UDC 66.096 : 66.081.3 : 66.097.322

充塡層における吸着ならびに反応の過渡特性

Transient Behavior of Adsorption and Catalytic Reaction in Packed Bed

河 添 邦 太 朗*・杉 山 衣 世 子*

Kunitaro KAWAZOE and Iseko SUGIYAMA

多孔性粒子の充塡層に気体や液体を流して吸着や触媒反応を行なわせると，過渡状態を経て定常に達する．その定常状態は，吸着においては，充塡層が平衡となり吸着の行なわれぬ状態であり，反応では充塡層が定常に達し出口の流出物組成が一定となった状態である．ここではその初期の過渡状態に関し吸着ならびに触媒反応について考察し，その測定から吸着成分，反応物などの多孔性粒子内の拡散や反応の機構を検討できることを示す．

は し が き

工業的に吸着分離や触媒反応を行なう場合しばしば多孔性粒子——吸着剤や触媒粒子——の充塡層にガスや液を流す方法がとられる．その初期の過渡状態は，吸着においては流体中に含まれる吸着成分が粒子の内部に保持され，粒子層は入口側から逐次吸着量が増加してゆく状態である．粒子は入口濃度に対し平衡となるとそれ以上吸着しないので吸着の行なわれる位置は充塡層の中で先の方に移動してゆく．したがって充塡層の出口の濃度測定を行なうと，ある時間を経過して吸着成分が現われ時間と共にその濃度が増加し，やがて入口濃度と一致する．このような出口の吸着成分の過渡特性は破過曲線と呼び，装置設計や運転に必要であるので，古くから実験的，理論的に研究が行なわれてきた．同様な流通系で触媒反応を行なうとその初期に類似の過渡状態がみられる．しかし反応では生成物が触媒から流体中に脱離するので，反応物が反応面に到達する速度，反応速度，生成物が反応面から流体中へ脱離する速度が釣合ったところで触媒粒子は定常に達し，時間が経過すれば触媒層出口の反応物，生成物の濃度は一定となる．

吸着における過渡特性は吸着操作が本来非定常操作であるため実用上重要であるのであるが，定常操作の触媒反応においても定常に到達する時間推定などに過渡特性が必要である．さらに吸着にしても触媒反応にしても，吸着成分，反応成分の粒子内部の細孔における拡散や吸着速度，反応速度の累積結果として過渡特性が現れるので，それらを考究する手段として過渡応答測定は有効である．ここではこの観点から移動現象と充塡層の過渡現象との関連を明らかにしたいと思う．

1. 吸着における過渡特性の考察

吸着においては流体中の分子が多孔性粒子の内部へ移動し吸着状態となるまでには次の諸過程をへる．

(1) 粒子の周囲の境膜における拡散

(2) 粒子内部における拡散

(3) 内部表面における物理吸着

どの過程が全体の速度を支配するかは条件により変る．多孔性吸着剤の充塡層により吸着を行なう場合の破過曲線も条件により律速段階が変れば異ってくる．吸着平衡関係の直線，非直線も大きく影響する．

このような充塡層の過渡状態に関し種々の場合についてこれまで理論的，実験的研究が行なわれているが[1)~5)]，ここに関連のあるものについて述べると，直線平衡の厳密解はまず Rosen[6)7)] によって (1) 境膜拡散と (2) 粒内拡散が支配的な場合について導かれ，著者ら[8)9)]は円筒状ペレット粒子では形状係数を用いることにより同じ解が使えることを示した．Masamune ら[10)]はさらに (3) 吸着点における吸着速度の影響も考慮して理論解を導いた．Masamune ら[11)]はシリカゲルによるエタノールの吸着を充塡層で行ない，破過曲線が理論解と良く一致すること，シリカゲルの粒度が細かくなると吸着速度が支配的となることを見い出している．筆者ら[12)]は細孔がマクロ孔とミクロ孔から成り立つ多孔性粒子 (bidisperse の系) に対して両者の拡散を考慮して解を求め，吸着剤の粒径が細かい場合，触媒添着などでミクロ孔の拡散抵抗が増加した場合適用できることを示した．

次に代表的な場合の解を示すがいずれも (1) 等温下で吸着が行なわれるものとし，(2) 直線平衡を仮定している．また (3) 充塡層における軸方向混合が無視できるものとしている．

A. マクロ孔，ミクロ孔拡散モデル

（物理吸着速度が早く吸着平衡が成立する場合）

多孔性粒子は微粒子を成型して製造されるものが多いが，その場合微粒子の内部に本来存在している細孔のほかに，微粒子が集合して成型粒子になった際微粒子の間隙が成型粒子の中に細孔として生成する．このような成型粒子では前者の細孔径と後者の細孔の大きさとは2～3桁異なるのが普通である．前者をミクロ孔，後者をマクロ孔と呼ぶが，このような bidisperse の細孔分布を有する多孔性粒子の内部拡散に対して，このモデルは適用される．

