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†

甲斐 敬美††

鹿児島大学大学院理工学研究科 化学生命・化学工学専攻, 〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元1-21-40

キーワード: 拡散, 非等モル相互拡散, Grahamの法則, 分子拡散領域

流動触媒層において流動化ガスを低分子量ガスから高分子量ガスに切り換えると非流動化が起こる。この現象はエマルション相におけるガス速度が流動化を維持するために必要な速度よりも小さくなるために起こるが、その原因はエマルション相と気泡との間の非等モルガス交換である。等圧条件における細孔での非等モル相互拡散はGrahamの法則として知られており、20世紀中頃から多くの研究がなされモデルも提案されてきた。しかし、分子拡散領域で起こる現象であるため、すべてのモデルにおいて等モル相互拡散係数を使って非等モル拡散の説明が試みられている。本研究においては、分子拡散領域であっても細孔径が小さな領域では等モル相互拡散を前提とせず、等モル相互拡散のメカニズムに従って現象を分子固有の拡散と流れに分けることによって非等モル拡散を説明した。この考え方を検証するために、分子固有の拡散係数の推算式を含むモデルを提案した。さらに、等圧系および定容系での細孔内における二成分ガス拡散に関する既往の論文での実験結果と本モデルによる計算結果との比較を行い、実験結果を比較的良好に説明できることを示した。

緒 言

気固系の反応装置である流動触媒層において、流動化ガスを分子量が小さいガスから分子量が大きなガスに切り換えると、一時的であるが、非流動化が起きて正常な操作ができなくなる。これとは反対方向の切り換えでは正常な流動化が保たれる。この現象は, Rietema and Hoebink (1977) によって最初に報告された。流動化ガスを切り換えると、気泡の上昇速度は数十 cm s^{-1} であるため、気泡相のガスはすぐに置き換わるが、エマルション相ではガス速度が数 mm s^{-1} と小さいので、しばらく切り換え前のガスが流れている。この状態においては、気泡相とエマルション相に存在するガスの組成が異なるため、二相間でのガス交換が起こる。Rietema and Hoebinkが紹介しているメカニズムは、気泡相の圧力がエマルション相の圧力より高くなりエマルション相が圧縮されるというものである。この圧力勾配は、分子量の異なるガスの等モル交換によって生じる気泡からエマルション相への質量流束を平均ガス密度で割ることによって表れる体積流れが原因とされている。しかし、等モルのガス交換では分子数密度は変化せず、圧力勾配が発生するとは考えにくい。

Kai and Takahashi (1997) は分子量に依存する分子の平均速さの違いによる非等モルのガス交換によって、エマルション相から気泡相へ正味のモル流束が発生して、エマルション相でのガス速度が流動化を維持するだけの抗力を生み出せなくなるほど低くなり、非流動化が起こると考えた。また、平均粒径 $56 \mu\text{m}$ の粒子を流動化した場合に非流動化が発生する様子とエマルション相の膨

張率の変化を可視化した実験 (Kai *et al.*, 2013) によって、ガス切り換え直後に層下部のエマルション相内部から非流動化が始まることを示した。

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 (Doeberiner, 1823)。さらにGraham (1833) 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 (1953) 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 (Scott and Cox, 1960; Wicke and Hugo, 1961; Evans III *et al.*, 1961a; Wakao and Smith, 1962; Rothfeld, 1963)、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 (Hoogschagen, 1953; Evans III *et al.*, 1961b; Scott and Dullien, 1962)。

Mason (1967) はGrahamの観察とHoogschagenの結果を結びつけ、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。

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

その後、定容系での非等モル相互拡散の研究も行われた (Rietema and Hoebink, 1977; Asaeda *et al.*, 1981; Novák *et al.*, 1988; Veldsink *et al.*, 1994; Kai and Takahashi, 1997; Kai *et al.*, 2014)。ただし、定容系での実験は古くはKramers and Kistemaker (1943) が行っている。彼らは水素と空気がそれぞれ充てんされた二つのセル間でのキャピラリーを通した拡散において、非等モル

† 2017年1月31日受理, 2017年4月28日掲載決定

DOI: 10.1252/kakoronbunshu.43.271

†† t.kai@cen.kagoshima-u.ac.jp

Fig. 1 Non-equimolar diffusion through porous material or capillary

相互拡散によるセルの圧力差変化を測定した。

これら一連の実験における装置や操作方法の概念図を Figure 1 に示す。分子 A のほうが分子 B よりも分子量が小さい場合の細孔を通しての非等モル相互拡散を考える。閉鎖系において等圧を保つには、容積を変化させなければならない。たとえば、Figure 1 (a) のように分子 A が存在する左側の空間の壁を右側に移動させることで等圧が保たれる。Graham や Hoogschagen は圧力差を水柱により観察して、等圧条件を保つような操作をした。左側の空間の初期容積と分子 B に完全に置き換わったときの容積の比からガス交換速度の比が求められる。一方、Figure 1 (b) は Wicke-Kallenbach セルと呼ばれる装置である。多孔質体を挟むセルの両端にガスを流し、下流に設置したニードルバルブによって両端の静圧が等しくなるように調整される (Veldsink *et al.*, 1994)。それぞれの出口ガスの組成を分析すれば、細孔内を移動するガスのモル流束が求められる。Figure 1 (c) に示すような定容系において、最初に分子 A が左側の空間に存在していた場合、分子 B との非等モルガス交換によって左側空間の分子数はいったん減少し圧力が低下するが、最終的には圧力は回復し、この空間は分子 B によって占められる。圧力変化を測定すればモル流束の差が計算できる。

分子の平均速さ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 (Carman and Stein, 1956)。

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いまだ決着はついていないと思われる (Mills, 2007)。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かかわらず、そのメカニズムについて詳細な説明はなされていない (Young and Todd, 2005)。

化学装置の操作においては、等圧でガス交換が起こることはほとんどないであろうし、たとえ局所的に非等モルのガス交換が起きたとしても操作全体に影響をおよぼすことはないため、深く考察されることもなかったと考えられる。ただし、冒頭で紹介した流動触媒層の例では大規模装置でも運転に支障がでる現象を引き起こすこともあるため、科学的な観点からだけでなく実用的な観点からも正しい認識を持つことは重要と思われる。

