

## 急拡大管路における化学反応の促進

同志社大学工学部 水島 二郎 (Jiro Mizushima)

同志社大学工学部 草地 大輔 (Daisuke Kusachi)

同志社大学工学部 山崎 祐一 (Yuichi Yamazaki)

Department of Mechanical Engineering, Doshisha University

### 1. はじめに

化学工業における化学反応を伴う薬品や化学製品の生産方式には、反応容器中で一括して生産するバッチ生産方式と化学反応流路を用いて連続的に生産する連続生産方式の2通りの方法がある。少量多品種の製品を生産するときには試験管での化学反応のイメージを大きくしたバッチ式生産方式がよく用いられる。この方法では、反応容器に原料を入れ、それぞれの化学反応に最適な条件で化学物質を反応させ、でき上がった製品を反応容器から取り出す。連続生産方式は大量の製品を生産する石油化学や石油精製などで用いられており数年間にわたる連続運転が可能であり、巨大な反応流路が使われている。しかし、最近ではごく小規模で、材料を連続的に供給し、薬品などの化学製品を生産する必要性が生じてきた。また、数ミリ程度の反応流路を用いて個々の血液検査などを即時に行う検査器なども考えられるようになってきた。このような反応流路では、化学反応を促進するための攪拌装置を備えることが困難であるだけでなく、攪拌により化学物質の構造がこわれる危険性もある。したがって、攪拌を行わずに化学反応を効果的に行わせるごく小さい反応流路の設計が必要となる [1]。

連続方式の化学反応流路の最も基本的な形は2つの流入口と1つの流出口をもつ流路である。このような流路の1つである2つの流入口と1つの流出口をもつ対称な急拡大管路流れの研究は Soong, Tzeng & Hsieh [2] によって行われた。彼らは化学反応を伴わない通常の流体について、この管路流れの数値シミュレーションを行い、比較的小さなレイノルズ数では、流れは対称な定常流、非対称な定常流と周期的に振動する周期流の3種類に分類できることを示し、流れの遷移について調べた。このような研究の原型は、1つの流入口と1つの流出口をもつ対称な急拡大管路流れの安定性と遷移について調べた Mizushima & Shiotani [3] にある。この急拡大管路流れについて、彼らはレイノルズ数が小さいとき流れは対称定常流であるが、レイノルズ数が大きくなると非対称定常流となり、さらにレイノルズ数が大きくなると

周期流となることを示し、数学的には、これらの流れはピッチフォーク分岐とホップ分岐により生じることを証明した。

攪拌を行わずに比較的小さなレイノルズ数でいくつかの化学物質を効率よく混合するためには、振動流を発生させて物質拡散を促進することが考えられる。そのために、反応流路内に鈍頭物体(ブラフ・ボディ)を挿入するのがひとつの方法である。一般に、鈍頭物体にジェット状の流れを吹きつけると振動を誘起することが知られており、これは衝撃せん断流不安定性とよばれている [4]。

私たちの研究目標はいくつかの基本的な流路要素をいくつか組み合わせて個々の化学製品の製造に最適な連続方式の化学反応流路を作ることであるが、この報告では、最も基本的な連続方式の化学反応流路として2つの流入口と1つの流出口をもつ対称な急拡大管路(混合流体素子)における2つの物質の化学反応を調べる。小さなレイノルズ数においても化学反応が促進されるように、流路内に角柱を設置する。化学反応が最も促進されるための角柱を設置する位置を中心に調べ、そのときの流れのパターンと流れの遷移について詳しく調べる。

