

COMSOL Multiphysics® Ver.5.3a を使いこなそう

化学反応工学： 熱力学特性パッケージの利用

橋口真宜

第1 技術部部長

計測エンジニアリングシステム株式会社

2018 1.27

例題の説明

熱力学特性パッケージを利用した反応工学の計算法について説明する。

詳細な説明は

<https://www.comsol.jp/blogs/calculating-thermodynamic-properties-for-liquids-and-gases/>
を参照されたい。

水添脱アルキル化(hydrodealkylation)を考える。



Figure 1: Hydrogen is continuously supplied to the reactor through a porous membrane.

質量収支式は次式で与えられる。これはプラグ流として扱うことができる。

$$\frac{dF_{H_2}}{dV} = R_{H_2} + f_{H_2}$$

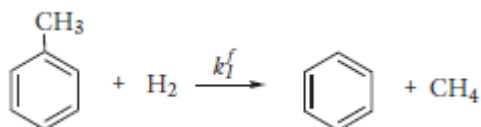
膜の無い場合と膜のある場合の二種類を扱う。膜がある場合には上式の右辺 f_{H_2} が存在することになる。

もし、膜を通して水素が流入する場合には

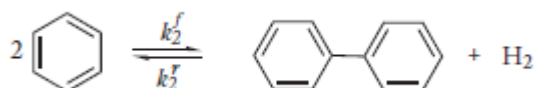
$$u = K(p_{\text{shell}} - p_{\text{reactor}})$$

の流入速度をもつ。

反応は次の2つの反応を扱う。



$$r_1 = k_1^f c_{\text{C}_7\text{H}_8} \sqrt{c_{\text{H}_2}}$$



$$r_2 = k_2^f c_{\text{C}_6\text{H}_6}^2 - k_2^r c_{\text{H}_2} c_{\text{C}_{12}\text{H}_{10}}$$

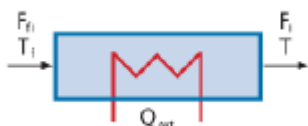
$$k = Ae^{-\frac{E}{R_s T}}$$

アレニウス定数は以下の通り。

TABLE 1: ARRHENIUS PARAMETERS

	FREQUENCY FACTOR	ACTIVATION ENERGY
Forward reaction 1	5.67e9	228.2e3
Forward reaction 2	1e8	167.5e3
Reverse reaction 2	1e8	149.8e3

プラグ流では、各化学種のモル流量を $F_i(\text{mol/s})$ 、反応器の体積を $V(\text{m}^3)$ 、としたとき、



$$\frac{dF_i}{dV} = R_i$$

$$c_i = \frac{p}{R_g T} \frac{F_i}{\sum_j F_j}$$

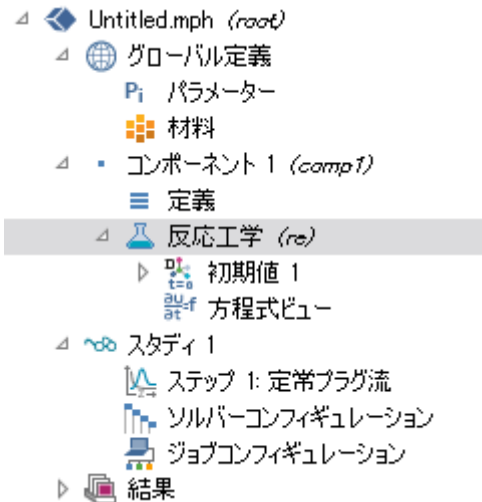
$$C_p \sum_i F_i \frac{dT}{dV} = Q + Q_{\text{ext}}$$

$$Q = - \sum_j H_j r_j$$

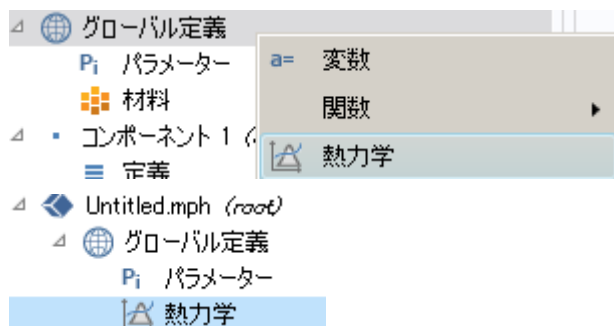
の関係を使って、反応器の体積 V が変化したときの諸量を求める。

手順

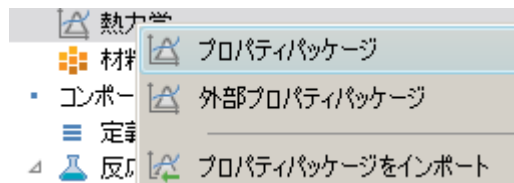
- 1) COMSOL Multiphysics 5.3a をダブルクリック
- 2) ホームタブ：デスクトッププリセット
- 3) ファイルメニュー：新規 モデルウィザード選択
- 4) 空間次元：0D、フィジックス：化学種輸送：反応工学(re)を選択、追加、スタディ、定常プラグ流、完了



