

平成 31 年 4 月 22 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06831

研究課題名(和文)現象を分けて考えるアプローチによる分子拡散域で起きる非等モル相互拡散のモデル化

研究課題名(英文) Model for non-equimolar counter diffusion in molecular diffusion region by breaking down the phenomena

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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：等圧条件における多孔質体での気相二成分相互拡散が非等モル拡散であることは1833年に報告されている。その後、この現象はGrahamの法則と呼ばれるようになったが、そのメカニズムは明らかにされていなかった。本研究では分子固有の拡散係数を導入することによって、この現象を説明するためのモデルを構築し、定容系における二成分のガス拡散の実験によって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

本研究の成果の学術的意義は過去200年近く説明がなされてなかった圧力が等しい条件での細孔内での非等モル相互拡散のメカニズムを明らかにした点である。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気体分子の拡散現象を正確に表す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 the non-equimolar binary gas diffusion occurred in porous materials under isobaric condition. Although this phenomenon has been known as Graham's law, the mechanism has not been correctly explained. In this study, a model was constructed by introducing an intrinsic diffusion coefficient for each molecule. In addition, the validity of the model was confirmed by the experiments of binary gas diffusion under isovolumetric condition.

研究分野：化学工学

キーワード：拡散 Grahamの法則 非等モル 分子拡散 相互拡散 分離操作 多孔質体 物質移動

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

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 細孔を通した非等モルのガス交換は、現象としては 1800 年代初めに偶然に観察された<sup>1)</sup>。さらに Graham<sup>2)</sup>は実験装置を工夫して等圧でのガス交換を行い、多孔質体における分子量が異なる二成分系の相互拡散では、置換されるガスの容積はガス密度の平方根に反比例することを報告した。それから 120 年後に、Hoogschagen<sup>3)</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、等圧系での実験が行われ<sup>4-8)</sup>、この現象が確認されるとともに、メカニズムについても提案がなされ始めた<sup>3, 9, 10)</sup>。Mason<sup>11)</sup>はなぜ 120 年間 Graham の観察結果が誤解され、重要な点が忘れられていたかについて述べている。この論文以降、分子拡散領域における等圧系での分子量の比とモル流束の比との関係を表す以下の式が Graham の法則と記されるようになった。

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

(2) その後、定容系での非等モル相互拡散の研究も行われた<sup>12-16)</sup>。分子の平均速度は分子量に依存するため、分子量が異なる 2 成分の相互拡散においては、非等モル相互拡散とともに圧力差をなくす方向にバルク流れが存在する結果として等モル相互拡散が起こることは古くから認識されていた。そのため、それぞれの分子の拡散速度を求める試みがなされていたが Chapman-Enskog の式が提案されてからは、そのようなアプローチはなされなくなった<sup>18)</sup>。

(3) 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が疑わしいモデルもある。また、どのモデルがメカニズムにしたがっているかという点についても未だ決着はついていないように思われる<sup>19)</sup>。また、Graham の法則は移動現象論のテキストのイントロダクションで紹介されることはあるが、拡散の本質に深く関わる現象であるにも関わらず、そのメカニズムについて詳細な説明はなされていない<sup>20)</sup>。

### 2. 研究の目的

(1) 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、一般的に認識されている等モル相互拡散のメカニズムに従い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提案する。

(2) また、定容系で粒子充てん層およびキャピラリーを通した二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

(1) 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に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では等モル相互拡散になることを前提にしている。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た。多孔質内で流れを含む非正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、キャピラリー内では  $\varepsilon/\kappa = 1$  として、 $u$  は Hagen-Poiseuille の式で表した。また、粒子充てん層の場合には、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、本モデルでは分子 B 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次式で表した。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。

$$\lambda_{AB} = 1/[\pi y_B \rho \sigma_{AB}^2 \sqrt{1 + m_A/m_B}] \quad (3)$$

分子 A の分子量が B のそれよりも大きい場合、分子 A は分子 A と衝突する場合よりも分子 B と衝突する場合のほうが平均自由行程は短くなる(A と B の分子径は同じとする)。しかし、分子 A は B よりも速度が小さいため分子 B によって追突される場合もある。また、一つの分子 B のもつ運動量は分子 A のそれよりも平均的に小さい。したがって、一回の衝突でのインパクトも小さく、拡散速度におよぼす有効な平均自由行程は式(3)での計算値よりも大きくなると考えられる。分子量の大小関係が逆の場合も含めて、ここでは分子量の比の影響については、 $m_A/m_B = 1$  として計算に用いた。

