



流通式管型反応装置における反応物質 と固体化学物質との反応速度の考察 SCE・Net 鶴田邦弘(技術士 化学部門)

R-102
発行日
2025.2.25

1 序論

流体の反応物質と固体化学物質との化学的反応は、流通式管型反応装置では化学反応律速と境膜物質移動律速があり、どれが律速かにより反応速度が異なる。各律速における反応速度は、複雑であり化学工学を熟知していない一般技術者にとって理解し難い。

本報は、化学反応律速や境膜物質移動律速における反応速度を、著者の解析経験を基にして一般技術者向けに分かり易く解説した内容である。

2 化学反応速度

反応物質(C)が生成物質(X)に転化や分解などの化学反応($C \rightarrow X$)があり、定容積静止系という閉じ込められた非流通系反応装置でこの反応が行われたとする。これらの物質は流体で反応は均一混合の定温と仮定すると、反応速度(v)は、1種類の反応物質[C]の濃度に比例するので、 $v = -(dC/dt)$ で表される。このような反応を1次反応と称す。

反応物質(C)の初濃度が $[C_0]$ 、反応時間 t 後の反応物質濃度が $[C_t]$ で生成物質(X)濃度が $[X_t]$ 、反応速度定数が k で

あると、反応速度は $v = -(dC/dt) = kC$ で表される。この式を積分解析すると、 $[C_t] = [C_0] \exp(-kt)$ 、 $[X_t] = [X_\infty][1 - \exp(-kt)]$ となり、図1はこの1次反応の濃度過渡特性である。 $[X_\infty]$ は、生成物質(X)の反応時間 ∞ 後の濃度だが化学量論的に $[C_0]$ なので、 $[X_\infty] = [C_0]$ と扱うことが一般的である。

反応物質が2種類の場合は、反応速度は2種類の濃度に比例する(2次反応と称す)が、このような種々の反応速度は、既存の公開情報を参照して頂きたい。反応物質と生成物質は数量的関係があるが、例えば化学反応($2C \rightarrow X_2$)の反応速度 v は、反応物質(C)の2乗に比例する訳でなく、 $v = -(dC/dt) = kC^\alpha$ の α は反応の機構や条件で決まる実験値で、必ずしも $\alpha = 2$ とはならない。

3 流通式管型反応装置における反応物質と固体化学物質との化学的反応による流体流れ

流通式管型反応装置における流体流れは、ピストンで押し出される様な流れで、流れ方向は他部分との混合や拡散もなく、流れと直角な方向に速度分布がない。反応物質は、反応装置の入口から連続的に流入し、固体化学物質と反応して生成物質に徐々に転化しながら出口から同一流量で流出するので、出口に向かって反応物質は濃度が減少し生成物質は濃度が増加する。

4 流体における反応物質と固体化学物質との反応速度を支配する要因

反応物質(C)が固体化学物質と反応して生成物質(X)に変化する化学反応($C \rightarrow X$)があり、反応物質(C)を含む流体が、流通式管型反応装置に流入して押し出し流れで固体化学物質と接触して化学反応し、未反応の反応物質(C)や生成物質(X)の流体が装置の外へ流出すると仮定する。

流通式管型反応装置における流体の反応物質と固体化学物質との化学反応は次の3過程を経て行われる。(1) 流体の反応物質が、固体化学物質の表面に向かって濃度差で移動する(以

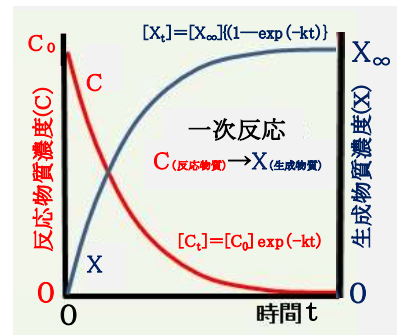


図1 1次反応の濃度過渡特性

下、境膜物質移動と称す)、(2)反応物質が固体化学物質と化学反応して除去される、または生成物質に変化する(以下、化学反応と称す)、(3)生成物質や未反応の反応物質が、固体化学物質の表面から流体に向かって移動する(境膜物質移動と称す)。

