拡散律速・粉体—粉体反応系操作の最適設計

郝 玉 軍*, 田 中 達 夫*

The Optimum Design of a Solid-Solid Reaction System

by

Yu-Jun HAO† and Tatsuo TANAKA†

Given a solid-solid reaction system controlled by diffusion, the two variables, i.e., particle size ratio R_r and volume fraction X_{VA} should be specified for the efficient design purposes.

Based on the reaction model proposed previously, an equation, Eq. (15), correlating the system variables, R_r and X_{VA} in addition to R_D , the diffusivity ratio, can be derived for the optimum design condition by equating the times needed for reaching the transition points in both A and B particles. A nomogram is proposed to readily determine the two variables in question.

緒 言

拡散が律速である粉体—粉体反応の速度解析, 反応率の計算および実験との比較はすでに前報^{3,4,5}に報告された。

本報では, 特定の反応系に対し, 操作条件としての粒径比と体積分率のうち一方だけが自由にえられる場合の最適条件を求める理論式を導き, さらに双方ともに変えられる場合の最適条件を求めるためのノモグラムを作成したので, 報告する。

ただし, 本報で使用する記号は前報と同じく, R_r は各成分粒子の粒径比で, R_D は拡散係数の比とする。 X_{VA} はA成分の体積分率であり, α_r は体積基準の総括反応率とする。また, t は時間であり, N は1個粒子のまわりの接触点数である。

1. R_r と X_{VA} の一方だけが自由にえられる場合の最適条件

前報^{3,4}で誘導したように, A, B二成分の球形粒

子は互いに接触する点を通して他方へ拡散し, 生成物は接触点を中心として同心球状に粒子の中心に向かって進行するものとする。A粒子, B粒子の何れかにおいて, これら同心球同士が互いに接触する瞬間を転移点と呼び, 以後その粒子についての生成層は球殻状にできると考え, 体積基準の総括反応率 α_r を幾何学的に計算した⁴⁾。転移点に達する時間 t_c は, 球の半径を r とすると, 一般に次式で表される⁴⁾。

$$t_c = \left(\frac{3.2}{N} \right) \cdot \left(\frac{r}{D'} \right)^2 \quad (1)$$

ここで, D' は修正拡散係数である。ゆえにA, B成分についてそれぞれ,

$$t_{cA} = \left(\frac{3.2}{N_{AB}} \right) \cdot \left(\frac{r_A}{D'_A} \right)^2 \quad (2)$$

$$t_{cB} = \left(\frac{3.2}{N_{BA}} \right) \cdot \left(\frac{r_B}{D'_B} \right)^2 \quad (3)$$

で表すことができる。また, 無次元時間 $\tau^{(4)} (= t/\bar{t}_f)$ に直すと,

$$\tau_{cA} = \left(\frac{3.2}{N_{AB}} \right) \cdot \left(\frac{R_D}{R_r} \right) \quad (5)$$

$$\tau_{cB} = \left(\frac{3.2}{N_{BA}} \right) \cdot \left(\frac{R_r}{R_D} \right) \quad (6)$$

となる。

詳細な数値計算の結果⁴⁾, 転移点での総括反応率 α_{cr} が大きいほど, 反応終了時の総括反応率 α_r が大きく,

昭和60年11月26日受付

* 北海道大学工学部合成化学工学科(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

TEL 011-716-2111 内線6590

† Department of Chemical Process Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060

しかも無次元で表した反応速度($d\alpha_T/d\tau$)も大きいという理由により、転移点での反応率 α_{CT} を最適反応操作設計の指標とする。これらのグラフによると、反応に関与する粒子の一方が転移点に達すると、以後の総括反応率 α_T の増大率が著しく減小することから、総括反応率 α_T が最も高くなるのはA、B粒子の両方が同時に転移点に達するときと考えられる。すなわち、最適条件は

$$\tau_{CA} = \tau_{CB} \quad (7)$$

と表される。

Eqs.(5), (6)をEq. (7)に代入すると、添字oを最適条件として、次式を得る。

$$\left(\frac{R_D}{R_r}\right)^2 = \left(\frac{N_{AB}}{N_{BA}}\right)_O \quad (8)$$

