

ガス系における吸着剤粒子内の表面拡散と 超ミクロ孔内の拡散のメカニズム

その(2) 超ミクロ孔内拡散について

Review on Mechanism of Surface Diffusion and Intracrystalline Diffusion in Adsorbent Particles in Gaseous Phase Part (2) Intracrystalline Diffusion

茅原 一之*・鈴木 基之*・河添 邦太郎*

Kazuyuki CHIHARA, Motoyuki SUZUKI and Kunitaro KAWAZOE

前節^{C-4)}においては、ガス系における吸着剤粒子内の表面拡散について、そのメカニズムに関する既往のいくつかのモデル及び実測値を比較整理した。その結果、表面拡散のメカニズムに関しては、大略解明されているが、しかし、表面拡散係数の推算に関しては、いまだ検討すべき問題点が残されていることがわかった。ここではガス系における超ミクロ孔を有する吸着剤粒子内の拡散について、そのメカニズムに関する既往のモデル及びそれに基づく超ミクロ孔内拡散係数の推算法、そしてまた実測値を比較検討する。

3. 超ミクロ孔内拡散

ゼオライトや分子ふるいカーボンの結晶の超ミクロ孔内に入りこんだ分子は、周囲の結晶格子のポテンシャル場の中にとりこまれた一種の吸着状態と考えられるが、その状態で超ミクロ孔内を拡散する。前述したように^{C-4)}吸着分子と周囲の結晶格子の分子間力によって決定されるポテンシャルエネルギーの分布があり、それは図1-a, b^{C-4)}のような場合もあり、また超ミクロ孔拡散の場合、表面拡散と異なり、c ないしはeのような状態もある。

表面拡散については、単分子層以下の吸着量においてその拡散のメカニズムは、ポテンシャルエネルギー分布(図1^{C-4)})における吸着熱 E_a 、拡散の活性化エネルギー E_s 、及び並進運動のエネルギー RT の大小関係で、二次元気体として説明される場合と hopping model による活性化拡散として説明される場合とがあった。超ミクロ孔拡散においても、その拡散のメカニズムとして、ひとつには超ミクロ孔内で、エネルギー障壁 E_d 以上のエネルギーを得てporeの軸方向に直進飛行する分子が拡散に寄与するとして説明される場合と、一方では、活性化拡散としてつまり、siteに吸着している分子が、ポテンシャルエネルギーの高い障壁での遷移状態を経て他のsiteに移動するとして説明される場合がある。

更に、超ミクロ孔内の拡散も表面拡散と同様、吸着量の勾配を推進力としてFickの式((2)式)により表現されるが、このように定義された超ミクロ孔拡散係数 D もまた、吸着剤-吸着質の系によって大きく異なり、また同じ系でも、温度及び吸着量によって変化する。

超ミクロ孔拡散の拡散係数の吸着量依存性についてはまず本来この拡散が化学ポテンシャルの勾配によるものであるとして説明されている。もうひとつには、超ミクロ孔内の直進飛行分子が拡散に寄与する場合に拡散係数が吸着量に逆比例することについては吸着分子が増加すると衝突頻度が増加する、つまり平均自由行程が吸着量に逆比例することで説明されている。

ここでは、まず超ミクロ孔を有する代表的な物質、ゼオライト及び分子ふるいカーボンについて、その超ミクロ孔内のポテンシャルエネルギー分布について説明し、次に、その超ミクロ孔内での拡散のメカニズムのモデルを前述の二つの場合について各々説明する。そこでは、拡散係数の理論的な予測が試みられている。更に実測データ及びモデルとの比較について、言及し、超ミクロ孔内拡散係数の推算の可能性を示す。

3.1 ポテンシャルエネルギー分布

a) ゼオライトの場合

ゼオライトについては、結晶構造が明確になっているので、結晶格子と拡散分子との分子間力による相互作用について、いくつかの推算式に基づいて、ポテンシャルエネルギー分布が計算される。ゼオライトは、数個の拡散分子を収容しうるcavityと、それをつなぐwindowで形成される超ミクロ孔をもっていて、拡散を考える際に問題となるのは、windowを分子が通り抜ける際のポテンシャルエネルギーの変化である。その変化はwindowの中心において、ポテンシャルエネルギーが高くなる場合と低くなる場合とに分けられる。図10に計算結果の例^{W-2)}を示すが、aの場合は3Aゼオライト

(図10-bに示すように酸素の8員環にカリウムが結合している)に対して、拡散分子がアルゴンの場合である。

* 東京大学生産技術研究所 第4部

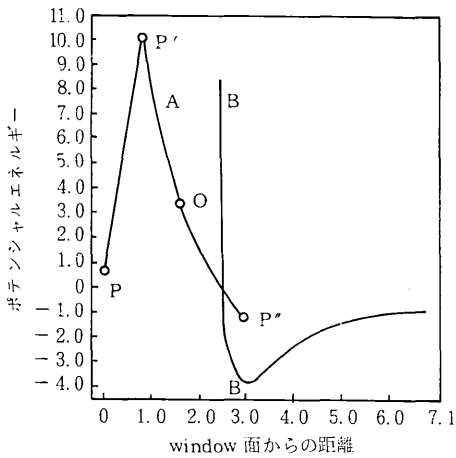


図10-a 3Aタイプのゼオライトにおけるwindow付近でのポテンシャルエネルギーの変化(アルゴンの場合)^{W-2)}
 Aは図10-bに示す経路(εとして2.2 Åを仮定)でのポテンシャルエネルギー変化
 Bはcavity内の表面からの距離によるポテンシャルエネルギー変化

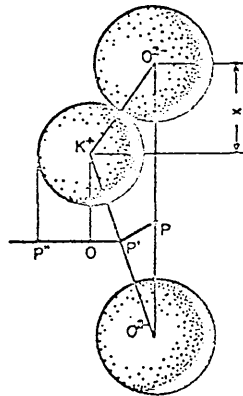


図10-b 3Aタイプのゼオライトにおけるwindow付近のカリウムイオンの位置^{W-2)}

window に近づくと、反撥力が強く働き、ポテンシャルエネルギーの障壁としては、cavity の表面の吸着状態からの差として、約14 Kcal/mole と推算される。このような場合は、分子はcavity 内の表面からwindowでの遷移状態を経て、隣のcavity へと、活性化拡散してゆくと考えられる。

図10-c の場合は、5Aゼオライトの酸素の8員環のwindow に、希ガスが接近した場合のポテンシャルエネルギーの変化である。この場合にはwindow において、引力が強く働きポテンシャルエネルギーの谷となる。この場合について、拡散のメカニズムは両極端の場合として2通り考えられる^{W-2)}。それはcavity に存在する拡散分子とwindow に存在する拡散分子の存在確率比によつて、区別されるもので、cavity の拡散分子の存在確率が高い場合には、3.3で示す衝突モデルとなり、一方、window の存在確率が高い場合は活性化拡散となる。

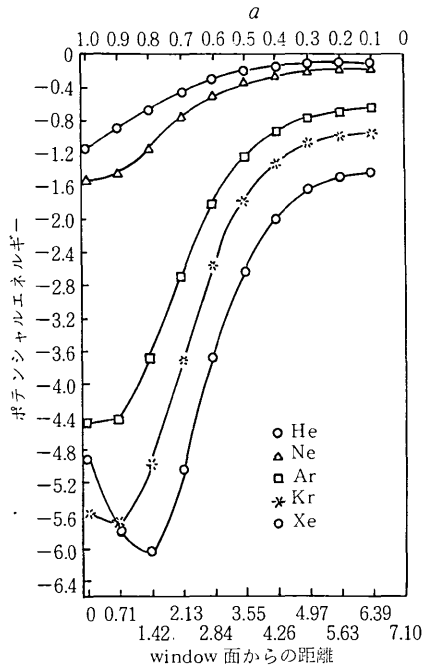


図10-c 5Aタイプのゼオライトにおけるwindow面の中心軸上でのポテンシャルエネルギーの変化(希ガスの場合)^{W-2)}

b) 分子ふるいカーボンの場合

分子ふるいカーボンの結晶構造は、ゼオライトほど明確ではないが、図11に示すようなグラファイト化した構造をかなり含んでいるものと考えられている。拡散分子はグラファイトの層状構造の間のスリット状の空間、つまり超マイクロ孔を拡散し、またそのマイクロ孔内のポテンシャルの安定位置に吸着する。

Walker^{W-2)} らは、図11に示すようなグラファイト構造において、図12のような二つの方向の拡散の経路を考えて、グラファイトの層の間隔をパラメーターとして希ガスに関する各点上のポテンシャルエネルギーを計算している。一例として層間隔4.4 Åの場合について図13に示す。この場合にもやはり2通りのメカニズムが考えられる。一つは遷移状態理論に従う活性化拡散であり、もう一つは、衝突モデルとして取り扱われるであろう。

