ミクロ, メソ多孔体内の気・液相内の拡散機構

中坂佑太¹⁾・多湖輝興¹⁾・矢野一久²⁾・増田隆夫^{1)*}

1) 北海道大学 大学院工学研究科 有機プロセス工学専攻 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目

2) 株式会社豊田中央研究所 フロンティア研究部門 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町

Diffusion Mechanisms within Microporous and Mesoporous Materials in Gas and Liquid Phases

Yuta Nakasaka¹⁾, Teruoki Tago¹⁾, Kazuhisa Yano²⁾, and Takao Masuda^{1)*}

1) Division of Chemical Process Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University
N13_W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan

2) Frontier Research division, Toyota Central R&D Labs., Inc.
Nagakute, Aichi 480-1192, Japan

The diffusivities of hydrocarbons within zeolite in gas phase have been measured widely. On the other hand, there have been few reports concerning measurements of the diffusivities of molecules within catalysts in the liquid phase as compared with those in the gas phase, because it is difficult to measure directly and continuously the change in the diffusate concentrations with time due to adsorption and diffusion into the catalysts in the liquid phase. In our recent research, we succeeded in developing a new method for measuring diffusivities within solid catalyst in liquid phase using Raman spectroscopy. Constant volumetric method was employed in this measurement, and diffusion mechanisms of hydrocarbons within solid catalyst were investigated by measuring separately intracrystalline diffusivity and partition factor. Intracrystalline diffusivity directly represents the mobility of molecules within pores. And the partition factor is the ratio of the diffusate concentration in solid catalyst to that in bulk phase, and means the concentration effect. Effective diffusivity is obtained by multiplying the intracrystalline diffusivity by the partition factor. In this manuscript, we review intracrystalline and effective diffusivities of hydrocarbons within porous solid catalyst in gas and liquid phases by introducing our recent research.

Key words : diffusion / diffusivity / gas and liquid phases / zeolites / mesoporous materials

1. はじめに

近年, 石油化学工業の分野を中心に, 様々な固体触媒が工業触媒として幅広く取り扱われている. 固体触媒反応では, まず反応物質が反応流体から触媒細孔内を拡散し, 細孔表面の活性点上で反応する. そして, 生成物が細孔内を触媒外表面に向かって拡

散した後, 反応流体に移動することで初めて触媒粒子として反応活性が観測される. つまり, 観測される反応速度の上限値は拡散速度であり, 触媒活性点上の反応速度と拡散速度の相対的な比によって触媒の反応特性が大きく変化する. この影響が顕著に現れる代表的な触媒としてゼオライト触媒がある. ゼオライト触媒の細孔径は簡単な分子の大きさに匹敵する為, 混合物を分子の大きさの違いで分離する分子篩能や, 混合物中の目的物質のみを選択的に反応させるといった特異な選択性 (形状選択性) が現れる. 特にゼオライト触媒を用いた反応では, 分子は

* Corresponding Author

Tel : 011-706-6550 Fax : 011-706-6552

E-mail : takao@eng.hokudai.ac.jp

Table 1 Experimental method for measuring diffusivity

Technique	Viewpoint	Ref.
Pulse field gradient NMR (PFG NMR)	microscopic	14
Quasi-elastic neutron scattering (QENS)	microscopic	15
Gravimetric method	macroscopic (transient)	16
Constant volume method	macroscopic (transient)	17
Frequency response (FR)	macroscopic (transient)	18
Zero-length column technique (ZLC)	macroscopic (transient)	19
Chromatographic method	macroscopic (transient)	20
Wicke-Kallenbach	macroscopic (steady state)	21
Effectiveness factor	macroscopic (steady state)	22

その動きを細孔壁、細孔表面の吸着点そして共存分子に制限されながら反応する。また、ゼオライトの特性を利用したゼオライト膜による反応¹⁾、膜分離^{2,3)}についても盛んに研究されている。そのため、ゼオライト触媒細孔内での分子の移動現象（拡散挙動）を解明することは不可欠である。これまで、気相系での拡散係数に関する報告は Zikanova ら⁴⁾ や Shen ら⁵⁾ をはじめ多数なされている^{6~8)}。しかし、液相系においては FT (Fischer-Tropsche) 反応を始めとして実用化されているプロセスが多いにも関わらず報告例はわずかである。Choudhary らは、volumetric sorption method を用いて H-ZSM-5 内の hydrocarbon の単成分液相拡散係数を 274 ~ 338 K の温度領域で測定した結果を報告している^{9,10)}。また、Takahashi らは、UV/VIS を用いた Flow cell method により薄いシリカプレート内の液相拡散係数を測定している^{11,12)}。しかし、未だゼオライト膜を用いた分離、反応・分離プロセス、そしてゼオライト粒子そのものを用いた液相反応の温度領域での拡散係数の測定値は十分でない。さらに、液相拡散係数と細孔径との対応関係については殆ど研究がなされていない状態である。そこで、本稿では、液相系のゼオライトを初めとした固体触媒細孔内での拡散係数に関して、最近の我々の研究で得られた結果を中心に解説する。

