



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	流通系反応装置設計におけるHold Backの効用および使用限界について
Author(s)	小林, 晴夫; Kobayashi, Haruo; 荒井, 深 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 399-406
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40726
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_399-406.pdf



流通系反応装置設計における Hold Back の 効用および使用限界について

小林 晴 夫
荒 井 深

On the Utility of Hold Back for the Design of Flow Reactors

Haruo KOBAYASHI
Fukashi ARAI

Abstract

To take into account the effect of the spread in residence time on reactor performance, many computational models have been proposed. The value of hold back, which was defined by Dankwerts, is rather simple to evaluate but the extent of reaction is not solely dependent on its value. Comparisons are made between hold back and the rest of the models and it is found that the higher the degree of conversion or the higher the order of reaction the more serious is the difference between them.

The restrictions with which the hold back can be used without serious errors are discussed and a device is proposed to extend the validity of hold back to design procedure.

流通系反応装置を用いて反応を行なう場合にその反応率あるいは選択率は、装置内での流体混合による反応物質の滞留時間分布特性によって大きな影響をうけることはよく知られている⁵⁾。

しかし、装置内の流体混合機構は、装置の種類によって異なるし、又一般にきわめて複雑であり十分に解明されていない。

本報で扱うような均一相反応の場合は、ある成分の出口濃度 C_j は、反応時間 θ のときの濃度 $C_j(\theta)$ および装置内滞留時間分布関数 $E(\theta)$ と次の関係がある。

$$C_j = \int_0^{\infty} C_j(\theta) E(\theta) d\theta \quad (1)$$

しかし、一般の流通系装置では、滞留時間分布関数 $E(\theta)$ は複雑であり、(1)式を用いて解析的に求めることはかなり難しい。そこで、 $E(\theta)$ の関数形を近似し、(1)式による積分を行わずに C_j の近似値を求めるために種々の混合モデルが提出されている。

しかし、実測した滞留時間分布特性を、ある一つのモデルに基づいて解析し、混合の程度

をあらわすパラメーターの値を求める場合に、そのモデルの理論 $E(\theta)$ の特徴のすべてが、実測の曲線に表われるということはない。そこで、どの特徴に注目して対応させるかで、異なる結果が得られることもあり、幾分の曖昧さは避け難い。又、実測した滞留時間分布曲線を種々のモデルに基づいて解析して求めたそれぞれの出口濃度の間にはほとんど差がないという例も報告されている⁹⁾。このような場合には、種々なモデルに基づいて算出した出口濃度と実測値とを比較することにより、装置内の混合特性に対する適当なモデルを抽出することは困難である。一方、設計という実用上の立場からすると、わざわざモデルに立脚して、実測の滞留時間分布特性を近似するというをせずに、実測の曲線から直接反応に関係する特性値を求め、これを用いる方が却って都合がよい。

この特性値として、Danckwerts²⁾ は、過渡応答の平均滞留時間までの積分を Hold Back と名付け、ピストン流からの偏差を知る目安として用いる事を提案している。この概念は、装置の流体混合の程度を示す一つの便利な特性値と考えられるが、一方、厳密さにおいて欠けており、実際の設計には、大ざっぱな指針しか与えず有用でないと言われている。

しかし、実用上必要である、その精度、使用限界などについては、理論的にも、実験的にも詳しくは検討されていない。

そこで、本報ではこれまでに提出されている種々のモデルのうち代表的なものについて滞留時間分布関数と、反応および Hold Back との間の関係を解析的に調べることにより、Hold Back の反応に対する関係を求め、その結果に基づいて、実際の流通系反応装置の設計の際の Hold Back の有用性について検討を行なう。

(1) Hold Back

装置内のトレーサーの初濃度が 0 で、 $\theta=0$ の瞬間から流入流体中のトレーサー濃度を C_0 の一定値とした時に、装置出口濃度 C の時間 θ に対する変化は過渡応答と呼ばれ、縦軸に無次元化濃度 C/C_0 、横軸に無次元化時間 ϕ ($\phi=\theta/\theta_r$, θ_r : 平均滞留時間) をとって表わしたものを F -diagram と云う。Danckwerts のいう Hold Back は、この F -diagram で $\phi=0$ より $\phi=1$ までの積分値であり、次の式で表わされる。

$$H = \int_0^1 F(\phi) d\phi \quad (2)$$

$F(\phi)$ は、ピストン流の場合には、 $\phi < 1$ で $F(\phi)=0$ 、 $\phi \geq 1$ で $F(\phi)=1.0$ 、であるから、 $H=0$ となり、完全混合の場合には、 $F(\phi)=\exp(-\phi)$ 、であるから $H=1/e=0.359$ 、となる。均一相の場合に $0 \leq H \leq 1/e$ 、であり、 H が大きい程、ピストン流からずれていることを示している。

