

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
 10/18 第3回 対流物質移動 1次元
 10/25 第4回 対流物質移動 2次元
 ■11/1 第5回 反応を伴う拡散
 11/8 第6回 物質移動係数と境界層理論
 11/15 第7回 アナロジーと各種形状物質移動
 11/22 第8回 分離プロセスの基礎 乾燥と湿球温度
 11/29 第9回 吸着・クロマト
 12/6 第10回 微分接触プロセス
 (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)
 1/24 第14回 輸送物性(1)
 1/31 第15回 輸送物性(2)
 2/7 期末試験(S421 講義室)

担当教官:(前半)伊東 章 S1 421
 (後半)下山裕介 S1 411

木曜 3,4 限(10:45-12:15) S421 講義室
 実習は情報ネットワーク演習室第1(D)(S4 3F)

伊東回は毎回演習レポート(手書きおよびプリントアウト)を課します。講義時間内に提出のこと。
 (講義時間内に提出できなかった場合の切替は当日 17:00, 提出は南 1 421 伊東居室前の Box へ。)

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.sic.titech.ac.jp¥home0”を入力
 3. “usr2/ito-a-ac/”に入る

2.5 反応を伴う拡散

反応装置による工業的反應操作では、反應の進行度が反應物の拡散速度と反應速度との関連で決まるので、両者の関わり方の理解が重要である。本節では反應項を含む拡散方程式の例題解法により物質移動と反應速度との関係を示す。

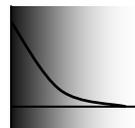
2.5.1 反応を伴う1次元拡散

静止媒体中の1次元拡散において、0次反應により成分 c_A の消失を伴う場合には、拡散の基礎式が次式である。

0次反應を伴う1次元拡散:

$$0 = D_{AB} \frac{d^2 c_A}{dy^2} - k_0 \quad (2.98)$$

(k_0 [mol/(m³·s)]: 反應速度定数(0次))



境界条件は、 $y=0$ で $c_A=c_{As}$ 、ある浸透距離 $y=\delta$ で $c_A=0$ かつ $(dc_A/dy)=0$ である。この2階の常微分方程式は2回積分して解が得られ、次式である。

$$c_A = (1/2)(k_0 / D_{AB})y^2 - (k_0 / D_{AB})\delta y + c_{As}, \quad (2.99)$$

$$\delta = \sqrt{2(k_0 / D_{AB})c_{As}}$$

この解のように、一般に反應を伴う境界面からの1次元拡散では、媒体内に放物線状の定常濃度分布が形成される。

【例題 2.29】0次反應を伴う1次元拡散 <diff20.xls> (<_temp>で実習)

界面濃度 $c_{As}=0.25$ mol/m³ から媒体内部へ拡散係数 $D_{AB}=2.0 \times 10^{-9}$ m²/s で拡散し、0次反應の反應速度定数 $k_0=0.15$ mol/(m³·s)で消失する場合のA成分の浸透距離 δ を求めよ。

(解)2階常微分方程式の数値解析共通の方法として、1階正規形の連立常微分方程式として解く方法を示す。すなわち $(dc_A/dy) = g$ とおき、式(2.98)を連立常微分方程式：

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dy} = g \\ \frac{dg}{dy} = \frac{k_0}{D_{AB}} \end{cases} \quad (2.100)$$

に分けて、これを数値的に解く。解法としてある浸透深さ δ で境界条件を満たす g の初期値を探索する問題となる。図 2.101 のシートで B5, C5 に式(2.100)を記述する。 g の初期値 (C12) を試行して、 $c_A = 0, g = 0$ となる δ を求める。結果は図 2.102 のように、浸透深さが $\delta = 0.00008 \text{ m} = 0.08 \text{ mm}$ と求められた。解析解(式(2.99))は $\delta = 0.0817 \text{ mm}$ である。

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	微分方程式数		2			定数		
2	y=	cA=	g			k0=	0.15 mol/m ² -s	
3		0.0001	0.0056125	990		DAB=	2.00E-09 m ² /s	
4								
5	微分方程式→	cA'=	9.90E+02	7.50E+07				
6								
7	積分区間y=[a,		0					
8	b]		0.0001					
9	区間分割数		10					
10	計算結果							
11	y[m]	cA[mol/m ³]	g					
12	0.000000	0.250	-6.14E+03					←初期値
13	0.00001	0.192	-5.39E+03					
14	0.00002	0.142	-4.64E+03					

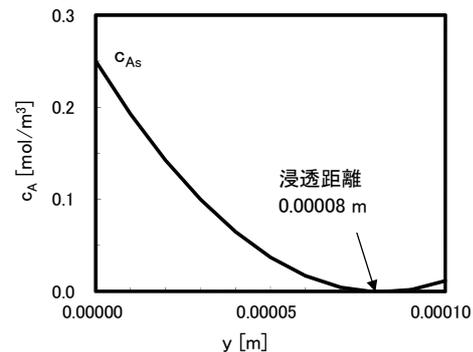


図 2.101 0次反応1次元拡散計算シート<diff20.xls>

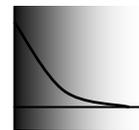
図 2.102 0次反応1次元拡散の浸透深さ

次に反応が1次反応の場合、 k_1 を反応速度定数として成分 c_A の拡散方程式が次式である。

1次反応を伴う1次元拡散

$$0 = D_{AB} \frac{d^2c_A}{dy^2} - k_1c_A \quad (2.101)$$

(k_1 [1/s]: 反応速度定数(1次))