この 3 過程において最も速度が小さい過程が、全体の反応速度を支配する(律速と称す)。例えば、(1)や(3)の境膜物質移動の速度が小さく、(2)の化学反応速度が大きい場合、(1)や(3)の速度が小さい境膜物質移動が全体の反応速度を支配するので、この場合を境膜物質移動律速と称す。一方、(2)の化学反応速度が小さく、(1)や(3)の境膜物質移動の速度が大きい場合、(2)の小さい化学反応速度が全体の反応速度を支配するので、この場合を化学反応律速と称す。

4.1 化学反応律速

反応速度は、単位時間当たりの濃度変化量である。流通式管型反応装置に充填した固体化学物質の容積が V 、反応物質(C)を含む流体の流量が F だと、接触時間 t は V/F となる。 $[C_0]$ を反応物質(C)の装置流入濃度、 $[C_t]$ を接触時間 t (または V/F)後の反応物質(C)の濃度とすると、化学反応($C \rightarrow X$)の反応速度 v は、反応物質(C)濃度に比例するので(1次反応と称す)、反応速度定数を k とすると、 $v = -(dC/dt) = kC$ で、 $[C_t] = [C_0] \exp(-kt) = [C_0] \exp\{-k(V/F)\}$ となる。接触時間 t 後の反応率 y は、 $y = (C_0 - C_t)/C_0$ であり、 $C_t/C_0 = 1 - y$ となる。化学反応律速の場合、反応速度定数 k は流体の流量や流速の影響を受けない。なお、固体化学物質が触媒だと、ラングミュア-ヒンシェルウッド機構などの異なる機構で反応が進むので、上記式は適用できない。

4.2 境膜物質移動律速

反応物質が流体から固体化学物質に向かって濃度差で移動する際の移動速度は、お互いの接触面積と濃度差に比例し、その比例係数を境膜物質移動係数と称する。

流体に含まれる反応物質が、反応装置の入口から流入して固体化学物質と反応して除去され、未反応の反応物質がその出口から流出と仮定する。固体化学物質の任意充填層高 dh における単位時間当りの反応物質の移動重量($-dN/dt$)は、 $[-dN/dt] = k_L \times A_p \times dh \times S \times (C - C^*) = U \times S \times dC$ で与えられる。この式を入口～出口(高さ H)で積分して、 $k_L = \{U/(A_p \times H)\} \times \ln\{C_{入口}/(C_{入口} - C_{出口(H)})\}$ となる(出典は巻末資料の番号1で著者が微修正)。単位例などは以下の通り。

dN/dt : 固体化学物質の任意充填層高における単位時間当りの反応物質の移動重量(kg/sec)、 k_L : 境膜物質移動係数(m/sec)、 A_p : 固体化学物質の単位体積当りの流体接触表面積($m^2/m^3 = m^{-1}$)、 S : 反応装置の流体流れに垂直な断面積(m^2)、 dh : 固体化学物質の任意充填層高(m)、 C : 固体化学物質の任意充填層高 dh における反応物質の濃度(kg/m^3)、 C^* : 固体化学物質の表面における反応物質の濃度(kg/m^3)で一般に $C^* \approx 0$ として扱う、 U : 粒状固体化学物質における流体流速(m/sec)、 dC : 反応物質の濃度差(kg/m^3)、 H : 固体化学物質の充填層高(m)、 $C_{入口}$: 固体化学物質の入口における反応物質の濃度(kg/m^3)、 $C_{出口}$: 固体化学物質の出口における反応物質の濃度(kg/m^3)、 dC/dt : 単位時間当りの反応物質の濃度変化($kg/(m^3 \cdot sec)$)、 \ln は自然対数の記号。

