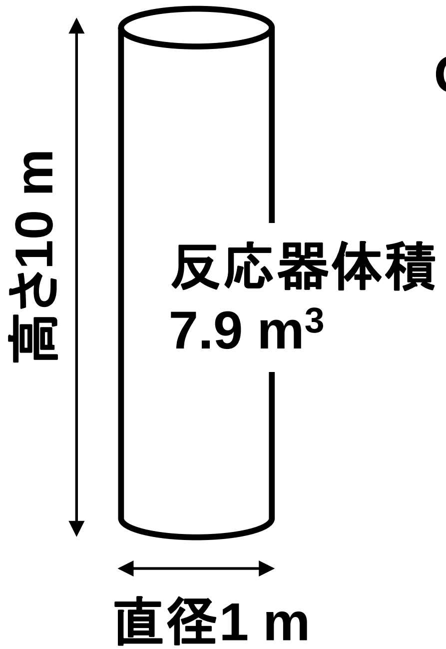
反応工学
Reaction Engineering

講義時間(場所)：火曜2限(8-1A)・木曜2限(S-2A)
担当　　　：山村

Quiz: 反応器単価



Q. 炭素鋼で作られた左図のような反応器を発注する。1atmで運転するとして、製造コストはいくらか。

a. $ 9,800
b. $ 98,000（←1千6万円）
c. $980,000

108円/$, 2019/1/10

出典：化学工学会SIS 部会情報技術教育分科会
R. Turton, R.C.Bailie, W.B.Whiting, J.A.Shaeiwitz, "Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes," Prentice Hall

反応器体積の比較

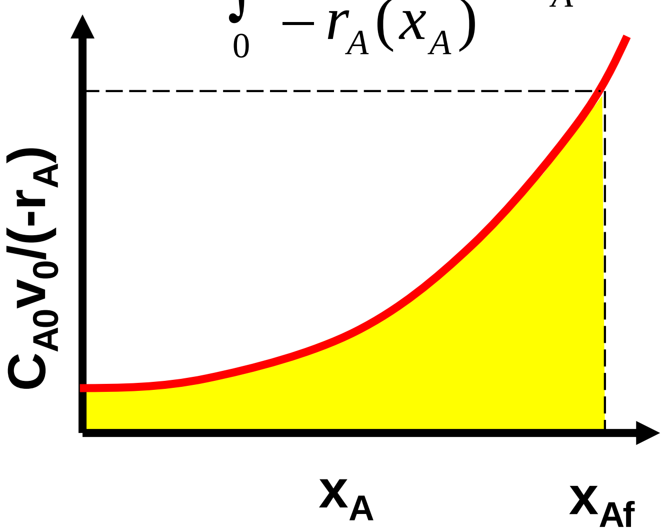
管型

設計方程式

$$0 = r_A + C_{A0} v_0 \frac{dx_A}{dV}$$

積分すれば

$$V = \int_0^{x_{Af}} \frac{C_{A0} v_0}{-r_A(x_A)} dx_A$$



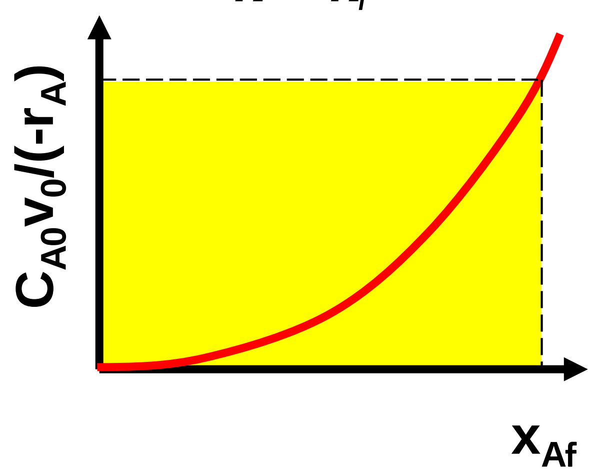
連続槽型(CSTR)