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た。さらに、定容系での拡散を含めた現象を表すために、上述した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したがい、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した。また、等圧系および定容系で実験を行っている既往の論文の実験結果と本モデルによる計算結果との比較を行った。

1. モデル式

等圧条件下で細孔内を拡散する成分 A とそれとは逆方向に拡散する成分 B が壁との衝突によって流路壁に与える拡散方向の剪断応力がバランスするためには、運動量変化と衝突頻度から考えると分子拡散領域においても Eq. (1) が成立する必要があると Hoogschagen (1955) は説明した。また、Scott and Dullien (1962) はキャピラリ壁面より平均自由行程ほど内側に仮想的な薄い層を考えると、そこでも運動量がバランスする必要があり、さらにその内側でも同様のことを考えるといったことによって、運動量のバランスを流路断面全体に拡張できると述べている。このような考え方は必要条件かもしれないが、メカニズムの直接的な説明ではない。

2 種の分子と壁との衝突における運動量のバランスを考えると、壁との衝突頻度は分子量の平方根に反比例する。このことにより壁際には流れが存在することになる。これを拡散すべり (Diffusion slip) とよんでいる (Kramers and Kistemaker, 1943)。細孔内の流れに対して、拡散すべりを考慮した詳細なモデルは Young and Todd (2005) が報告している。物質質量基準での壁際の流れの速度は次式で表される (Mills, 2007)。

$$u_w = \frac{(M_A^{1/2} - M_B^{1/2})}{(y_A M_A^{1/2} + y_B M_B^{1/2})} D_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial z} \quad (2)$$

一方、壁から離れた場所では、等モルでガス交換すると圧力勾配は発生せず、半径方向に流れの速度分布はできないので、流路断面全域で流れの速度は壁際の速度と等しくなると考えて成分 A の物質移動流束は次式で表された。

$$N_A = -D_{AB}(\partial C_A / \partial z) + u_w y_A C \quad (3)$$

Equations (2) と (3) および成分 B に対する Eq. (3) と同様の式から、モル流束の比として Eq. (1) が導かれる。このように、分子と壁との衝突による運動量の収支より細孔内全域における非等モル相互拡散が説明されている。

これとは異なるアプローチもなされている。最初の理論的なモデルと称して、Evans III *et al.* (1961b) は dusty gas model (DGM) を提案した。このモデルは最も多く引用されており、最近でも細孔内の物質移動を表すために利用されている (Boon *et al.*, 2012; Bao *et al.*, 2016)。Stefan-Maxwell の式より、理想気体の多成分系拡散については Eq. (4) が導かれる。

$$-C(\partial y_i / \partial z) = \sum_{j=1}^n (y_j N_i - y_i N_j) / D_{ij} \quad (4)$$

3成分系では D_{AB} 、 D_{BC} および D_{AC} の3つの等モル相互拡散係数を考えることができる。成分AについてはEq. (5) で表される。

$$-C(\partial y_A / \partial z) = (y_B N_A - y_A N_B) / D_{AB} + (y_C N_A - y_A N_C) / D_{AC} \quad (5)$$

ここで、軸方向に均一な空隙率をもつ充てん層の粒子を巨大な分子に見立てて成分Cとする。成分Cの分子量は極めて大きく運動速度も無視できるほど小さいので、右辺の N_C は0と近似できる。また、成分Cのモル分率 y_C は粒子径の3乗に反比例し、 D_{AC} は粒子径の2乗に反比例するので D_{AC}/y_C は粒子径に比例する。このようにDGMは多孔質体においてはKnudsen拡散係数を使ったEq. (6) で表すことができる (Bertei and Nicoletta, 2015)。この式はKnudsen拡散係数をBosanquetの式で考慮するのではなく、Stefan-Maxwellの式の外で考慮した形になっている。

$$-(\varepsilon/\kappa)C(\partial y_A / \partial z) = (y_B N_A - y_A N_B) / D_{AB} + N_A / D_{KA} \quad (6)$$

Equation (6) と成分Bに対する同様の式の両辺を加えて整理すると、それぞれの式の右辺の括弧を含む項は消える。また、左辺も0になる。Knudsen拡散係数は分子量の平方根に反比例するためEq. (1) が導出され、分子拡散領域においてもGrahamの法則が成立することが証明される。しかも、DGMでは運動量のバランスを考える必要がないことも強調されている。

しかし、成分Cの径が大きくなると N_C だけでなく、 y_C も極度に小さくなるが、DGMの導出においてはこの点は考慮されていない。Equation (5) の右辺において y_C を含む項も無視すると、分子拡散領域における一般的な等モル相互拡散の式が導かれ、Grahamの法則は説明できない。また、Mason *et al.* (1967) はDGMを圧力勾配による粘性流のある系に拡張したが、Kerkhof (1996) は詳細な検討を行って、粘性流の項が二重に含まれているとしてモデルが間違っていると指摘した。

Schneider (1978) はキャピラリ内の混合ガスの拡散モデルとして、Mean transport pore model (MTPM) を提案し、このモデルは多孔質体での拡散にも拡張された (Novák *et al.*, 1988)。このモデルでは物質移動速度を拡散によるモル流束と流れによるモル流束の和で表しているが、等圧条件ではEq. (6) と同じ式が得られる。したがって、DGMの場合と同様にすべての拡散領域においてGrahamの法則が成立することが説明できる。

しかし、上で説明したことと同じであるが、分子拡散領域においては、Eq. (6) の右辺のKnudsen拡散の項は残りの項に対して無視できるほど小さくなるので、先にKnudsen拡散係数を含む項を削除して、両辺を加えると一般的な分子拡散領域での等モル相互拡散の式となる。つまり、式の中にKnudsen拡散の効果を残しておく、壁より離れた領域で生じる等モル相互拡散の部分はキャンセルされるため、壁との衝突の影響のみが残って、どれほど流路が広くとも壁への衝突頻度の比によってEq. (1) は導出できることになる。

分子量が異なる2成分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 (Mason and Evans III, 1969)。これまで述べたように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定常の拡散は次式で表される。

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\varepsilon}{\kappa} D_{NA} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) - \frac{\partial (u C_A)}{\partial z} \quad (7)$$

ここで、 κ は屈曲係数で屈曲度 τ の2乗で表される (Epstein, 1989)。また、 u は流れの線速度で、キャピラリ内ではEq. (7) において $\varepsilon/\kappa=1$ として、 u はHagen-Poiseuilleの式で表した。

$$u = - \frac{d_p^2}{32\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (8)$$

