室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

反應管における流速、温度および組成分布の間の關係について

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大學
	公開日: 2014-05-16
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 進藤, 益男
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2977

反應管における流速、温度および組成分布の間の關係について

進藤益男

On the Relation between Temperature Distribution and Yield on Flow Velocity in the Reaction Tube

Masuo Shindo

Abstract

Firstly, supposing the reaction heat produced in the externally cooled reaction tube assuming the reaction of 1st order, the present investigator has tested the relation between temperature distribution and yield on flow velocity, taking into concideration the fact that thermal conductivity undergoes some change according to flow velocity and it is rather anisotropic in the turbulent stage.

Secondly, he has formulated the temperature distribution and conversion degree of the reaction gas mixture in the heat exchanger type reactor as the function of space velocity and inlet gas temperature. In case there is some change in flow velocity and inlet gas temperature, he has discussed how temperature distribution and yield changes, showing, for example, the working behavior of the synthetic ammonia reactor numerically analysed.

§1. 序　　言

外部冷却式反應管の最高溫度上昇と流速との關係については兒玉氏[1]等の研究がある。管長が充分長ければ流速を上げるに從い最高溫度上昇は高くなり，其の位置はより入口より奥になるという結果が述べられている。しかし此は流れの狀態が層流の場合であつて，流れの方向の熱傳導度も流れに垂直な方向のものも同じであり，又其の値が流速によつて變らないと假定しての結果である。流れの狀態は通常の操業狀況では亂流であり，熱傳導度は分子運動論的なもの，觸媒充塡層の場合の觸媒粒子間の輻射によるものの外に亂流による流體力學的混合運動によるものが加わつてくる。亂流によるものは流れに垂直な方向のものの方が流れの方向のものより大であり，亂流における反應管の溫度と流速の關係を追及するには，

1) 兒玉，福井：化學機械 12 (1948) p. 24.
兒玉，福井，川崎：同上 12 (1948) p. 26,

熱傳導度の異方向性および其の値が，流速を大にするに從つて大となることを考慮しなければならない。本報告の前半は此の問題に關するものである。

反應管の流速，溫度，組成分布，收率の間の關係は反應管の化學工學的研究にとつて本來の目標である。熱交換型反應管に對する從來の研究は，組成分布，發熱量（吸熱量）の分布を豫め場所の函數として假定し，溫度分布を求めるという進め方をしているので最も重要な流速と收率又は收量の關係に對して全然論及出來なかつた[1]。本報告の後半では HARBER-BOSCH 法と同じ型の NH_3 合成管について，NH_3 合成速度に對し溫度，組成の函數として或る形を假定し，前記の問題に關する具體的な數値計算を行つてみたのである。

§2. 外部冷却式反應管における流速と最高溫度上昇との關係

半徑 R の半無限長圓壔型反應管を考え半徑方向の座標は軸上より r 軸方向の座標は入口より測つて l とする。比熱 c 密度 ρ の反應物が速度 v で軸方向に流れているものとし管壁における熱貫流率を U，單位體積當りの反應速度（接觸反應であれば觸媒充塡層單位體積當り）を Φ 反應熱を q とする。v は觸媒充塡層の場合は空管とした場合の見掛けのものとし，簡單のため組成變化によらず管中一定とする。流れに垂直な方向の熱傳導度を K，流れの方向のものを K' とすれば，反應管內の溫度 θ の滿足する基礎微分方程式は

$$K\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial\theta}{\partial r}\right)+K'\frac{\partial^2\theta}{\partial l^2}-c\rho v\frac{\partial\theta}{\partial l}+q\Phi=0 \qquad (0)$$

次に簡單のために Φ の形を，反應があたかも恒溫で一次的に進むと假定する。

$$\Phi=(A)_0\,k\exp\left(\frac{-kl}{v}\right) \qquad (2)$$

$(A)_0$ は入口における反應物 A の濃度，k は反應速度常數である。反應物の入口溫度を θ_a，反應管は外部より一定溫度 θ_0 で冷却されているものとし境界條件を次の如く置く。

$$r=R \qquad -K\frac{\partial\theta}{\partial r}=U(\theta-\theta_0) \qquad (3)$$

$$l=0 \qquad \theta=\theta_a \qquad (4)$$

さて

$$\left.\begin{aligned}&\alpha=\frac{q(A)_0kR^2}{K},\quad \beta=\frac{kR}{v},\quad \gamma=\frac{c\rho vR}{K},\quad \delta=\frac{K'}{K}\\&h=\frac{UR}{K},\quad \frac{l}{R}=x,\quad \frac{r}{R}=y\end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

1) 進藤：北大工彙報，第 3 號. p. 97.

