



# 反応工学

# Reaction Engineering

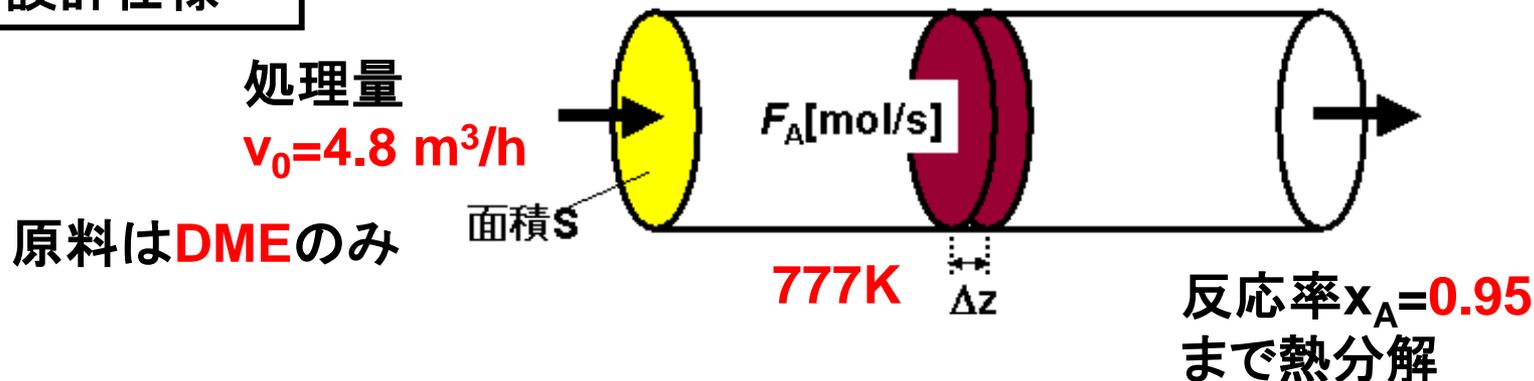
講義時間(場所): 火曜2限(8-1A)・木曜2限(S-2A)  
担当 : 山村

