

反応装置の反応効率と滞留時間分布
Efficiency and retention time distribution of a reactor

大瀧雅寛
OTAKI Masahiro
(大学院人間文化研究科)

1. はじめに

研究者によって有益な化学反応過程もしくは生物反応過程が次々に提案されたとしても、これを実用化して社会に還元するためには、その反応を効率良く行わせるための工夫、即ち反応装置の設計が不可欠であろう。例えば少量のものを効率よく生成させる場合と、大量のものをそこそこの効率で処理する場合では、自ずと反応装置の設計諸元が異なってくる。ここでは、化学反応工学の基礎となる均一系の反応特性の概略と滞留時間分布について解説する。

2. 反応速度

化学反応であれ、生物反応であれ、対象となる物質の濃度変化の速度は非常に重要な因子である。対象物質 A の濃度変化速度について下記の式により、反応速度を定義する。

$$r_A = dC_A / dt \quad \dots(1)$$

r_A : 反応速度 [M/s], C_A : 濃度 [M], t : 時間 [s]

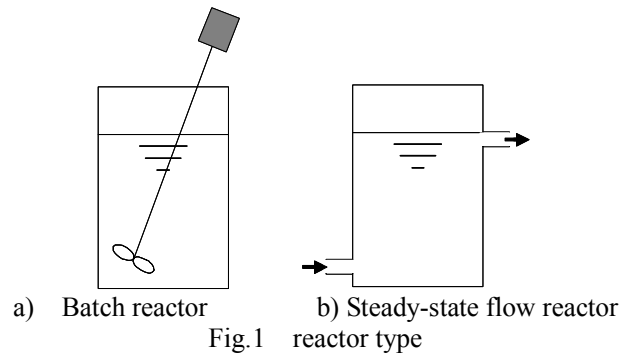
この時、対象物質 A が増加する反応ならば、 r_A は正となり、減少すれば負となる。この反応速度は多くの場合、A の濃度の n 乗に依存する形をとる。これを A の濃度についての n 次反応式と呼ぶ。 $n=1$ の場合 (即ち 1 次反応式) が良く取り扱われる。

$$dC_A / dt = \pm k C_A^n \quad \dots(2)$$

k : 反応速度係数 [$M^{(1-n)} \cdot s^{-1}$]

3. 反応装置の分類

反応装置には、大きく分けて 2 種類ある。一つはビーカー内の反応などに代表される閉じた系での反応装置であり、回分式 (Batch reactor) と呼ぶ (図 1-a 参照)。もう一つは、一定の割合で流入及び流出がある開いた系での反応装置であり、定常状態流装置 (Steady-state flow reactor) と呼ぶ (図 1-b 参照)。



4. 理想的な反応装置における物質収支

反応装置に限らず物質が移動したり反応により増減したりする場合には、次の収支式が成立する。

$$[\text{蓄積速度①}] = [\text{流入速度②}] - [\text{流出速度③}] + [\text{生成速度④}] \quad \dots(3)$$

この収支式を各反応装置に適用すれば、各装置における反応効率を考えることができる。

4. 1. 理想回分式装置への応用

回分式の場合、閉じた系であるため(3)式の②と③が共に 0 となる。さらに装置における蓄積速度①と生成速度④はそれぞれ次の式となる。なおここでは簡単の為、反応による体積変化が無い場合 (例、水溶液の反応など) について述べる。

$$\begin{aligned} \text{蓄積速度①} &= dN_A / dt & N_A: A \text{ の量 } & [\text{mol}] \\ \text{生成速度④} &= r_A V & V: \text{装置の体積} & [\text{L}] \end{aligned}$$

以上の条件を(3)式に代入すると、次式を得る。

$$r_A V = dN_A / dt$$

$C_A = N_A / V$ であることを考慮し、両辺を積分すると下式を得る。ただし初期濃度を C_0 としている。

$$t = \int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} \quad \dots(4)$$

従って、この式より回分式装置における初期濃度 C_0 からある濃度 C_A となるまでの反応時間が計算で

きる。

ちなみに物質 A が一次反応で減少している場合では、(2)式は $r_A = -kC_A$ となるので、(4)式に代入すると次の式が得られる。

$$t = -\ln(C_A/C_0) / k \quad \dots(5)$$

4. 2. 理想定常状態流装置への応用

理想的な定常状態流装置には2種類ある。一つは装置内で濃度が均一となっている完全混合流れ(mixed flow)、もう一つは流れ方向に混合が全く起らない栓流流れ(plug flow)である(それぞれ図2参照)。