浸透深さを δ として、境界条件が $y=0$ で $c_A = c_{As}$, $y=\delta$ で $c_A = 0$ および $(dc_A/dy) = 0$ である。この式と境界条件での解析解は、

$$c_A = c_{As} \cosh \sqrt{k_1/D_{AB}} y - \frac{c_{As} \sinh \sqrt{k_1/D_{AB}} y}{\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta} \quad (2.102)$$

である^{3, p. 470}。

【例題 2.30】1次反応を伴う1次元拡散<diff21.xls>(<_temp>で実習)

反応を $k_1=10$ /s の1次反応とし、式(2.102)を解け。他の条件は例題 2.29 と同じとする。

(解)数値解法では例題 2.29 と同様に連立常微分方程式：

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dy} = g \\ \frac{dg}{dy} = \frac{k_1c_A}{D_{AB}} \end{cases} \quad (2.103)$$

として、ある浸透深さで $c_A = 0$ および $g = (dc_A/dy) = 0$ となるような g の初期値を探索する問題となる。図 2.103 のシートで B5, C5 に式(2.103)を記述して、 g の初期値 (C12) を試行する。結果は図

2.104 のように、浸透深さが $\delta = 0.0001 \text{ m} = 0.10 \text{ mm}$ と求められた。解析解 (式(2.102)) から $\delta = 0.10 \text{ mm}$ である。

	A	B	C	D	E	F	G
1	微分方程式数	2				定数	
2	y=	cA=	ϵ	=C3	=B3*G2/G3	k1=	10.0
3	0.0002	0.00101367	7.11E+01			DAB=	2.00E-09 m2/s
4		cA'=					
5	微分方程式→	7.11E+01	5.07E+06				
6							
7	積分区間y=[a,	0					
8	b]	0.00015	Runge-Kutta				
9	積分刻み幅Δy	0.000005					
10	計算結果						
11	y[m]	cA[mol/m3]	ϵ				
12	0.000000	0.2500	-17599.7				
13	0.000005	0.1758	-12377.4				
14	0.000010	0.1236	-8704.6				
15	0.000015	0.0870	-6121.7				
16	0.000020	0.0612	-4305.2				

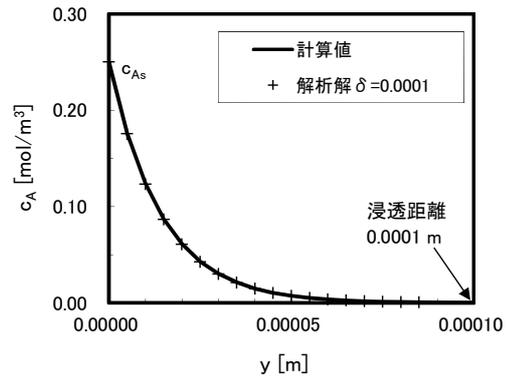


図 2.103 1 次反応を伴う 1 次元拡散計算シート<diff21.xls> 図 2.104 1 次反応 1 次元拡散の浸透深さ

この 1 次反応を伴う 1 次元拡散はガス吸収操作における反応吸収の基礎モデルである。この数値解の結果から界面濃度勾配が $(dc_A / dy)_{y=0} = 1.5 \times 10^4$ なので、界面 1 m^2 あたりの物質移動速度 (吸収速度) を求めると、

$$-D_{AB} \left(\frac{dc_A}{dy} \right)_{y=0} \times (1 \text{ m}^2) = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$$

である。一方、浸透距離を境膜厚さとみなして、厚さ $\delta = 0.0001 \text{ m}$ の境膜内での平均濃度は、

$\bar{c}_A = 0.030 \text{ mol/m}^3$ なので、境膜内の反応による A 成分消失速度は、

$k_1 \bar{c}_A \delta \times (1 \text{ m}^2) = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ である。両者は一致していることが確認される。

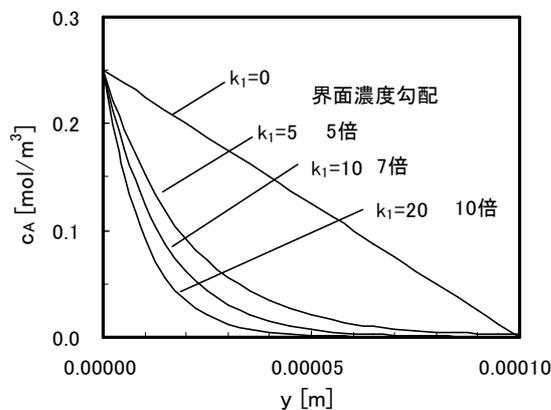


図 2.105 反応速度定数と境膜内濃度分布 (1 次反応) - 境膜説 -

図 2.105 は浸透深さを $\delta = 0.1 \text{ mm}$ として、反応速度定数 k_1 を変えて計算した濃度分布を比較したものである。反応が無い場合 (物理吸収) ($k_1 = 0$) の直線濃度分布と比較して、反応があると界面の濃度勾配が大きくなる。界面 (液面) からの物質移動速度 (ガス吸収速度) はこの濃度勾配に比例する。ここで拡散の浸透深さ δ を物質移動境膜の厚さと考えると、同じ δ (すなわち液側の流動条件が同じ) であっても、反応が生じるとガス吸収速度が増加することを示している。解析解^{3, p. 470}からは

$$N_A \Big|_{y=0} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy} \Big|_{y=0} = D_{AB} \frac{c_{A,s}}{\delta} \frac{\delta \sqrt{k_1 / D_{AB}}}{\tanh(\delta \sqrt{k_1 / D_{AB}})} \quad (2.104)$$

