## 移動論第三 2012 伊東

10/4 第1回 拡散方程式 定常拡散	
10/11 第2回 静止媒体中の非定常拡散	担当教官:(前半)伊東 章 S1 421
■10/18 第3回 対流物質移動 1次元	(後半)下山裕介 S1 411
11/25 第4回 対流物質移動 2次元	木曜 3,4 限(10:45-12:15) S421 講義室
11/1 第5回 反応を伴う拡散	_ 実習は情報ネットワーク演習室第 1(D)(S4 3F)
11/8 第6回 物質移動係数と境界層理論	伊東回は毎回演習レポート(手書きおよびプリント
11/15 第7回 アナロジーと各種形状物質移動	アウト)を課します。講義時間内に提出のこと。
11/22 第8回 分離プロセスの基礎 乾燥と湿球温度	(講義時間内に提出できなかった場合の〆切は当日 17:00, 提出はま 4,424 伊恵尼京前の Park を、)
11/29 第9回 吸着・クロマト	「近田は円「42」 伊東店至前の BOX へ。)
12/6 第10回 微分接触プロセス	
(下山担当分)	演習・実習用の Excel シートテンプレートファイルは以下に
(下山担当分) 12/13 第 11 回 蒸気圧	演習・実習用の Excel シートテンプレートファイルは以下に あります。当日のフォルダ"tp3_*"をデスクトップにコピーして 使ってください。
(下山担当分) 12/13 第 11 回 蒸気圧 12/20 第 12 回 相平衡と溶解度(1)	演習・実習用の Excel シートテンプレートファイルは以下に あります。当日のフォルダ"tp3_*"をデスクトップにコピーして 使ってください。 1. [エクスプローラ]
(下山担当分) 12/13 第 11 回 蒸気圧 12/20 第 12 回 相平衡と溶解度(1) 1/10 第 13 回 相平衡と溶解度(2)	<ul> <li>演習・実習用の Excel シートテンプレートファイルは以下にあります。当日のフォルダ"tp3_*"をデスクトップにコピーして使ってください。</li> <li>[エクスプローラ]</li> <li>"¥¥nest2.g.gsic.titech.ac.jp¥home0"を入力</li> <li>"wsr2(tpa, a con"に入る</li> </ul>
<ul> <li>(下山担当分)</li> <li>12/13 第 11 回 蒸気圧</li> <li>12/20 第 12 回 相平衡と溶解度(1)</li> <li>1/10 第 13 回 相平衡と溶解度(2)</li> <li>1/24 第 14 回 輸送物性(1)</li> </ul>	演習・実習用の Excel シートテンプレートファイルは以下に あります。当日のフォルダ"tp3_*"をデスクトップにコピーして 使ってください。 1. [エクスプローラ] 2. "¥¥nest2.g.gsic.titech.ac.jp¥home0"を入力 3. "usr2/ito-a-ac/"に入る
<ul> <li>(下山担当分)</li> <li>12/13 第 11 回 蒸気圧</li> <li>12/20 第 12 回 相平衡と溶解度(1)</li> <li>1/10 第 13 回 相平衡と溶解度(2)</li> <li>1/24 第 14 回 輸送物性(1)</li> <li>1/31 第 15 回 輸送物性(2)</li> </ul>	演習・実習用の Excel シートテンプレートファイルは以下に あります。当日のフォルダ"tp3_*"をデスクトップにコピーして 使ってください。 1. [エクスプローラ] 2. "¥¥nest2.g.gsic.titech.ac.jp¥home0"を入力 3. "usr2/ito-a-ac/"に入る

2.4 対流物質移動

2.4.1 物質移動流束と拡散流束



図 2.50 1 次元対流物質移動

一般に物質移動流束  $N_A$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)]はフィックの法則に由来する拡散流束  $J_A$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)] と, 媒体(流体)自身の流速 v [m/s](bulk flow)により運ばれる流束(対流項)との和である。この関係は1次元の場合は次式となる。(図 2.50)

拡散流束 J<sub>A</sub>と物質移動流束 N<sub>A</sub>の関係:

$$N_{\rm A} = J_{\rm A} + c_{\rm A}v = -D_{\rm AB}\frac{dc_{\rm A}}{dy} + c_{\rm A}v\,(2.48)$$

