多孔質 Vycor ガラスによるベンゼンと窒素の透過分離

辻 川 浩 雄*・大 沢 利 男
井 上 博 愛

東京大学工学部 化学工学科†

外径 17 mm, 長さ 50 mm, 厚さ 1.4 mm の多孔質 Vycor ガラスの外側にベンゼン-窒素の混合気体を送り, 内側へ透過させた。取出側の流れが混合拡散を伴うピストン流であると考えることにより, ベンゼンの透過係数のバラツキを小さくすることができた。透過係数にアレニウス型の温度依存性を考え, 測定温度における飽和蒸気圧で無次元化した供給側と取出し側の平均分圧に対してプロットすると一本の線で表すことができた。窒素の透過係数は無次元化した供給側のベンゼン分圧で整理することができ, 無次元ベンゼン蒸気圧が 0.4 程度 (毛管凝縮蒸気圧に相当する) までは岡崎らの式でその挙動を表すことができたが, それ以上では毛管凝縮による細孔の閉塞のため透過係数の低下が著しかった。この部分の挙動を毛管凝縮量と関係づけるモデルを作ったところ実測との一致は良かった。この結果, ベンゼンと窒素の分離係数として 10 ないし 3000 という大きな値が得られた。表面拡散係数についての整理も行った。

緒 言

多孔質 Vycor ガラスは 4 nm 前後のほぼ均一な細孔径を持つ多孔質ガラスであり, 各種の分子を透過する。透過についての研究は 1930 年代から行われているが, そのほとんどは単成分の気体または液体の透過実験であり, 多成分系の透過は Okazaki ら^{8,9)} のほか例は少ない。一方透過の機構はクヌッセン拡散および表面拡散によるものとされ, 両者の寄与を分けることが試みられている。Gilliland ら⁴⁾ は表面への吸着エネルギーバランスより表面拡散量を計算する方法を提案した。Hwang と Kammermeyer⁶⁾ は表面に吸着された分子の振動より表面拡散係数を計算する方法を導いた。分子の振動より計算することは Reed と Ehrlich¹⁰⁾ によって別の方法で行われている。Okazaki ら^{8,9)} は表面拡散流と毛管凝縮による流れを分け, ホッピングモデルにより表面拡散流を表した。Shindo ら¹²⁾ は気体の種類によるクヌッセン拡散係数の違いを精密に表す方法を提案している。

ところで吸着性に差のある数種の気体を透過させる場合に, それぞれ表面拡散の寄与が異なるので気体を選択的に濃縮分離できる可能性がある。ベンゼンの多孔質 Vycor ガラスへの吸着は古くから研究されているので⁷⁾, ベンゼン-窒素系で選択的透過実験を行った。

1. 実験装置および方法

フローシートを Fig. 1 に示す。

多孔質 Vycor ガラスは内径 14.4 mm, 外径 17.2 mm,

厚さ 1.4 mm, 長さ 55 mm の円筒型で空孔率は 0.33, 直径 4.2 nm のマイクロ孔が 80% 以上を占めるほぼ均一細孔径のガラスである。これを内径 40 mm, 長さ 110 mm のステンレス製容器内に両端をテフロンパッキングで押えて固定し, 外側から窒素-ベンゼンの混合ガスを送って円筒の内側へ透過させた。内側には取出し用気体としてヘリウムを流した。ベンゼンの蒸気分圧は蒸発器の温度およびバイパスさせる窒素の流量により調節した。供給側の気体流量は毎分 200 cm³ を標準とし, 取出側気体の流量は毎分 25~150 cm³ とした。分析は PEG 1500, 1 m のガスクロマトグラフ (キャリヤガスはヘリウム, 温度 120°C, 検出は TCD) によった。ガスクロマトグラフ用のサンプリングコックを出した後で, ベンゼンを活性炭で吸着除去した後, 石鹸膜流量計にて流量を測定した。またそれぞれの気体の流路にロータメータをつけ, 流量の変動を監視した。配管はステンレス管またはガラス管とし, 接続部分は真空用の厚さ 7 mm のゴム管を用いて外部気体の透過を防いだ。ベンゼンは和光純薬製の特級をそのまま, 窒素およびヘリウムは市販のボンベ入りのものをそのまま用いた。ベンゼンの分圧が高い時, 窒素およびヘリウムが透過しにくくなることを利用して洩れのないことを確かめた。

