

## VI-33 単成分吸着における固定層吸着破過曲線と粒内有効拡散係数について

古 谷 英 二  
竹 内 雍

### On the Fixed-bed Adsorption Breakthrough Curves and Effective Intra-Particle Diffusivity in the Adsorption of Single Component

Eiji FURUYA  
Yasushi TAKEUCHI

#### Abstract

Fixed-bed adsorption breakthrough curves were shown numerically for the system of Langmuir-type isotherm and surface diffusion controlling, based on mass balance for the fixed-bed of adsorbent with uniform spherical shape and on the fluid film diffusion and intraparticle diffusion equations. The shape of the calculated curves was found to be determined by the diffusion resistance parameter ( $N_s K_0$ ) and by the number of transfer unit ( $N_{os}$ ). The effective surface diffusivity which was necessary to predict the breakthrough curves was determined by comparing measured curves with numerical ones which were obtained with changing parameters in a wide range.

The obtained values of surface diffusivity coincided with the values calculated from Kawazoe's analysis based on constant pattern concept and linear driving force approximation. This means the simplified analysis is good enough to analyse the data. Furthermore by comparison of calculated breakthrough curves with each other for various bed length, it was found that about twice of the length of adsorption zone was necessary to attain constant pattern in the fixed-bed.

#### 1. 緒 言

気体や液体に含まれる微量の成分を固定層吸着塔により除去、回収することが工業的に広く行なわれており、これに関連して層内の物質移動過程について種々の研究が進められている。その結果、物質移動の抵抗は主として吸着剤粒子外側の流体境界膜拡散および粒子内における拡散にあることが明らかとなっている。境界膜の抵抗は気相吸着、液相吸着いずれについても十分信頼できる推算式がすでに得られているが、粒子内拡散の抵抗は吸着系（吸着剤—吸着成分の組み合わせ）により変るのでその値の推算については不明なことも少なくない。

一般に固定層吸着に関する移動過程の検討は吸着帯（物質移動帯）の長さや形状を調べることにより行われているが、その形は濃度と吸着量の平衡関係が直線か曲

線かで異なってくる。すなわち、直線平衡（ヘンリー型）では吸着帯の長さは層高が長くなるにつれて長くなる。しかし、破過曲線の解析解はすでに細孔拡散、表面拡散支配のいずれの場合についても得られている<sup>31), 11), 33), 34)</sup>。一方、濃度軸に対して凸ないわゆる favorable な等温線を示す系では、吸着帯長さはある層高以上で一定（定形）となり、これがその形を保ちつつ移動するという現象が見られるため、種々の近似を用いた上で簡単な解析解がえられている<sup>26), 27), 39)</sup>。

曲線平衡のうち Langmuir 型すなわち  $q = Kq_{\infty}c / (1 + Kc)$  にあてはまる系は実際に多いので、河添の方法<sup>27)</sup>は実用性が高いと思われる。この方法を簡単に紹介すると次の通りである。吸着過程の律速因子は i) 流体境界膜における移動過程すなわち、ある位置での流体濃度  $\bar{c}$  と粒子界面での濃度  $c_s$  との差を推進力とした a) 式に

よるものとii) 界面での吸着量  $q_s$  と粒子の平均吸着量  $\bar{q}$  との差を推進力とする粒子内の移動過程 b) 式によるものの二つであると考え、充填層の単位容積当たりの吸着速度として次式を用いる。

$$\begin{aligned} \gamma \frac{d\bar{q}}{dt} &= k_F a_v (\bar{c} - c_s) & \text{a)} \\ &= k_s a_v (q_s - \bar{q}) & \text{b)} \\ &= K_F a_v (\bar{c} - c^*) & \text{c)} \end{aligned}$$

ここに  $k_F a_v$  および  $k_s a_v$  はそれぞれ流体 境膜および粒子内物質移動に関する容量係数を表わしている。総括容量係数  $K_F a_v$  を用いると平衡濃度  $c^*$  と  $\bar{c}$  の差を推進力とみて c) 式がえられる。定形の吸着帯では、層入口濃度  $c_0$  およびそれに平衡な平均吸着量  $\bar{q}_0$  を用いると物質収支は  $\bar{q}/\bar{q}_0 = \bar{c}/c_0$  で表わされる。界面で  $q_s$  と  $c_s$  は平衡と考え、これらの関係を整理すると  $\zeta (= k_F a_v / \beta k_s a_v)$  および分離係数  $r (= \{(\bar{q}_0 - q)/q\} \times \{c/\bar{c}_0 - c\}) = 1/(1 + K\bar{c}_0)$  により  $\psi (= \bar{K}_F a_v / k_F a_v)$  が与えられる。ここに  $\beta$  は操作線の傾き ( $\bar{q}_0/\bar{c}_0$ ) を表わし、 $K_F a_v$  はある濃度区間 (一般に  $\bar{c}/\bar{c}_0 = 0.1 \sim 0.9$ ) における  $K_F a_v$  の平均値を表わしている。