と置くと (1) (3) (4) は

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}+\frac{1}{y}\frac{\partial\theta}{\partial y}+\delta\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}-\gamma\frac{\partial\theta}{\partial x}+\alpha e^{-\beta x}=0 \tag{6}$$

$$y=1.0 \qquad \frac{\partial\theta}{\partial y}+h(\theta-\theta_0)=0 \tag{7}$$

$$x=0 \qquad \theta=\theta_a \tag{8}$$

以上は K と K' を區別し δ なる記號を導入した以外は兒玉氏等の報告と同じ記號を使い參照に便にした。

$$\theta=\theta_0+\theta_1+\theta_2 \tag{9}$$

とし θ_1 は次の方程式を滿足する如く定める。

$$\frac{\partial^2\theta_1}{\partial y^2}+\frac{1}{y}\frac{\partial\theta_1}{\partial y}+\delta\frac{\partial^2\theta_1}{\partial x}-\gamma\frac{\partial\theta_1}{\partial x}+\alpha e^{-\beta x}=0 \tag{10}$$

$$y=1.0\ , \qquad \frac{\partial\theta_1}{\partial y}+h\theta_1=0 \tag{11}$$

(10), (11) を解いた結果

$$x=0, \qquad \theta_1=f(y) \tag{12}$$

となつたものとし θ_2 は次の如く定める。

$$\frac{\partial^2\theta_2}{\partial y^2}+\frac{1}{y}\frac{\partial\theta_2}{\partial y}+\delta\frac{\partial^2\theta_2}{\partial x^2}-\gamma\frac{\partial\theta_2}{\partial x}=0 \tag{13}$$

$$y=1.0\ , \qquad \frac{\partial\theta_2}{\partial y}+h\theta_2=0 \tag{14}$$

$$x=0\ , \qquad \theta_2=\theta_a-\theta_0-f(y) \tag{15}$$

そう出來れば (9) の表わす θ は (6), (7), (8) を滿足する。

$$\varepsilon^2=\beta(\beta\delta+\gamma)=\frac{k^2R^2}{v^2}\delta+\frac{kc\rho R^2}{K} \tag{16}$$

とすれば θ_1 及び θ_2 は次の如くなる。

$$\theta_1=\frac{\alpha}{\varepsilon^2}\left\{\frac{hJ_0(\varepsilon y)}{\varepsilon J_0'(\varepsilon)+hJ_0(\varepsilon)}-1\right\}e^{-\beta x} \tag{17}$$

$$\theta_2=\sum_i\frac{2b_i^2}{(h^2+b_i^2)J_0(b_i)^2}\left\{\frac{\alpha}{\varepsilon^2}\frac{hJ_0(b_i)}{(\varepsilon^2-b_i^2)}-\left(\theta_a-\theta_0+\frac{\alpha}{\varepsilon^2}\right)\frac{1}{b_i}J_0'(b_i)\right\}J_0(b_iy)e^{a_ix} \tag{18}$$

ここに b_i は J_1, J_0 を各々 1 次及び零次の Bessel 函數とし

$$bJ_1(b)-hJ_0(b)=0 \tag{19}$$

なる方程式の i 番目の正根であり a_i は

$$\delta a^2-\gamma a-b_i^2=0 \tag{20}$$

の負根である。結局

$$\theta=\theta_0+\frac{a}{\varepsilon^2}\left\{\frac{hJ_0(\varepsilon y)}{hJ_0(\varepsilon)-\varepsilon J_1(\varepsilon)}-1\right\}e^{-\beta x}$$

$$+\sum_i\frac{2b_i^2}{(h^2+b_i^2)J(b_i)^2}\left\{\frac{a}{\varepsilon^2}\frac{hJ_0(b_i)}{(\varepsilon^2-b_i^2)}+\left(\theta_a-\theta_0+\frac{a}{\varepsilon^2}\right)\frac{1}{b_i}J_1(b_i)\right\}J_0(b_iy)e^{\alpha_i x} \qquad (21)$$

