

# 反応工学

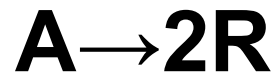
# Reaction Engineering

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

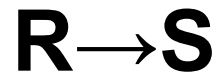
# Consecutive reaction(逐次反応)の例

素反応

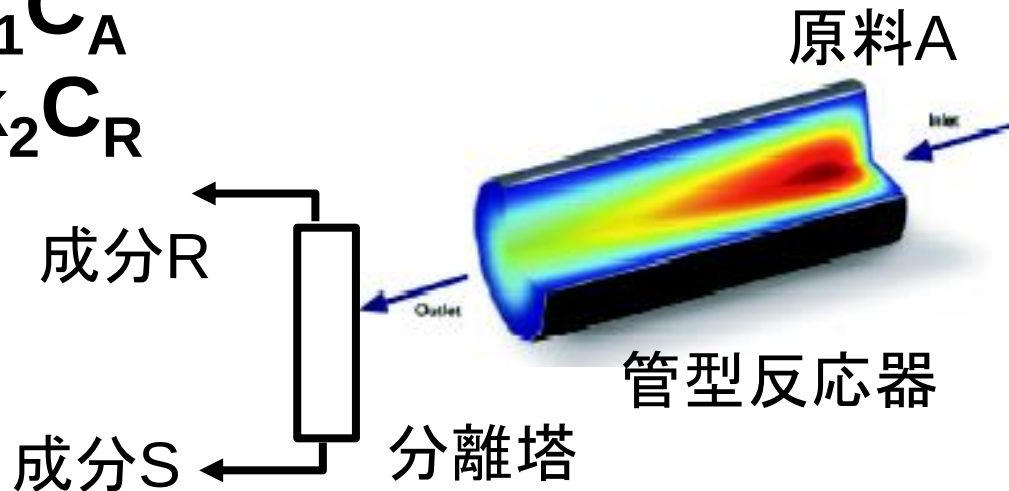
反応速度



$$r_1 = k_1 C_A$$



$$r_2 = k_2 C_R$$



Q1. 中間体Rを最も高濃度で得る反応器長さは？

Q2. 成分Sを最も高濃度で得る反応器長さは？

1. 長く
2. 短く
- ③ ほどよく

# モル数 $n_i$ の表現(1): 反応進行度

---

|             | 反応進行度   | 反応速度            |
|-------------|---------|-----------------|
| <b>A→2R</b> | $\xi_1$ | $r_1 = k_1 C_A$ |
| <b>R→S</b>  | $\xi_2$ | $r_2 = k_2 C_R$ |

素反応ごとに進行度 $\xi(\text{mol})$ を考えると  
各成分のモル量変化は次のように書ける

$$n_A - n_{A0} \equiv (-1)\xi_1 + (0)\xi_2 \quad - (1)$$

$$n_R - n_{R0} \equiv (2)\xi_1 + (-1)\xi_2 \quad - (2)$$

$$n_S - n_{S0} \equiv (0)\xi_1 + (1)\xi_2 \quad - (3)$$

## モル数 $n_i$ の表現(2)

---

成分A,Rを鍵成分として $n_s$ を表す。

$2 \times (1) + (2) + (3)$ から $\xi_1, \xi_2$ を消去すると

$$2(n_A - n_{A0}) + (n_R - n_{R0}) + (n_S - n_{S0}) = 0$$

$$\therefore n_S = n_{S0} - 2(n_A - n_{A0}) - (n_R - n_{R0})$$

液相反応なら体積 $V$ は変わらないので、 $C_i = n_i/V$ より

$$C_S = C_{S0} - 2(C_A - C_{A0}) - (C_R - C_{R0}) \quad (4)$$

# 管型反応器の設計(1)

---

定常状態における成分Aの設計方程式は

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

$r_A = -r_1$ だから

$$\frac{dF_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (5)$$

同様に成分Rについて $r_R = 2r_1 - r_2$ だから設計方程式は

$$\frac{dF_R}{dt} = r_R = 2k_1 C_A - k_2 C_R \quad (6)$$

従って(4)-(6)を連立して解けばよい

## 管型反応器の設計(2)

---

定容系について考えると、体積流量は一定なので

$$\frac{dF_A}{dV} = \frac{d(C_A v)}{dV} = v \frac{dC_A}{dV}$$

(5)より

$$v \frac{dC_A}{dV} = -k_1 C_A$$

$$v \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1}{C_A} dC_A = -k_1 \int_0^V dV$$

$$[\ln C_A]_{C_{A0}}^{C_A} = -k_1 V / v \quad \therefore C_A = C_{A0} \exp(-k_1 V / v) \quad (7)$$

# 管型反応器の設計(3)

---

次に式(6)を(5)で除すと

$$\frac{dF_R}{dF_A} = -2 + \frac{k_2}{k_1} \frac{C_R}{C_A} = -2 + \kappa \frac{C_R}{C_A} \quad \text{ただし } \kappa \equiv \frac{k_2}{k_1}$$

