

## 物質移動

### 1. 分子拡散

#### 1. 1 物質移動流束

①**モル基準の場合** 静止している観察者から見た2成分系混合物の全モル流束  $N_T$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]は、全モル濃度  $C_T$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]とモル平均速度  $u^*$  [ $\text{m}/\text{s}$ ]の積で表される。

$$(\text{固定座標}) \quad N_T = C_T u^* \quad [N_T \equiv N_A + N_B] \quad \cdots(1.1.1)$$

全モル濃度  $C_T$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]は、各成分のモル濃度の和に等しい。

$$C_T = \frac{P_T}{RT} = \frac{P_A}{RT} + \frac{P_B}{RT} = C_A + C_B \quad \cdots(1.1.2)$$

静止している観察者から見た成分 A のモル流束  $N_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]は、モル濃度  $C_A$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]と移動速度  $u_A$  [ $\text{m}/\text{s}$ ]の積で表される。

$$(\text{固定座標}) \quad N_A = C_A u_A \quad \cdots(1.1.3)$$

移動速度  $u_A$  は分子個々の移動速度ではなく、ある拡散方向における分子全体の平均的な移動速度を表す。

モル平均速度  $u^*$  [ $\text{m}/\text{s}$ ]で移動している観察者から見た成分 A の相対モル流束  $J_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]は、モル濃度  $C_A$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]と相対移動速度  $(u_A - u^*)$  [ $\text{m}/\text{s}$ ]の積で表される。

$$(\text{相対座標}) \quad J_A = C_A (u_A - u^*) \quad \cdots(1.1.4)$$

モル平均速度  $u^*$  [ $\text{m}/\text{s}$ ]は、次式のように導かれる。

$$u^* = \frac{N_A + N_B}{C_T} \quad [N_T = N_A + N_B] \quad \cdots(1.1.5)$$

$$u^* = \frac{C_A u_A + C_B u_B}{C_T} \quad \cdots(1.1.6)$$

$$u^* = y_A u_A + y_B u_B \quad \cdots(1.1.7)$$

ただし、 $y_A$  と  $y_B$  は気相モル分率[-]。

成分 A の相対モル流束  $J_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]は、Fick の式で表される。

$$J_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} \quad \cdots(1.1.8)$$

ただし、 $\mathcal{D}_{AB}$  は気相拡散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]。

相対座標のモル流束  $J_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]と等置すると、モル物質移動流束  $N_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]の一般式が導かれる。

$$-C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} = C_A \left( u_A - \frac{N_A + N_B}{C_T} \right) \quad \cdots(1.1.9)$$

$$-C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} = C_A u_A - C_A \frac{N_A + N_B}{C_T} \quad \cdots(1.1.10)$$

$$-C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} = N_A - y_A(N_A + N_B) \quad \cdots(1.1.11)$$

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A(N_A + N_B) \quad \cdots(1.1.12)$$

液相内拡散の場合は、全モル濃度  $C_T$  の代わりに平均モル濃度  $C_{av}$ 、気相拡散係数  $\mathcal{D}_{AB}$  の代わりに液相拡散係数  $\mathcal{D}_L$ 、気相モル分率  $y$  の代わりに液相モル分率  $x$  を用いる。

$$N_A = -C_{av} \mathcal{D}_L \frac{dx_A}{dz} + x_A(N_A + N_B) \quad \left[ C_{av} \equiv \frac{\rho}{M_{av}} = \frac{(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})}{2}, M_{av} = x_A M_A + x_B M_B \right] \quad \cdots$$

(1.1.13)

ただし、 $M_{av}$  は平均分子量[-]、 $\rho$  は溶液密度[kg/m<sup>3</sup>]、添え字 1 と 2 は拡散層の両端における値。

②質量基準の場合 静止している観察者から見た2成分系混合物の全質量流束  $n_T$  [kg/(m<sup>2</sup>·s)]は、全質量濃度  $\rho_T$  [kg/m<sup>3</sup>]と質量平均速度  $v^*$  [m/s]の積で表される。

$$(固定座標) \quad n_T = \rho_T v^* \quad [n_T \equiv n_A + n_B] \quad \cdots(1.1.14)$$

全質量濃度  $\rho_T$  [kg/m<sup>3</sup>]は、各成分の質量濃度の和に等しい。

$$\rho_T = \frac{W_T}{V_T} = \frac{n_T M_{av}}{V_T} = \frac{P_T M_{av}}{RT} = \frac{p_A M_{av}}{RT} + \frac{p_B M_{av}}{RT} = \frac{n_A M_{av}}{V_T} + \frac{n_B M_{av}}{V_T} = \frac{W_A}{V_T} + \frac{W_B}{V_T} = \rho_A + \rho_B \quad \cdots(1.1.15)$$

静止している観察者から見た成分 A の質量流束  $n_A$  [kg/(m<sup>2</sup>·s)]は、質量濃度  $\rho_A$  [kg/m<sup>3</sup>]と移動速度  $v_A$  [m/s]の積で表される。

$$(固定座標) \quad n_A = \rho_A v_A \quad \cdots(1.1.16)$$

質量平均速度  $v^*$  [m/s]で移動している観察者から見た成分 A の相対質量流束  $j_A$  [kg/(m<sup>2</sup>·s)]は、質量濃度  $\rho_A$  [kg/m<sup>3</sup>]と相対移動速度  $(v_A - v^*)$  [m/s]の積で表される。

$$(相対座標) \quad j_A = \rho_A (v_A - v^*) \quad \cdots(1.1.17)$$

質量平均速度  $v^*$  [m/s]は、次式のように導かれる。

$$v^* = \frac{N_A + N_B}{\rho_T} \quad \cdots(1.1.18)$$

$$v^* = \frac{\rho_A v_A + \rho_B v_B}{\rho_T} \quad \cdots(1.1.19)$$

$$v^* = w_A v_A + w_B v_B \quad \cdots(1.1.20)$$

ただし、 $w_A$  と  $w_B$  は気相または液相質量分率[-]。

成分 A の相対質量流束  $j_A$  [kg/(m<sup>2</sup>·s)]は、Fick の式で表される。

$$j_A = -\rho_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dw_A}{dz} \quad \cdots(1.1.21)$$

ただし、 $\mathcal{D}_{AB}$  は気相拡散係数[m<sup>2</sup>/s]。

相対座標の質量流束  $j_A$  [kg/(m<sup>2</sup>·s)]と等置すると、質量物質移動流束  $n_A$  [kg/(m<sup>2</sup>·s)]の一般式が導かれる。

$$-\rho_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dw_A}{dz} = \rho_A \left( v_A - \frac{n_A + n_B}{\rho_T} \right) \quad \cdots(1.1.22)$$

$$-\rho_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dw_A}{dz} = \rho_A v_A - \rho_A \frac{n_A + n_B}{\rho_T} \quad \cdots(1.1.23)$$

$$-\rho_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dw_A}{dz} = n_A - w_A(n_A + n_B) \quad \cdots(1.1.24)$$

$$n_A = -\rho_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dw_A}{dz} + w_A(n_A + n_B) \quad \cdots(1.1.25)$$

液相内拡散の場合は、全質量濃度  $\rho_T$  の代わりに平均質量濃度  $\rho_{av}$ 、気相拡散係数  $\mathcal{D}_{AB}$  の代わりに液相拡散係数  $\mathcal{D}_L$  を用いる。

$$n_A = -\rho_{av} \mathcal{D}_L \frac{dw_A}{dz} + w_A(n_A + n_B) \quad \left[ \rho_{av} \equiv \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \right] \quad \cdots(1.1.26)$$

ただし、添え字 1 と 2 は拡散層の両端における値。

### 【計算例(混合気体の平均速度)】

25 vol%の窒素と 75 vol%の水素からなる混合ガスがある。各成分の移動速度が 30 mm/s と 40 mm/s であるときの混合ガスのモル平均速度  $u^*$  [mm/s]および質量平均速度  $v^*$  [mm/s]を求めよ。完全気体を仮定する。

$$y_A = n_A/n_T = (pV_A/RT)/(pV_T/RT) = V_A/V_T = 0.25 \quad (\text{同温および同圧条件})$$

$$y_B = n_B/n_T = (pV_B/RT)/(pV_T/RT) = V_B/V_T = 0.75 \quad (\text{同温および同圧条件})$$

$$u^* = n_T/C_T = (N_A + N_B)/(C_A + C_B) = (C_{AuA} + C_{BuB})/(C_A + C_B) = y_{AuA} + y_{BuB} = (0.25)(30) + (0.75)(40) = \boxed{37.5 \text{ mm/s}}$$

$$M_{av} = y_A M_A + y_B M_B = (0.25)(28) + (0.75)(2) = 8.5 \quad (\text{混合ガスの平均分子量})$$

$$w_i = \rho_i/\rho_T = M_i C_i / M_{av} C_T = (M_i/M_{av})(C_i/C_T) = (M_i/M_{av})(n_i/V)/(n_T/V) = (M_i/M_{av})(p_i/RT)/(P_T/RT) = (M_i/M_{av})(p_i/P_T) = (M_i/M_{av})y_i$$

$$w_A = (M_A/M_{av})y_A = (28/8.5)(0.25) = 0.82352$$

$$w_B = (M_B/M_{av})y_B = (2/8.5)(0.75) = 0.17647$$

$$v^* = n_T/\rho_T = (n_A + n_B)/(\rho_A + \rho_B) = (\rho_A v_{AuA} + \rho_B v_{BuB})/(\rho_A + \rho_B) = w_A v_{AuA} + w_B v_{BuB}$$

$$v^* = (0.82352)(30) + (0.17647)(40) = 31.764 \text{ mm/s} \approx \boxed{31.8 \text{ mm/s}}$$

