

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	“ Core model ” による非等温系固・気反応の解析
Title(English)	
著者(和文)	石田愈
Author(English)	MASARU ISHIDA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第319号, 授与年月日:1969年6月10日, 学位の種別:課程博士, 審査員:白井隆
Citation(English)	Degree:Dr. of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第319号, Conferred date:1969/6/10, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

“Core model”による非等温系固・気反応の解析

学 位 論 文

1969年3月提出

東京工業大学 大学院 博士課程

(化学工学専攻)

石 田 愈

目次

第1章 緒論

- 1-1 緒言 1-1
- 1-2 研究の目的ならびに方針 1-2

第2章 既往の研究

- 2-1 固・気反応 2-1
 - 2-1-1 Core model 2-1
 - 2-1-2 Homogeneous model 2-7
- 2-2 固体の熱分解 2-8
- 2-3 Core model で解析されている諸現象 2-10
- 2-4 多孔質固体内の物質移動と熱移動 2-11

第3章 固・気反応における化学反応と拡散の相互作用について 3-1 — Core model と Homogeneous model の関連性 —

- 3-1 一般的な固・気反応モデルの導入 3-3
- 3-2 Homogeneous model 3-10
- 3-3 Core model 3-12
- 3-4 結論 3-15

第4章 Core model に基づいた非可逆固・気反応の非等温解析 4-1

- 4-1 固・気反応に関する有効係数と不安定性について 4-4
 - 4-1-1 式の導入 4-4
 - 4-1-2 等温反応の解析 4-9
 - 4-1-3 非等温反応の解析 4-11
 - (1) 固・気反応速度におよぼす伝熱抵抗の影響 4-11
 - (2) 不安定性の解析と有効係数 4-12
 - (3) 有効係数におよぼす諸因子の影響 4-15
 - (4) 単一固体球に関する最適反応操作条件 4-18
- 4-2 固・気反応の反応経路の図式表示法 4-19
 - 4-2-1 反応経路を表わすための三角図表 4-19

4-2-2	反応経路を表わすための1モグラフ	4-23
4-3	結論	4-25
第5章	加熱空気流中における炭素-セメント球の燃焼	5-1
5-1	拡散律速域における炭素-セメント球の燃焼速度	5-2
5-1-1	実験装置	5-2
5-1-2	試料	5-3
5-1-3	実験方法	5-4
5-1-4	実験結果の代表例	5-5
5-1-5	実験結果の解析	5-9
5-2	炭素-セメント球の燃焼における不安定性	5-14
5-2-1	形状的不安定性	5-14
5-2-2	熱的不安定性	5-15
5-2-3	転移的不安定性	5-17
5-3	結論	5-19
第6章	Core modelに基づいた可逆固・気反応の非等温解析	6-1
6-1	式の導入	6-4
6-2	反応界面状態 (T_c, α_{Ac}) , (T_c, P_{Ac}) の図式的な求め方	6-11
6-3	(T, α_A) 線図, (T, P_A) 線図の応用例	6-15
6-4	多段固・気反応の非等温解析	6-19
6-5	結論	6-21
第7章	流動層内に吊るした石膏(平板・球)の乾燥と熱分解	7-1
7-1	実験装置	7-2
7-2	試料	7-3
7-3	実験方法	7-3
7-4	実験結果の代表例	7-4
7-5	実験結果の解析	7-7
7-6	逆反応についての考察	7-12
7-7	結論	7-13
第8章	単一粒子を対象とした固・気反応の非等温解析に関する 総括	8-1

第9章 移動層型固・気反応装置の設計	9-1
9-1 相互拡散系	9-2
9-2 一方拡散系	9-7

第10章 総括	10-1
---------	------

付録1 球状界面移動問題における擬定常状態近似の適用性について	11-1
---------------------------------	------

11-1 式の導入	11-3
11-2 数値計算	11-5
11-3 計算結果の整理	11-6
11-4 検討	11-8
11-9 結論	11-9

付録2 熱と物質の同時移動を伴う界面移動問題における気体顕熱の影響について	12-1
---------------------------------------	------

12-1 式の導入	12-2
12-2 考察	12-6
12-3 結論	12-8

Nomenclature

$a, b, \dots, s, s', \dots$

= stoichiometric coefficient for reacting components A, B, \dots, S, S', \dots

C = total molar concentration of gas, mole/cm³, kg-mole/m³

C_A = molar concentration of gas component A; similarly for B and I, mole/cm³, kg-mole/m³

C_{Ac} : at reacting core surface

C_{Am} : at boundary between reaction zone and ash layer

C_{Ao} : in bulk gas stream

C_{As} : at outer surface of particle

C_A' = molar concentration of gas component A in reaction zone, mole/cm³

C_{Ae} = equilibrium concentration of gas component A, mole/cm³

C_A^* = C_A/C_{Ao}

C_S = molar concentration of solid component S; similarly for S', mole/cm³, kg-mole/m³

C_{So} : initial concentration

\hat{c}_p = molar heat capacity of gas, cal/mol-°C, kcal/kg-°C

\hat{c}_s = molar heat capacity of solid S; similarly for S', cal/mol-°C, kcal/kg-°C

\tilde{c}_s = average molar heat capacity of solid defined in Eq. (9-5), kcal/kg-°C

D = molecular diffusivity, cm²/sec

$D_{O_2\text{-mix}}$: of oxygen in multicomponent system

D_{eA} = effective diffusivity of gas component A in ash layer; similarly for B, cm²/sec

D_{eA}' = effective diffusivity of component A in reaction zone, cm²/sec

D_{eA}^o = apparent frequency factor for effective diffusivity, cm²/sec

D_T = diameter of moving bed, m

- E_D = apparent activation energy for effective diffusivity, D_{eA} , cal/mole
 E_k = activation energy for reaction rate constant, k_s , cal/mole
 E_m = apparent activation energy for reaction rate, m_A , cal/mole
 G = molar flow rate of gas, kg-mole/m²-hr
 G_I = molar flow rate of inert gas I, kg-mole/m²-hr
 g_c = standard gravitational constant, (cm/sec)/sec
 H = absolute humidity, kg-H₂O/kg-dry air
 h_p = heat transfer coefficient at external gas film, kcal/m²-hr-°C
 $-ΔH_A$ = heat of reaction per mole of reactant A, cal/mole
 K' = partial equilibrium constant
 K'_C : based on concentration, C
 K'_p : based on partial pressure, p
 K'_x : based on mole fraction, x
 K_A = Adsorption equilibrium constant; similarly for B and I, cm³/mole
 k = permeability coefficient, cm²
 k_e = effective thermal conductivity of ash layer, kcal/m-hr-°C
 k'_e = apparent thermal conductivity defined in Eq. (12-12) or Eq. (12-17), kcal/m-hr-°C
 k_{mA} = mass transfer coefficient for gas component A at external gas film, cm/sec
 k_s = reaction rate constant based on area, cm⁴/mole-sec
 k_s^o = frequency factor for k_s , cm⁴/mole-sec
 k_v = reaction rate constant based on volume, cm³/mole-sec
 L = thickness, cm, mm
 l = distance from the outer surface of solid, cm, mm
 l_c : at reaction boundary
 M_A = total reaction rate of gas component A, mole/sec
 M_S = total reaction rate of solid component S, mole/sec

m_A = reaction rate based on unit surface at unreacted core,
mole/cm²-sec, mole/cm²-min

m_{VA} = reaction rate based on unit volume, mole/cm³-sec

P = pressure, atm

P_A : of gas A

P_{Ac} : of gas A at reacting core surface

P_{Ae}^* = equilibrium pressure of gas A, atm

p = partial pressure, atm

p_A : of gas component A

Q_{gen} = heat generation rate, cal/sec

Q_{loss} = heat loss rate, cal/sec

R = radius of spherical sample, cm, mm

\mathcal{R} = gas constant, cal/mole-°C

r = radius, cm, mm

r_c : at reacting core surface

r_m : at boundary between reaction zone and ash layer

r^* = r/R

r_c^* : r_c/R

S = molar flow rate of solid, kg-mole/m²-hr

T = temperature, °C, °K

T_c : at reacting core surface

T_{c1} : at reacting core surface 1 in multi-stage reaction;
similarly for T_{c2} , T_{c3}

T_o : of bulk gas stream

T_s : at outer surface of solid

T° : of atmosphere

T_B = bed temperature, °C

T_W = wall temperature, °C

T^* = $(T - T_c)/(T_o - T_c)$

t = time, sec, min, hr

t^* = time for complete conversion, sec

t^* = dimensionless time defined in Eq. (11-5) or Eq. (12-3)

U = overall heat transfer coefficient, kcal/m²-hr-°C

ΔU_A = difference of internal energy, cal/mole

u = velocity, cm/sec

W = weight of spherical sample, gr

W_1 : before reaction

W_∞ : after reaction

X = conversion of solid component S

x_A = mole fraction of gas component A: similarly for B and I

x_{Ac} : at reacting core surface

x_{Ao} : of bulk gas stream

x_{Ae} = mole fraction of gas component A at equilibrium

Z = height of moving bed, m

z = height, m

Greek Letters

β = defined in Eq. (4-17)

δ_n = defined in Eq. (12-6)

δ_m = defined in Eq. (11-6)

δ_n = equivalent thickness for gas film in heat transfer defined in Eq. (4-11)

δ_m = equivalent thickness for gas film in mass transfer defined in Eq. (4-5)

C_m = axial dispersion coefficient of moving bed, m^2/hr

C_n = axial thermal conductivity of moving bed, $kcal/m-hr-^\circ C$

ϵ = void fraction of ash layer

ϵ_T = void fraction of moving bed

ζ = defined in Eq. (12-6)

η_s = effectiveness factor for surface reaction

η_v = effectiveness factor for volume reaction

θ_s = defined in Eq. (3-60)

θ_v = dimensionless time defined in Eq. (3-16)

θ_{vc} : for complete reaction of the first stage

θ_v^* : for complete reaction of both stages

λ_c = defined in Eq. (A11-6)

μ = viscosity, $kg/m-sec$

ξ = dimensionless radius ($\xi = r/R$)

ξ_c : r_c/R

ξ_m : r_m/R

ϕ_s = defined in Eq. (4-16)

ϕ_s^0 = $Rak_s^0 C_0 / D_{eA}$

ϕ_v = defined in Eq. (3-13) based on D_{eA}

ϕ_v' = defined in Eq. (3-13) based on D_{eA}^2

第1章 緒論

1-1 緒言

固体燃料の燃焼、金属酸化物の還元、硫化鉱の焙焼などの無触媒固・気反応工業は化学工業の重要な一分野を占め、数百年、数千年に渡り、化学、金属、窯業などの各方面より研究が進められ進歩、発展してきた。これら固・気反応に関する研究は (i) 熱力学、(ii) 反応機構を対象とした反応工学、(iii) 化学反応と移動現象との相互作用を調べる反応工学に大別でき、このうち (iii) についてはさらに単一粒子を対象とした基礎研究(基礎反応工学)と固気反応装置の最適設計、最適操作を目的とし、固体が群として気体と接触する現象を対象とした応用研究(反応装置工学)に分類されている。

固体では純物質の指定が極めて困難であるにもかかわらず、最近の固体熱力学は気体、液体の熱力学に匹敵するほど発展してきている。それに対して (ii)、(iii) の無触媒固・気反応工学は触媒反応工学に較べて遅れている点が多い。これは、触媒反応と比較すると、固体自身が反応に直接関与している無触媒固・気反応は粒子内部の位置のみならず時間的にも変化していく現象であって、詳細な測定が難かしいためであると考えよう。その結果、固・気反応工業は他の化学工業に較べて今もなお熟練によって支えられている面が多々見受けられ、固・気反応工学の進歩、発展が望まれる次第である。

1-2 研究の目的ならびに方針

本研究は上の分類の (iii) 基礎反応工学、反応装置工学を対象とし、無触媒固・気反応における化学反応、物質移動、熱移動の相互関連性を解明し、固・気反応装置の合理的設計法の確立を目的として行ったものである。

本研究のオ2章以後の概要をつぎに示す。

オ2章では、固・気反応、固体の熱分解、ならびに固・気反応と類似なモデルで解析されている諸現象（固体の融解、液体の凝固、湿潤多孔質固体の乾燥、固体の昇化など）に関連ある既往の研究を整理する。

オ3章では、従来、粒径の変化しない単一固体粒子の反応速度解析に用いられている Core model (Unreacted-core shrinking model, Shell layer model, 殻状モデル) と Homogeneous model (Pseudo-homogeneous model, Continuous-reaction model, 擬均相モデル) の二つの見かけ上全く異っているモデルの相互関連性について考察する。

オ4章では、Core model に基づいてさらに反応熱を考慮した解析を行ない、まず非可逆固・気反応を例にとり化学反応、拡散、伝熱の各律速過程の相互作用ならびにそれにより生ずる固・気反応の不安定性現象に関して検討する。

オ5章では、炭素-セメント球を加熱空気流中で燃焼させる場合の実験を行ない、オ4章の考察結果を応用して実験結果の非等温解析を行ない整理し、また不安定性現象の実例を示す。

オ6章では、オ4章の固・気反応の非等温解析を平衡を考慮する必要のある可逆固・気反応にまで拡張し、(温度、濃度) 線図上の操作点、

反応点、タイ・ラインを用いて反応状態を表示する方法を提案する。

オ7章では、平板あるいは球形に成型した石膏を加熱流動層内に吊るし乾燥ならびに熱分解させる場合の実験を行ない、オ6章の非等温解析の結果を応用して実験結果を整理する。

オ8章では前章までの灰層を残し、粒径の変化しない単一固体粒子の反応速度に関する非等温解析ならびに実験結果を総括する。

オ9章では、以上オ4章よりオ8章までの非等温Core modelを基にして、移動層型固・気反応装置の熱収支を考慮した合理的な設計法について述べる。

オ10章は本研究の総括である。

なお、巻末の付録1では本研究でしばしば用いた擬定常状態近似に関してその適応性を検討する。

また、付録2では拡散する気体に伴ない移動する熱量の大きさ、ならびにその反応速度におよぼす影響について考察する。

第2章 既往の研究

本章では主として反応によって粒径が変化しないで反応残渣(灰層)が残る固・気反応、固体の熱分解に関する既往の研究を整理する。また、固・気反応モデルと類似のモデルで解析されているいろいろな現象についての既往の研究も整理してみた。

2-1 固・気反応

固・気反応モデルは反応が反応界面でおこる Core model と反応が粒子内部で一様に進んでいく Homogeneous model に大別できる。

2-1-1 Core model

Core model は Fig. 2-1 にその概要を示すように未反応領域と反応残渣の灰層の境界面で反応が起こり、この反応界面が順次内部へと進行していくモデルで、古くから界面移動問題として研究されてきた。このモデルは元来、氷の生成、水の凝固など主として伝熱の問題に適用されていた⁹⁾が、同じモデルが固体反応における拡散の問題にも適用されるようになり^{20, 41, 64)}、矢木/国井⁷⁰⁾によって化学反応、灰層内拡散、気体境界内拡散の3律速過程を考慮した Core model が提出されるにいった。本研究では灰層内を気相で拡散していく固・気反応を対象としているので、矢木/国井のモデルの大意を Wen の解説⁶⁹⁾を参考にして次に述べておく。なお、矢木/国井のモデルに関しては Levenspiel の著書³¹⁾にも、また、固相拡散を対象にした Wagner のモデル⁶⁴⁾

に関しては Kofstad の著書²⁴⁾に詳しく解説されている。

(1) 矢木/国井の固・気反応 Core model

Fig. 2-1 に示す半径 R [cm] の球状の固体 S が反応気体成分 A と次式の反応をおこす場合を例にとる。



灰層内における反応気体成分 A の濃度分布についての基礎式は

$$\epsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \quad (R > r > r_c) \quad (2-2)$$

で表わされ、境界条件は

$$r=R \text{ で } D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial r} = k_{mA} (C_{A0} - C_A) \quad (2-3)$$

$$r=r_c \text{ で } D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial r} = a k_s C_{s0} C_A \quad (2-4)$$

$$= a C_{s0} \left(-\frac{dr_c}{dt} \right) \quad (2-5)$$

と与えられる。ここに r_c は反応界面の半径 [cm] で、 k_s は面積基準の反応速度定数 [$\text{cm}^4/\text{mol} \cdot \text{sec}$] を表わしている。球状固体に関する Eq. (2-2) の積分は解析解が得られていないので通常左辺の $\epsilon (\partial C_A / \partial t)$ を 0 と近似して積分を行なう*。すなわち

$$0 = D_{eA} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \quad (2-6)$$

Eq. (2-6) を積分すると、灰層における反応気体成分 A のモル濃度 C_A は

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\left(1 + \frac{D_{eA}}{a k_s C_{s0} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{\left(1 + \frac{D_{eA}}{a k_s C_{s0} r_c}\right) \frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D_{eA}}{k_{mA} R}\right) \frac{1}{R}} \quad (2-7)$$

で表わされ、この Eq. (2-7) と Eq. (2-5) により反応界面の半径 r_c と

* これは擬定常状態近似として知られ、この近似を用いると数学上の解析が極めて簡単になる。なお、この近似の適用性に関しては付録 1 で検討した。

反応時間 t との向には次式が成立している。

$$t = \frac{R}{k_s C_{A_0}} \left[\left(1 - \frac{r_c}{R}\right) + \frac{R a k_s C_{S_0}}{2 D_{eA}} \left(1 - \frac{r_c^2}{R^2}\right) + \frac{R a k_s C_{S_0}}{3 D_{eA}} \left(\frac{D_{eA}}{k_{mA} R} - 1\right) \times \right. \\ \left. \times \left(1 - \frac{r_c^3}{R^3}\right) \right] \quad (2-8)$$

したがって、反応が完結するのに要する時間 t^* については Eq.(2-8) で $r_c = 0$ とおくことにより

$$t^* = \frac{R a C_{S_0}}{C_{A_0}} \left(\frac{1}{a k_s C_{S_0}} + \frac{R}{6 D_{eA}} + \frac{1}{3 k_{mA}} \right) \quad (2-9)$$

となる。Eq.(2-9)の右辺の弧括の中はそれぞれ化学反応、灰層内拡散、気体境膜内拡散の各抵抗を表わしていて、結局 Core model ではこれらの各抵抗が直列に結合されていることを示している。

Eq.(2-8)と Eq.(2-9)より化学反応過程が律速の場合には

$$t/t^* = 1 - (r_c/R) \quad (2-10)$$

灰層内拡散過程が律速の場合には

$$t/t^* = 1 - 3(r_c/R)^2 + 2(r_c/R)^3 \quad (2-11)$$

気体境膜^内拡散過程が律速の場合には

$$t/t^* = 1 - (r_c/R)^3 \quad (2-12)$$

反応界面の半径 r_c の代わりに固体Sに關する変化率 X

$$X = 1 - \frac{(4/3)\pi r_c^3}{(4/3)\pi R^3} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (2-13)$$

を用いると便利なることが多い。すると

$$\left. \begin{aligned} \text{化学反応律速では} \quad t &= \frac{R}{k_s C_{A_0}} [1 - (1-X)^{1/3}] \\ \text{あるいは} \quad t/t^* &= 1 - (1-X)^{1/3} \end{aligned} \right\} (2-14)$$

$$\text{ならびに} \quad t^* \propto R \quad (2-15)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{灰層内拡散律速では} \quad t &= \frac{a R^2 C_{S_0}}{6 D_{eA} C_{A_0}} [1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)] \end{aligned} \right\} (2-16)$$

$$\text{あるいは } t/t^* = 1 - 3(1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x) \quad]$$

$$\text{ならびに } t^* \propto R^2 \quad (2-17)$$

$$\text{気体境膜内拡散律速では } t = \frac{\alpha R C_{s0}}{3 R_{mA} C_{s0}} X$$

$$\text{あるいは } t/t^* = X \quad \left. \vphantom{\frac{\alpha R C_{s0}}{3 R_{mA} C_{s0}} X} \right\} (2-18)$$

$$\text{ならびに } t^* \propto R^{1.5 \sim 2} \quad (2-19)$$

Fig. 2-2 には Eq. (2-14), (2-16), (2-18) の関係を図示し、各過程が律速となった場合の無次元反応時間 t/t^* と変化率 X の関係を示してある。矢木/国井モデルのさらに詳細な点は原報⁷⁰⁾を参照されたい。

(2) 律速過程について

以前は実験結果を単一の律速過程で整理する報告が多く見られた。例えば鉄鉱石の還元の場合をとると Bogdandy / Janke⁶⁾ は灰層内拡散律速を、Kawasaki ら²²⁾ は境膜を含めた拡散律速を、McKewan³³⁾、Tremelis / Gauvin⁶¹⁾ は化学反応律速を採用している。しかし、最近では必ずしも一つの律速過程を選択できず、二つ以上の抵抗を同時に考慮して実験結果を解析している研究が増えてきている^{17, 52, 53, 67)}。また、境膜拡散律速と灰層内拡散律速についても、灰層の残る固・気反応では有効拡散係数 D_{eA} は通常分子拡散係数 D より小さく、また境膜物質移動係数 R_{mA} に関しては $Sr = R_{mA}^2 R / D > 2$ が成立しているので、Eq. (2-9) で $(1/3 R_{mA})$ が $(R/6 D_{eA})$ を無視できる程大きな値を採る場合はないと云え、境膜拡散過程が反応の全期間にわたって律速段階となることは^{一般に}ありえないことになる。一方、灰層内拡散律速の場合も反応開始時の灰層の厚みがまだ極めて薄い期間では境膜拡散抵抗を無視してしまうことはできない。そこで、灰層内ならびに境膜内拡散に関しては第3章ならびに第4章に見るように、両者を特に区別せず境膜を灰層の延長として

取扱う方が便利なことが多い。

(3) 平衡ならびに吸着について

固・気反応のうち炭素の燃焼のような反応は平衡から十分隔っていて逆反応を考慮する必要はないが、鉄鉱石の還元のように平衡を考慮しなければならない反応例も多い^{34, 35)}。さらに鉄鉱石の還元^{34, 36, 42)}炭素のガス化³⁾などのように生成した気体が反応面に吸着して反応を阻害する場合ならびに反応気体の吸着も考慮しなければならない場合などでは、化学反応抵抗の項にさらに吸着項を加える必要がある。

(4) 反応熱の影響

固・気反応の反応熱は一般に大きいにもかかわらず、固・気反応速度におよぼす反応熱の影響を考慮した研究は僅かしかない。これは等温解析でも化学反応、灰層内拡散、境界膜拡散の3つの律速過程を考慮しなければならないのに、さらに反応熱を考慮した非等温解析ではなおさら複雑になってしまうと思われるからであろう。

Cannon / Denbigh^{7, 8)}は硫化亜鉛結晶の酸化実験で、900°C以上の高温度域ではこれまで平滑だった反応面に凹凸が生ずることを認め、初めて反応熱の影響に注目し、発熱反応における形状的不安定性(反応面の凹凸)と熱的不安定性(発熱量線と放熱量線との不安定な交点)を論じた。その後、Shen / Smith⁵⁰⁾は擬定常状態近似を用いた熱収支式によってCannonらの理論を進め、単一固体球の反応の途中で律速段階が転移する可能性(転移的不安定性)のあることを見だし、さらにAris¹⁾により、熱的ならびに転移的不安定性が反応の途中で現れるか否かを判定するためのFig. 2-3の図表が作成された。この図ではま

ずいくつかの τ を定めてパラメータ m と λ を計算し、これを図上に点綴して得られた反応経路が環境温度 T_0/E_a (無次元) の補助線の内側に入る場合には熱的不安定性が現われていることになる。なお、Shen ならびに Aris は非等温系を対象としていながら Eq.(2-6) の等温系の式より出発しているが、非等温系の場合には反応気体成分の濃度 C_A ならびに有効拡散係数 D_{eA} も温度の関数となっているので、この場合 Eq.(2-6) は適当でない¹⁵⁾ (本研究の ρ 4章、 ρ 5章参照)。

以上のように、固・気反応の反応熱に関する研究は不安定性に関する理論的研究のみに限られているのが現状であり、化学反応律速域あるいは拡散律速域の安定域において反応熱が反応速度におよぼす影響に関する研究 ならびに 実験結果を非等温系として解析した実験的研究は皆無と云える。鉄鉱石の還元反応で律速過程に関する結論が各研究者ごとに個々まちまちなることは先に述べたとおりであるが、これらの解析に用いられた等温系¹¹⁾仮定も各研究結果が一致しない大きな原因と考えられ、今後、固・気反応の実験結果は非等温系として解析されることが望まれる。
反応熱による温度変化を考慮した

(5) Core model で解析された実験例

Core model で解析された固・気反応の実験例は次第に増えてきており、このうち鉄鉱石の還元に関しては Tremelís / Gauvin⁶⁰⁾, Dutilloy ら^{11,12)}、ならびに 原¹⁶⁾ の良い綜説がある。また Table 2-1 と Fig. 2-4 には既往の研究に見られる反応速度定数 k_s の代表例を、また Table 2-2 と Fig. 2-5 には有効拡散係数 D_{eA} ならびに化学反応速度定数と直接比較できるように Eq.(2-9) の $6D_{eA}/R$ の代表例をあげてある。

2-1-2 Homogeneous model

Weisz / Goodwin⁶⁸⁾ は触媒内に析出した炭素質を燃焼させる触媒の再生実験を行ったところ、625 °C の高温域では反応が Core model 状に進行するが、450 °C の低温域では粒子内で均一に反応が進み、始め炭素質で黒色だった触媒は再生時間の経過とともに灰色となり、ついには白色にもどっていくと報告している。これより以前に Ausman / Watson²⁾ は解析的にこの現象を説明している。すなわち、触媒反応と同じように反応が粒子内部の全域で進み得て、粒子内の単位体積当たりの反応速度は気体成分 A の濃度のみで比例すると仮定して、反応気体成分 A と反応固体成分 S の濃度に関する基礎式*

$$0 = D_{eA} \left(\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} \right) - a k_v C_{s0} C_A \quad (2-20)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k_v C_{s0} C_A \quad (2-21)$$

より出発し、化学反応律速 $[a k_v C_{s0} \ll (D_{eA}/R^2)]$ であれば粒子内で均一に反応が進むことになり、また灰層内拡散律速 $[a k_v C_{s0} \gg (D_{eA}/R^2)]$ であれば Core model 状に反応が進むことを解析的に示した。しかし、その中間域においては Eq. (2-20)、Eq. (2-21) の解析解は得られず、図式積分する必要があると述べている。なお、Lacey ら³⁰⁾ も平板を対象に同様な解析を行っている。また藤重¹³⁾ は単位体積当たりの反応速度が反応気体成分の濃度 C_A ばかりでなく、固体反応成分の濃度 C_s にも比例する場合を取扱ったが、この場合には解析解が得られず、途中や大胆な近似を用いて近似解を得ている。なお、固体成分の濃度 C_s が反応速度に影響をおよぼす場合については Mickley ら³⁷⁾ ならびに Wen⁶⁹⁾ がいくつかの例について数値解を求めている。

* 3章で用いる記号で表わしてある。

一方、Rossberg/Wicke⁴⁵⁾は炭素の燃焼実験を行ない、Fig. 2-6に示すように反応速度が温度とともに変化していくことを示した。同図にはまた、いろいろな温度域に対応する反応気体成分(酸素)の濃度分布の概略も示してある。IIの温度域の見かけの活性化エネルギー E' がIの温度域の活性化エネルギー E の半分に現われていることは触媒反応に関するTRiele⁶²⁾の解析で説明できる。このように、灰層の伴わない固・気反応についての化学反応と拡散の相互作用に関しては触媒の場合と同じであって、さらにWalkerら⁶⁶⁾、Hawtin/Murdoch¹⁹⁾により論じられている。

なお、灰層を伴わない固・気反応を対象にしたRossbergらの研究と灰層の残る固・気反応を対象としたAusmanらの研究の関係については本研究第3章で検討する。

2-2 固体の熱分解

固体の熱分解は古くから熱天秤、指差熱分析によって解析されており、伝熱の方面からの研究も進められてきている。しかし、化学工学的な研究はかなり新しく、1959年Satterfield/Feakes⁴⁷⁾は炭酸ガス雰囲気中で炭酸カルシウムの加圧成型物の熱分解を行ない、細かい粒子(0.2 μ)を成型した試料では分解温度は平衡温度に等しく現われるが、粗い粒子(10~15 μ)を成型した試料では分解温度が平衡温度より約10 $^{\circ}$ Cほど高く現われることを認め、熱分解における化学反応、物質移動、熱移動の各律速過程の相互関係を初めて論じた。その後、Narshimhan³⁸⁾は化学反応過程の抵抗が総括反応速度におよぼす影響は小さいと仮定して、固体の熱分解を熱と物質の同時移動と捉らえて考察を進め

$$\frac{R_p}{R_g} = \frac{\hat{C}_p}{\epsilon'} \frac{(\mu/\rho D)}{(\hat{C}_p \mu / R_e)} \quad (2-22)$$

の関係も導いている。ここに R_g は圧力差基準の境膜物質移動係数で、 $\epsilon' D$ が有効拡散係数 De_A に相当しているが、この Eq. (2-22) は反応期向中分解温度が一定に現われるとあらかじめ仮定して得られた関係で、必ずしも成立せず、逆に境膜物質移動係数 R_g 、境膜伝熱係数 R_p 、有効拡散係数 De 、有効熱伝導度 R_e の向に Eq. (2-22) の関係が成り立つときに分解温度は反応期向中全く一定に現われると云い変えた方がよい。

我国でも熱分解の研究は盛んで、田川/須藤⁵⁹⁾は雰囲気中の炭酸ガス圧をいろいろ変えて石灰石の分解速度を測定している。また、杉山らは石膏の熱分解^{18, 26, 55, 56)}、重曹の熱分解^{23, 57)}を精力的に研究している。彼らは主として3本の熱電対を粒子内に挿入し、実験で得られた温度変化と主として伝熱の立場からの理論に基づく計算結果とを比較しているが、実測した分解温度が計算値と必ずしも一致していない¹⁸⁾のは平衡解離圧の考慮を欠いているためと考えられる。

最近、古茂田ら²⁵⁾は炭酸鉛粉末をガラス円筒内に詰め、この分解速度を実測して第一段反応はほぼ化学反応律速で、第二段反応は拡散律速で反応が進むと結論した。この解析は拡散の立場に立っており興味あるが反応熱は考慮していない。

以上、全体として固体の熱分解に関する研究は固・気反応と独立に行なわれてきたと云えよう。ところが本研究の第6章で考察するように、両者は互いに密接に関連していて、今後、固・気反応と同様に、化学反応、拡散(物質移動)、伝熱の3律速過程を考慮した実験結果の解析が望まれる。

2-3 Core model で解析されている諸現象

Fig. 2-7 には3態平衡図を模式的に表わした。この図に含まれている相変化現象はほとんど Core model で解析されている。

たとえば、氷の生成、水の凝固は TM 上の現象で、この場合、相変化の起る温度（凝固点、融点）は圧力に關係なくほぼ一定で、また、原系と生成系の密度がほぼ等しいので、物質移動を伴わない全くの伝熱の問題として取扱えることが多い。このとき、温度分布に關しての擬定常状態近似がどれほど妥当であるかについては古くから論じられてきたが、これに關しては付録 1 で検討する。

湿潤多孔質物質の乾燥は Fig. 2-7 の TC 上の現象で、この場合には気体の密度は液体の $1/10^3$ 程であるから、気体の移動を伴うことになる。恒率乾燥は気体境膜内における熱と物質の同時移動の問題であり、一方、減率乾燥の二段は主として既乾燥層における熱と物質の同時移動の問題である。後者の減率乾燥の二段に關しては Nissan⁴⁾,³⁹⁾,⁴⁰⁾、桐柴⁶³⁾、杉山⁵⁸⁾、Krischer²⁷⁾、Luikov³²⁾ の研究がある。乾燥は一方拡散系あるいは粘性流系の現象であり熱分解反応と類似しているが、一般に界面抵抗（化学反応抵抗）は十分無視しうる点簡単であるが、蒸気の移動とともに液体水分の移動を同時に考慮しなければならない。

冷凍乾燥^{15), 21), 46)}を含めた昇華は TO 上の現象で、この場合にも気体の密度は固体の $1/10^3$ 程であるから熱と物質の同時移動の問題となり、普通の乾燥とは異って原系（固体）の移動が無視できるのでさらに固体の熱分解と類似していることになる。

このように対象は異っているが、それを構成している現象は共通な場合が多く、これらの解析に用いられているモデルは基本的には固・気反応、固体の熱分解のモデルと変わりない（オ6章参照）。

2-4 多孔質固体内の物質移動と熱移動

多孔質固体内の物質移動ならびに熱移動を考察する場合、有効拡散係数 DeA 、透過率 k 、有効熱伝導度 k_e が問題となる。たとえば DeA に関しては Currie¹⁰⁾、Wakao/Smith⁶⁵⁾、 k に関しては Green/Duwez¹⁴⁾、 k_e に関しては Seitz⁴⁹⁾、Kunii/Smith²⁹⁾ など数多くの研究が行われて多孔質固体の構造が極めて複雑であるにもかかわらず次第に解明されてきている。それぞれの研究をここで紹介することは省略するが、これらについては触媒粒子を対象にした Satterfield/Sherwood の著書⁴⁸⁾、Petersen の著書⁴⁴⁾、また、乾燥を対象にした Krischer の著書²⁷⁾、さらに k_e に関しては 国井の解説²⁸⁾ を参照すると良い。

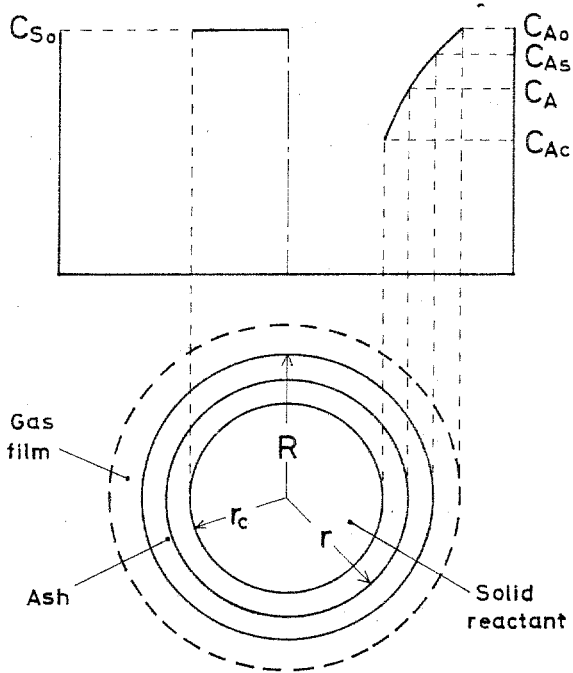


Fig.2-1 Schematic diagram of concentration profile for unreacted-core shrinking model

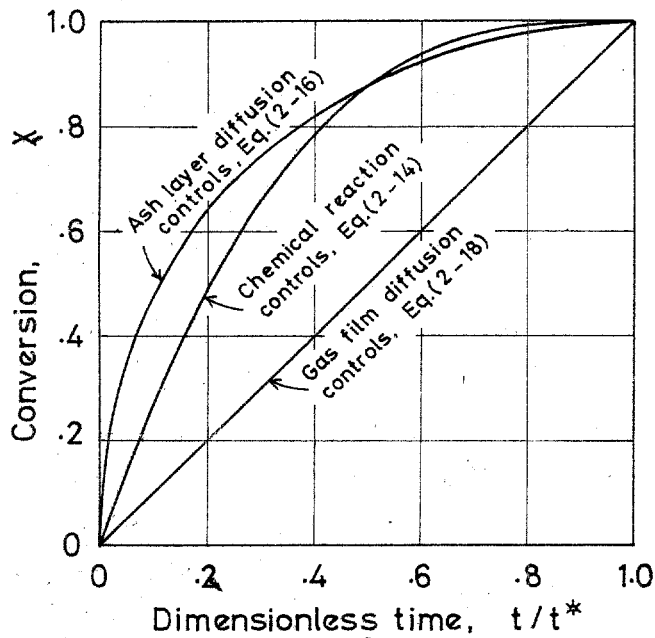


Fig.2-2 Fractional conversion of solid reactant as a function of dimensionless time for unreacted-core shrinking model (sphere)

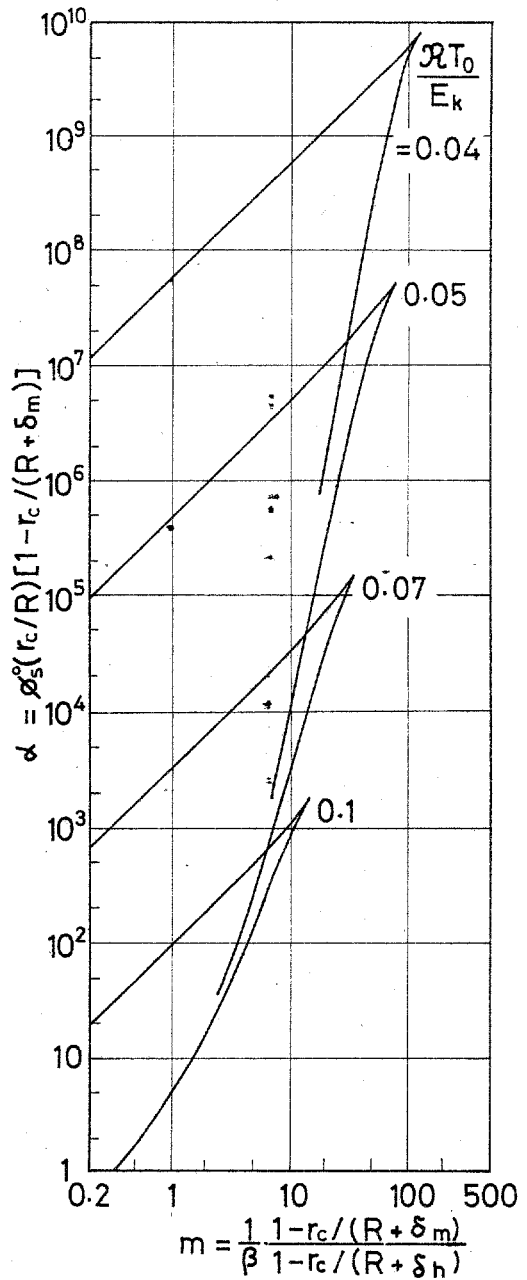


Fig. 2-3 Reaction regimes in the m, α plane for various exterior temperatures, $\mathcal{R}T_0/E_k$

Table 2-1 Chemical reaction controls

Investigator	Reaction	Particle diameter	Gas	Temp. °C	$\alpha R_s C_{s0}$ cm/sec	Rate, $-dc/dt = 8.0 \times 10^4 e^{-E_a/RT} p^{1/2}$ (cm/sec)	Activation energy	Reference
1. Cannon ⁷⁾ Denbigh (1957)	Zinc Sulphide Oxidation	few millimeters (O_2-N_2 mixture)	Air	722	0.0105			$680 < T (^{\circ}C) < 830$
				812	0.084 *	$E_a = 50$ kcal/g-mole	$C_A/aC_{s0} = 3.9 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-5}$	
				829	0.119	$p =$ partial pressure of O_2 (atm)		
2. Smith ⁵¹⁾ McKewan (1962)	Hematite pellets (porous) Reduction by H_2, CO (and their mixture)	15 ~ 19	H_2	760	1.38	Rate = $\frac{K_1 P_{H_2}}{1 + K_3 P_{CO}} + K_2 P_{CO}$ ($\frac{mg}{cm^2 \cdot min}$)	$C_A/aC_{s0} = 1.26 \times 10^{-4} \sim 1.70 \times 10^{-4}$	
			H_2	955	3.72			
			H_2	1120	7.35			
			CO	760	0.204	$E_a = 11.9$ kcal/g-mole in H_2 stream		
			CO	955	0.470	8.5 kcal/g-mole in CO stream		
			CO	1120	0.806			
3. McKewan ³³⁾ (1960)	Hematite pellets Reduction by H_2 (and H_2-N_2 mixture)	5 ~ 18	H_2	400	0.033	$E_a' = 14.9$ kcal/g-mole ($T < 550$ °C)		
			H_2	500	0.140			
			H_2	650	0.462			
			H_2	750	1.45	$E_a' = 15.3$ kcal/g-mole ($T > 600$ °C)		
			H_2	850	2.69			
			H_2	950	6.17			
			H_2	1050	9.50			
4. Parker ⁴³⁾ Hottel (1936)	Pure carbon (without ash) Oxidation	25	Air	700	0.266	Rate = $\frac{9.55 \times 10^{-6} P_{O_2}}{\sqrt{T}} e^{-E_a/RT}$ ($\frac{g}{cm^2 \cdot sec}$)		
			Air	800	2.32			
			Air	900	14.1	$E_a = 44.0$ kcal/g-mole		

* Calculated by assuming the reaction rate is proportional to the bulk oxygen concentration.

Table 2-2 Diffusion controls

Investigator	Reaction	Particle diameter	Gas	Temp °C	DeA cm ² /sec	D cm ² /sec	De/D	6DeA/R cm/aec	Rate Activation Energy
1. Ogawa ⁽⁴⁾ (1929)	Zinc Sulfide Oxidation	3.38 ~ 17.3 mm	Air	900	0.0506	1.49	0.034	(0.76)	
2. Yagi ⁽⁷¹⁾ Takagi Srimoyama (1951)	Pyrrhotite Roasting	90/100 mesh 10 ~ 16 mm	Air	600 700 800 900	0.00242 0.00581 0.01225 0.02173	0.94 1.11 1.29 1.47	0.00257 0.00523 0.00946 0.0148	(0.0242) 12	Rate $\propto d_p^{-1.5}$ E = 15.25 kcal/mol
3. Hellinckx ⁽²⁰⁾ (1954)	Coal shales (5 kinds) Combustion Oil shale Combustion	9 ~ 13.5 mm (C ₈₀ = 9 ~ 22 wt%) dp = 12 mm (C ₈₀ = 4 wt%)	Air Air	800 900 700 800	0.029 0.043 0.0064 0.027			0.295 0.437 0.063 0.266	
4. Kawasaki ⁽²²⁾ Walsfl (1958)	Iron Oxide Reduction	15 ~ 44 mm ($\epsilon_0 = 0.31$)	CO H ₂	870 980 1090 1200 700 870 1090	0.68 0.88 0.95 1.36 1.91 3.72 5.15	0.83 1.05 1.29 1.62 3.84 4.79 6.39	0.82 0.84 0.74 0.84 0.50 0.78 0.81	2.9 3.8 4.1 5.8 6.2 12.1 16.7	
5. Weisz ⁽⁶⁸⁾ Goodwin (1963)	Cracking Catalyst Regeneration CH _n : 0.5 < n < 1	3 ~ 5 mm ($\epsilon = 0.48$) (C ₈₀ = 1 ~ 5 wt%)	Air O ₂	705	0.00207 (Assuming CO ₂)			0.062	

*) ϵ_0 : Void fraction before reaction

Diffusin controls (Continued)

Investigator	Reaction	Particle diameter	Gas	Temp °C	DeA cm ² /sec	D cm ² /sec	DeA/R cm ² /sec	Rate Activation Energy
6. Suga ⁵⁴⁾	Alumina-Gromia	2~4 mm	Air	500	0.0109		0.435	
Furukawazono	Catalyst	(Cs ₀ = 14 wt%)		550	0.0112		0.448	
Kunugita	Regeneration			600	0.0129		0.516	
Otake				650	0.0152		0.607	E _D = 2.4 kcal/mol
(1966)				700	0.0270		1.08	

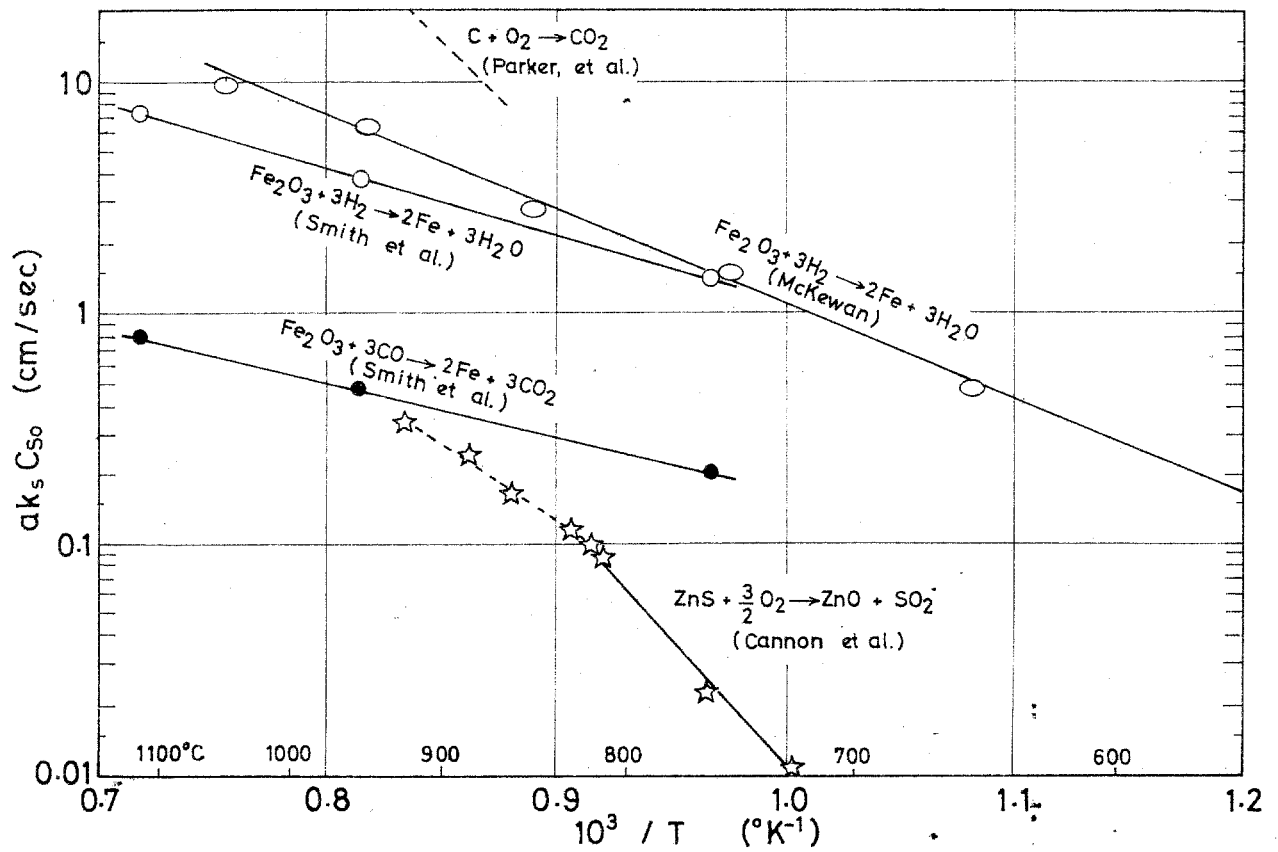


Fig.2-4 Effect of temperature on reaction rate constant

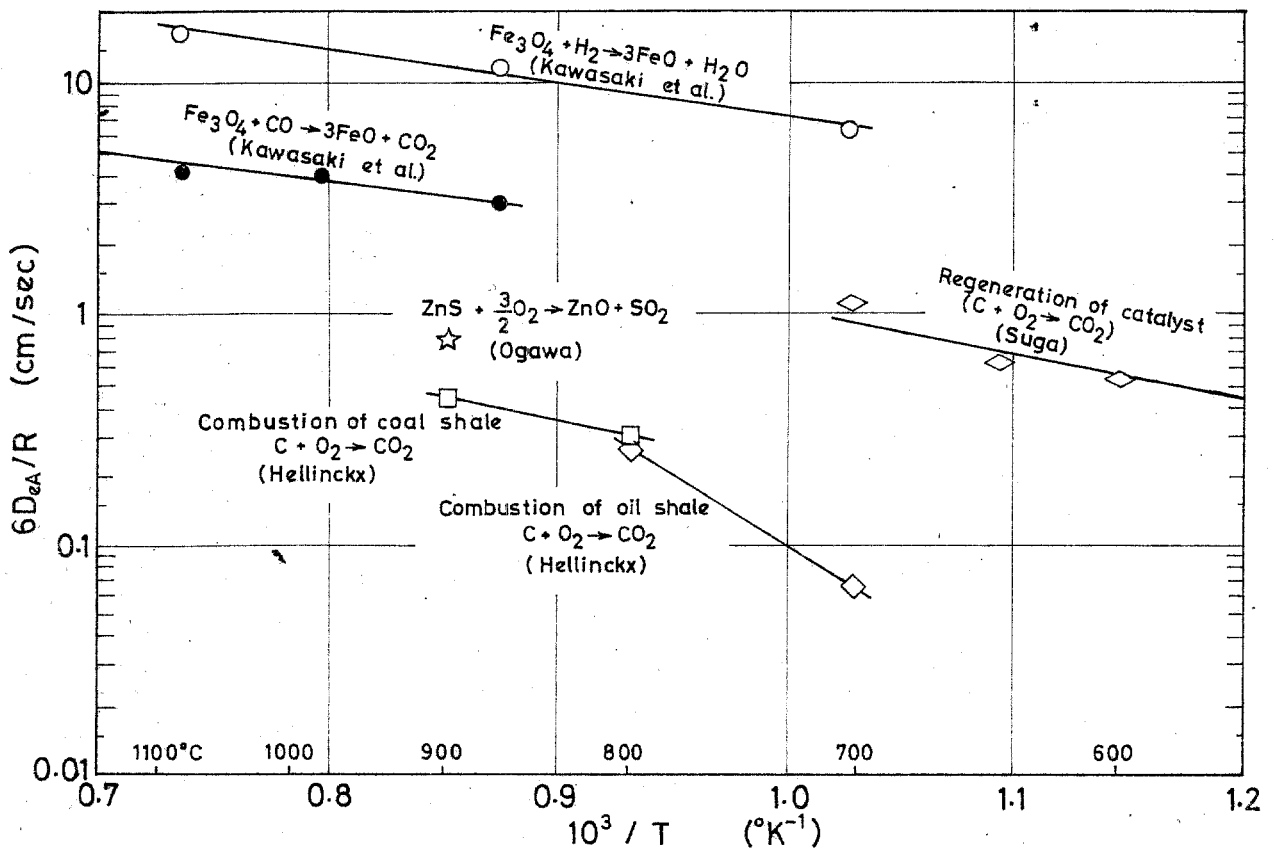


Fig.2-5 Effect of temperature on ash diffusion coefficient

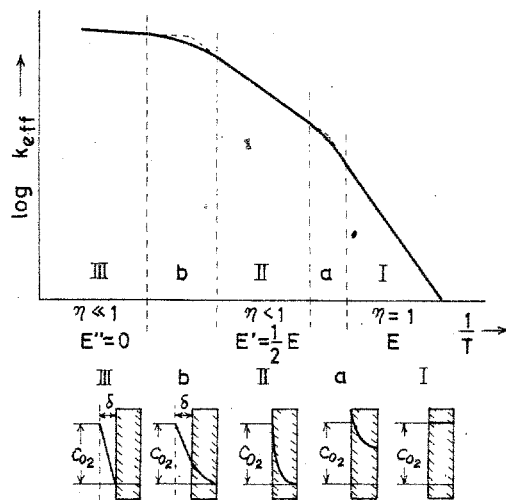


Fig.2-6 Three characteristic temperature regions I,II, and III (and transitional region regions a, b) in reactions of gas and porous solid

Upper: Temperature dependency of rate constant, k_{eff}
 Lower: Concentration profiles of gas reactant, O_2

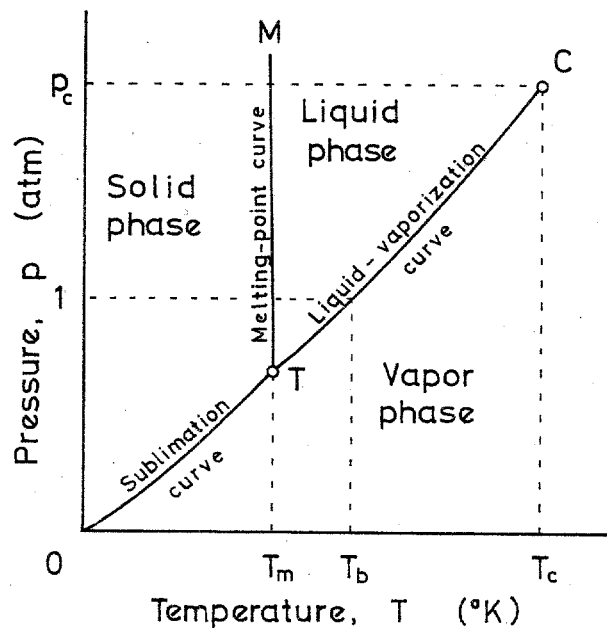


Fig. 2 - 7 Phase diagram

Literature cited in Chapter 2

- 1) Aris, R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 6, 315 (1967)
- 2) Ausman, J. M. and C. C. Watson, Chem. Eng. Sci., 17, 326 (1962)
- 3) Austin, L. G. and P. L. Walker, A.I.Ch.E. J., 9, 303 (1963)
- 4) Bell, J. R. and A. H. Nissan, A.I.Ch.E. J., 5, 344 (1959)
- 5) Bird, E., W. E. Stewart, and E. W. Lightfoot, "Transport Phenomena" Chap. 17, John Wiley & Sons. (1960)
- 6) Bogdandy, L. and Janke, W., Z. Elektrochem., 61, 1146 (1957)
- 7) Cannon, K. J. and K. G. Denbigh, Chem. Eng. Sci., 6, 145 (1957)
- 8) Cannon, K. J. and K. G. Denbigh, Chem. Eng. Sci., 6, 155 (1957)
- 9) Carslaw, H. S. and J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids" 2 ed. Chapter 11, Oxford University Press (1959)
- 10) Currie, J. A., Brit. J. Appl. Phys., 11, 318 (1960)
- 11) Dutilloy, D., P. C. Ghosh, and A. Rist, Rev. Metall., 61, 1043 (1964)
- 12) Dutilloy, D., P. C. Ghosh, and A. Rist, Rev. Metall., 62, 15 (1965)
- 13) Fujishige, H., J. Chem. Soc. Japan / Ind. Chem. Sec., 66, 891 (1963)
- 14) Green, L. and P. Duwez, J. Appl. Mechanics, 18, 39 (1951)
- 15) Gunn, R. D. and C. J. King, 61 Annual Meeting, A.I.Ch.E. Los Angeles, (1968)
- 16) Hara, Y., Meeting of Chem. Engrs. (Japan) Preprint p. 86 Nagoya (1968)
- 17) Hara, Y., Japan Inst. Met. Journ. 31, 207 (1967)
- 18) Hasatani, M. and S. Sugiyama, Kagaku Kogaku, 30, 734 (1966)
- 19) Hawtin, P. and R. Murdoch, Chem. Eng. Sci., 19, 819 (1964)
- 20) Hellinckx, L. J., Chem. Eng. Sci., 3, 201 (1954)
- 21) Kawamura, Y., Sinkuu (Vacuum), Japan, 6, 486 (1963)
- 22) Kawasaki, E., J. Sancerainte, and T. J. Walsh, A.I.Ch.E. J., 8, 48 (1962)
- 23) Kito, M. and S. Sugiyama, Kagaku Kogaku, 30, 904 (1966)
- 24) Kofstad, P., "High Temperature Oxidation of Metals", Chap. 5, John Wiley & Sons, Inc. New York (1966)
- 25) Komoda, R., Y. Nishi, and M. Kano, J. Chem. Soc. Japan / Ind.