設計方程式

$$0 = r_A V + C_{A0} v_0 x_A$$

$x_A = x_{Af}$まで反応させるなら

$$V = \frac{C_{A0} v_0}{-r_A(x_{Af})} x_{Af}$$

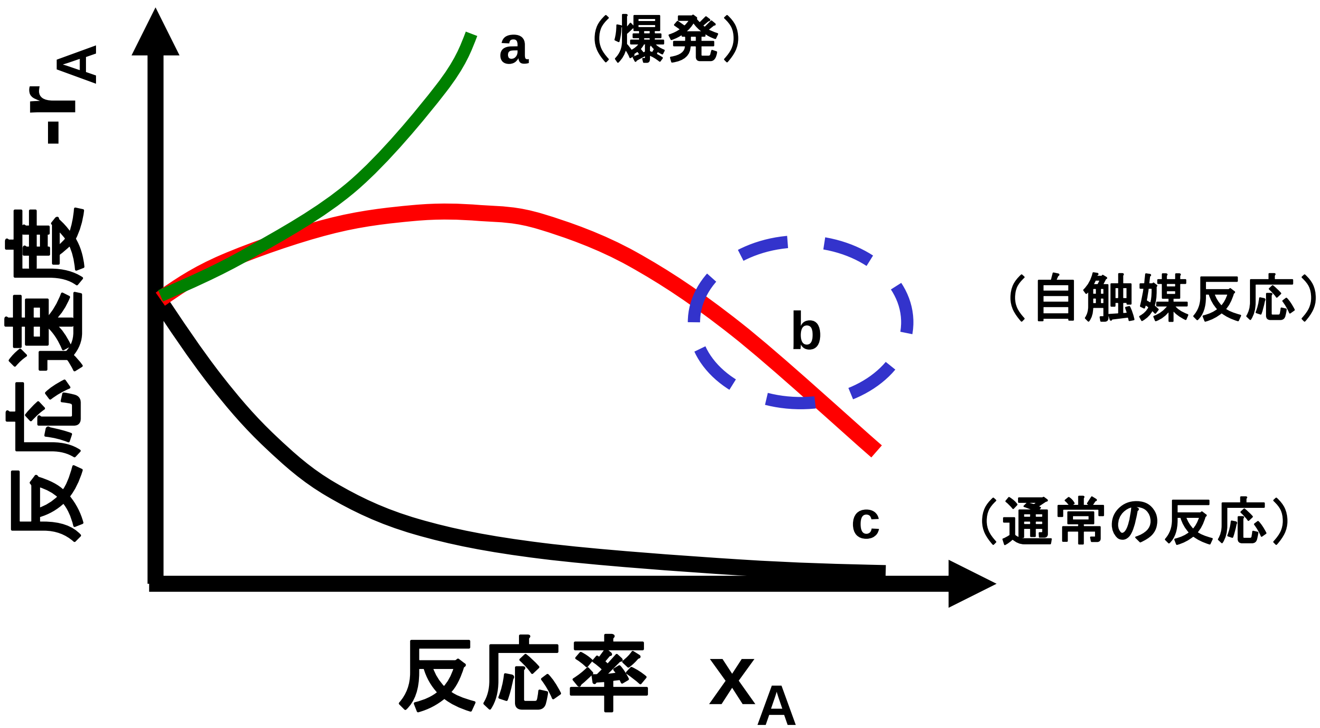


自触媒反応 auto-catalyzed reaction

例： 液体アセトン（成分A）の臭化反応

$$CH_3COCH_3 + Br_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2Br + HBr$$

$$HBr \rightarrow H^+ + Br^-$$



反応速度はどの曲線で表現できるか？

簡単な自触媒反応の例

液相(定容)一次反応 $A \xrightarrow{\mathrm{C}} \mathrm{C}$

モル濃度 $n_A(t) = n_{A0}(1 - x_A)$なので$C_A(t) = C_{A0}(1 - x_A)$

$$n_C(t) = n_{C0} + (n_{A0} - n_A)$$

$$= n_{C0} + n_{A0}x_A \qquad (\because x_A \equiv \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}})$$

$$= n_{A0}\left(\frac{n_{C0}}{n_{A0}} + x_A\right)$$

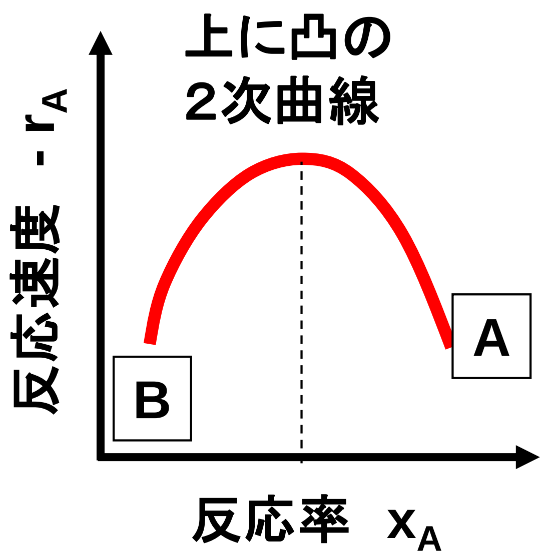
$$= n_{A0}(\theta_C + x_A) \qquad \text{ただし}\theta_C \equiv \frac{n_{C0}}{n_{A0}}$$

