

反応工学基礎



河瀬元明



反応工学

反応工学とは、化学プロセスにおける**反応器**を設計，運転するための方法論である。工業的に利用される化学反応は，ほとんどすべて有限の速度で進行するため，**反応速度**によって反応器の大きさや，反応生成物の組成が決定される。



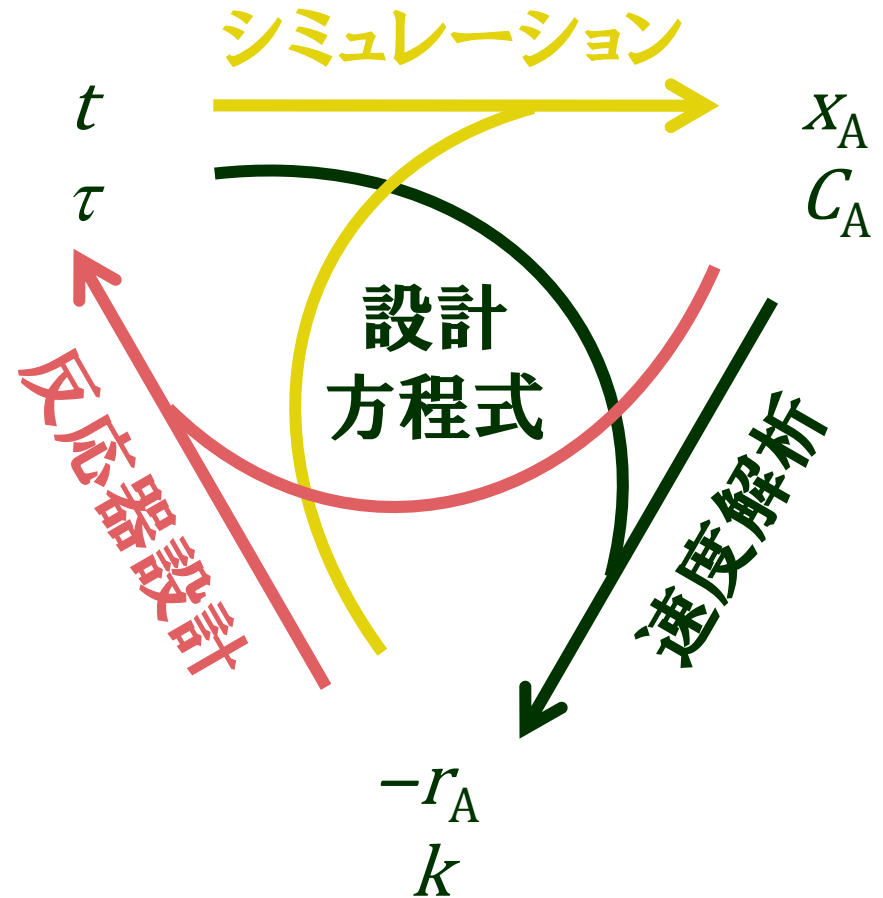
反応器内の濃度分布，
温度分布

反応速度を決めるのは温度と濃度である。反応器内には濃度，温度の分布があり，実際に反応が起こっている濃度と温度は反応器に供給した濃度や温度ではない。この**実際に反応が起こっている濃度と温度**を推定することが反応工学的な方法論の**要**である。

反応工学

反応装置の設計, シミュレーション, 速度解析

微分方程式をたて,
解く (化学反応の
問題を数学の問題
に変換)



