



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	反應管に於る流速及び組成分布の間の關係 : 續報
Author(s)	進藤, 益男; Shindo, M; 荒木, 榮喜 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 5, 143-161
Issue Date	1951-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40472
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_143-161.pdf



反應管に於る流速及び組成 分布の間の關係 (續報)

進 藤 益 男

荒 木 榮 喜

(昭和25年10月31日)

Theoretical Treatment on the Relation of Flow Velocity and Concentration Distribution in the Reactor.

M. SHINDO

E. ARAKI

The general theory on the reactor reported previously was developed to the double and triple pass type. On the assumption that the values of the reaction velocity were known as the function of the temperature, composition and total pressure, the temperature as well as the concentration distribution in the reactor were calculated numerically for several types of reactor under various working conditions, using the synthetic ammonia reaction as an example.

§ 1. 序 論

従來、反應管の溫度分布に關する研究は組成分布を豫め假定してなされている。例へば反應が恒溫一次的に進むとし、組成分布を入口から出口まで場所の函數として假定してしまふ。此の様な取扱いの例として、外部冷却式反應管の最高溫度上昇と流速の關係に就て兒玉氏等⁽¹⁾の研究がある。此は層流に對して行はれたものであるが、著者の一人は⁽²⁾亂流の場合に對して流れと平行なる方向と垂直な方向とでは熱傳導度の値が異なるし、又其値が流速を増すことによつて増加することを考慮して同じ主題を取扱つている。

而して此の様な取扱い方では反應管の化學工學として最も重要な目標である入口溫度、流速等と收率(收量)との關係に就ては何等言及することは出來ぬ。それをなす爲には溫度及び組成分布を同時に取扱はなければならぬ。即ち反應速度を豫め溫度、組成(これ等は求めようとする從屬變數である)全壓等諸變數の函數として(函數型まで定め得なくても其の數値を)知つて出發すればよい。此の様な方針を強調⁽³⁾して取扱つた研究は著者の一人によつて始めら

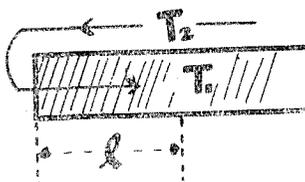
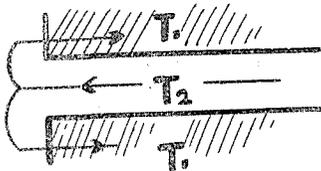
れた。⁽²⁾⁽³⁾ 尙松山氏⁽⁴⁾はやはり同様な出発点の下に研究を行つている。又恒温恒壓流動法の實驗より接觸反應速度の數値(反應速度線圖), 更に進んで反應速度表式を定める事に關しては著者の一人の研究がある。⁽²⁾

本稿は論文(3)に引續き向流型反應管に就て論じ, 更に並流型三重管其他に論及する。

§2. 向流型2回路式内部熱交換型反應管

この問題に對しては既に論文(3)の後半で論じたが, ここでは多少議論を補足しつつ再論し, 更に實例計算の操業條件を増したものを附加する。

第一圖の様な NH_3 合成, 中油分解水添装置に使用される型式のものを取る。即ち反應物



第 I 圖

$m^2 \text{hr}$)

は低溫度で反應層の外部を流れて此れを冷却しつつ自身の溫度を高め, 然る後, 流れの方向を逆轉して反應層に入る。此處で流れの方向に沿ひ, 入口より測つて座標 l をとり, 流れの方向に直角な断面は l によつて不變とする。又例へば反應層が圓筒形であれば溫度及組成は l のみならず, 管軸よりの距離にも依存するが, 簡略にする爲に, 反應層内の溫度 T_1 , 外側流體の溫度 T_2 及反應物の組成は l のみに依存するものとする。更に反應は單一なる反應を考へる。

N_i : 流れの方向に垂直な反應層單位斷面積を單位時間
に通過する i なる化學種の kg-mol 數, ($\text{kg-mol}/$

N'_i : 同上下側流動層に對するもの。これは l には依存しない。

C_i : i なる化學種の kg-mol 熱容量

A : 流れの方向に垂直な反應層斷面積, m^2

B : 同上外部流動層に對するもの

V : 反應層單位體積當りの 1 なる生成物の生成速度, $\text{kg-mol}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$

Q : 反應熱, $\text{kcal}/\text{kg-mol}$

U : 熱貫流率, $\text{kcal}/\text{m}^2 \text{hr } ^\circ\text{C}$

F : 全熱交換面積, m^2

L : 反應層の長さ, m

上記の如く定めると, N_i は l によつて, C_i は溫度によつて變化するのであるが, 簡單の爲 $\sum_i C_i N_i$, $\sum_i C_i N'_i$ は l によらないものとし, 且, 亂流の爲に流れの方向の傳熱を無視し得るものとする。而る時は N_1 , T_1 , T_2 の l による變化は次式にて表はされる。

$$\frac{dN_1}{dl} = V \quad (1)$$

$$(A \sum_i C_i N_i) \frac{dT_1}{dl} = AVQ - \frac{FU}{L} (T_1 - T_2) \quad (2)$$

$$-(B \sum_i C_i N_i') \frac{dT_2}{dl} = \frac{FU}{L} (T_1 - T_2) \quad (3)$$

今 0 なる添數で $l = 0$ なる所の値とし、

$$N \equiv \sum N_i, \quad N_i/N_0 \equiv y_i \quad (4)$$

とすれば、(1) の代りに y_i を從屬變數として

$$\frac{dy_i}{dl} = \frac{V}{N_0} \quad (5)$$

$$\text{又 } N_0 (y_1 - y_{1.0}) = \int_0^l V dl \quad (6)$$

(2) と (3) を邊々相加へ、積分して (6) を使へば

$$(A \sum C_i N_i) (T_1 - T_{1.0}) - (B \sum C_i N_i') (T_2 - T_{2.0}) = A Q N_0 (y_1 - y_{1.0}) \quad (7)$$

更に $T_{1.0} = T_{2.0}$ 、 $A \sum C_i N_i \doteq B \sum C_i N_i'$ なることを考慮すれば、 $(T_1 - T_2)$ は l が 0 から l までの間に發生した熱量 $Q N_0 (y_1 - y_{1.0})$ に殆ど比例することが分る。とにかく、 T_1 、 T_2 、 N_1 (或は y_1) の間には一つの關係があり、(1)、(2)、(3) なる三元方程式は二元になし得る。此等の三元もしくは二元聯立、一階常微分方程式は V が T_1 、 N_i 、或いは y_i (此のいづれかによつて組成が定まる)、全壓等の複雑な函數であるので、非線型となり、解に對する簡單な式は得られない。しかし必要な數値が與へられると數値積分法 (例へば Runge-Kutta の方法) で具體的に解くことが出来る。

解き方としては $l = 0$ 即ち入口の條件

$$l = 0 \text{ なる時, } T_{1.0} = T_{2.0} = T_0 \quad (7)'$$

$$y_1 = y_{1.0}$$

を境界條件として取つた方がよい。 L を指定して置けば出口の組成が定まる。逆に出口の組成を指定すれば L が定まることになる。又 (7)' の代りに、出口に於ける同様なものを指定して計算を行へば、 L 、入口組成は $T_{1.0} = T_{2.0}$ の條件より自動的に定まつてしまうので、入口組成を指定するわけに行かなくなるから、(7)' を境界條件とする計算の方が有利と思う。

次に定性的考察を爲すため

$$A \sum C_i N_i \doteq B \sum C_i N_i' \doteq A N_0 \bar{C} \quad (8)$$

としてみると、(2)、(3) は

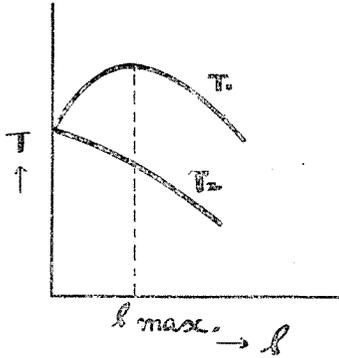
$$\frac{dT_1}{dl} = \frac{VQ}{N_0 \bar{C}} - \frac{FU}{AL} \frac{1}{N_0 \bar{C}} (T_1 - T_2) \quad (9)$$

$$\frac{dT_2}{dl} = - \frac{FU}{AL} \frac{1}{N_0 \bar{C}} (T_1 - T_2) \quad (10)$$