変換係数 $f(c/n)$ [単位: $1/m^3$] を $[-dN/dt]$ に乗じて、 $f(c/n) \times [-dN/dt] = [-dC/dt]$ とする。 $C^* \approx 0$ とすると、 $v = -(dC/dt) = f(c/n) \times (-dN/dt) = f(c/n) \times [k_L \times A_p \times dh \times S] \times C$ となる。この式に、 $k_L = \{U/(A_p \times H)\} \times \ln\{C_{入口}/(C_{入口} - C_{出口(H)})\}$ を代入すると、 $v = -(dC/dt) = [f(c/n) \times U \times (dh/H)]$

$\times S \times \ln[C_{\text{入口}} / (C_{\text{入口}} - C_{\text{出口(H)}})] \times C$ となる。ここで、見掛速度係数 $K_{\text{見掛}} = f(c/n) \times U \times (dh/H)$ $\times S \times \ln[C_{\text{入口}} / (C_{\text{入口}} - C_{\text{出口(H)}})]$ とすると、 $v = -(dC/dt) = K_{\text{見掛}} \times C$ となり、 $K_{\text{見掛}}$ や $-(dC/dt)$ は流体流速 U に比例する関係になる(出典は巻末資料の番号 2)。

5 ハニカムなど非粒状の固体化学物質による反応物質の減少速度の解析方法

ハニカムなど非粒状の固体化学物質を充填した流通式管型反応装置に、濃度 $[C_0]$ の反応物質を含む流体を流入し、接触時間 $(t=V/F)$ などを変化させた際の出口濃度 $[C_t]$ を測定する。

化学反応 $(C \rightarrow X)$ が一次反応で化学反応律速であると、反応速度 $v = -(dC/dt) = kC$ である。接触時間 $(t=V/F)$ の濃度は $[C_t] = [C_0] \exp[-k(V/F)]$ で、 k は流速 U が影響しない値である。

境膜物質移動律速であると、反応速度 $v_L = -(dC/dt) = K_{\text{見掛}} \times C$ である。接触時間 $(t=V/F)$ の濃度は $[C_t] = [C_0] \exp[-K_{\text{見掛}} \times (V/F)]$ で、 $K_{\text{見掛}}$ は流速 U に比例する値である。

5.1 化学反応速度と流速との関係の解析方法

反応物質 (C) 濃度 [入口、出口] が一定で、出口濃度近辺の減少する反応速度 $[-dC/dt]$ を、流体流速 U を変化させて測定し、流体流速 $[U]$ を横軸に、反応速度 $[-dC/dt]$ を縦軸、とするグラフを作成すると図 2 が得られる。流体流速の小速度領域は、 $[-dC/dt]$ が不安定となるので、グラフに記載していない。

一次反応の化学反応が律速だと、反応物質 (C) の反応速度 $(-dC/dt)$ は、流体流速 U に依存せずほぼ一定の値となる。

境膜物質移動律速だと、反応物質 (C) の反応速度 $(-dC/dt)$ は、流体流速 U に対して比例関係にある。

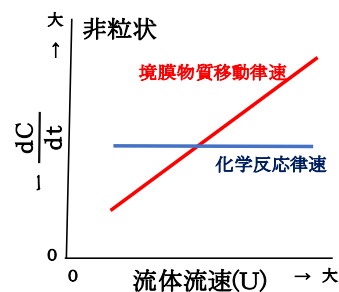


図 2 流体流速の影響

5.2 接触時間と反応率の関係の解析方法

固体化学物質容積 V と流体流量 F を異ならせて接触時間 (V/F) を変化させた際の出口濃度 $[C_t]$ を測定し、接触時間 $[V/F]$ を横軸、濃度比 (C_t/C_0) の対数 $[-\ln(C_t/C_0)]$ を縦軸、とするグラフを作成すると図 3 が得られる。