分離係数  $r$  は Langmuir 定数  $K$  と充填層入口における濃度  $c_0$  から容易に算出でき、 $\psi$  の値は実測の破過曲線から求められる総括容量係数の平均値  $\bar{K}_F a_v$  と操作条件から算出される  $k_F a_v$  の値を用いて求められるので、 $\psi$  と  $r, \zeta$  の関係を示した線図群から  $\zeta$  の値を読みとり、 $k_s a_v$  の値が求められる。さらにこの  $k_s a_v$  の値から  $k_s a_v \gamma = k_s a_v$  および  $k_s a_v \gamma \approx 60 D_s / d_p^2$  の関係を用いて表面拡散係数  $D_s$  が算出できる。なお最近 Freundlich 型の平衡関係を示す系についても同様な解析法が提出されている<sup>29)</sup>。

やや厳密な数値計算に関しては、Tien らによる粒子内の拡散式を級数展開したのち、層内の物質収支式を差分化して求めた数値解<sup>12), 13)</sup>、Carter による粒子内の拡散式および層内の物質収支式を差分近似して求めた数値解<sup>14), 17)</sup> などがある。しかしこのような数値解は粒子および境膜における拡散係数が知られている系について、破過曲線を求めるのには適しているが、実測された破過曲線から粒内拡散係数を直ちに求めるには不便と思われる。また、実用的な操作条件における計算曲線は十分に知られているといえない現状である。

そこで、著者らは単成分吸着の Langmuir 平衡の系について粒子内の移動が表面拡散によるとして種々の操作条件における基準化した破過曲線群を計算で求めた。この計算曲線と溶剤蒸気の活性炭への吸着および水溶性有機物の活性炭への吸着の場合について実測破過曲線を図上で比較して濃度域の全域で両者の一致を確かめたのち、

粒内有効拡散係数  $D_s$  を算出して示した。ついで、従来の定形吸着帯、LDF 近似 ( $r, \zeta$  法) により  $D_s$  を算出して数値計算の結果と比較し、よい一致を確かめた。この事は、河添らの  $r, \zeta$  法は Glückauf の近似式  $D_s = k_s a_v d_p^2 / 60 = k_s a_v d_p^2 / 60 \gamma$ <sup>32)</sup> を併用してこれらの系の解析に十分適用できることを示している。

さらに層入口付近での過渡的状态をへて定形の吸着帯が形成されるに必要な層高を、層高をかえて求めた計算曲線群の比較から求めた結果、 $Z_a$  の 2 倍以上が最低必要であるとの結論をえた。これらの結果は Langmuir 型の等温線を示す系での吸着操作の設計にも有用と思われるのでまとめて報告する。

## 2. 固定層吸着に関する基礎式と破過曲線の計算

固定層吸着塔により流体中の微量成分を等温下で吸着除去する場合を考える。その際他の研究者もよく用いているつぎの仮定、すなわち(i)流れは栓流である。(ii)塔半径方向の流体濃度・吸着量は均一である。(iii)軸方向の混合は無視できる。を置いた。

いま均一に充填された吸着層の微少区間における物質収支はつぎの式で与えられる<sup>14)</sup>。

$$-u \rho_f \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right) - \varepsilon \rho_f \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} \right) = \gamma \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right) \quad (1)$$

ここに、 $u$ : 空塔速度、 $\rho_f$ : 流体密度、 $\bar{c}$ : 流体濃度、 $z$ : 層高、 $\varepsilon$ : 充填層空間率、 $t$ : 時間、 $\gamma$ : 充填密度、および  $\bar{q}$ : 粒子平均の吸着量、を表わす。

吸着剤は均一な径の球の集まりであるとする、粒子外の境膜および粒子外表面における通過量と平均吸着量の関係はつぎのように表わされる。

$$\gamma \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right) = k_F a_v \rho_f (\bar{c} - c_s) \quad (2)$$

$$\gamma \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right) = -D_s \rho_s a_v \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=b} \quad (3)$$