定容系なら

$$\frac{dF_A}{dV} = v \frac{dC_A}{dV}, \quad \frac{dF_R}{dV} = v \frac{dC_R}{dV}$$

$$\therefore \frac{dF_R}{dF_A} = \frac{dC_R}{dC_A}$$

従って

$$\frac{dC_R}{dC_A} = -2 + \kappa \frac{C_R}{C_A} \quad - (8)$$

# 管型反応器の設計(4)

積分を容易にするため

$$u \equiv \frac{C_R}{C_A} \quad \text{とおく。このとき} \quad \left( \frac{f}{g} \right)' = \frac{f'g - fg'}{g^2} \quad \text{に注意して}$$

$$\begin{aligned} \frac{du}{dC_A} &= \frac{d}{dC_A} \left( \frac{C_R}{C_A} \right) = \frac{\frac{dC_R}{dC_A} C_A - C_R \frac{dC_A}{dC_A}}{C_A^2} = \frac{\frac{dC_R}{dC_A} C_A - C_R}{C_A^2} \\ &= \frac{1}{C_A} \frac{dC_R}{dC_A} - \frac{u}{C_A} \quad \therefore \frac{dC_R}{dC_A} = u + C_A \frac{du}{dC_A} \quad (9) \end{aligned}$$

(8)に(9)を代入すれば解くべき式は

$$u + C_A \frac{du}{dC_A} = -2 + \kappa u$$

# 管型反応器の設計(5)

---

(i)  $\kappa \neq 1$  の場合

$$C_A \frac{du}{dC_A} = (\kappa - 1)u - 2$$

積分すると

$$\int_{C_{R0}/C_{A0}}^{C_R/C_A} \frac{1}{(\kappa - 1)u - 2} du = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1}{C_A} dC_A$$

$$\frac{1}{\kappa - 1} \ln[(\kappa - 1)u - 2]_{C_{R0}/C_{A0}}^{C_R/C_A} = [\ln C_A]_{C_{A0}}^{C_A}$$

# 管型反応器の設計(6)

---

整理すれば

$$\ln \left( \frac{(\kappa - 1)C_R / C_A - 2}{(\kappa - 1)C_{R0} / C_{A0} - 2} \right) = (\kappa - 1) \ln \frac{C_A}{C_{A0}}$$
$$\therefore \frac{(\kappa - 1) \frac{C_R}{C_A} - 2}{(\kappa - 1) \frac{C_{R0}}{C_{A0}} - 2} = \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{\kappa - 1}$$

これに(7)を代入すればよい

# 管型反応器の設計(7)

---

(ii)  $\kappa = 1$  の場合

$$C_A \frac{du}{dC_A} = -2$$

定義  $u \equiv C_R / C_A$  に注意して積分すると

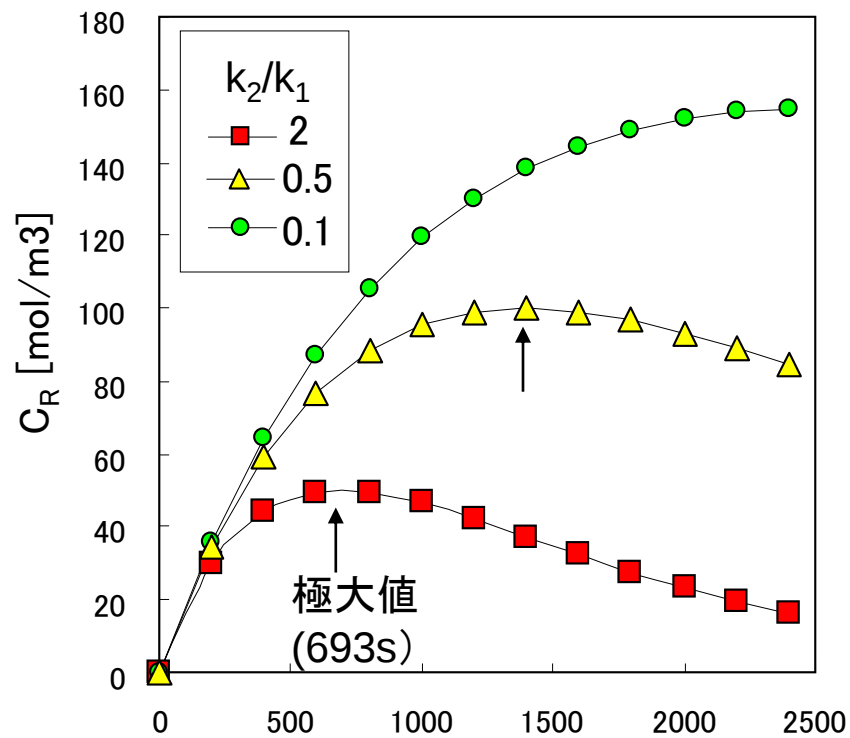
$$\int_{C_{R0}/C_{A0}}^{C_R/C_A} du = -2 \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1}{C_A} dC_A$$

$$\therefore \frac{C_R}{C_A} = \frac{C_{R0}}{C_{A0}} - 2 \ln \frac{C_A}{C_{A0}}$$