すなわち図1のように半径 a の球状微粒子が集合して

* 東京大学生産技術研究所　第4部

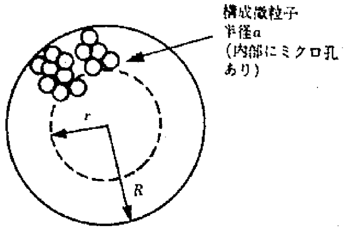


図 1

半径 R の多孔性粒子を形づくっており，構成微粒子の間隙をマクロ孔と考え，そこの拡散係数を D_{ia}，構成微粒子の内部に一様にミクロ孔がありその拡散係数を D_{ii} とする．

$R \gg a$ のため半径 R の多孔性粒子も一様であると考える．

基礎式

(a)　充填層における物質収支

$$u\frac{\partial c}{\partial z}+\varepsilon_B\frac{\partial c}{\partial \theta}+N_1=0 \tag{1-1}$$

$\theta-\dfrac{z}{(u/\varepsilon_B)}=t$ とおいて

$$u\frac{\partial c}{\partial z}+N_1=0 \tag{1-1'}$$

N_1：流体から粒子への拡散速度

$$N_1=k_F a_v[c-(c')_{r=R}],\quad a_v=\frac{3(1-\varepsilon_B)}{R} \tag{1-2}$$

(b)　粒子表面の境膜における物質収支

$$k_F[c-(c')_{r=R}]=D_{ia}\left(\frac{\partial c'}{\partial r}\right)_{r=R} \tag{1-3}$$

(c)　マクロ粒子における物質収支

$$D_{ia}\left(\frac{\partial^2 c'}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial c'}{\partial r}\right)=\varepsilon_a\frac{\partial c'}{\partial t}+N_2 \tag{1-4}$$

N_2：構成微粒子（ミクロ粒子）への拡散速度

$$N_2=\frac{3(1-\varepsilon_a)}{a}D_{ii}\left(\frac{\partial c''}{\partial r'}\right)_{r'=a} \tag{1-5}$$

(d)　ミクロ粒子内の物質収支

$$D_{ii}\left(\frac{\partial^2 c''}{\partial r'^2}+\frac{2}{r'}\frac{\partial c''}{\partial r}\right)=\varepsilon_i\frac{\partial c''}{\partial t}+N_3 \tag{1-6}$$

N_3：ミクロ孔壁における物理吸着速度

$$N_3=\vec{\lambda}\left(c''-\frac{q}{\beta}\right)=\rho_i\frac{\partial q}{\partial t} \tag{1-7}$$

初期条件：$t=0$；$c=0,\ c'=0,\ c''=0$

境界条件：$z=0$；$c=c_0$

まずミクロ孔内において物理吸着速度が早く吸着平衡が成立しているので，

$$q=\beta c'',\quad N_3=\beta\rho_i\frac{\partial c''}{\partial t}$$

(1-6)式において右辺第1項は無視できるので

$$D_{ii}\left(\frac{\partial^2 c''}{\partial r'^2}+\frac{2}{r'}\frac{\partial c''}{\partial r'}\right)=\beta\rho_i\frac{\partial c''}{\partial t} \tag{1-6'}$$

ここで $c(z,t)$，$c'(z,r,t)$，$c''(z,r,r',t)$ の t に関してのLaplace変換形 $\bar{c}(z,p)$，$\bar{c}'(z,r,p)$，$\bar{c}''(z,r,r',p)$ を用いると(1-6′)式は

$$D_{ii}\left(\frac{\partial^2 \bar{c}''}{\partial r'^2}+\frac{2}{r'}\frac{\partial \bar{c}''}{\partial r'}\right)=\beta\rho_i p\bar{c}'' \tag{1-8}$$

この解は

$$\bar{c}''=\frac{c_3(z,r)}{r'}\sin\left[\omega(p)\frac{r'}{a}\right] \tag{1-9}$$

ただし　$\omega(p)=i\sqrt{\dfrac{a^2\beta\rho_i}{D_{ii}}p}$　(1-10)

$\bar{c}'=(\bar{c}'')_{r'=a}$ なる故(1-9)式から

$$\bar{c}'=\frac{c_3(z,r)}{a}\sin[\omega(p)] \tag{1-11}$$

(1-4)式において右辺第1項は無視できるので，(1-9)，(1-11)式を用いて

$$D_{ia}\left[\frac{\partial^2 c_3(z,r)}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial c_3(z,r)}{\partial r}\right]$$

$$=\frac{3(1-\varepsilon_a)}{a^2}D_{ii}\{\omega(p)\cot[\omega(p)]-1\}c_3(z,r)$$

この解は

$$c_3(z,r)=\frac{c_2(z)}{r}\sin\left[h\omega_1(p)\frac{r}{R}\right] \tag{1-12}$$

ただし　$h=\sqrt{3(1-\varepsilon_a)R^2D_{ii}/a^2D_{ia}}$

$$=\sqrt{3\rho_iR^2D_{ii}/\rho_ia^2D_{ia}} \tag{1-13}$$

$$\omega_1(p)=i\sqrt{\omega(p)\cot[\omega(p)]-1} \tag{1-14}$$

(1-12)，(1-11)から

$$\bar{c}'=\frac{c_2(z)}{r}\sin\left[h\omega_1(p)\frac{r}{R}\right]\cdot\frac{\sin[\omega(p)]}{a} \tag{1-15}$$

