



Title	接觸反應に對する工學的研究 (I) : 接觸反應管の傳熱に就いて
Author(s)	進藤, 益男; Shindo, Masuo
Citation	北海道大學工學部彙報, 3, 97-112
Issue Date	1949-12-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40453">https://hdl.handle.net/2115/40453</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_97-112.pdf



# 接觸反應に對する工學的研究 (I)

## 接觸反應管の傳熱に就いて

進 藤 益 男

(昭和 22 年 8 月 30 日)

### On the Heat Transfer in the Catalytic Reaction Tube with Contact Mass

Shindo Masuo

Discussion is made about the fundamental facts and datas that must be considered for the decision of the dimensions of the reaction tube and the working conditions in the flowing catalytic reaction systems. The emphasis is laid on that the reaction tube with contact mass takes the special position in the heat conduction problem and from this standpoint the temperature distribution in the radial direction at the point of the maximum temperature of the cylinder type reaction tube is investigated, solving the non linear differential equation in which the temperature dependency of the heat evolution and absorption is correctly expressed in exponential form. In the last a few remarks are attended as to the surface coefficient in the heat transfer of the catalytic reaction tube at the flowing state.

#### 目 次

§ 1. 流動法による接觸反應管の設計に於ける化學工學的基礎方程式	97
§ 2. 反應管の傳熱の特長と諸家の研究	103
§ 3. 圓筒型反應管の溫度最高點に於ける半徑方向に對する溫度分布	104
§ 4. 前節の方法の一般化	108
§ 5. 接觸反應管の熱傳達率に對する注意	109

#### § 1. 流動法による接觸反應管の設計に於ける 化學工學的基礎方程式

流動法によつて或る接觸反應を遂行しようとする場合、當然可能な限り收量の大きなる事が望まれるが、收量に對しては一定性能の觸媒が與へられたとし、反應管に送入する反應物の組成・流速・溫度等の反應條件及び反應管の形狀、觸媒充填層の配置等の反應管そのものに對する選擇が決定因子となる。詳細に述べれば化學工學的設計の問題は次のことを解決することに歸着する。即ち

- I. {
1. 反應管の幾何學的形狀
  2. 觸媒充填層の配置
  3. 反應管に對する周圍よりの熱的影響
  4. 反應管に送入する反應物の組成・全壓・溫度
  5. 反應物の單位時間當りの反應管への送入量

等を指定した場合

- II. {
1. 反應物が反應管内を如何に流動し結局出口からどの様な流速で流れ出るか。
  2. 反應物が反應管内で如何なる溫度分布を示し結局出口ではどうなつて出るか。
  3. 反應物の組成が管の各部で如何に變化し結局出口からどの様な組成になつて出て來るか。

等を解析的に豫想することである。此の問題が容易に解けるならば指定條件 I を種々に變へ結果 II を導き、指定條件 I を成立せしめる準備事項、例へば原料の製造・送入方法・反應物に對する豫熱等の操作、動力及び II なる結果を得たとし、此の狀況より生成物を分離すること等の難易を併せ考慮し、最も有利なる I なる指定條件を決定することが可能となる。

反應溫度を或る範圍内になる様にし、目的反應の進行、必要としない副反應の阻止、觸媒壽命の延長、反應管の耐久等に對して全體的に有利とするといふ問題も勿論其の中に含まれる。II の問題は

1. 速度場を決める流體力學的方程式
2. 活性點に於て化學反應による發熱或は吸熱があることを考慮に入れた熱傳導の方程式
3. 活性點に於て反應物の消滅・生成があることを考慮に入れた物質收支の方程式（連続の方程式）

の 3 群の微分方程式を指定條件 I によつて定まつてくる境界條件・初期條件を満足する様に解くことである。勿論反應混合物の状態方程式は豫め知つて置く必要がある。

反應が生起してゐる觸媒充填層は大約三つの層から成つてゐる。反應物が流れて行く流動層と、化學反應が其處で起つてゐる所謂活性點が面してゐる層（細穴の中が其の大部分であらう）と、反應物が到達しない觸媒内部又は觸媒擔體の内部の三つである。

反應熱は一部は觸媒内部へ、一部は活性點より離れて擴散によつて流動層へ出て行く化學種へ移る（發熱反應の場合生成した反應熱は力學的には大體觸媒粒子の振動エネルギーの増加と生成物の運動エネルギーとして費やされると言へよう）。活性點の在る場所に於ける熱收支の式は次の如くである。

$$K_c \frac{\partial T_c}{\partial n_c} + K_p \frac{\partial T_p}{\partial n_p} = (\text{單位時間} \cdot \text{單位表面積當りの發熱量}) \dots\dots\dots (1)$$

$T_c$ : 觸媒内層溫度

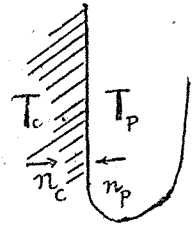
$K_c$ : 觸媒内層熱傳導度

$T_p$ : 細穴部溫度

$K_p$ : 細穴部熱傳導度

$u_c$ : 觸媒層より外向の法線の長さ

$u_p$ : 細穴層より觸媒内部への法線の長さ



第 1 圖

流動層, 細穴部等は不規則に反應管の内部に分布してゐるのであるが, 假に其の分布を知れるものとしても, 其れに對應する様な境界條件を充す解を作ることは不可能である. 例へば前記 3 群の方程式は聯立してゐて, 一つだけを分離して取扱ふことは出来ないが, 假に流體力學的方程式だけ分離出来るとしても, 複雑な觸媒充填管の内部形狀に對し其れを解くことは不可能であらう. それのみでなく亂流に於ては速度を  $\vec{u} \equiv (u_x, u_y, u_z)$ , 時間を  $t$  とすると, 例へば  $u_x$  は其の時間的平均値

$$\bar{u}_x = \frac{1}{t_0} \int_t^{t+t_0} u_x dt \quad \dots\dots\dots (2)$$

と平均速度の周りの時間的變動  $u_x$  とよりなり次の如くなる.

$$u_x = \bar{u}_x + u_x', \quad u_y = \bar{u}_y + u_y', \quad u_z = \bar{u}_z + u_z' \quad \dots\dots\dots (3)$$

全壓  $P$  に對しても同様である. 其の爲に粘性による應力の外に亂れによる追加の應力が働くことになるが,  $u_x$  等が他の種々なる量と如何なる關係にあるか等の混合を支配する基本的な統計的法則が明らかでない. 即ち速度場に對しては原則的な點に於て既に困難が大きい.