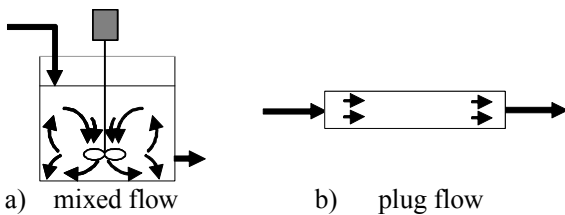


Fig.2 Steady-state flow reactor type

これらの流動状態はいわば極端な例であり、実際の装置内の流動状態は、この2つの状態の間であると言える。

1) 完全混合流れへの応用

下図のように各変数を定義する。

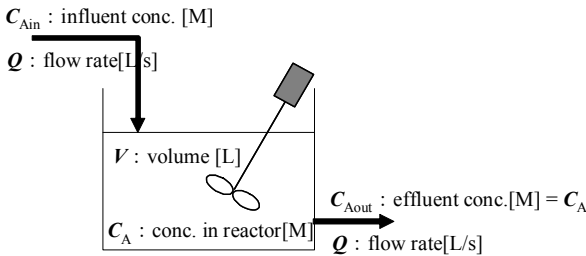


Fig.3 Notation for mixed flow reactor

ここでは定常状態であり、各点の濃度変化は無い。従って、前述の(3)式の①は0となる。反応器内は完全混合であるので装置内濃度と流出濃度が同じになることに考慮しながら(3)式の各速度を求める。

$$\begin{aligned} \text{流入速度②} &= C_{Ain} Q \\ \text{流出速度③} &= C_A Q \\ \text{生成速度④} &= r_A V \end{aligned}$$

これを(3)式に代入すると次式を得る。

$$0 = C_{Ain} Q - C_A Q + r_A V$$

平均滞留時間(水理学的滞留時間 HRT) τ は V/Q で求められる。これを代入して変形すると次式となる。

$$\frac{C_A - C_{Ain}}{\tau} = r_A \quad \dots (6)$$

対象物質 A が一次反応で減少している場合で考えてみると、(2)式は $r_A = -kC_A$ となるので、(6)式に代入すると次の式が得られる。

$$C_A = \frac{C_{Ain}}{1 + k\tau} \quad \dots (7)$$

この式を用いれば、反応装置の体積と流量より反応後の流出濃度を求めることができる。

2) 栓流流れへの応用

下図のように各変数を定義する。反応装置内では濃度が均一でないので、出口からの任意の距離 x と微小距離進んだ $x + dx$ との微小体積内で濃度が均一と仮定して考える。

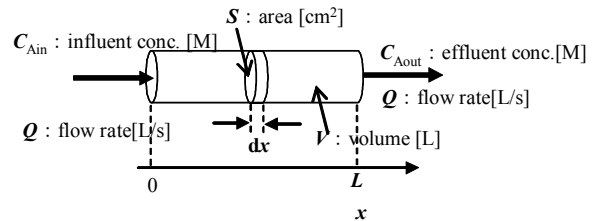


Fig.3 Notation for mixed flow reactor

ここでは定常状態であり、各点の濃度変化は無い。従って、前述の(3)式の①は0となる。微小体積内において(3)式の各速度を求める。

$$\begin{aligned} \text{流入速度②} &= C_A|_x Q \\ \text{流出速度③} &= C_A|_{x+dx} Q \\ \text{生成速度④} &= r_A S dx \end{aligned}$$

これを(3)式に代入し、両辺を $dx Q$ で除すると次式を得る。

$$\frac{(C_A|_{x+dx} - C_A|_x)}{dx} = \frac{dC_A}{dx} = \frac{S}{Q} r_A$$

$x=0$ の時 $C_A = C_{Ain}$, かつ $x=L$ の時 $C_A = C_{Aout}$ であることより、積分すると次式を得る。

$$\int_{C_{Aout}}^{C_{Ain}} \frac{dC_A}{r_A} = \frac{S}{Q} \int_0^L dx = \frac{SL}{Q} = \frac{V}{Q} = \tau \quad \dots (8)$$

