

第10回 管型反応器モデル—Danckwertsの境界条件—

1. 対象とするプロセス：管型反応器

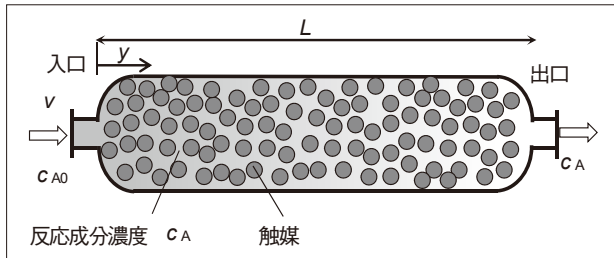


図1 管型反応器

気相触媒反応では流通式の管型反応器が用いられる。図1のような長さ L の管型反応器において反応成分Aの濃度 c_{A0} の原料を線速度 v で流通させる。反応器内で成分消失が生じ、出口で成分濃度が c_A となる。

2. 管型反応器モデル

管型反応器内の成分濃度分布を、管の軸方向距離 y の1次元で考え、反応を伴う移流拡散方程式（混合拡散モデル）で解析するのが管型反応器モデルである（次式）。

$$v \frac{dc_A}{dy} = D_y \frac{d^2 c_A}{dy^2} - k_1 c_A \quad (1)$$

（対流項）（拡散項）（消失項）

ここでの反応は反応速度定数 k_1 の1次反応とする。（ v [m/s]: 原料流通速度（線速度）、 D_y [m²/s]: 混合拡散係数）

この管型反応器モデルの解析では境界条件に特徴がある。図2のように入口前後のA成分物質収支を、

$$v c_{A0} = -D_y \left. \frac{dc_A}{dy} \right|_{y=0^+} + v c_A \Big|_{y=0^+}$$

（入口前）（入口内側拡散）（対流）

のようにとる。これより入口直後($y=0^+$)での境界条件 $c_A|_{y=0^+}$ を次式とする。

$$c_A|_{y=0^+} = c_{A0} - \left(-\frac{D_y}{v} \left. \frac{dc_A}{dy} \right|_{y=0^+} \right) \quad (2)$$

これがclosed vesselの考え方にもとづく「Danckwertsの境界条件」という設定（モデル）である。入口前後であえて成分濃度 c_A が不連続とする。これは反応系に限ったモデルではなく、本連載でも移流拡散モデル（連載6回）、固定層吸着（連載7回）で用いた。（吉川¹⁾に詳しい解説がある。さらにButt²⁾は他のモデルとも比較している。）また、反応器出口($y=L^-$)の境界条件は、

$$\left. \frac{dc_A}{dy} \right|_{y=L^-} = 0 \text{ とする。}$$

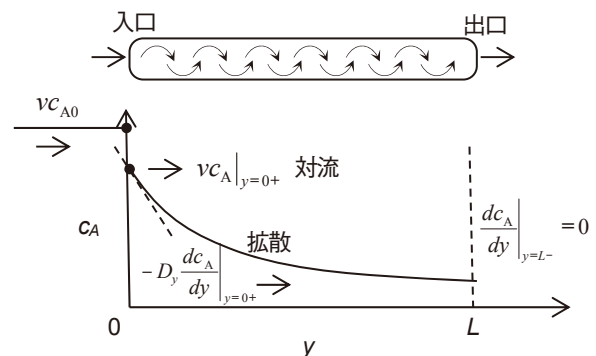


図2 管型反応器モデルの境界条件(Danckwertsの境界条件)

以上の基礎式、境界条件の解析解（管内濃度分布式）は次式である。

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{2(1+a) \exp(ab) \exp\left[\left(1-a\right)\left(\frac{y}{L}\right)b\right] - 2(1-a) \exp(-ab) \exp\left[\left(1+a\right)\left(\frac{y}{L}\right)b\right]}{(1+a)^2 \exp(ab) - (1-a)^2 \exp(-ab)} \quad (3)$$

$$\left(a = [1 + 4k_1(L/v)(D_y/vL)]^{1/2}, \quad b = \frac{1}{2(D_y/vL)} \right)$$

(導出の詳細は吉川¹⁾が詳しい。)ここで、 $(D_y/\nu L)$ が装置内の混合状態を表すパラメーターである(ペクレ数 $(Pe \equiv (\nu L/D_y))$ の逆数)。よって、反応器出口濃度はこの式で $y=L$ として次式となる³⁾。