ここで、 N_{AB} はA粒子1個のまわりに接触するB粒子の数で、 N_{BA} はB粒子1個のまわりに接触するA粒子の数である。 N_{AB} 、 N_{BA} の値は大内山・田中¹⁾によって次式のように求められた。

$$N_{AB} = 16(1 - \epsilon_A) \frac{\left(\frac{r_A + \bar{r}}{2\bar{r}}\right)^2 \cdot \left(\frac{r_B + \bar{r}}{2\bar{r}}\right)^2}{3 + \{\bar{r}^2/(\bar{r})^2\}} \cdot X_{NB} \quad (9)$$

$$N_{BA} = 16(1 - \epsilon_A) \frac{\left(\frac{r_A + \bar{r}}{2\bar{r}}\right)^2 \cdot \left(\frac{r_B + \bar{r}}{2\bar{r}}\right)^2}{3 + \{\bar{r}^2/(\bar{r})^2\}} \cdot X_{NA} \quad (10)$$

ここで、 ϵ_A は $(r + \bar{r})$ を半径とする仮想球面上の面積空間率で、均一径粒子の体積空間率のみの関数である。

また、

$$\bar{r} = r_A X_{NA} + r_B X_{NB} \quad (11)$$

$$\bar{r}^2 = r_A^2 X_{NA} + r_B^2 X_{NB} \quad (12)$$

X_{NA} 、 X_{NB} はA、B粒子の個数分率である。Eq.(9)とEq.(10)により、次式が得られる。

$$\left(\frac{N_{AB}}{N_{BA}}\right) = \left(\frac{X_{NB}}{X_{NA}}\right) \quad (13)$$

ゆえに、右辺を X_{NA} 、 R_r を用いて書けば、次のようになる。

$$\left(\frac{N_{AB}}{N_{BA}}\right) = \frac{1}{R_r^3} \cdot \frac{1 - X_{NA}}{X_{NA}} \quad (14)$$

Eq.(8)とEq.(14)により

$$\left(\frac{R_D}{R_r}\right)^2 = \frac{1}{R_r^3} \cdot \frac{1 - X_{NA,o}}{X_{NA,o}}$$

すなわち

$$X_{NA,o} = \frac{1}{1 + R_r \cdot R_D^2} \quad (15)$$

一般に R_D は化学反応式の量論係数 a, b およびA、B成分のモル密度 ρ_A 、 ρ_B によって決まる³⁾ので、Eq.(15)は最適条件に対する X_{NA} と R_r との関係式になる。ゆえに X_{NA} と R_r の一方だけが変えられるとき、例えば、 R_r が固定されたなら、最適値の X_{NA} がEq.(15)によって求まる。また、後で述べるノモグラムを用いて図解的にも求まる。

ただし、前報³⁾で詳述してきた本反応モデルの適用範囲は $X_{AB} > 3.2$ と $N_{BA} > 3.2$ をともに満足する範囲に限られるので、Eq.(15)もこの範囲内でだけ意味をもつことになる。

Eq.(15)によると、 $R_D = 1$ のとき、 $R_r = 1$ なら、最適値 $X_{NA,o} = 0.5$ であり、 $R_D = 0.8$ のとき、 $R_r = 1.03$ なら、 $X_{NA,o} = 0.603$ である。また $R_D = 0.5$ のとき、 $R_r = 0.7$ なら、 $X_{NA,o} = 0.85$ ³⁾となる。この簡単な式による計算値は同じ R_D 、 R_r の条件のもとに、 X_{NA} を変えながら詳細に数値計算を行って見出された最適条件値⁴⁾と完全に一致する。