物質移動現象は基本的には濃度拡散が主体であるが,流体中の物質移動ではそれに対流項 *c*<sub>A</sub>*v*が加わる。濃度拡散と対流による拡散を合わせ,一般的な物質移動を対流物質移動という。 ここで媒体の速度 v は各成分のモル流束の和であり, A, B 2 成分系では,

$$cv = (c_{\rm A} + c_{\rm B})v = N_{\rm A} + N_{\rm B}$$
 (2.49)

である。(c:流体の全モル密度[mol/m<sup>3</sup>])この定義よりv[m/s]はモル平均速度である。一方,流れ 場で実際に測定できる流速v\*[m/s]は質量基準の速度である。多成分系におけるモル基準平均 速度vと質量基準平均速度v\*は各成分の分子量が等しくない限り厳密には異なる。しかし対流 物質移動の取り扱いでは近似的に両者を区別しないのが普通である。この節でも流れの速度v\*を モル基準平均速度と見なして濃度拡散式中でvとして用いる。

物質移動流束を表す1次元物質移動の基礎式(2.28)を距離で微分した形式が次式である。これが厳密な拡散方程式(2.1)の原型である。この式は物質移動流束(モル流束)を距離で除した, [mol/(m<sup>3</sup>·s)]の次元・単位となる。左辺が(微分形式の)対流項,右辺が濃度拡散項である。

対流項つき1次元拡散(定常):

$$v\frac{dc_{\rm A}}{dy} = D_{\rm AB}\frac{d^2c_{\rm A}}{dy^2}$$
(2.50)

さらにこれを2次元に拡張すると次式である。(*u*はx方向, *v*はy方向の流体速度。)

$$u\frac{\partial c_{\rm A}}{\partial x} + v\frac{\partial c_{\rm A}}{\partial y} = D_{AB}\left(\frac{\partial^2 c_{\rm A}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{\rm A}}{\partial y^2}\right)$$
(2.51)

これにより濃度拡散の方向と対流による物質移動の方向(ベクトル)が 異なる場合も含め記述される。(図2.51)この2次元の拡散方程式が濃度境界 層方程式(3.2節)の基礎となる。



図 2.51 2 次元対流物質移動





## 図 2.52 2 成分系蒸留の物質移動<sup>11)</sup>

モル平均速度 v と各種流束間の関係を2 成分系蒸留について例示する。図 2.52 は平板型濡 れ壁塔によるメタノール(A)/水(B)系の蒸留実験における気液界面の各流束を示したものである <sup>11)</sup>。濡れ壁塔壁の加熱/断熱/冷却の各条件で気液界面のモル平均流速 v の方向が逆転す る。

断熱条件では v=0 であり、この状態が等モル相互拡散(equimolar counter diffusion)である。こ

のとき両成分のモル流束は等しく,

$$0 = J_{\rm A} + J_{\rm B} = \left(-D_{\rm AB} \frac{dc_{\rm A}}{dy}\right) + \left(-D_{\rm BA} \frac{dc_{\rm B}}{dy}\right) \quad (2.52)$$

である。2 成分系なので( $(dc_A / dy) = -(dc_B / dy)$ )であり、これより、 $D_{AB} = D_{BA}$ であることがわかるが、これは2 成分系の拡散で一般的取り扱いである。このため $D_{AB}$ を相互拡散係数とよび、ある2 成分系で定数(物性値)である。

濡れ壁の加熱条件では液から蒸気相への吹き出し速度 (v>0)が生じる。このとき対流物質移動の効果で $N_A$ が増加する。一方,濡れ壁の冷却条件ではv<0であり,対流物質移動が負となる。このため $N_A$ が負であり,拡散流束 $J_A$ と実質の物質移動の方向が異なるという現象が生じる。またv>0条件からv<0条件へ拡散流束 $J_A$ の値が増加していることが見られる。このことは境界層物質移動における高物質流束効果 (3.2節)が現れたものである。

2.4.2 一方 拡散 (定常一次元の対流・拡散)

物質移動で流体本体の速度vが関与する代表例は一方拡散(unimolecular diffusion)である。 これは水面から空気中への水の蒸発のように,自然界での代表的物質移動の状況である。





図 2.53 水の蒸発における一方拡散



液面からの蒸発現象では揮発成分 A が静止している空気 B 中を拡散し、このとき混合気体は 液面で蒸発速度 v を生じている。(図 2/53)この状況で、2 成分系のモル平均速度 v と物質移動 流束との関係(式(2.48))において、B 成分(空気)が静止(N<sub>B</sub>=0)しているので、