- 5) グローバル定義 右クリック 熱力学を選択




- 6) 熱力学 右クリック プロパティパッケージを選択



化学種

methane (74-82-8, CH₄)
ethane (74-84-0, C₂H₆)
propane (74-98-6, C₃H₈)
butane (106-97-8, C₄H₁₀)
pentane (109-66-0, C₅H₁₂)
hexane (110-54-3, C₆H₁₄)
heptane (142-82-5, C₇H₁₆)
octane (111-65-9, C₈H₁₈)
nonane (111-84-2, C₉H₂₀)
decane (104-18-5, C₁₀H₂₂)

+ 


選択化学種

化学種	CAS	公式	データバ
-----	-----	----	------

7) hydrogen を化学種欄に入力しエンターキーを押す。

化学種

hydrogen iodide (10034-85-2, HI)
hydrogen sulfide (7783-06-4, H₂S)
hydrogen (1333-74-0, H₂)

+ 

選択化学種


化学種	CAS	公式	データバ
-----	-----	----	------

8) +ボタンで追加を行う。

化学種

hydrogen

methane (74-82-8, CH₄)
ethane (74-84-0, C₂H₆)
propane (74-98-6, C₃H₈)
butane (106-97-8, C₄H₁₀)
pentane (109-66-0, C₅H₁₂)
hexane (110-54-3, C₆H₁₄)
heptane (142-82-5, C₇H₁₆)
octane (111-65-9, C₈H₁₈)
nonane (111-84-2, C₉H₂₀)
decane (104-18-5, C₁₀H₂₂)

+ 



選択化学種

” 化学種	CAS	公式	データベ
hydrogen	1333-7...	H ₂	COMSOL

9) 同じ方法を使って、
methane
benzen
toluen
biphenyl
を選択化学種に追加する。

選択化学種

” 化学種	CAS	公式	データベース
hydrogen	1333-74-0	H ₂	COMSOL
methane	74-82-8	CH ₄	COMSOL
benzene	71-43-2	C ₆ H ₆	COMSOL
toluene	108-88-3	C ₇ H ₈	COMSOL
biphenyl	92-52-4	C ₁₂ H ₁₀	COMSOL

注：入力を間違えた場合には、上図の×ボタンをクリックすれば削除できる。

10) 次へボタン をクリックし、相選択 に進む。

プロパティパッケージウィザード

化学種選択

← 後 次へ → 完了

1 1) デフォルトは気相になっているので、ここでは、**蒸気-液相** を選択する。

プロパティパッケージウィザード

相選択

← 後 次へ → 完了

気相
気相
液相
蒸気-液相
蒸気-液相-液相
液相-液相

プロパティパッケージウィザード

相選択

← 後 次へ → 完了

蒸気-液相

選択された相

名前	状態
Vapor	Vapor
Liquid	Liquid

1 2) 次へボタンをクリックし、熱力学モデルを選択へ進む。

デフォルト設定が、Soave-Redlich-Kwong であることを確認する。

プロパティパッケージウィザード

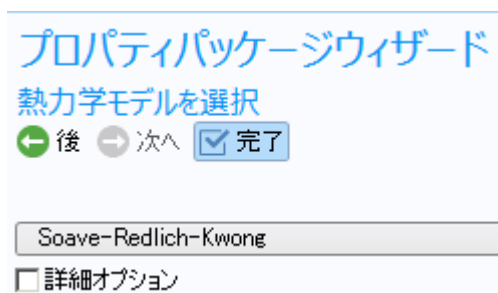
熱力学モデルを選択

← 後 次へ → 完了

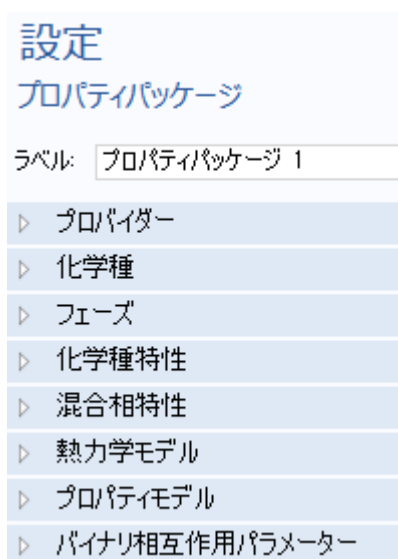
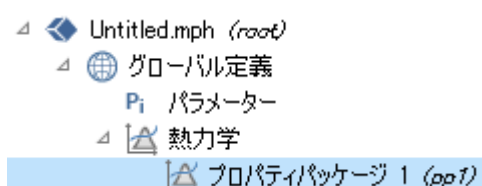
Soave-Redlich-Kwong

