

(7) 539.219.3: 622.341.12-188: 669.181.423: 546.72-31
二元的な細孔構造を有する多孔質体の有効拡散係数

大阪大学 工学部

近江 宗一

中島 敬治 (住友金属工業)

○ 碓井 建夫

1. 結 言 酸化鉄ペレットのガス還元や触媒ペレットを用いた反応操作における細孔内拡散過程において、有効拡散係数に及ぼす二元的 (bi-disperse) な細孔構造の影響を検討するために、Wakaoら¹⁾の理論 (ランダムポアモデル) を基に、マクロ孔およびミクロ孔の形状を考慮してそれらの拡散行程に補正をほどこした改良ランダムポアモデルを設定して、有効拡散係数を表す式を導くとともに、従来の実験結果^{1) 2)}と比較した。

2. 理 論 二元的な細孔構造の多孔質体内の拡散過程では、迷宮度を考慮するとつぎの関係が成立する。 $\epsilon_{ma} + \epsilon_{mi} + \epsilon_s = 1 \dots (1)$ $N_A \frac{RT}{P} = -\epsilon_{ma}^2 \frac{D_{ma} \Delta y_A}{\tau_{ma} \Delta x} - (1 - \epsilon_{ma})^2 \frac{D_{mi} \Delta y_A}{\tau_{mi} \Delta x} - \frac{4 \epsilon_{ma} (1 - \epsilon_{ma})}{\tau_{ma}/D_{ma} + \tau_{mi}/D_{mi}} \frac{\Delta y_A}{\Delta x} \dots (2)$ ここで $D_{ma} = [(1 - \alpha y_A)/D_{AB} + 1/D_{KA,ma}]^{-1} \dots (3)$ $D_{mi} = [\epsilon_{mi}^2/(1 - \epsilon_{ma})^2] / [(1 - \alpha y_A)/D_{AB} + 1/D_{KA,mi}] \dots (4)$ $\alpha = 1 + \frac{N_B}{N_A} \dots (5)$ $\epsilon_{ma}, \epsilon_{mi}, \epsilon_s$: マクロ孔, ミクロ孔, 固体の空間率. τ_{ma}, τ_{mi} ; $D_{KA,ma}, D_{KA,mi}$: マクロ孔, ミクロ孔における迷宮度とクヌッセン拡散係数. (2) 式を x について 0 から L まで積分すると次式が得られる。

$$N_A \frac{RTL\alpha}{PD_{AB}} = \frac{\epsilon_{ma}^2}{\tau_{ma}} \ln \left\{ \frac{1 - \alpha y_{A2} + D_{AB}/D_{KA,ma}}{1 - \alpha y_{A1} + D_{AB}/D_{KA,ma}} \right\} + \frac{\epsilon_{mi}^2}{\tau_{mi}} \ln \left\{ \frac{1 - \alpha y_{A2} + D_{AB}/D_{KA,mi}}{1 - \alpha y_{A1} + D_{AB}/D_{KA,mi}} \right\} + \frac{4 \epsilon_{ma} (1 - \epsilon_{ma})}{\tau_{ma} + \tau_{mi} (1 - \epsilon_{ma})^2 / \epsilon_{mi}^2} \ln \left\{ \frac{1 - \alpha y_{A2} + D_{AB}/D_{KA,ma-mi}}{1 - \alpha y_{A1} + D_{AB}/D_{KA,ma-mi}} \right\} \dots (6)$$

ここで $D_{KA,ma-mi} = \frac{\tau_{ma} + \tau_{mi} (1 - \epsilon_{ma})^2 / \epsilon_{mi}^2}{\tau_{ma}/D_{KA,ma} + \tau_{mi} [(1 - \epsilon_{ma})^2 / \epsilon_{mi}^2] / D_{KA,mi}} \dots (7)$ $y_{A1} = y_A|_{x=0}$ $y_{A2} = y_A|_{x=L}$

表1 多孔質体の物性値

SOLID No.	ϵ_{ma}	ϵ_{mi}	τ_{ma}
1	0.303	0.468	1.36
2	0.233	0.492	1.29
3	0.223	0.444	1.06
4	0	0.302	-
A	0.63	0.17	1.12
B	0.45	0.27	1.17
C	0.34	0.33	1.11
D	0.18	0.39	1
E	0.09	0.42	1

