



Title	複合反応に対する装置内滞留時間分布の影響について
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, 387-397
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40741">https://hdl.handle.net/2115/40741</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_387-398.pdf



# 複合反応に対する装置内滞留時間 分布の影響について

小林 晴 夫  
荒 井 深

## On the Effect of Fluid Mixing on the Performance of Complex Reaction in Flow Reactors

Haruo KOBAYASHI  
Fukashi ARAI

### Abstract

The effect of fluid mixing on the performance of 1st order complex reaction is investigated from a unified point of view using the transfer function as an operator for calculation.

Numerical results obtained for a consecutive reaction  $A \rightarrow B \rightarrow C$  are presented graphically and discussed in some detail.

均一相流通系反応装置内での反応に対する流体の装置内滞留時間分布の影響については、一次および二次の不可逆反応について、拡散モデルに基いて、Danckwerts<sup>2)</sup>、宮内<sup>7)</sup>、Lebenspiel<sup>5)</sup>らが、又槽列モデルについて MacMullin ら<sup>6)</sup>が検討を行なっている。

しかし、工業的にも重要であり、かつ選択性が問題となるような複合反応については取扱われた例が少く、逐次反応について、最適操作を行なった場合の中間生成物の収率に対する流体混合の影響を、拡散モデルに基づき論じたのに Tichacek<sup>8)</sup>の研究、又特殊な反応例として流動層におけるナフタリン酸化による無水フタル酸製造工程を拡散モデルとして取扱ったのに DeMaria ら<sup>3)</sup>の発表があるにすぎない。

しかも、Tichacek の場合は、管型反応装置のスケール・アップの際の収率低下を検討したものであり、Bodenstein number ( $=uL/E$ ) も 100 以上の、ピストン流よりわずかずれた範囲を対象として、近似解を求めているにすぎず、又 De Maria らの取扱いは、流動層を拡散モデルで表現している点で疑問があるばかりでなく、各成分についての連立微分方程式の解にはあやまりがある。

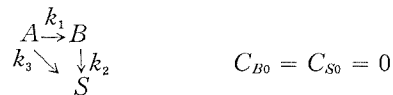
実際には、種々の反応装置形式を用い、複合反応を工業化するので、これらの比較的単純な複合反応の収率に対する流体混合の影響も広い  $B_0$  範囲について知ることが必要であるし、更に複雑な反応についても取扱う理論的基礎が確立していることが必要である。

以上の事情から、本報では、多くの複合反応が一次反応の組合わせで近似表現することができ、又その一次反応の反応率が流体の装置内滞留時間分布関数をラプラス変換した伝達関数を用いて計算するという事実に基づき、複雑な反応の場合でも、その伝達関数およびその微分を用いることにより、各成分の出口濃度に対する流体混合の影響を比較的容易に求めることができることを明らかにする。又、具体的な例として、工業的にも重要である  $A \rightarrow B \rightarrow C$  の逐次反応について目的生成物  $B$  の出口濃度および最適操作を適用した場合の最大収率に対する流体混合の影響を、主として拡散モデルに基づいて調べ、さらに槽列モデルについても合わせ検討する。

### 1. 反応モデル

単純反応で真の反応次数が0次、2次などの場合でも、反応率が余り大きくない範囲、たとえば60~70%以下では、比較的わずかな誤差範囲で一次反応として近似することができる。複合反応は、単純反応の組み合わせの形のものであり、その各成分の反応率がさほど大きくないということが多いと考えられるので、モデル化の場合に、一次反応の組合せで表現してもその適用する範囲はかなり広いものと云えよう。

今、複合反応の各成分濃度と反応時間との関係を、逐次反応と並列反応の組合わせからなる次のような複合反応を例として考えてみよう。



$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp [-(k_1 + k_3) \theta] \quad (1)$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_1 + k_3 - k_2} \left[ \exp(+k_2 \theta) - \exp\{-(k_1 + k_3) \theta\} \right] \quad (k_1 + k_3 \neq k_2) \quad (2)$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = k \theta \exp(-k \theta) \quad (k_1 + k_3 = k_2 = k) \quad (3)$$

$$\frac{C_S}{C_{A0}} = 1.0 - \left( \frac{C_B}{C_{A0}} + \frac{C_A}{C_{A0}} \right) \quad (4)$$