3.2 超マイクロ孔での活性化拡散

ゼオライトにおける活性化拡散は古くから知られてい

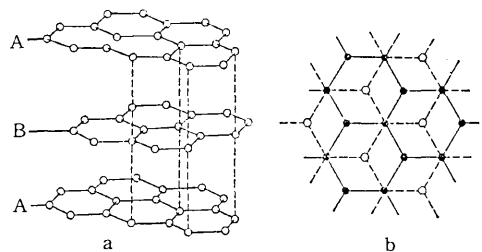


図11 グラファイト構造

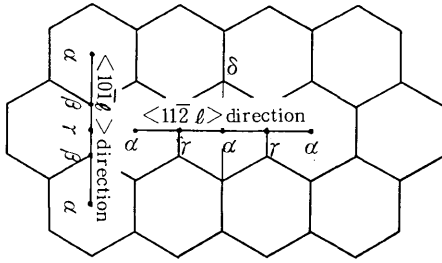


図12 グラファイト面上に想定した2つの方向の経路 W-2)

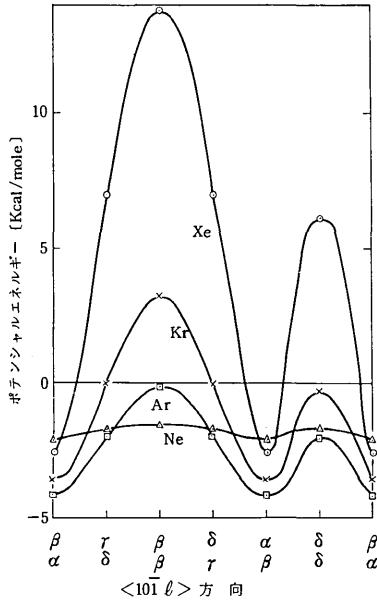


図13-a グラファイト層の間隔を4.4 Åと仮定し、その層の間の図12に示す。<101 l>方向でのポテンシャルエネルギー変化(希ガスの場合) W-2)

る。それは、いわゆる window と呼ばれる酸素の8員環を、吸着分子が通過する際に高いエネルギーを必要とする場合である。

ゼオライトに、分子ふるい作用を与えるために、その8員環にカチオンを結合させて window の径を小さくしたものは更に大きな活性化エネルギーが必要となる。

Ruthvenら^{R-4)}は、ゼオライトにおける活性化拡散について、遷移状態理論に基づいて拡散係数を与える式を導いている。それによると cavityにある分子の存在確率 q_z と window にある遷移状態の分子の存在確率 q_z^* との平衡を考慮して、分配関数の比 (f_z^*/f_z) と、ポテンシャルエネルギーの差 ($u_z - u_z^*$) で表すと、

$$\frac{q_z^*}{q_z} = \frac{f_z^*}{f_z} \exp \left[\frac{(u_z - u_z^*)}{kT} \right] \quad (27)$$

window を通過する分子の割合は

$$j = \frac{kT}{h} q_z^* = \frac{kT}{h} q_z \frac{f_z^*}{f_z} \exp \left[\frac{(u_z - u_z^*)}{kT} \right] \quad (28)$$

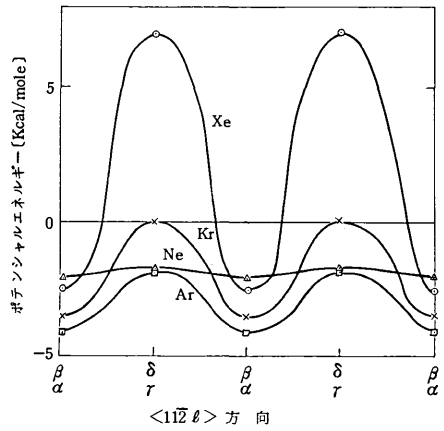


図13-b 同様に<112 l>方向でのポテンシャルエネルギー変化 W-2)

格子パラメーターを δ とし、Aタイプのゼオライトの四面体のセルの各面に window のある場合、結晶内の任意の面を通しての flux は

$$N' = \frac{kT\delta}{6h} q_z \frac{f_z^*}{f_z} \exp \left[\frac{(u_z - u_z^*)}{kT} \right] \quad (29)$$

吸着量の勾配のある x 方向の拡散の flux は

$$N_x = - \left(\frac{kT\delta^2}{6h} \right) f_z^* \exp \left[\frac{(u_z - u_z^*)}{kT} \right] \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{q_z}{f_z} \right) \quad (30)$$

吸着量 q_z と平衡にある理想気体とした気相圧力 P 、分子分配関数 f_g について、絶対活動度に比例する活動度 a は

$$a = \frac{P}{kTf_g} = \frac{q_z}{f_z} \quad (31)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{q_z}{f_z} \right) &= \frac{\partial a}{\partial x} = \frac{1}{f_z} \left(1 - \frac{q_z}{f_z} \frac{\partial f_z}{\partial q_z} \right) \frac{\partial q_z}{\partial x} \\ &= \frac{1}{f_z} \frac{\partial \ln a}{\partial \ln q_z} \frac{\partial q_z}{\partial x} \end{aligned} \quad (32)$$

故に、(30)式及び(32)式から Fick 則 $N_x = -D [\partial q_z / \partial x]$ における拡散係数 D は

$$D = \left(\frac{kT\delta^2}{6h} \right) \frac{f_z^*}{f_z} \exp \left[\frac{(u_z - u_z^*)}{kT} \right] \frac{\partial \ln a}{\partial \ln q} \quad (33)$$

となる。これは活性化拡散を表すものである。従来化学ポテンシャルの勾配を拡散の推進力とすることによって説明された ($\partial \ln a / \partial \ln q$) の項は、ここでは異なった説明がなされているが、同じことである。

更に、吸着平衡が、ヘンリー則に従う範囲 ($q_z = KP$) について、 $K = K_0 \exp (E_a/kT)$ とし、

$$D_0 = \left(\frac{\delta^2}{6h} \right) \frac{1}{K_0} \left(\frac{f_z^*}{f_g} \right) \exp \left[- \frac{(u' + E_a)}{kT} \right] \quad (34)$$

を導きこの限界拡散係数 D_0 が E_a と K_0 の実測値を用いて推算できることを示している。ここで f_g' は吸着質の

気体状態での単位体積当りの分配関数であり、 u_g をそれに対応するポテンシャルエネルギーとして $u' = u_z^* - u_g$ である (通常 $u_g = 0$ とする)。

3.3 ミクロ孔での衝突モデル

前述と同じゼオライトの場合でも、吸着分子と window の口径の相対的な大きさの関係で活性化拡散とならない場合もある。つまり、window におけるエネルギー障壁が存在せず遷移状態が確立されず、window に向かって飛んできた分子はそのまま飛んで行き、他の吸着分子との衝突によって、一回の飛行が終わる。これは、表面拡散における二次元気体の考え方に対応するものである。

立方格子内の拡散の基礎式として^{R-5)} (ヘンリー則の範囲で)

$$D = \frac{1}{6} \frac{\lambda^2}{\tau} = \frac{1}{6} \bar{v} \lambda \tag{39}$$

この場合には、 λ は平均飛行距離であり、 τ は分子の飛行から飛行の間の時間で、 $\bar{v} = \lambda / \tau$ は平均の有効分子速度である。ゼオライトの結晶軸 (相対する window の中心を通る線) にそって分子が飛行した場合にゼオライトの結晶格子との衝突はなく、その分子は他の吸着分子との衝突によって飛行を終える。この衝突の確率は、吸着量に逆比例するから、 $\lambda = \delta / q$ となる。(δ は格子間隔、 q は cavity 当りの分子の個数で表わす。) また、今述べたような飛行をする分子の割合 θ は少ないが、しかしその飛行距離が、相対的に長いので、拡散 flux に対して主要な寄与をするであろう。故に、平均速度は $\bar{v} = \bar{v} \theta$ となり、39式は

$$D = \frac{1}{6} \bar{v} \frac{\delta}{q} \theta \tag{40}$$

ここで \bar{v} は結晶軸にそって移動する分子の平均速度である。このモデルによると、気体の拡散と同様に、拡散係数が濃度に逆比例することになる。39式及び40式は、ヘンリー則の範囲で考えているが、高濃度域ではもちろん平衡の非直線性に基づく項 ($\partial \ln a / \partial \ln q$) が乗じられるであろう。

Ruthven^{R-5)} は更にこのメカニズムに対して考察を進めている。

結晶軸にそって、次式のポテンシャルエネルギー分布を考える。

$$U = u_z + \frac{1}{2} u_0 \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi x}{a} \right) \right] \tag{41}$$

ここで u_z 及び $u_z + u_0$ は、各々ポテンシャル U の最小値及び最大値である。このポテンシャル場の中で、結晶軸方向に距離 δ だけ直進飛行する分子の分配関数は

$$f^* = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{1/2} \delta I_0(u) e^{-u} f_{rot} \tag{42}$$