となる。以下 $Q > 0$ として考へる。

1. (9)の右邊に於て反應層の前半では第1項が大で, T_1 は上昇し,

$$\frac{VQ}{N_0 C} - \frac{FU}{Al} \frac{1}{N_0 C} (T_1 - T_2) = 0, \quad l = l_{max}$$



第 3 圖

の所で極大となる。温度が減ると共に, 又 y_1 が大となると共に V は小さくなるのが普通であるから, $l > l_{max}$ では第一項は益々小となり, 第二項の絶対値は益々大となり, T_1 は減する一方である。

即ち, T_1 の極大は一つである。(但, y_1 が其の場所の温度に對する平衡値に近く, 温度が下ると V が増す場合には例外も起り得ることは否定出来ぬ。) T_2 は T_1 より $(T_1 - T_2)$ だけ小さいが, 之は (7) より見て, l が大となるに従い漸次大となる。

2. 亂流であつて流體力學的混合運動による傳熱が最も優勢であるとすれば, 空管に於ける熱傳達率 h_1 を含むヌツセルト數 $h_1 d / \lambda$ は $(Re)^q$ (q は 0.8 - 0.9 程度の指數) に比例する。 d は管の直径の様な流れの方向に垂直な断面の幾何學的大さを示す代表的長さ, λ は流體の熱傳導度である。 Re は d 及 N_0 に比例するから h_1 は $(N_0)^q / d^{1-q}$ に比例すると見做せる。觸媒充填管に對しても其の有効直径 d 及充填物の大さ d_k に對し (d_k/d) の影響を無視すれば大體同様であるから, その様に假定し, 且, 管壁の抵抗を無視すれば流れの方向に垂直な断面が幾何學的に相似な形を持つ反應管に對し近似的に

$$U \propto (N_0)^q / d^{1-q} \tag{11}$$

3. A, L, F を一定にして置いて空間速度或は N_0 を増せば, (9)の第一項, 第二項の絶対値は共に小となる。従つて $\left| \frac{dT_1}{dl} \right|$ は l の小なるところでも, 大なるところでも小さくなる。即 y_1, T_1, T_2 對 l の曲線は全體として平らになる。且, 出口の温度は高くなり得る。

4. 例へば B を小さくして U を大にする様にすれば, 反應管の後半で T_1, T_2 が全體として急な傾きで下り, 收量に對し必ずしも有利でない。

5. A 及 L を一定にして置いても觸媒充填管の本數を増して F を増すことが出来る。管径とか, 相當直径とかが小さくなれば U は大となる。結局, UF が大となる。これは 4 と同様 T_1, T_2 が後半で下り過ぎる場合は, 必ずしも有利でない。

6. 反應層の全體積 AL (接觸反應の場合は全觸煤量) 及單位時間に送入する反應物の總量 AN_0 を一定にし(従つて空間速度も一定である) 斷面積(或は L) を變へる場合を考察する。簡單の爲, 觸煤充填管を一本とし, 管の直径を d とする。而る時は d が d_0 の時の F, N_0, L を各々 $F_0, N_{0.0}, L_0$ とすれば

$$\frac{\pi}{4} d^2 L = \frac{\pi}{4} d_0^2 L_0 \quad \text{或は} \quad L \propto 1/d^2$$

$$F = \pi d L = \pi d L_0 \frac{d_0^2}{d^2} = F_0 \frac{d_0}{d}, \text{ 或は } F \propto \frac{1}{d}$$

$$\frac{\pi}{4} d^2 N_0 = \frac{\pi}{4} d_0^2 N_{0.0} \text{ 或は } N_0 \propto \frac{1}{d^2}$$

従つて(9)の第一項は d^2 に比例する。又 U は (d_k/d) の影響を無視すれば(11)より $d^{-2.7}/d^{1.7} = 1/d^{4.4}$ に比例するから、(9)の第二項は $1/d^{4.4}$ に比例する。

今 d を小さくして L を大にすれば、 $l < l_{max}$ の所では T_1 の l に對する傾は小さくなり、 $l > l_{max}$ では下り方が急になる。即ち、溫度が全體として下る。

7. 豫熱交換を行うには、管を、觸媒を充填している L なる長さの部分と、其に續く空管の部分より構成し、空管の部分長くすれば $T_{2.1}$ はいくらでも低く出来る。

次に計算例を擧げる。

(例) 1.

全壓 300 atm に於る Harber-Bosch 法のアムモニア合成に於て、反應層に於るアムモニアのモル分率の分布、出口の値、反應管内外の溫度分布が空管速度により如何様に變化するかを計算して見た。觸媒充填管の寸法に就ては、適當な假定の下に

$$L = 7.46\text{m}, \quad A = 0.0825\text{m}^2,$$

$$F = 56.25\text{m}^3, \quad B = 0.048 \text{ m}^2,$$

とした。操業條件としては、ガス送入量は 604 kg-mol/hr. 入口のアムモニア濃度は 1.75%, 入口溫度は 540°C とする。 U は流速に依存するが、空管速度 22000 に對して 150 kcal/m², hr, °C とし、流速の 0.83 乘に比例して變化するものとした。又 V は

$$V = 10^3 \times 3.56 e^{-25/RT} \left\{ \frac{p^2 (1-x)^3}{x} - \frac{3.079}{K_p} p (1-x) \right\}$$

とし、 $Q = 13.01 \times 10^3$ Kcal/kg-mol と假定した。

p は全壓、 x はアムモニアのモル分率、 K_p は平衡恒數である。又 $A \sum C_i N_i = B \sum C_i N_i = 4381$ kcal/hr, °C とした。尙計算方式は N_1 よりは、むしろ x を從屬變數とし、(1)の代りに其を變形した

$$\frac{dx}{dl} = \frac{(1+x)_2}{N_0} V$$

を使う。

空管速度を 22,000, 39,600, 55,000, 99,000 と變化させた場合の計算結果は第 3 圖に示す如くなり、流速の増加により溫度曲線は全體的に平坦になり、出口に於ける x は小となる。但し第 13 圖に示す如く、收量は増大する。

(例) 2.

(例, 1) と同様、入口溫度を 520°C より 590°C まで變へて計算してみた。但し、空管 22000 と一定にし、 U もそれに対するものを用いた。その結果は第 4 圖に示す通りである。出口に於ける x を見ると、入口溫度に關して max. が見られるが、これは反應層溫度が 600°C 前後にな