補講 1/31(木)2限 S-2A

# ジメチルエーテルの気相熱分解(1)



設計仕様



管型反応器の体積  $V[\text{m}^3]$  を決定せよ。

ただし反応速度式

反応速度定数

はともに不明

ラボ実験は自由に行ってよい。

# 反応速度式が不明の場合の手法

---

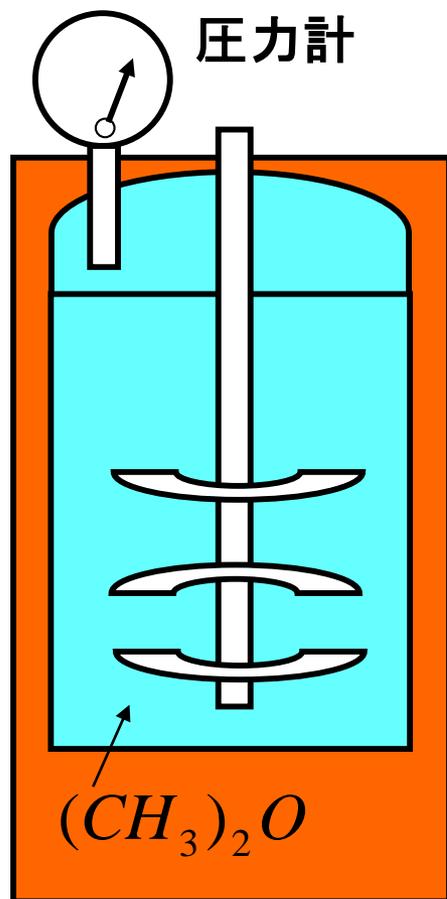
## 全モル数が増加する場合

- a. 全圧追跡法
- b. 積分法
- c. 微分法

## 全モル数が変化しない場合

- a. 積分法
- b. 微分法

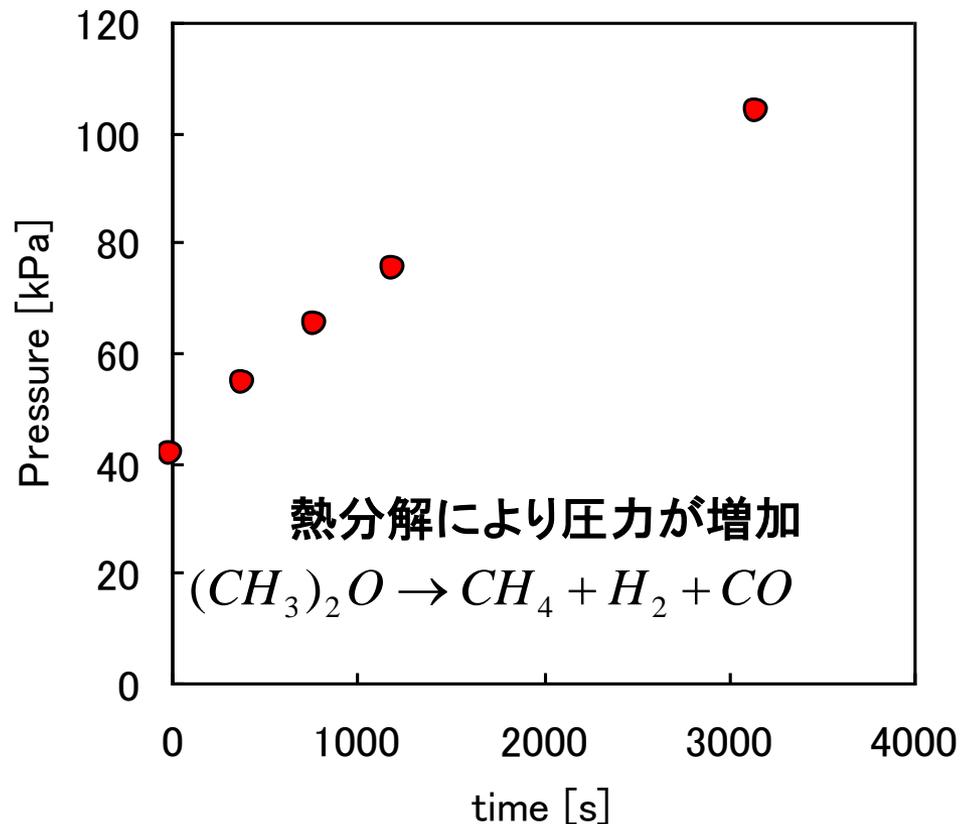
# ジメチルエーテルの気相熱分解(2): 全圧追跡法



777K保温

密閉反応実験

実測結果 (777K)



圧力データから反応率 $x_A$ と  
反応速度定数 $k$ が求められること  
を示す。

# ジメチルエーテルの気相熱分解(3): 反応率の算出



時刻 $t$ における成分Aのモル数 $n_A$ は

$$n_A(t) = n_{A0}(1 - x_A)$$

$t=0$ ではDMEのみ含まれるから

$$n_B(t) = n_C(t) = n_D(t) = n_{A0}x_A$$

反応器内の全モル数 $n_t$ はこれらの和だから

$$\begin{aligned} n_t(t) &= n_A + n_B + n_C + n_D \\ &= n_{A0}(1 + 2x_A) \end{aligned}$$

別解

$$n_t(t) = n_{t0}(1 + \varepsilon_A x_A)$$

$\varepsilon_A$ は定義から

$$\varepsilon_A \equiv \left(-1 - \frac{b}{a} + \frac{c}{a} + \frac{d}{a}\right) \frac{n_{A0}}{n_{t0}}$$

$$= \left(-1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{1} + \frac{1}{1}\right) \frac{n_{A0}}{n_{t0}}$$

