

多孔質体内拡散吸着過程のモンテカルロシミュレーション*

下本 豪紀^{*1}, 長谷 隆^{*2}Monte Carlo Simulation of Diffusion and Adsorption Processes
in Porous Media

Hidenori SHITAMOTO and Takashi NAGATANI

A Monte Carlo method is presented to simulate the diffusion process with adsorption in porous media. The result of Monte Carlo simulation is compared with that of the difference equation method. It is shown that the Monte Carlo method is more efficient than the difference equation method. The effect of configuration of the adsorption particles upon the total concentration of molecules is investigated by the use of the Monte Carlo method. It is found that the configuration of the adsorption particles has an important effect on the diffusion and adsorption processes. Also, the effect of the adsorption rate upon the total concentration is studied.

Key Words: Monte Carlo Method, Porous Media, Diffusion, Adsorption, Difference Equation

1. 緒言

吸着過程は古くから工業的に利用されている化学プラントの単位操作のひとつである。最近では環境問題の立場から水および空気などの浄化のために各種の吸着剤の開発が進められている。現在、工業的に使用される吸着剤は、多孔性で内部表面積が著しく大きく、吸着性のよい固体である。普通に用いられるのは活性炭、シリカゲル、モレキュラー・シーブなどであるが、活性アルミナ、活性白土、骨炭なども使われている^{(1),(2)}。

ある一定重量の吸着剤によって吸着されるガス量は、吸着粒子（固体）およびその配置によって著しく変化する。吸着粒子の表面積の大きさ、表面の構造、細孔の大きさおよび分布、表面の清浄さ、これらはすべて重要な役割を持っている。また気体の吸着性、すなわち一定の温度、圧力である吸着粒子に吸着される量は被吸着気体の性状にも依る⁽³⁾。

このような現象を解明するために化学的立場からの解析が行われているが、上に示す多くの条件のほか、吸着に伴う発熱やそれによって生じる複雑な化学反応のためあまり厳密な解析は行われていない。

このような複雑な吸着過程を単純化してこのプロセスを解析する試みがなされている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。一般的には濃度場を記述する微分方程式を差分法を用いて計算機で数値シミュレーションを行っている。この手法では複雑な幾何学的配置を持つ多孔質体内吸着過程に対しては計算時間が非常にかかる。吸着粒子が周期的に配置されている場合には、一個の吸着粒子を含む単位セルについて計算を行う方法がよく用いられている。しかし、この方法は多孔質体内に吸着粒子がランダムに配置されている場合には使えないといった欠点もある。

そこで本研究では二次元多孔質体内における拡散吸着過程の解析を分子動力学の立場からモンテカルロ法^{(7),(8)}を用いて行う。このモンテカルロ法は希薄気体流れを含む様々な分野においても利用されている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。本研究では実際の吸着過程を単純化したモデルについて Multiparticle モンテカルロ法⁽¹²⁾を用いてシミュレーションを行う。この Multiparticle モンテカルロ法は濃度場の時間的発展を考慮することができるという大きな利点を持っている。さらに差分法では考慮することが難しかった吸着剤の複雑な配置や表面における吸着反応を考慮することができ、計算時間の短縮も期待される。また本研究では提案した Multiparticle モンテカルロ法と差分法による解析との定量的な比較を行い、その有効性についても議論する。

* 原稿受付 1997年11月17日。

*1 学生員、静岡大学大学院(〒432-8561 浜松市城北3-5-1)。

*2 正員、静岡大学工学部。

主な記号

- C : 分子濃度
 D : 拡散定数
 k : 吸着速度定数
 $\hat{C}_{(i,j)}(\hat{t})$: 時刻 \hat{t} でのサイト (i, j) における分子濃度の無次元量
 $p_{(i,j)}(\hat{t})$: 時刻 \hat{t} でのサイト (i, j) における分子存在確率
 P_A : 吸着確率
 C_I : 初期分子濃度
 ϕ : 吸着粒子の体積分率
 κ : 熱拡散率
 τ : 代表時間
 h : 代表長さ
 Fo : フーリエ数 ($\kappa\tau/h$)
 Le : ルイス数 (κ/D)