さて最も正確な取扱は斷念し, さし當り次の様な表式を立てることから始める. 並行反應・從屬反應等が存在しても, 方式は容易に其等の場合に擴張出来るから, ここでは次の様な化學量論的方程式で表はされる主反應一つの場合とする.

$$\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \dots\dots + \nu_i M_i + \dots\dots = 0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$M_i$ : 反應物

$\nu_i$ : 整數或は整數の比で  $M_i$  が始原系に屬する時は負, 生成系に屬する時は正

以下流速・濃度等は (2) の如く定義された平均値を, 更に着目點附近の場所により平均したものを意味し, 平均なることを示す記號の上の横線等ははぶいておくことにする.

物質收支に對する方程式は

$$\left. \begin{aligned} \xi_k \frac{\partial c_j}{\partial t} &= \nu_j U - \text{div} (c_j \xi_k \vec{u}) + \text{div} (\xi_k D_j \text{grad} c_j) \\ j &= 1, 2, \dots\dots \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$t$ : 時間 (sec)

$c_j$ : 化學種  $M_j$  (以下單に化學種  $j$  と呼ぶ) の流動相單位體積當りの濃度 (mol/cm<sup>3</sup>)

$U$ : 有効反応速度. 即ち (4) なる反應に對する充填層單位體積當りの絶對反應速度 (mol/cm<sup>3</sup>, sec)

$\xi_k$ : 比流動相容積. 流動相體積の充填層體積に對する割合

$\xi_k$ : 充填層内に一斷面を取つた場合, 其の中に含まれてゐる流動相に屬してゐる斷面積の全斷面積に對する割合

$\xi_D$ : 同上擴散に有効なるものの割合

$D_j$ : 化學種  $j$  の有効擴散係數 (cm<sup>2</sup>/sec)

(5) 式の  $\vec{u}$  は既にことはつた様に (3) の ( $\bar{u}_x, \bar{u}_y, \bar{u}_z$ ) を更に着目點附近で平均したものである. (5) の右邊第 1 項は反應による, 第 2 項は流動による, 第 3 項は擴散による項である.  $U$  は活性點に於ける本來の化學反應によるのみでなく, 細穴空間内の擴散, 細穴内から流動相への, 又流動相から細穴内への擴散に影響されるものである.  $D_j$  は分子運動論的なものだけでなく, 亂流に於ける流體力學的混合運動によるものを加へたものであり, 異方向性を持つてあらう. (5) に對する境界條件は, 充填管の壁に於ては, 管壁の單位面積當りの反應速度を  $W$  とすれば

$$\xi_k (\vec{n} \cdot \vec{u}) c_j - \xi_D D_j (\vec{n} \cdot \text{grad } c_j) + \nu_j W = 0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$\vec{n}$ : 外向の法線方向の單位ベクトル

$W$  は通常零である.  $D_j$  の値は管内部と管壁附近とは相當違ふであらう. 出・入口に於ては  $\vec{n}$  をやはり外向きの法線方向にとり

$$\left. \begin{aligned} \xi_k (\vec{n} \cdot \vec{u}) c_j - \xi_D D_j (\vec{n} \cdot \text{grad } c_j) + N_{j0} &= 0 \\ \text{入口では其の外に, 或は其の代りに} & \\ c_j = c_{j0} & \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

$N_{j0}$ : 出・入口の單位斷面積より單位時間に管内へ流入する化學種  $j$  のモル數

$c_{j0}$ : 同上濃度

$\xi_k$  等は管壁, 出入口では内部と異つた値となるであらう.

次に溫度分布に對しては (1) 式に於て  $T_c = T_p$  と近似し, 流動層溫度  $T_k$  と觸媒内及び細穴内溫度  $T_c$  を一應區別して考へて見る. 又或基準溫度よりの増加を各々  $\theta_k, \theta_c$  とする. しかる時は

$$\left. \begin{aligned} \xi_k \frac{\partial (\bar{c}_{pk} \rho_k \theta_k)}{\partial t} &= - \text{div} (\bar{c}_{pk} \rho_k \theta_k \xi_k \vec{u}) \\ &+ \text{div} (\sum_j c_{pj} \theta_k \xi_D D_j \text{grad } c_j) \\ &+ \text{div} (\xi_D \lambda_k \text{grad } \theta_k) \\ &+ of (\theta_c - \theta_k) \\ &+ (\sum_j c_{pj} \nu_j \theta_c - \sum_i c_{pi} |\nu_i| \theta_k) U \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

- $\bar{c}_{pk} \rho_k$ : 流動相單位體積當りの恒壓熱容量
- $\rho_k$ : 平均密度
- $\lambda_k$ : 流動相の熱傳導度
- $f$ : 充填層單位體積當りの流動相と觸媒層との接觸面積
- $a$ : 流動相と觸媒層間の熱傳達率
- $c_{pj}$ : 化學種  $j$  のモル熱容量
- $c_{pf}$ : 生成系に屬する化學種  $f$  のモル熱容量
- $c_{pi}$ : 始原系に屬する化學種  $i$  のモル熱容量

(8) 式右邊の第1項は流動による, 第2項は各化學種  $j$  の擴散による, 第3項は溫度勾配による, 第4項は觸媒層と流動相の溫度差による, 第5項は反應物の觸媒層より流動相への部分と流動相より觸媒層への部分による熱量の流入に對應する.  $\lambda_k$  は分子運動論的なものばかりでなく, 流體力學的な混合運動によるものをも考慮せねばならず, 異方向性を持つであらう.