ここで(1-3)式から

$$k_F[\bar{c}-(\bar{c}')_{r=R}]=D_{ia}\left(\frac{\partial \bar{c}'}{\partial r}\right)_{r=R}$$

の関係があるので(1-15)式を用いると

$$\bar{c}=[kA(p)+1](\bar{c}')_{r=R} \tag{1-16}$$

ただし　$k=D_{ia}/k_FR$

$$A(p)=h\omega_1(p)\cot[h\omega_1(p)]-1 \tag{1-17}$$

そこで(1-1′)，(1-2)式を用いて

$$\frac{d\bar{c}}{dz}+\frac{3(1-\varepsilon_B)}{R}\frac{k_F}{u}\left[\frac{kA(p)}{kA(p)+1}\right]\bar{c}=0$$

境界条件，$z=0$；$c=c_0$ すなわち $\bar{c}=c_0/p$ を入れてこれを解き次式をうる．

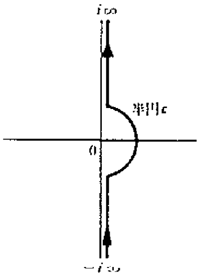
$$\frac{\bar{c}}{c_0}=\frac{1}{p}\exp\{-R'U(p)\} \tag{1-18}$$

$$R'=\frac{3(1-\varepsilon_B)D_{ia}}{R^2}\frac{z}{u},\quad U(p)=\frac{A(p)}{kA(p)+1} \tag{1-19}$$

(1-18) 式を t に関して逆変換すれば目的の c/c_0 の値がえられる．すなわち

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{2\pi i}\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty}\frac{1}{p}e^{pt-R'U(p)}dp \tag{1-20}$$

これは級数解として表わすことができるが積分形の解の方が簡単である．上記関数は $p=0$ を除き $\Re(p)\geq 0$



で解析的であるので積分路を左図のごとくとり

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{2\pi i}\lim_{\varepsilon\to 0}\left[\int_{-i\infty}^{-i\varepsilon}+\int_{半円\,\varepsilon}+\int_{i\varepsilon}^{i\infty}\right]\times\frac{1}{p}e^{pt-R'U(p)}dp \tag{1-21}$$

と表わされるがこの積分の第2項の値は $I_2=1/2$

また第1項と第3項の和は $p=i\alpha$ とおくと

$$I_1+I_3=\frac{1}{2\pi i}\int_0^\infty e^{-R'\Omega_1}\left[e^{i(\alpha t-R'\Omega_2)}-e^{-i(\alpha t-R'\Omega_2)}\right]\frac{d\alpha}{\alpha}$$
$$=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{-R'\Omega_1}\sin(\alpha t-R'\Omega_2)\frac{d\alpha}{\alpha} \tag{1-22}$$

ただし $\Omega_1(\alpha)$, $\Omega_2(\alpha)$ は $U(i\alpha)$ の実数部，虚数部を表わす．つまり $U(i\alpha)=\Omega_1(\alpha)+i\Omega_2(\alpha)$

これは (1-19) 式から $A(i\alpha)=\phi_1(\alpha)+i\phi_2(\alpha)$ とすると Ω_1, Ω_2 は ϕ_1, ϕ_2 の関数として得られ，以下同様 ϕ_1, ϕ_2 は $h\omega_1(i\alpha)=\Phi_1(\alpha)+i\Phi_2(\alpha)$ とおくと (1-17) 式から Φ_1, Φ_2 の関数として表わされる．(1-14) 式で

$$\omega(p)\cot[\omega(p)]-1=H(p) \tag{1-23}$$

とおくと，

$$h\omega_1(p)=ih\sqrt{H(p)} \tag{1-24}$$

そこで，$H(i\alpha)=H_1(\alpha)+iH_2(\alpha)$ とすると

$$h\omega_1(i\alpha)=-\frac{h}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{H_1^2+H_2^2}-H_1}+i\frac{h}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{H_1^2+H_2^2}+H_1}$$

すなわち

$$\Phi_1=-\frac{h}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{H_1^2+H_2^2}-H_1},\quad \Phi_2=\frac{h}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{H_1^2+H_2^2}+H_1} \tag{1-25}$$

また (1-10) より $\omega(i\alpha)=i\sqrt{(a^2\beta\rho_i/D_{ii})(i\alpha)}$ であるからここで $\alpha=(2/a^2)(D_{ii}/\beta\rho_i)\lambda^2$ とおくと $\omega(\lambda)=i\sqrt{2i}\,\lambda=(i-1)\lambda$, (1-23) から

$$\left.\begin{aligned}H_1&=\frac{\lambda[\sinh 2\lambda+\sin 2\lambda]}{\cosh 2\lambda-\cos 2\lambda}-1\\ H_2&=\frac{\lambda[\sinh 2\lambda-\sin 2\lambda]}{\cosh 2\lambda-\cos 2\lambda}\end{aligned}\right\} \tag{1-26}$$

そこで (1-22) 式において $\alpha=D_{ii}\lambda^2/a^2\beta\rho_i=h^2R'\lambda^2/9\,t_0$ とおいて結局 (1-21) 式はつぎのようになる．