理論的考察 ~ 実用的計算

理想的条件での実験 ~ 現実の複雑系の予測

6. 1 化学反応の量論式

- ・ 量論式 化学反応の量的関係を表した式



- ・ 量論係数 a, b, c, d

- ・ 代数的量論式 量的関係のみ

$$-a A - b B + c C + d D = 0 \quad (1.2)$$

$$\sum \nu_j A_j = 0 \quad (1.3)$$

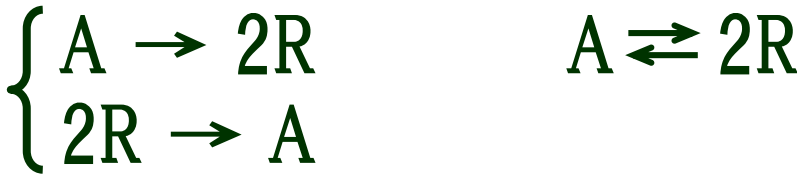
- ・ 代数的量論係数, 量論数, 一般化化学量論係数

$$-a, -b, c, d, \nu_j$$

6.1.1 化学反応の分類

(1) 化学量論式の数による分類 (代数的量論式の数)

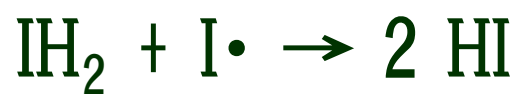
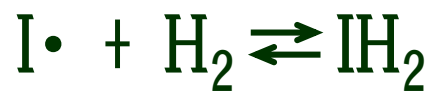
単一反応(1) , 複合反応(≥ 2)



設計方程式
の数が異なる。
量論関係の
複雑さ。

(2) 反応機構 (を表しているかどうか) による分類

素反応, 非素反応



反応速度式が異なる。

6.1.1 化学反応の分類

反応速度の定義が異なる。

(3) 反応場の相による分類 (相の数)

均一反応(1), 不均一反応(≥ 2)

実際に反応が起こる濃度が問題に。

homogeneous reaction, heterogeneous reaction

均一反応 気相 ナフサの熱分解, 塩化水素の合成

液相 エステル化反応, 加水分解反応

不均一反応 気固触媒反応 アンモニア合成, 石油の接触分解

反応 気固反応 石炭ガス化, 鉄鉱石の還元

気液反応 炭化水素の液相酸化, CO_2 の反応吸収

(4) 体積変化による分類

流通系でも

定容系反応(定密度反応系), 非定容系反応(変密度反応系)

液相反応, 定容気相反応

モル数の変わる気相反応

モル濃度と反応率の関係が異なる。

6.1.2 反応器の分類

設計方程式が異なる

(1) 反応器**形状**による分類 **様々**

(攪拌)槽型反応器, 管型反応器(塔型反応器)

(2) 操作による分類

回分反応器 batch reactor

p. 272 図6.1

連続式反応器(流通式反応器) flow reactor

気体は流通式 & 固体は回分式等も

(3) 流れの状態による分類

完全混合流れ ~ 非理想流れ ~ 押し出し流れ(栓流)

理想流れのみ

(4) 温度分布による分類

等温反応器, 非等温反応器

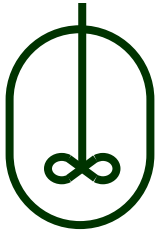
非等温反応器は解析的に解けない

6.1.2 反応器の分類

設計方程式が異なる

3種類の反応器モデル

BR Batch reactor

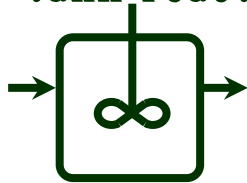


回分反応器のモデル

完全混合を仮定

= 濃度分布なし, 温度分布なし

CSTR Continuous stirred tank reactor



攪拌槽型流通式反応器のモデル

完全混合を仮定

入った瞬間に混合希釈される

PFR Plug flow reactor



管型流通式反応器のモデル

押し出し流れを仮定

= 流れ方向に混ざらず移動

6.2.1 化学反応の速度

反応速度の定義

単位**反応場広さ**あたり, 単位時間あたりの**反応量**

• 反応場広さ

均一反応 r [$\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]

表面反応, 界面反応 r_s [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] surface

固体触媒反応 r_m [$\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s})$] mass

• 反応量 何のmol?

