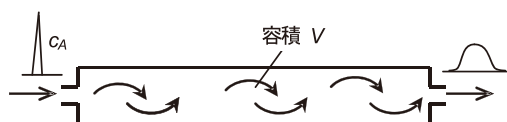
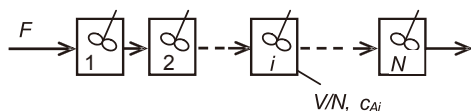


## 第6回 流通装置内混合の槽列モデルと混合拡散モデル

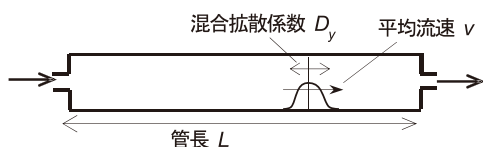
### 1. 対象とするプロセス：流通装置内の混合



(a) 流通装置内の混合



(b) 槽列モデル



(c) 混合拡散モデル

図1 装置内混合とモデル

触媒反応器など各種流通装置では流れ方向の成分の分散(混合)が装置の性能を支配する。(図1(a))この流通装置内の混合問題の解析すなわち混合モデルは、特に反応器の設計で重要なので(反応はないにもかかわらず)従来は反応工学の中で教えらる。しかし流通装置における流れを「完全混合-混合モデル-プラグフロー」の観点から取り扱うことは、全ての単位操作にあてはまる化学工学の基礎である。

### 2. 槽列モデル

流通装置内の成分の混合を取り扱うには先ず槽列モデル(tanks-in-series model)が簡便である。槽列モデルでは装置容積  $V$  を等分割し、 $N$  個の完全混合槽の連結であると仮定する(図1(b))。

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

$$(dc_{A,i}/dt) = (FN/V)(c_{A,i-1} - c_{A,i}) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

である。ここで「完全混合」の条件から(装置内濃度) = (出口濃度) =  $(c_{A,i})$  としている。この連立常微分方程式を時間を  $\theta = (F/V)t$ 、濃度を  $E_i = (V/M)c_{A,i}$  で無次元化すると、各槽の無次元濃度  $E_i$  に関する以下の連立式が得られる。

$$(dE_1/d\theta) = N(E_0 - E_1) \quad (2)$$

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

インパルス入力では供給流れの濃度  $E_0 = 0$  および、

初期条件： $\theta = 0; E_1(0) = N$ ,

$$E_i(0) = 0 \quad (i = 2, 3, \dots, N)$$

である。

この解(インパルス応答)はラプラス変換法で求められ、装置出口濃度  $E(\theta) = E_N(\theta)$  が次式となる<sup>1)</sup>。

$$E(\theta) = \frac{N}{(N-1)!} (N\theta)^{N-1} \exp(-N\theta) \quad (4)$$

ここで  $N = 1$  が装置内完全混合であり、 $N$  が大きくなるとプラグフローに近づく。

#### 【例題12】槽列モデル—インパルス応答—<cem12.xlsm>

$N = 26$  の場合について、槽列モデルのインパルス応答を求めよ。

(解)ここでは連立常微分方程式(2)、(3)を直接解くことを試みる。図2は「微分方程式解法シート」である。B列から順に  $i$  槽の濃度を表す。セルB5に式(2)を、C5以降に式

	A	B	C	D	E	F
1	微分方程式数	26		N=	26	
2	$\theta =$	E1=	E2=	E3=	E4=	E5=
3	2.50	1.534E-27	9.66E-26	3E-24	6E-23	1E-
4		E1'=	E2'=	E3'=	E4'=	E5'=
5	微分方程式→	-3.99E-26	-2.5E-24	-8E-23	-2E-21	-2E-
6			=E\$1*(0-B3)			
7	積分区間t=[a,	0				
8	b]	2.5	Runge-Kutta			
9	積分刻み幅Δt	0.05				
10	計算結果			=E\$1*(B3-C3)		
11	$\theta$	E1	E2	E3	E4	E5
12	0.00	26.000	0.000	0.000	0.000	0.0
13	0.05	7.086	8.925	5.875	2.709	0.9
14	0.10	1.931	4.865	6.266	5.510	3.7