2. X_{NA} と R_r がともに変えられる場合の最適条件を得るためのノモグラム

上述のように本モデルの適用範囲は $N_{AB} > 3.2$ と $N_{BA} > 3.2$ をともに満足する範囲である。ゆえに前報⁴⁾のFig. 2の斜線部分がモデル適用範囲である。一般にこの範囲内での総括反応率 α_T は高いと考えられる。ここで、 $\epsilon_A = 0.35$ および $\epsilon_A = 0.48$ 、 $\epsilon_A = 0.29$ について最適条件を求める。ただし、 ϵ_A は均一径粒子の体積空間率 $\bar{\epsilon}_0$ のみの関数であり、次式のようになる²⁾。

$$\bar{\epsilon}_0 = 1 - \frac{1}{8} \left\{ 1 + \frac{13}{2} (1 - \epsilon_A) \right\} \quad (16)$$

ゆえに $\epsilon_A = 0.35$ は $\bar{\epsilon}_0 = 0.35$ に相当し、 $\epsilon_A = 0.48$ は $\bar{\epsilon}_0 = 0.45$ 、 $\epsilon_A = 0.29$ は $\bar{\epsilon}_0 = 0.30$ に相当する。なお、A、B混合物の体積空間率 $\bar{\epsilon}$ は R_r 、 X_{NA} および $\bar{\epsilon}_0$ から理論的に求まり²⁾、 $\bar{\epsilon}_0$ を超えることはない。

Fig. 1、Fig. 2およびFig. 3はそれぞれ $\bar{\epsilon}_0 = 0.35$ 、 $\bar{\epsilon}_0 = 0.45$ 、 $\bar{\epsilon}_0 = 0.30$ での反応操作設計の最適条件を描いたグラフである。横軸はA成分の体積分率 X_{NA} で、縦軸は粒径比 R_r である。右下りの大きい帯状の部分はモデル適用範囲であり、縦方向の曲線は $R_D = \text{const.}$ 線上の α_{CT} が等しい点を結んだ等高線である。Fig. 1では、 $\alpha_{CT} = 0.60, 0.80, 0.88$ について描いてあり、Fig. 2では、 $\alpha_{CT} = 0.88, 0.94$ について、Fig. 3では $\alpha_{CT} = 0.75, 0.85$ について描いてある。ただし、 α_{CT}

注) N_{AB} は3.2より少し下回るので厳密には本モデルの適用範囲ではない。

Fig. 1 Nomogram for optimum design;
 $\bar{\varepsilon}_0 = 0.35$

Fig. 3 Nomogram for optimum design;
 $\bar{\varepsilon}_0 = 0.30$

Fig. 2 Nomogram for optimum design;
 $\bar{\varepsilon}_0 = 0.45$

の計算は次式による。

$$\alpha_{CT} = X_{VA} \cdot \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{3.2}{N_{AB}} \right)^{3/2} - \frac{3}{16} \left(\frac{3.2}{N_{AB}} \right)^2 \right\} \cdot N_{AB} \\ + (1 - X_{VA}) \cdot \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{3.2}{N_{BA}} \right)^{3/2} - \frac{3}{16} \left(\frac{3.2}{N_{BA}} \right)^2 \right\} \cdot N_{BA} \quad (17)$$