$$\therefore C_C = C_{A0}(\theta_C + x_A)$$

簡単な自触媒反応の例

反応速度は原料成分Aと触媒として作用する成分Cのそれぞれの濃度に比例すると考えると

$$
\begin{aligned}
-r_A &= kC_A C_C \\
&= kC_{A0}(1-x_A)\cdot C_{A0}\left(\theta_C + x_A\right) \\
&= kC_{A0}{}^2(1-x_A)\left(\theta_C + x_A\right)
\end{aligned}
$$



アセトンの臭化反応も同様

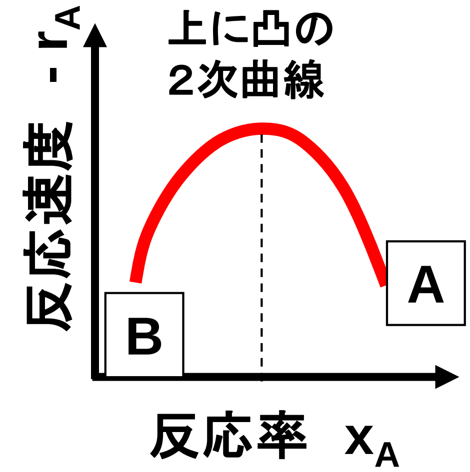
反応器体積の比較

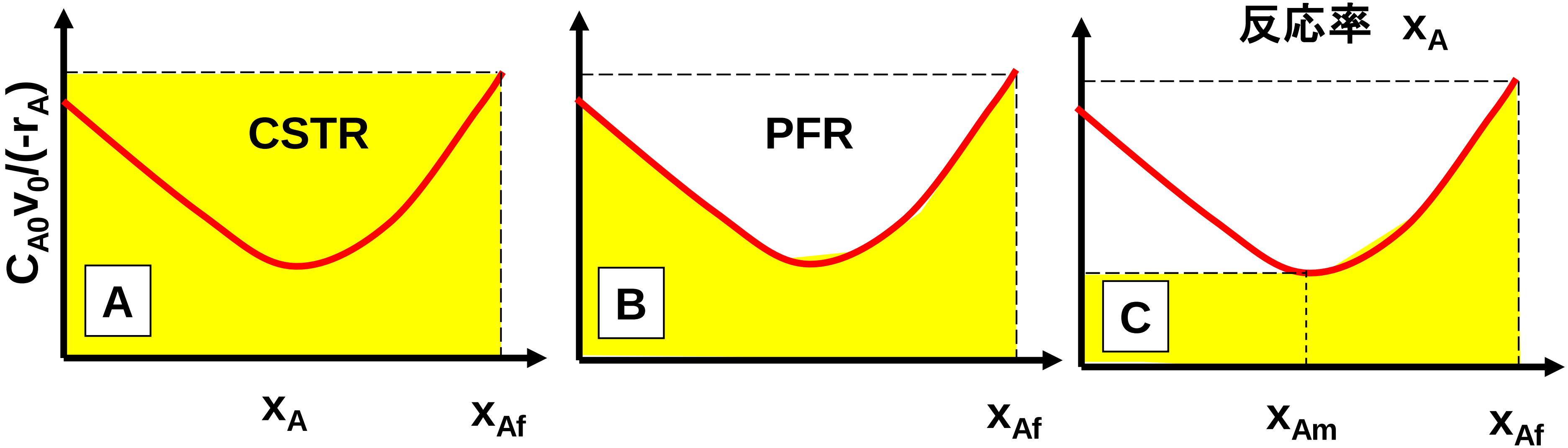
管型（PFR）

$$V = C_{A0} v_0 \int_0^{x_{Af}} \left(\frac{1}{-r_A}\right) dx_A$$

連続槽型（CSTR）