## 1. 2 等モル相互拡散

①物質移動流束 等モルの成分 A と B が互いに逆方向に拡散する場合を考える。等モル相互拡散の例としては、蒸留現象があげられる。すなわち、気相中の分子 1 モルが液相に取り込まれて凝縮し、その凝縮熱で液相中の分子約 1 モルが蒸発して気相へ移動する。したがって、蒸発する分子と凝縮する分子の量はほぼ等モルであり、かつ互いに逆向きに拡散する。定常状態において、次式が成り立つ。

$$N_A = -N_B \quad \cdots(1.2.1)$$

モル物質移動流束  $N_A$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)]の一般式に代入する。

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + 0 \quad \cdots(1.2.2)$$

$$N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad \cdots(1.2.3)$$

分圧差で推進力の項を表す場合は、理想気体の状態方程式を用いてモル濃度  $C_A$  を消去する。

$$N_A = -\frac{\mathcal{D}_{AB}}{RT} \left( \frac{dp_A}{dz} \right) \quad \cdots(1.2.4)$$

$$N_A \int_{z_1}^{z_2} dz = -\frac{\mathcal{D}_{AB}}{RT} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} dp_A \quad \cdots(1.2.5)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{RTz} (p_{A1} - p_{A2}) \quad [z \equiv z_2 - z_1] \quad \cdots(1.2.6)$$

分圧基準の組成差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} \left( \frac{p_{A1}}{P_T} - \frac{p_{A2}}{P_T} \right) \quad \cdots(1.2.7)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} (y_{A1} - y_{A2}) \quad \cdots(1.2.8)$$

モル濃度差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + 0 \quad [N_A = -N_B] \quad \cdots(1.2.9)$$

$$N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad \cdots(1.2.10)$$

$$N_A \int_{z_1}^{z_2} dz = -\mathcal{D}_{AB} \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A \quad \cdots(1.2.11)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{z} (C_{A1} - C_{A2}) \quad [z \equiv z_2 - z_1] \quad \cdots(1.2.12)$$

モル濃度基準の組成差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \left( \frac{C_{A1}}{C_T} - \frac{C_{A2}}{C_T} \right) \quad \cdots(1.2.13)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} (y_{A1} - y_{A2}) \quad \cdots(1.2.14)$$

液相内拡散の場合は、全モル濃度  $C_T$  の代わりに平均モル濃度  $C_{av}$ 、気相拡散係数  $\mathcal{D}_{AB}$  の代わりに液相拡散係数  $\mathcal{D}_L$ 、気相モル分率  $y$  の代わりに液相モル分率  $x$  を用いる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_L C_{av}}{z} (x_{A1} - x_{A2}) \quad \left[ C_{av} \equiv \frac{\rho}{M_{av}} = \frac{(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})}{2}, M_{av} = x_A M_A + x_B M_B \right] \quad \cdots(1.2.15)$$

ただし、 $M_{av}$  は平均分子量[-]、 $\rho$  は溶液密度[kg/m<sup>3</sup>]、添え字 1 と 2 は拡散層の両端における値。

モル濃度差で推進力の項を表す場合は、次式となる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_L}{z} (C_{A1} - C_{A2}) \quad \cdots(1.2.16)$$

②濃度分布 定常状態の物質移動流束は定数であることから、成分 A について次式のように導かれる。

$$\frac{dN_A}{dz} = 0 \quad \cdots(1.2.17)$$

$$\frac{d}{dz} \left[ -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} \right] = 0 \quad \cdots(1.2.18)$$

$$\frac{d^2 y_A}{dz^2} = 0 \quad \cdots(1.2.19)$$

$$\frac{dy_A}{dz} = C_1 \quad \cdots(1.2.20)$$

$$y_A = C_1 z + C_2 \quad (C_1 \text{ と } C_2 \text{ は定数}) \quad \cdots(1.2.21)$$

境界条件  $z=z_1$  のとき  $y_A=y_{A1}$  を代入する。

$$y_{A1} = C_1 z_1 + C_2 \quad \cdots(1.2.22)$$

境界条件  $z=z_2$  のとき  $y_A=y_{A2}$  を代入する。

$$y_{A2} = C_1 z_2 + C_2 \quad \cdots(1.2.23)$$

辺々引き算して  $C_2$  を消去する。

$$y_{A1} - y_{A2} = C_1 (z_1 - z_2) \quad \cdots(1.2.24)$$

$$C_1 = \frac{y_{A1} - y_{A2}}{z_1 - z_2} \quad \cdots(1.2.25)$$

$y_{A1}$  の式に代入する。

$$y_{A1} = \frac{y_{A1} - y_{A2}}{z_1 - z_2} z_1 + C_2 \quad \cdots(1.2.26)$$

$$C_2 = y_{A1} - \frac{y_{A1} - y_{A2}}{z_1 - z_2} z_1 \quad \cdots(1.2.27)$$

$$C_2 = \frac{y_{A1}(z_1 - z_2) - (y_{A1} - y_{A2})z_1}{z_1 - z_2} \quad \cdots(1.2.28)$$

$$C_2 = \frac{y_{A2}z_1 - y_{A1}z_2}{z_1 - z_2} \quad \cdots(1.2.29)$$

$y_A$  の式に  $C_1$  と  $C_2$  の式を代入すると、濃度分布の一般式が導かれる。

$$y_A = \frac{y_{A1} - y_{A2}}{z_1 - z_2} z + \frac{y_{A2}z_1 - y_{A1}z_2}{z_1 - z_2} \quad \cdots(1.2.30)$$

$$y_A - y_{A1} = \frac{y_{A1} - y_{A2}}{z_1 - z_2} z + \frac{y_{A2}z_1 - y_{A1}z_2}{z_1 - z_2} - y_{A1} \quad \cdots(1.2.31)$$

$$y_A - y_{A1} = \frac{(y_{A1} - y_{A2})z + (y_{A2}z_1 - y_{A1}z_2) - y_{A1}(z_1 - z_2)}{z_1 - z_2} \quad \cdots(1.2.32)$$

$$y_A - y_{A1} = \frac{(y_{A1} - y_{A2})z + y_{A2}z_1 - y_{A1}z_1}{z_1 - z_2} \quad \cdots(1.2.33)$$

$$y_A - y_{A1} = \frac{(y_{A1} - y_{A2})z - (y_{A1} - y_{A2})z_1}{z_1 - z_2} \quad \cdots(1.2.34)$$

$$y_A - y_{A1} = \frac{(y_{A1} - y_{A2})(z - z_1)}{z_1 - z_2} \quad \cdots(1.2.35)$$

$$\boxed{\frac{y_A - y_{A1}}{y_{A1} - y_{A2}} = \frac{z - z_1}{z_1 - z_2}} \quad \cdots(1.2.36)$$

左辺の分子と分母に全圧  $P_T$  を乗じると成分 A の分圧分布式が導かれる。

$$\frac{p_A - p_{A1}}{p_{A1} - p_{A2}} = \frac{z - z_1}{z_1 - z_2} \quad \dots(1.2.37)$$

あるいは、左辺の分子と分母に全モル濃度  $C_T$  を乗じると成分 A のモル濃度分布式が導かれる。

$$\frac{C_A - C_{A1}}{C_{A1} - C_{A2}} = \frac{z - z_1}{z_1 - z_2} \quad \dots(1.2.38)$$

境界条件が与えられると、任意の拡散距離  $z$  における分圧  $p_A$  またはモル濃度  $C_A$  を求めることができる。

#### 【計算例(等モル相互拡散)】

0.06 atm の水素が厚さ 20 mm の空気層を 1 気圧 0°C の条件下で等モル相互拡散する。空気層出口側の水素分圧が 0.01 atm のとき、水素のモル物質移動流束[mmol/(m<sup>2</sup>・s)]と拡散距離 10 mm における水素の分圧[atm]を求めよ。ただし、空気中における水素の気相拡散係数は  $6.65 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s である。

$$N_A = (D_{AB}/RTz)(p_{A1} - p_{A2}) = [(6.65 \times 10^{-5}) / \{(0.082 \times 10^{-3})(273.15)(0.02)\}] (0.06 - 0.01) = 7.4224 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$N_A \doteq \boxed{7.42 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})}$$

$$(p_A - p_{A1}) / (p_{A1} - p_{A2}) = (z - z_1) / (z_1 - z_2)$$

$$p_A = (p_{A1} - p_{A2})(z - z_1) / (z_1 - z_2) + p_{A1} = (0.06 - 0.01)(10 - 0) / (0 - 20) + 0.06 = \boxed{0.035 \text{ atm}}$$

#### 【計算例(等モル相互拡散)】

二つの容器が細い管で水平に連結されており、互いに 10 cm 離れている。容器 1 には 80 vol% のアンモニアガスと 20 vol% の空気、容器 2 には 20 vol% のアンモニアガスと 80 vol% の空気がそれぞれ封入されており、各容器の内部は 1 気圧 25°C に保たれている。アンモニアと空気が等モルで相互に拡散するときのアンモニアガスのモル物質移動流束[mmol/(m<sup>2</sup>・s)]と拡散距離 5 cm におけるアンモニアの組成[vol%]を求めよ。ただし、空気中におけるアンモニアの気相拡散係数は  $2.26 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s である。

$$y_{A1} = n_{A1} / n_T = (pV_{A1}/RT) / (pV_T/RT) = V_{A1} / V_T = 0.80 \text{ (同温および同圧条件)}$$

$$y_{A2} = n_{A2} / n_T = (pV_{A2}/RT) / (pV_T/RT) = V_{A2} / V_T = 0.20 \text{ (同温および同圧条件)}$$

$$p_{A1} = P_T y_{A1} = (1)^{\text{atm}} (0.80) = 0.80 \text{ atm}$$

$$p_{A2} = P_T y_{A2} = (1)^{\text{atm}} (0.20) = 0.20 \text{ atm}$$

$$N_A = (D_{AB}/RTz)(p_{A1} - p_{A2}) = [(2.26 \times 10^{-5}) / \{(0.082 \times 10^{-3})(298.15)(0.10)\}] (0.80 - 0.20) = 5.5463 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$N_A \doteq \boxed{5.55 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})}$$

$$(y_A - y_{A1}) / (y_{A1} - y_{A2}) = (z - z_1) / (z_1 - z_2)$$

$$y_A = (y_{A1} - y_{A2})(z - z_1) / (z_1 - z_2) + y_{A1} = (0.80 - 0.20)(5 - 0) / (0 - 10) + 0.80 = 0.5$$

$$V_A / V_T = y_A = 0.5 = \boxed{50 \text{ vol\%}}$$

### 1. 3 一方拡散

①物質移動流束 成分 B が動かず、成分 A のみが一方方向に拡散する場合を考える。一方拡散の例としては、蒸発現象やガス吸収現象があげられる。定常状態において、次式が成り立つ。

$$N_B = 0 \quad \dots(1.3.1)$$

モル物質移動流束  $N_A$  [mol/(m<sup>2</sup>・s)] の一般式に代入する。

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_A + 0) \quad \cdots(1.3.2)$$

$$N_A = -\frac{C_T \mathcal{D}_{AB}}{1 - y_A} \frac{dy_A}{dz} \quad \cdots(1.3.3)$$