 $N_{\rm A} = (c_{\rm A} + c_{\rm B})v$  (2.53)

である。拡散成分(蒸発成分)Aのモル分率を

とすると, 
$$c_{A}v = y_{A}N_{A}$$
 (2.55)

$$y_{\rm A} = \frac{c_{\rm A}}{c_{\rm A} + c_{\rm B}} (2.54)$$

である。これと物質移動流束と拡散流束の関係:

$$N_{\rm A} = -cD_{\rm AB}\frac{dy_{\rm A}}{dy} + c_{\rm A}v \qquad (2.56)$$

から,一方拡散での物質移動流束は次式となる。

$$N_{\rm A} = -\frac{cD_{\rm AB}}{(1-y_{\rm A})}\frac{dy_{\rm A}}{dy} \left(=\frac{1}{(1-y_{\rm A})}J_{\rm A}\right)$$
(2.57)

すなわち一方拡散では拡散流束 J<sub>A</sub>が(1/(1-y<sub>A</sub>))倍されて物質移動流束 N<sub>A</sub>になる。

以上は蒸発液面上の一般的状況であるが,一方拡散現象を1次元で考えるモデルとして,図 2.54のような拡散セル内からのA成分の蒸発現象として考える。拡散セルでは液面からセルロ方向のみ濃度分布を考え,セルのロで蒸発成分濃度 c<sub>A</sub>=0とする。 近似的にセル管内に直線濃度勾配を仮定すれば式(2.57)は次式である。

$$N_{\rm A} = \frac{cD_{\rm AB}}{1 - \bar{y}_{\rm A}} \frac{(y_{\rm As} - y_{\rm A\infty})}{L} \quad (2.58)$$

しかしより厳密には管内で蒸発成分 A の物質移動流束が一定である( $(dN_A / dy) = 0$ )ことから式

(2.57) L9, 
$$-\frac{1}{1-y_A}\frac{dy_A}{dy} = \frac{N_A}{cD_{AB}} = (\text{constant}) (2.59)$$

(境界条件: y = 0:  $y_A = y_{As}, y = L: y_A = y_{Ass}$ ) を解く。 この解は 次式である。  $N_{\rm A} = \frac{cD_{\rm AB}}{L} \ln \frac{1-y_{\rm A\infty}}{1-v}$  (2.60)

また, 位置 y での組成 y<sub>A</sub> は同様 に  
分率 y<sub>A</sub> の分布式が次式となる。 
$$\frac{1-y_A}{1-y_{As}} = \left(\frac{1-y_{A\infty}}{1-y_{As}}\right)^{y/L}$$
 (2.61)

B 成分の対数平均濃度を次式で定義する。 $y_{B,lm} = \frac{y_{B\infty} - y_{Bs}}{\ln(y_{B\infty} / y_{Bs})} \left(= \frac{y_{As} - y_{A\infty}}{\ln[(1 - y_{A\infty})/(1 - y_{As})]}\right)$ 

(2.62)

これで式(2.60)は 
$$N_{\rm A} = \frac{cD_{\rm AB}}{L} \frac{(y_{\rm As} - y_{\rm A\infty})}{y_{\rm B,lm}}$$
 (2.63)

と簡潔に表せる。

以上の一方拡散の解析は1次元でセル出口の濃度境界条件を $c_A=0$ と設定しているため,この 出口で成分濃度分布が不連続となっている。実際の状況は2次元で濃度分布は図2.53のように 連続的に変化する。(つまり $y \rightarrow \infty \sigma (dc_A / dy) = 0$ 。)このような2次元での解析は境界層理論 (3.2節)で厳密に解析される。

【例題 2.16】 拡散セルによる蒸発実験

気温 30℃で内径 10 mmの試験管内から拡散距離 L = 45 mm でアセトン(M= 58.1 g/mol)を蒸 発させる。(図 2.54)液面低下が 15 分で 0.18 mm であった。 拡散係数を求めよ。

(解)アセトン(液)の密度は 787 kg/m<sup>3</sup>なので, 蒸発のモル流束は,

 $N_{\rm A} = \frac{0.00018}{15 \times 60} \times 787 = 0.000157 \frac{\rm kg}{\rm m^2 \cdot s} = 0.00271 \frac{\rm mol}{\rm m^2 \cdot s}$ となる。アセトンの飽和蒸気圧が21.65 kPaより モル分率で yAs=0.214。また,媒体のモル密度は理想気体として c=40.2 mol/m<sup>3</sup> である。これらより 拡散係数を近似式(2.58)で求めると、D<sub>AB</sub>=1.26×10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s,式(2.63)で求めるとD<sub>AB</sub>=1.26×10<sup>-5</sup>  $m^2/s$  である。

