

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

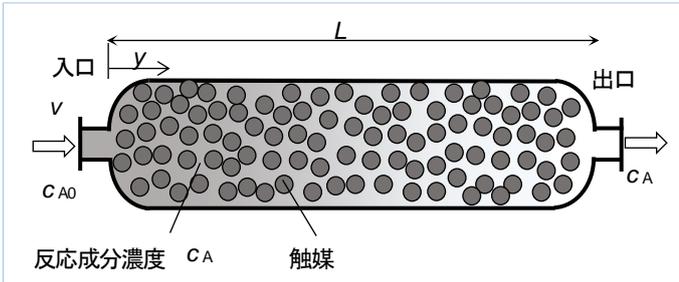


図1 管型反応器

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

$c_A \Big|_{y=0+}$ を次式とする。

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

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

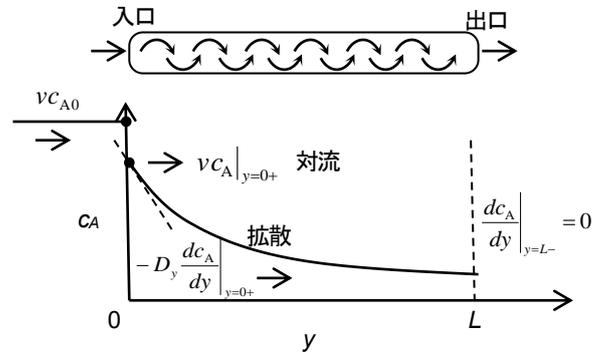


図2 管型反応器モデルの境界条件(Danckwerts の境界条件)

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。

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

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

(導出の詳細は吉川¹⁾が詳しい。)ここで、 (D_y/vL) 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 ($Pe \equiv (vL/D_y)$) の逆数) によって、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 $v = 0.01$ 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 $(D_y/vL) = 0.5$ である。

(解) $(dc_A/dy) = g$ とおき式(1)を連立常微分方程式:

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

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=	cA=	g=	=C3		k1=	0.020 /s	
3	3.0000	0.2751384	0.475556915	Dy=		0.01 m ² /s		
4		cA'=	g'=	eA0=		1.0 mol/r		
5	微分方程式→	4.76E-01	1.03E+00	=(G4*B5+G2*B3)/G3				
6				Runge-Kutta				
7	積分区間y=[a,	0						
8	b]	3						
9	積分刻み幅Δy	0.1						
10	計算結果							
11	y[m]	cA[mol/m ³]	g[=dcA/dy]					
12	0.0	0.5009	-0.49907 ←初期値					
13	0.1	0.4535	=G5-(-1*\$G\$3*C12/\$G\$4)					
14	0.2	0.4105	Danckwertsの境界条件					
15	0.3	0.3718						

図3 管型反応器モデル解法シート<cem22.xlsm>

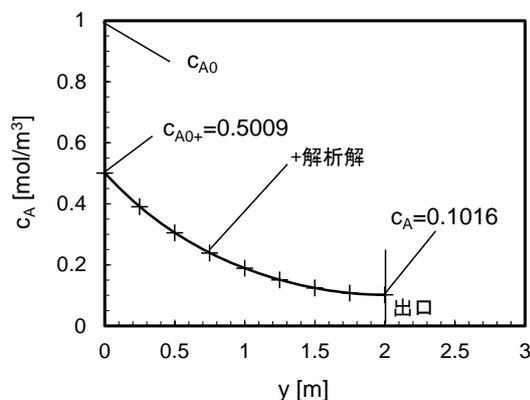


図4 濃度分布

3. 押し出し流れ／混合拡散／完全混合

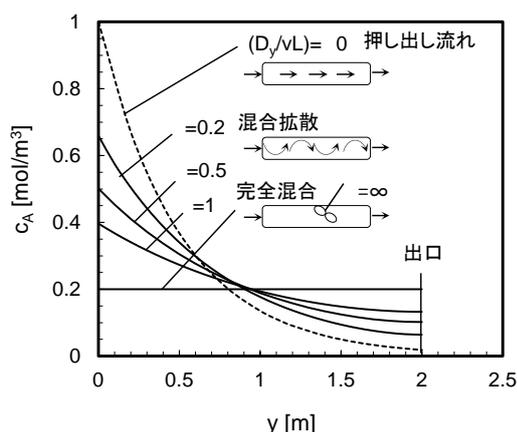


図5 管型反応器モデル(1次反応)における押し出し流れ、混合拡散、完全混合の比較

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 $(D_y/vL) = 0$)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、押し出し流れ反応器(PFR): $c_A = c_{A0} \exp(-(k_1/v)y)$

(5)

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

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

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。

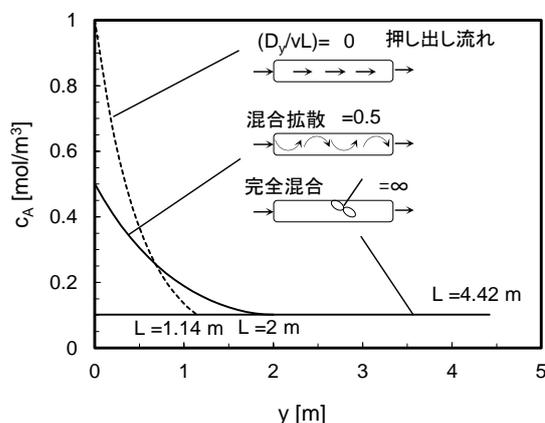


図6 同じ反応率を与える反応器長さ

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($(D_y/vL) = 0.5$)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しください。)

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)。