

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05127

研究課題名(和文)現象を合理的に説明するための固有拡散係数を用いた気相多成分系拡散モデルの構築

研究課題名(英文) Gas-phase multi-component diffusion model with intrinsic diffusion coefficients for reasonable explanation of the phenomenon

研究代表者

甲斐 敬美 (Kai, Takami)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：00177312

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：等圧条件における多孔質体において気相二成分の非等モル拡散が起きることは1833年に報告されている。この現象はGrahamの法則と呼ばれているが、そのメカニズムは明らかにされていない。また、現在、多成分系のガス拡散は二成分間の等モル相互拡散係数を組み合わせた式で説明されており、現象を反映していない。本研究ではすでに提案している分子固有の拡散係数を導入したモデルに組成に応じた異種分子との衝突頻度を考慮して、気相多成分系の拡散へ拡張した。モデルによる計算結果と定容系における三成分のガス拡散の実験結果との比較を行い、Fickの法則では説明できない現象の解釈を含めこのモデルが妥当であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多成分系拡散は等モル相互拡散係数を組み合わせて説明がなされている。しかし、この考え方では1833年に発見された分子拡散域にある細孔内での等圧非等モル拡散が説明できない。そこで二成分系に対してすでに提案している分子固有の拡散係数を使ったモデルを三成分系へ拡張し、浸透拡散、逆拡散および拡散障壁などFickの法則では説明できない現象を正しく表現することができた。多孔質触媒、燃料電池の電極やマイクロチャンネルなどの微小空間での多成分拡散現象を正確に記述することは今後ますます重要になってくると思われる。このような現象の評価に設計ツールとして化学工学の考え方を生かす際に本研究の成果は役立つと考えられる。

研究成果の概要(英文)：It was reported in 1833 that gas-phase two-component interdiffusion in porous media under isobaric conditions was non-equimolar diffusion. Although this phenomenon has been known as Graham's law, the mechanism has not been correctly explained. In addition, gas diffusion in multi-component systems is currently explained by combining the equimolar interdiffusion coefficients between the two components, which does not reflect the phenomenon. In this study, we extended the model to gas-phase multicomponent diffusion by introducing molecular-specific diffusion coefficients and taking into account the collision frequency between different molecules depending on their compositions. Comparison of the calculations by the model with experimental results in a constant volume system shows the validity of the model, including the interpretation of phenomena that cannot be explained by Fick's law.

研究分野：化学工学

キーワード：拡散 非等モル拡散 多成分系拡散 分子拡散域 Grahamの法則

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

流動触媒層で低分子量から高分子量への切り換えの際に流動化が停止する奇妙な現象が報告されていた<sup>1)</sup>。この現象を解析した結果、非等モルガス交換によってエマルション相から気泡相への正味の物質移動によりエマルション相ガス速度が低下し、粒子に働く重力と抗力のバランスが崩れることが原因であることを突き止めた<sup>2)</sup>。工業装置では、無視できるような微小な流れや圧力差の発生が直径数メートル規模の装置の運転に支障を与える興味深い現象である。

次に、Knudsen 拡散域よりも遙かに大きな空間で非等モル拡散が起きるのか調査した結果、1800 年代初めに Graham によって、等圧下での多孔質体におけるガス密度が異なる二成分のガス交換速度はガス密度の平方根に反比例することが報告されていた<sup>3)</sup>。それから 120 年後に、Hoogschagen<sup>4)</sup>も等圧系での非等モル拡散現象に気づいた。等モル相互拡散が起こると考えられていた分子拡散領域で観察されたこの奇妙な結果を契機に研究が行われ<sup>5-9)</sup>、現象が確認されるとともにメカニズムの提案もなされはじめた<sup>4, 10, 11)</sup>。Mason<sup>12)</sup>はなぜ 120 年間も Graham の観察が誤解され、重要な点が忘れられていたかについて述べており、その論文以降、この現象を表す以下の式が Graham の法則と記されるようになった。

$$N_A/N_B = -\sqrt{M_B/M_A} \quad (1)$$

その後、定容系での非等モル相互拡散の研究も多く行われた<sup>13-16)</sup>。これまでに提案されてきた分子拡散領域での非等モル相互拡散の現象を説明するモデルは、そのすべてが等モル相互拡散係数を使用している。そのため、仮定や導出過程の妥当性に問題がある。そのためか、メカニズムについては未だ決着はついていないように思われる<sup>17)</sup>。また、Graham の法則は拡散の本質に深く関わる現象であるにも関わらず、詳細な説明はなされていない<sup>18)</sup>。そこで、拡散の本質的な現象である分子速度に応じた移動とそれによる流れに分解したモデルを提案し、そのモデルによって過去の実験結果の説明が可能であることを示した<sup>19)</sup>。