$$V = \frac{C_{A0} v_0}{-r_A(x_{Af})} x_{Af}$$





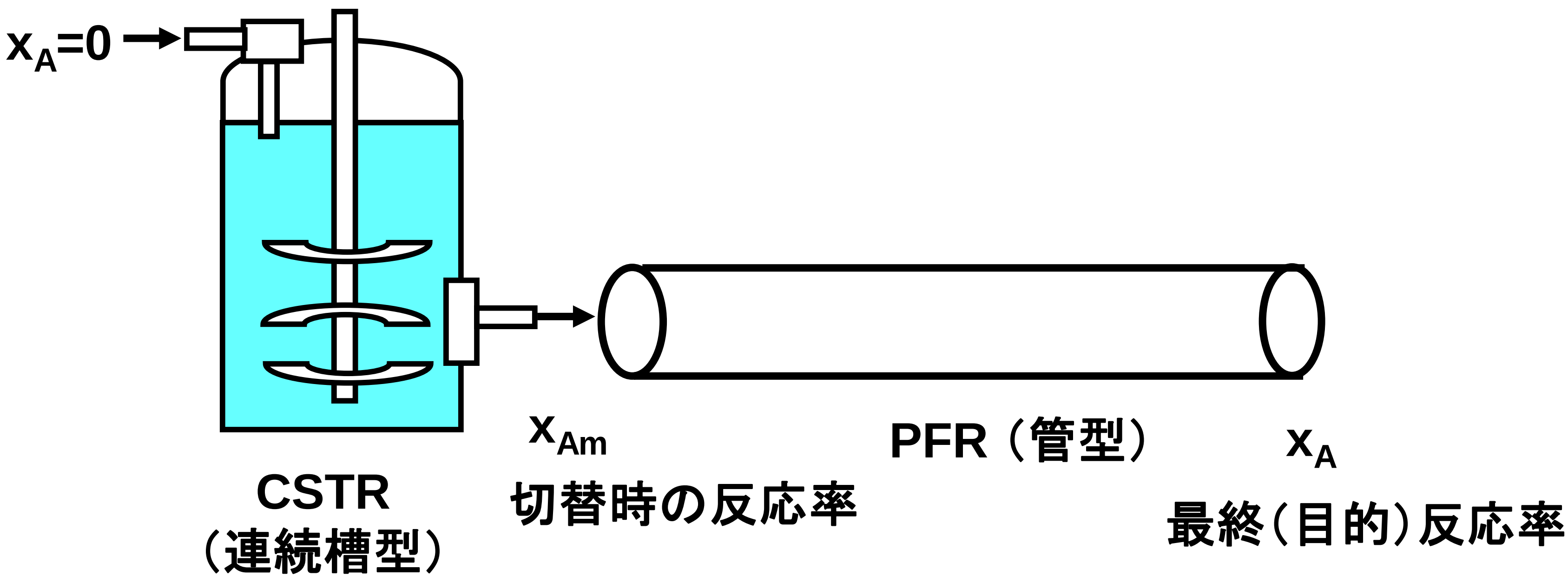
Q1 PFR/CSTRの体積に対応するのはそれぞれどれか

Q2 最も体積が小さくなる最適反応システムは？ CSTR→PFR

自触媒反応の最適反応システム

$$A \xrightarrow{C} C \qquad -r_A = kC_A C_C$$

生成物Cが触媒として作用

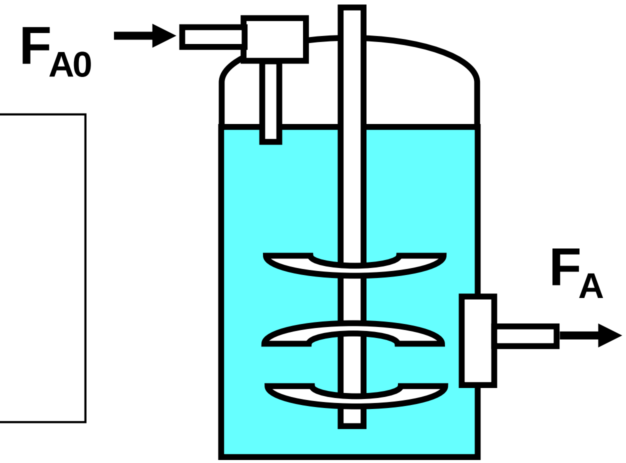


CSTRとPFRの組み合わせにより
総体積が最小となる反応システムが設計できる

連続槽型反応器（１）

時間Δt間の物質収支を考える。

モル数の変化Δn_A =	反応による生成量$r_A V\,\Delta t$
	+反応器への流入量$F_{A0}\,\Delta t$
	- 反応器からの流出量$F_A\,\Delta t$



体積V[m³]

