

ユニットオペレーション演習 2

横尾 健人

2026.4

目次

1	2026. 04. 24. 講義分	2
1.1	ポイント	2
1.2	問題と解説	9
2	2026 年 05 月 01 日 講義分	12
2.1	ポイント	12
2.2	問題と解答	13
3	2026 年 05 月 08 日 講義分	16
3.1	ポイント	16
3.2	問題と解答	17
3.3	修正	21

1 2026. 04. 24. 講義分

1.1 ポイント

反応工学において基礎的な回分反応器 (batch reactor, BR, 図 (1)), 管型流通式反応器 (plug flow reactor, PFR, 図 (2)), 攪拌槽型流通反応器 (continuous stirred tank reactor, CSTR, 図 (3)) を説明します。

♠ 1.1 (回分反応器の反応率). 量論式 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ の反応を回分反応器で行います (原料を投入して時刻 T まで反応させて取り出すだけ). 不活性成分 I も存在することにします. 時刻 0 における物質質量 $n_A(0)$, すなわち投入量と, 時刻 t における物質質量 $n_A(t)$ を用いて反応率は式 (1) で定義します.

$$x_A(t) = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{n_A(0)} \quad (1)$$

反応率 $x_A(t)$ を用いると時刻 t までに反応で消費された A の量は $n_A(0) \times x_A(t)$ と表すことができます. また, 時刻 t に反応器内に残存する A, B, C, D, I の量は式 (2) です. ここで, $\theta_B = n_B(0)/n_A(0)$ 等は投入量の比です. 式 (2) が成り立つことは簡単な計算で確かめられます. この計算は読者の演習問題とします.

$$\begin{aligned} n_A(t) &= n_A(0) \times (1 - x_A(t)) \\ n_B(t) &= n_A(0) \times (\theta_B - \frac{b}{a} x_A(t)) \\ n_C(t) &= n_A(0) \times (\theta_C + \frac{c}{a} x_A(t)) \\ n_D(t) &= n_A(0) \times (\theta_D + \frac{d}{a} x_A(t)) \\ n_I(t) &= n_I(0) = n_A(0) \times \theta_I \end{aligned} \quad (2)$$

時刻 t に系内に存在する全物質質量 $n_{\text{total}}(t)$ は式 (2) を全て足し合わせて $n_{\text{total}}(t) = n_{\text{total}}(0) + (-a - b + c + d)/a \times n_A(0) \times x_A(t)$ となります. 表記をシンプルに保つため, これを式 (1.3) とまとめておきます. ここで, $y_A(0)$ は投入時の A のモル分率です.

$$\begin{aligned} n_{\text{total}}(t) &= n_{\text{total}}(0) \times (1 + \varepsilon_A x_A) \\ \delta_A &= \frac{-a - b + c + d}{a} \\ y_A(0) &= \frac{n_A(0)}{n_{\text{total}}(0)} \\ \varepsilon_A &= \delta_A y_A(0) \end{aligned} \quad (3)$$

式 (2) と (1.3) を用いると、時刻 t における各成分のモル分率は式 (4) となります。

$$\begin{aligned}
 y_A(t) &= \frac{n_A(t)}{n_{\text{total}}(t)} = \frac{y_A(0) \times (1 - x_A(t))}{1 + \varepsilon_A x_A(t)} \\
 y_B(t) &= \frac{n_B(t)}{n_{\text{total}}(t)} = \frac{y_A(0) \times (\theta_B - (b/a)x_A(t))}{1 + \varepsilon_A x_A(t)} \\
 y_C(t) &= \frac{n_C(t)}{n_{\text{total}}(t)} = \frac{y_A(0) \times (\theta_C + (c/a)x_A(t))}{1 + \varepsilon_A x_A(t)} \\
 y_D(t) &= \frac{n_D(t)}{n_{\text{total}}(t)} = \frac{y_A(0) \times (\theta_D + (d/a)x_A(t))}{1 + \varepsilon_A x_A(t)}
 \end{aligned} \tag{4}$$

また、物質 i , ($i = A, B, C, D, I$) の濃度 C_i は反応器内の溶質の体積を $V(t)$ として式 (5) となります。

$$C_i(t) = \frac{n_i(t)}{V(t)} \tag{5}$$

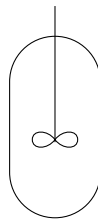


図 1: Batch reactor

♠ **1.2** (回分反応器の設計方程式). 回分反応器は原料を投入して時刻 T まで反応させて取り出すだけです。系内の物質量は反応によってのみ増減します。したがって、設計方程式は時刻 t における j の物質量を $n_j(t)$, 反応器内の溶質の体積を $V(t)$ として式 (6) です。

$$\frac{dn_j}{dt}(t) = r_j(t) \times V(t) \tag{6}$$

♠ 1.3 (もう少し具体的に). 液相反応を考える. 大抵の場合, 体積変化は無視できるほど小さく $V(t) = V$ (V は定数) と置いて良い. この場合, 反応器内の各成分の濃度は式 (7) と書けます. ここで, $C_{A,0} = n_A(0)/V$ としました.

$$\begin{aligned}
 C_A(t) &= \frac{n_A(0) \times (1 - x_A(t))}{V} = C_{A,0} \times (1 - x_A(t)) \\
 C_B(t) &= \frac{n_A(0) \times (\theta_B - \frac{b}{a}x_A(t))}{V} = C_{A,0}(\theta_B - \frac{b}{a}x_A(t)) \\
 C_C(t) &= \frac{n_A(0) \times (\theta_C + \frac{c}{a}x_A(t))}{V} = C_{A,0}(\theta_C + \frac{c}{a}x_A(t)) \\
 C_D(t) &= \frac{n_A(0) \times (\theta_D + \frac{d}{a}x_A(t))}{V} = C_{A,0}(\theta_D + \frac{d}{a}x_A(t)) \\
 C_I(t) &= \frac{n_I(0)}{V} = \frac{n_A(0) \times \theta_I}{V} = C_{A,0}\theta_I
 \end{aligned} \tag{7}$$

このとき, 成分 A についての設計方程式は式 (8) のように変形されます. これを用いて回分反応器において反応率 x_A となるのに必要な時間 t を計算することができます.