そこで次式

$$N_A RT/P = -D_{eff} dy_A/dx \dots (8)$$

を x について 0 から L まで積分した式と (6) 式とから有効拡散係数 D_{eff} はつぎのように表せる。 $D_{eff} = [(6) \text{式の右辺}] \times D_{AB} / [\alpha (y_{A1} - y_{A2})] \dots (9)$

一般に $\tau_{ma} \approx \tau_{mi}$ と考えられるので、いま仮に (6) 式で $\tau_{ma} = \tau_{mi} = \tau$ とおくと次式が得られる。 $\tau = (A_{ma} + A_{mi} + A_{ma-mi}) PD_{AB} / (N_A RT L \alpha) \dots (10)$

$$\text{ここで } A_{mj} = \epsilon_{mj}^2 \ln \left\{ \frac{1 - \alpha y_{A2} + D_{AB}/D_{KA,mj}}{1 - \alpha y_{A1} + D_{AB}/D_{KA,mj}} \right\} \quad (mj = ma, mi) \dots (11)$$

$$A_{ma-mi} = \frac{4 \epsilon_{ma} (1 - \epsilon_{ma})}{1 + (1 - \epsilon_{ma})^2 / \epsilon_{mi}^2} \ln \left\{ \frac{1 - \alpha y_{A2} + D_{AB}/D_{KA,ma-mi}^*}{1 - \alpha y_{A1} + D_{AB}/D_{KA,ma-mi}^*} \right\} \dots (12)$$

$$D_{KA,ma-mi}^* = \frac{1 + (1 - \epsilon_{ma})^2 / \epsilon_{mi}^2}{1/D_{KA,ma} + [(1 - \epsilon_{ma})^2 / \epsilon_{mi}^2] / D_{KA,mi}} \dots (13)$$

さて $B_{mj} = A_{mj} / (A_{ma} + A_{mi} + A_{ma-mi}) \rightarrow 1$ の時、(10) 式はつぎのように近似できる。 $\tau \rightarrow A_{mj} PD_{AB} / (N_A RT L \alpha) \approx \tau_{mj} \quad (mj = ma, mi) \dots (14)$ したがって τ 対 B_{mj} のプロットを描き、 $B_{mj} = 1$ に外挿して求めた切片より τ_{mj} が得られる。

3. 従来の実験結果との比較 表1に従来の実験結果^{1) 2)}を用いて (14) 式の方法で決定した τ_{mj} の値を示す。この方法による τ_{mj} 値の決定の困難な場合には、 $\tau_{mj} = 1$ としてある。図1に Wakaoら¹⁾の実験結果と本計算結果との比較を示す。また破線は $\tau_{ma} = \tau_{mi} = 1$ とした場合の計算値でランダムポアモデル¹⁾によるものに相当する。

一元的 (mono-disperse), 二元的いずれの構造を持つ多孔質体における拡散でも、本改良ランダムポアモデルによる式に従った。

文 献 1) N. Wakao and J. M. Smith: Chem. Eng. Sci., 17(1962)

11, p. 825 2) J. P. Henry, Jr., R. S. Cunningham, and C. J. Geankoplis

: Chem. Eng. Sci., 22(1967) 1, p. 11

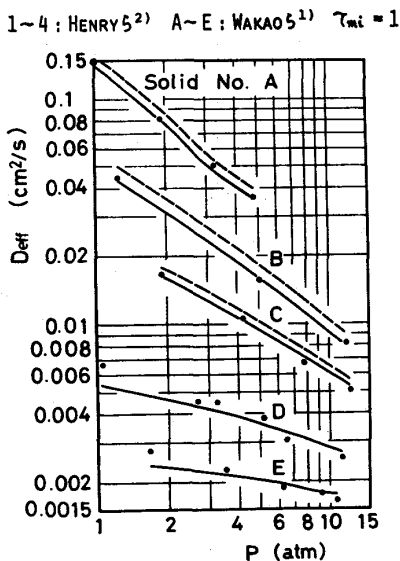


図1 有効拡散係数の実測値¹⁾と計算値との比較
— (9)式 --- (9)式 ($\tau_{ma} = \tau_{mi} = 1$)