両辺をΔtで除すと

$$\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = r_A V + F_{A0} - F_A$$

Δt→0の極限をとれば

$$\frac{dn_A}{dt} = r_A V + F_{A0} - F_A$$

連続槽型反応器（２）

モル流量の定義から

$$F_{A0} = C_{A0} v_0, \quad F_A = C_A v$$

従って設計方程式は

$$\frac{dn_A}{dt} = r_A V + F_{A0} - F_A$$

$$= r_A V + C_{A0} v_0 - C_A v$$

定常状態を考えると、$dn_A/dt=0$なので

$$0 = r_A V + C_{A0} v_0 - C_A v$$

CSTRでは反応器内の反応率は均一なので
出口の反応率がx_{Af}なら定容系では

$$C_A = C_{A0}(1 - x_{Af}), \quad v = v_0$$

連続槽型反応器（３）

設計方程式は $0 = r_A V + C_{A0} v_0 x_{Af}$

反応速度 $-r_A = kC_A C_C$

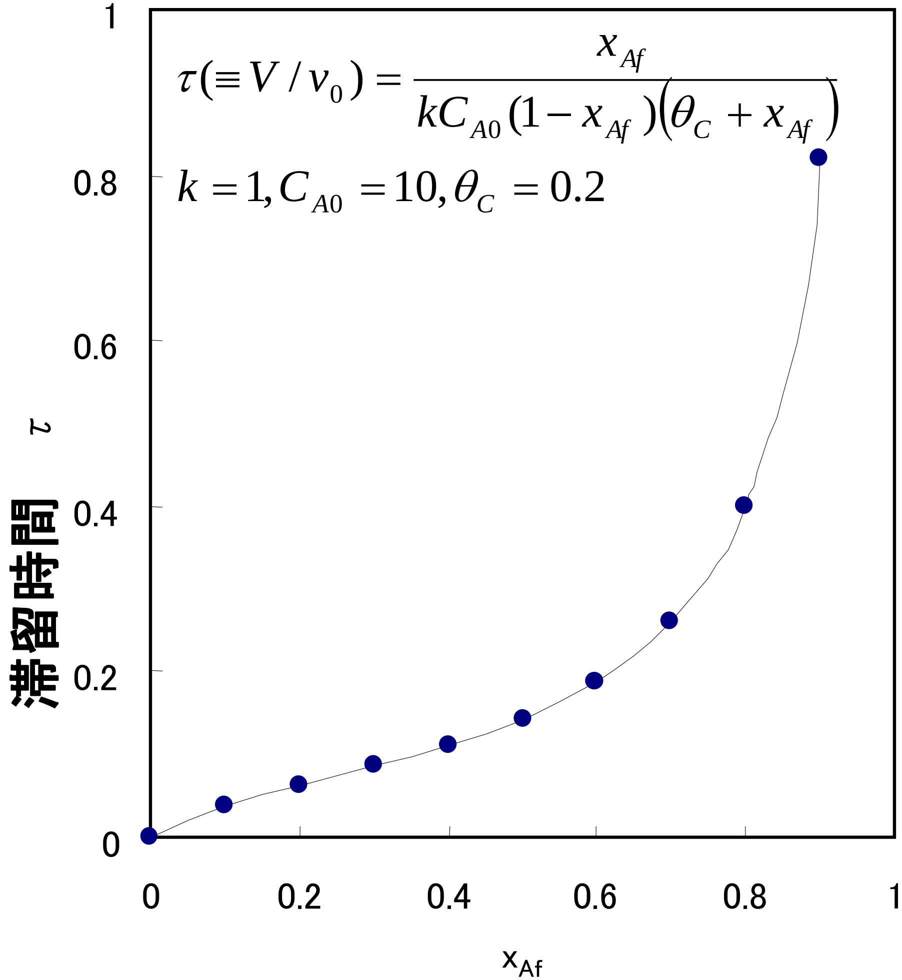
$$= kC_{A0}{}^2 (1 - x_{Af})(\theta_C + x_{Af})$$ を代入すれば