又、この Hold Back H が大きいということは、反応装置の内容積のうち、すでに反応を終った物質によって占められる割合が多くなり、一方、多くの反応物質が装置を早く通過していくことになるから、流速 F 一定で、同じ反応率を得る場合に必要装置内容積 V は大きく

なり、 V 一定の場合には、得られる反応率が低くなるという傾向がある。

(2) 代表的な混合モデル

混合モデルについての詳細については、宮内⁵⁾、江口¹⁾らの解説をはじめとして優れたものが多くあるので、ここでは後の論議に必要な要点のみを Table 1 に表示する。表中の $E(\phi)$ は無次元化時間 ϕ についての滞留時間分布関数であり、先の過渡応答との間に、次の関係がある。

$$E(\phi) = \frac{dF(\phi)}{d\phi} \quad (3)$$

$$F(\phi) = \int_0^\phi E(\phi) d\phi \quad (4)$$

拡散モデルの $E(\phi)$ は複雑な関数であるが、宮内⁵⁾により線図の形で与えられているので、これを用いて図式積分を行なうことによって $F(\phi)$ 、更に H を求めることが出来るし、又 $E(\phi)$ が簡単な関数の場合には、(4)式により、積分することにより $F(\phi)$ 、更に(2)式により H を求めることも出来る。

Table 1.

model	$E(\phi)$	C/C_0 (first-order irreversible reaction)
Dispersion model	$\sum_{n=1}^{\infty} A_n \nu_n \exp(-\nu_n \phi)$ Yagi & Miyauchi (1953)	$\frac{4a \exp(B_0/2)}{(1+a)^2 \exp(B_0 \cdot a/2) - (1-a)^2 \exp(-B_0 \cdot a/2)}$ $a = \sqrt{1+4D_a/B_0}$ $D_a = kV/F \quad B_0 = uL/E$
Tanks in series	$N^N \phi^{N-1} \exp(-N\phi)/(N-1)!$ MacMulin & Weber (1935)	$1/(1+D_a/N)^N$
PC series combination model	$0 < \phi < I: 0$ $I < \phi: \exp[-(\phi-I)/(1-I)]/(1-I)$ Gilliland, Mason & Oliver (1953)	$\frac{\exp(-D_a \cdot I)}{1+(1-I) D_a}$
PC parallel combination model	$(1-I)^2 \exp[-(1-I)\phi]$ $+ I \delta(\phi) \phi = 1/(2-I)$ Nagata & Eguchi (1953)	$\frac{(1-I)^2}{(1-I)+D_a} + I \exp[-D_a/(2-I)]$
Velocity distribution model (parabolic)	$0 < \phi < 1/2: 0$ $1/2 \leq \phi: \phi^3/2$ Taylor (1953)	$(1-D_a/2) \exp(-D_a/2)$ $+ (D_a/2) E_i(-D_a/2)$

P: piston flow

C: complete mixing

$\delta(\phi)$: delta function

$$E_i(y) = - \int_y^\infty \exp(-x)/x dx$$

(3) Hold Back と化学反応

(i) 一次不可逆反応

まず、最も簡単な一次不可逆反応を例にとり、Table 1 にあげた各種の混合モデルについて、混合程度が異なる場合の Hold Back の大きさと反応の進行程度について求め、その間の関係を調べる。ある一定の反応率 $(1-C/C_0)$ を得るのに必要な Damköhler number Da と、Hold Back との関係を示したのが Fig. 1 である。それぞれのモデルでの混合程度を表わすパラメーター、拡散モデルにおける Bodenstein

Number B_0 、槽列モデルにおける槽数 N 、ピストン流・完全混合組合わせモデルにおける I と、Hold Back との関係を図中上部に示している。このような、各種のモデルで種々の混合を表わすパラメーターの値のときの、ある反応率を得るに必要な Da を縦軸に、そのときの Hold Back を横軸にとると、全てのモデルについて点線で示されたようなほぼ同一曲線上に乗っている。すなわち、モデルの種類に無関係に、ある反応率を得るのに必要な Da は、Hold Back の値によってほぼ決定されるということが示されている。同じように、一定の Da のときの未反応率 (C/C_0) と Hold Back との関係を示したのが Fig. 2 である。この場合にも、その関係は、全てのモデルについて点線で示されるような同一曲線で大体表現することが出来ることから、Hold Back が同じなら、モデルの種類によらず、反応率がほぼ同じ値となることが云える。

