するから単一の完全混合型装置の容積よりも多段装置の全体容積は小さくなり、段数が増えるにつれて押し流れ型に近づく。これらの組成分布については図3に³⁾、同一の反応率を与える所要装置容積の比較を1次反応について図4に示す⁷⁾。この混合による影響の大きさは反応速度が濃度に依存する度合すなわち反応次数で異なり、0次反応では影響は全くなく、反応次数が1次、2次、3次と高次になるにしたがって影響は大になる。

図3 組成分布

図4 反応率と所要反応器容積の比

またこの混合による影響は単一反応についてのみではなく並発反応 ($A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$), 逐次反応 ($A \rightarrow B \rightarrow C$), あるいはより複雑な反応についても同様であるが、逐次反応あるいは逐次反応を含む複合反応の場合は成分組成が異なってくる。これは並発反応の場合にはA成分の濃度に関係なくB成分とC成分の生成割合は同一であるので $A \rightarrow (B + C)$ で表わされる単一反応として考えればよいが、逐次反応の場合にはA成分の濃度によりBとCの生成割合が異なるのであるから、完全混合型の反応器はその出口濃度に相当する生成割合でBとCが生成し、したがって多段装置であれば段数によっても異なり段数が増加すれば当然押し流れ型に近づく。この関係を図5に示す⁸⁾。図より明らかなように中間生

図5 逐次反応生成物に対する逆混合の影響

成物Bを収率よく得るためには押し流れ型がよいことになる。しかし次のような複合反応 ($A + B \rightarrow C$, $A + C \rightarrow D$) でCのみを収率よく得るためには装置形式を選択するだけでなく、B成分を過剰に用いてDの生成率を抑制する方法もある。Bを過剰に用いたときの完全混合型と押し流れ型の比較を図6⁹⁾に示す。Bが過

図 6 原料モル比と逆混合との生成物組成に対する影響

剰になるに従い両型式の差は僅少になる。この実例はエチレンオキシド⁹⁾などの水和反応に見られる例で、B成分として大過剰の水が用いられる。水を過剰に使用することは、この系を断熱状態で反応させることができる利点を持っている。もちろんこれによって水の除去の工程の負荷が増加することはいうまでもない。

VI. 反応装置と混合-II

前節で述べた、押し流れ型、完全混合型はともに理想的な状態で、実際の反応装置では前者では流れ方向の逆混合があり、後者には一部の原料が混合せずに吹抜ける現象がある。この逆混合の影響の一次反応の場合を一般的に示したのが、図 7 であり¹⁰⁾、縦軸に未反応率を、

図 7 逆混合の影響

横軸に反応時間と反応速度との関係を規定する項をとり、図中には、反応時間と混合速度との関係を規定する項 U で逆混合の影響を示した。 $U=0$ は完全混合に、 $U=\infty$ は押し流れに相当する。しかし、一般に使用される条件の下では管式あるいは充テン塔式反応器の逆混合はいずれも無視できる程度である。気体流動層は流

動状態から考えて完全混合に近いと予想される通り $U=0.5$ の実験結果がある。この押し流れと完全混合との差を如実に示すのが固定触媒充填層と流動触媒層の流れ方向の温度分布でナフタリンの部分酸化によりフタル酸を生成する反応装置の例を 図 8 に示す¹¹⁾。この図から流動層内ではガスと触媒粒子がいかに激しく混合かくはんされているかを知ることができる。ところが流動層反応装置のガスの混合が他の現象により意外に悪いことが認められている。それを 図 9 に示す¹²⁾。この図か

図 8 触媒層内温度分布

図 9 アセトリル合成の反応率

らわかるように反応率は完全混合として計算される値より低く別の現象が予想されるのであるが、この現象はガスの吹抜けによるものとして説明されている¹³⁾。すなわちガスは触媒と全部均一には接触せずに、ガスの一部は大小無数の空洞の状態で流動層内に存在し、これが不完全に混合しながら吹抜けるために反応率が低下する。この吹抜けの現象は流動層の流動状態から考えてある程度避けられないことであるが、装置が大型になるにしたがって、流動層内の触媒粒子の動きは大きくなり、前述の

るにしたがい装置内を均一に流動させるのが困難となる。強制循環の場合でも装置が大型になると装置内を均一に循環させることが難しくなるので、流れを均一にするためにじゃま板を工夫したり、じゃま板と管の配列とをともに工夫している。このように熱媒を使用して、熱収支としては反応装置の温度制御をしたことになって、装置内の温度分布が有害であることがある。たとえば図8に示した触媒充填層の場合で、触媒を反応管に充填したときにはその反応管径が、触媒を冷却または加熱管のまわりに充填したときにはその管のへだたりが、問題となってくる。反応管に触媒を充填したときには触媒層内の伝熱抵抗が大きく、半径方向に温度勾配ができ、発熱反応の場合には管軸部が最高温度となる。この温度勾配は当然管径が大になるほど大きくなり、したがって温度均一化の点からのみ考えれば管径は小さいほどよいのであるが、工業装置としては自ら限界がある。さらに温度の均一化を望む場合には、反応物質の濃度の高いしたがって発熱の一番激しい部分の触媒だけ不活性な触媒を使用するか、不活性なものを混ぜて、反応が起るのを抑制すれば温度を均一化することができる。しかしこの温度分布を生かして構成材料あるいは熱媒を許容温度以下にして所定の高い温度で反応を行う方式が考えられる。また、反応によっては温度を均一に保つことがきわめて重要な場合がある。こんなときには固定触媒層を用いずに流動層を用いた方がよい。流動層を用いと強度の発熱反応の場合でも層内の温度分布を均一に保つことができる上に、冷却面の伝熱係数も固定層の場合に比して大きくとることができて温度調節が容易である。

