吸 着 平 衡*

池 田 憲 治**

200年に近い研究の歴史をもつ吸着にはすぐれた解説や著書が多い。比較的新しいものでも物理化学的^{1,9,12,21,28,30,41,61,69,77,112,116,136}、粉体工学的^{76,105}、触媒化学的^{25,26,90,119}および化学工学的^{45,46,55,74-76,85,97,100,102,126,130,132}などかなりの量がある。さらに最近5年間に吸着平衡に関する数百の研究報告が発表されており、すべてを解説することは不可能なので、ここでは代表的吸着剤の物理吸着等温線 (isotherm) の文献所在を中心に述べたい。

1. 吸 着 理 論

1938年に提出された BET 理論は¹³、①吸着面は平面であって均一な吸着点をもつ、②単分子層の吸着熱は E_1 で第2層以上の液化熱 E_L に等しい、③単分子層吸着におけるラングミュアの機構と同様に平衡において蒸発分子数と凝縮分子数とのつり合いが各果積層で行なわれるという三つの大きな仮定の上に成り立っている。これらの仮定によって導かれた BET 式によって isotherm の基本的な五つの型が説明できるようになり、さらに isotherm の実測結果から粉体比表面積が決定できるようになった。しかし、上記三つの仮定によって高压領域と極低压領域における理論と実験との不一致は大きいので種々の観点から BET 式の修正、拡張が行なわれている。これらについては川崎ら⁷²の解説がある。

ガスおよび液の isotherm については Vermeulen¹⁰⁷ が、Langmuir, Sips¹²¹、Koble-Corrigan⁸⁹、Freundlich, Trinominal¹³⁵、Harkins-Jura⁵⁴ および BET の七つの代表的な式とその適用性をまとめている。最近、堀内⁶³は isotherm の統計力学的計算方法の簡易化を発表し、Compagnerら¹⁷は BET 理論の一般化を、Delleys²⁷は応用面を論じている。吸着理論の熱力学的取扱いについては Harkins の著書⁵³に詳しいが最近にもいくつかの理論的取扱いが発表されている^{15,62,109}。また、BET プロットを求めるには数種の濃度における吸着量を求めねばならず面倒なので、モル分率 0.1 のときの吸着量⁷⁹ および 0.2 のときの吸着量⁶⁵を 0.05~0.35 の範囲で

適用して、BET 恒数が 50 以上ならば BET 式とよく一致するとする。いわゆる“一点測定法”が提案されるなど BET 理論の簡略化に関する研究も行なわれている。

最近、Puri¹⁰⁹らは被吸着質の孔内における氷点降下の実験値と理論値を比較する基礎実験を行ない、Avgulら³¹は球状分子モデルによる吸着理論を展開している。また、樋口ら⁵⁷は毛管分布を制御できる吸着剤については理論的毛管凝縮 isotherm を実験値と比較して、毛管分布がわかれば毛管凝縮理論にしたがって isotherm が決定されるとしている。

2. 吸着平衡測定装置

吸着平衡の測定には直接法と間接法がある。直接法には一般の異相間平衡測定と同じように静的方法と流通法があるが、いずれにしても一定温度と圧における最大吸着量を測定する。間接法は吸着剤の吸着による物理的性質の変化を測定する方法で、近年、触媒の研究に盛んに用いられている⁹⁰。Joy⁸⁸は1953年頃までの代表的な直接法測定装置を豊富に図を取り入れてすぐれた解説を行っており、Orrら¹⁰⁵は1957年頃までの気相および液相吸着法による粉体比表面積の測定方法についてくわしく述べているし、木村⁸¹は1961年頃までについて同様の解説を行なっている。触媒関係では最近出版された著書⁹⁰が参考になる。なお、1963年フランクフルトで行なわれたヨーロッパ真空シンポジウムに発表された低压吸着装置について Günther がまとめて報告している⁵²。

2・1 静的方法 静的方法には容量法(定圧法と定容法)と重量法があり純成分の吸着平衡測定に古くから用いられている理想的なものであるが、吸着セル内の非吸着成分が平衡の正確な測定を阻害するし、多成分吸着や高压吸着には不適當である。