であり、反応が無い場合の直線濃度勾配 ($c_{A,s} / \delta$) に比べて、反応がある場合には界面濃度勾配

が増加して、吸収速度が β 倍：
$$\beta = \frac{\delta\sqrt{k_1/D_{AB}}}{\tanh(\delta\sqrt{k_1/D_{AB}})} \quad (2.105)$$

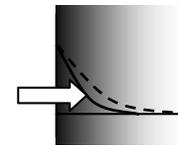
になることがわかる。この β を反応係数、より一般的には八田数(Hatta number, Ha)⁹⁾という。例題 2.30 の場合は八田数 $\beta = 7.1$ であり、反応を伴うことで物理吸収に比べて 7.1 倍の吸収速度が得られる。以上の反応係数の考え方は、一定厚さ δ の境膜にもとづくので境膜説による反応係数モデルと呼ばれる。

2.5.2 非定常1次元拡散－反応を伴う場合－

非定常での1次反応を伴う1次元拡散の基礎式は次式の偏微分方程式である。もちろん解の定常値は前節の常微分方程式の解に一致するのであるが、定常に達する時間が推定できる。また、数値計算上も連立常微分方程式の解法より差分式による解法の方が簡便である。

反応を伴う非定常拡散(1次元):

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} - k_1 c_A \quad (2.106)$$



この偏微分方程式の差分法をおこなう。整数 p, n により時間を $t = p \Delta t$, 位置を $y = n \Delta y$ で区切り, c_n^p を数値解における濃度(節点値)とすると, 節点値に関する差分式は次式である。

$$c_n^{p+1} = \Theta(c_{n+1}^p + c_{n-1}^p) + (1 - 2\Theta)c_n^p - k_1 c_n^p, \Theta = \frac{D_{AB}\Delta t}{(\Delta y)^2} \quad (2.107)$$

【例題 2.31】1次反応を伴うガス吸収(非定常)<diff26.xls>(解説)

ガスが液面 ($y = 0$) から1次反応を伴い吸収される場合を考える。前の例題と同条件の、液面濃度を $c_A = 0.25 \text{ mol/m}^3$, 拡散係数 $D_{AB} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $k_1 = 10 \text{ s}^{-1}$ として、液内部の濃度の経時変化を計算し、最終的なガスの浸透深さを求めよ。

(解) 図 2.106 に差分法による解法シートを示す。B 列が液面で濃度一定、液面から列方向に適当な数の節点を設定し、式(2.107)を書く。7行を下にコピーすることで濃度の経時変化が求められる。図 1.107 が計算結果で、時間 0.3 s で浸透深さ約 0.0001 m で定常に至る。図中には常微分方程式による定常解(例題 2.30)と比較した。

A	B	C	D	E	F	G	H	
1	$D_{AB} =$	2.0E-09 m ² /s	$\Delta t =$	0.0025 s		$\Theta =$	0.200	
2	$k_1 =$	10.0 /s	$\Delta y =$	5.0E-06 m		$\Theta =$	$=B1 * E1 / E2 / E2$	
3	$n =$	0	1	2	3	4	5	
4	$y[m] =$	0.000000	0.000005	0.000010	0.000015	0.000020	0.000025	0.000030
5	$t[s]$	$c[\text{mol}/\text{m}^3]$						
6	0.000	0.250	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
7	0.003	0.250	0.050	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.005	0.250	0.097	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000
9	0.008	0.250	0.137	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.010	$=B1 + A6$	0.110	0.032	0.005	0.000	0.000	0.000
11	0.013	0.250	0.120	0.042	0.010	0.001	0.000	0.000
12	0.015	0.250	0.127	0.050	0.014	0.003	0.000	0.000
13	0.018	0.250	0.133	0.057	0.019	0.004	0.001	0.000
14	0.020	0.250	0.138	0.063	0.023	0.006	0.001	0.000
15	0.023	0.250	0.142	0.068	0.027	0.009	0.002	0.000
16	0.025	0.250	0.145	0.073	0.031	0.011	0.003	0.001