2. ゼオライトの拡散とその測定

ゼオライト触媒の細孔内拡散係数には、ゼオライトが接しているバルク中の分子の濃度基準 [$\text{mol (m}^3\text{-bulk phase)}^{-1}$] で定義される有効拡散係数 (effective diffusivity, D_{eff}) と、ゼオライト結晶内の濃度基準 [$\text{mol (m}^3\text{-zeolite crystal)}^{-1}$] で定義される結晶内拡散係数 (intracrystalline diffusivity, D) がある。 D はゼオライト内の分子 1 つ 1 つの mobility すなわち移動度を表している。通常、 D_{eff} は Thiele modulus など反応速度解析に便宜上用いられるが、その値はそれほど

Fig. 1 Apparatus for measuring the intracrystalline diffusivity in the gas phase.

物理化学的意味を持たない。なぜなら、この D_{eff} の値は、 D に分配係数 $H [\text{mol (m}^3\text{-zeolite crystal)}^{-1} / \text{mol (m}^3\text{-bulk phase)}^{-1}]$ を乗じることで求められるからである ($D_{\text{eff}} = H \times D$)。ここで定義される分配係数 $H [\text{mol (m}^3\text{-adsorbent)}^{-1} / \text{mol (m}^3\text{-bulk phase)}^{-1}]$ (ここで、adsorbent は zeolite を意味する) は、吸着分子の触媒中濃度と触媒に接するバルク中の吸着分子濃度の比 (無次元) で表され、ゼオライト細孔内の濃縮効果を定量的に表す。

H-MFI 型ゼオライト細孔内においては、パラフィンとオレフィンで 1000 倍程度結晶内拡散係数が異なる ($D_{\text{paraffin}} > D_{\text{olefin}}$)。しかしながら、吸着能の違いから有効拡散係数はほぼ等しくなるということがわかっている¹³⁾。このように、見かけの拡散係数 (有効拡散係数) が等しくても細孔内部での物質移動現象は異なる為、拡散の評価を行う上では区別する必要がある。

これまで、ゼオライトの拡散係数測定法について多数の方法が提出されている (Table 1)^{14~22)}。これらは大きく 2 種類 (微視的: microscopic, 巨視的:

Fig. 2 Apparatus for measuring the intracrystalline diffusivity in the liquid phase.

macroscopic)に分けられる。微視的方法とは、NMRなどを用いて直接拡散分子の平均移動距離を測定することで拡散係数を求める方法である。一方、巨視的方法については、定常状態測定法 (steady state) と非定常状態測定法 (transient) に分けられる。定常状態測定法のうち、*Wicke-Kallenbach* 法とは、単結晶膜中を定常的に透過する拡散物質の速度を直接測定する方法である。また、*effectiveness factor* 法とは、異なる結晶径の触媒試料を用いて行った触媒反応の見かけの反応速度から有効拡散係数を求める方法である。一方、非定常状態測定法 (transient) とは、拡散物質の吸着速度や脱着速度、あるいは吸脱着速度の経時変化の実測値を拡散方程式の解でフィッティングすることで拡散係数を求める方法である。

一般に拡散係数は非定常測定法の重量法 (Gravimetric method) と定容法 (Constant volume method) によって測定される。我々は、これまで定容法を用い気相系について検討してきた。さらに、気相系と同様に定容法を用い、液相系において新規拡散係数測定方法の開発に成功している。

Fig. 1は気相系で使用している定容法の装置図を示す。ゼオライト試料を入れた試料管を含め、装置内を真空中に引いた後、試料管を除いた部分に拡散物質の100%蒸気を導入する。試料管に拡散物質の蒸気を導入して、吸着に伴う全圧変化を圧力センサーにより追跡し、その変化から吸着量の経時変化を求める。

Fig. 2は液相系における定容法の装置図を示す。白金製の触媒籠に触媒を入れ、溶媒で満たした容器内に吊るし、測定温度まで昇温する。昇温後、容器上部より拡散物質をパルス状に導入し、触媒への吸着に伴うバルク溶液中の拡散物質濃度の経時変化を、

Fig. 3 Uptake curve of amount adsorbed onto MFI type zeolite in gas phase.