BET 装置は低温気相吸着に用いられる代表的な容量法(定容法)装置であるが、高真空が要求され、測定時間が長くなるので、最近では装置を改良したり⁵⁶、自動化^{4,7,65,108,115}が盛んに行なわれるようになった。また、極低温において飽和圧力の低い Kr の吸着平衡が粉体の微小比表面積 ($1\text{m}^2/\text{gr}$ 以下) 測定や放射性廃棄物

* 昭和40年4月13日 受理

** Kenji Ikeda 横浜国立大学工学部化学工学教室

重量法は吸着量を直接真空マイクロバランスで計量するもので、定量法が平衡圧を使って吸着量を計算するのに比較すると、吸着量と平衡圧をべつべつに測定するので累積誤差が少なくなる。Rhodin¹¹⁰⁾は真空マイクロバランスを①Cantilever型、②Knife-edge型、③Tortion型、④Spring型の4つに分類し詳細に述べている。最近、magnetic balancingの原理を導入した装置^{49, 117)}や極端に小さい偏倚を測定するためのlinear differential transformerが使用されるようになった⁸⁸⁾。重量法は比較的比表面積の小さい吸着剤や吸着力が弱いときによく

图2 流通法吸着平衡测定装置

2・4 温度の影響 最近、高温吸着平衡の熱力学が論ぜられるようになり^{5, 10)}、室温～400°C 位までの吸着平衡が測定されるようになってきた^{34, 35, 133)}。一般に isotherm を測定するときの温度の影響は重要なものである。たとえば、今、吸着セル内の温度 (T)、圧力 (P) の間には $dP/dT \div 0.05P$ の関係があるから $dP/P = 0.05 dT = 5dT\%$ となる。これは、 P の相対誤差が温度変化の 5% であることを示すもので、 P の誤差を 0.2% 以内にするためには $\pm 0.04^\circ\text{C}$ の範囲で調節しなければならない。たとえば、マノメータにおける差圧の読みが 100 mm だとすると、読みの誤差が $\pm 0.02\text{ mm}$ 以下になるためには試料セル温度を $\pm 0.004^\circ\text{C}$ 以内に保たねばならない。とくに吸着平衡圧が高いときや、吸着量が小さいときにはこれら温度変化による P の影響は

無視できない。±0.004°C 以内の誤差で吸着セル内の温度を保つために CRYOSTAT となづけられる液体窒素や液体酸素を使用したサーモスタットがある。図 3 に Ross¹¹²⁾ の使用したものを示した (液体窒素使用)。120~130°K の温度範囲で ±0.01°K に温度を保持できる。Fischer ら³⁷⁾や Constabaris ら¹⁹⁾も Cryostat を発表しているし、図 1 に示した Cryostat は 0°~-85°C の範囲で使用しているものである。

最近には放射性同位元素を応用して濃度変化を精度よく測定する装置も開発されている^{20,70,118)}。また、Lange⁹²⁾は流動法による表面積の大きい SiO₂ や Al₂O₃ に対する N₂ の isotherm を迅速に求める流通法装置を発表し、Dzhigit³²⁾は新しい isothermal calorimeter を発表している。

3. 多成分吸着平衡

一成分系の吸着平衡については初期の発展段階を経て特定の系への理論の応用に関する研究が多いが、多成分系吸着平衡は工業的には一成分よりはるかに重要であるにもかかわらず理論的な取扱いが複雑なため体系化が進んでいない現状である。Vermeulen¹³⁵⁾の分離係数の導入による複雑な吸着平衡曲線の一般化をめざす研究は、吸着平衡に化学工学的基礎を確立しようとするもので、興味深い。

3.1 気相混合吸着 Lewis や Etherington によって開発された一成分系における異なる被吸着質間の相関関係^{36,94)}を二成分系の炭化水素に適用して、他の実験値より二成分系や多成分系の吸着平衡を推算することは、炭化水素に関してはある程度可能になっている^{122,127)}。しかし、吸着剤は一定したものでなく、製法や使用回数によって異なるし、吸着剤が異なれば必然的に吸着平衡が異なるから過去に測定した isotherm をそのまま新しい吸着剤に適用できない。したがって、工業的な操作条件での isotherm を現在得られる少数のデータから推算することが大切な問題であるにもかかわらず、多成分系吸着のデータが少ないことにもより推算に使用できる完全な関係式はないのが現状である。最近の石油化学工業の発達に伴い数多くの多成分系吸着のデータが発表されるようになったのでそれにつれて混合吸着平衡の体系化が徐々に進んでいる^{6,16,29,71,99,127-129,134)}。