詳細オプション

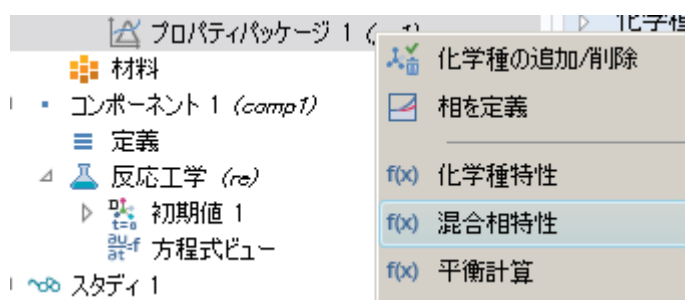
1 3) 完了ボタンをクリックする。



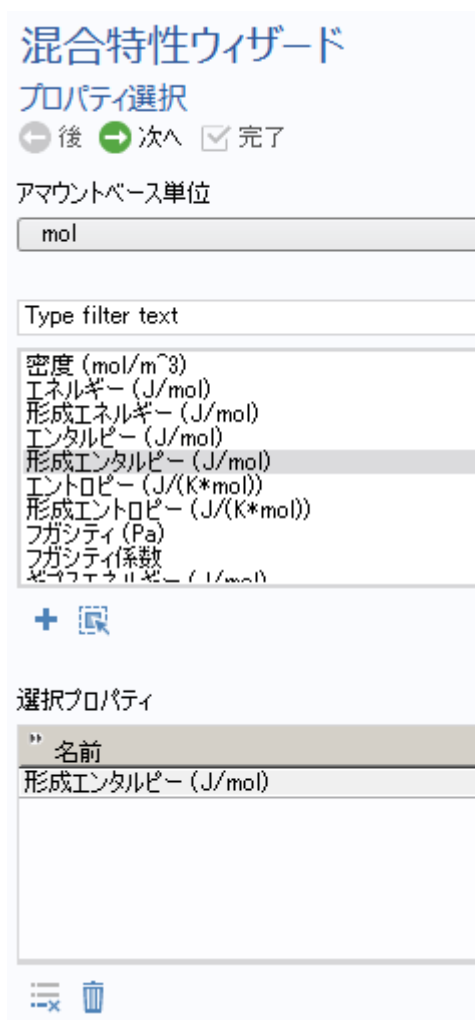
熱力学：プロパティパッケージの設定ウィンドウが表示される。



1 4) プロパティパッケージ 1 を右クリックし、混合相特性 を選択する。



- 1 5) 混合相特性の設定ウィンドウで、形成エンタルピー(J/mol) を選択し、+ボタンで追加を行う。(あるいは形成エンタルピー(J/mol)をダブルクリックする。)



注：形成エンタルピーは生成エンタルピーを意味する。

- 1 6) 次へボタンをクリックし、全てを追加ボタンをクリックする。

混合特性ウィザード


化学種選択

後 次へ 完了

化学種組成

モル分率 質量分率

benzene
biphenyl
hydrogen
methane
toluene

+  全てを追加

混合特性ウィザード

化学種選択

← 後 次へ → 完了

化学種組成

モル分率 質量分率

benzene
 biphenyl
 hydrogen
 methane
 toluene

+

選択化学種

” 化学種	CAS	公式	分子量
benzene	71-43-2	C6H6	78.11266
biphenyl	92-52-4	C12H10	154.211210
hydrogen	1333-74-0	H2	2.01592
methane	74-82-8	CH4	16.0434
toluene	108-88-3	C7H8	92.13978

- 1 7) 次へボタンをクリックし、相選択 に進む。
 デフォルト設定が 蒸気 であることを確認する。

混合特性ウィザード

相選択

← 後 次へ → 完了

蒸気

- 1 8) 次へボタンをクリックし、混合相特性オーバービュー に進み、
 完了ボタンをクリックする。

混合特性ウィザード

混合相特性オーバービュー

← 後 次へ → 完了

— 単相系プロパティ —

関数

名前	単位
EnthalpyF_benzene_biphenyl_hydrogen_methane_toluene_Vapor	J/mol

引数

名前	単位	説明
temperature	K	温度
pressure	Pa	圧力
molefraction_benzene	1	モル分率 benzene
molefraction_biphenyl	1	モル分率 biphenyl
molefraction_hydrogen	1	モル分率 hydrogen
molefraction_methane	1	モル分率 methane
molefraction_toluene	1	モル分率 toluene

△ 熱力学

△ プロパティパッケージ 1 (ppt)

f(x) 混合相: 形成エンタルピー 1 (EnthalpyF_benzene_biphenyl_hydrogen_methane_toluene_Vapor)

1 9) 熱力学 : プロパティパッケージ 1 を展開し、その下の混合相 : 形成エンタルピー 1 をクリックし、関数名を hF_mixture に変更する。

混合相特性

プロット プロット作成

ラベル:

関数名:

△ グローバル定義


P_i パラメーター

△ 熱力学

△ プロパティパッケージ 1 (ppt)

f(x) 混合相: 形成エンタルピー 1 (hF_mixture)

