Hüttig型混合気体吸着等温式の実験的等温線への対応*

宇津木 弘,** 遠藤 敦,** 鈴木 昇***

A Comparison of a Hüttig-type Adsorption Equation for Mixed Gas Adsorption with that for Experimental Mixed Gas Adsorption[†]

by

Hiroshi UTSUGI^{††}, Atsushi ENDO^{††}, and Noboru SUZUKI[†]

The Hüttig-type adsorption equation for mixed gas adsorption is derived based on the model where the molecules in the 1st layer are localized and the molecules in the 2nd or higher layers behaved as gas-like molecules in a different potential compared to that of gas molecules (similar to the free volume model in liquid). This equation was applied to the experimental isotherms of coadsorption. The monolayer values and adsorption constants obtained from the BET equation applied to experimental single component isotherms were necessary to apply the extended BET equation on mixed gas adsorption to the experimental isotherms. However, in the Hüttig-type adsorption equation, only the component isotherm and its application to the experimental isotherms was necessary. The data used for comparison were the amount of adsorption of a certain component against its relative pressure, the pressure of another component being constant and that of the adsorbed amount of a certain component against the relative pressure of another component, and the pressure of a certain component being constant in the coadsorption or (O₂-Ar) and (O₂-N₂) on chromia gel at -186°C. The isotherms calculated from the Hüttig-type adsorption equation agreed reasonably well with the experimental ones in the use of the parametric values, i.e., monolayer values, B_1 , adsorption constants, C_1 and C_2 obtained from the application of the proposed adsorption equation to the experimental ones. The monolayer values obtained separately, from the experimental component isotherms, agreed well with each other, within 20%.

Key Words: Hüttig-type Adsorption Equation, Mixed Gas Adsorption

1. 緒 論

固体表面への気体の吸着の吸着相は第1層はLangmuir型の局所吸着、第2層以上はポテンシャル的には気体のそれとは異なるが、気体分子と同様な挙動を

示す吸着分子から成るとしたHüttig型吸着模型を用いて混合気体吸着等温式を統計力学的に誘導し次式を得た¹⁾。これは2層以上は自由容積模型²⁾での凝縮相と類似な構造を持つとした模型に相当する。

$$\theta_i = \frac{C_i x_i + x_i \sum_i C_i x_i + x_i}{1 + \sum_i C_i x_i} \quad (1)$$

ここに θ_i は i 成分の被覆率 $\theta_i = a_i/B_i$ (a_i は i 成分の吸着量及び B_i は i 成分についての単分子吸着量を表わす。この式の実験結果への適応性を検討するために77 K N₂-O₂ 混合気体のTiO₂(鋭錐鉍)への吸着等温平衡測定結果^{3,4)}を用いて検討した結果、2層以上についても局所吸着模型に従い導かれたBET型混合気体吸着等温式^{4,5)}より広い比圧範囲で適応可能なことが認められた。Eq. (1)はそれぞれの成分吸着等温線から最適単分子吸着量(表面積)を求めることができる。この様に

昭和61年6月18日受付

*昭和60年7月化学工学協会米沢大会にて発表(一部)

この報文を“Hüttig-type吸着等温式の誘導及びその検討(第5報)”とする。前報(第4報)

宇津木 弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 粉体工学会誌, 23, 145 (1986)

**宇都宮大学工学部環境化学科(〒321 宇都宮市石井町 2753)
TEL 0286-61-3401 内線 541

† Consideration of Hüttig-type Adsorption Equation V:
Department of Environmental Chemistry, Faculty of
Engineering, Utsunomiya University, 2753 Ishi-cho,
Utsunomiya 321

して求められた表面積はほぼ妥当な一致を示すことが認められた³⁾。本報では純粋物質の飽和蒸気圧に対する比圧で表わした 87.4 K での O₂-N₂ 混合気体の酸化クロムへの吸着等温線⁶⁾に対する混合気体吸着等温式への適応具合を検討したので報告する。

2. 混合気体吸着等温式

混合気体吸着等温式(1)は 2 成分混合気体の場合には

$$\theta_1 = \frac{c_1 x_1 + x_1(c_1 x_1 + c_2 x_2) + x_1}{1 + c_1 x_1 + c_2 x_2} \quad (2)$$