分圧差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A N_A \quad [N_B = 0] \quad \cdots(1.3.4)$$

$$N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} + \frac{C_A}{C_T} N_A \quad \cdots(1.3.5)$$

$$N_A = -\frac{\mathcal{D}_{AB}}{RT} \left( \frac{dp_A}{dz} \right) + \frac{p_A/RT}{P_T/RT} N_A \quad \left[ C_A = \frac{p_A}{RT}, C_T = \frac{P_T}{RT} \right] \quad \cdots(1.3.6)$$

$$N_A = -\frac{\mathcal{D}_{AB}}{RT} \left( \frac{dp_A}{dz} \right) + \frac{p_A}{P_T} N_A \quad \cdots(1.3.7)$$

$$P_T N_A = -\frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RT} \left( \frac{dp_A}{dz} \right) + p_A N_A \quad \cdots(1.3.8)$$

$$(P_T - p_A) N_A = -\frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RT} \left( \frac{dp_A}{dz} \right) \quad \cdots(1.3.9)$$

$$N_A \int_{z_1}^{z_2} dz = -\frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RT} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{P_T - p_A} \quad \cdots(1.3.10)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} \left[ \ln(P_T - p_A) \right]_{p_{A1}}^{p_{A2}} \quad \cdots(1.3.11)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} \ln \frac{P_T - p_{A2}}{P_T - p_{A1}} \quad [z \equiv z_2 - z_1] \quad \cdots(1.3.12)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{A1} - p_{A2}} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad \cdots(1.3.13)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{(P_T - p_{A1}) - (P_T - p_{A2})} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad \cdots(1.3.14)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{B1} - p_{B2}} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad \cdots(1.3.15)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{(p_{B1} - p_{B2}) / \ln(p_{B1}/p_{B2})} \quad \cdots(1.3.16)$$

$$\boxed{N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz p_{B,lm}} (p_{A1} - p_{A2})} \quad \left[ p_{B,lm} \equiv \frac{p_{B1} - p_{B2}}{\ln(p_{B1}/p_{B2})}, z \equiv z_2 - z_1 \right] \quad \cdots(1.3.17)$$

分圧基準の組成差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz p_{B,lm}} \frac{P_T}{P_T} (p_{A1} - p_{A2}) \quad \cdots(1.3.18)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz (p_{B,lm}/P_T)} \left( \frac{p_{A1}}{P_T} - \frac{p_{A2}}{P_T} \right) \quad \cdots(1.3.19)$$

$$\boxed{N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz y_{B,lm}} (y_{A1} - y_{A2})} \left[ y_{B,lm} \equiv \frac{y_{B1} - y_{B2}}{\ln(y_{B1}/y_{B2})} \right] \quad \cdots(1.3.20)$$

ただし、 $p_{B,lm}$ は成分 B の分圧差の対数平均[Pa]。

モル濃度差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A N_A \quad [N_B = 0] \quad \cdots(1.3.21)$$

$$N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} + \frac{C_A}{C_T} N_A \quad \cdots(1.3.22)$$

$$\frac{C_T - C_A}{C_T} N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad \cdots(1.3.23)$$

$$N_A \int_{z_1}^{z_2} dz = -\mathcal{D}_{AB} C_T \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{C_T - C_A} \quad \cdots(1.3.24)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \left[ \ln(C_T - C_A) \right]_{C_{A1}}^{C_{A2}} \quad [z \equiv z_2 - z_1] \quad \cdots(1.3.25)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \ln \frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \quad \cdots(1.3.26)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{C_{A1} - C_{A2}} \ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}} \quad \cdots(1.3.27)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{(C_T - C_{A1}) - (C_T - C_{A2})} \ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}} \quad \cdots(1.3.28)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{C_{B1} - C_{B2}} \ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}} \quad \cdots(1.3.29)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{(C_{B1} - C_{B2}) / \ln(C_{B1}/C_{B2})} \quad \cdots(1.3.30)$$

$$\boxed{N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z C_{B,lm}} (C_{A1} - C_{A2})} \left[ C_{B,lm} \equiv \frac{C_{B1} - C_{B2}}{\ln(C_{B1}/C_{B2})} \right] \quad \cdots(1.3.31)$$

ただし、 $C_{B,lm}$ は成分 B のモル濃度差の対数平均[mol/m<sup>3</sup>]。

モル濃度基準の組成差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z C_{B,lm}} \frac{C_T}{C_T} (C_{A1} - C_{A2}) \quad \cdots(1.3.32)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z (C_{B,lm}/C_T)} \left( \frac{C_{A1}}{C_T} - \frac{C_{A2}}{C_T} \right) \quad \cdots(1.3.33)$$

$$\boxed{N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z y_{B,lm}} (y_{A1} - y_{A2})} \quad \cdots(1.3.34)$$

液相内拡散の場合は、全モル濃度  $C_T$  の代わりに平均モル濃度  $C_{av}$ 、気相拡散係数  $\mathcal{D}_{AB}$  の代わりに液相拡散係数  $\mathcal{D}_L$ 、気相モル分率  $y$  の代わりに液相モル分率  $x$  を用いる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_L C_{av}}{z x_{B,lm}} (x_{A1} - x_{A2}) \quad \cdots(1.3.35)$$

$$\left[ C_{av} \equiv \frac{\rho}{M_{av}} = \frac{(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})}{2}, M_{av} = x_A M_A + x_B M_B, x_{B,lm} \equiv \frac{x_{B1} - x_{B2}}{\ln(x_{B1}/x_{B2})} \right]$$

ただし、 $M_{av}$ は平均分子量[-]、 $x_{B,lm}$ は成分 B のモル分率差の対数平均[-]、 $\rho$ は溶液密度[kg/m<sup>3</sup>]。モル濃度差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_L C_{av}}{z x_{B,lm}} \frac{C_{av}}{C_{av}} (x_{A1} - x_{A2}) \quad \cdots(1.3.36)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_L C_{av}}{z (C_{av} x_{B,lm})} (C_{av} x_{A1} - C_{av} x_{A2}) \quad \cdots(1.3.37)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_L C_{av}}{z C_{B,lm}} (C_{A1} - C_{A2}) \quad \cdots(1.3.38)$$

②濃度分布 定常状態の物質移動流束は定数であることから、成分 A について次式のように導かれる。

$$\frac{dN_A}{dz} = 0 \quad \cdots(1.3.39)$$

$$\frac{d}{dz} \left[ -\frac{C_T \mathcal{D}_{AB}}{1 - y_A} \frac{dy_A}{dz} \right] = 0 \quad \cdots(1.3.40)$$

$$\frac{d}{dz} \left[ \frac{1}{1 - y_A} \frac{dy_A}{dz} \right] = 0 \quad \cdots(1.3.41)$$

$$\frac{d}{dz} \left[ -\frac{d \ln(1 - y_A)}{dz} \right] = 0 \quad \cdots(1.3.42)$$

$$-\frac{d \ln(1 - y_A)}{dz} = C_1 \quad \cdots(1.3.43)$$

$$-\ln(1 - y_A) = C_1 z + C_2 \quad (C_1 \text{ と } C_2 \text{ は定数}) \quad \cdots(1.3.44)$$

境界条件  $z=z_1$  のとき  $y_A=y_{A1}$  を代入する。

$$-\ln(1 - y_{A1}) = C_1 z_1 + C_2 \quad \cdots(1.3.45)$$

境界条件  $z=z_2$  のとき  $y_A=y_{A2}$  を代入する。

$$-\ln(1 - y_{A2}) = C_1 z_2 + C_2 \quad \cdots(1.3.46)$$

辺々引き算して  $C_2$  を消去する。

$$\ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} = C_1 (z_1 - z_2) \quad \cdots(1.3.47)$$

$$C_1 = \frac{1}{z_1 - z_2} \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} \quad \cdots(1.3.48)$$

$y_{A1}$  の式に代入する。

$$-\ln(1 - y_{A1}) = \frac{z_1}{z_1 - z_2} \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} + C_2 \quad \cdots(1.3.49)$$

$$C_2 = \frac{1}{z_1 - z_2} \left[ -(z_1 - z_2) \ln(1 - y_{A1}) - z_1 \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} \right] \quad \cdots(1.3.50)$$

$$C_2 = \frac{-z_1 \ln(1-y_{A1}) + z_2 \ln(1-y_{A1}) - z_1 \ln(1-y_{A2}) + z_1 \ln(1-y_{A1})}{z_1 - z_2} \quad \cdots(1.3.51)$$

$$C_2 = \frac{z_2 \ln(1-y_{A1}) - z_1 \ln(1-y_{A2})}{z_1 - z_2} \quad \cdots(1.3.52)$$

$$C_2 = \frac{1}{z_1 - z_2} \ln \frac{(1-y_{A1})^{z_2}}{(1-y_{A2})^{z_1}} \quad \cdots(1.3.53)$$

$y_A$  の式に  $C_1$  と  $C_2$  の式を代入すると、濃度分布の一般式が導かれる。

$$-\ln(1-y_A) = \frac{z}{z_1 - z_2} \ln \frac{1-y_{A2}}{1-y_{A1}} + \frac{1}{z_1 - z_2} \ln \frac{(1-y_{A1})^{z_2}}{(1-y_{A2})^{z_1}} \quad \cdots(1.3.54)$$

$$\ln(1-y_A) = \frac{1}{z_1 - z_2} \left[ z \ln \frac{1-y_{A2}}{1-y_{A1}} + \ln \frac{(1-y_{A1})^{z_2}}{(1-y_{A2})^{z_1}} \right] \quad \cdots(1.3.55)$$

$$\ln(1-y_A) - \ln(1-y_{A1}) = \frac{1}{z_1 - z_2} \left[ z \ln \frac{1-y_{A2}}{1-y_{A1}} + \ln \frac{(1-y_{A1})^{z_2}}{(1-y_{A2})^{z_1}} \right] - \ln(1-y_{A1}) \quad \cdots(1.3.56)$$

$$\ln \frac{1-y_A}{1-y_{A1}} = \frac{(z-z_1) \ln(1-y_{A2}) + (z_2-z) \ln(1-y_{A1}) - (z_2-z_1) \ln(1-y_{A1})}{z_2 - z_1} \quad \cdots(1.3.57)$$

$$\ln \frac{1-y_A}{1-y_{A1}} = \frac{(z-z_1) \ln(1-y_{A2}) - (z-z_1) \ln(1-y_{A1})}{z_2 - z_1} \quad \cdots(1.3.58)$$

$$\ln \frac{1-y_A}{1-y_{A1}} = \frac{z-z_1}{z_2 - z_1} \ln \frac{1-y_{A2}}{1-y_{A1}} \quad \cdots(1.3.59)$$

$$\boxed{\frac{1-y_A}{1-y_{A1}} = \left( \frac{1-y_{A2}}{1-y_{A1}} \right)^{(z-z_1)/(z_2-z_1)}} \quad \cdots(1.3.60)$$

