

入門講座

材料技術研究者のための反応速度論-1

化学反応と物質移動を含む総括反応の律速段階

Rate Controlling Step of Overall Reaction Involving Chemical Reaction and Mass Transfer

三木貴博

Takahiro Miki

中里英樹

Hideki Ono-Nakazato

東北大学 大学院工学研究科
金属フロンティア工学専攻 助手

大阪大学 大学院工学研究科
マテリアル応用工学専攻 助教授

1 はじめに

高温プロセスにおける反応の進行を理解するためには、化学平衡論のほかに反応速度論の知識が必要である。化学平衡論は、無限時間経過した後の最終的な状態を説明するものである。ただし、平衡論は化学反応のゴール地点を教えてくれるものの、スタートからゴールまでの経緯については情報を与えてくれない。一方、反応速度論は、平衡論にはなかった時間のファクターが追加され、反応が辿る経路（反応機構）や所要時間（反応速度）などの情報を与えてくれる。

鉄鋼業界に限らず、「速く、うまく、安く」製品を作ることが製造業にとって重要であることに異論はないと思うが、良いプロセスを考える上でのヒントを反応速度論は教えてくれる。反応速度論に関しては、多くの良書、教科書¹⁻⁹⁾が揃っており、詳細に説明されていることから、これらの書籍を使って知識を得ることが一番良い方法であるが、短期間で多くを理解することは簡単ではないと思われる。特に、「化学反応と物質移動を含む総括反応の律速段階」について簡単にまとめた参考書はなかなか見当たらない。本講座では、鉄鋼プロセスで必要となる反応速度論のエッセンスを抽出して紹介したい。紙面の制限もあることから、厳密性に欠く表現、記述があることを、予めご了承ください。

2 律速段階について

鉄鋼プロセスで取り扱う冶金反応は、異相間（界面）で進行する不均一反応が主体となる。そのため、異相界面への反応成分の供給、界面における化学反応、界面からの反応生成物の除去の3つの素過程（段階）の速度が、全体の反応速度に影響を及ぼす。

理化学辞典¹⁰⁾で律速段階を調べると、以下のように説明されている。「化学反応などの動的過程がいくつかの段階に

よって構成されているとき、そのうちの1つが他の段階に比べて非常に緩慢に進行するために、それによって全過程の進行が実際上支配されてしまうような段階をいう。」よって、上記の3つの素過程のうち、著しく遅いものがあつた場合には、その律速段階となる。

まず、 $A \rightarrow B$ で表される反応の界面における化学反応速度が、 α 、 β 相中の物質移動速度よりも十分大きい場合の模式図を図1に示す。 α 相中の物質Aが界面まで移動し、化学反応を経てBになり、 β 相中に運ばれていく様子を表している。 α 相、 β 相の本体（バルク）の物質濃度（ C_A 、 C_B ）と界面での物質濃度（ $C_{A,i}$ 、 $C_{B,i}$ ）は異なっている。また、反応界面では化学平衡が成立し、反応 $A \rightarrow B$ の平衡定数を $K_{A \rightarrow B}$ とすると、 $K_{A \rightarrow B} = C_{B,i} / C_{A,i}$ が成り立つ。このような状態のことを、**物質移動律速**と呼ぶ。次に、 α 、 β 相中それぞれA、Bの物質移動速度が、界面における化学反応速度よりも十分大きい場合の模式図を図2に示す。 α 相、 β 相の本体（バルク）の物質濃度と界面での物質濃度の差は小さく（ $C_A \approx C_{A,i}$ 、 $C_B \approx C_{B,i}$ ）、反応速度に及ぼす物質移動の影響は含まれない。このような状態のことを、**化学反応律速**と呼ぶ。

ここで、車の生産を例として考えてみる。車の生産工場でのプロセスは、1) 部品の納入、2) 車の組み立て、3) 車の搬出の3つの工程から成り立っていると看做する。もし、部品の納入が遅れたら、車を組み立てられず、車の生産速度は遅くな