対象物質 A が一次反応で減少している場合を考えてみると、(2)式は $r_A = -kC_A$ となるので、(8)式に代入すると次の式が得られる。

$$\ln(C_{Ain} / C_{Aout}) = -k\tau \quad \dots (9)$$

この式を用いれば、反応装置の体積と流量より反応後の流出濃度を求めることができる。

3) 多段完全混合反応モデル

上述の2つの理想的な流れは実際の反応装置では起こっていないと考えられ、現実にはその間の状況であると考えられる。この状況を説明する為にいくつかのモデルが提唱されているが、ここでは多段完全混合反応モデルについて紹介する。このモデルは、一つの反応槽を N 個の等しい小完全混合反応槽に分割して考えるものである。この仮定により、元の反応槽の混合強度を N によって表すことができる (N=1 ならば完全混合、N=∞ ならば栓流)。

図のように、一つの反応槽を N 個に分割したとしよう。すると小反応槽の体積は全て V/N となる。従って、元の反応槽における平均滞留時間 τ とすると、小反応槽における平均滞留時間は全て τ/N となる。

また反応速度としても最も取り扱いの多い一次反応式による減少プロセスを仮定してみよう。

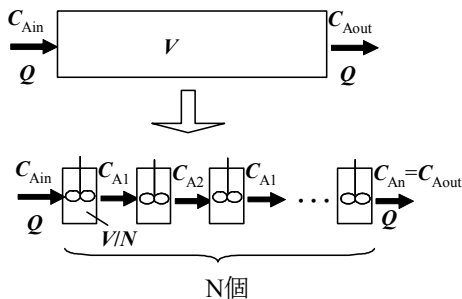


Fig.4 N equal-size mixed reactors in series

小反応槽は全てにおいて完全混合流れを仮定しているので、第一槽の流出濃度 C_{A1} は(7)式より、

$$C_{A1} = \frac{C_{Ain}}{1 + k\tau/N}$$

となる。i 番目槽の流出濃度 C_{Ai} は同様に、

$$C_{Ai} = \frac{C_{A(i-1)}}{1 + k\tau/N}$$

である。つまり比率が $(1/(1+k\tau/N))$ の等比数列であることがわかる。従って出口の流出濃度は次の式となる。

$$C_{Aout} = \frac{C_{Ain}}{(1 + k\tau/N)^N} \quad \dots (10)$$

N に適当な整数を入れることにより、実際の反応装置における流出濃度の算定が可能となる。

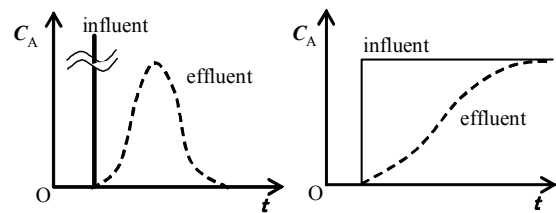
(10)式において $N=1$ とすれば、(7)式と同じになり、完全混合の状態を表すことになる。 $N=\infty$ とすれば(9)式の関係となり栓流流れを表すことになる。

5. 滞留時間分布

5. 1. 理想的でない反応槽

反応槽内においては、これまでは平均滞留時間として反応槽体積÷流量で算定した値を用いてきた。しかし実際には、流入した物質が流路によって様々な滞留時間を取ることが考えられる。つまり反応槽においては滞留時間の分布があると考えられる。この滞留時間分布を調べるために、トレーサー法がよく用いられる。これは反応性が無く、簡易に測定できる物質をトレーサーとして選び、これを反応槽に流入させ、出口においてその流出状況を測定するという方法である。トレーサーとしてはインク（可視化として都合の良い）や、食塩（伝導率によって測定が簡易）が用いられることが多い。

このトレーサーの投入する方法にも2通り存在する。一つはパルス投入という方法で、限りなく0に近い時間内に一度にトレーサーを投入する方法である。もう一つは、ステップ投入という方法で、ある時間から一定濃度でトレーサーを流入し続けるという方法である。図5に2通りの場合におけるトレーサーの流入点及び流出点の濃度変化の例を示す。つまりトレーサー法とは、流出点の濃度変化曲線から、反応槽内の滞留時間分布を推定する方法である。



a) Pulse input b) Step input
Fig. 5 Change in tracer conc. in pulse & step input

5. 2 滞留時間分布関数

滞留時間分布関数を $C(t)$ と定義する (C 曲線と呼ばれる)。この関数には次のような特徴がある。

$$\int_0^{\infty} C(t) dt = 1 \quad \dots (11)$$

この時、パルス応答における流出濃度の関数を $C_{\text{obs}}(t)$ とすれば、この関数は次のような特性を持っていなければならない。

- 1) $C_{\text{obs}}(t) = \alpha C(t)$ 分布関数と相似形
- 2) $\int_0^{\infty} C_{\text{obs}}(t) Q dt = T$ 流出量の合計は投入量
 Q : 流量, T : トレーサー投入量