両辺の分子と分母に全圧  $P_T$  を乗じると成分 A の分圧分布式が導かれる。

$$\boxed{\frac{P_T - p_A}{P_T - p_{A1}} = \left( \frac{P_T - p_{A2}}{P_T - p_{A1}} \right)^{(z-z_1)/(z_2-z_1)}} \quad \cdots(1.3.61)$$

あるいは、両辺の分子と分母に全モル濃度  $C_T$  を乗じると成分 A のモル濃度分布式が導かれる。

$$\boxed{\frac{C_T - C_A}{C_T - C_{A1}} = \left( \frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \right)^{(z-z_1)/(z_2-z_1)}} \quad \cdots(1.3.62)$$

境界条件が与えられると、任意の拡散距離  $z$  における分圧  $p_A$  またはモル濃度  $C_A$  を求めることができる。

表 1.3.1 定常状態における 2 成分系の物質移動流束

	等モル相互拡散	一方拡散
気相内拡散	$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} (y_{A1} - y_{A2})$	$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz y_{B,lm}} (y_{A1} - y_{A2}) \left[ y_{B,lm} \equiv \frac{y_{B1} - y_{B2}}{\ln(y_{B1}/y_{B2})} \right]$

	$N_A = \frac{D_{AB}C_T}{z}(y_{A1} - y_{A2})$ $N_A = \frac{D_{AB}}{RTz}(p_{A1} - p_{A2})$ $N_A = \frac{D_{AB}}{z}(C_{A1} - C_{A2})$	$N_A = \frac{D_{AB}C_T}{zy_{B,lm}}(y_{A1} - y_{A2})$ $N_A = \frac{D_{AB}P_T}{RTz p_{B,lm}}(p_{A1} - p_{A2}) \left[ p_{B,lm} \equiv \frac{p_{B1} - p_{B2}}{\ln(p_{B1}/p_{B2})} \right]$ $N_A = \frac{D_{AB}C_T}{zC_{B,lm}}(C_{A1} - C_{A2}) \left[ C_{B,lm} \equiv \frac{C_{B1} - C_{B2}}{\ln(C_{B1}/C_{B2})} \right]$
液相内拡散	$N_A = \frac{D_L C_{av}}{z}(x_{A1} - x_{A2})$ $N_A = \frac{D_L}{z}(C_{A1} - C_{A2})$ $\left[ C_{av} \equiv \frac{(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})}{2} \right]$	$N_A = \frac{D_L C_{av}}{zx_{B,lm}}(x_{A1} - x_{A2}) \left[ x_{B,lm} \equiv \frac{x_{B1} - x_{B2}}{\ln(x_{B1}/x_{B2})} \right]$ $N_A = \frac{D_L C_{av}}{zC_{B,lm}}(C_{A1} - C_{A2})$
濃度分布	$\frac{y_A - y_{A1}}{y_{A1} - y_{A2}} = \frac{z - z_1}{z_1 - z_2}$ $\frac{p_A - p_{A1}}{p_{A1} - p_{A2}} = \frac{z - z_1}{z_1 - z_2}$ $\frac{C_A - C_{A1}}{C_{A1} - C_{A2}} = \frac{z - z_1}{z_1 - z_2}$	$\frac{1 - y_A}{1 - y_{A1}} = \left( \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} \right)^{(z - z_1)/(z_2 - z_1)}$ $\frac{P_T - p_A}{P_T - p_{A1}} = \left( \frac{P_T - p_{A2}}{P_T - p_{A1}} \right)^{(z - z_1)/(z_2 - z_1)}$ $\frac{C_T - C_A}{C_T - C_{A1}} = \left( \frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \right)^{(z - z_1)/(z_2 - z_1)}$

【計算例(一方拡散)】

0.1 atm のエタノール蒸気が厚さ 5 mm の空気層を 1 気圧 40°C の条件下で一方拡散する。空気層出口側のエタノール分圧が 0.02 atm のとき、エタノール蒸気のもル物質移動流束[mmol/(m<sup>2</sup>·s)]と拡散距離 2.5 mm におけるエタノール蒸気分圧[atm]を求めよ。ただし、空気中におけるエタノールの気相拡散係数は 1.45×10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s である。

$$p_{B1} = P_T - p_{A1} = 1 - 0.1 = 0.9 \text{ atm}$$

$$p_{B2} = P_T - p_{A2} = 1 - 0.02 = 0.98 \text{ atm}$$

$$p_{B,lm} = (p_{B1} - p_{B2}) / \ln(p_{B1}/p_{B2}) = (0.9 - 0.98) / \ln(0.9/0.98) = 0.93943$$

$$N_A = (D_{AB}P_T / RTz p_{B,lm})(p_{A1} - p_{A2}) = \{ (1.45 \times 10^{-5})(1) \} / \{ (0.082 \times 10^{-3})(313.15)(0.005)(0.93943) \} (0.1 - 0.02)$$

$$N_A = 9.6173 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \doteq \boxed{9.62 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})}$$

$$(P_T - p_A) / (P_T - p_{A1}) = [(P_T - p_{A2}) / (P_T - p_{A1})]^{(z - z_1)/(z_2 - z_1)}$$

$$p_A = P_T - (P_T - p_{A1}) [(P_T - p_{A2}) / (P_T - p_{A1})]^{(z - z_1)/(z_2 - z_1)} = 1 - (1 - 0.1) [(1 - 0.02) / (1 - 0.1)]^{(2.5 - 0)/(5 - 0)}$$

$$p_A = 0.060851 \text{ atm} \doteq \boxed{0.0609 \text{ atm}}$$

【計算例(液相拡散)】

5 mol% の酢酸(密度 1050 kg/m<sup>3</sup>)が厚さ 12 mm の水層を一方拡散する。水層出口側の酢酸濃度が 0.25 mol% のとき(密度 1000 kg/m<sup>3</sup>)、酢酸のもル物質移動流束[mmol/(m<sup>2</sup>·s)]と拡散距離 6 mm における酢酸の組成[mol%]を求めよ。ただし、水中における酢酸の液相拡散係数は 1.19×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s である。

$$M_{av,1} = x_{A1}M_A + x_{B1}M_B = (0.05)(60) + (0.95)(18) = 20.1 \text{ kg/kmol}$$

$$M_{av,2} = x_{A2}M_A + x_{B2}M_B = (0.0025)(60) + (0.9975)(18) = 18.105 \text{ kg/kmol}$$

$$C_{av}=[(\rho_1/M_{av,1})+(\rho_2/M_{av,2})]/2=[(1050/20.1)+(1000/18.105)]/2=53.736 \text{ kmol/m}^3=53736 \text{ mol/m}^3$$

$$x_{B,lm}=(x_{B1}-x_{B2})/\ln(x_{B1}/x_{B2})=(0.95-0.9975)/\ln(0.95/0.9975)=0.97355$$

$$N_A=(\mathcal{D}_L C_{av}/z x_{B,lm})(x_{A1}-x_{A2})=[\{(1.19 \times 10^{-9})(53736)\}/\{(0.012)(0.97355)\}](0.05-0.0025)$$

$$N_A=2.5999 \times 10^{-4} \text{ mol/(m}^2 \cdot \text{s)} \doteq \boxed{0.260 \text{ mmol/(m}^2 \cdot \text{s)}}$$

$$(1-x_A)/(1-x_{A1})=[(1-x_{A2})/(1-x_{A1})]^{(z-1)/(z_2-z_1)}$$

$$x_A=1-(1-x_{A1})[(1-x_{A2})/(1-x_{A1})]^{(z-1)/(z_2-z_1)}=1-(1-0.05)[(1-0.0025)/(1-0.05)]^{(6-0)/(12-0)}$$

$$x_A=0.026539 \doteq \boxed{2.65 \text{ mol}\%}$$

### 1. 4 拡散係数

気相拡散係数の推算式としては、Chapman-Enskog(チャップマン-エンスコグ)の式がある。[文献 1]

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{1.858 \times 10^{-3} T^{1.5} \sqrt{(1/M_A) + (1/M_B)}}{P_T \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad \dots(1.4.1)$$

ただし、 $\mathcal{D}_{AB}$  は気相拡散係数[cm<sup>2</sup>/s]、 $M$  は分子量、 $P_T$  は全圧[atm]、 $T$  は絶対温度[K]、 $\varepsilon$  は Lennard-Jones 因子、 $\sigma_{AB}$  は衝突直径[Å]、 $\Omega_D$  は衝突積分[-]、 $\kappa$  は Boltzmann 定数[J/K]、添え字 A と B は拡散種。  
 $\sigma_{AB}$  と  $\Omega_D$  は分子間相互作用に関する因子であり、下表の Lennard-Jones 定数  $\sigma$  と  $\varepsilon/\kappa$  をもとに算出する。

表 1.4.1 Lennard-Jones 定数の例 [文献 1]

拡散種	$\sigma$ [Å]	$\varepsilon/\kappa$ [K]	拡散種	$\sigma$ [Å]	$\varepsilon/\kappa$ [K]
空気	3.711	78.6	アンモニア	2.900	558.3
水	2.641	809.1	エタノール	4.530	362.6
水素	2.827	59.7	メタノール	3.626	481.8
窒素	3.798	71.4	アセトン	4.600	560.2
酸素	3.467	106.7	ベンゼン	5.349	412.3

※ $\sigma_{AB}$  は、表中の純物質に対する  $\sigma_A$  と  $\sigma_B$  の算術平均で表す。 $\sigma_{AB}=(\sigma_A+\sigma_B)/2$

