

周波数応答法によるゼオライト細孔内への気体の拡散・吸着の解析

(豊橋技科大院工) 柴田 祐希・竹口 翔太・○松本 明彦

【緒言】 多孔体の気体吸着では、気体分子の細孔外表面への吸脱着過程と細孔内の拡散過程が影響する。周波数応答法 (FR 法) は、体積 V_e の閉鎖系内で多孔体と気体が圧力 P_e で吸着平衡にあるとき、系の体積 V を正弦波的に振幅 ΔV で変化させて生ずる圧力 P の時間変化を測定し、 ΔV 、 ΔP との位相差の解析から多孔体外表面の吸着速度定数、細孔内の拡散係数などを決定する手法である¹⁾。本研究は 5A, LSX ゼオライトへの Kr 吸着をモデル系として、細孔内拡散と吸着量の相関を FR 法で解析した。

【理論】 閉鎖系内で多孔体と気体が吸着平衡にあるとき、系の V を正弦波的に角速度 ω 、振幅 ΔV で変化させると、 V は時間 t の関数として $V = V_e(1 - ve^{i\omega t})$ と表され、圧力 P と吸着量 A はそれぞれ $P = P_e\{1 - pe^{i(\omega t + \phi)}\}$ 、 $A = A_e\{1 - ae^{i(\omega t + \phi - \psi)}\}$ となる²⁾。ここで、 V_e 、 P_e 、 A_e は $t=0$ での V 、 P 、 A をそれぞれ表し、 v 、 p 、 a はそれぞれ V 、 P 、 A の振幅比を示す。 ϕ は V と P の、 ψ は P と A の位相差である。吸着による気体の物質量の減少量と吸着質の物質量の増加量は等しいので、 A は P 、 V と ϕ を用いて表せる。さらに、 A は吸脱着速度式 (Langmuir 型) と細孔内拡散方程式から、吸着速度定数、拡散係数と角速度 ω を用いて表される。つまり、 A は P 、 V 、 ϕ の測定から実験的に、また吸着速度定数、拡散係数と角速度 ω から理論的にそれぞれ求められる。 A の実験値と理論値が等しいとすると、吸着速度定数と拡散係数が決定できる。測定は様々な A で行うため、比較は a で行うとして、 a の実験値と理論値が等しいとすると、 $\{(v\cos\phi - 1) - i v \sin\phi\} / K_e = p(a\delta_{3c} - ia\delta_{3s})$ となる。ここで左辺は実験から、右辺は理論から求めた a を表す。 K_e は吸着等温線の傾きに比例する定数であり、 $a\delta_{3c}$ 、 $a\delta_{3s}$ は各定数と ω より決まる関数である。各定数は上式の虚部と実部のフィッティングにより求める。

【実験】 1 mPa, 393 K で真空前処理した zeolite 5A, Li-LSX, Na-LSX を用い、298 K で Kr 吸着を測定した。測定は体積可変部を有する容量法吸着測定装置を用いた。吸着等温線を測定するとともに、種々の P_e において $\omega = 0.04 \sim 2.92$ rad/s で V を $\pm 2.8\%$ 変化させたときの P の変化を測定した。

【結果・考察】 Na-LSX の $P_e = 0.87$ Pa での a の実験値と理論値を図 1 に示す。 $\log\omega \sim -2$ の a の変化は粒界への吸着により、 $\log\omega \sim 0$ の変化は細孔内への表面吸脱着・細孔内拡散による。各試料のそれぞれの Pe の結果についても同様の作図を行い、拡散時定数 \tilde{D} を求めた。 \tilde{D} と各 Pe での A_e との相関を調べると、Zeolite 5A では A の増加とともに \tilde{D} も漸次増加した。この結果は、分子シミュレーションの結果と一致した³⁾。一方、LSX では A の増加に伴う \tilde{D} の顕著な変化はみられなかった。 \tilde{D} は Li-LSX > Na-LSX であった。これは、陽イオン半径が小さいほどゼオライトの実効細孔径が大きくなるためと考えられる。

参考文献 1) Y. Yasuda and Y. Suzuki and H. Fukada, *J. Phys. Chem.*, **95**, 2486(1991). 2) Y. Yasuda, *Heter. Chem. Rev.*, **1**, 103(1994), 3) R. Krishna and J. M. van Baten, *Chem. Eng. Technol.*, **30**, 1235(2007).

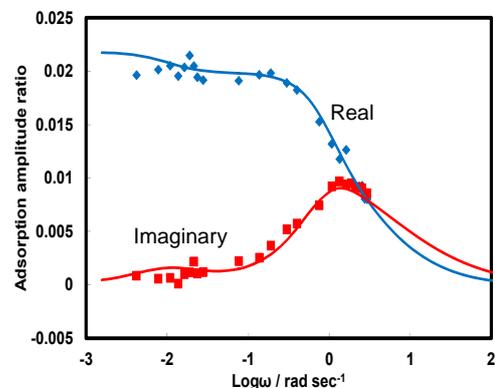


Fig.1 Variation of a by ω at $P_e = 0.87$ kPa
■,◆:observed, lines : calculated

Analysis of Gas Diffusion and Desorption Processes in Zeolite Micropores by Frequency Response Method

Y. SHIBATA, S. TAKEGUCHI, A. MATSUMOTO (Toyohashi Univ. of Tech., aki@tut.jp)

Diffusion and adsorption processes of Kr in zeolite 5A, Li- and Na-LSX were analyzed by the aid of frequency response (FR) method. The FR method is useful tool to analyze the adsorption process with separating the contribution of adsorption and diffusion in pores of adsorbents, in which variation of pressure by sinusoidal variation of volume of a closed adsorption system was recorded. Time constant for diffusion of Kr (\tilde{D}) in these zeolites were successfully estimated. In the adsorption on zeolite 5A, \tilde{D} increased monotonously with increasing the adsorbed amount, however, significant change of \tilde{D} was not observed in the adsorption on LSX regardless of the sorption uptake. \tilde{D} of the adsorption on Li-LSX is higher than that of Na-LSX. Li-LSX has wider effective pore diameter of than Na-LSX, which would give rise to the differences in \tilde{D} .