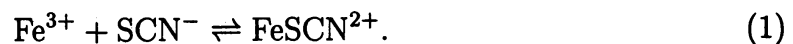
表 1: 化学反応 (1) における化学物質の物性値と反応速度定数

パラメータ	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{SCN}^-$	$\text{FeSCN}^{2-}$
モル濃度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )	$\tilde{A}$	$\tilde{B}$	$\tilde{C}$
拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$\tilde{K}_A = 1.2 \times 10^{-9}$	$\tilde{K}_B = 1.9 \times 10^{-9}$	$\tilde{K}_C = 1.0 \times 10^{-9}$
分子モル質量 ( $\text{g}/\text{mol}$ )	$\tilde{M}_A = 55.8$	$\tilde{M}_B = 58.1$	$\tilde{M}_C = 113.9$
反応速度定数 ( $\text{m}^3/(\text{mol s})$ )	$-\tilde{k}^+ = -1 \times 10^6$	$-\tilde{k}^+ = -1 \times 10^6$	$\tilde{k}^+ = 1 \times 10^6$
反応速度定数 ( $1/\text{s}$ )	$\tilde{k}^- = 1 \times 10^7$	$\tilde{k}^- = 1 \times 10^7$	$-\tilde{k}^- = -1 \times 10^7$

## 2. 問題の定式化

### 2.1 基礎方程式

ここでは、実験的に取り扱いやすく、廃液処理も簡単であり、化学反応の進行を流れの可視化によって確認できる化学反応として、硝酸鉄(III)  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$  とチオ硫酸カリウム  $[\text{KSCN}]$  の反応を考える。この反応は可逆反応であり、反応式は次のように表される。



この反応の特徴は、反応物質が無機物で手に入れ易く扱いやすいこと、 $\text{FeSCN}^{2+}$  は青い色を示すため、平衡が右に傾くほど溶液の色が青くなり、分光器により青の濃度測定を行い生成物の濃度測定が容易にできることがあげられる。この反応に関わるそれぞれの物質の物性値と反応速度定数を表1に示す。

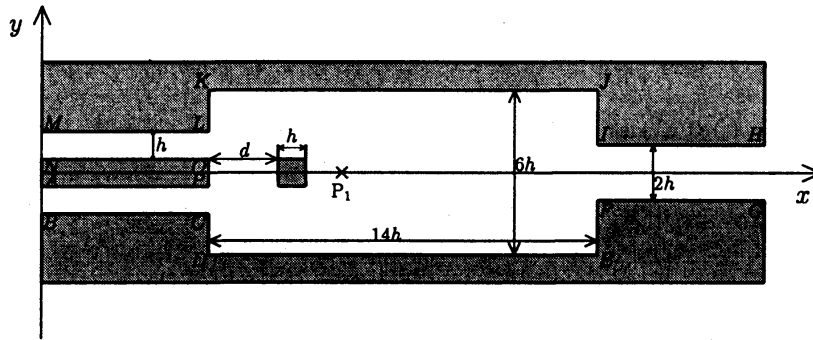


図 1: 連続方式化学反応流路の形状と座標系。

連続生産方式により化学物質の生産に用いる化学反応流路の最も簡単なモデルとして、2つの流入口と1つの流出口をもつ対称な急拡大管を考える(図1)。化学物質Aは幅 $h$ の流入口MNより急拡大部に流入し、同様に化学物質Bは幅 $h$ の流入口ABより急拡大部に流入する。また、2つの流入口の間隔は $h$ とする。これらの2つの化学物質が急拡大部で化学反応をして、化学物質Cが生成する。反応後、物質A, BおよびCは幅 $2h$ の流出口より流出する。急拡大部の幅は $6h$ であり、流路拡大比 $E = EJ/FI = 3h/h = 3$ 、急拡大部の長さ比 $A = KJ/KD = 14h/6h = 7/3$ とする。これらのパラメータの値を用いる理由は、これまでの急拡大管路流れの研究、特に Mizushima & Shiotani [3] の研究においてこれらの値が用いられており、結果を比較するためである。急拡大部に拡大部入り口から下流 $d(=2h)$ 、流路の中心軸上に1辺の長さ $h$ の角柱を挿入する。座標系として、管路の中心軸上に $x$ 軸をとり、これと垂直に $y$ 軸をとる。