このような関係は、より複雑な複合反応の場合でも、行列式を用いることにより求めることができる。

一般的に考えると、等根が存在しない場合には、(1)、(2)のように指数、又はその和となり、その中に  $M$  重根がもし存在するとすれば、(3)式の一般形として  $\theta$  の  $m$  乗と指数部分との積の和で表わされるから、すべての一次形式の複合反応の各成分の反応時間  $\theta$  における濃度は次式で表わされる。

$$C_j(\theta) = \sum_{i=1}^n a_i \exp(-b_i \theta) + \sum_{m=1}^M d_m \theta^m \exp(-f_m \theta) \quad (5)$$

ただし、通常取扱う複合反応では、二重根が精々一組存在する程度であろう。

## 2. 伝達関数と反応

反応装置内の滞留時間分布関数  $E(t)$  は、装置内に流れこむ流体に、トレーサーのパルスを入れたときの出口のトレーサー濃度の時間的变化を測定して求められる。

今、滞留時間分布関数が  $E(t)$  で表わされる反応装置の出口における  $j$  成分の濃度  $C_j(L)$  は、時間  $t$  における  $j$  成分の濃度を  $C_j(t)$  とすると、次式で与えられる。

$$C_j(L) = \int_0^{\infty} C_j(t) E(t) dt \quad (6)$$

今、 $C_j(t)$  が (2) 式の一般形である (7) 式で表わされる場合には、 $C_j(L)$  は (8) 式で与えられる。

$$C_j(t) = \sum_{i=1}^n a_i \exp(-b_i t) \quad (7)$$

$$C_j(L) = \sum_{i=1}^n \int_0^{\infty} a_i \exp(-b_i t) E(t) dt \quad (8)$$

又、 $C_j(t)$  が (3) 式の形で表わされる場合には、 $C_j(L)$  は (9) の形になる。

$$C_j(t) = k t \exp(-k t) \quad (3)$$

$$C_j(L) = \int_0^{\infty} k t \exp(-k t) E(t) dt \quad (9)$$

さて、滞留時間分布関数  $E(t)$  をラプラス変換したものは伝達関数である。すなわち、

$$G(S) = \int_0^{\infty} \exp(-S t) E(t) dt \quad (10)$$

又、 $G(S)$  を微分すると、

$$\frac{dG(S)}{dS} = - \int_0^{\infty} t \exp(-S t) E(t) dt \quad (11)$$

(10) 式の関係を用いると、(8) 式は次の簡単な形になる。

$$C_j(L) = \sum_{i=1}^n a_i G(b_i) \quad (12)$$

又、(11) 式の関係を用いると (9) 式は次の形に書き換えられる。

$$C_j(L) = -k \left[ \frac{dG(S)}{dS} \right]_{s=k} \quad (13)$$

以上は、(1)~(4) 式で表わされるような複合反応について求められたものであるが、更に一般に (5) 式の形で与えられるような複合反応の場合にも拡張することができる。すなわち

$$\frac{d^m G(S)}{dS^m} = (-1)^m \int_0^{\infty} t^m \exp(-S t) E(t) dt \quad (14)$$

の関係を用いて、 $C_j(L)$  の一般式は次の形で与えられる。

$$\begin{aligned} C_j(L) &= \int_0^\infty \left[ \sum_{i=1}^n a_i \exp(-b_i t) + \sum_{m=1}^M d_m t^m \exp(-f_m t) \right] E(t) dt \\ &= \sum_{i=1}^n a_i G(b_i) + \sum_{m=1}^M (-1)^m d_m \left[ \frac{d^m G(S)}{dS^m} \right]_{s=f_m} \end{aligned} \quad (15)$$

以上の如く、伝達関数を用いて、反応装置出口濃度を表わす場合に、その伝達関数は、実測された滞留時間分布特性に基づいてきめられる混合モデルから求められる。以下混合に対するこれまで提案された各種の混合モデルについてこの伝達関数を求める。