ただし，$t/t_0=\Theta$, $t_0=\beta\gamma z/u$ であって，また Ω_1, Ω_2, ϕ_1, ϕ_2, Φ_1, Φ_2, H_1, H_2 は表の Case II の場合のごとくなる．

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{2}+\frac{2}{\pi}\int_0^\infty e^{-R'\Omega_1}\sin\left[\frac{2}{9}h^2R'\Theta\lambda^2-R'\Omega_2\right]\frac{d\lambda}{\lambda} \tag{1-27}$$

計算値　(1-27) 式が求める解であり，図2は $R'=$一定で h が変った場合の c/c_0 と Θ すなわち t/t_0 の関係について計算結果を示す．すなわち吸着剤層の出口の濃度変化を表わし，破過曲線におけるミクロ粒子の抵抗の影響を表わすものである．

また図3は $h=$一定で R' が異なるものの c/c_0 と t/t_0 の関係であって，充塡粒子が同一で流速あるいは層高が変った場合の破過曲線を表わす．

漸近解　上式において R' の値が大きい場合は積分値は λ の小さい範囲のみをとれば良く，次の近似式が成立する．具体的には z/u が大きくなるとこの近似が成立するので過渡曲線の漸近解となる．

$$\left.\begin{aligned}\frac{c}{c_0}&=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}erf E\\ t&=\frac{\beta\gamma z}{u}+2\left(\frac{\beta\gamma z}{u}\right)\sqrt{\frac{1}{K_Fa_v}\frac{u}{z}}\;E\end{aligned}\right\} \tag{1-28}$$

$$\frac{1}{K_Fa_v}=\frac{a^2}{15D_{ii}(1-\varepsilon)(1-\varepsilon_a)}+\frac{R^2}{15D_{ia}(1-\varepsilon)}+\frac{1}{k_Fa_v} \tag{1-29}$$

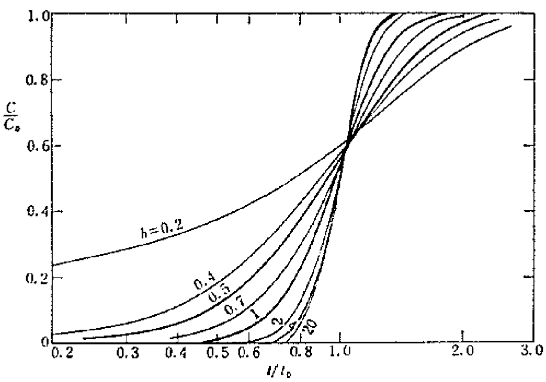


図 2　吸着における過渡特性 ($R'=25.59$)

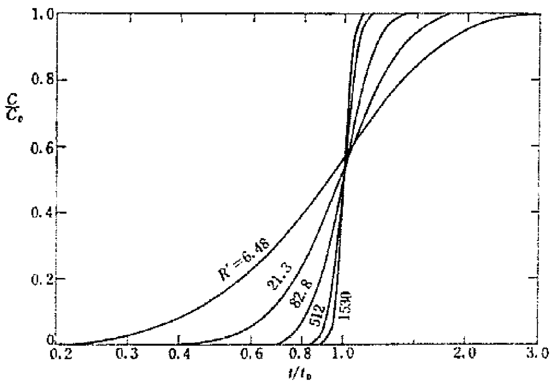


図 3　吸着における過渡特性 ($h=1.0$)