※ $(\varepsilon/\kappa)_{AB}$  は、表中の純物質に対する  $(\varepsilon/\kappa)_A$  と  $(\varepsilon/\kappa)_B$  の幾何平均で表す。 $(\varepsilon/\kappa)_{AB}=[(\varepsilon/\kappa)_A+(\varepsilon/\kappa)_B]^{0.5}$

表 1.4.2 衝突積分の値

$\kappa T/\varepsilon$	$\Omega_D$						
0.30	2.662	0.65	1.798	1.00	1.439	1.40	1.233
0.35	2.476	0.70	1.729	1.05	1.406	1.50	1.198
0.40	2.318	0.75	1.667	1.10	1.375	1.60	1.167
0.45	2.184	0.80	1.612	1.15	1.346	1.70	1.140
0.50	2.066	0.85	1.562	1.20	1.320	1.80	1.116
0.55	1.966	0.90	1.517	1.25	1.296	1.90	1.094
0.60	1.877	0.95	1.476	1.30	1.273	2.00	1.075

※表中の近接する 2 点( $\kappa T/\varepsilon_0, \Omega_{D0}$ )と( $\kappa T/\varepsilon_1, \Omega_{D1}$ )の間にある点( $\kappa T/\varepsilon, \Omega_D$ )に対する直線補間式： $\Omega_D=\Omega_{D0}+(\Omega_{D1}-\Omega_{D0})(\kappa T/\varepsilon-\kappa T/\varepsilon_0)/(\kappa T/\varepsilon_1-\kappa T/\varepsilon_0)$

気相拡散係数の簡便な推算式としては、Gilliland(ギリランド)の式がある。[文献 2]

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{4.3 \times 10^{-3} T^{1.5} \sqrt{(1/M_A) + (1/M_B)}}{P_T (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \quad \dots(1.4.2)$$

ただし、 $\mathcal{D}_{AB}$  は気相拡散係数[cm<sup>2</sup>/s]、 $M$  は分子量、 $P_T$  は全圧[atm]、 $T$  は絶対温度[K]、 $V$  は分子容[cm<sup>3</sup>/mol]、

添え字 A と B は拡散種。分子容  $V_A$  と  $V_B$  は、下表に示す原子容の和で表される。

液相拡散係数の推算式としては、Wilke & Chang (ウイルクーチャン)の式がある。【文献 3】

$$D_L = \frac{7.4 \times 10^{-8} T \sqrt{\gamma M}}{\mu V_m^{0.6}} \quad \dots(1.4.3)$$

ただし、 $D_L$ は液相拡散係数[cm<sup>2</sup>/s]、 $M$ は溶媒のモル質量[g/mol]、 $T$ は絶対温度[K]、 $\gamma$ は溶媒の会合度(水 2.6、メタノール 1.9、エタノール 1.5、ベンゼンその他非会合性溶媒 1.0)、 $\mu$ は溶媒の粘度[cP](1 cP=1 mPa·s)、 $V_m$ は大気圧下の沸点における溶質の分子容[cm<sup>3</sup>/mol]。分子容  $V_m$ は、下表に示す原子容の和で表される。表中の値を利用できない場合は、分子容を近似的に溶質のモル体積[cm<sup>3</sup>/mol]に置き換える。

表 1.4.3 原子容の例 【文献 4】

元素等	原子容[cm <sup>3</sup> /mol]	元素等	原子容[cm <sup>3</sup> /mol]
C	14.8	O(二重結合)	7.4
H(化合物)	3.7	O(アルデヒド、ケトン)	7.4
H(H <sub>2</sub> 分子)	7.15	O(メチルエステル)	9.1
N	15.6	O(エチルエステル)	9.9
N(第一級アミン-NH <sub>2</sub> )	10.5	O(高級エステル、エーテル)	11.0
N(第二級アミン-NH)	12.0	O(アルコール、カルボン酸)	12.0
N(第三級アミン-N-)	14.8	空気	29.9
O <sub>2</sub>	25.6	NH <sub>3</sub>	25.8
N <sub>2</sub>	31.2	CO	30.7
H <sub>2</sub>	14.2	CO <sub>2</sub>	34.0
H <sub>2</sub> O	18.9	SO <sub>2</sub>	44.8

【計算例(気相拡散係数)】

1 気圧 25°Cの空气中(B)におけるアンモニア(A)の気相拡散係数[m<sup>2</sup>/s]を Chapman-Enskog 式より求めよ。

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B) / 2 = (2.900 + 3.711) / 2 = 3.3055$$

$$(\varepsilon/\kappa)_{AB} = [(\varepsilon/\kappa)_A (\varepsilon/\kappa)_B]^{0.5} = [(558.3)(78.6)]^{0.5} = 209.48 \text{ (幾何平均)}$$

$$\kappa T / \varepsilon = T / (\varepsilon/\kappa)_{AB} = 298.15 / 209.48 = 1.4232$$

$$\Omega_D = \Omega_{D1.40} + (\Omega_{D1.50} - \Omega_{D1.40})(\kappa T / \varepsilon - \kappa T / \varepsilon_{1.40}) / (\kappa T / \varepsilon_{1.50} - \kappa T / \varepsilon_{1.40}) \text{ (直線補間)}$$

$$\Omega_D = 1.233 + (1.198 - 1.233)(1.4232 - 1.40) / (1.50 - 1.40) = 1.2248$$

$$D_{AB} = 1.858 \times 10^{-3} T^{1.5} [(1/M_A) + (1/M_B)]^{0.5} / (P_T \sigma_{AB}^2 \Omega_D)$$

$$D_{AB} = (1.858 \times 10^{-3})(298.15)^{1.5} [(1/17) + (1/28.8)]^{0.5} / [(1)(3.3055)^2 (1.2248)] = 0.21861 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{AB} \doteq \boxed{2.19 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}} \text{ (文献値 } 2.26 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})$$

【計算例(気相拡散係数)】

1 気圧 40°Cの空气中(B)におけるエタノール(A)の気相拡散係数[m<sup>2</sup>/s]を Gilliland 式より求めよ。

$$V_A(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2\text{C} + 6\text{H}(\text{化合物}) + \text{O}(\text{アルコール、カルボン酸}) = (2)(14.8) + (6)(3.7) + 12.0 = 63.8$$

$$V_B(\text{Air}) = 29.9$$

$$D_{AB} = 4.3 \times 10^{-3} T^{1.5} [(1/M_A) + (1/M_B)]^{0.5} / [P_T (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2]$$

$$D_{AB} = (0.0043)(313.15)^{1.5} [(1/46) + (1/28.8)]^{0.5} / [(1)\{(63.8)^{1/3} + (29.9)^{1/3}\}^2] = 0.11233 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{AB} = 1.1233 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \doteq \boxed{1.12 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}} \text{ (文献値 } 1.45 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})$$

【計算例(液相拡散係数)】

25°Cの水の中(B)における酢酸(A)の液相拡散係数[m<sup>2</sup>/s]を Wilke & Chang 式より求めよ。水の粘度は 0.890 mPa・s とする。

$$V_m(\text{CH}_3\text{COOH})=2\text{C}+4\text{H}(\text{化合物})+2\text{O}(\text{アルコール、カルボン酸})=(2)(14.8)+(4)(3.7)+(2)(12.0)=68.4$$

$$D_L=7.4\times 10^{-8}T(\gamma M)^{0.5}/(\mu V_m^{0.6})$$

$$D_L=(7.4\times 10^{-8})(298.15)[(2.6)(18)]^{0.5}/[(0.890)(68.4)^{0.6}]$$

$$D_L=1.3438\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \doteq \boxed{1.34\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}} \text{ (文献値 } 1.21\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s)}$$

## 1. 5 固体内拡散

①単一毛管内拡散 まっすぐな単一毛管内における気体分子の拡散速度は、溶質の平均自由行程  $\lambda$  [m](毛管壁に衝突した溶質が再び毛管壁に衝突するまでに進む平均距離)と流れ場の代表長さ  $L$  [m](ここでは毛管半径  $r_e$  [m])の比で定義される Knudsen(クヌーセン)数  $Kn$  に依存する。

$$Kn \equiv \frac{\lambda}{L} \quad \cdots(1.5.1)$$

平均自由行程の簡便な推算式として、次式がある。 [文献 5, 6]

$$\lambda = \frac{3.2\mu}{P} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \quad \cdots(1.5.2)$$

ただし、 $M_A$  は気体分子のモル質量[kg/kmol]、 $P$  は全圧[Pa]、 $R$  は気体定数[N・m/(kmol・K)](=8.314×10<sup>3</sup>)、 $\mu$  は粘度[Pa・s]。

毛管半径  $r_e$  が平均自由行程  $\lambda$  よりも大きい場合( $Kn < 0.01$ )は、分子-分子間での衝突、すなわち通常の分子拡散が支配的となる(粘性流)。分子拡散流束  $N_{AM}$  [mol/(m<sup>2</sup>・s)]は、Fick の式で表される。

$$N_{AM} = -D_M \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_M}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_M}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (Kn < 0.01; \text{分子拡散域}) \quad \cdots(1.5.3)$$

ただし、 $D_M$  は溶質の分子拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $l$  は毛管長さ[m]。

毛管半径  $r_e$  が平均自由行程  $\lambda$  よりも小さい場合( $Kn > 10$ )は、分子-毛管壁間での衝突、すなわち Knudsen 拡散が支配的となる(分子流)。Knudsen 拡散流束  $N_{AK}$  [mol/(m<sup>2</sup>・s)]は、次式で表される。

$$N_{AK} = -D_K \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_K}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_K}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (Kn > 10; \text{Knudsen 拡散域}) \quad \cdots(1.5.4)$$

$$D_K = \frac{2}{3} r_e \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A^*}} = 3.067 r_e \sqrt{\frac{T}{M_A^*}} = 97.0 r_e \sqrt{\frac{T}{M_A^*}} \quad \cdots(1.5.5)$$

ただし、 $D_K$  は Knudsen 拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $M_A$  は溶質のモル質量[kg/kmol]、 $M_A^*$  は溶質のモル質量[kg/mol]、 $r_e$  は毛管半径[m]、 $T$  は温度[K]。