また液相反応装置のうち、押出し流れ型の管型、塔型の入口は最も濃度が高いので反応速度が大でしたがって発熱も大きいから、はじめの部分だけ完全混合型の槽型を用いて装置内の濃度を均一化することによって濃度を下げ、反応速度を遅くすることができる。また多段の完全混合型の場合は二段目以降の反応器に比べて最初の反応器の濃度が高いので反応温度を低くすることによって反応速度を遅くして発熱量を抑制することができる。また断熱反応の場合には入口温度により反応温度がきまるわけであるが、押出し流れ型のように流れ方向に温度分布があるものは入口温度が少し低いと反応速度が遅くなり、したがって反応熱が少なくなり、つぎつぎとこの影響は反応物が装置を出るまでつづくために、入口温度の反応率に対する影響は大きいから、反応器容積はあらかじめ十分余裕をとって置く必要がある。もちろん完全混合型についてはそれほど考慮をばらう必要はない。

VIII. 物質移動と総括反応速度¹⁵⁾

均一相系反応においては化学反応速度は装置内の流動状態によって異なることはないが、不均一相系反応においては流動状態によってそれが異なるのが普通である。これは不均一相系反応においては相間の物質移動速度が総括反応速度に含まれているため、実験データはその実験装置と実験条件にのみ通用するに過ぎないから工業装置のデータと大幅に異なることが多い。したがって不均一系反応装置の設計は実験段階で物質移動速度が総括反応速度に及ぼす影響を知り、工業装置では、その物質移動速度の影響をより少なくして総括反応速度を純粋な化学反応速度に近づけるように設計することになる。純粋な化学反応速度がきわめて早い場合には総括反応速度は物質移動速度そのものであるから、もっぱら物質移動を早くするように、異相間の接触界面をできるだけ大きくし、同時に両相の相対速度をできるだけ大きくするように考えるべきである。したがってこの場合には吸収塔のような一般的単位操作装置が反応装置として使用される。

したがってそれらの設計は単位操作装置と同様に行われることになる。しかし一般に単位操作装置は反応熱の除去ができるようになっていないことが多いので冷却し得るように、ジャケット、コイルを加える必要を生ずることがある。次に化学反応がきわめて遅い場合には異相間の物質移動は十分に行われてそれぞれが平衡状態にあるとして設計すればよく比較的簡単となり、工業化するときにも反応速度のデータの適用は容易である。

しかし実際の反応は物質移動速度と化学反応速度がともに総括反応速度に影響をもつ場合が多い。物質移動速度の総括反応速度におよぼす影響を具体的に述べるために今 $A(g) + B(l) \rightarrow C(l)$ という固体触媒気液反応について考えて見よう。ここで g は気相を、 l は液相を示す。まず A と B との反応は触媒表面上で起ると考えると、次の諸段階を経ると考えられる。

- i. 気体成分 A が液体中に溶解する。
 - ii. 溶解した成分 A は液体中を乱流拡散して固体触媒に近づく。
 - iii. さらに固体のまわりの液境膜を通して固体表面へ拡散する。
 - iv. 触媒表面において吸着され、表面化学反応がおこり生成物は脱離する。
 - v. 反応生成物は、固体のまわりの液境膜を拡散して液本体中に拡散する。
- i. ii. iii. および v は物質移動の過程である。他の

成分の移動についても同様に考えられるが、水素化、空気酸化のように気体成分の液中への溶解度が少ない場合には、気体成分についてのみ考えればよい。また iii の過程の物質移動は無視される程度である。また i の過程では、純粋ガスが使用されるときには、気体側の境界抵抗はなくなり液側の境界抵抗だけとなる。この物質移動の過程を反応装置の操作条件によりどのように影響されるかについてかくはん反応槽の場合について見てみよう。

まずかくはん速度については図12に示すように¹⁶⁾

図12 かくはん速度の影響
(cyclohexane の水素化)

非常に大きな影響がある。この影響は気液間の物質移動についてとくに大きい。

次に通気速度の影響を図13に示す¹⁷⁾。これからわかるように、一般にかくはん速度の大きい範囲では通気速度の影響は少ない。

図13 通気速度の影響
(α -methylstyrene の水素化)

次に触媒充テン量を増加させた場合についてその影響を図14に示す¹⁶⁾。触媒充テン量は液固間の物質移動抵抗にのみ関係するから、気液間の物質移動が律速のときには総括反応速度は触媒充テン量に無関係になる。また反応律速あるいは液固間の物質移動が律速的のときには、総括反応速度は触媒量と1次またはそれ以上の比例