ところで、多孔質内での拡散は、多孔質触媒、燃料電池の電極やマイクロチャンネル内でのガス交換速度を正確に評価するために重要なパラメータであり、そのような環境では多成分系でのガス拡散が生じる。一般的に、三成分以上の理想気体の拡散系については Maxwell-Stefan の式が使われている。この式は関与する成分の中の二つのガスについての等モル相互拡散係数を組み合わせて構成された式であり、すくなくとも実際の現象を反映している式ではない。そのため、Fick の法則では説明できない浸透拡散(いずれかの気体が優先的に拡散)、逆拡散(濃度勾配の高いほうへの拡散)および拡散障壁(濃度差があるにもかかわらず拡散が生じない)といった現象の説明は不十分である<sup>20)</sup>。また、多成分系においても等圧条件では、非等モル拡散が生じているはずであり、この現象も等モル相互拡散係数からは合理的な説明ができない。そこで、すでに二成分系の非等モル拡散現象の説明のために提案したモデルを三成分以上の系に拡張することによって、多成分系での拡散現象を記述できるのではないかと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、分子拡散領域における等圧条件での細孔内非等モル相互拡散現象のメカニズムを考察し、定容系での拡散を含めた現象を表すために、二成分系での検証を行ってきた分子固有の拡散と圧力勾配に起因する流れを考慮したモデルを多成分系に拡張する。また、定容系で粒子充てん層通した三成分ガス相互拡散の実験を行い、実験結果と提案したモデルによる計算結果を比較することにより、モデルの妥当性を検討する。

### 3. 研究の方法

分子量が異なる二成分ガスが分子拡散領域で相互拡散する場合、それぞれの分子がそれぞれ固有の速度で拡散し圧力勾配が生じるが、常にそれを解消する流れが存在し等モル相互拡散となると考えられている<sup>21)</sup>。上述したようにこれまで様々なモデルが提案されているが、そのすべてが分子拡散領域の現象のため等モル相互拡散係数を使用している。しかし、本研究では拡散現象の基本的な構成因子である分子固有の拡散と非等モル拡散によって生じた圧力勾配による流れをそのまま考慮したモデルを考え、多孔質内で流れを含む非常常の拡散は次式で表される。

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\varepsilon}{\kappa} D_{NA} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) - \frac{\partial (u C_A)}{\partial z} \quad (2)$$

ここで、 $\kappa$  は屈曲係数、 $u$  は流れの線速度で Kozeny-Carman の式を使用した。

拡散係数は平均自由行程と分子の速さの積に比例するが、自由行程はあくまでも衝突と次の衝突の間の移動距離とすべきであると考えて、本モデルでは異種分子と衝突した分子 A がその直前(いずれの分子でもよいので)に衝突した位置までの距離として平均自由行程を表した。衝突直径を求める際は、同種の分子との衝突は拡散には影響しないので異種の分子との衝突のみを考慮した。また、三成分系では異種分子は二種存在するので組成も考慮した。等モル相互拡散係数の式に含まれる定数の値は研究者によって異なるが、ここでは、Chapman-Enskog の第 1 近似式と同じ値を使った。その結果、

本モデルでの分子固有の拡散係数は Chapman-Enskog の式における分子量の逆数の算術平均を対象としている分子の分子量の逆数で置き換えた形と同じとなった。

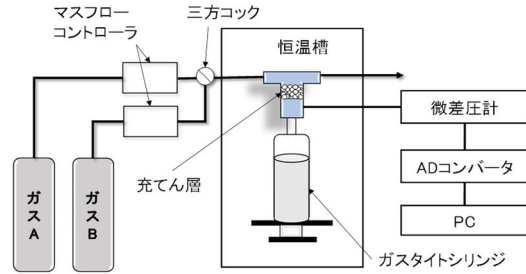
$$D_A = \frac{3}{8\rho\sigma_{Am}^2\Omega_{Am}} \sqrt{\frac{kT}{\pi m_A}} \quad (3)$$

ここで、 $\Omega_{Am}$  は拡散の衝突積分で組成を考慮して求めた。 $k$  はボルツマン定数である。計算において、分子径は Lennard-Jones ポテンシャルの衝突直径を用いた。混合ガスの粘度は多成分系に拡張された Wilke 式により求めた。