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_A/V}{dt}(t) &= \frac{dC_A}{dt} = r_A \\
 t &= \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{1}{r_A} dC_A = \int_{C_A}^{C_{A,0}} \frac{1}{-r_A} dC_A \\
 C_{A,0} \frac{dx_A}{dt} &= -r_A \\
 t &= C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{1}{-r_A} dx_A
 \end{aligned} \tag{8}$$

定容回分反応器は液相と同様の式を使用できますが, 非定容回分反応器については, 気相反応では体積変化が無視できませんので, 理想気体を仮定して以下の通り議論しておきます. 時刻 t_0 と時刻 t での状態方程式は以下の通り. ここで, $T(t)$ は時刻 t の温度, $P_{\text{total}}(t)$ は時刻 t の全圧としました.

$$\begin{aligned}
 P_{\text{total}}V(0) &= n_{\text{total}}(0)RT(0) \\
 P_{\text{total}}V(t) &= n_{\text{total}}(t)RT(t)
 \end{aligned} \tag{9}$$

式 (9) に注意して, $V(t)/V(0)$ を計算すると式 (10) が得られます.

$$\frac{V(t)}{V(0)} = \left(\frac{P_{\text{total}}(0)}{P_{\text{total}}(t)} \frac{T(t)}{T(0)} \right) (1 + \varepsilon_A x_A(t)) \tag{10}$$

$V(t) =$ と式を整理して式 (1.3) と共に濃度の定義式 (5) に代入すると式 (45) が得られます。

$$\begin{aligned}
C_A(t) &= \frac{n_A(0)(1-x_A(t))}{(1+\varepsilon_A x_A(t))V(0)} \frac{P_{\text{total}}(t)T(0)}{P_{\text{total}}(0)T(t)} = \frac{C_{A,0}(1-x_A(t))}{1+\varepsilon_A x_A(t)} \frac{P_{\text{total}}(t)T(0)}{P_{\text{total}}(0)T(t)} \\
C_B(t) &= \frac{n_A(0)\left(\theta_B - \frac{b}{a}x_A(t)\right)}{(1+\varepsilon_A x_A(t))V(0)} \frac{P_{\text{total}}(t)T(0)}{P_{\text{total}}(0)T(t)} = \frac{C_{A,0}\left(\theta_B - \frac{b}{a}x_A(t)\right)}{1+\varepsilon_A x_A(t)} \frac{P_{\text{total}}(t)T(0)}{P_{\text{total}}(0)T(t)} \\
C_C(t) &= \frac{n_A(0)\left(\theta_C + \frac{c}{a}x_A(t)\right)}{(1+\varepsilon_A x_A(t))V(0)} \frac{P_{\text{total}}(t)T(0)}{P_{\text{total}}(0)T(t)} = \frac{C_{A,0}\left(\theta_C + \frac{c}{a}x_A(t)\right)}{1+\varepsilon_A x_A(t)} \frac{P_{\text{total}}(t)T(0)}{P_{\text{total}}(0)T(t)} \\
C_D(t) &= \frac{n_A(0)\left(\theta_D + \frac{d}{a}x_A(t)\right)}{(1+\varepsilon_A x_A(t))V(0)} \frac{P_{\text{total}}(t)T(0)}{P_{\text{total}}(0)T(t)} = \frac{C_{A,0}\left(\theta_D + \frac{d}{a}x_A(t)\right)}{1+\varepsilon_A x_A(t)} \frac{P_{\text{total}}(t)T(0)}{P_{\text{total}}(0)T(t)} \\
C_I(t) &= \frac{n_A(0)\theta_I}{(1+\varepsilon_A x_A(t))V(0)} \frac{P_{\text{total}}(t)T(0)}{P_{\text{total}}(0)T(t)} = \frac{C_{A,0}\theta_I}{1+\varepsilon_A x_A(t)} \frac{P_{\text{total}}(t)T(0)}{P_{\text{total}}(0)T(t)}
\end{aligned} \tag{11}$$

液相反応と同様に設計方程式に代入して回分反応器において反応率 x_A となるのに必要な時間 t を計算しておきます。ただし、一般的な場合について計算するのは少し大変なので定容、すなわち容器の体積が一定の場合と、定温定圧、すなわち温度を一定に保ち $T(0)/T(t) = 1$ としつつ、反応に依る体積の増減に応じて容器の体積を変え $P_{\text{total}}(t)/P_{\text{total}}(0) = 1$ とした場合の式を示しておきます。まずは定容の場合は液相と同じです。

$$\begin{aligned}
\frac{dn_A/V}{dt}(t) &= \frac{dC_A}{dt} = r_A \\
t &= \int_{C_A}^{C_{A,0}} \frac{1}{-r_A} dC_A \\
C_{A,0} \frac{dx_A}{dt} &= -r_A \\
t &= C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{1}{-r_A} dx_A
\end{aligned} \tag{12}$$

定温定圧の場合、時刻 0 と t の体積の比を $V(t) =$ と整理して、式 (1.3) と共に設計方程式 (6) に代入すると式 (13) が得られます。

$$\begin{aligned}
n_{A,0} \frac{dx_A}{dt} &= -r_A V(0)(1+\varepsilon_A x_A(t)) \\
\frac{C_{A,0}}{1+\varepsilon_A x_A(t)} \frac{dx_A}{dt} &= -r_A \\
t &= C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{1}{(1+\varepsilon_A x_A)(-r_A)} dx_A
\end{aligned} \tag{13}$$