また,このとき管内の蒸気濃度分布は図 2.55 のようになる。濃度分布は直線状ではなく曲線状 である。また,この条件での拡散セル内のA,B両成分の各流束分布を図2.56に示す。特に静止 成分 B は拡散流束  $J_{\rm B}$ と対流流束  $c_{\rm Bv}$ が打ち消し合って  $N_{\rm B}$ =0 となっていることに注意する。



図 2.55 一方拡散の濃度分布 図 2.56 一方拡散の流束分布<一方拡散相互拡散.xls>

【例題 2.17】一方拡散を拡散方程式から解析する<diff38.xls>(実習) 一方拡散の問題は上記のように物質移動流束と拡散流束の関係(式(2.48))から解くのが普通である。

しかしこれを微分した拡散方程式: 
$$v \frac{dy_A}{dy} = D_{AB} \frac{d^2 y_A}{dy^2}$$

(式(2.50)で濃度を組成 vA で表した。)で解いてみよ。条件は例題 2.16 と同じとし、基礎式の境界条件は、  $y = 0; y_A = y_{As}, y = L; y_A = 0$ 

および式(2.57)から、 
$$y = 0; \frac{dy_A}{dy} = -\frac{v(1-y_{As})}{D_{AB}}$$
である。  
(解) 拡散方程式を、1 階の連立常微分方程式、 
$$\begin{cases} \frac{dy_A}{dy} = g\\ \frac{dg}{dy} = \frac{vg}{D_{AB}} \end{cases}$$

(解) 拡散方程式を,1階の連立常微分方程式,

として数値解法で解く。図 2.57 が常微分解法シートで, B5, C5 に式を記述し, gの初期値(C12)の式を書 き,出口(y=0.045)で yA=0 となる D<sub>AB</sub>(G3)および v(G4)を試行する問題となる。解は v= 6.74×10<sup>-5</sup> m/s とな る。 y<sub>A</sub>の分布を図 2.58 に示す。これは図 2.55 と一致している。



【例題2.18】水蒸発面の低下

実際の拡散セルの実験では、蒸発により液面が低下する。拡散セルで水が蒸発する場合について口端から液面までの距離 L の時間変化を求めよ。温度 21℃として、  $c = 40.9, c_l = 55494 \text{ mol/m}^3, D_{AB} = 2.56 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s},$ 

 $y_{As} = 0.0244, y_{A\infty} = 0$ ,液のモル密度 $c_l = 55494 \, \text{mol/m}^3$ である。

(解)液面低下速度と物質移動流束の関係は次式である。 $\frac{dL}{dt} = \frac{N_A}{c_l}$ 

すると式(2.62)は、  $\frac{dL}{dt} = \frac{cD_{AB}}{c_l L} \Delta y_A \left( \Delta y_A = \frac{(y_{As} - y_{A\infty})}{y_{B,lm}} \right)$ 

となり、これをt=0: L=0から積分して次式である。  $2cD_{AB}$ 

$$L^2 = \frac{AB}{c_l} \Delta y_A$$

すなわち液面の時間変化が $L = \left(\frac{2cD_{AB}}{c_l}\Delta y_A t\right)^{0.5}$ 

である。この式で液面低下を計算したのが図 2.59 である。

時間 [h] 0 2 4 6 8 10 1 2 3 4 5 6

2.4.3 非定常1次元対流物質移動-移流拡散-

対流項のある1次元拡散に非定常項を考慮すると時間 tと距離 y に関する次式の偏微分方程式である。



この式は、移流拡散方程式(advection-diffusion equation)や混合拡散モデル、分散モデル (dispersion model)とも呼ばれ、化学装置内や環境中の流れにおける拡散・混合を表す基礎モデルである。 (図 2.60)モデルを一般化するために、ここでの拡散係数は分子拡散係数と異なり、流れ方向の流体の混合効果を 含む混合拡散係数 *D*yとする。



図 2.60 移流拡散(混合拡散モデル)