グラフの傾きは、化学反応律速の場合は反応速度定数 k となり、境膜物質移動律速の場合は見掛速度係数 $K_{\text{見掛}}$ となる。

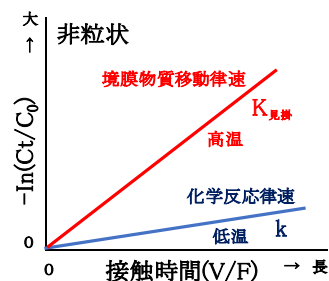


図 3 接触時間の影響

全体を支配する反応速度係数 $k_{(\text{主})}$ を $[1/k_{(\text{主})} = 1/k + 1/K_{\text{見掛}}]$ と仮定と、全体の反応速度 $V_{(\text{主})}$ は $V_{(\text{主})} = k_{(\text{主})}C$ となる。反応速度定数 k が見掛速度係数 $K_{\text{見掛}}$ より非常に小さい $[k \ll K_{\text{見掛}}]$ 場合、 $[1/k_{(\text{主})} \doteq 1/k]$ で $[k_{(\text{主})} \doteq k]$ が成立して、 $[V_{(\text{主})} \doteq k_{(\text{主})}C \doteq kC]$ となるので化学反応律速となる。一方、反応速度定数 k が見掛速度係数 $K_{\text{見掛}}$ より非常に大きい $[k \gg K_{\text{見掛}}]$ 場合、 $[1/k_{(\text{主})} \doteq 1/K_{\text{見掛}}]$ となり $[k_{(\text{主})} \doteq K_{\text{見掛}}]$ が成立し、 $[V_{(\text{主})} \doteq k_{(\text{主})}C \doteq K_{\text{見掛}}C]$ となるので境膜物質移動律速となる。

一般に、反応速度は高温になるほど非常に大きくなる傾向があるが、境膜物質移動は高温になってもあまり大きくなりえない傾向がある。このため、低温では相対的に、反応速度定数 k が小さく、見掛速度係数 $K_{\text{見掛}}$ が大きい傾向となり、化学反応律速となり易い。高温では相対的に、反応速度定数 k が大きく、見掛速度係数 $K_{\text{見掛}}$ が小さい傾向となり、境膜物質移動律速となり易い。

5.3 反応温度と化学反応律速や境膜物質移動係数の関係の解析方法

図3を基に、反応温度(絶対温度 T)の逆数 $[1/T]$ を横軸、反応速度定数 k の対数 $[\ln(k)]$ や見掛速度係数 $K_{見掛}$ の対数 $[\ln(K_{見掛})]$ を縦軸、とするグラフを作成すると図4が得られる。このグラフは、アレニウスの式に基づく関係式[例、 $\ln(k)$ と $1/T$ の関係式]である。グラフの傾きは、活性化エネルギー E をガス定数 R で除した値 $(-E/R)$ で、化学反応や境膜物質移動の温度依存性の表示に活用される。

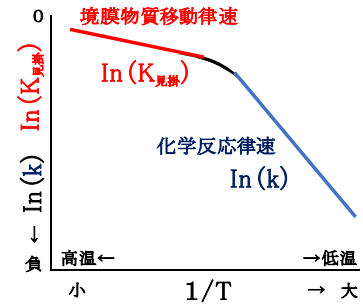


図4 絶対温度の影響

低温側の大きいグラフの傾きは化学反応律速で、高温側の小さいグラフの傾きは境膜物質移動律速となる。

6 粒状固体化学物質による反応物質の減少速度の解析方法

6.1 粒状固体化学物質と反応物質の反応における境膜物質移動係数

粒状固体化学物質の単位体積当りの流体接触表面積 a_p は、 $a_p = n \times (\pi dp^2) / (S \times H)$ で、 n は粒状固体化学物質の数、 dp は粒状固体化学物質の直径である。これに伴い、境膜物質移動律速における境膜物質移動係数 k_L や見掛速度係数 $K_{見掛}$ は、粒状固体化学物質の直径 dp のべき乗、流体流速 u_f のべき乗で変化する。以下、詳細に説明する。

