

第4回 反応を知り、移動を知り、伝熱を知れば、律速難しからず

「律速」とは聞きなれたことばである。しかし、研究開発の対象となっている系で律速を把握しているかと言うと、それは完全とは言えないのが現実ではないだろうか。

まず、身近な炭の燃焼を考えてみよう。炭を速く燃焼させるためには、フーッと息を吹きかけるか、うちわで風を送ることをしばしば行う。こんなことで燃焼という化学反応(酸化反応)が早くなるのであろうか？ 答えは、燃焼反応(化学反応)は速くなっていないが、この燃焼反応を行うために必要な酸素の物質移動速度が速くなっているからである。つまり、炭に風を送ってあげると律速過程である酸素の物質移動速度が向上して、見掛けの燃焼速度が向上するのである。空気中では 79vol%が窒素なので比較的ゆっくり燃焼させることができるが、純酸素中であると一気に燃焼してしまうだろう。

1. 律速過程の事例

① 反応速度、② 移動速度、③ 伝熱速度の3視点から律速過程を考えたいと思う。

(1) 均一系反応の場合

平衡関係が関与しない場合は、反応過程が律速となるので、温度が高くなれば反応速度も向上する。

- ① 反応速度：複数の反応がある場合は、最も遅い反応過程が律速過程となる。
- ② 移動速度：均一系なので一般に物質移動は考慮しなくても良い。
- ③ 伝熱速度：吸熱反応の場合、反応系への伝熱が不十分であると、反応系の温度が低下して、結果として反応速度が低下してしまう。発熱反応の場合、反応からの除熱が不十分であると、反応系の温度が上昇して、反応速度が極端に速くなり、反応暴走してしまうことがある。

(2) 均一系で平衡が関与する場合

化学反応が平衡に達した場合、化学反応はそれ以上進行しない。この平衡状態からさらに反応を進行させるには、化学反応で生じた反応生成物を系外に除去して、系内の反応状態をずらして反応を進行させる必要がある。

- ① 反応速度：平衡状態なので反応速度は考慮しなくても良い。
- ② 移動速度：反応生成物を反応系から移動させる速度が律速となり得る。例えば、縮合反応で反応系から生成する水を除去する場合、水の蒸発速度が律速過程となり得る。
- ③ 伝熱速度：例えば、水を蒸発分離する場合、蒸発に必要な熱を供給しなければならない。

(3) 不均一系の反応の場合

ここでは、図1のように水相(連続相A)の中に油相(分散相B)が分散した状態を考える。油相の周囲には水相がまとわりついて物資移動の抵抗となる水相境膜があると仮定する。図2に水相、油相の濃度分布

イメージを示す。まず、反応がどこで起こるかを考えることが必要となる。連続相 A の物質 a と分散相 B の物質 b が反応する代表的なタイプを考えると以下ようになる。

- (1) A 相バルク反応 : 物質 b が A 相に溶解し反応
- (2) A 相 B 相界面反応 : 物質 a が B 相に、物質 b が A 相にあまり溶解せず界面で反応
- (3) B 相バルク反応 : 物質 a が B 相に溶解し反応

ここでは、(3) のタイプの物質移動および反応過程を説明する。

- ① a(A 相) → a(A 相界面) : A 相境膜内の a の拡散
- ② a(A 相界面) → a(B 相) : A 相→B 相への a 溶解(分配平衡)
- ③ a(B 相) + b(B 相) → 生成物 : B 相での a と b の化学反応

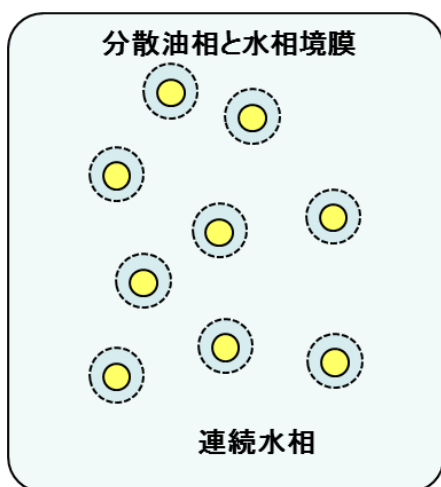


図 1 不均一相のイメージ

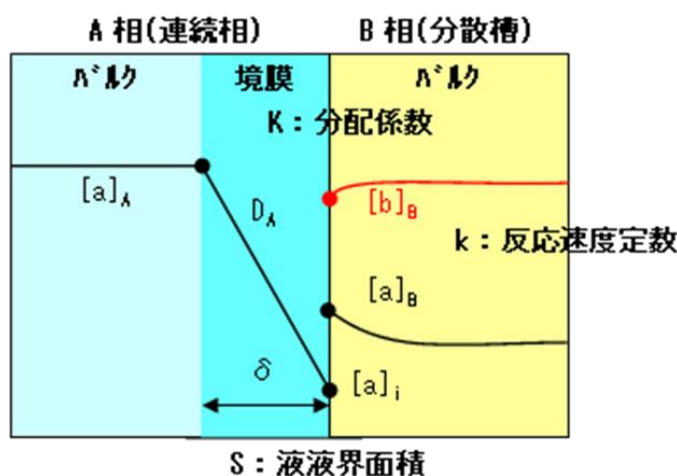


図 2 水相、油相の濃度分布イメージ

2. 不均一系の律速過程

物質 a の A 相→B 相への溶解速度は速いと考え、②の分配平衡が成り立つので、律速過程は①の A 相境膜物質移動が③の B 相内化学反応のどちらかになる。①の A 相境膜内物質移動速度が律速過程の場合の速度式は、