ラマン分光法を用いて追跡している。

ラマン分光法は、シングルモノクロメータタイプの顕微レーザーラマン分光装置の登場により飛躍的に感度が向上し、近年では広く利用されている。ラマン分光法の利点としては、物質の状態に関係せずあるがままの状態で測定が可能である点、ガラス越しの測定が可能である点、水溶液の測定が容易である点などが挙げられる。溶液濃度の測定にはIRやUVなどを用いることも可能である。しかし、IR光は水の強くブロードな吸収ピークが他のピークと重なる為に水溶液系の測定には不向きである。また、UVでは比較的薄いセルや薄膜試料が必要となる。ラマン分光法はこれらの制約を受けない為、比較的装置が簡単なものとなり、*in-situ*、高温領域での測定が可能となる。さらには、様々な溶液系に対応が可能となると期待できる。

この様に、 D の測定方法は吸着過程および脱着過程における拡散分子のゼオライト中の吸着量の経時変化から理論式を用いて推算することになる。以後の本文およびFig. 4, 5, 7, 9と10に記述する D_{ad} は吸着過程での吸着量の経時変化の実験結果を用いて推算した D の値を表す。

Fig. 1やFig. 2の装置から得られる吸着過程の結晶内拡散係数 (D) は式 (1), (2) より求めることができる²³⁾。

Fig. 4 The change in the benzene concentration with time. The symbols and the curve represent the experimental results and the numerical result calculated with theoretical equation, respectively.

[結晶がslab形状のゼオライト，または一次元細孔が拡散速度を支配する固体触媒：MFI型，モルデナイト]

$$\frac{M_t}{M_e} = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e}$$

$$= 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp\left(-\frac{D_{ad}q_n^2t}{L^2}\right) \quad (1)$$

ここで， M_t と M_e ：時間 t と吸着平衡時それぞれの吸着量， C_t ， C_0 と C_e ：時間 t ，吸着初期と平衡時それぞれのバルク中の拡散物質濃度， $2L$ ：触媒結晶のサイズ， α は吸着装置の体積と吸着剤（ゼオライト）の容積比を表すパラメータ： $\alpha = V/(a_m WHL)$ ， q_n ： $\tan(q) = -\alpha q$ を満たす一連の解 q の n 番目の正の解， V ：バルク相の体積， W ：触媒量， a_m ：ゼオライト単位質量あたりの外表面積である。

[結晶がsphere形状のゼオライト，または三次元細孔が拡散速度を支配する固体触媒：Y型，A型ゼオライト]

$$\frac{M_t}{M_e} = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e}$$

$$= 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp\left[-D_{ad}\left(\frac{q_n}{R_0}\right)^2 t\right] \quad (2)$$

Fig. 5 Arrhenius plots of the intracrystalline diffusivity (D_{ad}) of benzene within silicalite-1 in the gas and liquid phases.

ここで， R_0 ：触媒結晶の半径， q_n ： $\tan(q) = -\alpha q$ を満たす一連の解 q の n 番目の正の解である。

Fig. 3は気相系の測定装置 (Fig. 1) で測定した吸着量の経時変化を，Fig. 4は液相系の測定装置 (Fig. 2) で測定したバルク相中の拡散物質の経時変化の一例を示す。それぞれの経時変化は式 (1) により良好に表せ，結晶内拡散係数 (D_{ad}) が得られる。ここで，添え字 ad は吸着過程で測定した値を意味する。

3. ミクロ孔内における結晶内拡散係数

ミクロ孔を有する固体触媒であるゼオライトの中で代表的なものにMFI型ゼオライト (ZSM-5やsilicalite-1) が挙げられる。結晶性の良いMFIは立方晶，coffin形の結晶を持つ。Coffin形では厚み方向にstraight channelの軸が配置される。サイズが $2L$ の結晶を拡散分子が透過する際に，channel内の拡散距離は，straight channelが透過軸に沿って存在する場合には $2L$ に，zigzag channelが透過軸に沿って存在する場合にはおよそ $1.4 \times 2L$ になる。また，拡散速度は $D/(\text{移動距離})^2$ で表せるのでstraight channel内の拡散速度はzigzag channelの $(1.4)^2 = 1.96$ 倍になる。このことは結晶が立方晶の場合も同様である。したがって，拡散はstraight channel内が支配的となるため，式 (1) を用いる。

液相系の測定は，一例としてMFI型ゼオライト細孔径 (0.55 nm) とほぼ同程度の分子径を有するベンゼン分子を拡散分子に，溶媒にシクロヘキサンを用

Fig. 6 Molecular diffusion image of benzene within silicalite-1.