ここで、 $u = u_0 / 2kT$ で I_0 は第一種の修正 0 次ベッセル関数である。吸着分子の分配関数は、直線平衡を仮定し

van't Hoff 式 ($K = K_0 \exp (E_a / RT)$) を用いると、ガス分子の分配関数より、

$$f_z = K_0 k T e^2 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} f_{rot} \tag{43}$$

前出の θ は、次式で与えられる。

$$\theta = \frac{f^*}{f_z} = \frac{\delta e^{-u} I_0(u)}{K_0 k T e^2 (2\pi m k T / h^2)} \tag{44}$$

また \bar{v} は37式の場合について、エネルギー保存則を用いて計算され、近似式として

$$\bar{v} = (u_0 / m)^{1/2} e^{-u} \tag{45}$$

結果として、39式は次式となる。

$$D = \frac{1}{q} \frac{\delta^2 h^2}{3\pi e^2} \frac{u^2 e^{-3u} I_0(u)}{K_0 (u_0 m)^{3/2}} \tag{46}$$

$D = D_0' / q$ として、 D_0' について見かけの活性化エネルギーが求められる。

$$-\frac{\partial \ln D_0'}{\partial (1/T)} = \frac{E}{R} = \frac{u_0}{2k} \left[3 - \frac{2}{u} - \frac{I_1(u)}{I_0(u)} \right] \tag{47}$$

42式を用いることにより、実測された拡散係数より、 u_0 を求め、その u_0 より43式により見かけの活性化エネルギーが計算される。一方種々の温度における D の実測値からアレニウスプロットによる活性化エネルギーが求まり両者の比較ができる。また、ポテンシャルエネルギー分布の理論計算により、 u_0 を決め43式を用いて見かけの活性化エネルギーを求め、実測値と比較することもできる。このような比較によりこのモデルの妥当性が評価しうる。

3.4 超ミクロ孔拡散の実測値

表 5 に、種々のゼオライト、石炭及び分子ふるいカーボンにおける超ミクロ孔内拡散係数の実測値を示す。

a-1) ゼオライトにおける活性化拡散

3A 及び 4A ゼオライト-希ガス系、4A 及び 5A ゼオライト-炭化水素系における超ミクロ孔内拡散は、活性化拡散となることが実験結果及び理論的考察で、解明されている (W-2), (R-4), (R-5), (R-6), (D-2)。

この活性化拡散の場合には、前述のように超ミクロ孔拡散は

$$D = D_0 \frac{\partial \ln c}{\partial \ln q} \tag{48}$$

で与えられ、 D_0 は34式で表わされる (ここで $\ln a \doteq \ln c$ としている。 c は気相濃度である。)。

ゼオライト 4A-Ar, Kr, O₂ 及び N₂ 系において測定された超ミクロ孔拡散の限界拡散係数 D_0 を吸着量に対してプロットしたのが図 14 である。実験はヘンリー則の成立する範囲の場合が大部分であり、44式において ($\partial \ln c / \partial \ln q$) による補正が必要だったのは N₂ のデータの一部である。図 14 において、各温度の限界拡散係数 D_0 は吸着量によらず一定であることがわかる。 $D^* (D_0 = D^* \exp (-E_d / RT))$ については、34式により遷移状

表5-a 超ミクロ孔内拡散係数の実測値 (ゼオライト系について)

ガス	吸着剤	測定温度 範囲 °C	D, D_0, E_d 及び E_a を求 めた吸着量	D cm ² /sec	D_0 cm ² /sec	活性化エ ネルギー E_d Kcal/mol	等量吸着熱 E_a Kcal/mol	α (E_d/E_a)	超ミクロ 孔径 Å	測定法	測定者	文献 番号	年代
H ₂ O	Heulandite (201)	20~75	15%		(2.7×10^{-3})	5.4	14	0.39		Tiselius		T-1	(1934)
H ₂ O	Heulandite (001)	20~75	15%		(1.5×10^{-1})	9.1	14	0.65		"		"	
NH ₃	Analcite	302~478			(2.8×10^{-4})	11.5	16.6	0.69	2.3-2.4			T-2	(1935)
N ₂	Chabazite (65% dehydrated)	-195~-183			unknown	3.6	unknown			V	Emmett & De Witt	E-1	(1943)
HCl	Analcite	45~175	0.80 cc NTP/g		unknown	13.8	unknown		2.3-2.4	V	Barrer & Ibbitson	B-5	(1944)
C ₃ H ₈	A analcite	18~135	0.33 "		"	6.8	"		"	"	"	B-6	
C ₃ H ₈	Chabazite	23~225	0.41 "		"	4.5	11.5	0.39	3.7, 3.9	"	"	"	
n-C ₄ H ₁₀	Chabazite	23~156	0.41 "		"	8.9	17	0.52	"	"	"	"	
n-C ₅ H ₁₂	Chabazite	224~295	3.25 "		"	7.1	unknown		"	"	"	"	
n-C ₇ H ₁₆	Chabazite	182~300	1.40 "		"	11.1	"		"	"	"	"	
Kr	Li - mordenite	about-78	L		(1.6×10^{-8})	7.6	unknown		<3.9	P	Barrer	B-7	(1949)
Ar	Li - mordenite	about-78	"		(1.8×10^{-6})	7.3	"		"	"	"	B-8	(1953)
Kr	NH ₄ - mordenite	78~0	"			9.0	"		"	"	"	"	
Ar	NH ₄ - mordenite	185~-78	"			7.0	"		"	"	"	"	
Kr	Na - mordenite	-78~20	"		(7.1×10^{-6})	11.0	"		"	"	"	"	
Ar	Na - mordenite	about 20	"		(5.3×10^{-5})	9.3	"		"	"	"	"	
Kr	K - mordenite	about-78	"		(2.9×10^{-7})	10.0	"		"	"	"	"	
Ar	K - mordenite	about-78	"		(6.3×10^{-7})	8.4	"		"	"	"	"	
N ₂	K - mordenite	about-78	"		(2.2×10^{-10})	4.8	"		"	"	"	"	
O ₂	K - mordenite	about-78	"		(1.7×10^{-10})	4.4	"		"	"	"	"	
H ₂	K - mordenite	about-78	"		(1.7×10^{-10})	2.5	"		"	"	"	"	
Ar	Ba - mordenite	about-78	"		(5.2×10^{-5})	9.8	"		"	"	"	"	
N ₂	Ba - mordenite	about-78	"		(7.8×10^{-7})	6.6	"		"	"	"	"	
Ar	Ca - mordenite	about-78	"		(4.1×10^{-6})	11.5	"		"	"	"	"	
N ₂	Ca - mordenite	about-78	"		(5.2×10^{-9})	8.1	"		"	"	"	"	
O ₂	Ca - mordenite	about-78	"		-	-	"		"	"	"	"	
Kr	Levynite	about-78	"		(4.5×10^{-7})	12.0	"		3.2, 5.1	"	"	"	
Ar	Levynite	about-78	"		(4.1×10^{-7})	9.4	"		"	"	"	"	
Ne	Levynite	about-78	"		(2.6×10^{-10})	2.6	"		"	"	"	"	
C ₃ H ₈	Chabazite	150, 200	0~11.4 cc 0~7.5 "		(7.1×10^{-11})	3.1	unknown			V, P	Barrer & Brook	B-8	(1753)
n-C ₄ H ₁₀	Chabazite	150, 200	0~14.2 "		(5.6×10^{-9})	7.3	"			"	"	"	
CH ₂ Cl ₂	Chabazite	0, 50	0~13.0 "		(1.1×10^{-8})	6.4	"			"	"	"	
			0~70.0 "										
			0~47.0 "										