$$0 = r_A V + C_{A0} v_0 x_{Af}$$

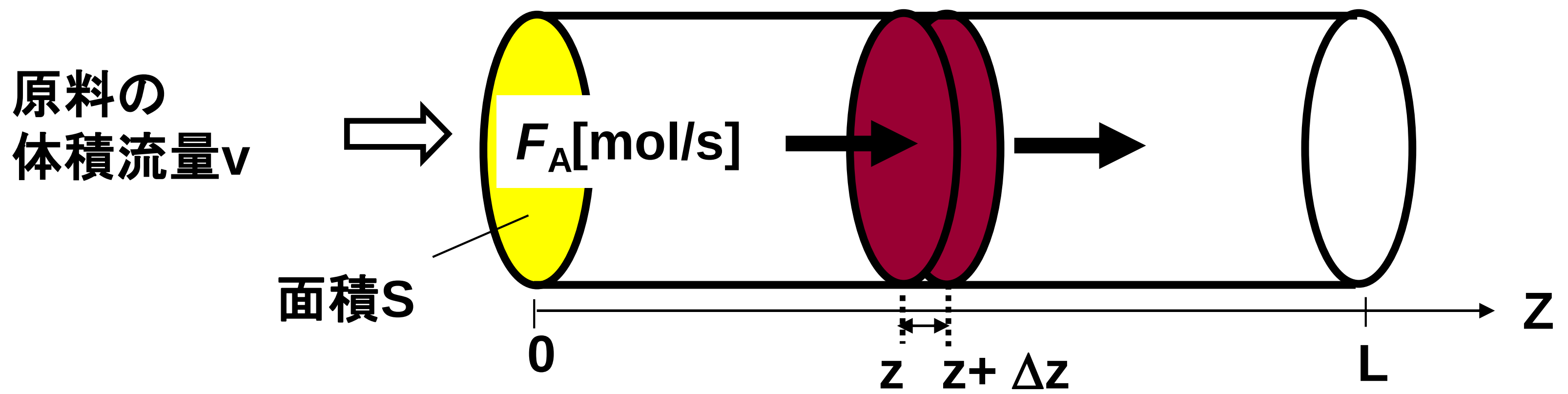
$$= -kC_{A0}{}^2 (1 - x_{Af})(\theta_C + x_{Af})V + C_{A0} v_0 x_{Af}$$

$$\therefore \tau (\equiv V / v_0) = \frac{x_{Af}}{kC_{A0}(1 - x_{Af})(\theta_C + x_{Af})}$$

連続槽型反応器（４）


$\tau(\equiv V/v_0) = \dfrac{x_{Af}}{kC_{A0}(1-x_{Af})(\theta_C + x_{Af})}$
$k=1, C_{A0}=10, \theta_C=0.2$
滞留時間　τ
x_{Af}
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

管型反応器の設計方程式（１）



Z=z～z+Δzの微小区間で成分Aの物質収支をとる

モル数の変化Δn_A ＝ 反応による生成量$r_A S\Delta z\ \Delta t$
+反応器への流入量$F_A(z)\Delta t$
- 反応器からの流出量$F_A(z+\Delta z)\Delta t$

管型反応器の設計方程式（２）

両辺をΔt SΔzで除すと、微小区間のモル濃度はC_A=n_A/（ΔSΔz）だから

$$\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = r_A + \frac{F_A(z) - F_A(z+\Delta z)}{S\Delta z}$$

Δt→0の極限をとれば

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{1}{S}\left.\frac{dF_A}{dz}\right|_z = r_A - \left.\frac{dF_A}{dV}\right|_z$$

定常状態を考えると、$dC_A/dt=0$なので

$$0 = r_A - \frac{dF_A}{dV}$$

定容系では

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A), \quad v = v_0$$

管型反応器の設計方程式（３）

$$F_A \equiv C_A v = C_{A0} v_0 (1 - x_A)$$

よって設計方程式は

$$0 = r_A + C_{A0} v_0 \frac{dx_A}{dV}$$

反応速度 $-r_A = kC_A C_C$

$= kC_{A0}{}^2 (1 - x_A)(\theta_C + x_A)$ を代入すれば

$$kC_{A0}{}^2 (1 - x_A)(\theta_C + x_A) = C_{A0} v_0 \frac{dx_A}{dV}$$

管型反応器の設計方程式（４）

$$dV = \frac{v_0}{kC_{A0}(1-x_A)\left(\theta_C + x_A\right)}dx_A$$

原料($x_A = 0$)を導入して最終反応率x_{Af}まで反応させるなら

積分して

$$\int_0^V dV = \frac{v_0}{kC_{A0}}\int_0^{x_{Af}} \frac{1}{(1-x_A)\left(\theta_C + x_A\right)}dx_A$$

ここで$\frac{1}{(1-x_A)\left(\theta_C + x_A\right)} = \frac{1}{1+\theta_C}\left(\frac{1}{1-x_A} + \frac{1}{\theta_C + x_A}\right)$なので

$$V = \frac{1}{1+\theta_C}\frac{v_0}{kC_{A0}}\int_0^{x_{Af}}\left(\frac{1}{1-x_A} + \frac{1}{\theta_C + x_A}\right)dx_A$$