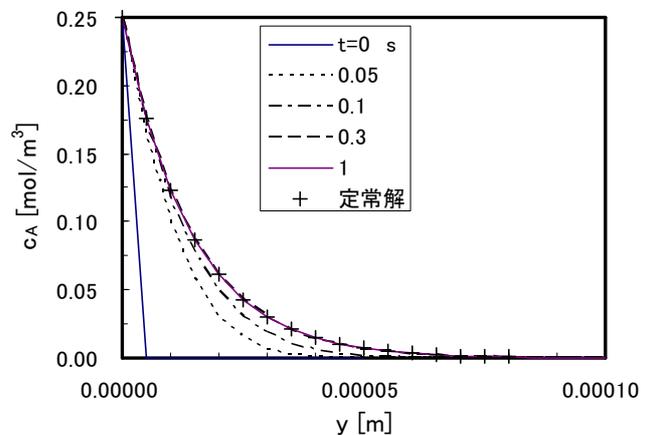


図 2.106 差分法による反応を伴う非定常 1 次元拡散の解法<diff26.xls> 図 2.107 非定常濃度変化と定常値<diff26.xls>

この例題でも界面での物質移動すなわち吸収速度を考える。数値計算の結果から

$N_A|_{y=0} = -D_{AB}(\partial c_A / \partial y)|_{y=0}$ の計算により吸収速度を求めたのが図 2.108 中の細い実線である。図中に拡散係数などが同条件の半無限深さへの物理吸収での吸収速度(例題 2.7, 図 2.25)を破線で比較した。反応があると吸収速度が大きくなるが, その両者の比を反応係数 β として図中の太い実線で示した。物理吸収が半無限深さ条件で定常値がないので, β は一定値にならないが, 概略 $\beta \approx 7$ であり, 前例題の境膜説の値と近くなっている。このモデルは半無限深さへの非定常浸透の解析(例題 2.7)を基礎にしているので, 浸透説による反応係数モデルとよばれる^{10, p. 227)}。

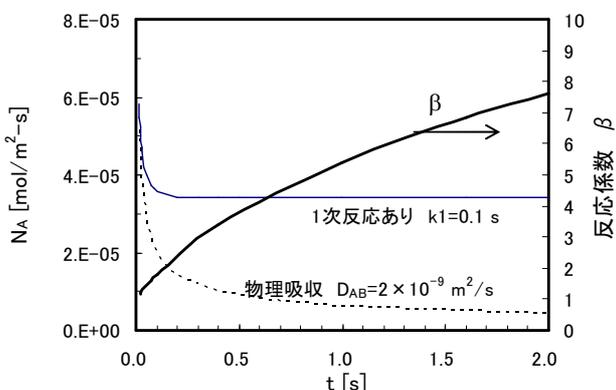


図 2.108 界面からの吸収速度 - 浸透説 - <diff26.xls>

2.5.3 反応を伴う移流拡散(混合拡散モデル)

流通装置内の移流拡散(2.4.3 節)(混合拡散モデル)において, さらに1次反応を伴う場合を考える。ただし定常状態を求める。すなわち式(2.64)に反応項 ($-k_1c_A$) を加え, 非定常項を略した 2 階の常微分方程式(2.108)を解く問題である。

反応を伴う移流拡散(混合拡散)(定常1次元):

$$v \frac{dc_A}{dy} = D_y \frac{d^2c_A}{dy^2} - k_1c_A \quad (2.108)$$



(v [m/s]: 原料流通速度, D_y [m²/s]: 混合拡散係数)

これは反応工学における管型反応器のモデルである。(図 2.109)長さ L の反応器に反応成分 A の濃度 c_{A0} の原料を流速 v で供給し, 反応器内で触媒反応等により成分消失が生じ, 出口で成分濃度が c_A となる。

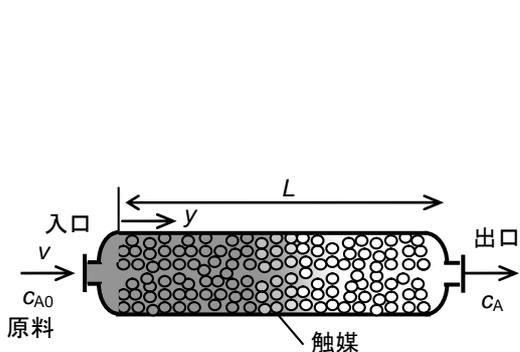


図 2.109 管型反応器モデル

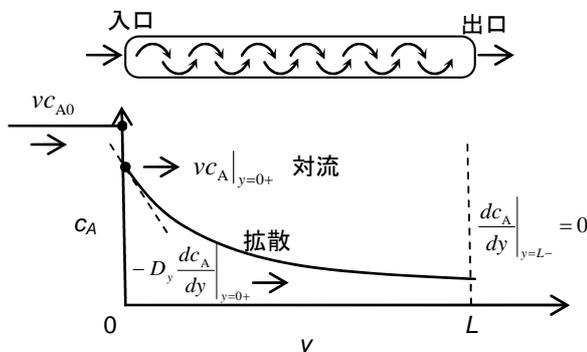


図 2.110 Danckwerts の境界条件(反応を伴う混合拡散)

この管型反応器モデルの解析では, 入口直後 ($y = 0^+$) での境界条件を

$$c_{A0} = -\frac{D_y}{v} \frac{dc_A}{dy} \Big|_{y=0+} + c_A \Big|_{y=0+} \quad (2.109)$$

とするのが普通である^{8, p. 959})。これは closed vessel の考え方にもとづく「Danckwerts の境界条件」という設定である。(図 2.110) 上式のように、装置入口直後の濃度を混合拡散係数 D_y に応じて原料濃度 c_{A0} より低く設定した境界条件で解析するのが特徴である。装置入口前後で反応成分濃度 c_A が不連続となっていることに注意する。また、反応器出口 ($y=L$) の境界条件は、

$$\frac{dc_A}{dy} \Big|_{y=L-} = 0 \text{ とする。実際の解法では入口の濃度勾配 } (dc_A/dy) \text{ を仮定して微分方程式を積分し、}$$