2. モデルとシミュレーション

2.1 基礎方程式 本研究では吸着される分子（以後分子とよぶ）が二次元空間を拡散し、吸着粒子（吸着剤を構成する粒子）の表面で吸着される過程をシミュレートする。このときの分子の輸送方程式は次式で与えられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (1)$$

ここで C (mol/m³), D (m²/s) はそれぞれ分子の濃度、拡散定数である。また吸着粒子表面および容器壁における境界条件はそれぞれ

$$kC = D \frac{\partial C}{\partial n} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial n} = 0 \quad (3)$$

で表される。ここで k (m/s), $\partial C / \partial n$ (mol/m⁴) はそれぞれ吸着速度定数、法線方向の濃度勾配である。これら 3 式を代表時間 τ (s)、代表長さ h (m) で無次元化すると

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{t}} = \frac{Fo}{Le} \left(\frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial \hat{x}^2} + \frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial \hat{y}^2} \right) \quad (4)$$

$$(1 - P_A) \frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{n}} - P_A \hat{C} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{n}} = 0 \quad (6)$$

が得られる。 Fo, Le はそれぞれフーリエ数、ルイス数であり、式中の \wedge はそれぞれの記号の無次元量を表している。式 (5) における P_A は $P_A = kh / (D + kh)$ で表され、これは本シミュレーションにおける吸着反応を支配するパラメータ（吸着確率）に相当する。また式 (4) を差分化すると

$$\hat{C}_{(i,j)}(\hat{t}+1) = \frac{1}{4} \left\{ \hat{C}_{(i-1,j)}(\hat{t}) + \hat{C}_{(i+1,j)}(\hat{t}) + \hat{C}_{(i,j-1)}(\hat{t}) + \hat{C}_{(i,j+1)}(\hat{t}) \right\} \quad (7)$$

が得られる。ここで $\hat{C}_{(i,j)}(\hat{t})$ は時刻 \hat{t} でのサイト (i, j) における分子濃度の無次元量であり、 $Fo/Le = 1/4$ すなわち $\tau = h^2/4D$ の関係を満たしている。このような τ の値を選んだ理由は τ が $h^2/4D$ より大きい範囲では解が不安定になるためである⁽¹³⁾。

拡散過程をブラウン運動で近似すると以下の分子存在確率の保存則が成立する。時刻 $(\hat{t}+1)$ にサイト (i, j) に分子を見いだす確率 $p_{(i,j)}(\hat{t}+1)$ は次式で表される。

$$p_{(i,j)}(\hat{t}+1) = \frac{1}{4} \left\{ p_{(i-1,j)}(\hat{t}) + p_{(i+1,j)}(\hat{t}) + p_{(i,j-1)}(\hat{t}) + p_{(i,j+1)}(\hat{t}) \right\} \quad (8)$$

ここで右辺の各項は最近接サイトから遷移確率 $1/4$ でサイト (i, j) に分子が流入する確率を表している。本研究では式 (5) と (8) を用い、Multiparticle モンテカルロ法によって分子の移動および吸着過程をシミュレートする。

式 (7) の差分方程式は 4 個の最近接格子点における分子濃度の保存を表し、式 (8) は図 1 に示すような分子の存在確率の保存を表している。またモンテカルロ法における 1 タイムステップは差分法における代表時間 τ に等しい。

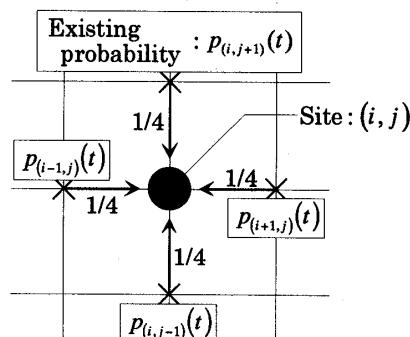


Fig. 1 Conservation of probability

2.2 モデル 本シミュレーションにおけるモデルを図2に示す。多孔質体を構成する吸着粒子の形状は正方形で近似する。また吸着粒子は二次元空間に規則的ならびに不規則的に配置されている。計算に用いた吸着粒子の配置はシミュレーション結果の所で示す。図中の黒い正方形と丸はそれぞれ吸着粒子と分子を表している。吸着粒子があらかじめ配置された二次元の密閉容器内（容器の壁は反射壁）に分子が存在している。この分子は容器内を拡散のみに支配されて移動し、吸着粒子に触れるときある吸着確率 P_A で吸着され、残りの確率 $(1 - P_A)$ で反射する。