毛管半径、すなわち細孔半径  $r_e$  [m]は、近似的に細孔容量  $V_e$  [m<sup>3</sup>/kg]と比表面積  $S_e$  [m<sup>2</sup>/kg]の比の2倍で表される。

$$r_e = \frac{2n_e \pi r_e^2 L_e}{2n_e \pi r_e L_e} = \frac{2V_e}{S_e} \quad \cdots(1.5.6)$$

ただし、 $L_e$ は細孔長さ[m]、 $n_e$ は細孔数[-]。

毛管半径  $r_e$  と平均自由行程  $\lambda$  がおおむね同程度の場合( $0.01 < Kn < 10$ )は、分子拡散と Knudsen 拡散の両方が寄与する遷移拡散となる(遷移流)。遷移拡散流束  $N_{AT}$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)]は、次式で表される。

$$N_{AT} = -D_N \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_N}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_N}{RT} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (0.01 < Kn < 10; \text{遷移域}) \quad \cdots(1.5.7)$$

$$\frac{1}{D_N} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_M} \quad \cdots(1.5.8)$$

ただし、 $D_N$ は遷移拡散係数[m<sup>2</sup>/s]。

②粒子内拡散 触媒粒子の如き多孔性固体粒子の場合、複数の屈曲した毛管からなる細孔内での拡散となる。屈曲の程度や固体粒子の空隙割合を単一毛管内拡散の式に反映させる。いくつかの粒子内拡散モデルが知られているが、ここでは簡単のため透過流動モデル[文献7]を粒子内部に適用してみる。

粒子体積  $V_p$  [m<sup>3</sup>]、細孔の全体積  $V_e$  [m<sup>3</sup>]、細孔分を含む粒子断面積  $A_p$  [m<sup>2</sup>]、細孔の全断面積  $A_e$  [m<sup>2</sup>]、代表粒径  $L$  [m]の多孔性固体粒子を考える。細孔内の屈曲流路は、仮想的に延伸させると、管長  $L_e$  [m]のまっすぐな複数の毛管流路として扱うことができる( $L_e > L$ )。まっすぐに延伸させた仮想的な細孔内における溶質の滞留時間は、もとの粒子内を通過するのに要する滞留時間と等しい。

$$\frac{L_e}{u_e} = \frac{L}{u_0} \quad \cdots(1.5.9)$$

$$\frac{L_e}{Q_e/A_p} = \frac{L}{Q/A_e} \quad \cdots(1.5.10)$$

$$\frac{L_e}{(Q_e/v_A)/A_p} = \frac{L}{(Q/v_A)/A_e} \quad \cdots(1.5.11)$$

$$\frac{L_e}{N_{Ap}} = \frac{L}{N_A} \quad \cdots(1.5.12)$$

$$N_{Ap} = \left( \frac{L_e}{L} \right) N_A \quad \cdots(1.5.13)$$

ただし、 $N_A$ は毛管内拡散流束[mol/(m<sup>2</sup>·s)]、 $N_{Ap}$ は粒子内拡散流束[mol/(m<sup>2</sup>·s)]、 $Q$ は体積流量[m<sup>3</sup>/s]、 $u_e$ は仮想細孔内における溶質の移動速度[m/s]、 $u_0$ は毛管内における溶質の移動速度[m/s]、 $v_A$ は溶質のモル体積[m<sup>3</sup>/mol]。

仮想的な延伸流路長と実際の屈曲流路長の比  $L_e/L$  は、粒子内部の空隙率  $\varepsilon_p$  [-]の式より導かれる。

$$\varepsilon_p = \frac{V_e}{V_p} = \frac{A_e L_e}{A_p L} \quad \cdots(1.5.14)$$

$$\frac{L_e}{L} = \frac{\varepsilon_p}{A_e/A_p} \quad \cdots(1.5.15)$$

$N_{Ap}$ の式に代入する。

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{A_e/A_p} N_A \quad \cdots(1.5.16)$$

断面積比  $A_e/A_p$  が流路長比  $L_e/L$  の2乗に比例するものと仮定する。

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\alpha(L_c/L)^2} N_A \left[ \frac{A_c}{A_p} \propto \left( \frac{L_c}{L} \right)^2 \right] \quad \cdots(1.5.17)$$

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\alpha\tau_0} N_A \left[ \tau_0 \equiv \left( \frac{L_c}{L} \right)^2 \right] \quad \cdots(1.5.18)$$

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} N_A \left[ \tau \equiv \alpha\tau_0 \right] \quad \cdots(1.5.19)$$

ただし、 $\tau_0$ は迷路度[-]、 $\tau$ は修正された迷路度[-](活性炭 4、ゼオライト 3.4、一般に 2~4)。ここでは便宜上、 $\tau$ を迷路度または屈曲係数と呼ぶことにする。

単一毛管内拡散の式を代入すると、粒子内拡散流束  $N_{Ap}$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)]の総括式が導かれる。

( $Kn < 0.01$ ; 分子拡散域)

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \left( -D_M \frac{dC_A}{dz} \right) = -D_e \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_e}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_e}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \left[ D_e \equiv \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_M \right] \quad \cdots(1.5.20)$$

( $Kn > 10$ ; Knudsen 拡散域)

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \left( -D_K \frac{dC_A}{dz} \right) = -D_e \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_e}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_e}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \left[ D_e \equiv \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_K \right] \quad \cdots(1.5.21)$$

( $0.01 < Kn < 10$ ; 遷移域)

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \left( -D_N \frac{dC_A}{dz} \right) = -D_e \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_e}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_e}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \left[ D_e \equiv \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_N \right] \quad \cdots(1.5.22)$$

ただし、 $D_e$ は粒子内有効拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $l$ は細孔長さ[m]。  $\varepsilon_p/\tau$  値は、一般に 0.1 程度である。液相系の場合は、溶質の表面吸着に伴う濃度勾配を推進力とする表面拡散の影響が大きくなる。

$$N_{As} = -D_s \rho_p \frac{dq}{dz} = -D_s \rho_p \beta \frac{dC_A}{dz} \quad \cdots(1.5.23)$$

ただし、 $C_A$ は溶質濃度[mol/m<sup>3</sup>]、 $D_s$ は表面拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $N_{As}$ は表面拡散流束[mol/(m<sup>2</sup>·s)]、 $q$ は吸着量[mol-溶質/kg-吸着剤]、 $\beta$ は吸着定数[m<sup>3</sup>/kg](= $q_0/C_0$ )、 $\rho_p$ はみかけ粒子密度[kg/m<sup>3</sup>]。

液相系(活性炭-有機物水溶液系)における表面拡散係数の実験式として、次式がある。 **[文献 8]**

$$D_s = 1.1 \times 10^{-8} \exp\left(-5.32 \frac{T_b}{T}\right) \quad \cdots(1.5.24)$$

ただし、 $T_b$ は溶質の沸点[K]、 $T$ は吸着温度[K]。

気相系における表面拡散係数の実験式として、次式がある。 **[文献 9]**

$$D_s = 1.6 \times 10^{-6} \exp\left(-0.45 \times 10^{-3} \frac{Q_a}{mRT}\right) \quad \cdots(1.5.25)$$

ただし、 $m$ は吸着力を表す定数[-](溶質が極性分子の場合 1、非極性分子の場合 2)、 $Q_a$ は吸着熱[J/mol]、 $R$ は気体定数[J/(mol·K)]。

細孔拡散と表面拡散が同時に起こる場合の全粒子内拡散流束  $N_{At}$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)]は、次式となる。

$$N_{At} = N_{Ap} + N_{As} = -(D_e + D_s \rho_p \beta) \frac{dC_A}{dz} = -D_i \frac{dC_A}{dz} \quad [D_i \equiv D_e + D_s \rho_p \beta] \quad \cdots(1.5.26)$$

ただし、 $D_i$ は表面拡散項を考慮した粒子内拡散係数[m<sup>2</sup>/s]。

③膜内拡散 多孔質膜の場合は、Knudsen 拡散にしたがう。

$$N_{Am} = -D_e \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_e}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_e}{RT \delta_m} (p_{A1} - p_{A2}) = \frac{P_m}{\delta_m} (p_{A1} - p_{A2}) = k_m (p_{A1} - p_{A2})$$

$$\left[ P_m \equiv \frac{D_e}{RT \delta_m} = \frac{\varepsilon_p D_K}{\tau RT}, k_m \equiv \frac{P_m}{\delta_m} \right] \quad \cdots(1.5.27)$$

ただし、 $k_m$ は分圧基準の膜物質移動係数[mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa)]、 $N_{Am}$ は膜透過流束[mol/(m<sup>2</sup>·s)]、 $P_m$ は膜透過係数[mol/(m·s·Pa)]、 $\delta_m$ は膜厚[m]。

無孔質膜の場合は、溶解拡散モデルにしたがう。膜界面において Henry 型の溶解平衡式を適用する。

$$N_{Am} = -D_m \frac{dC_A}{dz} = \frac{D_m}{\delta_m} (C_{A1} - C_{A2}) = \frac{D_m S_m}{\delta_m} (p_{A1} - p_{A2}) = \frac{P_m}{\delta_m} (p_{A1} - p_{A2}) = k_m (p_{A1} - p_{A2}) \quad [P_m \equiv D_m S_m] \quad \cdots(1.5.28)$$

ただし、 $D_m$ は膜内拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $S_m$ は溶解度係数[mol/(m<sup>3</sup>·Pa)](=C/p)。

#### 【計算例(固体内拡散)】

活性炭粒子の細孔内部(比表面積 10<sup>6</sup> m<sup>2</sup>/kg, 細孔容積 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/kg, 空隙率 0.3)を純粋なアセトン蒸気(分子量 58, 粘度 9.5 μPa·s)が 1 気圧、100°Cの条件下で拡散するときの粒子内有効拡散係数[m<sup>2</sup>/s]を求めよ。

$$\lambda = 3.2(\mu/P)(RT/2\pi M_A)^{0.5} = (3.2)(9.5 \times 10^{-6}/101325)[(8314)(373.15)/\{(2\pi)(58)\}]^{0.5} = 27.682 \text{ nm}$$

$$r_e = 2V_e/S_e = (2)(10^{-3}/10^6) = 2 \text{ nm}$$

$$Kn = \lambda/r_e = 27.682/(2/2) = 27.682 \text{ (Knudsen 域)}$$

$$D_K = 97.0 r_e (T/M_A)^{0.5} = (97.0)(2 \times 10^{-9}/2)(373.15/58)^{0.5} = 2.4603 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_e = (\varepsilon_p/\tau) D_K = (0.3/4)(2.4603 \times 10^{-7}) = 1.8452 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \approx \boxed{1.84 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}}$$