この偏微分方程式(2.64)を差分化する。時間を $\Delta t$ ,距離を $\Delta y$ で区切ると基礎式の各項の差分式は次のようである。

図 2.59 拡散セルの液面低下

 $\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{c_n^{p+1} - c_n^p}{\Delta t}, \frac{\partial c_A}{\partial y} = \frac{c_{n+1}^p - c_{n-1}^p}{2\Delta y},$  $\frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} = \frac{(c_{n+1}^p + c_{n-1}^p - 2c_n^p)}{(\Delta y)^2}$ 

これより差分化された式が次式となる。

$$c_n^{p+1} = c_n^p - (a/2)(c_{n+1}^p - c_{n-1}^p) + b(c_{n+1}^p + c_{n-1}^p - 2c_n^p), \ a = \frac{v\Delta t}{\Delta y}, b = \frac{D_y\Delta t}{(\Delta y)^2}$$
(2.65)

以下の例題でこの式のインパスル入力とステップ入力条件について数値解法をおこなう。

【例題 2.19】移流拡散・インパルス入力<diff9.xls>(解説)

 $L = 0.2 \text{ m}, V = 0.2 \text{ m}^3$ の装置内を流体が平均速度  $v = 3.2 \times 10^3 \text{ m/s}$  で流入・流出している。平均滞留時間は 62.5 s である。装置内の成分濃度  $c_A [\text{mol/m}^3]$ が均一濃度  $c_{A0} = 0.05 \text{ mol/m}^3$ となるトレーサー量は  $c_{A0}V = 0.01 \text{ mol}$ となる。この量のトレーサーを入口(y = 0)でインパルス入力したときの出口(y = 0.2 m)での濃度 変化を求めよ。拡散係数を  $D_v = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ とする。

(解)図 2.61 のシートの列方向が位置 y で、 $\Delta y$ = 0.01 として y= -0.10~0.46 m の範囲で計算する。(装置前後 も同じ混合状態とする Open vessel の取り扱いである。)初期値は y=0 位置、t=0 の節点にのみ濃度  $c_0^0$ =1.0 を設 定することで上の条件となる。9 行から各セルに差分式(2.65)を設定する。なお上流側端節点(n=0 または y= -0.10)は拡散の及ばない位置のため  $c_n^p$ =0、下流側端節点(n=56 または y=0.46)は微係数の左に偏った公 式を用いて次式とした。

$$c_n^{p+1} = b(2c_n^p - 5c_{n-1}^p + 4c_{n-2}^p - c_{n-3}^p) - (a/2)(3c_n^p - 4c_{n-1}^p + c_{n-2}^p) + c_n^p$$

9行を下にコピーすることで数値解となる。

	A	В	C	D	E	F	G	н	1	J	К	L	M	N
1	∆t=	0.25	s							Dy=	2.0E-05	m2/s	a=	0.081/
2	∆y=	0.01	m							v=	3.2E-03	m/s	b=	0.0,50
3	L=	0.2	m										= F2* B1	/B2
4	N=	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	- 62 * 61	12
5	y=	-0.10	-0.09	-0.08	-0.07	-0.06	-0.05	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0.00	0.01	
6													=E1*B1/	B27B2
7	t		[	- -L8-\$N	\$1*(M8	3-К8)/2	2+\$N\$2	*(M8-2	*L8+K	B)				
8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		<u>1.</u> 00	0.00	0.00
9	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.90	0.09	0.00
10	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.81	0.16	0.01
11	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.73	0.22	0.02
12	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.66	0.26	0.04
13	1.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.60	0.30	0.06
14	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.55	0.32	0.08
1 5	175	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0 50	0.04	0.10

図 2.61 移流拡散問題計算シート

図 2.62 が装置内濃度分布変化であり、トレーサーが広がりながら下流へ移動する様子が示されている。

解析解によると装置内平均濃度 $c_{A0}$ となる量のトレーサーを装置入口でインパルス入力した場合,出口濃度

 $c_A$ の時間変化は次式である $^{6, p.301}$ 。

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi (D_y/vL)\theta}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta (D_y/vL)}\right], \ \theta = \frac{tv}{L} \quad (2.66)$$

図 2.60 に装置出口濃度(インパルス入力に対する応答)について数値解と解析解を比較した。



図 2.62 装置内濃度の経時変化 図 2.63 装置出口濃度変化(インパルス応答)

【例題 2.20】移流拡散・ステップ入力<diff37.xls>(解説)