流れは2次元非圧縮性流れと仮定し、渦度 $\omega$ と流れ関数 $\psi$ を導入する。流体運動を支配する方程式は、流入口の幅 $h$ と流入口での最大流速 $U_0$ をそれぞれ代表長さとして代表速度を選んで無次元化を行うと、次のように表される。

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \omega}{\partial x} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right), \quad (2)$$

$$\omega = - \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right), \quad (3)$$

ここで、レイノルズ数は  $Re = U_0 h / \nu$  で定義される。ただし、 $\nu$  は流体の動粘性係数である。流入条件として流入口において十分に発達したポワズイユ流を仮定する。流出口での流出条件には、流れが定常な場合は自然流出条件を用い、流れが非定常な場合はゾンマーフェルト放射条件を用いる。管路境界では粘着境界条件(ノン・スリップ境界条件)を用いる。

化学物質が流れによって運ばれ、拡散して混じり合うことにより、化学反応が起こる。したがって、化学物質の濃度の時間変化は反応拡散方程式によって支配される。化学物質の時間変化を支配する反応拡散方程式を無次元量で書くため、化学物質 A ( $Fe^{3+}$ ) のモル濃度  $\tilde{A}$  に分子モル質量  $M_A$  をかけて化学物質 A の質量密度を求め、これを溶媒である水 Z の質量密度  $\tilde{Z} M_Z$  でわり、化学物質 A の無次元質量濃度  $A$  を  $A = \tilde{A} M_A / (\tilde{Z} M_Z)$  で定義する。化学物質 B ( $SCN^-$ ) と C ( $FeSCN^{2+}$ ) についても同様に定義すと、無次元質量濃度  $A, B, C$  の時間発展を支配する反応拡散方程式は次のように表せる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial A}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial A}{\partial y} &= \frac{1}{Sc_A Re} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} \right) - k_A^+ AB + k_A^- C, \\ \frac{\partial B}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial B}{\partial y} &= \frac{1}{Sc_B Re} \left( \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 B}{\partial y^2} \right) - k_B^+ AB + k_B^- C, \\ \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial y} &= \frac{1}{Sc_C Re} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + k_C^+ AB - k_C^- C. \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、係数  $k_A^+, k_B^+, k_C^+, k_A^-, k_B^-, k_C^-$  は次式で定義される定数である。

$$\begin{aligned} k_A^+ &= k^+ \frac{h}{U_0} \frac{Z M_Z}{M_B}, & k_B^+ &= k^+ \frac{h}{U_0} \frac{Z M_Z}{M_A}, & k_C^+ &= k^+ \frac{h}{U_0} \frac{Z M_Z M_C}{M_A M_B}, \\ k_A^- &= k^- \frac{h}{U_0} \frac{M_A}{M_C}, & k_B^- &= k^- \frac{h}{U_0} \frac{M_B}{M_C}, & k_C^- &= k^- \frac{h}{U_0}. \end{aligned}$$

また、 $Sc_A, Sc_B, Sc_C$  はシュミット数であり、 $Sc_A = \nu / K_A, Sc_B = \nu / K_B, Sc_C = \nu / K_C$  で定義される。ただし、 $K_A, K_B, K_C$  はそれぞれ化学物質 A, B, C の拡散係数である。化学物質 A, B, C の流入口 (図 1 の MN) での境界条件として

$$A = B = 0.08, \quad C = 0 \quad (5)$$

とした。すなわち、A と B は同じ質量濃度で流入する。また、反応によって生じる化学物質 C は流入口より流入しない。流出口 (図 1 の HG) での流出条件としては濃度の勾配が 0、すなわち

$$\frac{\partial A}{\partial x} = \frac{\partial B}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (6)$$

を用いた。管路壁での境界条件には境界に垂直方向の濃度勾配が0であるとした。ここで考えている化学反応は可逆反応であるため、十分に反応が進んでも化学物質AまたはBがすべてなくなることはない。