吸着温度がガスの臨界温度より高い場合の二成分系混合ガスの平衡関係式のうち推算に使用できるものには、Markhan-Benton⁹⁸⁾や Lewis-Gilliland⁹⁴⁾の式があるが、これらの式は吸着剤表面が均一であること⁹⁸⁾や吸着の分離係数が一定であること⁹⁴⁾などの仮定があるので実験値と合わないことが多い。吸着剤表面上の分子相互作用を考慮した矢野-末高¹⁴⁶⁾および Schay¹⁴⁴⁾の式は

図 3 CRYOSTAT

推算式確立のために一步を進めたものである。Schay はラングミュア isotherm を発展して分子相互作用係数 (β) を含む (1) 式を導いた。

$$N_i = \frac{A_i P_i / \beta_i}{1 + \sum_{j=1}^i (b_j P_j / \beta_j)} \quad (1)$$

ここで、 N : 吸着量 [mg-モル/gr], P : 圧力[atm], b : ラングミュア恒数 [1/atm], A : 恒数 [g・mol/g・atm], サフィックスは成分、を示す。

Polanyi の提出した吸着ポテンシャル ($E_s = \int_{P_0}^{P_i} V dP$) の概念を混合ガス吸着に適用したのは Lewis ら⁹⁴⁾や Dubnin²⁹⁾である。この吸着ポテンシャルは分子をガス相から i 番目の吸着層に吸着させるために分子を圧縮するのに要する仕事であり、吸着した被吸着質容積の関数であるから吸着データに相関関係をもたせるのに使用される。ある温度で E_s を求めると他の温度の isotherm が推算できるが、吸着相におけるガス密度 (ρ_g) を完全に求めることは不可能なので厳密なテストはできない。被吸着質の密度を液の密度と等しいと仮定することは被吸着質の臨界温度以下の条件では正しくない。Dubinin²⁹⁾は被吸着質の臨界温度近辺の温度における被吸着質密度に関する経験式を提案しているが、いまだこの点についての満足すべき研究は確立されていない。

ガスの臨界温度以下の低温における 2 成分混合ガスの平衡関係式には Hill の式⁶⁰⁾があるが混合液体の蒸気圧曲線はじめ多くのデータを必要とするし、計算もやっかいな上に必ずしも実験と一致しない。最近、Grant ら⁴⁸⁾は LGCC 法⁹⁴⁾が低温、高压において窒素、アルゴンなどの永久ガスにおいても成り立つことを論じているが、炭化水素系以外の相関関係に Polanyi 理論を展開したものである。Kidnay ら⁸⁰⁾はメタンと窒素混合ガスの

図4 圧力と比揮発度 $\alpha = (y_{N_2}/x_{N_2})/(y_{CH_4}/x_{CH_4})$

活性炭、シリカゲルおよび活性白土による吸着を、Gesser⁽⁴⁾はメタンと水素混合ガスの活性炭による吸着を論じている。また、Kiselev⁽⁸⁶⁾はモレキュラーシープ5Aによるベンゼンとシクロヘキサン混合吸着を述べている。

2成分混合ガスの平衡関係を表わすために気-液平衡に類した x - y 線図が用いられている。 x は平衡な吸着相の組成、 y は気相の組成である。また、吸着の比揮発度 ($\alpha = x(1-y)/y(1-x)$) も用いられているが、吸着操作がガス成分の分離に有効な場合は $\alpha > 1$ である。炭化水素では2成分系の α が吸着相の組成によってあまり変化せず3成分系以上の系にも2成分系の数値が適用できる^(36,94)。最近、Lederman⁽⁹³⁾はモレキュラーシープ5Aによるメタンと窒素の混合ガス吸着における α を求めている(図4)。ガスの臨界温度以上で α は圧に無関係に一定の値を示し、しかも気-液平衡における α と同じ程度の絶対値を示しているのは興味深い。