次に  $\theta_c$  に對しては

$$\begin{aligned} \zeta_c \frac{\partial (\bar{c}_{pc} \bar{\rho}_c \theta_c)}{\partial t} = QU - of(\theta_c - \theta_k) + \text{div}(\xi_c \lambda_c \text{grad } \theta_c) \\ - (\sum_j c_{pj} \nu_j \theta_c - \sum_i c_{pi} |\nu_i| \theta_k) U \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

- $\bar{c}_{pc} \bar{\rho}_c$ : 觸媒内部及び細穴部を合し, 其の單位體積當りの平均熱容量
- $\zeta_c$ : 充填層に於ける觸媒内部及び細穴層の體積の割合
- $\xi_c$ : 充填層内に一断面を取つた場合, 觸媒内部及び細穴層があらはれてゐる割合
- $Q$ : (4) に對する反應熱, 發熱を正とする
- $\lambda_c$ : 觸媒及び細穴層の有効熱傳導度

$\lambda_c$  は高温になれば隣り合つた觸媒擔體間の輻射を考慮に入れる必要がある. (8), (9) に於て摩擦による熱の發生を無視してゐる. (8) 式に對する境界條件は

$$\begin{aligned} (\bar{n} \bar{c}_{pk} \bar{\rho}_k \theta_k \xi_k \bar{u}) - \sum_j (\bar{n} c_{pj} \theta_k \xi_j D_j \text{grad } c_j) \\ - (\bar{n} \xi_k \lambda_k \text{grad } \theta_k) + H_k = 0 \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

$H_k$ : 管壁或は出・入口の單位面積當りに單位時間に外から流入する熱量の内流動相へ流入する量

入口では (10) のほかに, 或は其の代りに

$$\theta_k = \theta_{k0} \dots\dots\dots (11)$$

$\theta_{k0}$ :  $\theta_k$  の入口に於ける指定された値

(9) に對しては

$$-\bar{n} \xi_D \lambda_c \text{grad } \theta_k + H_c = 0 \dots\dots\dots (12)$$

$H_c$ : 管壁或は出・入口の單位面積當りに外から流入する熱量の内觸媒及び細穴層へ流入するもの

入口では (12) のほかに或は其の代りに次の條件が滿されねばならぬ。

$$\theta_c = \theta_{c0} \dots\dots\dots (13)$$

$\theta_{c0}$ :  $\theta_c$  の入口に於て指定された値

$H_k, H_i$  を規定する因子の中には管壁の溫度、管壁の溫度勾配、 $\xi_c, \xi_k, \xi_D$  等があるであらう。

さて反應物を送り始めて反應を開始してから定常な状態に達するまでには或る時間を要する。此の間の變化を時間の函數として知ることは反應開始の方法等を決定するのに實は不可缺であるが上述の様な時間を含む微分方程式を取扱ふのは位置座標のみを含むものに比し著しく困難を増す爲に、現在のところ考察を定常状態に對してだけと限定せざるを得ない。定常な状態に於ても反應による熱量は觸媒及び細穴層より流動層へ移動するのであるから  $\theta_c$  と  $\theta_k$  は等しくないが、反應開始時と異なり非常に接近するであらう。そこで平均の  $\theta$  を考へることにすれば近似的に次の如くならう。

$$\text{grad } \theta_k \cong \text{grad } \theta_c \cong \text{grad } \theta \dots\dots\dots (14)$$

$$\text{div} (\bar{c}_{pk} \bar{\rho}_k \theta_k \bar{u}) \cong \text{div} (\bar{c}_{pk} \bar{\rho}_k \theta \bar{u}) \dots\dots\dots (15)$$

(8) と (9) を逐々相加へ定常なることを考慮すれば

$$QU - \text{div} (\bar{c}_{pk} \bar{r}_k \theta \bar{v}) + \text{div} \sum_j (c_{pj} \theta D_j' \text{grad } c_j) + \text{div} (\lambda \text{grad } \theta) = 0 \dots\dots (16)$$

$$\text{但 } \bar{v} \cong \xi_k \bar{u}, \quad \lambda \cong \xi_D \lambda_k + \xi_c \lambda_c, \quad D_j' \cong \xi_D D_j$$

と置いてある。 $\bar{v}, \lambda$  等の導入によつて空管と同じ形式の (16) が得られた。又 (5) より

$$\left. \begin{aligned} \nu_j U - \text{div} (c_j \bar{v}) + \text{div} (D_j' \text{grad } c_j) = 0 \\ j = 1, 2, \dots\dots \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

境界條件は非定常の場合と同様である。

速度場に對しては今のところ次の様な取扱を爲し得るに過ぎない。例へば圓筒型反應管の様な軸方向に垂直な断面が軸の各點で同じ場合には  $\bar{v}$  は軸の方向に向つて居るとする。今靜的に均一になる反應が進行したとすれば、出發時の組成が與へられてゐれば、或る時刻に於ける適當な成分の濃度例へば  $c_1$  を知れば、同時刻に於ける他の  $c_j$  も (4) 式及び状態方程式から定まつてくる。此と同様にして今問題にしてゐる場合も着目點の  $c_1$  を知つた場合他の化學種の  $c_j$  も判るものとする。

此の様に假定すれば (17) は  $j = 1$  なる唯一つの式でよい。  $D_1'$  は始原系全體に對する或は生成系全體に對する有効擴散係數とも名付けるべきもので以後  $D$  と記す。此の近似に應じて (16) の第3項は簡單になる。