2. データ解析法

透過係数 Q_I は Eq. (1) により計算される。

$$Q_I = \frac{VP_{UI}L}{(P_{FI} - P_{UI})HS} \quad (1)$$

透過の推進力中の取出側分圧として, はじめ取出側の出口分圧, すなわちガスクロマトグラフにて測定される分

† 〒113 文京区本郷 7-3-1

* 幾徳工業大学 工業化学工学科

Fig. 1 The experimental apparatus

① Nitrogen cylinder	⑧ G.C. samplers
② Helium cylinder	⑨ G.C. column
③ Flow control valves	⑩ TCD cell
④ Rotameters	⑪ Soap film meters
⑤ C ₆ H ₆ evaporator	⑫ Hg manometers
⑥ Mixing valve	⑬ C ₆ H ₆ adsorber
⑦ Permeator	

圧 P_{UI} をそのまま用いた。つまり取出側のセル内は完全混合であることを仮定していた。しかし実験から得られた透過係数が、取出側の気体流量 V によりわずかに変動することがわかった。取出側の着目成分の分圧が、取出側気体入口における値から出口における値 P_{UI} まで変わるため、推進力が影響されるものと考え、取出側の流れを流れ方向に混合拡散を持つピストン流と仮定して補正を行った。補正の方法については **Appendix** を参照されたい。パルス応答法により取出側セル内の見かけベクレ数を測定し、実験に用いた流量範囲内で 2.0 という値が得られ、これを用いて補正したところ流量によるデータのバラツキはなくなった。

3. 結果および考察

3.1 ベンゼンの透過

透過がクヌッセン拡散によるものであれば、透過係数に分子量の平方根と温度の平方根を掛けた修正透過係数 $Q_1\sqrt{M_1T}$ は物質の種類、温度によらず一定になる。ベンゼンの修正透過係数を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は取出側の流れを考慮して補正をした後のデータである。クヌッセン拡散が支配的と考えられる窒素の修正透過係数（後述）の 50 倍以上の値になっており、表面拡散が支配的と考えられる。修正透過係数は供給側と取出側のベンゼン分圧の平均 $\bar{P}_B = (P_{FB} + P_{UB})/2$ にてまとめることができた。さらに平均分圧をその温度のベンゼンの飽和蒸気圧 P_S にて無次元化すると、後に Fig. 3 で示すように $\bar{P}_B/P_S$ が 0.3 以下では修正透過係数の $\bar{P}_B/P_S$ に対する増加はあまり大きくないが、それ以上では $\bar{P}_B/P_S$ の増加に伴う増加が著しい。

Fig. 2 Adjusted permeability of benzene

同じデータを供給側の無次元化ベンゼン分圧 P_{FB}/P_S にてまとめるとデータのバラツキはやや大きくなるが、 P_{FB}/P_S が 0.4 を越すあたりから P_{FB}/P_S の増加に伴う修正透過係数の増加が著しくなる。この P_{FB}/P_S が 0.4 という値は Kelvin の式

$$\frac{P_r}{P_s} = \exp\left\{-\frac{2\sigma_B M_B}{RT\rho_B r}\right\} \quad (2)$$

においても毛管半径を 2.1 nm としたときの無次元化毛管凝縮蒸気圧 (30°C にて 0.362, 40°C 0.390, 50°C 0.419) に相当するので、これ以上では細孔内で毛管凝縮が起こるため透過量が増すものと考えられる。 P_{FB}/P_S が 0.4 を境にして挙動が変わることは後に述べる窒素の透過においてもみられる。

ベンゼンの平均分圧が 0.3 のあたりでは、多くのデータで P_{FB} と P_{UB} の平均が $0.75 P_{FB}$ くらいになるので、 P_{FB}/P_S の 0.4 が $\bar{P}_B/P_S$ に直すと 0.3 程度になる。毛管凝縮の起こらない範囲では、修正透過係数と温度の関係はほぼ

$$Q_B\sqrt{M_B T} \propto e^{3000/T} \quad (3)$$

と表された。修正透過係数を $\exp(3000/T)$ で割ったものを無次元化平均蒸気圧 $\bar{P}_B/P_S$ に対してプロットすると Fig. 3 のように一本の線にまとめることができた。