$$= 2 \frac{n_{A0}}{n_{t0}}$$

よって

$$= 2 \quad (\because n_{t0} = n_{A0})$$

$$n_t(t) = n_{t0}(1 + 2x_A)$$

# ジメチルエーテルの気相熱分解(4)：反応率の算出つづき

理想気体を仮定する。密閉実験では体積 $V$ ＝一定なので  
全成分についての状態方程式は

$$\text{反応開始時}(t=0) \quad P_0 V = n_{A0} RT$$

$$\text{時刻}t \quad PV = n_t RT$$

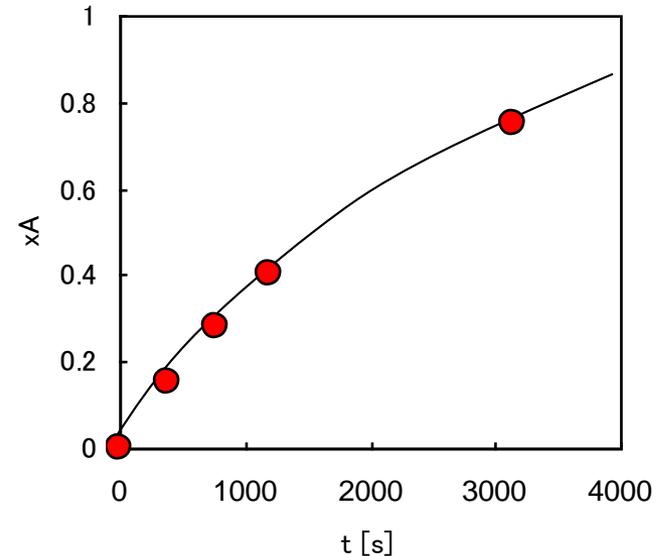
$$\text{圧力比を取ると} \quad \frac{P}{P_0} = \frac{n_t}{n_{A0}} = 1 + 2x_A$$

従って反応率は次式から求められる

$$x_A = \frac{1}{2} \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)$$

# ジメチルエーテルの気相熱分解(5)

| 時間 $t$ [s] | 全圧 $P$ [kPa]            | 反応率 $x_A$ |
|------------|-------------------------|-----------|
| 0          | 41.6 (=P <sub>0</sub> ) | 0         |
| 390        | 54.5                    | 0.155     |
| 777        | 65.1                    | 0.282     |
| 1195       | 74.9                    | 0.400     |
| 3155       | 103.9                   | 0.749     |
| $\infty$   | 124.1                   | 0.992     |



- 手順 (1)  $n$ 次反応と仮定した式を導出する  
(2) 反応率を式に代入し、図の傾きから  
反応速度定数を求める

# 定容系n次反応(n≠1)の場合(1)

---

回分型反応器の設計方程式より

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A$$

n次反応の反応速度 $r_A$ は

$$-r_A = kC_A^n = kC_{A0}^n(1-x_A)^n$$

上式に代入して

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_{A0}^n(1-x_A)^n$$

## 定容系n次反応 (n≠1) の場合 (2)

$C_A = C_{A0}(1-x_A)$ であることに注意すると

$$-C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = -kC_{A0}^n (1-x_A)^n$$