- Chem. Sec., 71, 475 (1968)
- 26) Kondo T., M. Hasatani, and S. Sugiyama, Kagaku Kogaku, 31, 806 (1967)
 - 27) Krischer, O., "Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik" Erster Band, Zweite Auflage, Springer Verlag, Berlin (1963)
 - 28) Kunii, D., Journal of the J.S.M.E., 65, 1447 (1962)
 - 29) Kunii, D. and J. M. Smith, A.I.Ch.E. J., 6, 71 (1960)
 - 30) Lacey, D. T., et al., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4, 275 (1965)
 - 31) Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering" Chapter 12, John Wiley & Sons, Inc., New York (1962)
 - 32) Luikov, A. V., "Heat and Mass Transfer in Capillary-Porous Bodies", Pergamon Press (1966)
 - 33) McKewan, W. M., Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 218, 2 (1960)
 - 34) McKewan, W. M., Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 221, 140 (1961)
 - 35) McKewan, W. M., Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 224, 2 (1962)
 - 36) McKewan, W. M., Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 224, 387 (1962)
 - 37) Mickley, H. S., et al., Can. Jour. Chem. Eng., 43, 61 (1965)
 - 38) Narsimhan, G., Chem. Eng. Sci., 16, 7 (1961)
 - 39) Nissan A. H., et al., A.I.Ch.E. J., 5, 103 (1959)
 - 40) Nissan A. H., et al., A.I.Ch.E. J., 6, 406 (1960)
 - 41) Ogawa, Y., Tech. Rep. Tohoku Imp. Univ., 9, 175 (1929)
 - 42) Otake, T., S. Tone, and S. Oda, Kagaku Kogaku, 31, 71 (1967)
 - 43) Parker A. S. and H. C. Hottel, Ind. Eng. Chem., 28, 1334 (1936)
 - 44) Petersen, E. E., "Chemical Reaction Analysis" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1965)
 - 45) Rossberg M. and E. Wicke, Chem-Ing-Tech., 28, 181 (1956)
 - 46) Sandall, O. C., C. J. King, and C. R. Wilke, A.I.Ch.E. J., 13, 428 (1967)
 - 48) Satterfield C. N. and F. Feakes, A.I.Ch.E. J. 5, 115 (1959)
 - 49) Satterfield, C. N. and T. K. Sherwood, "The Role of Diffusion in Catalysts" Addison-Wesley Publishing Com. Inc. (1963)
 - 49) Sehr, R. A., Chem. Eng. Sci., 9, 145 (1958)
 - 50) Shen, J. and J. M. Smith, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4, 293 (1965)
 - 51) Smith, N. D. and W. M. McKewan, presented at the Blast

Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Conference, Detroit
(1962)

- 52) Spitzer, R. H., et al., Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 236, 726
(1966)
- 53) Ibid., 236, 1715 (1966)
- 54) Suga, K., et al., J. Chem. Soc. Japan / Ind. Chem. Sec.
69, 2035 (1966)
- 55) Sugiyama, S. and M. Hasatani, Kagaku Kogaku, 28, 355 (1964)
- 56) Ibid., 29, 158 (1965)
- 57) Sugiyama, S. and M. Kito, Kagaku Kogaku, 28, 810 (1964)
- 58) Sugiyama, S., et al, Kagaku Kogaku, 31, 1081 (1967)
- 59) Tagawa, H. and F. Sudo, J. Chem. Soc. Japan / Ind. Chem.
Sec., 61, 946 (1958)
- 60) Themelis, N. J. and W. H. Gauvin, Bull. Can. Inst. Min.
Met., 65, 225 (1962)
- 61) Themelis, N. J. and W. H. Gauvin, Trans. Met. Soc. A.I.M.E.
227, 290 (1963)
- 62) Thiele, E. W., Ind. Eng. Chem., 31, 916 (1939)
- 63) Toei, R., et al., Kagaku Kogaku, 29, 771 (1965)
- 64) Wagner, C., Z. physik. Chem., B21, 25 (1933)
- 65) Wakao, N. and J. M. Smith, Chem. Eng. Sci., 17, 825 (1962)
- 66) Walker, P. L., et al., Advances in Catalysis, 11, 133
(1959)
- 67) Warner, N. A., Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 230, 163 (1964)
- 68) Weisz, P. B. and R. D. Goodwin, J. Catalysis, 2, 397 (1963)
- 69) Wen, C. Y., Ind. Eng. Chem., 60, September, 34 (1968)
- 70) Yagi, S. and D. Kunii, Proc. 5th. Int. Symp. on Combustion
p. 231 (1955)
- 71) Yagi, S., K. Takagi, and S. Shimoyama, J. Chem Soc. Japan /
Ind. Eng. Sec., 54, 3 (1951)

第3章 固・気反応における化学反応と拡散の相互作用 について

— Core model と Homogeneous model の関連性 —

従来、金属酸化物の還元、硫化亜鉛の焙焼などの固・気反応の反応速度はほとんど Core model¹¹⁾ に基づいて解析されていることが多い。これは、固体の未反応層が一般に緻密であって、実際にはほとんど反応気体を通さず、未反応層と、反応が既に終わって空隙率が一般にはかなり大きくなっている既反応層（灰層）との境界面で反応が起こっているためである。また、化学反応の速度が非常に速いのに対して灰層内での気体の拡散が遅い場合にも、この Core model がほぼ適用できる。この場合、反応は未反応層と灰層の境界面のごく狭い範囲で起こっている。

一方、未反応の固体がきわめて多孔質のものであって、反応する気体が固体の内部にまで容易に拡散していく場合には、もはや Core model はあてはまらない。Weiszら¹⁰⁾が触媒粒子内に析出した炭素質の燃焼に關して、低温(450°C)では粒子内で一様に燃焼していくことを報告しているように、このような場合には固体と気体間の反応は固体粒子内部で均一に進み、固体粒子内全域にわたって固体反応成分の濃度が減少していく。このような多孔質な固体と気体間の反応速度を解析するには Homogeneous model が便利である。

固・気反応に關する Homogeneous model は数学的な取扱いが複雑になってしまうために、これまで特殊な場合の解しか求められていない。Ausmanら¹⁾は気体成分の濃度分布が擬定常状態を近似して取り扱えるとして仮定し、また、固体球内の単位体積当たりの反応速度が反応する気体成分の濃度のみ按比例し、固体成分の濃度には無関係しない場合

について Homogeneous model の解析を試みている。その中で一つの微分方程式の解を冪積分によって求めているために、その結果を簡単には利用しにくい欠点がある。

上述の Core model と Homogeneous model の二つの固・気反応モデルは、その反応様式もかなり異っているばかりでなく、さらに実際の固・気反応はこれら二つのモデルのどちらか一方だけで完全に説明できる場合は少ないのであって、おそらく両者の中向であることが多いと考えられる。そこで、この二つのモデル間の相互関係を明らかにし、広い条件下で適用できるようにさらに一般性のあるモデルを検討するのは意義あることであろう。

本章では、球状固体を例にとり、Core model と Homogeneous model との中向にあるさらに一般的な固・気反応モデルの解析解を求め、これまでの Homogeneous model および Core model と比較、検討を行ない、さらに触媒で用いられている有効係数の概念をこの固・気反応モデルにまで拡張して、固・気反応速度におよぼす固体粒子内ならびに固体の外表面をとりまいてる気体境膜内の拡散の影響を明らかにする。

3-1 一般的な固・気反応モデルの導入

今、次式で代表される固体S・気体A間の反応を考える。



反応気体成分Aと固体成分Sの物質収支より

$$\left. \begin{aligned} \epsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} &= \nabla \cdot (D_{eA} \nabla C_A) - m_{vA} \\ \frac{\partial C_S}{\partial t} &= -m_{vS} \end{aligned} \right\} (3-2)$$

ここに ϵ は固体粒子内部の空隙率を、 C_A 、 C_S は反応気体成分A、反応固体成分Sのモル濃度 [mol/cm^3] を、 D_{eA} は有効拡散係数 [cm^2/sec] を表わしている。また m_{vA} 、 m_{vS} はそれぞれ気体成分Aと固体成分Sの単位体積当たりの反応速度 [$\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$] で、量論的に

$$m_{vA} = a m_{vS} \quad (3-3)$$

が成り立っている。

境界条件は

$$\text{固体表面で} \quad D_{eA} \nabla C_A = k_{mA} (C_{A0} - C_A) \quad (3-4)$$

$$\text{固体中心で} \quad \nabla C_A = 0 \quad (3-5)$$

$$\text{反応開始時} (t=0) \text{で} \quad C_S = C_{S0} \quad (3-6)$$

ここに k_{mA} は境膜物質移動係数 [cm/sec] で、 C_{A0} は固体をとりまく気体中における反応気体成分Aの濃度を、 C_{S0} は反応固体Sの初期濃度を表わしている。

式を球形固体を例にとり、次の三つの仮定のもとに解く。

- (1) 固体球の大きさは反応によって変化しない。
- (2) 気体成分Aの濃度分布は擬定常状態的に取扱える ($\epsilon \partial C_A / \partial t \approx 0$)。

付録 1. に見るように、通常の固・気反応については、この擬定常

状態の近似は大体的場合差しつかえない。

- (3) 反応速度は固体成分 S の濃度には関係せず、初期濃度 C_{S0} のみに比例し、気体成分 A の濃度に一次可逆の場合を考える。即ち、式で表わせば

$$m_{vA} = a m_{vS} = a k_v C_{S0} (C_A - C_{Ae}) \quad (3-7)$$

ここに k_v は体積基準の反応速度定数 [$\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$] を、 C_{Ae} は気体成分 A の平衡濃度を表わしている。

球表面近くでは気体成分 A の濃度が高いために反応速度は球内部にくらべて速く、反応開始後ある時間たつと、まず表面にあった固体成分 S はすべて反応してしまい、それ以後は Fig. 3-1 にその概要を示したように、反応残渣の灰の層ができている。この灰層が形成される前の期間を α -段階、それ以後の灰層が次第に厚くなっていく期間を β -段階と呼ぶことにする。 α -段階の固体球内全域ならびに β -段階の反応領域内の気体成分 A の濃度ならびに有効拡散係数を便宜的に C_A' 、 D_{eA}' と表わし、一方、 β -段階の灰層での気体成分 A の濃度ならびに有効拡散係数を C_A 、 D_{eA} と表わすことにする。ここで、 D_{eA} と D_{eA}' は反応期間中それぞれ一定で変化しないと仮定する。

(1) α -段階

この期間における反応の概要を Fig. 3-2 に示す。Eq. (3-1), (3-2), (3-4), (3-5) の基礎式はこの場合次のようになる。

$$0 = D_{eA}' \left(\frac{d^2 C_A'}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A'}{dr} \right) - a k_v C_{S0} (C_A' - C_{Ae}) \quad (3-8)$$

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = -k_v C_{S0} (C_A' - C_{Ae}) \quad (3-9)$$

$$r=R \text{ で } D_{eA}' \frac{dC_A'}{dr} = k_{mA} (C_{A0} - C_A') \quad (3-10)$$

$$r = 0 \quad \text{で} \quad \frac{dC_A'}{dr} = 0 \quad (3-11)$$

Eq. (3-8), (3-10), (3-11) から反応気体成分 A の濃度分布を求めると

$$\frac{C_A' - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{1}{\theta_{vc}} \cdot \frac{\sinh(\phi_v' \xi)}{\xi \sinh \phi_v'} \quad (3-12)$$

$$\text{ここに} \quad \xi = \frac{r}{R}, \quad \phi_v' = R \sqrt{\frac{a k_v C_{S0}}{D_{eA}'}} \quad (3-13)$$

$$\theta_{vc} = 1 + \frac{D_{eA}'}{k_{mA} R} (\phi_v' \coth \phi_v' - 1) \quad (3-14)$$

Fig. 3-3 には $k_{mA} R / D_{eA}' = \infty$ の場合について気体成分 A におよぼす ϕ_v' の影響を示した。 $\phi_v' < 0.5$ の範囲では、拡散速度が化学反応速度に比較して速く、反応が粒子内全域で均一に進むことを表わしている。一方、 $\phi_v' > 50$ の範囲になると、化学反応速度が拡散速度より速く、気体成分 A は粒子の内部にまで拡散しないうちに反応してしまう。

固体成分 S の濃度変化は

$$C_S = C_{S0} - \int k_v C_{S0} (C_A' - C_{Ae}) dt$$

より

$$\frac{C_S}{C_{S0}} = 1 - \frac{\sinh(\phi_v' \xi)}{\xi \sinh \phi_v'} \cdot \frac{\theta_v}{\theta_{vc}} \quad (3-15)$$

ここに θ_v は無次元化した反応時間で次式で与えられる。

$$\theta_v = k_v (C_{A0} - C_{Ae}) t \quad (3-16)$$

固体成分 S についての変化率を X と表わすと

$$X = 1 - \int_0^R 4\pi r^2 C_S dr / \int_0^R 4\pi r^2 C_{S0} dr \quad (3-17)$$

より

$$X = \frac{3}{\phi_v'^2} (\phi_v' \coth \phi_v' - 1) \cdot \frac{\theta_v}{\theta_{vc}} \quad (3-18)$$

粒子内全体の反応速度 M_A, M_S [mol/sec] は

$$M_A = a M_S = 4\pi R^2 k_{mA} (C_{A0} - C_{Ae})$$

よリ

$$M_A = a M_s = \frac{4\pi R C_{A0} D_{eA}'}{\theta_{vc}} (\phi_v' \coth \phi_v' - 1) \quad (3-19)$$

ホ一段階の継続時間は Eq. (3-15) に $\xi = 1$, $C_s = 0$ を代入して次式で表わされる。

$$\theta_v = \theta_{vc} \quad (3-20)$$

Eq. (3-12), (3-19) より, ホ一段階の期間中, 気体成分 A の濃度分布ならびに反応速度は変化しない。これは単位体積当たりの反応速度 m_{vA} が Eq. (3-7) に示されているように反応固体成分 S の濃度 C_s に関係しないと仮定したためである。なお, Eq. (3-14) で定義されている θ_{vc} はこの恒率反応期間の継続時間 (無次元) を表わしていることになり, 殊に固体球をとりまく気体境膜の抵抗が小さくこれを無視できる場合には $R_{mA} R / D_{eA}' = \infty$ で $\theta_{vc} = 1$ となる。

また, Eq. (3-15), (3-18) より, ホ一段階が終了するときの固体成分 S の濃度分布ならびに変化率はそれぞれ次のように表わされる。

$$\frac{C_s}{C_{s0}} = 1 - \frac{\sinh(\phi_v' \xi)}{\xi \sinh \phi_v'} \quad (3-21)$$

$$X = \frac{3}{\phi_v'^2} (\phi_v' \coth \phi_v' - 1) \quad (3-22)$$

(2) ホ2段階

反応が進むにつれて, Fig. 3-1 に示したように固体球の内部は反応の完結した領域 (拡散領域) と反応の未完結な領域 (反応領域) とに分けられる。このときの反応気体成分 A, 固体成分 S についての基礎方程式ならびにその境界条件, 初期条件は次のように表わされる。

反応未完結層 (反応領域)	灰層 (拡散領域)
$0 = D_{eA}' \left(\frac{d^2 C_A'}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A'}{dr} \right) - a R_{vA} C_{s0} (C_A' - C_{Ae}) \quad (3-23)$	$0 = D_{eA} \left(\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} \right) \quad (3-26)$

反応未完結層 (反応領域)	灰層 (拡散領域)
$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k_v C_{s0} (C_A' - C_{Ae})$ (3-24)	$C_s = 0$ (3-27)
$r=0$ で $\frac{dC_A'}{dr} = 0$ (3-25)	$r=R$ で $D_{eA} \frac{dC_A}{dr} = k_{mA} (C_{A0} - C_A)$ (3-28)
$r = r_m$ で $C_A' = C_A$ (3-29)	
	$D_{eA}' \frac{dC_A'}{dr} = D_{eA} \frac{dC_A}{dr}$ (3-30)
$t = t_c = \frac{\theta_{vc}}{k_{v'} (C_{A0} - C_{Ae})}$ で	$C_s = C_{s0} \left[1 - \frac{\sinh(\phi_v' \xi)}{\xi \sinh \phi_v'} \right]$ (3-31)
	$r_m = R$ (3-32)

ここに r_m は面領域の境界面の半径を表わしている。

気体成分 A の濃度分布は Eq. (3-25), (3-28) の境界条件のもとで Eq. (3-23), (3-26) を積分すると

$0 \leq r \leq r_m$ では

$$\frac{C_A' - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{C_{Am} - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} \cdot \frac{\xi_m \sinh(\phi_v' \xi)}{\xi \sinh(\phi_v' \xi_m)} \quad (3-33)$$

$r_m \leq r \leq R$ では

$$\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{C_{Am} - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} \cdot \frac{\xi_m}{\xi} \cdot \frac{1 - r/(R + \delta_m)}{1 - r_m/(R + \delta_m)} + \frac{1 - r_m/r}{1 - r_m/(R + \delta_m)} \quad (3-34)$$

ここに $\xi_m = r_m/R$ で、また δ_m は固体球の表面をとりまく気体境膜内の拡散抵抗を灰層の抵抗に換算したときの相当厚みで次式で定義される。

$$\delta_m = R / [(k_{mA} R / D_{eA}) - 1] \quad (3-35)$$

一方、 C_{Am} は $r = r_m$ における反応気体成分 A の濃度を表わし、Eq. (3-29), (3-30) の境界条件を用いて、

$$\frac{C_{Am} - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{1}{1 + \frac{D_{eA}'}{D_{eA}} \left(1 - \frac{r_m}{R + \delta_m}\right) \left[\phi_v' \xi_m \coth(\phi_v' \xi_m) - 1\right]} \quad (3-36)$$

Fig. 3-4 には $\delta_m = 0$, $D_{eA} = D_{eA}'$ の条件のもとで $\phi_v (= \phi_v')$ をいろいろ

る変えにときの境界面 r_m とそこでの気体成分 A の濃度 C_{Am} との関係を示してある。 ϕ_v が小さいときには $C_{Am} \doteq C_{A0}$ となっているが、反応速度が拡散速度に比べて速くなり ϕ_v が大きな値になると $C_{Am} - C_{Ae}$ は 0 に近づいている。

また、固体成分 S の濃度変化は

$$C_s = C_s|_{t=t_c} - \int_{t_c}^t R_v C_{S0} (C_A' - C_{Ae}) dt$$

より

$$\frac{C_s}{C_{S0}} = 1 - \frac{\sinh(\phi_v' \xi)}{\xi \sinh \phi_v'} - \frac{\sinh(\phi_v' \xi)}{\xi} \int_{\theta_{vc}}^{\theta_v} \frac{\xi_m / \sinh(\phi_v' \xi_m) d\theta_v}{1 + \frac{De_A'}{De_A} (1 - \frac{r_m}{R + \delta_m}) [\phi_v' \xi_m \coth(\phi_v' \xi_m) - 1]} \quad (3-37)$$

Eq. (3-33) から, Eq. (3-37) までの各式は境界面の位置 ξ_m の関数として表わされているが, Eq. (3-37) を積分するためには ξ_m と θ_v との関係が必要である。そこで Eq. (3-37) で $\xi = \xi_m$, $C_s = 0$ とおいて, これを θ_v で微分すると

$$\frac{d\theta_v}{d\xi_m} = -\frac{1}{\xi_m} [\phi_v' \xi_m \coth(\phi_v' \xi_m) - 1] \left[1 + \frac{De_A'}{De_A} (1 - \frac{r_m}{R + \delta_m}) \{ \phi_v' \xi_m \coth(\phi_v' \xi_m) - 1 \} \right] \quad (3-38)$$

境界面が r_m となるまでに要する時間は Eq. (3-38) を積分すればよく,

$$\theta_v = \theta_{vc} + \int_1^{\xi_m} \frac{d\theta_v}{d\xi_m} d\xi_m$$

Ausmanら¹⁾は $De_A = De_A'$ の場合を考察し, 上式の積分に図解法を用いているが, この式は解析的に解けて, その結果は次のようになる。

$$\begin{aligned} \theta_v = 1 + \left(1 - \frac{De_A'}{De_A}\right) \ln \frac{\xi_m \sinh \phi_v'}{\sinh(\phi_v' \xi_m)} + \frac{\phi_v'^2}{6} (1 - \xi_m)^2 (1 + 2\xi_m) \\ + \frac{De_A'}{De_A} (1 - \frac{r_m}{R + \delta_m}) [\phi_v' \xi_m \coth(\phi_v' \xi_m) - 1] + \frac{\delta_m}{R + \delta_m} \cdot \frac{\phi_v'^2}{3} (1 - \xi_m^3) \end{aligned} \quad (3-39)$$

反応が完結するに要する時間 θ_v^* は $\xi_m = 0$ とおいて

$$\theta_v^* = 1 + \frac{\phi_v'^2}{6} \left(\frac{R + 3\delta_m}{R + \delta_m} \right) + \left(1 - \frac{De_A'}{De_A}\right) \ln \frac{\sinh \phi_v'}{\phi_v'} \quad (3-40)$$

Eq. (3-39) を Eq. (3-37) に代入すると, 固体成分 S の濃度分布として

$$\frac{C_s}{C_{s0}} = 1 - \frac{\xi_m \sinh(\phi_v' \xi)}{\xi \sinh(\phi_v' \xi_m)} \quad (3-41)$$

これより固体Sの変化率 X は

$$X = 1 - \xi_m^3 + (3\xi_m / \phi_v'^2) [\phi_v' \xi_m \coth(\phi_v' \xi_m) - 1] \quad (3-42)$$

以上で、反応未完結層の有効拡散係数 D_{eA}' と灰層の有効拡散係数 D_{eA} の違いを考慮した固・気反応モデルの解析解が得られたことになる。

次に固・気反応速度におよぼす拡散の影響を調べるために、体積基準の有効係数 η_v を次のように定義する。

$$\eta_v = \frac{\text{実際の反応速度}}{\text{(固体球内部での温度ならびに気体反応成分Aの濃度が) 外界の気体の値と等しいとしたとき得られる反応速度}} \quad (3-43)$$

触媒反応に関しては、分母の基準温度、基準濃度として一般に触媒表面における値が採られているが、固・気反応の場合には固体球表面での温度、濃度は変化率 X とともに変化してしまうので、その代わりに、反応期間中一定に保たれている周囲の気体についての値を採った。本章では等温反応を考えているので

$$\eta_v = \frac{\int R_v C_{s0} (C_A' - C_{Ae}) dV}{\int R_v C_{s0} (C_{A0} - C_{Ae}) dV} \quad (3-44)$$

第一段階では積分範囲を球全体にくり

$$\eta_v = \frac{3}{\phi_v'^2} [\phi_v' \coth \phi_v' - 1] \frac{1}{\theta_{vc}} \quad (3-45)$$

第二段階では積分範囲を反応未完結領域にくり

$$\eta_v = \frac{3}{\phi_v'^2 \xi_m^2} \cdot \frac{\phi_v' \xi_m \coth(\phi_v' \xi_m) - 1}{1 + \frac{D_{eA}'}{D_{eA}} \left(1 - \frac{r_m}{R + \delta_m}\right) [\phi_v' \xi_m \coth(\phi_v' \xi_m) - 1]} \quad (3-46)$$

Eq. (3-45), (3-46) で表わされた有効係数は化学反応抵抗と拡散抵抗の和である全抵抗に対して化学反応自体が占めている抵抗の割合に相当している。

3-2 Homogeneous model ($D_{eA} = D_{eA}^*$)

前節で考察したモデルで $D_{eA} = D_{eA}^*$ と置くと、このモデルは Ausman ら¹⁾によって提案された普通の Homogeneous model となる。Fig. 3-5 にはこの Homogeneous model について外側の気体境界膜内の拡散抵抗が十分小さい $\delta_m = 0$ の場合を例にとり、いろいろ ϕ_v ($= \phi_v^*$) の値を変えたときの反応時間と変化率との関係を示してある。

ϕ_v の値が大きくなり、気体成分 A の灰層内拡散過程が律速となるにつれて一本の線に収束している。この条件のもとでは Eq. (3-33), (3-34), (3-42), (3-39) は次のように簡単化できる。

$$0 \leq r \leq r_m \quad \text{で} \quad C_A = C_{Ae} \quad (3-47)$$

$$r_m \leq r \leq R \quad \text{で} \quad \frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{1 - r_m/r}{1 - r_m/R} \quad (3-48)$$

$$X = 1 - \xi_m^3 \quad (3-49)$$

$$\theta_v / \theta_v^* = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \quad (3-50)$$

また Eq. (3-40) と Eq. (3-13) より

$$\theta_v^* \propto R^2 \quad (3-51)$$

これらの結果は $r_m = r_c$ とおくと 気体成分 A の濃度分布に關して擬定常状態の近似を用いて解いた Core model の拡散律速の場合の解と変わりない [Eq. (2-16) 参照]。このことから、灰層内の拡散過程が律速である場合には Homogeneous model は Core model と全く同じモデルになっている。

一方、化学反応速度が非常に遅く、その過程が律速となっている場合には、 ϕ_v は 0 となって

$$0 \leq r \leq R \quad \text{で} \quad C_A = C_{A0} \quad (3-52)$$

$$C_S / C_{S0} = 1 - \theta_v / \theta_v^* \quad (3-53)$$

$$X = \theta_v / \theta_v^* \quad (3-54)$$

$$\theta_v^* \propto R^0 \quad (R \text{ に無関係}) \quad (3-55)$$

Fig. 3-5 の $t/t^* - X$ の関係は $0 < \phi_v < \infty$ の中間域においても Fig. 2-2 の Core model の関係と大差なく、したがって反応時間と変化率の関係のみからどちらが適合する正しいモデルであるかを決定することは難かしいことを表わしている。そこで Fig. 3-6 には両モデルの相違をさらに明確に表わすために、変化率と反応速度（初期反応速度との比として採っている。）との関係を示し、また Fig. 3-7 には Eq. (3-45), (3-46) から求めた変化率と有効係数 η_v の関係を示した。 ϕ_v の値が 1 より大きくなると η_v は次第に小さな値をとるようになり拡散律速へと移行していく。しかし、反応の終了する点 ($X = 1$) では ϕ_v の値には関係なく $\eta_v = 1$ となり、このときには化学反応過程が律速となっている。また Fig. 3-8 には $\phi_v = 2$ と 20 とについて気体境膜内拡散の影響を検討した。 $k_{mA} R / D_{eA}$ の値が 100 以下になる ($\delta_m > 0.01 R$) と、この影響が現われ始め、第一段階の期間中に特に顕著である。

3-3 Core model ($De_A' \ll De_A$)

次に De_A' が De_A に比較して非常に小さい場合について考察する。

このときには ϕ_v' は大きな値となるから $\ln[\xi_m \sinh \phi_v' / \sinh(\phi_v' \xi_m)]$ は $\phi_v'(1 - \xi_m)$ と近似できる。また De_A' / De_A が小さいことを考え合わせると、Eq. (3-39) と Eq. (3-42) はそれぞれ

$$\frac{\theta_v}{\phi_v'} = 1 - \xi_m + \frac{\phi_v'}{2} \sqrt{\frac{De_A'}{De_A}} (1 - \xi_m^2) - \frac{\phi_v'}{3} \sqrt{\frac{De_A'}{De_A}} \left(\frac{R}{R + \delta_m}\right) (1 - \xi_m^3) \quad (3-56)$$

$$X = 1 - \xi_m^3 \quad (3-57)$$

これらの式は擬定常状態の近似のもとに解いた Core model の

$$\theta_s = 1 - \xi_c + \frac{\phi_s}{2} (1 - \xi_c^2) - \frac{\phi_s}{3} \left(\frac{R}{R + \delta_m}\right) (1 - \xi_c^3) \quad (3-58)$$

$$X = 1 - \xi_c^3 \quad (3-59)$$

に相当し (Eq. (2-8), (2-13) 参照)、反応未完結層と灰層との境界面の無次元半径 $\xi_m (= r_m / R)$ は Core model の未反応層と灰層との境界面の無次元半径 $\xi_c (= r_c / R)$ に対応している。ここに ϕ_s と θ_s は

$$\phi_s = \frac{R a r_s C_{s0}}{De_A}, \quad \theta_s = \frac{r_s (C_{A0} - C_{Ae}) t}{R} \quad (3-60)$$

で定義され、それぞれ面積基準の反応速度定数 r_s が含まれている。

Eq. (3-56) と Eq. (3-58) はらびに Eq. (3-57) と Eq. (3-59) との類似性は、Fig. 3-3 で ϕ_v' が 100 以上にもなると反応領域内部 ($r < r_m$) では $(C_A' - C_{Ae})$ の値がほとんど 0 になってしまい、反応気体成分 A が反応領域内部にまで拡散していけないことから領ける。そこでこれらの式を比較してみると、体積基準の ϕ_v , θ_v , r_v と面積基準の ϕ_s , θ_s , r_s との間にはそれぞれつぎの関係がある。

$$\phi_s = \phi_v \sqrt{\frac{De_A'}{De_A}} \quad (3-61)$$

$$\theta_s = \frac{\theta_v}{\phi_v'} \quad (3-62)$$

$$R_s = \sqrt{\frac{DeA R_v}{a C_{s0}}} \quad (3-63)$$

Eq. (3-63) において、 R_s は $\sqrt{R_v}$ に比例し、ある程度の多孔性を有する固体の反応で Core model に基づいて解析された活性化エネルギーは真の値の 1/2 という小さい値をとることになる。触媒反応においては拡散律速域で見かけ上の活性化エネルギーが真の値の半分になり⁸⁾、また §2-1-2 で紹介したように (Fig. 2-6 参照)、灰層が生成しない多孔質固体・気体相反応では化学反応律速域と境膜拡散律速域との中間の温度域で、活性化エネルギーがみかけ上真の値の 1/2 に現われていた^{6,9)}。Eq. (3-56), (3-63) の結果は、上述の触媒反応、灰層の生成しない固・気反応と同様に、灰層の残る多孔質固体・気体相反応においても $DeA' \ll DeA$ の場合には、活性化エネルギーがみかけ上真の値の半分に現われる温度域が存在し、この温度域における反応時間 τ と固体の変化率 X との関係はちょうど Core model の化学反応律速域における $\tau-X$ の関係と等しいことを示している。

前章では酸化鉄ペレットの還元速度についていくつかの既往の研究を紹介したが、ほかの文献をも含めて Core model で解析された場合の活性化エネルギーは 4.2 ~ 15 kcal/mol とかなり小さい値が得られている^{2, 3, 4, 5, 7)}。このように鉄鉱石の還元反応において低い活性化エネルギーの値が報告されている原因の一つは Eq. (3-63) での見かけの活性化エネルギーの低下によるものと説明できるであろう。

以上の結果、固・気反応に関する Core model と Homogeneous model の関係を要約すると Fig. 3-9 のようになる。多孔質固体が化学反応律速域で反応していく場合には粒子内に均一に反応が進んでいく (Fig. 3-9, A)。本章では反応速度が気体の濃度に比例

する場合に限って考察してきたが、実際にはそれぞれの反応のメカニズムによって反応速度が異っているために、Aは幅を持たせて表わしてある。一方、Bは未反応固体が緻密で、その内部まで反応気体が拡散しえない場合の化学反応律速点である。多孔質固体の場合にも反応未完結領域での有効拡散係数 D_{eA}' が灰層での有効拡散係数 D_{eA} にくらべて小さければ小さいほど B とほぼ同じ様相を呈し、この領域で得られる活性化エネルギーは A の領域における値の $1/2$ となって現われる。さらに拡散の影響が増し、ついに拡散律速になると、もはや反応のメカニズム、固体の多孔質性に関係なく、反応界面を伴って反応が進行していく。

3-4 結論

単一固体球の反応について、反応の完結した領域と反応が未完結の領域とで有効拡散係数がそれぞれ D_{eA} と D_{eA}' と異った値をとる場合の固気反応モデルを擬定常状態の近似を用いて解析的に解いた。また、有効係数 η_v の概念をとり入れて、灰層内ならびに気体境界内の拡散抵抗が反応速度におよぼす影響を明らかにした。

このモデルで $D_{eA} = D_{eA}'$ とおくと、従来の Homogeneous model となり、 $D_{eA} \gg D_{eA}'$ とおくと Core model となり、面積基準の反応速度定数 R_s と体積基準の反応速度定数 R_v との間には

$$R_s = \sqrt{\frac{D_{eA}' R_v}{a C_{s0}}} \quad (3-63)$$

が成立している。なお Core model で取り扱える範囲は $\phi_v' > 100$ であると云えよう。

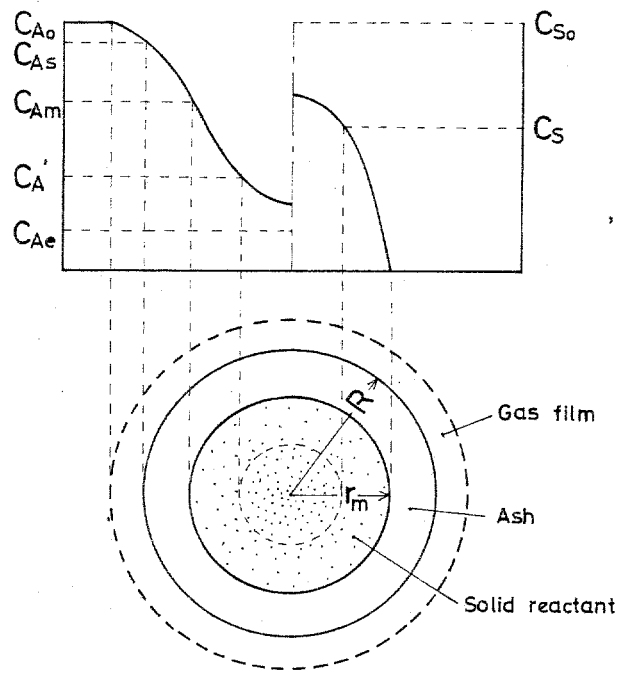


Fig.3-1 Schematic diagram of concentration profile in the second stage

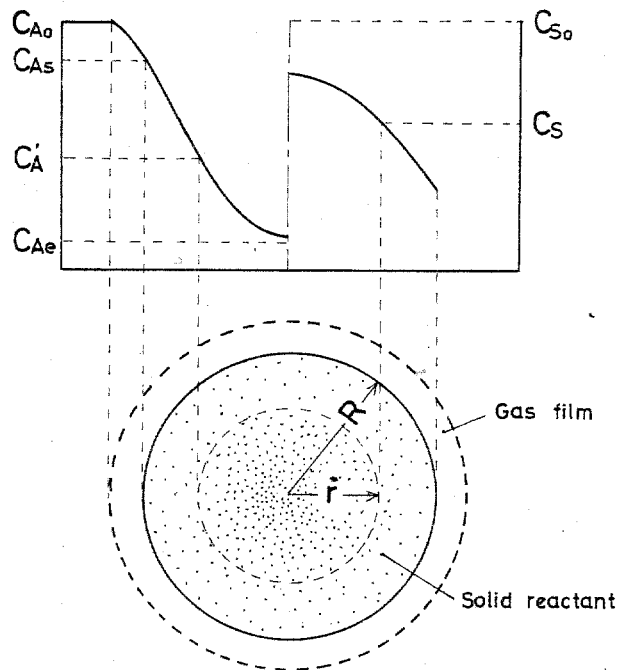


Fig.3-2 Schematic diagram of concentration profile in the first stage

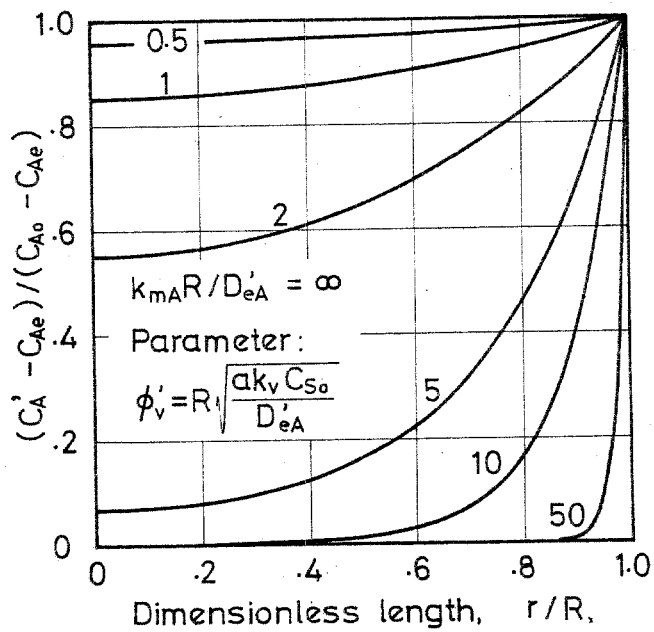


Fig. 3-3 Influence of parameter ϕ_v on concentration profile of gas component A

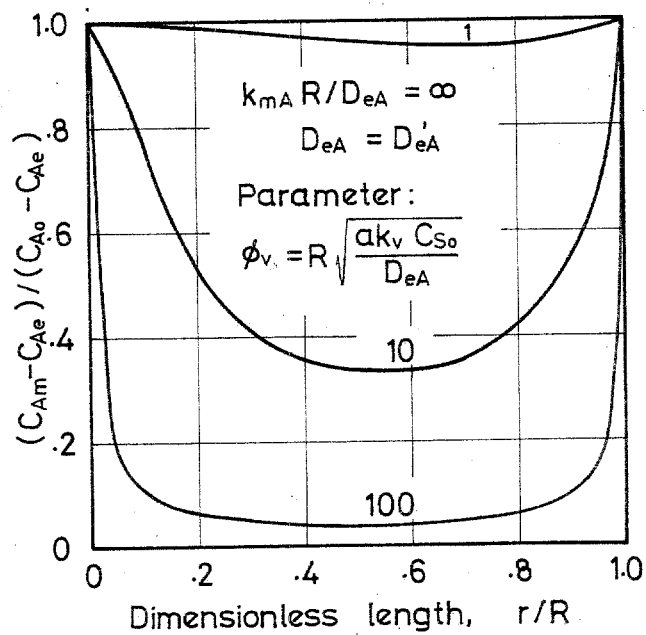


Fig. 3-4 Influence of ϕ_v on C_{Am} , the concentration of component A at the boundary

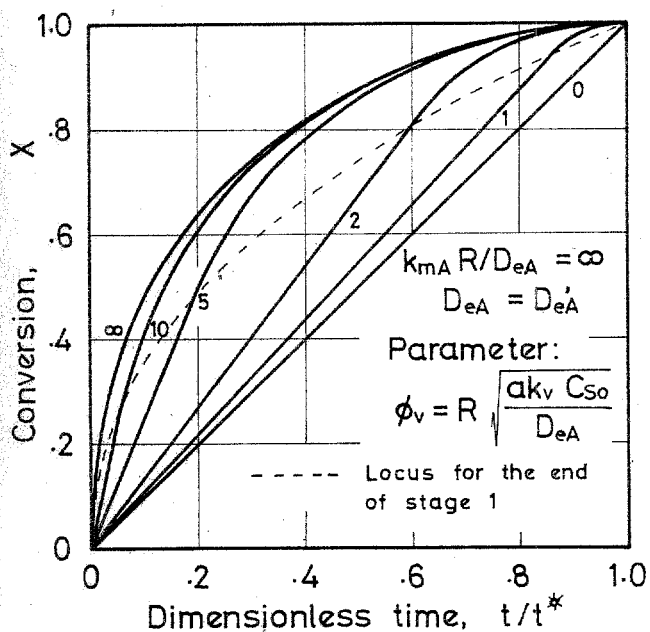


Fig. 3-5 Fractional conversion of solid reactant as a function of dimensionless time for homogeneous model (sphere)

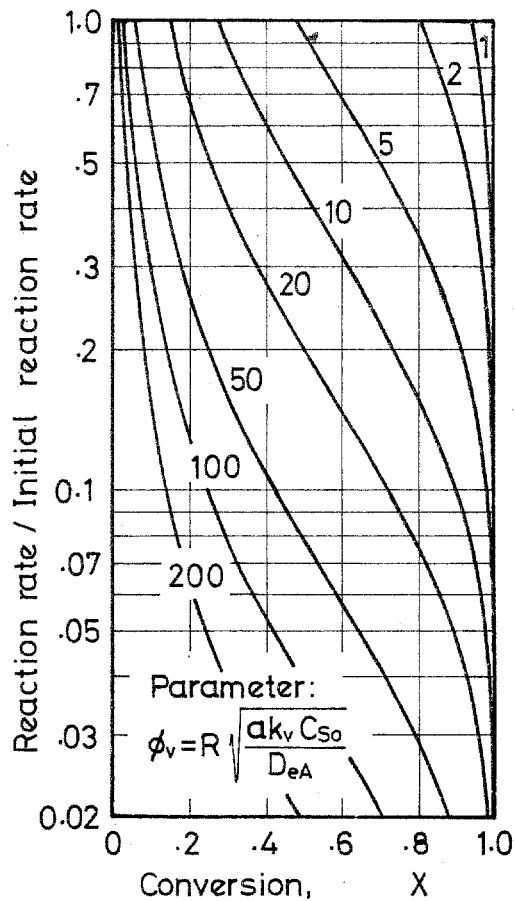


Fig. 3-6 Relation between conversion and reaction rate for $k_{mA}R/D_{eA} = \infty$ and $D_{eA} = D_{eA}'$

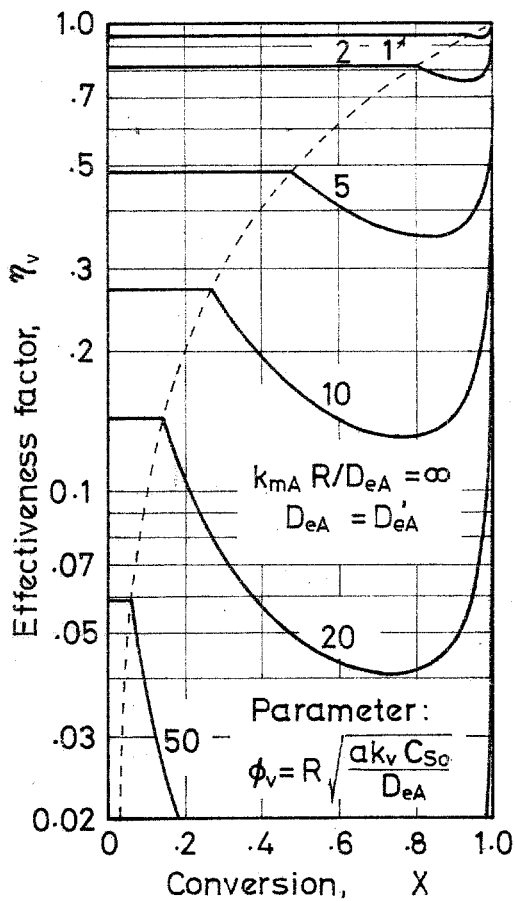


Fig.3-7 Effect of ϕ_v on effectiveness factor, η_v

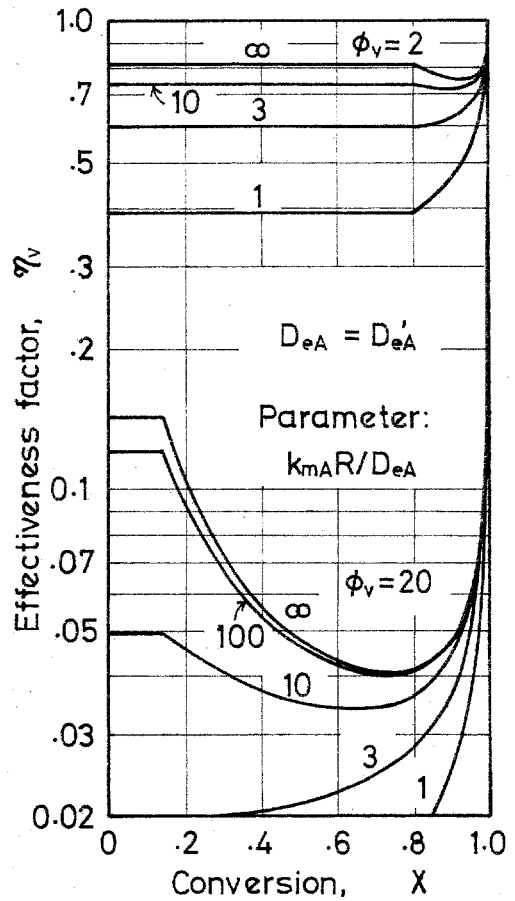


Fig.3-8 Effect of $k_{mA} R / D_{eA}$ on effectiveness factor, η_v

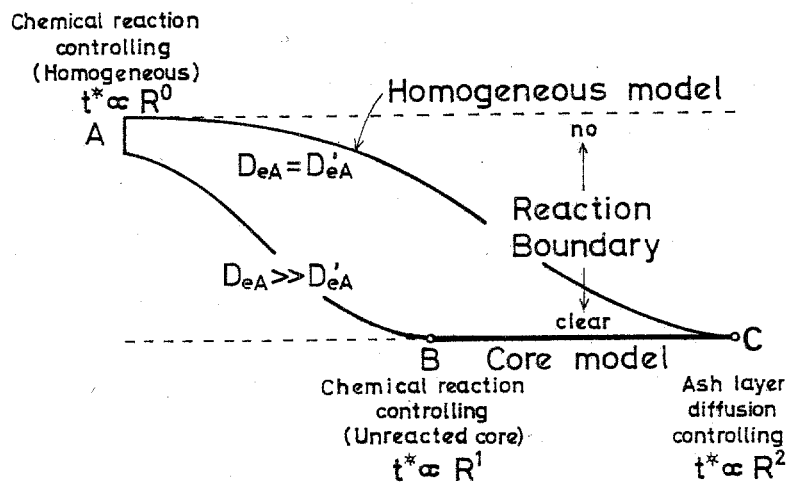


Fig.3-9 Comparison of solid-gas reaction models

Literature cited in Chapter 3

- 1) Ausman, J. M. and C. C. Watson, Chem. Eng. Sci., 17, 323 (1962)
- 2) Feinman, Jerome, and T. D. Drexler, A.I.Ch.E. J., 7, 584 (1961)
- 3) Hara, Y. et al., Japan Inst. Met. Journ., 31, 207 (1967)
- 4) McKewan, W. M., Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 218, 2 (1960)
- 5) Ibid., 221, 140 (1961)
- 6) Rossberg, M. and E. Wicke, Chem-Ing-Tech. 28, 181 (1956)
- 7) Themelis, N. J. and W. H. Gauvin, Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 227, 290 (1963)
- 8) Thiele, E. W., Ind. Eng. Chem., 31, 916 (1939)
- 9) Walker, F. D., Jr. F. Rusinko, and L. G. Austin, Advances in Catalysis, 11, 133 (1959)
- 10) Weisz, P. B. and R. D. Goodwin, J. Catalysis, 2, 397 (1963)
- 11) Yagi, S. and D. Kunii, "Fifth Symposium (International) on Combustion", p. 231, Reinhold, New York (1955)

第4章 Core model に基づいた非可逆固・気反応の 非等温解析

固・気反応は固体燃料の燃焼、金属酸化物の還元、硫化鉱の焙焼、炭素質の析出した触媒の再生など、化学工業、金属工業の重要な一分野を占めている。矢木ら¹⁵⁾によって Core model が固・気反応の速度解析に適用されて以来、固・気反応の速度ならびに律速過程に関していくつかの実験的研究結果がこのモデルによって解析されている。しかし、律速過程に関する結論については各研究者ごとに個々まちまちなのが現状である。これまでの研究のほとんどは固・気反応速度におよぼす反応熱の影響を無視できると仮定し、等温系として解析されてきたが、この等温系の仮定が各研究結果の一致しない一つの大きな原因と考えられる。

Cannon ら³⁾は硫化亜鉛の結晶の酸化実験で、 900°C 以上になるとこれまで平滑だった反応面に凹凸が生ずることを認め始めて反応熱の影響に注目し、(1) 発熱量線と放熱量線との不安定な交点と (2) 反応面の凹凸 という二種類の反応熱が原因となっている不安定性があることを指摘した。前者の不安定性は発熱量線と放熱量線とが三点で交わることもあり、そのうちの一点が不安定点であることを表わし、後者の不安定性は反応が進み灰層が厚くなるにつれて単位反応面積当りの反応速度が次第に速くなるために起こると説明している。

Shen ら¹¹⁾は擬定常状態の近似を用いた熱収支式によって、Cannon らが定性的に述べた Metastable な交点を解析したところ、単一固体球の反応の途中で律速段階が転移する可能性のあることを見だし、この転移が起こりうるおおよその条件を数式で表わした。

Aris¹⁾は Shen らの導いた式がタンク型反応器の式と類似している点に注目し、タンク型反応器の安定性に関する議論を固・気反応に適用した。固・気反応は反応が進むにつれて反応界面の位置が変化していくためにタンク型反応器の場合に比べて非常に複雑であるが、反応の途中で Metastable な交点が現われてくるか否かを判定できる図表を作成している。

前章では Homogeneous model と Core model を比較し、Homogeneous model も拡散の影響が強くなるにつれて Core model の化学反応律速と同じような性質を示すようになり、また、さらに拡散の影響が強くなりついに灰層内での拡散過程が律速になると、Homogeneous model は Core model と全く一致することを示した。反応が粒子内で均一に非常にゆっくり進むような条件下で工業的な固・気反応を行なわせることはむしろ少ないと考えられるので、本章以降特に反応速度におよぼす反応熱の影響をも考慮する場合には、Cannonら、Shenら、Aris と同様、解析上簡単な Core model を例にとる。

本章の §4-1 では触媒反応で用いられている有効係数の概念を固・気反応にまで拡張すると、固・気反応速度におよぼす物質移動、熱移動の影響を的確に表示できることを示し、これまでの不安定性の問題を再検討するとともに、従来よりあげられていない反応速度におよぼす反応熱の影響の大きさ、ならびに、化学反応、物質移動、熱移動の各律速過程の相互関連性について検討する。また、単一固体球の最適反応条件に関する考察を試みる。

§4-2 では固・気反応の反応経路を表わす2種類の図表を提案する。その一つは化学反応律速、拡散律速、伝熱律速を頂点とする三角図表で、反応が進むにつれて各抵抗の占める割合が変化していく様子を表

示できる。他の一つはノモグラフの原理を利用した図表で、この図により反応界面の温度 T_c が簡単に求められ、また、熱的、転移的不安定性が反応の途中に現われるか否かが判定できる。

4-1 固・気反応に関する有効係数と不安定性について

4-1-1 式の導入

球状の固体 S が気体成分 A と次式の反応を起こす場合を例にとる。



この反応では粒径の変化はなく、また平衡からかなり隔った条件にあって逆反応を考慮する必要がないと仮定し、Fig. 4-1 に示した Unreacted-core を残しながら反応が進む場合を考える。

既反応層（灰層）内における反応気体成分 A の濃度分布についての基礎式は

$$\epsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 C D_{eA} \frac{\partial x_A}{\partial r}) \quad (4-2)$$

Shen ら¹¹⁾ ならびに Aris¹⁾ は非等温系についても Eq. (2-6) の等温系の式より出発しているが、Eq. (2-6) の気体成分 A の濃度 C_A は温度に逆比例しているので、本章で考察するような非等温系の場合には反応気体成分 A のモル分率 x_A を用い、Eq. (4-2) を基礎式とする方がより正しい。なお Eq. (4-2) の C [mol/cm³] は気体全成分の濃度を表わしている。

境界条件としては

$$r = R + \delta_m \quad x_A = x_{A0} \quad (4-3)$$

$$r = r_c \quad C D_{eA} \left(\frac{\partial x_A}{\partial r} \right) = a R_s(T_c) C_{S0} C_A(T_c) \quad (4-4)$$

ここに r_c は反応界面の半径 [cm] で、 R_s は面積基準の反応速度定数 [cm⁴/mol·sec] を表わしている。Eq. (4-4) の右辺は単位面積当たりの反応速度 m_A [mol/cm²·sec] を表わし、反応速度 m_A は反応気体成分 A の濃度に比例し、反応固体成分 S の初濃度 C_{S0} に比例すると仮

定している。反応前の固体球には反応固体成分 S が一様に分布しているとして、Eq. (4-4) の C_{S_0} は定数として取り扱おう。

δ_m は固体球をとりまく気体境界膜内での拡散抵抗を灰層の抵抗に換算したときの相当厚み [cm] で、Eq. (3-35) と同様、境界物質移動係数 k_{mA} と次の関係がある。

$$\delta_m = R / [(k_{mA} R / D_{eA}) - 1] \quad (4-5)$$

灰層内での気体成分 A の有効拡散係数 D_{eA} は通常分子拡散域では絶対温度 T の 1.5 ~ 2 乗に、Knudsen 拡散域では 0.5 乗に比例して増大するが、本章では近似的に両者の平均を採って $T^{1.0}$ に比例していると仮定する。なお、理想気体については全濃度 C は T に反比例しているので $C D_{eA}$ は温度 T に関係しない。したがって灰層内での位置 r には関係しない量であるともみさせる*。

第3章と同様に、また付録1で見るとEq. (4-2)の左辺 $\epsilon (∂C_A / ∂t)$ の値は極めて小さく、擬定常状態の近似が妥当であるからこれを消去すると

$$0 = C D_{eA} \left(\frac{\partial^2 x_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial x_A}{\partial r} \right) \quad (4-6)$$

Eq. (4-6) を積分することにより、反応界面 r_c における反応気体成分 A のモル分率 x_A は次式のように表わせる。

$$\frac{x_{Ac}}{x_{Ao}} = \frac{T_c / r_c^2 \alpha R_s(T_c) C_{S_0} T_0}{[T_c / r_c^2 \alpha R_s(T_c) C_{S_0} T_0] + (1 / D_{eA}(T_0)) [(1 / r_c) - 1 / (R + \delta_m)]} \quad (4-7)$$

固体の熱容量は反応熱にくらべると小さいので、灰層内の温度分布に対しても擬定常状態の近似を適用すると**、拡散の Eq. (4-6) と同様に、

*) $C D_{eA}$ が温度に依存する場合については §5-1-5 でさらに詳細に解析する。

**) 付録1にみるように、伝熱の基礎式への擬定常状態近似の適用は拡散の基礎式への適用ほど常に妥当とは云えない。反応界面温度 T_c が変化率に拘束なくほぼ一定であれば、おおよそ適用可能であるが、 T_c が大幅に変化していく場合には固体の熱容量も考慮する必要がある。また付録2にみるように、相互拡散系の反応の場合には気体の拡散に伴う熱の移
(次頁に続く)

$$0 = k_e \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right) \quad (4-8)$$

境界条件は

$$r = R + \delta_R \quad \text{で} \quad T = T_0 \quad (4-9)$$

$$r = r_c \quad \text{で} \quad -k_e \frac{dT}{dr} = \alpha k_{s(T_c)} C_{S_0} C_{A_c} (-\Delta H_A) \quad (4-10)$$

ここに k_e は灰層の有効熱伝導度で、 $(-\Delta H_A)$ は気体成分 A が 1 モル反応する際放出する反応熱で、Eq. (4-10) の右辺は単位時間、単位反応面積当りに発生する反応熱量を表わしている。 δ_R は固体球をとりまく気体境膜内での伝熱抵抗を灰層の抵抗に換算したときの相当厚みで、境膜伝熱係数 k_p と次式の関係がある。

$$\delta_R = R / [(k_p R / k_e) - 1] \quad (4-11)^*$$

なお、この k_p は固体-気体流間の対流伝熱係数と輻射伝熱係数の和としての複合伝熱係数である。

今、 k_e を便宜的に一定と仮定すると、Eq. (4-8), (4-9), (4-10) より

$$T_c - T_0 = r_c^2 \alpha k_{s(T_c)} C_{S_0} C_{A_c(T_c)} (-\Delta H_A) \frac{1}{k_e} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R + \delta_R} \right) \quad (4-12)$$

Eq. (4-7) と Eq. (4-12) より、

$$\frac{(T_c - T_0) / (-\Delta H_A)}{\frac{1}{k_e} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R + \delta_R} \right)} = \frac{C_{A_0}}{\frac{T_c}{r_c^2 \alpha k_{s(T_c)} C_{S_0} T_0} + \frac{1}{D_{eA(T_0)} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R + \delta_m} \right)}} \quad (4-13)$$

反応速度定数 k_s に関して Arrhenius 型の温度依存性を仮定する。

$$k_s(T_c) = k_s^0 \exp(-E_R / RT_c) \quad (4-14)$$

Eq. (4-13) を無次元化すると

(続き) 動量は全体の熱の移動量に比べると小さく無視してさしつかえない。

* ($k_p R / k_e \leq 1$ の場合には δ_R が無限大または負になって厚みの概念に反するが、散式上便利なのであえて δ_R を用いた。 δ_m の場合には一般に有効拡散係数 D_{eA} は分子拡散係数 D より小さいので、 $(k_{mA} R / D_{eA}) > (k_{mA} R / D)$ また $(k_{mA} R / D) \geq 1$ であるから $\delta_m > 0$ とはり、 δ_R のように負になることはない。

$$\left(\frac{\mathcal{R}T_c}{E_R} - \frac{\mathcal{R}T_0}{E_R} \right) \left[\frac{T_c}{\phi_s^0 T_0} \exp\left(\frac{E_R}{\mathcal{R}T_c}\right) + \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m}\right) \right] = \beta \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_R}\right) \quad (4-15)^*$$

ここに

$$\phi_s = \frac{R a R_s(T_0) C_{S0}}{D_{eA}(T_0)} \quad (4-16) \quad \beta = \frac{C_{A0}(T_0) (-\Delta H_A) D_{eA}(T_0)}{R_e} \cdot \frac{\mathcal{R}}{E_R} \quad (4-17)$$

で、 ϕ_s^0 は $R_s(T_0)$ をその頻度係数 R_s^0 に置きかえたときの ϕ_s の値を示している。Eq. (4-16) の ϕ_s は Core model について定義されているが、これは触媒は "Homogeneous model" で用いられている Thiele modulus (Eq. (3-13) 参照) に対応し、化学反応速度と拡散速度の比を表わしている。

化学反応速度が速く、拡散過程が律速となる範囲では Eq. (4-15) の $\phi_s^0 \exp(-E_R/\mathcal{R}T_c)$ は大きな値をとり、大括弧中の第一項は第二項に比べて小さく省略できる。このような条件下では Eq. (4-15) は次のような簡単な式になる。

$$\frac{\mathcal{R}T_c}{E_R} - \frac{\mathcal{R}T_0}{E_R} = \beta \frac{1 - r_c/(R + \delta_R)}{1 - r_c/(R + \delta_m)} \quad (4-18)$$

特に δ_m と δ_R の値が等しいときには、Eq. (4-18) の右辺は β のみとなる。Eq. (4-17) で定義されているこの β には球半径 R ならびに反応界面の半径 r_c の項が含まれていないので、このような条件下では反応界面温度 T_c は球の大きさに無関係に決まり、また反応期向中一定に保たれる。境膜の相当厚み δ_m と δ_R が異った値をとる場合にも、変化率 X が大きくなり r_c が小さくなるにつれて $r_c/(R + \delta)$ は 1 に比べて小さくなるのでこれを省略できるようになる。このような場合には反応が進むにつれて温度差 (無次元) は β に近づいていく。

*) Eq. (4-15) には指数関数を含めて 3 箇所反応界面温度 T_c が現われているために、後の計算に必要なこの T_c を求めることは簡単でない。ところが Appendix 4-1 に示したようなノモグラムを利用すると、この T_c を簡単に求められる。

次に触媒に関して用いられている有効係数の概念を固・気反応の Core model にまで拡張する。この場合、面積基準の有効係数 η_s は次のように定義される。

$$\eta_s = \frac{\text{実際の反応速度}}{\left(\begin{array}{l} \text{固体球内部の反応界面における温度ならびに気体成分 A の濃} \\ \text{度が外界の気体の値と等しいとしたとき得られる反応速度} \end{array} \right)} \quad (4-19)$$

触媒反応に関しては、分母の基準温度、基準の濃度として一般に触媒表面上における値が採られているが、固・気反応の場合には固体球表面での温度、濃度は変化率 X とともに変化してしまうので、その代りに前章 Eq.(3-43) で定義した体積基準の有効係数 η_v と同様、反応期間中一定に保たれている周囲の気体についての値を採った。したがって

$$\begin{aligned} \eta_s &= \frac{4\pi r_c^2 \alpha R_s(T_c) C_{S0} C_{Ac}(T_c)}{4\pi r_c^2 \alpha R_s(T_0) C_{S0} C_{A0}(T_0)} \\ &= \frac{1}{\phi_s \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m}\right) + \frac{T_c}{T_0} \exp\left(\frac{E_R}{R T_c} - \frac{E_R}{R T_0}\right)} \quad (4-20) \end{aligned}$$

これを变形して

$$\eta_s = \frac{1}{1 + \phi_s \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m}\right) + \left[\frac{T_c}{T_0} \exp\left(\frac{E_R}{R T_c} - \frac{E_R}{R T_0}\right) - 1 \right]} \quad (4-21)$$

Eq.(4-21) の分母の第一項は化学反応抵抗に、第二項は気体境界膜ならびに灰層内の拡散抵抗に相当している。第三項は反応熱に関する項で吸熱反応では正の値をとり伝熱抵抗による有効係数 η_s の減少を表わし、一方、発熱反応では負の値をとり、有効係数の増加を表わしている。

反応熱が零の等温反応では $T_c = T_0$ となり有効係数 η_s は次のように簡単になる。

$$\eta_s = \frac{1}{1 + \phi_s \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m}\right)} \quad (4-22)$$

4-1-2 等温反応の解析

Fig. 4-2 と Fig. 4-3 とには、等温固・気反応における有効係数を固体反応成分 S の変化率の関数として示した。 Fig. 4-2 は固体球をとりまく気体境界膜の拡散抵抗が無視できる場合で、有効係数 η_s は化学反応の抵抗と灰層内拡散抵抗の和である全抵抗に対して化学反応自体が占めている抵抗の割合を示している。 Eq. (4-16) の ϕ_s の定義ならびに Fig. 4-2 より、 ϕ_s が 0 に近づくとき化学反応過程が律速となり、全抵抗の大部分を化学反応抵抗が占め、有効係数 η_s は 1 に近い値になっていく。

一方、 ϕ_s が大きくなるにしたがって灰層内拡散過程がますます律速段階になり、有効係数 η_s は 1 よりはるかに小さい値になっている。

一方、Fig. 4-2 の各 ϕ_s についての曲線それぞれは、単位反応面積当たりの反応速度が反応の進行に伴って変化していく様子を表わしている。 $\phi_s < 0.1$ の化学反応律速の条件下では単位反応面積当たりの反応速度は反応期間中変化しない。一方、 $\phi_s > 0.1$ では有効係数は変化率の影響を受け、反応率 X が 0.875 ($r_c/R = 0.5$ に相当している) になるまでは単位反応面積当たりの反応速度は反応が進むとともに減少している。

この期間では固体の組成の不均一性が原因となって反応界面に多少の凹凸が生じたとしても、反応面が内部へと進むほど反応速度 (= 界面移動速度) は遅くなっているので、この凹凸は滑らかになっていく。一方、変化率が 0.875 を越えると反応界面が内部へと進むほど反応界面の単位面積当たりの反応速度は逆に増すことになり、いったん反応面に凹凸が生ずるとますますこの凹凸はひどくなっていく。反応面に關するこの形状的不安定性は、Cannon らが ZnS 粒子の酸化反応で粒子内部に生ずる温度分布に帰因して起こることを指摘した不安定性と同じ性質の不安定性で、このように球状固体については等温反応においても $X > 0.875$ で現われる。

