No. 176　July 1 2023

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

生兵法は怪我のもと？

常木英昭

化学技術者は数学が苦手？

　大学に入った頃数学が得意でないから化学を選んだという同級生が結構いた。会社でも数学が得意な人はあまりいなかったようで、私は会社の中では数学が得意であるとみられていたようだった。これは若手の頃から定量的な解析を行っており、指導者としての立場になってからは定量的なものの考え方をするように指導したり、自分でもプログラムや種々のツール（数式処理ソフトの一つであるMathcadを30年来愛用）を使った計算をしたりしたためのようである。実態は残念ながら数学が得意とは言いがたく、複雑な微分方程式や偏微分方程式を解析的に解くことには難儀しており、先行文献で似たことをやっているものを探してまねをする程度であった。仕事の上での実際の問題では解析的には解けないことが多いので、Mathcadを使ったり自分でプログラムを作成したりして数値的に解くことの方が多かった。

　問題は他の人の解いた解析解を利用する際にある。解析解とは言っても実際に使うのは前提条件付の場合や近似解の場合が多く、どのような場合にその解が使えるのかに注意する必要がある。それがうまくいっていない例を紹介したい。

断熱反応器の半径方向の温度分布

　断熱反応器は実プロセスでも良く用いられる。私もエタノールアミンの触媒法プロセス開発では実機には断熱反応器を採用した。このような反応器の設計について、半径方向の温度分布についての相談を受けた。断熱反応なので若干の放熱はあっても考慮する必要は無いというのが常識的な答えなのだが、半径方向の温度分布を考慮すべきという先行文献があるので考慮すべきなのでは？と質問されたので、検討してみた。

　解くべき課題の式は

$$GC_P\frac{\partial T}{\partial z}=k_{er}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right)+k_{eax}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}+q$$

C_p:流体の熱容量,

G:質量流速,

k_{eax}:軸方向熱伝導率,

k_{er}:半径方向熱伝導率,

q:熱の発生速度,

r:半径方向距離,

T:流体の温度,

z:軸方向の距離

を解くことで、

$h=h_{WR}/k_{er}$,

h_W:管壁($r=R$)の境膜伝熱係数,

R:充填層半径,

T_0:触媒層入口における流体温度,

T_W:反応管内壁温度,
$y=k_{er}/(GC_pR2)$,
$\rho=r/R$ とすると
　解は

$$T-T_W=\frac{2hJ_0(\rho\alpha_1)\left[(T_0-T_W)\exp(-\alpha_1^2yz)+\frac{R^2q}{k_{er}\alpha_1^2}\right]}{(h^2+\alpha_1^2)J_0(\rho\alpha_1)}$$

(1)
α_1は
$hJ_{0(\alpha_i)}=\alpha_iJ_{1(\alpha_i)}$　(2)
の1番目の根である。
（J_0, J_1はベッセル関数）
触媒層の中心温度をT_cとすると解は簡単に表記でき

$$\frac{(T-T_W)}{(T_c-T_W)}=J_0(\rho\alpha_1)$$

(3)
となるとのことであった。
　反応のない単純な放熱の場合について数字を入れて計算してみると

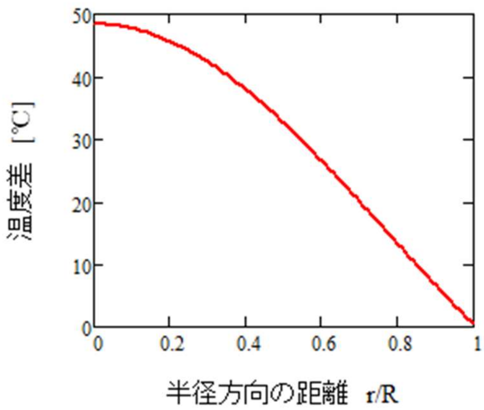
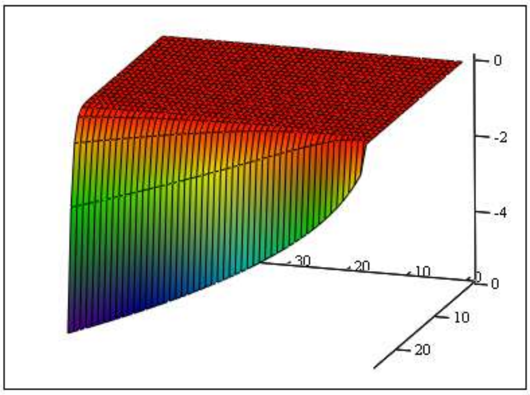