また、粒子充てん層の場合には、Kozeny-Carmanの式を使用した。

$$u = - \frac{(\varphi_C d_p)^2}{36K\mu} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (9)$$

ここで、 K はKozeny定数、 φ_C はCarmanの形状係数である。

Equation (7) に含まれる拡散係数にはBosanquetの式でKnudsen拡散も考慮した。

$$1/D_{NA} = 1/D_{KA} + 1/D_A \quad (10)$$

ここで、 D_A は分子Aの固有の拡散係数を表す。流路が広くなるとKnudsen拡散の影響は無視できるほど小さくなる。

McCarty and Mason (1960) はキャピラリでの非等モル相互拡散の実験を行っているが、目的はGrahamやHoogschagenの実験とは関連づけられておらず、固相でのKirkendall効果のアナロジーで気体の拡散現象を説明することであった。解析においては分子固有の拡散係数を用いて、その違いによって非等モル相互拡散の説明を試みている。分子固有の拡散係数はHirschfelder and Curtiss (1949a, 1949b) が導出した式を使用している。この式によると分子AとBの固有拡散係数の比は分子量の逆数の比に等しい。これは、導出過程において質量流束の和が0になることを前提としているためである。そのため、流れのない等圧での拡散が起こると、モル流束の比はEq. (1) ではなく、分子量の逆数の比となる。

また、彼らはJeans (1940) の検討をもとにして分子運動論に基づいた固有の拡散係数についての検証も行ったが、実験結果をうまく説明できなかった。そこでは、分子AがBと衝突する場合の自由行程は次式で表している。

$$\lambda_{AB} = 1 / \left[\pi y_B \rho \sigma_{AB}^2 \sqrt{1 + m_A / m_B} \right] \quad (11)$$

ここで、 ρ は気体分子数密度で単位体積中の分子数、 σ_{AB} は衝突直径でEq. (12) のように衝突に関わる分子の径の算術平均、 m_A と m_B はそれぞれ分子AとBの質量である。

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B) / 2 \quad (12)$$

成分Bのモル分率が0に近づくときEq. (11) で計算される λ_{AB} は無限大に近づく。これを平均自由行程として用いると、分子Aの拡散係数も無限大となるため、実験結果が説明できなかったと考えられる。この原因は、Eq. (11) で表される自由行程は分子Aが次に分子Bと衝突するまでの移動距離であり、その間の分子A同士

の衝突は無視される。そのため、成分Bのモル分率が0に近づくと、この式から計算される平均自由行程は極めて長くなる。

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。

$$\lambda_{AB} = 1 / \left[\pi \rho \sigma_{AB}^2 \sqrt{1 + m_A / m_B} \right] \quad (13)$$

既報 (Kai *et al.*, 2014) においては衝突直径を求める際に、組成に応じて同種の分子同士の衝突も考慮していた。しかし、同種の分子との衝突は拡散には影響しないので (Partington, 1949)、本論文では異種の分子との衝突のみを考慮した。

Equations (11) と (13) からわかるように分子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Eq. (13) 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 (Karaiskakis and Gavril, 2004)、ここでは、Chapman-Enskogの第1近似式 (Chapman and Cowling, 1970) と同じ値を使った。その結果、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で本モデルでの分子固有の拡散係数は表された。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。

$$D_A = \frac{3}{8 \rho \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \sqrt{\frac{kT}{\pi m_A}} \quad (14)$$

ここで、 Ω_{AB} は拡散の衝突積分、 k はボルツマン定数である。Equation (14) 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のデータ (Reid *et al.*, 1977) を用いた。粘度は絶対温度の0.65乗に比例するとして、文献 (Chapman and Cowling, 1970) に記載されている0°Cでの値から計算した。混合ガスの粘度はEqs. (15) と (16) で表されるWilke式 (Wilke, 1950) により求めた。

$$\mu = \sum_{i=1}^n \left(y_i \mu_i / \sum_{j=1}^n y_j \varphi_{ij} \right) \quad (15)$$

$$\varphi_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i / \mu_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i / M_j)]^{1/2}} \quad (16)$$

このように、ガス組成のガス交換速度に対する影響は粘度のみに考慮されている。細孔内が最初のガスで満たされている状態を初期条件とした。また、細孔出口での物質移動抵抗は無視して、境界条件として細孔出口で他のガスと接触している場合には出口での最初のガスの濃度は0とし、細孔出口が閉じている場合にはそ

の位置での濃度勾配を0として計算を行った。

2. 結 果

2.1 等圧系での拡散

非等モル拡散による圧力差をなくしながら容積変化を求める実験はGraham (1833) が最初に行って以来、いくつかの研究がある。Grahamは両端が開いているガラス管の下端を水中に浸し、上端は石膏で栓をして空気と触れるようにした装置を使った。空気以外のガスをガラス管に封入した後に、ガラス管先端の石膏栓を通して空気とのガス交換を行った。封入されたガスと空気の移動速度の差によって、ガラス管内の液面高さは時間とともに変化するが、ガラス管の内側と外側の水面が等しくなるように操作した。また、ガラス管に封入されたガスと空気は水蒸気で飽和されるように装置は工夫されており、水蒸気の影響は抑えられている。

いくつかのガスの組み合わせで実験を行っているが最終的に容積変化がなくなった時点でガラス管内に残ったガスの容積が論文に示されている。ここでは、途中での容積も記載されている水素/空気系での実験結果とモデルによる計算結果を比較した。ガラス管の内径は10.16 mmで、138.7 ccの水素が封入され、温度18.3°Cで実験は行われた。石膏栓の厚さは5.08 mmであったが、細孔径、空隙率および屈曲度は不明である。