♠ 1.4 (流通反応器の反応率). 流通反応器も回分反応器と同様に定義できます. 実際, 入口の物質流量 $F_{A, in}$ と, 出口の物質流量 $F_{A, out}$ を用いて式 (14) と定義されます.

$$x_A = \frac{F_{A, in} - F_{A, out}}{F_{A, in}} \quad (14)$$

反応で消費された A の量は $F_{A, in} \times x_A$, 残存する A, B, C, D, I の量は式 (15) と計算できます. ここで, $\theta_B = F_{B, in}/F_{A, in}$ 等は入口での物質流量比です.

$$\begin{aligned} F_{A, out} &= F_{A, in} \times (1 - x_A) \\ F_{B, out} &= F_{A, in} \times \left(\theta_B - \frac{b}{a} x_A\right) \\ F_{C, out} &= F_{A, in} \times \left(\theta_C + \frac{c}{a} x_A\right) \\ F_{D, out} &= F_{A, in} \times \left(\theta_D + \frac{d}{a} x_A\right) \\ F_{I, out} &= F_{I, in} = F_{A, in} \times \theta_I \end{aligned} \quad (15)$$

先ほどの全物質質量に対応して, 出口での全物質流量 $F_{total, out}$ を式 (15) を全て足し合わせて式 (25) が得られます. ここで, $y_{A, in}$ は入口での A のモル分率です.

$$\begin{aligned} F_{total, out} &= F_{total, in} \times (1 + \varepsilon_A x_A) \\ \delta_A &= \frac{-a - b + c + d}{a} \\ y_{A, in} &= \frac{F_{A, in}}{F_{total, in}} \\ \varepsilon_A &= \delta_A y_{A, in} \end{aligned} \quad (16)$$

物質の濃度は反応器内の溶媒の体積流量を v_{out} として式 (17) となります. さらに液相と気相についても回分反応器と同様に議論できます. ただし, 気相反応において基礎的な範囲では定常状態かつ, まずは圧力損失が無視できる定圧状態で議論します. (進んだ注: 触媒充填層では圧力損失が無視できなくなったはずです.)

$$C_A = \frac{F_{A, out}}{v_{out}} \quad (17)$$

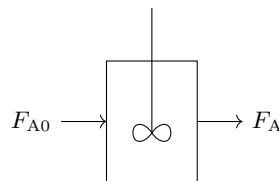


図 2: Continuous stirred tank reactor

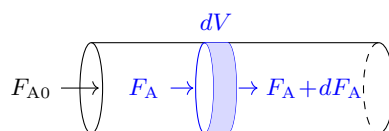


図 3: Plug flow reactor

♠ 1.5 (CSTR の設計方程式). $F_{j, \text{in}}$ を入口, $F_{j, \text{out}}$ を出口での成分 j の物質流量とします. V は反応器内の媒質の体積として, 定常状態と内部での完全混合を仮定すると設計方程式は式 (18) です.

$$F_{j, \text{in}} - F_{j, \text{out}} + r_j V = 0 \quad (18)$$

v_0 を体積流量, $C_{A, \text{in}}$ を入口での A の濃度とすると, $F_{A, \text{in}} = v_0 \times C_{A, \text{in}}$ となります. また, $F_{A, \text{out}} = F_{A, \text{in}} \times (1 - x_A)$ を用いると, 式 (19) が得られます.

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A, \text{in}} \frac{x_A}{-r_A} \quad (19)$$

ここで, τ は時間の単位を持つ操作変数で, 空間時間と呼ばれます. また, その逆数は空間速度と呼ばれます.

♠ 1.6 (PFR の設計方程式). 図 (2) の薄い青色領域 (体積 δV のスライス) に注目し, 定常状態での化学種 j の物質収支をとると, 式 (20) が得られます.

$$F_j(V) - F_j(V + \delta V) + r_j \delta V = 0 \quad (20)$$

Taylor 展開 $F_j(V + \delta V) = F_j(V) + \frac{dF_j}{dV} \delta V + O(\delta V^2)$ を代入し, $\delta V \rightarrow 0$ の極限をとると

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j \quad (21)$$

となります. 成分 A に着目し, $F_A = F_{A, \text{in}}(1 - x_A)$ を代入すれば, 式 (22) が得られます.

$$F_{A, \text{in}} \frac{dx_A}{dV} = -r_A \quad (22)$$

積分して,

$$\frac{V}{F_{A, \text{in}}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (23)$$

あるいは, v_0 を体積流量, $C_{A, \text{in}}$ を入口での A の濃度とすると $F_{A, \text{in}} = v_0 \times C_{A, \text{in}}$ なので, 空間時間 τ を

用いて式 (24) のようにも書けます。

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A, \text{in}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (24)$$

τ は CSTR と同様に **空間時間** と呼ばれ、その逆数は **空間速度** と呼ばれます。

1.2 問題と解説

問題 1

$2A + B \rightarrow 2C$ で表される気相反応を等温 400 K, 等圧の管型反応器で行う. 原料ガス流量 $1.00 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ 中に A は 25.0 mol m^{-3} , B は 14.0 mol m^{-3} , C は 2.0 mol m^{-3} , 不活性成分 I が 59.0 mol m^{-3} の濃度で含まれている. 反応器出口での成分 A の反応率が 0.8 のとき, 次の問いに答えなさい. なお, 気体は理想気体として取り扱うことができる. (1) 入口における成分 A の分圧と原料ガスの全圧を求めなさい. (2) 出口における各成分の物質流量 mol min^{-1} , および総物質流量 mol min^{-1} を計算しなさい. (3) 出口におけるガスの体積流量 $\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$ を計算しなさい. (4) 出口における各成分の濃度を計算しなさい. (5) この反応が液相反応で等温 350 K, 等圧の管型反応器で行う場合を考える. 出口における成分 A の反応率が 0.8 の時, 各成分の反応器出口濃度を計算しなさい. ただし, 原料溶液流量は $1.00 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, 原料溶液中に A は 25.0 mol m^{-3} , B は 14.0 mol m^{-3} , C は 2.0 mol m^{-3} , 不活性成分 I が 59.0 mol m^{-3} の濃度で含まれているとする.