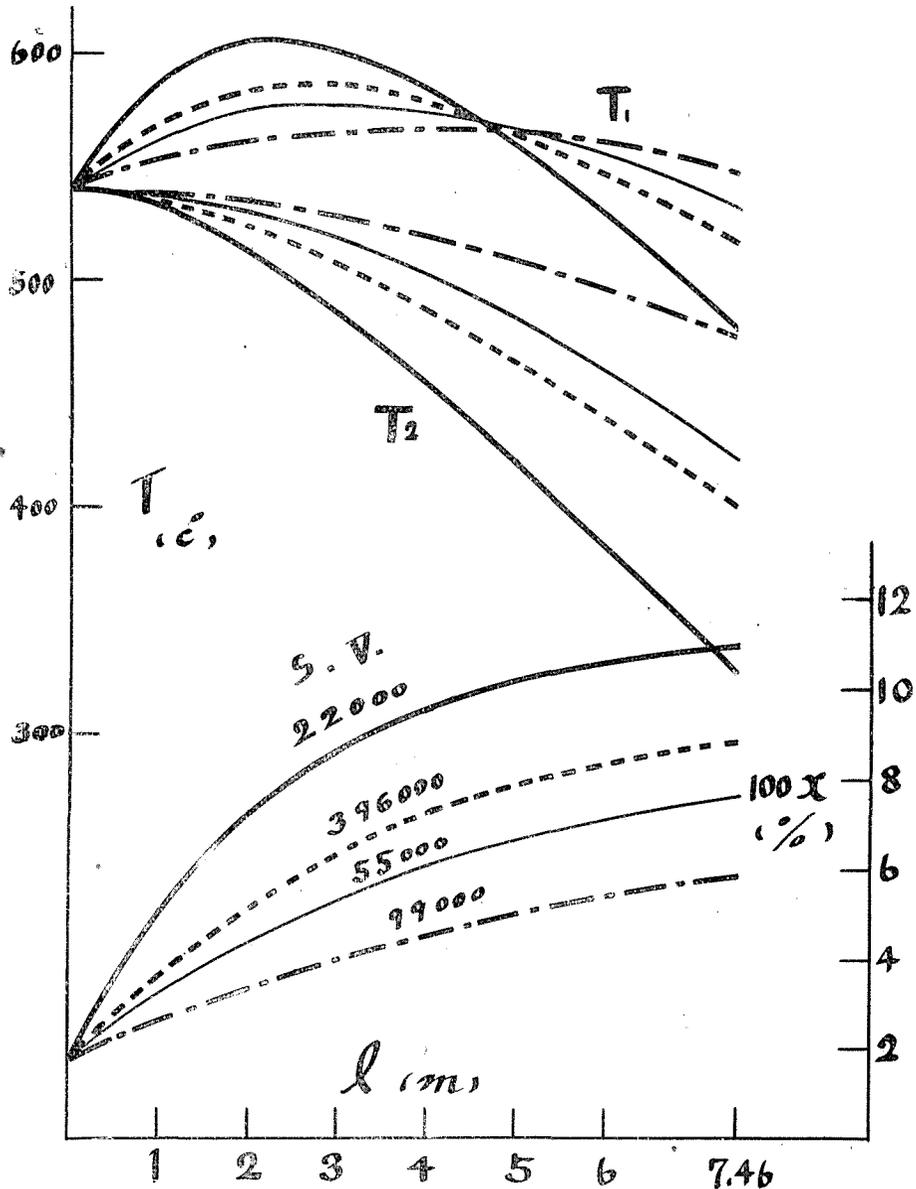
ると V が減少する為である。

次に従来のように組成分布を求める問題は初めから断念し、反応があたかも恒温一次的に進むものの如く V を l の函数として與へ(組成分布を假定することになる。) 温度分布のみを推定する場合、それが上述の様に比較的正しい方法で問題を取り扱う場合に比し、どれ程異り得るかを例示して見よう。

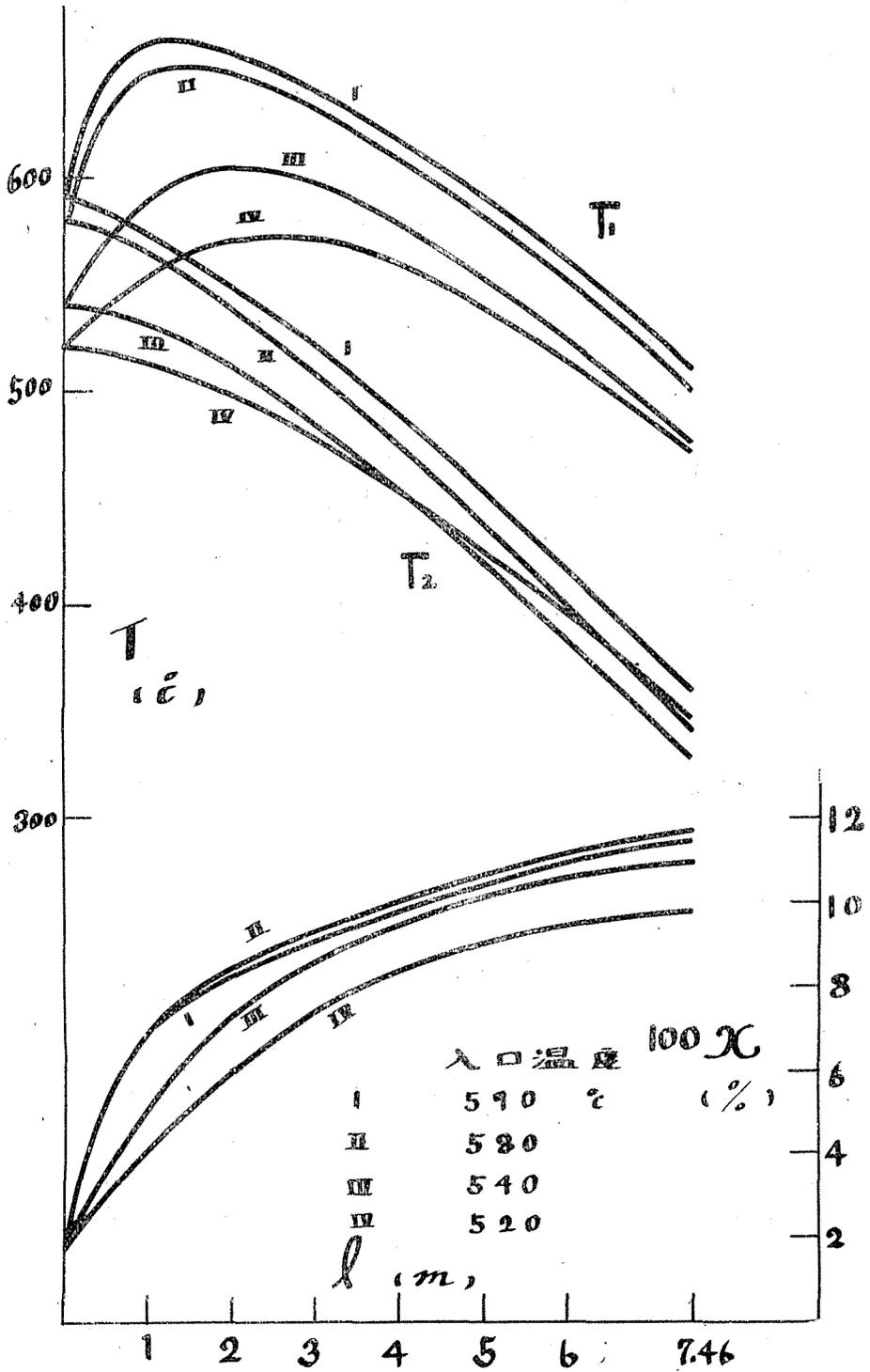
今

$$V = V_0 l^{-n} / L$$

(1)



第 3 圖



第 4 圖

なる型とする。反応が恒温一次的に、且、 $A \rightarrow B$ の如く反応によつて體積が變らぬ様に進むとすれば、其の反應速度常數を k 、反應物の線速度を v とする時は、入口から l なる距離までに l/v なる時間を要し、 $V \propto l^{-k l/v}$ となる。

即ち、

$$\mu = k L/v \quad (2)$$

である。(8)を假定し、(9)に(1')を代入すれば、(9)、(10)は線型であるから容易に解ける。即、 $l = 0$ のところで $T_1 = T_2 = T_0$

とすれば

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_0 + \frac{\beta(\alpha + \mu)}{\mu^2} (1 - l^{-\mu l/L}) - \frac{\alpha\beta}{\mu} \frac{l}{L} \\ T_2 &= T_0 + \frac{\alpha\beta}{\mu_2} (1 - l^{-\mu_2/L}) - \frac{\alpha\beta}{\mu} \frac{l}{L} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\text{但し} \quad \alpha \equiv \frac{FU}{AN C}, \quad \beta \equiv \frac{LV_0 Q}{N_0 C} \quad (4)$$

次に

$$\int_0^L V dl = \frac{V_0 L}{\mu} (1 - l^{-\mu}) \quad (5)$$

であるから、假定した $y_{1.0}$ 、 $y_{1.e}$ (y_1 の出口の値) に對しては μ は

$$\frac{y_{1.0}}{y_{1.e}} = l^{-\mu} \quad (6)$$

を満足する様に定め、更に V_0 は

$$N_0 (y_{1.e} - y_{1.0}) = \frac{V_0 L}{\mu} (1 - l^{-\mu}) \quad (7)$$

を満足する様に定めることが考へられる。

而して1なる添數の化學種は生成物であつたが始原系に屬するものの一つを2なる添數で示し、又2なる化學種が ν_2 モル減少した場合、1なる生成物が ν_1 モル生ずるとすれば、2なる化學種の $y_{2.0}$ 、 $y_{2.e}$ を假定して、

$$\frac{y_{2.e}}{y_{2.0}} = l^{-\mu}, \quad N_0 (y_{2.0} - y_{2.e}) \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{V_0 L}{\mu} (1 - l^{-\mu}) \quad (8')$$