### 3. 数値シミュレーションの方法

数値シミュレーションにおいては、計算領域を格子状に離散化して、基礎方程式を差分近似することによって初期値・境界値問題として解く。渦度輸送方程式(2)および反応拡散方程式(4)における時間微分はオイラー前進差分で近似し、空間微分は4次精度の中心差分で近似する。ポアソン方程式(3)の空間微分も4次精度の中心差分で近似して、SOR法を用いて数値的に解く。ここでは、渦度 $\omega$ と流れ関数 $\psi$ を用いて数値シミュレーションを行っているため、角柱の境界における流れ関数 $\psi$ の値が境界条件として必要となる。角柱上での流れ関数の値は、角柱周りで圧力勾配を1周積分して得られる積分値が0である条件、すなわち圧力の1価性から求めた。計算では、格子間隔 $\Delta x$ と $\Delta y$ を $\Delta x = \Delta y = 0.1$ とし、時間間隔 $\Delta t$ を $\Delta t = 0.001$ とした。

## 4. 数値シミュレーションの結果

### 4.1 流路中の濃度場と流れ場

私たちの研究の最終的な目標は、いくつかの基本的な流路素子を組み合わせて、個々の化学製品に最適な流路を作ることであるが、ここでは最も簡単なモデルを採用しているため、たった1つの短い流路でも化学反応が十分に起こるように工夫が必要となる。数値シミュレーションのパラメータは無次元量の組( $Re$ ,  $Sc_A$ ,  $Sc_B$ ,  $Sc_C$ ,  $k_A^+$ ,  $k_B^+$ ,  $k_C^+$ ,  $k_A^-$ ,  $k_B^-$ ,  $k_C^-$ )であり、これらの値を与えることによって数値シミュレーションを行うことができるが、これらのパラメータの値の間には関係があるので、それぞれを独立に与えることはできない。ここでは、代表長さを $h = 1$  mm、代表速度を $U_0 = 10$  cm/s程度であるとする。溶媒が水であるとするれば、動粘性係数は $\nu = 0.01$  cm<sup>2</sup>/sであることを考慮するとレイノルズ数はおよそ $Re \sim 100$ 程度である。化学物質の拡散係数と反応速度定数は表1に示す値をもつ。これらの物性値より、計算パラメータの値を算出すると、 $Sc_A = 833$ ,  $Sc_B = 526$ ,  $Sc_C = 1000$ ,  $k_A^+ = 1.7 \times 10^5$ ,  $k_B^+ = 1.8 \times 10^5$ ,  $k_C^+ = 3.5 \times 10^5$ ,  $k_A^- = 4.9 \times 10^4$ ,  $k_B^- = 5.1 \times 10^4$ ,  $k_C^- = 1.0 \times 10^5$ となるが、前にも述べたようにここでは短い流路でも十分反応が起こるように、 $Sc_A = 7.4$ ,  $Sc_B = 4.7$ ,  $Sc_C = 8.93$ ,  $k_A^+ = 1.7 \times 10^3$ ,  $k_B^+ = 1.8 \times 10^3$ ,

$k_C^+ = 3.5 \times 10^3$ ,  $k_A^- = 4.9 \times 10^2$ ,  $k_B^- = 5.1 \times 10^2$ ,  $k_C^- = 1.0 \times 10^3$  とおく. ただし, レイノルズ数については  $0 \leq Re \leq 200$  の範囲で計算を行う.