いた。silicalite-1（酸点を有しないMFI型ゼオライト）を吸着剤に用いた時の結晶内拡散係数のArrheniusプロットをFig. 5に示す。比較の為に、気相系での結晶内拡散係数も加えて示した。気相，液相でのsilicalite-1細孔内における結晶内拡散係数は一本の直線で相関されている。これは、分子の大きさと細孔径がほぼ同程度であるため、分子と細孔壁との物理的抵抗が優位な形状拡散領域特有の結果であると言える。液相系では、ベンゼン-シクロヘキサン溶液からベンゼンがsilicalite-1細孔内へ移動する際、バルクの連続相から分子がdiscreteされ、分子が連続相では無く個々に分離した形で細孔内を移動すると予想される（Fig. 6）。この為、気相の場合と同じ機構で細孔内を分子が移動していると考えられる。それゆえ、形状拡散が支配的なsilicalite-1の細孔内では、結晶内拡散係数はバルク相の状態に影響されないと言える。さらに、この結果からシクロヘキサンの拡散速度はベンゼンのものより速いということがわかる⁷⁾。吸着等温線から得られる分配係数(H)と結晶内拡散係数と分配係数を乗じて得られる有効拡散係数($D_{\text{eff}} = H \times D_{\text{ad}}$)をFig. 7に示す。溶媒の有無により分配係数に100倍程度の違いが見られる為、有効拡散係数にも100倍の違いが見られる。つまり、液相と気相で測定される有効拡散係数の100倍近い値の差は、共存物質（溶媒）の有無による細孔内の拡散分子の存在量に由来しており、個々の拡散分子の移動度は相の違いに依存せず同じであることが分かる。

4. メソ，マクロ孔を有する固体触媒細孔内液相拡散係数

近年，MCM-41やFSM-16に代表されるメソ孔を有

Fig. 7 Arrhenius plots of the intracrystalline diffusivity (D_{ad}), effective diffusivity (D_{eff}) and partition factor (H) of benzene within silicalite-1 in the gas and liquid phases.

Table 2 Pore diameters of catalysts used in our work

catalyst	pore diameter (nm)
silicalite-1	0.6
T-C10	2
T-C16	2.7
T-C18	3.1
T172	3.8
Silica gel	10
γ - Al_2O_3	190
SiO_2 - Al_2O_3	680

する固体触媒の開発や、それらを用いた研究が盛んに行われている。そこで、メソ，マクロ領域を含め一連の細孔径について検討する必要があると考えた。MCM-41（Mobil社によって1992年に開発された。MCMとはMobil's Composition of Matterの41番目に合成に成功）や蜂の巣状の細孔形態を有するFSM-16などのメソポーラスシリカ触媒は均一な一次元細孔を有することが知られている。しかし、これらはsilicalite-1のような規則的粒子形状を有しないため、1次粒子径を同定することが出来ない。

Yanoらはalkyl-trimethylammonium halide (ATMAX, X = Br, Cl)をテンプレートに用い、放射状にメソ細孔が形成された球状粒子の合成方法の開発に成功している²⁴⁾。更に、細孔径の制御にも成

Fig. 8 SEM images of catalysts used in our work.

功している²⁴⁾。そこで、Yanoらのメソポーラス触媒を用い細孔内液相拡散係数の測定を行ったので紹介する。用いた固体触媒とその細孔径、SEM像についてTable 2およびFig. 8に、これら一連の固体触媒を用いベンゼン-シクロヘキサン系において測定した結晶内拡散係数の結果をFig. 9に示す。2~4 nm程度の細孔を有する固体触媒では、結晶内拡散係数はミクロ孔を有するsilicalite-1の拡散係数と比較して同程度か、それより小さい値となっていることが分かる。これは、メソ細孔より細孔径が大きい領域においては、細孔半径方向に分子が2分子以上入ることが可能である為に、形状拡散で見られた拡散分子と細孔壁の物理的抵抗による影響のみならず、拡散分子と細孔壁に吸着した溶媒分子との化学的相互作用が強く影響している為であると考えられる。また、マクロ孔を有する固体触媒細孔内での拡散係数は、ミクロ孔を有するsilicalite-1細孔内での拡散係数（この場合、形状拡散）と比較して 10^7 程度大きい値となった。この値は、液相中での分子拡散の推算式であるWilke-Chang式から導出された拡散係数に近い値である。液相分子拡散推算式のWilke-Chang式は式(3)で表される²⁵⁾。