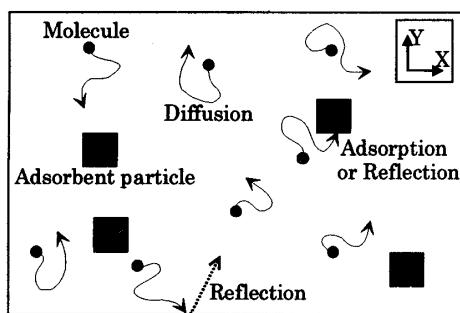


Fig. 2 Simulation model

2.3 シミュレーション法 本研究では濃度場の時間的発展を考慮することができる Multiparticle モンテカルロ法を用いてシミュレーションを行う。本シミュレーションにおける計算領域は X, Y 方向とともに 600 サイトの正方格子である。図3にこのシミュレーション法のモデルを示す。計算領域内には吸着粒子が配置されていて、計算領域に対する体積分率は ϕ で表される。まず計算領域内の吸着粒子を除く部分に分子を初期濃度 C_1 に対応する数だけ割り振る。例えば $\phi = 10\%$, $C_1 = 10\%$ のとき最初に割り振られる分子数は $600 \cdot 600 (1-0.1) 0.1 = 32400$ である。分子の移動は格子点に拘束されるものとし、ある 1 個の分子を抽出し以下の規則により分子を 1 回だけ移動させる。抽出された分子の最近接格子点に分子が存在しないとき、その分子を一定の遷移確率で移動させる。例えば分子の配置が図3のようなとき、分子 A_1 に着目すると A_1 は 4 個の最近接格子点のいずれか 1 個に移動することができる。また分子 B_1, C_1 に着目すると B_1, C_1 はそれぞれ 3, 2 個の最近接格子点のいずれか 1 個に移動することができる。このときの移動する方向は遷移確率で決定されるが、分子 D_1 に関しては移動することができない。本研究では分子の移動は拡散のみによって支配されるため遷移確率は 4 方向すべて同じ $1/4$ である。また分子が計算領域境界に達したときには反射する。このような手続

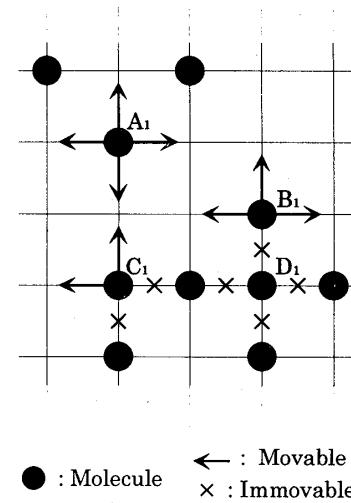


Fig. 3 Multiparticle Monte Carlo method

きの後、吸着粒子表面に到着した分子はある確率で吸着され、残りの確率で反射する。本シミュレーションではこの吸着速度を表すパラメータとして吸着確率 P_A を用いる。この P_A の値が小さければ分子は吸着されにくく反射しやすい。逆に大きいときには分子は吸着されやすい。すなわち $P_A = 0$ のときには分子は全く吸着されず、 $P_A = 1$ のときには分子は吸着粒子表面に到着した時点で吸着される。

本シミュレーションでは計算領域内に存在する分子をランダムに抽出し上記の手続きを一回踏む。ただしこのとき一度抽出された分子は抽出されない。計算領域内全ての分子を抽出し終えたとき、この 1 回のアップデートを 1 タイムステップと考える。このようなアップデートを順次繰り返していくことにより濃度場の時間的発展を計算することができる。

3. 差分法との比較

本研究では提案した Multiparticle モンテカルロ法の有効性の確認と計算時間を比べるために式(7)の差分法による解析との比較を行う。

3.1 比較方法 モンテカルロ法と差分法を直接、定量的に比較するために図4に示す条件の下で計算およびシミュレーションを行う。計算領域は X, Y 方向ともに 100 サイトの正方格子であり、その中心に 1×1 サイトの大きさの吸着粒子を置く。またこのときの計算領域境界はすべて反射壁である。

