

## オンライン授業雑感

常木英昭

コロナウイルス騒ぎで、非常勤勤務であった大学に登校しなくなってから3週間ほどになる。大学の授業は連休明けからのためまだ始まっていないが、研究室の新4年生とはメールベースで、クイズを出しては解説をするというオンライン授業？をやっている。

学生も研究室での実験ができないため、昨年より前向きに取り組んでくれているようで、また当方もあまり外出できないため時間がとれるので少し力が入っている。学生によってはすぐに回答を返す人もおれば、メッキリギリになる人もおり、様々であるが、早めに回答してくれるとコメントを返して往復できるのがよい。そのクイズから一つご紹介したい。

エチレンを酸化してエチレンオキシドを合成する銀触媒において銀担持前後の比表面積の変化から銀の平均粒径を求めるとというのが最初のクイズであった。ご存じのように銀触媒の担体は $\alpha$ アルミナで比表面積は $1\sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さい。これは比表面積が大きい(すなわち細孔径が小さい)と触媒有効係数が小さくなりがちで逐次酸化が起りやすいためである。この現象についてはWheelerが解析解を提出している<sup>1)</sup>。

$A \rightarrow B \rightarrow C$  という逐次反応において

$\alpha_A$ : Aの転化率、 $\alpha_B$ : Bの収率、 $k_1, k_2$ : 反応速度定数 $\rightarrow S = k_1/k_2$  とすると

拡散の影響がない場合

$$\alpha_B = \frac{S}{S-1} (1-\alpha_A) \left[ (1-\alpha_A)^{\frac{1-S}{S}} - 1 \right]$$

拡散律速の場合

$$\alpha'_B = \frac{S}{S-1} (1-\alpha_A) \left[ (1-\alpha_A)^{\frac{1-\sqrt{S}}{\sqrt{S}}} - 1 \right]$$

となるのはよく知られている。(図1)

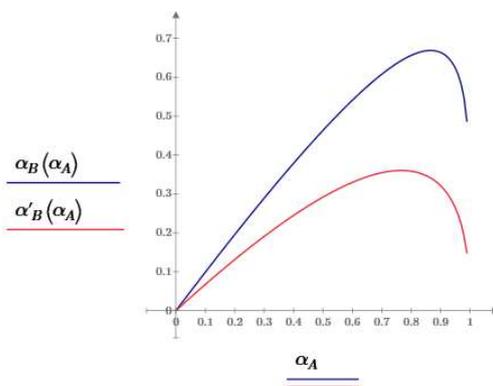


図1 逐次反応に対する拡散律速の影響

この理由を解説したが言葉足らずでうまくイメージできないようであった。そこで、自分で触媒層内部の濃度分布を考えてもらってイメージしてもらうことにした。

図2に、教科書などでよく見られる拡散律速の場合の反応物Aの濃度分布の1例を

示す。

1 次反応、無限平板厚み  $L$ 、反応速度定数

$k$ 、拡散係数  $D_A$ 、 $\phi = L\sqrt{\frac{k}{D_A}} = 10$  とすると

濃度分布の式は  $C_{AS}$  を触媒表面濃度とすると

$$C_A = C_{AS} \cosh(\phi l/L) / \cosh(\phi)$$

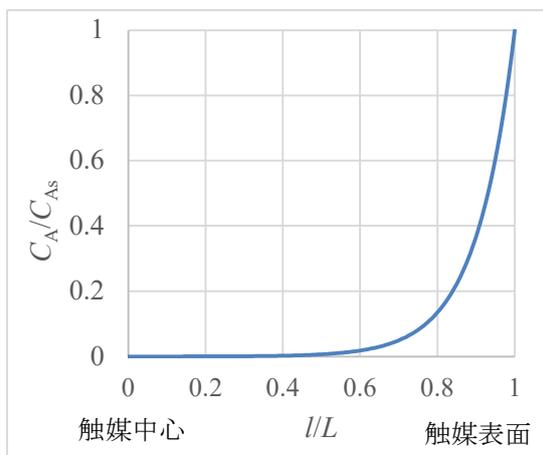


図2 触媒内部の反応物の濃度分布

$A \rightarrow B$  の反応で図2のAの分布は教科書でもよく出てくるのであるが、Bの分布の図はあまり見かけない。逐次反応を考える上でBの分布がどうなっているかを考えるのは重要であるため、これがどうなるかイメージをフリーハンドで記入してもらうことにした。