Fig. 4-3 には粒子をとりまいてる気体境膜内での拡散抵抗が有効係数におよぼす影響を $\phi_s = 1$ と 100 とを例にとり示した。境膜拡散抵抗が増大し、 $R_{MA}R/D_{eA}$ の値が小さくなるにつれて有効係数は減少している。この有効係数におよぼす境膜拡散抵抗の影響はここに反応の前半に強く現われている。なお、 $R_{MA}R/D_{eA}$ が 1 近くになると、 $\phi_s = 1$ と 100 のどちらの場合でも形状的不安定性が反応の始めから現われている。

4-1-3 非等温反応の解析

(1) 固・気反応速度におよぼす伝熱抵抗の影響

§4-1-2 では伝熱抵抗が無視できる場合（等温反応）について反応速度におよぼす拡散抵抗の影響について考察した。本節では逆に拡散抵抗が無視できる場合について反応速度におよぼす伝熱抵抗の影響について考察する。

Fig. 4-4 (a), (b) は固体球をとりまく気体境界膜の伝熱抵抗が無視できる場合で、 $\infty T_0 / E_R$ (無次元外界温度) が 0.05 と 0.1 とを例にとり、伝熱抵抗によって変化率 X とともに有効係数 η_s が変化していく様子を示した。図の右側の縦軸には、そのときの反応界面温度 T_c と外界温度 T_0 との差を無次元温度として併せて示してある。

この場合、有効係数 η_s は化学反応抵抗と灰層内伝熱抵抗の和である全抵抗に対して化学反応自体が占めている抵抗の割合を示している。吸熱反応 ($\beta < 0$) の X と η_s の関係は Fig. 4-2 に示した等温反応において拡散抵抗を考慮した $X - \eta_s$ 線図と非常に類似していて、いづれの $\beta \phi_s$ の値についても変化率 $X = 0.875$ ($r_c / R = 0.5$) で有効係数 η_s が最小となり、それ以後では $d\eta_s / dX > 0$ となっていて、形状的不安定性が現われている。また、この傾向は化学反応速度と伝熱速度の比を表わしている ($-\beta \phi_s$) の値が大きくなるにつれて顕著になっている。

一方、発熱反応では伝熱抵抗は負となり、反応速度を増す働きをする。この場合、形状的不安定性は反応の前半に現われ、いづれの $\beta \phi_s$ についても変化率 $X = 0.875$ で有効係数 η_s は最大となる。 $\beta \phi_s$ が大きくなるにつれて有効係数 η_s も大きな値をとるが、化学反応抵抗と伝熱抵抗のみを考慮した場合の有効係数には最大値が存在し、それ以上ではもはや化学反応速度と伝熱速度 (= 放熱速度) とが釣り合う安定な状態

はなく、前者が後者を上回るので、拡散抵抗により律速されるまで反応速度は上昇していくことになる。

Fig. 4-5 には粒子をとりまわっている気体境界膜内での伝熱抵抗が有効係数におよぼす影響を $T_0/E_R = 0.1$ について $\beta\phi_s = 0.01, -0.01, -1$ の三つの例をとり示した。境界膜伝熱抵抗が増大し、 $R_p R / R_e$ の値が小さくなるにつれて、発熱反応では有効係数 η_s は増加し、吸熱反応では減少している。この有効係数におよぼす境界膜伝熱抵抗の影響はここに反応の前半において著しい。

Fig. 4-4, Fig. 4-5 に示した吸熱反応における $X - \eta_s$ 線図は Fig. 4-2, Fig. 4-3 に示した等温反応で拡散抵抗の影響を受けている場合の $X - \eta_s$ 線図と極めて類似していて、変化率と反応速度の関係のみから固・気反応の律速過程を決定することは早急で、固体球内部の温度、特に反応界面温度 T_c の測定が必要不可欠である。

(2) 不安定性の解析と有効係数

固・気反応で生ずる不安定性は次の3種類に大別される。

[A] 形状的不安定性

[B] Metastable 温度による熱的不安定性

[C] 反応の途中で起こる律速過程の転移

形状的不安定性はすでに §4-1-2 と §4-1-3 (1) で考察したように反応が進むにつれて単位反応面積当りの反応速度が増大していく状況で、即ち、変化率 X が増すにつれて有効係数 η_s が大きくなっていく場合に起こる。したがって形状的不安定性が現われる条件は次式によって表わされる。

$$d\eta_s / dX > 0$$

(4-23)

この形状的不安定性は等温反応においてもまた非等温反応においても起こりうる。

一方、[B]ならびに[C]の不安定性は発熱反応に限られている。Fig. 4-6 (a) には発熱反応における発熱量線と放熱量線との関係をいろいろな外界温度 T_0 について図式的に示した。周囲の気体温度 T_0 が非常に低いか非常に高い場合には両線の交点は一つしかない。ところが、Fig. 4-6 (a) のCの線になると3つの定常点がある。このうち、5の点では放熱量は発熱量に等しいが、反応面での温度が5の点より少し下がると放熱量の方が発熱量を上回り、反応面の温度はさらに下がって3の点に落ちつく。逆に反応面の温度が5の点より少し上がると、発熱量が放熱量を上回り、7の定常点にまで上がっていく。したがって5の定常点は Metastable な点と云うことができ、この点では次の条件が満足されている。

$$Q_{\text{gen}} = Q_{\text{loss}} \quad (4-24)$$

$$\frac{\partial Q_{\text{gen}}}{\partial T_c} > \frac{\partial Q_{\text{loss}}}{\partial T_c} \quad (4-25)$$

固・気反応では周囲の条件が一定に保たれていても、反応が進むにつれて反応界面は固体内部へと進行していくので、実際には発熱量線も放熱量線も、形、傾きを変えていく。その結果、Shenら¹¹⁾ならびに Aris¹⁾が認めているように、反応の途中で律速過程が転移する場合が生ずる。Fig. 4-6 (b), (c) にはこの状況を発熱量線と放熱量線とで図式的に表わした。Fig. 4-6 (c) は単一固体球の反応に伴う発熱量線と放熱量線の変化の一例を示している。反応は $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ と進み、この例ではBとDで律速過程が転移している。

Fig. 4-7 (a), (b) にはこれらの現象を有効係数 η_s と固体成分Sの変化率 X との関係として表わした。Fig. 4-7 (a) は律速過程

が化学反応から灰層内拡散へと転移する発火 (Ignition) が起こる場合で、A点から始まった反応は非常にゆっくり進みB点に到達する。そこで突然C点にまで躍ね上がり、反応速度は非常に速まる。この様子は Fig. 4-6 (b) で発熱量線と放熱量線との関係が $C \rightarrow D \rightarrow E$ (交点: $3 \rightarrow 4 \rightarrow 8 \rightarrow 9$) と変化していくのに相当し、Fig. 4-7 (a) のB点とC点は Fig. 4-6 (b) の交点4 (最小発火点, Minimum ignition point) と交点8, ならびに Fig. 4-6 (c) の交点2, 交点3にそれぞれ対応している。

一方、Fig. 4-7 (b) は律速過程が灰層内拡散から化学反応へと転移する消火 (Extinction) が起こる場合で、A点から始まった反応は極めて速い速度でB点にまで到達し、そこからC点の化学反応律速域へと転移する。これは Fig. 4-6 (b) で $E \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ (交点: $7 \rightarrow 6 \rightarrow 2 \rightarrow 1$) に相当し、Fig. 4-7 (b) のB点とC点とは Fig. 4-6 (b) の交点6 (臨界消火点, critical extinction point, または最小燃焼点, minimum combustion point) と交点2, ならびに Fig. 4-6 (c) の交点5と交点6にそれぞれ対応している。なお、Fig. 4-7 (b) のD点とE点は Fig. 4-6 (b) の交点4と交点8に相当する。この消火現象は Fig. 4-7 (a) においても反応がほとんど完了したところで起っている。

以上、Fig. 4-7 両図のB点からC点への突然の転移は固体の熱容量が零のときの理論上現われているのであって擬定常状態近似に基づいた解析に帰因している。実際には固体球の熱容量により、この転移は瞬間的には起こり得ず、このような転移に関してはそれぞれの固体の熱容量を考慮した非定常解析が必要となる。

(3) 有効係数におよぼす諸因子の影響

A) 周囲をとりまく気体温度の影響

Fig. 4-8 は $\phi_s^\circ (\alpha T_0 / E_R) = 0.4 \times 10^9$, $\beta = 0.02$ で表わされる固気反応を $R_{MA} R / D_{eA} = 100$ ($\delta_m / R = 0.0101$), $R_p R / R_e = 10$ ($\delta_R / R = 0.11$) の条件下で、無次元外界温度を $\alpha T_0 / E_R = 0.038, 0.04, 0.045, 0.05$ と上昇させていったときの有効係数の変化を示している。

Fig. 4-8 (a) では反応の始まりからほとんど終りに至るまで、2つの安定点と1つの metastable な点から成る3つの定常点が現われている。図中の一点鎖線は Fig. 4-6 (a) の交点5に相当している Metastable な反応経路を示し、この一点鎖線の下に実線で示されている化学反応律速域の反応経路は前半僅かではあるが傾きが正とあって形状的に不安定な状態にある。一方、固体球を一点鎖線の Metastable な温度(この例では $\alpha T / E_R = 0.0464$)以上に加熱した後、反応を開始させると、固体球は Fig. 4-8 (a) の一番上の拡散律速域の経路に沿って反応が進み、そのときの反応速度は一番下の化学反応律速域で反応させたときの数百倍にもなっている。例えば、不活性気体中で加熱した石炭塊を常温の空気中にとりだし放置すると燃焼を開始し、その後も燃焼を継続していくことがあるのは、Metastable な反応経路とともに、その上に拡散律速下の反応経路があるためと云える。

外界温度 T_0 を上げていくと、 ϕ_s も大きくなり、それとともに $\eta_s \approx 1$ 近くにあった化学反応律速域の反応経路は次第に図の上の方に登っていき、一方、Metastable な反応経路と拡散律速域の経路は徐々に下に降りてきて、ついに Fig. 4-8 (b) の左下に示すように化学反応律速域の経路と Metastable な経路は互いに結ばれてしまう。この例では反応の途中で発火が、また反応のごく終りに消火が起こっていることに

なり、また反応の前半では化学反応律速域の線の傾きは大きく、そこでは激しい形状的不安定性が見られる。したがってこの Fig. 4-8 (b) の例には固・気反応の3つの不安定性がすべて現われている。

さらに外界温度が上昇し、 ϕ_s が大きくなると、Fig. 4-8 (c) と (d) とに示すように、もはや化学反応律速域の反応経路と Metastable な経路はともに消えて、拡散律速域の経路一本になる。これらの図は擬定常状態の近似に基づいて解析した結果であるので、 $X=0$ に相当する反応面の温度は、例えば Fig. 4-8 (c) では $\alpha T_c / E_R = 0.245$ と外界温度 $\alpha T_0 / E_R = 0.045$ よりかなり高く、実験上、固体の初期温度を周囲の気体温度と等しくおいてから始める場合には、反応の初期では固体の熱容量を考慮した非定常状態の取扱いが必要となる。

以上、Fig. 4-8 (a) ~ (d) に示した固・気発熱反応の例では、化学反応律速域から拡散律速域への移行が徐々にではなく、不連続的に起っている。

B) $R_p R / R_e$ の影響

固体球内部での伝熱ならびに境膜熱移動の影響を調べるために、Fig. 4-9 には $R_p R / R_e$ の値を 1, 10, ∞ ($\delta_R / R = \infty, 0.111, 0$ に相当) と変えてそのときの反応経路を表わした。Fig. 4-9 (a) で $R_p R / R_e$ が非常に大きくなる (∞) 場合には、反応開始点 ($X=0$) では反応律速域の反応経路のみ有り、拡散律速域と Metastable な経路は現われていない。先の例をかくと、不活性気体中で加熱した石炭を常温の空気中へとりだしても、熱損失が激しくて燃えつかないことになる。

一方、 $R_p R / R_e$ が 1 ($\delta_R / R = \infty$) のように小さくなり、境膜伝熱抵抗の影響が大きくなると、外界温度が $\alpha T_0 / E_R = 0.038$ ですでに化学反応律速域の経路は反応前半では現われず、反応は拡散律速域の経

路に沿って進むこととなる。このように、 $R_p R / R_e$ が変わると化学反応律速域から拡散律速域への移行が起こる際の外界温度 T_0 もそれにともなって変化する。

しかし、一旦灰層内拡散過程の律速になってしまうと、Fig. 4-9 (c) および (d) に見るように、有効係数 η_s におよぼす $R_p R / R_e$ の影響は少なくなっている。

C) $R_{mA} R / D_{eA}$ の影響

Fig. 4-10 には Fig. 4-8 と同じ条件下で $R_{mA} R / D_{eA}$ を 1, 100, ∞ ($\delta_m / R = \infty, 0.010, 0$ に相当) と変化させ、固体球をくりまいていく気体境界膜内拡散抵抗が有効係数 η_s におよぼす影響を示した。

Fig. 4-10 (a) ならびに (b) で $R_{mA} R / D_{eA}$ が小さい場合には $x=0$ の反応開始点で Metastable な線は現われていない。したがってこの場合にも、不活性気体中であらかじめ加熱した石炭を常温の空気中にくりだしても燃えつかないことになる。

Fig. 4-10 (c), (d) に示されているように、拡散律速域では $R_{mA} R / D_{eA}$ が 100 以下になると気体境界膜での拡散抵抗の影響が現われ始める。この影響はことに反応の前半に顕著である。この傾向は等温反応の際に考察した傾向と全く類似している (Fig. 4-3 参照)。このように拡散律速域では $R_{mA} R / D_{eA}$ の変化は変化率 X と有効係数 η_s との関係に大きく影響し、この影響は Fig. 4-9 (c), (d) に示した $R_p R / R_e$ の影響と対照的である。

D) β の影響

Fig. 4-11 にはやはり Fig. 4-8 と同じ条件下で β を 0.02, 0.01, 0, -0.01, -0.02 と変えたときの有効係数と変化率との関係を

示した。Eg. (4-17) で定義されている β は反応熱 ($-\Delta H_A$)、反応気体成分 A の濃度 C_{A0} 、反応の活性化エネルギー E_R などを含んでいる因子で、発熱反応では正、吸熱反応では負となる。

発熱反応では化学反応律速域から拡散律速域への移行が不連続的に起こりうることは Fig. 4-8 で既に考察したが、Fig. 4-11 に見るようにこの温度は β の値によっても変化する。なお、以上考察した例はこの移行が不連続的に起こる場合であったが、 β が非常に小さくなると連続的に移行するようになる。

吸熱反応に対しては発熱反応で見られた Metastable な反応経路はらびに反応の途中で起こる律速段階の転移は存在しないが、形状的不安定性は吸熱反応においても現われている。また、Fig. 4-11 の各図に示されているように、吸熱反応の場合にも反応熱は反応速度の大きさに大きく影響し、これを無視してしまうことはできない。

(4) 単一固体球に関する最適反応操作条件

固・気反応の最適反応操作条件は、反応の性質によって異ってこようが、副反応などの理由で反応温度にきびしい制約がある場合には $\eta_s \approx 1$ の化学反応律速域の条件を選べば、反応界面での温度を外界温度とほぼ等しく保てるので操作しやすい。一方、反応温度が指定されていない場合には、化学反応律速域よりも、化学反応の占める抵抗の割合が小さくなり律速過程が拡散へと移行するときの温度を選ぶ方が、より低い外界温度でより大きな反応速度が得られる。殊に発熱反応の場合、この最適反応操作条件は、 $x-\eta_s$ 線図で $\int \eta_s dx$ が最大となる条件に相当している。

4-2 固・気反応の反応経路の図式表示法

4-2-1 反応経路を表わすための三角図表

前節 § 4-1 では有効係数 η_s を導入し、 η_s を反応固体成分 S の変化率 X の関数として表わすと、固・気反応の反応経路におよぼす拡散ならびに伝熱の影響をかなり明確に表示できることを示した。それでもなお Fig. 4-2 の有効係数におよぼす灰層内拡散抵抗の影響と Fig. 4-4 の灰層内伝熱抵抗の影響ならびに Fig. 4-3 の境膜拡散抵抗の影響と Fig. 4-5 の境膜伝熱抵抗の影響とが極めて類似しているために、 $X-\eta_s$ 線図では拡散抵抗と伝熱抵抗を区別することは困難であった。そこで、この欠点を補ない、化学反応、拡散（物質移動）、伝熱の3律速過程の相互関連性を表わすための三角図表について次に述べる。

今、Fig. 4-12 に示したように、化学反応律速、拡散律速、伝熱律速をそれぞれ頂点 A、B、C とする直角三角座標に Eq. (4-21) の関係を描くと、縦軸が1度有効係数 η_s となり、全抵抗のうち化学反応が占めている抵抗の割合を示すことになる。Eq. (4-21) に含まれている2つのパラメータ $\phi_s (r_c/R) [1 - r_c/(R + \delta_m)]$ ならびに $[(T_c/T_0) \exp \{ (E_R/\mathcal{R}T_c) - (E_R/\mathcal{R}T_0) \} - 1]$ の等値線はそれぞれ頂点 C ならびに頂点 B より放射していく直線で表わされる。なお、Fig. 4-12 の縦軸は有効係数 η_s の領域が幅広く収まるように $\eta_s = 1, 10, 100$ を境いにして目盛幅が変えてある。

線 AB は等温反応線で、そこでは伝熱抵抗は零であり、Fig. 4-2、Fig. 4-3 で考察した等温反応の反応経路はこの AB 上に現われる。AB より下方、三角形 ABC の内側が吸熱反応域で、AB より上の領域が発熱反応域である。線 DAC 上では拡散抵抗が零で、そこでは化学反応と伝熱の面抵抗で反応速度が決められる。Fig. 4-4 (a), (b) ならびに Fig.

4-5で考察した拡散抵抗が無視できる場合の反応経路はこの DAC 軸上に現われる。

一方、BC、BE はそれぞれ吸熱反応域と発熱反応域にあって、そこでは化学反応抵抗は零で、拡散と伝熱の面抵抗で反応速度が決められる。なお、線 AF と線 AG 上では拡散と伝熱の面移動現象が反応速度に寄与する割合が等しく、AF より上ならば AG より左では拡散より伝熱の影響が大きいことを示している。

Fig. 4-13 には吸熱反応と発熱反応とから反応例を一つづつ選び、反応経路が三角図表上で外界温度とともに変化していく状況を表わしてみたい。

吸熱反応の例としては Fig. 4-11 の $\beta = -0.01$ の場合をとりあげてみた。外界温度 $\infty T_0 / E_R = 0.040$ の低温度域ではまだ拡散抵抗の占める割合は小さく化学反応抵抗が大部分を占めているが、伝熱抵抗があるために有効係数 η_s は $0.80 \sim 0.95$ と 1 より小さくなっている。 $\infty T_0 / E_R = 0.045$ になると化学反応抵抗より伝熱抵抗がさらに大きな割合を占めるようになり、同時に拡散抵抗の占める割合も大きくなってきている。また、より高温の $\infty T_0 / E_R = 0.050$ では拡散抵抗の占める割合がさらに大きくなっている。このときでもなお反応経路の出発点 ($x=0$) は伝熱律速の頂点 B の近くにあるのはこの反応例における境膜伝熱抵抗が大きいためと云える。このように非可逆吸熱反応においては低温度域で化学反応律速の頂点 A 近くにあった反応経路も外界温度が次第に高くなると三角形 ABC 内を通過し、最終的には拡散律速点^Bへと収束していく。

一方、発熱反応例としては Fig. 4-8 の例を取上げた。外界温度 $\infty T_0 / E_R = 0.038$ では化学反応律速域の反応経路が頂点 A の極く近くに、拡散律速域の反応経路は線 BE 上に、また Metastable 反応経路

は平行線 AD と BE の間の領域を横切って現われている。 $\infty T_0 / E_a = 0.040$ になると、化学反応域の線と Metastable は線とが結ばれて、反応経路は A 点近くから出発し、途中で線 BE 上へと転移している。さらに外界温度 $\infty T_0 / E_a$ が高くなると反応経路はもはや BE 上のみ現われ、温度が高くなるとともに頂点 B に収束していく。

上述のように、吸熱反応では三角形 ABC 内部の全域が安定域なのに対して、発熱反応では化学反応律速の頂点 A の近く、拡散律速域の線 BE の近く、ならびに反応熱の影響が僅かな等温線 AB の近くの領域を除いた外の部分はすべて不安定領域で、転移的不安定性は反応経路がこの不安定域を横切る現象であると結論できよう。

Fig. 4-14 には Fig. 4-12 の三角図表上に既往の固・気反応に関する 12 の研究の実験条件を表わしてみた。このうち Cannon ら³⁾ は反応熱を考慮した若干の温度補正を行っているが、その他はすべて等温反応として解析している。そこで、吸熱反応の一例として McKewan⁸⁾ の水素気流中での鉄鉱石の還元を、また、発熱反応の一例として菅らが行った固定層を用い炭素質の析出した触媒を空気によって再生する実験を選び、そのときの反応界面温度 T_c を推算してみた。

鉄鉱石の還元について McKewan は化学反応律速と結論し、 $T_0 = 950^\circ\text{C}$ の例をとると $R_s C_{s0}$ の値として 6.17 cm/sec (Table 2-1 参照) を得ている。この値と活性化エネルギー 18.3 kcal/mol^* から Fig. 4-16 (a) のノモグラフを用いて $T_0 - T_c$ を求めてみると、Table 4-1 (a) に示すように変化率 $X = 0.10$ で $T_0 - T_c = 77^\circ\text{C}$ 、 $X = 0.875$ で 46°C と、この温度差は予想以上に大きい。活性化エネルギーが 18.3 kcal/mol で、温度差が 70°C もあるような場合には、反応速度は外界温度における反応

* これは McKewan のデータより再計算して得られた値である。

速度の34%も低下してしまう。このことから逆に、正確な活性化エネルギーを算出するためには、反応熱によって固体粒子内部に生ずるこの温度差を考慮しておかなければならない。

一方、触媒の再生について菅ら¹²⁾は灰層内拡散過程が律速であると結論し、灰層内有効拡散係数 $D_{eA} = 0.027 \text{ cm}^2/\text{sec}$ を得ている。彼らは円柱ペレット ($4.85 \text{ mm} \phi \times 4.45 \text{ mm}$) を主として用い実験しているが、今これを相当直径 5 mm の球とみなして $T_c - T_0$ を計算した結果を Table 4-1 (b) に示した。変化率 $X = 0.10$ での温度差は 95°C にもなっていて、この粒子内部の温度上昇を予め考慮しておかないと、予想しなかった高温のために触媒が活性を失ってしまう恐れも生ずる。

以上の結果、固・気反応に関しては、化学反応、拡散、伝熱の3者を同時に考慮して実験結果を解析することの重要性が改めて認識される。

4-2-2 反応経路を表わすための1モグラフ

前節 §4-2-1で考察したような炭素質の析出した触媒の再生問題では、触媒の活性を保つために再生の際の最高許容温度が指定されている場合が多く、この許容温度の範囲内で反応速度を最大にすることが要求される。このとき、外界の温度を許容温度以下に押えたとしても、前節のように反応界面の温度が許容温度をはるかに越えてしまう場合もあり得る。そこで反応の途中における熱的ならびに転移的不安定性の有無を判定できると同時に、反応界面の温度が同時に分かるような図表があると便利なことが多い。その点、Fig. 2-3のArisの図表¹⁾は熱的ならびに転移的不安定性が起るか否かを判定するためには便利であるが、固・気反応で重要な役割をしている反応界面温度 T_c を与えてはくれない。そこでこれら二つを満たしている1モグラフをFig. 4-15に示した*。

Fig. 4-15を利用するには、まず変化率 λ にいくつかの値を選び、それぞれの変化率に対して $\phi_s (\infty T_o / E_R) (r_c / R) [1 - r_c / (R + \delta_m)]$ と $\beta [1 - r_c / (R + \delta_R)] / [1 - r_c / (R + \delta_m)]$ を計算し、前者に相当するS字形曲線を図上に内挿して描き、一方、図の上方の横軸上に $(\infty T_o / E_R) + \beta [1 - r_c / (R + \delta_R)] / [1 - r_c / (R + \delta_m)]$ をとり、下方の横軸上にとった無次元外界温度 $\infty T_o / E_R$ と結ぶ。この両横軸を結んだ直線とそれに対応しているS字形曲線との交点が反応界面での状態を表わしている。このS字形曲線はFig. 4-6の発熱量線(吸熱量線)に、一方、両横軸を結んでいる直線が放熱量線(熱供給量線)にそれぞれ対応していて、交点が下方の軸の近くに現われるほど化学反応の抵抗が占める割合が大きく、一方、上方の軸に近くなるほど拡散抵抗の占める割合が大きい。

* Fig. 4-15の1モグラフの作成法はAppendix 4-2に示してある。なお、反応界面温度 T_c のみを求めたい場合には、Appendix 4-1に示したFig. 4-16の1モグラフを用いた方が、精度の良い T_c が得られる。

それぞれの变化率 X に対しての反応界面の温度 T_c は交点の横座標を讀めばよく、一方、熱的ならびに転移的不安定性はこの交点がいっ
つあるか、また反応が進むとともにこの数に変化していくか否かによって
判定できる。

なお、有効拡散係数 D_{eA} は絶対温度 T に比例すると仮定している
ので、Eq. (4-16) の反応速度定数 k_s をその頻度係数 k_s^0 で置き代
え ϕ_s^0 は T に反比例し、結局、Fig. 4-15 のパラメーター $\phi_s^0 (\propto T_0/E_R)$
は外界温度 T_0 が変化しても一定に保たれている。さらに境膜拡散抵抗の
相当厚み δ_m も温度によって変らないと仮定すると、S字形曲線は外界温
度 T_0 には全く無関係に、反応系が決まれば前もってこれを描くことがで
きる。

同図には一例として Fig. 4-8 (b) に示した発熱反応の反応例を
表わしてある。

4-3 結論

化学反応抵抗と拡散抵抗が直列に結合している Core model に基づいた固・気反応の解析に、触媒反応で用いられている有効係数の概念を応用することによって

- 1) 反応速度におよぼす灰層内と境界膜内の拡散ならびに伝熱の影響を定量的に把握することができた。その結果、固・気反応速度には反応熱をも考慮した非等温解析の必要がわかった。
- 2) 固・気反応の不安定性は形状的不安定性、熱的不安定性、転移的不安定性に分類でき、熱的ならびに転移的不安定性は発熱反応に限られているが、形状的不安定性は等温反応ならびに吸熱反応においても現われ得ることを示した。また、これらの不安定性の現象は $X-\eta_s$ 線図上に明確に表示できた。
- 3) $X-\eta_s$ 線図より、反応温度あるいは副反応などの制約のない発熱反応においては、有効係数 η_s の積分 $\int \eta_s dx$ を最大とするような反応経路が低い外界温度で大きな反応速度が得られる最適反応経路と云える。

さらに、固・気反応経路を Fig. 4-12 の三角図表中に表わすと、固・気反応における化学反応、拡散、伝熱の三律速過程の相互関連性を明確に表示できた。また、ノモグラフの原理を利用した反応経路図表 Fig. 4-15 を用いると、固・気反応において重要な反応界面温度 T_c を求められるとともに、反応の途中で熱的ならびに転移的不安定性が現われるか否かを簡単に判定できる。

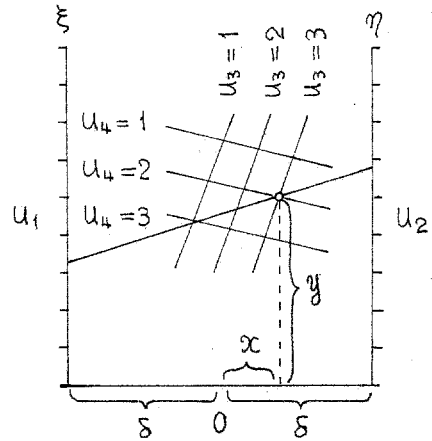
Appendix 4-1 反応界面温度 T_c を求めるための1モグラフ

一般にある関係式が

$$\begin{vmatrix} f(u_1) & 0 & -f^2(u_1) \\ 0 & g(u_2) & -g^2(u_2) \\ R(u_3, u_4) & R'(u_3, u_4) & R''(u_3, u_4) \end{vmatrix} = 0 \quad (A4-1)$$

のような行列式に書き得る場合には、二つの互いに平行な関数尺と一つの関数網を有する共線図表を作るこゝができる。そのさい、

$$\left. \begin{aligned} \xi &= m \cdot f(u_1) \\ \eta &= n \cdot g(u_2) \\ \alpha &= -\frac{n \cdot R(u_3, u_4) - m R'(u_3, u_4)}{n \cdot R(u_3, u_4) + m R'(u_3, u_4)} \delta \\ \beta &= -\frac{mn R''(u_3, u_4)}{n \cdot R(u_3, u_4) + m R'(u_3, u_4)} \delta \end{aligned} \right\} (A4-2)$$



Eq. (4-15) を

$$\left. \begin{aligned} f(u_1) &= \pm \beta \phi_s \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta R}\right) & g(u_2) &= -\phi_s \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta R_m}\right) \\ R(u_3, u_4) &= 1, & R'(u_3, u_4) &= \pm \left(\frac{\partial T_c}{\partial R} - \frac{\partial T_0}{\partial R}\right) \\ R''(u_3, u_4) &= \pm \left(\frac{\partial T_0}{\partial R} - \frac{\partial T_c}{\partial R}\right) \left(\frac{r_c}{T_0}\right) \exp\left(\frac{E_R}{\partial T_c} - \frac{E_R}{\partial T_0}\right) \end{aligned} \right\} (A4-3)$$

と置くと、Eq. (A4-1) に変換できてその結果、吸熱反応、発熱反応に対してそれぞれ Fig. 4-16 (a), (b) の1モグラフを得る。Eq. (A4-3) で ± とあるのは関数網を関数尺 ξ, η の間に収めるためであり、吸熱反応では - を、発熱反応では + を取る。また、Fig. 4-16 (a) では $m=100, n=1$ 、一方 (b) では $m=50, n=1$ に取ってある。

Fig. 4-16 (a), (b) ではないずれの場合にも二つの縦軸の値 A, B を計算し、二の二点 A, B を結んだ補助線と無次元外界温度 $\partial T_0 / E_R$ の曲線との交点 C を求めると、その交点の横座標が無次元温度差 $\pm \left[\left(\frac{\partial T_c}{\partial R}\right) - \left(\frac{\partial T_0}{\partial R}\right) \right]$ を示している。なお、補助線 AB と横軸 $00'$ との交点 D の横座標は Eq. (4-18) の拡散過程が律速となっているときの温度差を示している。

Appendix 4-2 Fig. 4-15 の反応経路を表わすための1モグラ1の作成法

Eq. (4-15) を書き変えると

$$\frac{\partial T_0}{E_R} \left[\frac{1}{\phi_s^0 \left(\frac{\partial T_0}{E_R} \right) \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m} \right)} \cdot \frac{\partial T_c}{E_R} \cdot \exp\left(\frac{E_R}{\partial T_c}\right) \right] + \left[\frac{\partial T_0}{E_R} + \beta \frac{1 - r_c / (R + \delta_R)}{1 - r_c / (R + \delta_m)} \right] - \frac{\partial T_c}{E_R} \left[\frac{1}{\phi_s^0 \left(\frac{\partial T_0}{E_R} \right) \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m} \right)} \cdot \frac{\partial T_c}{E_R} \cdot \exp\left(\frac{E_R}{\partial T_c}\right) + 1 \right] = 0 \quad (A4-4)$$

この Eq. (A4-4) を

$$\left. \begin{aligned} f(u_1) &= \frac{\partial T_0}{E_R} + \beta \frac{1 - r_c / (R + \delta_R)}{1 - r_c / (R + \delta_m)} \\ g(u_2) &= \frac{\partial T_0}{E_R} \\ h(u_3, u_4) &= 1 \\ h'(u_3, u_4) &= \frac{1}{\phi_s^0 \left(\frac{\partial T_0}{E_R} \right) \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m} \right)} \cdot \frac{\partial T_c}{E_R} \cdot \exp\left(\frac{E_R}{\partial T_c}\right) \\ h''(u_3, u_4) &= - \frac{\partial T_c}{E_R} \left[\frac{1}{\phi_s^0 \left(\frac{\partial T_0}{E_R} \right) \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m} \right)} \cdot \frac{\partial T_c}{E_R} \cdot \exp\left(\frac{E_R}{\partial T_c}\right) + 1 \right] \end{aligned} \right\} (A4-5)$$

と置くと、Eq. (A4-1) の行列式に変換できて、その結果

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{\partial T_0}{E_R} + \beta \frac{1 - r_c / (R + \delta_R)}{1 - r_c / (R + \delta_m)} \\ \eta &= \frac{\partial T_0}{E_R} \\ \delta - \alpha &= \frac{2\delta}{\frac{1}{\phi_s^0 \left(\frac{\partial T_0}{E_R} \right) \frac{r_c}{R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m} \right)} \cdot \frac{\partial T_c}{E_R} \cdot \exp\left(\frac{E_R}{\partial T_c}\right) + 1} \\ y &= \frac{\partial T_c}{E_R} \end{aligned} \right\} (A4-6)$$

Eq. (A4-6) を図示すると Fig. 4-15 の1モグラ1ができてあがる。

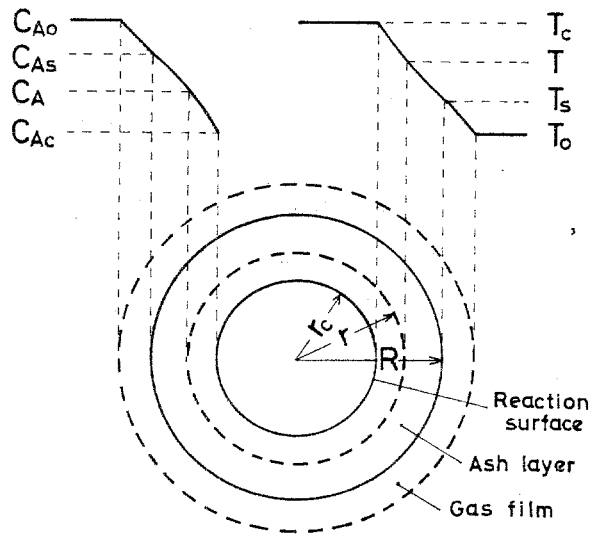


Fig. 4-1 Concentration and temperature profiles of a single particle-gas reaction indicating the three resistances in series

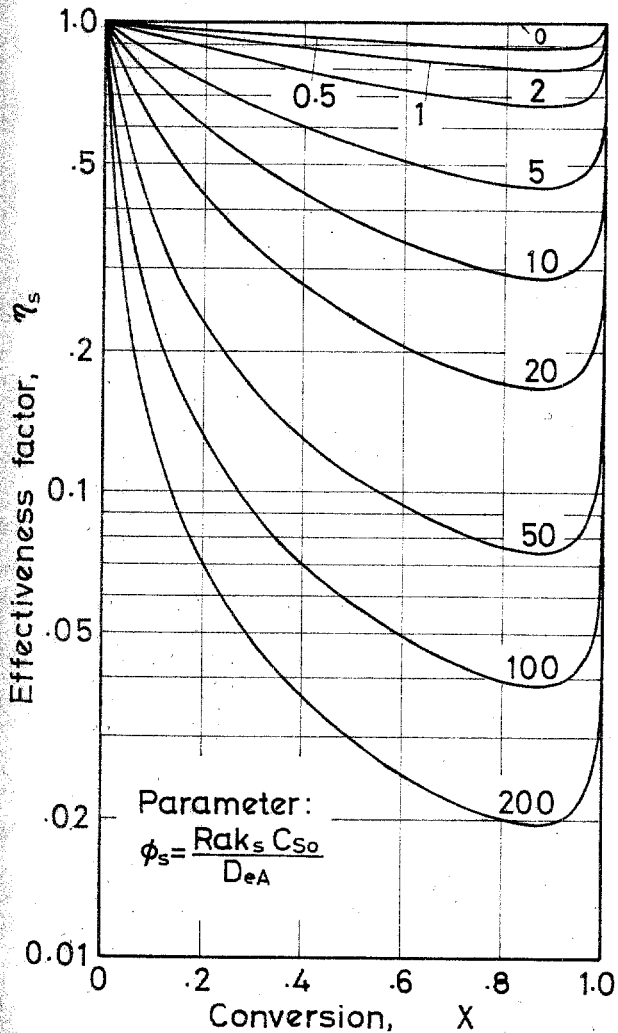


Fig. 4-2 Effectiveness factor for isothermal reactions without gas film diffusion resistance

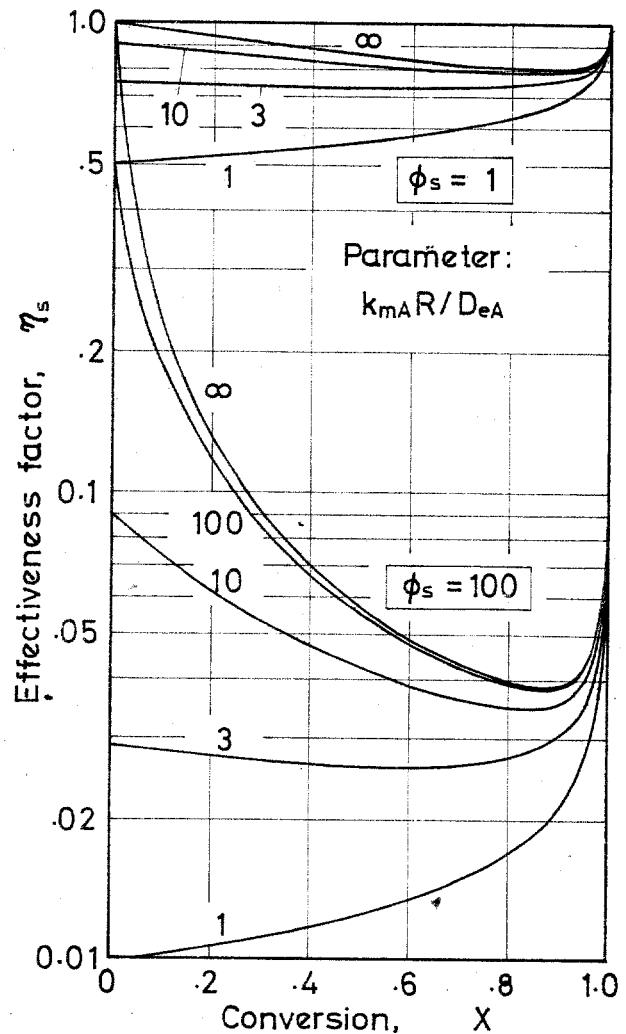


Fig. 4-3 Effect of gas film diffusion on effectiveness factor for isothermal reaction

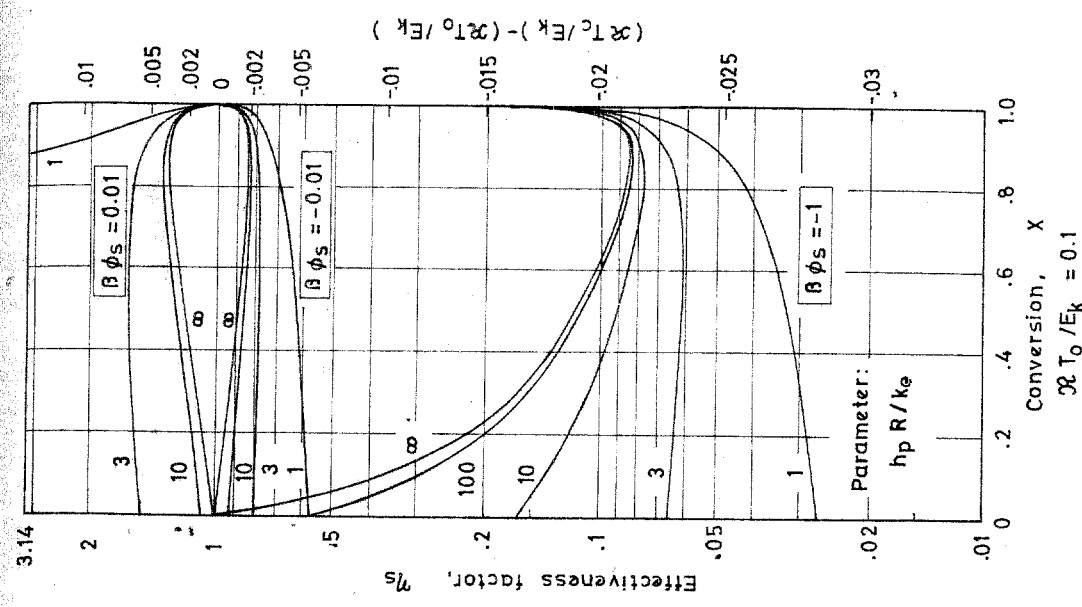
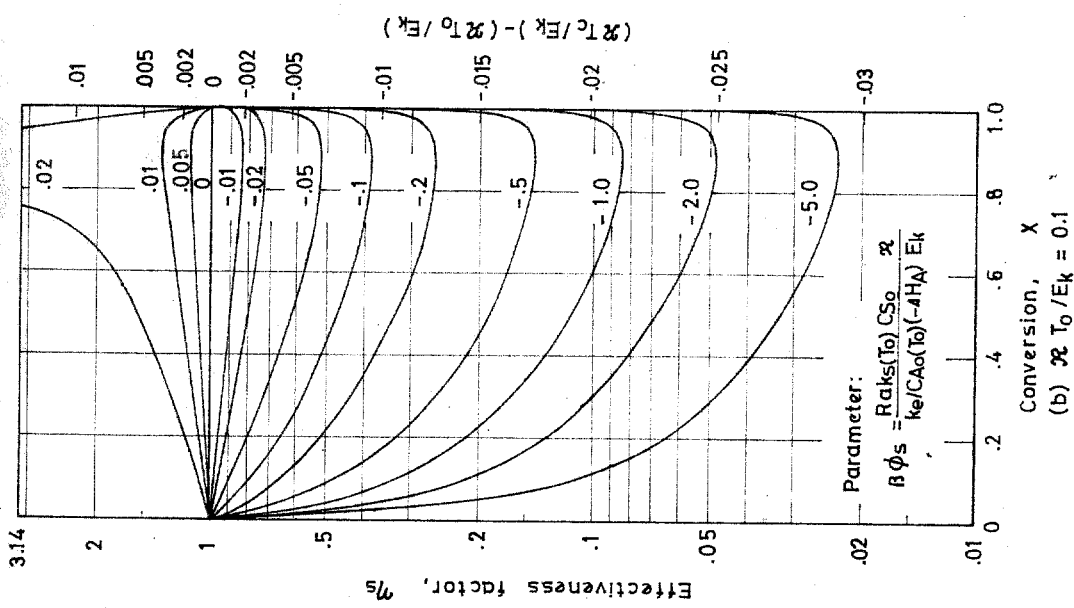
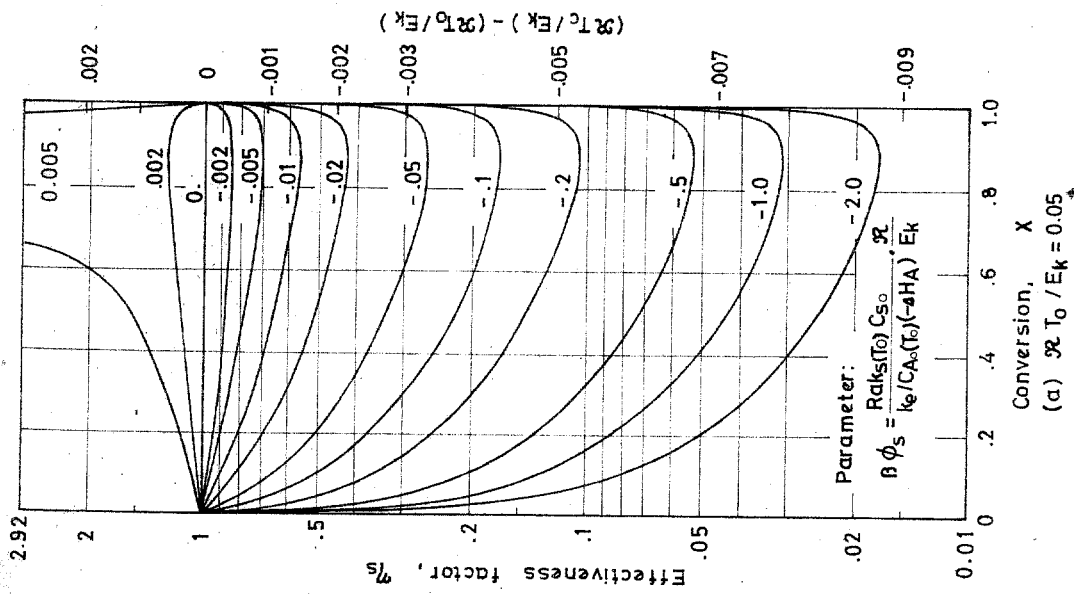


Fig.4-4 Effect of heat of reaction on effectiveness factor for reactions without resistances of diffusion and gas film heat transfer

Fig.4-5 Effect of gas film heat transfer on effectiveness factor for reactions without diffusion resistance

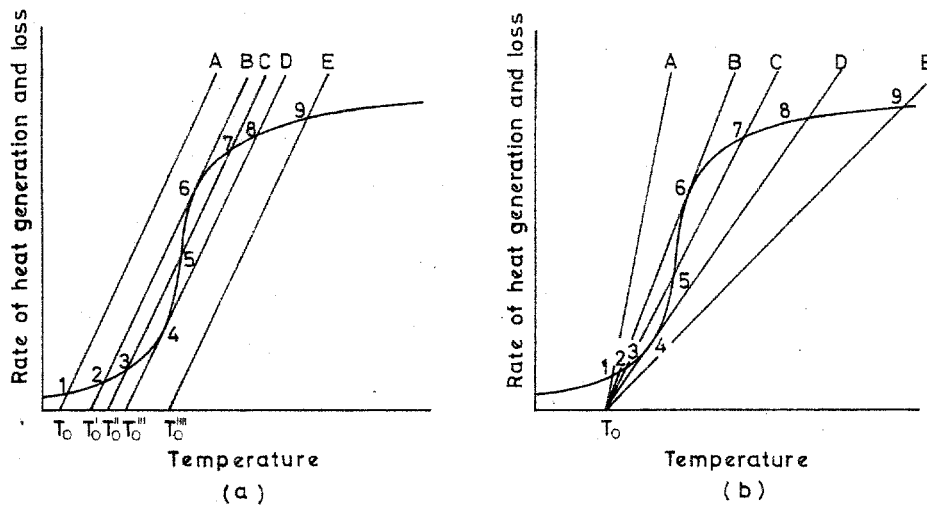


Fig.4-6 (a),(b) Relation between heat generation and heat loss curves indicating stable and metastable points and transitions of rate controlled regions

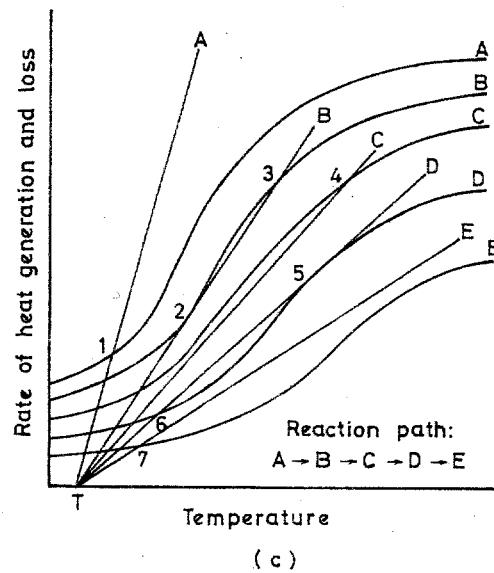


Fig.4-6(c) Relation of heat generation and heat loss during course of reaction indicating ignition point, 2, and extinction point, 5.

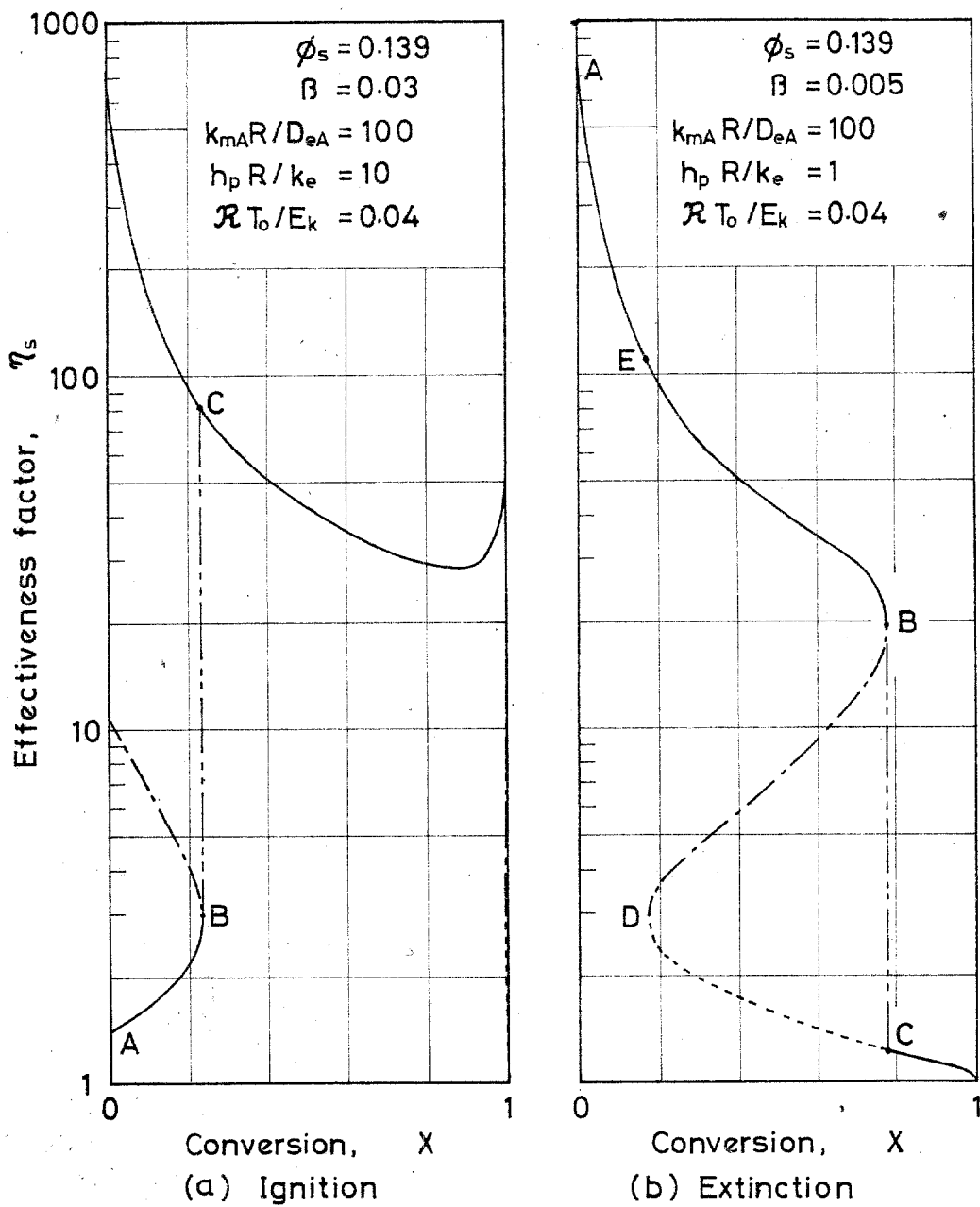
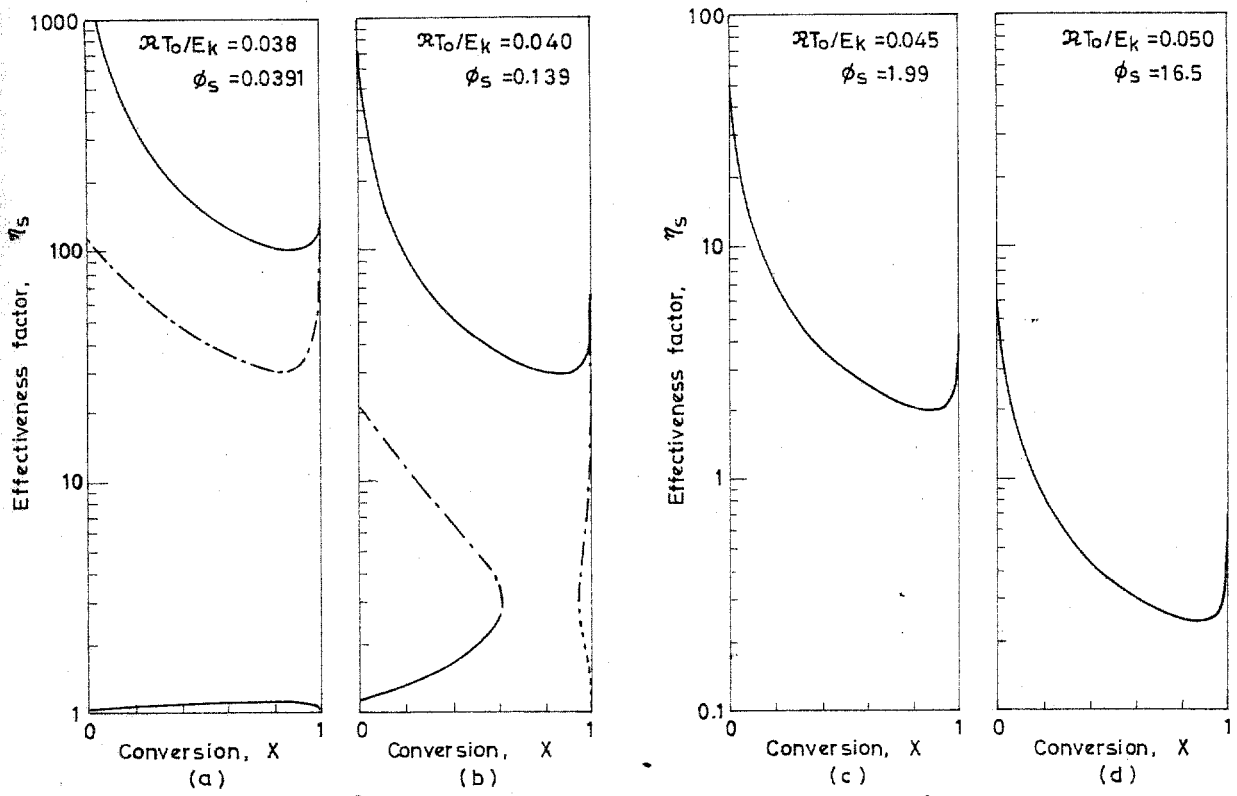
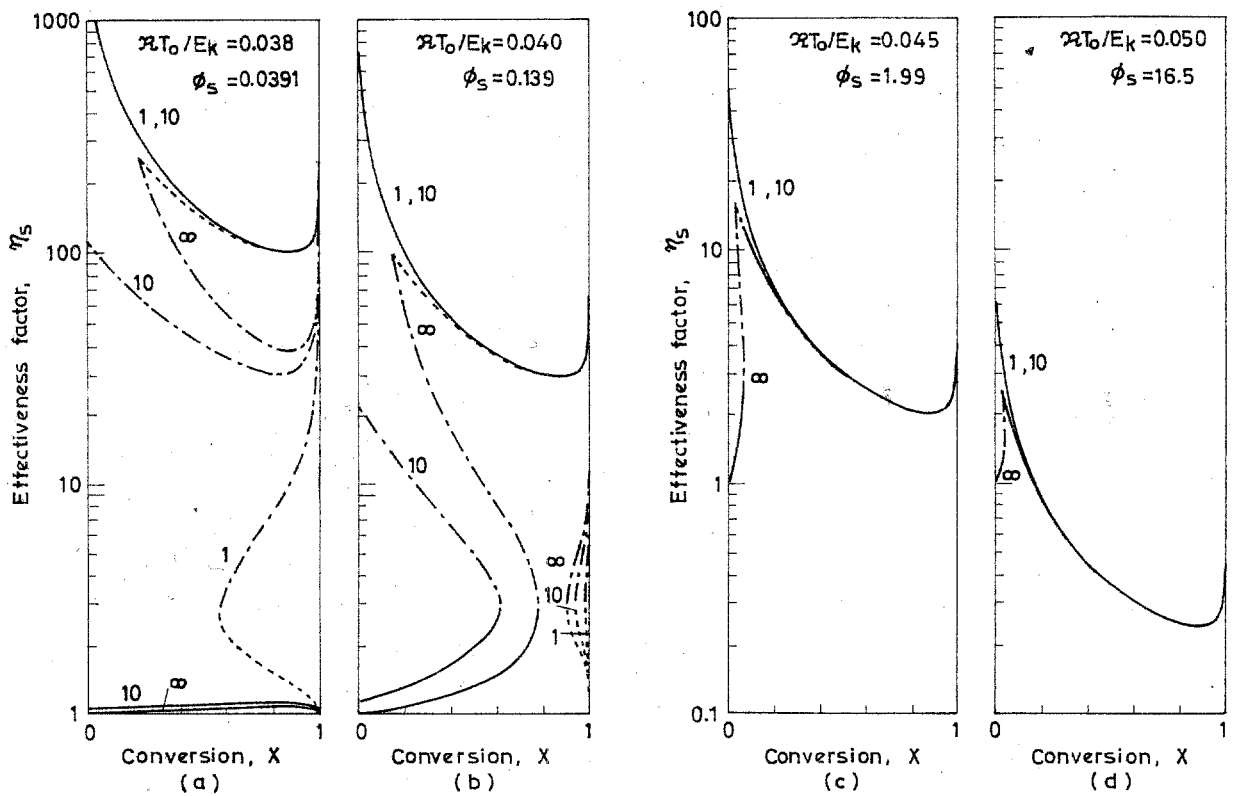


Fig.4-7 Relation between effectiveness factor and phenomena of ignition and extinction



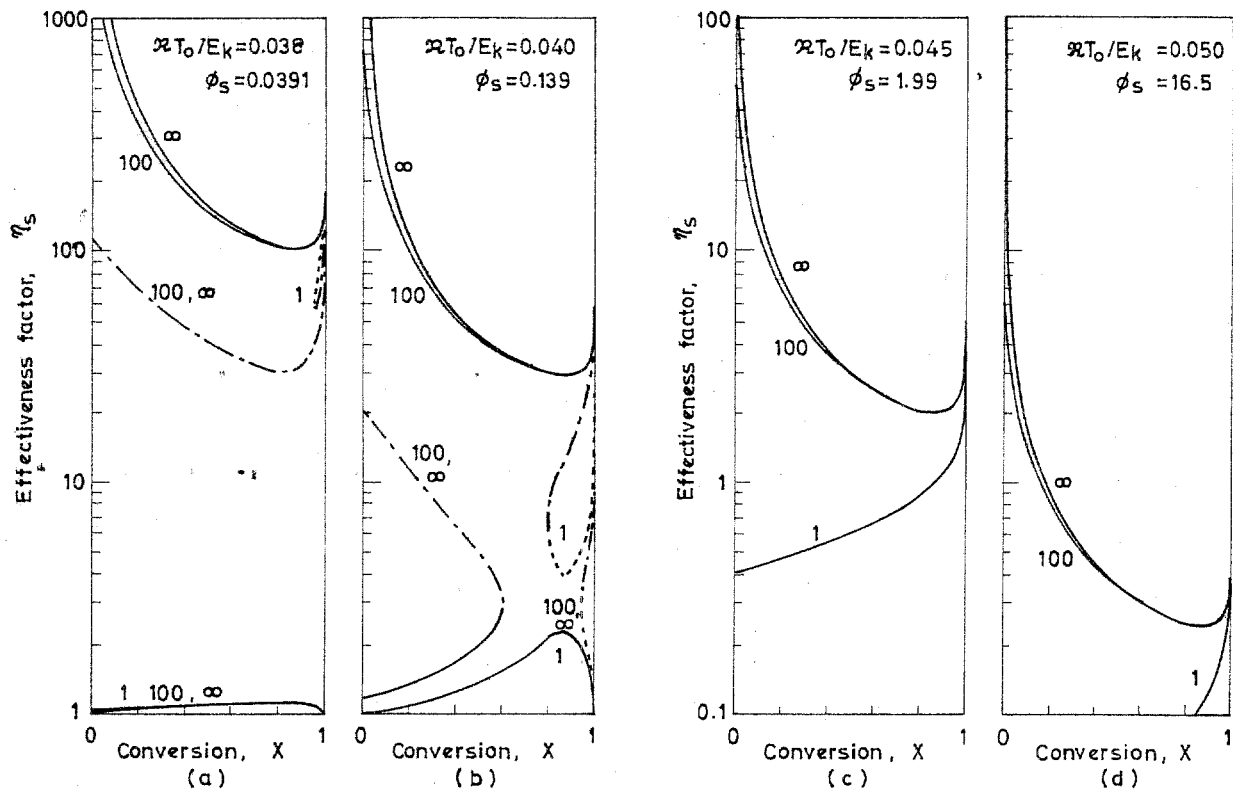
$\phi_s^0(\mathcal{M}T_0/E_k) = 4 \times 10^8$, $\beta = 0.02$, $k_{mA}R/D_{eA} = 100$ ($\delta_m/R = 0.010$), $h_pR/k_e = 10$ ($\delta_h/R = 0.11$)