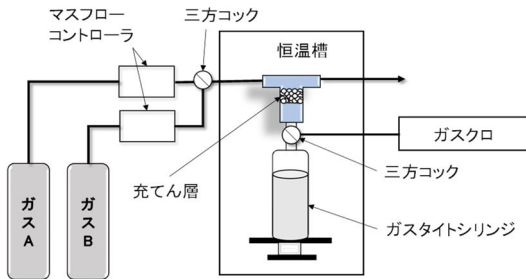
図 1 に定容系での三成分ガス拡散の実験装置を示す。図 1(a) は圧力変化を測定する場合の構成で、図 1(b) は組成変化を測定する場合の構成である。

拡散部の直管はアルミニウム製で、内径 7.0 mm、長さ 4.6 mm である。拡散セルは 30 に保った恒温槽内に設置した。充てん物であるガラスビーズは粒子径分布が狭い高精度ユニビーズ(ユニチカ)を用いた。平均粒子径は 30.0  $\mu\text{m}$  である。ガスは水素、窒素、アルゴン、およびこれらのガスを 1:1 で混合してポンペに充てんされたものを使用した。

実験操作は初めに充てん層や充てん層下部の空間など系全体をガス A で満たした後にガス B を流して充てん層の表面をスイープさせた。このとき充てん層を通した非等モル相互拡散が起こり、充てん層下部と充てん層表面に圧力差が生じるため、その時間変化を圧力センサによって測定した。また、ガス組成を求める場合には、所定時間経過後にシリンジ上部の三方コックを切り替えてシリンジのガスをガスサンプラーに供給した後にガスクロで分析を行った。



(a) 圧力変化の測定



(b) ガス組成の測定

図 1 定容系ガス拡散実験装置

#### 4. 研究成果

図 2 にはシリンジの空間容積を 0 mL とした場合の水素-アルゴン系での圧力変化の実験値(赤色実線)と計算値(黒色破線)を示す。水素からアルゴンに切り替えた場合には、圧力は減少して回復し、逆方向の切り換えでは圧力は増加した後に回復する。これは水素のほうがアルゴンよりも拡散速度が大きいためであり、生じた圧力差により粘性流が生じるが、充てん層内では瞬時に解消できず圧力差が残るためである。計算値は調整パラメータを含まないにもかかわらず、極値となる圧力はほぼ実験値に一致している。圧力が負に変化する場合には極値に到達後圧力の変化がいったん速くなるため計算値とのずれが起きているが、これはモデルがすべての現象を反映していないためである。しかし、負方向に変化する場合のほうが圧力の回復が速い点はモデルによる計算と実験結果は一致している。

図 3 は水素/窒素-アルゴン系での圧力変化の実験値と計算値を示す。水素/窒素からアルゴンに切り替えた場合の圧力変化は負側で、逆方向の切り換えでは圧力変化は正方向となる。二成分系で構築したこれまでのモデルで計算すると、正側の極値は 130 Pa で負側の極値は 133 Pa となり、実験値よりもかなり大きくなった。他の 3 成分系でも同様に計算値は実験値よりも 30% 程度大きくなる傾向が見られた。原因については次のように考えられる。たとえば、この系の場合には水素と窒素は同方向に拡散するが、窒素分