3・2 液相混合吸着 蒸留と同じような手法が用いられているが、蒸気圧曲線1本で処理できる蒸留と異なり、isothermが吸着剤によって異なり、しかもS字型、U字型となることが多く非常に複雑である。吸着平衡表示法としては液組成 x 、吸着相組成 y で示す x - y 線図および見掛けの吸着量対液組成の関係などが使用されている⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾。GasserとKipling⁽⁴³⁾は、①吸着層の厚さ、②吸着した分子の方向性、③吸着剤表面の極性、④混合液各成分間の相互作用、の4点から活性炭-ベンゼン-低級アルコール類の混合吸着を整理している。そして、これらの吸着が、単分子層で行なわれ、吸着したアルコール分子は活性炭表面に平行に長軸をもつ配置をし、吸着が液成分間の相互作用とアルコール分子と吸着表面にある酸化物の間の強力な相互作用によって影響されるとしている。これは、Bartell⁽⁹⁴⁾がシリカゲルと活性炭

の選択吸着性を溶液の極性より求めたものをより定量的に論じたものである。StuartとCoul⁽¹²⁵⁾は表面における被吸着質の濃度に影響を及ぼす温度と吸着剤表面構造を考慮して液相吸着平衡ポテンシャル理論を論じ、2成分液相吸着を相関づけるために(2)式を導いた。

$$\frac{y}{1-y} = \exp. \xi k/T \left(\frac{x}{1-x} \right)^{1-\phi/T} \quad (2)$$

ただし、

$$\xi = \left(\frac{D}{D-d} \right)^2, \quad k = \frac{2a_0 \Delta \rho_y}{R}, \quad \phi = \frac{2a_z \Delta \rho_x}{R \ln \left(\frac{x}{1-x} \right)}$$

ここで、 D : 吸着剤細孔平均径、 d : 恒数(吸着剤表面と吸着層間の有効距離)、 a_0 : 吸着前のVan der Waals 恒数(固体と組成 y における2成分間の引力)、 ρ : 溶質の密度、 R : ガス恒数、 a_z : 恒数(2つの成分分子と平衡液間の引力)。

これらの式をシリカゲル-ベンゼン-シクロヘキサン系とシリカゲル-トルエン-イソオクタン系(シリカゲルの細孔平均径20.7~149.5Å)について23.9°Cと99°Cで実験を行なって式の適用性を論じているが、たとえ細孔平均径といった平均化したものでも吸着剤の微孔構造を吸着平衡と関連づけた式を提出したことは興味深い。さらに、最近、JonesとStuart⁽⁶⁷⁾は(2)式がベンゼンのモル分率0.5より大きいとき azeotrope を示すことの補正を行なうとともに、広範囲の細孔分布をもつシリカゲルについてベンゼンの沸点と氷点においてシクロヘキサン-ベンゼン系の実験を行ない、(2)式を拡張している。

石油化学工業の発展とともに多くの液相混合吸着平衡のデータが発表されるようになったが、新しいものには、Kipling⁽⁸³⁾の黒鉛化カーボンブラック-有機溶媒-沃素系、Kiselev⁽⁸²⁾のベンゼン-シクロヘキサン系および八木^(141,142,143)のシリカゲル、活性アルミナおよび白土による炭化水素混合液の吸着などがある。

なお、活性炭による炭化水素の選択吸着性はMantellの著書⁽⁷⁷⁾にくわしい表があり、活性炭によるクロマトグラフィにおける選択吸着性についてはMair⁽⁹⁶⁾が論じている。Form⁽³⁸⁾は活性炭の液相吸着について解説を行なっている。

最近の吸着平衡データの所在については紙数の都合で紹介できないのを残念に思う。なお、吸着平衡の記載文献は種類が多方面にわたっているので重要文献の見落としもあると思われるからお教え下されば幸である。