3.2 ベンゼンの吸着平衡

透過係数を測定した温度におけるベンゼンの吸着平衡を Fig. 4 に示す。平板に無限層吸着する形の通常の BET 式はあまり適合せず、低圧においては 4 層で飽和する BET 式

$$\frac{q_{BET}}{q_m} = \frac{c(P_B/P_S)\{1-5(P_B/P_S)^4+4(P_B/P_S)^5\}}{(1-P_B/P_S)\{1+(c-1)(P_B/P_S)-c(P_B/P_S)^5\}} \quad (4)$$

Fig. 3 Correlation of adjusted permeability of benzene

Fig. 4 Adsorption equilibria of benzene

が適合するようである。30°C のデータの4層 BET プロットを Fig. 5 に示す。層の数を8くらいまで変えても吸着平衡式の適合性は実験範囲内であり大きくは変わらない。しかし細孔径と分子径の比を考慮して4層と近似した。細孔内へ吸着されるのであるから、有限層の吸着で飽和するモデルのほうが適合が良いのは当然である。

単子層吸着量 q_m は 30°C にて 0.70 mol/kg, 40°C にて 0.67 mol/kg となった。これはベンゼン分子の投影面積 $2.6 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ および多孔質 Vycor ガラスの比表面積 $1.4 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ と比べるとほぼ妥当な値である。

Fig. 4 において P/P_s の値が大きくなると Eq. (4) と実測値が一致しなくなってくる。これは毛管凝縮が起こり、ベンゼンの一部が毛細管の閉塞のために使われる

Fig. 5 4 Layer BET plot of benzene

Fig. 6 Correlation of adsorption equilibria of benzene

からである。次項に述べるように Eq. (4) による吸着量 q_{BET} と実際の吸着量 q_{exp} の差が毛細管の閉塞に関係していることがわかった。なお 50°C の吸着平衡データは P_B/P_s の広い範囲の実測値がとれないので解析しなかった。

Fig. 6 に示すように圧力の低いところでは圧力を飽和蒸気圧 P_s で無次元化すると吸着量はほぼ一本の線で近似することができる。30°C と 40°C の吸着平衡から計算される吸着熱は表面被覆率 0.4~0.7 で 37.0 KJ/mol となり蒸発潜熱 31.8 KJ/mol との差が少ないのでこのようになる。しかしこの値は Cusumano ら²⁾ による測定値 46.0 KJ/mol に比べるとやや小さめである。

3.3 窒素の透過

ベンゼンを流さない時の窒素の修正透過係数 $Q_0 \sqrt{M_N T}$ は $3.5 \times 10^{-11} \text{ kg}^{1/2} \text{ K}^{1/2} \text{ mol}^{1/2} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり, Shindo ら¹²⁾ の測定値に近い。ベンゼンの分圧が

Fig. 7 Adjusted permeability of nitrogen at 30°C

増すと吸着されたベンゼンにより、クヌッセン拡散の有効細孔径が減少するので、窒素の修正透過係数は小さくなる。

Okazaki ら⁹⁾ は吸着物により細孔断面積が減少することを考えて

$$\frac{Q}{Q_0} = \left\{ 1 - 1.14 \frac{r M_B q_{\text{exp}}}{\rho \varepsilon} \right\}^{3/2} \quad (5)$$

なる式を提案した。Fig. 4 に示すそれぞれの温度、ベンゼン分圧に対応する吸着量の実測値より Eq. (5) を用いて修正透過係数を計算し、Figs. 7 および 8 に示す。ベンゼンの分圧として供給側の分圧 P_{FB} を使い、 q_{exp} を計算するとベンゼン分圧の小さい時の実測値と一致することがわかった。

そして修正透過係数が Eq. (5) の値からはずれてくる点はベンゼンの毛管凝縮蒸気圧に対応していることがわかる。ベンゼンの分圧がこれより高いところでは Eq. (5) による予測より窒素は透過しにくくなる。