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{4a \exp(b)}{(1+a)^2 \exp(ab) - (1-a)^2 \exp(-ab)} \quad (4)$$

【例題22】管型反応器モデル<cem22.xlsm>

$L=2.0$ mの触媒反応器に原料を線速度 $\nu=0.01$ m/sで流通させる。原料中の反応物質濃度が $c_{A0}=1.0$ mol/m³のとき反応器出口濃度を求めよ。反応は反応速度定数 $k_1=0.02$ s⁻¹の1次反応、混合拡散係数 $D_y=0.01$ m²/sとする。この条件では $(D_y/\nu L)=0.5$ である。

(解) $(dc_A/dy)=g$ とおき式(1)を連立常微分方程式:

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dy} = g \\ \frac{dg}{dy} = \frac{(\nu g + k_1 c_A)}{D_y} \end{cases}$$

とする。図3の常微分方程式解法シートで、B5、C5にこれらの微分方程式を記述し、 c_A の初期値(B12)を g の初期値(C12)を用いて、式(2)とする。積分して $y=L$ で $g=0$ となるような g の初期値を試行して解を求める。

得られた解を図4に解析解(式(3))と比較して示す。出口濃度 $c_A=0.1016$ であり、解析解(4)と一致した。

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	微分方程式数	2				定数		
2	$y=$	$c_A=$	$g=$	$=C3$	$k_1=$	0.020 /s		
3		3.0000	0.2751384	0.475556915	$D_y=$	0.01 m ² /s		
4			$c_A'=$	$g=$	$\nu=$	0.01 m/s		
5	微分方程式	\rightarrow 4.76E-01	\rightarrow 1.03E+00	\rightarrow $c_{A0}=$	1.0 mol/m ³			
6								
7	積分区間 $y=[a,$							
8	$b]$	0						
9	積分刻み幅 Δy	0.1						
10	計算結果							
11	y [m]	c_A [mol/m ³]	g ($=dc_A/dy$)					
12	0.0	0.5009	-0.49907	\leftarrow 初期値				
13	0.1	0.4535						
14	0.2	0.4105						
15	0.3	0.3718						

図3 管型反応器モデル解法シート<cem22.xlsm>

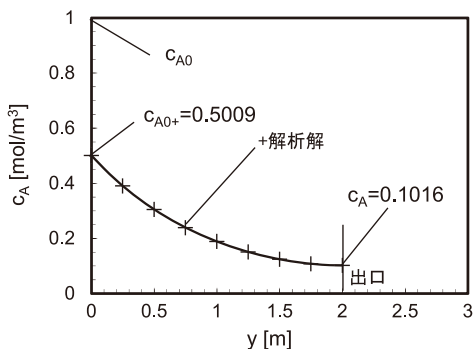


図4 濃度分布

3. 押し出し流れ／混合拡散／完全混合

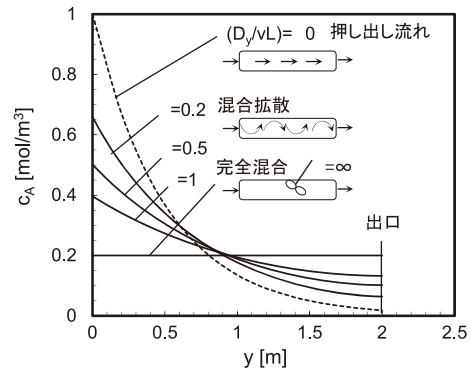


図5 管型反応器モデル(1次反応)における押し出し流れ、混合拡散、完全混合の比較

管型反応器モデルで、反応器内で流れ方向の混合がない理想的条件($D_y \rightarrow 0$ すなわち $(D_y/\nu L)=0$)が押し出し流れ(Plug flow)条件(PFR)である。このとき装置内の濃度分布は拡散項のない基礎式(1)を積分することで、

$$\text{押し出し流れ反応器(PFR)} : c_A = c_{A0} \exp(- (k_1/\nu)y) \quad (5)$$

である。もう一方の理想流れ、完全混合条件($(D_y/\nu L)=\infty$) (CSTR)では(出口濃度)=(反応器内濃度)であり、物質収支より、

$$\text{完全混合反応器(CSTR)} : c_A = \frac{c_{A0}}{1 + (L/\nu)k_1} \quad (6)$$

となる。図5に同じ長さ $L=y=2.0$ mの押し出し流れ反応器(PFR)の濃度分布(式(5))(出口濃度 $c_A=0.018$)、例題22の混合拡散の解、および完全混合反応器(CSTR)の濃度分布(一定)式(6)(出口濃度 $c_A=0.20$)を比較した。同じ反応器長さ(容積)では反応率 $(1 - c_A/c_{A0})$ が(完全混合)<(混合拡散)<(押し出し流れ)となる。