#### 【計算例(固体内拡散)】

ゼオライト膜(膜厚 5 mm, 孔径 0.2 μm)の片側から純粋な酸素ガス(粘度 20 μPa·s)を 0.026 気圧、100°Cの条件下で透過させたところ、透過流束は 5.0×10<sup>-4</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s)であった。この膜の空隙率[-]を求めよ。また、この膜の片側から純粋な水素ガス(粘度 8.5 μPa·s)を 0.013 気圧、25°Cの条件下で透過させるときの透過流束[mol/(m<sup>2</sup>·s)]を求めよ。ただし、膜出口側のガス圧は 0 とみなす。

$$(\varepsilon_p \text{ の計算}) P = p_{A1} = (0.026)(101325) = 2634.4 \text{ Pa}$$

$$\lambda = 3.2(\mu/P)(RT/2\pi M_A)^{0.5} = (3.2)(20 \times 10^{-6}/2634.4)[(8314)(373.15)/\{(2\pi)(32)\}]^{0.5} = 3.0177 \text{ μm}$$

$$Kn = \lambda/r_e = 3.0177/(0.2/2) = 30.177 \text{ (Knudsen 域)}$$

$$D_K = 97.0 r_e (T/M_A)^{0.5} = (97.0)(0.2 \times 10^{-6}/2)(373.15/32)^{0.5} = 3.3123 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$N_{Am} = (D_e/RT \delta_m)(p_{A1} - p_{A2}) = (\varepsilon_p/\tau)(D_K/RT \delta_m)(p_{A1} - p_{A2})$$

$$\varepsilon_p = N_{Am} \tau (RT \delta_m / D_K) / (p_{A1} - p_{A2}) = (5.0 \times 10^{-4})(3.4)[(8.314)(373.15)(5 \times 10^{-3}) / (3.3123 \times 10^{-5})] / (2634.4 - 0)$$

$$= 0.30220 \approx \boxed{0.302}$$

$$(N_{Am} \text{ の計算}) P = p_{A1} = (0.013)(101325) = 1317.2 \text{ Pa}$$

$$\lambda = 3.2(\mu/P)(RT/2\pi M_A)^{0.5} = (3.2)(8.5 \times 10^{-6}/1317.2)[(8314)(298.15)/\{(2\pi)(2)\}]^{0.5} = 9.1713 \text{ } \mu\text{m}$$

$$Kn = \lambda/r_c = 9.1713/(0.2/2) = 91.713 \text{ (Knudsen 域)}$$

$$D_K = 97.0 r_c (T/M_A)^{0.5} = (97.0)(0.2 \times 10^{-6}/2)(298.15/2)^{0.5} = 1.1843 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_e = (\varepsilon_p/\tau) D_K = (0.30220/3.4)(1.1843 \times 10^{-4}) = 1.0526 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$N_{Am} = (D_e/RT\delta_m)(p_{A1} - p_{A2}) = [(1.0526 \times 10^{-5})/\{(8.314)(298.15)(5 \times 10^{-3})\}](1317.2 - 0) = 0.0011186 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$\doteq \boxed{1.12 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})}$$

## 参考文献

- [1] S. Chapman and T.G. Cowling; *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, 3rd Ed., Cambridge University Press (1970)
- [2] E.R. Gilliland; *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 681-685 (1934)
- [3] C.R. Wilke and P. Chang; *AIChE J.*, **1**, 264-270 (1955)
- [4] 化学工学協会編; 化学工学便覧 改訂四版, 丸善(1978), 1.2 章 状態定数(表 1.10)
- [5] C.J. Geankoplis; *Transport Processes and Separation Process Principles*, 4<sup>th</sup> Ed., Pearson Education Ltd. (1972) p.502
- [6] N. Anantharaman, K.M. Meera Sheriffa Begum; *Mass Transfer: Theory and Practice*, Prentice-Hall of India Pvt.Ltd. (2011) p.16
- [7] J. Kozeny; *Sitzb. Akad. Wiss., Wien, Math.-naturw. Kl.* **136** (Abt. II a), 271-306 (1927)
- [8] M. Suzuki and K. Kawazoe; *J. Chem. Eng. Japan*, **8** (1975) 379-382
- [9] K.J. Sladek, E.R. Gilliland and R.F. Baddour; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13** (1974) 100-105

## 問 題

- (1) 【混合気体の平均速度】空気が窒素 78 vol%、酸素 21 vol%、アルゴン 1 vol%からなるものとする。各成分の移動速度が 30 mm/s、25 mm/s、20 mm/s であるときの空気のモル平均速度  $u^*$  [mm/s]および質量平均速度  $v^*$  [mm/s]を求めよ。完全気体を仮定する。
- (2) 【等モル相互拡散】0.1 atm のエタノール蒸気が厚さ 5 mm の空気層を 1 気圧 40°C の条件下で等モル相互拡散する。空気層出口側のエタノール分圧が 0.02 atm のとき、エタノール蒸気のモル物質移動流束[mmol/(m<sup>2</sup>·s)]と拡散距離 2.5 mm におけるエタノール蒸気分圧[atm]を求めよ。ただし、空気中におけるエタノールの気相拡散係数は  $1.45 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s である。
- (3) 【等モル相互拡散】二つの容器が細い管で水平に連結されており、互いに 50 cm 離れている。容器 1 には 85 vol% のアセトン蒸気と 15 vol% の空気、容器 2 には 35 vol% のアセトン蒸気と 65 vol% の空気がそれぞれ封入されており、各容器の内部は 1 気圧 25°C に保たれている。アセトンと空気が等モルで相互に拡散するときのアセトン蒸気のモル物質移動流束[mmol/(m<sup>2</sup>·s)]と拡散距離 45 cm におけるアセトンの組成[vol%]を求めよ。ただし、空気中におけるアセトンの気相拡散係数は  $1.05 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s である。
- (4) 【一方拡散】0.08 atm のアセトン蒸気が厚さ 2.5 mm の空気層を 1 気圧 20°C の条件下で一方拡散する。空気層出口側のアセトン分圧が 0.01 atm のとき、アセトン蒸気のモル物質移動流束[mmol/(m<sup>2</sup>·s)]と拡散距離 2 mm におけるアセトン蒸気分圧[atm]を求めよ。ただし、空気中におけるアセトンの気相拡散係数は  $0.92 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s である。
- (5) 【一方拡散】8 vol% のベンゼン蒸気が厚さ 10 mm の空気層を 1 気圧 25°C の条件下で一方拡散する。空気層出口側のベンゼン組成が 0.2 vol% のとき、ベンゼン蒸気のモル物質移動流束[mmol/(m<sup>2</sup>·s)]と拡散距離 2 mm におけるベンゼンの組成[vol%]を求めよ。ただし、空気中におけるベンゼンの気相拡散係数は  $0.905 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s である。
- (6) 【液相拡散】15 mol% の食塩(密度 1100 kg/m<sup>3</sup>)が厚さ 5 mm の水層を一方拡散する。水層出口側の食塩濃度が 0.3 mol% のとき(密度 1000 kg/m<sup>3</sup>)、食塩(分子量 58.5)のモル物質移動流束[mmol/(m<sup>2</sup>·s)]と拡散距離 4 mm における食塩の組成[mol%]を求めよ。ただし、水中における食塩の液相拡散係数は  $1.26 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s である。
- (7) 【気相拡散係数】1 気圧 40°C の空気中(B)におけるエタノール(A)の気相拡散係数[m<sup>2</sup>/s]を Chapman-Enskog 式より求めよ。
- (8) 【液相拡散係数】25°C の水中(B)におけるアセトン(A)の液相拡散係数[m<sup>2</sup>/s]を Wilke & Chang 式より求めよ。水の粘度は 0.890 mPa·s とする。
- (9) 【固体内拡散】ゼオライト粒子の細孔内部(比表面積  $5 \times 10^5$  m<sup>2</sup>/kg, 細孔容積  $1.25 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/kg, 空隙率 0.3)を純粋な水素ガス(粘度 8.5 μPa·s)が 1 気圧、25°C の条件下で拡散するときの粒子内有効拡散係数[m<sup>2</sup>/s]を求めよ。

## 解 答

(1)  $y_A = n_A/n_T = (pV_A/RT)/(pV_T/RT) = V_A/V_T = 0.78$  (同温および同圧条件)

$y_B = n_B/n_T = (pV_B/RT)/(pV_T/RT) = V_B/V_T = 0.21$  (同温および同圧条件)

$y_C = n_C/n_T = (pV_C/RT)/(pV_T/RT) = V_C/V_T = 0.01$  (同温および同圧条件)

$u^* = N_T/C_T = (N_A + N_B + N_C)/(C_A + C_B + C_C) = (C_A u_A + C_B u_B + C_C u_C)/(C_A + C_B + C_C) = y_A u_A + y_B u_B + y_C u_C$

$u^* = (0.78)(30) + (0.21)(25) + (0.01)(20) = 28.85 \text{ mm/s} \doteq \boxed{28.9 \text{ mm/s}}$

$M_{av} = y_A M_A + y_B M_B + y_C M_C = (0.78)(28) + (0.21)(32) + (0.01)(40) = 28.96$  (空気の平均分子量)

$w_i = \rho_i/\rho_T = M_i C_i/M_{av} C_T = (M_i/M_{av})(C_i/C_T) = (M_i/M_{av})(n_i/V)/(n_T/V) = (M_i/M_{av})(p_i/RT)/(P_T/RT) = (M_i/M_{av})(p_i/P_T) = (M_i/M_{av})y_i$

$w_A = (M_A/M_{av})y_A = (28/28.96)(0.78) = 0.75414$

$w_B = (M_B/M_{av})y_B = (32/28.96)(0.21) = 0.23204$

$w_C = (M_C/M_{av})y_C = (40/28.96)(0.01) = 0.013812$

$v^* = n_T/\rho_T = (n_A + n_B + n_C)/(\rho_A + \rho_B + \rho_C) = (\rho_A v_A + \rho_B v_B + \rho_C v_C)/(\rho_A + \rho_B + \rho_C) = w_A v_A + w_B v_B + w_C v_C = w_A u_A + w_B u_B + w_C u_C$