の如くしてもよい。(6)、(7')を使う時と、(8')を使う時とは一般に一致しない。

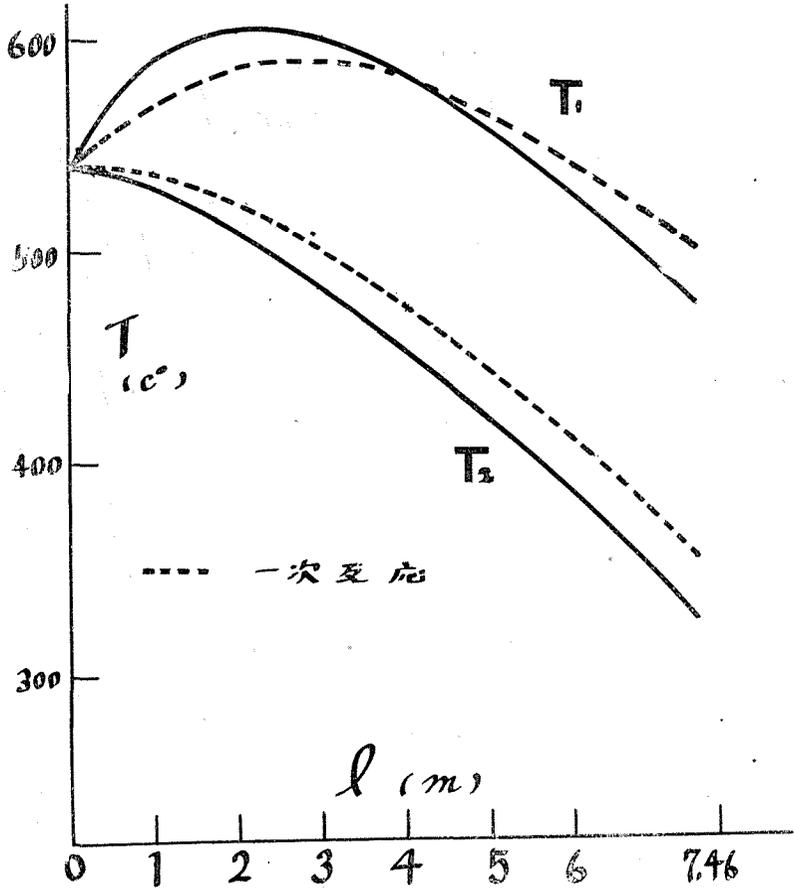
次にその計算例を示す。

(例) 3.

前例に擧げたものの中、入口溫度 546°C 、空間速度 22000 の場合に就き比較してみた。反應管の大きさによる數値、入口組成は全て共通とし、出口組成は前例で得た値をそのまま假定する。

但し、生成物 NH_3 の入口及出口の値より(6)、(7')の方程式によつて μ 、 V_0 を定めた。

その結果は第5圖に點線として示す如くである。相當正確な取扱よりへだたつてくる。 N_2 の出口、入口の値より(8)を使へば其のへだたりは更に大きくなる。



第 5 圖

§ 3. 向流型反應管に對する次元解折論的考察

前述の(1), (2), (3)を無次元の變數の間の關係として見ようとするには, (1), (2), (3)の代りに

$$\frac{dy_1}{d\left(\frac{l}{L}\right)} = \left(\frac{L}{N_0} V\right) \tag{12}$$

$$\frac{d\left(\frac{T_1}{T_0}\right)}{d\left(\frac{l}{L}\right)} = \left(\frac{L Q V}{T_0 \Sigma C_i N_i}\right) - \left(\frac{F U}{A \Sigma C_i N_i}\right) \left\{ \left(\frac{T_1}{T_0}\right) - \left(\frac{T_2}{T_0}\right) \right\} \tag{13}$$

$$-\frac{d\left(\frac{T_2}{T_0}\right)}{d\left(\frac{l}{L}\right)} = \left(\frac{F U}{B \Sigma C_i N_i'}\right) - \left\{ \left(\frac{T_1}{T_0}\right) - \left(\frac{T_2}{T_0}\right) \right\} \tag{14}$$

を取る。この(12), (13), (14)に於て, y_1 及小括弧でまとめた項は無次元である。其中で独立変数は l/L で 0 から 1.0 まで變化し, 従属變数は $y_1, T_1/T_0, T_2/T_0$ であつて

$$l/L = 0 \text{ で } \frac{T_1}{T_0} = \frac{T_2}{T_0} = 1.0, \quad y_1 = y_{1,0}$$

なる境界條件が與へられている。さて V は無次元の $y_1, \frac{E}{RT_0}, \frac{T}{T_0}$ 等を引變數とし, 入口組成 $y_{i,0}$, 反應速度常數, 全壓 p より作られる無次元の數等を媒介變數として含んでいる。そして其の型は反應によつて異なるから反應管に對する實驗結果を次元解析論的に整理する場合はあらゆる反應を同時に取扱ふことは出来ない。せいぜい V の表式が $y_1, \frac{T}{T_0}$ 等に就て同じ形のもを一括して問題にし得るのみである。これとても無次元の變數の數が多くなるから, 實際上は反應を指定し, 各々の反應に就て實測結果をまとめるほかは, あまり有用な結果は得られないであろう。此處では反應を一つ指定されたものとする。即ち, V が $y_1, \frac{T}{T_0}$ の函數として唯一つ定まつているものとする。大型の反應管(長さ L_0 , 流れに垂直な断面に對する代表的長さ d_0), を小型の反應管(L_0, d_0 に對應する長さを L, d とする)に對する實驗から推定しようとするには, 對應する無次元の變數が同じ値になつていけばよい。大型の反應管に對する N_0 を特に $N_{0,0}$ とし, 簡單の爲圓錐形反應管とし, 管徑を各々 d_0, d とすれば, (12) より

$$\frac{L}{N_0} = \frac{L_0}{N_{0,0}} \quad \text{或いは} \quad N_0 = N_{0,0} \left(\frac{L}{L_0} \right) \quad (15)$$

此は入口の狀況による兩管の空間速度は等しく取らなければならぬことを意味する。

又 $\Sigma C_i N_i \doteq \Sigma C_i N'_i \doteq N_0 \bar{C}$ とすれば, (15) より $\frac{LQV}{T_0 \Sigma C_i N_i}$ が兩管に就て等しくなることは自ら滿される。(13)の第二項に表はれる $\frac{F}{A} \frac{U}{\Sigma C_i N_i}$ が等しくなる爲には $(\frac{d_k}{d})$ の影響を無視出来れば, (11)を考慮し

$$\frac{\pi d L}{\pi d^2 N_0} \frac{(N_0)^g}{d^{1-g}} = \frac{\pi d_0 L_0}{\pi d^2 N_{0,0}} \frac{(N_{0,0})^g}{d_0^{1-g}}$$

(15)を代入して

$$d = d_0 \left[\frac{L}{L_0} \right]^{g/2-g} \quad (16)$$

即ち, L_0 を L にした場合, 同時に送入量は $N_{0,0}$ から (15) で與へられる N_0 に變へ, 又管徑は d_0 から (16) で與へられる d にすれば, 兩管に對する $y_1, \frac{T_1}{T_0}, \frac{T_2}{T_0}$ 對 $\frac{l}{L}$ ($= \frac{l'}{L_0}$, l' は大きな管に對する入口からの長さ) は一致し, 大型反應管に對する結果を, 小形のものから推定出来る筈である。但し, B は A が變つた場合, 断面が相似になる様にする。又以上の議論は勿論半徑方向の溫度, 組成分布が均一とし, d_k/d の影響は無視したものであることを注意しなければならぬ。