解答: (1) 理想気体の状態方程式から, $p_A = C_A RT = 25 \times 8.314 \times 400 = 83.1 \text{ kPa}$. $y_A(0) = 0.25$ より全圧は 333 kPa です.

(2) 入口の成分 A の mol 流量は 25 mol min^{-1} です. 反応率が 0.8 ですから, 出口の成分 A の mol 流量は 5 mol min^{-1} となります. つまり, 反応によって A は 20 mol min^{-1} が消失します. 量論関係から, 成分 B は反応により 10 mol min^{-1} 消失します. 従って, 出口では B は 4 mol min^{-1} , C と I はそれぞれ 22 mol min^{-1} と 59 mol min^{-1} です.

(3) 入口は問題文に出てくる数字を足し算するだけです. つまり, $25 + 14 + 2 + 59 = 100 \text{ mol min}^{-1}$ です. 出口は (2) の結果を足し算するだけです. つまり, $5 + 4 + 22 + 59 = 90 \text{ mol min}^{-1}$ です. 気体で等温, 等圧ですので, 出口における体積流量は $0.9 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ となります.

(4) 反応器出口における各成分の濃度は, 各成分の mol 流量を体積流量 $0.9 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ で割って, A, B, C, I は 5.56 mol m^{-3} , 4.44 mol m^{-3} , 24.4 mol m^{-3} , 65.6 mol m^{-3} です.

(5) 液相反応の場合, 溶質の mol 数が変化しても溶液体積の変化は無視できるほど小さい. よって, 体積が一定と考えると, 出口における液の流量は $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ です. よって, 反応器出口における各成分の濃度はそれぞれ, 5 mol m^{-3} , 4 mol m^{-3} , 22 mol m^{-3} , 59 mol m^{-3} です.

問題 2

$A + 3B \rightarrow 2C + D$ で表される気相反応を管型反応器で行う。原料として、物質 A、物質 B、および不活性成分 I の 3 成分、各 mol 分率 0.20 : 0.66 : 0.14 を反応器入口に供給する。反応条件は全圧 0.2 MPa、温度 500 K で一定である。反応器出口の B の mol 分率 $y_B = 0.40$ のとき、A の反応率と反応器出口における各物質の濃度 mol m^{-3} を求めなさい。気体は理想気体とみなせる。

解答: 問題文から、反応器入口における物質 A の濃度は $C_{A,\text{in}} = \frac{p_A}{RT} = \frac{(0.2 \times 10^6)(0.2)}{(8.314)(500)} = 9.62 \text{ mol m}^{-3}$, $\theta_B = y_{B,\text{in}}/y_{A,\text{in}} = 3.30$, $\theta_C = \theta_D = 0$, $\theta_I = y_{I,\text{in}}/y_{A,\text{in}} = 0.70$, $\text{delta}_A = \frac{-1-3+2+1}{1} = -1$, $y_{A,\text{in}} = 0.20$, $\varepsilon_A = y_{A,\text{in}} \delta_A = -0.20$ です。出口の物質 B のモル分率は、 $y_B = \frac{y_{A,\text{in}}(\theta_B - (b/a)x_A)}{1 + \varepsilon_A x_A} = \frac{(0.20)(3.30 - 3x_A)}{1 - 0.20 x_A} = 0.40$ です。

これを解くと、 $x_A = 0.50$ 。よって各物質の出口濃度は以下の通りです。

$$\begin{aligned}
 C_A &= \frac{C_{A,\text{in}}(1 - x_A)}{1 - 0.20 x_A} = \frac{(9.62)(1 - 0.50)}{1 - (0.20)(0.50)} = \underline{5.34 \text{ mol m}^{-3}} \\
 C_B &= \frac{C_{A,\text{in}}(\theta_B - 3x_A)}{1 - 0.20 x_A} = \frac{(9.62)(3.30 - 3 \times 0.50)}{1 - (0.20)(0.50)} = \underline{19.2 \text{ mol m}^{-3}} \\
 C_C &= \frac{C_{A,\text{in}}(\theta_C + 2x_A)}{1 - 0.20 x_A} = \frac{(9.62)(0 + 2 \times 0.50)}{1 - (0.20)(0.50)} = \underline{10.7 \text{ mol m}^{-3}} \\
 C_D &= \frac{C_{A,\text{in}}(\theta_D + x_A)}{1 - 0.20 x_A} = \frac{(9.62)(0 + 0.50)}{1 - (0.20)(0.50)} = \underline{5.34 \text{ mol m}^{-3}} \\
 C_I &= \frac{C_{A,\text{in}} \theta_I}{1 - 0.20 x_A} = \frac{(9.62)(0.70)}{1 - (0.20)(0.50)} = \underline{7.48 \text{ mol m}^{-3}}
 \end{aligned} \tag{25}$$