図2 槽列モデルのインパルス応答計算シート<cem12.xls>

(3)を書く。その際式中の、 $E_{i-1}$ は左列3行のセルを指定する。12行の初期値はE1のみ26で他は0である。ボタンクリックで積分を実行した結果を図3に示す。完全混合槽の連結により装置出口でブロードなピークが生成されることがわかる。図中で $N=26$ の解析解(式(4))と比較した。

同じ槽列モデルで、入力条件がステップ入力の場合は $E_0=1$ および、

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

となる。この条件での式(2)、(3)の解析解は次式である<sup>2)</sup>。

$$F = E_N = 1 - e^{-N\theta} \left[ 1 + N\theta + \frac{(N\theta)^2}{2!} + \dots + \frac{(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \right] \quad (5)$$

( $F$ はステップ入力での無次元出口濃度を表す。)

【例題13】槽列モデル—ステップ応答—<cem13.xlsm>

$N=10$ の場合について、槽列モデルのステップ応答を求めよ。

(解) 前の例題と同じシート(図は省略)で、第1槽のB5の式で $E_0=1$ とし、初期値(B12)を0とする。積分を実行した結果を図4で示す。槽の数 $N$ により混合を伴うステップ応答が表せる。図中に解析解(式(5))と比較した。

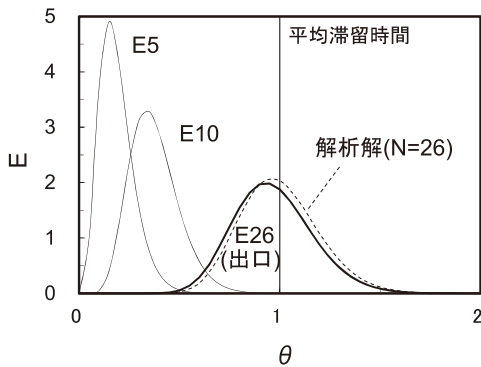


図3 槽列モデルのインパルス応答

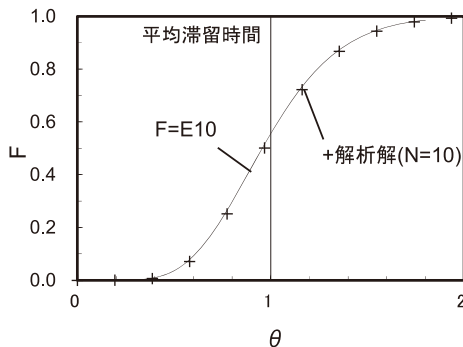


図4 槽列モデルのステップ応答<cem13.xls>

3. 混合拡散モデル

反応のない装置内流れを $y$ 方向1次元で考えると、 $A$ 成分の拡散方程式は次式である。

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + v \frac{\partial c_A}{\partial y} = D_y \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} \quad (6)$$

(非定常項) (対流項) (拡散項)

式中の拡散係数 $D_y$ は分子拡散係数ではなく、流れ方向の流体の混合効果を含む混合拡散係数とする。この時間 $t$ と距離 $y$ に関する偏微分方程式が混合拡散モデル(図1(c))である。これは分散モデル(dispersion model)、移流拡散方程式(advection-diffusion equation)とも呼ばれる。前項同様にこのモデルによるインパルス応答とステップ応答を解く。

数値解法のためにこの偏微分方程式を差分化する。時間を $\Delta t$ 、距離を $\Delta y$ で区切ると各項の差分式は次のようである。

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

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

これより差分化された式(6)が次式となる。

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

$$\left( a = \frac{v\Delta t}{\Delta y}, \quad b = \frac{D_y\Delta t}{(\Delta y)^2} \right) \quad (7)$$