2 0) グローバル定義：パラメタで以下を入力する。説明は入力不要。

△  グローバル定義

Pi パラメーター


T_inlet	1200[K]	Inlet temperature
p_shell	2.5*101325[Pa]	Pressure, shell side
p_reactor	2*101325[Pa]	Pressure, reactor
k	8.0E-8[m^3/(N*s)]	Proportionality constant
a	100.5[1/m]	Area per volume

▼ パラメーター

名前	式	値
T_inlet	1200[K]	1200 K
p_shell	2.5*101325[Pa]	2.5331E5 Pa
p_reactor	2*101325[Pa]	2.0265E5 Pa
k	8e-8[m^3/(N*s)]	8E-8 m^3/kg
a	100.5[1/m]	100.5 1/m

membrane_hda_parameters.txt を読み込んでも良い。

2 1) コンポーネント 1：定義 右クリック 変数

△  コンポーネント 1 (comp1)

△  定義

a= 変数 1

変数の名前と式に以下を入力する。説明は入力不要。

f_H2	$k*a*(p_shell-p_reactor)*c_H2_shell$	Membrane mass source
Q_mem	$f_H2*(hF_mixture(T_inlet,p_shell,0,0,1,0,0)-hF_mixture(re.T,p_reactor,0,0,1,0,0))$	Membrane heat source
y_C6H6	re.F_C6H6/re.F0_C6H5CH3	Conversion, benzene
c_H2_shell	p_shell/R_const/re.T	Hydrogen concentration, membrane side

名前	式
f_H2	$k*a*(p_shell-p_reactor)*c_H2_shell$
Q_mem	$f_H2*(hF_mixture(T_inlet,p_shell,0,0,1,0,0)-hF_mixture(re.T,p_reactor,0,0,1,0,0))$
y_C6H6	$re.F_C6H6/re.F0_C6H5CH3$
c_H2_shell	$p_shell/R_const/re.T$

membrane_hda_variables.txt を読み込んでも良い。

2 2) コンポーネント 1 の下の反応工学(re)をクリックする。

4 ■ コンポーネント 1 (comp1)

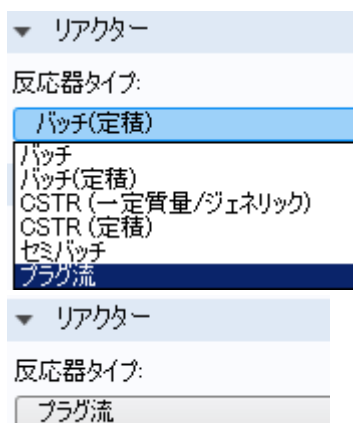
4 ≡ 定義

a= 変数 1

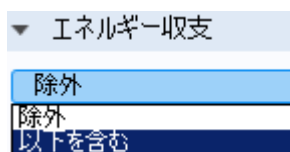
4 🧪 反応工学 (re)

2 3) 設定ウィンドウで、リアクターセクションに行く。

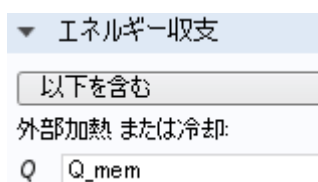
プラグ流を選択する。



2 4) エネルギー収支セクションで、以下を含む を選択する。



2 5) 外部加熱または冷却 に Q_mem を入力する。



注：これは膜を介して系に入力される熱量である。

2 6) 混合相特性セクションを展開する。

2 7) リアクタ圧力に、p_reactor を入力する。

▼ 混合相特性

熱力学

位相:

気相

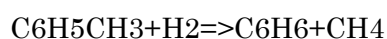
リアクタ圧力:

ユーザー定義

p p_reactor

2 8) 反応工学(re)を右クリックし、反応 を選択。

2 9) 設定ウィンドウの反応式セクションの公式に



を入力し、適用ボタンをクリックする。

▼ 反応式

公式:

△ 反応工学 (re)

- ▷ 初期値 1
- ▷ 1: C6H5CH3+H2=>C6H6+CH4
- ▷ Species: C6H5CH3
- ▷ Species: H2
- ▷ Species: C6H6
- ▷ Species: CH4

3 0) 反応速度セクションで、アレニウス式使用 にチェックをいれる。

▼ 反応速度

反応速度:

自動

$$r_j = k_j^f \prod_{i=1}^{Qr} c_i^{-\gamma_{ij}}$$

▼ 速度定数

アレニウス式使用

3 1) Af に、5.67e9

E_f に、228.2e3
を入力する。

▼ 速度定数

アレニウス式使用

$$k^f = A^f (T/T_{ref})^{n^f} \exp\left(\frac{-E^f}{R_g T}\right), T_{ref} = 1K$$

順反応頻度因子:

A^f

順反応温度指数:

n^f

順反応活性化エネルギー:

E^f

3 2) 反応速度セクションで ユーザー定義 を選択する。

▼ 反応速度

反応速度:

▼ 反応速度

反応速度:

反応速度:

r mol/(m³s)

3 3) 反応速度 r を以下のように書き換える。

$re.kf_1*re.c_C6H5CH3*(re.c_H2/1[mol/m^3])^{0.5}*1[mol/m^3]$

▼ 反応速度

反応速度:

反応速度:

r mol/(m³s)

3 4) 反応工学(re)を右クリックし、反応 を選択する。

3 5) 反応式に以下を入力し、適用ボタンをクリックする。

$2C6H6 \rightleftharpoons C12H10 + H2$

- 4 反応工学 (re)
 - ▷ 初期値 1
 - ▷ 1: C6H5CH3+H2=>C6H6+CH4
 - ▷ Species: C6H5CH3
 - ▷ Species: H2
 - ▷ Species: C6H6
 - ▷ Species: CH4
 - ▷ 2: 2C6H6<=>C12H10+H2
 - ▷ Species: C12H10

3 6) アレニウス式使用にチェックを入れる。

アレニウス式の係数を以下のように入力する。

▼ 速度定数

平衡定数指定
 アレニウス式使用

$$k^f = A^f (T/T_{\text{ref}})^{n^f} \exp\left(\frac{-E^f}{R_g T}\right), T_{\text{ref}} = 1\text{K}$$

$$k^r = A^r (T/T_{\text{ref}})^{n^r} \exp\left(\frac{-E^r}{R_g T}\right), T_{\text{ref}} = 1\text{K}$$

順反応頻度因子:
 A^f 1e8

順反応温度指数:
 n^f 0

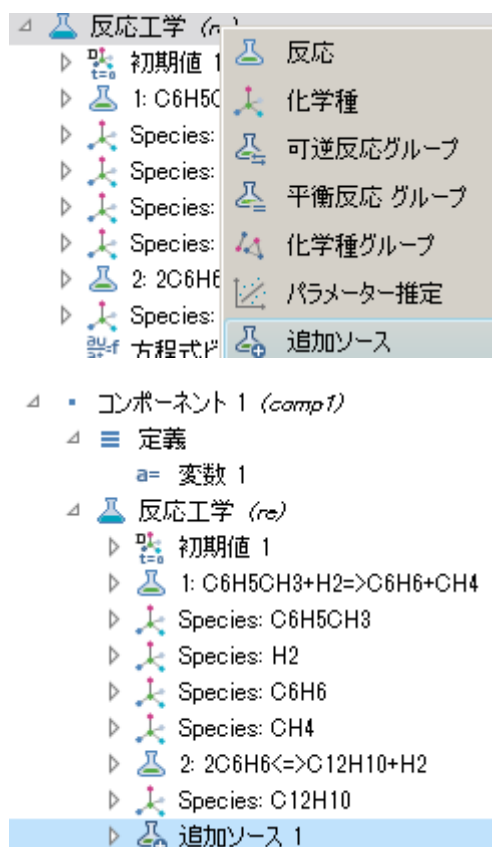
順反応活性化エネルギー:
 E^f 167.5e3

逆反応頻度因子:
 A^r 1e8

逆反応温度指数:
 n^r 0

逆活性化エネルギー:
 E^r 149.8e3

3 7) 反応工学(re) を右クリックし、追加ソース を選択する。



3 8) 追加ソースの設定ウィンドウで、H2 の追加反応速度式に f_{H2} を入力する。

追加反応速度式

体積化学種

化学種	追加反応速度式 (mol/(m ³ *s))
C12H10	0
C6H5CH3	0
C6H6	0
CH4	0
H2	f_{H2}

注： 膜をよぎって、水素の質量流があることを表現している。


3 9) 反応工学(re)の下の 初期値 1 をクリックする。

初期値を以下のように設定する。

初期温度は T_{inlet} とする。

C6H5CH3 が 10mol/s、H2 が 10mol/s であり、他は 0 mol/s である。

初期値

ラベル: 初期値 1 

▼ 一般パラメーター

流入温度:
 $T_{0,in}$ T_inlet K

▼ 体積化学種初期値

流入モル流量

化学種	モル流量 (mol/s)
C12H10	0
C6H5CH3	10
C6H6	0
CH4	0
H2	10

4 0) 反応工学(re)をクリックし、設定ウィンドウで、混合相特性セクションを展開する。

4 1) 熱力学にチェックを入れる。

プロパティパッケージ 1(pp1)が自動的に割り当てられる。

▼ 混合相特性

熱力学

プロパティパッケージ:
 プロパティパッケージ 1 (pp1)