モンテカルロ法の場合、初期濃度 C_1 を 10%、吸着確率 P_A を 1 としてシミュレーションを行う。このときの時間毎における濃度は計算領域内に存在する分子数によって表される。

差分法の場合、モンテカルロ法と同じ初期条件として全サイト上の濃度値を10%、吸着粒子が存在するサイト上の濃度値を0とする。ただし、この場合の吸着粒子に対応するサイト数は図4に示すようにモンテカルロ法のときの1個と違い5個必要である。モンテカルロ法では $P_A = 1$ であるため分子が吸着粒子表面に到着した時点で吸着されてしまう。すなわち吸着粒子の4個の最近接格子点に分子が存在する事がないので、これらのサイトにおける分子濃度は常に0である。そのため差分法においては吸着粒子に対応するサイトが5個必要となる。また差分法においては全サイトにおける1回のアップデートが1タイムステップとなる。このときの時間毎における全領域平均濃度は全サイトの値の和に等しい。今回はモンテカルロ法との直接的な比較を考慮し時間毎の濃度値を求める。

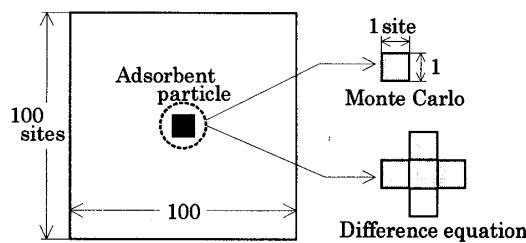


Fig. 4 Calculation domain and adsorbent particles

3.2 結果の比較 3.1の条件の下で行った差分法とモンテカルロ法の比較の結果を図5, 6に示す。モンテカルロ法における1タイムステップは差分法における時間刻み τ に等しい。図5は計算領域全体における全濃度の時間的発展を比較したものであり、D.Eは差分法をM.Cはモンテカルロ法による計算結果を表している。この図から両者は非常に一致を示していることがわかる。図6はそれぞれ図中に示す破線上における濃度分布の時間的発展であり、T.Sはタイムステップを表している。これらの図からも両者の非常に一致がわかる。またモンテカルロ法で50000タイムステップまで計算するのに要した時間は差分法で要した時間の1/8程度であった。しかしこれは同じ格子間隔を用いて行った結果であり、実際には差分法の場合、モンテカルロ法より粗い格子を用いてもほぼ同精度の結果を得ることができるものと考えられる。すなわち両者の計算時間のみを比較するならば差分法では100×100サイトより小さな領域で計算を行うべきである。しかしこの方法では計算結果が同等程度の誤差になるような計算条件(格子間隔)をあらかじめ求めなければならぬ。また多孔質体のような複雑な幾何学的配置をもつ

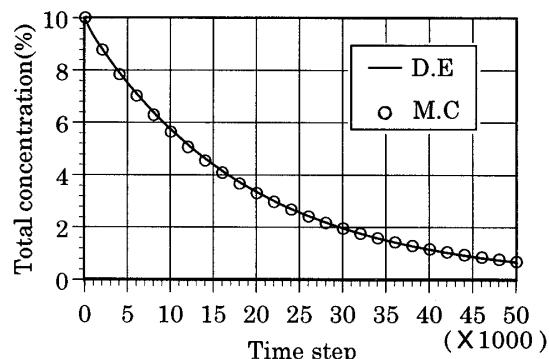
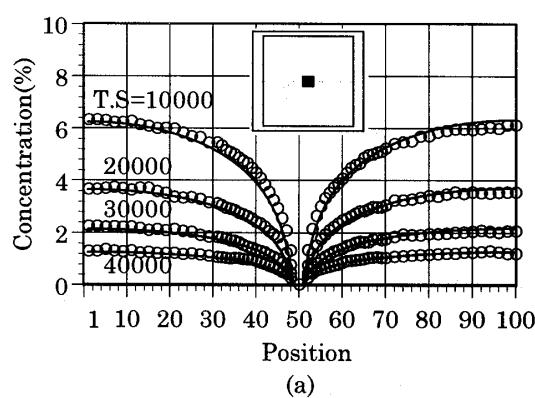
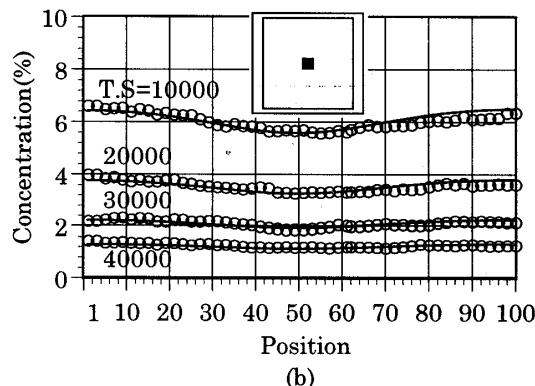