例題 2.19 と同じ装置・条件で、入り口濃度が $t \ge 0$ で $c_{A0} = 1.0 \mod/m^3$ の一定値にステップ変化させた場合の装置内濃度変化と出口濃度を求めよ。

(解)計算シートを図 2.61 に示す。式などは前の例題と同じであり、y=0の節点値を1.0の一定値とする。装置内濃度変化を図 2.65 に,装置出口濃度変化(ステップ応答)を図 2.66 に示す。なお,同条件の解析解は,

$$c_{A} = \frac{c_{A0}}{2} \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{L - vt}{2\sqrt{D_{y}t}}\right) + \exp\left(\frac{vL}{D_{y}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{L + vt}{2\sqrt{D_{y}t}}\right) \right]$$
(2.67)

(erfc()は相補誤差関数) である<sup>7)</sup>。図 2.66 中に比較した。



図 2.64 装置出口濃度変化(ステップ応答) 図 2.65 装置出口濃度変化(ステップ応答)



拡散モデルに対比して,装置内の混合を取り扱う簡便なモデルとして槽列モデルがよく用いられる。(図 2.67)槽列モデルでは装置容積 Vを等分割し,N個の完全混合槽の連結であると仮定する。



図 2.67 装置内混合の槽列モデル

容積 V の流通装置に溶媒が体積流量  $F[m^3/s]$ で流通している。時間 t = 0 で M [mol]の溶質(トレーサー)が入口から瞬間的に供給されたとする。溶質濃度を  $c_A$  [mol/m<sup>3</sup>]として, i 番目の槽における溶質の物質収支は,

 $(dc_{Ai}/dt) = (FN/V)(c_{Ai-1} - c_{Ai}) \ (i = 1, 2..., N)$ (2.68)

である。この基礎式を時間を $\theta = (F/V)t$ ,濃度を $E_i = (V/M)c_{A,i}$ で無次元化すると、この問題は各槽の無次元濃度 $E_i$ に関する以下の連立微分方程式を解く問題となる。

 $(dE_1/d\theta) = N(E_0 - E_1)$  (2.69)

 $(dE_i / d\theta) = N(E_{i-1} - E_i)$  (i = 2, 3..., N) (2.70)

インパルス入力では $E_0 = 0$ および,初期条件  $\theta = 0$ ;  $E_1(0) = N$ ,  $E_i(0) = 0$  (i = 2, 3..., N)である。

槽列モデルのインパルス入力における解(インパルス応答曲線)はラプラス変換法で求められ,装置出口濃度  $E(\theta) = E_N(\theta)$ が次式となる<sup>6, p. 323)</sup>。

$$E(\theta) = \frac{N}{(N-1)!} (N\theta)^{N-1} \exp(-N\theta) \quad (2.71)$$

図 2.68 にインパルス応答曲線の例を示す。横軸(時間軸)の θ=1 が平均滞留時間である。



図 2.68 槽列モデルにおけるインパルス応答

【例題 2.21】完全混合槽列モデルによる移流拡散問題(インパルス入力)の解法<mix2.xls> (<mix2 temp/xls>で演習レポート)

N=26の場合について,インパルス入力の条件で連立微分方程式(2.70)を解け。

## 移動論第三 2012 30

(解)図 2.69 は「微分方程式解法シート」である。i 列が i 槽の濃度を表す。セル B5 に式(2.69) を, C5 以降に式(2.70)を書く。その際, *E*<sub>i-1</sub> は一つ前の列の B 行を用いる。12 行の初期値は E1 のみ 26 で他は 0 である。ボタンクリックで積分を実行した結果を図 2.70 で示す。完全混合槽の連 結により装置出口で濃度のピークが生成されることがわかる。図中で N=26 の解析解(式(2.71))と 比較した。



同じ槽列モデルで、入力条件がステップ入力の場合は $E_0 = 1$ および、

初期条件 
$$\theta = 0;$$
  $E_i(0) = 0$   $(i = 1, \dots, N)$ 

となる。この条件での式(2.69), (2.70)の解析解は次式である<sup>6, p. 327)</sup>。

 $F = E_N =$ 

$$1 - e^{-N\theta} \left[ 1 + N\theta + \frac{(N\theta)^2}{2!} + \dots + \frac{(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \right]$$
(72)

(Fはステップ入力での無次元出口濃度を表す<sup>6, p. 264)</sup>。)