石膏栓の下ガラス管内では圧力分布がなく、軸方向に水素と空気が等モル相互拡散すると仮定した。計算においては、Kozeny定数の値は一般的に使われる5.0とした。ただし、等圧の場合には流れは起きないのでKozeny定数は計算結果に影響しない。屈曲度は空隙率の関数で表すモデルがいくつかあるが、次式で表される修正されたWeissbergの式 (Weissberg, 1963; Boudreau, 1996) を使って計算した。

$$\tau^2 = 1 - 2.02 \ln(\epsilon) \quad (17)$$

石膏の細孔径や空隙率は焼石膏への混水率によって大きく変化するため、Grahamの使った石膏栓の物性を推測することは難しい。ただし、混水率を広く変化させて調製した石膏の平均細孔径は1から4 μmの間であり (Li *et al.*, 1991)、SEM写真 (Pillai, 2013) で観察される結晶径も同じオーダーであるので、粒子径は数μmと考えてもよいであろう。大きな結晶ほど板状もしくは柱状となっており、形状係数が小さくなるため、有効粒子径は見かけの結晶の大きさの違いほど変わらないと思われる。ここでは、粒子径を2 μm、形状係数を0.5と仮定し、等圧条件が保たれたとして実験値と合致する空隙率を定めた。

Figure 2に示すように、実験値は2点であるがそのいずれとも一致する計算値が得られた。空隙率は0.28で、Eq. (17) によって計算された屈曲度は1.89である。石膏の開孔空隙率は混水率によって0.05から0.55まで変化し (Li *et al.*, 1991)、この範囲に入っている。調整可能なパラメータは多いので、それらの値を多少変えても同じような計算結果は得られるが、一般的な石膏の空孔特性の範囲で説明は可能である。また、細孔径が2 μmの場合の水素ガスでのKn数 (Knudsen数) は0.056であり分子拡散領域となる。

ところで、等圧にするために容器内の圧力を大気圧と釣り合うように調整するということは、圧力差ができたことをまず検知しなければならない。したがって、実験では完全な等圧条件をつくることはできない。水柱で1 mmの差が生じてから、圧力差を

Fig. 2 Comparison of experimental relative volume observed by Graham (1833) with calculations by this model

Fig. 3 Comparison of experimental molar flux observed by Remick and Geankoplis (1973) with calculations by this model

なくすように操作したと仮定した計算も行ったが、この場合でも Figure 2 に示す等圧条件が保持された場合の結果と比べ 0.03% 程度の違いしかなかった。

実験結果に合うようにパラメータを決めたことや、実験値が 2 点しかないため、これらの結果から言えることは、実験結果を説明するために設定した物性値の範囲は現実的な範囲であったという程度である。ただし、分子の固有拡散係数は最終的に到達する容積比に大きく影響するため、拡散係数の推算式が不適切であると、どのようにパラメータを動かしても Figure 2 のような計算結果は得られない。

この実験で水面の高さを調整しない場合が Doeberiner (1823) が驚いたという現象に該当する。彼は実験に使用する水素を水面に伏せたガラス容器に保存しておいたが、ひとつの容器にはびびが入っていたため内水面が上昇した。本モデルにしたがうとガラス管内の水素の拡散速度は外部からガラス管に入ってくる空気の拡散速度よりも大きいため、ガラス管内の圧力は低下する。そのため、圧力差による流れによっても空気がガラス管内に入ってくるが、細孔での粘性抵抗により等モルのガス交換にならず、ガラス管内の水面も上昇する。この状況は等圧でも定積でもない。

Remick and Geankoplis (1973) は長さ 9.6 mm、内径 39 μm のキャピラリーを 644 本並列に配置して、絶対圧 0.444 から 300.21 mmHg の範囲において、等圧でのヘリウムと窒素の相互拡散の実験を行った。実験装置は Wicke-Kallenbach タイプの装置で、Figure 1(b) に示す概要図のようにキャピラリーの両端のセルが流通系であるため、両端のセル内圧力を同じ値に調整すると定常状態での実験ができる。

絶対圧が 300.21 mmHg、温度が 300 K においてキャピラリー内でのヘリウムの Kn 数は 0.0092 となり分子拡散領域と考えられる。

論文に示されている上記の数値を使って計算を行った。キャピラリー内の粘性流の速度は Hagen-Poiseuille の式から求めた。Figure 3 にはそれぞれの成分のモル流束について実験値と計算結果を示す。

モル流束の比は実験値では、 $-N_{\text{He}}/N_{\text{N}_2}=2.57$ 、計算値では 2.65 となり、いずれも分子量の比の平方根 2.645 とほぼ一致している。それぞれの成分のモル流束の値については、計算値は実験値よりも約 10% 小さい。Chapman-Enskog の等モル相互拡散係数の第 1 近似式でも、無機ガスにおける実験値と推算値の差は組み合わせによっては 10% を超えることもあり (Reid *et al.*, 1977)、単純なモデルで表している本研究での分子固有の拡散係数の精度はそれ以上ではないと考えられるので、この場合は比較的良好な一致を示したと言える。

2.2 定容系での拡散

Figure 1(c) のような定容系において分子量の異なる二種のガスを接触させると、一時的であるが圧力の変化が観察される。操作手順は、まず、充てん層全体をあるガスで満たし、その後、充てん層の一方の端で他のガスとの接触が起こるようにする。もう一方の端は閉じられていて圧力センサーに接続されている。容積は一定であるので温度一定であれば、圧力の変化は非等モルのガス交換が起きたことを示す。

Asaeda *et al.* (1981) はガラスビーズを充てんした層での相互拡散の実験を行った。ガスの組み合わせはヘリウム/窒素およびヘリウム/アルゴンである。充てん層の底部で圧力を測定し、反対側の層表面を通してガス交換を行った。圧力は大気圧で温度は 308 K であった。ここでは文献に記載されているパラメータの値を使用して計算を行った。ガラスビーズの平均粒径は 6 μm 、層の長さは 10 mm である。層の空隙率 ϵ は 0.297、屈曲係数 κ と ϵ の関係は $\epsilon/\kappa=0.115$ と記載されている。文献に記載されている窒素と水素についての流れのパーミアビリティの図より、それぞれのガスについて $2.1 \times 10^{-8} \text{ mol s kg}^{-1}$ および $5.6 \times 10^{-8} \text{ mol s kg}^{-1}$ と読み取って、これらの値から粒子の形状係数を 1 として Eq. (9) に示す Kozeny 定数に対応する値を求め、その平均値を 4.89 とした。この条件でのヘリウムの Kn 数は 0.024 であり、ほぼ分子拡散領域と見なせる領域である。