6.2 境膜物質移動係数に影響する物質移動 J 因子やレイノルズ数

6.2.1 物質移動 J 因子

Chilton-Colburn や Williamson は、物質移動 J 因子 J_M を、スタントン数 St とシュミット数 Sc の関数とし、 $J_M = St \times (Sc)^\alpha = (k_L / u_f) \times \{ \mu / (\rho \times D) \}^\alpha = (k_L / u_f) \times (\nu / D)^\alpha$ で表している (α は係数) (出典は巻末資料の番号 1 と 3)。用語の意味と単位の 1 例は、以下の通りである。

- 物質移動 J 因子 J_M は、境膜における物質移動などに適用される無次元数(-)である。
- スタントン数 St は、一般には流体の熱伝達係数と熱容量の比を表した無次元数(-)であるが、境膜物質移動律速の場合は境膜物質移動係数 k_L と流体流速 u_f の比を表した無次元数(-)となり、 $[St = k_L / u_f]$ の関係がある。 k_L : 境膜物質移動係数(m/sec)、 u_f : 流体流速(m/s)
- シュミット数 Sc は、伝熱現象におけるプラントル数に対応する物性値で、流体の動粘度 ν と拡散係数 D の比を表した無次元量(-)となり、 $[Sc = \nu / D = (\mu / \rho) \times D]$ の関係がある。
 ν : 流体動粘度(m²/s)・・・流体粘度 μ と流体密度 ρ の比で、 $[\nu = \mu / \rho]$ の関係がある。
 D : 拡散係数(m/s)、 μ : 流体粘度[kg/(m×s)]、 ρ : 流体密度(kg/m³)

6.2.2 レイノルズ数

レイノルズ数 Re は、流体の流れ特性を評価する無次元数である。 ρ を流体密度、 u_f を流体流速、 L を代表的な長さ(例、管や粒の直径)、 μ を流体粘度、 ν を流体動粘度とすると、レイノルズ数 $Re = \rho \times u_f \times (L / \mu) = u_f \times (L / \nu)$ で表される。レイノルズ数 Re が大きい場合、流れは乱流(不規則で不安定)になり易く、小さい場合は層流(規則的で安定)の傾向がある。目安は 2300 という値で、レイノルズ数 Re が 2300 より大きいと乱流、2300 より小さいと層流と言われる。 J 因子 J_M は、レイノルズ数 Re に対して $[J_M \propto (1/Re)^\beta]$ の関係 (β は係数) がある(出典は巻末資料の番号 1)。

6.3 境膜物質移動に関わる見掛速度係数と固体化学物質の粒直径や流体流速との関係

粒状固体化学物質が粒で代表的長さLを粒直径 d_p とするとレイノルズ数は $[Re = u_f \times (d_p / \nu)]$ となり、J 因子(J_M)は、 $[(k_L / u_f) \times (\nu / D)^\alpha]$ に比例、さらに $(1/Re)^\beta$ 即ち $[\nu / (u_f \times d_p)]^\beta$ に比例する。この関係より、 $[(k_L / u_f) \times (\nu / D)^\alpha]$ と $[\nu / (u_f \times d_p)]^\beta$ は比例関係となる。これら比例関係を整理すると、 k_L は $[(d_p)^{-\beta} \times (u_f)^\delta \times D^\alpha \times \nu^\gamma]$ に対して比例する (δ 、 γ は係数) となる。