或は

$$\theta=\theta_0+\frac{a}{\varepsilon^2}\left\{\frac{hJ_0(\varepsilon y)}{hJ_0(\varepsilon)-\varepsilon J_1(\varepsilon)}-1\right\}e^{-\beta x}$$

$$+\sum_i\frac{2b_ih^2}{(h^2+b_i^2)J_1(b_i)}\left\{\frac{a}{\varepsilon^2}\frac{1}{(\varepsilon^2-b_i^2)}+\left(\theta_a-\theta_0+\frac{a}{\varepsilon^2}\right)\frac{1}{b_i^2}\right\}J_0(b_iy)e^{\alpha_i x} \qquad (21)$$

今 $\theta_a=\theta_0=0$ と置くと θ は管内と管外との温度差になる。管軸上 $y=0$ の温度を θ_s とすると

$$\theta_s=\frac{a}{\varepsilon^2}\left\{\left(\frac{h}{hJ_0(\varepsilon)-\varepsilon J(\varepsilon)}-1\right)e^{-\beta x}+\sum_i\frac{2h\varepsilon^2}{(h^2+b_i^2)(\varepsilon^2-b_i^2)J_0(b_i)}e^{\alpha_i x}\right\}$$

$$=\frac{a}{\varepsilon^2}\left\{\left(\frac{h}{hJ_0(\varepsilon)-\varepsilon J_1(\varepsilon)}-1\right)e^{-\beta x}+\sum_i\frac{2h^2\varepsilon^2}{b_i(h^2+b_i^2)(\varepsilon^2-b_i^2)J(b_i)}e^{\alpha_i x}\right\} \qquad (23)$$

(20)〜(23) において $K=K'$, 即ち $\delta=1.0$ と置けば兒玉氏等の式と一致する。

もし

$$\varepsilon=b_n \qquad (24)$$

ならば (21), (22) の中には形式上無限大になる項が出てくるが其等の項は相殺し次の如くなることが確められる。

$$\theta=\theta_0-\frac{a}{\varepsilon^2}e^{-\beta x}+\sum_i\frac{2b_i^2}{(h^2+b_i^2)J_0(b_i)}\left(\theta_a-\theta_0+\frac{a}{\varepsilon^2}\right)J_0(b_iy)e^{\alpha_i x} \qquad (24)$$

又もし發熱量が反應管内到る所均一であれば基礎方程式は (2), (1) における $\exp\left(-\frac{kl}{v}\right)$ なる項の代りに 1.0 と置いたものと同形となり (10) に相當するものは次の如くなる。

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}+\frac{1}{y}\frac{\partial\theta}{\partial y}+\delta\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}-\gamma\frac{\partial\theta}{\partial x}+\alpha=0 \qquad (25)$$

此を前と同様に解けば

$$\theta=\theta_0+\frac{a}{4}\left(\frac{2+h}{h}-y^2\right)+\sum_i\frac{2h}{(h^2+b_i^2)J_0(b_i)}\left\{h(\theta_a-\theta_0)-\frac{a}{b_i^2}\right\}J_0(b_iy)e^{\alpha_i x} \qquad (26)$$

$$\theta_s=\frac{a}{4}\left(\frac{2+h}{h}\right)-\sum_i\frac{2h\alpha}{(h^2+b_i^2)J_0(b_i)b_i^2}e^{\alpha_i x}$$

$$=\frac{a}{4}\left(\frac{2+h}{h}\right)-\sum_i\frac{2h^3a}{(h^2+b_i^2)b_i^3J_1(b_i)}e^{\alpha_i x} \qquad (27)$$