【例題14】混合拡散モデル—インパルス応答—<cem14.xlsm>

$L=0.2$  m,  $V=0.004$  m<sup>3</sup>の装置内を流体が平均速度 $v=3.2 \times 10^{-3}$  m/sで流入・流出している。平均滞留時間は62.5 sである。装置内の成分濃度 $c_A$  [mol/m<sup>3</sup>]が均一濃度 $c_{A0}=0.05$  mol/m<sup>3</sup>となるトレーサー量は $c_{A0}V=0.0002$  molとなる。この量のトレーサーを入口( $y=0$ )でインパルス入力したときの出口( $y=0.2$  m)での濃度の経時変化を求めよ。拡散係数は $D_y=2.0 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/sとする。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	$\Delta t =$	0.25 s								$D_y =$	2.0E-05 m <sup>2</sup> /s	$a =$	0.081	
2	$\Delta y =$	0.01 m								$v =$	3.2E-03 m/s	$b =$	0.050	
3	$L =$	0.2 m												
4	$n =$	0	1	##	##	##	##	##	##	8	9	10	11	12
5	$y =$	-0.10	####	##	##	##	##	##	##	####	-0.01	0.00	0.01	0.02
6														
7	$t$													
8	0.00	0.00	0.00	##	##	##	##	##	##	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
9	0.25	0.00	0.00	##	##	##	##	##	##	0.00	0.01	0.90	0.09	0.00
10	0.50	0.00	0.00	##	##	##	##	##	##	0.00	0.02	0.81	0.16	0.01
11	0.75	0.00	0.00	##	##	##	##	##	##	0.00	0.02	0.73	0.22	0.02
12														
13	1.25	0.00	0.00	##	##	##	##	##	##	0.00	0.03	0.66	0.26	0.04

図5 混合拡散モデルの数値解法(インパルス入力)<cem14.xlsm>

(解) 図5のシートの列方向が位置 $y$ で、 $\Delta y = 0.01$ として $y = -0.10 \sim 0.46$  mの範囲で計算する。(装置前後も同じ混合状態とするOpen vesselの取り扱いである。)初期値は $y = 0$ 位置、 $t = 0$ の節点にのみ初期濃度 $c_0^p = 1.0$ を設定することで上の条件となる。9行から各セルに差分式(7)を設定する。9行を下にコピーすることで数値解となる。

図6(a)が装置内濃度分布の経時変化であり、トレーサーが広がりながら下流へ移動する様子が示されている。図6(b)が装置出口( $y = 0.2$  m)での濃度変化であり、これがインパルス入力に対する出口での応答(インパルス応答)である。

解析解によると装置内平均濃度 $c_{A0}$ となる量のトレーサーをインパルス入力した場合、出口濃度 $c_A$ の時間変化は次式である<sup>3)</sup>。

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D_y/vL)\theta}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D_y/vL)}\right] \quad (\theta = \frac{tv}{L}) \quad (8)$$

図6(b)に数値解とこの解析解を比較した。両者はほぼ一致している。図7は混合拡散係数 $D_y$ による応答の違いを比較した。混合拡散係数が大きいほど応答曲線は平均滞留時間を中心として広がる。図中のペクレ数( $Pe \equiv (vL/D_y)$ )の逆数が軸方向混合の程度を表す。

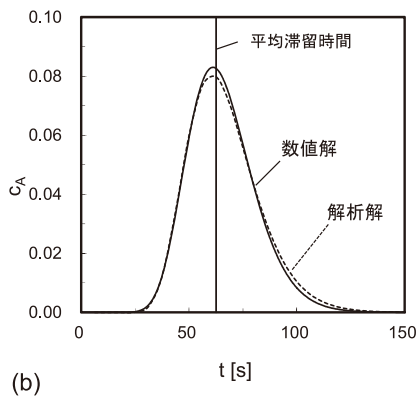
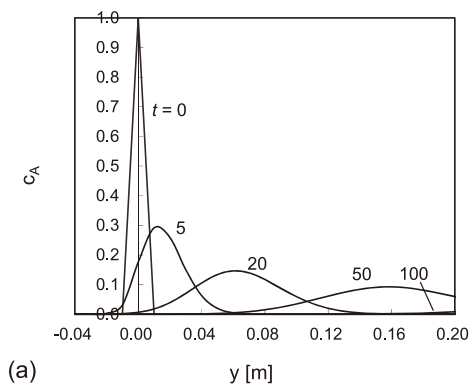


図6 計算結果 (a) 装置内濃度の経時変化, (b) 装置出口濃度変化(インパルス入力)