出口境界条件を満たすような入口濃度勾配を求める問題となる。

なおこのモデルの出口濃度についての解析解は次式が与えられている^{6, p. 314})。

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{4a \exp(b)}{(1+a)^2 \exp(ab) - (1-a)^2 \exp(-ab)}, \quad (2.110)$$

$$a = [1 + 4k_1(L/v)(D_y/vL)]^{1/2}, b = \frac{1}{2(D_y/vL)}$$

((D_y/vL) はペクレ数 Pe である。)

【例題 2.32】管型反応器モデル<diff35.xls>(<_temp>で演習・レポート)

$L = 2.0 \text{ m}$ の触媒反応器に原料を速度 $v = 0.010 \text{ m/s}$ で送入する。原料中の反応物質濃度が $c_{A0} = 1.0 \text{ mol/m}^3$ のとき反応器出口濃度を求めよ。反応速度定数 $k_1 = 0.02/\text{s}$ 、混合拡散係数 $D_y = 0.010 \text{ m}^2/\text{s}$ とする。この場合ペクレ数 $Pe = 0.5$ である。

(解) $(dc_A/dy) = g$ とおき、連立常微分方程式:

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dy} = g \\ \frac{dg}{dy} = \frac{(vg + k_1 c_A)}{D_y} \end{cases} \quad (2.111)$$

の解法の問題として解く。図 2.111 の常微分方程式解法シートで、B5, C5 にこれらの微分方程式を記述し、 c_A の初期値を式(2.109)とする。 $y=L$ で $g=0$ となるような g の初期値を試行して求める。(2階常微分方程式の解法に共通であるが、解は初期値の精度に sensitive である。)

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	微分方程式数	2				定数		
2	$y=$	$c_A=$	$g=$	$=C3$		$k_1=$	0.020 /s	
3	3.0000	0.3009051	0.527632856			$D_y=$	0.01 m ² /s	
4		$c_{A'}=$	$g=$			$v=$	0.01 m/s	
5	微分方程式→	5.28E-01	1.13E+00			$c_{A0}=$	1.0 mol/m ³	
6								
7	積分区間 $y=[a,$	0				$= (G4*B5+G2*B3)/G3$		
8	$b]$	3						
9	積分刻み幅 Δy	0.1				Runge-Kutta		
10	計算結果							
11	$y[\text{m}]$	$c_A[\text{mol/m}^3]$	$g(=dc_A/dy)$					
12	0.0		0.0			←初期値		
13	0.1	0.4540				$=G5 - (1*G3*C12/G4)$		
14	0.2	0.4111				Closed vessel		
15	0.3	0.3724						

図 2.111 反応を伴う混合拡散計算シート

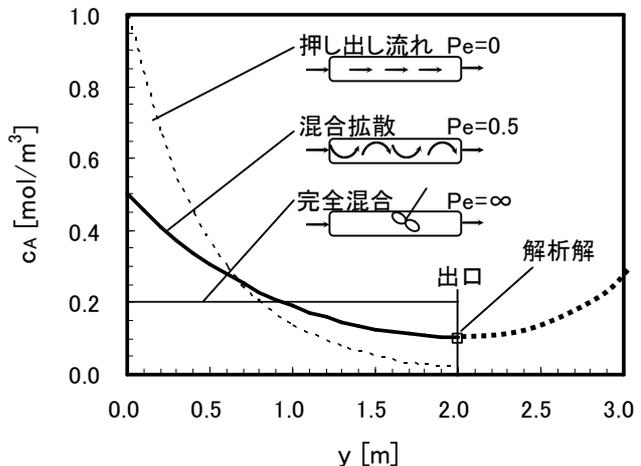


図 2.112 押し出し流れ、混合拡散、完全混合の比較<diff35.xls>

得られた解を「混合拡散」の解として図 2.112 に示す。出口濃度 $c_A = 0.105$ であり、解析解(式

(2.110)) による, $c_A = 0.101$ とほぼ一致した。

管型反応器モデルで, 反応器内で流れ方向の混合がない理想的条件 ($D_y \rightarrow 0$ すなわち $Pe=0$) が押し出し流れ (Plug flow) 条件 (PFR) である。このとき装置内の濃度分布は拡散項のない基礎式 (2.108) を積分することで,

$$c_A = c_{A0} \exp(-(k_1/v)y) \quad (2.112)$$

であり, $y=L$ とすると出口濃度である。もう一方の理想流れ, 完全混合条件 ($Pe=\infty$) (CSTR) では (出口濃度) = (反応器内濃度) であり, 物質収支より,

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + (L/v)k_1} \quad (2.113)$$

となる。図 2.112 に同じ長さ L の完全混合反応器 (CSTR) の解 (式 (2.113)), $c_A = 0.20$, および押し出し流れ反応器 (PFR) の解 (式 (2.112)) $c_A = 0.018$ と比較した。同じ反応器長さ (容積) では反応率が (押し出し流れ) > (混合拡散) > (完全混合) となる。