ここで、 N は X_{VA} , R_r だけの関数として表される⁴⁾。

一般に R_D は反応系によって決まるので、このノモグラムから最適条件 X_{VA} , R_r が求まる。

Fig. 1 では、 $\alpha_{CT} = 0.88$ の二つの曲線で囲まれた領域にある $R_D = \text{const.}$ 線上の点は $\alpha_{CT} > 0.88$ の反応率を持ち、その中でも、モデル適用範囲の曲線と重なった部分では一般に最も高い反応率を持つ。例えば、 $R_D = 1.3$ の反応系に対して、 $X_{VA} = 0.40$, $R_r = 0.90$ の条件で、 $\alpha_{CT} = 0.91$ になる。このような方法で求められる最適条件では、 α_{CT} は普通 0.9 程度であるが、条件によっては、かなり高いものもあり、例えば、 $R_D = 2.5$ のとき、 $X_{VA} = 0.07$, $R_r = 2.10$ の条件に対して、 $\alpha_{CT} = 0.98$ にも達する。**Fig. 1**, **Fig. 2** および **Fig. 3** からわかるように、均一径粒子の体積空間率が大きくなると、モデル適用範囲は小さくなるが、 α_{CT} は逆に大きくなる。

結 言

拡散律速である粉体-粉体反応の操作設計条件として、粒径比 R_r 、体積分率 X_{VA} のうち、一方だけが自由に選べる場合の最適条件を求めるための式を導いた。また、両方とも自由に換えられる場合の最適条件を求めるためのノモグラムを作成し、使用例を述べた。

Nomenclature

D' : modified diffusivity	($\text{ms}^{-1/2}$)	r : particle radius	(m)
N_{AB} : number of B spheres around A sphere	(-)	$\bar{r}, \bar{r}^2$: averaged radius defined by Eqs. (11) and (12),	
N_{BA} : number of A spheres around B sphere	(-)	resp.	(m, m^2)
R_D : $(=D_B'/D_A')$ diffusivity ratio	(-)	t : time	(s)
R_r : $(=r_B/r_A)$ size ratio	(-)	$\bar{t}_f$: geometrical average of the times needed for	

completing reactions for A and B without shell model, $(= (r_A r_B) / (D_A' D_B'))$	[s]	ρ : molar density	[mol m ⁻³]
X_N : number fraction	[-]	τ : $(= t / \bar{t}_f)$ dimensionless time	[-]
X_V : volume fraction	[-]	<Subscript>	
α : volumetric conversion	[-]	A, B : component	
α_T : overall volumetric conversion	[-]	C : transition point	
ϵ_A : surface porosity	[-]	O : optimum	

References

- 1) Ouchiyaama, N. and T. Tanaka : *Ind. Eng. Chem., Fundmt'l*, **19**, 338(1980)
- 2) Ouchiyaama, N. and T. Tanaka : *ibid.*, **20**, 66(1981)
- 3) Shirai M. and T. Tanaka : *J. Soc. Powder Tech.*, Japan, **22**, 683(1985)
- 4) *ibid.*, **22**, 688(1985)
- 5) *ibid.*, **22**, 760(1985)

製剤学関係の会議等開催のお知らせ

今年中に薬学分野で開催が予定されている学会、会議等は以下の通りです。

4月2日—4日

日本薬学会第106年会、千葉大学ほか（連絡先：〒150 東京都渋谷区渋谷2—12—15 日本薬学会 TEL (03)406—3321）

4月8日—10日

5th Pharmaceutical Technology Conference, Harrogate, UK. (Contact : Dr. M.H. Rubinstein, 24 Menlove Gardens North, Liverpool L 18 2 EJ, UK.)

4月16日—19日

32nd Annual Congress of the International Association for Pharmaceutical Technology (APV) : Forum Technologicum, Leiden, The Netherlands. (Contact : International Association for Pharmaceutical Technology, Hafenstrasse 23, D 6500, Mainz, FRG.)

6月3日—5日

4th International Conference on Pharmaceutical Technology, Paris, France. (Contact : Association de Pharmacie Galénique Industrielle, Rue J.B. Clément, 92290, Chatenay-Malabry, France)

7月29日—31日

第11回製剤セミナー（日本薬学会主催）昭和大学諏訪校舎（連絡先：日本薬学会）

9月1日—5日

46th International Congress of FIP (国際薬学会議), Helsinki, Finland. (Contact : FIP Secretariat, Alexanderstraat 11, 2514 JL, The Hague, The Netherlands.)