(26), (27) において $h\to\infty$ とすれば管原氏等[1] の式が得られる。

もとの問題に歸つて少し吟味してみよう。δ は ε の値を決める (16) 右邊第一項の中に入つているが v が大きくなると其の項は小となり，ε は δ に殆ど依らなくなる。又 (23) 等においては $|a_i|$ の小なる項が効いてくるが其の a_i を決める (20) 中の δa^2 は小さく殆ど効いてない。そうであれば K' が 0 と異なる値を持つことは v が小さい場合にのみ重要であるということになる。

次に層流の場合は $K=K'$ で v を大きくしても K の値は變らないから，兒玉氏等[2] の示すように v の增加に從い，最高温度上昇は漸次上がり又最高温度になる位置はより入口より遠くなる。しかし亂流の狀態では v が大となるに從い K が大となるから ε は小となる。$\varepsilon\to 0$ なる場合の (23) の括弧内第一項は

$$\frac{\varepsilon^2}{4}\left(\frac{2+h}{h}\right)$$

に收斂する。そうすれば共通因數 $\frac{\alpha}{\varepsilon^2}$ を乘じ (23) の各項はすべて α に比例することになる。α は K に逆比例するから v が大になるに從い最高温度上昇は大略 K に逆比例して小さくなることが豫想される。ただしこれは v の U と K に對する影響が相殺され v によつて h が變らない場合か，又は U が非常に大なるため (傳熱の抵抗が殆ど管内にある) h が大である場合である。實驗室で用いる小型の反應管の場合，すでに亂流の狀態であるに拘らず v を大きくした場合最高温度上昇が增大することがしばしば經驗される。此は U が小さく (傳熱の抵抗が殆ど管外にある) h は小で，其の上 v を增しても管内の狀態が變化するだけで U が變らない場合だからである。

(例 1)　例として兒玉氏等の與えたモノヴイニルアセチレンの水素添加によるブチレンの製造試驗を取る。兒玉氏等は其の温度分布に對する實測結果を (23) において $\delta=1.0$ とした式を用い次の樣な數値を使い近似的に表わし得た。

$$R=0.0125,\qquad k=648,\qquad v=280$$

$$q=60,\qquad K=0.2,\qquad (A)_0=2.2,\qquad c\rho=0.27$$

單位は m, kg, hr, kcal, mol である。計算値は最高温度上昇は $(\theta_z)_{\max}=35.2$, 最高温度の位置は $(l)_{\max}=0.10$ であり第一圖の (I) に此を示す。

さて此の場合の組成，管壁温度，充塡物の大さ d_k 等は不明であるので $Re\equiv\left(\frac{d_k v\rho}{\mu}\right)$ ははつきり分らないが

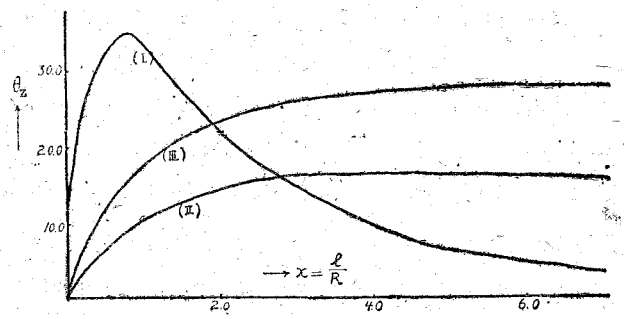
$$\rho=0.27,\qquad d_k=0.005,\qquad \mu=0.1$$

1) 管原，近藤：日本機械學會論文集 No. 27, II (昭 16, 5月) p. 23.
2) 前出

とすれば $(Re) \fallingdotseq 4.0$ となる。CHILTON 等[1] によれば充塡層においては層流から亂流への移動は (Re) が 40 程度のところで起る。よつて此の場合の實驗狀況は層流であり，少しばかり v を增しても依然層流であり，最高溫度上昇は上るであろう。今 v を 10 倍して (Re) が 40.0 に達し完全に亂流の狀態になつたとしてみる。亂流による熱傳導度 λ_r[2] は

$$\lambda_r = \lambda_0 g\left(\frac{d_k}{d}\right)\left(\frac{Re}{1000}\right)^{0.83}$$