管型反応器の設計方程式（５）

整理すれば

$$V=\frac{1}{1+\theta_C}\frac{v_0}{kC_{A0}}\int_0^{x_{Af}}\left(\frac{1}{1-x_A}+\frac{1}{\theta_C+x_A}\right)dx_A$$

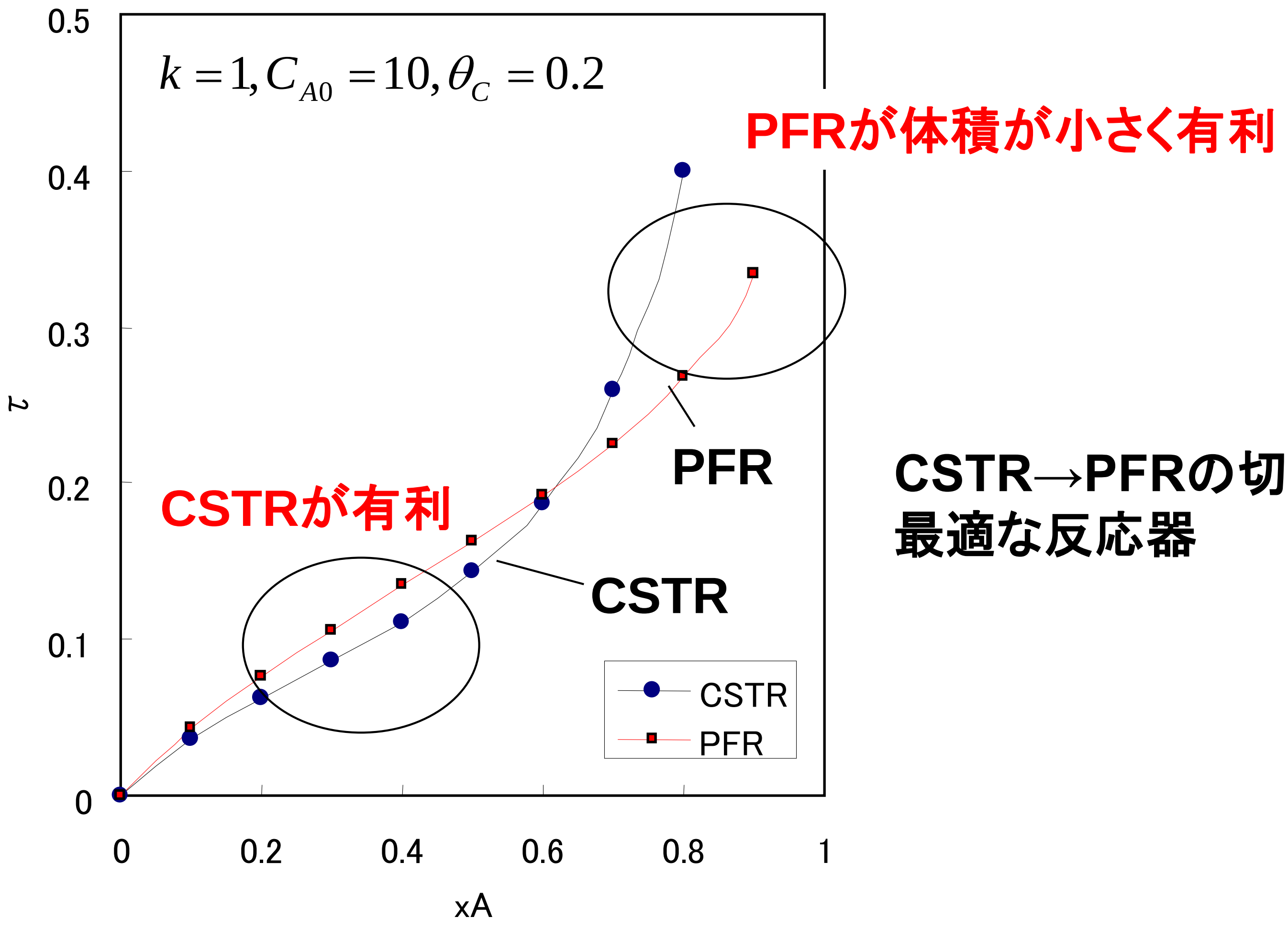
$$=\frac{1}{1+\theta_C}\frac{v_0}{kC_{A0}}\left[-\ln(1-x_A)+\ln(\theta_C+x_A)\right]_0^{x_{Af}}$$

$$=\frac{1}{1+\theta_C}\frac{v_0}{kC_{A0}}\left\{-\ln(1-x_{Af})+\ln(\theta_C+x_{Af})-\ln\theta_C\right\}$$

$$=\frac{1}{1+\theta_C}\frac{v_0}{kC_{A0}}\ln\frac{\theta_C+x_{Af}}{\theta_C(1-x_{Af})}$$

$$\therefore\ \tau(\equiv V/v_0)=\frac{1}{kC_{A0}(1+\theta_C)}\ln\frac{\theta_C+x_{Af}}{\theta_C(1-x_{Af})}$$