表 1　吸着の過渡応答

	Case I	Case II	Case III	Case IV
境膜抵抗	考　慮	考　慮	考　慮	考　慮
粒内拡散	均一拡散	マクロ孔・ミクロ孔拡散	均一拡散	マクロ孔・ミクロ孔拡散
吸着速度	考慮せず(吸着速度大)	考慮せず(吸着速度大)	考慮(吸着平衡成立せず)	考慮(吸着平衡成立せず)
一般形	$\frac{C}{C_0}=\frac{1}{2}+\frac{2}{\pi}\int_0^\infty e^{\alpha_1}\cdot\sin\alpha_2\frac{d\lambda}{\lambda}$			
α_1	$-R'\Omega_1$	$-R'\Omega_1$	$-R'\Omega_1$	$-R'\Omega_1$
α_2	$\frac{2}{3}R'\Theta\lambda^2-R'\Omega_2$	$\frac{2}{9}h^2R'\Theta\lambda^2-R'\Omega_2$	$\frac{2}{3}R'\nu^2\Theta\lambda^2-R'\Omega_2$	$\frac{2}{9}h^2R'\nu_i^2\Theta\lambda^2-R'\Omega_2$
関数・パラメーター	$\Omega_1=\frac{\psi_1+k(\psi_1^2+\psi_2^2)}{(1+k\psi_1)^2+(k\psi_2)^2}$ $\Omega_2=\frac{\psi_2}{(1+k\psi_1)^2+(k\psi_2)^2}$ $\psi_1=\frac{\lambda(\sinh 2\lambda+\sin 2\lambda)}{\cosh 2\lambda-\cos 2\lambda}-1$ $\psi_2=\frac{\lambda(\sinh 2\lambda-\sin 2\lambda)}{\cosh 2\lambda-\cos 2\lambda}$ $R'=\frac{3}{R^2}\frac{D_{ia}}{\beta\rho_s}t_0=\frac{3(1-\varepsilon_B)D_{ia}}{R^2}\frac{Z}{u}$ $\Theta=\frac{t}{t_0}$ $t_0=\frac{\beta\gamma z}{u}$ $k=\frac{D_{ia}}{k_F R}$	$\Omega_1=\frac{\psi_1+k(\psi_1^2+\psi_2^2)}{(1+k\psi_1)^2+(k\psi_2)^2}$ $\Omega_2=\frac{\psi_2}{(1+k\psi_1)^2+(k\psi_2)^2}$ $\psi_1=\frac{\Phi_1\sin 2\Phi_1+\Phi_2\sinh 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2-\cos 2\Phi_1}-1$ $\psi_2=\frac{\Phi_2\sin 2\Phi_1-\Phi_1\sinh 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2-\cos 2\Phi_1}$ $\Phi_1=-\frac{h}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{H_1^2+H_2^2}-H_1}$ $\Phi_2=\frac{h}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{H_1^2+H_2^2}+H_1}$ $H_1=\frac{\lambda(\sinh 2\lambda+\sin 2\lambda)}{\cosh 2\lambda-\cos 2\lambda}-1$ $H_2=\frac{\lambda(\sinh 2\lambda-\sin 2\lambda)}{\cosh 2\lambda-\cos 2\lambda}$ R',Θ,t_0,k は左に同じ $h=\sqrt{3\frac{\beta\rho_s}{D_{ia}}\frac{R^2}{a^2}\frac{D_{ii}}{\beta\rho_i}}$	$\Omega_1=\frac{\psi_1+k(\psi_1^2+\psi_2^2)}{(1+k\psi_1)^2+(k\psi_2)^2}$ $\Omega_2=\frac{\psi_2}{(1+k\psi_1)^2+(k\psi_2)^2}$ $\psi_1=\frac{\Phi_1\sin 2\Phi_1+\Phi_2\sinh 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2-\cos 2\Phi_1}-1$ $\psi_2=\frac{\Phi_2\sin 2\Phi_1-\Phi_1\sinh 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2-\cos 2\Phi_1}$ $\Phi_1=-\nu\lambda\sqrt{\frac{\sqrt{1+\lambda^4}-\lambda^2}{(1+\lambda^4)}}$ $\Phi_2=\nu\lambda\sqrt{\frac{\sqrt{1+\lambda^4}+\lambda^2}{(1+\lambda^4)}}$ R',Θ,t_0,k は左に同じ $\nu=\frac{R}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{\vec{\lambda}}{D_{ia}}}$	$\Omega_1=\frac{\psi_1+k(\psi_1^2+\psi_2^2)}{(1+k\psi_1)^2+(k\psi_2)^2}$ $\Omega_2=\frac{\psi_2}{(1+k\psi_1)^2+(k\psi_2)^2}$ $\psi_1=\frac{\Phi_1\sin 2\Phi_1+\Phi_2\sinh 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2-\cos 2\Phi_1}-1$ $\psi_2=\frac{\Phi_2\sin 2\Phi_1-\Phi_1\sinh 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2-\cos 2\Phi_1}$ $\Phi_1=-\frac{h}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{H_1^2+H_2^2}-H_1}$ $\Phi_2=\frac{h}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{H_1^2+H_2^2}+H_1}$ $H_1=\frac{E_1\sin 2E_1+E_2\sinh 2E_2}{\cosh 2E_2-\cos 2E_1}-1$ $H_2=\frac{E_2\sin 2E_1-E_1\sinh 2E_2}{\cosh 2E_2-\cos 2E_1}$ $E_1=-\nu_i\lambda\sqrt{\frac{\sqrt{1+\lambda^4}-\lambda^2}{(1+\lambda^4)}}$ $E_2=\nu_i\lambda\sqrt{\frac{\sqrt{1+\lambda^4}+\lambda^2}{(1+\lambda^4)}}$ R',Θ,t_0,k,h は左に同じ $\nu_i=\frac{a}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{\vec{\lambda}}{D_{ii}}}$

(1-29)式の左辺は総括の抵抗を表わし，右辺はそれぞれミクロ孔の抵抗，マクロ孔の抵抗，境膜抵抗を表わし，総括抵抗がそれぞれの抵抗の和となることを示している．

B. 均一マクロ孔拡散モデル（平衡成立）

この場合は A の場合のミクロ孔拡散を考えず，マクロ孔を拡散した量が直ちに吸着量の増加となる場合で，A よりも簡単に表1の Cace I の解が得られる．これは Rosen[6,7] によって得られ計算も行なわれている．イオン交換樹脂層でのイオン交換にも，樹脂内拡散係数（$D_i/\beta\rho_i$ に相当する）を一定とするこの解が適用できる[13]．

C. 吸着速度が影響する場合

A, B の場合と異なり，ミクロ孔内（あるいはマクロ孔内）で平衡が成立せず，(1-7) 式を用いて q と c'' との関係を出さねばならない．

(1-7)式をラプラス変換すると

$$\vec{\lambda}\left(\bar{c}''-\frac{\bar{q}}{\beta}\right)=\rho_i p\bar{q}$$

したがって(1-8)式に対応して

$$D_{ii}\left(\frac{\partial^2\bar{c}''}{\partial r'^2}+\frac{2}{r'}\frac{\partial\bar{c}''}{\partial r'}\right)=\frac{\rho_i\beta\vec{\lambda}p}{\beta\rho_i p+\vec{\lambda}}\bar{c}'' \qquad (1\text{-}30)$$