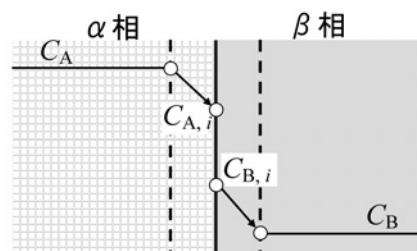


図1 物質移動律速の場合の濃度プロファイル

る。また、完成した車を速やかに工場から搬出しなければ、新たに車を組み立てることができず、この場合も車の生産速度は遅くなる。これら2つの場合が、上記でいう物質移動律速に相当する。もし、部品の納入と、完成車の搬出がスムーズに行われているならば、車の生産速度は、組み立て速度に依存する。この場合が、上記でいう化学反応律速に相当する。

3 律速段階の見分け方

前述の車の生産の場合では、どこの工程に遅れが出ているのかが目視できるが、高温反応の場合はどの段階が反応の進行を遅らせているのかを知ることは難しい。プロセスを改善するためには、どこが問題なのかを知る必要があるが、それを見分けるためのヒントについて説明する。

化学反応速度定数 k 、拡散係数 D 、粘性係数 μ をアレニウス則に従って記述すると下記ようになる。

$$k = k_0 \exp(-E_k/RT) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_\mu/RT) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

化学反応速度定数は、文字通り化学反応速度に影響し、拡散係数、粘性係数は物質移動速度を決定する因子である。一般的に、化学反応速度の活性化エネルギーは 10^2 kJ/molのオーダーであるのに対し、拡散係数、粘性係数の活性化エネルギーはそれより1-2桁小さい値である。そのため、拡散係数、粘性係数の温度依存性は、化学反応速度定数に比べて小さい。

総括反応速度の温度依存性は模式的に図3のように表すことができる。温度が上昇すると、化学反応速度は大きくなるが、物質移動速度はさほど大きくならない。そのため、高温では物質移動速度が化学反応速度に比べて遅くなり、物質移

動律速となる。逆に低温では、化学反応律速となる。活性化エネルギーの違いから、総括反応速度の温度依存性が大きい場合には化学反応律速の可能性が高く、逆に総括反応速度の温度依存性が小さい場合には物質移動律速の可能性が高い。このように、総括反応速度の温度依存性から、律速段階の推定を行うことができる。

更に、流動や攪拌が総括反応速度に影響を及ぼすかどうかで、律速段階を推定できる。図4に、 α 、 β 相における物質の濃度プロファイルの模式図を示す。界面近傍では、物質濃度がバルク（本体）濃度と異なり、例えば、 α 相の場合では濃度は C_A から $C_{A,i}$ まで変化する。このように濃度に変化する領域を境界層と呼び、その厚さを境界層厚さと呼ぶ。流動や攪拌により、図4のように境界層厚さは小さくなり、界面近傍の濃度勾配は急になる。そのため、界面を通過する物質の移動速度は大きくなる。よって、流動や攪拌によって総括反応速度が変化する場合は、物質移動律速である可能性が高い。ただし、流動や攪拌によって反応界面積が増大する場合は化学反応律速の場合もあるので注意を要する。

また、総括反応の次数によって、律速段階を判定できる場合もある。物質移動速度は、濃度勾配に比例する、つまり濃度の1乗に比例することから、物質移動律速の場合の反応次数は一般に1次である。化学反応は、種類によって2次以上