ここに、 $k_F$ : 境膜物質移動係数、 $a_v$ : 充填層単位容積当りの表面積、 $D_s$ : 有効表面拡散係数、 $\rho_s$ : 粒子見かけ密度、 $r$ : 粒子内半径、 $b$ : 粒子半径

粒子内拡散の推進力を吸着量差とすると、粒子内半径  $r$  と  $r + \Delta r$  における物質収支からつぎの拡散式が得られる。

$$\left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right) = D_s \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4)$$

粒子外表面で常に Langmuir 型の平衡 ( $q = q_\infty Kc / (1 + Kc)$ ) が成り立つとき、界面濃度  $c_s$  は (5) 式から求められる。

$$c_s = \frac{q_s/\bar{q}_0}{1/\bar{c}_0 + (1 - q_s/\bar{q}_0)K} \quad (5)$$

ここに、 $\bar{c}_0$  は入口濃度を、 $\bar{q}_0$  は  $\bar{c}_0$  に、 $q_s$  は  $c_s$  に平衡な吸着量を表わしている。

層入口における操作開始よりの時間  $t$  を出口におけるそれ  $t' (= t - z\varepsilon/u)$  に変えたのち(1)~(5)式を無次元化すると(6)~(10)式がえられる。

$$\begin{aligned} T &= t' k_F a_0 / \beta \gamma \\ &= (t - z\varepsilon/u) k_F a_0 / \beta \gamma \\ Z &= z k_F a_0 / u, \quad C = c/\bar{c}_0 \\ Q &= q/\bar{q}_0, \quad R = r/b, \quad K_0 = \beta \rho_f \end{aligned}$$

(1)式より

$$-\frac{\partial \bar{C}}{\partial Z} = \frac{\partial \bar{Q}}{\partial T} \quad (6)$$

(2)式より

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T} = \bar{C} - C_s \quad (7)$$

(3)式より

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T} = -\frac{D_s \rho_s \beta}{k_F b} \left( \frac{\partial Q}{\partial R} \right)_{R=1}$$

ここで  $N_s = D_s \rho_s / k_F \rho_f b^*$  とすると

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T} = -N_s K_0 \left( \frac{\partial Q}{\partial R} \right)_{R=1} \quad (8)$$

(4)式より

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{Q}}{\partial T} &= \frac{1}{3} N_s K_0 \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial Q}{\partial R} \right) \\ &= \frac{1}{15\zeta} \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial Q}{\partial R} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

(5)式より

$$C_s = \frac{Q_s}{1 + (1 - Q_s)K_0} \quad (10)$$

(6)~(10)~式のうち(7), (8), (10)式は、数値計算に必要な境界条件を示しているのので(6), (7)式を連立させると初期値問題となり、前進差分法で差分化して解くことができる。

$$-\frac{\bar{C}_n - \bar{C}_{n-1}}{\Delta Z} = \frac{1}{2} \{ (\bar{C}_n - C_{s,n}) + (\bar{C}_{n-1} + C_{s,n-1}) \}$$

\* $N_s K_0$  と河添が用いた  $\zeta$  との関係は、

$$b = \frac{3\gamma}{a_0 \rho_s}, \quad D_s = \frac{k_s a_0 b^2}{15\gamma} \text{ より}$$

$$N_s K_0 = 1/5\zeta$$

となる。

$$\bar{C}_n = \frac{2 - \Delta Z}{2 + \Delta Z} \bar{C}_{n-1} + \frac{\Delta Z}{2 + \Delta Z} (C_{s,n} + C_{s,n-1})$$

(11)

ここに、下付添字  $n$  は層高方向の格子点番号 (入口では  $n=0$ ) を、 $\Delta Z$  は層高方向の格子間隔を表わしている。ある層高  $Z$  に相当する差分格子点を時刻  $T$  に通過する流体濃度  $\bar{C}_n$  は、同一時刻、同一格子点の界面濃度  $C_{s,n}$  と一段前の格子点  $n-1$  での濃度  $\bar{C}_{n-1}$ ,  $C_{s,n-1}$  から求められる。