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。これは、分子の速度について、二種の分子の平均値を対象としている分子

の平均速度で置き換えたことを意味する。

$$D_A = \frac{3}{8\rho\sigma_{AB}^2\Omega_{AB}} \sqrt{\frac{kT}{\pi m_A}} \quad (4)$$

ここで、 $\Omega_{AB}$ は拡散の衝突積分、 $k$ はボルツマン定数である。式(4)はChapman-Enskogの第1近似式と同様に組成の影響は考慮していない。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Wilke式により求めた。

(2) 図1にキャピラリーを使用した場合について定容系での二成分ガス拡散の実験装置を示す。充てん層の場合はキャピラリー部分を置き換えることになる。管の外側にジャケットを設け、恒温水槽から30℃の水を循環させて温度を一定に保った。充てん層には内径10mm、長さ48.3および18.3mmのステンレス管を用いた。キャピラリーを充てんした場合には20μmと30μmの径のキャピラリーを400本程度束ねて拡散部を作製した。また、充てん層の場合の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)で、粒子径の幅はそれぞれ、13.4-19.0、21.6-25.6、38.5-43.3、56.3-61.3μmである。ガスは水素、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴンおよびネオンを使用し、これらを組み合わせた系で実験を行った。実験操作は初めに系全体をガスAで満たした後にガスBを流した。すると細孔を通した非等モル相互拡散が起こり、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。測定は0.1s間隔で行った。

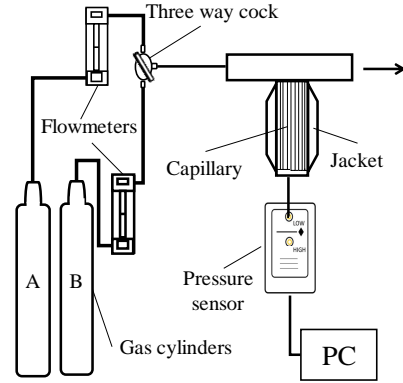


図1 二成分ガス拡散実験装置

その時間変化を圧力センサによって測定

#### 4. 研究成果

(1) 粒子径16.7μmの粒子を層長18.25mmで充てんした場合のヘリウム/窒素系での圧力差の経時変化を図2に示す。モデルによる計算値も示す。分子量の小さなガスから大きなガスに切り替えた場合は圧力差が負の値となった。この現象は層内に入ってくる窒素よりも出ていくヘリウムの方が、拡散速度の方が大きいことを表している。逆に、分子量の大きいガスから小さいガスに切り替えた場合は圧力差が正の値をとった。

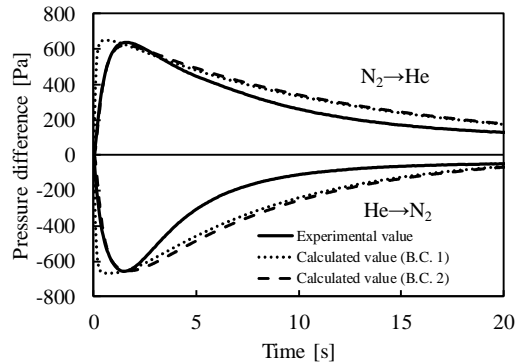


図2 非等モル拡散による圧力差の経時変化

実験結果と計算結果はいずれも急激に圧力差が生じて極値に達し、その後、圧力差が徐々に回復するという同様の傾向がみられた。ただし、圧力が極値に達するまでの時間や回復していく過程での圧力変化には違いが見られる。この図の計算値(B.C. 1)の場合、充てん層表面の境界条件は拡散が開始した直後から切り換え後のガスBのモル分率が100%となるとしている。しかし、実際にはガスが置き換わるには少し時間がかかる。そこで、切り換え直後はガスAのモル分率が100%とし、境界条件は指数関数的に変化していくようにした。この場合の計算結果を図中の破線(B.C. 2)で示し、ガスの濃度が50%置き換わるまでの時間は250msとした。この結果から、少なくとも切り換え直後の圧力変化については、境界条件を実際の現象に近づけることで実験結果に近い計算結果を得ることができた。