Figure 4 にはヘリウム/窒素系、Figure 5 にはヘリウム/アルゴン系での圧力の時間変化についての実験値と計算値との比較をそれぞれ示す。実験結果を見るとガス交換開始後 1 s 未満で差圧は極値となった後、徐々に回復している。分子量が小さいガスを層に満たした後に分子量の大きなガスで交換すると、圧力は低下し、逆方向の交換では圧力は上昇した。Asaeda *et al.* (1981) の論文で使用された Knudsen 拡散係数を含むモデルで求められた計算値は実験値と極めて良好な一致を示している。また、モデルでは等圧での相互拡散においては、 $-N_A/N_B$ が分子量の平方根に反比例する関係が前提として組み込まれている。

Figures 4 と 5 より差圧が極大および極小になる時間およびその時の差圧の値など、本モデルでの計算値も実験値と比較的によく一致していることがわかる。また、いずれの系においても、分子量が小さいガスを分子量が大きなガスで置換して層内の圧力が極小値を示す場合のほうが逆方向でのガス交換の場合よりも圧力の回復が速いが、この特徴についても計算結果は定性的に合致している。モデルによる計算で調べたところ、この現象は拡散速度が低い成分（分子量の大きな成分）の移動速度に対する流れによる促進効果の違いによることがわかった。Figure 5 における 2 s 後

Fig. 4 Comparison of experimental pressure change for He/N₂ system observed by Asaeda *et al.* (1981) with calculations by this model

Fig. 5 Comparison of experimental pressure change for He/Ar system observed by Asaeda *et al.* (1981) with calculations by this model

の層内の濃度分布を計算から求めると Figure 6 のようになった。横軸は充てん長さで無次元化した層表面からの距離である。最初にアルゴンで満たされていた場合には Figure 5 の上半分の曲線のように圧力は極大値を持つ。したがって、層内から外向きの流れが生じる。しかし、Figure 6(a) のように層表面付近ではアルゴン濃度は低いため、流れによるアルゴンの移動速度に対する促進効果は小さい。一方、圧力が極小値を持つ場合には、外部から層内にアルゴンが移動してくる。Figure 6(b) のように層表面付近のアルゴン濃度は高く、アルゴンの移動速度に対する流れによる促進効果は大きくなる。このことによって、極小値を持つ系のほうがガス交換速度は大きくなり、圧力の回復時間も短くなる。Figure 6 は同じ経過時間での濃度分布であるが、最初に層内に満たされていた成分の濃度は Figure 6(b) のほうが低くなっていることもわかる。

Novák *et al.* (1988) は圧縮成形により α -アルミナの円筒状ペレットを調製して、このペレットの細孔を通して常圧室温における 2 種のガスの拡散について測定を行った。圧縮の際の圧力の違いによって二種の多孔質体を得ている。ここでは、マクロ細孔を持つ Sample B と呼ばれるペレットを用いた実験結果について、計算値との比較を行った。ペレットの直径は 4.09 mm で高さは 4.03 mm、細孔空隙率は 0.605 である。細孔半径の二乗の平均の

Fig. 6 Concentration profile in the bed after 2 s obtained by calculation for the data measured by Asaeda *et al.* (1981)

Fig. 7 Pressure change with time during isovolumetric diffusion: Observations by Novák *et al.* (1988) and calculations by this model

平方根は 1630 nm で、有効な空隙率を表すパラメータである ε/κ の値より、 κ は 2.63 として計算した。形状係数を 1 とし、それぞれのガスに対する透過実験の結果 (Valuš and Schneider, 1985) から Kozeny 定数を求めると 4.28 となった。温度は 300 K、初期圧力は 101.3 kPa として計算した。

Figure 7 は実験値と本研究でのモデルによる計算値を示す。水素を含む系の計算値は実験値よりやや小さく、ヘリウムを含む系は逆の傾向となった。これは水素とヘリウムの分子固有の拡散係数に分子量から推測されるほど大きな差がなかったことによる。ちなみに、等モル相互拡散係数について水素を含む系とヘリウムを含む系での Chapman-Enskog の式による計算値と実験値の比較 (Reid *et al.*, 1977) を見ても、水素を含む系では計算値が小さくなる傾向がある。これは水素を含む系では衝突積分の値が比較的大きく、拡散係数が小さくなることによる。

計算値と実験値は最大で 15% 程度の相違はあるが、回復する時間を含めて比較的良好な一致を示している。水素を含む系はヘリ

Fig. 8 Effect of dead space on the pressure change with time during isovolumetric diffusion: Observations by Novák *et al.* (1988) and calculations by this model

ウムを含む系よりも圧力の回復する速度が大きい、この傾向についても計算結果は実験結果と一致している。これは、水素の粘度がヘリウムの粘度よりもかなり低いため、混合ガスの粘度もヘリウム系よりも小さくなり、同じ圧力差であっても流れの速度が大きくなるためである。

この条件での水素の Kn 数は0.036となり、水素／アルゴン系での水素とアルゴンの固有の拡散係数は、それぞれ $1.41 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と $3.16 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。また、Knudsen拡散を含めた拡散係数はそれぞれ、 $1.31 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と $2.95 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ である。このことから、Knudsen拡散は支配的でないことがわかる。

この論文では最初のガスで満たした空間 (Figure 1(c) の左側の空間に相当する) の容積を変化させた実験も行っている。Figure 7(a) に示した結果はこの空間の容積が8.7 ccのときのデータである。空間容積を変化させた場合の実験値と計算値の比較はFigure 8に示す。ガスの組み合わせは水素／窒素である。圧力が極小となる時間は空間容積とともに大きくなっているが、極小値は空間容積に依存しないことがわかる。物質移動が起こる断面積は変わってないので、空間容積が大きいほどガス交換に時間を要し、圧力が回復する時間も長くなっている。この場合についても、計算値は実験結果をうまく説明できている。

Kai *et al.* (2014) は、比較的径の大きなガラスビーズの充てん層を使って大気圧下定容系での様々なガスの組み合わせで圧力変化を測定した。圧力は他の研究者の実験と同じように極値を示した後、徐々に元に戻っていった。ここでは、充てん層長さが100 mmでガラスビーズ粒子径が $62.4 \mu\text{m}$ の実験について実験値に合致するように計算値を求めた。温度は298 K、初期圧力は101.3 kPaとした。空隙率と屈曲度との関係はEq. (17)にしたがい、粒子の形状係数は1とした。空隙率を0.35、Kozeny定数を8.06としたときの結果をFigure 9に示す。他の研究者の実験よりも粒子径が大きいので圧力差は小さい。Kozeny定数は大きい、実験誤差やモデルの不完全さなどがこの定数に反映されているためと考えられる。比較的よい直線性を示していることから、少なくとも組み合わせたガスの分子量の違いによる圧力の極値への影響は説明できている。分子量の小さい成分として水素を含む場合の結果を黒丸で示すが、この場合もすでに述べたように圧力差の絶対値について計算値はやや小さい値となった。この充てん層での粒子径を代表長さとする水素ガスの Kn 数は0.0018と極めて小