Fig.4-8 Effect of surrounding gas temperature on effectiveness factor



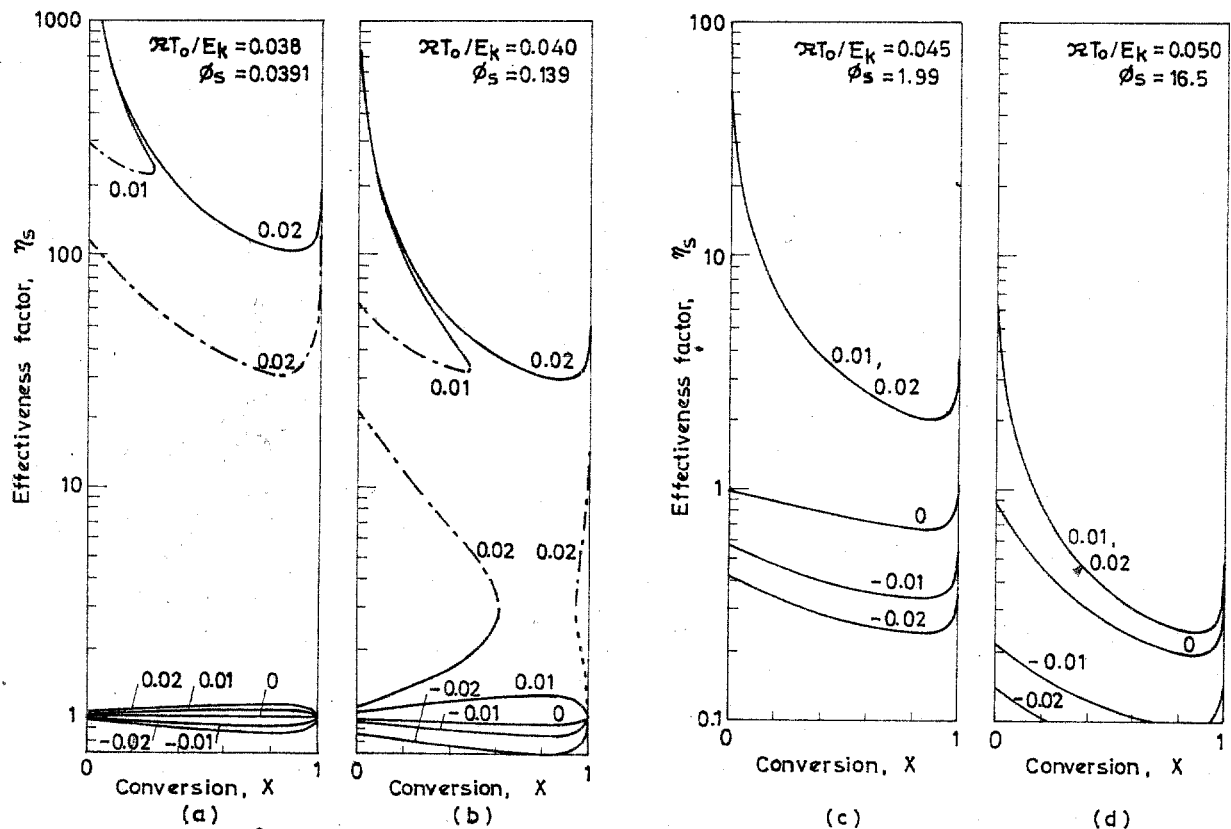
$\phi_s^0(\mathcal{M}T_0/E_k) = 4 \times 10^8$, $\beta = 0.02$, $k_{mA}R/D_{eA} = 100$ ($\delta_m/R = 0.010$)

Fig.4-9 Effect of heat transfer around and within solid particle on effectiveness factor in terms of h_pR/k_e



$\phi_s^0 (\alpha T_0/E_k) = 4 \times 10^8$, $\beta = 0.02$, $h_p R/k_e = 10$ ($\delta_h/R = 0.11$)

Fig.4-10 Effect of gas film diffusion on effectiveness factor in terms of $k_{mA}R/D_{eA}$



$\phi_s^0 (\alpha T_0/E_k) = 4 \times 10^8$, $k_{mA}R/D_{eA} = 100$, $\delta_m/R = 0.010$, $h_p R/k_e = 10$ ($\delta_h/R = 0.11$)

Fig.4-11 Effect of heat of reaction and activation energy on effectiveness factor in terms of β

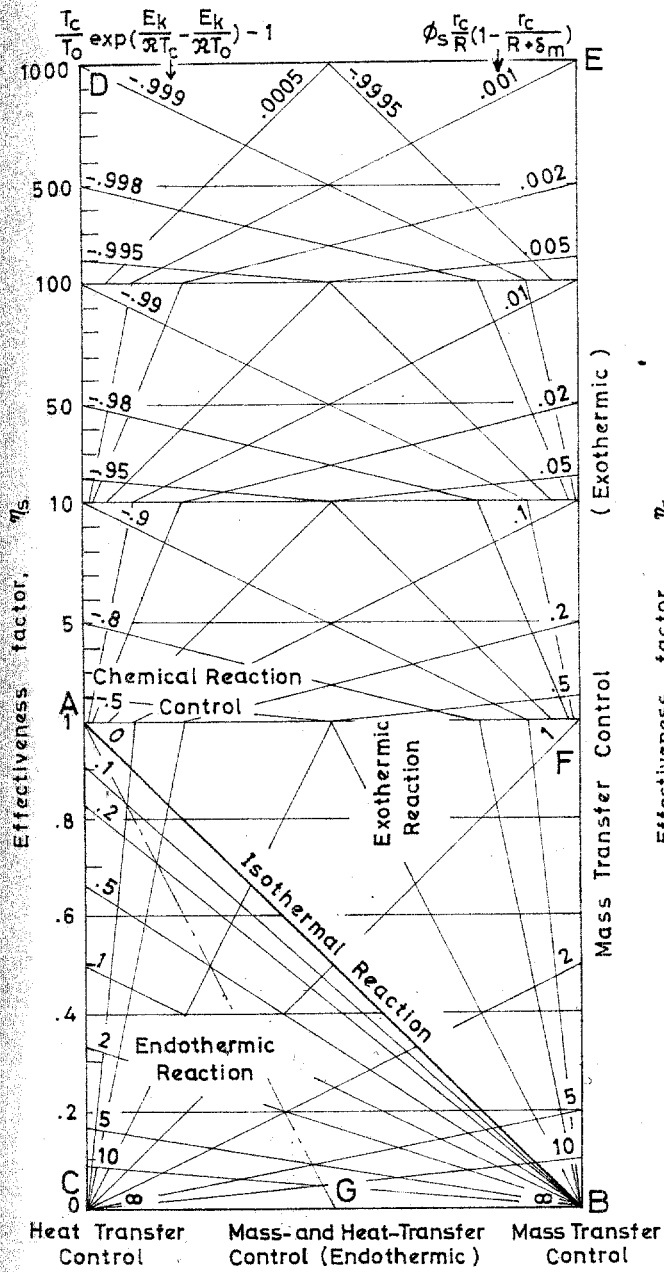


Fig. 4-12 Triangular diagram for reaction path

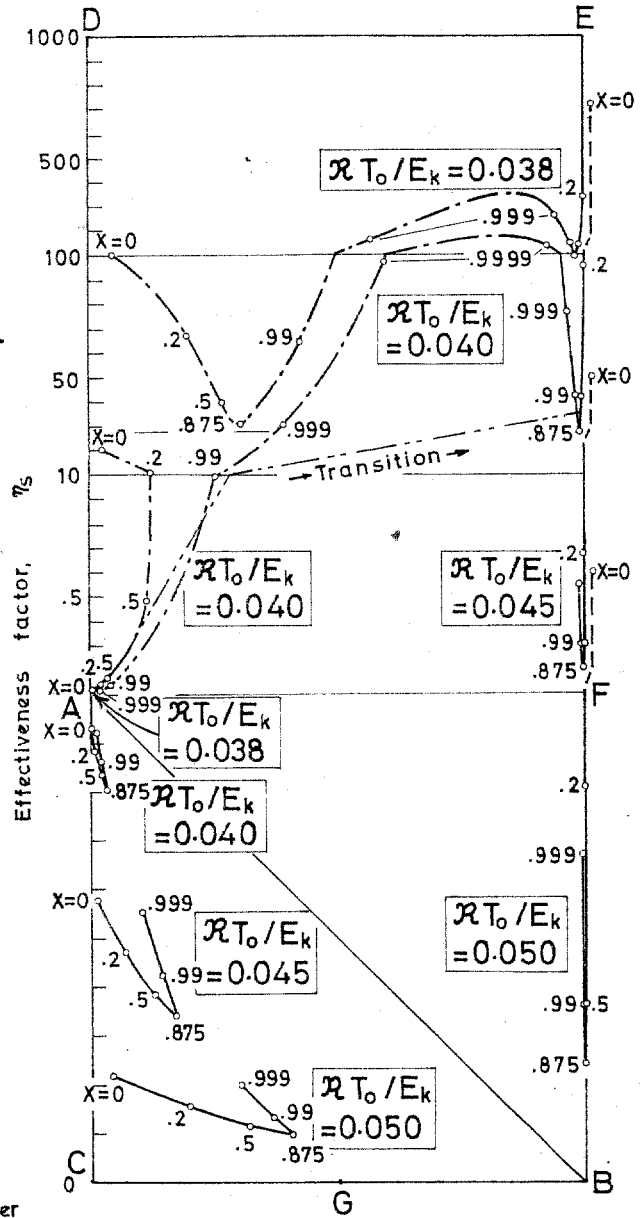


Fig. 4-13 Examples of $X-\eta$ paths in triangular diagram

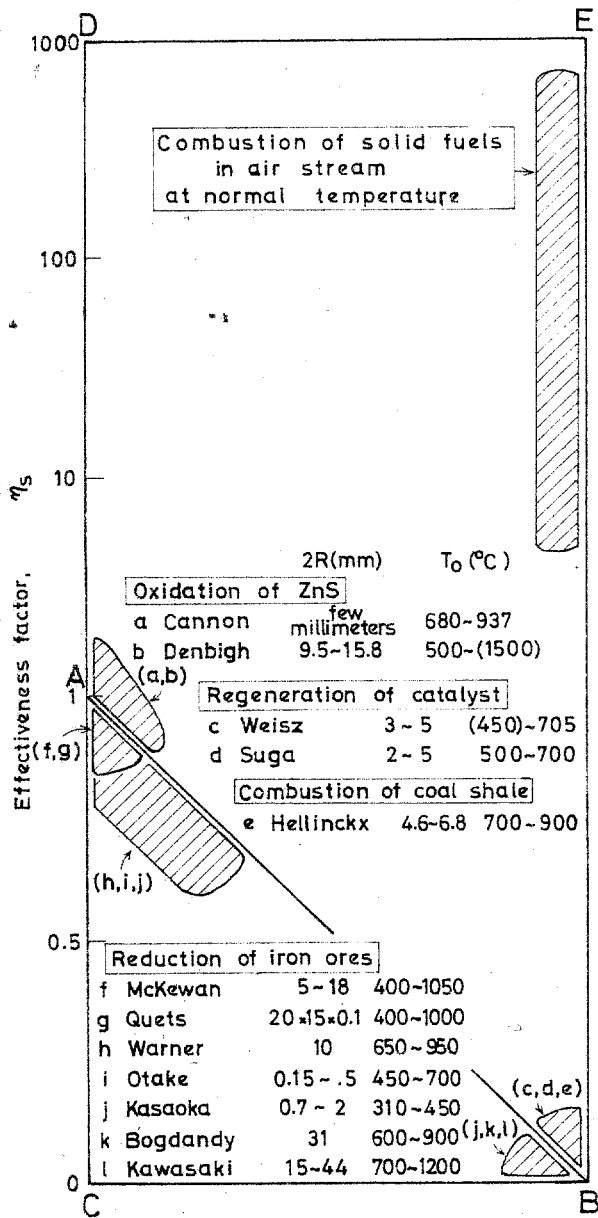


Table 4-1 Estimation of reaction temperature

(a) Reduction of iron ores

Conditions: $2R=10\text{mm}$, $T_0=950^\circ\text{C}$, $u=4.3\text{ cm/sec}$
 Results : $k_5C_{SO}=6.17\text{cm/sec}$, $E_k=18.3\text{ kcal/mol}$

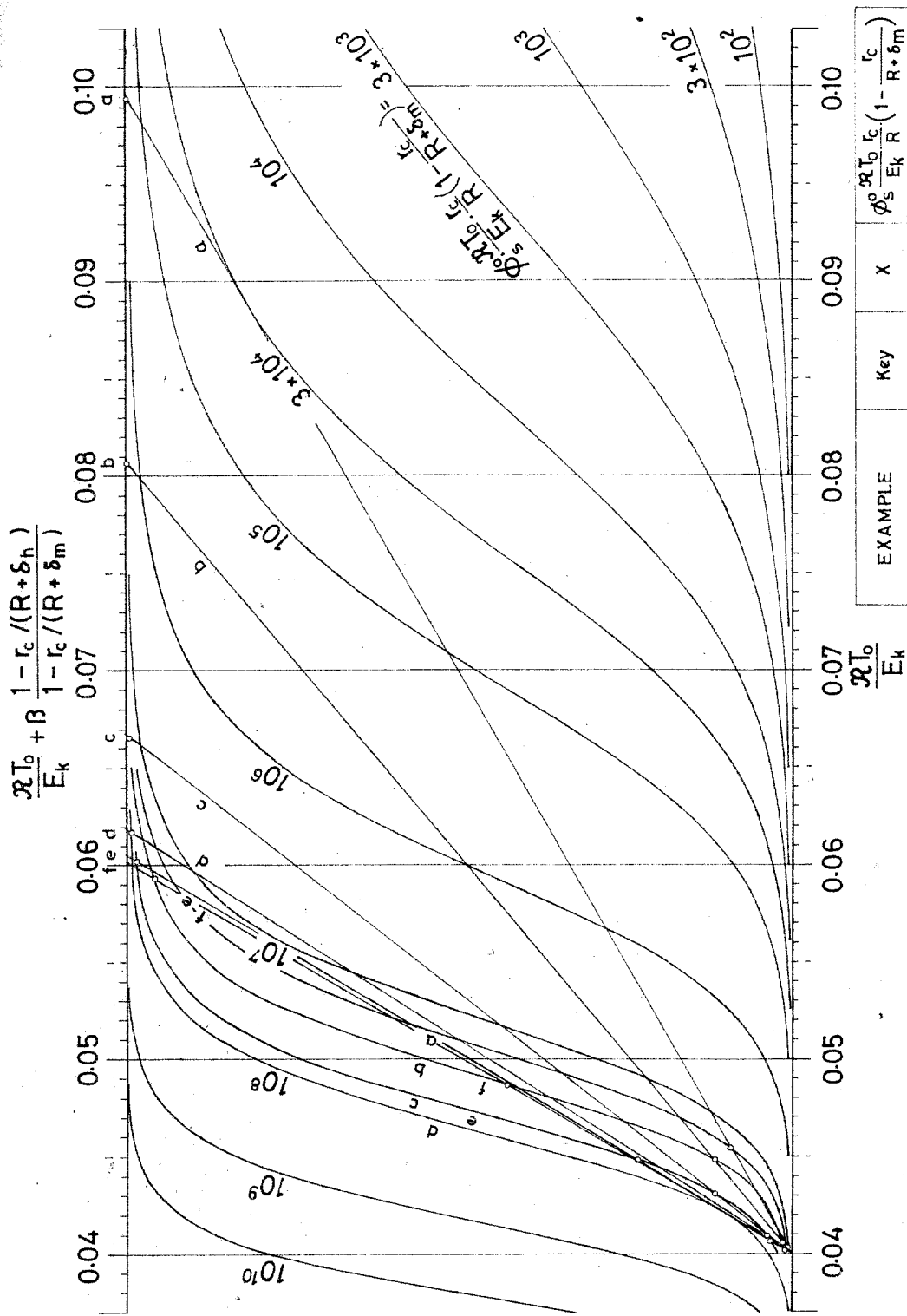
X	$T_c - T_0$ (°C)	T_c (°C)	Estimated values:
0.1	-77.4	873	$\Delta H=8.4\text{ kcal/mol-H}_2$
0.2	-74.6	875	$k_e=2.26\text{ kcal/m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$
0.5	-67.3	883	$h_p=438\text{ kcal/m}^2\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$
0.875	-46.1	904	

(b) Regeneration of catalyst

Conditions: $2R=5\text{mm}$, $T=700^\circ\text{C}$, $u=5.2\text{ cm/sec}$
 Results : $D_e=0.027\text{cm}^2/\text{sec}$

X	$T_c - T_0$ (°C)	T_c (°C)	Estimated values:
0.1	95.0	795	$-\Delta H=94\text{ kcal/mol-O}_2$
0.2	59.1	759	$k_e=0.23\text{ kcal/m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$
0.5	26.2	726	$h_p=246-227\text{ kcal/m}^2\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$
0.875	14.7	715	$k_m=751\text{ m/hr}$

Fig.4-14 Reaction regimes of previous works in triangular diagram



EXAMPLE	Key	X	$\phi_s^0 \frac{R T_c}{E_k R} \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m} \right)$
$\phi_s^0 (R T_0 / E_k) = 0.4 \times 10^9$ $\beta = 0.02$ $kmAR / DeA = 100$ $hp R / ke = 10$	a	.1	1.7 * 10 ⁷
	b	.2	3.0 * 10 ⁷
	c	.5	6.8 * 10 ⁷
	d	.87	1.0 * 10 ⁸
	e	.99	6.8 * 10 ⁷
	f	.9995	3.0 * 10 ⁷

Fig.4-15 Nomographical representation of reaction path

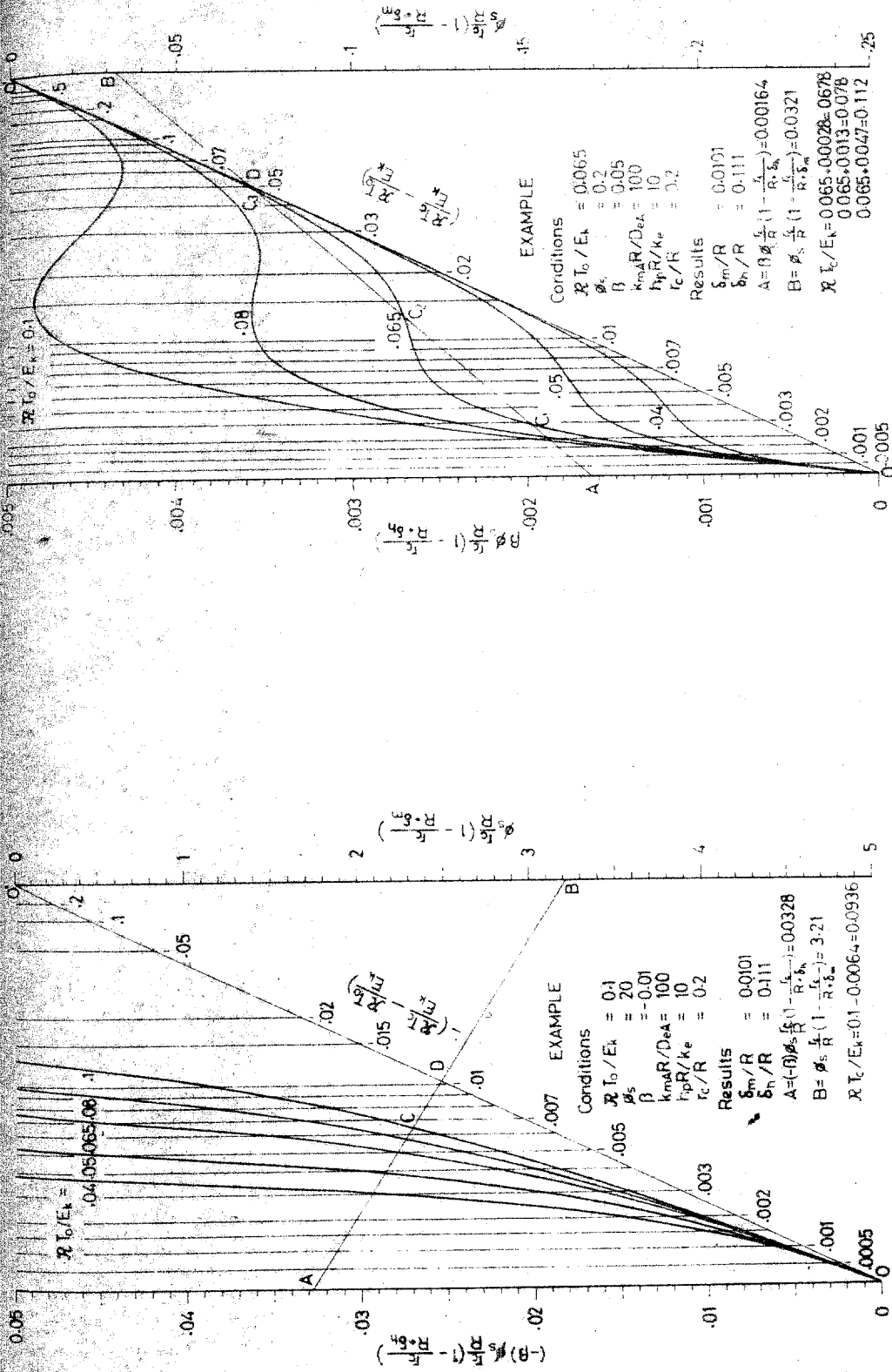


Fig.4-16 Nomographs to determine the temperature at the reacting core surface

Literature cited in Chapter 4

- 1) Aris, R., I./E.C. Fundamentals, 6, 315 (1967)
- 2) Bogdandy, L. and W. Janke, Z. Elektrochem. 61, 1146 (1957)
- 3) Cannon, K. J. and K. G. Denbigh, Chem. Eng. Sci., 6, 145, 155 (1957)
- 4) Denbigh, K. G. and G. S. G. Beveridge, Trans. Instn. Chem. Engrs., 40, 23 (1962)
- 5) Hellinckx, L. J., Chem. Eng. Sci., 3, 201 (1954)
- 6) Kasacka, S. and Y. Sakata, J. Chem. Soc. Japan / Ind. Chem. Sec., 68, 75 (1965)
- 7) Kawasaki, E., J. Sancoainte, and T. J. Walsh, A. I. Ch. E. J., 8, 48 (1962)
- 8) McKewan, W. M., Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 218, 2 (1960)
- 9) Otake, T. and S. Tone, Chem. Eng. (Japan), 31, 71 (1967)
- 10) Quets, J. M., M. E. Wadsworth, and J. R. Lewis, Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 218, 545 (1960)
- 11) Shen, J. and J. M. Smith, I./E. C. Fundamentals, 4, 293 (1965)
- 12) Suga, K., T. Otake, et al., J. Chem. Soc. Japan / Ind. Chem. Sec., 69, 2035 (1966)
- 13) Warner, N. A., Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 230, 163 (1964)
- 14) Weisz, P. B. and R. D. Goodwin, J. Catalysis, 2, 397 (1963)
- 15) Yagi, S. and D. Kunii, Proc. 5th Int. Symp. on Combustion p. 231 (1955)

第 5 章 加熱空気流中における炭素-セメント球の燃焼

固体燃料の燃焼、炭素質の析出した触媒粒子の再生、鉄鉱石の還元など一般の固・気反応ではかなり大きな反応熱を伴う場合が多く、特に固体燃料の燃焼の例では、固体粒子の表面と内部との間に数百度もの温度差が生ずる場合すら起こりうる。それにもかかわらず、これら固・気反応の速度は、従来すべて等温反応として解析されているだけで、粒子内部の温度分布をも考慮した非等温系としての解析はほとんど行なわれていない。

前章では、固・気反応の総括反応速度におよぼす化学反応、拡散、伝熱の3つの主要な律速因子の影響を解析的に考察し、また、これらの影響を図式的に表示する方法について述べ、特にこれまで等閑にされてきた反応熱の影響が多くの場合無視できないことを示した。

そこで、前章の解析結果を実際の固・気反応速度の解析に応用する目的で、活性炭粉とセメント粉とを混ぜて水で練り球形に成型した試料を加熱空気流中で燃焼させる場合の実験を行った。各律速過程とそれら相互の関連性を考慮して、試料の重量変化と試料内部に生ずる温度分布の解析を試みた。これらの解析方法とその結果は、他の固・気反応にも応用できる。

5-1 拡散律速域における炭素-セメント球の燃焼速度

本節では、化学反応速度が拡散速度に比べて充分速く、灰層内ならびに外側の気体境界膜内をガスが拡散していく過程が律速となって、明瞭な反応界面を形成しながら燃焼していく場合の燃焼速度について、反応熱を考慮した解析を試みる。

5-1-1 実験装置

Fig. 5-1 に実験装置の概略を示した。燃焼塔の本体 ① はステンレス製で、内径は 150 mm、長さは 660 mm である。ブローワから送られてきた空気は、オリフイス流量計 ② を通り、予熱部 ③ に入り、そこで所定の温度に加熱される。その後、多孔板（孔径 2 mm、孔数 313 個、ピッチ 8 mm の三角配置）④、細石層（3~5 mesh）⑤ を通過する向に一様な流速となって燃焼塔内を通過する。塔上部には、燃焼ガスの組成を分析するためのガス採取口 ⑥ が設けられている。燃焼塔の側壁面にはニクロム線が巻いてあり、電熱によって燃焼塔内部の温度を一様に調節、保持している。一方、塔内部 $T_{B1} \sim T_{B5}$ 、塔入口 T_1 、塔出口 T_2 、塔壁 $T_{W1} \sim T_{W9}$ には、各位置での温度を測定するためのクロメル・アルメル熱電対（長さ 0.65 mm 径）が設けてあり、塔の上には、試料の重量変化を測定するための天秤 ⑦ がある。

Fig. 5-1 中の ③ ならびに ④ の塔は共に内径 80 mm、高さ 300 mm の流動層で、F.C.C. 粒子を窒素ガスで流動化させている。③ は試料を予め予熱するためのもので、側面より 2 kW の電気炉で加熱され、一定温度 T_i に保たれている。一方、④ は常温の流動層で、任意の時刻に試料を急冷すると共に酸素を遮断して燃焼反応を急速に停止させることができる。

5-1-2 試料

活性炭は武田薬品製（精製白鷺、製造番号 K16 OW 9083）で、元素分析の結果、炭素の純度は平均 98.5% であった。セメントは、小野田セメント製の白色セメントを用い、始め活性炭と良く混合しておいてから所定の割合の水を加えてさらに良く練った後、直径約 3.7 cm、2.9 cm、あるいは 2.3 cm の球に成型した。これらの球には、支持用のカンタル線（主として 0.3 mm ϕ 、一部の試料には 0.6 mm ϕ ）1本ととも、試料内部の温度分布測定用の試料にはクロナル・アルナル熱電対を6本それぞれ所定の半径位置に、重量変化測定用の試料には中心に1本それぞれ埋め込んである。また、燃焼中の試料から灰層内ならびに未反応層内のガスを吸引して分析するために、いくつかの試料には外径 2 mm、内径 1 mm のステンレス製の吸引タッブを熱電対とともに埋め込んである。

これらの試料は成型後、セメントの固化を熟成させるために、高湿度の雰囲気内に室温で4日間保存し、さらに室内に2日間以上放置した後、約 105 °C に保持されている恒温槽内で4時間以上乾燥させた。

5-1-3 実験方法

試料中に含まれている水分を恒温槽内で完全に乾燥させた後、この試料をおよそ 635°C に保たれている窒素ガスを流してある予熱用流動層②内に固定し、試料の内部まで十分均一温度になるように20~30分間予熱する。この予熱によって、およそ 510°C で起こるセメントの分解反応は完結する。また、§4-1-3(3)で述べたように、普通ならば化学反応過程が律速となって燃焼する低温度域であっても、試料を予め上述のようなMetastableな温度以上に加熱してから燃焼を開始させると、活性炭の燃焼は大きな発熱反応であるために拡散律速の条件下で燃焼反応が継続していくようになる。このこともこの予熱が果たす重要な役割の一つである。

充分予熱してから、この試料を手早く燃焼塔④の温度 T 。(実験範囲： $222\sim 416^{\circ}\text{C}$)、流速($0\sim 46.8\text{ cm/sec}$)の空気流中に吊るす。試料の移動に要す時間はいずれも15秒以内で、この間、試料の温度は若干低下(高々 5°C 程度)する場合もあったが、以下で述べる解析結果にはほとんど影響しない。

反応期間中、試料球の重量変化と球内部の温度変化とを時間とともに自動的に記録していく。反応が完結した後、燃焼後残ったセメント球を取りだし、それよりおよそ直径13 mm、長さ8.4 mmの円柱形を1ないし2個切りだし、その側面を接着剤(アラルダイト)で覆い、常温の乾燥空気を流したときの流量と圧損失との関係を実測して、燃焼後の灰層の透過率 ϵ を求めた。

一方、燃焼が進行している最中の試料内部の状態を観察するためには、燃焼中の試料を燃焼塔④から窒素ガスを流してある冷却用流動層③内に手早く移す。すると酸素の供給が断たれるために反応はほとんど

と瞬時に停止され、それと同時に、試料球の温度は急激に低下していく。冷却後これを二分して Fig. 5-2 に示すような試料内部の状態を観察した。

5-1-4 実験結果の代表例

(1) 燃焼中の試料内部の観察

試料を前述の温度まで予熱しないまま、およそ 300°C の空気流中に置くと、特に低活性炭濃度の試料では燃焼反応が非常にゆっくりと進んでいく。このときの試料の色は、Fig. 5-2 (a) に示したように、黒色から球内部全域にわたって一様に徐々に灰色へと変わり、遂には白色となって燃焼が完結する。

ところが、周囲の空気温度をもっと高くするか、あるいは試料をあらかじめ Metastable な温度以上に予熱してから燃焼を開始させると、Fig. 5-2 (a) に示した均一燃焼の場合よりかなり速く反応が進行する。このときの試料内部には Fig. 5-2 (b) に示したような明瞭な Unreacted core が形成されていることが観察される。白色の既反応層と黒色の未反応領域との境界面は極めて鮮明で、この境界面は反応が進むにつれて内部へ移動していく。

このように低温度域では内部が全体一様に反応する固・気反応でも、高温度域になると Unreacted core を形成しながら反応が進んでいく現象は Weisz ら⁶⁾ が炭素質の析出した触媒の再生実験でも認めている。また Ausman ら¹⁾、あるいはさらに一般的な第3章の固・気反応モデルで導出されたように、化学反応過程の速度が速くなり、灰層内での拡散過程が律速となる条件下では、Homogeneous model も Core model と全く変わらなくなるという解析結果とも一致している。

本節 §5-1 では Fig. 5-2 (b) のように Unreacted core

を形成しながら進む燃焼について以下に考察し、そのおと §5-2 で Fig. 5-2 の (a) と (b) とを結ぶ転移現象ならびにその他の不安定性についての実際例を示すことにする。

(2) 試料内部の温度変化

Fig. 5-2 (b) に示したような Unreacted core を形成しながら燃焼が進む場合の試料内部の温度変化の代表的な一例を Fig. 5-3 に示した。この図の横軸は時間 t で、試料を予熱用流動層より燃焼塔へ移し終った時を時間軸の零に採っている。Fig. 1 ③ の窒素雰囲気中で予め 637°C まで予熱された試料は、④ の燃焼塔に移されると空気中の酸素によって燃焼を開始し、Fig. 5-3 の例では、試料内部の温度はさらに上昇していく。その後、12.2分で半径 14.4 mm の位置に埋め込まれてある熱電対の示す温度は低下しはじめるが、その際、それより内部の熱電対はほぼ同一の一定温度を保っている。温度が低下しはじめる時刻は、球の内部になるほど遅れ、球中心温度は反応期間中ほど一定に保たれて、79分になって急激に低下している。

そこで、各熱電対の示す温度が低下しはじめる時刻 $t = 12.2, 28.0, 44.8, 54.9, 71.2$ 分における灰層内部の温度分布を調べてみると、Fig. 5-4 のようになる。この図では横軸に R/r を採っているが、これは前章に示した球形固体の灰層内での熱伝導に関する基礎式 Eq. (4-8), (4-12) より次式が導出されているためである。

$$\frac{T_c - T}{T_c - T_0} = \frac{(R/r_c) - (R/r)}{(R/r_c) - [R/(R + \delta_R)]} \quad (5-1)$$

Fig. 5-4 では、すでに温度が低下しはじめている領域での温度分布はほぼ直線で表わされ、Eq. (5-1) の結果と一致している*。これより、熱電

* Fig. 5-4 で、灰層内での温度分布を表わしている直線はみな一点に集っているが、この点は球表面 ($R/r=1$) にはなく、気体境膜の伝熱抵抗分 $\delta_R/(R + \delta_R)$ だけ外側にはずれている。

対の示す温度が急に下降しはじめる時刻は、 T_c 度反応界面がその熱電対の埋め込まれてある位置を通過した時に対応していて、そのときには燃焼に必要な酸素は外表面より灰層内を拡散して反応界面にまで達し、一方、反応界面で発生した反応熱は酸素の拡散方向とは逆に外側へ伝導していくと結論できる。

Fig. 5-3 の例では、反応界面の温度 T_c が反応時間 10~65 分の間でほぼ一定となり、 T_c と外界の温度 T_0 との温度差はほぼ 430°C である。ほぼ一定に保たれているこの温度差は、拡散の基礎式と伝熱の基礎式の相似性に依るもので、前章 Eq. (4-18) で導出されているように次式で表わされる。

$$T_c - T_0 = \frac{(-\Delta H_A) C D_{eA} \alpha_{A_0}}{R_e} \cdot \frac{1 - T_c / (R + \delta_R)}{1 - T_c / (R + \delta_m)} \quad (5-2)$$

なお、Fig. 5-3 で、前半 10 分程までは初期温度の影響が残っている範囲で、この区間では固体の熱容量が無視できず、熱移動に關しては擬定常状態の近似が必ずしも成立しないため、この近似に基づいて導出された Eq. (5-2) を適用することができない範囲と云える。

一方、70 分以後の反応のごく終り近くに反応界面温度 T_c が僅かに上昇している現象は、物質移動と熱移動との擬定常状態の近似の適用性が異なるためと云える。灰層内での酸素の濃度分布は、擬定常状態を近似した場合の分布とほぼ等しいのに対して温度分布は擬定常状態を近似した場合の分布に追従できず、球の場合にこの傾向は反応界面の半径 r_c が小さくなるにつれて顕著になるため、これが球中心近傍での T_c の上昇となって現われてくるものである。

(3) 燃焼反応速度

Fig. 5-3 には試料球内の温度の変遷の一例を示したが、この例

についての単位時間当りの重量変化 $-dW/dt$ と反応固体の炭素を基準にした変化率 $X = 1 - [(W - W_\infty) / (W_0 - W_\infty)]$ との関係を図 5-5 に円印で表わした。この円印の全反応速度 $-dW/dt$ は反応が進行し X が增大するにつれて単調に減少していく。Fig. 5-2 (b) の試料内部の観察ならびに Fig. 5-4 の試料球内部の温度分布より、反応は界面で起っていると思われるので、この全反応速度を単位反応面積当りに換算し、単位反応面積当りの反応速度 $(-dW/dt) / 4\pi r_c^2$ を計算した結果を図 5-5 に楕円印で示した。単位反応速度は初め反応が進むにつれて減少していくが、 $X = 0.875$ ($r_c/R = 0.5$ に相当している) あたりで最小値をとり、その後は増加していく。単位反応速度の前半の減少は灰層が次第に厚みを増していくためであり、一方、後半の増加は単位反応面積当りに対して拡散に有効な面積が増大していくためと云える。反応の後半でも灰層は引続き厚みを増していくが、球形の場合には反応面積も急激に減少していくために変化率が 0.875 をすぎると単位反応面積当りに換算した拡散の有効面積が増加して、総括的には、灰層の拡散抵抗は減少してくる。

なお、前章 § 4-1 で述べた界面反応についての有効係数 η_s は、実際の単位反応速度と反応界面における気体の濃度ならびに温度が周囲を流れている気体の値と等しいと仮定したときの仮想の反応速度との比を表わしていて、後者の仮想の反応速度は周囲の条件で定まり変化率に關係なく一定値であるから、Fig. 5-5 に示してある片対数紙上での変化率と単位反応速度との關係は、縦軸の値の絶対値を向題にしない限り、変化率 X と有効係数 η_s との關係に全く一致していることになる。

5-1-5 実験結果の解析

(1) 反応速度の非等温解析

多孔質体内の拡散現象は、有効拡散係数 D_{eA} の形で整理されることが多い。この D_{eA} は分子拡散域では $T^{1.5 \sim 2}$ (T : 絶対温度) に比例し、Knudsen 拡散域では $T^{0.5}$ に比例しているので §4-1-1 では両者の平均を採って $T^{1.0}$ に比例すると仮定し、反応速度におよぼす反応熱の影響を考察した。

一方、Fig. 5-5 に示した非等温系の反応速度の実測値より有効拡散係数を決定したい場合には、前もって $D_{eA} \propto T$ を仮定することなく、 D_{eA} の見かけ上の活性化エネルギー E_D を導入して、次式に示すようなアレニウス型の温度依存性をもつものとして解析すると、より一層正確な D_{eA} の値を求めることができる。

$$D_{eA} = D_{eA}^{\circ} \exp(-E_D / RT) \quad (5-3)$$

固・気反応では灰層の空隙内に反応気体が蓄積していく量は拡散量に較べると無視できて、球形に関する拡散の基礎式は Eq. (4-2) より次式で表わせる。

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 C D_{eA} \frac{d\alpha_A}{dr} \right) = 0 \quad (\text{擬定常状態近似}) \quad (5-4)$$

なお上式中の C は気体の単位体積当りの気体全成分のモル数で、理想気体を仮定すれば

$$CT = \text{一定} \quad (5-5)$$

となる。Eq. (5-3)、(5-5) より、 $C D_{eA}$ は温度 T の関数となり、一方、Eq. (5-1) より温度 T は r の関数でもあるから、 $C D_{eA}$ は結局 r の関数となっているため Eq. (5-4) の括弧の中から外へ括り出してしまふことはできない。

一方、反応界面の移動速度は次式で表わされる。

$$a C_{S_0} (-dr_c/dt) = CD_{eA} (d\alpha_A/dr) \quad (5-6)$$

Eq. (5-3), (5-5) のもとで Eq. (5-4) を積分する手続きは Appendix 5-1 に示したが、その結果、次式が得られる。

$$CD_{eA} \frac{d\alpha_A}{dr} \Big|_{r=r_c} = \frac{\alpha_{A_0}}{r_c \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m}\right)} \cdot (CD_{eA}) \Big|_{T = \frac{1}{2}(T_0 + T_c)} \quad (5-7)$$

Eq. (5-7) によると、半径方向に温度分布のある場合の CD_{eA} の値としては反応界面の位置とは関係なく、 T_0 と T_c との算術平均温度における値を代表値に採ればよいことになる。一方、Fig. 5-3 では T_c が反応期向中ほぼ一定に現われたことにより、 $[(T_0 + T_c)/2]$ も反応期向中一定とみなすことができるので、Eq. (5-7) の結果と合わせると、あたかも等温反応であるかのように、 CD_{eA} の値を反応期向中一定として取り扱えることが可能になる。このような場合には、Eq. (5-4), (5-6) より次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt[3]{1-X}} &= \frac{3 CD_{eA} \alpha_{A_0}}{a C_{S_0} R^2} \cdot \frac{1}{(dX/dt)} + \left(1 - \frac{DeA}{R_{mA} R}\right) \\ &= 48\pi \left(\frac{CD_{eA}}{a}\right) R \alpha_{A_0} \cdot \frac{1}{(-dW/dt)} + \left(1 - \frac{DeA}{R_{mA} R}\right) \quad (5-8) \end{aligned}$$

Fig. 5-5 の実験データを Eq. (5-8) にならって点綴すると Fig. 5-6 のように直線が得られる。この直線の傾きは $48\pi (CD_{eA}/a) R \alpha_{A_0}$ を表わし、 C , R , α_{A_0} は既知であるから、これより DeA/a を計算することができる。ここに a は1モルの炭素と反応する酸素のモル数で、反応で CO_2 が生成する場合には $a=1$ をとり、 CO が生成する場合には $a=0.5$ をとる。この a の値に関しては次節で考察する。

Fig. 5-6 における直線と縦軸との切片は $[1 - (DeA/R_{mA} R)]$ を表わしている。この直線の傾きと次節の a より算出した DeA と、Ranz - Marshall の式³⁾ $Sh = 2 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}}$ より算出した R_{mA} と

から計算した $[1 - (DeA/R_{mA}R)]$ の値を同図の縦軸上に四角印で表わした。この計算値は直線の切片とよい一致を示している。

(2) 反応生成気体の CO/CO₂ 組成

Eq. (5-8) の α の値を決める目的で、反応生成気体の組成を次の5種類の方法で測定した。

- A) 各燃焼実験で、燃焼塔の出口の気体を採取して分析した。
- B) 内径 1 mm、外径 2 mm のステンレス管が予め挿入されている試料を用い、燃焼実験の途中で灰層内の気体を吸引して分析した。
- C) B と同じ方法で試料球の未反応部分内の気体を吸引して分析した。
- D) 燃焼実験と同じ活性炭を内径 6 mm、外径 8 mm のステンレス管内に充填し、これを一定温度に保たれた流動層内に固定する。この管内に空気をゆっくり通し (約 5 cc / 1~10 min)、出口ガスを分析した。
- E) D の管内に空気の代りに炭酸ガスを通し、出口ガスを分析した。

以上の実験より得られた $\alpha_{CO^2} / \alpha_{CO_2}$ の値を Fig. 5-7 に示した。横軸には、A, B, C についてはそのときの反応界面温度 T_c の逆数を、D, E に関しては活性炭充填層の温度の逆数をとっている。同図にはさらに Rossberg⁴⁾ によって測定された石炭の燃焼反応の直接生成気体の組成と、Rossini⁵⁾ によって引用された熱力学定数より計算した黒鉛の $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ の反応の平衡組成とを合わせて示した。

以上5つの方法のうち、D と E は他のものよりも大きな $\alpha_{CO^2} / \alpha_{CO_2}$ の値を与え、また両者の結果はほぼ等しいので、反応 $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ の平衡関係を表わしていると考えられる。これらの平衡関係は黒鉛の場合の平衡より低く現われているが、これは本研究で用いた活性炭が

黒鉛に較べて反応性に富んでいることによるものであろう。

一方、A と B はほぼ同一の結果を与え、C の結果はこれよりやや高い。これらの結果は Rossberg が石炭について得た値より小さく現われているが、この差も石炭に較べて活性炭の方が反応性に富むためであろう。

これらの結果より、Eq. (5-8) の α の値としては A ならびに B の結果を適用してよいと考えられるので、実験結果 A、B について次式で計算した α の値を Fig. 5-8 に示した。

$$\alpha = (\alpha_{CO_2} + 0.5 \alpha_{CO}) / (\alpha_{CO_2} + \alpha_{CO}) \quad (5-9)$$

(3) 灰層の有効拡散係数, D_{eA}

Fig. 5-6 より得られた (D_{eA}/α) に Fig. 5-8 の α を代入して得られた D_{eA} の値を Fig. 5-9 に示した*。横軸の温度としては T_0 と T_c との算術平均値を採り、この T_c には $r_c = \frac{1}{2} R$ における値を用いた。

一方、多成分系の分子拡散に関しては久保田らの方法²⁾によって、不活性ガスとしての窒素ガスを含む $C + O_2 \rightarrow CO_2$ の反応系と $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ の反応系における酸素と他の混合気体との拡散係数を算出し、その結果を Fig. 5-9 に合わせて示した。本来、酸素・一酸化炭素の二成分系の拡散係数は酸素・二酸化炭素二成分系の値のおよそ 1.5 倍であるが、 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ が体積変化を伴わない反応であるのに対して、 $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ では、生成気体の体積は反応気体の 2 倍となるために、多成分系の拡散係数として比較すると、Fig. 5-9 のように両者の差はさほど大きくはなくなっている。

実験結果より算出された有効拡散係数 D_{eA} は、横軸 $10^3 / [(T_0 + T_c) / 2]$ が 1.35 以下の高温の範囲では分子拡散係数 D_{O_2-mix} とほぼ平行

* 有効熱伝導度に関しては Appendix 5-2 で考察してある。

に現われ、この実験範囲が Knudsen 拡散域ではなく、分子拡散域であることが解かる。なお横軸が 1.35 以上の低温度域になってくると化学反応抵抗も無視できなくなり、その結果、平行線から次第にずれている。

そこで、試料の調製法、活性炭の混合割合を種々に変えて、得られた DeA とその温度における D_{O_2-mix} の比を計算し、燃焼後の試料より測定した透過率 R との関係を図 5-10 に示した。透過率 R は灰層より切りだした円柱体に乾燥空気を流したときの流量-圧損失の関係より次式によって求めたものである。

$$R = \mu U / (\Delta P \cdot g_c / L) \quad (5-10)$$

図中大きな円で示した値は T_0 と T_c との算術平均温度に対して得られた値であり、灰層の流通抵抗が小さくなり、 $(1/R)$ が小さくなるにつれて縦軸の値は 1 に収束していく傾向を示している。すなわち、透過率が無限に大きくなった場合には有効拡散係数が拡散係数に一致することになる。

一方、 De あるいは C の基準温度として T_0 あるいは T_c をとって計算した場合の結果も Fig. 5-10 に合わせて示した。これらの場合には $1/R$ の値が 0 に近づいても縦軸の値は 1 に収束せず、 T_0 を基準に採ると大きすぎる値を、 T_c を基準に採ると小さすぎる値を算出してしまうことになる。これより、実験的にも $(T_0 + T_c) / 2$ を De の基準温度に採ることが適切なことが確かめられた。

5-2 炭素-セメント球の燃焼における不安定性

前節 § 5-1 では炭素-セメント球の燃焼実験で特に律速段階が拡散過程である場合の燃焼速度を非等温的に解析した。 Fig. 5-2 (b) に見るように拡散律速下で固・気反応を行なわせると反応界面を伴ない反応が進んでいくが、この実験で用いた炭素球を化学反応過程が律速段階となるような低温度域で燃焼反応させると Fig. 5-2 (a) のように粒子球内一様に反応が進んだことから、本試料のような多孔質固体の反応速度は元来、Homogeneous model で整理されることになる。したがって、化学反応律速域における本試料の燃焼速度の解析には第4章の緻密な Unreacted core を前提し反応気体が Unreacted core 内部にまで拡散し得ないと仮定している core model をそのまま適用することはできない。ところが第4章で考察した固・気反応における不安定性の現象は本試料のように気体が反応未完了領域にまで拡散しうる場合にも観察されたので以下に考察していくことにする。

5-2-1 形状的な不安定性

第4章で考察した形状的な不安定性は次の三条件のもとで現われることになる。

- (1) 灰層内拡散律速における反応の後半期間。
- (2) 境界膜拡散律速における反応の全期間。
- (3) 反応の途中で化学反応律速から拡散律速への転移が現われる場合。

(1) の反応の後半における形状的な不安定性の一例を Fig. 5-11 に示した。このように反応界面の位置が球中心に近くなると反応界面が球面を保っていることもあったが、多くの場合、完全な球面でなくなるこゝが観察された。

(2) の境膜拡散律速における形状的不安定性は Fig. 4-3 で見るとように $R_{MA}R/D_{eA} \leq 2$ に現われることになるが、境膜物質移動係数 R_{MA} が小さくなるように周囲の空気流速を下げた本試料の燃焼実験を行っても反応界面は球面を保っていた。これは Fig. 5-10 より本試料の有効拡散係数については $D_{eA}/D \approx 0.25 \sim 0.5$ で、 $R_{MA}R/D > 1$ を考慮すると $R_{MA}R/D_{eA} > 2$ となって $R_{MA}R/D_{eA} < 2$ とはなり得なかったためであると云える。このように気体境膜抵抗が律速になることは稀であるが、気体境膜の代わりに試料外表面が緻密な固体被膜で覆われている場合にはこの固体被膜内の拡散抵抗が原因となって形状的不安定性が現われることになる。

これとは逆に周囲の空気流速を 90 cm/sec 程に上げて燃焼実験を行ない、燃焼途中の試料内部の状況を調べてみると Fig. 5-12 のように反応界面の中心は球外表面の中心より上方（空気流の下流方向）にずれてくることが観察された。これは試料下半面（前面）では新鮮な空気に接するのに、試料の上半面の周囲を流れる空気は反応生成ガスの炭酸ガス濃度が高く、燃焼反応に必要な酸素の濃度低下が著しくなるためであろう。4章のように物質移動係数 R_{MA} が球外表面と流れ方向との角度に関係なく一定であるとし、また、球前面で生成した気体の濃度が後半面に影響しないと仮定している限りでは Fig. 5-12 のような現象は解析的には導びかれないが、この現象も一種の形状的不安定性に含まれよう。

(3) の転移現象に伴う形状的不安定性に関しては、§ 5-2-3 で考察することにする。

5-2-2 熱的不安定性

すでに Fig. 5-5 には、637°C まで予熱した試料を拡散過程が律

速となっている条件下で燃焼させた場合の変化率と反応速度との関係を示したが、Fig. 5-13 (a) には予熱温度 T_i を $721 \sim 244^\circ\text{C}$ と種々変化させてそのとき得られた全反応速度 $-dW/dt$ と変化率 X との関係を示してある。Fig. 5-5 とは外界温度 T_0 、試料に含まれていた炭素の初濃度 $(W_i - W_\infty)/W_i$ 等実験条件が異っているために両者を直接比較することはできないが、Fig. 5-13 (a) の例では予熱温度が 623°C 以上 [Fig. 13 (a) の a, b, c] になると予熱温度に關係なく全反応速度はほぼ一本の線で代表される。予熱温度 T_i を 576°C と低く選ぶと、反応速度もやや低くなっているが、 623°C 以上に予熱したときの反応速度と余り変わっていない。ところが予熱温度を更に 557°C と低くすると、反応速度も大幅に低下し、そのときの燃焼途中における試料内部の状態を調べてみると、Fig. 5-14 (a) のように試料の下半分は拡散律速下で、試料の上半分は化学反応律速下で燃焼していることが解かる。この例における外界温度は 225°C と低く、この温度では化学反応律速域になると事実上燃焼反応が進まず、Fig. 5-13 (a) に見るようにこの e の場合には炭素は 86% ほど燃焼するだけで Fig. 5-14 (b) に示したように一部の炭素は燃焼が完結せずに残ってしまう。更に予熱温度を 536°C と低くすると、もはや反応開始直後に全反応速度は急激に低下し、この傾向は予熱温度を低くするほどますます顕著になっている。

そこで上述の全反応速度を単位反応速度に換算してみると Fig. 5-13 (b) のようになる。この図の f ならびに g は必ずしも反応界面が明瞭に現われているわけではないが、変化率 X より見かけの反応界面位置 r_c を算出し、全反応速度 $-dW/dt$ を見かけの反応界面積 $4\pi r_c^2$ で割った値を縦軸にしている。このように単位反応速度 $(-dW/dt)/(4\pi r_c^2)$ を縦軸にとると、予熱温度が 576°C では反応速度が次第に拡散律速域に

おける速度に近づいていること、ならびに予熱温度が 536°C 以下では化学反応律速域に近づいていること、したがって $T_i = 536 \sim 576^{\circ}\text{C}$ の間に Metastable な温度の認められることが、さらに明らかになる。

5-2-3 転移的不安定性

Fig. 5-15 には周囲を流れる空気の温度を 298°C に保ち、また試料球も同じ 298°C にまで予熱して燃焼反応を開始させたときの試料の内部状態を示した。まず (a) は燃焼開始以前の状態で試料は真黒であるが、(b) の 60 分後になると試料外表面より $3 \sim 5 \text{ mm}$ 内部が白くなっていることが観察される。さらに反応を進めると 128 分で試料の重量は一定値となり反応は停止したことになるが、その試料の外観は黒く残されているままで、内部を調べてみると (c) のように試料球の表面より $2 \sim 3 \text{ mm}$ を除いては白く変化していて炭素がすべて燃焼してしまったことを示しているが、球外殻は最後まで黒く残っていて完全には燃えつきていないことを示している。本試料は化学反応律速域では Core model が適用できないのでオ 4 章の結果をそのまま応用することはできないが、Fig. 5-15 の立ち消えの現象は Fig. 4-7 (a) と同様に、球外表面近くでは放熱量もかなり大きいので Metastable な温度以上に予熱しないと拡散律速とはなり得ず化学反応律速域で燃焼が進むが、球の表面よりある程度内部の位置では発熱量が放熱量を上回れりもはや化学反応律速域の反応経路は消えて、拡散過程が律速となる経路のみ残ることと説明できよう。

Fig. 4-7 (b) では β と R_p とが小さい場合には Fig. 4-7 (a) とは逆に拡散律速から出発し化学反応律速へと転移している。そこで、Eq. (4-17) の β を小さく、したがって DeA を小さく Re を大きくするように炭素濃度を低下させ、一方、 R_p を小さくするように流速を低くし

て燃焼させた結果を Fig. 5-16 に示した。燃焼開始後の 14 分では (a) のように反応界面は明確に現われていて反応が拡散律速域で進んでいることを示しているが、(b) の 55 分になると反応界面が次第にぼやけ始めている。試料の重量変化は 120 分後には止まり、反応が停止したことになるが、このときの試料内部を調べてみると (c) のように球中心近くに燃え残った炭素が見られる。このように Fig. 5-16 に示した例では律速過程が拡散過程から次第に化学反応過程に移行し、反応界面が徐々にぼやけ、周囲の温度を 308°C と低くしてあるので球中心部は燃えつきず立ち消えている。

以上のように Fig. 5-15 と Fig. 5-16 の立ち消えの現象は律速段階の転移によって現われたものと解釈できよう。なお、Fig. 5-15 (b) で反応界面にやゝ凹凸が見られるのは §5-2-1 の (3) の化学反応律速から拡散律速への転移に伴う形状的不安定性が現われているためと見なせよう。

5-3 結論

活性炭を白色セメントと混ぜて球形に成型した試料を燃焼させる実験をおこない、次の結論を得た。

- 1) かつう $300 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 程度の低温度域では化学反応律速で内部まで一様に燃焼する炭素混合試料も、あらかじめ窒素雰囲気中で約 600°C 以上に予熱した後に燃焼を開始させると、明確な反応界面を形成しながら燃焼が進行した。
- 2) 反応期間中、Unreacted-core 内部の温度はほぼ一定値を保った。
- 3) 灰層内の温度分布は、Eq. (5-1) ならびに Fig. 5-4 に示してあるように球形の場合には R/r を横軸にとると一つの直線で表わすことができた。これより逆に、試料内部の温度分布より任意の時刻における反応界面の位置を推定できる。
- 4) 灰層内に温度分布があるときの有効拡散係数や濃度、 CD_{eA} の値としては、 T_0 と T_c の算術平均温度における値で代表できることが分かった。
- 5) 得られた有効拡散係数 D_{eA} の温度依存性は分子拡散係数の温度依存性とほぼ一致し、この実験範囲は分子拡散域と判定できた。また、 D_{eA} と透過率 ξ との間には Fig. 5-10 に示したように良い対応関係が見出された。
- 6) この炭素-セメント球の燃焼実験において形状的不安定性、熱的不安定性の現象が観察された。また、化学反応律速域での燃焼速度がほとんど零となるように外界温度を 300°C 程度に選り燃焼実験を行なうと、炭素濃度、灰層の有効拡散係数、有効熱伝導度、境界伝熱係数など種々の条件によってある場合には球外表面近くが、また、ある場合には

球中心部が燃えつきずに立ち消えてしまう。これらの立ち消えの現象は転移的不安定性により説明できた。

Appendix 5-1 温度場における拡散について

— 非等温系 Core model における有効拡散係数の代表温度について —

簡単のため、拡散の境膜相当厚み δ_m と伝熱の境膜相当厚み δ_h が互いにほぼ等しいとし、 $R + \delta_m \doteq R + \delta_h$ と仮定する。

すると Eq. (5-1) は

$$T = T_c - a_1 \left[\left(\frac{1}{r_c} \right) - \left(\frac{1}{r} \right) \right] \quad (\text{A5-1})$$

ここに a_1 は定数で次式で表わされる。

$$a_1 = (T_c - T_0) / \left[\left(\frac{1}{r_c} \right) - \frac{1}{(R + \delta)} \right] \quad (\text{A5-2})$$

一方、Eq. (5-3), (5-4), (5-5) より積分定数を a_2 と表わすと

$$\frac{d\alpha_A}{dr} = \frac{a_2}{r^2 CD_{eA}} = \frac{a_2}{r^2 (CD_{eA})|_{r=r_c}} \cdot \frac{T}{T_c} \cdot \exp \left[\frac{E_D}{\mathcal{R}T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \right] \quad (\text{A5-3})$$

Eq. (A5-3) の中に含まれている $\left[\left(\frac{1}{T} \right) - \left(\frac{1}{T_c} \right) \right]$ は Eq. (A5-1) より

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} = \frac{a_1 \left[\left(\frac{1}{r_c} \right) - \left(\frac{1}{r} \right) \right]}{T_c \{ T_c - a_1 \left[\left(\frac{1}{r_c} \right) - \left(\frac{1}{r} \right) \right] \}} \quad (\text{A5-4})$$

これより

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_c} \exp \left[\frac{E_D}{\mathcal{R}T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \right] &\doteq \frac{T}{T_c} \times \left[1 + \frac{E_D}{\mathcal{R}T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \right] \\ &= \frac{T_c - a_1 \left[\left(\frac{1}{r_c} \right) - \left(\frac{1}{r} \right) \right]}{T_c} \cdot \frac{T_c \{ T_c - a_1 \left[\left(\frac{1}{r_c} \right) - \left(\frac{1}{r} \right) \right] \} + (E_D/\mathcal{R}) a_1 \left[\left(\frac{1}{r_c} \right) - \left(\frac{1}{r} \right) \right]}{T_c \{ T_c - a_1 \left[\left(\frac{1}{r_c} \right) - \left(\frac{1}{r} \right) \right] \}} \\ &= 1 + \frac{a_1}{T_c} \left(\frac{E_D}{\mathcal{R}T_c} - 1 \right) \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \end{aligned} \quad (\text{A5-5})$$