§ 4. 並流, 3 回路, 3 重管式内部熱交換型反應管

第 6 圖の様な, ウーデ式アムモニア合成管や, セルデン式亞硫酸ガス酸化管に使用される

型を取る。即ち反應物は低温度で反應層と中間の環狀部によつてへだてられた最外部を流れて中間環狀部を冷却しつつ自身の温度を高め (T_3 なる温度分布), 反轉して中間環狀部を流れ (T_2 なる温度分布), 再び反轉して反應層に入るものとする。反應層と最外部の流れは並流になつてゐる。§2. と同様にして, 流れの方向に垂直な断面は l によらず, 又 T_1, T_2, T_3 反應物の組成は l のみに依るということを假定する。

反應層, 環狀層, 最外部に 1, 2, 3 の番號を附し, 各層に於ける量は 1, 2, 3 なる添數で區別する。又例へば U_{12}, F_{12} 等で第 1 及第 2 層間の熱貫流率, 熱交換面積を示すものとする。更に 0 なる添數で $l = 0$ の所の値とし,

$$N \equiv \sum_i N_{1,i}, \quad \frac{N_{1,i}}{N_0} \equiv y_i \quad (17)$$

とする。

而る時は生成物を $i = 1$ とすれば, y_1, T_1, T_2, T_3 對 l の關係は次の聯立微分方程式で與へられる。

$$\frac{dy_1}{dl} = \frac{V}{N_0} \quad (18)$$

$$(A_1 \sum C_i N_{1,i}) \frac{dT_1}{dl} = A_1 V Q - \frac{F_{12} U_{12}}{L} (T_1 - T_2) \quad (19)$$

$$-(A_2 \sum C_i N_{2,i}) \frac{dT_2}{dl} = \frac{F_{12} U_{12}}{L} (T_1 - T_2) - \frac{F_{23} U_{23}}{L} (T_2 - T_3) \quad (20)$$

$$(A_3 \sum C_i N_{3,i}) \frac{dT_3}{dl} = \frac{F_{23} U_{23}}{L} (T_2 - T_3) \quad (21)$$

(7) を導くと同様にして, $(A_1 \sum C_i N_{1,i})$ 等を l によらないものとすれば,

$$(A_1 \sum C_i N_{1,i}) (T_1 - T_{1,0}) - (A_2 \sum C_i N_{2,i}) (T_2 - T_{2,0}) + (A_3 \sum C_i N_{3,i}) (T_3 - T_{3,0}) = A_1 Q N_0 (y_1 - y_{1,0}) \quad (22)$$

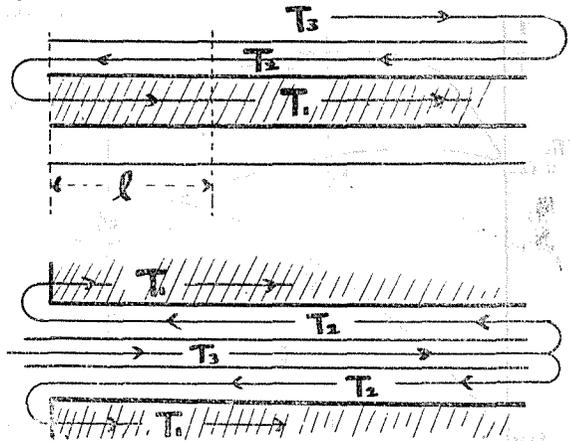
即ち, T_1, T_2, T_3, y_1 の間には一つの關係があり, (18)~(21) の 4 元方程式は 3 元となし得る。更に

$$A_1 \sum C_i N_{1,i} \doteq A_2 \sum C_i N_{2,i} \doteq A_3 \sum C_i N_{3,i} = A_1 N_0 \bar{C}$$

$T_{1,0} = T_{2,0}$ なることを考えると, (22) は近似的に

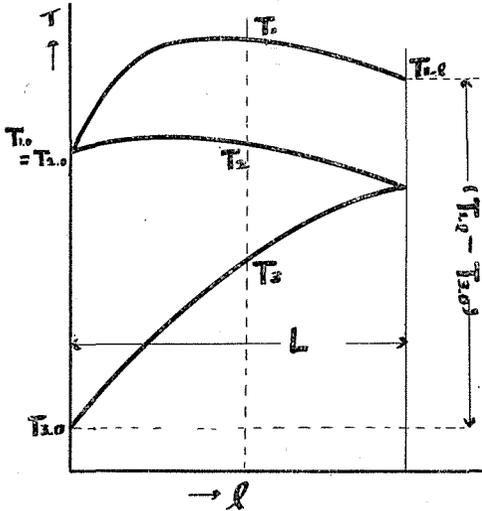
$$\bar{C} \{ (T_1 - T_2) + (T_3 - T_{3,0}) \} = Q (y_1 - y_{1,0}) \quad (23)$$

となる。(第 7 圖参照) 特に $l = L$ (出口) の組成を e なる添字を附して示すとすれば,



第 6 圖

$T_{3.e} = T_{2.e}$ であるから $(T_{1.e} - T_{3.0})$ は反応量 $(y_{1.1} - y_{1.0})$ に比例することになる。以下 $T_{1.0} = T_{2.0}$ を與へられたものとして論ずる。方程式の解き方は $T_{3.0}$ を假定して計算を行い、 $l = L$ に於て $T_{2.e} = T_{3.e}$ になる様に $T_{3.0}$ を定める。($T_{1.0} = T_{2.0} = T_0$ の外に、 $T_{3.0}$ を指定すると L は自動的に定まることになる。)



第 7 圖

以下 $Q = 0$ の場合を考へる。

1. 最初に T_2 を問題にする。向流の場合には l を大きくするに従つて T_2 は下る一方であるが、今の場合 l の小なる所では (20) の右邊の第二項が絶対値が大きく、 T_2 は寧ろ増加する。(T_3 と平行に近い。) (20) の第一項が大となるに至つて T_2 に極大値が生じ、其の點より更に l が大きくなると T_2 は下ることになる。(T_1 と平行に近い。) T_1 に対しては傾向は向流と同様であるが、(19) の右邊に於て T_2 が比較的大きい爲に $(T_1 - T_2)$ は小さく、極大を與へる l_{max} は大となる。即ち T_1, T_2 に關する限り向流の場合

と比較すれば反應管の l の大きい場所の温度が全體として高くなる。又 $(T_1 - T_2)$ は向流の場合より小さい。 T_3 は (21) より分る様に、上る一方である。反應量 $(y_{1.1} - y_{1.0})$ に比例するものは、向流の場合は $(T_1 - T_2)$ であるが、この場合は $(T_1 - T_2) + (T_3 - T_{3.0})$ である。

2. 向流の場合と同様、断面が幾何學的に相似な形を持つ三重管の U_{12}, U_{23} に對し、同様な假定の下に (11) と同様な推定が成立する。

3. §2 の 3 と同様、 N_0 を増せば全體として平らになる。出口温度は必ず大きくなるとは限らない。

4. A_2 を小さくして U_{12} を大きくする場合に就ては §2 の 4 と同様である。且 $(T_1 - T_2)$ は小となり、假に收率が變らないとし、 $T_{2.0}$ を固定するとせば $T_{3.0}$ は下る。 A_3 を小さくして U_{23} を大きくする場合は、 T_2, T_3 の入口附近の増加の傾きが大きくなり、従つて又 T_1 の傾きも大となる。且 $(T_2 - T_3)$ は小となり、 $T_{3.0}$ は上る。その理由は

a.) $(T_{1.e} - T_{3.0})$ を不變、即ち收率を不變とすると、 U_{12} が大となつた場合、 $T_{3.0}$ を固定すれば、は第 8 圖の $T_{2.0}'$ に下るとすると次の様な矛盾におちいる。即ち $(T_{2.0} - T_{3.0})$ は小さくなるから (21) より $\frac{dT_3}{dl}$ は小となり (少くとも入口では) $T_{2.e}$ は $T_{2.0}'$ と下るであろう。そうすれば $(T_{1.e} - T_{2.e})$ は $(T_{1.e} - T_{2.0}')$ となり、大となり、始め I なる曲線であつたものが II の如くなるであろう。一般に $(T_1 - T_2)$ は大となると豫想される。然らば反應管の後半で $-\frac{dT_1}{dl}$ は急な傾きで下る筈であるが、此は圖より判る様に矛盾する。従つて $T_{2.0}$ は上らなくてはならない。