これらの事実は、特に高い反応率を得ることが必要な場合を除けば、Hold Back のみで反応をほぼ予測することができることを意味するから、装置内の混合機構が解らない場合でも Hold Back

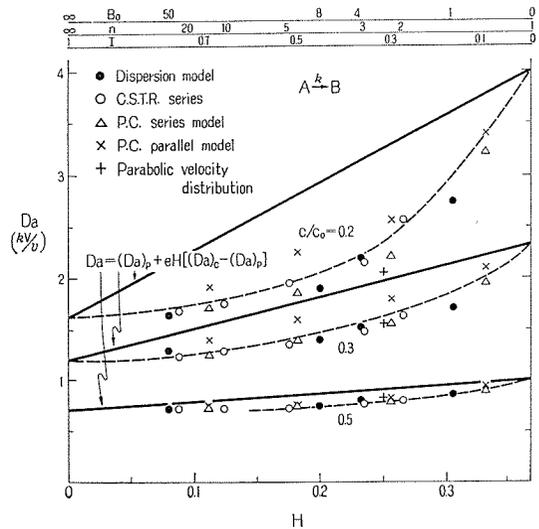


Fig. 1. Damköhler number necessary for various conversion levels versus Hold Back for first-order irreversible reaction.

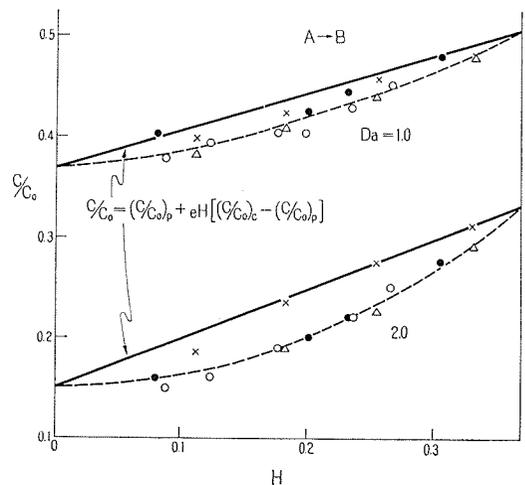


Fig. 2. Fraction unconverted versus Hold Back for first-order irreversible reaction.

を実測又は推定することができれば, Fig. 1 および Fig. 2 のような計算結果を用いて, かなりの精度で設計および操作のための資料を得ることができることになる。

又, 逆に, ある装置内の混合機構をモデル化しようとする際に, 種々のモデルを仮定して, 実測の $E(\phi)$, $F(\phi)$ から混合程度を表わすパラメーターの値を求め, これを用い反応を予測し, これと実験の反応結果との比較から, 妥当なモデルを選択しようとしても, 余程反応率の大きな範囲で行なわない限り, 難しい。

又, $C/C_0 \sim H$, $Da \sim H$ などの関係は, 下にわん曲した曲線 (点線) であるが, そのわん曲度は, 反応率が数 10% のような余り大きくない場合は小さいから, これを図中の実線で示した直線 (5), (6) 式で近似することができよう。

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{C}{C_0}\right)_p + eH \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_c - \left(\frac{C}{C_0}\right)_p \right] \quad (5)$$

$$Da = (Da)_p + eH [(Da)_c - (Da)_p] \quad (5)$$

実装置の混合特性の多くは, ここで対象としたモデルのいずれかで大体近似しうると考えると, (5), (6) 式で推定した C/C_0 , および Da は実際の値より幾分大きく見込むことになり, 安全側にみていることになる。したがって, 反応率が余り高くない場合には, これらの式を用いることも有効であろう。(6) 式で $Da = kV/F$ であるから, k , F が一定であれば, (6) 式は (7) 式の形に表わされる。

$$V_1 = V_p + eH(V_c - V_p) \quad (7)$$

この式は, Hougén がすでに提出しているが, ある一例について述べたものであり, その他の場合への適用性については未検討であった。しかし, 以上の検討の結果からも, 反応率の余り高くない範囲の一次不可逆反応では, 装置が異なっても, 初期設計には適用できることが解った。

(ii) 二次不可逆反応

次に, 一次不可逆反応について求めた Hold Back と反応の関係が, 反応次数が異なる場合についてはどう変るかを検討する。均一相二次不可逆反応を例にとり, ある反応率を得るに必要な $Da = kC_0V/F$ と Hold Back との間の関係を, 拡散モデルおよび槽列について調べた結果を示したのが Fig. 3 である。