反応進行度 $r_1, r_2, r_3 \dots$ 量論式についての反応速度

正方向: **正**, 逆方向: **負**

ある成分の量 $r_A, r_B, r_C \dots$ 各**成分**の反応速度

生成: **正**, 消失: **負**

演習問題（１） 反応速度の量論関係

$A + 3 B \rightarrow 2 C + D$ で表される反応の量論式についての反応速度が r であるときの各成分の反応速度を r を用いて表せ.

$$r_A =$$

$$r_B =$$

$$r_C =$$

$$r_D =$$

演習問題（１）解 反応速度の量論関係

$A + 3 B \rightarrow 2 C + D$ で表される反応の量論式についての反応速度が r であるときの各成分の反応速度を r を用いて表せ.

$$r_A = -r$$

$$r_B = -3r$$

$$r_C = 2r$$

$$r_D = r$$

巨視的な量論関係

$$\frac{n_A - n_{A0}}{-a} = \frac{n_B - n_{B0}}{-b} = \frac{n_C - n_{C0}}{c} = \frac{n_D - n_{D0}}{d} = \xi$$

と同様に,

微視的な(反応速度の)量論関係

$$\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} = r$$

成分の
反応速度

量論式の
反応速度

6.2.2 反応速度式

反応速度は濃度と温度のみの関数

反応速度式

反応速度の濃度依存性
を定式化したもの

(例) 1次反応 $r = k C_A$ (1.14)

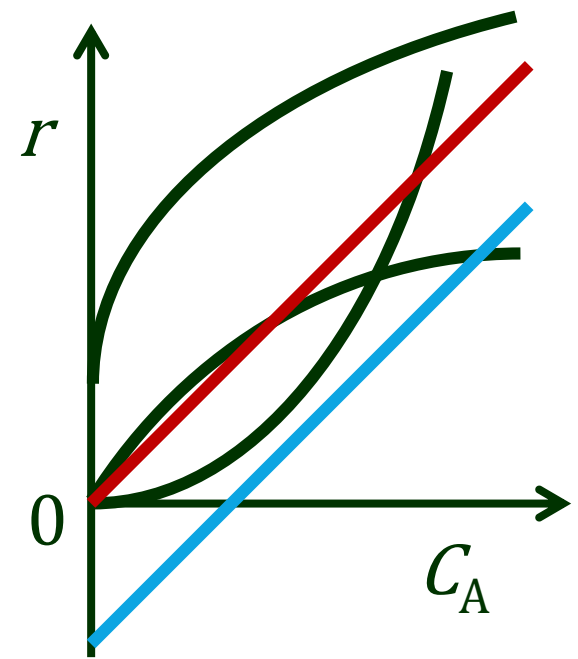
n 次反応 $r = k C_A^n$ (1.15)

$n + m$ 次反応 $r = k C_A^n C_B^m$ (1.16)

※反応次数 n, m は整数とは限らない.