引用文献

- 1) Adamson, A. W.: "Physical Chemistry of Surfaces", Int. Sci. Pub. (1963)
- 2) Adler, S. F. and Keavney, J. J.: *J. Phys. Chem.*, **64**, 208 (1960)
- 3) Avgul, N. N. et al.: *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2113 (1963)
- 4) Ballou, E. V. and Doolen, O. K. *Ana. Chem.*, **32**, 532, (1960)
- 5) Barker, J. A. and Everett, D. H.: *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1608 (1962)

- 6) Bering, B. P. and Serpinski: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, 1947 (1961)
- 7) Bini, L. and Disch, Jr. R. L.: *Ana. Chem.*, **31**, 1404 (1959)
- 8) Borello, E. et al.: *Ana. Chem.*, **53**, 690 (1960)
- 9) Bratzler, K.: "Adsorption von Gasen und Dämpfer" (1944)
藤田, 江口訳 "吸着技術" (広川書店刊) (1961)
- 10) Brooks, C. S.: *Rev. Sci. Instru.*, **32**, 1337 (1962)
- 11) Browing, W. E. et al.: ORNL-2493 (1958)
- 12) Brunauer, S.: "The Adsorption of Gases and Vapours" (1945)
- 13) Brunauer, S. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)
- 14) Bushuk, W. and Winkler, C. A.: *Can. J. Chem.*, **33**, 1729 (1955)
- 15) Chiche, P.: *J. Chim. Phys.*, **53**, 375, 394 (1962)
- 16) Claesson, S.: *Arkiv Kemi. Mineral Geol.*, **23 A**, No. 1 (1946)
- 17) Compagner, A. and Medema, J.: *J. Chim. Phys.*, **61**, 409 (1964)
- 18) Constabaris, G. et al.: *J. Chem. Phys.*, **37**, 915 (1962)
- 19) Constabaris, G. et al.: *J. Phys. Chem.*, **63**, 1350 (1959)
- 20) Cook, H. D.: *Rev. Sci. Instru.*, **27**, 1081 (1956)
- 21) Cremer, E. and Roselius, L.: *Ang. Chem.*, **70**, 42 (1958)
- 22) Cremer, E. and Roselius, L.: *Advances in Catalysis*, **9**, 659 (1957)
- 23) Cremer, E.: *Angew. Chem.*, **71**, 512 (1959)
- 24) Cremer, E. und Huber, H.: *ibid.*, **73**, 461 (1961)
- 25) de Boer: "The Dynamical Character of Adsorption" (1953)
- 26) de Boer: *Advances in Catalysis*, **3**, 18 (1956)
- 27) Dellyes, R.: *J. Chim. Phys.*, **60**, 1008 (1963)
- 28) Dubinin, M. M.: *Izv. Akad. Nauk Arm. SSSR, Khim. Nauki*, **13**, 377 (1960)
- 29) Dubinin, M. M.: *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960)
- 30) Dubinin, M. M. et al.: "Surface Phenomena in Chemistry and Biology" (1958)
- 31) Duval, X. and Thomay, A.: *Comp. Rend.*, **259**, 4007 (1964)
- 32) Dzhigit, O. M. et al.: *J. Phys. Chem.*, **66**, 2127 (1962)
- 33) Eberly, P. E. Jr.: *ibid.*, **65**, 1261 (1961)
- 34) Eberly, P. E. Jr. and Spencer, E. H.: *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 289 (1961)
- 35) Elovich, S. Y. et al.: *Zh. Fiz. Khim.*, **37**, 1909 (1963)
- 36) Etherington, L. D. et al.: *A. I. Ch. E. Journal*, **2**, 65 (1956)
- 37) Fischer, B. B. and McMillian, W. G.: *J. Chem. Phys.*, **28**, 549 (1959)
- 38) Form, H. J. et al.: *Brit. Chem. Eng.*, **8**, 546 (1963)
- 39) Fraissard, J. et al.: *J. Chim. Phys.*, **60**, 1017 (1963)
- 40) Freeman, M. P. and Kob, K.: *J. Phys. Chem.*, **67**, 217 (1963)
- 41) Frenkel, J. P.: "Kinetic Theory of Liquids", p. 409 (1946)
- 42) 舟坂渡ら: *炭素*, **7**, 74 (1959)
- 43) Gasser, G. G. and Kipling, J. J.: *J. Phys. Chem.*, **64**, 710 (1960)
- 44) Gesser, J. J. and Canjar, L. N.: *A. I. Ch. E. Journal*, **8**, 494 (1962)
- 45) Gilmer, H. B. and Kobayashi, R.: *ibid.*, **10**, 797 (1964)
- 46) Graham, D.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, **55**, No. 24, 17 (1959)
- 47) Grant, R. J. et al.: *A. I. Ch. E. Journal*, **8**, 403 (1962)
- 48) Grant, R. J. and Manes, M.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **3**, 221 (1964)
- 49) Gregg, S. J.: *J. Chem. Soc.*, 1438 (1955)
- 50) Gruber, H. L. and Ranser, J. H.: Presented at Division of Petroleum Chemistry, 136th Meeting, Acs, Atlantic city, N. J., September, (1959)
- 51) Gruber, H. L.: *Ana. Chem.*, **34**, 1828 (1962)
- 52) Gunther, K. G. and Junge, H.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **35**, 710 (1963)