なお, 拡散モデルの反応率については Lebenspiel が数値解法により求めた結果

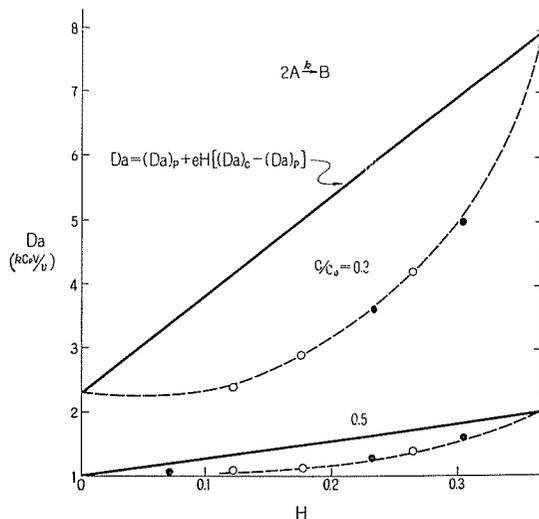


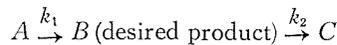
Fig. 3. Damköhler number necessary for various conversion levels versus Hold Back for second-order irreversible reaction.

を用いた。図中の点線で示されるように、二次不可逆反応の場合も、反応率が余り大きくない範囲では、反応はモデルに関係なく Hold Back によって、ほぼ規定されている。ただし、同じ反応率について、一次不可逆反応の場合と比較すると、点線で示された $D_a \sim H$ の関係を示す曲線の下へのわん曲度がましており、(6)式で表わされる直線からのずれは大きくなる。逆に反応次数がさがればわん曲度は小さくなり直線に近づく。すなわち、 $D_a \sim H$ の関係を示す曲線は、反応率の範囲ばかりでなく、反応次数によってもわん曲度が異なる。

このことは、ピストン流の場合の $(C/C_0)_p$, $(D_a)_p$, $(V_a)_p$ と完全混合の場合の $(C/C_0)_c$, $(D_a)_c$, $(V_a)_c$ を用い、その中間の混合の場合の (C/C_0) , (D_a) , V を (5), (6), (7) 式にしたがって内挿によって求めることは、反応次数が低い場合には、かなり適用範囲が広いが、反応次数が高い場合には、狭く余り有用でないと云えよう。

(iii) 逐次反応

次に、複合反応の例として、最も一般的であり重要と考えられる次の逐次反応について、目的とする中間生成物 B への転化率と Hold Back との関係を探る。



この反応に対する流体混合の影響を拡散モデルおよび槽列モデルを用いて検討した著者らの結果を用い、最大転化率 $(C_B/C_{A0})_{\max}$ と Hold Back との関係の一例を図示したのが、Fig. 4 である。この図でも、両者の関係が点線で示されている上にわん曲した同一の曲線で表わされることがわかる。この曲線のわん曲度は、 k_2/k_1 が小さく、 $(C_B/C_{A0})_{\max \cdot p}$ が大となれば大きくなり又、 k_2/k_1 が大きく $(C_B/C_{A0})_{\max \cdot p}$ が小さくなれば、小さくなる。又、縦軸にある Hold Back の場合の最大転化率の、ピストン流の場合のそれへの比をとった場合には、その曲線のわん曲度は、 $k_2/k_1 = 1$ の場合が最も大きく、 k_2/k_1 が大きくなっても、小さくなくても、そのわん曲度は次第に小さくなる。Fig. 4 で実線で示した直線は (8) 式であるが、このことを考えると、最大転化率比 $R = (C_B/C_{A0})_{\max} / (C_B/C_{A0})_{\max \cdot p}$ を用いた (9) 式は、混合による最大転化率の低下率を知るのには、用いることもできよう。

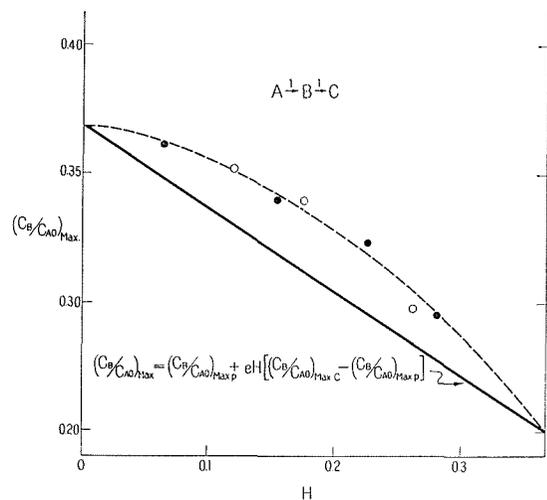


Fig. 4. Maximum yield of the desired product versus Hold Back for first-order consecutive reaction.

