第 2 回　化学プロセスの中でおきる過渡現象の微分方程式での記述と解法について学ぶ。

配布資料　2021/10/6

いろいろな過渡現象の微分方程式の立て方【基本ステップ】

1. ある瞬間の状態(濃度、温度など、これを X と表す)が与えられている。
2. 検査面を作る
3. その瞬間の検査面での物質、熱の流入・流出速度を求める
4. 非常に短い時間 Δt の間、物質、熱の流入・流出速度は一定であると仮定する
5. その短い時間 Δt の間に検査面内部に蓄積した物質、熱の量 Δq を求める
6. Δq の物質、熱の蓄積に伴う濃度、温度の変化 ΔX を体積、熱容量などから計算する。
7. ΔX を Δt で割って、$\Delta t \to 0$ の極限をとると微分方程式 $dX/dt=\cdots$ が得られる

例 1)完全混合槽のトレーサー濃度変動を表す微分方程式

液体が容積 V[m^3]の容器に体積流量 F[m^3/s]で流入・流出する。槽の中では溶液は十分早くかくはんされているので、流入する溶液は瞬時に完全に混合し、槽内のどの部分をとっても溶液は均一である。すなわち、完全混合槽内部では液体は完全に混合されているので、内部の濃度 C と出口濃度 C_{OUT} は等しい。また流出する溶液も槽内の溶液と同じである。このような槽を完全混合槽と呼ぶ。

流入液中にトレーサー(Tracer)が濃度 C_{IN}[mol/m^3]で溶解している。トレーサーは生成も消失もしない(反応しない)。流入濃度 C_{IN} が変化したときの出口濃度 C の変化を考える。

1.ある瞬間の濃度 (ここでは C と表す)が与えられているとする。

2.適宜検査面を作る
完全混合槽を取り囲む仮想検査面を考える

3.その瞬間の濃度勾配、温度勾配等から、検査面での物質、熱の流入・流出速度を求める
流入速度=流入濃度×体積流量=FC_{IN}　　[mol/m^3]×[m^3/s]=[mol/s]　　(1)
流出速度=流出濃度×体積流量=$FC_{OUT}=FC$　　[mol/m^3]×[m^3/s]=[mol/s]　　(2)

4.非常に短い時間 Δt[s]の間、物質、熱の流入・流出速度は一定であると仮定する
蓄積速度= 流入速度 - 流出速度 $= FC_{IN} - FC = F(C_{IN} - C)$　　[mol/s]　　(3)

5.その短い時間 Δt の間に検査面内部に蓄積した物質、熱の量 Δq を求める
蓄積量= 蓄積速度×$\Delta t = F(C_{IN} - C)\ \Delta t$　　[mol]　　(4)

6.Δq の物質、熱の蓄積に伴う濃度、温度の変化 ΔC を体積、熱容量などから計算する
濃度変化 ΔC =蓄積量／体積= $F(C_{IN} - C)\Delta t / V$　　[mol/m^3]　　(5)

7.ΔC を Δt で割って、$\Delta t \to 0$ の極限をとると微分方程式 $dC/dt=\cdots$ が得られる

$$\Delta C/\Delta t = (F/V)(C_{IN} - C) \tag{6}$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_{IN} - C}{\tau} \qquad (\Delta t \to 0 \text{ の極限}) \tag{7}$$

ここで $\tau = V/F$ [s]は時定数と呼ばれる。

1 次反応を伴う完全混合槽の動特性

1.ある瞬間の濃度 (ここでは C と表す)の分布が与えられているとする。
完全混合槽内部では液体は完全に混合されているので、内部の濃度 C と出口濃度 C_{OUT} は等しい。

2.適宜検査面を作る
完全混合槽を取り囲む仮想検査面を考える

3.その瞬間の濃度勾配、温度勾配等から、検査面での物質、熱の流入・流出速度を求める
流入速度=流入濃度×体積流量=FC_{IN}　[mol/m^3]×[m^3/s]=[mol/s]　(1)
流出速度=流出濃度×体積流量=FC　[mol/m^3]×[m^3/s]=[mol/s]　(2)
反応による消失速度=反応速度定数×濃度×体積＝kCV　[mol/s]

4.非常に短い時間Δt の間、物質、熱の流入・流出速度は一定であると仮定する
蓄積速度= 流入速度 - 流出速度 $= FC_{IN} - FC - \mathrm{k}CV = FC_{IN} - (F+\mathrm{k}V)C$　[mol/s]　(3)