$D_A = D_B$  の場合図3のようになるのであるが、あまり正解が無かった。いろいろヒントを出していくと、解に近づいていくが、触媒の内部でBの濃度が大きくなるということがイメージしにくいようであった。さらにBの拡散係数が小さいと内部の濃度が大きくなるということも理解しにくいようである。

これらが理解できると、逐次反応

$A \rightarrow B \rightarrow C$  での濃度分布がどうなるかは比較的容易に解にたどり着くようである。

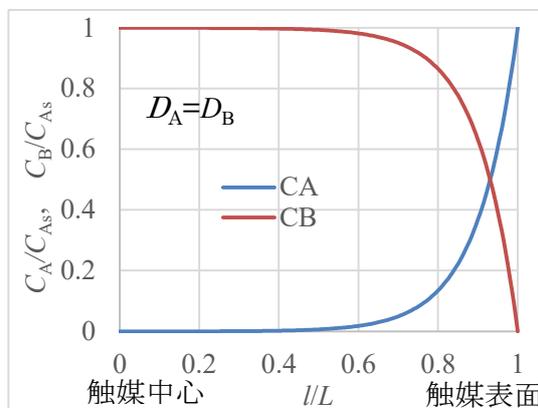


図3 触媒内部の生成物の濃度分布

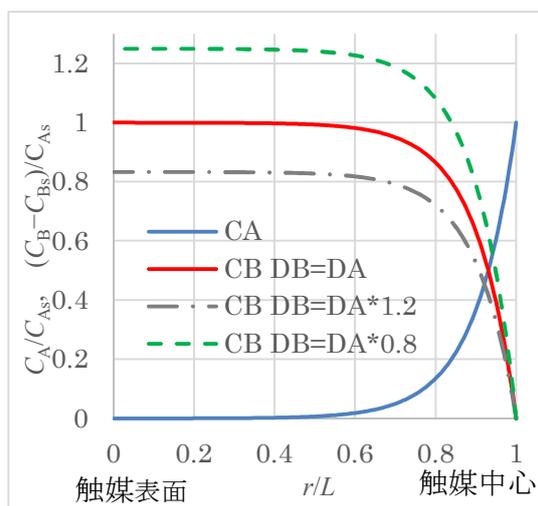


図4 触媒内部の生成物の濃度分布-2

逐次反応の時の物質収支式は

$$D_A(d^2C_A/dl^2) - k_1C_A = 0$$

$$D_B(d^2C_B/dl^2) + k_1C_A - k_2C_B = 0$$

$$D_C(d^2C_C/dl^2) + k_2C_B = 0$$

境界条件は

$$l = L \text{ で } C_A = C_{AS}, C_B = C_{BS}, C_C = C_{CS}$$

$$l = 0 \text{ で } dC_A/dl = dC_B/dl = dC_C/dl = 0$$

でこれを解くのは結構面倒なのであるが、ちゃんと解いた学生もいてなかなか頼もしい。

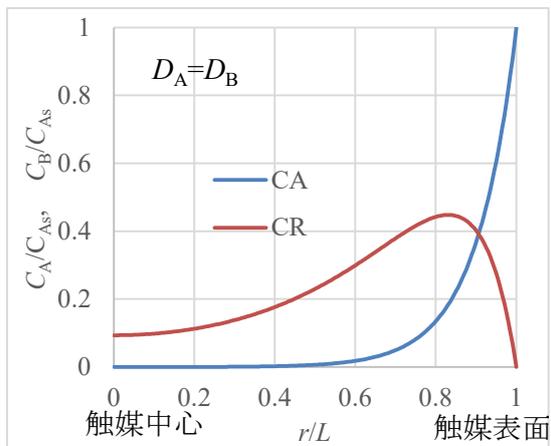


図 5 逐次反応がある場合の濃度分布

解は  $D_A=D_B$  の場合図 5 のようになる。

図 3 で拡散律速のため A の供給が追いつかず、A の濃度が 0 に近い触媒内部の領域で、B が高濃度に存在すれば、B が生成しないにもかかわらず B の消費が起こるので拡散律速でない場合に比べて B の選択率が低下することが理解できる。

普段は Wheeler の図を紹介する程度なので、あまり深掘りすることはないのであるが、聞いている方は実は本質的な理解に至っていなかったのではないかと反省しているところである。

この稿が出る頃には、コロナウイルス感染も先が見えていると期待している。

---

1) Wheeler, Advan. Catal, III, 249(1951)

(2020.4.23)