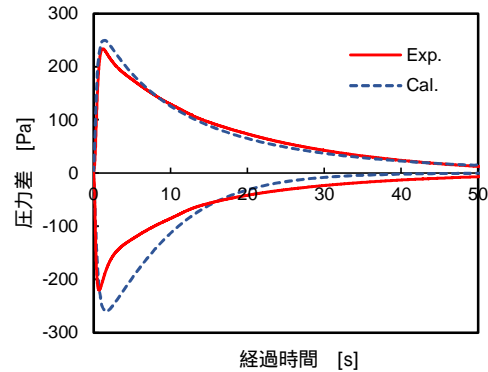


図 2 H<sub>2</sub>-Ar 系での圧力変化

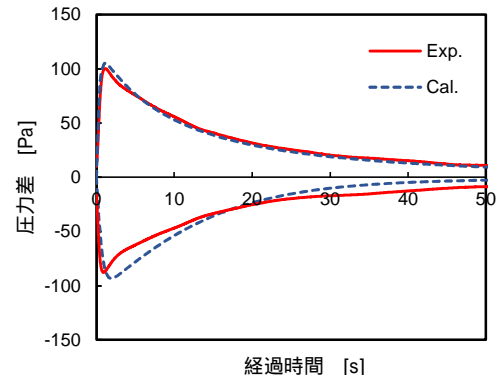


図 3 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Ar 系での圧力変化

子は水素分子よりも平均速度が小さいため、水素分子は拡散相手のアルゴン分子だけでなく、窒素分子とも衝突頻度が大きくなり進行を妨げられる。一方、窒素は水素から追突されることもあり、拡散速度が促進される効果がでるためと考え、この効果をモデルに追加した。図に示す計算線は改良したモデルによる計算結果であり、現象をうまく説明できることが分かった。

時間による組成変化を調べる際には図1(b)のように充てん層の下部のガスタイトシリンジの空間を 11 mL としてその中のガス組成を分析した。図4にはシリンジの容積が 0 mL の場合と 11 mL の場合について、圧力極値の実験値を比較した結果を示す。2成分系および3成分系での拡散を含む。シリンジ空間容積の影響は小さく、同程度の圧力差の極値となったが、容積が大きい方がその絶対値はやや大きいことが図から分かる。この傾向はモデルによるシミュレーションでも確認できた。充てん層下部の空間容積が大きくなっても圧力差がほぼ同じということは、容積が大きくなるとそれに応じて非等モル拡散による正味の物質移動量も増加したことを示す。このことは計算からも確認できた。また、圧力差がやや大きくなったことは、容積が大きいため充てん層下部でのガス組成の変化が小さく、非等モル拡散が持続したことが原因と考えられる。このことはいったん変化した圧力が大気圧にもどるまでの時間が長くなることに対応する。ただし、空間容量が大きくなると充てん層からのガス流束は容量に応じて増加できないため、極値となる時間は遅くなるとともに、極値もある容量を超えると小さくなっていくことも計算により確認した。

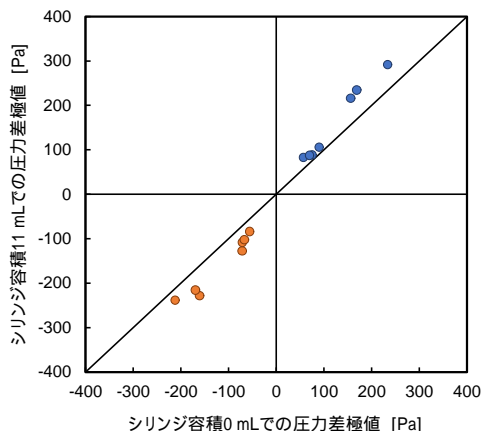


図4 容積と圧力差極値のとの関係

シリンジの空間容積を 11 mL とした場合の二酸化炭素-アルゴン系での空間内の組成の経時変化について実験値と計算値(実線)を図5に示す。この二種の分子では分子量が近いいため、分子の運動速度の差も非常に小さく、非等モル拡散の影響もほとんど起こらず、圧力差も非常に小さくバルク流れは無視してもよいと思われる。計算においても 2 Pa 程度の圧力差しか生じないため、実験で正確に確認することはできなかった。つまり、この系は等モル相互拡散が近似できる系である。この結果から等モル相互拡散が起きる場合の組成変化は提案したモデルで説明できることが確認できた。計算において充てん層の迷宮度を 1.68 としたときの結果を図に示す。この結果を踏まえ、計算における迷宮度はこの値を使用した。

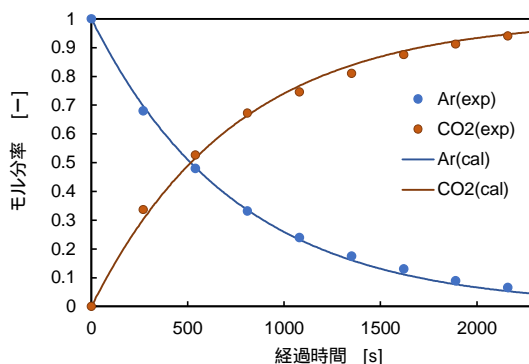


図5 CO<sub>2</sub>-Ar 系での組成変化

図6にはシリンジ容積 11 mL での水素-アルゴン系での組成変化について実験値と計算値を示す。非等モル相互拡散が起きる場合の組成変化についても提案したモデルで説明できることが分かった。シリンジの空間容積が 0 mL の場合には 50 s 程度で圧力変化は収束したが、11 mL となると圧力変化が収束し組成も置換するまでに 600 s 程度かかることが分かる。ただし、図5に示す二酸化炭素-アルゴン系では 2000 s の時間を要している。これは水素の運動速度が大きいことが原因である。また、水素-アルゴン系の場合には 200 Pa を越える圧力差が生じており、それによるバルク流れでアルゴンの移動が促進されたことになる。