此の場合 $T_{3.0}$ を固定する代りに $T_{2.0}$ を固定すれば $T_{3.0}$ が下ることになる (第13圖参照)。

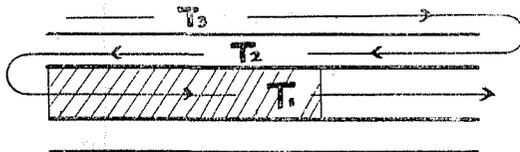
b). 前圖を用いることとし、收率を不變として U_{23} を大にした場合、 $T_{2.0}'$ が $T_{2.0}$ に上るものとすれば次の如く矛盾に陥る。即ち

$(T_{2.0}' - T_{3.0})$ は $(T_{2.0} - T_{3.0})$ と大きくなったから入口に於て $\frac{dT_3}{dl}$ は大きくなり、 $T_{2.0}'$ は $T_{2.0}$ の如く上るであろう。そうすると T_1 の極大を興へる位置は圖の如く、始めのIIよりも前部になる。然るに $(T_1 - T_2)$ は小さくなる傾向だから (19) に於て

$\frac{F_1 U_{12}}{L} (T_1 - T_2)$ は小さくなり、極大を興へる位置は入口より大きな距離でなければならぬことになり矛盾である。即ち、始め $T_{2.0}'$ であつた點は下らなくてはならない。 $T_{2.0}$ を固定して考へれば、 $T_{3.0}$ は上らなくてはならぬ (第12圖参照)。

5. A, L を一定にしておいて F_{12}, F_{23} 等を増せば T_1, T_2, T_3 の l に対する傾きは大きく、 T_1 曲線は平均値からのへだたりが大となり、必ずしも有利でない。

6. $A_1 L, A_1 N_0$ を一定にし、 L を變へる場合を考へる。§2, の6と同様な假定のもとに、(19)を(9)の如く書けば、其の第一項は d^2 に比例し、第二項は $1/d^0$ に比例する。従つて $l=0$ 附近の T_1 の傾は d を小さくすると向流の場合と同様に小さくなるが向流の場合と異り、 T_2 が $l=0$ の附近では大きくなるので (19) の第二項絶対値は必ずしも d を小さくした場合大きくなるとは言へぬ。従つて向流の場合に比し平になる。



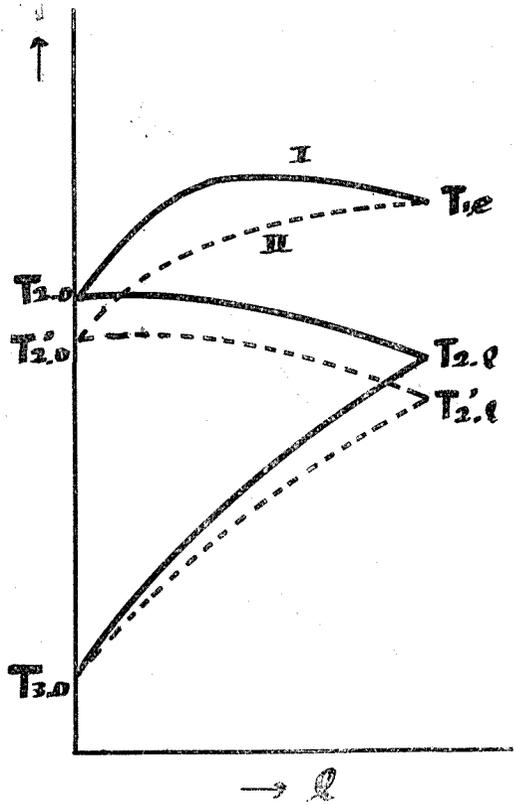
第 9 圖

は有効でない。

次に計算例を示す。

(例) 4.

$$A_1 \sum C_i N_{1,i} = A_2 \sum C_i N_{2,i} = A_3 \sum C_i N_{3,i}$$



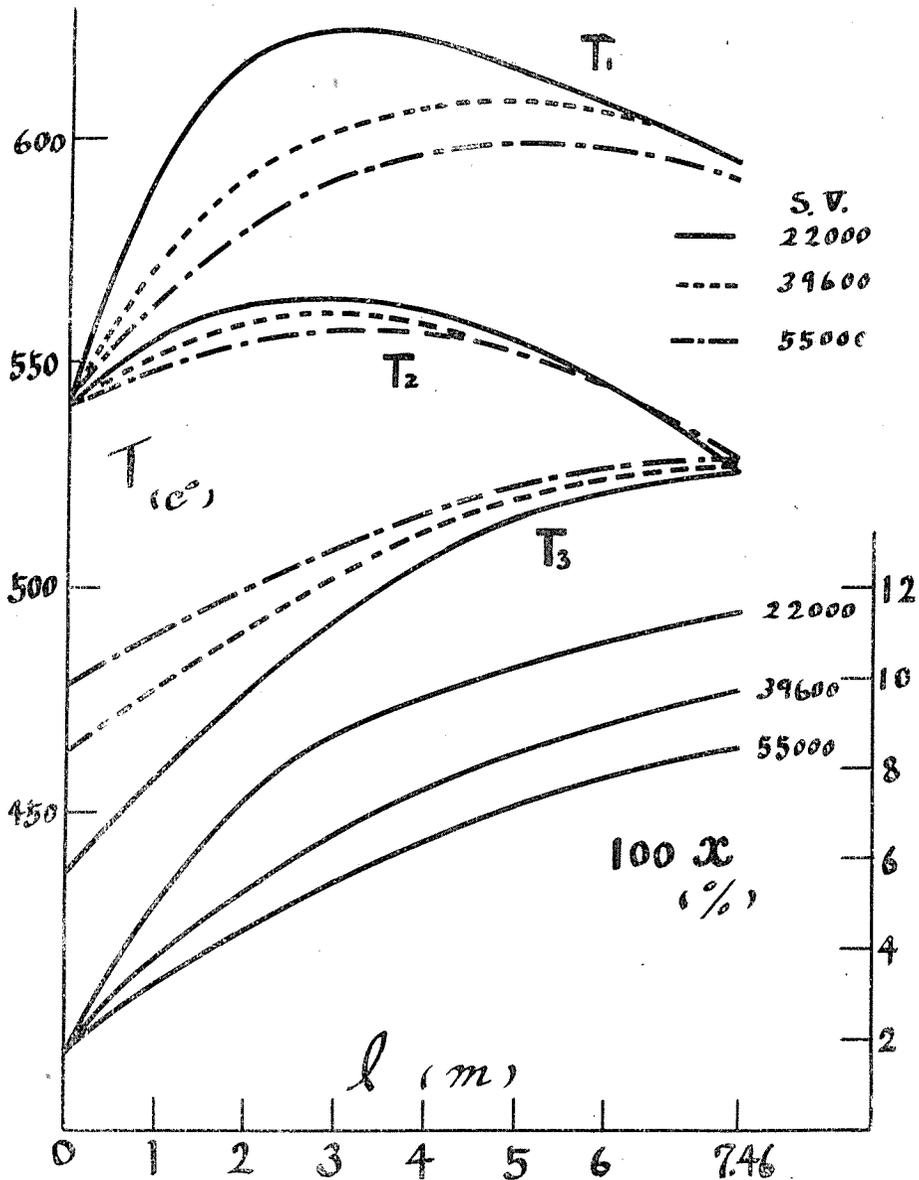
第 8 圖

7. 1なる層を觸媒充填部と其の先に續く空管の部分より構成し、空管の部分長くして豫熱交換をなさしめると、 l の大きい部分で T_3 は比較的平となり、 $T_{3.0}$ は少しは下るがあまり下らない。即ち豫熱交換には有効でない。