Eq. (A5-3) と Eq. (A5-5) を合わせると

$$\frac{d\alpha_A}{dr} = \frac{a_2}{r^2 (CD_{eA})|_{r=r_c}} \left[1 + \frac{a_1}{T_c} \left(\frac{E_D}{\mathcal{R}T_c} - 1 \right) \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \right] \quad (\text{A5-6})$$

積分して、積分定数を a_3 と表わすと

$$\alpha_A = \frac{a_2}{(CD_{eA})|_{r=r_c}} \left[-\frac{1}{r} \left\{ 1 + \frac{a_1}{r_c T_c} \left(\frac{E_D}{\mathcal{R}T_c} - 1 \right) \right\} + \frac{1}{2r^2} \cdot \frac{a_1}{T_c} \left(\frac{E_D}{\mathcal{R}T_c} - 1 \right) \right] + a_3 \quad (\text{A5-7})$$

境界条件

$$r = r_c \quad z'' \quad \alpha_A = 0 \quad (\text{A5-8})$$

$$r = R + \delta \quad z'' \quad \alpha_A = \alpha_{A0}, \quad T = T_0 \quad (\text{A5-9})$$

により積分定数 a_2, a_3 を求めると

$$a_2 = \alpha_{A0} (CD_{eA})|_{r=r_c} / \left[\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R + \delta} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R + \delta} \right)^2 \frac{a_1}{T_c} \left(\frac{E_D}{\mathcal{R}T_c} - 1 \right) \right] \quad (\text{A5-10})$$

$$a_3 = \frac{a_2}{(CD_{eA})|_{r=r_c}} \left[\frac{1}{r_c} + \frac{1}{2r_c^2} \cdot \frac{a_1}{T_c} \left(\frac{E_D}{\mathcal{R}T_c} - 1 \right) \right] \quad (\text{A5-11})$$

これより、単位反応速度は次式のように表わされる。

$$CD_{eA} \frac{d\alpha_A}{dr} \Big|_{r=r_c} = \frac{\alpha_{A_0} (CD_{eA})|_{r=r_c}}{r_c [1 - r_c / (R + \delta)]} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R + \delta} \right) \frac{a_1}{T_c} \left(\frac{E_D}{RT_c} - 1 \right)} \quad (A5-12)$$

ところで

$$1 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R + \delta} \right) \frac{a_1}{T_c} \left(\frac{E_D}{RT_c} - 1 \right) = 1 + \frac{a_1}{T_c} \left(\frac{E_D}{RT_c} - 1 \right) \left[\frac{1}{r_c} - \left(\frac{1}{2(R + \delta)} + \frac{1}{2r_c} \right) \right] \quad (A5-13)$$

であるので、Eq. (A5-5) より

$$\frac{(CD_{eA})|_{r=r_c}}{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R + \delta} \right) \frac{a_1}{T_c} \left(\frac{E_D}{RT_c} - 1 \right)} = CD_{eA} \Big|_{r=} = \frac{1}{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{R + \delta} + \frac{1}{r_c} \right)} \quad (A5-14)$$

$$\text{一方、Eq. (A5-1) より} \quad = CD_{eA} \Big|_{T = \frac{1}{2} (T_0 + T_c)} \quad (A5-15)$$

ゆえに

$$CD_{eA} \frac{d\alpha_A}{dr} \Big|_{r=r_c} = \frac{\alpha_{A_0}}{r_c [1 - r_c / (R + \delta)]} (CD_{eA}) \Big|_{T = \frac{1}{2} (T_0 + T_c)} \quad (A5-16)$$

なお、見かけの活性化エネルギー E_D を導入し、有効拡散係数 D_{eA} に関してレニウス型の温度依存性を仮定して導出された Eq. (A5-16) には E_D が全く含まれてなく、この式は E_D に関係なく成立することになる。

Appendix 5-2 有効熱伝導度 k_e の温度依存性を考慮した場合についての考察

上述までの導出では有効熱伝導度 k_e が灰層内では位置(温度)によらず一定とみなせるとして取扱ってきたが、以下に k_e も温度によって若干変化する場合を考えておくことにする。

今、 k_e が次式のように温度 T の一次式で表わせると仮定する。

$$k_e|_T = k_e|_{T_c} \cdot [1 + a_1(T - T_c)] \quad (A5-17)$$

伝熱に関する基礎式は拡散の場合の Eq. (5-4) と同様に

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 k_e \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad (A5-18)$$

Eq. (A5-18) を一度積分し、積分定数を a_2 とおくと

$$\frac{dT}{dr} = \frac{a_2}{k_e r^2} = \frac{a_2}{k_e|_{T_c} \cdot [1 + a_1(T - T_c)]} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (A5-19)$$

境界条件

$$r = r_c \quad \text{で} \quad T = T_c \quad (A5-20)$$

$$r = R + \delta_R \quad \text{で} \quad T = T_0 \quad (A5-21)$$

のもとで Eq. (A5-19) を再び積分し、積分定数 a_2 を求めると、

$$a_2 = k_e|_{T_c} \cdot \left[1 + \frac{a_1}{2} (T_0 - T_c) \right] \frac{T_0 - T_c}{(1/r_c) - (1/(R + \delta_R))} \quad (A5-22)$$

したがって反応界面における単位時間、単位面積当りの熱の発生量は

$$\begin{aligned} -k_e \frac{dT}{dr} \Big|_{r=r_c} &= k_e|_{T_c} \cdot \left[1 + a_1 \left\{ \frac{T_0 + T_c}{2} - T_c \right\} \right] \cdot \frac{T_c - T_0}{r_c \cdot [1 - r_c/(R + \delta_R)]} \\ &= k_e|_{T = \frac{T_0 + T_c}{2}} \cdot \frac{T_c - T_0}{r_c \cdot [1 - r_c/(R + \delta_R)]} \end{aligned} \quad (A5-23)$$

このように有効熱伝導度 k_e が温度の一次式で近似できる場合には、 De_A の場合と全く同様に T_0 と T_c の算術平均温度における値で代表できることがわかる。

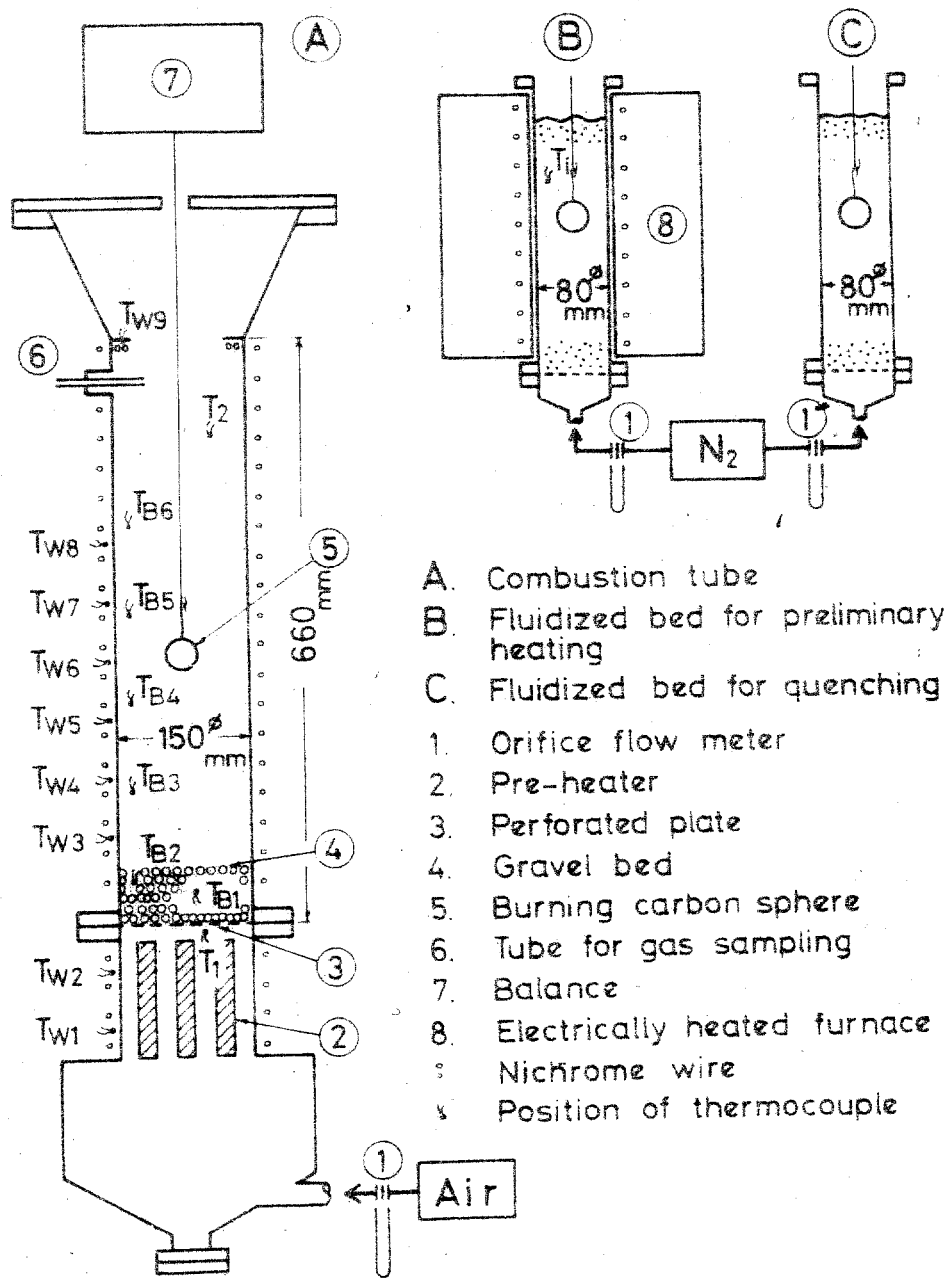
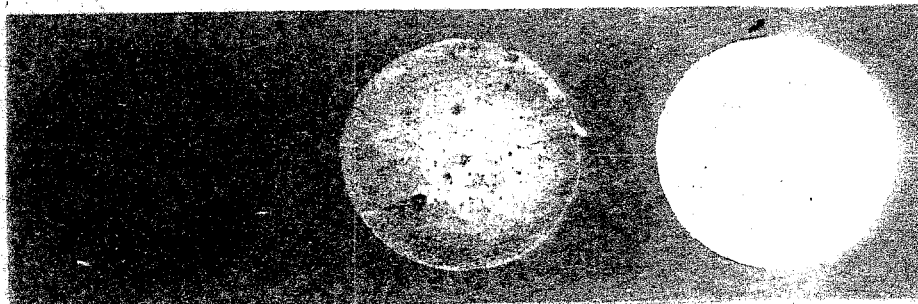
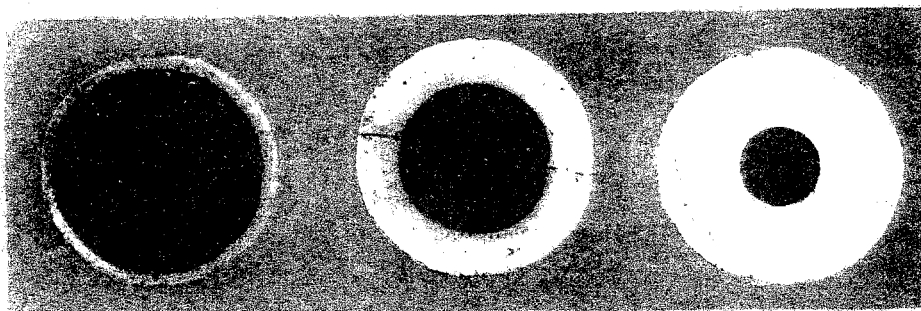


Fig.5-1 Outline of experimental apparatus



(a) Homogeneous burning



(b) Shrinking unreacted-core burning

Fig.5-2 Cross-sectional view of spherical samples of carbon-cement mixture

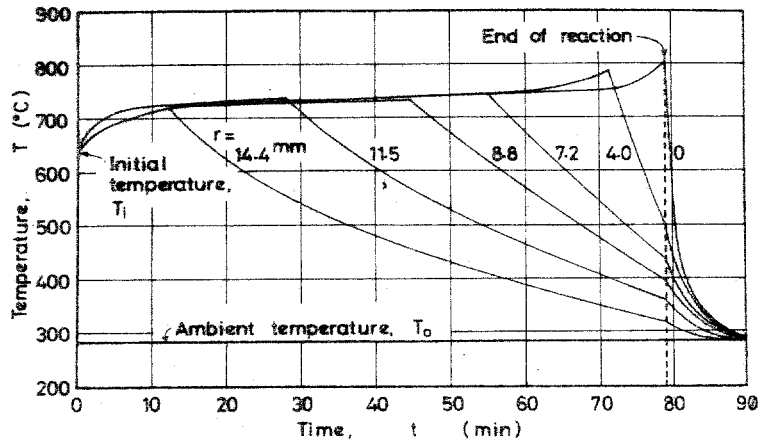


Fig. 5-3 An example of temperature recording chart, $T_0 = 283^\circ\text{C}$, $T_1 = 637^\circ\text{C}$, $u = 41.9 \text{ cm/sec}$, $2R = 3.60 \text{ cm}$, $W_i = 19.6 \text{ g}$, $(W_i - W_\infty)/W_i = 0.23$

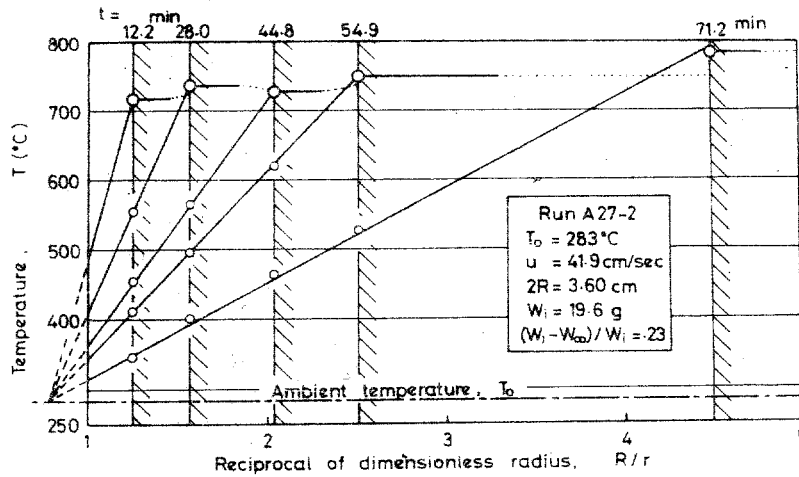


Fig. 5-4. An example of temperature profiles in the ash layer

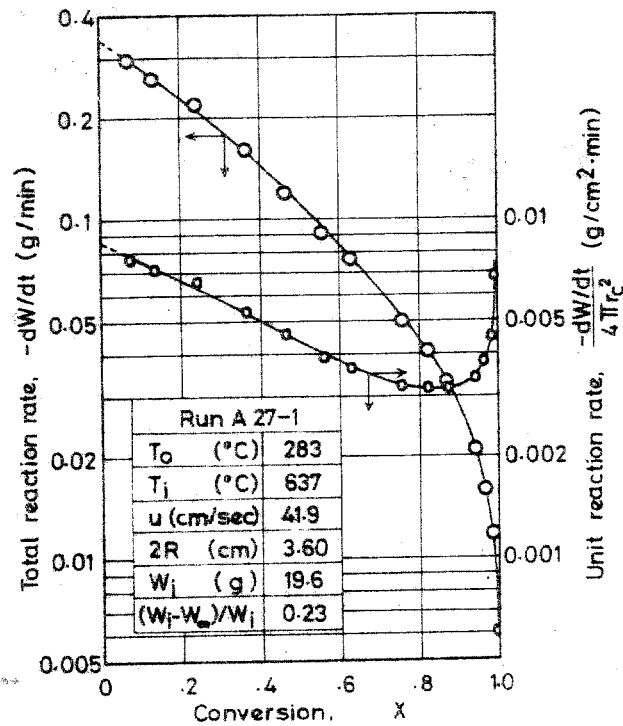


Fig.5-5 Change of reaction rate with conversion under diffusion-controlled condition

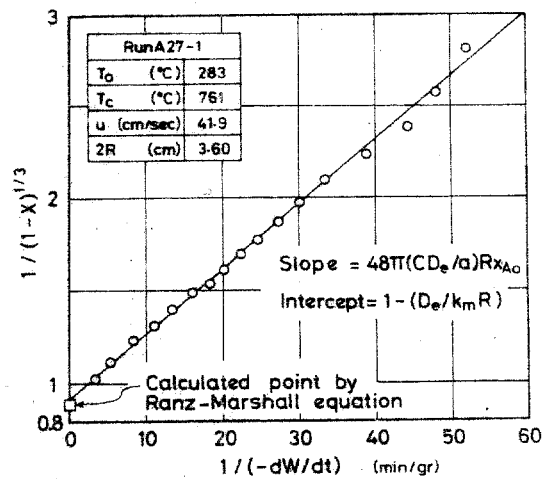


Fig.5-6 Determination of D_{eA}/a by Eq.(5-8)

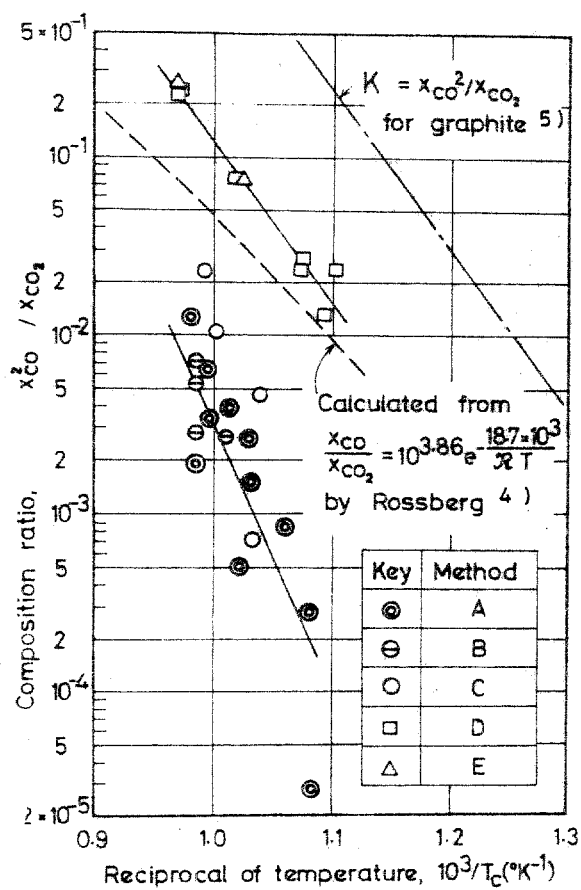


Fig. 5-7 Composition of product gas analysed at different reaction temperature, T_c

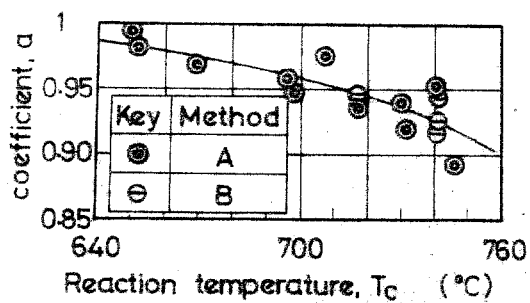


Fig. 5-8 Variation of the coefficient, a , with reaction temperature, T_c

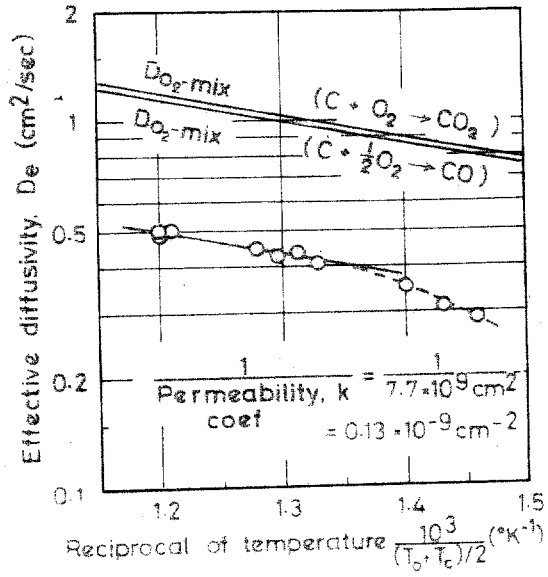


Fig.5-9 Temperature dependency of effective diffusivity, D_{eA}

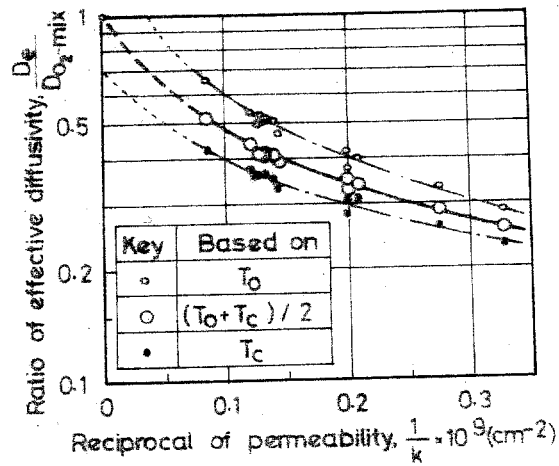


Fig.5-10 Effect of permeability coefficient, k , on effective diffusivity, D_{eA}

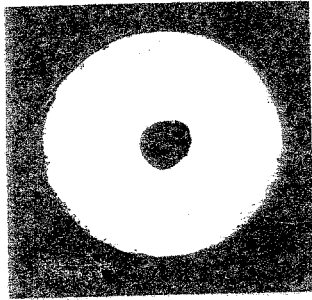
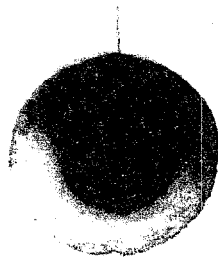


Fig.5-11 An example of geometrical instability for the spherical sample at $r_c < \frac{1}{2}R$



Fig.5-12 An example of geometrical instability at high velocity of surrounding air stream



(a)
during reaction



(b)
after reaction

Fig.5-14 Cross-sectional view of spherical sample of carbon-cement mixture corresponding to the reaction path, e, in Fig.5-13 (a)

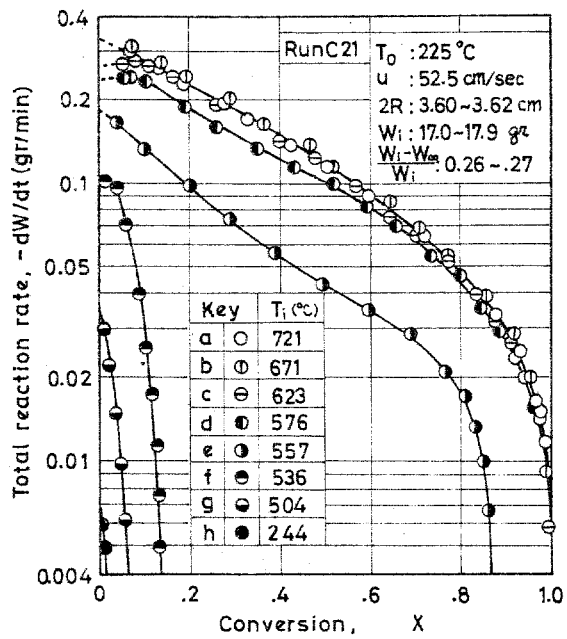


Fig.5-13(a) Effect of initial temperature, T_i on total reaction rate

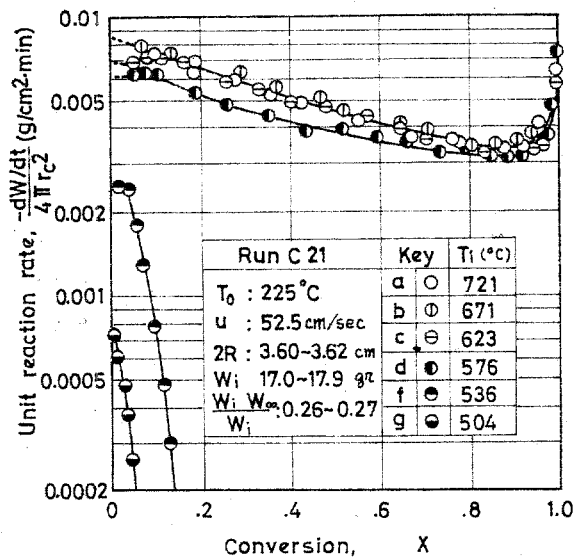


Fig.5-13(b) Effect of initial temperature, T_i on unit reaction rate

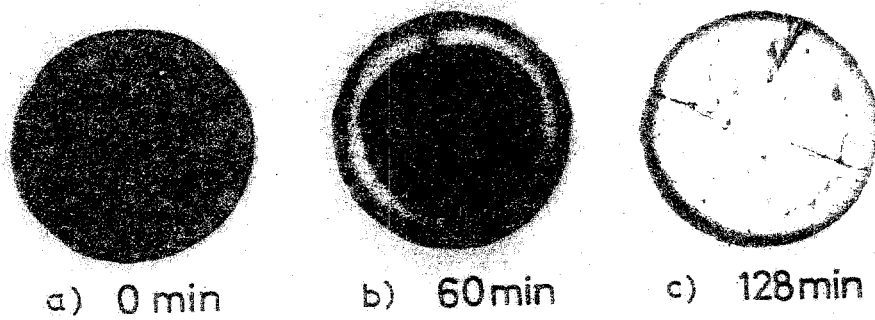


Fig. 5-15 An example of transitional instability:
 The rate controlling step shifts from chemical reaction to diffusion. $T_0 = 298^\circ\text{C}$, $T_1 = 298^\circ\text{C}$, $u = 55.6 \text{ cm/sec}$, $2R = 3.62 \text{ cm}$, $W_i = 18.5 \text{ g}$, $(W_i - W_\infty)/W_i = 0.275$

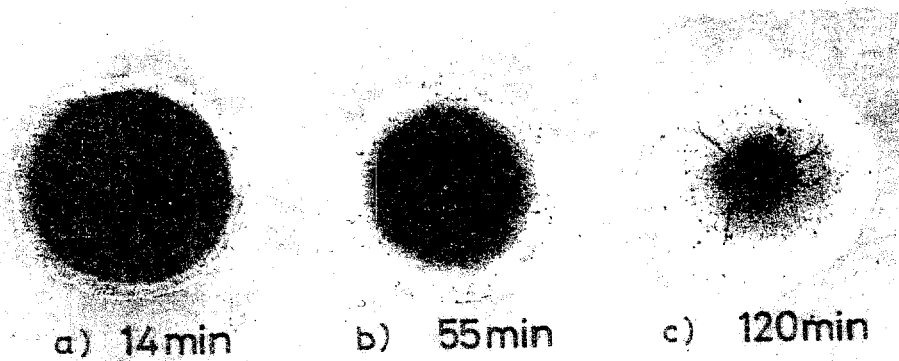


Fig. 5-16 An example of transitional instability:
 The rate controlling step shifts from diffusion to chemical reaction. $T_0 = 308^\circ\text{C}$, $T_1 = 706^\circ\text{C}$, $u = 0.46 \text{ cm/sec}$, $2R = 3.62 \text{ cm}$, $W_i = 22.8 \text{ g}$, $(W_i - W_\infty)/W_i = 0.113$

Literature cited in Chapter 5

- 1) Ausman, J. M. and C. C. Watson, Chem. Eng. Sci., 17, 323 (1962)
- 2) Kubota, H. et al., J. Chem. Eng. Japan, 2, 71 (1969)
- 3) Ranz, W. E. and W. R. Marshall, Chem. Eng. Prog. 48, 141, 173 (1952)
- 4) Rossberg, M., Z. Elektrochemie, 60, 952 (1956)
- 5) Rossini, F. D., Am. Petrol. Inst. Res. Proj., 44, July 1 (1958)
- 6) Weisz, P. B. and R. D. Goodwin, J. Catalysis, 2, 397 (1963)

第6章 Core model に基づいた可逆固・気反応の 非等温解析

Core model は固・気反応ばかりでなく、氷の生成、氷の融解、多孔質固体の乾燥、石灰石のカ焼のような固体の熱分解など反応（あるいは相変化）界面を伴っている現象の解析に応用されることが多い。これらの界面移動問題は現象を表わすための基本方程式によって便宜上次のように分類できる。

- [A] 伝熱（熱移動）問題
- [B] 拡散（物質移動）問題
- [C] 熱と物質の同時移動問題

[A]の例としては液体の凝固、固体の融解が、[B]の例としては等温固・気反応が、また[C]の例としては多孔質固体の乾燥（減率乾燥オニ段）があげられる。第4章、第5章で考察したように固・気反応における熱移動現象の重要性を考慮すると非等温固・気反応は[C]に入れられよう。

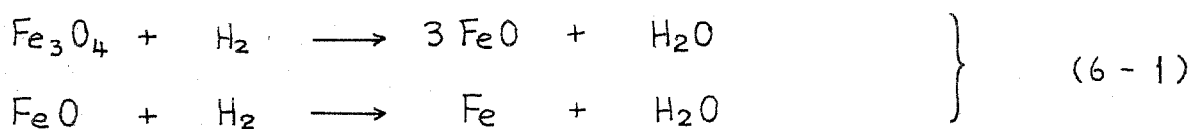
[C]の代表例である減率乾燥オニ段について見ると、Nissanら¹⁾は乾燥期間中の被乾燥物（Wool bobbin）内部の温度分布を測定し、減率乾燥オニ段では試料内部に蒸発面が現われ、次第に内部へと進み、この蒸発面より内部の温度は乾燥期間中ほぼ一定に保たれていることを報告している。また、この減率乾燥期間に現われる一定温度は恒率乾燥期間の湿球温度に類似していて、既乾燥層における蒸気と熱の同時移動で説明されることを明らかにし、この温度を擬湿球温度（Pseudo-wet-bulb temp.）と名付けた。その後、桐柴ら⁴⁾は被乾燥物の外表面をとりまいてゐる境膜

内での拡散ならびに伝熱抵抗が無視できない場合を考察し、このときには既乾燥層の厚みが増すにつれて蒸発面の温度は湿球温度から Nissan らの考察した擬湿球温度へと漸近していくので、この温度を漸近到達温度と呼んでいる。また、白井/瀬尾³⁾は水分を含ませたレンガ球を高温流動層内に吊るし乾燥させる場合の実験を行ない、レンガ球内部の温度変化を測定し試料内部の温度分布を検討した結果、蒸発域の幅は狭く十分界面として取扱えることを報告している。

一方、固体の熱分解に際しても近年非等温現象として取扱われるようになり、Satterfield / Feakes²⁾が石灰石の熱分解実験で認めているように、この場合にも分解温度が反応期間中ほぼ一定に現われることが多い。

このように、乾燥・熱分解において蒸発温度、分解温度が一定に現われる現象は、第4章、第5章で考察した拡散律速における反応界面温度と極めて類似していて、減率乾燥や二段、固体の熱分解と比較しながら非等温固・気反応を検討してみることも意義があろう。

乾燥・熱分解では共に平衡関係が重要な因子となっている。第4章では平衡からかなり隔った条件下にあって逆反応を考慮する必要がない固・気反応について考察してきたが、例えば鉄鉱石の水素による還元



の例では乾燥あるいは熱分解と同様平衡関係が向題となり³⁾、たとえば化学反応速度が極めて速く、拡散過程が律速となっても反応界面における水素濃度は第4章で考察したようには零とはならず、平衡関係をも考慮した非等温解析が必要となる。

そこで本章では §6-1 で Core model に基づいて平衡関係をも考慮した固・気反応の非等温解析を行ない、固・気反応における化学

反応、物質移動、熱移動の各律速過程の相互関連性を検討する。 §6-2 では固・気反応において必要不可欠な反応界面の温度とそこでの反応気体成分の濃度を図式的に簡単に求める方法を提案し、 §6-3 では既往の研究からいくつかの例を取上げ、 §6-1、 §6-2 の結果を応用して再整理する。 また §6-4 では §6-1 の考察を多段反応の解析にまで拡張する。

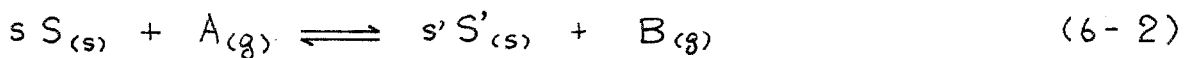
6-1 式の導入

既反応層（灰層）内における物質移動を次の3型式に分類し、それぞれ考察していくことにする。

- (1) 相互拡散系
- (2) 一方拡散系
- (3) 粘性流系

6-1-1 相互拡散系の基礎式

気体成分AならびにBの化学量論数 a と b とが共に1で



で表わされる固・気反応を考え、固体球の周囲には反応気体A、生成気体B、不活性気体Iの混合気体（濃度 C_{A0} 、 C_{B0} 、 C_{I0} ；モル分率 α_{A0} 、 α_{B0} 、 α_{I0} ）が流れているとする。また、単位反応面積当たりの反応速度 m_A ($= m_s / s$) は次式で表わされると仮定する。

$$m_A = \frac{m_s}{s} = \frac{1}{s} \cdot \frac{R_s C_{S0} (C_{Ac} - C_{Bc} / K_c')}{1 + K_A C_{Ac} + K_B C_{Bc} + K_I C_{Ic}} \quad (6-3)$$

ここに K_A 、 K_B 、 K_I はそれぞれ気体成分A、B、Iの吸着定数であり、一方、 K_c' は濃度 C_{Ac} 、 C_{Bc} を基準にした多相反応における部分平衡定数で、Eq. (6-2) の体積変化を伴わない反応ではモル分率基準の部分平衡定数 K_x' 、分圧基準の部分平衡定数 K_p' と $K_c' = K_x' = K_p'$ が成立し、また反応温度 T_c との間には次の van't Hoff の式が成立している。

$$\frac{d \ln K_c'}{dT} = \frac{d \ln K_x'}{dT} = \frac{d \ln K_p'}{dT} = \frac{\Delta H_A}{R T_c^2} \quad (6-4)$$

気体成分のモル分率の和は1となるから

$$\alpha_A + \alpha_B + \alpha_I = \alpha_{A0} + \alpha_{B0} + \alpha_{I0} = 1 \quad (6-5)$$

また、灰層における反応気体Aの有効拡散係数 D_{eA} と生成気体Bの有効拡

散係数 D_{eB} とが等しいと仮定すると

$$x_A + x_B = x_{A0} + x_{B0}$$

$$x_I = x_{I0}$$

(6-6)

Eq. (6-3) と Eq. (6-6) とから気体成分 A の平衡モル分率 x_{Ae} は

$$x_{Ae} = \frac{x_{A0} + x_{B0}}{1 + K_c'} = \frac{x_{A0} + x_{B0}}{1 + K_x'} \quad (6-7)$$

Eq. (6-6) と Eq. (6-7) を Eq. (6-3) に代入すると

$$m_A = \frac{1}{S} \cdot \frac{R_s C_{S0} (1 + 1/K_x') (x_{Ac} - x_{Ae})}{(1/C) + (K_A - K_B) x_{Ac} + K_B (x_{A0} + x_{B0}) + K_I x_{I0}} \quad (6-8)$$

次に、灰層内における拡散の基礎式は Eq. (4-6) と同様に球状

固体については

$$0 = CD_{eA} \left(\frac{d^2 x_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dx_A}{dr} \right) \quad (\text{擬定常状態近似}) \quad (6-9)$$

境界条件は

$$r = R + \delta_m \quad \text{で} \quad x_A = x_{A0} \quad (6-10)$$

$$r = r_c \quad \text{で} \quad CD_{eA} \left(\frac{dx_A}{dr} \right) = m_A \quad (6-11)$$

$$= \frac{1}{S} \cdot C_{S0} \left(-\frac{dr_c}{dt} \right) \quad (6-12)$$

一方、灰層内の伝熱に関して Eq. (4-8) と同様に

$$0 = R_e \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right) \quad (6-13)$$

境界条件は

$$r = R + \delta_R \quad \text{で} \quad T = T_0 \quad (6-14)$$

$$r = r_c \quad \text{で} \quad -R_e \frac{dT}{dr} = m_A (-\Delta H_A) \quad (6-15)$$

Eq. (6-9) を積分して Eq. (6-10), Eq. (6-11) を代入すると、反応界面における反応気体成分 A のモル分率 x_{Ac} について

$$x_{Ac} - x_{A0} = -\frac{m_A(r_c)}{CD_{eA}} \cdot r_c \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m} \right) \quad (6-16)$$

$(x_{Ac} - x_{Ae})$ の方程式として整理すると

$$\begin{aligned}
& (K_A - K_B)(\alpha_{Ac} - \alpha_{Ae}(T_c))^2 + \left[K_A \alpha_{Ae} + K_B \alpha_{Be} + K_I \alpha_{I0} + \frac{1}{C} - (K_A - K_B) \times \right. \\
& \left. (\alpha_{A0} - \alpha_{Ae}) + \frac{1}{S} \cdot \frac{R_s C_{S0}}{C D_{eA}} \left(1 + \frac{1}{K_x'} \right) r_c \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m} \right) \right] (\alpha_{Ac} - \alpha_{Ae}(T_c)) \\
& - (K_A \alpha_{Ae} + K_B \alpha_{Be} + K_I \alpha_{I0} + \frac{1}{C}) (\alpha_{A0} - \alpha_{Ae}(T_c)) = 0 \quad (6-17)
\end{aligned}$$

特に、 $K_A = K_B = K_I = 0$ で吸着項を考慮する必要のない場合には、Eq.(6-17) の二次の項は零となり、次式のようになる。

$$\frac{\alpha_{Ac} - \alpha_{Ae}(T_c)}{\alpha_{A0} - \alpha_{Ae}(T_c)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{S} \cdot \frac{R_s(T_c) C_{S0}}{D_{eA}(T_c)} \left(1 + \frac{1}{K_x'} \right) r_c \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m} \right)} \quad (6-18)$$

一方、反応界面の温度 T_c は Eq.(6-13)、(6-14)、(6-15) より

$$T_c - T_0 = \frac{(-\Delta H_A)}{R_e} \cdot m_A(T_c) \cdot r_c \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_R} \right) \quad (6-19)$$

そこで Eq.(6-16)、(6-19) より単位反応速度 $m_A(T_c)$ を消去すると

$$\frac{\alpha_{Ac} - \alpha_{A0}}{T_0 - T_c} = \frac{R_e}{C D_{eA} (-\Delta H_A)} \cdot \frac{1 - r_c / (R + \delta_m)}{1 - r_c / (R + \delta_R)} \quad (6-20)$$

以上の結果、相互拡散系については Eq.(6-16) と Eq.(6-20) の連立式により、反応界面における温度 T_c と反応気体成分 A のモル分率 α_{Ac} を、また Eq.(6-8) よりそのときの単位反応速度 m_A を求めることができる。

6-1-2 一方拡散系の基礎式

球状固体 S が気体成分 A と反応し、固体 S' のみを生成し、気体を生成しない場合を考える。これを式で表わすと



固体球の周囲には反応気体 A と不活性気体 I の混合気体 (モル濃度 C_{A0} 、 C_{I0} ; モル分率 α_{A0} 、 α_{I0}) が流れているとし、また、単位反応面積当りの反応速度は Eq.(6-3) にならって次式で表わされると仮定する。

$$m_A = \frac{m_s}{S} = \frac{1}{S} \cdot \frac{R_s C_{S0} (C_{Ac} - 1/K_c')}{1 + K_A C_{Ac} + K_I C_{Ic}} \quad (6-22)$$

ここに K_A , K_I は § 6-1-1 と同様に気体成分 A, I の吸着定数で、一方、Eq. (6-21) の反応は体積変化を伴うので、それぞれモル濃度、モル分率、分圧を基準にした部分平衡定数 K_c' , K_x' , K_p' の間には $K_c' = K_p'(\mathcal{R}T) = K_x'(1/c)$ が成立し、van't Hoff 式は次のようになる。

$$\frac{d \ln K_c'}{dT} = \frac{\Delta U_A}{\mathcal{R}T_c^2} \quad (6-23)$$

$$\frac{d \ln K_x'}{dT} = \frac{d \ln K_p'}{dT} = \frac{\Delta H_A}{\mathcal{R}T_c^2} \quad (6-24)$$

ここに、 ΔU_A は反応 Eq. (6-20) の内部エネルギーの変化を表わしている。気体成分についてのモル分率の和は 1 となるから

$$x_A + x_I = x_{A_0} + x_{I_0} = 1 \quad (6-25)$$

一方、Eq. (6-22) より気体成分 A の平衡モル分率 x_{Ae} は

$$x_{Ae} = \frac{1}{cK_c'} = \frac{1}{K_x'} \quad (6-26)$$

Eq. (6-25), (6-26) を Eq. (6-22) に代入すると

$$m_A = \frac{1}{S} \cdot \frac{R_s C_{S_0} (x_A - x_{Ae})}{(1/c) + (K_A - K_I) x_{Ac} + K_I} \quad (6-27)$$

次に、灰層内における拡散の基礎式は、球状固体を例にとり、また $D_{eA} \propto T_{(C^0K)}$ の関係と擬定常状態の近似を用いると、この場合には反応気体成分 A のみが拡散する一方拡散系となるので

$$0 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{CD_{eA}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dr} \right) = -CD_{eA} \left[\frac{d^2 \ln(1-x_A)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d \ln(1-x_A)}{dr} \right] \quad (6-28)$$

境界条件は

$$r = R + \delta_m \quad \text{で} \quad x_A = x_{A_0} \quad (6-29)$$

$$r = r_c \quad \text{で} \quad \frac{CD_{eA}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dr} = m_A \quad (6-30)$$

$$= \frac{1}{S} \cdot C_{S_0} \left(-\frac{dr_c}{dt} \right) \quad (6-31)$$

Eq. (6-29), Eq. (6-30) のもとで Eq. (6-28) を積分すると

$$\ln(1-\alpha_{Ac}) - \ln(1-\alpha_{Ao}) = \frac{m_A(T_c)}{CD_{eA}} \cdot r_c \left(1 - \frac{r_c}{R+\delta_m}\right) \quad (6-32)$$

一方、伝熱に関しては相互拡散系で得られた Eq. (6-13)、(6-14)、(6-15)、(6-19) がそのまま適用できる*。そこで Eq. (6-19) と Eq. (6-32) とから単位反応速度 $m_A(T_c)$ を消去すると

$$\frac{\ln(1-\alpha_{Ac}) - \ln(1-\alpha_{Ao})}{T_c - T_o} = \frac{Re}{CD_{eA}(-\Delta H_A)} \cdot \frac{1-r_c/(R+\delta_m)}{1-r_c/(R+\delta_R)} \quad (6-33)$$

以上の結果、一方拡散系においては Eq. (6-32)、Eq. (6-33) の連立式により反応界面における温度 T_c と反応気成分 A のモル分率 α_{Ac} を、また、Eq. (6-27) よりそのときの単位反応速度 m_A を求めることができる。

6-1-3 粘性流系の基礎式

一方拡散系では拡散成分 A のモル分率 α_A が 1 に近づくにつれて Eq. (6-28) の $CD_{eA}/(1-\alpha_A)$ は大きくなるため拡散抵抗は次第に小さくなってゆき、変わって質量流れによる粘性抵抗が支配的になってくる。本節では固体の周囲を流れる気体が反応気体 A のみ ($\alpha_A = 1$) の簡単な場合について考察する。

球状固体 S が周囲の気体 A と反応し、Eq. (6-21) のように固体成分 S' のみを生成する場合を例にとる。固体球の周囲の気体は反応気体 A のみなので、単位反応面積当りの反応速度 Eq. (6-22) は次のように表わされる。

$$m_A = \frac{m_S}{S} = \frac{1}{S} \cdot \frac{R_s C_{S_o} (C_{Ac} - 1/K_c')}{1 + K_A C_{Ac}} \quad (6-34)$$

本節のように $\alpha_A = 1$ の場合にはモル分率 α_A は用をなさず圧力 P_A を用いる方が便利である。

* 付録 2 に考察したように、 T_c と T_o との温度差が大きい場合には気体の拡散に伴う熱の移動量が有効熱伝導度 Re におよぼす影響をも考慮しなければならない。

まず、気体成分 A の平衡圧 P_{Ae} は

$$P_{Ae} = \frac{1}{K_p'} = \frac{\mathcal{R}T_c}{K_c'} \quad (6-35)$$

また、 $C_A = P_A / (\mathcal{R}T)$ なので Eq. (6-34) は

$$m_A = \frac{1}{S} \cdot \frac{\mathcal{R}_s C_{s0} (P_{Ac} - P_{Ae})}{\mathcal{R}T_c + K_A P_{Ac}} \quad (6-36)$$

次に、灰層内における流れの基礎式は擬定常状態近似を用いると

$$0 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\mathcal{R}C_A}{\mu} \frac{dP_A}{dr} \right) \quad (6-37)^*$$

ここに \mathcal{R} は灰層の透過率を表わしている。Eq. (6-37) の $\mathcal{R}C_A/\mu$ は温度の関数であり、また灰層内での温度は半径 r の関数となっているので、 $\mathcal{R}C_A/\mu$ は結局半径 r の関数となっている。これらの詳細は Appendix 6-1 に譲ることにして、ここでは簡単に $(\mathcal{R}C_A/\mu)_{(T_0)} \approx (\mathcal{R}C_A/\mu)_{(T_c)}$ で $(\mathcal{R}C_A/\mu)$ が半径 r には関係しないものと仮定する。

境界条件は $\delta_m = 0$ を考慮すると

$$r = R \quad \text{で} \quad P_A = P_{A0} \quad (6-38)$$

$$r = r_c \quad \text{で} \quad \frac{\mathcal{R}C_A}{\mu} \frac{dP_A}{dr} = m_A \quad (6-39)$$

$$= \frac{1}{S} \cdot C_{s0} \left(-\frac{dr_c}{dt} \right) \quad (6-40)$$

Eq. (6-38)、(6-39) のもとで Eq. (6-37) を積分すると

$$P_{Ac} - P_{A0} = - \frac{m_A (T_c)}{\mathcal{R}C_A/\mu} \cdot r_c \left(1 - \frac{r_c}{R} \right) \quad (6-41)$$

とくに $K_A = 0$ の吸着項を考慮する必要のない場合には

$$\frac{P_{Ac} - P_{Ae}}{P_{A0} - P_{Ae}} = \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{R}_s C_{s0}/S}{\mathcal{R}C_A/\mu}} \quad (6-42)$$

ここに $(\mathcal{R}_s C_{s0}/S) / (\mathcal{R}C_A/\mu)$ は化学反応速度と粘性流域における物質移動速度との比を表わしている無次元数である。

*) Eq. (5-10) より $u = -(\mathcal{R}/\mu)(dP/dr)$ 。今、EIL 濃度 C_A (mol/cc) を両辺に掛け合わせると、 $C_A u = N_A = -(\mathcal{R}C_A/\mu)(dP/dr)$ となり、Eq. (6-37) が得られる。

一方、伝熱に関しては Eq. (6-13), (6-14), (6-15), (6-19) がそのまま適用できるので、Eq. (6-19) と Eq. (6-41) とから $m_A(T_c)$ を消去すると

$$\frac{P_{Ac} - P_{Ao}}{T_0 - T_c} = \frac{Re}{(Re C_A / \mu)(-\Delta H_A)} \cdot \frac{1 - T_c / R}{1 - T_c / (R + \delta_R)} \quad (6-43)$$

以上の結果、粘性流系においては Eq. (6-41) と Eq. (6-43) の連立式により反応界面における温度 T_c と圧力 P_{Ac} を、さらに Eq. (6-36) よりそのときの単位反応速度 m_A を求めることができる。

6-2 反応界面状態 (T_c, x_{Ac}) , (T_c, P_{Ac}) の図式的な求め方

前節では灰層内における物質移動を3つの型式に分類し、そのときの化学反応、物質移動、熱移動の相互関連性を考察してきた。そして単位反応速度 m_A を求めるためには反応界面における温度と反応気体成分の濃度を求めておくことが必要で、一方、これらの反応界面での値 (T_c, x_{Ac}) あるいは (T_c, P_{Ac}) はいずれの場合にも二元連立式によって求められることを考察した。しかし、この連立式は濃度の多次元項を含んでいるのみならず温度に関しては指数関数をも含んでいるために、これを簡単に解くことはできず、非等温固・気反応の解析を困難なものにしている。

上述の解析では簡単のために CD_{eA} ならびに k_{CA}/μ が温度に關係しない定数と仮定したが*、この仮定のもとでは、化学反応と物質移動との關係式 Eq. (6-16), (6-32), (6-41) は T_c の関数となっていて、 T_0 には關係していない。一方、物質移動と熱移動との關係式 Eq. (6-20), (6-33), (6-43) は T_0 の関数となっていて T_c には關係していない。そこで、以下に示すような図解法によって反応界面での値 (T_c, x_{Ac}) , (T_c, P_{Ac}) を求めることができる。

6-2-1 相互拡散系の (T, x_A) 線図

Fig. 6-1 は相互拡散系について (T_c, x_{Ac}) を求めるための図解法を表わしている。(a), (b) はそれぞれ吸熱反応と発熱反応の例で、Eq. (6-4), (6-7) より気体成分 A の平衡モル分率 x_{Ac} は温度が高くなればなるほど (a) の吸熱反応では小さくなり、(b) の発熱反応では大きくなる。Eq. (6-16) の化学反応と拡散との關係式は縦座標 ($x_{A_0} \sim 0$)

* Appendix 5-1, 5-2, ならびに Appendix 6-1 に示したように温度分布を考慮した場合の CD_{eA} , k_e , k_{CA}/μ は外界温度 T_0 と反応界面温度 T_c の算術平均温度 $\frac{1}{2}(T_0 + T_c)$ における値を用いれば良い。

の範囲にS字形曲線として表わされ、一方、Eq. (6-20) の拡散と伝熱の関係式は外界での値 (T_0, α_{A0}) より傾き $[R_e / CD_{eA} (-\Delta H_A)] [1 - r_c / (R + \delta_m)] / [1 - r_c / (R + \delta_R)]$ の直線で表わされる。これより反応界面での値 (T_c, α_{Ac}) は Eq. (6-16) のS字形曲線と Eq. (6-20) の直線の交点として求められる。S字形曲線は反応界面における状態を表わし、また直線は操作点 (T_0, α_{A0}) と反応点 (T_c, α_{Ac}) を結び役割をしているので、それぞれ反応線、タイ・ラインと呼ばこにする。

一方、Eq. (6-16) より

$$m_A = \frac{CD_{eA}}{r_c \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m}\right)} \cdot (\alpha_{A0} - \alpha_{Ac}) \quad (6-44)$$

これより単位反応速度 m_A は $(\alpha_{A0} - \alpha_{Ac})$ 即ち Fig. 6-1 の反応点 (T_c, α_{Ac}) の高さに比例していることになる。

今、Eq. (6-2) で表わされる反応を発熱反応であると仮定するとその逆反応は吸熱反応となり、この逆反応を基準にして Fig. 6-1 (a) と (b) を一つの図にまとめると Fig. 6-1 (c) のようになる。平衡線より下方は固体 S が安定な領域で、この領域へ固体 S' を置くと気体 B と反応しこの領域で安定な S となる。一方、平衡線より上方では固体 S' の安定な領域で、この領域へ固体 S を置くと気体 A と反応しこの領域で安定な S' となる。

Fig. 6-1 では温度が高くなるにつれて化学反応速度が拡散速度に比較して速くなり、反応線は平衡線へと近づいている。いま、化学反応速度が極めて速い場合を考えると、 $R R_s C_{s0} / s D_{eA} \rightarrow \infty$ となり、Eq. (6-17) あるいは (6-18) より $\alpha_{Ac} = \alpha_{Ae}$ となる。これは Fig. 6-1 で反応線が平衡線に全く一致した状態を表わし、この場合 Fig. 6-1 (c) は Fig. 6-2 のようになる。Eq. (6-16) の反応線は固体球の

大きさ R ならびに反応界面の位置 r_c によって変化するが、Eq. (6-7) の平衡線はもはや R 、 r_c には関係せず、一方、Eq. (6-20) のタイ・ラインも $\delta_m \approx \delta_n$ であれば固体球の大きさ R 、反応界面の位置 r_c に関係なく決まり、Fig. 6-2 の反応点 (T_c, α_{Ac}) は r_c に関係なく一点に定まり、したがって反応期向中反応界面の温度 T_c が一定に保たれることになる。

第4章で考察した非可逆反応は、吸熱反応においては Fig. 6-1 (a) のずっとなら側の $\alpha_{Ae} = 0$ の領域に反応線が現われる場合であり、また発熱反応においても Fig. 6-1 (b) のずっとなら側の $\alpha_{Ae} = 0$ の領域に反応線が現われる場合に相当している。また Fig. 4-15 の1モグラフを利用した反応経路の表示法は無次元化したパラメータを用いて表わしてあるが、これを次元を持ったパラメータで表わすと Fig. 6-1 (a) (b) と全く同じもので、Fig. 4-15 の縦軸が反応気体成分 A のモル分率 α_A (下の横軸で $\alpha_A = \alpha_{A0}$ 、上の横軸で $\alpha_A = 0$) を表わしていたことが解かる。

本節 § 6-1-1, § 6-2-1 では Eq. (6-2) のように気体成分 A、B の化学量論数 a 、 b が共に1で一次可逆反応を例にとったが、上述の (T_c, α_{Ac}) を求める方法は物質移動の基礎式 Eq. (6-9) と熱移動の基礎式 Eq. (6-13) の相似性を利用しているだけなので、正反応が m 次、逆反応が n 次のさらに一般的な可逆固・気反応にも応用できよう。

6-2-2 一方拡散系の (T, α_A) 線図と粘性流系の (T, P_A) 線図

一方拡散系ならびに粘性流系に対してはそれぞれ Fig. 6-3 ならびに Fig. 6-4 に示すように縦軸の濃度の項を $-\ln(1-\alpha_A)$ 、 P_A にすれば、Fig. 6-1 (c) と全く同様にして平衡線、反応線、タイ・ラインを描くことができる。ただし、一方拡散系の場合には縦軸の上限のない点、また、粘性流系の場合にはさらに縦軸の上限も下限もない点、Fig. 6-1

(c) の相互拡散系とは異っている。なお、Fig. 6-3、Fig. 6-4 では Fig. 6-1(c) と同様 Eq. (6-21) を発熱反応に選びその逆反応の吸熱反応を基準にして描いてあるので平衡線の方が S の安定領域で、上方が S' の安定領域となっている。

また、Eq. (6-32) ならびに Eq. (6-41) より

$$-m_A = \frac{CD_{eA}}{r_c [1 - r_c / (R + \delta_m)]} [\ln(1 - \alpha_{A_0}) - \ln(1 - \alpha_{A_c})] \quad (6-45)$$

$$-m_A = \frac{k_{CA} / \mu}{r_c [1 - r_c / R]} (P_{Ac} - P_{A_0}) \quad (6-46)$$

となり、単位反応面積当りの A の生成速度 $(-m_A)$ は $[\ln(1 - \alpha_{A_0}) - \ln(1 - \alpha_{A_c})]$ ならびに $(P_{Ac} - P_{A_0})$ 即ち反応点と操作点の高さの差に比例している。

一方拡散系、粘性流系においても、化学反応速度が極めて速い場合には反応線は平衡線に一致し、さらに $\delta_m \approx \delta_R$ が成りたてば反応点 (T_c, α_{Ac}) あるいは (T_c, P_{Ac}) は反応期向中一点に定まり、反応期向中反応界面の温度 T_c が一定に保たれていることになる。

6-3 (T, α_A)線図. (T, P_A)線図の応用例

既往の研究より反応界面温度 T_c を臆測している次の三つの例について前節の解析結果を応用してみた。

6-3-1 減率乾燥が二段への応用

一方拡散系の例として白井/瀬尾³⁾の高温流動層によるレンガ球の乾燥実験と Nissanら¹⁾の wool bobbin の乾燥実験を取上げてみた。

白井/瀬尾は F.C.C. 粒子を流動化させた流動層 (内径 275 mm) を電熱加熱し一定温度 (75~135 °C) に保ち、そこへあらかじめ水分を十分に含ませておいたレンガ球 (イソライト B-1, 直径 60 mm) を吊るし、レンガ球の重量変化と球内部の温度変化を連続的に測定している。その結果、高温流動層を用いると蒸発界面温度 T_c が蒸発期間中ほぼ一定に現われ、Nissanら¹⁾あるいは桐原ら⁴⁾が空気流中の実験で測定している蒸発界面温度が時間とともに上昇していく傾向にあるのとは異なりむしろ時間とともにやや低下していく傾向を認めている。

レンガ球の乾燥の場合には相変化の界面抵抗はほぼ零で、蒸発界面における蒸気圧が水の蒸気圧に等しいと見なせるので、Fig. 6-5 には Fig. 6-3 にならって横軸に温度 T を、縦軸に $-\ln(1-\alpha_A)$ [A: H₂O] をとって、流動層温度 T_0 を横軸上に、一方、実験で得られた蒸発界面温度 T_c ($r_c/R = 0.5$ での蒸発界面温度を T_c の代表値とした) を平衡蒸気圧線の上にとってみると、各実験のタイ・ラインは互いにほぼ平行に現われて、この傾きが Eq. (6-33) の $[\rho_e / CD_{eA} (-\Delta H_A)] [1 - r_c / (R + \delta_m)] / [1 - r_c / (R + \delta_r)]$ を表わしていることになる。このように (T, α_A) 線図は実験結果を整理する際にも便利で、特に反応線が平衡線と一致してい

る場合には環境の温度 T_0 が変わったときばかりではなく、環境の水分モル分率 α_{A0} まで変わったときにも、操作点 (T_0, α_{A0}) を Fig. 6-5 上に印し、そこから他のタイ・ラインに平行線を引き、平衡線との交点 (T_c, α_{Ac}) を求めるとこの横座標よりそのときの界面温度 T_c を、また $[\ln(1-\alpha_{A0}) - \ln(1-\alpha_{Ac})]$ より単位反応速度 m_A を簡単に推算することができると。

同図には Nissan ら¹⁾の結果も含め示してある。Nissan らの結果より得られたタイ・ラインは白井/瀬尾の結果より得られたタイ・ラインより傾いていて、Nissan らの用いた wool bobbin の $Re/(CD_{eA})$ が白井/瀬尾のレンガ球の $Re/(CD_{eA})$ より小さいことを示している。

6-3-2 炭酸カルシウムの熱分解への応用

粘性流系の一例として Satterfield / Feakes²⁾の炭酸カルシウムの熱分解実験を取上げてみた。



彼らは細粒 (0.2μ) と粗粒 ($10\sim 15\mu$) の二種類の炭酸カルシウム粉末粒子を 1900 Kg/cm^2 の圧力で円柱 (直径 2.2 cm 、長さ 6.6 cm) ならびに球 (直径 2.16 cm) に成型し、これらを一定圧力 ($1.002\sim 1.016 \text{ atm}$)、一定温度 ($930\sim 1038 \text{ }^\circ\text{C}$) に保たれている炭酸ガス雰囲気内で熱分解させて、炭酸ガスの放出速度と試料中心の温度を連続的に測定している。細粒を成型した試料を用いると分解温度は分解期間中一定に現われ、その分解温度における炭酸ガスの解離圧は丁度雰囲気中の圧力に一致していた。一方、粗粒を成型した試料では分解温度は平衡温度より $4\sim 17 \text{ }^\circ\text{C}$ ほど高く現われ、この温度は分解期間中反応時間とともに若干変化していくことを認め、粗粒試料では化学反応抵抗が無視できないと結論している。また、従来固体の熱分解反応の活性化エネルギーは外界温度 T_0 を基準にし