λ_0 は通常の分子運動による熱傳導度で今は 0.2 である。d はここの記號の R, $g\left(\frac{d_k}{d}\right)$ は $\frac{d_k}{d}$ の或る定まつている函數である。此の表式から大體の値を推定すれば $\lambda_r \fallingdotseq 0.27$ となる。輻射によるものは無視し $K = 0.2 + 0.27 = 0.47$, $K' = 0.2$ とし，先ず h は U 及び K に對する v の影響が相殺され不變として θ_z の分布を計算してみると第 1 圖 (II) の如くなり $(\theta_z)_{max} = 16.5$, $(l)_{max} = 0.50$ となる。$(\theta_z)_{max}$ を (I) と比較すれば大略 K に逆比例した値となつている。v を更に增せば本文で述べたように $(\theta_z)_{max}$ は K に逆比例して益々小さくな



第 1 圖

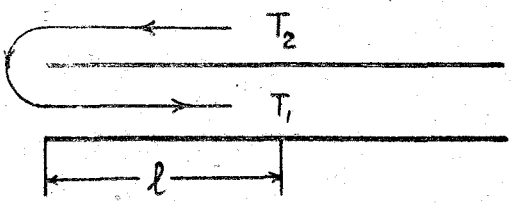
る。次に v によつて K のみが增加して U は前のまま，即ち h が小さくなるとして計算すれば第 1 圖 (III) の如くなり $(\theta_z)_{max} = 28.6$, $(l)_{max} = 0.72$ となり最高溫度上昇は (I) の場合よりやや小さくなつている。此の場合は U が K に比べて比較的大きく h が相當大きい場合である。

§3. 內部熱交換式反應管における流速と溫度，收率の關係

第 2 圖のような，反應物は低溫度で反應層の外部を流れて此を冷却しつつ自身の溫度を高め，然る後流れの方向を逆轉し反應層內に入る最も簡單な形式を考える。反應層の入口より測つた座標を l とし，流れの方向に直角な斷面は l によつて異ならないとする。又例えば反應層が圓壔型であれば溫度および組成は l のみならず管軸よりの距離にも依存するが，こ

1) CHILTON & COLBURN : Ind. Eng. Chem., 23 (1931) p. 913.
2) 進藤： 前出

こでは簡單のため反應層內の溫度 T_1, 外側流體の溫度 T_2, 反應物の組成は l のみに依存するものとする。反應による發生熱量を l の函數として (2) と同樣に假定した小西氏等[1]の研究があるが，ここでは反應速度を全壓，組成，溫度の函數として知つて置て此を基礎として流速と溫度上昇との關係のみならず最も重要な目標である收量との關係をも追求しようとするのである。簡單のため反應は一つとする。



第 2 圖

N_i: 流れの方向に垂直な反應層單位斷面を單位時間に通過する i なる化學種の kg-mol 數。kg-mol/m²·hr

N_i': 同じく外側流動層に對するもの。此は l によらず一定である。

C_i: i なる化學種の kg·mol 熱容量。

A: 流れの方向に垂直な反應層總斷面積。m²

B: 同じく外側流動層に對するもの。

V: 反應層單位體積當りの 1 なる生成物の生成速度。kg-mol/m³·hr

Q: 1 なる生成物 1 kg-mol 當りの反應熱。Kcal/kg-mol

U: 熱貫流率。Kcal/m²·hr·°C

F: 全熱交換面積。m²

L: 反應層の長さ。m

C_i は溫度によつて N_i は l によつて變るが簡單のため $\sum_i C_iN_i$, $\sum_i C_iN_i'$ は l に依らないとする。又亂流で流れの方向の傳熱を無視し得るとすれば

$$\frac{dN_1}{dl}=V \tag{28}$$

$$A\sum_i C_iN_i\frac{dT_1}{dl}=AVQ-\frac{FU}{L}(T_1-T_2) \tag{29}$$

$$-B\sum_i C_iN_i'\frac{dT_2}{dl}=\frac{FU}{L}(T_1-T_2) \tag{30}$$

今 0 なる添字で $l=0$ の所の値とし

$$N_0=\sum_i N_i \qquad \frac{N_i}{N_0}=y_i \tag{31}$$

とすれば (28) の代りに

$$\frac{dy_1}{dl}=\frac{V}{N_0} \tag{32}$$

1) 小西: 戰時研究.