可逆1次 $r = k_1 C_A - k_{-1} C_B = (k_1 + k_{-1}) C_A - k_{-1} (C_{A0} + C_{B0})$

※ $C_A = C_{Ae}$ (平衡濃度) で $r = 0$



6. 2. 2 反応速度定数

反応速度は濃度と温度のみの関数

反応速度定数

反応速度式中の濃度に依存しない速度パラメーター

反応速度定数の単位は反応次数から自動的に決まる

反応速度 kC_A , kC_A^2 , $kC_A^{0.5}$, k

反応速度
定数単位 s^{-1} , $m^3/(mol\ s)$, $mol^{0.5}/(m^{1.5}\ s)$, $mol/(m^3\ s)$

6. 2. 5 反応速度の温度依存性

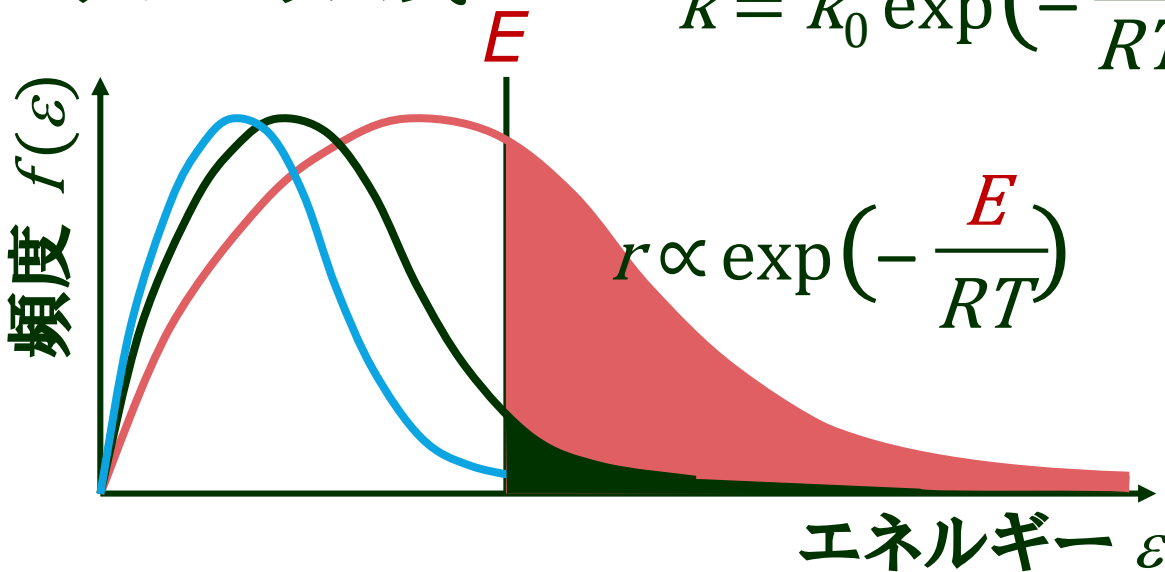
温度依存性は反応速度定数がもつ

→ アレニウス式

6.2.5 反応速度の温度依存性

反応速度は濃度と温度のみの関数

アレニウス式 $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ (1.20)



k_0 : 頻度因子 (反応速度定数 k と同じ次元)

E : 反応の活性化エネルギー [J/mol]

R : 気体定数

8.314 J/(mol·K)

T : 絶対温度 [K]

エネルギーは分子等の衝突によって移動する. 分子のエネルギー分布を考えると, 活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合は温度 T によって決まる.

反応速度式の決定, 導出

反応機構が未知の場合には実験で測定した反応速度と濃度の関係を定式化するが, 反応機構がわかっている場合は, 定常状態近似法や局所平衡近似法と呼ばれる方法で理論的に反応速度式(の形)を導出することができる。

6. 2. 3定常状態近似法

活性中間体の(正味の)反応速度をゼロとする近似

$100 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

$$\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{A}^* \xrightarrow{k_2} \text{C} + \text{D}$$

$80 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

$20 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

定常状態近似 $100 = 80 + 20$

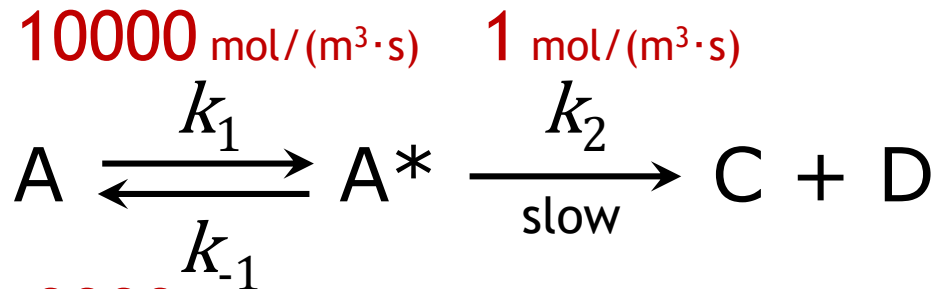
反応速度

$$r = k_2 C_{\text{A}^*}$$
$$C_{\text{A}^*} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} C_{\text{A}}$$

$$r_{\text{A}^*} = k_1 C_{\text{A}} - k_{-1} C_{\text{A}^*} - k_2 C_{\text{A}^*} = 0$$