Fig. 5 Total concentration vs. time step



(a)



(b)

Fig. 6 Concentration profiles

場合には差分法においても非常に細かい格子間隔が必要となる。そのため本研究では同じ格子間隔の下での結果の比較を行った。

4. シミュレーション結果

Multiparticle モンテカルロ法を用いて 600×600 サイトの正方格子で行ったシミュレーション結果を以下に示す。図7は吸着粒子の配置が周期的かつ均一な場合で、吸着粒子の体積分率 ϕ 、初期分子濃度 C_i を一定にして吸着確率 P_A のみを変化させて行った計算結果である。このとき $C_i = 10\%$, $\phi = 4\%$, 1個の吸着粒子のサ

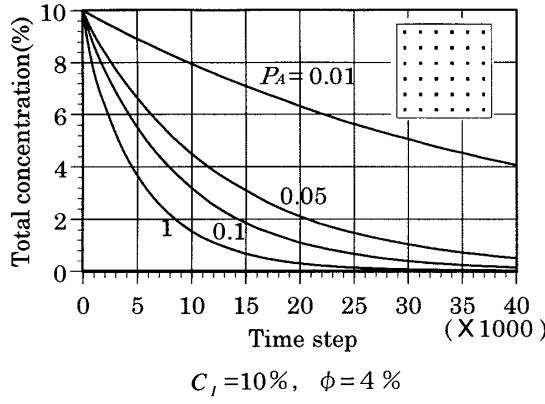
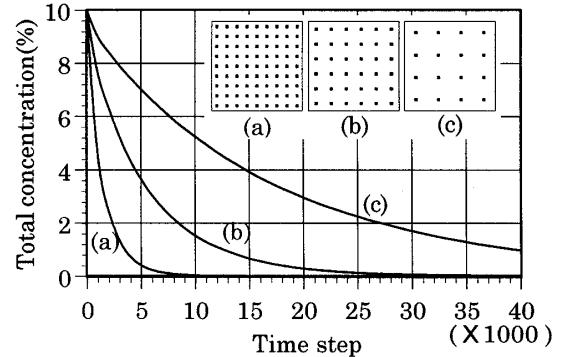


Fig. 7 Effect of adsorption probability (P_A) on total concentration

イズは 20×20 サイトであり、その配置は図中に示す。以後ことわりのない場合を除いては 1 個の吸着粒子のサイズは 20×20 サイトとする。この図から全分子濃度が 0 になるまでの時間は P_A の値に大きく依存することがわかる。すなわち拡散吸着過程において、 P_A の値が減少するに従って全分子濃度の減少率は低下する。