Fig. 9 Comparison of maximum pressure change during isovolumetric diffusion: Observations by Kai *et al.* (2014) and calculations by this model

さく、分子拡散領域となっており、非等モル相互拡散の原因を分子の壁への衝突に求めることは難しい。

粒子径を変化させた実験も行われており、実験結果として圧力差の極値は粒子径の2乗に反比例することが示されている。粒子径が $163 \mu\text{m}$ の場合でも水素／アルゴン系では27 Pa程度の変化を観察している。つまり、 $200 \mu\text{m}$ 程度の粒子径の充てん層では粘性抵抗の影響は無視できず、完全な等モル相互拡散にはならないと言える。

3. 考 察

3.1 等圧系

理想気体の混合ガスが容器に閉じ込められている場合、ひとつの分子が壁に衝突する頻度は分子の平均の速さに比例する。つまり、分子量の平方根に反比例する。したがって、分子拡散領域においては、すべての仮想的な面において、その面を単位時間に通過する分子の数はモル分率に比例し、分子量の平方根に反比例する。Figure 1(b) においてキャピラリの両端から異なる分子が拡散し、キャピラリ内の濃度はそれぞれ直線的に変化している場合、キャピラリの入口を含め、拡散方向のすべての垂直な断面において、2つの成分のモル流束の比はEq. (1) で表すことができる。モル流束は軸方向に一定であるので、圧力勾配はできず流れは生じない。これがGrahamの法則のメカニズムではないだろうか。従来、提案されてきたメカニズムは分子拡散領域では等モル相互拡散が成立することを前提としているため、壁への衝突頻度の違いに原因を求めていたが、等モル相互拡散の成り立ちに素直に従うと、キャピラリ両端が開放されていると分子数密度は軸方向に一定で、流れも発生せず等モルの相互拡散とはならない。

細孔径が小さくなるとKnudsen拡散によって非等モル拡散は起こるが、 Kn 数が0.1よりも小さな条件を分子拡散領域と考えると、298 K、1 atmの条件で水素が拡散する場合には $1 \mu\text{m}$ よりも大きな空間がGrahamの法則の対象領域となる。

3.2 等容系

等容系では異なった現象が起こる。両端が閉じられたキャピラリ内にヘリウムとアルゴンが直線的な濃度分布を持って封入されていた場合について本モデルで計算を行った。キャピラリの長さを50 mmとし、初期圧力は1 atmで、ヘリウムのモル分率は $\psi=0$ の位置において100%で、 $\psi=1$ の位置では0%であったとする。

Fig. 10 Calculation of pressure distribution during the counter diffusion of Ar and He in a capillary under isovolumetric condition

キャピラリー内径が10 μm 、温度を300 Kとした場合の圧力変化をFigure 10に示す。

初期段階では軸方向の濃度勾配は一定のため、非等モルの相互拡散が起きても、キャピラリーの中央部付近の微小な体積要素においては、それぞれの分子について、この要素内に入ってくる分子と出て行く分子のモル流束は等しいため圧力の変化は起きない。一方、キャピラリーの端は閉じられているため、 $z=0$ の位置では圧力は低下し、他端では上昇する。もしも、分子数密度が変化しないように両端の壁を移動させることができたとなると、キャピラリーの中に圧力分布はできないが、非等モルの拡散は起こっている。Grahamの行った操作はこれに相当する。両端の壁が移動しない場合、両端で発生した圧力変化は徐々にキャピラリー中央へ広がっていく。0.1 s後には最大の圧力変化を示すが、圧力差による流れのためアルゴンの移動速度も大きくなり濃度勾配は時間とともに減少し圧力勾配も小さくなっていく。最終的にキャピラリー内の両成分の濃度が均一になるとともに圧力分布もなくなる。このように、分子拡散領域でも管径が小さく粘性抵抗が無視できない条件では、圧力勾配は瞬時には解消されずに非等モル相互拡散が起こる。

管径を大きくしていくと粘性抵抗は減少し、流れによって圧力勾配は大きくならず等モル相互拡散に近づいていく。内径のみを変化させて計算すると、内径が300 μm よりも大きくなると発生する圧力差は最大1 Paであり、ほぼ等モルのガス交換とみなせる。このときのモル流束からヘリウム／アルゴン系での見かけの等モル相互拡散係数を求めると、 $6.85 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。また、同じ条件でChapman-Enskogの式より等モル相互拡散係数を求めると、 $7.32 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、その差は6.4%である。つまり、等モル相互拡散となる条件での拡散係数を分子固有の拡散係数と粘性流れより求めることができたと考えてもよいだろう。

緒言で述べたような流動層のガス切り換えによる非流動化は粒子径が数十 μm であっても観察されている (Rietema and Hoe-bink, 1977; Kai and Takahashi, 1997; Reichhold *et al.*, 2006)。このような流動層のエマルション相内の粒子間空隙の広さは分子拡散領域と見なせるが、バルク流れにとっては粘性抵抗の影響が無視できない広さである。そのため、気泡とエマルション相のガス交換は等モルの交換とはならず、切り換え後のガスの分子量が

大きな場合にはエマルション相のガス速度が低下して非流動化が起こる。また、メカニズムから推測すると、この現象は装置規模には関係なく、内径数 cm の実験室規模の装置から数 m におよぶ工業装置でもその可能性はある。

本モデルでは等モル相互拡散を分子固有の拡散と流れに分解する考え方に従った。いずれの現象も分子の運動と衝突に起因する現象であり、統一的なアプローチも可能と思われる。また、分子固有の拡散係数についても、平均自由行程に対する分子量の違いの影響など検討の余地も多く残っている。しかし、いずれの場合も数学的には極めて複雑な考察が必要である。本モデルでは、従来から使われている拡散係数に関するパラメータや気体粘度の推算式が利用できるため、気体の多成分系における拡散速度を推算するだけであれば本モデルの考え方でも十分と考えられる。