6.2.4 律速段階近似法（局所平衡近似法）

速い可逆過程を平衡とみなす近似



10000 mol/(m³·s)

1 mol/(m³·s)

9999 mol/(m³·s)

局所平衡近似 10000 = 9999

$$k_1 C_A - k_{-1} C_{A^*} = 0$$

$$C_{A^*} = (k_1/k_{-1}) C_A$$

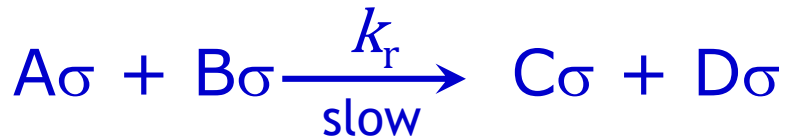
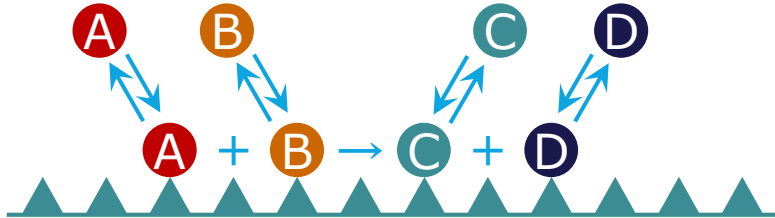
反応速度 $r = k_2 C_{A^*} = (k_1 k_2 / k_{-1}) C_A$

※この仮定は定常状態近似よりも粗い。
ただし、定常状態近似では扱えないような複雑な反応機構でも対処できる。

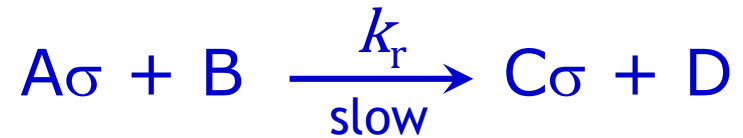
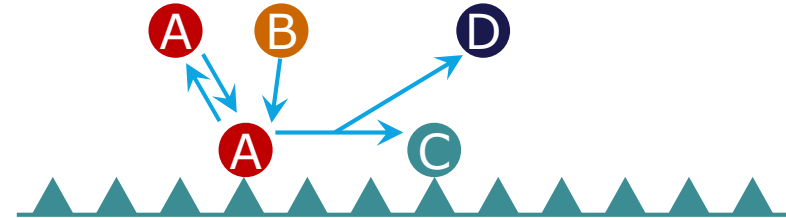
6.2.4 律速段階近似法（局所平衡近似法）