A の場合と同様にして解を誘導できるが (1-30) 式と (1-8)式の比較から判るように

$$\omega(p)=i\sqrt{\frac{\rho_i\beta\vec{\lambda}a^2p}{D_{ii}(\beta\rho_i p+\vec{\lambda})}}$$

となるので $p=i\alpha$ において $\alpha=\frac{\vec{\lambda}}{\beta\rho_i}\lambda^2$ とおくと

$$\omega(\lambda)=i\nu_i\sqrt{\frac{i\lambda^2}{i\lambda^2+1}},\quad \nu_i=\frac{a}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{\vec{\lambda}}{D_{ii}}}$$

となり表1の Case IV のごとき解が得られる．ミクロ孔拡散を考慮しない場合は Case I に対応して Case III の解が得られる．Masamune ら[11]は Case III の解を測定結果と比較して吸着速度の影響を認めている．

図4(a)，(b)に Case IV についての計算結果を示した．(a)は ν_i の値が変った場合の影響を示すもので，$\nu_i\to$大の場合 Case II の計算値に近づく訳であるが図でもその傾向がわかる．図4(b)は R'＝一定，ν_i＝一

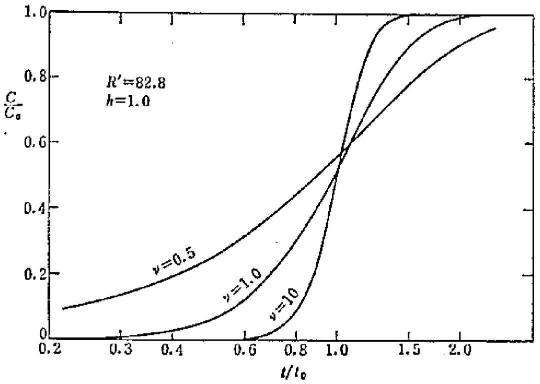


図 4（a） 吸着における過渡特性
—表面吸着速度の影響する場合—

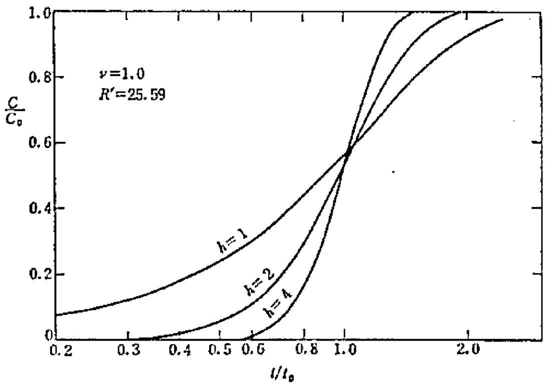


図 4（b） 吸着における過渡特性
—吸着速度の影響する場合—

定でミクロ孔拡散抵抗の影響を示したものである．

2. 反応における過渡特性

反応においても吸着と同様な反応成分，生成物の拡散抵抗が存在し，初期の過渡状態に影響を与える．ここでは反応物，生成物の濃度が低く吸着等温線は直線であるとし，また吸着速度が大きく吸着平衡成立とする．また一次不可逆反応で等温系と考え，簡単のため境膜抵抗も除外する．このような場合の過渡特性は均一マクロ孔拡散モデルを用いて恩田ら[14]により解が得られている．それを表2の Case I に示した．また吸着において示したようなマクロ孔ミクロ孔拡散モデルの場合の解は表2の Case II のようになる．

反応と吸着で異なるのは (1-7) 式に対応して反応の場合，

$$N_3=\vec{\lambda}\left(c_A''-\frac{q_A}{K_A'}\right)=\rho_i\frac{\partial q_A}{\partial t}+r_A \qquad (2\text{-}1)$$

$A\rightarrow B$ なる1次不可逆反応を仮定すると，その反応速度 r_A は，吸着平衡成立；$q_A=K_A'c_A''$ のため

$$r_A=k_A'K_A'c_A'' \qquad (2\text{-}2)$$

そこで (1-6) 式はつぎのようになる．

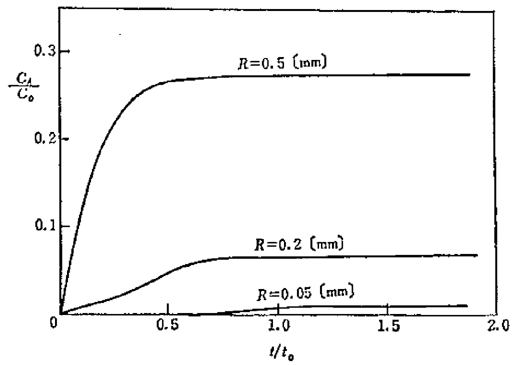


図 5（a） 反応における過渡特性
$k_AK_A=400$(1/sec)，$D_{iA}=0.01$(cm²/sec)，$Z/u=0.02$(sec)