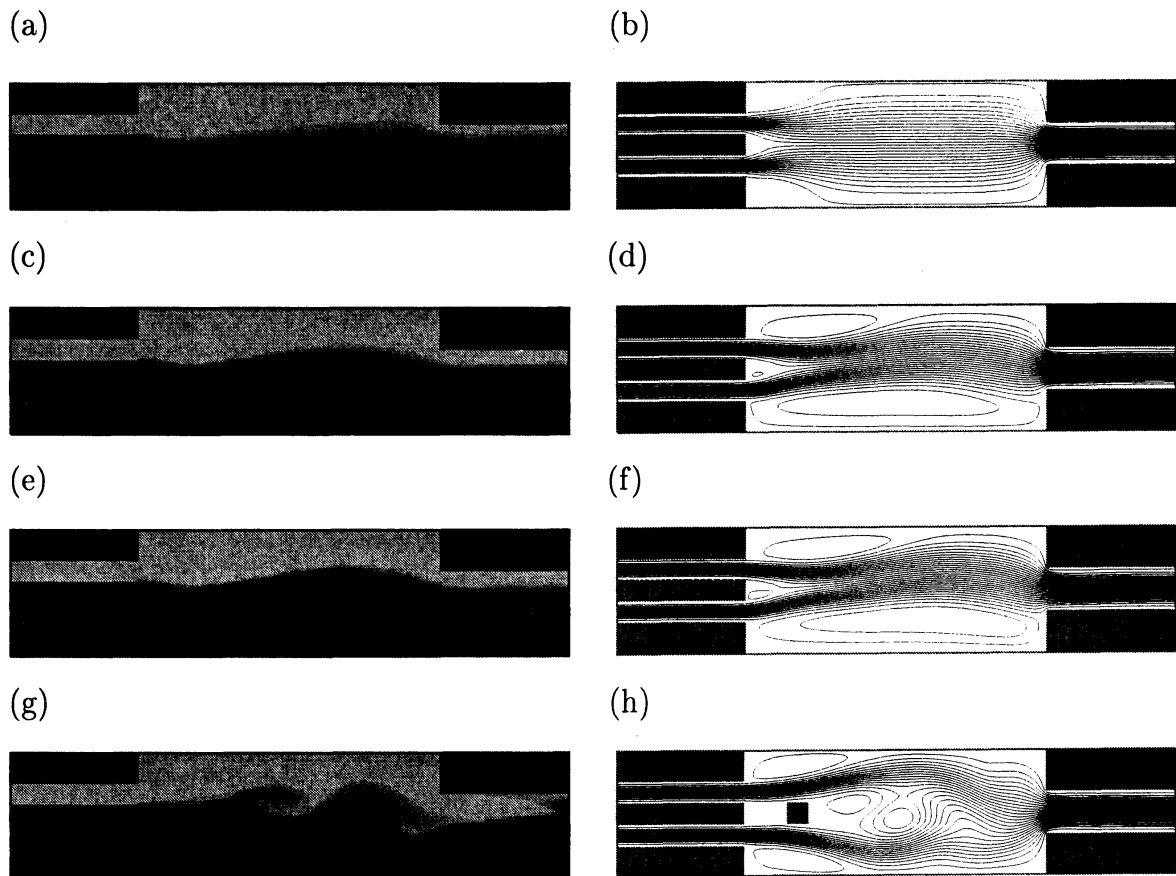


図 2: 濃度場と流れ場.  $Sc_A = 7.4$ ,  $Sc_B = 4.7$ ,  $Sc_C = 8.9$ . (a), (c), (e), (g): 濃度場. (b), (d), (f), (h): 流れ場. (a), (b):  $Re = 30$ , 角柱なし. (c), (d):  $Re = 90$ , 角柱なし. (e), (f):  $Re = 110$ , 角柱なし. (g), (h):  $Re = 110$ , 角柱あり.

速度場の初期条件については, 十分発達したポワズイユ流とし, すべての化学物質の濃度は 0 であるとした. 数値シミュレーションの結果から得られた濃度場と流れ場を図 2 に示す. 図 2 (a) と (b) はそれぞれ急拡大部に角柱がない場合の  $Re = 30$  での濃度場と流れ場である. 濃度場 (図 2 (a)) はカラーで出力している図を白黒で印刷されているため見づらいが, 薄い灰色で示されているのが化学物質 A の濃度で, 中間の濃さの灰色で示されているのが化学物質 B の濃度であり, 濃い灰色が化学反応によって生成する化学物質 C である.  $Re = 30$  のとき, 化学物質の濃度場は流路中心軸についてほぼ対称であり, 化学物質 C はその中心軸にのみ見られ, 十分には化学反応が進行していない. そのときの流れ場 (図 2 (b)) もほぼ対称な定常流で