$$N_0(y_1-y_{1,0})=\int_0^l V\,dl \tag{33}$$

(29) と (30) を邊々相加え積分して (33) を使えば

$$A\sum_i C_iN_i(T_1-T_{1,0})-B\sum_i C_iN_i'(T_2-T_{2,0})$$
$$=AQ\int_0^l V\,dl=AQN_0(y_1-y_{1,0}) \tag{34}$$

即ち T_1, T_2, N_1 (或は y_1) の間には一つの關係があり (28), (29), (30) なる三元方程式は二元になし得る。此等の三元或は二元聯立一階常微分方程式は V が T_1, N_i 等の複雜な函數なので非線型であり解に對する簡單な表式は得られない。しかし其の中に含まれている常數が具體的に與えられるか, V, 其のものの數値が與えられれば數値積分法 (例えば RUNGE-KUTTA の方法) で具體的に解くことが出來る。

實例をあげる前に定性的考察をなして置く。

$$A\sum_i C_iN_i \fallingdotseq BC_iN_i' \fallingdotseq AN_0\bar{C}$$

としてみると

$$\frac{dT_1}{dl}=\frac{VQ}{N_0\bar{C}}-\frac{FU}{AL}\frac{1}{N_0\bar{C}}(T_1-T_2) \tag{35}$$

$$\frac{dT_2}{dl}=-\frac{FU}{AL}\frac{1}{N_0\bar{C}}(T_1-T_2) \tag{36}$$

U は流速の從つて又 N_0 の0.8～0.9 乘に比例すると見做し得るから $U/N_0\bar{C}$ は N_0 を増すに從つて減少する傾向にある。故に

a) A, L, F を一定にして置き N_0 を從つて又空間速度を増せば y_1, T_1, T_2 等の l に對する傾きは少くとも $l=0$ のところでは小さくさる。全體として其の分布は平均値からのへだたりが小さくなり l に對する分布曲線は平らになる。

b) 貫流率 U を大にするようにすれば (例えば B を小さくして) 反應層の後半で T_1, T_2, が全體として下りかならずしも有利になるとは限らない。

c) 空間速度, 反應層の體積 AL を (接觸反應であれば觸媒量を) 一定にし反應管の形を變える場合に對しては, (32) より定性的に直に y_1 の全變化に對して何等言うことは出來ない。[1] U は A, B, N_0 に依るから T_1 の分布が y_1 の變化其の他に對して最も有利となるように $FU/(AL)(N_0\bar{C})$ がきまる如く A, B, F の値を吟味選擇しなければならない。此の場合 A を一定にして置いても觸媒充塡管の數を増して F を大きくすることが出來る。熱傳達率は管徑とか相當直徑を小さくすれば大きくなるから (質量速度を一定にして置けば) U は大になる。結局 FU は大となる。FU が大きくなつても U を大きくした場合と同樣に反應層の後半の

1) 入口溫度を固定して L を大にした場合全體として溫度が下ることになる。

溫度が下りすぎればかならずしも有利でない。

(例 2) HARBER-BOSCH 法による NH_3 合成の1例[1]を見ると，溫度は反應初期 550～600°C, 反應終期 470～510°C, 觸媒量 615 l, 空間速度 18,000～26,000, 操業壓力 300 Atm, 合成管の大きさは外徑 660, 內徑 500 高さ 12,000 mm. NH_3 濃度は合成前 1.5～2%, 合成後 8～12% となつている。合成管の高さの中反應層の長さは 7.5 m 程度であろう。溫度とか NH_3 の出口濃度が大略上記の値になるように反應速度 V の形を假定し，次に流速或は反應層入口溫度を變えた場合，其が溫度分布，收量にどう影響してくるか實算してみる。