ガ	吸着剤	測定温度 範 囲 °C	D, D_0, E_d 及び E_a を求 めた吸着量	D cm ² /sec	D_0 cm ² /sec	活性化エ ネルギー E_d Kcal/mol	等量吸着熱 E_a Kcal/mol	α (E_d/E_a)	超ミクロ 孔 °A	測定法	測 定 者	文 献 番 号	年 代
(CH ₃) ₂ NH	Chabazite	0, 50, 100	0~87.0 cc 0~78.5 S.T.P./g 0~70.0 "	7.72×10 ⁻¹⁸ (0) 6.56×10 ⁻¹⁶ (50) 3.37×10 ⁻¹⁴ (100)	(2.4×10 ⁻⁵)	~17	unknown			V, P	Barrer & Brook	B-8	(1953)
N ₂	MS4A	-79~0	0		2.3×10 ⁻⁹	4.1	5.1	0.80	3.5	P	Habgood	H-7	(1958)
CH ₄	MS4A	-79~0	0		5.8×10 ⁻⁸	7.4	5.4	1.37	"	"	"	"	"
C ₃ H ₈	MS5A	28~360	unknown		(2.5×10 ⁻¹¹)	0.54	unknown		4.2	V	Nelson & Walker	N-1	(1961)
n-C ₄ H ₁₀	MS4A	300~400	"		4.2×10 ⁻⁹	8.5	"		3.5	"	"	W-2	(1966)
C ₃ H ₈	MS4A	300~370	"		12.4×10 ⁻⁹	8.7	"		"	"	"	"	"
C ₂ H ₆	MS4A	103~254	"		(6.8×10 ⁻¹⁰)	3.0	"		"	"	"	"	"
Ne	MS3A	80~200	"		4.5×10 ⁻⁸	7.0	"		"	"	"	"	"
Ar	MS3A	280~400	"		3.7×10 ⁻⁸	12.6	"		"	"	"	"	"
Kr	MS3A	360~470	"		60.3×10 ⁻⁸	16.4	"		"	"	"	"	"
Xe	MS3A	430~600	"		124×10 ⁻⁸	19.2	"		"	"	"	"	"
H ₂	MS3A	50~200	"		4.5×10 ⁻⁶	9.9	"		"	"	"	"	"
CO ₂	MS3A	200~600	"		4.0×10 ⁻¹¹	4.3	"		"	"	"	"	"
N ₂	MS3A	293~363	"		1.0×10 ⁻⁵	16.2	"		"	"	"	"	"
Kr	Sodalite	250~400	unknown		unknown	~30	unknown		2.2-2.4		Carr	C-21	(1962)
Ar	Sodalite	250~400	"		"	~22	"		"		"	"	"
n-C ₆ H ₁₄	MS5A	10~50	unknown		6.4×10 ⁻⁷	7.5	unknown		4.2	L C	Roberts & York	R-7	(1967)
n-C ₁₄ H ₃₀	MS5A	200~300	unknown		1.4×10 ⁻⁶	16.1	25~30	0.46~0.54	4.2		Shirmer et al.	S-4	(1968)
Ar	Na-mordenite	25~150	0		unknown	7.6	4.1	1.85		C	Eberly, Jr	E-2	(1969)
Kr	Na-mordenite	70~250	"		"	9.9	4.3	2.30		"	"	"	"
SF ₆	Na-mordenite	200~320	"		"	(11-15)	(3-4)	-		"	"	"	"
Ar	H-mordenite	25~150	"		"	6.6	3.6	1.83		"	"	"	"
Kr	H-mordenite	70~250	"		"	9.0	4.1	2.20		"	"	"	"
SF ₆	H-mordenite	200~420	"		"	14.6	6.1	2.39		"	"	"	"
Ar	MS5A	27~160	"		"	3.5	-	-	4.2	"	"	"	"
Kr	MS5A	27~160	"		"	5.9	3.6	1.64		"	"	"	"
Ar	MS13X	27~304	"		"	2.9	-	-	7.4	"	"	"	"
Kr	MS13X	27~427	"		"	4.5	3.7	1.2		"	"	"	"
SF ₆	MS13X	154~427	"		"	7.5	5.0	1.5		"	"	"	"
n-C ₅ H ₁₂	NH ₄ K zeolite	20~130	0.1		unknown	5.9	12.6	4.68	3.6	P	Rieker	R-8	(1971)
C ₂ H ₄	Na Y zeolite		-		"	5.8	8.5	0.68	8.0	"	"	"	"
C ₂ H ₆	MS4A	25~120	unknown		6.2×10 ⁻⁸	5.7				G	Kondis & Dranoff	K-4	(1971)

benzene n-C ₈ H ₁₈	MS 13X MS 13X	370~400 370~430	0 0			4.0 × 10 ⁻⁵ 1.18 × 10 ⁻⁶	13.4 8.8	16. 14.	0.84 0.63	7.4	C "	MacDonald & Habgood "	M-2)	(1972)
CH ₄ CF ₄	MS 5A MS 5A	-88~50 75~177	0 "			7.2 × 10 ⁻⁸ 2.5 × 10 ⁻⁶	2.98 9.15	4.54 5.89	0.66 1.55	4.2	G "	Ruthven & Derrah "	R-4)	(1972)
nitroethane C ₂ H ₅ OH C ₃ H ₈ n-C ₄ H ₁₀ n-C ₅ H ₁₂ n-C ₆ H ₁₄ n-C ₇ H ₁₆ n-C ₈ H ₁₈ n-C ₉ H ₂₀ n-C ₁₀ H ₂₂ n-C ₁₁ H ₂₄ n-C ₁₂ H ₂₆ n-C ₁₃ H ₂₈	KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite KT zeolite	127~203 127~203 30~352 97~352 144~352 97~457 129~560 152~496 175~352 175~352 227~352 253~352 273~352	*** " " " " " " " " " " " "			3.7 × 10 ⁻¹⁰ 1.38 × 10 ⁻¹⁰ 3.0 × 10 ⁻⁸ 8.1 × 10 ⁻⁹ 1.88 × 10 ⁻⁹ 8.5 × 10 ⁻⁸ 1.20 × 10 ⁻⁷ 1.25 × 10 ⁻⁸ 8.5 × 10 ⁻⁸ 5.7 × 10 ⁻⁷ 4.4 × 10 ⁻⁹ 3.3 × 10 ⁻⁸ 6.0 × 10 ⁻¹²	7.3 2.2 10.9 9.2 8.0 13.5 15.2 12.7 14.8 15.4 7.3 8.0 0	unknown unknown	unknown	3.6	G " " " " " " " " " " " "	Corring " " " " " " " " " " " "	G-4)	(1973)
C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ n-C ₄ H ₁₀ C ₂ H ₄ C ₃ H ₆ Cyclopropane. 1-butene trans-2buten cis-2-butene	MS 5A MS 5A MS 5A MS 5A MS 5A MS 5A MS 5A MS 5A MS 5A MS 5A	-84~60 -46~127 0~230 -40~80 0~170 - 0~170 0~170 40~140	0 " " " " " " " "			1.28 × 10 ⁻⁸ 8.16 × 10 ⁻⁹ 7.27 × 10 ⁻⁹ 1.98 × 10 ⁻⁹ 2.49 × 10 ⁻⁹ 1.06 × 10 ⁻⁸ 1.8 × 10 ⁻⁹ 2.55 × 10 ⁻⁹ 1.51 × 10 ⁻⁶	3.02 3.5 4.0 2.75 3.46 4.34 3.46 3.46 9.2	6.9 8.1 10.2 8.0 10.0 8.1 14.2 13.15 -	0.44 0.43 0.39 0.34 0.35 0.54 0.24 0.26	4.2	G " " " " " " " "	Ruthven et al. " " " " " " " "	R-6)	(1973)
n-C ₇ H ₁₆	MS 5A	136~218	0			1.5 × 10 ⁻⁷	7.5	17.0	0.44	4.2	G	Doetsch et al.	D-2)	(1974)
Ar CH ₄ N ₂ C ₂ H ₆ CO	MS 4A MS 4A MS 4A MS 4A MS 4A	-100~-80 -20~0 -78~-50 0~20 -80~-60	0 " " " "			4.1 × 10 ⁻¹² (-90°C) 4.8 × 10 ⁻¹² (-10°C) 2.8 × 10 ⁻¹² (-70°C) 1.3 × 10 ⁻¹² (-10°C) 1.2 × 10 ⁻¹² (-70°C)	4.7 6.3 8.3 7.8 6.2	2.9 4.6 6.2 7.5 5.3	1.62 1.37 1.34 1.04 1.17	3.5	V " " " "	Eagan & Anderson " " " "	E-3)	(1975)
Ar Kr O ₂ N ₂ Ar Kr Xe O ₂	MS 4A MS 4A MS 4A MS 4A MS 5A MS 5A MS 5A MS 5A	-70~0 50~180 -70~-35 -60~0 -75~-60 -75~-30 -65~50 -70~-40	0 " " " " " " "			1.22 × 10 ⁻⁶ 9.7 × 10 ⁻⁸ 6.6 × 10 ⁻⁶ 9.6 × 10 ⁻⁷ ~1.0 × 10 ^{-9*} 7.7 × 10 ^{-9*} 1.5 × 10 ^{-9*} 2.6 × 10 ^{-9*}	5.8 8.1 4.53 6.1 < 1** 2.0** 3.0** 1.0**	3.36 4.24 3.20 4.35 3.36 4.24 5.38 3.30	1.73 1.91 1.42 1.40	3.5	G " " " " " " "	Ruthven & Derrah " " " " " " "	R-5)	(1975)