問題3

$A \rightleftharpoons C$ ($-r_A = k_1 C_A - k_2 C_C$, $k_1 = 2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, $k_2 = 5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$) で表される液相可逆反応を温度一定で行う。原料は A のみで、反応率は平衡反応率 $x_{A,\infty}$ の半分にしたい。(1) 平衡では見かけの反応速度は 0, すなわち $k_1 C_A = k_2 C_C$ である。平衡反応率 $x_{A,\infty}$ を求めなさい。(2) $x_A = 0.5 x_{A,\infty}$ までの回分反応器を用いて反応を行う場合、必要な反応時間を求めなさい。(3) 管型反応器を用いて行う場合、(2) と同じ反応率にするのに必要な反応器体積を求めなさい。ただし、反応器へ供給する体積流量は 5.0mls^{-1} である。(4) 連続槽型反応器を用いて行う場合、(2) と同じ反応率にするのに必要な反応器体積を求めなさい。ただし、反応器へ供給する体積流量は 5.0mls^{-1} である。

解答:

(1) 液相反応は定容と見なせる。したがって、体積 V は一定、各成分の濃度は $C_A = C_{A,\text{in}}(1 - x_A)$, $C_C = C_{A,\text{in}}(\theta_C + x_A)$ となる。また、温度 T も一定である。なお、原料は A のみのため $\theta_C = 0$ です。平衡状態では矢印の右向きと左向きの反応が釣り合うので、 $k_1(1 - x_{A,\infty}) = k_2 x_{A,\infty}$ です。これを解いて、平衡反応率は $x_{A,\infty} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = 0.800$ と計算できます。

(2) 回分式反応器なので設計方程式は $\frac{dn_A}{dt} = r_A V$, 両辺を V で割って濃度で書くと $\frac{dC_A}{dt} = r_A$ です。定容系なので $C_A = C_{A,\text{in}}(1 - x_A)$ を代入すると、 $C_{A,\text{in}} \frac{dx_A}{dt} = -r_A = k_1 C_{A,\text{in}}(1 - x_A) - k_2 C_{A,\text{in}} x_A$ です。積分すると、 $\int_0^t dt = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_1 - x_A(k_1 + k_2)} = -\frac{1}{k_1 + k_2} \ln\left(1 - \frac{k_1 + k_2}{k_1} x_A\right)$. $x_A = 0.5 x_{A,\infty} = 0.40$ と k_1, k_2 の値を代入して $t = 2773 \text{sec}$ を得る。

(3) PFR の設計方程式は $\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A,\text{in}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A}$ です。積分すると、(2) の設問と同じ形となります。したがって、 $\tau = 2773 \text{sec}$ です。原料供給流量 $v_0 = 5.00 \text{mls}^{-1}$ ですので、反応器体積は $V = (5.00)(2773) = 13900 \text{ml} = 13.9 \text{L}$ です。

(4) CSTR の設計方程式は $\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A,\text{in}} \frac{x_A}{-r_A} = \frac{x_A}{k_1 - x_A(k_1 + k_2)} = 4000 \text{sec}$ です。原料供給流量は $v_0 = 5.00 \text{mls}^{-1}$ ですので、反応器体積は $V = (5.00)(4000) = 20000 \text{ml} = 20.0 \text{L}$ が必要です。

2 2026年05月01日 講義分

2.1 ポイント

04月24日 講義分を参照して下さい.

2.2 問題と解答

問題 1

量論式 $2A \rightarrow C$, A の反応速度 $r_A = -kC_A$ で表される気相反応を全圧, 温度一定の管型反応器 (PFR) で行う. 条件 1 「原料として物質 A , C , および不活性ガス I の 3 成分をモル分率 0.6 対 0.2 対 0.2 で反応気に供給した時, 出口での A の反応率 x_A は 0.5」であった. 全圧, 温度, および反応器体積をそのまま条件 2 「不活性ガス I の流入 (モル) はそのまま A と C の流入 (モル) を条件 1 の半分にする」とする. 気体を理想気体として以下の問いに答えよ. (1) 設計方程式から条件 1 の空間時間 τ と速度定数 k の積 $k\tau$ を求めよ. (2) 条件 2 の原料流量の変化から条件 2 の空間時間 τ' は τ の何倍となるか求めよ. (3) 条件変更によって ε_A も変わる. 条件 2 での A の反応率を求めよ.

解答: 流通反応器で気相反応を行うとき定圧系と考えて良い. (1) 条件 1 において $\delta_A = (-a + c)/a = -0.5$, $y_{A,0} = 0.6/(0.6 + 0.2 + 0.2)0.6$, $\varepsilon_A = \delta_A y_{A,0} = -0.3$ である.

PFR の設計方程式 $\tau = V/v_0 = C_{A,0} \int 1/(-r_A) dx_A$, 反応速度 $-r_A = -kC_{A,0}(1 - x_A)/(1 + \varepsilon_A x_A)$ に注意すると, 以下の通り.

$$\tau = \frac{1}{k} \int \frac{1 + \varepsilon_A x_A}{1 - x_A} dx_A = \frac{1}{k} \int \left(\frac{1 + \varepsilon_A}{1 - x_A} - \varepsilon_A \right) dx_A = \frac{1}{k} \left[(1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \varepsilon_A x_A \right] \quad (26)$$

したがって, $k\tau = 0.635$ となる.

(2) 条件 2 の場合, 流入は v_0 から $v'_0 = (0.3 + 0.1 + 0.2)/(0.6 + 0.2 + 0.2) \times v_0 = 0.6v_0$ である. したがって, $\tau' = V/v'_0 = V/0.6v_0 = 1.67V/v_0 = 1.67\tau$. したがって, 1.67 倍である.

(3) 条件 2 において $\delta'_A = (-a + c)/a = -0.5$, $y'_A = 0.3/(0.3 + 0.1 + 0.2) = 0.5$, したがって, $\varepsilon'_A = -0.25$ となる. PFR の設計方程式から,

$$k\tau' = (1 + \varepsilon'_A) \ln \left(\frac{1}{1 - x'_A} \right) - \varepsilon'_A x'_A = 0.75 \ln \left(\frac{1}{1 - x'_A} \right) + 0.25 x'_A = 0.635 \times 1.67 \quad (27)$$

を得る. 試行錯誤して $x'_A = 0.693$ となる.