合成管の寸法は詳細に分らないが小西氏の研究に出ているものなどを參照し觸媒充塡管は內徑 50, 外徑 60, 長さ 7,460 mm のもの 48 本; 其の中 18 本は月型の斷面を持つとする。觸媒充塡管を其の中に入れている圓壔管の內徑は 440 mm, 中央に 100 mm の管があるとする。結局

$$A = 0.0825\ \mathrm{m}^2, \qquad F = 56.25\ \mathrm{m}^2,\ L = 7.46\ \mathrm{m}$$

觸媒充塡層體積 615 l, $B = 0.0480\ \mathrm{m}^2$, 相當直徑 $= 0.022$ m とする。空間速度は入口ガスについて 22,000, 從つてガス送入量は 604 kg-mol/hr, 入口の NH_3 は 1.75% 即ち 10.58 kg-mol/hr, 入口溫度 540°C とする。C_i は常壓の値に高壓に對する補正を加え次の如く假定する。但し觸媒層平均溫度は 550°C, 外側流體平均溫度は 490°C と見做し，此の二つの溫度におけるもので代用する。

		C_{NH_3}	C_{N_2}	C_{H_2}
觸媒層	(550°C)	14.03	7.26	7.09
外側	(490°C)	14.06	7.28	7.09

次に V は次の諸點を考慮してきめる。二重に助觸された Fe 觸媒による NH_3 合成速度は EMMETT等の報告している實測値を著者が解折したところによると 475°C では高壓になるに從い P に比例する形式より P^2 に比例する形式へ移る[2]。又 370～450°C 33.3～100 Atm の實測値を檢討したところによると溫度を上げるに從い P^n に比例するとすると n なる指數が大きくなる (400°C では $n = 1.0$ である)[3]。よつて $P = 300$, 反應層平均溫度 550°C 程度とし P^2 に比例する速度表式を假定する。活性化エネルギーは LARSON 等の 31.6 Atm. 420°C 及び 450°C の實驗より推定した値 21.6 Kcal を參照し[4] 25 Kcal とする。結局

$$V_i = 2.85\times10^2 \exp\left(\frac{-25{,}000}{RT}\right)\left\{\frac{P^2(1-x)^3}{x} - \frac{3.079}{K_P}P(1-x)\right\},\ \mathrm{kg\text{-}mol/m^3.hr.}$$

1) 柴田： 硫安工業の概要 p. 23.
2) 進藤： 北大工彙報 第 3 號. p. 136.
3) 〃 ： 本集に同時登載, p. 71.
4) 本頁 2) と同じ.

とする。x は NH_3 のモル分率, K_P は平衡恒數で T の函數であり LARSON 等の式より計算する。Q は 300 Atm. 500°C 及び 600°C の K_P の値より 13.01×10^3 Kcal/kg-mol とする。前式は 475°C 以下におけると同樣正反應が $1/x$ に比例するとしている。即ち NH_3 が活性點を殆ど占有していると假定した式であるが 500～600°C の高溫になると或はそうでなくなるかも知れない。

次に U の値であるが此を推定するには先ず混合ガスの熱傳導度 λ, 粘性係數 μ を推定しなければならないが今のところ困難である。75% H_2, 25% N_2 に對する低溫における實測値より適當に Sutherland 常數を定め $\lambda_{55°C}=0.175$, $\lambda_{490°C}=0.167$ Kcal/m·hr·°C, $\mu_{55°C}=0.101$, $\mu_{490°C}=0.096$, kg/m·hr としてみて (高壓に對する補正は還元溫度 T_r が大であるため無視した) 前報告[1] で述べた實驗式より反應層と管壁との間の熱達率を出してみると 1909 Kcal/m²·hr·°C となる。亂流によるものと輻射による熱傳導度を比較してみると後者は前者の $1/100$ 程度である。管外熱傳達率は相當直徑等より推定すると 427 となる。管材料の λ を20.0 とすると $U=370$ となる。此の値を用いて計算すると反應層の後半で T_1, T_2 が全體として著しく下り過ぎ實際の狀況を說明し得ない。ここでは