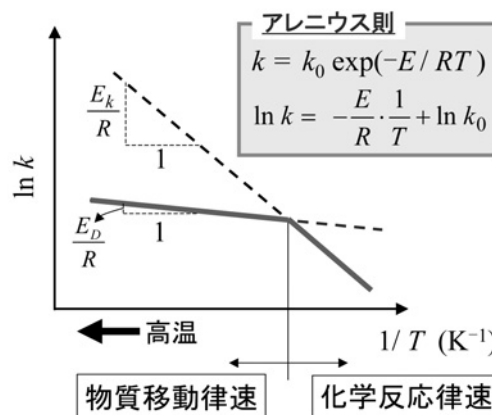


図3 総括反応速度の温度依存性

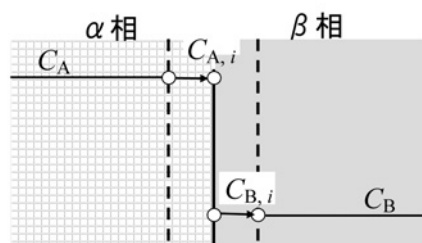


図2 化学反応律速の場合の濃度プロファイル

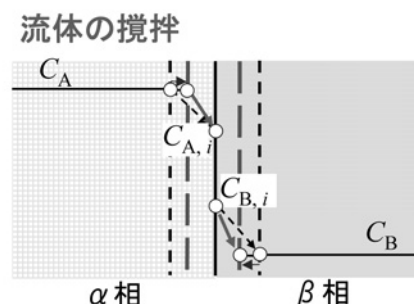


図4 流動・攪拌による濃度プロファイルの変化

となる場合もあることから、総括反応の次数が2次以上の場合は、化学反応律速である可能性が高い。

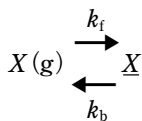
物質移動律速と化学反応律速の特徴を表1に示す。律速段階を推定することができれば、プロセス全体の速度を大きくするために、どのようなアクションを取るべきかがわかる。総括反応速度の向上のためには、物質移動律速の場合は流動や攪拌の強化が必要であり、化学反応律速の場合は温度を高くする必要がある。また、いずれの場合においても、反応界面積を大きくすることで、総括反応速度を向上させることができる。

4 総括反応速度の定式化

次に、例題を用いて、総括反応速度の定式化を説明したい。

例題：溶融金属への気体中単原子分子 X の吸収反応 ($X(g) \rightarrow \underline{X}$)、放出反応 ($X(g) \leftarrow \underline{X}$) の速度は、下記の3つの(直列の)過程によって決定される。この反応の定常状態の速度式を示せ。

- 1) ガス側 $X(g)$ の物質移動(物質移動係数 k_G)、
- 2) 気-液界面における化学反応(吸着過程も含む)



- 3) 液側 $\underline{X}$ の物質移動(物質移動係数 k_L)

解答：気相、液相および界面近傍における X の濃度プロファイルは、図5のようになる。

各過程での単位界面積あたりの速度流束 N は、次の通りとなる。

表1 物質移動律速と化学反応律速の特徴

	温度	活性化エネルギー 温度依存性	反応の次数	流体の流動 (攪拌)
物質移動律速	高温	小	1次	大きく変化
化学反応律速	低温	大	2次以上をと り得る	変化しない

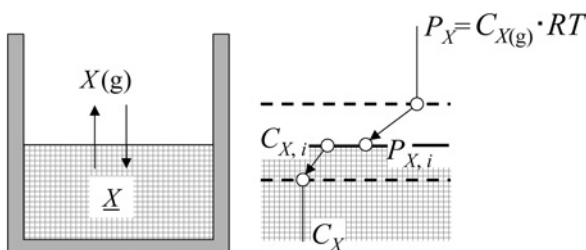


図5 気相、液相および界面近傍での濃度プロファイル

- 1) ガス側 $X(g)$ の物質移動

$$N_G = k_G (C_{X(g)} - C_{X(g),i}) = \frac{k_G}{RT} (P_X - P_{X,i}) \dots \dots \dots (4)$$

- 2) 気-液界面における化学反応(吸着過程も含む)

$$N_C = k_f P_{X,i} - k_b C_{X,i} = k_f \left(P_{X,i} - \frac{C_{X,i}}{m} \right) \dots \dots \dots (5)$$

- 3) 液側 $\underline{X}$ の物質移動

$$N_L = k_L (C_{X,i} - C_X) \dots \dots \dots (6)$$

ここで、状態方程式より $P_X = C_{X(g)} \cdot RT$ 、平衡定数 m については

$$m = \left(\frac{C_X}{P_X} \right)_{eq} = \frac{k_f}{k_b}$$

の関係が成り立つ。

定常状態では、総括反応速度 N は以下ようになる。

$$N = N_G = N_C = N_L \dots \dots \dots (7)$$

- (4)、(6)、(7) 式より、(8)、(9) 式が得られる。

$$P_{X,i} = P_X - \frac{RT}{k_G} \cdot N \dots \dots \dots (8)$$

$$C_{X,i} = C_X + \frac{1}{k_L} \cdot N \dots \dots \dots (9)$$

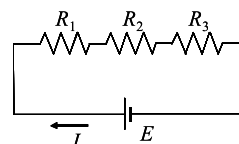
(8)、(9) 式を (5) 式に代入し整理すると、本例題の解答である (10)、(11) 式が得られる。