P_{FB}/P_S が 0.4 以上のところでは毛細管が部分的に閉塞されるため透過量の減少が、Eq. (5) による予測より大きくなるものと考えられる。この過程をやや簡単なモデルにより解析してみる。最も単純な仮定として吸着量は流れ方向に均一で q_{exp} であるものとする。細孔が幾何学的にどのように配位しているかは今の段階ではわからない。そこで透過面の単位面積当り N 個の細孔（細孔径と空孔率から考えて 10^{13} 個/cm² のオーダー）が、流れ方向に m 段（枝分れから次の枝分れまでの長さを 10 nm とすれば厚さ 1 mm で 10^5 段のオーダー）重なっているものとする。1 段当り N 個の細孔のうち n 個が毛管凝縮により閉塞しているものとすれば、供給側から取

Fig. 8 Adjusted permeability of nitrogen at 40°C

Fig. 9 Correlation of adjusted permeability of nitrogen

出側まで閉塞せずに残っている細孔径路の割合は

$$p = \left(1 - \frac{n}{N} \right)^m \quad (6)$$

ここで N, m が十分に大きい数であり、 n/N が 0.1 以下程度の数であることを考えると

$$\left(1 - \frac{n}{N} \right)^m \doteq e^{-nm/N} \quad (7)$$

nm は閉塞している孔の全数であり、単細孔の容積の分布は小さいものとすれば、これは細孔の閉塞のために使われたベンゼンの量 $q_{\text{exp}} - q_{\text{BET}}$ に比例する。すなわち毛管の閉塞による窒素の透過係数の減少比は

$$\frac{Q}{Q_0} = \left(1 - 1.14 \frac{r M_B q_{\text{BET}}}{\rho \varepsilon} \right)^{3/2} \exp \{ -\beta (q_{\text{exp}} - q_{\text{BET}}) \} \quad (8)$$

Fig. 10 Separation factors of benzene-nitrogen system

と表される。Eq. (8) による修正透過係数の計算値を Figs. 7 および 8 に示すが、実測との一致はよい。

また供給側ベンゼン分圧をそれぞれの温度における飽和蒸気圧で無次元化して表すと Fig. 9 のように近似的に温度の異なるデータを全てまとめることができる。Fig. 9 によるとこの無次元化圧力範囲では修正透過係数は半対数方眼紙上で P_{FB}/P_S に対してみかけ上二本の直線で近似的に表し得ることがわかる。

3・4 分離係数

$$\alpha = \frac{P_{UB}/P_{UN}}{P_{FB}/P_{FN}} \quad (9)$$

として計算したベンゼンと窒素の分離係数を Fig. 10 に示す。ベンゼンの透過量はベンゼンの分圧が増すと表面拡散量が増加するため多くなる。一方窒素は表面拡散量がほとんどなく、さらにクヌッセン拡散量は吸着されたベンゼンによる障害のためベンゼンの分圧が高くなると少なくなるため、ベンゼンの分圧が高くなるほど大きな分離係数が得られる。特にベンゼンが毛管凝縮を起こすようになるとベンゼンの透過量が急に増し、一方窒素の透過量は大きく減るので分離係数は特に大きくなる。ベンゼンの透過量はベンゼンの平均分圧でまとめられ、窒素の透過量は供給側のベンゼン分圧でまとめられるため、データのバラツキはやむを得ないが、10 ないし 3000 という大きな分離係数が得られ、高沸点気体を選択的に濃縮分離できることが明らかとなった。

3・5 表面拡散係数

表面拡散係数を Fig. 11 に示す。表面拡散の推進力としては計算の簡便のため、供給側のベンゼン分圧に対応する吸着濃度 (吸着量 $q \times$ ガラスみかけ密度 γ) と、

Fig. 11 Surface diffusion coefficients of benzene

取出管内の平均分圧 P_{UB} (Appendix 参照) に対応する吸着濃度との差を用いた。供給側、および取出側の平均分圧 $\bar{P}_{UB}$ に対応する吸着量の算術平均 (以下平均吸着量という) が 0.7 mol/kg 程度までは平均吸着量にほぼ比例して表面拡散係数は増加し、平均吸着量が 0.7 mol/kg 以上ではやや値が小さくなる。この 0.7 mol/kg というのはほぼ単分子層吸着量に相当する。単分子層吸着量付近において表面拡散係数が極大値を持つことは水の吸着³⁾ においてもみられる。