$$U=144.4\ \text{Kcal/m}^2\cdot\text{hr}\cdot{}^\circ\text{C}$$

とする。

次に (31) の N_0 は $l=0$ の値であるが $l=0$ で既に NH_3 は 1.75% 含まれているので, 1.75% の NH_3 が全部 N_2 と H_2 に分解していると考えた場合の總モル數を改めて N_0 とする。(32) はやはり成立し, 且

$$y_1=\frac{x}{1+x}$$

であるから[2] (28) 或は (32) の代りに

$$\frac{dx}{dl}=\frac{(1+x)^2}{N_0}V \tag{37}$$

$$A\sum_i C_iN_i \fallingdotseq B\sum_i C_iN_i'=4382\ \text{Kcal/hr}$$

となるから (37), (35), (36) を Runge-Kutta の方法で數値的に解くと第3圖(I) の如く T_1, T_2 x 對 l の關係が得られる。反應層溫度 T_1 の最高値は 598°C x の出口の値 $x_e=0.1018$ となつている。$AN_0=615$ kg-mol/hr で入口の x は0.0175 であるから入口の量を差引き NH_3 の收量は 46.2 kg-mol/hr となる。

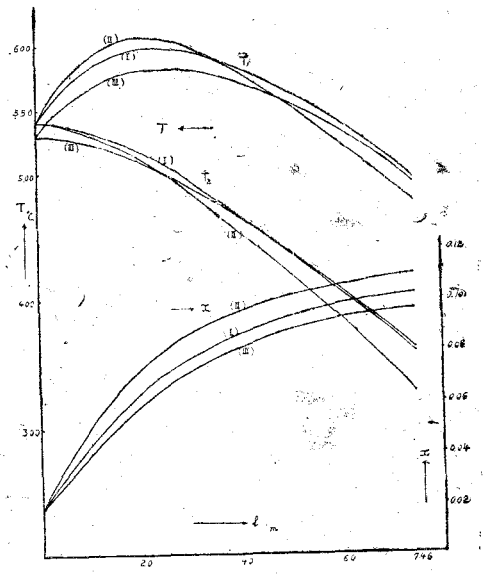
同樣な計算を入口の流速即ち N_0 を 20% 減少して行つてみる。U は流速の 0.83 乘に

1) 進藤: 北大工彙報 第 3 號. p. 97.

2) 同上 p. 136.

比例するものとし $U=144.4\times\left(\frac{80}{100}\right)^{0.83}$ とし他の數値は前のままとすれば計算結果は第三圖 (II) の如くなり最高溫度は 607℃, $x_e=0.1095$, NH_3 の收量は 40.1 kg-mol/hr となる。即ち流速增加による反應物の送入，循環による動力の增加等が許されるならば (II) の狀況では流速を增せば收量は增すのである。

次に流速は (I) と同じとし入口溫度を 10℃ 下げてみると第三圖 (III) の如くなり $x_e=0.09607$, 收量は 43.3 kg-mol/hr となり (III) の狀況では觸媒の壽命，反應管の耐久等の點よりまだ溫度を上げてもよいならばそうした方が收量は大きくなる。



第 3 圖

なお (I) と (II) の溫度分布を比較してみると流速大である (I) の方が溫度變化の範圍が狹くなり曲線が平らになつている。

§4. 要　　約

先ず外部冷却式反應管に對して反應による發生熱量を一次反應型と假定し，亂流の場合は熱傳導度が流速によつて變ることおよび異方向性を持つことを考慮し，流速と溫度分布の關係を吟味した。次に內部熱交換型反應管に對し反應速度を溫度，組成の函數として表わし，流速，入口溫度を變えた場合，溫度分布および收率が如何に變るかを論じ，NN_3 合成管の具體的數値計算例を示した。

此の研究は著者が北大工學部在職中同學岡本教授指導のもとに始めたものである。同教授に深謝する。（昭和 24 年 7 月，日本化學會北海道大會講演）

(昭和 24 年 11 月 10 日受付)