吸脱着過程にしばしば適用される

Langmuir-Hinshelwood機構



Eley-Rideal機構



表面上の濃度をどう表すか？

θ_j : 被覆率（成分 j が占める表面サイトの分率）

$$r = k_r \theta_A \theta_B$$

$$r = k_r \theta_A C_B$$

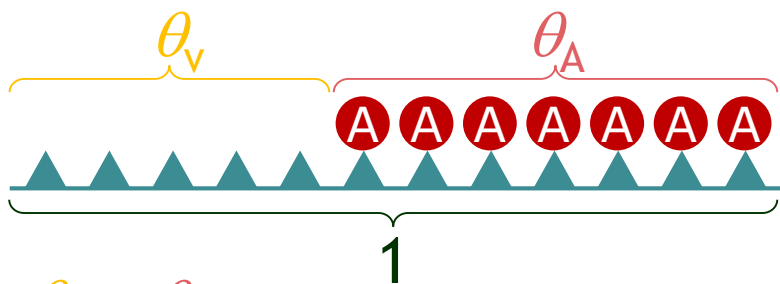
総括反応式



Langmuir型機構



表面サイトの収支



$$1 = \theta_v + \theta_A$$

$$1 = \theta_v + K_A p_A \theta_v$$

$$\theta_v = \frac{1}{1 + K_A p_A}$$

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

$$r = \frac{k_r K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

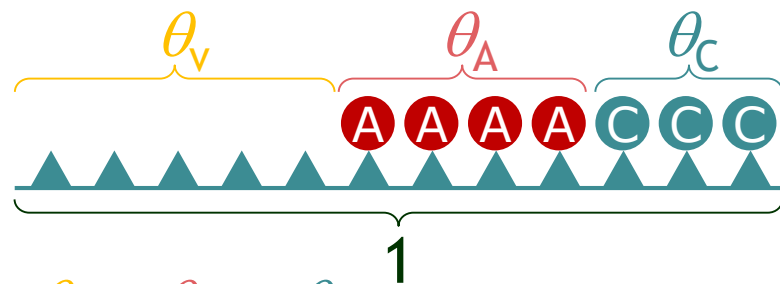
総括反応式



反応機構(素反応式)



表面サイトの収支



$$1 = \theta_v + \theta_A + \theta_C$$

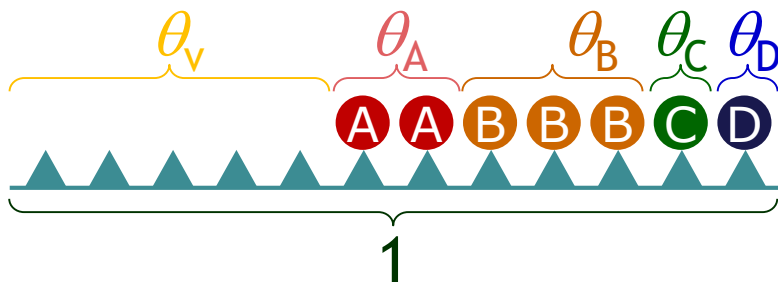
$$1 = \theta_v + K_A p_A \theta_v + K_C p_C \theta_v$$

$$\theta_v^{-1} = 1 + K_A p_A + K_C p_C$$

$$\theta_A = K_A p_A / (1 + K_A p_A + K_C p_C)$$

$$r = k_r K_A p_A / (1 + K_A p_A + K_C p_C)$$

Langmuir-Hinshelwood機構



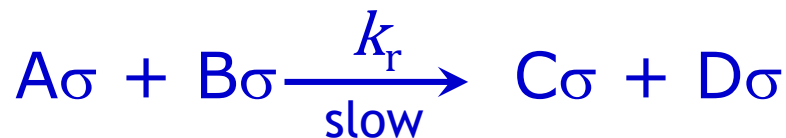
表面サイトの収支

$$1 = \theta_v + \theta_A + \theta_B + \theta_C + \theta_D$$

$$1 = \theta_v + K_A p_A \theta_v + K_B p_B \theta_v + K_C p_C \theta_v + K_D p_D \theta_v$$

$$\theta_v = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C + K_D p_D}$$

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C + K_D p_D}$$



$$r = \frac{k_r K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_C p_C + K_D p_D)^2}$$

Eley-Rideal機構

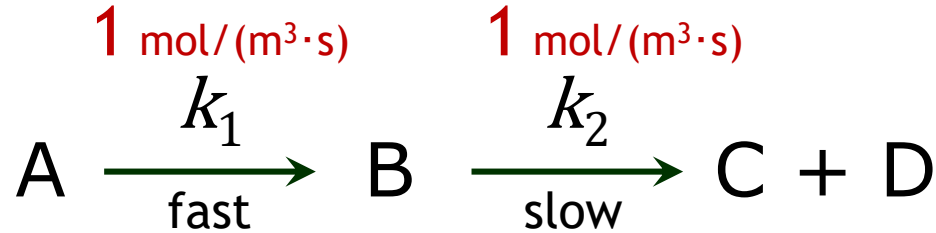


$$r = k_r \theta_A p_B$$

$$r = \frac{k_r K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A + K_C p_C}$$