【例題15】混合拡散モデル—ステップ応答—<cem15.xlsm>

例題14と同じ装置・条件で、入り口濃度が $t \geq 0$ で $c_{A0} = 1.0$  mol/m<sup>3</sup>の一定値にステップ変化させた場合の装置内濃度変化と出口濃度を求めよ。

(解) 計算シートは前の例題とほぼ同じである。(シートの図は省略)上流側の濃度を1とする。また、入口濃度( $n = 0$ )の設定はDanckwertsの境界条件<sup>5)</sup>により、

$$c_0^p = c_{A0} - [-(D_y/v)(c_1^p - c_0^p)/\Delta y]$$

から次式とした(これについては後の回で説明する)。

$$c_0^p = (c_{A0} - dc_1^p)/(1 - d) \quad (d = -(D_y/v\Delta y))$$

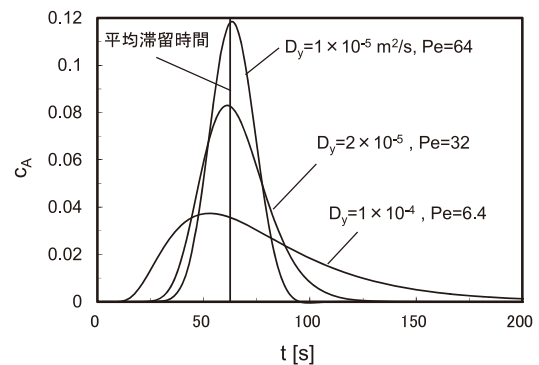


図7 混合拡散モデルのインパルス応答とPe数の関係

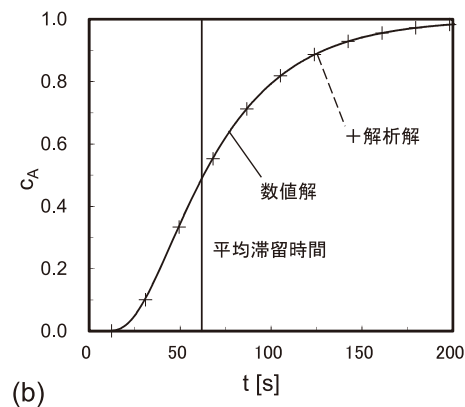
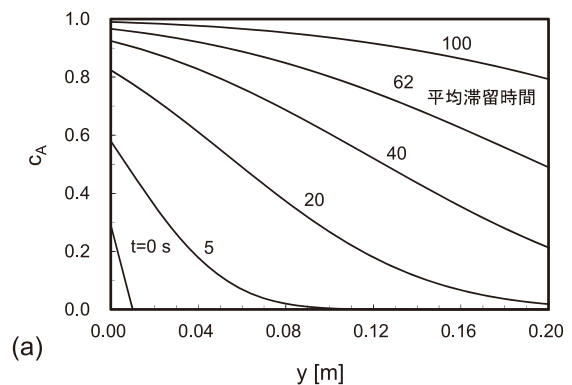


図8 計算結果 (a) 装置内濃度変化, (b) 装置出口濃度(ステップ入力)<cem15.xlsm>

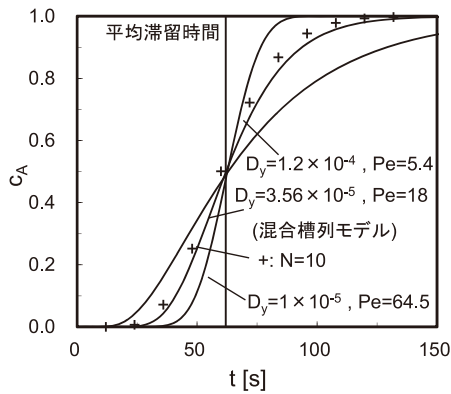


図9 混合拡散モデルのステップ応答におよぼすPe数の影響 <cem15.xlsm>

得られた装置内濃度変化を図8(a)に、装置出口濃度変化(ステップ応答)を図8(b)に示す。なお、同条件の解析解は次式である<sup>7)</sup>。

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{L-vt}{2\sqrt{D_y t}}\right) + \sqrt{\frac{v^2 t}{\pi D_y}} \exp\left(-\frac{(L-vt)^2}{4D_y t}\right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{vL}{D_y} + \frac{v^2 t}{D_y}\right) \exp\left(\frac{vL}{D_y}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{L+vt}{2\sqrt{D_y t}}\right) \quad (9)$$