位相:
 気相

リアクタ圧力:
 ユーザー定義

p p_reactor

4 2) 化学種適合セクションにいき、以下を入力する。

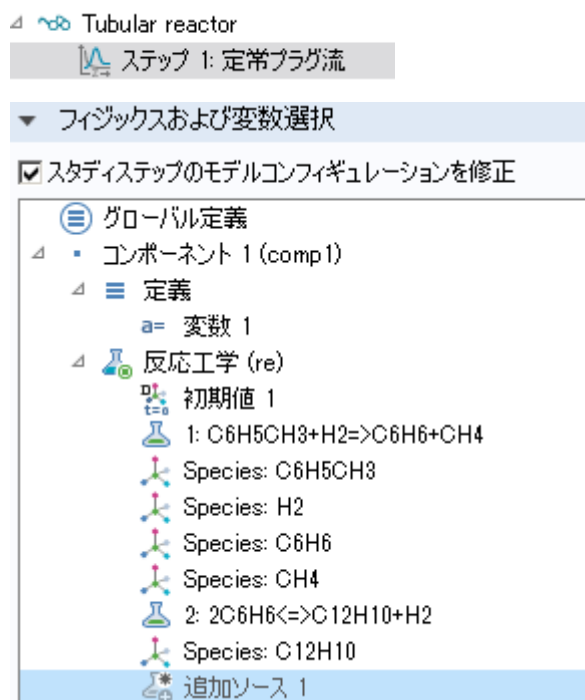
▼ 化学種適合

化学種	熱力学参照
C12H10	C12H10
C6H5CH3	C7H8
C6H6	C6H6
CH4	CH4
H2	H2

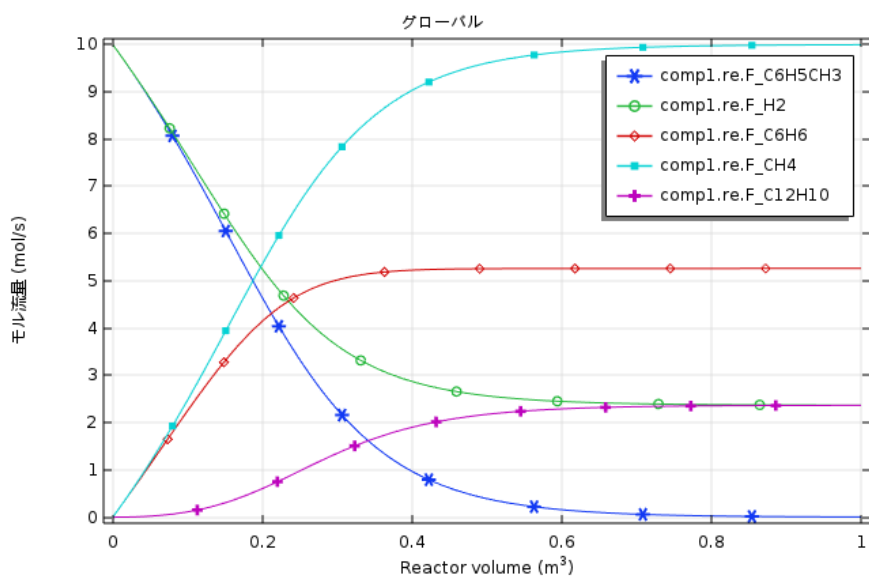
4 3) スタディ 1 をクリックし、ラベルを Tubular reactor とする。

4 4) Tubular reactor の下のステップ 1 : 定常プラグ流 をクリックし、
フィジックスおよび変数選択セクションで、スタディステップのモデルコンフィギュレーションを修正 にチェックを入れる。

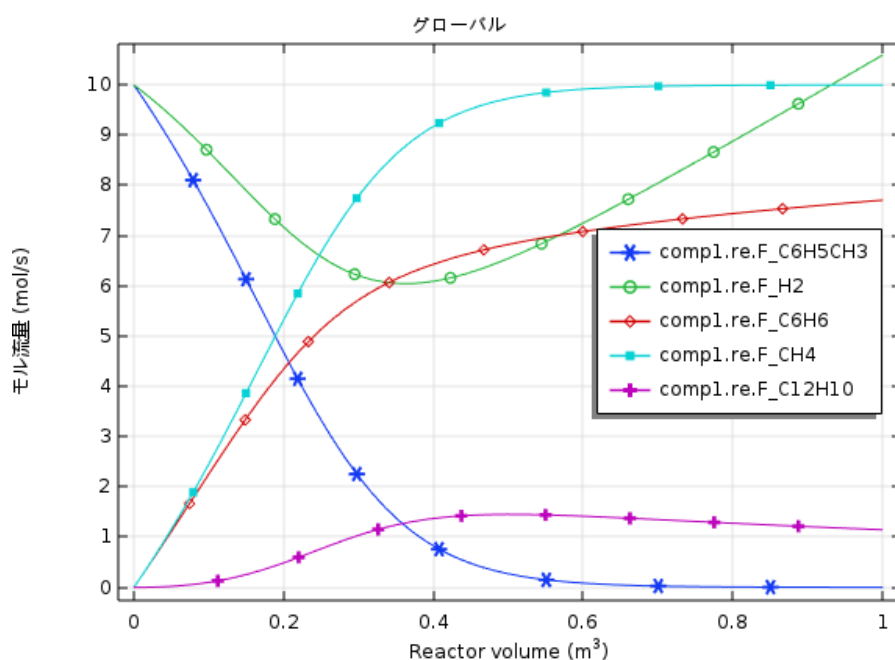
Tubular reactor では膜からの水素流入は無いので、
追加ソース を右クリック : 無効にする。