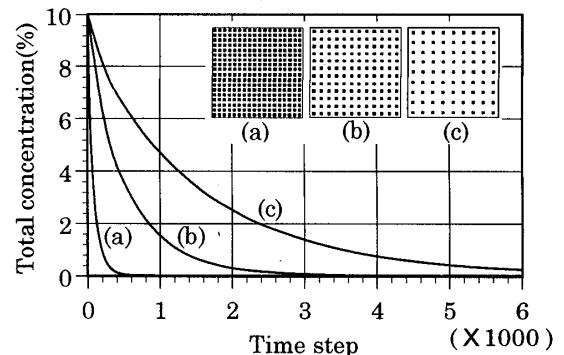
図 8 に吸着確率 $P_A = 1$ 、初期分子濃度 $C_i = 10\%$ のとき、吸着粒子体積分率 ϕ を変化させたときのシミュレーション結果を示す。このときの吸着粒子の配置は図中に示す。ここで吸着粒子の大きさは一定であり、粒子数の増減で体積分率 ϕ を変化させている。また ϕ はそれぞれ(a) $\phi = 9\%$ 、(b) $\phi = 4\%$ 、(c) $\phi = 1.78\%$ である。この図から ϕ は拡散吸着過程において大きな影響を与えることがわかる。次に図 9 に図 8 のときと同じ条件の下、さらに ϕ を大きくしたときのシミュレーション結果を示す。このときの ϕ はそれぞれ(a) $\phi = 36\%$ 、(b) $\phi = 16\%$ 、(c) $\phi = 9\%$ であり、(a) のときにはわずか 400 タイムステップで分子濃度はほぼ 0 となった。この図からも ϕ の増加が拡散吸着過程に大きな影響を与えることがわかる。

図 10 に $P_A = 1$ 、 $C_i = 10\%$ 、 $\phi = 4\%$ の下で吸着粒子の配置を変化させて行ったシミュレーション結果を示す。このときの吸着粒子の配置を図中に示す。(a)、(b) の吸着粒子配置は規則的で、(c) の粒子配置はランダムであり、(a)、(b)、(c) とともに吸着粒子数は同じである。(c) のように吸着粒子をランダムに配置させると、それらは不均一に分散する。この吸着粒子の配置の不均一さは吸着過程に大きな影響を与えるものと考えられる。この図から(a)、(b) のように吸着粒子が規則正しく均一に配置されているときには全分子濃度の減少傾向はほぼ同じであることがわかる。しかし(c) のように吸着粒子がランダムに配置されているときには(a)、(b) に比べ濃度減少率が低下していることがわかる。また図 11 に三種類



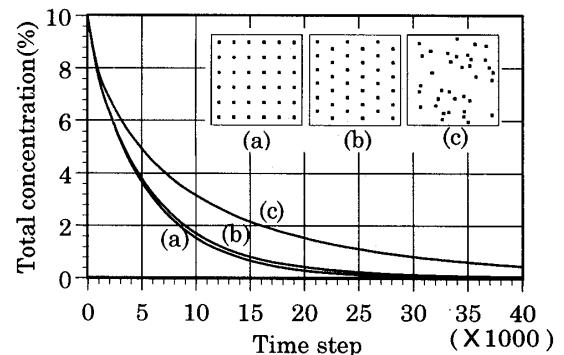
$P_A = 1$, $C_i = 10\%$, ϕ : (a) 9 %, (b) 4 %, (c) 1.78 %

Fig. 8 Effect of small volume fraction(ϕ) on total concentration



$P_A = 1$, $C_i = 10\%$, ϕ : (a) 36 %, (b) 16 %, (c) 9 %

Fig. 9 Effect of large volume fraction(ϕ) on total concentration



$P_A = 1$, $C_i = 10\%$, $\phi = 4\%$

Fig. 10 Effect of configuration of adsorbent particles on total concentration

の異なるランダムな吸着粒子配置の場合のシミュレーション結果を示す。図中の三種類のランダムな配置は異なる乱数系列から作ったものである。このときの吸着粒子数は(a)、(b)、(c) ともに同じであり、条件は図 10 のときと同じである。この図から吸着粒子の配置が同じような傾向のときには全分子濃度の減少傾向はほ

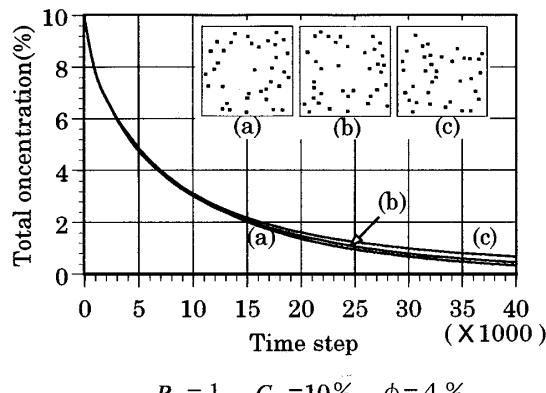


Fig.11 Effect of random configuration of adsorbent particles on total concentration