て算出されていたが、Satterfieldらは粗粒試料の結果に基づき、温度として分解温度 T_c を用い、この T_c と CaO 層の厚み $R-r_c = 0.12, 0.20, 0.30$ cm のときの単位反応速度 $-m_A$ とを Arrhenius プロットし、活性化エネルギーとして 360 kcal/mol を得ている。Fig. 6-6(a) には $R-r_c = 0.20$ の場合を一例として描いてある。

そこで、Fig. 6-4 にならって Fig. 6-7 には横軸に温度を、縦軸に P_A をとってまず平衡解離圧線を描き、また Fig. 6-6(a) の $R-r_c = 0.20$ のときの m_A の値と $k_{CA}/\mu = 0.008$ mol/ft. mm Hg^{*} とから Eq. (6-41)** によって分解界面での圧力 P_{Ac} を求め、 $(T_0, P_{A0}), (T_c, P_{Ac})$ を点綴してみると、Fig. 6-5 と同様に、各タイ・ラインはほぼ平行に現われている。この例では反応点 (T_c, P_{Ac}) は平衡線上にはなく、Satterfieldらの結論したように化学反応抵抗が無視できないことになる。Fig. 6-7 では各実験ごとに P_{A0} が若干異なり、しかしこの P_{A0} の差は分解温度における平衡圧 P_{Ae} と分解圧力 P_{Ac} との差と比較すると僅かなので、Fig. 6-7 の縦軸を Eq. (6-41) にならぬ $P_A - P_{A0}$ に変換してみると Fig. 6-8 に示すように $R-r_c = 0.20$ cm のときの反応線を描くことができる。

Satterfieldらは Fig. 6-6(a) に示したように単位反応速度 m_A と分解温度 T_c より活性化エネルギーを求めているが、今、Eq. (6-36) に基づいて各 m_A を Fig. 6-7 で求めた $(P_{Ae} - P_{Ac})$ で割り、Eq. (6-36) の分母の吸着項 $K_A P_A$ は無視できると仮定して $k_s C_{S0}$ を求めた結果を Fig. 6-6(b) に示した。この結果はかなりのばらつきがあるが、この $k_s C_{S0}$ の温度依存性より活性化エネルギーを算出してみると 73 kcal/mol

*) Satterfieldらは $k_{CA}/\mu = 0.0076 \sim 0.0096$ mol/ft. mm Hg を得ているので、ここでは平均的な 0.008 をとった。

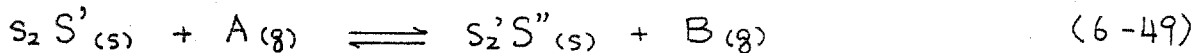
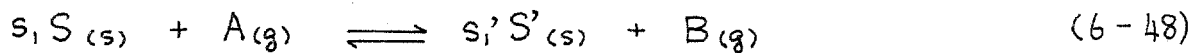
***) Eq. (6-41) は球についての式であるが、円柱では $(1 - \frac{r_c}{R})$ の代わりに $\ln \frac{R}{r_c}$ が入る。

となった。Satterfieldらは活性化エネルギーが 360 kcal/mol と高くでた理由として高温になるほど既分解層にひび割れが入りやすいことをあげているが、もっとも重要な理由は上述のように反応の推進力となっている平衡圧と界面圧との差を考慮しなかったためにみかけ上大きな値が得られたものと結論できよう。

このように、可逆反応の活性化エネルギーは平衡濃度を考慮した k_s の温度依存性より求めるのが適当であり、また、固体の熱分解においても (T, α_A) 線図は便利であると云える。

6-4 多段固・気反応の非等温解析

前節までは固体Sが気体Aと反応し固体S'が生成する反応について考察してきた。今、この生成固体S'がFig.6-9にその概要を示したようにさらに気体Aと反応して固体S''を生成する場合には*



Eq.(6-48), (6-49)の多段固・気反応の一例としては本章の緒言に例としてあげた鉄鉱石の還元反応 Eq.(6-1)を挙げるこゝができよう。

今、Eq.(6-48), (6-49)で表わされる反応のそれぞれの単位反応速度を m_{A1} , m_{A2} , 反応熱を $(-\Delta H_{A1})$, $(-\Delta H_{A2})$ とする。有効拡散係数と有効熱伝導度についてはFig.6-9のS'の層では D_{eA1} , k_{e1} , S''の層では D_{eA2} , k_{e2} とする。

第一段反応界面 $r=r_{c1}$ では拡散の境界条件 Eq.(6-11), (6-12)ならびに伝熱の境界条件 Eq.(6-15)はそのまま成立し,* Eq.(6-10), (6-14)の代りに

$$r=r_{c2} \text{ で } \quad x_A = x_{Ac2} \quad (6-50)$$

$$T = T_{c2} \quad (6-51)$$

が入り、第二段反応の反応線ならびにタイ・ラインは次のようになる。

$$x_{Ac1} - x_{Ac2} = -\frac{m_{A1}(T_{c1})}{CD_{eA}} \cdot r_{c1} \left(1 - \frac{r_{c1}}{r_{c2}}\right) \quad (6-53)$$

$$\frac{x_{Ac1} - x_{Ac2}}{T_{c2} - T_{c1}} = \frac{k_{e1}}{CD_{eA1}(-\Delta H_{A1})} \quad (6-54)$$

一方、第二段反応界面 $r=r_{c2}$ での拡散ならびに伝熱の境界条件は

$$CD_{eA2} \left. \frac{dx_A}{dr} \right|_{r_{c2}+} - CD_{eA1} \left. \frac{dx_A}{dr} \right|_{r_{c2}-} = m_{A2} \quad (6-55)$$

*) ただし、Eq.(6-11), (6-12), (6-15)に含まれる m_A , ΔH_A , D_{eA} , k_{e1} はそれぞれ m_{A1} , ΔH_{A1} , D_{eA1} , k_{e1} となる。

$$-R_{e2} \frac{dT}{dr} \Big|_{r_{c2+}} + R_{e1} \frac{dT}{dr} \Big|_{r_{c2-}} = m_{A2} (-\Delta H_{A2}) \quad (6-56)$$

さらに Eq. (6-10), Eq. (6-14) の境界条件を用い、また $(d/dr)_{r_{c2-}} = (d/dr)_{r_{c1}} \times (r_{c1}/r_{c2})^2$ を考慮して、 ν -段反応の反応線とタイ・ラインを求めると

$$x_{Ac2} - x_{A0} = - \frac{m_{A2} + (r_{c1}/r_{c2})^2 m_{A1}}{CD_{eA2}} r_c \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m}\right) \quad (6-57)$$

$$\frac{x_{Ac2} - x_{A0}}{T_0 - T_{c2}} = \frac{R_{e2}}{CD_{eA2}} \cdot \frac{m_{A2} + (r_{c1}/r_{c2})^2 m_{A1}}{m_{A2} (-\Delta H_{A2}) + (r_{c1}/r_{c2})^2 m_{A1} (-\Delta H_{A1})} \cdot \frac{1 - r_c / (R + \delta_m)}{1 - r_c / (R + \delta_R)} \quad (6-58)$$

以上の結果、反応界面における温度 T_{c1} , T_{c2} と反応気体成分 A のモル分率 x_{Ac1} , x_{Ac2} は Eq. (6-55), (6-56), (6-57), (6-58) の連立式によって求めることができる。そこで、Fig. 6-10 にはこれら連立式の図解法を示してある。ただし、Eq. (6-57), (6-58) には ν -段反応の単位反応速度 m_{A1} が含まれているために、Fig. 6-10 の図解法においても試行錯誤によって (T_{c1}, x_{Ac1}) , (T_{c2}, x_{Ac2}) を定めていくことになる。

多段固・気反応で特に興味があるのは ν -段反応の化学反応速度が極めて速く、 ν -段反応の反応線が平衡線に一致している場合である。このときには Fig. 6-11 に示したように、外界条件には関係なく ν -段反応点 (T_{c2}, x_{Ac2}) は平衡線上にあり、この平衡線上の各点 (T_{c2}, x_{Ac2}) に対して今 r_{c1} , r_{c2} を決めると ν -段反応の反応点 (T_{c1}, x_{Ac1}) が定まることになる。こうして得られた反応点を連ねると ν -段反応の拘束を受けているときの ν -段の反応線が得られ、そのつど Eq. (6-53) の反応線を点綴して ν -段反応点 (T_{c1}, x_{Ac1}) を求める手順を省くことができよう。

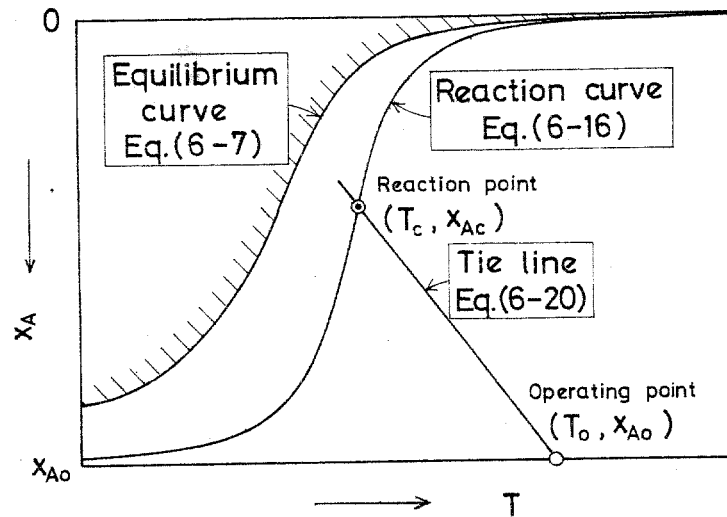
6-5 結論

平衡の考慮が必要な可逆固・気反応の反応速度を (i) 相互拡散系 (ii) 一方拡散系 (iii) 粘性流系 のそれぞれの場合について非等温的に解析した結果

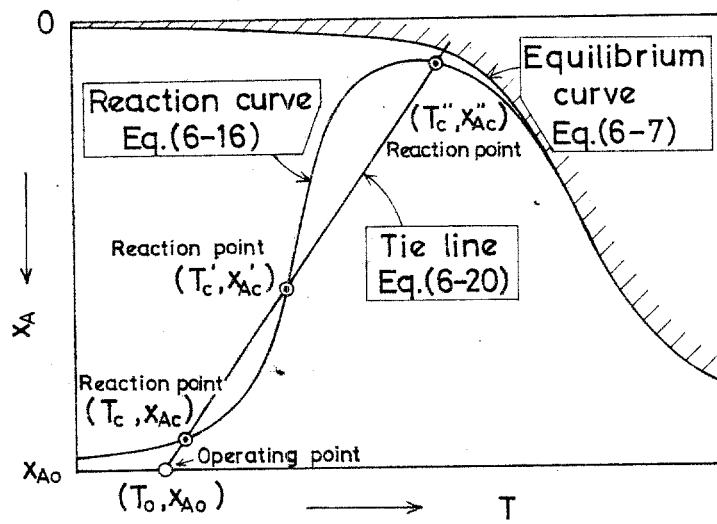
- 1) Fig. 6-1, Fig. 6-3 の (T, α_A) 線図ならびに Fig. 6-4 の (T, P_A) 線図上に操作点、反応線、タイ・ラインを書くことにより、可逆固・気反応における化学反応、物質移動、熱移動の各律速過程の相互関連性ならびに速度と平衡との関連性を明確にすることができた。
- 2) 固・気反応で重要な反応界面における温度 T_c 、反応気体成分 A のモル分率 α_A あるいは圧力 P_A は (T, α_A) 線図、 (T, P_A) 線図上で反応線とタイ・ラインとの交点（反応点）として簡単に求めることができる。
- 3) (T, α_A) 線図、 (T, P_A) 線図を既往の減率乾燥ならびに固体の熱分解に関する研究に応用した結果、これらの図表が固・気反応の非等温解析に有用なことを確かめた。
- 4) これらの (T, α_A) 線図は多段固・気反応にも応用できることを示した。

Appendix 6-1 温度場における k_{CA}/μ の代表値について

Eq. (6-37) の粘性流系の基礎式は形式上相互拡散系の基礎式 Eq. (4-2) (但し、擬定常状態近似により左辺 = 0 とおいてある。) と全く同じ式となっていて、Eq. (6-37) の (k_{CA}/μ) が Eq. (4-2) の (CD_{eA}) に対応していることになる。この場合、 $C_A = C$ であるから (k/μ) の温度依存性が Eq. (5-3) の DeA と同様にアレキサンダー型で近似できる範囲内では Appendix 5-1 の結果が k_{CA}/μ にも適用できることになる。温度場における k_{CA}/μ は外界温度 T_0 と反応界面温度 T_c の算術平均温度 $\frac{1}{2}(T_0 + T_c)$ での値を用いれば良いことになる。



(a) Endothermic reaction



(b) Exothermic reaction

Fig. 6-1 (T, x_A) diagram for equimolar counter-diffusion

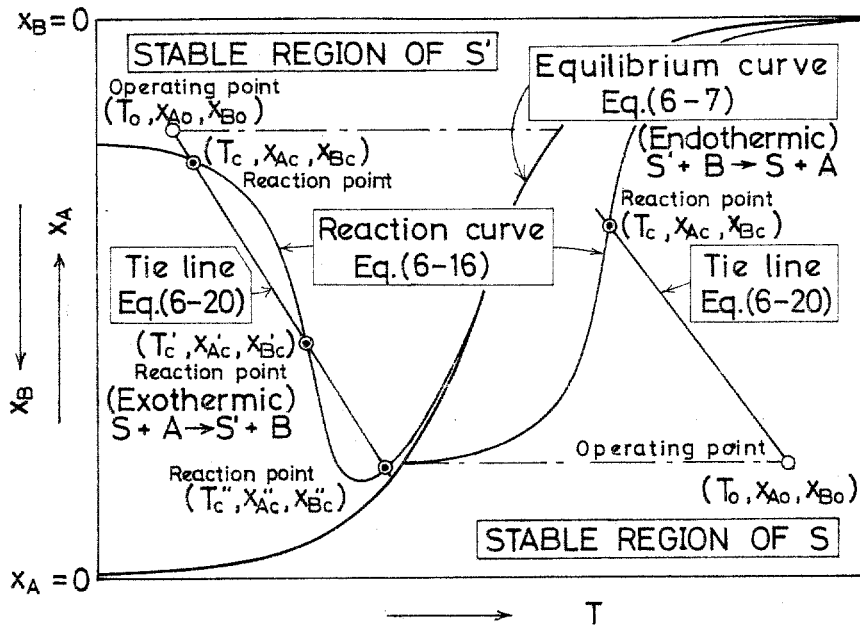


Fig.6-1 (c) (T, x_A) diagram for equimolal counterdiffusion

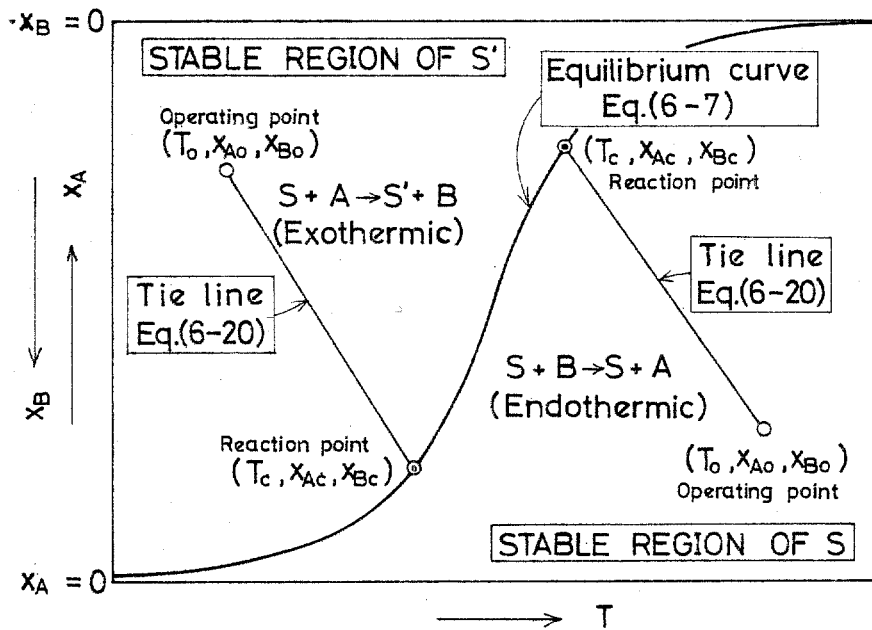


Fig.6-2 (T, x_A) diagram for equimolal counterdiffusion under diffusion (and heat transfer) controlled condition

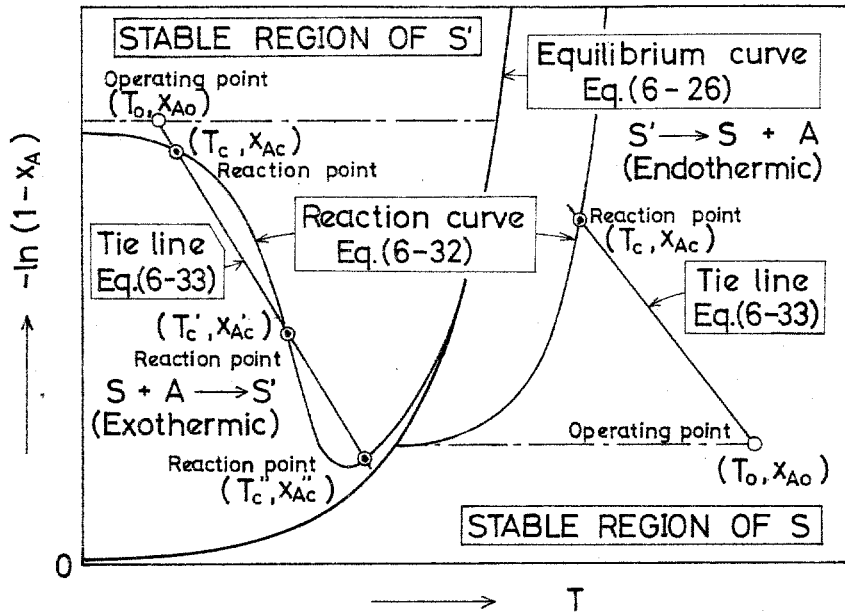


Fig. 6-3 (T, x_A) diagram for diffusion of A through nondiffusing gas I

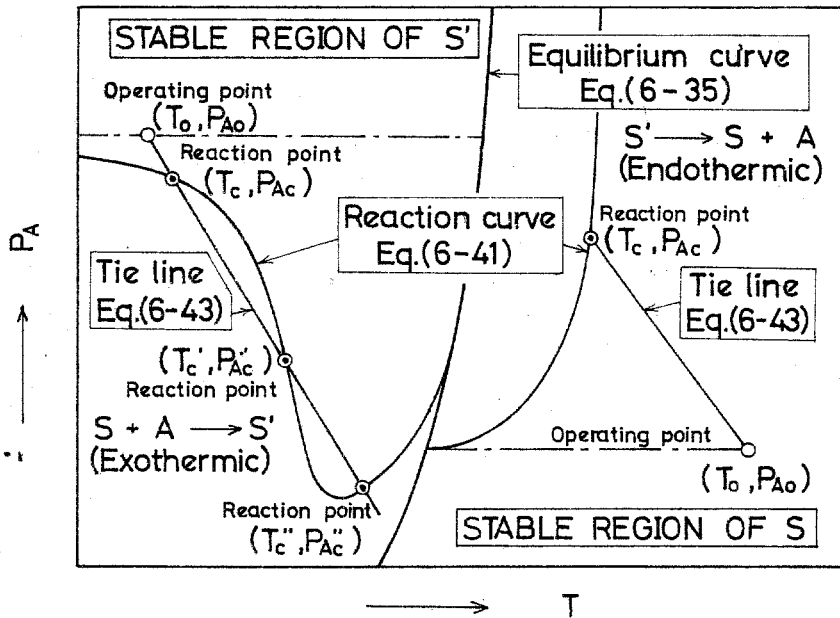


Fig. 6-4 (T, P_A) diagram for pressure flow

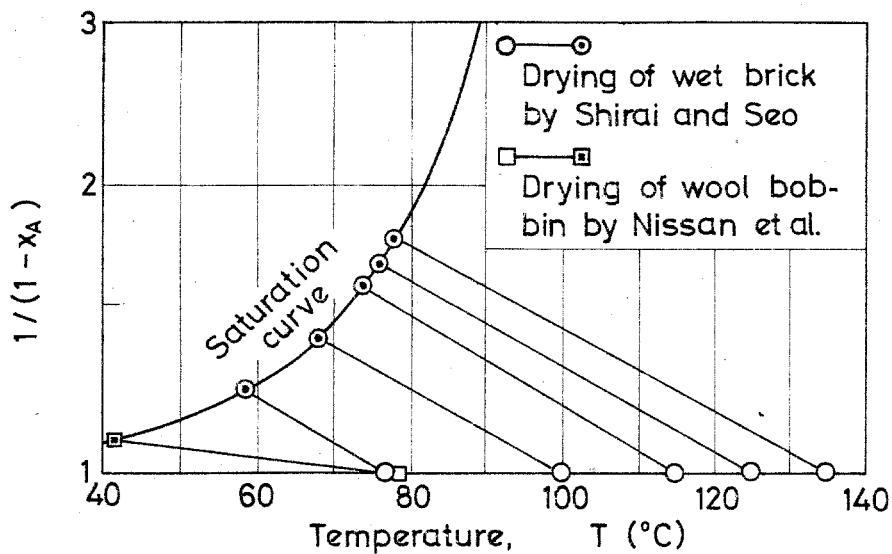


Fig.6-5 Application of (T, x_A) for the drying during the falling rate period

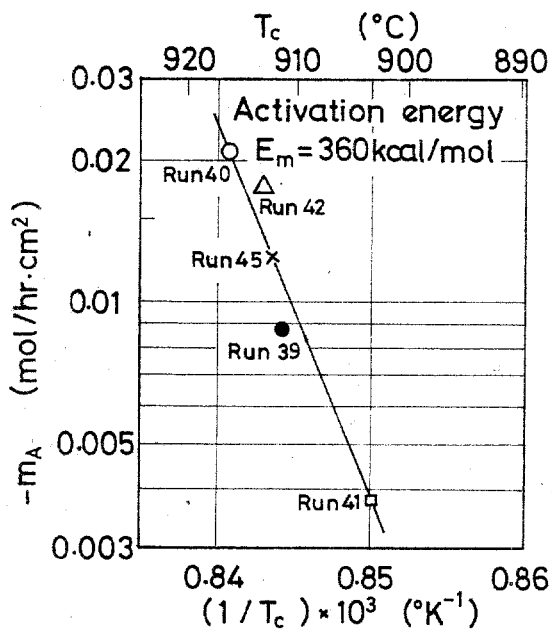


Fig.6-6(a) Variation of rate of decomposition with reaction temperature

(Thermal decomposition of CaCO_3 by Satterfield and Feakes 2)

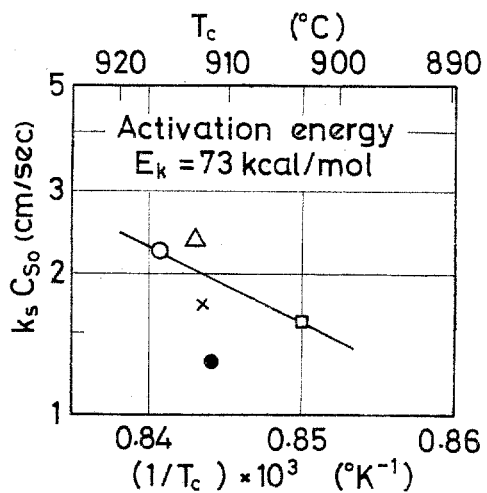


Fig.6-6 (b) Variation of rate constant with reaction temperature

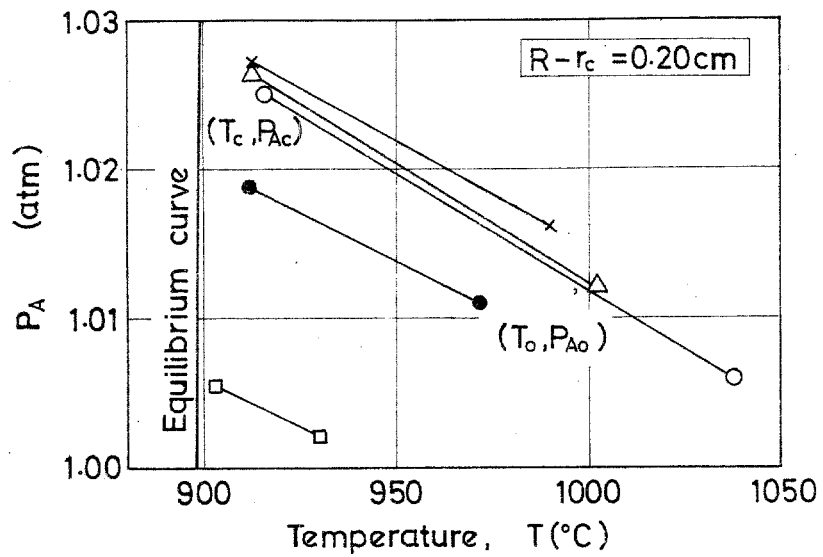


Fig.6-7 Application of (T, P_A) digram for the decomposition of calcium carbonate

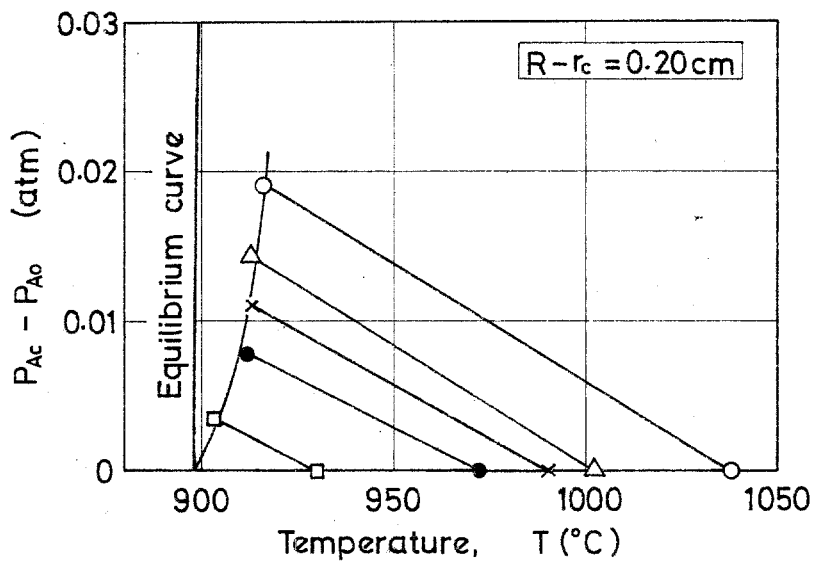


Fig.6-8 Relations among equilibrium curve, chemical reaction curve, and tie line for the decomposition of calcium carbonate

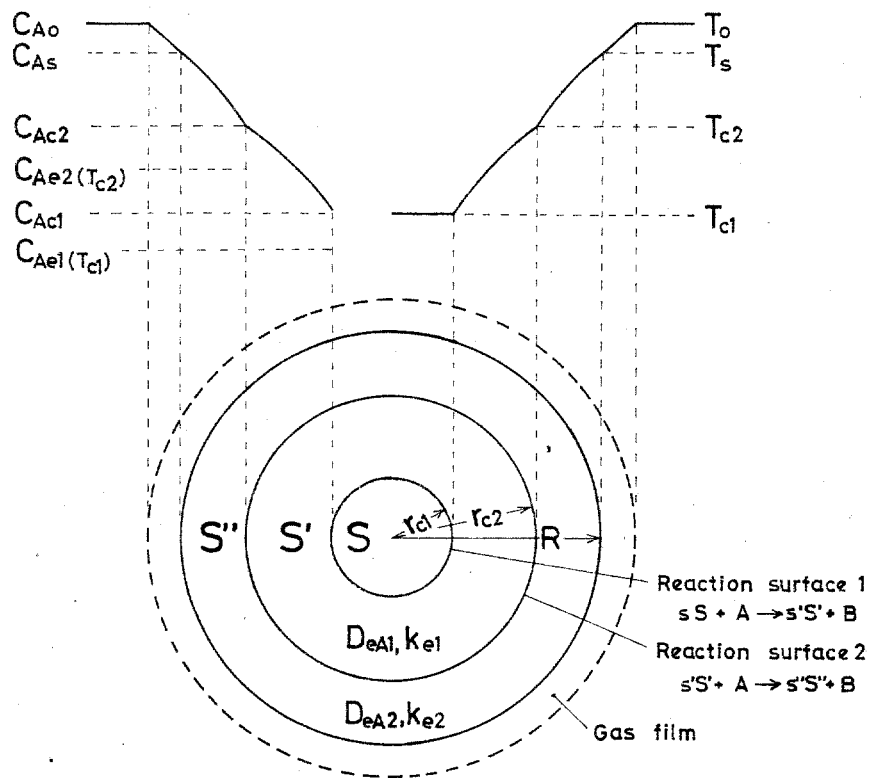


Fig.6-9 Schematic diagram of concentration and temperature profiles for consecutive solid-gas reaction

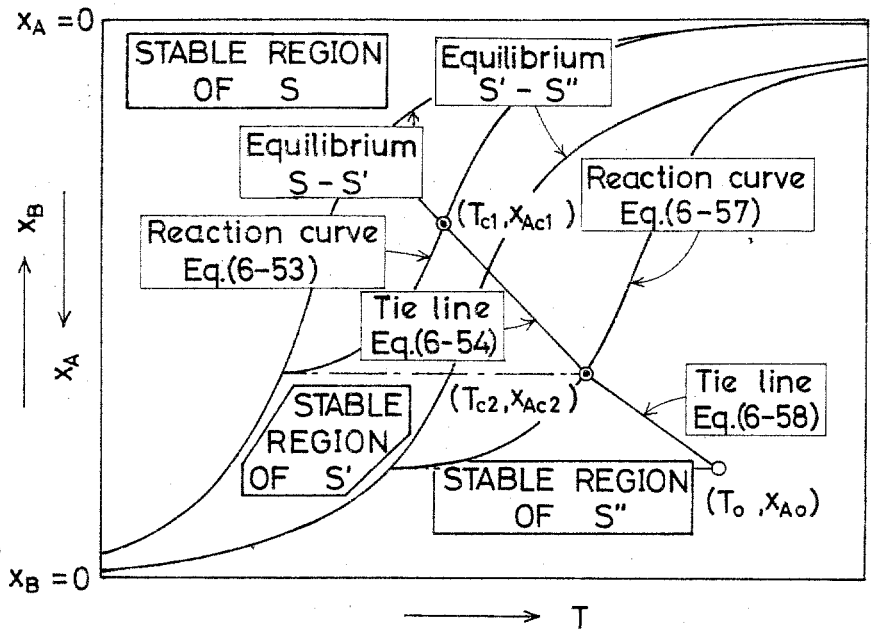


Fig.6-10 (T, x_A) diagram for consecutive reaction (Counterdiffusion)

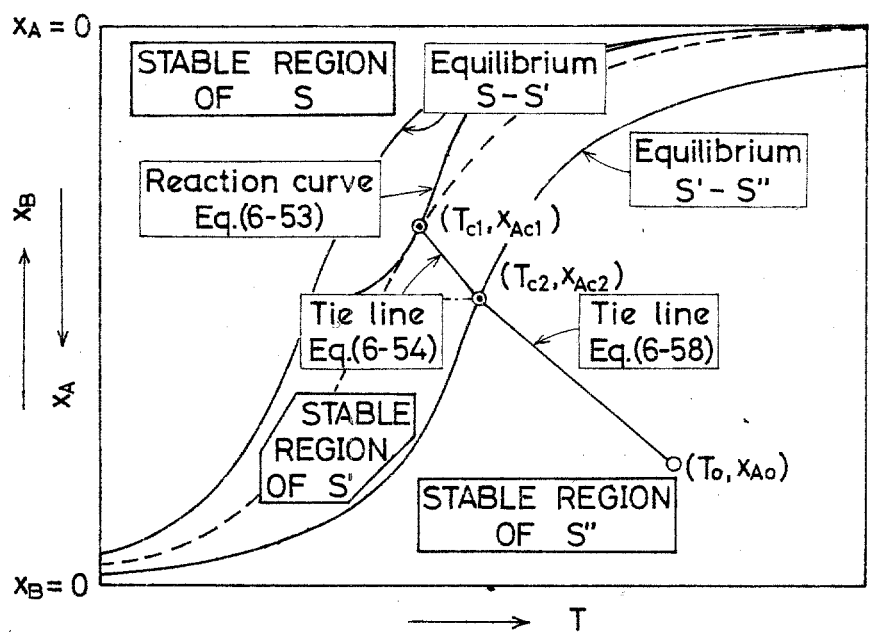


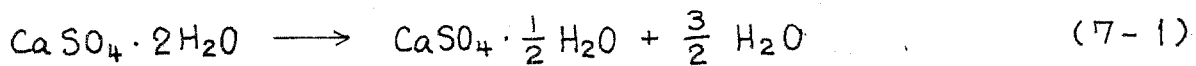
Fig.6-11 (T, x_A) diagram for consecutive reaction
 Special case: Rate of second chemical reaction is very fast.

Literature cited in Chapter 6

- 1) Nissan, A. H., et al., A.I.Ch.E. J., 5, 103, 344 (1959);
6, 406 (1960)
- 2) Satterfield, C. N. and F. Feakes, A.I.Ch.E. J., 5, 115
(1959)
- 3) Seo, T., Bachelor Thesis of Chemical Engineering,
Tokyo Institute of Technology (1968)
- 4) Toei, R., et al., Kagaku Kogaku, 29, 771 (1965)

第7章 流動層内に吊るした石膏(平板、球)の 乾燥と熱分解

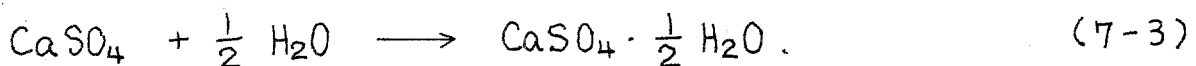
石膏の二段階にわたる熱分解



の分解温度、分解速度に関しては多くの研究がある。とくに、粉末粒子を対象にした熱天秤や示差熱分析に関する研究は古くから行なわれ、これらの結果は岡谷の著書⁶⁾によくまとめられている。一方、粒子塊を対象にした工業反応速度論的研究も杉山ら^{1,2,8,9)}ならびに杉本ら⁷⁾によって行なわれ、次第にその性質が明らかになってきた。それにもかかわらず、石膏の熱分解のみならずその他の固体の熱分解においても、分解温度、平衡解離圧、分解速度の相互関連性に関しては、いまだに十分解明されているとは云えない。

そこで、水分を含んでいる、平板あるいは球形に成型した石膏を伝熱特性の良い流動層内に吊るし、境界膜伝熱抵抗の影響が小さくなるような条件下で乾燥ならびに熱分解を行なわせる実験を行った。試料内部の温度変化を連続的に測定し、前章の解析結果を応用して熱分解における化学反応、拡散、伝熱の各律速過程の相互関連性に関して考察した。

さらに、一度熱分解の完了した無水塩試料を高湿度の流動層中に吊るし、熱分解の逆反応



を行なわせ、熱分解反応の結果と比較、検討した。

7-1 実験装置

実験装置の概略を Fig. 7-1 に示した。流動層本体は鉄製で、内径は 275 mm、高さは 750 mm である。ブローワから送られてきた空気がオリフイス流量計 ① を通り、シリカ・ゲルの充填層 ② (内径 150 mm) に入り乾燥された後、多孔板 ③ (孔径 2.5 mm ϕ , 孔数 121, 100 マッシュ金網付) を通り、流動層 ④ (アルミナ粒子, $u_{mf} = 2.0$ cm/sec [常温]) に入る。この流動層は層壁面に巻いてあるニクロム線 ⑤ により加熱され、さらに層内に設けられているパイプ・ヒーター ⑥ により微細に温度調節されている。なお ⑦ は試料内部の温度、流動層の温度を連続的に記録するための自記式記録計である。

また、流動層を高湿度状態に保ち、無水塩と水蒸気とを反応させる実験をも行なえるように、流動層の底部には蒸発管 ⑧ が設けられていて水のヘッド・タンク ⑨ に接続している。

7-2 試料

粉末焼石膏（吉野石膏製，特級）に水を 10:7 の割合で混合し、約 5 分間よく攪拌した後、Fig. 7-1 の ⑩ に示した外径 110 mm ϕ 、内径 50 mm ϕ 、厚み 50 mm の円筒状の断熱料（東芝セラミックス製ガラス・ロック断熱材より作製し、表面には防水塗料をぬってある）に流し込み、約 1 時間放置して充分水和・固化させる。この料にはあらかじめ Fig. 7-1 に示すようにクロメル・アルメル熱電対 ⑪（太さ 0.3 mm ϕ ）が外表面より片側は 3 mm おきに、もう一方の側は 6 mm おきに計 11 本、一度熱電対の接点が円筒状試料の中心軸上にあるように設置されている。

7-3 実験方法

試料にうめこまれてある熱電対を自記式温度記録計 ⑦ に接続した後、Fig. 7-1 に示すように既に一定温度（70~185 $^{\circ}$ C）に保たれている流動層内に石膏の外表面が垂直となるように吊るし、試料内部の温度変化を連続的に記録していく。

一方、逆反応の水和反応 Eq. (7-3) を行なわせる場合にはヘッド・タンク ⑨ より水を定速度（約 60 cc/min）で蒸発管 ⑧ に送り、そこで発生した水蒸気を流動層内に噴出させる。こうして定常な高温高湿度状態に保たれた流動層内に一度無水塩にまで熱分解させた試料を、熱分解の場合と全く同様に吊るし、試料内部の温度変化を記録していく。

7-4 実験結果の代表例

7-4-1 流動層内で乾燥と熱分解を行なわせた場合の試料内部の温度変化の一例

Fig. 7-2 には流動層温度 $T_0 = 184^\circ\text{C}$ で乾燥と熱分解を行わせた場合を例にとり、試料内部の温度変化を示した。流動層内に吊るされた後、試料内部の温度は十数分で 98°C 程にまで上昇している。その後しばらく一定温度を保ち、たとえば表面から 3.0 mm の位置に埋め込んである熱電対の示す温度は 29.7 分後に急に上昇しはじめ、一方、それより内部の熱電対はこれまでの一定温度を示している。温度が上昇しはじめる時刻は試料の内部になるほど遅れ、試料中心部の温度は最後までほぼ一定温度に保たれて 81.7 分で急激に上昇している。この段階は Nissan ら⁴⁾ によって明らかにされた減率乾燥の二段に相当し、この場合には吸熱現象ではあるが Fig. 5-3 の炭素-セメント球の燃焼実験で得られた温度変化と極めて類似していることから、各熱電対の示す温度が上昇しはじめる時刻に、丁度蒸発界面がその熱電対が埋め込まれてある位置を通過したものと考えられよう。

乾燥が終了すると、外表面から 12 mm より内部の熱電対は約 110°C の温度を示すようになる。そこでこの 110°C 付近で石膏の熱分解の一段 Eg. (7-1) が起っているものと考えられよう。このとき、たとえば時間 90 分で表面より 3 mm と 6.5 mm に埋め込んである熱電対が既にそれより内部に埋め込んである熱電対より高い温度を示しているが、Fig. 6-9 の多段反応で考察したように内部で水分の蒸発（減率乾燥の二段）が起っているときにすでに外表面に近い所では熱分解が進んでいることを示している。この熱分解の一段においても乾燥の場合と同様に温度は外側より上昇しはじめ、内側ではほぼ一定に保たれている。しかし、

一定温度からの立ち上がりは緩やかで、初めの乾燥の場合のように温度の立ち上がりはじめる時刻を決めることができない。この緩やかな立ち上がりは杉山ら⁹⁾も認めており、彼らは試料内部の空隙を通しての輻射伝熱を考慮した解析⁹⁾と、伝熱と化学反応の面抵抗を考慮した解析¹⁾の二通りを行っている。190分になると、熱分解第一段も終了し、試料内部の温度は約162°Cに集まっている。この場合にも熱分解第二段が終了したときには、熱分解第二段がすでに表面より6.5 mm以上進行していることが解かる。

熱分解第二段 Eq. (7-2) においても内部の熱電対はほぼ一定温度を示し、外表面に近いほど温度の上昇はじめる時刻は早い。この場合の温度の立ち上がり方は熱分解第一段よりは初めに起こる乾燥の場合に近く、特に試料中心部の温度は乾燥の場合と同様に分解面の接近につれてやや低下し、分解面の通過後急速に上昇している。このように熱分解第二段の温度変化が熱分解第一段よりもむしろ減率乾燥の場合と類似していることは興味深い。

試料を流動層内に吊るしてから280分後には熱分解第二段も終了し、試料内部の温度は流動層温度へと近づいている。

7-4-2 加熱空気流中で乾燥と熱分解を行なわせた場合との比較

加熱空気流中での実験は炭素-セメント球の燃焼実験で用いた Fig. 5-1 の直径150 mmの装置で行った。これは Fig. 7-1 の装置では流動化粒子を取り除いた状態で約160°Cの均一温度の空気流が得られなかったためである。このため、Fig. 7-1 の平板型試料は大きすぎるので、直径3.7 cmの球形試料で代用した。まず、Fig. 5-1 の燃焼塔①に $u_{mf} = 4.3 \text{ cm/sec}$ [常温] のアルミナ粒子を流動化させ、これ

を約 160°C に保ち、二の中に球形試料を吊るし、試料内部の温度変化を測定した結果、Fig. 7-3 (a) が得られた。次に流動化粒子を取り出して空塔にした後、(a) の流動層の場合とほぼ等温度、等流速の空気流中で試料内部の温度変化を測定すると Fig. 7-3 (b) のようになった。

(a) の流動層で得られた温度変化は Fig. 7-2 の平板型試料で得られた温度変化とほとんど変わりないが、(b) の空気流中で得られた温度変化は Fig. 7-2, Fig. 7-3 (a) とはかなり異った傾向を示している。空気流中の結果では実験開始後試料の温度は一旦 55°C で留まり、その後徐々に上昇し約 50 分後になって始めて半径 15 mm に埋め込んである熱電対の示す温度がそれより内部の温度より高くなり始めている。このときにもなお、それより内部の温度が上昇し続けている点も (a) の流動層の場合とは異っている。また (a) の場合には乾燥の終了した 22 分で、すでに半径 13 mm の温度は 120°C を超えてそこでは熱分解第一段も終了していると考えられるのに対して、(b) の空気流中では、乾燥の終了した 75 分では半径 15 mm の温度も 110°C 程の低温に留まっている。さらに熱分解第二段における分解温度は (b) の空気流中の方が (a) の流動層中より低く現われ、同様のことが減率乾燥第二段の蒸発温度についても云える。熱分解第二段においても (a) の分解温度がほぼ一定に現われているのに、(b) では時間とともに上昇している。以上の結果の総括として乾燥を含めた全体の所要時間が (a) の 130 分に対して (b) では約 225 分にもなっている。

このように特に低流速の空気流中で乾燥あるいは熱分解の実験を行なうと試料外表面の境膜伝熱抵抗の影響が著しく現われるのに対して、流動層を用いると境膜伝熱係数を気流中の約 10 倍にも大きくすることができ、境膜伝熱抵抗の影響が小さくなるような条件下で固・気反応の実験を行なうことができよう。

7-5 実験結果の解析

7-5-1 試料内部の温度分布.

Fig. 7-2 に示した試料内部の温度変化より、時刻 t をパラメータにとって試料内部の温度分布を描いてみると Fig. 7-4 が得られる。この図の減率乾燥期間では各熱電対の示す温度が一定温度から立ち上がり始めた時刻 t を代表時刻にとってあり、たとえば外表面より 12 mm にある熱電対が T 度立ち上がり始める時刻 $t = 60.8$ 分のときの温度分布をみると、それより内部ではほぼ一定温度であるのにこの 12 mm を境にしてその外側ではほぼ直線分布となっている。このように温度分布に明瞭な折れ曲がり認められ、これは Fig. 5-4 に示した炭素-セメント球を拡散律速下で燃焼させた場合の温度分布で見られた折れ曲がりと極めて類似していることから、炭素-セメント球の燃焼界面のように石膏の減率乾燥が二段の蒸発域は極薄く、充分蒸発界面として取扱えよう。すなわち、外部より供給された熱*は内部へと移動し、蒸発面に到達しそこで蒸発潜熱として利用され、そこで発生した水蒸気が熱の移動方向とは逆に外表面へと拡散していくことになる。

なお、平板型試料の既乾燥層における温度分布は直線に現われると考えられるが、Fig. 7-4 で蒸発界面が外表面より 18 mm 以上になると温度分布は直線からはずれてきている。これは熱が石膏の外表面からばかりでなく周りの断熱材を通して若干内部へと伝導してくるためと云える。

次に、熱分解が一段になると、そのときの温度分布は乾燥の場合

*) 外部より供給された熱の一部は既乾燥層の固体の顕熱として、また一部は温度分布のある場を内部より外部へと拡散してくる気体の顕熱として用いられる。これら顕熱の反応速度におよぼす影響に関しては付録 2 で考察した。なお、この場合には熱が蒸発界面に到達するまでに一部の熱は熱分解が二段の解離熱として、また一部は熱分解が一段の解離熱として消費されていることになる。

のような折れ曲がりは見られず、なだらかな曲線を描いている。温度分布と単位体積当たりの反応速度 m_{vA} [mol/cm³·min] との間には $d^2T/dl^2 = m_{vA} \cdot \Delta H_A / R_e$ の関係 [Eq. (3-2) 参照] が成立しているのだから、杉山ら¹⁹⁾ の認めた分解帯はこのような試料内部の温度分布を描いてみるとさらに明確になり、Fig. 7-4 の例では分解帯の厚みは 2~3 mm 程である。

さらに熱分解が二段になると、熱電対の示す温度が一定温度から立ち上がる時刻が判定できるので、Fig. 7-4 では減率乾燥が二段の場合と同様にこの立ち上がり始める時刻を代表時刻にしている。この場合の温度分布は熱分解が一段の場合とは異ってむしろ初めに起こる乾燥の場合と類似し、たとえば 213.7 分では表面から 12 mm より内側は一定温度 162.5 °C に保たれているのに対し、それより外側ではほぼ直線分布になっている。したがって、外表面より 12 mm の位置に明確な反応界面が存在し、この界面が次第に内部へと進行していることが解かる。これらの実験結果と第 3 章での一般的な固・気反応モデルの解析結果より、本研究で使った石膏試料では熱分解が二段における化学反応抵抗は既反応層における拡散抵抗に比べると無視しうるほどであると結論できよう。このように、熱分解が一段より高温域の二段での温度分布に明確な折れ曲がりが見られることから、熱分解が一段の温度の緩やかな立ち上がりの原因は杉山ら⁹⁾ の解析した試料内部の空隙を通しての輻射と云うよりはむしろ第 3 章で考察したように化学反応抵抗が拡散抵抗にくらべて無視できず、安定な反応界面が形成されていないためと云えよう。

7-5-2 (T, α_A) 線図の作成手順

第6章で考察した (T, α_A) 線図を石膏の乾燥ならびに熱分解に
 応用すると Fig.7-5 のようになる。この図の作成手順としては

(1) 乾燥ならびに熱分解は一方拡散系の現象であるから、Fig.6-3 の
 縦軸を対数目盛りにしてある (T, α_A) 線図上に平衡水蒸気圧曲線なら
 びに熱分解オ一段反応 Eq.(7-1), オ二段反応 Eq.(7-2) の平衡解離圧曲
 線* を描く。

(2) 操作点 (T_0, α_{A0}) を点綴する。この実験では乾燥空気を用いてい
 るので $\alpha_{A0} = 0$ (A:水蒸気)で、縦軸の値は $1/(1-\alpha_{A0}) = 1$ とな
 る。

(3) 乾燥期向における蒸発界面温度を平衡水蒸気圧曲線上にとる。こ
 の点が減率乾燥オ二段についての蒸発(反応)点 (T_{c1}, α_{Ac1}) となる。

(4) この蒸発点 (T_{c1}, α_{Ac1}) より、乾燥のみ行なわせたとき(たとえ
 ば流動層温度 $T_0 = 70.7^\circ\text{C}$) 得られたタイ・ラインに平行にタイ・ラ
 インを引き、熱分解オ一段で得られた一定温度との交点を求める。熱分
 解オ一段の反応帯は (T, α_A) 線図上でも帯として現われることになるが、
 便宜上この交点を熱分解オ一段の代表反応点 (T_{c2}, α_{Ac2}) とする。

(5) 熱分解オ二段での化学反応抵抗は無視しうるほど僅かであると考え
 られたので、熱分解オ二段での反応界面温度 T_{c3} をオ二段の平衡解離圧
 曲線上にとる。この点が熱分解オ二段の反応点 (T_{c3}, α_{Ac3}) となる。

(6) そこで、横軸上の操作点 (T_0, α_{A0}) と熱分解オ二段の反応点 $(T_{c3},$
 $\alpha_{Ac3})$ を結び熱分解オ二段のタイ・ラインが得られ、これらは互いに

* 熱分解オ一段反応 Eq.(7-1) ならびにオ二段反応 Eq.(7-2) の平衡解離圧は Ullmann
 の Enzykl. tech. Chem.に掲載されていたデータ³⁾を基にした。なお、熱分解オ
 二段に關しては本実験の石膏試料を用い輸送反応法¹⁰⁾により解離圧を測定した結果、Fig.
 7-5 に黒丸で表わしたように Ullmann のデータにほぼ一致していた。

ほぼ平行に現われている。さらに、熱分解第一段、第二段の両反応点 (T_{c2}, α_{Ac2}) , (T_{c3}, α_{Ac3}) を結び熱分解第一段のタイ・ラインが得られ、これらも互いにほぼ平行に現われている。

(7) 熱分解第二段では化学反応抵抗を無視でき、一方第一段ではこれを無視できないことから、この系は Fig. 6-11 で考察した多段反応に対応し、第一段の代表反応点 (T_{c2}, α_{Ac2}) を連ねると、熱分解第二段反応の平衡を踏まえた熱分解第一段反応の反応線が得られることになる。

7-5-3. 温度分布と $(T-\alpha_A)$ 線図の解析

Fig. 7-4 の温度分布より、反応界面位置 l_c が 15 mm 以下ではほぼ無限平板と同様に取扱えよう。そこで、 $l_c = 14$ mm を例にとり Fig. 7-4 の温度分布図より熱分解第一段の分解帯の進行速度 (dl_{c2}/dt) と熱分解第二段の分解界面の進行速度 (dl_{c3}/dt) を求め、また、Fig. 7-5 の (T, α_A) 線図より分解界面における水蒸気分圧 α_{Ac2} , α_{Ac3} を求め、Eq. (6-31), (6-45) に対応する平板についての関係式

$$-m_A = \frac{1}{s} \cdot C_{s0} \left(\frac{dl_c}{dt} \right) \quad (7-4)$$

$$= CD_{eA} \frac{\Delta \ln [1/(1-\alpha_A)]}{\Delta l} \quad (7-5)$$

より有効拡散係数 D_{eA} を求めてみると Table 7-1 のようになる。このとき、熱分解第二段については境界膜拡散抵抗が 14 mm 厚の CaSO_4 層に較べると無視できると仮定し、また熱分解第一段の分解帯については、Fig. 7-5 の代表反応点 (T_{c2}, α_{Ac2}) に分解界面が在るものと仮定して取扱った。

このようにして得られた有効拡散係数 D_{eA} と水蒸気-空気系の分子拡散係数 D の比を算出してみると、熱分解第二段反応で生成

した CaSO_4 層では D_{eA}/D の値がいずれの場合も > 0.33 に現われ、この層における空隙率 0.65 を考慮すると $>$ 妥当な値であり、 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 層では D_{eA}/D の値は $0.15 \sim 0.18$ と高温域になるほど $>$ 小さな値となる傾向が見られ、また CaSO_4 層の生成層 (CaSO_4 層) の $D_{eA}/D \doteq 0.33$ に較べてかなり小さくでた。このように、 CaSO_4 層での有効拡散係数が $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 層に比較して大きくでているのは $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の結合水が解離し空隙率が大きくなったためと考えられる。また、 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 層の D_{eA}/D が高温域になるにつれ減少していく傾向を示しているのは高温域になると反応界面移動速度も増大し粘性抵抗の影響が現われてくること、また熱分解 CaSO_4 層の分解帯を界面と近似して D_{eA} を算出したことなどのためと考えられ、熱分解 CaSO_4 層に関しては今後さらに詳細な検討が必要である。

(T, α_A) 線図でタイラインの傾きは $\delta_m \doteq \delta_R$ では $-R_e / CD_{eA} \cdot (\Delta H_A)$ を表わしているので、上述の CD_{eA} の平均値として熱分解 CaSO_4 層では $0.43 \times 10^{-5} \text{ mol/cm} \cdot \text{sec}$ 、熱分解 CaSO_4 層では $0.20 \times 10^{-5} \text{ mol/cm} \cdot \text{sec}$ を、また反応熱 ΔH_A としては CaSO_4 層では $14.9 \text{ kcal/mol} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 層では $13.6 \text{ kcal/mol} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を、(T, α_A) 線図の傾きとしては平均値として CaSO_4 層では $-0.0128 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 層では $-0.0210 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ を用いると有効熱伝導度 R_e として CaSO_4 層では $0.30 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot \text{ }^\circ\text{C}$ とまた $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 層では $0.21 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot \text{ }^\circ\text{C}$ が得られた。このように、有効熱伝導度 R_e に関しては $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 層より、結合水が解離し全体の嵩密度の小さくなっている CaSO_4 層の方が大きな値にでているが、これは非定常伝熱実験によっても確かめられ、興味ある現象と云えよう。

上述のように、平衡関係を考慮する必要のある反応系も CaSO_4 層で

考察した (T, α_A) 線図を利用すると極めて簡単に実験結果を整理し、また非等温的に解析することができることになる。

7-6 逆反応についての考察

石膏の熱分解反応が可逆反応であることを確かめるために、Fig. 7-1 の流動層を高湿度状態に保って、一度、無水塩にまで熱分解させた試料を吊るし、Eq. (7-3) のように逆反応させる実験を行った。Fig. 7-6 には、このときの試料内部の温度変化を示した。一度、無水塩にまで熱分解させた試料は流動層内に移されると、その温度は急激に上昇し、発熱反応であるために試料周囲の流動層温度 T_0 をも越えて一定温度に落ち着いている。このように、反応温度 T_c がほぼ一定に現われ、また、試料外表面近くの温度ほど低下しはじめる時刻が早い点は、Fig. 5-3 の炭素-セメント球の燃焼実験で得られた温度変化と同様で、また、温度の低下しはじめる時刻が判定できることから、反応が反応界面で進行し、逆反応 Eq. (7-3) の場合にも化学反応抵抗は既反応層内の拡散抵抗に比較して無視できると結論できよう。

そこで、この反応温度 T_c を Fig. 7-5 の (T, α_A) 線図の熱分解や二段の平衡解離圧曲線上にくりこれを反応点 (T_c, α_{Ac}) とし、一方、周囲の温度 T_0 、水分濃度 α_{A0} を表わす操作点 (T_0, α_{A0}) をくり、両点を結び逆反応 Eq. (7-3) のタイ・ラインが得られ、この傾きは正反応の傾きとほぼ一致している。

このように、逆反応においても、Fig. 7-5 の (T, α_A) 線図を利用すると、固・気反応を化学反応、物質移動、熱移動の総括現象として捉えることができ、実験結果の整理・検討が容易になる。

7-7 結論

粉末状焼石膏を水で練って平板ならびに球形に成型した試料を流動層内に吊るし、乾燥と熱分解とを行なわせた。その結果、

- 1) 流動層を用いることにより境膜伝熱抵抗の影響が小さくなるような条件下で固・気反応の実験を行なうことができた。
- 2) 石膏の熱分解が二段では化学反応抵抗が無視できて、Fig. 7-5 の (T, α_A) 線図で反応線として平衡解離圧曲線を用いることができた。このときの反応域は狭く、十分、反応界面として取扱えた。
- 3) 石膏の熱分解が一段では化学反応過程の抵抗が無視できず、反応域は数 mm の幅をもって次第に内部へと進行していく。このときの反応域は Fig. 7-5 の (T, α_A) 線図上で斜線をひいた領域として表わせた。
- 4) (T, α_A) 線図では各領域でタイ・ラインが互いにほぼ平行に現われ、その傾き、ならびに反応界面の進行速度より有効拡散係数 DeA 、有効熱伝導度 k_e を算出した。とくに有効熱伝導度に関しては $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 層より、結合水が解離し嵩密度の小さくなっている $CaSO_4$ 層の方が大きな値にでたことから、今後多孔質体の有効熱伝導度と固体の結晶構造、空隙の形状との関連性に関する研究の発展が望まれた。
- 5) Fig. 7-5 の (T, α_A) 線図は逆反応についても適用できた。