5.その短い時間Δt の間に検査面内部に蓄積した物質、熱の量Δq を求める
蓄積量= 蓄積速度×Δt $= \{FC_{IN} - (F+\mathrm{k}V)C\}\Delta t$　[mol]　(4)

6.Δq の物質、熱の蓄積に伴う濃度、温度の変化ΔC を体積、熱容量などから計算する
濃度変化ΔC =蓄積量／体積= $\{FC_{IN} - (F+\mathrm{k}V)C\}\Delta t／V$　[mol/m^3]　(5)
$=[(F／V)C_{IN} - \{(F／V)+\mathrm{k}\}C]\ \Delta t$

7.ΔC をΔt で割って、Δt→0 の極限をとると微分方程式 dC/dt=･･･が得られる
$\Delta C/\Delta t = [(F／V)C_{IN} - \{(F／V)+\mathrm{k}\}C]$　(6)
$\mathrm{d}C/\mathrm{d}t = [(F／V)C_{IN} - \{(F／V)+\mathrm{k}\}C]$　(Δt→0 の極限)　(7)
$\mathrm{d}C/\mathrm{d}t = [(1／\tau)C_{IN} - \{(1／\tau)+\mathrm{k}\}C]$
$\tau\,\mathrm{d}C/\mathrm{d}t = [C_{IN} - \{1+\mathrm{k}\tau\}C]$

ガスを扱う耐圧実験装置の漏れチェック(警告：この方法の漏れチェックは耐圧容器に限定される。ガラスなど耐圧製の無い装置では絶対してはいけない)

加圧に耐える実験装置の継ぎ目などで漏れがあることを考える。ガスがその継ぎ目の漏れ部分の非常に狭い流路を流出する。流路は狭いので、ガスの流れは層流であり、ガスが漏れる流量 M [mol/s]は、内部の圧 P [Pa]と周囲の圧 P_{ATM} [Pa]の差に比例すると考える。

$$M=k(P-P_{ATM})$$

ここで k は漏れ速度の定数[mol/(Pa・s)]である。M は流出する量を正の方向としている。

出口を閉じた実験装置にガスを充填して加圧したのち、入口も閉鎖して、その中の圧力 P の経時変化を求める。なお、内部の圧力変化はゆっくりしているので、内部の温度 T [K]は一定であるとする。

1.ある瞬間の装置内のガスの物質量 n[mol]が与えられているとする。理想気体を仮定すると、$PV=nRT$ より、内部の圧力は $P=nRT/V$ となる。R は気体定数である。

2.適宜検査面を作る
装置外壁を検査面とする

3.その瞬間の濃度勾配、温度勾配等から、検査面での物質、熱の流入・流出速度を求める
流入速度 ＝0　　(1)
流出速度 $=M=k(P-P_{ATM})$　[mol/s]　　(2)

4.非常に短い時間 Δt の間、物質、熱の流入・流出速度は一定であると仮定する
蓄積速度= 流入速度 - 流出速度 $=0-M=-k(P-P_{ATM})$　[mol/s]　　(3)

5.その短い時間 Δt の間に検査面内部に蓄積した物質量 Δn[mol]を求める
蓄積量 Δn= 蓄積速度 $\times\Delta t=-M\Delta \mathrm{t}=-k(P-P_{ATM})\Delta t$　[mol]　　(4)

6.Δn の物質蓄積に伴う圧力の変化 ΔP を計算する
$\Delta P=\Delta nRT/V=-k(P-P_{ATM})RT\Delta t/V$　[Pa]　　(5)

7.ΔP を Δt で割って、$\Delta t\to 0$ の極限をとると微分方程式 dP/dt=･･･が得られる
$\Delta P/\Delta t=-k(P-P_{ATM})\,RT/V$　　(6)
$\mathrm{d}P/\mathrm{d}t=-k(P-P_{ATM})\,RT/V$　($\Delta t\to 0$ の極限)　　(7)

以上の方法で微分方程式を作り、容器の設計値として V を、実測値として P の時間に対する変化ならびに T と P_{ATM} を得て実験結果を解析すると、未知数 k が決定できる。一定の内部圧力でこの装置を動かすとき、漏れる速度は式(2)で与えられる。