$$F_{12} \doteq F_{23}$$

$$U_{12} = 150, U_{23} = 120 \text{ (但し S.V. 22000)}$$

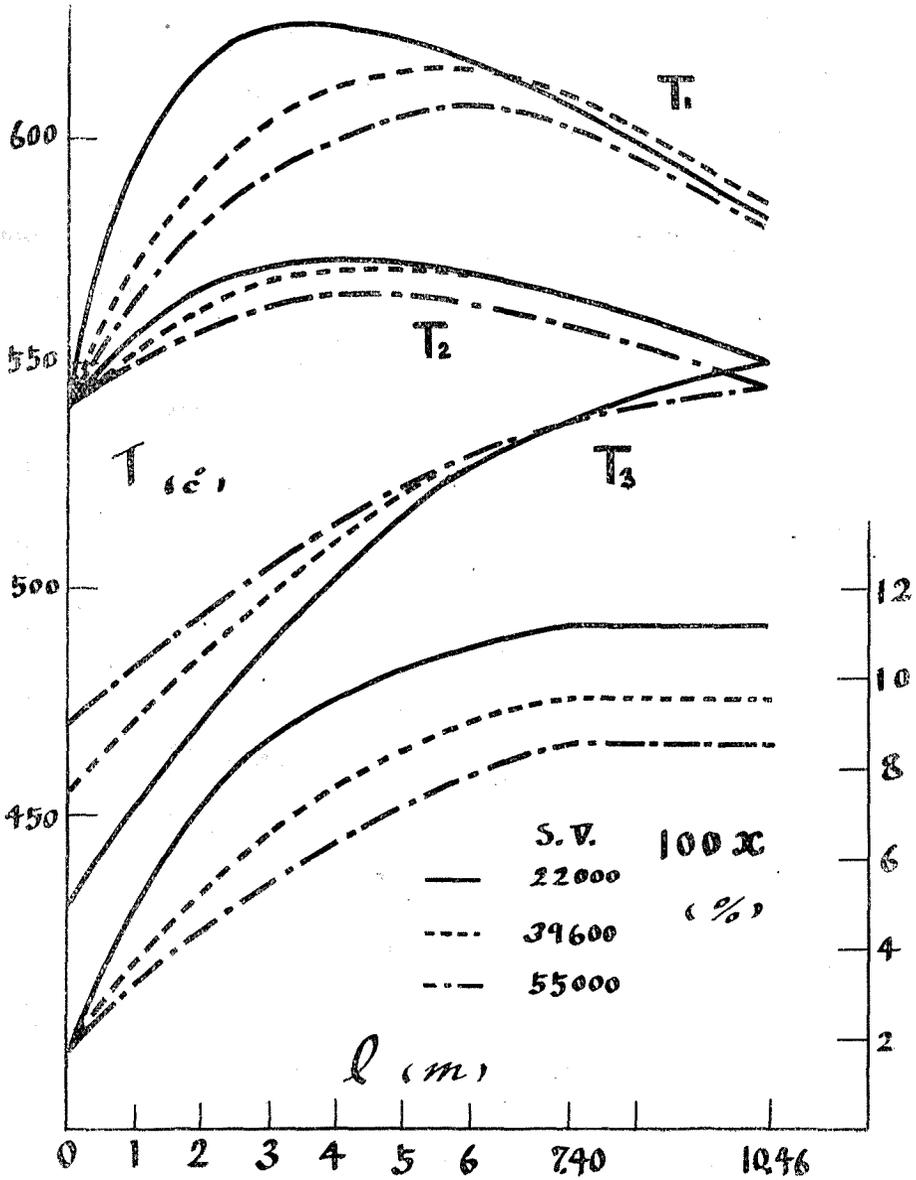
とし、その他の数値は全て(例)1.の場合と共通のものとして計算し、流速(S.V.を22000~55000)による x 及び温度分布の變化を見た。其の結果は第10圖に示す通りである。流速が増すに従い温度分布の曲線が全體として平らになり、出口の x が下るのは二重管の場合と同様である。



第 10 圖

(例) 5.

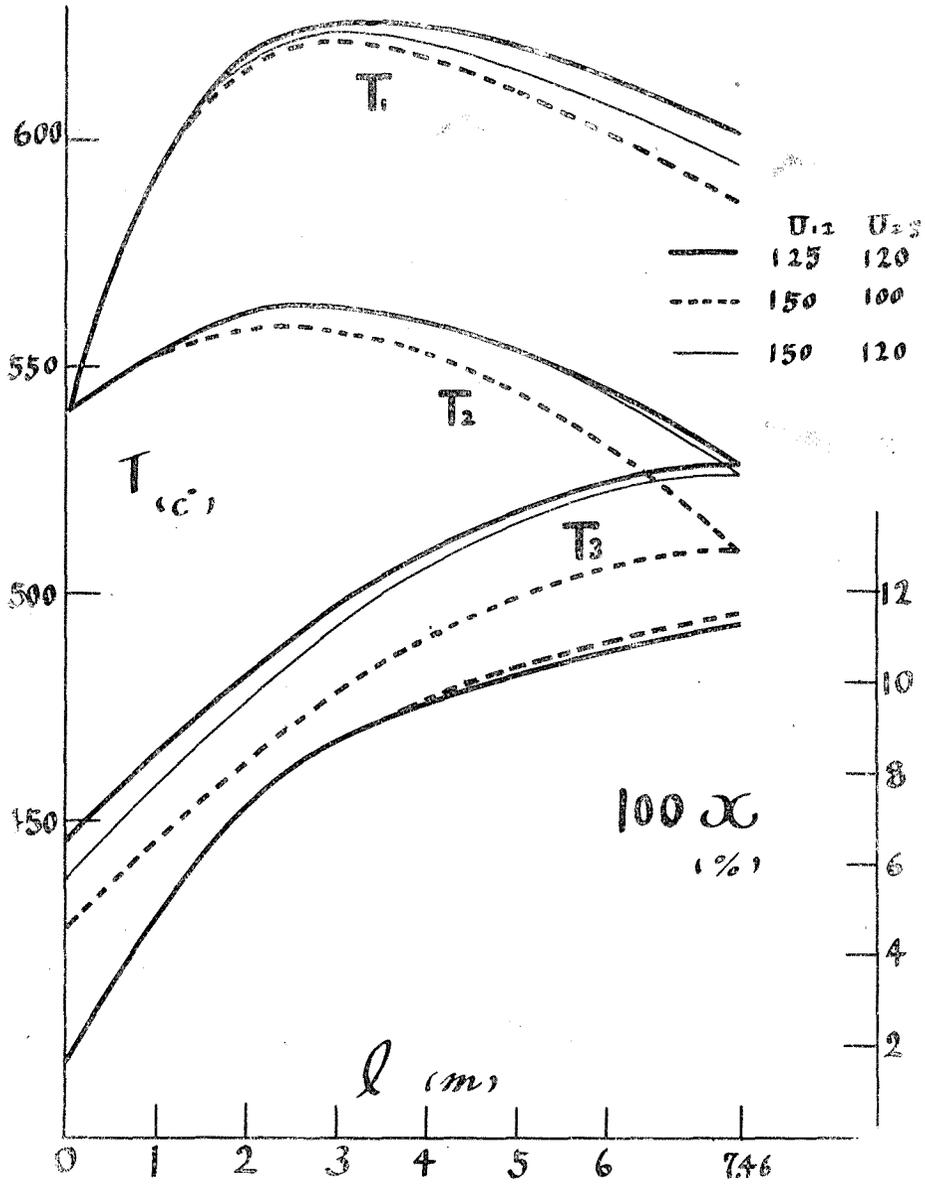
條件は(例) 4. と同様として、唯、豫熱交換の部分として L を $3m$ 延長する。その結果は第11圖に示す。 $T_{3.0}$ は(例) 4 の場合に比し僅に下つている。



第 II 圖

(例) 6.