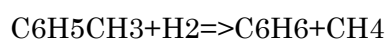
4 5) Tubular reactor を右クリックし、計算を実行する。デフォルトのモル流量 1 D プロットのマーカーをサイクルにする。



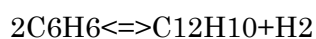
- 4 6) root を右クリックし、スタディ追加で、定常プラグ流を選択後、スタディ追加+をクリックする。
- 4 7) スタディ2をクリックし、ラベルを **Membrane reactor** に変更する。
- 4 8) **Membrane reactor** を右クリックし、計算を行う。
- 4 9) デフォルトのモル流量1Dプロットのマーカーをサイクルにする。



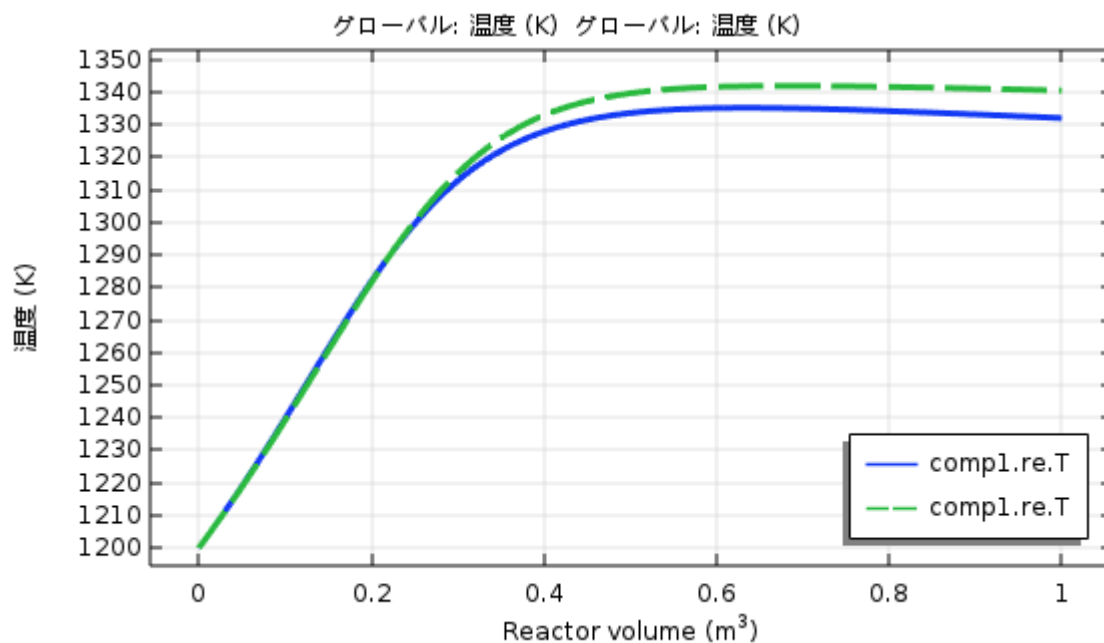
H₂ が膜から供給されるので水素濃度が途中から増え始め、それに応じて C₆H₆ が増えている。



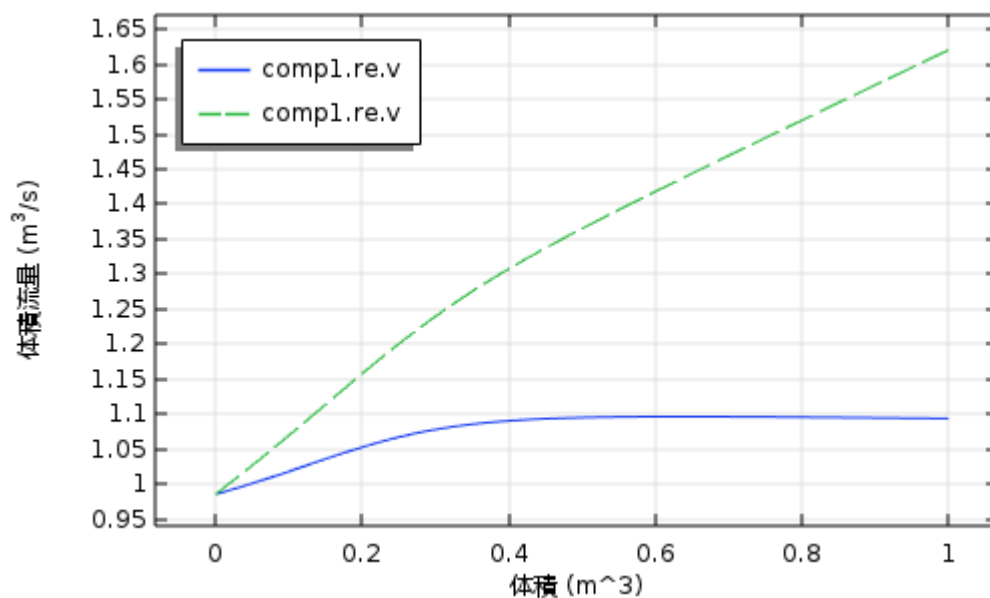
一方で、H₂ が増えると、第2番目の反応で逆反応が増え、C₁₂H₁₀ の濃度は低下する。