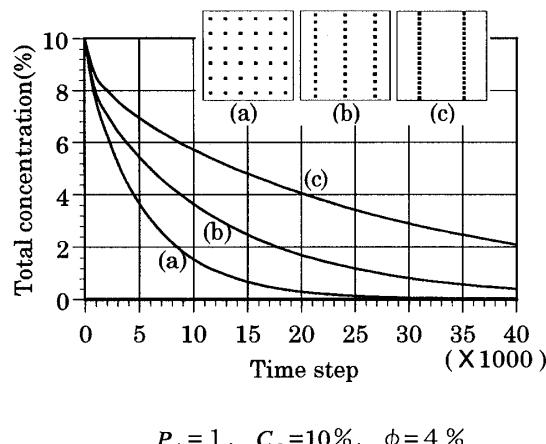


Fig.12 Effect of regular configuration of adsorbent particles on total concentration

ば同じであることがわかる。図 12 に三種類の異なる規則的な吸着粒子配置の場合のシミュレーション結果を示す。ここで吸着粒子数は(a),(b),(c)ともに同じであり、条件は図 10,11 のときと同じである。この図から吸着粒子の配置の均一性が悪くなるにつれ分子濃度の減少率も低下することがわかる。このときの(c)における濃度減少率は(a)の配置で $P_A = 0.05$ のときのそれより低いものである。すなわち吸着粒子の規則配置でさえ拡散吸着過程に大きな影響を与えることがわかる。

図 13 に $P_A = 1, C_I = 10\%, \phi = 4\%$ の下、1 個の吸着粒子の大きさを変化させたときのシミュレーション結果を示す。このときの 1 個の吸着粒子のサイズは(a)20 × 20,(b)40 × 40,(c)60 × 60 サイトであり、その配置は図中に示す。このとき ϕ および吸着粒子の配置が同一にも関わらず(a),(b),(c)の間には大きな差異が生じた。これは吸着粒子の分子と接触できる部分の表面積が(a)2880,(b)1440,(c)960 と減少したことが最大の原因であると考えられる。

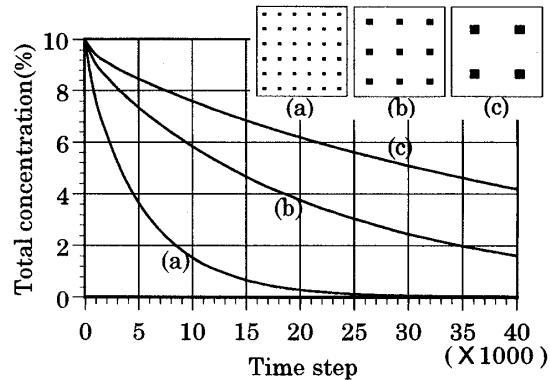
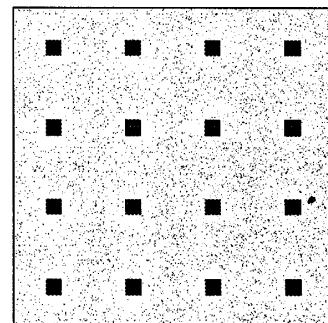
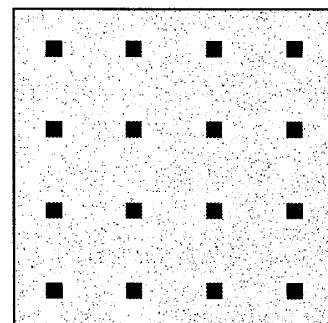


Fig.13 Effect of adsorbent particle size on total concentration

図 14～16 に吸着粒子の配置を変化させてシミュレーションを行ったときの分子の濃度分布の時間変化を示す。図中の黒い小さな点が分子を、16 個の黒い正方形が吸着粒子を表している。このときの条件は $P_A = 1, C_I = 10\%, \phi = 4\%$ であり、1 個の吸着粒子のサイズは 30×30 である。これらの図から局所的な分子濃度は吸着粒子の配置に関係なく、吸着粒子の周りから減少していくことがわかる。すなわち図 15,16 のように吸着