結 言

本論文では分子拡散領域における細孔内でのKnudsen拡散に因らない非等モル相互拡散現象のメカニズムを考察し、等モル相互拡散係数を使わず、分子固有の拡散速度と非等モル拡散によって生じる圧力勾配による流れの速度を考慮したモデルを提案した。分子固有の拡散係数は着目している分子の運動速度と平均自由行程を考慮して、Chapman-Enskogの式を基に導出した。等圧系では流れは生じないため、分子固有の拡散速度でガス交換が進行するが、それぞれの成分のモル流束は分子量の平方根に反比例するので、この考え方でGrahamの法則も説明できる。さらに、既往の論文の等圧系および定容系での実験結果と本モデルによる計算値との比較を行い、実験結果を比較的良好に説明できることを示した。モデルによる計算では、温度、圧力およびガスの種類に依存するが、このような現象が起きる細孔径の上限は数百 μm である。

化学装置においては、非等モル拡散現象は一部の例外を除くとあまり重要ではないかもしれない。しかし、燃料電池の電極、多孔質触媒や分離膜内での気体の拡散速度を正確に評価するための研究は多く行われており、そのような分野においては、本研究で示したアプローチは有用であると思われる。

〔謝 辞〕 本研究は、JSPS科研費16K06831の助成により行われた。ここに記して感謝の意を表す。

Nomenclature

C	= concentration	$[\text{mol m}^{-3}]$
D_A	= intrinsic diffusion coefficient for component A	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
D_{AB}	= mutual diffusion coefficient for components A and B	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
D_K	= Knudsen diffusion coefficient	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
D_N	= overall effective diffusion coefficient	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$
d_p	= particle diameter or pore diameter	$[\text{m}]$
K	= Kozeny constant	$[-]$
k	= Boltzmann constant	$[\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}]$
M	= molecular weight	$[\text{g mol}^{-1}]$
m	= mass of molecule	$[\text{kg}]$
N	= molar flux	$[\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
P	= total pressure	$[\text{Pa}]$
T	= temperature	$[\text{K}]$
t	= time	$[\text{s}]$
u	= velocity	$[\text{m s}^{-1}]$
V_d	= volume below pellets	$[\text{m}^3]$
y	= mole fraction	$[-]$
z	= distance along diffusion path	$[\text{m}]$

ε	= porosity	[—]
κ	= tortuosity factor	[—]
λ	= mean free path	[m]
μ	= gas viscosity	[Pa·s]
ρ	= number density	[m ⁻³]
σ	= molecular diameter	[m]
σ_{AB}	= collision diameter of A–B molecule pair	[m]
τ	= tortuosity	[—]
Ω_{AB}	= collision integral of A–B molecule pair	[—]
φ	= parameter in Eq. (16)	[—]
φ_C	= Carman's shape factor	[—]
ψ	= dimensionless distance from bed surface	[—]