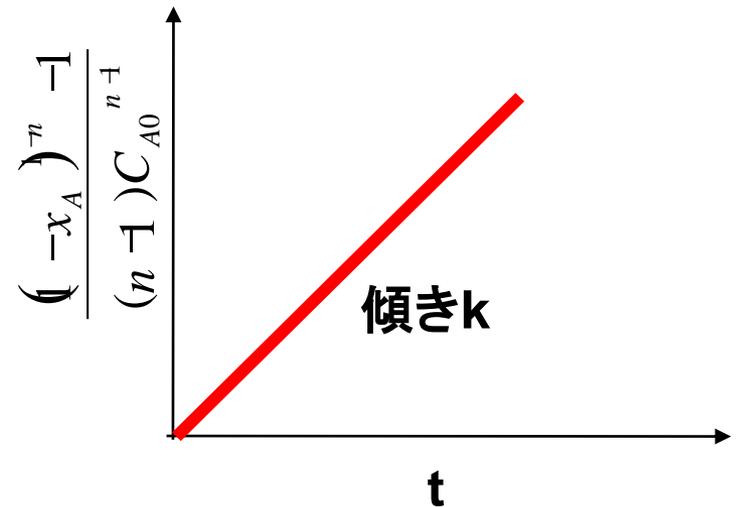
時刻t=0からtまで積分する。t=0で反応していない( $x_A=0$ )ので

$$\int_0^{x_A} \frac{1}{(1-x_A)^n} dx_A = \int_0^t kC_{A0}^{n-1} dt$$

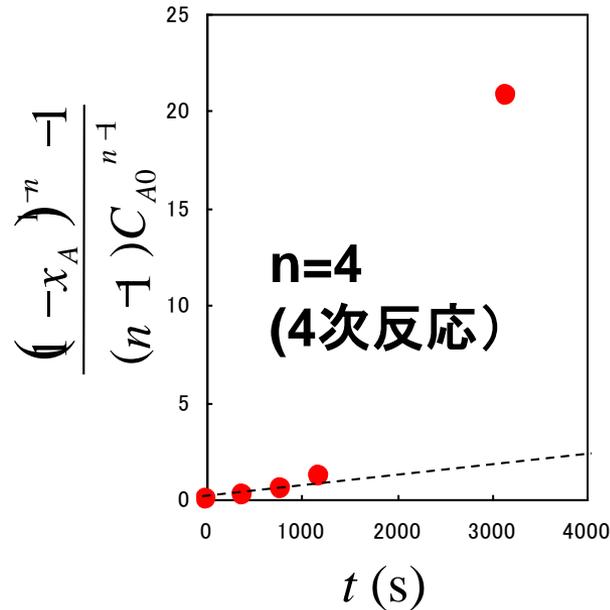
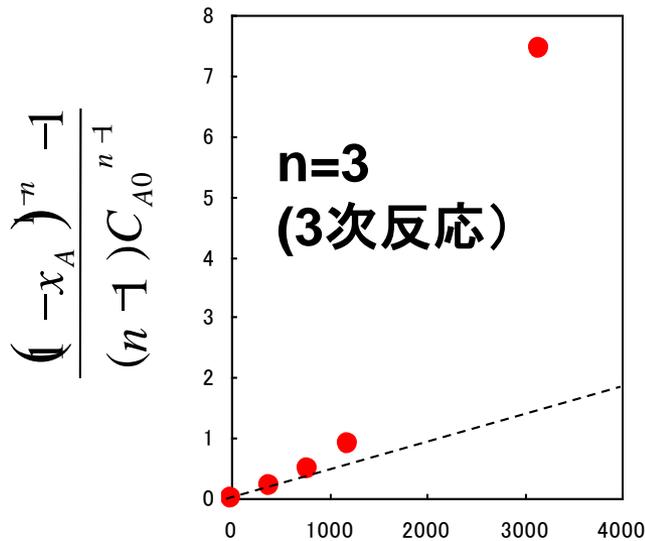
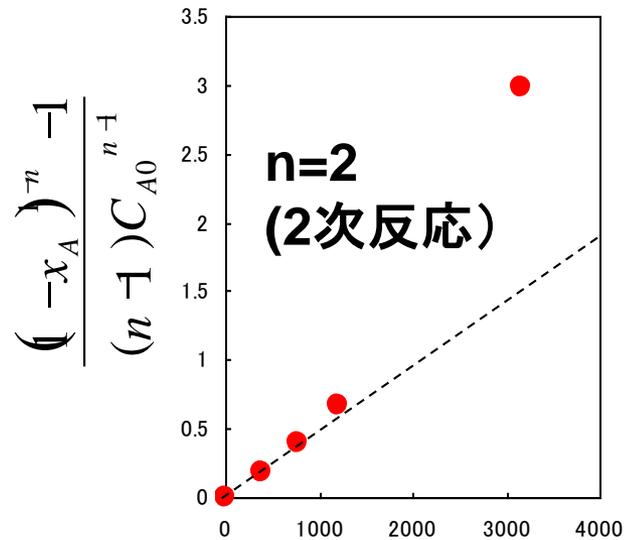
n≠1の場合、積分を実行すると