### 3. 混合モデル

工業的に用いられる反応装置の種類も多く、その中での流体混合の機構も異なるが、装置内での速度過程に対して、いずれの場合も見掛け上逆混合が起っていると同等な結果を与える。したがって、この混合の効果を見掛け上の拡散係数の形で表現することがよく行なわれる。

このようなモデルは、拡散モデルと呼ばれ、各種の反応装置について、多数の実験結果がこのモデルを用いて整理され、ある程度混合特性が提定できるようになって来ている<sup>7)</sup>。

又、拡散モデルと同様、よく用いられるモデルに槽列モデルがある。これは、多くの装置では、流体混合は完全混合とピストン流との間にあり、又完全混合槽を無限個直列につないだものがピストン流に相当するということから、装置内の流体混合を  $N$  ケの完全混合槽列で表現するものである。

その他、ピストン流と完全混合槽の適当な組合わせで流体混合を表現することも行なわれている。

今、反応装置内の流体の混合に対して、これらの代表的な混合モデルにつき、その伝達関数を求める。

#### 3.1 拡散モデル

基礎式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = E \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} - u \frac{\partial C}{\partial l} \quad (16)$$

境界条件は、

$$\left. \begin{aligned} uC_0 &= uC_{l=0} - E \left( \frac{\partial C}{\partial l} \right)_{l=0} \\ \left( \frac{\partial C}{\partial l} \right)_{l=L} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

ここで、 $E$  = 拡散係数、 $u$  = 線速度、 $l$  = 入口よりの距離、 $t$  = 時間、 $C$  = 濃度、 $C_0$  = 入口前の濃度、である。

(16) 式を  $t$  時間に関してラプラス変換を行ない、常微分方程式の形に直してこれを解くと、伝達関数  $G(S)$  は、

$$G(S) = \frac{C(S, L)}{C(S, 0)} = \frac{4a \exp(B_0/2)}{(1+a)^2 \exp(B_0 \cdot a/2) - (1-a)^2 \exp(-B_0 \cdot a/2)} \quad (18)$$

ここで、 $a = \sqrt{1 + 4\theta_r S / B_0}$ 、 $B_0 = uL/E$ 、 $\theta_r = L/u$  である。

さらに、 $G(S)$  を微分すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dG(S)}{dS} &= \frac{8\theta_r \exp(B_0/2)}{B_0 \cdot a \{ (1+a)^2 \exp(B_0 \cdot a/2) - (1-a)^2 \exp(-B_0 \cdot a/2) \}} \\ &\times \left[ 1 - \frac{a \{ (1+a) \{ 4 + B_0(1+a) \} \exp(B_0 \cdot a/2) + (1-a) \{ 4 + B_0(1-a) \} \exp(-B_0 \cdot a/2) \}}{2 \{ (1+a)^2 \exp(B_0 \cdot a/2) - (1-a)^2 \exp(-B_0 \cdot a/2) \}} \right] \end{aligned} \quad (19)$$

### 3.2 槽列モデル

$i$  番目の完全混合槽の伝達関数  $G_i(S)$  は、(20) の基礎式をとり、(21) 式で与えられる。

$$V_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = F(C_{i0} - C_i) \quad (20)$$

$$G_i(S) = \frac{1}{1 + \theta_i S} \quad (21)$$

ここで、 $F$  = 体積速度、 $V_i$  = 装置内容積、 $\theta_i = V_i/F$  = 平均濃溜時間、である。

これが、 $N$  槽直列につながっている場合には、全体の伝達関数  $G(S)$  は、その積で表わされる。

$$G(S) = \prod_{i=1}^N G_i(S) = \frac{1}{\prod_{i=1}^M (1 + \theta_i S)} \quad (22)$$