問題 2

量論式 $A \rightarrow C + D$, A の反応速度 $r_A = -kC_A$ で表される気相反応を体積 328 ml の連続槽型反応器 (CSTR) を用いて, 等温 376°C , 等圧 (全圧) $101.3 \times 10^3 \text{Pa}$ で行った. A は $6.8 \times 10^{-6} \text{mol s}^{-1}$, 不活性成分 I は $77.6 \times 10^{-6} \text{mol s}^{-1}$ で投入した. 出口の C と A のモル濃度比 C_C/C_A は 0.0283 であった. 以下の問いに答えよ. (1) 出口における A の反応率を求めよ. (2) 入口における A の濃度を求めよ. (3) 入口の体積流量を求めよ. (4) 反応速度低数 k を求めよ.

解答: 流通反応器で気相反応を行うとき定圧系と考えて良い. (1) $\delta_A = (-a + c + d)/a = 1$, $y_{A,0} = 6.8 \times 10^{-6} / (6.8 \times 10^{-6} + 77.6 \times 10^{-6}) = 0.08057$, $\varepsilon_A = \delta_A y_{A,0} = 0.08057$, $\theta_C = 0$ である. 出口濃度は $C_A = C_{A,0}(1 - x_A)/(1 + \varepsilon_A x_A)$, $C_C = C_{A,0}(\theta_C + x_A)/(1 + \varepsilon_A x_A)$ である. ここで x_A は反応器の出口である. 出口の濃度比は $C_C/C_A = x_A/(1 - x_A) = 0.0283$, したがって $x_A = 0.0275$ である.

(2) 理想気体の状態方程式から $C_{A,0} = P y_{A,0} / RT$ である. これを計算すると, $(1.013 \times 10^5) \times 0.08057 / 8.314 / (376 + 273) = 1.513 \text{ mol m}^{-3}$ である.

(3) 理想気体の状態方程式から入口において, $P_{t,0} v_0 = F_{t,0} RT_0$ である. したがって, $v_0 = F_{t,0} RT_0 / P_{t,0} = (6.8 \times 10^{-6} + 77.6 \times 10^{-6}) \times 8.314 \times (376 + 273) / (1.013 \times 10^5) = 4.496 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ である.

(4) CSTR の設計方程式から $\tau = V/v_0 = C_{A,0} x_A / -r_A$ である. $V/v_0 = 72.95 \text{ sec}$ である. $-r_A = k C_A = C_{A,0}(1 - x_A)/(1 + \varepsilon_A x_A)$ に注意して, $k = 3.88 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である.

問題 3

量論式 $A \rightarrow 2C$ で表される気相反応を等温 400 K の定容回分反応器あるいは定圧回分反応器を用いて行う。反応は 0 次反応で反応速度低数は $0.07 \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。どちらの反応器も反応開始時の全圧は 300 kPa で 80 % の不活性ガスを含んでいる。気体を理想気体として以下の問いに答えよ。(1) 反応開始から 80 sec 後における A の反応率を求めよ。(2) 反応開始時の全圧を 100 kPa とした場合の反応開始から 80 sec 後における A の反応率を求めよ。

解答: (1 - 1) 定容回分反応器で気相反応を行う設計方程式は

$$t = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{1}{-r_A} dx_A = \frac{C_{A,0} x_A}{k} \quad (28)$$

である。理想気体の状態方程式から $C_{A,0} = p_{A,0}/RT = 300000 \times 0.2/8.314/400 = 18.04$,
したがって $x_A = kt/C_{A,0} = 0.07 \times 80/18.04 = 0.301$ を得る。

(1 - 2) 定圧回分反応器で気相反応を行う設計方程式は

$$t = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{1}{(1 + \varepsilon_A x_A)(-r_A)} dx_A = \frac{C_{A,0}}{k\varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A x_A) \quad (29)$$

ここで, $\delta_A = (-a + c)/a = 1$, $y_{A,0} = 0.2$, $\varepsilon_A = \delta_A y_{A,0} = 0.2$ である。

したがって, $x_A = (\exp(kt\varepsilon_A/C_{A,0}) - 1)/\varepsilon_A = 0.32$

(2) 反応開始時の全圧が 100 kPa となるので $C_{A,0} = 100000 \times 0.2/8.314/400 = 6.013$ となる。定容回分反応器では $x_A = kt/C_{A,0} = 0.07 \times 80/6.013 = 0.931$ である。定圧回分反応器では $x_A = (\exp(kt\varepsilon_A/C_{A,0}) - 1)/\varepsilon_A = 1.02$ 。反応率は 1 を超えないので 1。

3 2026年05月08日 講義分

3.1 ポイント

04月24日 講義分を参照して下さい.

3.2 問題と解答

問題 1

量論式 $A + B \rightarrow C$, 原料 A の反応速度は $-r_A = kC_A C_B$ で表される液相反応を温度一定で回分反応器を用いて行った. 反応開始時の原料 A と B の濃度はそれぞれ 800 mol m^{-3} と 2400 mol m^{-3} で生成物 C は含まれていなかった. 反応開始後 1000 sec で C のモル分率は 0.25 であった. (1) A の反応率 x_A を求めなさい. (2) A の反応率が x_A のとき x_A を用いて B の濃度 C_B を表しなさい. (3) 反応速度定数 k を求めなさい.

解答: 液相反応なので定容系と見なして良いです.

(準備) $\theta_B = 2400/800 = 3, \theta_C = 0, \delta_A = (-a-b+c)/a = (-1-1+1)/1 = -1, y_{A,0} = 800/(800+2400) = 0.25, \varepsilon_A = \delta_A y_{A,0} = -0.25$ です.