以上の敘述によつて明らかな様に基礎方程式の中では有効反應速度  $U$  が最も重要な項として含まれてゐる。従つて  $U$  を溫度  $T$ , 全壓  $P$ , 組成  $c_j$  等の函數として知ることが、有効熱傳導度  $\lambda$ , 有効擴散係數  $D$ , 熱容量  $\bar{c}_{pk}$ ,  $\bar{\rho}_k$  等を知るよりも先ず解決されねばならぬことが了解される。

## § 2. 反應管の傳熱の特長と諸家の研究

反應管の傳熱の特長は (16) に於て發生或は吸收する熱量が  $QU$  なる形で入つてゐることに依る。  $U$  は觸媒充填層單位體積當りの有効反應速度であるから溫度によつて激しく變り  $10^\circ\text{C}$  の差によつて 1.5 倍位にもなる。  $U$  は大體に於て溫度, 全壓, 組成の或る範圍内で次の形で表はされる。

$$U = \bar{a} f_1(\dots c_j \dots) e^{-\frac{\bar{E}}{RT}} - \bar{a} f_2(\dots c_j \dots) e^{-\frac{\bar{E}}{RT}}$$

$\bar{a}, \bar{a}$ : 常數

$f_1, f_2$ : 組成の函數

$\bar{E}$ : 正反應(生成系が増す方向)に對する見掛けの活性化エネルギー

$\bar{E}$ : 同, 逆反應に對するもの

$R$ : 氣體恆數

$U$  に對して溫度(絶對)  $T$  の影響が  $e^{-\frac{\bar{E}}{RT}}$  等の形で入つて來る爲に (16) は非線型微分方程式である。従來の應用物理學者の取扱ひは總て發熱量が場所の函數として豫め與へられてゐる場合である。ところで反應管の場合には  $QU$  が溫度  $T$ , 組成  $c_j$  等の函數であり;  $T, c_j$  等は今求めんとする從屬變數である爲、正確には其の様なことは許されない。即ち

1. 反應管に於ける發熱或は吸熱量は求めんとする溫度に依存し、しかも其の影響のされ方は指數函數的に著しい。
2. 速度場を豫め推定し得ても組成の變化と聯立的に取扱はねばならない。

等の困難な點にこの問題の特長があり、之等を考慮して問題を取扱つた時始めて反應管の傳熱といふ問題を正しい方向に進めたことになる。

Leitenberger<sup>1)</sup> は  $\text{SO}_2$  酸化管に就いて  $\text{SO}_2$  酸化速度に對する Boresskow & Slinko<sup>2)</sup> の式を用ひ、先ず管外と絶縁されてゐる場合、次に圓筒型反應管に於て管外との熱傳達率を或一定値とし、半徑方向の溫度分布は均一とした場合に就いて計算を爲してゐる。例へば後の場合には管内外の溫度差

1) W. Leitenberger, Chem. Fabrik 23/24 (1939), 281.

2) Boresskow & Slinko, J. Chem. Ind. [russ.], 13 (1936), 221, 223.

は  $160^\circ$  に達してゐるのであるが當然半径方向に相當な温度降下が考へられ、反應速度は半径方向の各點で違ふ筈である。

菅原氏及び共同研究者<sup>3)</sup>は發熱量或は吸熱量は軸方向の座標によつて豫め與へられ、半径方向では均一になつてゐるとして計算を行つてゐる。既に強調した様に反應熱量の分布は問題を解いた後に明らかとなるのであるから、かかる取扱を任意の反應に於ける設計に用ひるわけに行かない。

Fischer 法による石油合成の場合は不必要な副反應が生起しない様に反應管の温度を  $480^\circ\text{K} \pm 5^\circ$  といふ狭い範圍に保たねばならない。

此の様な場合には管壁の温度は一定として反應管内の最高温度上昇が問題となる。

Danköhler<sup>4)</sup>は最高温度の點を通る半径方向の斷面を考へ、其の斷面の各點に於ける反應速度の値が拋物線で近似し得るものとし、最高温度差の上界を求めた。但し最高温度の點での  $U$  を知れるものとしてゐる。

### § 3. 圓筒型反應管の温度最高點に於ける 半径方向に對する温度分布

圓筒型反應管の軸方向に入口より測つて  $x$  座標を取り、半径方向は  $r$  で示す。  $r_0$  を管内徑とする。

1. 平均速度  $\bar{v}$  は軸方向を向く。
2. 異方向性を持つ  $\lambda$  の軸方向の値は殆ど零で無視出来る。
3. 物質擴散による熱傳導(主として流體力學的混合運動による)の項は無視する。

等とすれば、半径方向の  $\lambda$  を  $\lambda_r$  と記し、(16) 式は

$$Q \left( \bar{a} f_1 e^{-\frac{\bar{E}}{RT}} - \bar{a} f_2 e^{-\frac{\bar{E}}{RT}} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \bar{v}_{pk} \bar{\rho}_k \theta v_x \right) + \lambda_r \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) = 0 \quad (19)$$

$\bar{v}_{pk} \bar{\rho}_k v_x$  は  $x$  に對しあまり變化しないから此の式の第2項は大體  $\frac{\partial \theta}{\partial x}$  に比例する。石油合成の場合の様に管壁の温度を大體一定とする場合は  $r = r_0$  で、至るところ  $\frac{\partial \theta}{\partial x}$  は零である。  $\theta$  の最高點  $\theta_{\max}$  は當然軸上の點  $x = x_0$ ,  $r = 0$  で起るが、  $x = x_0$  の斷面では  $r = 0$  でも  $\frac{\partial \theta}{\partial x} = 0$  であるから、  $r$  の如何に拘らず  $\frac{\partial \theta}{\partial x}$  は零としてよからう。 § 2 の終りで述べた様に Danköhler は更に (19) 式第1項を  $r$  に對して拋物線的に變化すると近似し管壁温度と  $\theta_{\max}$  の差の上界を推定した。

3) 菅原・近藤, 日本機械學會論文集, 7, No. 27, I, 23 (昭16年5月)。

菅原・關, " , 9, No. 34, II, 1 (ノ18年2月)。

4) G. Danköhler, Z. Elek. Chem., 43 (1937), 8.