ガ	吸着剤	測定温度 範囲 °C	D, D ₀ , E _d 及び E _a を求 めた吸着量	D cm ² /sec	D ₀ cm ² /sec	活性化エ ネルギー E _d /mol Kcal/mol	等量吸着熱 E _a Kcal/mol	α (E _d /E _a)	超ミクロ 孔径 Å	測定法	測定者	文献 番号	年代
N ₂	MS 5A	-65~-15	0		5.2 × 10 ^{-9**}	1.5 **	5.0		4.2	G	Ruthven & Derrah	R-5)	(1975)
n-C ₇ H ₁₆	MS 13 X	136~215	0		2.2 × 10 ^{-8**}	6.2 **	15.2		7.4	G	Ruthven & Doetsch	R-8)	(1976)
C ₆ H ₁₂	MS 13 X	136~215	"		1.02 × 10 ^{-8**}	4.96**	13.4		"	"	"	"	"
C ₆ H ₆	MS 13 X	164~240	"		4.9 × 10 ^{-9**}	5.0 **	18.5		"	"	"	"	"
C ₆ H ₅ · CH ₃	MS 13 X	185~240	"		6.6 × 10 ^{-9**}	5.6 **	21.0		"	"	"	"	"

表 5 - b 超ミクロ孔径拡散係数の実測値 (石炭及び分子ふるいカーボンについて)

ガ	吸着剤	測定温度 範囲 °C	D, D ₀ , E _d 及び E _a を求 めた吸着量	D cm ² /sec	D ₀ cm ² /sec	活性化エ ネルギー E _d Kcal/mol	等量吸着熱 E _a Kcal/mol	α (E _d /E _a)	測定法	測定者	文献 番号	年代	
CH ₄	coal (88.6 carbon %)	-140~-115		(0.6 - 4.8) × 10 ⁻¹⁵	1.2 × 10 ⁻⁹	3.9	5	0.8	V	Zwietering et al.	Z-1)	(1956)	
CH ₄	anthracite (93.7 carbon %)	-78~30		(0.08-3.9) × 10 ⁻¹²		4.3				Joy	J-2)	(1958)	
Ar	bituminous coal (86.9 carbon %)	-78~30		(3.2 - 8.0) × 10 ⁻⁹		1.5				Pruss	P-3)	(1958)	
CO ₂	anthracite to subbituminous (63.1 - 94.0 carbon %)	38		(3.5 - 9.2) × 10 ⁻⁸		-			V	Bolt & Innes	B-9)	(1959)	
H ₂ O	bituminous coal	25~60		(4.8 - 6.4) × 10 ⁻¹³		2.1-2.8			G	Sevenster	S-5)	(1959)	
Ar	heat-treated anthracite (600 °C)					3.3			V	Walker et al.	W-2)	(1966)	
	"					4.8			"	"	"	"	"
	"					5.3			"	"	"	"	"
	"					6.8			"	"	"	"	"
CH ₄	Dickebank coal	20~300				7.0			T. G.	Hanbaba et al.	H-8)	(1968)	
C ₂ H ₆	"	20~400				9.0			"	"	"	"	"
C ₃ H ₈	"					13.0			"	"	"	"	"
n-C ₄ H ₁₀	"					16.0			"	"	"	"	"
i-C ₄ H ₁₀	"					19.5			"	"	"	"	"

C ₂ H ₆ C ₂ H ₆ CO ₂ N ₂	MSC4A MSC5A MSC5A MSC5A	0 0 " "	6.67 × 10 ⁻⁵ (=D/d ² [sec ⁻¹]) (0°C)	3.6 3.9 2.8 1.5	7.2 6.8 4.14	0.5 0.4 0.4	G C " "	稲山	I-1)	(1971)
O ₂ N ₂	MSC MSC	-26~70 -26~70	3.1 × 10 ⁻⁵ (=D/d ² [sec ⁻¹]) (0°C) 5.8 × 10 ⁻⁷ (" ") (0°C)	4.7 6.7	2.3 2.3	G "	G "	Knoblauch et al.	K-7)	(1975)
CH ₄ C ₂ H ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ C ₃ H ₈ n-C ₄ H ₁₀ C ₆ H ₆ Ar Kr Xe N ₂	MSC5A " " " " " " " " " " "	-19~250 60~307 60~307 160~400 250~394 235~393 367~394 -19~80 -19~160 104~246 -19~80	1.3 × 10 ⁻⁴ 6.4 × 10 ⁻⁵ 2.3 × 10 ⁻⁵ 3.4 × 10 ⁻⁵ 6.8 × 10 ⁻⁶ 3.0 × 10 ⁻⁶ 8.4 × 10 ⁻² 1.7 × 10 ⁻⁴ 8.4 × 10 ⁻⁵ 7.2 × 10 ⁻⁵ 1.5 × 10 ⁻⁴	4.8 5.3 5.5 7.0 7.0 7.8 21.4 3.9 4.8 6.5 3.9	5.7 8.5 9.0 11.4 11.7 13.9 21.8 4.0 5.6 7.8 4.5	0.9 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.9 0.9 0.9 0.9 0.9	C " " " " " " " " " " "	茅原ら	C-3)	(1977)

V : 一定量のガスを吸着剤の入っている容器に導入後、一定圧力下で容量変化を測定する容量法

P : 一定量の高さを吸着剤の入っている容器に導入後、一定容積下で圧力変化を測定する容量法

L,C : 二成分液相に吸着剤を投入し、一成分だけが吸着される濃度変化測定

C : クロマト法により、パルス応答を解析する

G : 吸着剤周囲の圧力をstep変化させ重量変化を測定

T,G : 吸着剤に吸着した分子を等速昇温で脱着させ、その際の重量変化を解析

* : Ruthvenらの筒状モデルによる整理 ($D = \frac{D_0'}{q} \frac{\partial \ln c}{\partial \ln q}$) における D_0' (cm²/sec · molecules/cavity)

*** : * の際の見かけの活性化エネルギー

**** : 気相の圧力 0 ~ 1 atm に対する吸着量

L : ヘンリー則の成立する範囲

表6-a 4A-ゼオライト-Ar, Kr, O₂及びN₂系の超ミクロ孔内拡散について D_0 の実験値と理論値の比較 ($D_0 = D \cdot \exp(-E_d/RT)$) (R-5)

ガス	実験値 $D \times 10^6$ (cm ² /sec)	理論値 $D \times 10^6$ (cm ² /sec)	
		回転	非回転
Ar	1.22	-	1.03
Kr	0.097	-	0.13
O ₂	6.6	1.32	0.024
N ₂	0.96	2.66	0.07

表6-b 5A-ゼオライト-CH₄及びCF₄系の超ミクロ孔内拡散について 活性化エネルギー E_d 及び D^* ($D_0 = D \cdot \exp(-E_d/RT)$) の実験値と理論値の比較 (R-4)

系	実験値		理論値	
	E_d (Kcal/mol)	D^* (cm ² /sec)	E_d (Kcal/mol)	D^* (回転) (cm ² /sec) / D^* (非回転) (cm ² /sec)
CH ₄ - 5A	2.98	7.2×10^{-8}	2.86	1.72×10^{-6} / 6.22×10^{-8}
CF ₄ - 5A	9.15	2.5×10^{-6}	9.19	1.92×10^{-6} / 3.36×10^{-10}

表6-c 5A-ゼオライト-炭化水素系の超ミクロ孔内拡散について D_0 の実験値と理論値の比較 ($D_0 = D \cdot \exp(-E_d/RT)$) (R-6)

ガス	実験値 $D \times 10^8$ (cm ² /sec)	理論値 $D \times 10^8$ (cm ² /sec)	
		回転	非回転
C ₂ H ₆	1.28	1.01	332
C ₂ H ₄	0.2	0.24	133
C ₃ H ₈	0.82	0.014	90
C ₃ H ₆	0.25	0.0077	95
Cyclopropane	1.06	0.015	26
n-C ₄ H ₁₀	0.73	0.0021	57
1-C ₄ H ₈	0.18	0.062	1660
trans-2-C ₄ H ₈	0.26	0.028	750

態及び気相での吸着分子の分配関数の推算及び実測の K_0 を用いて理論計算が可能である。表6-aに示すように Ar 及び Kr に関しては遷移状態で分子の回転がないと仮定した理論値 D^* と実測値 D^* は良く一致している。

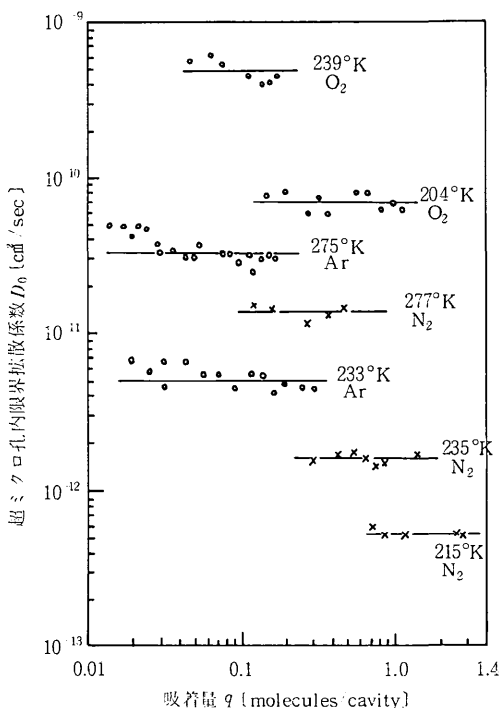


図14 4Aゼオライト-Ar, O₂及びN₂系について超マイクロ孔内拡散の限界拡散係数 D_0 の吸着量に対するプロット R-5)