$$\left(\frac{C_B}{C_{A0}}\right)_{\max} = \left(\frac{C_B}{C_{A0}}\right)_{\max \cdot c} + eH \left[\left(\frac{C_B}{C_{A0}}\right)_{\max \cdot p} - \left(\frac{C_B}{C_{A0}}\right)_{\max \cdot p} \right] \quad (8)$$

$$R = 1 + eH[1 - R_c] \quad (9)$$

以上の均一相における諸反応についての検討の結果、反応率が特に高くはない範囲では、反応は仮定した混合モデルの如何を問わず、Hold Back が同じならばほぼ同じ結果となる。すなわち反応は Hold Back により規定される。ただし、反応と Hold Back の関係は、反応率、反応機構によって異なるので(5), (6), (7) などのような一つの関係式種々の条件における反応に対し無差別に適用することは、場合によってはかなり大きな誤差を生ずるので設計の目的にそのまま用いることは難かしい。勿論、用いる装置内の混合モデルが明らかな場合は、その理論式を用いることが一番望ましいが、混合機構が不明な場合は、モデルに無関係に定義されている Hold Back の概念は有用であるので、これを用いた設計のための近似式の精度をあげる工夫を行なう。一番確実な方法としては、本報の諸図のように、対象とする反応に対して、種々なモデルについて、Hold Back との関係調べ、線図をつくり、これを用いることであるが、これより簡単で且つかなりの精度が保障される関係式をもつことも望ましい。

諸図で明らかなように、 $C/C_0 \sim H$ 、 $D_a \sim H$ の関係を明らかにする曲線のわん曲度は反応率、反応次数などで異なるので、この効果を表現するのに、ピストン流 ($H=0$) と完全混合 ($H=1/e$) の間に、もう一つの基準となる混合度の点、例えば $H_s=0.2$ を設け、 $(C/C_0)_s$ 、 $(D_a)_s$ を計算又は実験により求めておき、 $0 \leq H < H_s$ 、 $H_s < H < 1/e$ の二つの領域にわけ、それぞれの領域について、直線近似を行なえばよい。

この場合には、(5) 式は

$0 \leq H < H_s$ で

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{C}{C_0}\right)_p + \frac{H}{H_s} \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_s - \left(\frac{C}{C_0}\right)_p \right] \quad (10 a)$$

$H_s < H < 1/e$

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{C}{C_0}\right)_s + \frac{(H-H_s)}{(1/e-H_s)} \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_e - \left(\frac{C}{C_0}\right)_s \right] \quad (10 b)$$

(6) 式と同様に

$0 \leq H < H_s$

$$D_a = (D_a)_p + \frac{H}{H_s} [(D_a)_s - (D_a)_p] \quad (11 a)$$

$H_s < H < 1/e$

$$D_a = (D_a)_s + \frac{(H-H_s)}{(1/e-H_s)} [(D_a)_e - (D_a)_s] \quad (11 b)$$

このような関係式を用いることにより、Hold Back の簡便さを生かし、かつ反応をかなりの精度で予想しうるから、混合機構が明らかでない装置の設計には有効である。

Nomenclature

- B_o : Bodenstein number $= uL/E$ [dimensionless]
 C : concentration [g-mole-cm⁻³]
 Da : Damköhler number $= kC_0^{n-1}V/F$ (n -order) [dimensionless]
 E : diffusivity [cm² sec⁻¹]
 $E(\theta)$: residence time distribution function
 $F(\theta)$: indicial response
 F : volume flow rate
 H : holdback defined by equation (2)
 k : reaction rate constant (g-mole-cm⁻³)¹⁻ⁿ sec⁻¹
 L : reactor length [cm]
 u : linear velocity [cm sec⁻¹]
 V : reactor volume [cm³]
 θ : time [sec]
 θ_r : mean residence time $= V/F$ [sec]
 ϕ : dimensionless time $= \theta/\theta_r$

Reference

- 1) 江口 弥: 「流通系における混合模型」, 化学工学, **26**, 947 (1962).
- 2) P. V. Danckwerts: Chem. Engng. Sci., **2**, 1 (1953).
- 3) O. A. Hougen: Ind. Engng. Chem., **53**, 509 (1961).
- 4) 小林晴夫, 荒井深: 「複合反応に対する装置内滞留時間分布の影響について」, 北大工学部研究報告 第35号 387 (1964)
- 5) 宮内照勝: 「流系操作と混合特性」, 新化学工学講座 (1960), 日刊工業新聞社発行.