あり、流線が互いに交わらずに物質は分子拡散によってのみ広がっていると考えられる。

流路拡大部に角柱を入れない場合には、図 2 (c)-(f) に示すように、 $Re = 90$  のときと  $Re = 110$  のときの流れ場はほとんど同じである。 $Re = 110$  のときの濃度場は図 2 (e) に見られるように中心軸に対する対称性を失っている。化学物質 A と化学物質 B の境界面は曲がっており、その境界面に沿って化学物質 C が生成されている。境界面が曲がる理由は図 2 (f) を見ればわかるように、流れが蛇行しているためである。このときも流れ場は定常流である。2つの化学物質 A と B が化学反応する反応面の長さは  $Re = 30$  のときに比べて長くなっている。

流路拡大部に角柱を入れると、同じ  $Re = 110$  のときでも、図 2 (g) に示すように、濃度場は振動をしている。この振動によって、化学物質 A と化学物質 B の混合が促進され、化学物質 C が生成も促進されると考えられる。このときの速度場は図 2 (h) に示されているように振動流である。

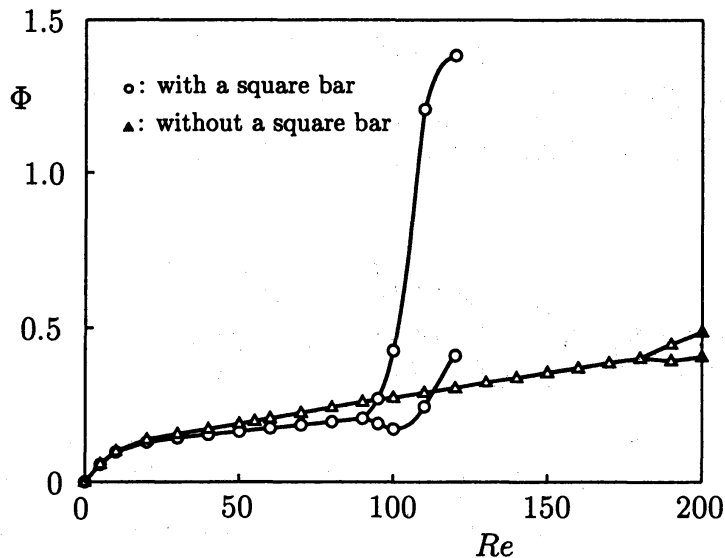


図 3: 化学反応によりできる化学物質 C の生成率  $\Phi$ .

## 4.2 化学反応による化学物質 C の生成率

流路出口 (図 1 の HG) から取り出される化学物質 C の生成率  $\Phi$  (単位時間あたりに流出する化学物質の量) を

$$\Phi = \int_{-h}^h C u dy \quad (7)$$

によって定義する。化学物質 C の生成率  $\Phi$  は流出口での流速  $u$  と濃度  $C$  との積で決まる。したがって、流れが遅いと物質拡散が大きく化学反応が十分に進行するが、流出口での流速が小さいため生成率は小さくなる。一方、流れが速いと拡散が広がりやすく化学反応が十分に進行しないが、流出口での流速が大きいため生成率が大きくなる。

ここでは、 $Re \leq 200$  の範囲で  $\Phi$  を数値シミュレーションにより求めた。その結果を図 3 に示す。図 3 では横軸にレイノルズ数  $Re$  をとり、縦軸に化学物質 C の生成率  $\Phi$  をとったグラフであり、'△' のついた線は角柱がない場合の生成率  $\Phi$  を表し、'○' のついた線は急拡大部に角柱がある場合の生成率  $\Phi$  を表す。あるレイノルズ数で線が 1 本するとき、生成率は時間的に一定であることを示し、2 本に分かれているときは生成率  $\Phi$  がほぼ正弦関数的に時間変化しており 2 本の線はその極大と極小を示している。