ゼオライト5A-nブタン系について、超マイクロ孔拡散係数を吸着量に対して示したのが図15である。図中の実線は(4)式を用いて実験による Isotherm より $(\partial \ln c / \partial \ln q)$ を求め、 D_0 をパラメーターとして D のデータと fitting して得た理論曲線である。表6-b, c に他の系も含み(4)式による推算を試みると CH₄, C₂H₆ 及び C₂H₄ については遷移状態で、分子の回転がないと仮定した場合の値が実測値とよく合ひ、CF₄ については回転があると仮定した場合の値と一致する。この相違は、分子の慣性モーメントの大小で説明される。また表6-c で示されているように C₃ 以上の分子の超マイクロ孔内拡散係数についてはまだ十分な推算法が得られていないようである。

図16には、Ar, Kr, N₂ 及び O₂ - MS 4A系及びパラフィン-MS 5A系において測定された限界拡散係数 D_0 のアレニウスプロットを示す。

a-2) ゼオライトにおける衝突モデルに従う超マイクロ孔拡散

5Aゼオライト-希ガス系及び13Xゼオライト-炭化水素系の超マイクロ孔内拡散については、衝突モデルで記述されることが実験的あるいは理論的に説明されてい

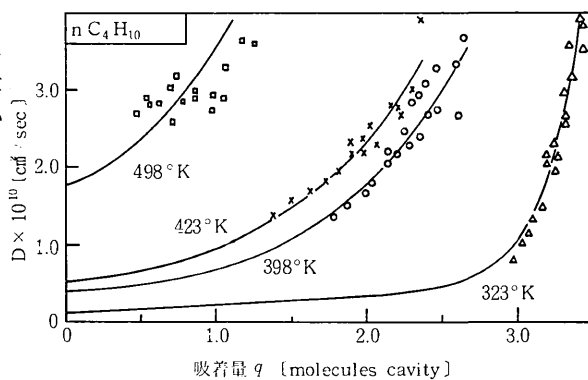


図15 5Aゼオライト-nC₄H₁₀系について超マイクロ孔内拡散係数の吸着量変化 R-6)

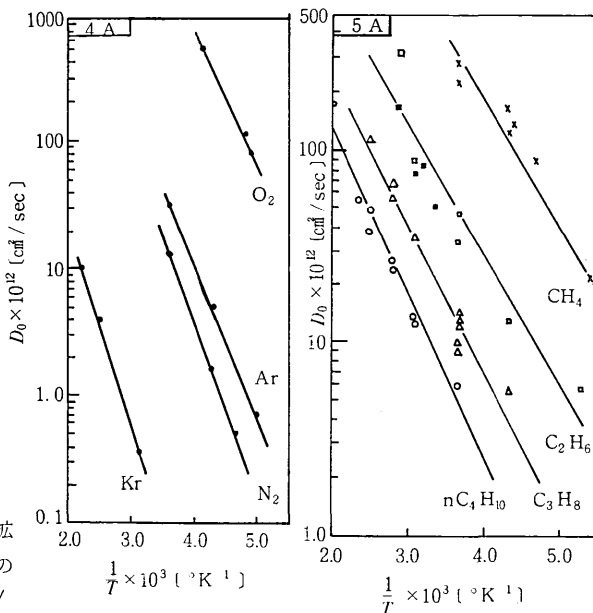


図16-a 4Aゼオライト-Ar, Kr, O₂及びN₂系について超マイクロ孔内拡散の限界拡散係数 D_0 のアレニウスプロット R-5)

図16-b 5Aゼオライトパラフィン系について超マイクロ孔内拡散の限界拡散係数 D_0 のアレニウスプロット R-6)

る R-5), D-2).

3.3 で述べたように、この場合の拡散係数は次式で表される。

$$D = \frac{D'_0}{q} \frac{\partial \ln c}{\partial \ln q} \tag{49}$$

(49)式における D を $(\partial \ln c / \partial \ln q)$ で割った値が(4)式の D であり、推算できる。

図17-aは、Kr及びXe-MS5A系で測定された超マイクロ孔拡散係数 D のデータである。 D に対して平衡関係の非直線性に基づく $(\partial \ln c / \partial \ln q)$ を補正した値つまり $D / (\partial \ln c / \partial \ln q)$ を、吸着量 q に対してプロッ

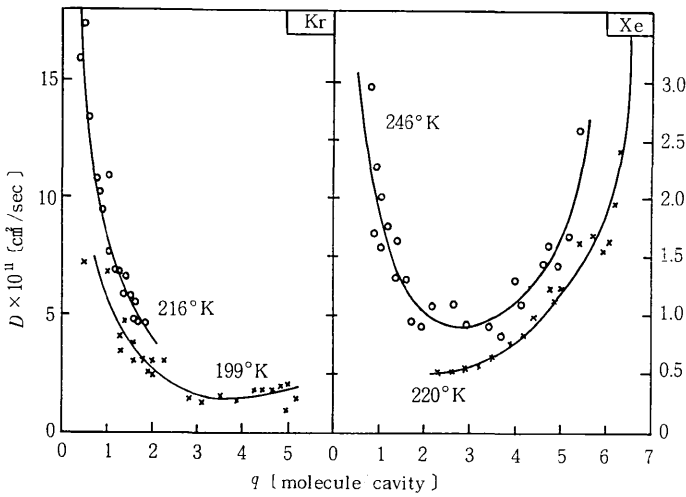


図17-a 5Aゼオライト-Kr及びXe系について 超マイクロ孔拡散係数 D の吸着量に対するプロット R-5)

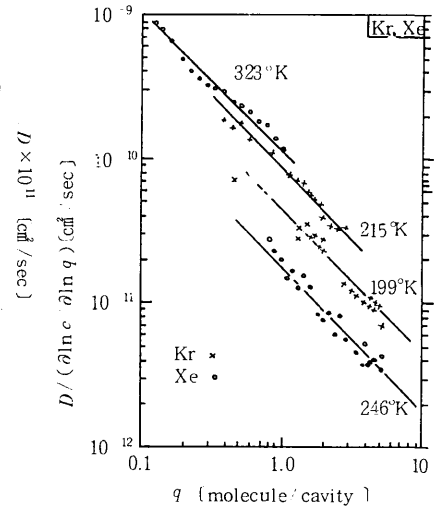


図17-b 5Aゼオライト-Kr及びXe系について $D / (\partial \ln c / \partial \ln q)$ の吸着量に対するプロット R-5)

表7 5Aゼオライト-希ガス, O_2 及び N_2 系の超マイクロ孔内拡散について 見かけの活性化エネルギーの実験値と理論値, 及びポテンシャルエネルギー分布の最大値と最少値の差 U_0

ガス	実験値	理論値			
	E [Kcal/mole]	E a [Kcal/mole]	E b [Kcal/mole]	U_0 a [Kcal/mole]	U_0 b [Kcal/mole]
Ar	< 1	2.86	2.0	3.58	2.65
Kr	2.0	2.42	2.3	3.07	3.05
Xe	3.0	3.2	2.9	3.91	3.65
O_2	1.0	2.63	1.5	3.32	2.2
N_2	1.5	3.74	3.0	4.4	3.7

a 超マイクロ孔内拡散係数の実験値の平均より42)式を用いて算出した U_0 及び43)式により計算したその U_0 に対応する E
 b ポテンシャルエネルギー分布の理論計算による U_0 及び43)式により計算したその U_0 に対応する E

トしたのが図17-bで, (43)式の関係が成立しているのがわかる。表7には, (43)式による D_0' の見かけの活性化エネルギーとその推算値の比較を示す。Kr 及び Xe に関しては比較的良好に一致している。

図18-aは, MS13X-nC₇H₁₆ 及び C₆H₁₂系で測定された超マイクロ孔内拡散係数で, 同様に $D / (\partial \ln c / \partial \ln q)$ を計算し, 吸着量 q に対してプロットする(図18-b)と(43)式の関係となっており, 衝突モデルで表せることがわかる。

b) 分子ふるいカーボンにおける活性化拡散

分子ふるいカーボンMSC5Aについて希ガス, N_2 及び炭化水素の超マイクロ孔内拡散は活性化拡散である^{K-5), C-3), C-17)}。

図19-aはMSC5A-N₂系についての超マイクロ孔内拡散係数のプロットで, (44)式が成立していることがわかる。図19-bはMSC5A-C₃H₆系のデータで, やはり同様に(44)式が成立している。各種ガスのMSC5Aの超マイクロ孔内拡散係数について D_0 をアレニウスプロットしたのが図20である。そこで得られる活性化エネルギーを被覆率ゼロでの吸着熱に対してプロットしたのが図21