" , Chemie Ingenieur III, 447.

反應による熱量が溫度其れ自身に依存する點を考慮し正確な數學的解に到達した研究は無いのであるが、問題をここで取扱つて居る様に限定すれば其れが可能であることを示さう。(19)に於て逆反應は無視し  $\bar{a}f$  は  $r$  に付て一定とする。(6)より  $c_1$  に對し管壁で  $W=0$  とし

$$\frac{\partial c_1}{\partial r} = 0 \quad \dots\dots\dots (20)$$

となるが、軸上でも (20) は成立してゐるから  $c_1$  は  $r$  によつて溫度の様には激しく變化しないと一應考へられるから、此の假定はあまり無理でないかも知れぬ。即ち圓筒型反應管の溫度最高點に於ける半徑方向に對する溫度分布を與へる次の非線型微分方程式を  $\bar{a}f_1 = \text{const}$  として解いてみよう。

$$\lambda_r \left( \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right) = -Q \bar{a} f_1 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \dots\dots\dots (21)$$

さて最高溫度である  $r=0$  に於ける  $\theta_{\max}$  を絶對溫度で表はして  $T_0$  とし

$$\left. \begin{aligned} \frac{T}{T_0} &\equiv Y, & \frac{r}{r_0} &\equiv X \\ -\frac{Q \bar{a} f_1 r_0^2}{\lambda_r T_0} &\equiv a, & -\frac{RT_0}{E} &\equiv \beta \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (22)$$

等と置き、(21)を次の如く無次元の變數間の關係式として書く。

$$\frac{d^2 Y}{dX^2} + \frac{1}{X} \frac{dY}{dX} = a e^{\frac{1}{\beta Y}} \quad \dots\dots\dots (23)$$

境界條件は  $X=0$  で  $Y=1.0$  となる。

物理的に  $\left(\frac{dY}{dX}\right)_{X=0} = 0$  であるが、實際  $Y$  を  $X$  の冪級數に展開して以下と同じ方法で展開係數を求めると  $X$  の奇數冪は消へるから、初めから

$$X^2 \equiv Z \quad \dots\dots\dots (24)$$

と置き  $Z$  の冪級數に展開する。即ち

$$A \equiv \beta Y = a_0 + \frac{a_1}{1!} Z + \frac{a_2}{2!} Z^2 + \dots\dots\dots (25)$$

次に

$$f \equiv e^{\frac{1}{A}} \quad \dots\dots\dots (26)$$

とし之を  $Z$  の冪級數に展開しよう。 $f$  等の  $Z$  に關する  $n$  階微分係數を  $f^{(n)}$  等で示せば

$$\left. \begin{aligned}
 f^{(1)} &= -f \frac{A^{(1)}}{A^2} \\
 f^{(n+1)} A^2 + n f^{(n)} (A^2)^{(1)} + \frac{n(n-1)}{2!} f^{(n-1)} (A^2)^{(2)} + \dots + f^{(1)} (A^2)^{(n)} + \\
 f^{(n)} A^{(1)} + n f^{(n-1)} (A^{(1)})^{(1)} + \dots + n f^{(1)} (A^{(1)})^{(n-1)} + f (A^{(1)})^{(n)} &= 0
 \end{aligned} \right\} \dots (27)$$

又  $f$  の  $Z=0$  に於ける値を  $f_0$  等と記し, (25) より

$$\begin{aligned}
 A^2 &= a_0^2 + \frac{2a_1 a_2}{1!} Z + \frac{2(a_2 a_0 + a_1^2)}{2!} Z^2 + \\
 &\quad \frac{2(a_3 a_0 + 3a_2 a_1)}{3!} Z^3 + \frac{2(a_4 a_0 + 4a_3 a_1 + 3a_2^2)}{4!} Z^4 + \dots
 \end{aligned}$$

なることを考慮し, (27) に於て  $Z=0$  とし, 順次  $n=0, 1, 2, \dots$  とし  $f_0^{(1)}, f_0^{(2)}, f_0^{(3)}, \dots$  を  $f_0$  で表はすと

$$\left. \begin{aligned}
 f_0^{(1)} &= -\frac{f_0}{a_0^2} a_1 \\
 f_0^{(2)} &= f_0 \left\{ \frac{a_1^2 (2a_0 + 1)}{a_0^2} - a^2 \right\} \\
 f_0^{(3)} &= -\frac{f_0}{a_0^2} \left\{ \frac{a_1^3 (2a_0 + 1)(4a_0 + 1)}{a_0^4} - \frac{1}{a_0^2} (6a_0 a_2 + 2a_1^2 + 3a_2) + a_3 \right\} \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned} \right\} \dots (28)$$

(25) を (23) の左邊に代入して, 右邊の展開と等値すれば

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{\beta} \left( 4a_1 + 8a_2 Z + 6a_3 Z^2 + \frac{8}{3} a_4 Z^3 + \frac{5}{6} a_5 Z^4 + \dots \right) \\
 &= a \left( f_0 + f_0^{(1)} Z + \frac{f_0^{(2)}}{2!} Z^2 + \frac{f_0^{(3)}}{3!} Z^3 + \dots \right) \dots\dots\dots (29)
 \end{aligned}$$

(22) に對する境界條件より

$$a_0 = \beta, \quad f_0 = e^{\frac{1}{\beta}} \dots\dots\dots (30)$$

そうすれば (29) より兩邊の  $Z$  の冪の係数を等値することにより順次  $a_1, a_2, \dots$  が定まる.