となる。これを実験的等温平衡に対応するように変形すると、 x_2 が一定の時の x_1 に対する成分 1 の吸着量 a_1 については

$$\frac{x_1 + x_1 \left(\frac{c_2}{c_1} x_2 \right) + \frac{x_1}{c_1}}{a_1} = \frac{1}{B_1} \left(\frac{1}{c_1} + \frac{c_2}{c_1} x_2 \right) + \frac{1}{B_1} x_1 \quad (3)$$

となり、 x_1 が一定の時の x_2 に対する吸着量 a_2 については

$$\frac{x_2 + x_2 \left(\frac{c_1}{c_2} x_1 + x_2 \right) + \frac{x_2}{c_2}}{a_2} = \frac{1}{B_2} \left(\frac{1}{c_2} + \frac{c_1}{c_2} x_1 \right) + \frac{1}{B_2} x_2 \quad (4)$$

となる。Eq.(3)及び Eq.(4)で左辺の x_1/c_1 または x_2/c_2 を省くと、 c_1/c_2 を与えることにより左辺は x_1 または x_2 に対し計算可能となる。これは x_1 または x_2 に対し直線関係を示すことになる。この切片と傾斜とから成分分子の単分子吸着量 B_1 と吸着定数 c_1 および c_2 を求める。これらの c_1 または c_2 を用いて x_1/c_1 または x_2/c_2 を含む左辺の項を求め、これを x_1 または x_2 に対してプロットし、これらの直線の切片と傾斜とから B_1 、 c_1 および c_2 あるいは B_2 、 c_1 および c_2 を各成分等温線につき独立して求めることができる。

3. 実験結果との対応

2 成分混合気体吸着等温式を実験結果と対応するよう変形された Eq.(2) 及び Eq.(3) に 87 K での O₂-Ar および O₂-N₂ 混合気体の酸化クロムへの吸着を、(1) Ar 分圧一定で O₂ 分圧に対し測定した O₂ の吸着等温平衡、(2) O₂ 分圧一定で Ar 分圧に対して測定した O₂ の吸着等温平衡、(3) O₂ 分圧一定で Ar 分圧に対して測定した Ar の吸着等温平衡、(4) Ar 分圧一定で O₂ 分圧に対して測定した Ar の吸着等温平衡並びに(5) N₂ 分圧一定で O₂ 分圧に対し測定した O₂ の

吸着等温平衡、(6) O₂ 分圧一定で N₂ 分圧に対し測定した O₂ の吸着等温平衡、(7) O₂ 分圧一定で N₂ 分圧に対し測定した N₂ の吸着等温平衡、(8) N₂ 分圧一定で O₂ 分圧に対し測定した N₂ の吸着等温平衡の低比圧部に適応し最も良く適応する c_2/c_1 或いは c_1/c_2 について求められた単分子吸着量及び吸着定数を Table 1 及び Table 2 に、これらを用いて Eq.(2) で計算された吸着等温線と実験結果との比較を Fig. 1 及び Fig. 2 に示した。

Table 1 Monolayer values and adsorption constants c_1 and c_2 obtained by the application of the Hüttig-type equation on the mixed gas adsorption to the experimental isotherms on mixed gas adsorption of (O₂-Ar)

(1) O₂ adsorbed as function of O₂ pressure, Ar pressure being constant (1, O₂ : 2, Ar)

x_2	B_1 [mlSTP/g]	c_1	c_2	c_1/c_2
0.0	133	29	—	—
0.05	136	20	20	1.0
0.3	159	8	8	1.0

(2) O₂ adsorbed as function of Ar pressure, O₂ pressure being constant (1, O₂ : 2, Ar)

x_1	B_1 [mlSTP/g]	c_1	c_2	c_1/c_2
0.05	121	36	36	1.0
0.1	135	23	23	1.0
0.2	140	17	17	1.0
0.3	145	20	20	1.0

(3) Ar adsorbed as function of Ar pressure, O₂ pressure being constant (1, Ar ; 2, O₂)

x_2	B_1 [mlSTP/g]	c_1	c_2	c_1/c_2
0.0	122	31	—	—
0.05	125	27	27	1.0
0.3	133	17	17	1.0

(4) Ar adsorbed as function of O₂ pressure, Ar pressure being constant (1, Ar ; 2, O₂)

x_1	B_1 [mlSTP/g]	c_1	c_2	$c_1/\bar{c}_2$
0.05	121	36	36	1.0
0.1	135	23	23	1.0
0.2	140	17	17	1.0
0.3	145	20	20	1.0