(erfc( )は相補誤差関数)図8(b)で比較したが数値解はほとんどこれと一致した。図9は混合拡散係数を変えて計算し、ステップ応答とPe数との関係を示した。

#### 4. 槽列モデルと混合拡散モデルの関係

この2つの混合モデルの関係は詳細に示されている<sup>3)</sup>が、簡単には

$$N = \frac{Pe}{2} + 1 = \frac{(vL/D_y)}{2} + 1 \quad (10)$$

とすればよい<sup>6)</sup>。N = 10 (Pe = 18に相当)のステップ応答曲線を図9中に+印で比較した。

#### 参考文献

- 1) Levenspiel, O. : Chemical Reaction Engineering, 3<sup>rd</sup> ed., p. 323, Wiley(1999)
- 2) 同, p. 327
- 3) 同, p. 301
- 4) 同, p. 302
- 5) Fogler, H. S. : Elements of Chemical Reaction Engineering, Forth Edition, p. 959, Prentice Hall(2006)
- 6) 同, p. 974
- 7) van Genuchten, M. T. and W. J. Alves : Techn. Bull. 1661, Agricultural Research Service, U. S. Department of Agriculture(1982)

#### 化学工学トリビア：移流拡散式の解析解

Levenspiel<sup>4)</sup>は混合拡散モデルのステップ応答について解析解を示していないが、これに関しては土木分野(土壌中の拡散問題)で詳細に検討されている。文献<sup>7)</sup>には各種の境界条件の解析解が紹介されている。例えば例題15と同じ条件で、図10(a)の矩形状入力(t = 100s)の場合の解(出口応答)は次式である。

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{L-vt}{2\sqrt{D_y t}}\right) + \sqrt{\frac{v^2 t}{\pi D_y}} \exp\left(-\frac{(L-vt)^2}{4D_y t}\right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{vL}{D_y} + \frac{v^2 t}{D_y}\right) \exp\left(\frac{vL}{D_y}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{L+vt}{2\sqrt{D_y t}}\right) - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{L-v(t-t_0)}{2\sqrt{D_y(t-t_0)}}\right) + \sqrt{\frac{v^2(t-t_0)}{\pi D_y}} \exp\left(-\frac{(L-v(t-t_0))^2}{4D_y(t-t_0)}\right) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{vL}{D_y} + \frac{v^2(t-t_0)}{D_y}\right) \exp\left(\frac{vL}{D_y}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{L+v(t-t_0)}{2\sqrt{D_y(t-t_0)}}\right)$$

(t > t<sub>0</sub>)

(なお、0 < t < t<sub>0</sub>は式(9)と同じ)

これを差分法による数値解と比較して図10(b)に示す。もうこのレベルになると解析解の解法のフォローどころか結果の式自身を計算するのさえたいへんであり、数値解のほうがよほど手軽である。

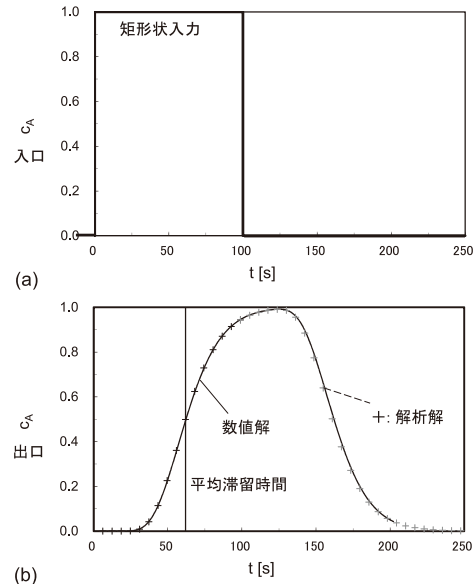


図10 矩形入力の応答 <cem15b.xlsm>