$$Y = b_0 + b_1 X^2 + b_2 X^4 + b_3 X^6 + \dots\dots\dots (31)$$

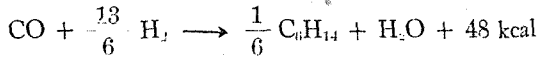
とすれば (25) と比較して

$$\left. \begin{aligned}
 b_0 &= \frac{a_0}{\beta} = 1.0 \\
 b_1 &= \frac{a_1}{\beta} = \frac{\alpha f_0}{4} \\
 b_2 &= \frac{1}{\beta} \frac{a_2}{2} = -\frac{1}{64} (\alpha f_0) \left( \frac{\alpha f_0}{\beta} \right) \\
 b_3 &= \frac{1}{\beta} \frac{a_3}{6} = -\frac{(4\beta+3)}{10^3 \times 2.304} (\alpha f_0) \left( \frac{\alpha f_0}{\beta} \right)^2 \\
 b_4 &= \frac{1}{\beta} \frac{a_4}{24} = -\frac{(18\beta^2+29\beta+9)}{10^4 \times 7.3728} (\alpha f_0) \left( \frac{\alpha f_0}{\beta} \right)^3 \\
 b_5 &= \frac{1}{\beta} \frac{a_5}{120} = \frac{(288\beta^3+730\beta^2-487\beta+90)}{10^6 \times 7.3728} (\alpha f_0) \left( \frac{\alpha f_0}{\beta} \right)^4 \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (32)$$

等となる。(31) 及び (32) が  $r=0$  なる時  $T=T_0$  なる非線型微分方程式 (21) の解を與へる。本稿に於て始めて此の形の非線型微分方程式の解を得た。(31) の有効なのは勿論其の收斂範圍に於てであり、其れは  $\frac{\alpha f_0}{\beta}$  が小さい程大きくなる。

もし  $\bar{a}_1$  が  $r$  の函数として與へられたならば  $\alpha$  は  $r$  の、従つて又  $Z$  の函数となるから (29) の右邊は  $\alpha$  も  $Z$  の冪級數として表はし、更に二つの  $Z$  の冪級數の積を  $Z$  の冪級數として表はし上述の方法を用ひることが出来る。

例として Damköhler<sup>1)</sup> の取扱つた Fischer 法による石油合成の場合を (32) で取扱つてみよう。其れは全體として次の如く表はされる反應である。



此れに對し

$$\begin{aligned}
 T_0 &\doteq 500^\circ\text{K} \\
 \lambda_r &\doteq 0.1 \text{ kcal/m. h. } ^\circ\text{C} = \frac{0.1}{360} \text{ cal/cm. sec. } ^\circ\text{C} \\
 \bar{a}_1 e^{-\frac{\bar{E}}{RT_0}} &\doteq 1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{sec.} \\
 Q &= 50 \text{ kcal/mol} \\
 \bar{E} &= 20 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

等と假定して  $2r_0 = 0.8 \text{ cm}$  としてみると

$$\alpha f_0 = -10^{-2} \times 5.76, \quad \beta = -10^{-2} \times 4.965$$

等となり

$$\frac{T}{T_0} = 1 - 10^{-2} \times 1.44 \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + 10^{-4} \times 1.045 \left(\frac{r}{r_0}\right)^4 + \dots$$

管壁では  $\frac{r}{r_0} = 1.0$  であるから  $\frac{T}{T_0} = 0.9857$ ,  $T_0 - T = 7.1^\circ$  となる. Damköhler の上界を定める式では  $T_0 - T = 10^\circ$  に對し  $2r_0 = 0.77 \text{ cm}$  となつてゐる. もつとも Damköhler の計算は入口の

$\bar{a} f_1 e^{-\frac{E}{RT}}$  其の他を假定しての計算である.  $\left(\frac{r}{r_0}\right)^4$  以上の項が効いてくれば Damköhler の近似式は (31), (32) の與へる結果と次第に離れてくるであらう.

### § 4. 前節の方法の一般化

前節同様逆反應は無視し  $\bar{v}$  は軸方向を向くとする. 先ず  $\bar{a} f_1$  は  $x$  の函数として判つてゐるものとするが, 温度による  $e^{-\frac{E}{RT}}$  なる因子は正しく取り入れて置く.

$\lambda_x$  を軸方向の  $\lambda$  とすると (16) は

$$Q \bar{a} f_1 e^{-\frac{E}{RT}} - \bar{C}_{pk} \bar{f}_k \bar{v}_x \frac{\partial T}{\partial x} + \lambda_r \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad \dots (33)$$

但し  $\frac{\partial(\bar{C}_{pk} \bar{f}_k \bar{v}_x)}{\partial x}$  は無視してゐる.

無次元の變數間の關係とする爲に (22) と平行に次の諸定義を下す.

$$\left. \begin{aligned} \frac{T}{T_0} &\equiv Y, & \frac{r}{r_0} &\equiv X_1, & \frac{x}{r_0} &\equiv X_2, & Z &\equiv X_1^2 \\ \frac{Q \bar{a} f_1 r_0^2}{\lambda_r T_0} &\equiv \alpha, & \frac{-RT_0}{E} &\equiv \beta, & & & & \\ \frac{\lambda_x}{\lambda_r} &\equiv \gamma, & \frac{\bar{C}_{pk} \bar{f}_k \bar{v}_x}{\lambda_r} r_0 &\equiv \delta & & & & \end{aligned} \right\} \dots (34)$$

(22) の場合と異なり  $T_0$  は管軸上の温度で  $x$  の函数である. 故に  $\alpha, \beta, \delta$  等は  $X_2$  の函数である. (33) は次の如くなる.

