

ては問題となる点があるけれども、一應 $U < 0$ の領域に止めるのが安全と考えられる。すなわち $U < 0$ より

$$|z - r_0| < \frac{\ln\left(1 + \sqrt{1 - \frac{D}{Q-D}}\right)}{a} \dots\dots\dots (14)$$

が得られ、これで dz についての積分限界があたえられる。吸着原子の xy 面上の運動に対しては $U \max(x, y) \sim 1 \text{ kcal/mol}$ である所から簡単のため無視したが、これらをも取扱った結果及び実際の数値計算の結果については次報において報告する、更に、解離吸着のモデルに對し Sherman 等⁶⁾ のような表面上特定の孤立 2 原子分子を考えるかどうかにより等圧線の表式は全く異つてくるが、それは Eucken 等⁷⁾ の實測している $\frac{\text{吸着分子}}{\text{吸着原子}} = 0.08 \sim 0.2$ という値がどのようなモデルからあたえられるかによつても一應の判定がつくと考えられる。

文 献

- 1) H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc, **53**, 598 (1931)
- 2) Fowler, Statistical Mechanics P. 829
- 3) T. L. Hill, J. Chem. Phys., **16**, 181 (1948)
- 4) Pitzer, Gwinn, J. Chem. Phys., **10**, 428 (1942)
- 5) J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [A] **150**, 442 (1935)
- 6) A. Sherman H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2661 (1932)
- 7) A. Eucken, W. Hunsmann, Z. phys. Chem., [B] **44**, 163 (1939)

(昭和 24 年 3 月 6 日 受理)

流動法による活性炭へのエチレン 及び炭酸ガスの吸着

Adsorption of Ethylene and Carbondioxide on the
Active Carbon by the Flowmethod

多羅間公雄・熊田 誠・入江恒夫・早川修一・森島直正

Kimio Tarama, Makoto Kumada, Tsuneo Irie, Syuichi Hayakawa and Naomasa Morishima

活性炭によるエチレン及び炭酸ガスの吸着の研究に於て、流動法を用いて吸着進行状態を調べた研究は餘りなく、吾々は先にガス状炭化水素合成の研究を行つた際、生成ガス捕集装置設計の基礎的數値を得る必要から本實驗を行つた。

先づ乾燥空気を飽和させた活性炭にエチレン、炭酸ガスを夫々單獨に通じて吸着状態を調べた。なお比較のため靜的方法にても飽和吸着量を求めた。流動法による吸着進行状態は最初出

	實驗番號	溫 度 °C	ガス濃度 %	ガス流速 l/hr	飽 和 吸 着 量 As cc/g	被吸着ガス 放出開始迄 の吸着量 A ₁ cc/g	完全吸着率 $\frac{A_1}{A_s} \times 100\%$
C ₂ H ₄	A-20	-75	99.6	0.99	172.0	168.8	97.7
	A-14	-40	94.0	0.79	128.6	122.8	95.5
	A-13	-20	94.0	0.81	119.8	108.2	90.3
	A- 5	0	93.2	0.52	94.7	89.3	94.3
	A- 6	0	93.0	0.73	93.3	86.2	92.4
	A- 7	0	93.3	1.18	99.7	90.3	91.1
	A-12	0	99.6	3.24	94.6	78.2	82.7
	A- 8	0	44.7	0.64	74.2	64.8	87.4
	A- 9	0	22.0	0.58	63.9	46.6	73.0
	A-10	0	6.0	0.51	27.3	19.6	71.8
	A-17	20	99.6	0.86	81.3	76.7	94.4
	E- 3	-20	100	(靜方	125.1	—	—
	E- 4	0	100	的	105.9	—	—
	E- 1	20	100	法	89.0	—	—
CO ₂	A-C-7	0	94.3	0.50	72.9	66.5	91.3
	A-C-3	0	100	1.42	75.5	64.1	84.9
	A-C-8	20	96.6	0.51	63.1	56.2	89.1
	A-C-9	20	99.4	1.48	50.5	44.8	88.7
	C-4	0	100	(靜方	79.3	—	—
	C-2	20	100	的	63.8	—	—
				法			