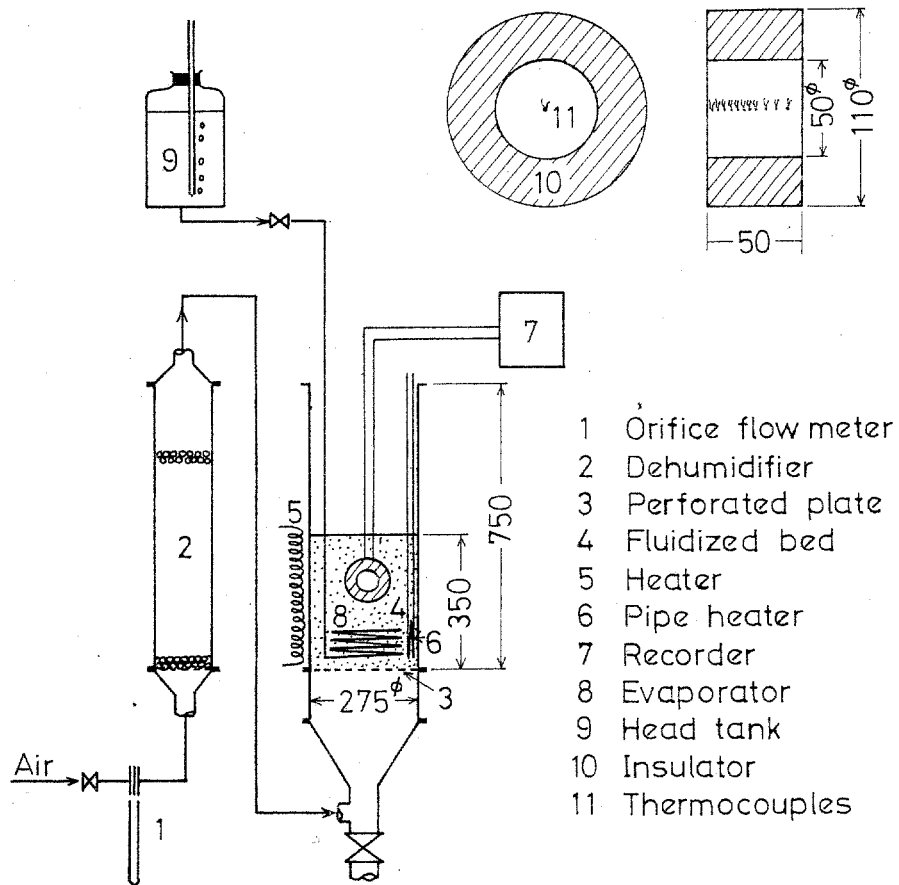


Fig.7-1 Outline of experimental apparatus

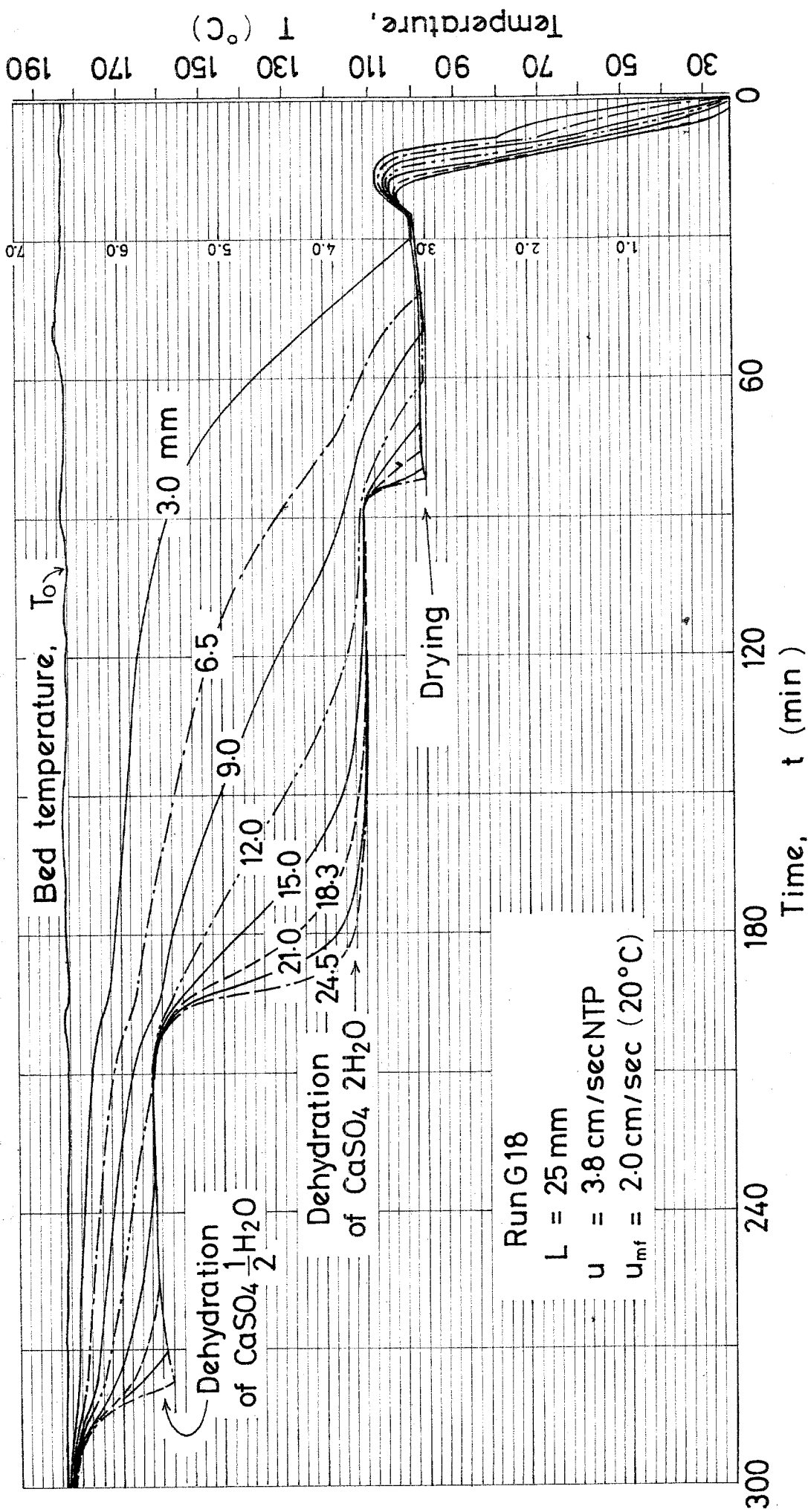


Fig.7-2 Time-temperature variations in drying and decomposition of gypsum

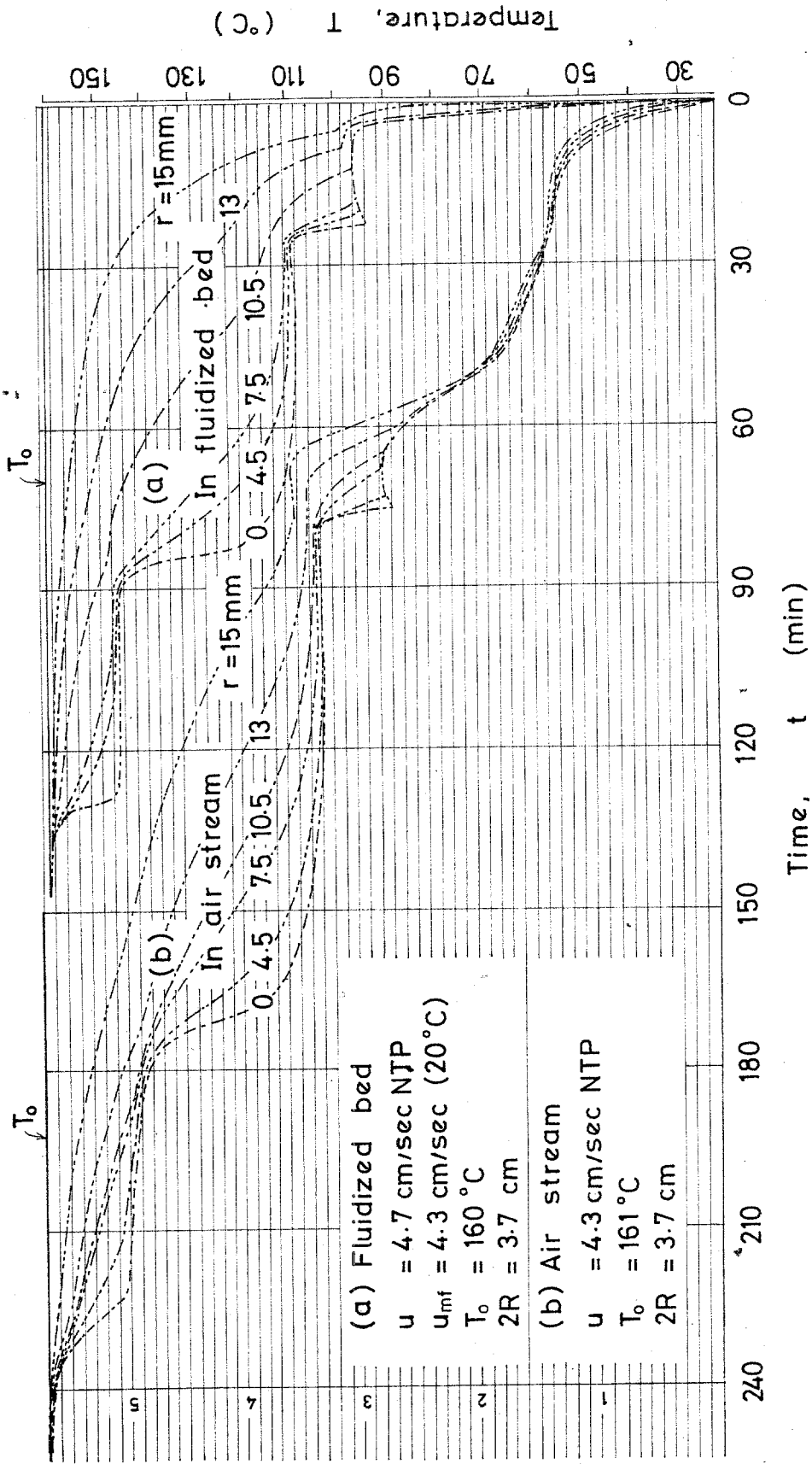


Fig.7-3 Time-temperature variations in drying and decomposition of gypsum (a) in fluidized bed and (b) in air stream

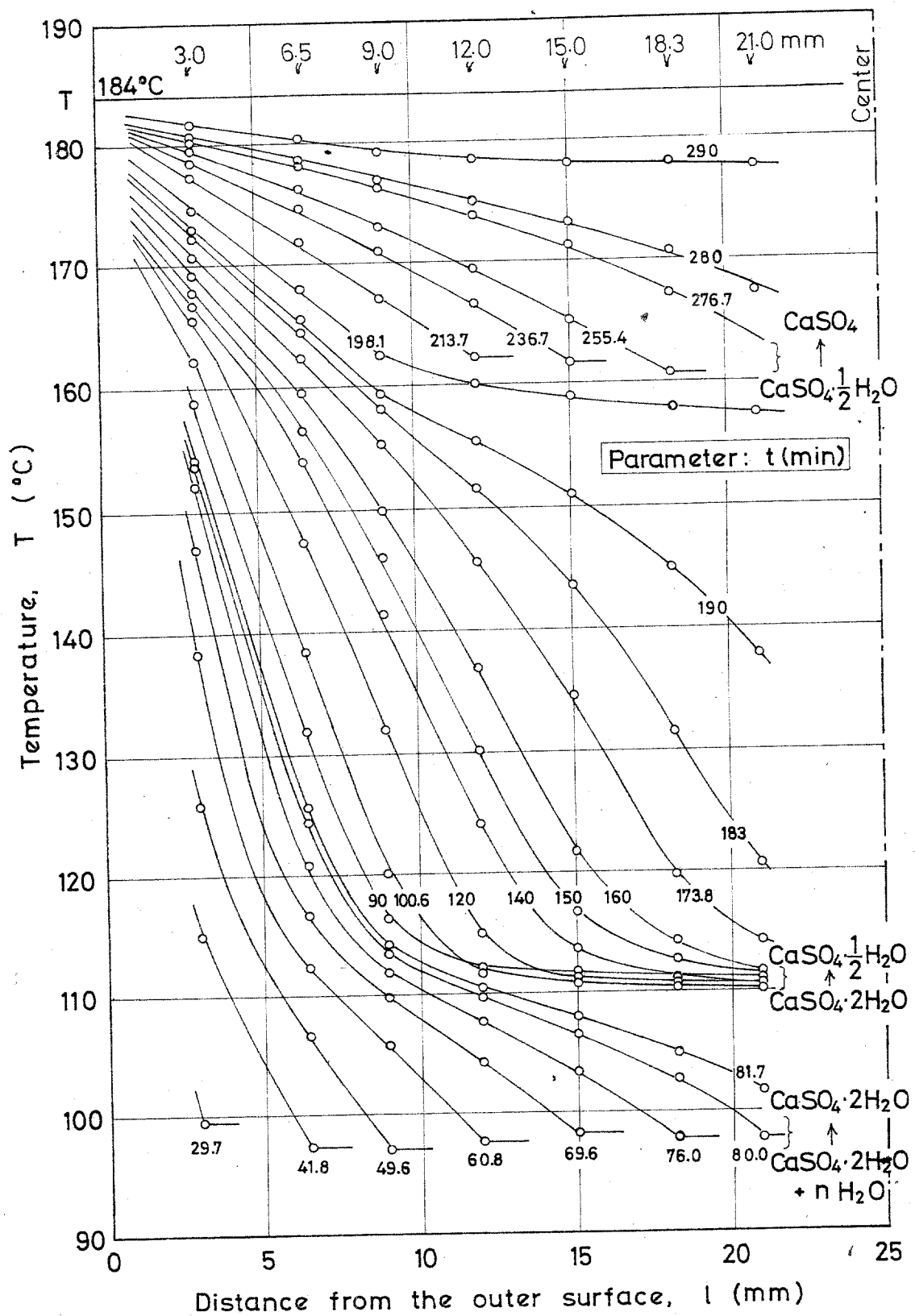


Fig.7-4 Temperature profiles within the slab during the drying and decomposition of gypsum; run G18

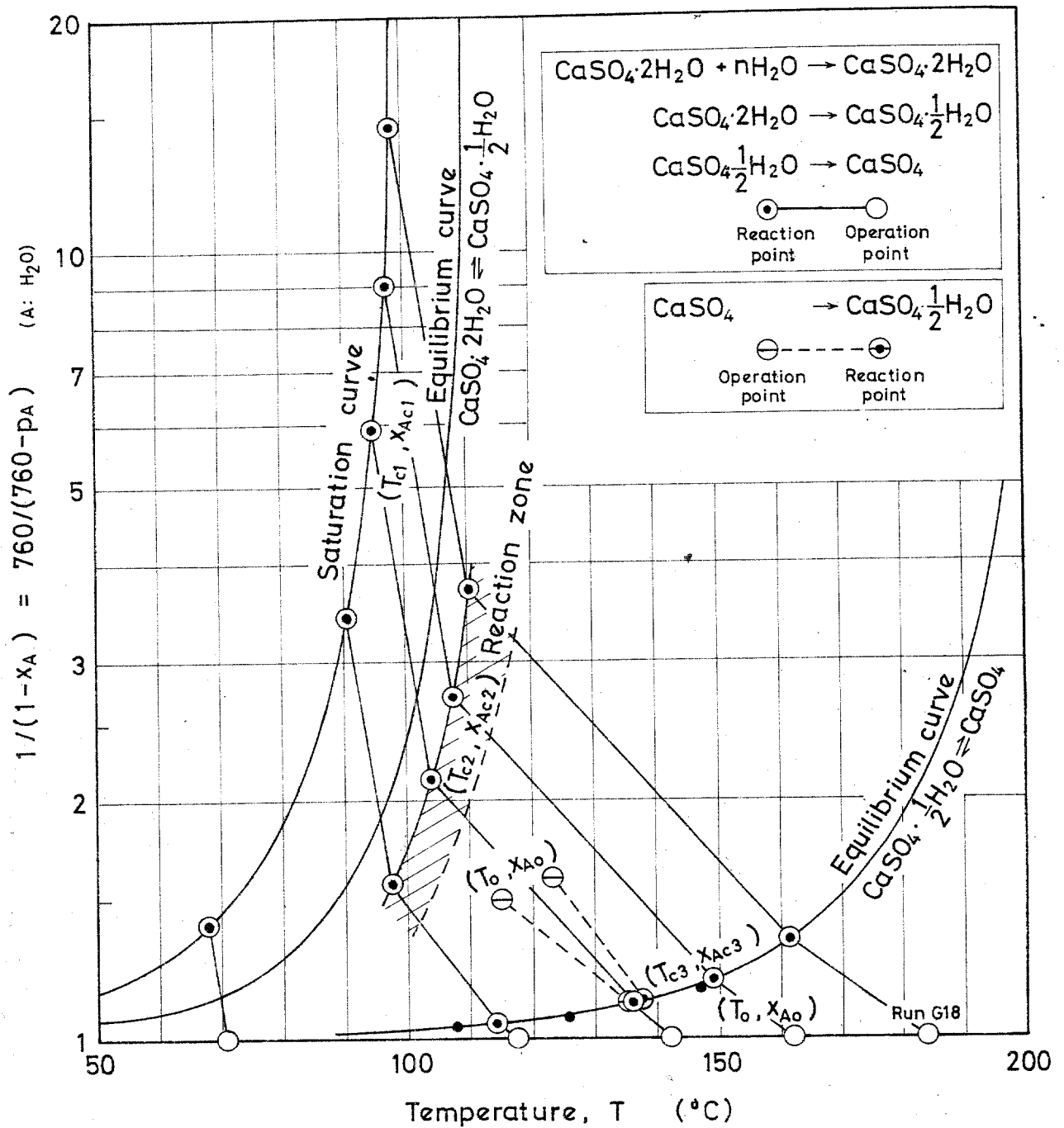


Fig.7-5 (T, x_A) diagram for the drying and decomposition of gypsum

Table 7-1 Effective diffusivity, D_{eA} , in dehydration of gypsum

Run No.	T_0 [°C]	T_c [°C]	$\frac{dl_c}{dt}$ [cm/sec] ($l_c=1.4$ cm)	D_{eA} [cm ² /sec]	D [cm ² /sec]	$\frac{D_{eA}}{D}$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Layer of $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)						
14	$T_{c3}=114.5$	97.2	0.69×10^{-4}	0.0665	0.367	0.18
19	136.0	103.8	1.16	0.0685	0.391	0.18
16	148.9	107.4	1.61	0.0665	0.407	0.16
18	161.3	110.3	2.00	0.0631	0.421	0.15
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Layer of CaSO_4)						
19	142.5	136.0	0.96×10^{-4}	0.141	0.423	0.33
16	162.0	148.9	1.60	0.158	0.460	0.34
18	183.8	161.3	2.80	0.146	0.500	0.32

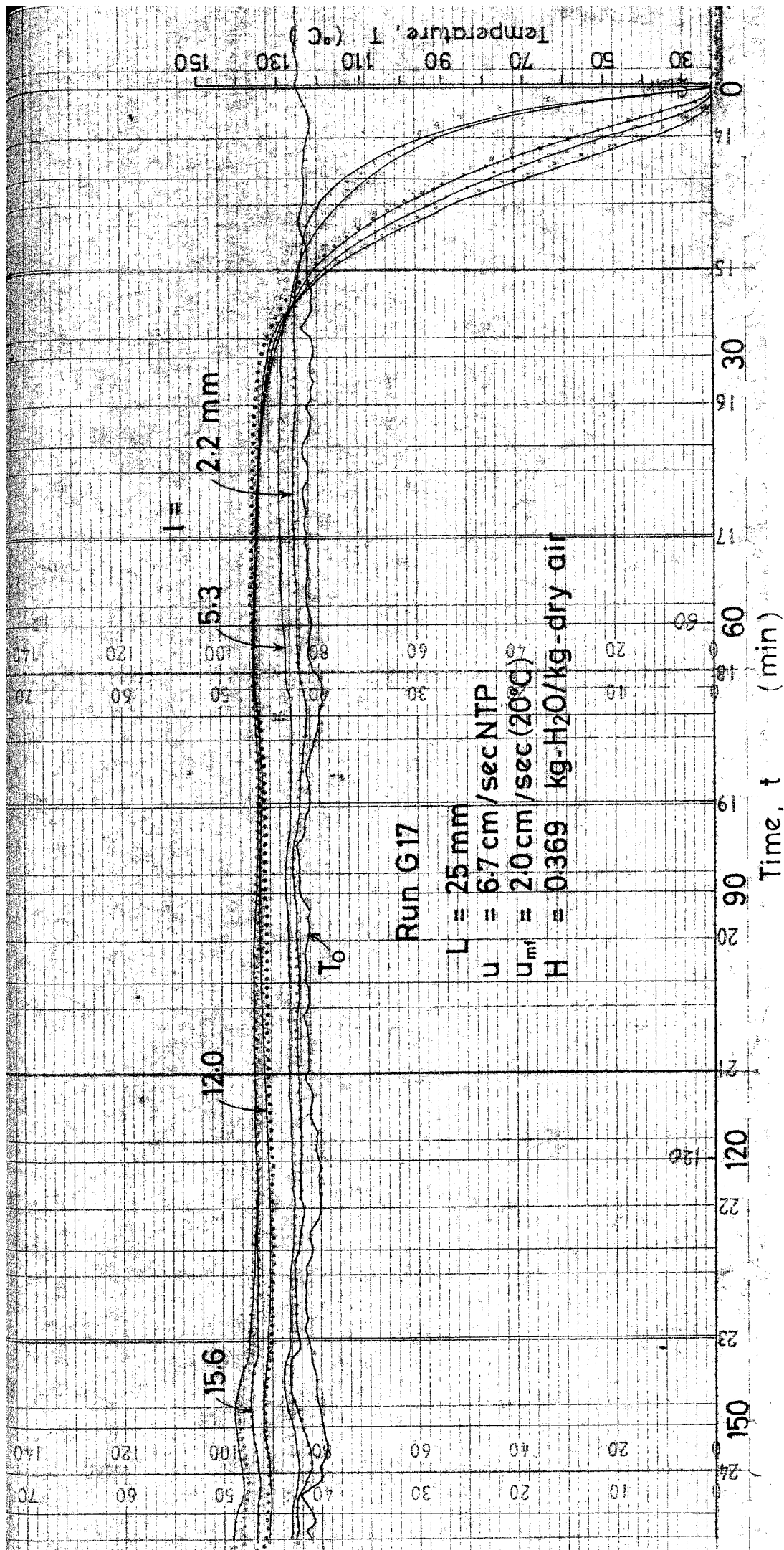


Fig.7-6 Time-temperature variations in hydration of anhydrous calcium sulfate

Literature cited in Chapter 7

- 1) Hasatani, M. and S. Sugiyama, Kagaku Kogaku, 30, 734 (1966)
- 2) Kondo, T., M. Hasatani, and S. Sugiyama, Kagaku Kogaku, 31, 806 (1967)
- 3) Kruis, A., Ullmanns Enzykl. tech. Chem., 8, 97 (1957)
- 4) Nissan, A. H., et al., A.I.Ch.E. J., 2, 103, 344 (1959); 6, 406 (1960)
- 5) Othmer, D. H. and H. T. Chen, Ind. Eng. Chem., Process Design and Development, 1, 249 (1962)
- 6) Sekiya, M., "Sekko (Gypsum)" published by Gihodo, Tokyo (1964)
- 7) Sugimoto, M., T. Takeuchi, and T. Tanaka, Kagaku Kogaku, 30, 70 (1966)
- 8) Sugiyama, S. and M. Hasatani, Kagaku Kogaku, 28, 355 (1964)
- 9) Ibid. 29, 158 (1965)
- 10) Taniguchi, M. "Zoku-Jikken-Kagaku-Koza" Vol. 1 p. 429 published by Maruzen, Tokyo (1964)

第 8 章 単一粒子を対象とした固・気反応の非等温 解析に関する総括

第4章より第7章まで単一粒子に関する固・気反応における化学反応、物質移動、熱移動の相互関連性を Core model に基づいて考察してきた。そこで本章ではこれまでの各章の関連について若干おいておくことにする。

Fig. 8-1 は粉末状の活性炭と焼石膏を 6:50 の割合で混合し、さらに水を加えてよく練り直径 3.7 cm の球形型粒に流し込み1時間後に型粒よりとりはずした炭素-石膏球を、まず 244°C の流動層内に吊るし、その後 435°C に保たれた空気流中に移したときの試料内部の温度変化を示している。水分を含んでいる試料は流動層内に吊るされるとまず減率乾燥を経て石膏の熱分解が一段、熱分解が二段へと進み、その後、加熱空気流中に移されると炭素の燃焼が引続きおこる。

このうち吸熱現象である減率乾燥ならびに熱分解が二段については、オ7章で考察したように化学反応（相変化）抵抗が無視できて拡散律速域で反応（相変化）が進行していると見なせるが、伝熱抵抗のために反応界面の温度は周囲の温度より低くなり、その結果反応界面での水蒸気圧が低下してしまい総括反応速度が伝熱抵抗がないときよりも低下することになるので反応速度は拡散と伝熱の両移動現象によって定められていると考える方がより正しいことになる。

熱分解が一段についてはやはりオ7章で考察したように、この場合には化学反応、拡散、伝熱の各律速過程のいずれをも無視できず、また、Fig. 7-5 の (T, α_A) 線図に見るように熱分解が二段反応の拘束を

受けている多段反応としての考察が必要であった。

以上のような相変化ならびに反応はいずれも平衡関係が重要な役割を演じており、そこで第6章には平衡論を踏まえた非等温反応速度論の整理・展開を試みたわけである。

一方、Fig. 8-1 の後半の発熱反応である燃焼反応については第5章で考察したように、この場合には上述の場合とは異って平衡からはかなりはずれているので反応界面温度 T_c が平衡関係によって拘束されることはない。しかし、この場合にも、拡散律速域では反応界面温度 T_c がほぼ一定に現われていることが分かる。

以上の各反応の反応域を Fig. 4-12 の三角図表中に表わすと Fig. 8-2 の如くなる。石膏の熱分解第一段は三角形 ABC の中央部に、炭素-セメント球の拡散律速域での燃焼は BE 線上に表わされる。また、減率乾燥第二段ならびに石膏の熱分解第二段は Fig. 8-2 の点 B' で代表される線 BC 上に示される。これは可逆反応では平衡モル分率 x_{Ae} が伝熱抵抗の影響を受け、吸熱反応の場合のみならず発熱反応においても総括の反応速度が伝熱抵抗により低下してしまうので、それに伴い、線 BE が DAC 側へ例えば相互拡散系では $B'C : BC = (x_{A0} - x_{Ae}(T_c)) : (x_{A0} - x_{Ae}(T_0))$ となるように移動し、非可逆反応では見られなかった線 BC 上に反応経路が現われることになる。なお §7-6 で考察した石膏の逆反応の反応経路は B'E' 上に表わされ、このように可逆反応の場合には等温線 AB の下側の三角形 ABC 内に発熱反応の反応経路が割りこむこともある。また、§5-2 で考察した発熱反応における律速段階の転移現象は平行線 AD と BE の中間域に表わされる。

この律速段階の転移を含めた固・気反応の不安定性現象に関しては第4章ならびに第5章で特に非可逆反応を例にとり考察したが、これら

の現象は非可逆反応に限らず、第6章で考察した可逆固・気反応においても観察されるものである。また、第6章で考察した可逆固・気反応の解析法は第4章の非可逆反応にも適用できるので、第4章と第6章の区別は便宜的なものであり、特に両章を区別する必要はないと云える。このことは、Fig. 8-1にも見られるように、第5章の非可逆反応としての炭素-セメント球の燃焼と、第7章の可逆反応としての石膏の乾燥ならびに熱分解の間にも多くの類似性が見られることによっても裏付けられよう。

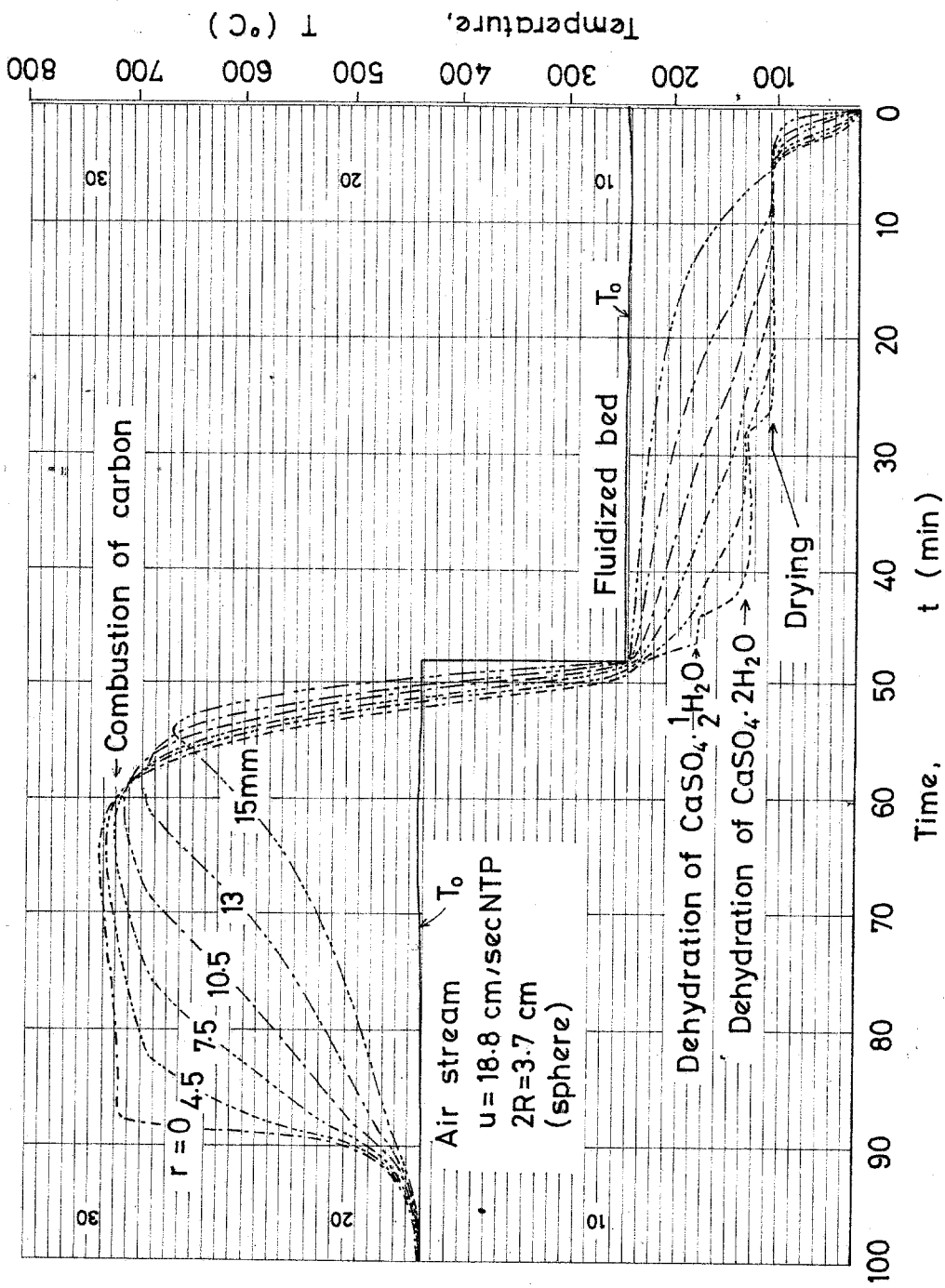


Fig. 8-1 Time-temperature variations in drying, dehydration, and combustion

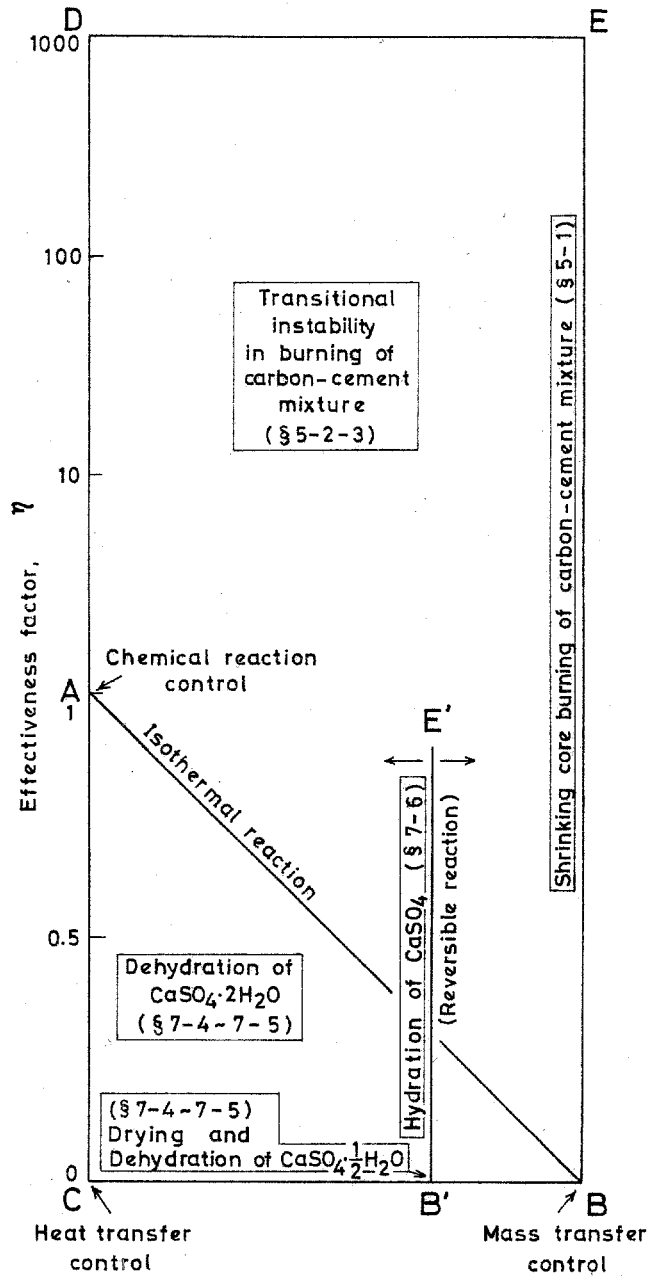


Fig.8-2 Reaction regimes of this study in triangular diagram

第9章 移動層型反応装置の設計

移動層、流動層、ロータリー・キルンは実際規模の固・気反応装置として広く利用されている。そこで、第4章より第8章までに考察してきた単一粒子で得られたデータを基にしてこれら反応装置の設計ならびに操作条件の選択ができるようになれば、反応装置のスケール・アップが容易になるばかりでなく、実際規模の装置で得られるデータの解析、さらにそれに基づいてより適切な操作条件の決定等も可能となるであろう。

このような固・気反応装置の反応工学的な試みは八木ら²⁾の移動層の解析、Meissner ら¹⁾の鉄鉱石の還元を対象にした研究など近年ようやく注目されるようになってきた。八木らは移動層内ならびに固体粒子内はすべて一定温度で、また半径方向では気体の濃度分布、粒子の変化率分布はないと仮定して、固・気反応が (1) 境膜拡散律速 (2) 灰層内拡散律速 (3) 化学反応律速の各条件下で進行していく場合について移動層の長さ L と還元率 X との関係を数式的に求めている。ところが、前章までに考察してきたように、単一粒子の反応においても反応熱の反応速度におよぼす影響が重要であったが、移動層型式の反応装置においては、この影響はさらに重要になるために、等温と仮定してしまうと応用範囲が極めて狭くなってしまふことになる。一方、Meissner らは固・気反応の多段装置を蒸留塔と比較しながら解析しているが、固体粒子内部での移動現象を考慮していないので、前章までの単一粒子の反応結果を直接応用することはできない点とやはり等温条件を仮定している点が難点と云えよう。

そこで本章では、第4章より第8章までに得られた単一粒子の反

前結果を直接利用して、非等温系としての移動層の解析を試みた。以下、6章と同様に相互拡散系と一方拡散系とに分けて考察していくことにする。

9-1 相互拡散系

9-1-1 式の導入

半径 R の球状固体 S が気体 A と $s S_{(s)} + A_{(g)} \rightarrow s' S'_{(s)} + B_{(g)}$ (Eq. (6-2) 参照) の反応を起こす場合を例にする。この半径 R は反応によって変化せず、また、単位反応速度 m_A は Eq. (6-8) で表わせると仮定する。

Fig. 9-1 には移動層を模式的に示したが、固体 S は上部 ($z = z$) より温度 $T_c |_z$ 、変化率 $X = 0$ 、また速度 S [$\text{kg mol} / \text{m}^2 \cdot \text{hr}$] で供給され、層内で反応気体成分 A と反応し、底部 ($z = 0$) にきて丁度反応が完結している。一方、気体は底部より温度 $T_0 |_0$ 、気体成分 A のモル分率 $x_{A0} |_0$ 、速度 G [$\text{kg mol} / \text{m}^2 \cdot \text{hr}$] で供給され、固体 S と反応し、温度 $T_0 |_z$ 、気体 A のモル分率 $x_{A0} |_z$ で移動層を去っている。

次に、拡散 (物質移動) と伝熱の基礎式を固体粒子の内部と外部とに分けて考えていく。なお、計算を簡単にするために、固体粒子と気体はともに一様な流速で定常的に移動していると仮定する。

固体粒子内部での移動現象

拡散	Eq. (9-1)	伝熱	Eq. (9-2)
	$\epsilon \frac{\partial (C x_A)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (C D_{eA} r^2 \frac{\partial x_A}{\partial r})$		$C_s \hat{c}_s \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (k_e r^2 \frac{\partial T}{\partial r})$
	$r = r_c \text{ で } C D_{eA} \frac{\partial x_A}{\partial r} = C_{S0} \left(-\frac{dr_c}{dt} \right) = m_A$		$r = r_c \text{ で } k_e \frac{\partial T}{\partial r} = m_A \Delta H_A$
	$r = R + \delta_m \text{ で } x_A = x_{A0}$		$r = R + \delta_R \text{ で } T = T_0$

ここに境膜の有効厚み δ_m , δ_R は固体流速 S , 気体流速 G , 温度 T_0 によって変わってこようか。これら Eq. (9-1), (9-2) は § 6-1-1 で考察した式と全く同様で、操作点 (T_0, α_{A_0}) が決まると Fig. 6-1 (c) の (T, α_A) 線図上に描いた反応線とタイ・ラインの交点として、反応界面での値 (T_c, α_{Ac}) を求めることができる。

一方、移動層の軸方向の分布を考えると

移動層内軸方向の移動現象

物質移動	Eq. (9-3)	熱移動	Eq. (9-4)
	$C \varepsilon_m \frac{d^2 \alpha_{A_0}}{dz^2} - G \frac{d\alpha_{A_0}}{dz} + \frac{S}{s} \frac{dX}{dz} = 0$		$\varepsilon_R \frac{dT_0}{dz^2} - \hat{c}_p G \frac{dT_0}{dz} + \overline{\hat{c}_s S} \frac{dT}{dz} + \frac{S \Delta H_A}{s} \frac{dX}{dz} + U \left(\frac{4}{D_T} \right) (T_0 - T^*) = 0$
$z=0$ で	$G \alpha_{A_0} _{0-} = G \alpha_{A_0} _{0+} - C \varepsilon_m \left. \frac{d\alpha_A}{dz} \right _{0+}$	$z=0$ で	$\hat{c}_p G T_0 _{0-} - \varepsilon_R' \left. \frac{dT_0}{dz} \right _{0-} = \hat{c}_p G T_0 _{0+} - \varepsilon_R \left. \frac{dT_0}{dz} \right _{0+}$
$z=Z$ で	$d\alpha_{A_0}/dz = 0$	$z=Z$ で	$dT_0/dz = 0$

ここに Eq. (9-3) 中の ε_m は逆混合係数, Eq. (9-4) 中の $\varepsilon_R, \varepsilon_R'$ はそれぞれ移動層と移動層の底より下部の軸方向有効熱伝導度. U は移動層壁面における熱貫流係数, D_T は移動層の塔径. T^* は移動層外部の環境温度である。また, Eq. (9-4) の $\overline{\hat{c}_s S} (dT/dz)$ は単位長さ隔った位置にある固体粒子の熱容量の差を表わしているが、この項は Eq. (9-4) の左辺の二項ならびに右項に比べると一般に小さいので、この内のモル比熱としては原料固体 S の比熱 \hat{c}_s と生成固体 S' の比熱 $\hat{c}_{s'}$ との平均値 \tilde{c}_s で、また温度 T としては固体粒子の間隙を流れている気体の温度 T_0 で近似できると仮定する。すなわち

$$\overline{\hat{c}_s S} \left(\frac{dT}{dz} \right) \doteq \frac{s \hat{c}_s + s' \hat{c}_{s'}}{2s} \cdot S \left(\frac{dT_0}{dz} \right) = \tilde{c}_s S \left(\frac{dT_0}{dz} \right) \quad (9-5)$$

そこで、Eq. (9-3), (9-4) から (dX/dz) を消去し、さらに

Eq. (9-5) を代入すると

$$C \varepsilon_m \frac{d^2 \alpha_{A0}}{dz^2} - G \frac{d\alpha_{A0}}{dz} = \frac{1}{\Delta H_A} \left[\varepsilon_R \frac{dT_0}{dz^2} - (\hat{c}_p G - \tilde{c}_s S) \frac{dT_0}{dz} + \frac{4U}{D_T} (T_0 - T^*) \right] \quad (9-6)$$

となり、これを積分して、反応気体成分 α_{A0} の増分 $\Delta \alpha_{A0}$ と気体温度 T_0 の増分 ΔT_0 との関係を求めると次式のようになる。

$$-\Delta \alpha_{A0} = -\frac{\hat{c}_p - \tilde{c}_s S/G}{\Delta H_A} \Delta T_0 + \frac{1}{G} \left(\frac{\varepsilon_R}{\Delta H_A} \Delta \frac{dT_0}{dz} - C \varepsilon_m \Delta \frac{d\alpha_{A0}}{dz} + \frac{4U}{D_T} \int_z^{z+\Delta z} (T_0 - T^*) dz \right) \quad (9-7)$$

また、Eq. (9-3) より、気体成分 A のモル分率 α_{A0} と固体 S の変化率 X との間には

$$-\Delta \alpha_{A0} = -\frac{S}{\Delta G} \Delta X - \frac{C \varepsilon_m}{G} \Delta \frac{d\alpha_{A0}}{dz} \quad (9-8)$$

が成り立っている。これら Eq. (9-7)、Eq. (9-8) が (T, α_A) 線図における操作点 (T_0, α_{A0}) の基礎式となっている。

ことに、流れの移動量に比較して、逆混合の項ならびに伝熱に関しては側壁面を通しての移動量が無視できる場合には、Eq. (9-7)、Eq. (9-8) の右辺第 2 項は 0 となり、Eq. (9-7)、Eq. (9-8) は次のように簡単になる。

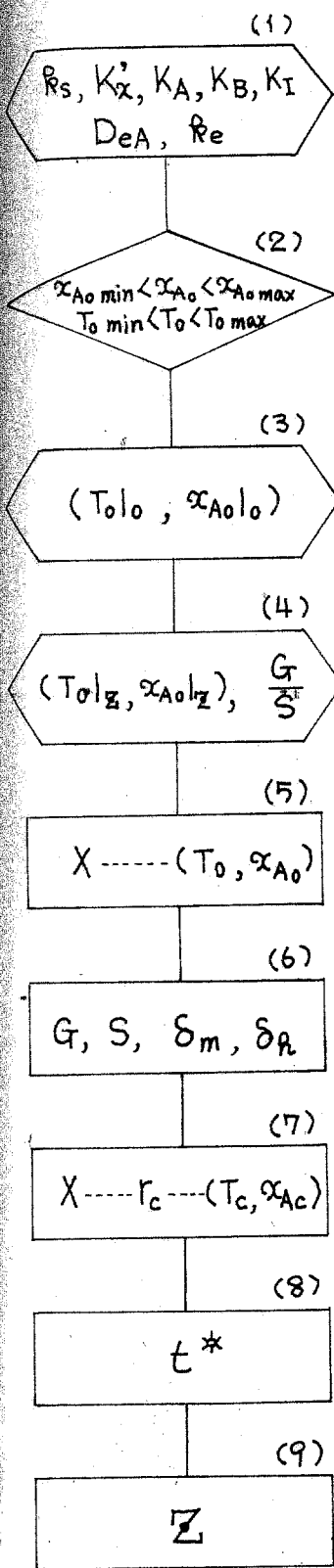
$$-\Delta \alpha_{A0} = -\frac{\hat{c}_p - \tilde{c}_s S/G}{\Delta H_A} \Delta T_0 \quad (9-9)$$

$$= -\frac{S}{\Delta G} \Delta X \quad (9-10)$$

9-1-2 移動層高 Z の求め方

この節では簡単のために、Eq. (9-9)、(9-10) (気体はピストン流れ、軸方向有効熱伝導度 0、壁面断熱) に基づいて層高 Z を求める方法を示す。

(1) 単一粒子で基礎的なデータをとる。



(2) Fig.9-2 の (T, x_A) 線図上で (T_0, x_{A0}) の制限範囲を明記する。例えば、9章で考察した石膏の熱分解で、二水塩から半水塩を得たい場合には、9-1と9-2の2本の平衡線にはさまれる領域が (T_0, x_{A0}) のとり得る範囲となる。

(3) 供給気体の温度 T_{010} 、ならびに気体成分 A のモル分率 x_{A010} を指定する。

(4) $z = Z$ の移動層上端における気体の温度 T_{01z} 、反応気体成分 A のモル分率 x_{A01z} 、ならびに気体と固体のモル流量比を指定する。なお、Eq. (9-9)、(9-10) を層高 Z にまで拡張すると

$$x_{A010} - x_{A01z} = \frac{\hat{q} - \tilde{c}_s S/G}{\Delta H_A} (T_{010} - T_{01z}) \quad (9-11)$$

$$= \frac{S}{\Delta G} \quad (9-12)$$

が成り立ち、したがって、 x_{A01z} 、 T_{01z} 、 G/S のどれか1つを指定すれば、Eq. (9-11)、(9-12) より他の値は決まってしまうことになる。

(5) Eq. (9-9) は操作点 (T_0, x_{A0}) が (T, x_A) 線図上で直線で表わされることを示している。

そこで、Eq. (9-10) を $z=0$ から Z まで拡張すると

$$x_{A010} - x_{A01z} = \frac{S}{\Delta G} (1-X) \quad (9-13)$$

これより、各変化率 X における操作点 (T_0, x_{A0}) を (T, x_A) 線図上に印すことができる。

(6) G, S を指定し、境膜の相当厚み δ_m , δ_R を Eq. (4-5), (4-11) より算出する。

(7) § 6-2-1 の単一粒子の場合と全く同様にして、反応点 (r_c, x_{Ac}) を各 $X (= 1 - (r_c/R)^3$) について求める。

(8) 次に、単位反応速度 m_A は

$$m_A = \frac{C_{S_0}}{\delta} \left(-\frac{dr_c}{dt} \right) = \frac{CD_{eA}}{r_c \left(1 - \frac{r_c}{R + \delta_m} \right)} \times (x_{A_0} - x_{Ac})$$

これより、反応完結時間 t^* は

$$t^* = \int_1^0 \frac{dt}{dr_c} dr_c = \int_0^1 \frac{C_{S_0}}{\delta CD_{eA}} \times \frac{r_c [1 - r_c / (R + \delta_m)]}{x_{A_0} - x_{Ac}} d(1 - r_c) \quad (9-14)$$

(T, x_A) 線図で各 X ; すなわち r_c における $(x_{A_0} - x_{Ac})$ を求めることにより、反応完結時間 t^* を算出できる。

(9) 今、固体粒子の降下速度を u_s [m/sec], 嵩モル濃度を C_{SB} [kg-mol/m³] とすると次式が成り立っている。

$$u_s = S / C_{SB} \quad (9-15)$$

したがって、移動層の所要高さ Z は次式のようになる。

$$Z = u_s t^* = \frac{S}{C_{SB}} \int_0^1 \frac{C_{S_0}}{\delta CD_{eA}} \times \frac{r_c [1 - r_c / (R + \delta_m)]}{x_{A_0} - x_{Ac}} d(1 - r_c)$$

嵩モル濃度 C_{SB} と移動層内の空隙率 ε_T の間には

$$C_{SB} = \varepsilon_T C_{S_0} \quad (9-16)$$

の関係があり、また塔内における CD_{eA} の平均値を $\overline{CD_{eA}}$ とすると、移動層の所要高さ Z はさらに次式のように整理することができる。

$$Z = \frac{RS / \delta \varepsilon_T}{\overline{CD_{eA}}} \int_0^1 \frac{(r_c/R) [1 - r_c / (R + \delta_m)]}{x_{A_0} - x_{Ac}} d(1 - r_c) \quad (9-17)^*$$

以上の手続きによって、単一粒子で得られたデータを直接利用して、

*) 吸収、調湿などと比較すると、Eq. (9-17) の積分値は移動単位数 N.T.U. に、一方 $RS / \delta \varepsilon_T (\overline{CD_{eA}})$ は H.T.U. に対応している。

比較的簡単に移動層の所要高さ Z を算出することができるときになる。
 なお、以上の解析では固体粒子が T_{clz} の温度で供給されていると仮定しているの
 で、粒子が常温で供給される場合にはさらに予熱部の長さを加える必要がある。

9-2 一方拡散系

半径 R の球型固体 S と気体 A との反応 $\Delta S_{(s)} + A_{(g)} = \Delta' S'_{(s)}$
 あるいはその逆反応で半径 R の球型固体 S が熱分解を起こす場合を例にと
 る。この反応においても、粒径の変化はなく、単位反応速度は Eq. (6-27) で表わせると仮定する。

今、§ 9-1-2 の相互拡散系の考察と同様に、気体はピストン流れ、軸方向の有効熱伝導度 0 、壁面断熱を仮定する。一方拡散系では反応による気体成分 A の消費あるいは生成により移動層の底部と上部とでは気体のモル流量 G が異ってくる。そこで、不活性成分 I のモル流量 G_I を基準にして物質収支と熱収支をとると

$$-S \Delta X = -\Delta G_I \left[\frac{x_{A_0} + \Delta x_{A_0}}{1 - (x_{A_0} + \Delta x_{A_0})} - \frac{x_{A_0}}{1 - x_{A_0}} \right] \quad (9-18)$$

$$- \frac{S \Delta H_A}{\Delta} \Delta X = -G_I \frac{1}{1 - x_{A_0}} \times \hat{c}_p \Delta T_0 + \bar{c}_s S \Delta T \quad (9-19)$$

Eq. (9-5) の近似を用い、Eq. (9-18)、(9-19) を整理すると

$$\Delta [-\ln(1 - x_A)] = - \frac{\hat{c}_p - \bar{c}_s S / G}{\Delta H_A} \Delta T_0 \quad (9-20)$$

$$= - \frac{S}{\Delta G} \Delta X = - \frac{S (1 - x_{A_0})}{\Delta G_I} \Delta X \quad (9-21)$$

Eq. (9-20) で、 $\bar{c}_s S / G$ は \hat{c}_p にくらべると小さいので、この G として G_0 と $G|_Z$ との平均値で近似できるならば、Eq. (9-20) より操作線 (T_0, x_{A_0}) が Fig. 6-3 の一方拡散系の (T, x_A) 線図上で直線となるこ

を表現し、一方振散系においても相互振散系と全く同様な方法で終
動層の層高 δ を算出することができる。

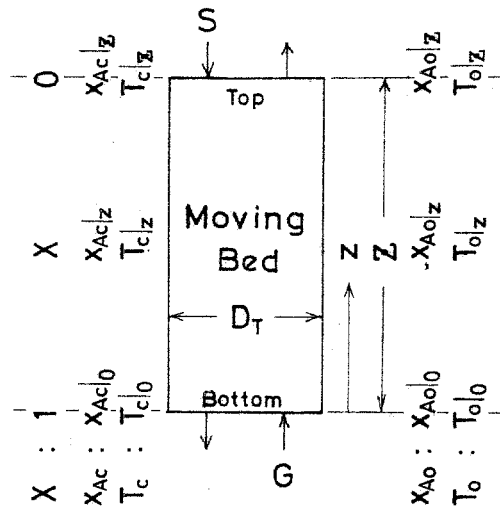


Fig.9-1 Schematic diagram of moving bed for solid-gas reactions

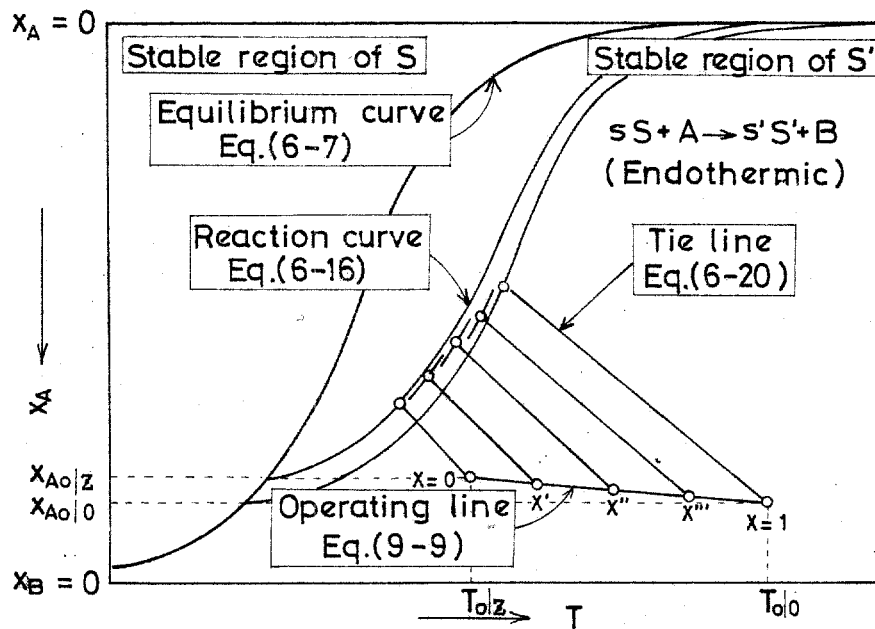


Fig.9-2 (T, x_A) diagram for solid-gas reaction path in moving bed

Literature cited in Chapter 9

- 1) Meissner, H. P. and F. C. Schora, Trans. Met. Soc. A.I.M.E.,
218, 12 (1960)
- 2) Yagi, J., A. Moriyama, and I. Muchi, Japan Inst. Met. Journ.,
32, 209 (1968)

第10章 総括

- 1) 単一固体粒子と気体との反応における 化学反応、物質移動、熱移動の相互作用を解析することによって Core model と Homogeneous model の関連性を明らかにし、また、不安定性の問題を再整理した。
- 2) 非可逆反応と可逆反応について、それぞれ反応熱を考慮した反応速度の非等温解析法を検討した。
- 3) 炭素-セメント球を加熱空気流中で燃焼させる実験と、石膏成型物（平板、球）を加熱流動層中で乾燥ならびに熱分解させる実験を行ない、この解析を基にして実験結果を整理した。
- 4) この非等温解析法は移動層型固・気反応装置の解析にも応用できることがわかった。

付録 1 球状界面移動問題における擬定常状態近似の
適用性について

氷の生成、固体の融解、多孔質固体の減率乾燥第二段、固体の熱分解、あるいは固・気反応は界面移動問題 (Core model) として解析されることが多い。すなわち、(1) 既反応層 (灰層、既変化相) と未反応 (未変化相) 領域との境界面が明確に現われ、(2) 反応気体あるいは相変化に必要な熱は外側から灰層を通過してこの境界面まで拡散あるいは伝熱し、(3) その境界面で反応あるいは相変化が起こる。

これらの現象は次の偏微分拡散あるいは伝熱方程式によって表わされる。

$$e \frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{eA} \nabla C_A) \quad (11-1)$$

$$C_s \hat{c}_s \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_e \nabla T) \quad (11-2)$$

境界条件と初期条件は

$$\left. \begin{aligned} r=r_c \quad \text{で} \quad D_{eA} \nabla C_A = a C_{s0} \left(-\frac{dr_c}{dt}\right) \quad \text{あるいは} \quad k_e \nabla T = C_{s0} (\Delta H_s) \left(-\frac{dr_c}{dt}\right) \\ t=0 \quad \text{で} \quad r_c = R \end{aligned} \right\} (11-3)$$

これらの式の解析解は平板の形状に対して得られているのみで、平板以外の形状に対しては擬定常状態の近似を用いて解くことが多い。この近似では、界面移動速度が拡散あるいは伝熱速度に較べて十分僅かなので Eq. (11-1)、(11-2) の左辺が右辺に較べて無視できると仮定している。

この近似の妥当性に関してはすでにいくつかの研究が行なわれている。Pekeris ら⁶⁾ は円柱の外表面に氷が生長していく場合につい

て摂動法により偏微分方程式の近似解を求め、水分 30%、温度差 25 °C の場合には近似解と擬定常解との差は 7% 以下であると報告している。

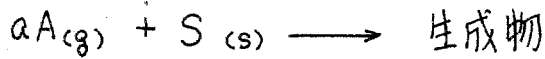
Bischoff²⁾はこのPekerisらの用いた摂動法を球形に 응용して拡散の基礎式 Eq. (11-1) の近似解を求め、固・気反応では擬定常状態は近似的に成立するが、固液反応ではこの近似は必ずしも妥当でないことを示した。最近 Tao⁹⁾は円筒ならびに球殻の内部での氷の生長について、境界膜伝熱抵抗をも考慮して偏微分方程式を計算機で数値的に解いている。

Bischoff と Tao の対象は拡散と伝熱と異っているが、両者は形式上全く同じ問題である。そこで、両者の結果を Fig. 11-1 に比較図示した。縦軸は、境界面の位置が $r_c/R = 0.8, 0.5, 0.2, 0$ になるまでに必要な時間について、擬定常解と得られた非定常解との比になっている。この図で明らかのように、Bischoff と Tao の結果は互いに結びつかず、擬定常状態の近似が妥当か否かを判定する目的にはまだ不十分である。

本章では、形状として球を選び、変数変換により偏微分方程式を常微分方程式に書きかえ、この常微分方程式を計算機で数値的に解き、より正しい解を得た。また、この結果に基づいて、界面移動問題に関するいくつかの既往の実験的研究について、その実験条件が擬定常状態の近似を適用できる範囲にあるか否かを検討した。

11-1 式の導入

半径 R の球型固体 S がその周囲を流れている気体 A と次式で表わされる反応 (等温) をおこす場合を例にとる。



灰層内での気体成分 A の濃度に関する基礎式は Eq. (11-1) で表わされる。化学反応過程、あるいは外側の気体境界膜内での拡散過程が律速となっている場合には擬定常状態の近似は十分成立すること分かっている²⁾ので、ここでは灰層内の拡散過程が律速となっている場合だけを考察することにする。このときの境界条件は Eq. (11-3) の外に

$$\left. \begin{aligned} r=R \text{ で} \quad C_A &= C_{A0} \\ r=r_c \text{ で} \quad C_A &= 0 \end{aligned} \right\} (11-4)$$

今、以下に示すように各変数を無次元化すると

$$\left. \begin{aligned} C_A^* &= \frac{C_A}{C_{A0}}, & t^* &= \frac{C_{A0}}{aC_{S0}} \cdot \frac{De_A t}{R^2} \\ r^* &= \frac{r}{R}, & r_c^* &= \frac{r_c}{R} \end{aligned} \right\} (11-5)$$

$$\gamma_m = \frac{\dot{E} C_{A0}}{aC_{S0}} \quad (11-6)$$

Eq. (11-1), (11-3), (11-4) は次のようになる。

$$\gamma_m \frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial r^{*2}} + \frac{2}{r^*} \frac{\partial C_A^*}{\partial r^*} \quad (11-7)$$

$$\left. \begin{aligned} r^*=1 \text{ で} \quad C_A^* &= 1 \\ r^*=r_c^* \text{ で} \quad C_A^* &= 0 \end{aligned} \right\} (11-8)$$

$$\left. \begin{aligned} (dr_c^*/dt^*) &= -(\partial C_A^*/\partial r^*) \\ t^*=0 \text{ で} \quad r_c^* &= 1 \end{aligned} \right\} (11-9)$$

熱移動についての Eq. (11-2) も、拡散の場合と同様な手続きで Eq. (11-7) と同じような形に変換できる。ただし、Eq. (11-7) の C_A^* 、

δ_m はそれぞれ $T^* [= (T - T_c) / (T_0 - T_c)]$, $\delta_R [= C_s \hat{c}_{ps} (T_0 - T_c) / C_{s0} \Delta H_s]$ に置きかわる。

Eq. (11-7) を Appendix 11-1 に示す方法で常微分化していくと、灰層内における A 成分の濃度分布として

$$C_A^* = \frac{1}{r_c^*} \left\{ 1 - \frac{\text{erf} [(1 - r_c^*) / 2\sqrt{t^* / \delta_m}]}{\text{erf} [(1 - r_c^*) / 2\sqrt{t^* / \delta_m}]} \right\} \quad (11-10)$$

Eq. (11-10) を r_c^* で偏微分し、Eq. (11-9) の式のうちのはじめの境界条件に代入すると

$$\frac{dr_c^*}{dt^*} = - \frac{1}{r_c^*(1 - r_c^*)} \times \frac{2\lambda_c \exp(-\lambda_c^2)}{\sqrt{\pi} \text{erf} \lambda_c} \quad (11-11)$$

ここに λ_c は Eq. (A11-6) に定義された変数である。

以上の結果、Eq. (11-7) の偏微分方程式の解は、Eq. (11-11) の常微分方程式を Eq. (11-9) の二番目の条件のもとで解けば良いことになる。この場合、Eq. (11-11) は解析的には解けないが、これを数値的に解くことは Eq. (11-7) の偏微分方程式を解くことよりはるかに簡単である。