で, MSC5A-Ar, Kr, Xe, N_2 , CH_4 及びC₆H₆について

$$E = 0.9 q_{st}$$

MSC5A-C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈及びnC₄H₁₀に関して

$$E = 0.6 q_{st}$$

の関係式が得られている^{C-3)}。

Walker らはグラファイト構造のカーボン層の間隔をパラメーターとして, その層内での活性化拡散の活性化エネルギーを推算^{W-2)}しており, 上記のMSC5A-希ガスのデータと比較すると, グラファイトの層間隔として4.6Å程度が妥当であると思われるが, まだ検討の余地が多い。

Jüntgen らは, 石炭における超マイクロ孔内拡散について測定し, 分子径と活性化エネルギーについて相関している(図22)。また処理条件(炭化水素を600℃にてマイクロ孔入口に熱分解で付着させる)を変えて, いくつかの分子ふるいカーボンを試作し, He, H₂, O₂, N₂, CO, Ar, CH₄, C₂H₄及びC₃H₆について吸着速度を測定し超マイクロ孔内拡散のパラメーター D/d^2 として, 図

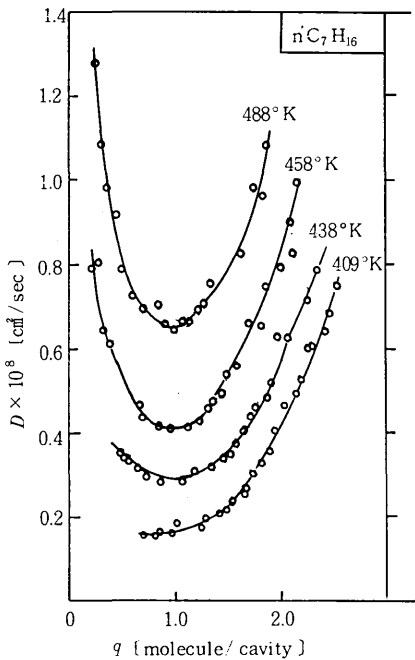


図18-a 13Xゼオライト-nC₇H₁₆系について 超マイクロ孔拡散係数Dの吸着量に対するプロット^{R-9)}

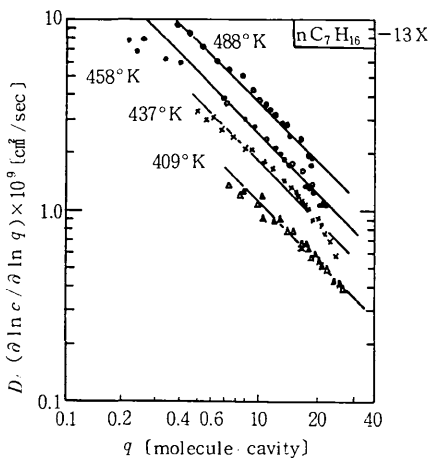


図18-b 13Xゼオライト-nC₇H₁₆系について D/(∂ln c/∂ln q)の吸着量に対するプロット^{R-9)}

23に示すような結果を得ている。

3.5 Dの推算の可能性

ゼオライトの結晶構造は明確になっているので、その内部の超マイクロ孔にとり込まれた吸着分子についてのポテンシャルエネルギー分布の推算及び活性化拡散における活性化エネルギーの推算は、希ガスあるいはメタン程度ならば、実測値との一致も良くある程度成功している。しかし、活性化エネルギーの推算においては、ファンデルヴァールス半径の値をどうとるかで、結果が大きく違い、Ruthvenら^{R-4)}は推算が可能であるというのではなく、ある程度、実測値の説明がつくとしている。

またゼオライトの超マイクロ孔内の活性化拡散における

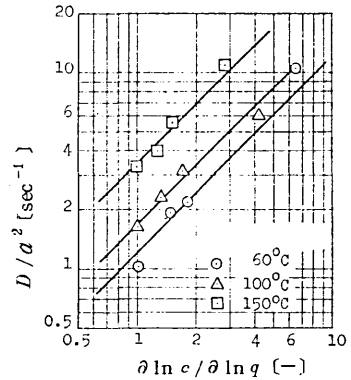


図19-a 分子ふるいカーボンMSC5A-N₂系について D/a²(Dは超マイクロ孔拡散係数, aはマイクロ粒子半径)の∂ln c/∂ln q に対するプロット^{K-5)}

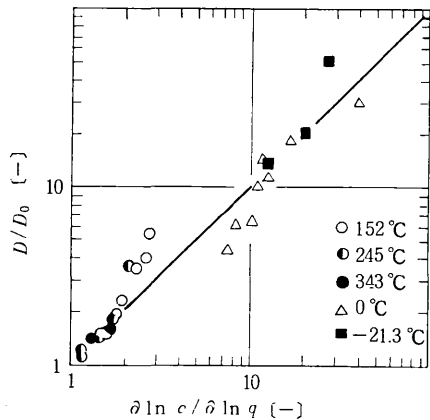


図19-b 分子ふるいカーボンMSC5A-C₃H₈系について D/D₀(Dは超マイクロ孔拡散係数, D₀は吸着量ゼロでの超マイクロ孔拡散係数)の∂ln c/∂ln q に対するプロット^{C-17)}

限界拡散係数D₀についても、希ガスあるいはC₁, C₂程度の炭化水素については遷移状態理論で説明されるがそれ以上の炭化水素ではまだ十分説明されているとはいえない。

ゼオライトについては、衝突モデルで説明されるとした場合(4)式で推算されるが、まだその推算に必要なポテンシャルエネルギーの値の推算等問題がある。

分子ふるいカーボンにおいては、ゼオライトに比較して、その結晶構造はやや乱れている。しかしスリット状の超マイクロ孔内の拡散についての推算は、まずグラファイト構造の仮定が必要と思われる。Walkerらは希ガスに関して活性化エネルギーの推算をしているが^{W-2)}、拡散係数の推算は今後の問題である。

4. 総括

以上、吸着剤粒子内の表面拡散と超マイクロ孔内の拡散のメカニズムについて実測値とモデルを比較対照しながら、どの程度説明されているか、また表面拡散係数及び

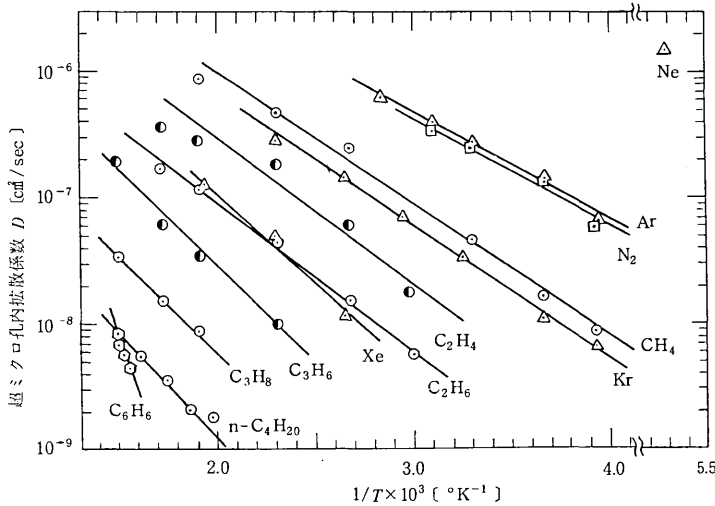


図20 分子ふるいカーボンMSC5A-各種ガス系について 吸着量ゼロでの超マイクロ孔内拡散係数のアレニウスプロット(C-3).