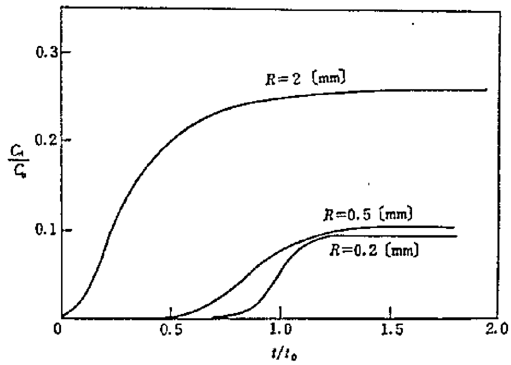


図 5（b） 反応における過渡特性
$k_AK_A=4$(1/sec)，$D_{iA}=0.01$(cm²/sec)，$Z/u=1$(sec)

$$D_{ii}\left(\frac{\partial^2c''}{\partial r'}+\frac{2}{r'}\frac{\partial c''}{\partial r}\right)=(\varepsilon_i+K_A')\frac{\partial c''}{\partial t}+k_A'K_A'c_A'' \qquad (2\text{-}3)$$

したがって吸着の場合と同様にして解がえられるが，反応の場合，(1-21)式のごとき逆変換において，第2項の値が 1/2 の代りに表2のごとく $(1/2)\exp[-\lambda_0E]$ となる．第1項と第3項の和は吸着の場合と同様な積分形となり表2の解となる．E は触媒有効係数と呼ばれるもので Thiele modulus；$R\sqrt{k_AK_A/D_{iA}}$ の値によって定まり，触媒の内部表面の反応への寄与の割合を示す．ミクロ粒子から構成されるマクロ粒子ではそれぞれの Thiele modulus ϕ_i, ϕ_a が全体の有効係数に関連することが Case II の解から知れよう．

図5に反応速度定数 k_AK_A，粒内拡散係数 D_{iA}，粒径 R 等の値を与えて，Case I について計算した結果を示した．反応原系 A 成分の出口における濃度 c_A の時間的変化を示し，t_0 は $t_0=\lambda_A(1-\varepsilon_B)z/u$，$\lambda_A=\varepsilon_a+K_A$ である．これら図示した場合の有効係数は 0.29～0.99 の範囲にわたっている．

なお，B成分についての過渡応答も同様に得られるが A成分の場合よりも複雑となり，ここでは省略する．

む す び

以上，過渡状態に関する理論解と計算値を主なるモデ

表 2　反応の過渡応答

	Case I	Case II
粒内拡散	均 一 拡 散	マクロ孔・ミクロ孔拡散
反応その他	境膜抵抗考慮せず，表面吸着速度大，1次不可逆反応	
一 般 形	$\dfrac{c_A}{c_0}=e^{-\lambda_0 E}+\dfrac{2}{\pi}\int_0^\infty e^{\alpha_1}\sin\alpha_2\dfrac{d\lambda}{\lambda}$	
α_1	$-\dfrac{3\lambda_0}{\phi^2}\Psi_1$	$-\dfrac{3\lambda_0}{\phi^2}\Psi_1$
α_2	$\lambda_0\theta\lambda^2-\dfrac{3\lambda_0}{\phi^2}\Psi_2$	$\lambda_0\theta\lambda^2-\dfrac{3\lambda_0}{\phi^2}\Psi_2$
E	$E=\dfrac{3}{\phi^2}(\phi\coth\phi-1)$	$E=E_a\cdot Ei$ $\begin{cases}E_a=\dfrac{3}{\phi_a^2}(\phi_a\coth\phi_a-1)\\ E_i=\dfrac{3}{\phi_i^2}(\phi_i\coth\phi_i-1)\end{cases}$
関数・パラメータ	$\Psi_1=\dfrac{\Phi_1\sin 2\Phi_1+\Phi_2\sinh 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2-\cos 2\Phi_1}-1$ $\Psi_2=\dfrac{\Phi_2\sin 2\Phi_1-\Phi_1\sinh 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2-\cos 2\phi_1}$ $\Phi_1=-\dfrac{\phi}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{1+\lambda^4}-1}$ $\Phi_2=\dfrac{\phi}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{1+\lambda^4}+1}$ ――・――・―― $\lambda_0=k_AK_A(1-\varepsilon_B)\dfrac{z}{u}$ $\phi=R\sqrt{\dfrac{k_AK_A}{D_{iA}}}$ $\theta=\dfrac{t}{t_0}$ $t_0=\lambda_A(1-\varepsilon_B)\dfrac{z}{u}$	$\Psi_1=\dfrac{\Phi_1\sin 2\Phi_1+\Phi_2\sinh 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2-\cos 2\Phi_1}-1$ $\Psi_2=\dfrac{\Phi_2\sin 2\Phi_1-\Phi_1\sinh 2\Phi_2}{\cosh 2\Phi_2-\cos 2\Phi_1}$ $\Phi_1=-\dfrac{\phi}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{H_1^2+H_2^2}-H_1}$ $\Phi_2=\dfrac{\phi}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{H_1^2+H_2^2}+H_1}$ $\begin{cases}H_1=\dfrac{3}{\phi_i^2}H_1'\\ H_2=\dfrac{\varepsilon_a}{\lambda_A'(1-\varepsilon_a)}\lambda^2+\dfrac{3}{\phi_i^2}H_2'\end{cases}$ $H_1'=\dfrac{E_1\sin 2E_1+E_2\sinh 2E_2}{\cosh 2E_2-\cos 2E_1}-1$ $H_2'=\dfrac{E_2\sin 2E_1-E_1\sinh 2E_2}{\cosh 2E_2-\cos 2E_1}$ $E_1=-\dfrac{\phi_i}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{1+\lambda^4}-1}$ $E_2=\dfrac{\phi_i}{\sqrt{2}}\sqrt{\sqrt{1+\lambda^4}+1}$ ――・――・―― λ_0,ϕ,θ は左に同じ $t_0=(1-\varepsilon_a)\lambda_A'(1-\varepsilon_B)\dfrac{z}{u}$ $\phi_a=\phi\sqrt{E_i}$ $\phi_i=a\sqrt{\dfrac{k_A'K_A'}{D_{iiA}}}$