(1) 生成物 C のモル分率は

$$y_C = \frac{y_{A,0}(\theta_C + (c/a)x_A)}{1 + \varepsilon_A} = \frac{0.25x_A}{1 - 0.25x_A} = 0.25 \quad (30)$$

となります. これを x_A について解いて, $x_A = 0.8$ です.

(2) 定容系ですので, $C_A = C_{A,0}(1 - x_A), C_B = C_{A,0}(\theta_B - b/ax_A) = 800(3 - x_A)$

(3) 回分反応器の設計方程式は,

$$C_{A,0} \frac{dx_A}{dt} = -r_A \quad (31)$$

です. $-r_A = kC_A C_B = kC_{A,0}^2(1 - x_A)(3 - x_A)$ を代入して整理すると,

$$\frac{dx_A}{dt} = kC_{A,0}(1 - x_A)(3 - x_A) \quad (32)$$

さらに, 整理を進めて積分すると,

$$\int_0^{x_A} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1 - x_A} - \frac{1}{3 - x_A} \right) dx_A = \int_0^t kC_{A,0} dt \quad (33)$$

$$\frac{-\ln(1 - x_A) + \ln(3 - x_A) - \ln 3}{2} = kC_{A,0}t \quad (34)$$

$C_{A,0} = 800 \text{ mol m}^{-3}, t = 1000 \text{ sec}, x_A = 0.8$ を代入して解くと, $k = 8.12 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ です.

問題 2

量論式 $A \rightarrow C$, 原料成分 A の反応速度は $-r_A = kC_A^2$ で表される液相反応を管型流通反応器 (PFR) あるいは連続槽型反応器 (CSTR) を用いて行なった. 温度一定で原料成分 A のみ供給し, その濃度は $C_{A,0} = 1000 \text{ mol m}^{-3}$ であった. 空間時間 $\tau = 500 \text{ sec}$ で CSTR を用いた時の A の反応率は, 同じ空間時間で PFR を用いたときの A の反応率の 0.75 倍となった. (1) $\tau = 500 \text{ sec}$ での PFR と CSTR それぞれの反応率を求めなさい. (2) 反応速度定数 k を求めなさい. (3) 反応率が 0.8 となる空間時間を PFR と CSTR それぞれについて求めなさい.

解答: 液相反応なので定容系と見なして良いです.

(1 - 1) PFR の設計方程式は

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{1}{-r_A} dx_A \quad (35)$$

です. 原料成分の反応速度 $-r_A = kC_A^2 = kC_{A,0}^2(1 - x_A)^2$ を代入して積分すると,

$$\frac{1}{kC_{A,0}} \frac{x_A}{1 - x_A} = \tau \quad (36)$$

となります.

(1 - 2) CSTR の設計方程式は

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A,0} \frac{x_A}{-r_A} = \frac{C_{A,0}x_A}{kC_{A,0}^2(1 - x_A)^2} = \frac{x_A}{kC_{A,0}(1 - x_A)^2} \quad (37)$$

です. τ が同じとき, 反応率は PFR の 0.75 倍となるため PFR の反応率 x_A を基準として用いると

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = \frac{0.75x_A}{(1 - 0.75x_A)^2} \quad (38)$$

です. これを変形して $x_A(9x_A^2 - 12x_A + 4) = 0$ となります. $0 < x_A < 1$ ですので, 意味のある解は $x_{A,\text{PFR}} = 2/3 = 0.667$ です. CSTR の反応率は 0.75 倍して $x_{A,\text{CSTR}} = 0.5$ となります.

(2) CSTR の設計方程式に $C_{A,0} = 1000$, $\tau = 500$, $x_A = 0.5$ を代入して,

$$\frac{1}{1000} \frac{0.5}{0.5^2} = 500k, \quad (39)$$

したがって, $k = 4.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となります.

(3) 反応率が 0.8 のとき PFR の設計方程式の積分後の式から,

$$1000 \text{ sec} = \frac{0.8}{1000 \times 4.0 \times 10^{-6} \times 0.2} = \frac{1}{kC_{A,0}} \frac{x_A}{1 - x_A} = \tau_{\text{PFR}} \quad (40)$$

です. 一方で, CSTR の設計方程式から

$$\tau = \frac{x_A}{kC_{A,0}(1 - x_A)^2} = \frac{0.8}{1000 \times 4.0 \times 10^{-6} \times 0.2} = 5000 \text{ sec} \quad (41)$$

問題 3

量論式 $A \rightarrow 2C$, 反応速度 $r = kC_A^n$ で表される気相反応を連続槽型反応器 (CSTR) を用いて, 定圧 0.25 MPa, 定温 500 K で行い, 表 1 の結果を得た. 原料は原料成分 A と不活性ガス I をモル分率 0.5 ずつ含む. 気体は理想気体とみなすことができる. CSTR の設計方程式の対数を取ることで一次関数の形に変形し, 表 1 のデータを利用してパラメータ k と n の値を求め実験式として反応速度式を決定しなさい.

表 1

τ [min]	22.4	65.0	119
x_A [-]	0.249	0.535	0.726

解答:

(準備) $\delta_A = (-a + c)/a = (-1 + 2)/1 = 1$, $y_{A,0} = 0.5$, $\varepsilon_A = \delta_A y_{A,0} = 0.5$ です. また, 理想気体の状態方程式から投入時の原料成分 A の濃度は $C_{A,0} = p_A/RT = y_{A,0}p/RT = 0.5 \times 0.25 \times 10^6/8.314/500 = 30.07 \text{ mol m}^{-3}$ です.