前述の「4.2」より、見掛速度係数 $K_{見掛粒}$ は、境膜物質移動係数 k_L に比例するので、 $K_{見掛粒}$ は $[(d_p)^{-\beta} \times (u_f)^\delta]$ に対して比例となる。つまり、見掛速度係数 $K_{見掛粒}$ は、固体化学物質の粒直径 d_p に対して $(-\beta)$ 乗に比例、流体流速 u_f に対して (δ) 乗に比例、の関係と言える。反応速度は $[v_L = -(dC/dt) = K_{見掛粒} \times C]$ より接触時間 (V/F) の濃度 $[C_t]$ は $[C_t] = [C_0] \exp\{-K_{見掛粒} \times (V/F)\}$ となる。

6.3.1 見掛速度係数と粒状固体化学物質の粒直径との関係の解析方法

粒直径 d_p が異なる粒状固体化学物質を充填した流通式管型反応装置に、濃度 $[C_0]$ の反応物質を含む流体を一定の流速 u_f で流入し、接触時間 (V/F) を変化させた際の出口濃度 $[C_t]$ を測定する。そして、接触時間 $[V/F]$ を横軸、 $[-\ln(C_t/C_0)]$ を縦軸、粒直径 d_p をパラメータとした図5のグラフを作成する。

見掛速度係数 $K_{見掛粒}$ は、各々の粒直径 d_p におけるグラフの傾きである。粒直径 d_p によって見掛速度係数 $K_{見掛粒}$ が変化しているため、この特性は境膜物質移動律速である。

図5を基にして、粒直径 d_p の対数 $[\ln(d_p)]$ を横軸、見掛速度係数 $K_{見掛粒}$ の対数 $[\ln(K_{見掛粒})]$ を縦軸、とする図6のグラフを作成する。図6において $(-\beta)$ の傾きが得られるので、見掛速度係数 $K_{見掛粒}$ は、固体化学物質の粒直径 d_p に対して $(-\beta)$ 乗に比例する関係 $[K_{見掛粒} \propto (d_p)^{-\beta}]$ となる。

6.3.2 見掛速度係数と流体流速の関係の解析方法

粒直径 d_p と容積 V が一定の粒状固体化学物質を充填した流通式管型反応装置に、濃度 $[C_0]$ の反応物質を含む流体を異なる流速 u_f で流入し、接触時間 (V/F) を変化させて出口濃度 $[C_t]$ を測定する。そして、接触時間 $[V/F]$ を横軸、 $[-\ln(C_t/C_0)]$ を縦軸、流体流速 u_f をパラメータとしたグラフを作成し各々の流速 u_f における見掛速度係数 $K_{見掛粒}$ を算出する。

その後、流体流速 u_f の対数 $[\ln(u_f)]$ を横軸、見掛速度係数 $K_{見掛粒}$ の対数 $[\ln(K_{見掛粒})]$ を縦軸とする図7のグラフを作成する。図7において (δ) の傾きが得られるので、見掛速度係数 $K_{見掛粒}$ は、流体流速 u_f に対して (δ) 乗に比例する関係 $[K_{見掛粒} \propto (u_f)^\delta]$ となる。