<Subscripts>

A, B, C = component A, B and C, respectively

i, j = component i and j , respectively

w = wall

Literature Cited

- Asaeda, M., J. Watanabe and M. Kitamoto; "Effect of Total Pressure Gradient on Unsteady-State Diffusion Rates of Gases in Porous Media," *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 129–135 (1981)
- Bao, C., Z. Jiang and X. Zhang; "Modeling Mass Transfer in Solid Oxide Fuel Cell Anode: I. Comparison between Fickian, Stefan–Maxwell and Dusty-Gas Models," *J. Power Sources*, **310**, 32–40 (2016)
- Bertei, A. and C. Nicoletta; "Common Inconsistencies in Modeling Gas Transport in Porous Electrodes: The Dusty-Gas Model and the Fick Law," *J. Power Sources*, **279**, 133–137 (2015)
- Boon, J., J. A. Z. Pieterse, J. W. Dijkstra and M. van Sint Annaland; "Modelling and Systematic Experimental Investigation of Mass Transfer in Supported Palladium-Based Membrane Separators," *Int. J. Greenh. Gas Control*, **11**, S122–S129 (2012)
- Boudreau, B. P.; "The Diffusive Tortuosity of Fine-Grained Unlithified Sediments," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3139–3142 (1996)
- Carman, P. C. and L. H. Stein; "Self-Diffusion in Mixtures Part 1. Theory and Its Application to a Nearly Ideal Binary Liquid Mixture," *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 619–627 (1956)
- Chapman, S. and T. G. Cowling; *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (1970)
- Doebereiner, J. W.; "Sur L'action Capillaire des Fissures, etc.," *Ann. Chim. Phys.*, **24**, 332–334 (1823)
- Epstein, N.; "On Tortuosity and Tortuosity Factor in Flow and Diffusion through Porous Media," *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 777–779 (1989)
- Evans III, R. B., J. Truitt and G. M. Watson; "Interdiffusion of Helium and Argon in a Large-Pore Graphite," *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 522–525 (1961a)
- Evans III, R. B., G. M. Watson and E. A. Mason; "Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform Pressure," *J. Chem. Phys.*, **35**, 2076–2083 (1961b)
- Graham, T.; "On the Law of the Diffusion of Gases," *Philos. Mag. J. Sci.*, **2**, 175–190, 269–276, 351–358 (1833)
- Hirschfelder, J. O. and C. F. Curtiss; "Transport Properties of Multicomponent Gas Mixtures," *J. Chem. Phys.*, **17**, 550–555 (1949a)
- Hirschfelder, J. O. and C. F. Curtiss; "The Theory of Flame Propagation," *J. Chem. Phys.*, **17**, 1076–1081 (1949b)
- Hoogschagen, J.; "Equal Pressure Diffusion in Porous Substances," *J. Chem. Phys.*, **21**, 2096–2097 (1953)
- Hoogschagen, J.; "Diffusion in Porous Catalysts and Adsorbents," *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 906–913 (1955)
- Jeans, J.; *An Introduction to the Kinetic Theory of Gases*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (1940)
- Kai, T. and T. Takahashi; "Formation of Particle Agglomerates after Switching Fluidizing Gases," *AIChE J.*, **43**, 357–362 (1997)
- Kai, T., Y. Tashiro, Y. Hirano and T. Nakazato; "Visualization of Defluidization Phenomena Caused by Gas Switching in a Two-Dimensional Fluidized Bed," *Powder Technol.*, **237**, 153–159 (2013)
- Kai, T., Y. Hirano, T. Nakazato and K. Mizuta; "Mechanism of the Initial Phenomena of Defluidization Caused by Switching Fluidizing Gases," *J. Chem. Eng. Japan*, **47**, 241–247 (2014)
- Karaiskakis, G. and D. Gavril; "Determination of Diffusion Coefficients by Gas Chromatography," *J. Chromatogr. A*, **1037**, 147–189 (2004)
- Kerkhof, P. J. A. M.; "A Modified Maxwell–Stefan Model for Transport through Inert Membranes: The Binary Friction Model," *Chem. Eng. J.*, **64**, 319–343 (1996)
- Kramers, H. A. and J. Kistemaker; "On the Slip of a Diffusing Gas Mixture along a Wall," *Physica*, **10**, 699–713 (1943)
- Li, L., B. H. Wang and M. Arakawa; "The Relationship between the Pore Characteristics and the Suctionability of Gypsum Mold," *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **28**, 684–688 (1991)
- Mason, E. A.; "Equal Pressure Diffusion and Graham's Law," *Am. J. Phys.*, **35**, 434–435 (1967)
- Mason, E. A., A. P. Malinauskas and R. B. Evans III; "Flow and Diffusion of Gases in Porous Media," *J. Chem. Phys.*, **46**, 3199–3216 (1967)
- Mason, E. A. and R. B. Evans III; "Graham's Laws: Simple Demonstrations of Gases in Motion Part 1, Theory," *J. Chem. Educ.*, **46**, 358–364 (1969)
- McCarty, K. P. and E. A. Mason; "Kirkendall Effect in Gaseous Diffusion," *Phys. Fluids*, **3**, 908–922 (1960)
- Mills, A. F.; "Diffusion Creep," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **50**, 5087–5098 (2007)
- Novák, M., K. Ehrhardt, K. Klusáček and P. Schneider; "Dynamics of Non-Isobaric Diffusion in Porous Catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 185–193 (1988)
- Partington, J. R.; *An Advanced Treatise on Physical Chemistry: Fundamental Principles. The Properties of Gases*, Longmans, Green and Co, London, U.K. (1949)
- Pillai, M. G.; "Thin Layer Drying Kinetics, Characteristics and Modeling of Plaster of Paris," *Chem. Eng. Res. Des.*, **91**, 1018–1027 (2013)
- Reichhold, A., B. Kronberger and G. Friedl; "Temporary Defluidization in Fine Powder Fluidized Beds Caused by Changing the Fluidizing Gas," *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 2428–2436 (2006)
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood; *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, U.S.A. (1977)
- Remick, R. R. and C. J. Geankoplis; "Binary Diffusion of Gases in Capillaries in the Transition Region between Knudsen and Molecular Diffusion," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 214–220 (1973)
- Rietema, K. and J. Hoebink; "Transient Phenomena in Fluidized Beds when Switching the Fluidizing Agent from One Gas to Another," *Powder Technol.*, **18**, 257–265 (1977)
- Rothfeld, L. B.; "Gaseous Counterdiffusion in Catalyst Pellets," *AIChE J.*, **9**, 19–24 (1963)
- Schneider, P.; "Multicomponent Isothermal Diffusion and Forced Flow of Gases in Capillaries," *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1311–1319 (1978)
- Scott, D. S. and K. E. Cox; "Temperature Dependence of the Binary Diffusion Coefficient of Gases," *Can. J. Chem. Eng.*, **38**, 201–205 (1960)
- Scott, D. S. and F. A. L. Dullien; "Diffusion of Ideal Gases in Capillaries and Porous Solids," *AIChE J.*, **8**, 113–117 (1962)
- Valuš, J. and P. Schneider; "Transport Characteristics of Bidisperse Porous α -Aluminas," *Appl. Catal.*, **16**, 329–341 (1985)
- Veldsink, J. W., G. F. Versteeg and W. P. M. van Swaaij; "An Experimental Study of Diffusion and Convection of Multicomponent Gases through Catalytic and Non-Catalytic Membranes," *J. Membr. Sci.*, **92**, 275–291 (1994)
- Wakao, N. and J. M. Smith; "Diffusion in Catalyst Pellets," *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825–834 (1962)
- Weissberg, H.; "Effective Diffusion Coefficients in Porous Media," *J. Appl. Phys.*, **34**, 2636–2639 (1963)
- Wicke, E. and P. Hugo; "Gleitungserscheinungen bei der Gasdiffusion," *Z. Phys. Chem.*, **28**, 401–421 (1961)
- Wilde, C. R.; "A Viscosity Equation for Gas Mixtures," *J. Chem. Phys.*, **18**, 517–519 (1950)
- Young, J. B. and B. Todd; "Modelling of Multi-Component Gas Flows in Capillaries and Porous Solids," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **48**, 5338–5353 (2005)

A Model for Non-Equimolar Binary Gas Diffusion through Pores in the Region of Molecular Diffusion

Takami KAI

Department of Chemical Engineering, Kagoshima University, 1-21-40 Korimoto, Kagoshima-shi, Kagoshima 890-0065, Japan

Keywords: Diffusion, Non-Equimolar Diffusion, Graham's Law, Molecular Diffusion Region

In a fluidized catalyst bed, defluidization occurs when the fluidizing gas is switched from lower to higher density gases. This phenomenon occurs when the gas velocity in the emulsion phase falls below the minimum fluidizing velocity due to non-equimolar counter diffusion between the emulsion phase and the bubble phase. Non-equimolar diffusion in small pores under isobaric condition is known as Graham's law, and many models have been proposed since the mid-20-century. In these models, non-equimolar counter diffusion is explained using the binary diffusion coefficient, because the phenomenon occurs in the molecular diffusion region. In this study, equimolar counter diffusion is not assumed when the pore size is small even in the molecular diffusion region; rather, according to the recognized mechanism of equimolar diffusion, it is explained by the intrinsic diffusion of each molecule and the flow caused by the pressure gradient. To confirm this explanation, a model was proposed that includes an equation for the intrinsic diffusion coefficient. Calculations based on this model showed good agreement with previously reported experimental data on the binary gas diffusion in pores under isobaric or isovolumetric conditions.

~~~~~