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} + \frac{1}{X_1} \frac{\partial Y}{\partial X_1} + \gamma \frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} - \delta \frac{\partial Y}{\partial X_2} = \alpha e^{\frac{1}{\beta Y}} \quad \dots (35)$$

(25) 或は (31) と同じ形の展開を導入する. 但しここでは  $a_0, a_1, \dots$  等は  $X_2$  の函数である. (29) と同様にして

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\beta} \left\{ 4a_1 + \gamma a_0^{(2)} - \delta a_1^{(1)} + \left( 8a_2 + \gamma \frac{a_1^{(2)}}{1!} - \delta \frac{a_1^{(1)}}{1!} \right) Z + \dots \right\} \\ &= \alpha \left\{ f_0 + f_0^{(1)} Z + \frac{f_0^{(2)}}{2!} Z^2 + \dots \right\} \quad \dots (36) \end{aligned}$$

ここに例へば  $a_1^{(m)}$  は  $a_1$  の  $X_2$  に関する  $m$  階微分係数を意味する. 管軸上の溫度分布  $T_0$  を豫め與へられてゐるとすれば (30) と同様

$$a_0 = \beta^{(x)}, \quad f_0 = e^{\frac{1}{\beta^{(x)}}} \dots\dots\dots (37)$$

そうすれば (36) より (28) を考慮すれば  $a_1, a_2, \dots$  が定まり, 従つて (31) の  $b_1, b_2, \dots$  が逐次定まる. 即ち

$$\left. \begin{aligned} b_0 &= \frac{a_0}{\beta} = 1 \\ b_1 &= \frac{a_1}{\beta} = \frac{\alpha f_0 - (\gamma a_0^{(2)} - \delta a_0^{(1)})}{4} \\ b_2 &= \frac{1}{\beta} \frac{a_2}{2} = -\frac{1}{64} \left( \alpha f_0 \right) \left( \frac{\alpha f_0}{\beta} \right) \\ &\quad + \frac{1}{\beta} \left\{ \frac{(\alpha f_0)(\gamma a_0^{(2)} - \delta a_0^{(1)})}{4} - (\gamma a_1^{(1)} - \delta a_1^{(0)}) \right\} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (38)$$

即ち前節の方法は或る程度一般化が可能であることが判つた. 若し  $\bar{a}f$  が  $x, r$  の函數として與へられたならば  $\alpha$  は  $X_1, X_2$  の函數となるから (36) の右邊は  $\alpha$  を  $Z$  の函數として展開し, 更に二つの  $Z$  の冪級數の積を  $Z$  の冪級數として展開し, 上述の方法を用ひることが出来る.

(31) 及び (38) は管軸上の溫度分布を與へて管任意の點に於ける溫度分布を與へる式である. 此れは入口及び管壁の條件を満足する (35) の解を求めんとすることに對し一見無價値な様に考へられるがかならずしもそうではない. (35) の與へられた境界條件を満足する解を簡単な函數で表はすことを斷念した場合, 結局數值的に解を求めるといふことになる. (35) は非線型の偏微分方程式であるから, 數値解法も常微分方程式の様に簡單に行かない. 入口に於ける  $\frac{\partial T}{\partial x}$  を假定し之と與へられてゐる入口條件から (35) を數值的に解き, 此れが管壁の條件を満すかどうかを試みるのが先考へられるが, 此の様な試誤法によるとするならばむしろ管軸の溫度分布を假定し, 逐次近似的に計算を遂行した方が良いかも知れぬ. 其の際本節の方法は其の出發點を與へることになる.

又管軸上の溫度分布を測定した實驗結果の解析に有効とならう.

### §5. 接觸反應管に於ける熱傳達率に關する注意

接觸反應に於ては觸媒表面で物質の消滅生成があり, 單なる充填管に於けるのとは二相の接觸面に於ける狀況が異なるから, Danköhler の注意する様に接觸反應管に於ける熱傳達率, 熱傳導度等に反應が起つて居ない場合の實驗からの推定値を用ひることは一考を要するのであるが, 現在のところそうするより仕方がない.

充填管に氣體を流した場合に付ては A. P. Colburn<sup>5)</sup>, G. Kling<sup>6)</sup> 及び菅原氏<sup>7)</sup> の研究があるが、  
 いづれも空氣を用ひ、提出した實驗式は空氣にだけしか用ひることが出來ない。任意の氣體を流し  
 た場合にも其れを使ふ爲には豫め次元解析論的に整備した實驗式を作つて置く必要がある。

管直徑を  $d$ 、充填物の直徑を  $d_k$  とすると Colburn は次式を提出してゐる。

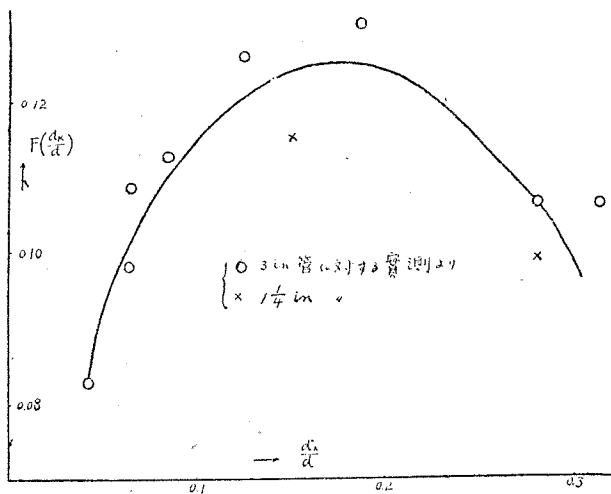
$$h = a G^{0.83} \dots\dots\dots (39)$$

$h$ : 熱傳達率 B.T.U./ft<sup>2</sup>. hr. °F

$G$ : 質量速度 lb/ft<sup>2</sup>. hr.