$N$  槽の槽がすべて同一の大きさである場合には、 $G(S)$  は (23) 式、その微分は (24) 式で与えられる。

$$G(S) = \frac{1}{[1 + (\theta_r S)/N]^N}, \quad \theta_r = \frac{V}{F} \quad (23)$$

$$\frac{dG(S)}{dS} = \frac{-\theta_r/N}{[1 + (\theta_r S)/N]^{N+1}} \quad (24)$$

$N = \infty$  の場合が、ピストン流に相当し、 $G(S)$  は次式で表わされる。

$$G(S) = \exp(-\theta_r S) \quad \theta_r = V/F \quad (25)$$

### 3.3 その他のモデル

以上の他、装置内の混合を、ピストン流と完全混合槽の直列又は並列の組合わせて表現することも行なわれるが、全体の伝達関数  $G(S)$  は、ピストン流の伝達関数  $G_p(S) = \exp(-\theta_p S)$ 、完全混合槽の伝達関数  $G_c(S) = 1/(1 + \theta_c S)$  とすると、直列の場合は積で (26) 式、並列の場合は

和で(27)式の如く表わされる。

$$G(S) = G_p(S) G_c(S) = \frac{\exp(-\theta_p S)}{1 + \theta_c S} \quad (26)$$

$$G(S) = G_p(S) + G_c(S) = \exp(-\theta_p S) + \frac{1}{1 + \theta_c S} \quad (27)$$

#### 4. 逐次反応 $A \xrightarrow{k_1} B$ (desired) $\xrightarrow{k_2} C$ への適用

(1) で述べた複合反応の収率に対する装置内流体混合の効果に関する考えを逐次反応について具体的に検討してみる。

$A$ ,  $B$ ,  $C$  それぞれの反応時間  $\theta$  における濃度を,  $C_{A0}$ ,  $C_{B0} = C_{C0} = 0$  の初期条件のもとで求めると,

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-k_1 \theta) \quad (28)$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[ \exp(-k_1 \theta) - \exp(-k_2 \theta) \right], \quad k_1 \neq k_2 \quad (29)$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = k_1 \theta \exp(-k_1 \theta), \quad k_1 = k_2 \quad (30)$$

$$\frac{C_C}{C_{A0}} = 1.0 - \left( \frac{C_A}{C_{A0}} + \frac{C_B}{C_{A0}} \right) \quad (31)$$

この反応では, 目的とする中間生成物  $B$  への転化率  $C_B/C_{A0}$  を最大とする, 最適反応時間  $\theta_{\text{opt}}$  が存在する。

##### 4.1 ピストン流

この最適反応時間  $\theta_{\text{opt}}$  およびその等の最大転化率  $(C_B/C_{A0})_{\text{max}}$  をまずピストン流の場合について求めると,

$k_1 \neq k_2$  の場合:

$$(\theta_{\text{opt.}})_p = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (32)$$

$$\left[ \left( \frac{C_B}{C_{A0}} \right)_{\text{max}} \right]_p = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left[ \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{-\frac{k_2}{k_1 - k_2}} - \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{-\frac{k_1}{k_1 - k_2}} \right] \quad (33)$$

$k_1 = k_2$  の場合:

$$(\theta_{\text{opt.}})_p = \frac{1}{k_1} \quad (34)$$

$$\left[ \left( \frac{C_B}{C_{A0}} \right)_{\text{max}} \right]_p = \frac{1}{e} \quad (35)$$

一次反応の速度定数  $k$  に time factor  $\theta_T = V/F = L/u$  をかけたものは, 反応に関する無次

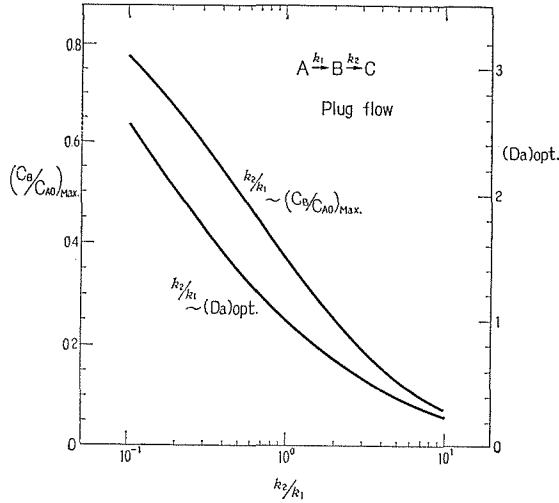


Fig 1. Optimum Damköhler number and Maximum yield of desired product versus reaction rate ratio.