$$D = 7.4 \times 10^{-12} (\beta M_2)^{0.5} T / \eta_2 V_{m,1}^{0.6} \quad (3)$$

ここで、 M_2 は拡散媒の分子量、 η_2 は粘度、 $V_{m,1}$ は

Fig. 9 Arrhenius plots of the intracrystalline diffusivity of benzene within meso porous and macro porous materials.

Fig. 10 The relation between pore diameter and D_{ad} .

標準沸点における液相のモル体積、 β は拡散媒の会合因子で有機溶媒では1.0である。

以上の結果から、一例として323 Kにおいて横軸に細孔径を縦軸に結晶内拡散係数としてプロットするとFig. 10のグラフが得られる。固体触媒細孔内の液相拡散係数は大きく3つの領域に分けられる。1つ目は、細孔径が拡散分子径とほぼ等しく、バルクの連続相がdiscreteされることで分子1つ1つが壁との物理的抵抗を受けながら移動する形状拡散領域。2つ目は、細孔内の拡散分子の移動が細孔壁との物理的抵

抗のみならず細孔壁に吸着した溶媒分子との化学的相互作用を強く受けながら移動する領域。そして3つ目は、細孔壁の影響は無視小であり、分子間の相互作用のみを強く受け移動する分子拡散領域である。また、Fig. 10を用いることで任意の細孔径を有する固体触媒細孔内での拡散係数の予測が可能である。このFigを用いた応用例として、FSM-16の平均拡散距離の推測について紹介する。FSM-16は先ほども記載したように、均一な一次元細孔を有している。しかし、規則的な粒子形状を有しておらず、SEMからもアモルファスシリカの塊のように観察されるのみである。我々は細孔径3.2 nmのFSM-16を用い、平均拡散距離の推測を行った。Fig. 10から細孔径が3.2 nmの時、結晶内拡散係数は $1.5 \times 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ と読み取ることが出来る。このFSM-16を用い、液相系でのベンゼン分子の吸着による経時変化は式(1)中の D_{ad}/L^2 の値が $3.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の時良好に表すことができる。この値に拡散係数を代入することで平均拡散距離が求まり、 $2L = 400 \text{ nm}$ となる。一方、Sasakiらは、FSM-16細孔のナノ空間を利用し白金ナノワイヤーの合成に成功している²⁶⁾。用いる試料は異なるため直接比較は難しいが、Sasakiらが得たナノワイヤーの長さが50～250 nmであることから、推算値はほぼ妥当な値ではないかと考えられる。ここでは示していないが、結晶内拡散係数から任意吸着量に到達するまでの時間を推測可能であるなど、拡散係数から得られる情報は様々であり、触媒設計の上で極めて重要であることがわかる。

5. おわりに

本稿では、細孔内液相拡散係数の測定法から一連の細孔径を有する固体触媒細孔内での拡散係数について最近の研究から紹介した。単に装置設計で用いる有効拡散係数ではなく、分配係数と結晶内拡散係数を分離して解析することで細孔内の分子の挙動が把握できる。気相系とは異なり、液相系では測定対象が濃度となり測定が困難になるが、ここで紹介したラマン分光法を利用した測定方法を用いることで、高温領域での拡散係数を*in-situ*で測定することが可能となった。さらに、ラマン分光法は水を含んだ系にも対応可能であるという特性から、ゼオライト膜を用いて液相系混合物の分離について検討されているような系に対しても適応できるのではないかと期待される。