局所平衡でない律速段階近似法

遅い過程が速度を決める



速度過程が“速い”，
“遅い”とは，速度で
はなく速度定数の大
小のことである

反応速度 $k_1 C_A = k_2 C_B = 1 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

量論関係 $F_{A0} = F_A + F_B + F_C \doteq F_B + F_C$

$k_1 \gg k_2$ であれば，A はただちに B になり， $C_A \doteq 0$ となる． $\infty \times 0$ で速度を計算することはできないため， $r = k_2 C_B$ で計算することになる．つまり，速度は2つめの反応のみで決まり，反応速度定数の値は k_2 の値のみが必要となり， k_1 の値は (とても大きいという情報以外は) 必要がない．

6.3.1 化学反応の量論関係

(1) 量論関係と反応進行度



回分系 反応器内の成分 j の物質質量 n_j [mol]

$$\frac{n_A - n_{A0}}{-a} = \frac{n_B - n_{B0}}{-b} = \frac{n_C - n_{C0}}{c} = \frac{n_D - n_{D0}}{d} = \xi \text{ [mol]}$$

**反応
進行度**

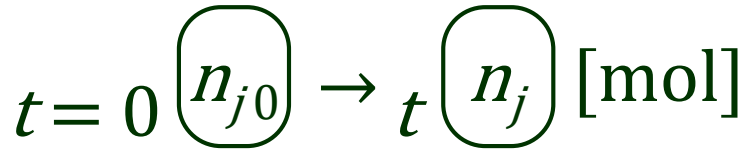
流通系 成分 j のモル流量 F_j [mol/s]

$$\frac{F_A - F_{A0}}{-a} = \frac{F_B - F_{B0}}{-b} = \frac{F_C - F_{C0}}{c} = \frac{F_D - F_{D0}}{d} = \xi \text{ [mol/s]}$$

$$n_A = n_{A0} - a\xi, \quad n_B = n_{B0} - b\xi, \quad n_C = n_{C0} + c\xi, \quad n_D = n_{D0} + d\xi$$

単一反応では**反応の進捗程度はただ一つ**(成分ごとに変わりはしない)。初期量と反応進行度だけで系の状態を規定可。

6.4 化学反応の量論関係



回分系

$$\text{反応率 } x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

$$\text{初期組成 } \theta_j = n_{j0} / n_{A0}$$

量論関係 (の反応率表示)

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

$$n_B = n_{A0} [\theta_B - (b/a) x_A]$$

$$n_C = n_{A0} [\theta_C + (c/a) x_A]$$

$$n_D = n_{A0} [\theta_D + (d/a) x_A]$$

$$n_I = n_{A0} \theta_I$$



流通系

$$\text{反応率 } x_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}$$

$$\text{入口組成 } \theta_j = F_{j0} / F_{A0}$$

量論関係 (の反応率表示)

$$F_A = F_{A0} (1 - x_A)$$

$$F_B = F_{A0} [\theta_B - (b/a) x_A]$$

$$F_C = F_{A0} [\theta_C + (c/a) x_A]$$

$$F_D = F_{A0} [\theta_D + (d/a) x_A]$$

$$F_I = F_{A0} \theta_I$$

【例題 3】 量論関係

2 $A \rightarrow C$ で表わされる気相反応を, 成分Aのみからなる原料を用いて, 等温定圧管型反応器 (PFR) で行なう. 反応器入口におけるガス体積流量を v_0 [m^3/s], 成分Aの供給速度を F_{A0} [mol/s] とする. 以下の問いに答えよ.