Table 2 Monolayer values and adsorption constants, c_1 and c_2 obtained by the application of the Hüttig-type equation on the mixed gas adsorption to the experimental isotherms on mixed gas adsorption of (O_2-N_2)

(1) O ₂ adsorbed as function of O ₂ pressure, N ₂ pressure being constant (1, O ₂ ; 2, N ₂)				
<i>x</i> ₂	<i>B</i> ₁ [m1STP/g]	<i>c</i> ₁	<i>c</i> ₂	<i>c</i> ₁ / <i>c</i> ₂
0.0	129	35	—	—
0.05	96	192	58	0.3
0.2	132	61	200	0.3

(2) O ₂ adsorbed as function of N ₂ pressure, O ₂ pressure being constant (1, O ₂ ; 2, N ₂)				
<i>x</i> ₁	<i>B</i> ₁ [m1STP/g]	<i>c</i> ₁	<i>c</i> ₂	<i>c</i> ₁ / <i>c</i> ₂
0.05	106	15	50	0.3
0.2	107	35	118	0.3
0.3	136	9	30	0.3

(3) N ₂ adsorbed as function of N ₂ pressure, O ₂ pressure being constant (1, N ₂ ; 2, O ₂)				
<i>x</i> ₂	<i>B</i> ₁ [m1STP/g]	<i>c</i> ₁	<i>c</i> ₂	<i>c</i> ₁ / <i>c</i> ₂
0	101	71	—	—
0.1	104	134	40	3.35
0.3	109	267	80	3.34

(4) N ₂ adsorbed as function of O ₂ pressure, N ₂ pressure being constant (1, O ₂ ; 2, N ₂)				
<i>x</i> ₁	<i>B</i> ₁ [m1STP/g]	<i>c</i> ₁	<i>c</i> ₂	<i>c</i> ₁ / <i>c</i> ₂
0.05	100	86	29	3.0
0.1	102	90	30	3.0
0.2	107	146	49	3.0

4. 結果の検討

BET 型混合気体吸着等温式の実験結果への適応には純粋成分の吸着等温線を BET 式に適応して求められる単分子吸着量及び吸着定数を必要とするが、本報での取扱いではこれらを必要とせず、各成分吸着等温線を c_1/c_2 又は c_2/c_1 をパラメーターとして独立に又簡単に検討することが可能であり、実験結果との対応から最適の c_2/c_1 又は c_1/c_2 を用いて単分子吸着量をそれぞれ単独に求めることができる。

Fig. 1 及び Fig. 2 に示される様に Table 1 及び Table 2 に示された B_1 , c_1 及び c_2 を用いて Eq. (2) で計算された成分吸着等温線は実測等温吸着平衡にはほぼ一致する。これらは BET 型混合吸着等温式によるもの^{3, 6)}よりは全般に良い一致を示している。Table 1 及び

Table 2 に示される様に O_2 -Ar 混合気体では $c_2/c_1 = c_1/c_2 = 1.0$ で Eq. (3) 及び Eq. (4) に適応して求めた B_1 , c_1 及び c_2 を用いて Eq. (2) で計算した成分吸着等温線は実測等温吸着平衡に最適適応を示し、これら各成分吸着等温線から求められる B_1 はほぼ 20% の範囲内で一致する。又 O_2 - N_2 混合気体では添字 (1, O_2 ; 2, N_2) で $c_1/c_2 = 3.0$ 又は 3.3, 添字 (1, N_2 ; 2, O_2) で $c_1/c_2 = 0.3$ で求めた B_1 , c_1 及び c_2 を用いて、Eq. (2) で計算した成分吸着等温線は実測等温吸着平衡は最適適応を示し、これら各成分吸着等温線から求められる B_1 もほぼ 20% の範囲内で一致する。このことは Eq. (3) 及び Eq. (4) に適応して求められる表面積はその方法も含めて妥当なものであると考えられる。

O_2 -Ar 系ではそれぞれの成分の吸着定数は等しい。吸着定数は吸着熱に関する定数であるから O_2 と Ar の吸着熱はほぼ等しいことを示し、 O_2 と Ar とは同じ比圧で同程度の吸着を示すと考えられる。これに対し O_2 - N_2 系では N_2 の吸着定数は O_2 のそれより 3 倍程度大きい。このことは N_2 の吸着熱は O_2 の吸着熱より大きいことを示し、同じ比圧では N_2 の吸着の方が O_2 の吸着より大きいことを示している。