$a$  は  $d_k/d$  の函數として原報に圖示されてゐる。實驗に於ける平均溫度 90°C に於ける空氣の熱傳導  
 度  $\lambda_0$ 、粘性係數  $\mu$  に對し各々 0.175 B.T.U./ft. hr. °F 及び 0.0508 lb/ft. hr. を採用すれば、(39) は次  
 元解析論的に整備した次の形とすることが出来る。

$$\frac{hd}{\lambda_0} = F\left(\frac{d_k}{d}\right) \left(\frac{dup}{\mu}\right)^{0.83} \dots\dots\dots (40)$$



第 2 圖

$\frac{hd}{\lambda_0}$  は Nusselt 數,  $\frac{dup}{\mu}$  は Reynolds 數  
 である。  $F\left(\frac{d_k}{d}\right)$  は  $\frac{d_k}{d}$  の函數であり  
 第 2 圖に示す。

( $N_u$ ) 及び ( $R_e$ ) の中の  $d$  のかほりに  $d_k$   
 を用ひることにしても  $F$  の値が  $\frac{d_k}{d}$  に  
 對して變るだけで、一方から他方へ移  
 り得ることが容易に示されるからここ  
 では  $d$  を用ひる (40) の形を採つた。更  
 に Prandtl 數による影響をも入れるこ  
 とにすれば、空氣に對する ( $P_r$ ) = 0.73  
 とし

$$\frac{hd}{\lambda_0} = 1.134 F\left(\frac{d_k}{d}\right) \left(\frac{dup}{\mu}\right)^{0.83} \left(\frac{c_r \mu}{\lambda_0}\right)^{0.4} \dots\dots\dots (41)$$

とすることが出來よう。 Damköhler<sup>8)</sup> は Colburn の實驗結果を解析し、種々の  $d_k$  の充填物に對す  
 る空氣による半徑方向の有効熱傳導度  $\lambda_r$  を求め次の如く著はした。

5) A. P. Colburn, Ind. Eng. Chem., 23 (1931), 910.

6) G. Kling, V.D.I. Forschung, 9 (1938), 82.

7) 菅原, 機械及電氣, 8, 137, 254.

8) G. Damköhler, Z. Elek. Chem., 42 (1936), 859.

$$\lambda_u = \left(\frac{R_e}{1000}\right)^m f\left(\frac{d_k}{d}\right) \dots\dots\dots (42)$$

$m$  及び函数  $f$  は原報に表記してある。之の式も空氣以外の氣體に適用する場合は豫め次元解析論的に整備しなければならない。(40) を作った場合と同様空氣の熱傳導度を 0.0261 kcal/m. hr. °C とすれば、(42) は次の如く一般化される。

$$\frac{\lambda_r}{\lambda_0} = g\left(\frac{d_k}{d}\right) \left(\frac{R_e}{1000}\right)^m \dots\dots\dots (43)$$

$\lambda_0$  は流す氣體の熱傳導度である。 $m$  は Damköhler の與へた値そのままでよい。函数  $g\left(\frac{d_k}{d}\right)$  は次表に示す。

$d_k$	$\frac{d_k}{d}$	$m$	$g\left(\frac{d_k}{d}\right)$
$\frac{1}{8}$ in 粒	0.0416	0.881	52.8
$\frac{3}{16}$ " 球	0.0625	0.881	52.8
" " "	"	0.900	48.2
$\frac{1}{4}$ in 粒	0.0833	0.971	44.4
$\frac{3}{8}$ " 球	0.1250	0.796	34.8
$\frac{9}{16}$ " 小石	0.1876	0.888	23.7
0.9 " 陶器球	0.300	0.849	13.0
1 " 亞鉛球	0.333	0.754	14.2

(40) と (42) とを比較すれば、 $m$  は 0.83 に近いのであるから  $h$  は大體  $\lambda_r$  に比例すると見做せる。高温に於ては輻射による傳熱が大きくなるが (40) の  $h$ 、(42) の  $\lambda_r$  は平均 90°C の實測より得られたものであるから當然そのままでは用ひられない。Damköhler<sup>8)</sup> は簡単な考察より、 $\lambda_A$  を流體力學的混合運動による有効熱傳導度、 $\lambda_B$  を同じく輻射によるものとすれば

$$\left. \begin{aligned} \lambda_A &= \frac{\gamma_0}{2} c_p \mu (R_e) \\ \lambda_B &= \xi_s S d_k c' \frac{4T^3}{10^8} \\ \lambda_r &= \lambda_A + \lambda_B \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (44)$$

と評價した。 $\gamma_0$  は 0.1~0.2 の間の値、 $\xi_s S$  は 0.3 程度、 $c'$  は充填層の輻射恆數で最大値は 4.96 kcal/m<sup>2</sup>. hr. °C<sup>4</sup> である。 $h$  が大體  $\lambda_r$  に比例すると見做し (40) で求めた  $h$  は次の如く補正した方が良いであらう。

8) 前出

$$K = h \frac{\lambda_A + \lambda_B}{\lambda_A} \dots\dots\dots (45)$$

Kling, 菅原氏等の値を空氣以外の氣體に用ひる場合も本節の様な注意を必要とすることは同様である\*。

### 要 約

先ず、接觸反應を流動状態で行はしめる場合反應條件の決定、反應管の形狀の設計等を合理的に行ふには如何なる事項、基礎數値が必要であるかを、化學工學的基礎方程式を構成することより出發し論述した。次に反應管の傳熱の特殊性を強調し、圓筒型反應管の溫度最高點に於ける半徑方向の溫度分布を與へる非線型微分方程式を、發熱量が從屬變數である溫度に依存することを反應速度論より正しく取り入れて、解いた。更に此の方法の一般化を試み、終りに充填管の熱傳達率の推定等に関し二、三の注意を述べた。

終りに臨み、本研究を指導された岡本教授に謝意を表はす。

\* 本研究では 1941 年以降の外國の文獻は参照できなかつた。(印刷に際し追記)