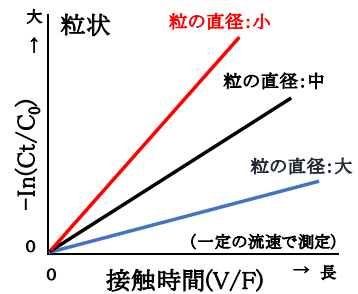


図5 粒の直径の影響①

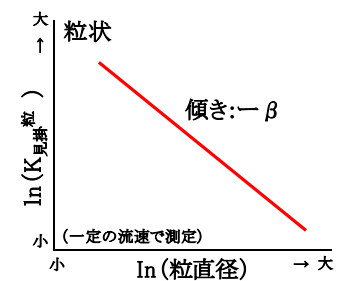


図6 粒の直径の影響②

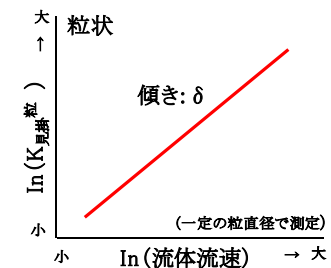


図7 流体流速の影響

7 固体化学物質による生成物質の増加速度の解析方法

反応物質(C)が生成物質(X)に転化や分解する化学反応($C \rightarrow X$)において、接触時間($t=V/F$)の生成物質(X)の出口濃度 $[X_t]$ は、 $[X_t] = [C_0][1 - \exp\{-k(V/F)\}]$ である(但し、 $[C_0] = [X_\infty]$)。反応速度定数 k 、境膜物質移動係数 k_L 、見掛速度係数 $K_{見掛}$ などは、前述の「5」「6」の反応物質(C)の場合と同じであり、 $[C_t]$ を $[X_t]$ に入れ替えて、生成物質の増加速度を解析する。

8 固体化学物質からの溶解速度の解析方法

固体化学物質(B)の溶解反応は、1次反応として解析するが多い。化学反応律速の場合、固体化学物質(B)の飽和溶解濃度が $[B_s]$ 、接触時間($t=V/F$)の出口濃度が $[B_t]$ 、溶解速度定数が $k^{\text{溶}}$ とすると、 $v = -(dB/dt) = k^{\text{溶}} B$ で、 $[B_t] = [B_s] \exp\{-k^{\text{溶}} \times (V/F)\}$ となる。境膜物質移動律速の場合、境膜物質移動係数 $k_L^{\text{溶}}$ は、 $k_L^{\text{溶}} = \{U/(A_p \times H)\} \times \ln\{B_s / (B_s - B_{出口(H)})\}$ となる。前述の「4.2」より、見掛速度係数 $K_{見掛}^{\text{溶}}$ は、境膜物質移動係数 $k_L^{\text{溶}}$ に比例するので、 $K_{見掛}^{\text{溶}} = f(c/n) \times U \times (dh/H) \times S \times \ln\{B_s / (B_s - B_{出口(H)})\}$ となり、 $v_L = -(dB/dt) = K_{見掛}^{\text{溶}} \times B$ となる。これを解析すると、 $[B_t] = [B_s] \exp\{-K_{見掛}^{\text{溶}} \times (V/F)\}$ で、前述と同様にして固体化学物質からの溶解速度を解析する。

9 結論

(1)流通式管型反応装置において、流体の反応物質と固体化学物質との反応は、化学反応律速と境膜物質移動律速がある。化学反応は、反応物質が固体化学物質と化学反応して除去される反応、または、生成物質に転化される反応である。境膜物質移動は、流体の反応物質が固体化学物質の表面に向かって濃度差で移動、または、生成物質が固体化学物質の表面から流体に向かっての移動である。化学反応または境膜物質移動の内、反応速度または移動速度が小さい側が、反応全体の反応速度を支配し、これを律速と称す。

(2)低温では化学反応律速、高温では境膜物質移動律速、になり易い傾向がある。

(3)化学反応律速の場合、反応速度定数や反応速度は流体流速に依存しない。境膜物質移動律速の場合、見掛速度係数や反応速度は、固体化学物質が非粒状だと流体流速に比例し、固体化学物質が粒状だと流体流速の(δ)乗に比例し粒直径に対して($-\beta$)乗に比例する。

(4)固体化学物質に関する化学反応速度または境膜物質移動の速度の内、反応速度または移動速度が小さい側が反応全体の反応速度を支配する(律速)考えは、反応物質の減少、生成物質の増加、固体化学物質からの溶解、に適用できる。

10 参考資料

1)秋吉亮・尾本行寛・杉田治八郎、環状路充填層における固液系物質移動、室蘭工業大学学術資源アーカイブス、p235-242,

2)藤吉誠・田中親男、フルフラールとソーダライムによる気体-固体反応、鹿児島大学工学部研究報告 第18号.(1976)、p104-108,

3)膜プロセス解析法 濃度分極と物質移動係数、https://chemeng.web.fc2.com/memb/m_mtc.html

以上