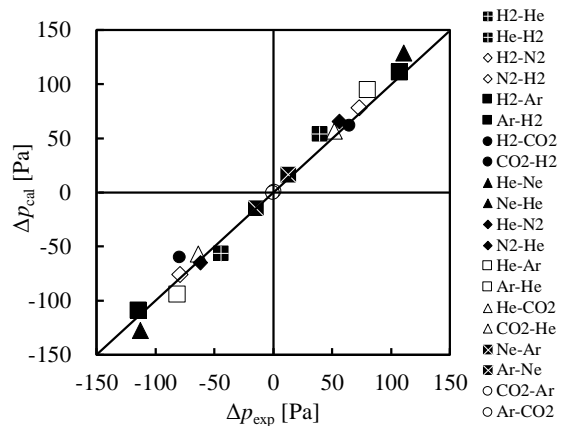


図3 圧力の極値についての実験値と計算値との比較

圧力差が極値に到達してから次第に回復していく部分では、圧力の変化は粘性流をどのように評価するかによって影響を受ける。本

モデルでは Kozeny-Carman の式を用い、定数も一定値を設定したが、その他のパラメータについてはフィッティングをしていないことを考えると十分に近似はできていると考えられる。

平均径が 58.7  $\mu\text{m}$  の粒子を層長 18.25 mm で充てんして、さまざまなガスの組み合わせにおいて測定した圧力の極値について実験値と計算値との比較を図 3 に示す。圧力差の極値に対しては拡散係数の差が大きな影響を持つため、分子量の逆数の平方根の差が大きいほど圧力差の極値も大きくなる。たとえば、ヘリウム/アルゴン系とヘリウム/窒素系を比較すると、ヘリウム/アルゴン系の方が圧力差の極値は大きくなる。また、ヘリウム/アルゴン系とヘリウム/ネオン系とを比較すると、ヘリウム/ネオン系の方が大きな圧力極値を示している。これは、アルゴンよりネオンの方の粘度が高く、圧力差を解消する粘性流れが小さくなるためと考えられる。

図よりほとんどのガスの組み合わせにおいて、圧力が上昇する場合も減少する場合も実験値と計算値は良い一致を示していることが分かる。他の粒子径での実験でも同様の結果が得られた。このことから、提案したモデルはフィッティングパラメータを使用せずとも、少なくとも圧力変化の極値についてはガス物性や粒子層の空隙の大きさの影響が考慮できていると考えられる。

(2) 次に、分子固有の拡散係数を用いた本モデル(IDM = Intrinsic Diffusion Model)と、細孔内の拡散モデルとして最近でもよく利用されている Dusty gas model (DGM)<sup>9)</sup>による計算値との比較を行った。図 4 に示ように DGM による計算結果も実験結果と同様に圧力差が生じて次第に解消していく傾向を示した。ただし、DGM による計算値は圧力の極値を大きめに評価している。

DGM ではモル流速がガス組成によって大きく影響を受ける。たとえばガス A がヘリウムで、ガス B が窒素の場合、切り替え直後の充てん層の表面近くではヘリウムのモル分率は 1 に近い。このような組成の場合、DGM では窒素の拡散係数は等モル相互拡散係数とほぼ等しいが、ヘリウムの拡散係数は等モル拡散係数の 2.65 倍となるため二つのガスの拡散速度の差が大きくなる。そのため、拡散の初期において大きな圧力差が生じ、図に示すように圧力の極値を大きく評価する結果になったと考えられる。

そもそも、DGM の導出においては、粒子を巨大な分子と仮定して拡散方程式を解いている。ただし、導出過程において、この巨大な分子の拡散速度は 0 に近似しているが、分子としての個数密度(モル分率)は気体分子の個数密度と比べると無視できるにも係わらず、そのまま残している。このことによって、二種の気体分子の拡散速度の比が分子量の逆数の平方根に比例するという Graham の法則に合致する結果を導いている。さらに、分子拡散域での非等モル相互拡散が起きる要因は Knudsen 拡散係数に求められており、この導出過程は不適当と考えられる。