O_2 , Ar 及び N_2 の単一成分吸着等温線⁶⁾を Hüttig 型吸着等温式⁷⁾に適応して求められる表面積は、それぞれの液体の密度から求められる分子断面積を用いて $\Sigma_{O_2} = 83.7 \text{ m}^2/\text{g}$, $\Sigma_{Ar} = 78.4 \text{ m}^2/\text{g}$, $\Sigma_{O_2} = 81.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び $\Sigma_{N_2} = 72.1 \text{ m}^2/\text{g}$ とほぼ 15% 以内で一致している。これはこれら表面積値が BET 法で求められる表面積値よりそれぞれ 10~20% 程度大きいことと共に従来報告されている傾向^{3, 7)}に一致する。Tables 1 及び 2 に示される様に側定された系で分圧を一定に保たれた成分の比圧 x_1 又は x_2 が大となるに従い B_1 値は 15% の範囲内であるが大きくなる傾向を示している。 x_1 或いは x_2 の増加は一定に保たれた成分の全吸着量に対する吸着の割合即ち吸着相での成分分子の混合比率の増大を意味するのであるから、 O_2 -Ar 系及び O_2 - N_2 系共に吸着相内で異種分子間の相互作用が働き収縮する傾向を示し、分子断面積がそれぞれの液体状態の場合に比し小となることによとも考えられる。これらの混合気体では O_2 - N_2 系では容積の減少を示すが、 O_2 -Ar 系では却って膨張する傾向を示すことが認められている⁸⁾。

この様に Eq. (2) で混合気体吸着測定結果並びにその傾向をほぼ妥当に説明可能であるから、Eq. (2) 及びこれを誘導した吸着相の模型の妥当性を示し、これは BET 型混合気体吸着等温式の吸着相の模型である

(1) O₂ adsorbed as function of O₂ pressure, Ar pressure being constant, $x_2 = P/P_0$ of Ar

(3) O₂ adsorbed as function of O₂ pressure, N₂ pressure being constant, $x_2 = P/P_0$ of N₂

(2) Ar adsorbed as function of Ar pressure, O₂ pressure being constant, $x_2 = P/P_0$ of O₂

(4) N₂ adsorbed as function of N₂ pressure, O₂ pressure being constant, $x_2 = P/P_0$ of O₂
—, calculated; ○, ⊖, ⊙, ●, experimental

Fig. 1 Mixed gas adsorption of (O₂-Ar) and (O₂-N₂) gas mixtures on chromic oxide at 87 K

局所吸着模型より妥当であることを示していると考えられる。

References

- 1) Utsugi, H., A. Endo and N. Suzuki: *J. Soc. Powder Tech., Japan*, **23**, 145 (1986)
- 2) Hildebrand, J. M. and R. L. Scott: "The Solubility of Non-electrolytes", p. 157, Reinhold (1962)
- 3) Young, D. M. and A. D. Crowell: "Physical Adsorption of Gases" p. 384, Butterworths (1962)
- 4) Arnold, J. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 104 (1949)
- 5) Hill, T. L.: *J. Phys. Chem.*, **14**, 46 (1946)

(1) O₂ adsorbed as function of Ar pressure, O₂ pressure being constant, $x_1 = P/P_0$ of Ar

(3) O₂ adsorbed as function of N₂ pressure, N₂ pressure being constant $x_1 = P/P_0$ of O₂

(2) Ar adsorbed as function of O₂ pressure, N₂ pressure being constant $x_1 = P/P_0$ of O₂

(4) N₂ adsorbed as function of O₂ pressure, N₂ pressure being constant, $x_1 = P/P_0$ of N₂
—, calculated; ○, ⊖, ⊙, ●, experimental

Fig. 2 Mixed gas adsorption of (O₂-Ar) and (O₂-N₂) gas mixtures on chromic oxide at 87 K

- 6) White, L. and C.H. Schneider: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2593 (1949)
7) Utsugi, H.; *Nippon Kagaku Zasshi*, **88**, 279, 598,

- 604 (1967); *Zairyo*, **16**, 304 (1967)
8) Rowlinson, J.S.: "Liquid and Liquid Mixtures", p.129, Butterworths(1969)