$$\left[ -\frac{1}{1-n} (1-x_A)^{1-n} \right]_0^{x_A} = kC_{A0}^{n-1} t$$

$$\therefore (1-x_A)^{1-n} - 1 = (n-1)kC_{A0}^{n-1} t$$



# 定容系n次反応 (n≠1) の場合 (3)



n>2では  
直線関係が  
得られない

# 定容系1次反応(n=1)の場合(1)

---

回分型反応器の設計方程式より

$$\frac{dn_A}{dt} = r_A V$$

体積Vが一定なら、両辺をVで除して

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A$$

定容系では1次反応A→Cの反応速度 $r_A$ は

$$-r_A = kC_A = kC_{A0}(1 - x_A)$$

上式に代入して

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_{A0}(1 - x_A)$$

## 定容系1次反応(n=1)の場合(2)

$C_A = C_{A0}(1 - x_A)$ であることに注意すると

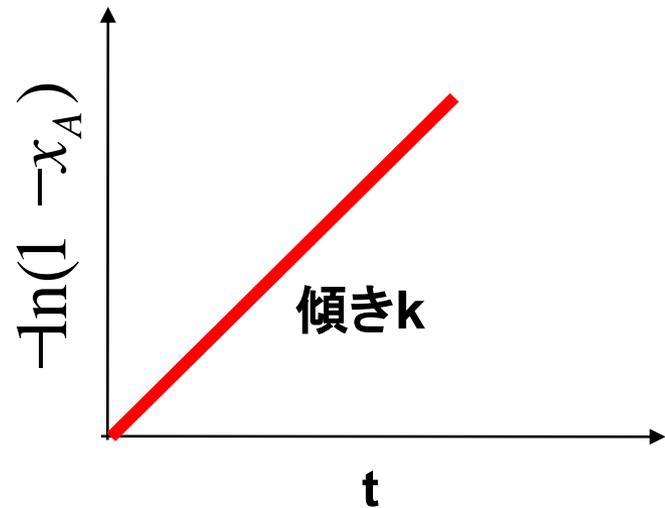
$$\frac{dx_A}{dt} = k(1 - x_A)$$

時刻 $t=0$ から $t$ まで積分する。 $t=0$ で反応していない( $x_A=0$ )ので

$$\int_0^{x_A} \frac{1}{1 - x_A} dx_A = \int_0^t k dt$$

積分を実行すると

$$-\ln(1 - x_A) = kt$$



# 管型反応器(1)非定容1次反応の場合

非定容系を考える。簡単のため温度・圧力は一定。

モル濃度は 
$$C_A = \frac{C_{A0}(1-x_A)}{1+\varepsilon_A x_A}$$

と表されるから、成分Aの反応速度は

$$-r_A = kC_A = kC_{A0} \left( \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \right)$$

定常状態における設計方程式は

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

代入すると

$$dV = \frac{v_0}{k} \left( \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} \right) dx_A$$

# 管型反応器(2)非定容1次反応の場合

---

積分すると

$$\int_0^V dV = \frac{v_0}{k} \int_0^{x_A} \left( \frac{1 + \varepsilon_A x_A}{1 - x_A} \right) dx_A$$

積分を実行して

$$\begin{aligned} V &= \frac{v_0}{k} \int_0^{x_A} \left( -\varepsilon_A + \frac{1 + \varepsilon_A}{1 - x_A} \right) dx_A \\ &= \frac{v_0}{k} \left[ -\varepsilon_A x_A + (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - x_A} \right] \end{aligned}$$

# 管型反応器の設計計算(1)

反応実験から、このDMEの熱分解反応は

1次反応  $A \rightarrow B + C + D$ ,  $-r_A = kC_A$ ,  $y_{A0} = 1$ ,  $\varepsilon_A = 2$