$$J = Sk_A([a]_A - [a]_i) \quad [\text{mol/s}]$$

となる。反応が速い場合、 $[a]_i \approx 0$ と近似でき、 $k_A = D_A/\delta$ を代入して、

$$J = SD_A/\delta \cdot [a]_A \quad [\text{mol/s}] \quad (1)$$

となる。次に、③の反応速度が律速過程の場合の速度式は、

$$J = Vk[a]_B[b]_B \quad [\text{mol/s}]$$

となる。ここで、②の溶解平衡($K = [a]_B/[a]_i$)を考慮すると、

$$J = Vkk_A K [a]_A [b]_B \quad [\text{mol/s}] \quad (2)$$

となる。

物質移動律速の場合に全体の速度を速くする手段は((1)式より)、

S (A 相 B 相界面積) →大 : 攪拌強度アップ(粒子径は攪拌回転数の-1.2 乗に依存)

D_A (A 相の a の拡散係数) →大 : A 相粘度低下、A 相温度アップ

δ (境膜厚み) →小 : 攪拌強度アップ

$[a]_A$ (A相のa濃度) →大：濃度アップ
 反応律速の場合に全体の速度を速くする手段は((2)式より)、
 k (反応速度定数) →大：温度アップ、触媒利用(活性化エネルギー小)
 K (分配係数) →大：溶媒変更など
 $[a]_A$ (A相のa濃度) →大：濃度アップ
 $[b]_B$ (B相のb濃度) →大：濃度アップ
 となる。律速過程がどこかを把握できれば、的確な手段により見掛けの反応速度をアップすることができる。

3. 律速過程のイメージ

数式は頭痛がして吐き気がする人もいるので、お遊びでイメージを図2のように、北海道(A相)の安藤君(a)が九州(B相)の坂東さん(b)とデートする場合を考えてみる。安藤君(a)と坂東さん(b)が恋人同士の場合、安藤君(a)は飛行機で九州まで行き坂東さん(b)と出会う。2人は恋人同士なので、直ちに活性複合体となり迅速に反応してしまう。この場合、飛行機の移動が律速過程となる。2人が恋人同士でない場合、安藤君(a)は同じように飛行機で九州まで移動するが、2人は出会うものの反応はなかなか進行しない。この場合、恋の反応律速となる。この反応を促進するには、環境をHotにするか(お金=エネルギー必要)、中条君(c)触媒を利用するかである。ただし、中条君(c)触媒は負の触媒であったり、坂東さん(b)と反応することもあるので注意が必要である。ちなみに、お金がなく九州まで移動できない場合は、収入律速である。

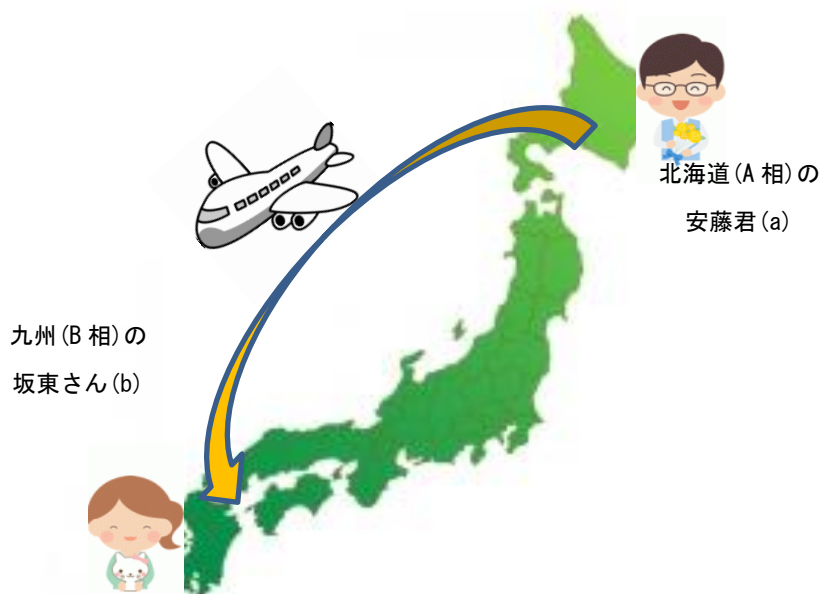


図2 律速過程のイメージ

不均一系の速度論を把握するには、①反応速度論、平衡論、②物質移動(拡散、全体流動)、相平衡(溶解平衡、吸着平衡)、③伝熱速度などの知識の必要であることを理解いただけたであろうか。

参考文献 小宮山宏著：CREATIVE CHEMICAL ENGINEERING COURSE 3「反応工学」pp.79～82(培風館、1995)