管型反応器の設計方程式（６）

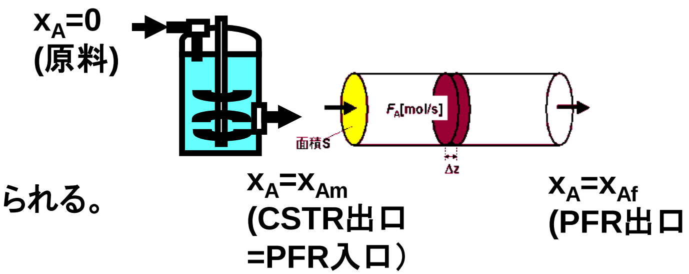


CSTR→PFRの切り替えで最適な反応器

ミッション：

- [x] 単一反応、複合反応の反応速度を記述をすることができる
- [x] 定常状態近似により反応速度式を導出することができる
- [x] 律速段階近似により反応速度式を導出することができる
- [x] 連続槽型反応器の設計方程式を導出することができる
- [x] 回分反応器の設計方程式を導出することができる
- [x] 管型反応器の設計方程式を導出することができる
- [x] 自触媒反応器の最適設計ができる
- [ ] 循環流れを伴う反応器の設計計算を行うことができる
- [ ] 回分ラボ実験データから実スケールの反応器体積を求めることができる
- [ ] 回分反応器を用いた簡単なバイオリアクターの設計ができる
- [ ] 回分反応器を用いた並列反応の設計計算を行うことができる
- [ ] 回分反応器を用いた逐次反応の設計計算を行うことができる
- [ ] 晶析反応器の設計計算を行うことができる
- [ ] 未反応核モデルを用いて管型反応器内の粒子反応を設計できる
- [ ] 非等温反応器の安定操作条件を算出することができる

自触媒反応器の最適設計　report 6　氏名＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿



定容（液相）自触媒反応A→C, $-r_A=kC_AC_C$を等温、等圧、入口体積流量v_0、入口モル濃度C_{A0}の反応システム内で行い、最終反応率をx_{Af}とする。ある反応率x_{Am}までは連続槽型反応器(CSTR)を、その以降は管型反応器(PFR)を用いて、総反応器体積$V=V_{CSTR}+V_{PFR}$が最小となるような反応システムを設計したい。槽型反応器、管型反応器の設計方程式はそれぞれ式(1)(2)で与えられる。

$$0 = r_A V + C_{A0} v_0 - C_A v \quad (1)$$

$$0 = r_A - \frac{dF_A}{dV} \quad (2)$$

なおモル流量は $F_A \equiv C_A v = C_{A0} v_0 (1 - x_A)$ **で表され、定容系なので各成分のモル濃度は** $C_A = C_{A0}(1 - x_A), C_C = C_{A0}(\theta_c + x_A), \theta_c \equiv C_{C0}/C_{A0}$ **、体積流量は** $v = v_0$ **である。**

[問１]CSTRでは反応器内は均一に混合しており内部の反応率は出口反応率x_{Am}に等しい。このことを用いて式(1)から必要な連続槽型反応器の体積V_{CSTR}が次式で表されることを導け

$$V_{CSTR} = \frac{v_0 x_{Am}}{kC_{A0}(1 - x_{Am})(\theta_C + x_{Am})}$$

[問2]式(2)を解き必要な管型反応器の体積V_{PFR}が次式で表されることを導け

$$V_{PFR} = \frac{1}{1+\theta_C} \frac{v_0}{kC_{A0}} \ln \frac{(\theta_C + x_{Af})(1 - x_{Am})}{(\theta_C + x_{Am})(1 - x_{Af})}$$

[問3] x_{Af} = 0.9、v_0=2.50×10^{-4}m^3/s、k=1.00×10^{-6} m^3/(mol·s)、C_{A0} =100mol/m^3 、C_{C0} =8.00mol/m^{3}のとき、総反応器体積を異なるx_{Am}について求めて右図にプロットせよ。あるx_{Am}で総体積が最小値をとることを示せ。（ただしx_{Am}の値を求めなくてもよい）