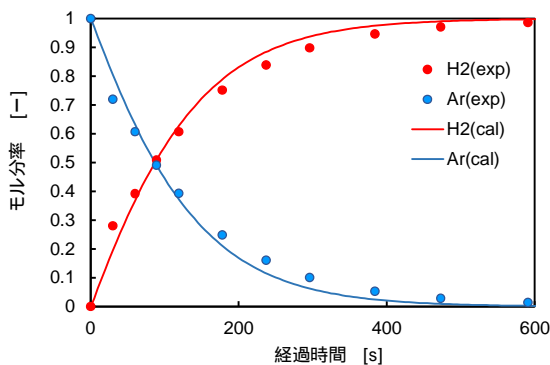


図6 H<sub>2</sub>-Ar 系での組成変化

図7には水素/窒素-アルゴン系での組成の変化について実験値と計算値を示す。拡散がはじまると窒素に比べ水素が優先的に移動していることが分かる。この現象は「浸透拡散」とよばれる。これは、窒素の運動速度に対して、水素の運動速度が大きいためであり、水素は 500 s までにそのほとんどがシリンジおよび充てん層から移動している。一方、窒素はさらに時間がかかり 1500 s 経っても大部分がアルゴンとなったシリンジ内空間に残っていた。これに対して圧力変化は 600 s 後にはほぼ変化は観察されなくなった。これは系内に残っている気体はアルゴンと窒素のみであり、これらの運動速度の差はさほど



大きくないため、等モル相互拡散に近い状態であることが原因である。このように浸透拡散現象についても提案したモデルで説明できたことが分かる。

図8には窒素/アルゴン-水素/窒素系での組成の変化について実験値と計算値を示す。窒素のモル分率が一旦低下して上昇する傾向もうまくモデルによって説明できている。充てん層内ガスもスイープガスも窒素は50%含まれているので、Fickの法則に従えば拡散が起きないと考えられる。しかし、図8を見るといったん濃度が下がっており、充てん層から抜けていったように思われる。窒素のモル分率が低下しつつある時間帯においてはスイープガスの窒素のモル分率のほうが高いにも関わらず、シリンジ内の窒素のモル分率はさらに減少を続けている。つまり、窒素だけに着目すると濃度差に逆らって拡散が起きている。この現象は「逆拡散」とよばれる。また窒素モル分率が0.4より小さいところでモル分率は一定値をとるが、シリンジ内とスイープガスで窒素には濃度差があるにも関わらず拡散が生じないので「拡散障壁」とよばれる。これらのFickの法則に従わない現象についても提案したモデルでほぼ正確に表現できたことが分かる。この系において、圧力の極大値は88 Paである。つまり、アルゴンが抜けるよりも速く水素が層内に拡散するため、その結果として底部空間の圧力が上昇する。水素の侵入によって圧力が上昇し、いったん窒素の正味の移動は空間から出て行く方向に生じてモル分率が低下することを計算により確認した。

## 5. まとめ

分子拡散領域における等圧条件での細孔内非等モル相互拡散現象のメカニズムを考察し、従来、二成分系での検証を行ってきた分子固有の拡散と圧力勾配に起因する流れを考慮したモデルを多成分系に拡張した。二成分系では異種分子はひとつしかないが、三成分系では異種分子は二種あるため、それぞれの分子との衝突頻度には気体の組成を考慮した。また、同方向に拡散する分子についてはその運動速度の差による衝突の効果も考慮した。このモデルによって計算された定容系での粒子充てん層通した三成分ガス相互拡散の結果は実験結果とよい一致を示した。また、Fickの法則では説明できない、浸透拡散、逆拡散および拡散障壁の現象も表現できた。ここで提案したモデルは、等モル相互拡散係数という見かけの係数ではなく、分子の運動速度と粘性流の性質を考慮したモデルであり、多成分系気体の拡散においても実際に起きる現象を反映したモデルであり、細孔内でも多成分系拡散を表現するためには有用と考えられる。