(3) 窒素からヘリウムに切り替えた場合の各粒子径における圧力差の極大値について実験結果と計算結果との比較を行った結果を図 5 に示す。

横軸は実験値、縦軸は計算値を表しており、粒子径の違いを比較しやすくするために対数で表している。粒子径が小さくなるに従って最大圧力差は大きくなっていることが分かる。粒子径が小さくなるにつれて、充てん層内の流路も小さくなる。流路が小さくなると圧力差を解消しようとする粘性流に対する壁面からの粘性抵抗が大きくなり、圧力差は解消されにくくなる。したがって、充てん粒子径が小さくなるにつれて最大圧力差は大きくなると定性的には説明できる。また、実験結果と計算結果とを比較すると、各粒子径において実験結果と計算結果は良い一致を示すことが分かる。このことから、モデルは充てん粒子径の影響を十分に考慮出来ている。

圧力差が極大となるのは二種類のガスの

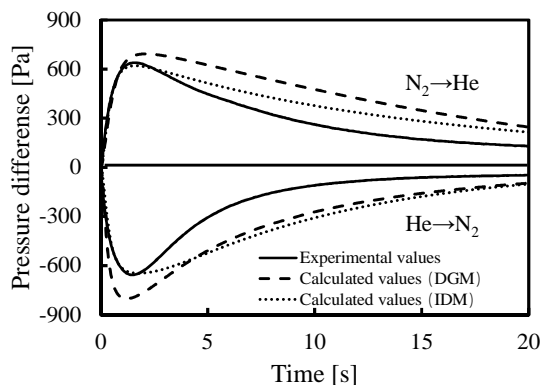


図 4 IDM と DGM による計算値と実験値との比較

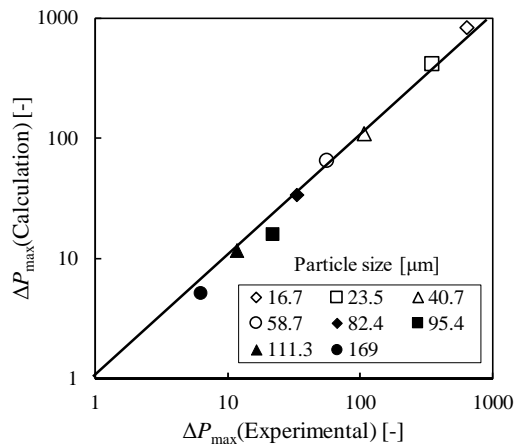


図 5 異なる粒子径における圧力極大値についての実験値と計算値の比較

拡散速度と粘性流による流れの速度が等しくなる時であると仮定すると、式(5)のような最大圧力差を表す式を導出できる。

$$\Delta P_{\max} = \frac{\varepsilon}{\tau^2} \frac{\mu_m (D_{Am} - D_{Bm}) K (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \quad (5)$$

この式より、最大圧力差は充てん粒子径の二乗の逆数に比例することが分かる。最大圧力差の実験値を充てんした粒子の径によって整理したものを両対数グラフとして図 6 に示す。横軸は粒子径で縦軸は最大圧力差である。

この図より、粒子径が大きくなるにつれて最大圧力差は小さくなっており、プロットは傾き-2の直線上に集まっている。このことから、充てん粒子径の二乗の逆数と最大圧力差はほぼ比例関係にあることが分かる。したがって、この結果は分子に依存する拡散速度と圧力勾配によるバルク流れによるモデルが妥当であることの一つの裏付けになると考えられる。