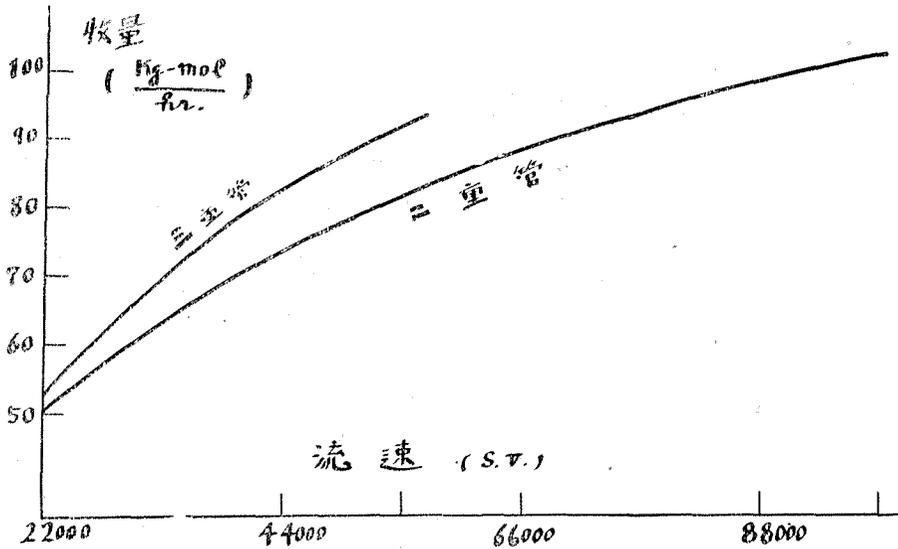
(S.V.) を 22000 と一定にし、 $U_{12}=150$ 、 $U_{23}=120$ の場合を基準とし U_{12} のみを變へた場合、 U_{23} のみを變へた場合の實算を第12圖に示す。 U_{12} を大きくすれば $T_{3.0}$ は下り、 U_{23} を大きくすれば $T_{3.0}$ は上つていることが確に認められる。



第 12 圖

(例) 7.

生成物の出口に於けるモル分率即收率は流速の増加によつて減少する。(例 1, 4,)しかし単位時間當りの收量は増加する。第13圖には二重管及び三重管に於ける收量と流速の關係を示した。流速を増すと收率は減少するが、收量は殆ど直線的に増加している。單に收量という點からのみ見れば空間速度は増した方がよいわけである。

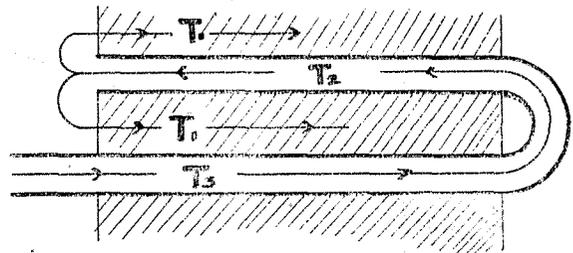


第 13 圖

§ 5. U字型, 3回路式内部熱交換型反應管

第14圖の様な新ウーデ式アムモニア合成管に使用される型をとる。即ち、反應物はU字管になつてゐる第3, 第2の層を流れつつ此れに接する觸媒層を冷却する。第2層より反轉し

て觸媒充填層に入る。要するに、第1層が第2層のみならず、第3層によつても冷却せられてゐることが三重管式と異なる所である。§ 4.と同様の記號を用いると、 y_1, T_1, T_2, T_3, l の關係は



第 14 圖

$$\frac{dy_1}{dl} = \frac{V}{N_0} \tag{24}$$

$$(A_1 \sum C_i N_{1i}) \frac{dT_1}{dl} = A_1 V Q - \frac{F_{12} U_{12}}{L} (T_1 - T_2) - \frac{F_{13} U_{13}}{L} (T_1 - T_3) \tag{25}$$

$$- (A_2 \sum C_i N_{2i}) \frac{dT_2}{dl} = \frac{F_{12} U_{12}}{L} (T_1 - T_2) \tag{26}$$

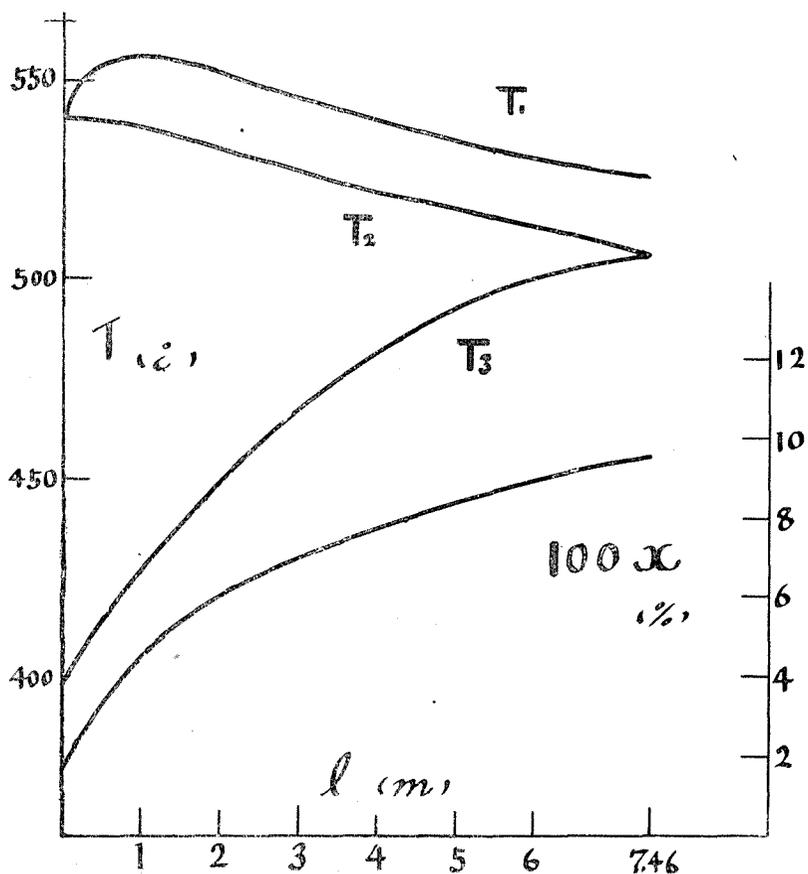
$$(A_3 \sum C_i N_{3i}) \frac{dT_3}{dl} = \frac{F_{13} U_{13}}{L} (T_1 - T_3) \tag{27}$$

T_1, T_2, T_3 の定性的傾向は第7圖と同様である。又(22), (23)は此の場合もそのまま成立する。三重管式と比較してみると、 T_1 の入口の傾きは(25)の三項によつて小さくなる。三重管式で行つた場合、前半の T_1 の傾きが大きい爲、 T_1 の均一分布が困難な場合でも、U字管型では

T_1 の分布を均一に出来るであらう。

(例) 8.

流速を 22000 とし, 入口温度を 540°C に固定し, 其の他の数値は全て(例)4. と同じとして計算した結果を第15圖に示す。此の場合は温度分布は比較的平になる。しかし其の平均温度は入口温度に近く, 低い爲に V の値が小さく, T_1 と T_2 の温度差が小さく收率はよくない。此の場合は入口温度を上げれば全體として高く, 而も均一に近い温度分布となり三重管型よりかへつて良い收率となるだろう。



第 15 圖

要 約

前報に引續き向流型反應管に就て, 又並流型三重管其他に對して一般論を展開した。次に反應速度の数値を温度, 組成, 全壓等の函數として與へられたものとし, NH_3 合成を例とし, 具體的數値計算例を示した。即ち, 種々なる反應管に就て反應條件を變へて, 組成分布, 温度分布を同時に解き, 主題に關する一般論を補足した。

本研究は岡本教授指導の下に，文部省科學研究費によつて行つた。附記して感謝する。(昭和25年4月 日本化學會年會，同7月同會北海道支部常會講演)。

文 献

- 1) 兒玉，福井， 化學機械 **I2** (1948), 24
 兒玉，福井，川崎 同 **I2** (1948), 26
- 2) 進藤 北大工彙報 第3號 (1949), 97, 113
 尙，岡本，進藤 硫安技術 第10號 (1950), 49 參照
- 3) 進藤， 室工大研究報告 第1號 (1950) 51 日本化學會北海道大會 (昭・24・7) 講演
 (この報文を第一報とす)
- 4) 松山， 化學機械技術 第2集 (關西側) (1950) I