- 53) Harkins, W. D.: "The Physical Chemistry of Surface Films" (1952)
- 54) Harkins, W. D. and Jura, G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1361 (1944)
- 55) Hassler: "Active Carbon" (1963)
- 56) Haul, R. und Dumbgen: *Chem.-Ing.-Tech.*, **32**, 349 (1960)
- 57) 樋口泉: *日化誌*, **82**, 1620 (1961), **83**, 808 (1962), **84**, 306 (1963)
- 58) Higuchi, I. and Shimizu, M.: *J. Phys. Chem.*, **56**, 584 (1963)
- 59) 樋口泉: 膠質学論叢, 第1集 (1943)
- 60) Hill, T. L.: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540 (1955)
- 61) Hill, T. L.: *Advances in Catalysis*, **4**, 211, (1952)
- 62) Hockey, J. A. and Pethica, B. A.: *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2017 (1962)
- 63) Horiuchi, J.: *J. Research Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, **11**, 55, (1963)
- 64) Hughes, T. R. et al.: Division of Petroleum Chemistry, 135th Meeting, Acs, Boston, Mass., Preprints, **4**, C-33 (April 1959)
- 65) Innes, W. B.: *Ana. Chem.*, **23**, 759 (1951)
- 66) Jacobowicz, M.: *Ann. Phys. (Paris)*, **8**, 131 (1963)
- 67) Jones, H. L. Jr. and Stuart, E. B.: *A. I. Ch. E. Journal*, **6**, 332 (1963)
- 68) Joy, A. S.: *Vacuum*, **111**, 254 (1953)
- 69) Juhola, A. J.: "Physical Chemistry of Hydrocarbon", **2**, 319 (1953)
- 70) Kafalas, J. A.: *Rev. Sci. Instru.*, **29**, 47 (1958)
- 71) Kapfer, W. H. et al.: *A. I. Ch. E. Journal*, **2**, 456 (1956)
- 72) 川崎, 木田: 応用物理, **23**, 193 (1954)
- 73) 河添ら: 生産研究, **15**, 371 (1963), **16**, 75 (1964)
- 74) 河添邦太郎: 化学工学, **21**, 328 (1957)
- 75) 河添邦太郎: 最近の化学工学, p.167 (1963年)
- 76) 河添邦太郎: 新化学工学講座, VI-3 b (吸着)
- 77) 慶伊富長: 実験化学講座, No. 7, p. 428 (1956)
- 78) 慶伊富長: 粉体 (丸善刊), p.333 (1962)
- 79) Keii, et al.: *Ana. Chem.*, **33**, 1965 (1961)
- 80) Kindnay, A. J. and Hiza, M. J.: *J. Phys. Chem.*, **67**, 1725 (1963)
- 81) 木村典夫: 化学工学, **25**, 193 (1961)
- 82) Kioelev, A. V. et al.: *Kolloid Zeits.*, **25**, 537 (1963)
- 83) Kipling, J. J. et al.: *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 401 (1964)
- 84) Kiraly, J.: *Magyar Kem. Folyoirat*, **68**, 77 (1962)
- 85) Kirk & Othmer: *Encyclopedia of Chem. Technology*, **1**, 421 (1963)
- 86) Kiselev, A. V. et al.: *Kinetika i Kataliz*, **2**, 599 (1961)
- 87) Kitani, S. and Takada, J.: *J. Nuc. Sci. Tec. (JAPAN)*, **2**, 51 (1965)
- 88) Klavens, et al.: *Proc. Sec. International Cong. Surf. Activity*, **2**, 160 (1957)
- 89) Koble, R. A. and Corrigan, T. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 383, (1952)
- 90) 菅, 戸田: 触媒基礎測定法 (地人書館刊) p. 4 (昭39)
- 91) Landsberg, R. et al.: *Zeits. Phys. Chem.*, **54**, 222 (1963)
- 92) Cange, K. R.: *J. Colloid Sci.*, **18**, 65 (1963)
- 93) Lederman, P. B. and Williams, B.: *A. I. Ch. E. Journal*, **10**, 30 (1964)
- 94) Lewis, W. K. et al.: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1319 (1950)
- 95) Lloyd, M. D. and McNees, R. A.: ORNL-3228 (1961)
- 96) Mair: *Treat. Anal. Chem.*, Part. 1, **3**, 1498 (1961)
- 97) Mantell, C. L.: "Adsorption", 2nd Ed. (1951)
- 98) Markham, E. C. and Benton, A. F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 497 (1931)
- 99) Migal, P. K. et al.: *Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **89** (1961)
- 100) Monet, G. P.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, **55**, No. 24, 1 (1959)
- 101) Nelson, F. M. and Eggertsen, F. T.: *Ana. Chem.*, **30**, 1387 (1958)
- 102) 日刊工業新聞社刊: 化学工業における吸着操作 (1962)
- 103) Obpetenob, tzb.: *Khim. i Ind (Bulgaria)*, **32**, 6 (1960)
- 104) 奥田典夫: *日化誌*, **82**, 1115, 1118, 1121 (1961)
- 105) Orr, C. Jr. and Dallavalle, J. M.: "Fine Particle Measurements" (1959)
- 106) Oshima, K. et al.: JAERI-4025 (1963)
- 107) Perry: "Chem. Eng. Handbook", 4th Ed. (1963), p.16-1
- 108) Pouyet, B.: *Bull. Soc. Chim. de France*, p.1864 (1962)