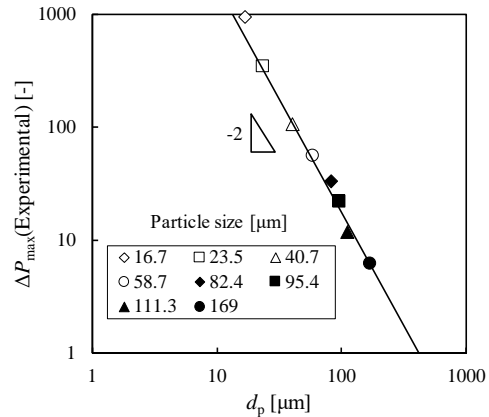


図 6 圧力の極値に対する粒子径の影響

(4) 充てん層の下部だけでなく、中間部にも圧力タップを取り付け、充てん層における高さ方向の圧力分布を測定した。層の高さは 9.8 cm で、下から 9.8、7.5、5.0、2.5 cm の位置で測定を行った。ヘリウムから窒素に切り替えた場合、時間変化によって高さ方向の圧力分布がどのように変化するかを表したものを図 7 に示す。プロットは実験結果、実線は計算結果を示している。

まず、層表面で非等モル相互拡散が進行し、層から出て行くヘリウムの拡散速度のほうが入ってくる窒素の拡散速度よりも大きいので、層表面近傍で圧力が低下する。そのため、層の内部から出口方向へヘリウムの流れが発生し、それにともない内部の圧力も低下する。その結果、ある位置から内部へ向けての圧力勾配がほぼフラットになる。実験値および計算値ともにこの傾向にしたがっているが、計算値は圧力勾配がフラットになった状態が長い。高さ 5 cm の場合に注目すると、実験値と計算値ともに 3 s における圧力差は -65 Pa をとっている。しかしながら 15 s を見ると、実験値は -45 Pa となり、3 s 時と比べて圧力差は小さくなっているが、計算値の方は -65 Pa のままである。このことは、図 7 の計算値のように圧力差が極値に到達した後に圧力差が解消されるまでにかかる時間が長くなることから分かる。計算では、圧力勾配が小さいため窒素の流れも無視でき、濃度勾配も小さいため拡散による窒素の移動速度も無視できる状態のため、圧力は変化しない状態が続く。しかし、実際には圧力の極小値の位置はすみやかに内部に移動しており、現象が速く進行している。現在のモデルでは拡散については分子運動論に基づいているが、流れについては連続体と見なし、充てん層での圧力勾配と流れの速度の関係に Kozeny-Carman の式を使っている。この点についての妥当性については検討の余地があると考えられる。

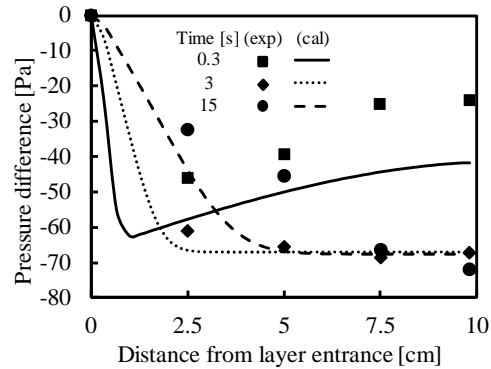


図 7 層内の圧力分布の時間変化

(5) 充てん層の実験において、Kozeny-Carman 定数の値を求めるための実験を行うと、ガスによって異なったため、それぞれのガスで求めた値を計算に使用した。しかし、キャピラリの場合には Hagen-Poiseuille の式にはこのような定数がないため、実験的にパラメータを決める必要がない。

図 8 は内径 30 μm のキャピラリを使ってヘリウム/アルゴン系で拡散を行った場合の圧力差の経時変化を示す。点線が実験値で、実線が

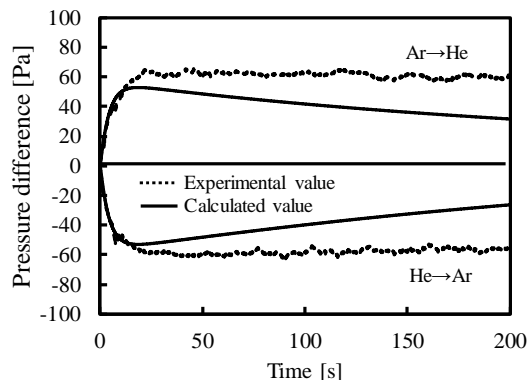


図 8 キャピラリを通した拡散における圧力の時間変化

計算値である。圧力変化に着目すると、実験値、計算値ともに圧力差が極値に到達したのち、次第に回復していく傾向を示した。しかし、実験において圧力差の回復速度が非常に遅くなっており、長時間ガスを流しても圧力差が 0 に戻ることはなかった。この偏差は再現性があり、ガスの種類によっても影響を受け、窒素では小さくなった。このような偏差が生じる原因については今後検討を行う必要がある。