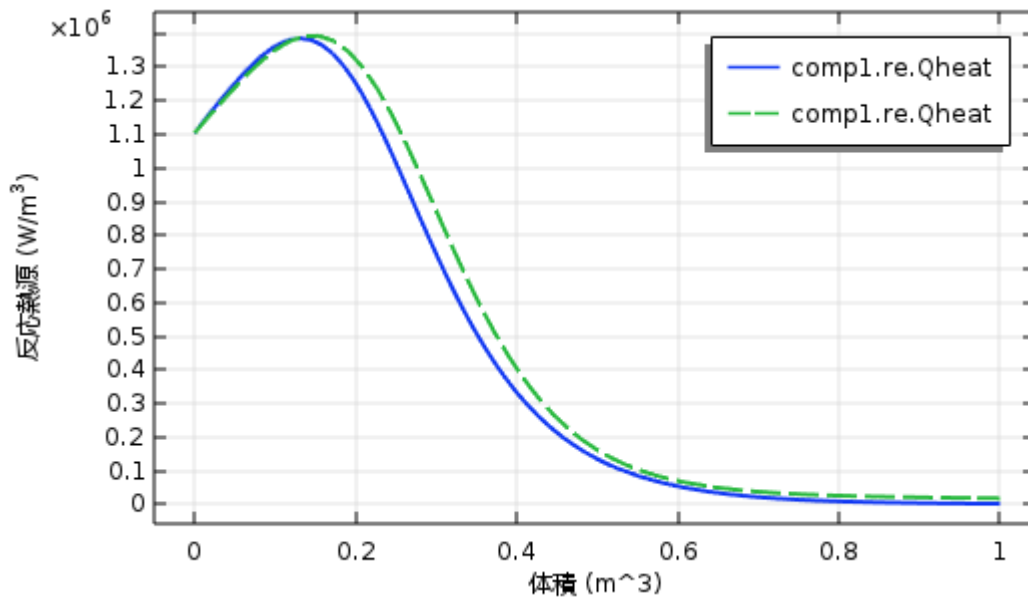
- 5 0) 結果の温度(re)の下のグローバル1を右クリックし、複製 を選択する。
- 5 1) グローバル2のデータセットを、Membrane reactor/解2に変更する。
設定ウィンドウのカラーリングおよびスタイルで破線にする。
- 5 2) プロット。



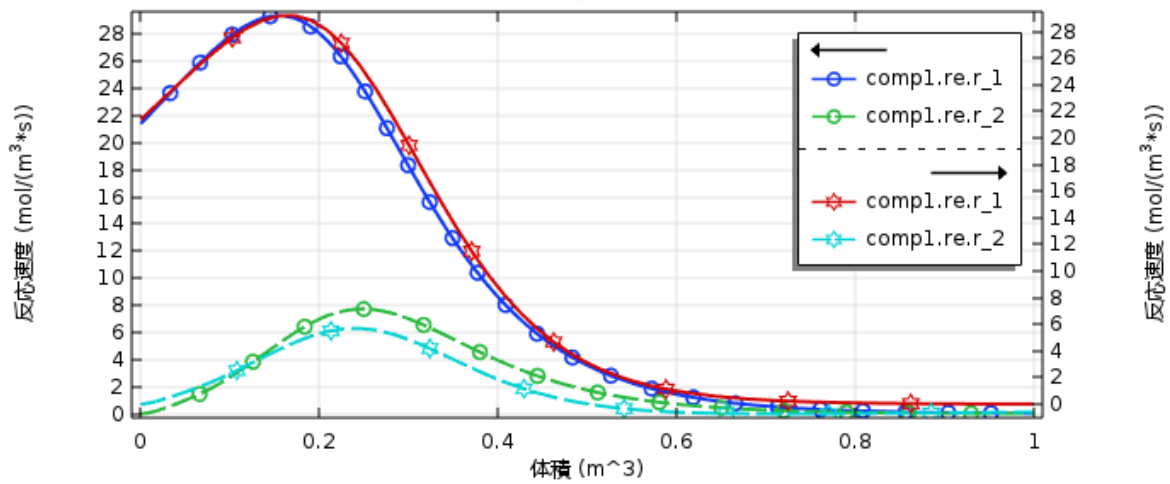
同様にして、体積流量 compl.re.v



反応熱源 compl.re.Qheat



Tubular (左軸)、 Membrane (右軸)における 第1反応、第2反応の各反応速度



などをプロットできる。

以上