これまで、一例としてベンゼン-シクロヘキサン系について検討してきた。本稿で示したように、分子サイズと比較して、ある程度細孔径の大きい領域

では拡散物質と共存する溶媒との相互作用が強く影響を及ぼす。この為、溶媒分子サイズや分子間の化学的作用を考慮に入れ液相系の拡散現象を追求していきたいと考えている。

文 献

- 1) Tago T, Iwakai K, Morita K, Tanaka K, Masuda T : *Catalysis Today*, **105**, 662-666 (2005)
- 2) Masuda T, Otani S, Tsuji T, Kitamura M, Mukai SR : *Sep. and Purif. Technol.*, **32**, 181-189 (2003)
- 3) Hasegawa Y, Ikeda T, Nagase T, Kiyozumi Y, Hanaoka T, Mizukami F : *J. Membr. Sci.*, **280**, 397-405 (2006)
- 4) Zikanova A, Bulow M, Schlodder H : *Zeolites*, **7**, 115-118 (1987)
- 5) Shen DM, Rees LVC : *Zeolites*, **11**, 666-671 (1991)
- 6) Masuda T, Fukada K, Fujikata Y, Ikeda H, Hashimoto K : *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1879-1888 (1996)
- 7) Masuda T, Fujikata Y, Nishida T, Hashimoto K : *Microporous and Mesoporous Materials*, **23**, 157-167 (1998)
- 8) Masuda T, Fukada K, Fujikata Y, Ikeda H, Hashimoto K : *Microporous and Mesoporous Materials*, **38**, 323-332 (2000)
- 9) Choudhary VR, Akolekar DB, Singh AP : *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1047-1060 (1989)
- 10) Choudhary VR, Nayak VS, Mamman AS : *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **31**, 624-628 (1992)
- 11) Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, Kamomae Y : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1199-1204 (2000)
- 12) Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, Nishida H : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3800-3805 (2002)
- 13) Masuda T, Okubo Y, Mukai SR, Kawase M, Hashimoto K, Shichi A, Satsuma A, Hattori T, Kiyozumi Y : *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 889-896 (2001)
- 14) Jobic H, Bee M, Caro J, Bulow M, Karger J : *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **56**, 4201-4209 (1989)
- 15) Xial JR, Wei J : *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1123-1141 (1992)
- 16) Shah DB, Guo CJ, Hayhurst DT : *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1143-1146 (1995)
- 17) Song LJ, Rees LVC : *Microporous and Mesoporous Materials*, **6**, 363-374 (1996)
- 18) Ruthven DM, Eic M, Richard E : *Zeolites*, **11**, 647-653 (1991)
- 19) Jama MA, Delmas MPF, Ruthven DM : *Zeolites*, **18**, 200-204 (1997)
- 20) Sun MS, Talu O, Shah DB : *AIChE J.*, **42**, 3001-3007 (1996)
- 21) Garcia SF, Weisz PB : *J. Catal.*, **144**, 109-117 (1993)
- 22) Hashimoto K : "Hannnou-kogaku," Baifukan (1993)
- 23) Crank J : *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford (1975)
- 24) Yano K, Fukushima Y : *J. Mater. Chem.*, **14**, 1579-1584 (2004)

- 25) Wilke CR, Chang P : *AIChE J.*, **1**, 264-270 (1955)
 26) Sasaki M, Osada M, Sugimoto N, Inagaki S, Fukushima Y, Fukuoka A, Ichikawa M : *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 597-606 (1998)

(Received 13 September 2007 ;
 Accepted 19 September 2007)

著者略歴

中坂 佑太 (なかさか ゆうた)

2007年 3月 北海道大学大学院工学
 研究科有機プロセス工
 学専攻修士課程修了
 同 年 4月 北海道大学大学院工学
 研究科有機プロセス工
 学専攻博士課程進学
 現在に至る

多湖 輝興 (たご てるおき)

1998年 3月 京都大学大学院工学研
 究科化学工学専攻博士
 後期課程修了
 同 年 4月 九州大学大学院工学研
 究科 助手
 2002年 4月 北海道大学大学院工学
 研究科 助手
 2006年 10月 北海道大学大学院工学
 研究科 助教授
 2007年 4月 北海道大学大学院工学
 研究科 准教授
 現在に至る

矢野 一久 (やの かずひさ)

1983年 3月 東京工業大学大学院理
 工学研究科化学工学専
 攻修士課程 修了
 1989年 1月 豊田中央研究所入社
 2004年 9月 名古屋大学大学院博士
 号取得
 現在に至る

増田 隆夫 (ますだ たかお)

1982年 10月 京都大学大学院工学研
 究科化学工学専攻博士
 後期課程 中退
 同 年 同月 京都大学工学部助手
 1989年 4月 京都大学工学部講師
 1994年 2月 京都大学工学部助教授
 2001年 4月 北海道大学大学院工学
 研究科教授
 現在に至る