図14 触媒充テン量の影響
(cyclohexane の水素化)

関係になる。次に圧力の影響は気体の溶解度が圧力に比例するのに対し、表面化学過程の速度は気体の吸着平衡定数がきわめて小さい場合を除いては気体圧力の1次以下になる。したがって圧力の上昇とともに物質移動速度は表面化学過程より急速に促進されるから、物質移動が律速の反応も反応そのものの律速に移行する傾向を持つ。

またそのほか、触媒粒子径は気液間の物質移動が律速の場合を除いては、反応速度と逆比例関係があり、かくはん槽中にじゃま板を入れると固液間の物質移動を促進する。

このような事項について実験室的検討を加えて、触媒粒径、触媒充テン量、圧力が決定された上で通気速度との関連でかくはん操作をスケール・アップすることがこの反応装置の要点になるわけで、不十分ながら化学工学実験で求められている物質移動係数とかかくはん操作との相関関係を利用して反応装置を設計することができるわけである。

VIII. 均一相と不均一相^{6,8)}

本来均一相であるものを不均一相で反応させたり、あるいは不均一相であるものを均一相で反応させることは工業的に行われていることであるが、どちらが有利であるかは、その反応固有のもので一般的にいうことはできない。均一相反応を不均相反応としている実例としては高分子化学における乳化重合がある。その理由はBulk重合は均一相であるが、反応が進むに従い系の粘度が大となるために、かくはんが困難となって、反応熱の除去が不十分となるから高重合度のものが得がたい欠点があるからである。また単量体を適当な溶媒でうすめる方法は、反応熱の除去は容易になるが反応速度が遅くなる欠点がある。ところが乳化重合の場合は反応速度は遅くならず反応熱の除去も容易であるので、この方法が用いられているわけである。この乳化重合の場合のように連続相で反応は起らずに分散相内でのみ反応が起る場合には、分散粒子は他の粒子と全く独立で相互作用がな

図 15 1 段連続槽の未反応率についての均一相連続, 不均一相連続および回分操作の比較

いとして、分散粒子の排出ヒン度だけを考えて 1 段連続槽で 0 次、1 次および 2 次反応について均一相と不均一相について比較すると 図 15 に示す¹⁹⁾結果を得る。この結果から明かなように、0 次反応の場合には均一相の方が不均一相より収率はよいが、一次反応では両者の差はなくなり、2 次反応では不均一相の方が有利である。この結果は不均一相連続反応装置の設計をするとき、重要な事からで、反応を分散相、連続相いずれで行うのが有利かという問題の解決の手がかりの一つである。しかし実装置では分散相の液滴群がどの程度分散、再合一を

繰返しているかということについては、今のところ不明である。

文 献

- 1) 矢木, 岩波講座現代化学 V-B, p. 75 (1956)
- 2) 大竹, 反応装置の設計 p. 136 (1955) 科学技術社
- 3) 渡会, 新化学工学講座 VII-2 (1957) 日刊工業新聞社
- 4) 大竹, 櫻田, ケミカル・エンジニアリング 5 535 (1960)
- 5) Perry, *Chemical Engineer's Handbook* p. 1203 (1950) McGraw-Hill
- 6) 西村, ケミカル・エンジニアリング 5 558 (1960)
- 7) T. E. Corrigan, E. F. Young, *Chemical Engineering* No. 10, p. 211 (1955)
- 8) T. E. Corrigan, E. F. Young, *Chemical Engineering* No. 1, p. 207 (1956)
- 9) T. E. Corrigan, E. F. Young, *Chemical Engineering* No. 2, p. 193 (1956)
- 10) 矢木, 宮内, 化学工学 19 507 (1955)
- 11) 嶋田, 化学, 増刊 2 号 p. 200 (1957)
- 12) 小笠原, 佐々木, 北条, 白井, 森川, 化学工学 23 299 (1959)
- 13) 白井, 最近の反応工学 第 1 集 p. 113 (1959) 槇書店
- 14) 中島, 田島, 化学機械技術第 12 集 p. 38 (1960) 槇書店
- 15) 斎藤, 最近の化学工学 p. 107 (1959) 丸善
- 16) R. H. Price, D. B. Schwietz, *Ind. Eng. Chem.* 49 807 (1957)
- 17) D. L. Johnson, H. Saito, J. Polejes, O. A. Hougen, *Am. Ins. Chem. Eng. J.* 3 411 (1957)
- 18) 福島, 化学機械技術第 11 集 p. 37 (1959)
- 19) 宮内, 最近の化学工学 p. 99 (1955) 丸善

お 願 い

6 月 1 日より郵便料金が次のように改正されました。

第三種便 (定期刊行物: 本誌)

100 グラムまで 4 円が 6 円に以上 100 グラムごとに 6 円加算されます。

第五種便 (開封書簡)

100 グラムまで 8 円が 50 グラムまで 10 円に以上 50 グラムごとに 10 円加算されます。