- 109) Puri, B. R. et al.: *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 530 (1957)
- 110) Rhodin, T. N.: *Advances in Catalysis*, **5**, 39 (1953)
- 111) Roberts, J. K.: *Proc. Roy. Soc., A* **129**, 146 (1930), **A 135**, 192 (1932), **A 142**, 519 (1933)
- 112) Ross, S. and Olivier, J. P.: "On Physical Adsorption", Intersci. Pub. (1964)
- 113) Sams, J. R. et al.: *Anal. Chem.*, **66**, 2154 (1962)
- 114) Schay, G.: *J. Chem. Phys. (Hungary)*, **53**, 691 (1956)
- 115) Schlosser, E. E.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **31**, 799 (1959)
- 116) Selwood, P. W.: "Adsorption and Collective Paramagnetism", Academic Press, (1962)
- 117) Sharkhow, A. I.: *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (English)*, **3**, (1956)
- 118) Shepard, J. W. and Ryan, J. P.: *J. Phys. Chem.*, **60**, 127 (1956)
- 119) 新波忠夫: 触媒化学概論 (共立出版刊) (1962)
- 120) 清水三千江: 日化誌, **74**, 587 (1953), **75**, 887 (1954), **76**, 1030 (1955)
- 121) Sips: *J. Chem. Phys.*, **18**, 1024 (1950)
- 122) Smith, S. B. et al.: *Chem. Eng. Prog., Symp. Series*, **55**, No. 24, p. 25 (1959)
- 123) Spenadel, L. and Boudart, M.: *J. Phys. Chem.*, **64**, 204 (1960)
- 124) Standsted, G. und Robens, E.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **33**, 708 (1963)
- 125) Stuart, E. B. and Coul, J.: *A. I. Ch. E. Journal*, **4**, 383 (1958)
- 126) 末高透: 化学機械技術, **14**, 1 (1962)
- 127) Szepeszy, L. et al.: *Acta. Chim. Acad. Sci. (Hungary)*, **35**, 433 (1963)
- 128) Szepeszy, L. and Illes, V.: *ibid.*, **35**, 37 (1963)
- 129) Szepeszy, L. and Illes, V.: *ibid.*, **35**, 245 (1963)
- 130) 田中久弥: 化学装置, **2**, 44 (1960)
- 131) Trapnell, B. M. W.: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 218**, 566 (1953)
- 132) Treybal, R. E.: "Mass Transfer Operations", p. 447 (1955)
- 133) Tuul, J.: *J. Phys. Chem.*, **66**, 1736 (1962)
- 134) Vasileva, E. K. and Rasulev, U. Kh.: *Izv. Akad. Nauk, USSR, Ser. Fiz. Mat. Nauk*, **7**, 66 (1963)
- 135) Vermeulen, T.: "Advances in Chem. Eng.", **2**, 147 (1958)
- 136) Waksmundski, A. et al.: *Przemysl Chem. (Poland)*, **42**, 193, (1963)
- 137) Walters, C. J.: *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2544 (1955)
- 138) Weller, L. A.: MLM-1092 (1952)
- 139) Whalen, J. W.: *J. Phys. Chem.*, **67**, 2114 (1963)
- 140) Woessner, D. E.: *J. Chem. Phys.*, **39**, 2783 (1963)
- 141) 八木ら: 工化誌, **68**, 326 (1965)
- 142) 八木ら: 同上, **68**, 331 (1965)
- 143) 八木ら: 同上, **68**, 325 (1965)
- 144) 山本, 青木: 日本原子力学会 年会 (1964年春)
- 145) 矢野武夫: 化学機械技術, **5**, 107 (1953)
- 146) 矢野, 末高: 化学工学, **25**, 654 (1961)
- 147) Zhdanov, S. P. et al.: *Dokl. Akad. Nauk, USSR*, **150**, 584 (1963)