【例題 2.22】完全混合槽列モデルによる移流拡散問題(ステップ入力)の解法<mix4.xls>(実習)

N=10の槽列モデルにおいて、ステップ入力の条件で出口の応答を求めよ。

(解)図 2.71 は前の例題と同じシートで,第1槽のB5の式と初期値(B12)を変えただけである。 積分を実行した結果を図 2.72で示す。槽の数Nにより時間遅れ応答が表せる。図中に解析解 (式(2.72))と比較した。

4	A	В	С	D	E	F	G
1	微分方程式数	10		N=	10		
2	θ =	E1=	E2=	E3=	E4=	E5=	E6=
3	2.50	1	1	1	1	1	
4		E1'=	E2'=	E3'=	E4'=	E5'=	E6'=
5	微分方程式→	1.389E-10	3.43E-09	<b>*</b> 4E-08	3E-07	2.2E-06	1E-
б			=\$F\$1*(	1-B3N			
7	積分区間t=[a,	0		1 007			
~	L]	0.5	_				
8	D]	2.5	Runge-	Kutta			
8 9	」 積分刻み幅∆t	2.5	Runge-	Kutta	=\$	E\$1*(B3-(	<mark>03)</mark> ["
8 9 10	」 積分刻み幅∆t 計算結果	0.05	Runge-	Kutta	=\$	E <mark>\$1*(</mark> B3-(	<mark></mark> "
8 9 10 11	」 積分刻み幅∆t 計算結果 ∂	2.5 0.05 E1	Runge-I	Kutta E3	=\$	E\$1*(B3-(	C3)
8 9 10 11 12	団 積分刻み幅△t 計算結果 θ 0.00	2.5 0.05 E1 0.000	E2 0.000	Kutta E3 0.000	E4 0.000	E\$1*(B3-( E5 0.000	<mark>E6</mark> 0.0
8 9 10 11 12 13	5] 積分刻み幅△t 計算結果 θ 0.00 0.05	E1 0.000 0.393	E2 0.000 0.094	Kutta E3 0.000 0.016	E4 0.000 0.002	E\$1*(B3-( E5 0.000 0.000	E6 0.0
8 9 10 11 12 13	□ 積分刻み幅△t 計算結果 0.00 0.05 0.10	E1 0.000 0.393 0.632	E2 0.000 0.094 0.269	Kutta E3 0.000 0.016 0.085	E4 0.000 0.002 0.021	E\$1*(B3-( E5 0.000 0.000 0.005	E6 0.0 0.0 0.0
8 9 10 12 13 14	□ 積分刻み幅△t 計算結果 θ 0.00 0.05 0.10 0.15	2.5 0.05 E1 0.000 0.393 0.632 0.777	E2 0.000 0.094 0.269 0.446	E3 0.000 0.016 0.085 0.197	E4 0.000 0.002 0.021 0.071	E\$1*(B3-0 E5 0.000 0.000 0.005 0.021	E6 0.0 0.0 0.0 0.0



図 2.71 槽列モデルのステップ応答計算シート 図 2.72 槽列モデルのステップ応答

【例題 2.23】インパルス入力のパラメータ推定-拡散モデルと槽列モデル-<mix3.xls>(解説) 長さL=1.0 m, 容積 V=0.01 m<sup>3</sup>の充填層に v=0.00645 m/s で溶媒が流通している。M=0.08 molのトレーサーを入り口でインパルス入力したときの出口濃度応答が図 2.73 の A, C 列のようであった。このデータについて槽列モデルと混合拡散モデルのパラメータを求めよ。

(解)図 2.73 のシートで D 列に E を求め, E 列に槽 列モデルの式(2.71)を書く。ただし階乗 n!は n が実数でも計算できるように,スターリングの公式 ( $n! \cong \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$ )を用いた。F 列にデータとモ デルの残差をとり,F18 にその 2 乗和とする。Excel のソルバー機能により残差 2 乗和を最小にする N の値 (E2)を求める。その結果槽 列モデルのパラメータとして,N=6.6 が得られた。同様に混合拡散モデルのパラメータを式(2.66)にあてはめて求めると,D<sub>y</sub>=5.0×10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>/s となった。これらの比較 を図 2.74 に示す。



【Excel 演習レポート3】 例題 2.21 <mix2 temp.xls>をN=10としておこなえ。1ページ目のみプリントして提出。

【筆記演習レポート3】 一方拡散に関する式(2.60),式(2)を導け