上記の条件を合わせると、 $\alpha = T/Q$ 関係が導かれる。即ち、パルス応答法では下式が成立する。

$$C_{\text{obs}}(t) \times (Q/T) = C(t) \quad \dots (12)$$

即ち、流出濃度関数より、簡単に滞留時間分布を調べることができる。

濃度 C_0 でステップ流入する場合の流出濃度関数を $F(t)$ とする。ステップ流入開始時間を 0 としたとき、ある時間 t において流出口まで到達する濃度を考える。時間 $t-h$ において流入した物質のうち時間 t において流出口に到達している割合は $C(h)$ である。つまり、 $C_0 C(h)$ となる。これを h について $0 \sim t$ で積分すれば、流出口に達している濃度の合計となる。つまり下式が成り立つ。

$$F(t) = \int_0^t C_0 C(h) dh = C_0 \int_0^t C(h) dh$$

この式より下式が導出される。

$$C(t) = \frac{1}{C_0} \frac{dF(t)}{dt} \quad \dots (13)$$

即ち、流出濃度関数を微分した形が滞留時間分布となることがわかる。

5. 3. 理想的反応槽における滞留時間分布

上記では完全混合流れ、栓流流れといった理想流れでは無い状態における滞留時間分布について扱ったが、導かれた理論は勿論理想流れにおいても適用可能であるはずである。

1) 栓流流れ (plug flow)

栓流流れにおいては、流れ方向における混合がない。従って滞留時間は全て平均滞留時間に等しい。即ち、 $C(t)$ はパルス型となる。従って、流出濃度関数 $C_{\text{obs}}(t)$ もパルス型となる (図 6 参照)。

2) 完全混合流れ (mixed flow)

完全混合流れにおいては、反応装置内に入ると同

時に槽内の濃度が均一になるのが特徴である。この特徴から $C(t)$ を求めてみる。そのためにはパルス流入を行った場合の流出濃度関数 $C_{\text{obs}}(t)$ を求めれば良い。 $t=0$ においてトレーサー (全量 T) をパルスの投入すると、反応槽内で瞬間的に均一な濃度になるとする。従って、この時の反応槽内の濃度は $C_0 = T/V$ (V : 反応槽容積) となる。(3)式の各項は以下のようなになる。

- 蓄積速度① $dC_{\text{obs}}(t)/dt \times V$
- 流入速度② 0
- 流出速度③ $C_{\text{obs}}(t) \times Q$ (Q : 流量)
- 生成速度④ 0

従って下式となる。

$$dC_{\text{obs}}(t)/dt = C_{\text{obs}}(t) \times Q/V = C_{\text{obs}}(t) \times \tau$$

この式を初期条件 ($C_{\text{obs}}(0) = C_0$) で解き、(12)式を用いると次式となる。

$$C(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \dots (14)$$

ステップ応答における流出濃度関数 $F(t)$ は(13)式より、(14)式を積分して求めることができる。下式にそれを示す。

$$F(t) = C_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad \dots (15)$$

このことから、完全混合槽への流入をステップ法にて行う場合、即ちある時点から流入物質を変えて流入し続けたとした場合の槽内濃度 (= 流出濃度) の変化を把握することができる。表 1 は(15)式を元にして、流入開始からの経過時間 t を平均滞留時間 τ の倍数として表し、流出濃度が C_0 (流入濃度) の何倍になるかを示したものである。

TABLE 1 The effluent conc. in mixed flow reactor

t/τ	1	2	3	4	5	6
$F(t)/C_0$	0.63	0.86	0.95	0.982	0.993	0.997

表 1 の結果から、槽内の濃度が流入濃度とほぼ同じになる (0.99 以上) ためには、平均滞留時間の 5 倍の時間を費やす必要があるということがわかる。例えば洗濯機の流水すすぎなどを想像してもらえば、槽内濃度が流入濃度 (清水) とほぼ同じになるには水槽容積の 5 倍以上流す必要がある。

参考文献

Octave Levenspiel, "Chemical reaction engineering, 2nd edit." John Wiley & Sons, Newyork, USA, 1972.