これに(7)を代入すればよい

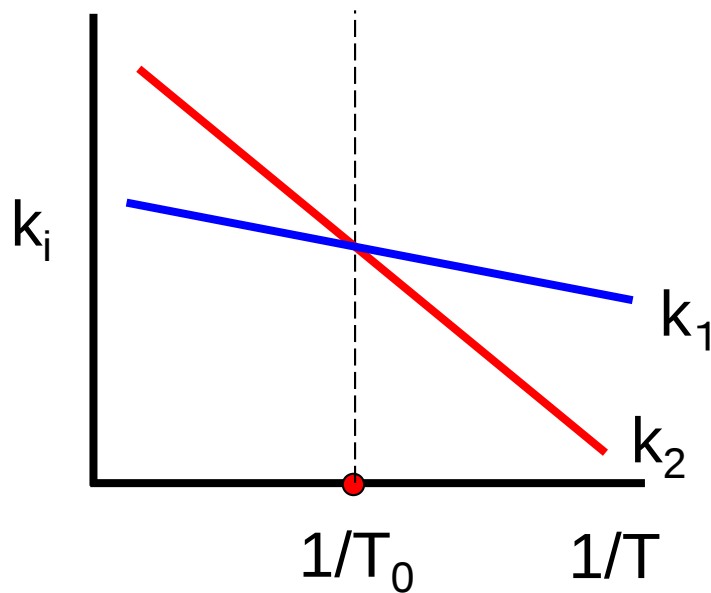
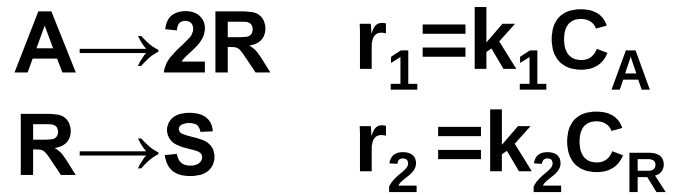
# 管型反応器の設計(8)

中間体が最も高濃度で  
得られる最適条件が存在



短い反応器 ←  $\tau$  [s] → 長い反応器

# QUIZ:副生成物の生成を抑制するには



Arrheniusプロット

Q. 反応速度定数が左図のように変化する場合、Rの収率をあげるには操作温度 $T$ をどう設定すればよいか

1.  $T > T_0$

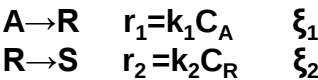
2.  $T < T_0$

# ミッション:

- ☒ 単一反応、複合反応の反応速度を記述することができる
- ☒ 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

逐次1次反応を伴う連続槽型反応器の設計 report 9 氏名\_\_\_\_\_

次の反応式で表される定容(液相)1次逐次定容反応を、体積 $V[m^3]$ の連続槽型反応器内で行いたい。成分A, R のモル濃度をそれぞれ $C_A, C_R$ 、反応進行度を $\xi_1, \xi_2$ とするとき次の問いに答えよ。ただし各成分の初期濃度をそれぞれ $C_{A0}, C_{S0}, C_{R0}$ とし、体積流量を $v(=v_0)$ とする。



[問1] 成分Sのモル濃度が次のようにかけることを示せ。

$$C_S = C_{S0} - (C_A - C_{A0}) - (C_R - C_{R0}) \quad (1)$$

[問2] 微小時間 $\Delta t$ の間の反応器の物質収支を取れば成分A,Rについてそれぞれ次式が成り立つ。

$$-r_A V = C_{A0} v_0 - C_A v_0 \quad (2)$$

$$-r_R V = C_{R0} v_0 - C_R v_0 \quad (3)$$

この2つの設計方程式の比をとることで、 $C_R$ が $C_A$ を用いて次のように書けることを示せ。ただし $\kappa = k_2/k_1$ とする。

$$1 - \kappa \frac{C_R}{C_A} = \frac{C_R - C_{R0}}{C_{A0} - C_A} \quad (4)$$

[問3] 成分Aの設計方程式(2)から次式を導け。ただし滞留時間  $\tau = V/v_0$ とする。

$$C_A = C_{A0} / (k_1 \tau + 1) \quad (5)$$

[問4] 式(4)(5)から $C_R$ が次式で表されることを示せ。

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{\frac{C_{R0}}{C_{A0}} + \frac{k_1 \tau}{k_1 \tau + 1}}{1 + \kappa k_1 \tau} \quad (6)$$

[問5]  $C_{R0} = 0.0 \text{ mol/m}^3, k_1 = k_2 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  のとき  $C_R/C_{A0}$  を右図にプロットし、ある滞留時間で $C_R$ が極大値となることを示せ。