このように管型反応器モデルでDanckwertsの境界条件を使うことで、押し出し流れ-混合拡散-完全混合の各モデルが連続して表せた。この点にこの境界条件の重要性がある。

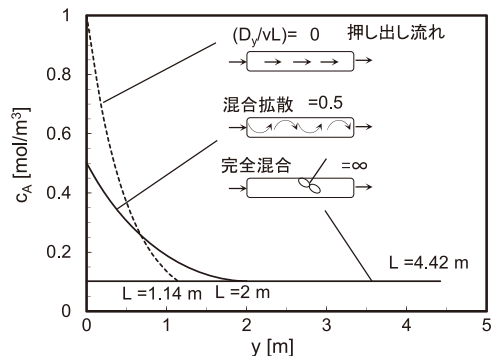


図6 同じ反応率を与える反応器長さ

また、例題22の場合は反応器長さ $L = 2.0$ mで出口濃度 $c_A = 0.1016$ となるが、これと同じ出口濃度となる押し出し流れ反応器(PFR)長さを式(5)から求めると、 $L = 1.14$ mである。一方、完全混合流れ反応器(CSTR)は $L = 4.42$ mとなる(図6)。すなわち、理想的な押し出し流れ反応器(PFR)の長さを基準とすると、混合拡散の場合($D_p/vL = 0.5$)では1.75倍、完全混合反応器(CSTR)では3.9倍の反応器長さ(容積)が

必要である。

(例題のファイルは化学工学会のホームページに掲載されています。ダウンロードしてお試ください。)

参考文献

- 1) 吉川史郎：ベーシック移動現象論, p. 269, 化学同人(2015)
- 2) Butt, J. B. : Reaction Kinetics and Reactor Design, p. 292, Prentice-Hall(1980)
- 3) Levenspiel, O. : Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition, p. 314, John Wiley & Sons(1999)

化学工学トリビア：化学工学の原典シリーズ

化工誌には以前本連載と似た趣旨の「化学工学の原典」という解説シリーズがあった。本連載と同じテーマも多い。現在は電子図書館でこれらの記事を直ぐ読むことができる。化学工学の復習に最適なので以下にお薦めする。(巻(号), ページ(年), 「題名」)

- 44(10), 621 (1980)「過溶解度曲線をめぐるMiersとMcCabeの研究」
- 44(12), 778(1980)「二重境膜説について」
- 45(3), 191 (1981)「金属面と沸騰水との間の伝達熱の極大値並びに極小値決定の実験」
- 45(6), 402(1981)「McCabe-Thieleの蒸留計算法」
- 45(8), 526 (1981)「八田先生と化学吸収－八田数が生れるまで」
- 46(3), 179(1982)「近代粉碎理論研究のひきがね」
- 47(1), 45(1983)「j-因子とH.T.U - Chilton-Colburn論文とその背景」
- 47(5), 319(1983)「窯炉内放射伝熱」
- 48(2), 140 (1984)「RUTHの工業濾過理論誕生前後の頃」
- 48(9), 686(1984)「Danckwertsと表面更新モデル」
- 49(2), 141 (1985)「最初に化学工学を日本に伝えたひ

と－吉川玉吉」

49(9), 731 (1985)「流動化技術－W.K. LewisとE.R. Gillilandの研究」

49(11), 896(1985)「レイリー運動とマランゴニ運動」

50(12), 902(1986)「Nusseltと膜状凝縮理論」

51(4), 305(1987)「表面化学の開拓者Langmuir」

51(7), 527(1987)「乾燥機構の研究の展開(1921-1960)」

51(10), 768 (1987)「Hildebrandの正則溶液理論とその化学工学熱力学への応用」

52(3), 232 (1988)「Ranz-Marshallの式－球面外面の対流移動について－」

53(3), 210(1989)「混合拡散」

(本稿に関係あるので是非参照していただきたい)

53(8), 602(1989)「Murphree段効率」

60(2), 137(1996)「化学反応における臨界異常」

60(11), 841(1996)「抽出と界面現象」

61(9), 692(1997)「プロセス合成問題の原典」

62(11), 693(1998)「分布定数系の制御について」

同 「流動層内気泡中のガス濃度計測」

関連してこの記事も一読を勧める。

47(9), 590 (1983)「代表的な無次元数とその研究者たち」