$v^* = (0.75414)(30) + (0.23204)(25) + (0.013812)(20) = 28.701 \text{ mm/s} \doteq \boxed{28.7 \text{ mm/s}}$

(2)  $N_A = (\mathcal{D}_{AB}/RTz)(p_{A1} - p_{A2}) = [(1.45 \times 10^{-5})/\{(0.082 \times 10^{-3})(313.15)(0.005)\}](0.1 - 0.02)$

$= 9.0348 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \doteq \boxed{9.03 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})}$

$(p_A - p_{A1})/(p_{A1} - p_{A2}) = (z - z_1)/(z_1 - z_2)$

$p_A = (p_{A1} - p_{A2})(z - z_1)/(z_1 - z_2) + p_{A1} = (0.1 - 0.02)(2.5 - 0)/(0 - 5) + 0.1 = \boxed{0.06 \text{ atm}}$

(3)  $y_{A1} = n_{A1}/n_T = (pV_{A1}/RT)/(pV_T/RT) = V_{A1}/V_T = 0.85$  (同温および同圧条件)

$y_{A2} = n_{A2}/n_T = (pV_{A2}/RT)/(pV_T/RT) = V_{A2}/V_T = 0.15$  (同温および同圧条件)

$p_{A1} = P_T y_{A1} = (1)^{\text{atm}}(0.85) = 0.85 \text{ atm}$

$p_{A2} = P_T y_{A2} = (1)^{\text{atm}}(0.15) = 0.15 \text{ atm}$

$N_A = (\mathcal{D}_{AB}/RTz)(p_{A1} - p_{A2}) = [(1.05 \times 10^{-5})/\{(0.082 \times 10^{-3})(298.15)(0.50)\}](0.85 - 0.15) = 6.0126 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

$N_A \doteq \boxed{6.01 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})}$

$(y_A - y_{A1})/(y_{A1} - y_{A2}) = (z - z_1)/(z_1 - z_2)$

$y_A = (y_{A1} - y_{A2})(z - z_1)/(z_1 - z_2) + y_{A1} = (0.85 - 0.15)(45 - 0)/(0 - 50) + 0.85 = 0.22$

$V_A/V_T = y_A = 0.22 = \boxed{22 \text{ vol}\%}$

(4)  $p_{B1} = P_T - p_{A1} = 1 - 0.08 = 0.92 \text{ atm}$

$p_{B2} = P_T - p_{A2} = 1 - 0.01 = 0.99 \text{ atm}$

$p_{B,lm} = (p_{B1} - p_{B2})/\ln(p_{B1}/p_{B2}) = (0.92 - 0.99)/\ln(0.92/0.99) = 0.95457$

$N_A = (\mathcal{D}_{AB} P_T / RT z p_{B,lm})(p_{A1} - p_{A2}) = [\{(0.92 \times 10^{-5})(1)\}/\{(0.082 \times 10^{-3})(293.15)(0.0025)(0.95457)\}](0.08 - 0.01)$

$N_A = 0.011226 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \doteq \boxed{11.2 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})}$

$(P_T - p_A)/(P_T - p_{A1}) = [(P_T - p_{A2})/(P_T - p_{A1})]^{(z-z_1)/(z_2-z_1)}$

$p_A = P_T - (P_T - p_{A1})[(P_T - p_{A2})/(P_T - p_{A1})]^{(z-z_1)/(z_2-z_1)} = 1 - (1 - 0.08)[(1 - 0.01)/(1 - 0.08)]^{(2-0)/(2.5-0)}$

$p_A = 0.024413 \text{ atm} \doteq \boxed{0.0244 \text{ atm}}$

(5)  $y_{A1} = n_{A1}/n_T = (pV_{A1}/RT)/(pV_T/RT) = V_{A1}/V_T = 0.08$  (同温および同圧条件)

$y_{A2} = n_{A2}/n_T = (pV_{A2}/RT)/(pV_T/RT) = V_{A2}/V_T = 0.002$  (同温および同圧条件)

$p_{A1} = P_T y_{A1} = (1)^{\text{atm}}(0.08) = 0.08 \text{ atm}$

$$p_{A2}=P_T y_{A2}=(1)^{\text{atm}}(0.002)=0.002 \text{ atm}$$

$$p_{B1}=P_T - p_{A1}=1 - 0.08=0.92 \text{ atm}$$

$$p_{B2}=P_T - p_{A2}=1 - 0.002=0.998 \text{ atm}$$

$$p_{B,\text{lm}}=(p_{B1} - p_{B2})/\ln(p_{B1}/p_{B2})=(0.92 - 0.998)/\ln(0.92/0.998)=0.95847$$

$$N_A=(\mathcal{D}_{AB}P_T/RTz p_{B,\text{lm}})(p_{A1} - p_{A2})=[\{(0.905 \times 10^{-5})(1)\}/\{(0.082 \times 10^{-3})(298.15)(0.01)(0.95847)\}](0.08 - 0.002)$$

$$N_A=3.0124 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \doteq \boxed{3.01 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})}$$

$$(1 - y_A)/(1 - y_{A1})=[(1 - y_{A2})/(1 - y_{A1})]^{(\varepsilon - z_1)/(\varepsilon_2 - z_1)}$$

$$y_A=1 - (1 - y_{A1})[(1 - y_{A2})/(1 - y_{A1})]^{(\varepsilon - z_1)/(\varepsilon_2 - z_1)}=1 - (1 - 0.08)[(1 - 0.002)/(1 - 0.08)]^{(2-0)/(10-0)}$$

$$V_A/V_T=y_A=0.064903 \doteq \boxed{6.49 \text{ vol}\%}$$

$$(6) M_{\text{av},1}=x_{A1}M_A+x_{B1}M_B=(0.15)(58.5)+(0.85)(18)=24.075 \text{ kg}/\text{kmol}$$

$$M_{\text{av},2}=x_{A2}M_A+x_{B2}M_B=(0.003)(58.5)+(0.997)(18)=18.121 \text{ kg}/\text{kmol}$$

$$C_{\text{av}}=[(\rho_1/M_{\text{av},1})+(\rho_2/M_{\text{av},2})]/2=[(1100/24.075)+(1000/18.121)]/2=50.437 \text{ kmol}/\text{m}^3=50437 \text{ mol}/\text{m}^3$$

$$x_{B,\text{lm}}=(x_{B1} - x_{B2})/\ln(x_{B1}/x_{B2})=(0.85 - 0.997)/\ln(0.85/0.997)=0.92154$$

$$N_A=(\mathcal{D}_L C_{\text{av}}/z x_{B,\text{lm}})(x_{A1} - x_{A2})=[\{(1.26 \times 10^{-9})(50437)\}/\{(0.005)(0.92154)\}](0.15 - 0.003)$$

$$N_A=2.0274 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \doteq \boxed{2.03 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})}$$

$$(1 - x_A)/(1 - x_{A1})=[(1 - x_{A2})/(1 - x_{A1})]^{(\varepsilon - z_1)/(\varepsilon_2 - z_1)}$$

$$x_A=1 - (1 - x_{A1})[(1 - x_{A2})/(1 - x_{A1})]^{(\varepsilon - z_1)/(\varepsilon_2 - z_1)}=1 - (1 - 0.15)[(1 - 0.003)/(1 - 0.15)]^{(4-0)/(5-0)}$$

$$x_A=0.034305 \doteq \boxed{3.43 \text{ mol}\%}$$

$$(7) \sigma_{AB}=(\sigma_A+\sigma_B)/2=(4.530+3.711)/2=4.1205$$

$$(\varepsilon/\kappa)_{AB}=[(\varepsilon/\kappa)_A(\varepsilon/\kappa)_B]^{0.5}=[(362.6)(78.6)]^{0.5}=168.82 \text{ (幾何平均)}$$

$$\kappa T/\varepsilon=T/(\varepsilon/\kappa)_{AB}=313.15/168.82=1.8549$$

$$\Omega_D=\Omega_{D1.80}+(\Omega_{D1.90}-\Omega_{D1.80})(\kappa T/\varepsilon - \kappa T/\varepsilon_{1.80})/(\kappa T/\varepsilon_{1.90} - \kappa T/\varepsilon_{1.80}) \text{ (直線補間)}$$

$$\Omega_D=1.116+(1.094 - 1.116)(1.8549 - 1.80)/(1.90 - 1.80)=1.1039$$

$$\mathcal{D}_{AB}=1.858 \times 10^{-3} T^{1.5}[(1/M_A)+(1/M_B)]^{0.5}/(P_T \sigma_{AB}^2 \Omega_D)$$

$$\mathcal{D}_{AB}=(1.858 \times 10^{-3})(313.15)^{1.5}[(1/46)+(1/28.8)]^{0.5}/[(1)(4.1205)^2(1.1039)]=0.13053 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\mathcal{D}_{AB} \doteq \boxed{1.30 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}} \text{ (文献値 } 1.45 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})$$

$$(8) V_m(\text{CH}_3\text{COCH}_3)=3C+6H(\text{化合物})+O(\text{アルデヒド、ケトン})=(3)(14.8)+(6)(3.7)+7.4=74$$

$$\mathcal{D}_L=7.4 \times 10^{-8} T(\gamma M)^{0.5}/(\mu V_m^{0.6})$$

$$\mathcal{D}_L=(7.4 \times 10^{-8})(298.15)[(2.6)(18)]^{0.5}/[(0.890)(74)^{0.6}]$$

$$\mathcal{D}_L=1.2819 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \doteq \boxed{1.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}} \text{ (文献値 } 1.16 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$$

$$(9) \lambda=3.2(\mu/P)(RT/2\pi M_A)^{0.5}=(3.2)(8.5 \times 10^{-6}/101325)[(8314)(298.15)/\{(2\pi)(2)\}]^{0.5}=119.22 \text{ nm}$$

$$r_e=2V_e/S_e=(2)(1.25 \times 10^{-4}/5 \times 10^5)=0.5 \text{ nm}$$

$$Kn=\lambda/r_e=119.22/(0.5/2)=476.88 \text{ (Knudsen 域)}$$

$$D_K=97.0 r_e(T/M_A)^{0.5}=(97.0)(0.5 \times 10^{-9}/2)(298.15/2)^{0.5}=2.9608 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_e=(\varepsilon_p/\tau)D_K=(0.3/3.4)(2.9608 \times 10^{-7})=2.6124 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \doteq \boxed{2.61 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}}$$

令和4年10月23日作成