元数として、Damköhler number ( $Da$ ) とよばれている。今、 $\theta_{opt.}$  の代わりに  $k_1 \theta_{opt.} = (Da)_{opt.}$  で表わされる最適  $Da$  値を用いて上式の結果を図示したのが Fig. 1 である。

## 4.2 完全混合

4.1 のピストン流の場合と全く対象的な完全混合の場合には、

$k_1 \neq k_2$  の場合：

$$(\theta_{opt.})_c = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad (36)$$

$$\left[ \left( \frac{C_B}{C_{A0}} \right)_{\max} \right]_c = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left[ \left( 1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \right)^{-1} - \left( 1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \right)^{-1} \right] \quad (37)$$

$k_1 = k_2$  の場合：

$$(\theta_{opt.})_c = \frac{1}{k_1} \quad (38)$$

$$\left[ \left( \frac{C_B}{C_{A0}} \right)_{\max} \right]_c = \frac{1}{4} \quad (39)$$

最適反応時間  $\theta_{opt.}$  は (34), (38) 式で表されるように、 $k_1 = k_2$  であれば、ピストン流の場合も完全混合の場合も  $1/k_1$  となり一致するが、 $k_1 \neq k_2$  であれば、当然異なる。又、 $(C_B/C_{A0})_{\max}$  は、当然ピストン流の方が、完全混合の場合より大きい。

## 4.3 一般の混合のある場合

次に、伝達関数  $G(S)$  で表現されるような流体混合を示す装置で反応を行なわせる場合の各成分の出口濃度を 1 の諸関係を用いて求めると、次のようになる。

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = G(k_1) \quad (40)$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[ G(k_1) - G(k_2) \right], \quad (k_1 \neq k_2) \quad (41)$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = -k_1 \left[ \frac{dG(S)}{dS} \right]_{s=k_1}, \quad (k_1 = k_2) \quad (42)$$

当然  $C_B/C_{A0}$  を最大とするような最適  $D_a$  が存在するが、これはピストン流、完全混合と異なり、(41)、(42) 式を平均滞留時間  $\theta_T$  で微分し 0 とおいた式の中で陰関数として一般に与えられる。

4.3.1 拡散モデルによる計算 拡散モデルに基づいて、中間生成物  $B$  への転化率に対する流体混合の影響を知るための関係式は(41)、(42)式に、拡散モデルの伝達関数(18)式、およびその微分(19)式を代入すれば得られて、次のようになる。

$k_1 \neq k_2$  の場合：

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{4 \exp(B_o/2)}{(k_2/k_1) - 1} \left[ \frac{a}{(1+a)^2 \exp(B_o \cdot a/2) - (1-a)^2 \exp(-B_o \cdot a/2)} - \frac{b}{(1+b)^2 \exp(B_o \cdot b/2) - (1-b)^2 \exp(-B_o \cdot b/2)} \right] \quad (43)$$

$$a = \sqrt{1 + \frac{4(k_1 \theta_T)}{B_o}}, \quad b = \sqrt{1 + \frac{4(k_2 \theta_T)}{B_o}}$$

$k_1 = k_2$  の場合：

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{8(k_1 \theta_T \exp) B_o/2}{B_o \cdot a \{ (1+a)^2 \exp(B_o \cdot a/2) - (1-a)^2 \exp(-B_o \cdot a/2) \}} \times \left[ \frac{a \{ (1+a) \{ 4 + B_o(1+a) \} \exp(B_o \cdot a/2) + (1-a) \{ 4 + B_o(1-a) \} \exp(-B_o \cdot a/2) \}}{2 \{ (1+a)^2 \exp(B_o \cdot a/2) - (1-a)^2 \exp(-B_o \cdot a/2) \}} - 1 \right] \quad (44)$$