吸着層における表面拡散係数は被吸着分子の相互作用を無視すれば

$$D_s = D_s^0 \exp(-E_d/RT) \quad (10)$$

と表される^{5,10)}。Ron ら¹¹⁾ によると室温で多孔質 Vycor ガラスに吸着されたベンゼンは 135 cm^{-1} の整数倍に振動を持つ。ベンゼンの分子径を 0.57 nm、表面拡散係数の活性化エネルギー E_d を Fig. 11 から計算して 21 KJ/mol 、温度を 303.1 K とすれば 135 cm^{-1} で $D_s = 6.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、実測値とオーダー的にほぼ一致する。

E_d の値は多孔質 Vycor ガラスにおけるこの程度の被覆率に対するベンゼンの吸着熱 E_s , 37.0 KJ/mol (Fig. 4 のデータの $q=0.5 \sim 0.7$ における平均値、過去の測定値^{2,7)} は 46.0 KJ/mol) より小さく、吸着熱とベンゼンの蒸発熱 (31.7 KJ/mol) との差 5.3 KJ/mol より大きい。Table 1 に示す他の測定例¹⁾ についても同じことが言える。このことは活性化エネルギーからみた時、表面拡散は気体と液体の中間状態において起こることを示していると考えられる。

結 論

円筒型多孔質 Vycor ガラスにベンゼン-窒素の混合気体を送り、透過により両者を分離することを試み必要な

Table 1 Activation energy of surface diffusion and related energies

System	Fraction of monolayer [—]	Activation energy of surface diffusion [kJ/mol]	Heat of adsorption E_{ST} [kJ/mol]	Heat of evaporation E_V [kJ/mol]	Difference $E_{ST} - E_V$ [kJ/mol]
C ₆ H ₆ -Vycor Glass (Present Work)	0.1-1.0	20.0	37.0	31.8	5.2
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ -Carbon	0.1	42	54	32	22
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ -Silica Gel	0.1	44	54	32	22
CH ₃ -OH-Silica Gel	0.1	38	67	33	34
C ₆ H ₅ CH ₃ -Silica Gel	0.1	54	63	33	30
CO ₂ -Carbon	0.1	15	27	25	2
CF ₂ Cl ₂ -Silica	0.3	15	28	25	3

データを集めた。

1) ベンゼンの修正透過係数はクッセン拡散から予測される値の 50 倍以上であり、表面拡散が速度に対して支配的であると考えられる。取出側の流れが混合拡散を伴う流れであると考えたモデルにより透過係数を算出し、表面拡散の活性化エネルギーで補正した修正透過係数を飽和蒸気圧で無次元化した平均蒸気圧に対してプロットしたところ、無次元化平均蒸気圧が 0.3 以下ではほぼ一定の値、それ以上では無次元化平均蒸気圧と共に修正透過係数が上昇する傾向がみられ、一本の線上に全てのデータを表すことができた。

2) ベンゼンの多孔質 Vycor ガラスの吸着平衡は低圧にては 4 層の BET 式にて表すことができ、単分子層吸着量は 0.7 mol/kg 程度で、ベンゼン分子の大きさとガラスの比表面積から予測される値に近かった。ベンゼンの蒸気圧が高くなると毛管凝縮が起こるため、吸着量が BET 式から予測される量よりも大きくなった。また吸着量は飽和蒸気圧で無次元して表示するとほぼ一本の線にまとまった。

3) 窒素の修正透過係数は無次元化した供給側の蒸気圧にてほぼまとめることができた。無次元化供給蒸気圧が 0.4 以下ではほぼ岡崎の式によりデータをまとめることができた。0.4 以上では岡崎の式から予測される値よりさらに透過係数は小さくなったが、毛管の一部が、凝縮により閉塞されるモデルでその挙動を説明することができた。