ルの場合について示したが，これを用いて吸着装置の破過時間の計算などが行なうことができると同時に，過渡応答のデータから粒内の移動現象などについて検討を加えることができる．筆者らはミクロ粒子の拡散抵抗，触媒添着の影響，触媒の寿命とミクロ細孔容積との関係，化学吸着と物理吸着の分離，反応速度と化学吸着との関係などの問題を検討しており，それの研究手段として多孔性粒子の充填層の過渡応答の手段が有効であるので，理論解をとりまとめて見た次第である．研究の進展と共にさらに異なったモデルも当然でてくるはずで，今後の研究にそれを期待したいと思う．なお理論解の計算は HITAC 5020 E および FACOM 270/30 によった．付記して謝意を表する．

記　号

a　：ミクロ粒子半径　〔cm〕
a_v　：充填層の単位容積中の粒子表面積　〔cm²/cm³〕
c　：充填層の流体中の吸着成分の濃度　〔mol/cm³〕
c'　：粒内のマクロ孔における吸着成分の濃度　〔mol/cm³〕
c''　：粒内のミクロ孔における吸着成分の濃度　〔mol/cm³〕
c_0　：充填層入口の濃度　〔mol/cm³〕
D_{ia}：粒内マクロ孔における拡散係数　〔cm²/sec〕
D_{ii}：粒内ミクロ孔における拡散係数　〔cm²/sec〕
D_{iA}：A成分の触媒粒内における拡散係数　〔cm²/sec〕
D_{iiA}：A成分のミクロ孔における拡散係数　〔cm²/sec〕
E　：触媒有効係数　〔－〕
E_a　：マクロ粒子に関する有効係数　〔－〕
E_i　：ミクロ粒子に関する有効係数　〔－〕
k_F　：境膜物質移動係数　〔cm/sec〕
k_A, k_A'：反応速度定数（k_A' はミクロ粒子単位容積当たり）　〔g/cm³・sec〕
K_A, K_A'：吸着係数（K_A' も同上）　〔cm³/g〕
q　：吸着量　〔mol/g〕
R　：粒子半径　〔cm〕
r_A　：$A\rightarrow B$ の反応速度　〔mol/cm³・sec〕
t, θ：時間　$t=\theta-z/(u/\varepsilon_B)$　〔sec〕
u　：充填層における流体の流速　〔cm/sec〕
z　：充填層高　〔cm〕
β　：吸着係数　〔cm³/g〕
γ　：充填層充填密度　〔g/cm³〕
ε_B　：充填層空間率　〔－〕
ε_a　：マクロ孔細孔率　〔－〕
ε_i　：ミクロ孔細孔率　〔－〕
ρ_s　：粒子見掛け密度　〔g/cm³〕
ρ_i　：ミクロ粒子見掛け密度　〔g/cm³〕
$\vec{\lambda}$　：吸速着度定数　〔1/sec〕
λ_A, λ_A'：吸着係数，$\lambda_A=\varepsilon_a+K_A$，$\lambda_A'=\varepsilon_i+K_A'$　〔cm³/g〕

(1969年8月10日受理)

文　献

1) 福田，河添：化学機械協会年報，7，114 (1949)
2) Eagleton & Bliss: Chem. Eng. Progr., 49, 543 (1953)
3) 河添：化学工学，21，328 (1957)
4) Tien & Thodos: A.I. Ch. E. Journal, 5, 373 (1959)
5) 河添，福田：化学工学，29，376 (1965)
6) Rosen, J.B.: J. Chem. Phys., 20, 387 (1952)
7) Rosen, J.B.: Ind, Eng. chem., 46, 1590 (1954)
8) 河添：化学工学，31，354 (1967)
9) 河添，杉山：第6回反応工学シンポジウム，37 (1966)
10) Masamune & Smith: A.I.Ch.E. Journal, 11, 34 (1965)
11) Masamune & Smith: A.I.Ch.E. Journal, 11, 41 (1965)
12) 河添，杉山：化学工学協会32年会．要旨集，239 (1967)
13) 河添，竹内，杉山：化学工学，31，49 (1967)
14) 恩田ら：第5回反応工学シンポジウム，43 (1965)