$k_2/k_1 = 1.0, 0.1$  の場合を例にとって、その計算結果を図示したのが、Fig. 2 および Fig. 3 である。 $k_1 = k_2$  の場合には、流体混合に関係なく  $(D_a)_{opt.} = 1$  であるが、 $k_1 \neq k_2$  の場合では、 $(D_a)_{opt.}$  は  $k_2/k_1$  ばかりでなく、流体混合の強さを表わす無次元数  $B_o$  (=Bodenstein number) によって異なる。又最大転化率  $(C_B/C_{A0})_{max}$  は、流体混合が激しいほど、すなわち  $B_o$  小なるほど小さくなっていくことが示されている。しかし、 $B$  への転化率は混合が激しいほど、必ず低いというわけではなく、ある  $D_a$  以上では、流体混合が激しい方が、少ない場合よりも高いということが起り得ることが示されている。

実際には、小規模な実験で、 $C_B/C_{A0}$  最大となるような  $(D_a)_{opt.}$  をきめ、これをもととして、スケール・アップを行なうのが普通である。そこで、スケール・アップによって装置内での流体混合の程度が変化する場合には、この図に示されるように、最大転化率が低下するので、この点に注意することが大切になる。

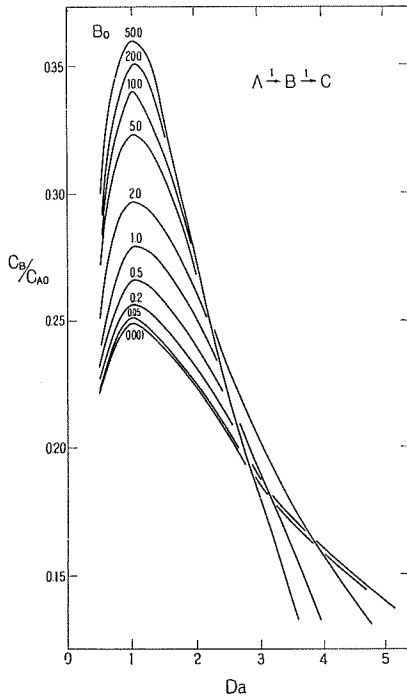


Fig. 2. Yield of the desired product versus Damköhler number under various degrees of mixing. ( $k_2/k_1=1.0$ )

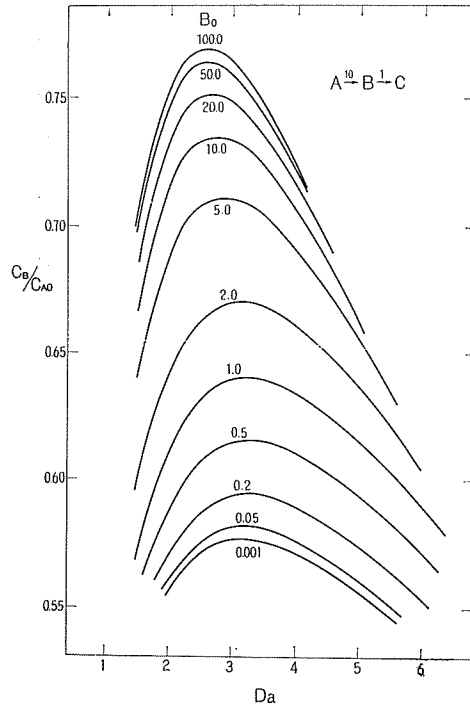


Fig. 3. Yield of the desired product versus Damköhler number under various degrees of mixing. ( $k_2/k_1=0.1$ )

4.3.2 槽列モデルとの比較 槽列モデルに基づいて、中間生成物  $B$  への転化率に対する流体混合の影響を知るための関係式は (41), (42) 式に槽列モデルの伝達関数 (23), およびその微分 (24) 式を代入して求められ、次のようになる。

$k_1 \neq k_2$  の場合:

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{1}{(k_2/k_1) - 1} \left[ \frac{1}{[1 + (k_1 \theta_T)/N]^N} - \frac{1}{[1 + (k_2/k_1)(k_1 \theta_T)/N]^N} \right] \quad (45)$$

$k_1 = k_2$  の場合:

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{(k_1 \theta_T)/N}{[1 + (k_1 \theta_T)/N]^{N+1}} \quad (46)$$

$k_1 = k_2$  の場合を例にとって、拡散モデルと槽列モデルの計算結果を同時に示したのが、Fig. 4 である。この混合モデルの代表的な両者の関係については、多くの研究があるが、例えば、Kramer ら<sup>4)</sup> は、拡散モデルの混合を表わすパラメーター  $B_0$  と槽列モデルの混合を表わすパラメータ、完全混合槽数  $N$  の間の関係を、デルタ応答の際の分散の相関から、 $B_0$ ,  $N$  小さい範囲で、 $N \doteq B_0/2 + 1$ , 大なる範囲で、 $N \doteq B_0/2$  と表わしている。これに対し、Lebenspiel<sup>9)</sup> は、反応に関しては、 $B_0$  と  $N$  の上のような対応性は必ずしも成立せず、その偏差は、反応率

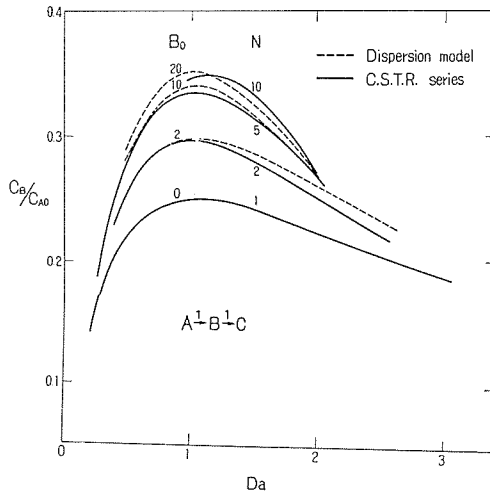


Fig. 4. Comparison of tanks in series and dispersion models for consecutive reaction. ( $k_2/k_1=1.0$ )

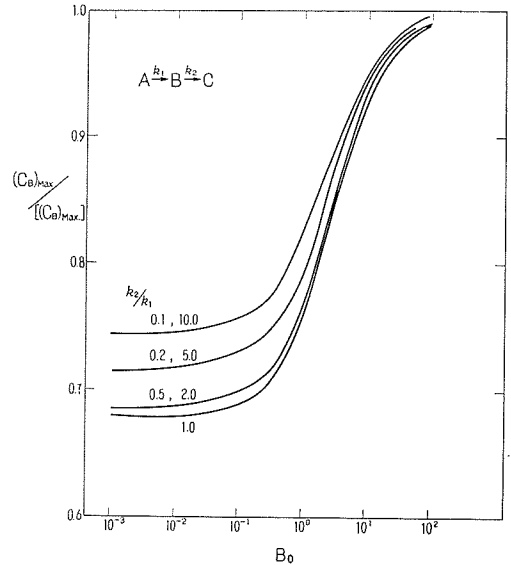


Fig. 5. Ratio of maximum yield of the derived product to that in piston flow versus Bodenstein number, at various reaction rate ratios in consecutive reaction.

が大きな範囲で特に大きいことを、一次および二次不可逆反応について示した。図からわかるように、逐次反応の場合も、厳密には上の関係は成立していないが、このように、転化率がさほど大きくない範囲では、近似的には成立すると云えよう。

4.3.3 最大転化率に対する混合の影響 Fig. 2 および Fig. 3 のよう図を、種々の  $k_2/k_1$  についても作成し求めた。 $B_0$  による最大転化率  $(C_B/C_{A0})_{max}$  の変化を、Fig. 1 に示されるピストン流の場合の最大転化率に対する比を用いて表わし整理したのが Fig. 5 である。

この結果、次のことが云える。

1) 全ての  $k_2/k_1$  の場合について  $(C_B/C_{A0})_{max}/[(C_B/C_{A0})_{max}]_p$  に対する  $B_0$  の影響の仕方は、似たような傾向を示しているが、 $k_2/k_1=1$  の場合に、流体混合の効果が一番顕著である。