4) ベンゼンと窒素の分離係数として 10 から 3000 という大きな値が得られ、多孔質 Vycor ガラスを用いた気体分離の可能性が示唆された。多孔質 Vycor ガラス上のベンゼンの表面拡散係数は被覆率が 1 近くまでは被覆率と共に上昇し、1 付近でピークを持ち、それ以上では被覆率と共に低下する傾向がみられた。表面拡散係数の大きさは Reed らによる分子振動からの予測値とはほぼ一致した。

る 0 に近い分圧から、取出しガス出口における分圧 P_U まで変化する。一方供給側における透過物の分圧は P_F で一定に保たれているものとすれば、透過係数を計算するときの推進力は P_F に近い値から $P_F - P_U$ までの平均となる。取出側の気体が完全混合であれば、推進力は $P_F - P_U$ でよいが、このように推進力をとってまとめたデータには流量によるバラツキがいくらかみられた。そこで管内流が混合拡散モデルにて表されるものと考えてみる。基礎式は

$$D_s \frac{d^2 P}{dz^2} - u \frac{dP}{dz} + k(P_F - P) = 0 \quad (A-1)$$

ここで

$$u = \frac{VRT}{\Pi S_0} \quad (A-2)$$

$$k = \frac{QSRT}{S_0 L} \quad (A-3)$$

境界条件は

$$z=0 \text{ (入口) にて } D_s \frac{dP}{dz} = uP \quad (A-4)$$

$$z=l \text{ (出口) にて } \frac{dP}{dz} = 0 \quad (A-5)$$

解は

$$\frac{P}{P_F} = 1 + \frac{P_e \lambda_2 e^{\lambda_2 z/l} - P_e \lambda_1 e^{\lambda_1 z/l}}{(\lambda_1 - P_e) \lambda_2 e^{\lambda_2 l} - (\lambda_2 - P_e) \lambda_1 e^{\lambda_1 l}} \quad (A-6)$$

これより $z=l$ における分圧 P_U は

$$\frac{P_U}{P_F} = 1 - \frac{P_e (\lambda_2 - \lambda_1) e^{\lambda_1 + \lambda_2}}{\lambda_1^2 e^{\lambda_1} - \lambda_2^2 e^{\lambda_2}} \quad (A-7)$$

$P_e = 2$ として、 kl^2/D_s をパラメータにして Eq. (A-7) の右辺を計算してグラフを作り、実測された P_U/P_F と比べることにより kl^2/D_s を知ることができる。ただし

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left(P_e + \sqrt{P_e^2 + 4 \frac{kl^2}{D_s}} \right) \quad (A-8)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left(P_e - \sqrt{P_e^2 + 4 \frac{kl^2}{D_s}} \right) \quad (A-9)$$

$$P_e = \frac{ul}{D_s} \quad (A-10)$$

また取出側管内における平均濃度は

$$\frac{P_U}{P_F} = 1 - \frac{P_e \lambda_2 e^{\lambda_2} (e^{\lambda_1} - 1) - P_e \lambda_1 e^{\lambda_1} (e^{\lambda_2} - 1)}{\lambda_1^2 e^{\lambda_1} - \lambda_2^2 e^{\lambda_2}} \quad (A-11)$$

と表される。

Nomenclature

C	= constant in BET equation	[—]
D_s	= surface diffusivity	[m ² /s]
D_z	= mixing diffusivity of uptake flow	[m ² /s]