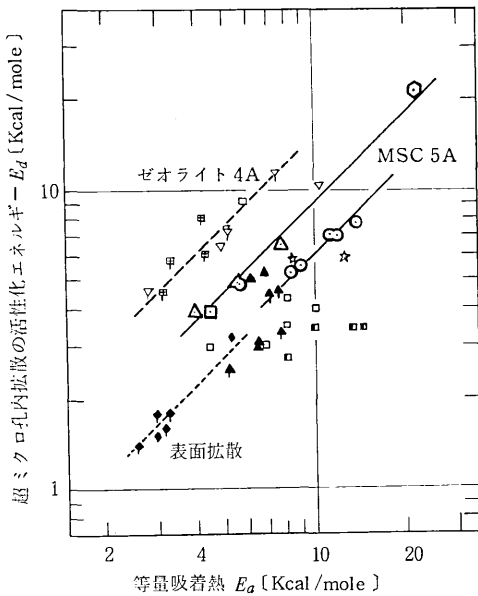


図21 吸着量ゼロでの超マイクロ孔内拡散の活性化エネルギー E_d と等量吸着熱 E_a の相関(C-3)

(○ △ □ ○ : MSC5A に対して各々パラフィン, オレフィン, 希ガス, N_2 及び C_6H_6 , またゼオライト4A 表面拡散その他のデータもプロットしてある)

超マイクロ孔内の拡散係数の推算の可能性はどの程度かについて概略の説明を試みた。

表8に示すように、拡散のメカニズムはある程度解明されている。しかし拡散係数の推算に関しては、まだ部分的に成功している段階である。

表面拡散に関しては Gilliland^{R-1)} 及び Sladek^{S-2)} らによる吸着熱をパラメータとして用いた表面拡散係数の相関で、 D_s の概略の推算はできるというものはまだオーダーの推定も定かではない。 $D_s = D_0 \exp(-E_s /$

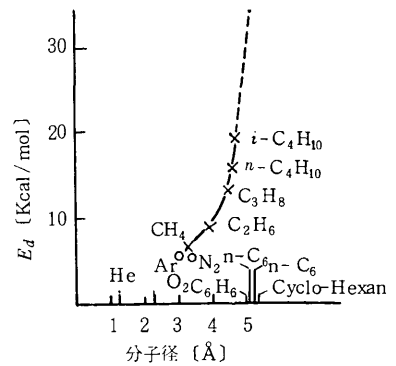


図22 石炭 (Dickebank)-各種ガス系について 分子径と超マイクロ孔内拡散の活性化エネルギーの相関(H-8)

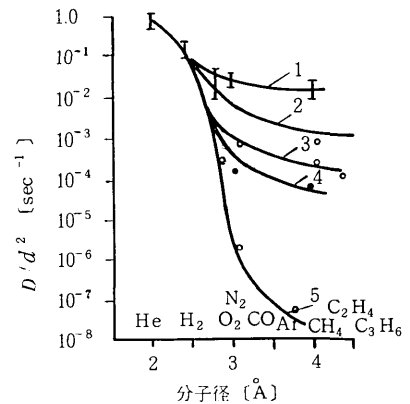


図23 数種の分子ふるいカーボン各種ガス系について 分子径と超マイクロ孔内拡散のパラメータ $(D/d^2 [\text{sec}^{-1}])$ の相関 J-1)(2rc)

RT) における D_0 及び E_s についてより正確な推算法が期待される。より詳細な表面拡散係数の推算法の検討のためには、表面の結晶構造の研究を表面拡散との関連において深める必要があると思われる。

超マイクロ孔内拡散に関して、特にA型ゼオライト及びX型ゼオライトの超マイクロ孔内拡散の研究は、最近 Ruthven^{R-4), R-5)} によって大きく進展し、拡散係数はある程度理論的に説明されるようになった。しかし、理論計算にはやはり個々のパラメータに含まれる誤差のため、オーダーが合えば十分満足せねばならない状態で、しかも分子が大きいかつ長くなり分子内部の自由度が増すと、拡散係数の推算はやはり不可能となるようである。炭化水素の拡散係数の予測はまだ今後の問題であろう。

分子ふるいカーボンに関しては、検討しうる拡散係数の実測値が、報告され始めた^{C-3)}段階で、その拡散係数の理論的検討は今後の研究課題である。

(1977年4月13日受理)

表8 表面拡散及び超マイクロ孔内拡散のメカニズムと実例

拡散の型	表面拡散		結晶内超マイクロ孔拡散	
	活性化拡散	非活性化拡散	活性化拡散	非活性化拡散
モデル	hopping モデル	2次元気体衝突モデル	遷移状態理論	衝突モデル
平均移動距離 平均必要時間	λ : 本文 τ : 本文	λ : 平均自由行程 $\propto \frac{1}{q}$ τ : 衝突から衝突までの平均時間	λ : 格子間隔 δ τ : 本文	λ : 平均自由行程 $\propto \frac{1}{q}$ τ : 本文
実例	silica, glass silica alumina carbonblack carbolac carbon -希ガス, 無機ガス, 炭化水素	carbolac carbon -He, H ₂ , Ne	MS3A, MS4A-希ガス MS4A, MS5A-炭化水素 MSC5A-希ガス, 炭化水素	MS5A-希ガス MS13X-炭化水素
吸着量の多い場合 モデル及び実例	多層吸着での表面拡散 推進力 { 表面圧の勾配 isobutane - vycor 化学ポテンシャルの勾配 SO ₂ - spheron6		pore filling での超マイクロ孔拡散 ?	

参 考 文 献

- B-5) Barrer, R. M. and D. A. Ibbitson; Trans, Faraday Soc., 40 195 (1944)
- B-6) Barrer, R. M. and D. A. Ibbitson; Trans, Faraday Soc., 40 206 (1944)
- B-7) Barrer, R. M.; Trans, Faraday Soc., 45 358 (1949)
- B-8) Barrer, R. M. and D. W. Brook; Trans. Faraday Soc., 49 1049 (1953)
- B-9) Bolt, B. A. and J. A. Innes; Fuel, 38 333 (1959)
- C-3) Chihara, K., M. Suzuki and K. Kawazoe; to be presented at IInd PACHEC (1977, Denver)
- C-4) 茅原, 鈴木, 河添; 生産研究, 29 195 (1977)
- C-17) 茅原, 鈴木, 河添; 化学工学協会 42年会 F 106 (1977, 広島)
- C-21) Carr, R. M.; D.I.C. Thesis, Imperial College of Science and Technology, London, (1962) cited from ref. W-2)
- D-2) Doetsch, I. H., D. M. Ruthven and K. F. Loughlin; Can. J. Chem., 52 2717 (1974)
- E-1) Fmmtt, P. H. and T. W. DeWitt; J. Am. Chem. Soc., 65 1253 (1943)
- E-2) Eberly, P. E. Jr.; I & EC Fundam, 8 25 (1969)
- E-3) Eagan, J. D. and R. B. Anderson; J. Colloid and Interface Sci., 50 419 (1975)
- G-4) Gorring, R. L.; J. Catalysis, 31 13 (1973)
- H-7) Habgood, H. W.; Can, J. Chem., 36 1384 (1958)
- H-8) Hanbaba, P., H. Jüntgen and W. Peters; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72 554 (1968)
- I-1) 稲山; 修士論文, 東京大学 (1971)
- J-1) Jüntgen, H., K. Knoblauch and H. J. Schröter; Ber. Bunsenges. physik. Chem, 79 824 (1975)
- J-2) Joy, A. S.; Proc. Conf on Science in the Use of Coal, Sheffield, (1958) p. A-67, cited from ref. W-2)
- K-4) Kondis, E. F. and J. S. Dranoff; I & EC Process Des. Develop., 10 108 (1971)
- K-5) Kawazoe, K., M. Suzuki and K. Chihara; J. Chem. Eng. Japan, 7 151 (1974)
- K-7) Knoblauch, K, J. Reichenberger and H. Jüntgen; "gwf" gas/erdgas, 113 382 (1975)
- M-2) MacDonald, W. R. and H. W. Habgood; Can. J. Chem. Eng., 50 462 (1972)
- N-1) Nelson, E. T. and P. L. Walker, Jr.; J. Appl. Chem., 11 358 (1961)
- P-3) Pruss, W.; 2nd Intern. Conf. Coal Science, (1958) p.535 cited from ref. W-2)
- R-4) Ruthven, D. M. and R. I. Derrah, J. C. S. Faraday Trans, I., 68 2332 (1972)
- R-5) Ruthven, D. M. and R. I. Derrah, J. C. S. Faraday Trans, I., 71 2031 (1975)
- R-6) Ruthven, D. M., R. I. Derrah and K. F. Loughlin; Can. J. Chem, 51 3514 (1973)
- R-7) Roberts, P. V. and R. York; I. E. C. Process Design Develop., 6 516 (1967)
- R-8) Riekert, L.; AIChE J., 17 446 (1971)
- R-9) Ruthven, D. M. and I. H. Doetsch; AIChE J. 22 882 (1976)
- S-4) Schirmer, W., G. Fiedrich, A. Grossman and H. Stach; Molecular Sieves (ed., Soc. Chem. Ind.) p. 276, Soc. Chem. Ind., (1968)
- S-5) Sevenster, P. G.; Fuel, 38 403 (1959)
- T-1) Tiselius, A.; Z. Physik, Chem, (Leipzig) 169 A, 425 (1934)
- T-2) Tiselius, A.; Z. Physik. Chem (Leipzig), 174 A, 401 (1935)
- W-2) Walker, P. L. Jr., L. G. Austin and S. P. Nandi; "Activated Diffusion of Gases in Molecular-Sieve Materials", in Chemistry and Physics of Carbon, 2 M. Dekker, N. Y., 1966, pp. 257-371
- Z-1) Zwietering, P., J. Overeem, and D. W. Van Krevelen; Fuel, 35 66 (1956)