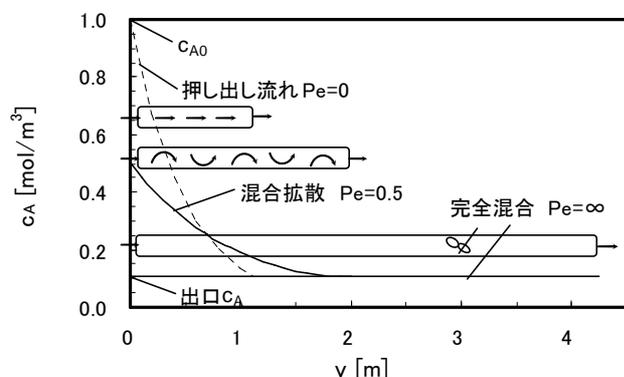


図 2.113 同じ反応率を与える反応器長さ<diff35d.xls>

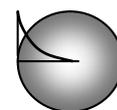
また, 例題 2.32 の場合は反応器長さ $L=2$ m で出口濃度 $c_A = 0.105$ となるが, これと同じ出口濃度となる押し出し流れ反応器 (PFR) 長さを式 (2.112) から求めると, $L = 1.12$ m である。一方, 完全混合流れ反応器 (CSTR) は $L = 4.25$ m となる。(図 2.113) すなわち, 理想的な押し出し流れ反応器 (PFR) の長さを基準とすると, 混合拡散の場合 (例題 2.30, $(D_y/vL) = 0.5$) は 1.8 倍, 完全混合反応器 (CSTR) ($(D_y/vL) = \infty$) では 3.8 倍の反応器長さが必要である。

2.5.4 反応を伴う拡散 (球座標)

成分が球状材料の表面から反応を伴いながら内部へ拡散するモデルを考える。これは固体触媒反応のモデルである。0 次反応と 1 次反応における基礎式は各々以下である。

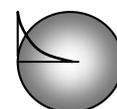
0 次反応を伴う拡散 (球座標):

$$0 = \frac{D_{AB}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_A}{dr} \right) - k_0 \quad (2.114)$$



1 次反応を伴う拡散 (球座標):

$$0 = \frac{D_{AB}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_A}{dr} \right) - k_1 c_A \quad (2.115)$$



ともに境界条件は, $r=0: \frac{dc_A}{dr} = 0, r=R: c_A = c_{As}$

である。

0 次反応の場合は 2 回積分して, 解が得られ, 次式である。

$$c_A = \frac{k_0}{6D_{AB}}(r^2 - R^2) + c_{As} \quad (2.116)$$

【例題 2.33】微生物の大きさ

単細胞の微生物は表面から酸素を拡散で取り入れ, 細胞内部で酸素が 0 次反応で消失する。球状細胞の中心まで酸素が供給される条件から, 細胞の大きさ R を求めよ。

$c_{As} = 0.25 \text{ mol/m}^3, D_{AB} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, k_0 = 0.15 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ とする

図 2.114 球状細胞内部への拡散 (細胞内の酸素濃度分布)

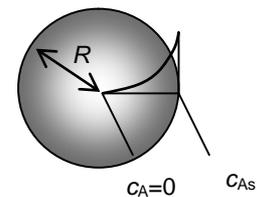
(解) 条件は $r=0$ で $c_A \geq 0$ なので, 式(2.116)より,

$$R \leq \sqrt{\frac{6D_{AB}c_{As}}{k_0}} \quad (2.117)$$

となる。これより,

$$R \leq 0.00014 \text{ m} = 0.14 \text{ mm}$$

である。微生物の大きさは水中の酸素分子の拡散係数という物理的な値が支配しているようである。



【例題 2.34】0 次反応を伴う 1 次元拡散 (球座標) <diff22.xls>

前の例題を数値解析せよ。

(解) 基礎式で $g = (r^2 \frac{dc_A}{dr})$ とすると, c_A, g に関する r の連立常微分方程式:

$$\begin{cases} \frac{dg}{dr} = \frac{r^2 k_0}{D_{AB}} \\ \frac{dc_A}{dr} = \frac{g}{r^2} \end{cases} \quad (2.118)$$

になる。球表面から積分するため, 球表面からの距離を y とすると, $r = (R - y), dr = -dy$ より, 連立常微分方程式:

$$\begin{cases} \frac{dg}{dy} = -\frac{(R-y)^2 k_0}{D_{AB}} \\ \frac{dc_A}{dy} = -\frac{g}{(R-y)^2} \end{cases} \quad (2.119)$$

を表面濃度 c_{As} から積分して, 中心の条件を満足する g の初期値を求める問題となる。計算シートを図 2.115 に, 濃度分布 c_A を解析解と比較して図 2.116 に示す。

1	微分方程式数						
2	y=	ε			定数		
3	0.0001	2.8126E-08	0.0017518		k0=	0.15000	mol/m ³ -s
4		ε'	cA'		DAB=	2.00E-09	m ² /s
5	微分方程式→	-1.87E-03	-1.13E+03		R=	0.00014	m
6							
7	積分区間y=[a,	0					
8	b]	0.000135					
9	積分刻み幅Δy	0.000005		Runge-Kutta			
10	計算結果						
11	y[m]	ε	cA[mol/m ³]				
12	0.000000	6.8625E-05	0.250	←初期値			
13	0.000005	6.1534E-05	0.233				
14	0.000010	5.4950E-05	0.216				
15	0.000015	4.8853E-05	0.200				