角柱がないとき (△), 生成率  $\Phi$  はレイノルズ数にほぼ比例して増加する。 $Re \sim 180$  で  $\Phi$  が時間的に振動するが、あまり大きくはならない。これに対して、急拡大部に角柱があるとき (○),  $Re \sim 90$  まではむしろ角柱がないときに比べて生成率が小さくなっている。この理由としては、角柱があるときには角柱の長さ分だけ 2 つの物質の接触面が少なくなり生成率が少なくなったからであると考えられる。 $Re \sim 90$  を超えると角柱があるときのほうが生成率が急激に大きくなる。このように、角柱がある場合は、角柱が振動流を励起するので、溶媒である流体の渦運動によって物質の混合が促進され、したがって化学反応も促進されることがわかる。

### 4.3 流れの分岐構造

数値シミュレーションの結果、流れ場は流路中心軸に対して対称な定常流である場合 (図 2 (b):  $Re = 30$ , 角柱なし) と非対称な定常流となる場合 (図 2 (d) と (f):  $Re = 90$ ,  $Re = 110$ , 角柱なし) および振動流となる場合 (図 2 (h):  $Re = 110$ , 角柱あり) の 3 つの場合があることがわかった。ここでは、これらの流れ場が生じる理由を調べるため、基礎方程式 (2) と (3) の解の分岐構造を求める。

対称定常流から非対称定常流への遷移を調べるために、代表物理量として管路中心軸上の代表点  $P_1$  (図 1 の × 印の地点) における  $y$  方向速度  $v_1$  をとる。角柱がないときの解の分岐図を描くと図 4 のようになる。図 4 (a) で実線は安定な定常流を表し、点線は不安定な定常流を表している。レイノルズ数が臨界レイノルズ数  $Re_c = 74.7$  より大きくなると、対称定常流は不安定となり、ピッチフォーク分岐により非対称定常流が現れる。 $Re_c = 125.8$  で再びピッチフォーク分岐が生じ、非対称定常流はなくなって、対称定常流が安定となって流れは対称定常流となる。図 4 (b) で破線は振動



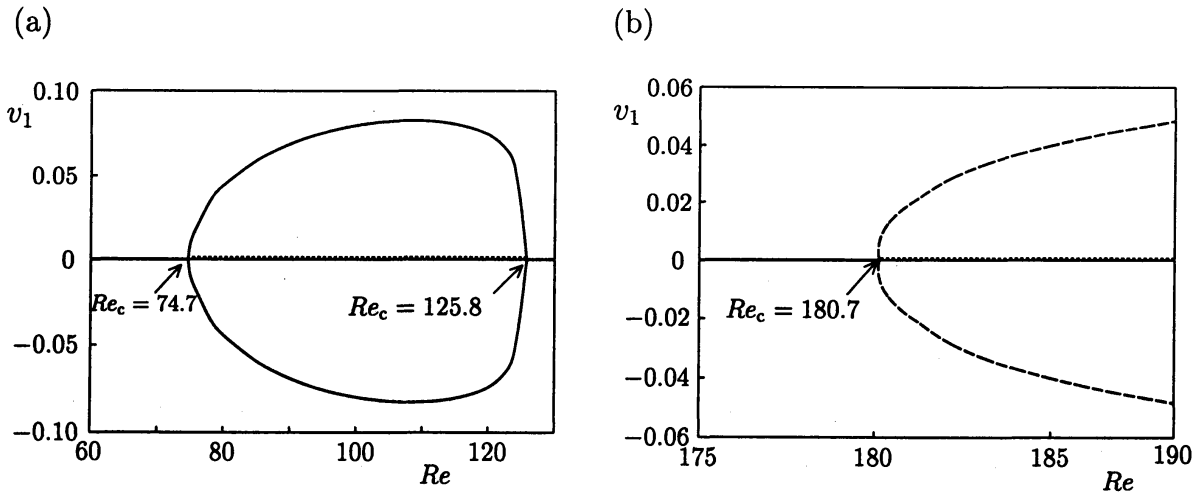


図 4: 分岐図. 角柱なし. 実線: 安定な定常流, 点線: 不安定な定常流. 破線: 安定な振動流. (a): ピッチフォーク分岐. (b): ホップ分岐.