量論式の反応速度が r のとき原料成分 A の反応速度式が $r_A = -ar$ となったことに注意すると, CSTR の設計方程式は

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A,0} \frac{x_A}{-r_A} = \frac{C_{A,0} x_A}{k C_A^n} \quad (42)$$

です. 問題文の誘導に乗って両辺の対数をとって整理すると,

$$\ln\left(\frac{\tau}{x_A}\right) = \ln\left(\frac{C_{A,0}}{k}\right) - n \times \ln C_A \quad (43)$$

です. 縦軸に $\ln(\tau/x_A)$, 横軸に $\ln C_A$ を取ると, 切片 $C_{A,0}/k$, 傾き $-n$ の直線となる. ここで, 原料 A の濃度は反応率 x_A を用いて

$$C_A = \frac{C_{A,0}(1 - x_A)}{(1 + \varepsilon_A x_A)} = \frac{30.07(1 - x_A)}{1 + 0.5x_A} \quad (44)$$

で計算すると表 2 となります. また, プロットすると図 4 となります.

表 2

τ [min]	x_A [-]	τ/x_A [min]	$\ln(\tau/x_A)$	C [mol/m ³]	$\ln C$
22.41	0.2489	90.04	4.500	20.09	3.000
65.04	0.5353	121.5	4.800	11.02	2.400
119.0	0.7258	164.0	5.100	6.050	1.800

したがって, $\ln(\tau/x_A) = 6.0 - 0.5 \ln C_A$ の一次関数となる. 傾きと切片から $n = 0.5$, $\ln(C_{A,0}/k) = 6$. k について解くと $k = 0.0745$ です. また, これより反応速度式は $r = 0.0745 C_A^{0.5} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ です.

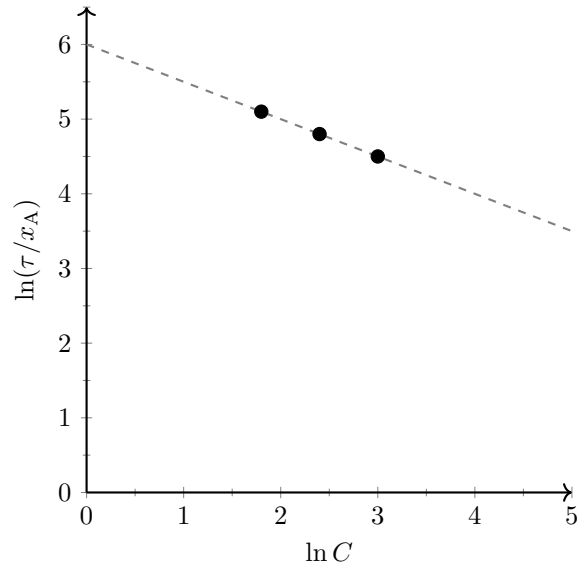


図 4

3.3 修正

授業中は細かい条件を省略して気相反応を非定容と説明していますが、(1) 定容回分反応器を使用した場合、(2) 流通式でも温度と圧力が一定の条件下で量論式 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ の反応で $\delta_A = (-a - b + c + d)/a = 0$ の場合、定容系と見なせます。具体的に、非定容系の場合、濃度の公式として次の式を紹介していましたが(1) では問答無用に、(2) では体積変化の効果がキャンセルされて定容系と同じ式になります。(先週公開した note では回分式といいつつ式 (11) には非定容の場合のみを書いていました。週末に改定しておきます。)

$$\begin{aligned}
 C_A(t) &= \frac{n_A(0)(1 - x_A(t))}{(1 + \varepsilon_A x_A(t)) V(0)} \frac{P_{\text{total}}(t) T(0)}{P_{\text{total}}(0) T(t)} = \frac{C_{A,0}(1 - x_A(t))}{1 + \varepsilon_A x_A(t)} \frac{P_{\text{total}}(t) T(0)}{P_{\text{total}}(0) T(t)} \\
 C_B(t) &= \frac{n_A(0) \left(\theta_B - \frac{b}{a} x_A(t) \right)}{(1 + \varepsilon_A x_A(t)) V(0)} \frac{P_{\text{total}}(t) T(0)}{P_{\text{total}}(0) T(t)} = \frac{C_{A,0} \left(\theta_B - \frac{b}{a} x_A(t) \right)}{1 + \varepsilon_A x_A(t)} \frac{P_{\text{total}}(t) T(0)}{P_{\text{total}}(0) T(t)} \\
 C_C(t) &= \frac{n_A(0) \left(\theta_C + \frac{c}{a} x_A(t) \right)}{(1 + \varepsilon_A x_A(t)) V(0)} \frac{P_{\text{total}}(t) T(0)}{P_{\text{total}}(0) T(t)} = \frac{C_{A,0} \left(\theta_C + \frac{c}{a} x_A(t) \right)}{1 + \varepsilon_A x_A(t)} \frac{P_{\text{total}}(t) T(0)}{P_{\text{total}}(0) T(t)} \quad (45) \\
 C_D(t) &= \frac{n_A(0) \left(\theta_D + \frac{d}{a} x_A(t) \right)}{(1 + \varepsilon_A x_A(t)) V(0)} \frac{P_{\text{total}}(t) T(0)}{P_{\text{total}}(0) T(t)} = \frac{C_{A,0} \left(\theta_D + \frac{d}{a} x_A(t) \right)}{1 + \varepsilon_A x_A(t)} \frac{P_{\text{total}}(t) T(0)}{P_{\text{total}}(0) T(t)} \\
 C_I(t) &= \frac{n_A(0) \theta_I}{(1 + \varepsilon_A x_A(t)) V(0)} \frac{P_{\text{total}}(t) T(0)}{P_{\text{total}}(0) T(t)} = \frac{C_{A,0} \theta_I}{1 + \varepsilon_A x_A(t)} \frac{P_{\text{total}}(t) T(0)}{P_{\text{total}}(0) T(t)}
 \end{aligned}$$

また、同じく先週公開した note では式 (8) の最後の式の右辺には $C_{A,0}$ を掛け忘れていました。同じく週末に修正しておきます。