図 2.115 球座標 0 次反応拡散計算シート

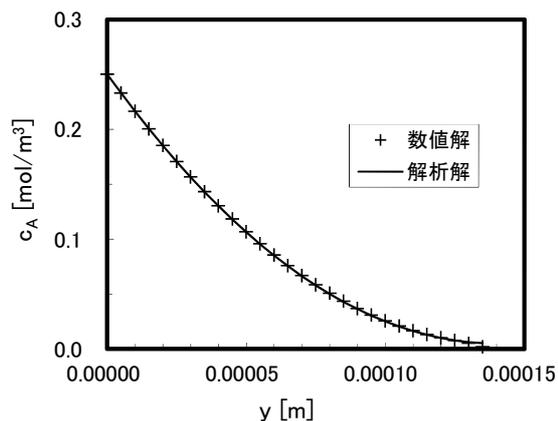


図 2.116 球内部への拡散（細胞内の酸素濃度分布）

反応次数が 1 次の場合が触媒反応解析の基礎として特に重要である。その基礎式(2.115)の解析解は次式、

$$\frac{c_A}{c_{As}} = \left(\frac{R}{r} \right) \frac{\sinh(hr/R)}{\sinh(h)}, \quad h = R\sqrt{k_1 D_{AB}} \quad (2.120)$$

で与えられている^{6, p. 822}。

【例題 2.35】1 次反応を伴う 1 次元拡散（球座標）<diff34.xls>（解説）

A → B の気相反応を粒子径 $d_p = 3 \text{ mm}$ （半径 $R = 0.0015 \text{ m}$ ）の球状触媒粒子中でおこなう。反応は反応物 A 成分の濃度 $c_A [\text{mol/m}^3]$ に対して 1 次反応である。触媒表面の反応ガス濃度を $c_{As} = 0.19 \text{ mol/m}^3$ ，反応速度定数 $k_1 = 2.6 \text{ /s}$ ，触媒粒子中の拡散係数 $D_{AB} = 7.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ として，触媒粒子内濃度分布を求めよ。

（解）基礎式(2.115)で $g = (r^2 \frac{dc_A}{dr})$ とすると， c_A, g に関する r の連立常微分方程式：

$$\begin{cases} \frac{dg}{dr} = \frac{r^2}{D_{AB}} k_1 c_A \\ \frac{dc_A}{dr} = \frac{g}{r^2} \end{cases} \quad (2.121)$$

になる。表面から積分するので，球表面からの距離を y とすると， $r = (R - y), dr = -dy$ より，連立常微分方程式：

$$\begin{cases} \frac{dg}{dy} = -\frac{(R-y)^2}{D_{AB}} k_1 c_A \\ \frac{dc_A}{dy} = -\frac{g}{(R-y)^2} \end{cases} \quad (2.122)$$

を表面濃度 c_{As} から積分して，球中心で： $\frac{dc_A}{dy} = 0$ を満足する g の初期値を求める問題となる。

計算シートを図 2.117 に，濃度分布 c_A を解析解(式(2.120))と比較して図 2.118 に示す。

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	微分方程式数	2				定数		
2	y=	g	cA			k1=	2.60000 /s	
3	0.0014	1.05E-07	0.0598965			DAB=	7.00E-07 m2/s	
4		g'=	cA'=			R=	0.0015 m	
5	微分方程式→	-5.56E-04	4.20E+01					
6								
7	積分区間y=[a,	0						
8	b]	0.00145						
9	積分刻み幅Δy	0.00005						
10	計算結果							
11	y[m]	g	cA[mol/m3]			r[m]	r+-0.5Δ	
12	0.00000	5.446E-04	0.1900			←初期値	0.00150	3.908E
13	0.00005	4.702E-04	0.1784				0.00145	7.428E

図 2.117 1 次反応を伴う球内部への拡散計算シート

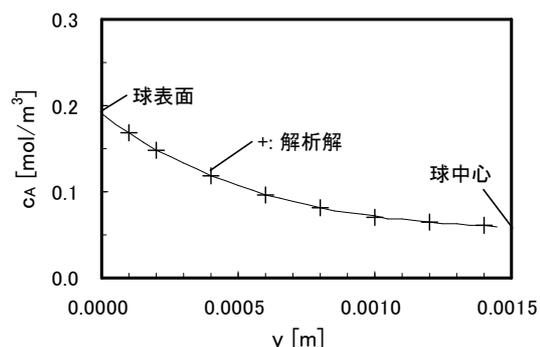


図 2.118 触媒粒子内濃度分布

この例題で触媒粒子半径 R を 2 倍 ($R=0.003\text{m}$), $1/2$ 倍 ($R=0.00075\text{m}$)とした場合の濃度分布を図 2.119 に示す。粒子径が小さいと触媒内部まで反応物濃度が高く、従って反応速度が大きく、触媒全体が有効に使われている。逆に粒子径が大きいと触媒表面付近しか反応が生じておらず、触媒が有効に働いていないことがわかる。