流における  $v_1$  の極大値と極小値を表している. レイノルズ数が臨界値  $Re_c = 180.7$  より大きくなると, 対称定常流は不安定となりホップ分岐により振動流が現れる.

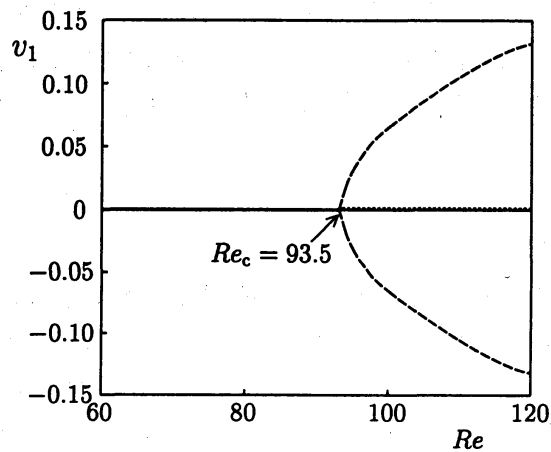


図 5: 分岐図. 角柱あり. ホップ分岐. 実線: 安定な定常流, 点線: 不安定な定常流. 破線: 安定な振動流.

急拡大部に角柱があるときの解の分岐図は図5のようになる. このときには, ピッチフォーク分岐は起こらず, 対称定常流から直接にホップ分岐により振動流へと遷移する. ホップ分岐の臨界レイノルズ数は  $Re_c = 93.5$  であり, 角柱がないときに比べて約  $1/2$  程度の小さいレイノルズ数である. このように, 角柱を急拡大部に入れ

ることにより、流れは小さなレイノルズ数においても容易に振動流となり、化学物質の混合が促進されて、反応も進行しやすくなる。

## 5. 今後の課題

この報告では、2つの流入口と1つの流出口をもつ混合流路素子について、数値シミュレーションによってその流れ場と化学物質の濃度場の性質を詳しく調べた。私たちの最終目的は、混合流路素子以外にも混合促進素子、整流素子、熟成素子、分配素子などいろいろな機能をもつ流路素子をつくり、それらの流路素子を連結して、目的にあった化学反応流路をつくることである。今回の研究では、混合流路素子だけを調べたので、他の流路素子についても流れ場と其中での化学反応について調べる予定である。ここで取り扱った化学反応は可逆反応であるが、化学工業では非可逆反応が重要である。また、実際には多くの化学物質が反応に関与する場合が多いので、より現実の化学製品に近い化学物質の生産に関係した流路を考える予定である。実際に化学物質を生産する場合には、反応により生成される物質が流出口より均一な濃度で得られる必要がある。

## 参考文献

- [1] 植田利久: 反応系の流体力学. (コロナ社, 2002) 第7章.
- [2] C. Y. Soong, P. Y. Tzeng & C. D. Hsieh: Numerical investigation of flow structure and bifurcation phenomena of confined plane twin-jet flows. *Phys. Fluids* **10** (1998) 29105-29121.
- [3] J. Mizushima & Y. Shiotani: Transitions and instabilities of flow in a symmetric channel with a suddenly expanded and contracted part. *J. Fluid Mech.* **433** (2000) 355-369.
- [4] D. Rockwell & E. Naudascher: Self-sustained oscillations of impinging free shear layers. *Ann. Rev. Fluid Mech.* **11** (1979) 67-94.