ガスとしては吸着していた空気のみが放出されるが、被吸着ガスが出ガス中に現れ始めると急激に出ガス量が増加し、その後短時間にて飽和に達する。活性炭温度、ガス流速及びガス濃度を變化した場合の實驗結果は一括して上表に示した。此處に完全吸着率とは被吸着ガスが出ガス中に放出され始める迄の吸着率を言う。

表より判る様に流動法による飽和吸着量 A_s は靜的方法のものに比し僅か少い結果を得た。エチレン飽和吸着量 A_s はガス流速によつて影響を受けぬが、温度によつては $-75 \sim 20^\circ\text{C}$ の間で $\log A_s : T^\circ\text{C}$ とが直線關係を以て變化し、又エチレン濃度と吸着量の關係はLangmuirの等溫式を満足する。エチレンの完全吸着率は温度により餘り變らず、流速 l/hr 程度では90%以上で、流速大なる程、ガス濃度低い程小となる。炭酸ガスは -20°C に於てはエチレンと大體同量吸着されるが、 0°C 以上ではエチレンに比し吸着量が少く、完全吸着率も僅か小なることを認めた。

次に 0°C にて靜的方法によつて炭酸ガスを飽和させた活性炭に純エチレンを 1.0l/hr の流速で通すると、最初は炭酸ガスのみ放出されるが、炭酸ガス、エチレン兩ガスの總吸着量が1210 cc/13 gr に達した時、出ガス中にエチレンが放出され始めた。又僅かの炭酸ガスは容易に脱着し得なかつた。逆にエチレンを先に 0°C で靜的方法で飽和させた活性炭に純炭酸ガスを0.7l/hr の流速で通じた場合には、最初から出ガス中に 1.1%の炭酸ガスが検出された。即ち飽和吸着

量の少い炭酸ガスの方が極めて放出され易いことが明らかとなつた。

更に炭酸ガス，エチレン混合ガス（混合比 0.88:1 及び 4.7:1）を 0°C に於て空気を飽和した活性炭に 1.1l/hr の流速で通じると，始めは空気のみが放出されるが，全ガス吸着量が 1200 cc/13 gr を越えると先づ炭酸ガスの放出が始まり，僅か遅れてエチレンも出始め，それ以後はエチレンの吸着量のみが増し，炭酸ガスの吸着量は逆に減少する．かくの如く 0°C の場合全ガス吸着量 1200cc を少し越えた點にて炭酸ガス吸着量が最高値を示し又，エチレンの放出が開始されることは興味ある事實である。

以上の實驗結果から活性炭表面の吸着力が均一でないこと，吸着速度は本實驗のガス流速に比し充分大であることなどが知られる。

扱て活性炭へのガス吸着進行状態を模型的に圖の如く表し得るものとすれば色々の實驗結果が定性的乍ら説明出来るのである．即ち圖(I)は空気を飽和した活性炭へのエチレンの吸着状態を示したもので，AB は氣相に於けるエチレン濃度の變化を示す線，CD はエチレン吸着率（全表面中エチレンで覆われている表面の割合）の變化を示す線で，時間経過と共に AB, CD 線が出口方向へ移動し。

A 點が出口に達した時にエチレンが出口ガス中に出始め，D 點が出口に達すれば飽和に達する．AB, CD 線の傾斜は實驗結果より推して極めて急であると思われる故 CD 線を近似的に Z なる垂線で置き換えて，飽和された層と全然吸着していない層とに分けられるとすれば，吾々が求めた完全吸着率とは A 點が出口に達した時の未吸着層の厚さが，全活性炭層の何%に當るかを示すものとなる．而して完全吸着率 A_1/A_s とガス流速 V との關係をエチレンの場合に就き調べるに， $\log(1-A_1/A_s)$ と $\tau(=(1-A_1/A_s) \times l/v)$ とが大體直線關係にある様で，これはエチレン放出開始時に於ける上述の未吸着層をエチレンが通過するに要する時間 (τ に比例) 内にこの層を飽和するに要するだけのエチレンが吸着されることを意味するものと思われる．又混合ガス吸着の場合炭酸ガス吸着量が最大値を示すことも，上の模型的考えで充分説明出来る（圖の(II)参照）。

(昭和 24 年 3 月 6 日 受理)