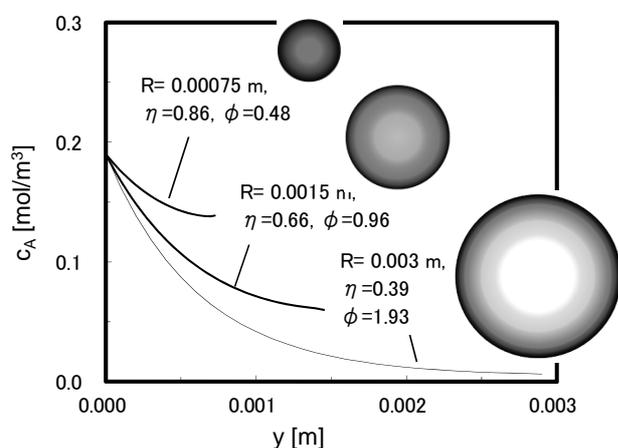


図 2.119 球状触媒の有効係数(1 次反応)

この触媒粒子の「有効性」を次式の有効係数 η で表す。

$$\eta \equiv \frac{\text{(触媒粒子 1 個あたりの実際の反応速度)}}{\text{(粒子全体が表面濃度の場合の理想的反応速度)}}$$

球状触媒粒子についてこれを具体的に求めるには2つの方法があって、ひとつは粒子表面の拡散流束から求める方法である。

$$\eta = \frac{4\pi R^2 D_{AB} \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_{r=R}}{(4/3)\pi R^3 k_1 c_{As}} \quad (2.123)$$

これは定常で触媒内で消失する成分量が触媒表面から拡散で入る成分量に等しいことに基づく。数値計算結果から表面濃度勾配を求め、この式で計算した η 値を図 2.119 中に示す。もうひとつの方法は粒子内濃度分布を積分して反応成分量を求め、それに速度定数を乗じて反応速度を求める方法：

$$\eta = \frac{k_1 \int_0^R 4\pi r^2 c_A dr}{(4/3)\pi R^3 k_1 c_{As}} \quad (2.124)$$

である。濃度分布の解析解(式(2.120))を用いてこの式の値を求めると、

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left\{ \frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right\} \quad (2.125)$$

である^{8, p.387}。ここで ϕ は Thiele 数という反応速度と拡散の比を表す無次元数： $\phi \equiv \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}$

である。(粒子形状が球の場合。)

図 2.120 に式(2.125)における Thiele 数と触媒有効係数 η の理論的關係を示す。図中に例題 2.35 の数値計算による 3 点も比較して示す。この図により、Thiele 数が $\phi=4$ より大きい条件では触媒粒子中の反応成分の拡散(細孔内拡散)が反応率に支配的であり、 $\phi=0.4$ より小さい条件では反応率におよぼす拡散の影響が無視できることがわかる。

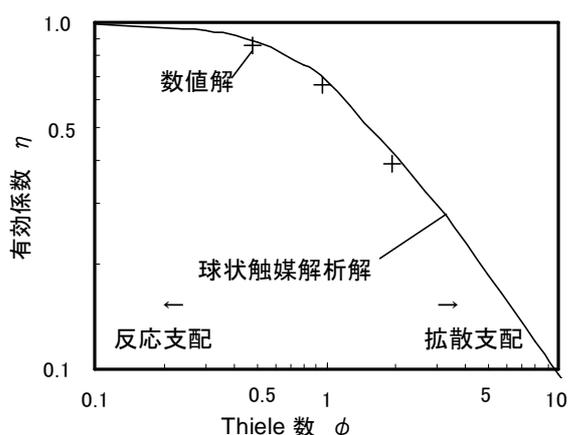


図 2.120 Thiele 数と触媒有効係数の関係(1 次反応)<diff34e.xls>

【Excel 演習レポート 5】例題 2.32 <diff35_temp.xls>を解き、1 ページ目のみプリントして提出。

【筆記演習レポート 5】

均一反応を伴う球表面から内部への拡散を表す常微分方程式： $\frac{D_{AB}}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{dc_A}{dr}) - k = 0$, を境界条件：
 $r=0: \frac{dc_A}{dr} = 0, r=R: c_A = c_{As}$ で解き、式(2.116)を導け。

2章 文献

- 1) 化学工学会編：化学工学便覧 改訂 7 版，丸善(2011)
- 2) Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Second Edition, Oxford University Press (1975).
- 3) J.R. Welty et al.: Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer, 5th edition, Wiley (2008)
- 4) Seader, J.D. and E.J. Henly: Separation Process Principles, Second Edition, Wiley (2006).
- 5) Cussler, E.L.: Diffusion, Third Edition, Cambridge University Press (2009).
- 6) Levenspiel, O. :Chemical Reaction Engineering, Third Edition, John Wiley & Sons (1999).

- 7) van Genuchten, M.T., and W.J. Alves: Techn. Bull. 1661, p. 151, Agricultural Research Service, U. S. Department of Agriculture (1982).
- 8) Fogler, H.S. : Elements of Chemical Reaction Engineering, Forth Edition, Prentice Hall (2006).
- 9) Hatta, S.: *Technol. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 10, 199(1932)
- 10) 城塚正・平田彰・村上昭彦:化学技術者のための移動速度論, オーム社(1966)
- 11) Ito, A. and K. Asano: Chem. Eng. Sci., 37, pp. 1007-1014 (1982).
- 12) Bird, R.B., W.E. Stewart, E.N. Lightfoot: Transport Phenomena, Second edition, John Wiley (2002).