反応速度定数  $k = 4.3 \times 10^{-4}/s$ ,

体積流量  $v_0 = 4.8 \text{ m}^3/h$

目標反応率  $x_A = 0.95$

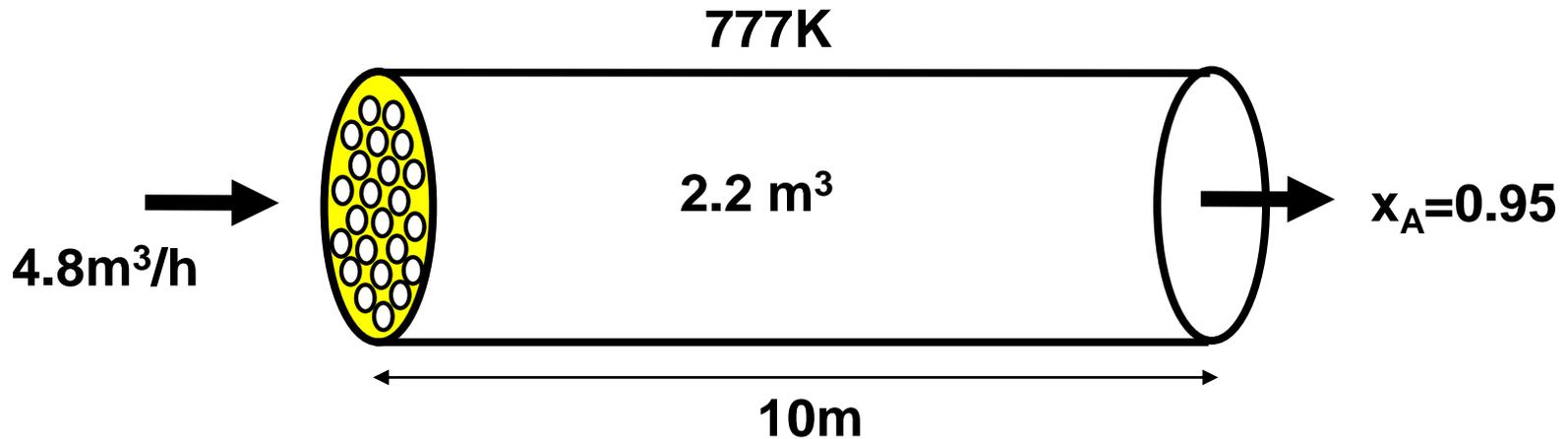
設計方程式を解くと

$$V = \frac{v_0}{k} \left[ -\varepsilon_A x_A + (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - x_A} \right]$$

上の数値を代入すれば

$$\begin{aligned} V &= \frac{4.8 / 3600}{4.3 \times 10^{-4}} \left[ -(2)(0.95) + (1 + 2) \ln \frac{1}{1 - 0.95} \right] \\ &= 2.2 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

# 管型反応器の設計計算(2): QUIZ



反応器長さを10mとする。  
内径5cmの反応管が何本必要か？

1. 10本
2. 100本
3. 1000本

# 管型反応器の設計計算(3)

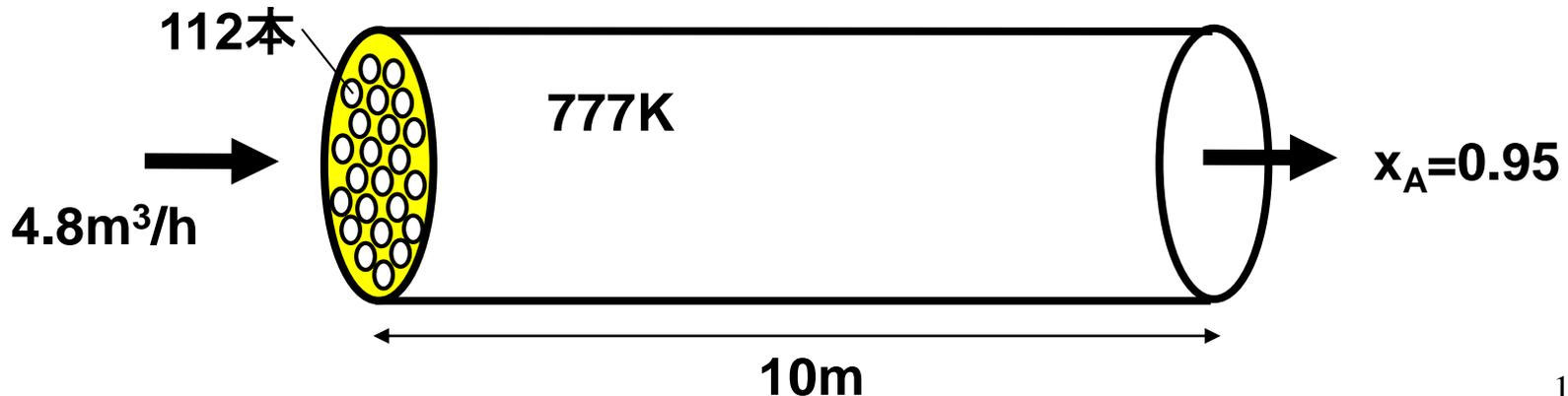
内径5cm、長さ10mの反応管を用いるなら

管1本の体積は

$$\frac{\pi}{4} (5 \times 10^{-2})^2 (10) = 0.0196 m^3$$

反応器体積は $V=2.20m^3$ だから、必要な管本数は

$$2.2 / 0.0196 = 112 \text{ 本}$$

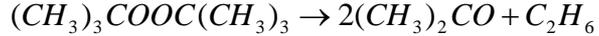


# ミッション:

- 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
- 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
- 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
- 連続槽型反応器の設計方程式を導出することができる
- 回分反応器の設計方程式を導出することができる
- 管型反応器の設計方程式を導出することができる
- 自触媒反応器の最適設計ができる
- 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逐次並列反応の設計計算を行うことができる
- 非等温反応器の安定操作条件を算出することができる
- 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