興味あることには、 $k_2/k_1=0.5$  とその逆数の 2 の場合、 $k_2/k_1=0.2$  と 5、 $k_2/k_1=0.1$  と 10 の場合とそれぞれ全く一致した曲線で表わされ、この順序で最大転化率比に対する流体混合の影響は小さくなっている。

2) 一般に、 $B_0$  大きく例えば 100 程度では、最大転化率比は約 0.99 であり、最大転化率はピストン流の場合より約 1% 以下の低下を示すにすぎない。この事からも、Tiacheck のように、 $B_0$  が大きな場合には、ピストン流からの最大転化率の低下を近似的に  $1/B_0$  で表わす事もよいと云えよう。

3)  $B_0=10$  程度では最大転化率比は 0.92~0.95 となり、最大転化率はピストン流の場合より 5~8% とかなりの低下が起る。

Adler<sup>1)</sup> 等が、 $A \rightleftharpoons C$  の可逆反応について  $C$  の最大収率に対する軸方向拡散の効果は  $B_0 >$

10 では無視しようとした結論は、このような逐次反応については適用出来ないと云えよう。

4)  $B_0=0.5\sim 10$  の範囲では、 $B_0$  の値が小さくなる程、最大転化率比は急激に低下し、 $B_0=1$  程度では  $0.76\sim 0.82$  となり、ピストン流からの低下は  $18\sim 24\%$  と大きい。

連続攪拌反応装置、又均一相の仮定が成立する場合の流動層の  $B_0$  はほぼこの範囲に入ると考えられるから、この様な反応装置を用いてのスケール・アップの際は、特に、複合反応の収率に対する流体混合の効果を十分考慮しなければならない。

以上の計算では、 $k_2/k_1$   $0.1\sim 10.0$ 、 $B_0$   $0\sim\infty$  とかなり広範囲について検討を行なっているので、種々の反応装置を用いて複合反応を行なう場合の設計及び操作に対する基礎資料としても有効に使用する事が出来る。

なほ、上の計算では、中間生成物への転化率に注目したが、一次不可逆反応について、 $D_a$  と反応率の関係については、Miyachi<sup>7)</sup>、Lebenspiel<sup>5)</sup> 等が線図の形で整理しているのでこれと合わせ用いる事によっても、中間生成物への反応の選択率  $C_B/(C_B+C_C)$  は求められる。更に又、 $k_2/k_1$  は温度の関数であるから Fig. 1 及び Fig. 5 を使用する事により逐次反応での中間生成物への最大転化率に対する温度及び流体混合の効果に関する知見を得る事が出来、これに基づいて温度の最適化を行なう事が出来るであろう。

#### Nomenclature:

- $B_0$ : Bodenstein number =  $uL/E$  [dimensionless]  
 $C$ : concentration [g-mole-cm<sup>-3</sup>]  
 $D_a$ : Damköhler number =  $kL/u$  [dimensionless]  
 $E$ : effective diffusivity [cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup>]  
 $E(\theta)$ : residence time distribution function  
 $G(S)$ : transfer function  
 $k$ : first-order reaction rate constant [sec<sup>-1</sup>]  
 $L$ : reactor length [cm]  
 $u$ : lineal velocity  
 $\theta$ : residence time [sec]  
 $\theta_T$ : mean residence time =  $L/u$  [sec]

#### Reference

- 1) J. Adler and D. Vortmer: Chem. Engng. Sci. **18**, 99 (1963).
- 2) P. V. Danckwerts: Chem. Engng. Sci. **2**, 1 (1953).
- 3) F. De Maria J. E., Longfield and G. Butler: Ind. Engng. Chem. **53**, 259 (1961).
- 4) H. Kramer and Alberta: Chem. Engng. Sci. **2**, 173 (1953).
- 5) O. Lebenspiel: "Chemical Reaction Engineering" (1962) Wiley Press.
- 6) R. B. MacMullin and M. Weber: A. I. Ch. E. **31**, 409 (1935).
- 7) 宮内照勝: 「流系操作と混合特性」(1960), 日刊工業新聞.
- 8) L. J. Tichacek: A. I. Ch. E. Journal, **9**, 394 (1963).