### <引用文献>

- 1) Rietema, K. and J. Hoebink, *Powder Technol.*, **18**, 257–265 (1977)
- 2) Kai, T., Y. Hirano, T. Nakazato, K. Mizuta, *J. Chem. Eng. Japan*, **47**, 241–247 (2014)
- 3) Graham, T., *Phil. Mag. J. Sci.*, **2**, 175–190, 269–276, 351–358 (1833)
- 4) Hoogschagen, J., *J. Chem. Phys.*, **21**, 2096–2097 (1953)
- 5) Scott, D. S. and K. E. Cox, *Can. J. Chem. Eng.*, **38**, 201–205 (1960)
- 6) Wicke, E. and P. Hugo, *Phys. Chem.*, **28**, 401–421 (1961)
- 7) Evans, R.B., J. Truitt and G.M. Watson, *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 522–525 (1961a)
- 8) Wakao, N. and J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825–834 (1962)
- 9) Rothfield, L. B., *AIChE J.*, **9**, 19–24 (1963)
- 10) Evans, R. B., G. M. Watson II and E.A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2076–2083 (1961b)
- 11) Scott, D. S. and F. A. L. Dullien, *AIChE J.*, **8**, 113–117 (1962)
- 12) Mason, E. A., *Am. J. Phys.*, **35**, 434–435 (1967)
- 13) Asaeda, M., J. Watanabe and M. Kitamoto, *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 129–135 (1981)
- 14) Veldsink, J. W., G. F. Versteeg and W. P. M. van Swaaij, *J. Membrane Sci.*, **92**, 275c291 (1994)
- 15) Novák, M., K. Ehrhardt, K. Klusáček and P. Schneider, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 185–193 (1988)
- 16) Kai, T. and T. Takahashi, *AIChE J.*, **43**, 357–362 (1997)
- 17) Mills, A. F., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **50**, 5087–5098 (2007)
- 18) Young, J. B. and B. Todd, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **48**, 5338–5353 (2005)
- 19) 甲斐敬美, 化学工学論文集, **43**, 271–280 (2017)
- 20) Duncan, J. B. and H. L. Toor, *AIChE J.*, **8**, 38–40 (1962)

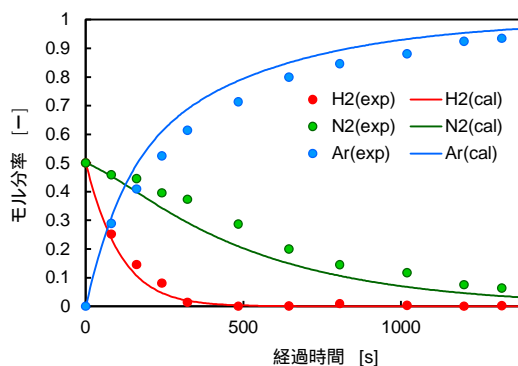


図7 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Ar系での組成変化

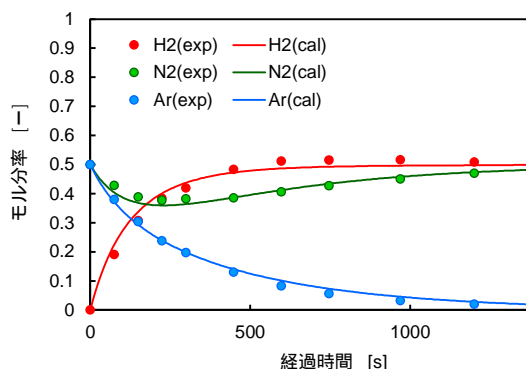


図8 Ar/N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>系での組成変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 落合勇太, 甲斐敬美, 中里勉	4. 巻 25
2. 論文標題 流動化ガス切り換え時に起きる非流動化の原因としての二成分ガス非等モル拡散	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 第25回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム講演論文集	6. 最初と最後の頁 57-60
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 落合勇太, 甲斐敬美, 中里勉
2. 発表標題 等圧下における充てん層での二成分ガスの非等モル相互拡散の解析
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 落合勇太, 甲斐敬美, 中里勉
2. 発表標題 等圧条件における充てん層での非等モル二成分拡散の解析
3. 学会等名 第30回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Ochiai, Takami Kai, Tsutomu Nakazato
2. 発表標題 Analysis of non-equimolar binary gas diffusion under isobaric condition in molecular diffusion region
3. 学会等名 The 32nd International Symposium on Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 落合勇太, 甲斐敬美, 中里勉
2. 発表標題 流動化ガス切り換え時に起きる非流動化の原因としての二成分ガス非等モル拡散
3. 学会等名 第25回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------