# 定容回分型実験データを用いた管型反応器設計 report 7 氏名 \_\_\_\_\_

過酸化ジ-tert-ブチルの気相熱分解(A→2B+C)の反応式は次のように書ける。



この反応を420.4K、等圧、体積流量 $v_0=0.080m^3/h$ の管型反応器内で行いたいが、反応速度定数等が分かっていない。そこで必要な反応器体積V [m<sup>3</sup>]を求めるために、定容回分型反応器を用いた基礎実験を行った。ただし原料中には過酸化ジ-tert-ブチルのみが含まれており、反応開始時の全モル数 $n_{t0}$ は反応開始時の過酸化ジ-tert-ブチルのモル数 $n_{A0}$ [mol]に等しい。

[問1] 定容回分型反応器内の過酸化ジ-tert-ブチルの反応率を $x_A$ と書けば、全モル数 $n_t$ は次式で表されることを示せ。

$$n_t(t) = n_A + n_B + n_C = n_{A0}(1 + 2x_A)$$

[問2]理想気体を仮定すれば、定容回分型反応器における反応率は全圧Pと反応開始時の全圧 $P_0$ の関数として次式で表されることを示せ。

$$x_A = (P/P_0 - 1)/2$$

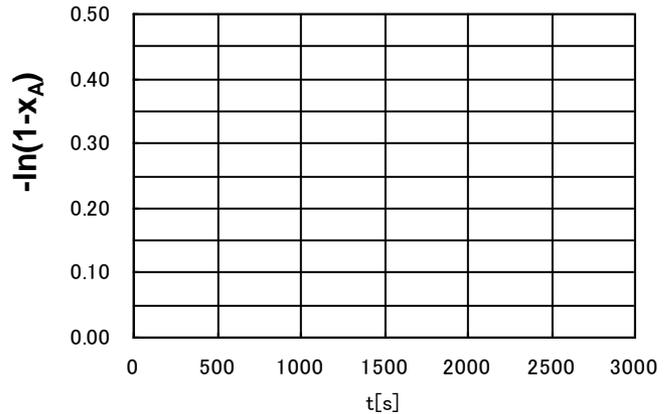
[問3] 温度420.4Kの定容回分型反応器で全圧P[kPa]の計時変化を測定したところ、次の結果を得た。1次反応と仮定して時間と $-\ln(1-x_A)$ の関係をプロットし、直線関係が得られることを確認せよ。また反応速度定数k[1/s]を求めよ。

|        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t[s]   | 0    | 360  | 600  | 1080 | 1320 | 1560 | 2040 | 2400 | 2760 |
| P[kPa] | 23.9 | 26.5 | 28.1 | 30.9 | 32.3 | 33.7 | 36.2 | 38.0 | 39.6 |

[問4]非定容管型反応器の設計方程式から反応率と体積Vの関係は次式で表される。ただし $\varepsilon_A$ は  $n_t(t) \equiv n_{t0}(1 + \varepsilon_A x_A)$  で定義される。

$$k(V/v_0) = (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \varepsilon_A x_A$$

出口における過酸化ジ-tert-ブチルの反応率が0.90で、直径0.50mの円柱形管型反応器を設計したい。問3の結果を用いて必要な管型反応器の体積V [m<sup>3</sup>]および反応器高さZ[m]を求めよ。



$$k = 1.46 \times 10^{-4} / s$$

$$(1.46 \times 10^{-4}) \left( \frac{V}{0.08/3600} \right) = (1 + 2) \ln \frac{1}{1 - 0.9} - (2)(0.9)$$

$$V = 0.77 m^3$$

$$Z = \frac{4}{\pi(0.5)^2} 0.77 = 3.9 m$$