Eq. (11-11) の特殊な場合の一例として、 λ_c が小さな値をとる場合について検討してみる。すなわち、成分 A の濃度 C_A が反応固体成分 S の濃度 C_{s0} に較べてはるかに低く、Eq. (11-6) で定義された δ_m が十分小さく、したがって Eq. (A11-6) で定義された λ_c も十分小さい場合には、誤差関数は次のように近似できるので

$$\text{erf} \lambda_c = (2/\sqrt{\pi}) \lambda_c \exp(-\lambda_c^2) \quad (11-12)$$

この Eq. (11-12) を Eq. (11-11) に代入すると

$$\frac{dr_c^*}{dt^*} = - \frac{1}{r_c^*(1 - r_c^*)} \quad (11-13)$$

Eq. (11-13) を積分して

$$t^* = \frac{1}{2} (1 - r_c^{*2}) - \frac{1}{3} (1 - r_c^{*3}) \quad (11-14)$$

この結果は、擬定常状態の近似を用い Eq.(11-1) の左辺を0として求めた擬定常解 (Eq.(2-16) 参照) にほかならない。なお、このときの灰層内における気体成分Aの濃度分布も擬定常の場合の Eq.(2-7) で $r_c a^* s C_{s0} \gg De_A$, $k_{mA} R \gg De_A$ (灰層内拡散律速) とおいた式と同じの次式になる。

$$C_A^* = \left(\frac{1}{r_c^*} - \frac{1}{r^*} \right) / \left(\frac{1}{r_c^*} - 1 \right) \quad (11-15)$$

11-2 数値計算

Eq.(11-11) では $r_c = 1$ で右辺は無限大となっているが、 r_c が1より小さくなり始めると、右辺は急激に減少していく。このような急激な変化を避けるために、反応固体成分Sについての変化率 $X (= 1 - r_c^3)$ を導入し、また Eq.(A11-6) の $\lambda_c = (1 - r_c^*) / \sqrt{4t^* / \delta_m}$ の関係を利用して、Eq.(11-11) を次式のように変形した後に数値計算を行った。

$$\frac{dt^*}{dX} = \frac{\sqrt{\pi} \sqrt{t^* / \delta_m} \operatorname{erf} \lambda_c}{3 r_c^* \exp(-\lambda_c^2)} \quad (11-16)$$

Eq.(11-16) の右辺は初期条件 $t^* = 0$, $r_c^* = 1$ に対して0となってしまい、計算を進めることはできない。しかし、 r_c^* が1に近く灰層の厚みが非常に薄い間では Appendix 11-2 に示したようにこの灰層を無限平板とみなすことができるので、 r_c^* が1から0.99999になるまでに要する時間 t^* は無限平板に関する次式 (4.11) より求め、この状態を Eq.(11-16) の初期値として以下の計算を進めた。

$$\delta_m = \sqrt{\pi} \lambda_c \operatorname{erf} \lambda_c \exp \lambda_c^2 \quad (11-17)$$

なお、 r_c^* が1から0.99999になるまでに要する時間 t^* はおよそ 0.5×10^{-10} で反応完結時間がおおよそ0.17であることと比較すると、この期間を平板として取り扱っても以下に述べる計算結果へはほとんど影響しない。

実際の数値計算では Runge-Kutta-Gill 法により Δt^* を求めていく方法を採用した。変化率が小さい範囲では $\Delta X = 0.01 X + 0.0001$ と計算幅を小さくとり、一方変化率が 0.2 を越えてからは $\Delta X = 0.002$ と計算幅を一定にした。計算には IBM 360 を用い、0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 の 9 個の δ_m について行った。計算が進み r_c^* が小さくなってくると、Eq.(11-16) の分母に r_c^* が含まれているために右辺は大きくなり、ここに反応が終了する $r_c^* = 0$ では無限大になってしまう。そこで、変化率 X が 0.9 を越えてからは、Eq.(11-16) の代りにもとの Eq.(11-11) を用いて計算した。

11-3 計算結果の整理

Fig.11-2 には反応界面の位置 r_c^* ($=r_c/R$) が 0.8, 0.5, 0.2, 0 になるまでに要する時間について、擬定常状態近似を用い Eq.(11-14) より計算した $t_{\delta_m=0}$ と、本研究の数値計算で求めた t との比を示した。反応の直後の r_c^* がほとんど 1 と変わらないような範囲では、球の場合にも無限平板の関係が成立するとして、 $r_c/R = 1$ についての比は Eq.(11-17) に基づいて計算した。非定常解と擬定常解との差は δ_m が大きくなるほど大きく、また球の場合には変化率 X が大きくなるにつれて、この差も大きくなっている。したがって、所要時間に関しては平板に較べると球の方が擬定常状態の近似の妥当な範囲が狭められていることになる。

Fig.11-3 には Eq.(11-10) より求めた気体成分 A の濃度分布を $\delta_m = 0, 0.1, 1, 3$ また $r_c^* (=r_c/R) = 0.8, 0.5, 0.2$ に対して示した。擬定常状態では濃度分布が直線で表わされるように横軸には R/r ($=1/r^*$) を採っている。 δ_m が 0.1 以下での濃度分布は擬定常的な分

布とほぼ一致し、この範囲では濃度分布に関しては擬定常状態の近似が差支えないと云えよう。 δ_m が 0.1 以上での濃度分布は、擬定常分布からはづれてくる。なお反応界面における単位面積当たりの反応速度は Fig. 11-3 に示した濃度分布の $C_A^* = 0$ における傾きに比例している。

Fig. 11-4 には界面移動速度について本研究で得られた非定常解と擬定常解の比を变化率 X をパラメータとして示した。平板に関する値は Fig. 11-2 と全く同じであるが球に関しては反応が違ひ、 r_c の値が小さくなるにつれて Fig. 11-2 の値よりも小さな値をとっている。界面移動速度は単位反応面積当たりの反応速度に比例しているので、球形固体についての反応速度を主題としている場合には、擬定常状態の近似が妥当な範囲はさらに狭められ、したがって、擬定常状態の近似の適用には注意を要する。

Fig. 11-5 には反応界面の移動速度 ($-dr_c^*/dt^*$) を变化率 X の関数として示した。擬定常状態の近似が成立する範囲では $X = 0.875$ ($r_c/R = 0.5$) で界面移動速度は最小値をとっている。これに対して、 δ_m が大きくなるにつれて最小値を与える変化率 X は大きくなっていき、この結果 $d(-dr_c^*/dt^*)/dX > 0$ で定義された形状的に不安定な範囲は δ_m が大きくなるほど狭くなっている。

Fig. 11-6 には变化率 X について本研究で得られた非定常解と擬定常解との比を反応時間をパラメータとして示した。最近、Wen¹¹⁾ は Tao⁹⁾ の計算結果を基にして同様の図を作成している。Fig. 11-6 の縦軸の値は Fig. 11-2、Fig. 11-4 の値より大きく、さらに Fig. 11-2、Fig. 11-4 の傾向と異って球に関する値は平板の値よりも 1 近くに現われている。この結果、変化率に関しては球の方が平板よりも擬定常状態近似の妥当な範囲が広がっていると云える。

Fig. 11-2, Fig. 11-4, Fig. 11-6 は擬定常状態の近似の妥当性が比較の基準として何を選ぶかによって異なることを示している。例えば、反応時間を計算したい場合には、Fig. 11-2 によって擬定常状態の近似の妥当性が検討でき、妥当と云えない場合には擬定常解と Fig. 11-2 の縦軸の値とからその非定常解を簡単に求めることができる。一方、反応速度あるいは変化率を計算したい場合には、それぞれ Fig. 11-4, Fig. 11-6 が適用できる。

それ故、擬定常状態の近似が妥当か否かを検討するためには、反応時間、反応速度、変化率のうち何がその場合の最も重要な因子であるかをまず明確にし、その後、それに相当している図を選ぶべきである。

11-4 検 討

Fig. 11-7 には、すでに Fig. 11-2 に示した本研究の結果と Fig. 11-1 に示した Bischoff の攝動法による結果、ならびに Tao の数値計算の結果を同じ図に比較した。Bischoff の解は t_c/R が 0.5 より大きく、 δ_m が 0.1 より小さい範囲の非定常解と擬定常解との差が僅かしか現れない領域では、本研究結果とほぼ一致した結果を与えている。しかし、攝動法の制約によって、 δ_m が大きくなるにつれて、また t_c が小さくなるにつれて、偏差が急激に大きくなっている。

一方、Tao の計算結果は δ_m の値が 1 より大きい領域では本計算結果に近づいている。しかし、 $t_c/R = 0.9$ では他の t_c/R とは異った傾向を示し、また δ_m の値が 0.1 ないし 0.2 の範囲では本結果より 10% ほど小さい値をとっている。Tao は数値計算の幅 Δr^* を 0.025 としたが、この程度の大きな刻み幅では反応初期の急激な変化を追従できず、

したがって Fig. 11-7 に示した偏差が生じたものと考えられる。

Table 11-1 には、固・気反応、水の凝固、減率乾燥が二段、固体の熱分解など界面移動問題に関する文献中のデータを基にして、気体の拡散に関する δ_m および熱移動に関する δ_R を推算した結果を示した。

この表のうち、気体の拡散 δ_m に関しては、触媒の再生のように固体の大部分が反応に関係なく、固相の反応成分（炭素質）の濃度がかなり低い（Weisz¹⁰⁾ の例では 1~5 wt%）場合にも δ_m の値は 1.4×10^{-3} 以下で、擬定常状態の近似は十分妥当と云える。

一方、熱移動 δ_R に関しては、ほぼ擬定常状態の近似が妥当な領域に入っていると云えるが、Sebanら⁷⁾ の水の凝固については $\delta_R = 0.10 \sim 0.12$ 、また Bellら¹⁾ の Wool bobbin の乾燥については $0.027 \sim 0.12$ とかなり大きく、これらの場合には Fig. 11-2, Fig. 11-4, Fig. 11-6 のいずれかの図により擬定常状態の近似の妥当性を検討する必要がある。

11-5 結論

球型固体に関する界面移動問題で、偏微分拡散方程式を変数変換により常微分方程式に書きかえ、後者を電子計算機で数値的に解いた。この計算結果と擬定常状態の近似を用いた解とを、Fig. 11-2 には反応時間、Fig. 11-4 には反応速度、Fig. 11-6 には変化率を基準にして比較した。反応時間、反応速度に関しては変化率が大きくなるにつれて両者の解の差は大きくなるが、同じ反応時間に対して求めた変化率では、反応が進むにつれて両者の解は一致してくる。

非定常解と擬定常解との差は δ_m あるいは δ_R の大きさで決まる。

そこで界面移動問題に関する既往の研究データよりこれら δ_m と δ_R の値を推算した結果、気体の拡散に関しては擬定常状態の近似の妥当性が確かめられた。一方、熱移動に関する δ_R については擬定常状態近似の妥当な範囲の限界を越えている文献値もあり、この場合、実験データの解析に Fig. 11-2, Fig. 11-4 あるいは Fig. 11-6 を利用して検討する必要がある。

Appendix 11-1 Eq. (11-10) の導入について:

今、 y^* を次のように定義する。

$$y^* = r^* C_A^* \quad (\text{A11-1})$$

この式を Eq. (11-7), (11-8) に代入すると

$$\delta_m \frac{\partial y^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 y^*}{\partial r^{*2}} \quad (\text{A11-2})$$

$$\left. \begin{array}{l} r^* = 1 \text{ で } y^* = 1 \\ r^* = r_c^* \text{ で } y^* = 0 \end{array} \right\} (\text{A11-3})$$

さらに λ を $\lambda = (1-r^*)/\sqrt{4t^*/\delta_m}$ と定義すると、Eq. (A11-2)、Eq. (A11-3) より y^* について $y^* = \psi(\lambda)$ の形式の解が期待できる。この新しい変数 λ と ψ を用いると

$$\frac{\partial y^*}{\partial t^*} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda}{t^*} \psi', \quad \frac{\partial^2 y^*}{\partial r^{*2}} = \frac{\lambda^2}{(1-r^*)^2} \psi''$$

ここに $'$ は λ についての微分を表わし、この結果、Eq. (A11-2)、(11-3) は次のようになる。

$$\psi'' + 2\lambda \psi' = 0 \quad (\text{A11-4})$$

$$\left. \begin{array}{l} \lambda = 0 \text{ で } \psi = 1 \\ \lambda = \lambda_c \text{ で } \psi = 0 \end{array} \right\} (\text{A11-5})$$

ここに λ_c は

$$\lambda_c = (1-r_c^*)/\sqrt{4t^*/\delta_m} \quad (\text{A11-6})$$

Eq. (A11-5) の境界条件のもとに Eq. (A11-4) を積分すると

$$\psi = y^* = 1 - \frac{\text{erf } \lambda}{\text{erf } \lambda_c} \quad (\text{A11-7})$$

Eq. (A11-1) と Eq. (A11-7) とから Eq. (11-10) が得られる。

Appendix 11-2 $r_c^* \doteq 1$ では灰層球殻を無限平板とみなしてよいことの証明:

$r_c^* \doteq 1$ の領域では $r^* \doteq 1$, しつがって Eq. (A11-1) より

$$y^* = C_A^* \quad (\text{A11-8})$$

これを Eq. (A11-2) に代入すると

$$\delta_m (\partial C_A^* / \partial t^*) = \partial^2 C_A^* / \partial r^{*2} \quad (\text{A11-9})$$

これは無限平板に關する式にほかならない。

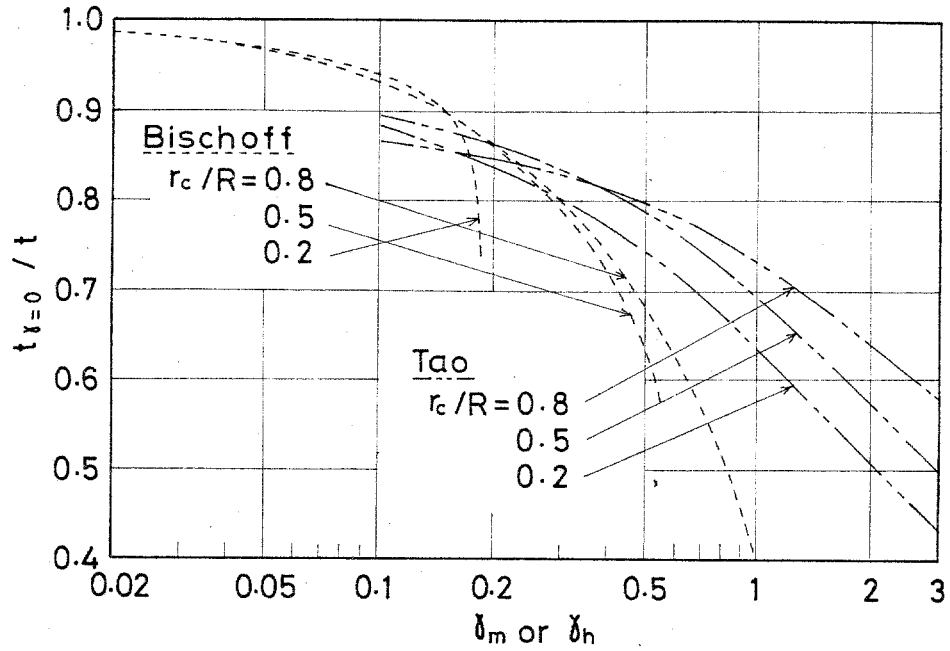


Fig.11-1 Comparison between Bischoff's solution by perturbation method and Tao's solution by numerical method

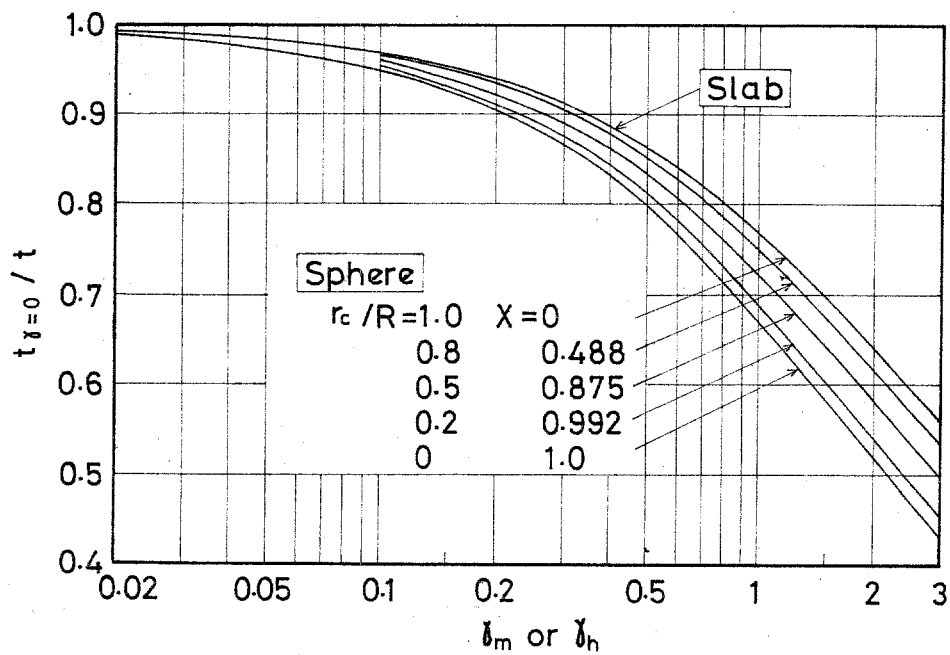


Fig.11-2 The ratio of reaction time as a function of δ for P.S.S. solution and unsteady state solution (P.S.S.: pseud steady state)

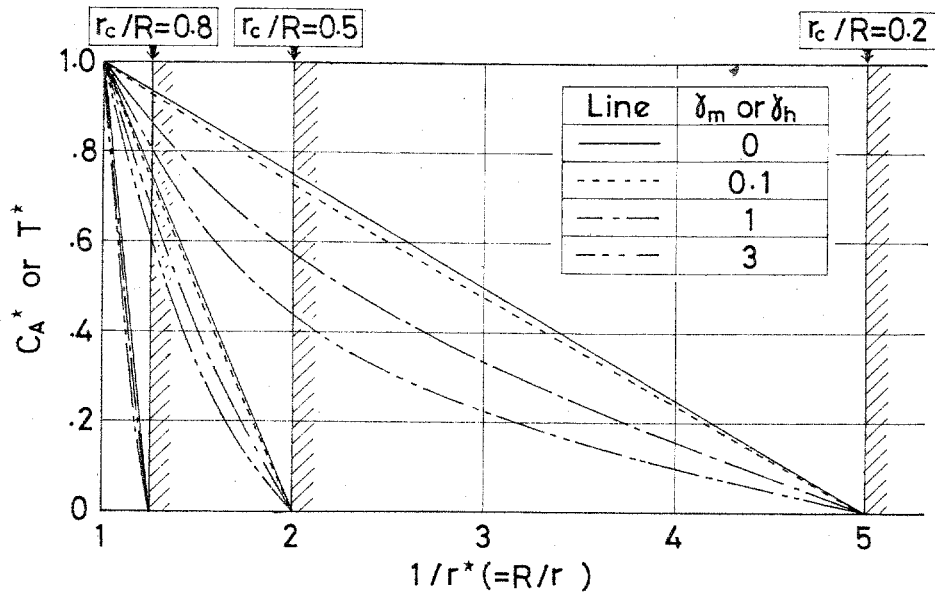


Fig.11-3 Profiles of concentration or temperature within the ash layer

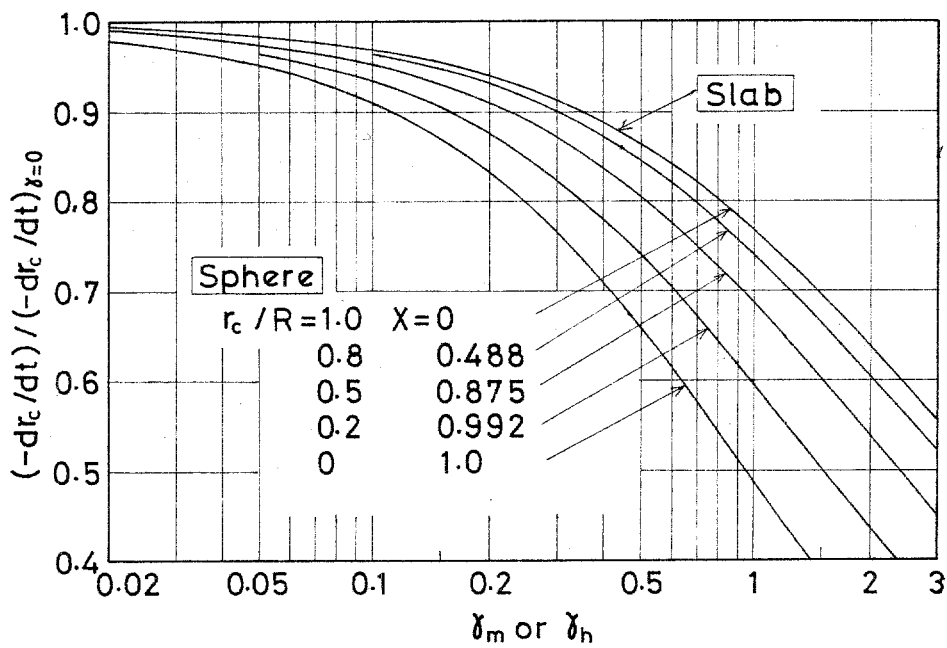


Fig.11-4 The ratio of reaction rate as a function of δ for unsteady state solution and P.S.S. solution

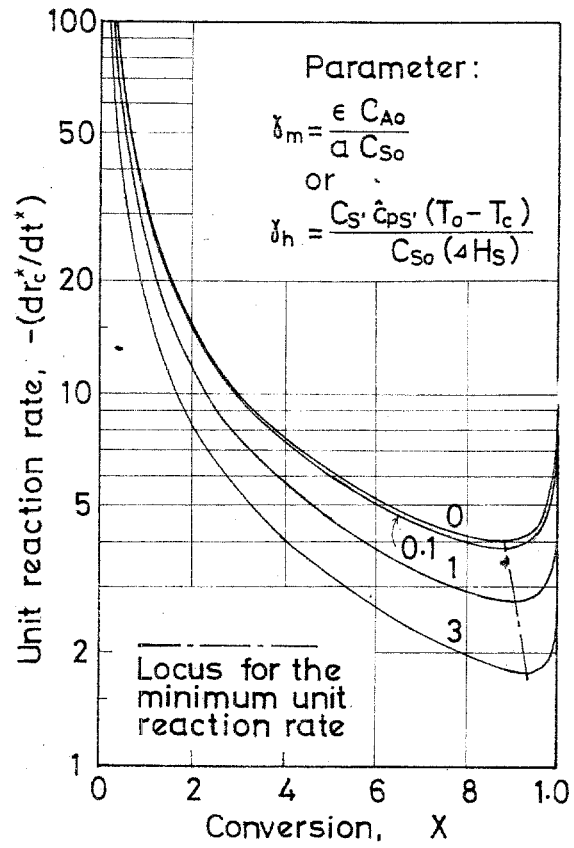


Fig.11-5 Comparison of unit reaction rate for P.S.S. solution and unsteady state solution

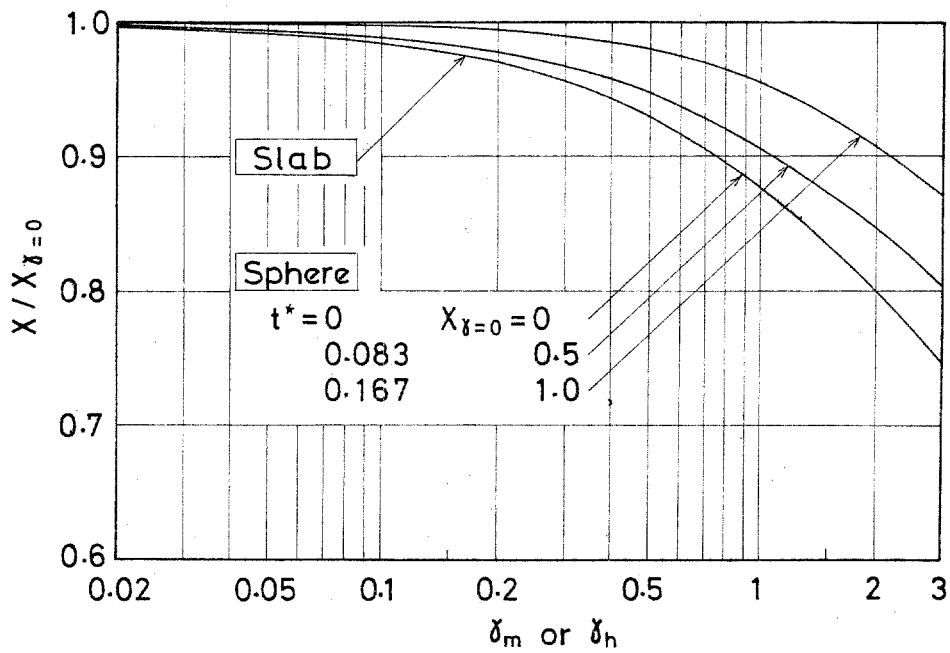


Fig.11-6 The ratio of conversion as a function of δ for unsteady state solution and P.S.S. solution

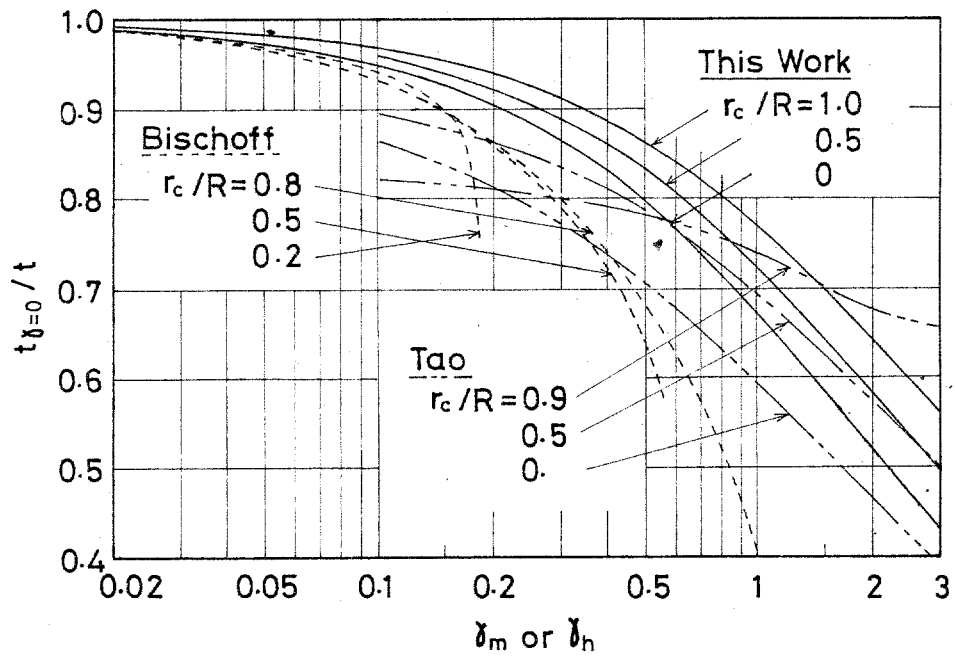


Fig.11-7 Comparison of this work with previous works

Table 11-1 Estimated values for δ_m and δ_h in previous works

Investigator	System	δ_m	Investigator	System	$T_0 - T_c$ (°C)	δ_h
Cannon ³⁾ Denbigh	Oxidation of zinc sulphide	1.1×10^{-6} $\sim 5.1 \times 10^{-5}$	Seban ⁷⁾ London	Freezing of water or foods	18~19	0.10 ~ 0.12
Kawasaki ⁵⁾ Walsfl	Reduction of hematite	3.9×10^{-5} $\sim 1.2 \times 10^{-4}$	Bell ¹⁾ Nissan	Drying of woolen bobbin	37	0.027 ~ 0.12
Weisz ¹⁰⁾ Goodwin	Regeneration of carbon deposited catalyst	2.5×10^{-4} $\sim 1.4 \times 10^{-3}$	Satterfield ⁸⁾ Feakes	Thermal de- composition of CaCO_3	22~121	0.013 ~ 0.073

Literature cited in Chapter 11

- 1) Bell, J. R. and A. H. Missen, A.I.Ch.E. J., 5, 314 (1959)
- 2) Bischoff, K. B., Chem. Eng. Sci., 18, 711 (1963); 20, 783 (1965)
- 3) Cannon, K. J. and Denbigh, K. G., Chem. Eng. Sci., 6, 145, 155 (1957)
- 4) Carslaw, H. S. and J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", Oxford University Press (1959)
- 5) Kawasaki, E., J. Sancerainte, and T. J. Walsh, A.I.Ch.E. J. 8, 48 (1962)
- 6) Pekeris, C. L. and L. B. Slichter, J. Appl. Phys., 10, 135 (1939)
- 7) Seban, R. A. and A. L. London, Trans. A.S.M.E., 67, 39 (1945)
- 8) Satterfield, C. N. and E. Peakes, A.I.Ch.E. J. 5, 115 (1959)
- 9) Tao, L. C., A.I.Ch.E. J., 13, 165 (1967)
- 10) Weisz, P. B. and R. D. Goodwin, J. Catalysis, 2, 397 (1963)
- 11) Wen, C. Y., Ind. Eng. Chem., 60, 34 (1968)

付録 2 熱と物質の同時移動を伴う界面移動問題における 気体顕熱の影響について

熱移動を伴う界面移動問題のうちで、水の凝固のように水の密度と、水が変化してできた氷の密度がほぼ等しい場合には、氷はもともとその位置にあった氷が凍ったと考えて取扱えよう。ところが、界面移動問題で減率乾燥や二段、固体の熱分解、固・気反応のように気体が関与してくると、気体と固体（あるいは液体）とは密度がはるかに異っているために反応あるいは相変化に必要な熱が固相内の既反応層を移動すると同時に気体もこの既反応層を移動する。

例えば固体の熱分解で反応界面を伴いながら分解が進行していく場合には、分解に必要な熱は既反応層を移動して反応界面に達し、一方、その反応界面で分解により生成した気体はこの既反応層を拡散して熱とは逆に系外へと出ていく。この分解・生成した気体が既反応層を通過する間に、その温度は分解温度より周囲の温度にまで上昇していく。それ故外部より供給される熱の一部はこの気体の顕熱として消費されてしまい、したがって、熱と気体（物質）とが同時に移動する場合には、前章（付録 1）で考察したように既反応層を形成している固体の顕熱が反応速度に影響すると同様に拡散する気体の顕熱も反応速度に影響することになる。

境膜伝熱係数における蒸気顕熱の影響については Ackermann¹⁾、Colburn / Drew³⁾ によって考察されているが、熱分解など界面移動問題に関する研究ではこの気体の顕熱の影響を考慮したものは見あたらない。

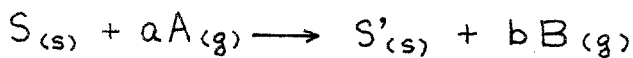
そこで本章では、気体の顕熱が反応速度におよぼす影響を解析的に検討し、見かけの有効熱伝導度の概念により整理し、さらに生成した気

体と生成した固体（既反応層）の面顕熱が同時に反応速度に影響する場合について一次元の平板を例にとり考察した。これらの結果を基にして、乾燥ならびに熱分解に関する既往の実験的研究についてその実験条件が顕熱の影響を無視しうる範囲にあるか否かを検討した。

12-1 式の導入

12-1-1 界面移動問題の基礎式

今、次式で表わされる固・気反応を例にとる。



乾燥あるいは固体の熱分解に対しては $a=0$ と考えればよい。そこで、以下の解析に次のような仮定を置く。

- (1) 厚さ $2L$ の無限平板を例にとる。
- (2) この厚さ $2L$ は反応によって変化しない。
- (3) 平板の外側の表面温度 T_0 ならびに反応（あるいは相変化）が起こる界面の温度 T_c はそれぞれ一定に保たれる。（Eg. (4-18) 参照）

この概要を図式的に描くと Fig.12-1 のようになる。既反応層に生ずる温度分布についての基礎式は

$$C_{s'} \hat{c}_{ps'} \frac{\partial T}{\partial t} = R_e \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} + (C_{s_0} \frac{dl_c}{dt}) (b \hat{c}_{PB} - a \hat{c}_{PA}) \frac{\partial T}{\partial l} \quad (12-1)$$

境界条件は

$$l=0 \text{ で } T = T_0$$

$$l=l_c \text{ で } T = T_c$$

$$-R_e \frac{\partial T}{\partial l} = C_{s_0} \Delta H_s \frac{dl_c}{dt} \quad (12-2)$$

$$t=0 \text{ で } l_c = 0$$

ここに C_{S_0} , $C_{S'}$ は未反応層ならびに既反応層のモル濃度、 \hat{c}_{PA} , \hat{c}_{PB} , $\hat{c}_{PS'}$ はそれぞれ気体成分 A ならびに B と反応により生成した固体成分 S' の平均モル比熱、 ΔH_S は固体成分 S 1 モルの反応に必要な熱量である。

ここで、次の無次元数を導入する。

$$\begin{aligned} T^* &= \frac{T - T_c}{T_0 - T_c}, & t^* &= \frac{R_e (T_0 - T_c)}{L^2 C_{S_0} (\Delta H_S)} \cdot t \\ l^* &= \frac{l}{L}, & l_c^* &= \frac{l_c}{L} \end{aligned} \quad (12-3)$$

Eq. (12-3) を用いると Eq. (12-1), (12-2) は次のように無次元化される。

$$\delta_R \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 T^*}{\partial l^{*2}} + \zeta \left(\frac{dl_c^*}{dt^*} \right) \frac{\partial T^*}{\partial l^*} \quad (12-4)$$

$$l^* = 0 \quad \text{で} \quad T^* = 1$$

$$l^* = l_c^* \quad \text{で} \quad T^* = 0$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial l^*} = - \frac{dl_c^*}{dt^*} \quad (12-5)$$

$$t^* = 0 \quad \text{で} \quad l_c^* = 0$$

ここに

$$\delta_R = \frac{C_{S'} \hat{c}_{PS'} (T_0 - T_c)}{C_{S_0} (\Delta H_S)} \quad (12-6)$$

$$\zeta = \frac{(b \hat{c}_{PB} - a \hat{c}_{PA}) (T_0 - T_c)}{\Delta H_S}$$

これら δ_R と ζ はそれぞれ反応熱に対する固体の顕熱ならびに気体の顕熱の割合を表わしている。Eq. (12-4) の積分を $\delta_R = 0$ と $\delta_R \neq 0$ の場合に分けて考察していくことにする。

12-1-2 既反応層の熱容量が無視できる場合 ($\delta_R = 0$)

既反応層の固体成分 S' の熱容量が反応熱に比較して十分小さく、Eq. (12-4) の左辺を無視できる場合には、Eq. (12-4) は 2 階線形常微分

方程式となり、積分することにより既反応層内の温度分布は次式で与えられる。

$$T^*|_{r_R=0} = \frac{1}{\zeta} [(1+\zeta)^{1-\frac{q}{\zeta}} - 1] \quad (12-7)$$

Eq. (12-7) を ζ で偏微分し、Eq. (12-5) の三番目の境界条件に代入すると、反応界面の進行速度は

$$\left. \frac{dl_c^*}{dt^*} \right|_{r_R=0} = \frac{1}{\zeta l_c^*} \ln(1+\zeta) \quad (12-8)$$

この無次元式を元の次元式に戻すことにより

$$\left. \frac{dl_c}{dt} \right|_{r_R=0} = \frac{\ln(1+\zeta)}{\zeta} R_e \cdot \frac{(T_0 - T_c)}{C_{s0}(\Delta H_s) l_c} \quad (12-9)$$

一方、Eq. (12-4) で $r_R=0$ とともに気体の顕熱の影響を無視し $\zeta=0$ とおいて界面移動速度を求めると次式のようになる。

$$\left. \frac{dl_c}{dt} \right|_{r_R=\zeta=0} = R_e \cdot \frac{(T_0 - T_c)}{C_{s0}(\Delta H_s) l_c} \quad (12-10)$$

そこで、気体の顕熱の影響を無視できない場合にもみかけ上の有効熱伝導度 R_e' を導入し、Eq. (12-10) にならって

$$\frac{dl_c}{dt} = R_e' \cdot \frac{(T_0 - T_c)}{C_{s0}(\Delta H_s) l_c} \quad (12-11)$$

とおくと、Eq. (12-9) と Eq. (12-11) とから R_e と R_e' との間には

$$R_e' = \frac{\ln(1+\zeta)}{\zeta} \cdot R_e \quad (12-12)$$

が成り立ち、有効熱伝導度としてこの R_e' を用いれば気体の顕熱の影響を無視して導いた Eq. (12-10) がそのまま適用できることになる。

なお、固体の形状が球形の場合にも Eq. (12-12) の関係式は Appendix 12-1 に示したようにそのまま成り立っている。

12-1-3 既反応層の熱容量をも考慮した場合 ($\delta_R \neq 0$)

既反応層を形成している固体 S' の熱容量が反応熱に比較して無視できない場合には、Eq. (12-4) ならびに Eq. (A12-1) は二境界値問題の偏微分方程式となっている。したがって一般的な形状についての解析解を求めることはできないが、平板についての Eq. (12-4) は Appendix 12-2 に示したように解析的に解くことができる。

その結果、既反応層内の温度分布は

$$T^* = \frac{\operatorname{erf}[\lambda_c + (\zeta/\delta_R)\lambda_c] - \operatorname{erf}[\lambda + (\zeta/\delta_R)\lambda_c]}{\operatorname{erf}[\lambda_c + (\zeta/\delta_R)\lambda_c] - \operatorname{erf}[(\zeta/\delta_R)\lambda_c]} \quad (12-13)$$

ここに λ は Eq. (A12-8) に定義された変数で、一方 λ_c は Eq. (A12-5) で定義された値で δ_R ならびに ζ の値と次の関係によって決まる定数である。

$$\delta_R = \sqrt{\pi} \lambda_c \exp[\lambda_c^2 (1 + \frac{\zeta}{\delta_R})^2] \left\{ \operatorname{erf}[\lambda_c (1 + \frac{\zeta}{\delta_R})] - \operatorname{erf}[\frac{\zeta}{\delta_R} \lambda_c] \right\} \quad (12-14)$$

反応界面の進行速度については Eq. (A12-5)、(A12-6) より

$$\frac{d\lambda_c^*}{dt^*} = \frac{2\lambda_c^2}{\delta_R \lambda_c^*} \quad (12-15)$$

この式を次元式に戻すと

$$\frac{d\lambda_c}{dt} = \frac{2\lambda_c^2}{\delta_R} Re \cdot \frac{(T_0 - T_c)}{C_{s0}(\Delta H_s)\lambda_c} \quad (12-16)$$

そこで、この場合にも Eq. (12-10) にならって Eq. (12-11) のように見かけの熱伝導度 Re' を導入すると、Eq. (12-16) より Re と Re' との間には

$$Re' = \frac{2\lambda_c^2}{\delta_R} \cdot Re \quad (12-17)$$

が成り立ち、既反応層の固体の顕熱と既反応層を拡散する気体の顕熱の両方を考慮した場合にも有効熱伝導度として Eq. (12-17) の Re' を用いれば Eq. (12-10) がそのまま適用できることになる。

12-2 考察

12-2-1 既反応層内の温度分布ならびに見かけの有効熱伝導度 k_e'

(1) 既反応層の熱容量が無視できる場合 ($\gamma_R = 0$)

Fig.12-2 は Eq. (12-7) を表わしたもので、反応熱に比較して既反応層の熱容量が無視できる場合について、既反応層内に生ずる温度分布におよぼす気体顕熱の影響を示している。 $\gamma = 0$ は気体顕熱の影響のない場合で直線分布となっているが、 γ が 0.1 より大きくなるにつれ気体顕熱の影響は顕著になりはじめ、温度分布は直線から外れてくる。一般の固・気反応では生成気体の方が反応気体より分子量が大きき*、Eq.(12-6) の γ に含まれている $(b \hat{c}_{PB} - a \hat{c}_{PA})$ は正の値をとる。このような条件下では吸熱反応 ($\Delta H_s > 0$, $T_0 - T_c > 0$)、発熱反応 ($\Delta H_s < 0$, $T_0 - T_c < 0$) に依らず γ の値は正となり、Fig. 12-2 ならびにこれ以後においても γ が正の範囲のみを対象にした。

Fig.12-3 は Eq. (12-11) を表わしたもので、気体顕熱の影響を考慮した見かけの有効熱伝導度 k_e' と有効熱伝導度 k_e との比と γ との関係を示している。縦軸の k_e'/k_e は見方を変えると Eq.(12-9) と Eq.(12-10) より気体顕熱の影響を考慮した場合と無視した場合の反応速度の比 $[(dl_c/dt)_{\gamma_R=0} / (dl_c/dt)_{\gamma_R=\gamma=0}]$ でもあり、また反応界面の位置が l_c になるまでに要する時間 τ に関しては気体顕熱の影響を無視した場合と考慮した場合との比 $[\tau_{\gamma_R=\gamma=0} / \tau_{\gamma_R=0}]$ ともなっている。

Eq. (12-11) は固体の形状が球の場合にも適用できるので Fig. 12-3 も球についても利用できる。また、Fig. 12-2 についても球状固体に関しては横軸を $[(R/r) - 1] / [(R/r_c) - 1]$ と変えるだけでよい。前章で考察した既反応層の固体顕熱が反応速度におよぼす影響の程度は、

* 熱分解の逆反応 (§ 7-6 参照) のように例外もある。

平板では反応界面の位置に関係なく一定であったが、球に關しては反応が進み反応界面の位置が球中心に近づくにつれて固体顕熱の影響も大きく現われていた。ところが Fig. 12-2, Fig. 12-3 の結果は、気体顕熱が反応速度におよぼす影響の程度は平板の場合と同様に球の場合にも反応界面の位置に関係しないことを表わしている。

なお、Fig. 12-3 は恒率乾燥などで境膜伝熱係数におよぼす蒸気顕熱の影響を検討することもでき、Eq. (12-11) は Colburn / Drew³⁾ が導いた關係式を界面移動問題に拡張した式となっている。

(2) 既反応層の熱容量をも考慮した場合 ($\delta_R \neq 0$)

Fig. 12-4 は Eq. (12-12) を表わしたもので、平板に關して気体と既反応層の固体の両顕熱を考慮した場合の温度分布を固体の顕熱については $\delta_R = 0.2, 1, 3$ を例にとり、また気体顕熱については $\epsilon = 0, 0.1, 0.4, 0.8$ を例にとり示してある。

また Fig. 12-5 は、やはり平板に關する Eq. (12-16) を表わしたもので、両顕熱の影響を考慮した見かけの有効熱伝導度 k_e' と有効熱伝導度 k_e との比を示している。

このように平板に關しては両顕熱の影響を受けていても温度分布の形状ならびに見かけの有効熱伝導度と有効熱伝導度との比 k_e'/k_e は δ_R と ϵ の値のみによって定められ、反応界面の位置 l_c には関係していないことが解かる。

Fig. 12-5 より、 ϵ が正のときは気体と既反応層の固体の両顕熱は共に k_e を小さくするように働いている。しかし、Fig. 12-4, Fig. 12-5 より明らかのように、固体の顕熱の影響が大きくなるにつれて気体顕熱の影響は弱められ、両顕熱の影響の向には加成性は成りたっていない。

12-2-2 既往の研究データに基づいて推算した δ_R ならびに ϵ の値

Table 12-1 には減率乾燥が二段ならびに熱分解反応など界面移動問題に関する文献中のデータに基づいて、固体の顕熱に関する δ_R と気体の顕熱に関する ϵ とを推算した結果を示した。気体の顕熱の影響は一般に固体顕熱の影響より小さいと云えるが、減率乾燥の場合でも周囲の温度が高く、蒸発界面温度との差が 155°C と大きくなると、 ϵ は 0.13 と大きくなって反応速度を 6% ほど減少させていることになり、また、熱分解反応の場合にも周囲と反応界面との温度差が 260°C にもなると、 ϵ の値は 0.12 にもなり反応速度を 5% ほど減少させている。このように既反応層を拡散する気体の顕熱が反応速度におよぼす影響を無視できないような場合もあり、このような条件下の実験結果の解析・整理には Fig. 12-3 ならびに Fig. 12-5 が利用できよう。

12-3 結論

熱と物質の同時移動を伴う界面移動問題について界面移動速度におよぼす気体顕熱の影響を解析し、見かけの有効熱伝導度 k_e' を導入して整理した結果

1. 気体顕熱の影響の大きさは Eq. (12-6) で定義された ϵ で決まり、 ϵ が 0.1 より大きくなるにつれてその影響は顕著になる。
2. 気体と既反応層を形成する固体の面顕熱の影響が共存する場合には、前者の影響は後者の影響が増すほど弱められる。
3. 減率乾燥ならびに固体の熱分解に関する既往の研究よりその実験範囲を再検討した結果、外界温度 T_0 と反応界面温度 T_c の温度差が大きくなってくると、これら顕熱の反応速度におよぼす影響を Fig. 12-3、Fig. 12-5 によって検討する必要がある。

Appendix 12-1 球状固体において気体顕熱の反応速度におよぼす影響

平板の基礎式 Eq. (12-4) に相当する球に對する基礎式は

$$\delta_R \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^{*2} \frac{\partial T^*}{\partial r^*}) + \zeta \left(\frac{dr_c^*}{dt^*} \right) \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \cdot \frac{r_c^{*2}}{r^{*2}} \quad (\text{A12-1})$$

$\delta_R = 0$ としたときの温度分布は

$$T^* |_{\delta_R=0} = \frac{1}{\zeta} \left[(1+\zeta)^{1-\frac{(1/r^*)-1}{(1/r_c^*)-1}} - 1 \right] \quad (\text{A12-2})$$

反応界面の進行速度は

$$-\frac{dr_c^*}{dt^*} |_{\delta_R=0} = \frac{\ln(1+\zeta)}{\zeta} \cdot \frac{1}{r_c^*(1-r_c^*)} \quad (\text{A12-3})$$

さらに $\zeta = 0$ が成り立つときの反応界面の進行速度は

$$-\frac{dr_c^*}{dt^*} |_{\delta_R=\zeta=0} = \frac{1}{r_c^*(1-r_c^*)} \quad (\text{A12-4})$$

となり、Eq. (A12-3) と Eq. (A12-4) の比より Eq. (12-11) が得られる。

Appendix 12-2 Eq. (12-12)、Eq. (12-13) の導入

λ_c を次のように定義し、この λ_c が時間の経過に依らず一定であると仮定する。

$$\lambda_c = \frac{l_c^*}{\sqrt{4t^*/\delta_R}} = \text{一定} \quad (\text{A12-5})$$

これより反応界面の移動速度は

$$\frac{dl_c^*}{dt^*} = \frac{\lambda_c}{\sqrt{\delta_R t^*}} \quad (\text{A12-6})$$

したがって Eq. (12-4) は次式のようになる。

$$\delta_R \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} + \frac{\zeta \lambda_c}{\sqrt{\delta_R t^*}} \cdot \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \quad (\text{A12-7})$$

次に

$$\lambda = \frac{r^*}{\sqrt{4t^*/\delta_R}} \quad (\text{A12-8})$$

と λ を定義し、 $T^* = \psi(\lambda)$ とおくと Eq. (A12-7) は

$$\psi'' + 2 \left(\lambda + \frac{\zeta \lambda_c}{\delta_R} \right) \psi' = 0 \quad (\text{A12-9})$$

境界条件は

$$\left. \begin{array}{l} \lambda = 0 \text{ で } \psi = 1 \\ \lambda = \lambda_c \text{ で } \psi = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{A12-10})$$

Eq. (A12-9) を Eq. (A12-10) のもとで積分すると Eq. (12-12) となる。さらに Eq. (12-12) と Eq. (A12-6) を Eq. (12-5) の三番目の式に代入すると Eq. (12-13) を得る。 Eq. (12-13)

により、 λ_c は α_n ならびに β_n の値のみで決まってくる定数となり、Eq. (A12-5) で λ_c = 一定 と置いた仮定が正しかったことが確かめられた。

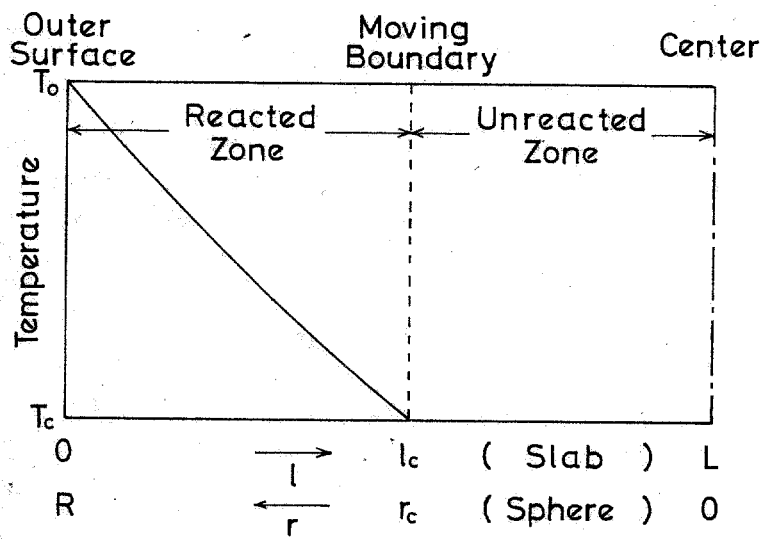


Fig.12-1 Schematic temperature profile within solid (slab or sphere)

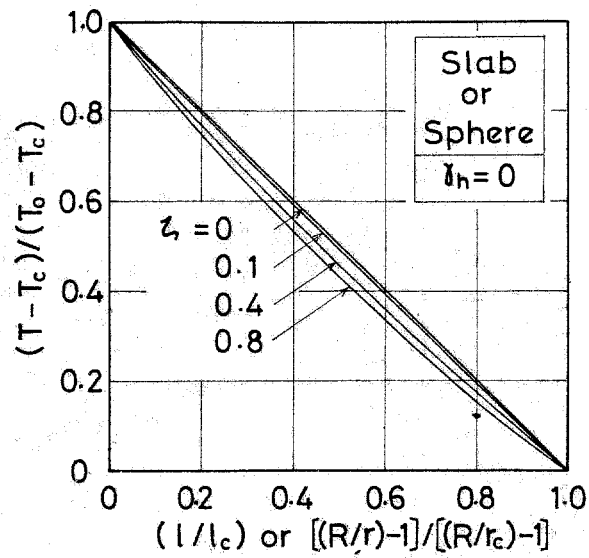


Fig.12-2 Effect of the sensible heat of diffusing gas on the temperature profile within the reacted zone

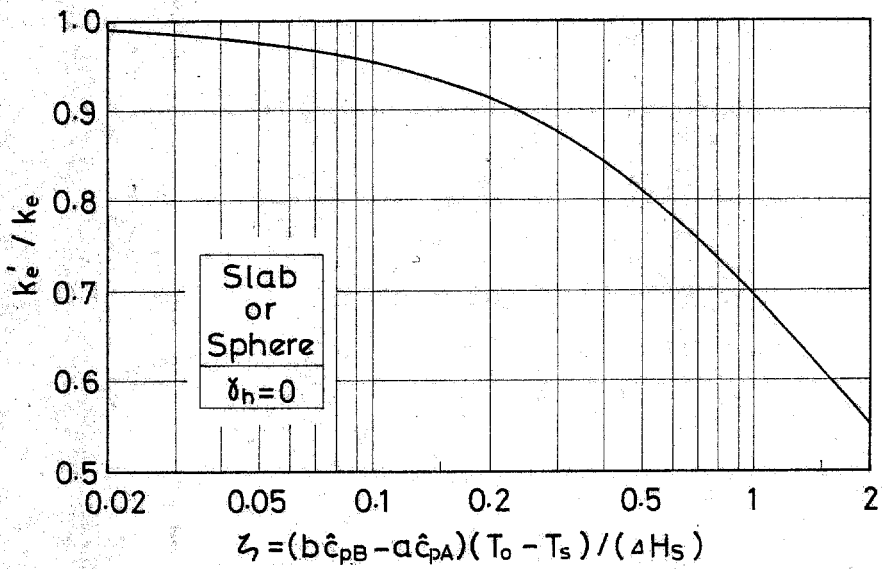


Fig.12-3 Effect of the sensible heat of diffusing gas on the apparent thermal conductivity, k_e'

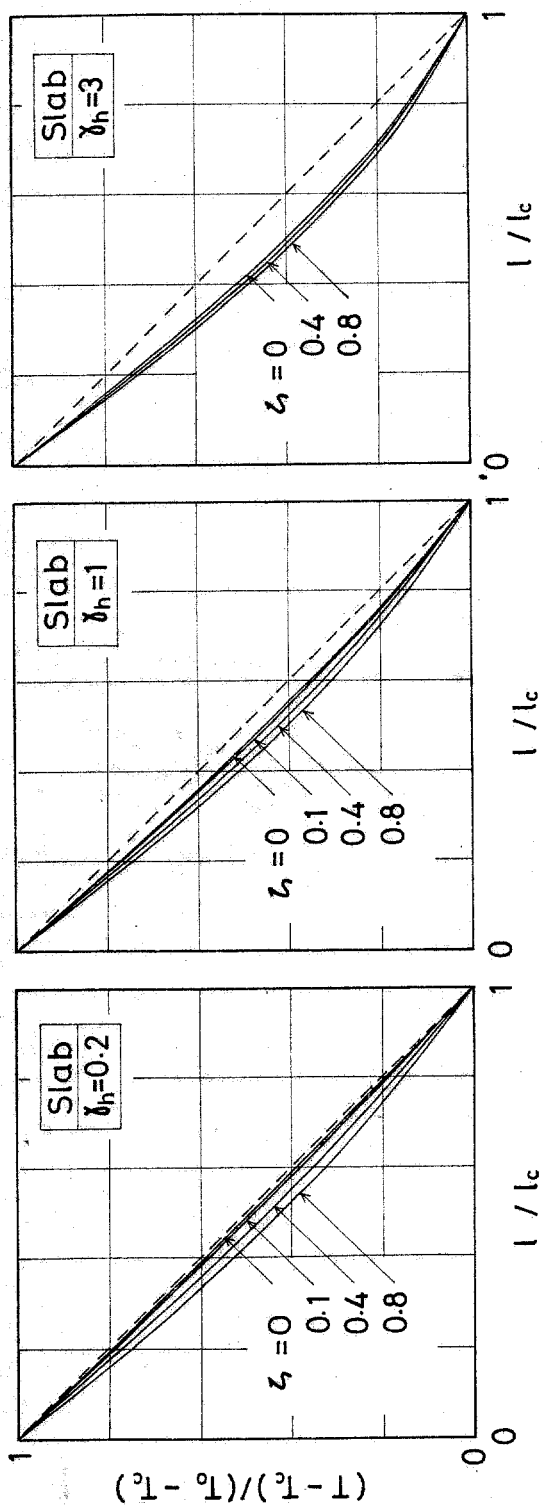


Fig.12-4 Effect of the sensible heat of both diffusing gas and reacted solid on the temperature profile for slab

Table 12-1 Estimate values for δ_h and ζ in previous works

Investigator	System	$T_0 - T_c$ (°C)	δ_R	ζ
Bell ²⁾ Nissan	Drying of Wool bobbin	37	0.027 ~0.12	0.029
Sugiyama ⁶⁾ Kito	Drying of Clay, etc.	17~155	0.041 ~0.336	0.014 ~0.132
Satterfield ⁴⁾ Feakes	Thermal de- composition of CaCO_3	22~121	0.013 ~0.073	0.0068 ~0.038
Sugiyama ⁵⁾ Hasatani	Thermal de- composition of gypsum	60~260	0.06 ~0.49	0.0085 ~0.12

Literature cited in Chapter 12

- 1) Ackermann, G., V.D.I. Forschungsheft, 382, 1 (1937)
- 2) Bell, J. R. and A. H. Nissan, A.I.Ch.E. J. 5, 344 (1959)
- 3) Colburn, A. P. and T. B. Drew, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 23, 197 (1937)
- 4) Satterfield, C. N. and F. Peakes, A.I.Ch.E. J. 5, 122 (1959)
- 5) Sugiyama, S. and M. Hasatani, Kagaku Kogaku, 28, 355 (1964)
- 6) Sugiyama, S., M. Kito, et al, Kagaku Kogaku, 31, 1081 (1967)

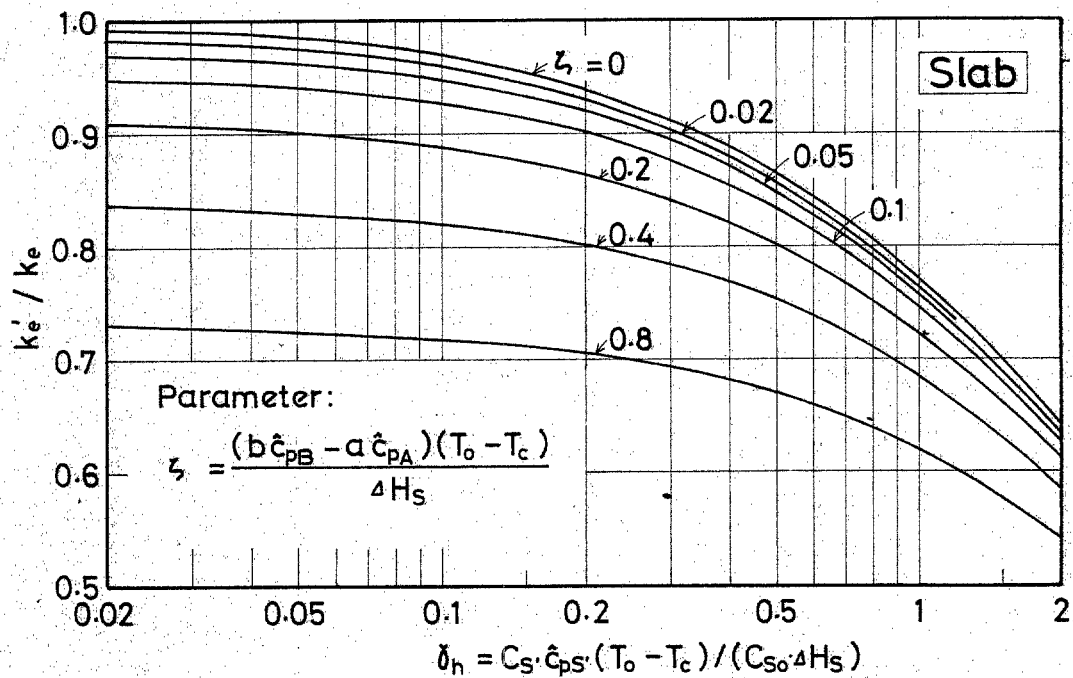


Fig.12-5 Effect of the sensible heat of both diffusing gas and reacted solid on the apparent thermal conductivity, k_e'

謝 辞

本研究を行うにあたり、東京工業大学資源化学研究所 白井 隆教授に終始熱心な御指導を頂きました。

また 東京工業大学資源化学研究所 明畠高司助教授、West Virginia 大学 Wen 教授にはいろいろと有益な御討論を頂きました。また東京工業大学 谷口雅男助教授には実験上の有益な御助言を頂きました。

白井・明畠研究室の方々には本研究を遂行するにあたりいろいろ御世話になりました。とくに 吉野喜士雄氏にはオ11章の数値計算の労を煩わし、鎌田光浩氏にはオ7章の実験を御手伝い頂き、また、瀬尾健男氏にはレンガ球の乾燥実験のデータを頂きました。

ここに以上の方々に深く感謝の意を表します。