吸 着 に お け る 物 質 移 動*

河 添 邦 太 朗**

1. は じ め に

吸着における物質移動の速度は、固定層吸着の場合は吸着帯の長さに、移動層、流動層による連続吸着操作ではそれらの層高に、接触過渡操作では操作時間にそれぞれ関係し、装置の容量計算、作業時間の推定などに当っては平衡関係とともに考慮しなければならない。

その物質移動の速度を支配するものとしては(1)吸着剤粒外のガス境界膜もしくは液境界膜における物質移動速度、(2)吸着剤粒内における拡散速度、(3)吸着点における吸着反応速度などが考えられる。いずれが律速因子となるかは吸着剤の物性、吸着系によって決まるのはもちろんであるが、また作業条件によっても異なってくる。

(1)の粒子-流体間の物質移動に関しては乾燥、晶析、昇華などの物質移動操作においても基礎となるので従来いろいろ論じられている。本号でもイオン交換の方

でとり上げられているのでここでは省略し、主として(2)の粒内拡散について述べ、それに関連して総括の物質移動係数、固定層における吸着帯の長さなどについて触れてみたいと思う。

2. 気相における粒内拡散

ガスの吸着では吸着剤の粒内で細孔内の気相における拡散-細孔拡散と、細孔壁における二次元拡散-表面拡散とが起こる。それぞれについてまず述べる。

2.1 細 孔 拡 散

細孔拡散は孔径が分子の平均自由行路より十分大きければ通常の分子拡散、小さければ Knudsen 拡散となり、その中間では両方の拡散機構が関与する遷移域となる。全圧一定のもとに A, B 2 成分混合ガスが毛细管内を拡散する場合一般に次式が成立する^{22,29)}。

$$-\frac{P}{RT} \frac{dy_A}{dx} = N_A \left(\frac{1 - \alpha y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \right) \quad (1)$$

右辺の第1項は分子-分子の衝突による項、第2項は

* 昭和40年5月20日 受理

** Kunitaro Kawazoe 東京大学生産技術研究所