$$N = k \cdot \left(P_X - \frac{C_X}{m} \right) \dots \dots \dots (10)$$

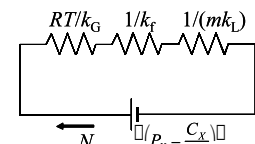
$$\frac{1}{k} = \left(\frac{RT}{k_G} + \frac{1}{k_f} + \frac{1}{mk_L} \right) \dots \dots \dots (11)$$

(10)、(11) 式の物質移動抵抗および化学反応抵抗の関係を、電気抵抗の関係と対比させて図6に示す。電気抵抗の場合、オームの法則より、電流値は起電力を合成抵抗で割った値で計算できる。同様に、定常状態における単位界面積あたりの速度流束 N は、反応の駆動力 ($P_X - C_X/m$) を総括抵抗 ($1/k$)

(a) 電気抵抗



(b) 物質移動抵抗および化学反応抵抗



k : 総括速度定数
 $1/k$: 総括の抵抗
 $1/k_f$: 化学反応の抵抗
 RT/k_G : 気相物質移動の抵抗
 $1/(mk_L)$: 液相物質移動の抵抗

図6 物質移動抵抗・化学反応抵抗と電気抵抗の対比

で割った値から求めることができる。

律速過程があるということは、特定の抵抗が他の抵抗に比べて非常に大きいことを意味する。例えば、ガス側の物質移動の抵抗が、他の2つに比べて非常に大きい場合は

$$\frac{RT}{k_G} \gg \frac{1}{k_f}, \frac{1}{mk_L}$$

となり、

$$\frac{1}{k} \cong \frac{RT}{k_G}$$

と近似できる。よって、速度流束 N は

$$N = \frac{k_G}{RT} \cdot \left(P_X - \frac{C_X}{m} \right)$$

となる。化学反応律速、液側 X の物質移動律速の場合の速度流速も、同様に考えて導出することができる。ここで、律速段階が何であろうと、総括の速度式には必ず平衡定数 m が含まれる点に注意してほしい。すなわち、たとえ物質移動が律速であっても、総括の速度は熱力学平衡に依存する。

5 おわりに

本講座で紹介した内容は、速度論の専門家からみれば、初歩中の初歩の内容となっているが、高温プロセスに関係する方が、まず知っておくべき内容が含まれている。今回紹介させていただいた例は、非常に単純なものであり、実際に遭遇する事例はもっと複雑であり、考察や解析は難しい場合が多

い。しかし、相内や界面近傍での濃度プロファイルを考え、物質の流束や収支を考えて、基礎式を組み立てるのはどのような場合でも同じである。本講座が、奥深い速度論の勉強をスタートするきっかけになれば、幸いである。

参考文献

- 1) R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot: Transport Phenomena, John Wiley and Sons, (1960)
- 2) 慶伊富長: 反応速度論 (第二版), 東京化学同人, (1983)
- 3) 小宮山宏: 速度論, 朝倉書店, (1990)
- 4) 森田徳義: 反応工学要論, 槇書店, (1977)
- 5) 小宮山宏: 反応工学, 培風館, (1995)
- 6) 宝沢光紀, 都田昌之, 菊地賢一, 米本年邦, 塚田隆夫: 拡散と移動現象, 培風館, (1996)
- 7) 谷口尚司, 八木順一郎: 材料工学のための移動現象論, 東北大学出版会, (2001)
- 8) 永田和宏, 加藤雅治編: 解いてわかる材料工学 I, 丸善, (1997)
- 9) 平沢政広: ふえらむ, 3 (1998) 12, 872.
- 10) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五編: 岩波 理化学辞典 第5版, 岩波書店, (1998), 1442.

(2006年5月9日受付)