キャピラリでの拡散において、ガスの組み合わせおよびキャピラリ径を変えた場合の圧力の極値について実験値と計算値の比較を図9に示す。キャピラリの場合の粘性流れには Hagen-Poiseuille の式を用いており、Kozeny-Carman 定数のように実験的に定めた定数はない。この図から分かるように、実験値と計算値を比較すると、良い一致を示した。このように少なくとも圧力の極値についてはガス物性および細孔径の影響を提案したモデルは考慮できていると考えられる。

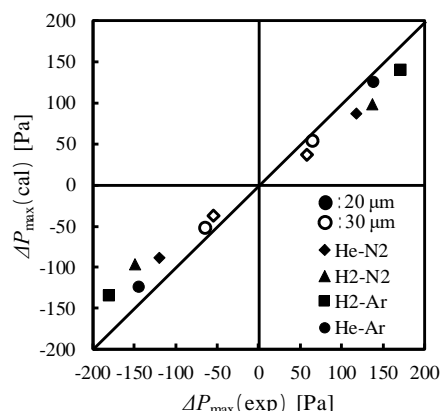


図 9 キャピラリを通した拡散における圧力極値についての実験値と計算値との比較

#### < 引用文献 >

- 1) Doeberiner, J. W., *Ann. Chim. Phys.*, **24**, 332–334 (1823)
- 2) Graham, T., *Phil. Mag. J. Sci.*, **2**, 175–190, 269–276, 351–358 (1833)
- 3) Hoogschagen, J., *J. Chem. Phys.*, **21**, 2096–2097 (1953)
- 4) Scott, D. S. and K. E. Cox, *Can. J. Chem. Eng.*, **38**, 201–205 (1960)
- 5) Wicke, E. and P. Hugo, *Phys. Chem.*, **28**, 401–421 (1961)
- 6) Evans, R.B., J. Truitt and G.M. Watson, *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 522–525 (1961a)
- 7) Wakao, N. and J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825–834 (1962)
- 8) Rothfield, L. B., *AIChE J.*, **9**, 19–24 (1963)
- 9) Evans, R. B., G. M. Watson II and E.A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2076–2083 (1961b)
- 10) Scott, D. S. and F. A. L. Dullien, *AIChE J.*, **8**, 113–117 (1962)
- 11) Mason, E. A., *Am. J. Phys.*, **35**, 434–435 (1967)
- 12) Rietema, K. and J. Hoebink, *Powder Technol.*, **18**, 257–265 (1977)
- 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) Kai, T., Hirano, Y., Nakazato and T., Mizuta, K., *J. Chem. Eng. Japan*, **47**, 241–247 (2014)
- 18) Carman, P. C. and L. H. Stein, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 619–627 (1956)
- 19) Mills, A. F., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **50**, 5087–5098 (2007)
- 20) Young, J. B. and B. Todd, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **48**, 5338–5353 (2005)
- 21) Mason, E. A. and R. B. Evans III, *J. Chem. Edu.*, **46**, 358–364 (1969)

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

甲斐敬美, ガス切り換えによる非流動化の原因となる非等モル相互拡散のモデル, 第22回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム講演論文集, 査読なし, pp.54-57, 2016.

甲斐敬美, 分子拡散領域における細孔内での気体の非等モル相互拡散のモデル, 化学工学論文集, 査読有, 43, 271-280, 2017

DOI: 10.1252/kakoronbunshu.43.271

〔学会発表〕(計11件)

甲斐敬美, 分子拡散領域における細孔内での気体の非等モル相互拡散のモデル, 化学工学会第50回秋季大会, FF109, 鹿児島大学(鹿児島市), 2018年9月18日.

K. Hamano, T. Kai, T. Nakazato, Validation of a model for non-equimolar counter diffusion of binary gas mixture in a micropores, The 31st Int. Symp. Chem. Eng., PF-09, Chiang Mai (Thailand), December 1st, 2018.

#### 6 . 研究組織

分担者等なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。