Appendix 取出側の流れによる透過係数の修正

取出側において透過物の濃度は取出しガス入口におけ

E_d	= activation energy of surface diffusion	[J/mol]	β	= constant in Eq. (8)	[kg/mol]
E_{st}	= steric heat of adsorption	[J/mol]	γ	= apparent density of Vycor Glass	[kg/m ³]
E_v	= heat of evaporation	[J/mol]	ϵ	= porosity	[—]
k	= defined in Eq. (A-3)	[s ⁻¹]	ν	= frequency of vibration of molecules adsorbed on the surface	[s ⁻¹]
L	= length of permeation	[m]	Π	= total pressure	[Pa]
l	= length of uptake tube	[m]	ρ	= density of liquid benzene	[kg/m ³]
M	= molar weight	[kg/mol]	σ	= surface tension	[N/m]
m	= number of piles of pores to the permeating direction	[—]	θ	= coverage	[—]
N	= number of pores open in the surface of permeating glass	[—]	<Subscripts>		
n	= number of pores choked by capillary condensation	[—]	B	= benzene	
P	= partial pressure	[Pa]	I	= arbitrary substance	
P_r	= capillary condensation pressure	[Pa]	N	= nitrogen	
P_s	= saturation pressure of benzene	[Pa]	F	= Feed flow	
Q	= permeability	[mol/m s Pa]	U	= uptake flow	
Q_0	= permeability when no adsorbing substance exists	[mol/m s Pa]	Literature cited		
q_{exp}	= adsorbed amount of benzene observed experimentally	[mol/kg-glass]	1)	Carman, P. C. and F. A. Raal: <i>Proc. Roy. Soc.</i> , A209 , 38 (1951)	
q_{BET}	= adsorbed amount of benzene calculated by BET equation (Eq. (4))	[mol/kg-glass]	2)	Cusumano, J. A. and J. D. Low: <i>J. Phys. Chem.</i> , 74 , 792 (1970)	
q_m	= amount of monolayer adsorption	[mol/kg-glass]	3)	Fujimoto, O. and H. Inoue: Preprints of Muroran Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, C104 (1983)	
R	= gas constant=8.314	[J/K mol]	4)	Gilliland, E. R., R. F. Baddour and J. L. Russel: <i>AIChE J.</i> , 4 , 90 (1958)	
r	= radius of pore	[m]	5)	Gomer, R.: <i>Discussion Faraday Soc.</i> , 28 , 23 (1959)	
S	= area of permeation	[m ²]	6)	Hwang, Son-Tak and K. Kammermeyer: <i>Can. J. Chem. Eng.</i> , 1966 , 82 (1966)	
S_0	= cross section area of uptake flow	[m ²]	7)	Little, L. H.: "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, New York (1966)	
T	= temperature	[K]	8)	Okazaki, M., H. Tamon and R. Toei: <i>AIChE J.</i> , 27 , 262 (1981)	
u	= velocity of uptake flow	[m/s]	9)	Okazaki, M., H. Tamon, T. Hyodo and R. Toei: <i>AIChE J.</i> , 27 , 1035 (1981)	
V	= molar flow rate of uptake flow	[mol/s]	10)	Reed, D. A. and G. Ehrlich: <i>Surface Sci.</i> , 102 , 588 (1981)	
z	= length along the uptake flow	[m]	11)	Ron, A., M. Folmann and O. Schnepf: <i>J. Chem. Phys.</i> , 36 , 2449 (1962)	
α	= separation factor	[—]	12)	Shindo, Y., T. Hakuta, H. Yoshitome and H. Inoue: <i>J. Chem. Eng. Japan</i> , 16 , 120 (1981)	

(1984 年 8 月 27 日受理; 化学工学協会第 17 回秋季大会 (仙台; 1983 年 9 月) にて発表)

Separation of Benzene and Nitrogen by Permeation through Porous Vycor Glass

Hiroo Tsujikawa,* Toshio Osawa and Hakuai Inoue

Dept. of Chem. Eng., Univ of Tokyo, Tokyo 113

Key Words: Membrane Separation, Mass Transfer, Porous Vycor Glass, Benzene, Surface Diffusion, Adsorption Equilibrium, Permeability

Benzene-nitrogen gas mixture was permeated from outside to inside of a porous Vycor Glass pipe of 17 mm outer diameter, 1.4 mm thickness and 50 mm length. Fluctuations of the permeability data of benzene were minimized by treatment based on a model in which the uptake side was in piston flow with axial mixing.

The permeabilities of benzene were found to be of the Arrhenius type to temperature and were correlated well with the ratio of the mean benzene pressure of the system to the vapour

pressure of saturation.

The permeability of nitrogen in the presence of benzene vapour could be estimated well by Okazaki's equation under the condition where benzene pressure is less than 0.4 of the saturation. The boundary corresponds to the capillary condensation pressure into the pores of the Vycor Glass.

Under higher pressure of benzene the permeability of nitrogen deviated from the equation and decreased more than did the estimation.

The separation factor of benzene to nitrogen increased with the pressure of benzene and reached about 3000. A simple model for estimation of the permeation rate under capillary condensation was proposed.

* Ikutoku Inst. of Tech.