- (a) 反応器出口での成分Aの反応率が x_{Af} のとき, 反応器出口における成分Cの物質流量 F_C を x_{Af} を用いて表せ
- (b) 反応器内のある位置において成分Aの反応率が x_A であった. その位置での体積流量 v が $v = v_0 (1 + \varepsilon_A x_A)$ で表されることを示せ. また, ε_A の値はいくらか
- (c) 反応器内のある位置における成分Aの濃度 C_A を入口濃度 C_{A0} と成分Aの反応率 x_A の関数として表わせ

【例題 3】 解 量論関係

非定容系反応

(a) 量論関係より $(F_A - F_{A0})/(-2) = (F_C - F_{C0})/(1)$

反応率の定義より $F_{A0} - F_A = F_{A0} x_A$

よって $F_C = F_{A0} x_A / 2$

(b) $F_A = F_{A0} (1 - x_A)$, $F_C = F_{A0} x_A / 2$ だから, 全モル流量は

$$F_t = F_A + F_C = F_{A0} (1 - x_A) + F_{A0} x_A / 2 = F_{A0} (1 - x_A / 2)$$

等温定圧だから, $v/v_0 = F_t/F_{t0}$

$$F_{t0} = F_{A0} \text{ だから } v/v_0 = 1 - x_A / 2$$

よって $v = v_0 (1 + \varepsilon_A x_A)$ ただし $\varepsilon_A = -1/2$

(c) $F_A = F_{A0} (1 - x_A)$ だから $C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0}(1 - x_A)}{v_0(1 + \varepsilon_A x_A)} = C_{A0} \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}$

定容系反応では $C_A = C_{A0}(1 - x_A)$, 非定容系反応では $C_A \neq C_{A0}(1 - x_A)$

非定容系での物質質量とモル濃度の変化

全モル流量 $F_t = F_{t0}(1 + \varepsilon_A X_A)$

体積流量 $V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A)$

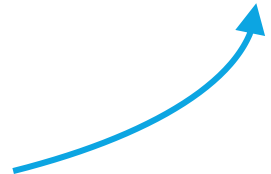
$$\theta_j = F_{j0} / F_{A0}$$

モル濃度 $C_A = C_{A0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}, \quad C_B = C_{A0} \frac{\theta_B - (b/a)X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$

成分Aが全部反応したら全モル数が元の何倍分増えるか


$$\varepsilon_A = \delta_A Y_{A0}$$

成分Aが 1 mol 反応したら全モル数が何mol増えるか


$$(c + d - a - b) / a$$

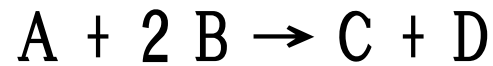
全モル数のうち
成分Aのモル数

【宿題】 量論関係

$A + 2B \rightarrow C + D$ で表される気相反応を等温等圧のある流通反応器で行っている。反応器入口に成分A, B, Cが $F_{A0} = 100 \text{ mol/s}$, $F_{B0} = 700 \text{ mol/s}$, $F_{C0} = 10.0 \text{ mol/s}$ で供給されている。他の成分は含まれず、成分Aの濃度は $C_{A0} = 8.25 \text{ mol/m}^3$ である。反応器出口における成分Aのモル流量は $F_A = 21.5 \text{ mol/s}$ であった。反応器出口における以下の量を求めよ。

- (a) 成分Aの反応率, (b) 成分B, C, Dのモル流量,
- (c) 成分Aのモル分率, (d) 成分Aのモル濃度。

【宿題】 解



非定容系反応

反応進行度は $\xi =$

(a) 成分Aの反応率 $X_A =$

(b) 成分Bのモル流量 $F_B = F_{B0} - b\xi =$

成分Cのモル流量 $F_C = F_{C0} + c\xi =$

成分Dのモル流量 $F_D =$

(c) 全モル流量 $F_t = F_A + F_B + F_C + F_D$ $F_{t0} =$
=

成分Aのモル分率 $y_A = F_A / F_t =$

(d) 入口での成分Aのモル分率

$$y_{A0} = F_{A0} / F_{t0} =$$

全モル濃度 $C_t = C_{t0} = C_{A0} / y_{A0} =$

出口での成分Aのモル濃度

$$C_A = y_A C_t =$$

※反応の結果の量的関係なので, 反応速度や装置サイズは不要