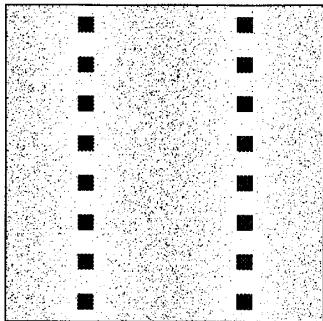


(a) Time step = 10000

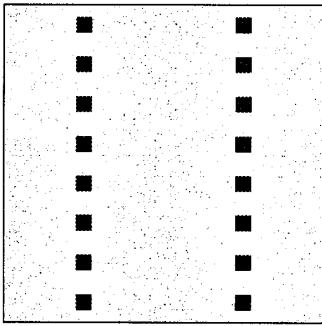


(b) Time step = 20000

Fig.14 Distribution of molecules for different time steps
 $P_A = 1, C_I = 10\%, \phi = 4\%$



(a) Time step = 10000



(b) Time step = 40000

$$P_A = 1, C_f = 10\%, \phi = 4\%$$

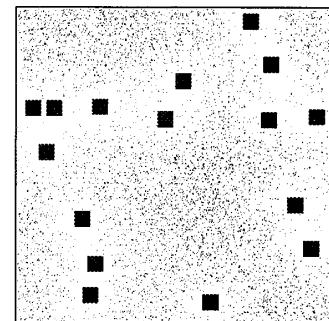
Fig.15 Distribution of molecules for different time steps

粒子が存在しない領域が大きい場合にはその領域の分子数の減少が遅くなる（局所的濃度が高い）。そのため図 10,12 のように吸着粒子の配置は結果に大きな影響を与えたものと考えられる。

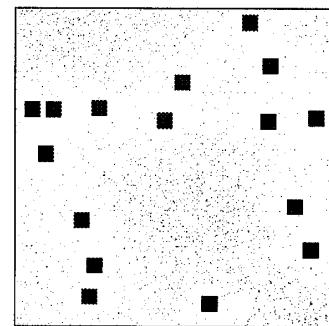
5. 結 言

二次元多孔質体内拡散吸着過程におけるモンテカルロシミュレーションを行い、以下の結論を得た。

1. 本研究で提案した Multiparticle モンテカルロ法を用いることにより、多孔質体内の拡散吸着過程を短時間で計算機シミュレーションすることができた。また濃度分布は差分法の数値シミュレーションとよい一致を示した。
2. 多孔質体内の吸着粒子の配置が規則的な場合のみならず不規則な配置に対しても効率よくシミュレーションを行うことができ、吸着粒子の配置が拡散吸着過程においてかなり影響を与えることがわかった。また吸着粒子表面における吸着確率、吸着粒子の大きさ、体積分率も大きな影響を与えることがわかった。



(a) Time step = 10000



(b) Time step = 30000

$$P_A = 1, C_f = 10\%, \phi = 4\%$$

Fig.16 Distribution of molecules for different time steps

文 献

- (1) 慶伊, 吸着, (1971), 共立出版.
- (2) 東畑・藤田編集, 化学工学III, (1968), 東京化学同人.
- (3) 加納・柳井訳, 吸着および吸着剤, (1974), 技報堂.
- (4) Sahimi, M., *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock*, VCH Press(1995).
- (5) Nakayama, A., *PC-aided numerical heat transfer and convective flow*, CRC Press(1995).
- (6) Alvarez-Ramírez, J., ほか 2 名, *Phys.Rev.E*, 53 (1996), 2298.
- (7) Riley, M. R., ほか 3 名, *Phys.Rev.E*, 49(1994), 3500.
- (8) 奥谷ほか 2 名, *機論*, 63-605, B(1997), 267.
- (9) 太田ほか 2 名, *機論*, 61-582, B(1995), 496.
- (10) 太田ほか 2 名, *機論*, 61-587, B(1995), 2450.
- (11) 松本, *機論*, 63-607, B(1997), 857.
- (12) Nagatani, T., *Phys.Rev.A*, 46(1992), 2022.
- (13) 清水訳, 数値計算プログラム, (1971), サイエンス社.