図1.　(3)式のプロット

となり確かにかなりの温度分布が付いている。
しかし、この温度分布はこれまでの常識と違いすぎる。
　そこで層長が 3 m の場合について Mathcad を用いて数値的に直接偏微分方程式を解いてみると、次の3Dグラフ（z軸が温度差、奥行き方向が半径方向で手前が管壁、奥が管の中央、図の右が反応器入口、左が出口）になる。



M

図2　放熱による温度分布　数値解

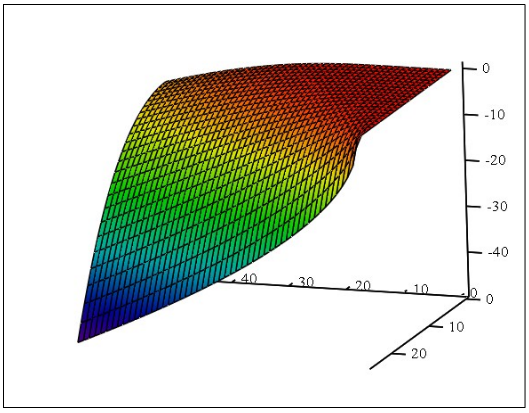
　保温をしっかりしているが少ないとはいえ放熱がある。それでも壁のごく近傍で5℃程度の温度低下はあるものの（放熱があるからある程度下がるのは自然）、全体的にフラットな温度分布になり、こちらはこれまでの常識に合っている。
　これは何か大きな間違いをしていると思われる。式の導出を精査してみると、先に挙げられていた解は、厳密解が無限級数の和になっているのに対しその第1項だけを取ったものになっているのである。厳密解は残念ながら私には解けないので、似たような検討をしている文献を探すと　化学工学　第29巻　第9号　p.672 (1965)の橋本らの報告があった。それによれば解は

$$t = 2\ t_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{exp\left(-\kappa \cdot x \cdot \xi_i^{\,2}\right) J_0\left(\xi_i\ y\right)}{\xi_i\ J_1\left(\xi_i\right)\left(1+\left(\frac{\xi_i}{h}\right)^2\right)}$$

(4)

であり、第 1 項だけで近似できるのは x（この論文では管軸方向の距離）がある一定以上の場合（$\kappa x > 0.2$）であることが分かった。今回の場合に適用すると(1)において
$yz > 0.2$　となり、これを満足するためには $z > 172$ m となる。

　数値計算でも層長を 180 m として計算してみると確かに 50℃近い温度分布が付き、その形状も先のベッセル関数で示されたものによく似ている。



M

図 3 温度分布　層長 180 m

すなわち、先の論文で与えられた解は、十分層長が長く温度分布が発達したものの解であったことになり、通常の層長の断熱反応器には適用してはいけないものだったと言うことになる。もちろん除熱型の反応器では y が大きいため短い層長で温度分布が発達するのでこの解が適用可能である。

　教訓としては

・理論式を適用する場合は適用できる条件を十分確認すること。特にそれが近似式である場合は注意が必要。

・常識と違う答えが出た場合には、そのまま受け入れるのではなく良く吟味する。

といったところだろうか。

　問題はこのような論文がなぜ査読を通ったのかということである。触媒層の温度測定結果が 1 点しかなく、半径方向の温度分布をきちんと測定したものではなかったためかもしれないが、そもそも測定していれば著者も誤りに気づいていたと思われる。

　今回の場合のように明らかに常識と異なる場合はわかりやすいが、そうでない場合に理論的な解析結果を自分の問題に適用する場合には十分注意しなければならないと感じた。私自身も自分で厳密解を導出しない（できない）ことが多いので、人ごとではない。「生兵法は怪我のもと」とならないようと改めて自戒している。

　（日付 2023/4/1）