層入口濃度は常に等しいとすると、それはすべての時刻について  $\bar{C}_0 = C_{s,0} = 1.0$  となる。時刻に関する初期値については、 $T=0$  で  $C_{s,n}=0$  となるので(6), (7)式より

$$-\frac{d\bar{C}}{dZ} = \bar{C}$$

これを積分して  $\bar{C}_n = \exp(-Z)$  となる。

よって初期値は

$$\begin{aligned} T \geq 0, \quad Z=0; \quad \bar{C}_0 = C_{s,0} = 1.0 \\ T=0, \quad Z \geq 0; \quad \bar{C}_n = \exp(-Z) \end{aligned}$$

となる。

(11)式を解くには界面濃度  $C_{s,n}$  を知る必要があるが、これは(9)式を解いて得られた界面での吸着量  $Q_s$  を(10)式に代入して求められる。この(9)式は放物型方程式であるので、粒子半径方向と時間方向について差分化して解く。差分法は粒子半径方向については中心差分、時間方向については前進差分を用いた。

半径方向の格子点  $m$  (中心では  $m=0$ )、層高  $n=n$  の点での吸着量について、

$$\frac{\partial^2 Q_m}{\partial R^2} = \frac{1}{(\Delta R)^2} (Q_{m+1} - 2Q_m + Q_{m-1})$$

$$\frac{2}{R} \frac{\partial Q_m}{\partial R} = \frac{1}{R \Delta R} (Q_{m+1} - Q_{m-1})$$

$$= \frac{1}{m(\Delta R)^2} (Q_{m+1} - Q_{m-1}) \quad (\because R = m\Delta R)$$

(9)式より

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_m}{\partial T} &= \frac{1}{3} N_s K_0 \frac{1}{m(\Delta R)^2} \{ (m+1)Q_{m+1} - 2mQ_m \\ &\quad + (m-1)Q_{m-1} \} \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{Q_m^+ - Q_m^-}{\Delta T} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{3} N_s K_0 \frac{1}{m(\Delta R)^2}$$

$$\begin{aligned} \{ (m+1)(Q_{m+1}^+ + Q_{m+1}^-) - 2m(Q_m^+ + Q_m^-) \\ + (m-1)(Q_{m-1}^+ + Q_{m-1}^-) \} \end{aligned} \quad (12)$$

ここに上付添字  $+$  は  $T + \Delta T$  における値を示している。粒子の中心に関して点対称となるように粒内の濃度が分

布していると考え、 $Q_1=Q_{-1}$  となり粒子の中心 ( $m=0$ ) では(12)式右辺は求まらない。しかし  $Q_0$  の係数がゼロとなるため  $m=1$  における吸着量の算出には  $Q_0$  の値は必要なくなる。また粒子界面 ( $m=s$ ) での吸着量  $Q_s$  を求めるには仮想濃度  $Q_{s+1}$  の値が必要となるが、この値は(7), (8)式から求めることができる。

(7), (8)式より、

$$-N_s K_0 \frac{Q_{s-1} - Q_{s+1}}{2\Delta R} = \bar{C} - C_s$$

$$Q_{s+1} = Q_{s-1} + \frac{2\Delta R}{N_s K_0} (\bar{C} - C_s) \quad (13)$$

(12)(13)式を  $m=1$  から  $m=s$  について連立させると  $s$  個の未知数を含む連立方程式が得られる。この連立方程式を解いて各格子点の値を得る方法は Crank-Nicolson の陰解法と呼ばれている。これらの式に含まれている未知数の個数が多いが、各式中に未知数は3個しか含まれておらず、連立方程式の係数行列は大部分が0成分からなっている。この0成分を有効に利用するために反復法がある<sup>28)</sup>。

本報では反復法のうち反復回数を減らすように収束速度を加速した S.O.R. 法を用いて、Crank-Nicolson 法の約 1/3 の演算時間で計算を行なうことができた。S.O.R. 法を用いるには(12)式を変形する必要があり、時刻  $T = T + \Delta T$  における吸着量  $Q_m^+$  は  $SR = N_s K_0 s^2 \Delta T / 3m$  を用いて(12)式より得られる。

$$Q_m^+ = \frac{1}{2} SR \{ (m+1)(Q_{m+1}^+ + Q_{m+1}) - 2m(Q_m^+ + Q_m) + (m-1)(Q_{m-1}^+ + Q_{m-1}) \} + Q_m$$

右辺の既知数を  $BI$  とすると第  $(i+1)$  近似の次の式が得られる。

$$Q_m^{+(i+1)} = Q_m^{+(i)} + \omega \left[ \frac{SR}{2(1+SR \times m)} \{ (m+1)Q_{m+1}^{+(i)} + (m-1)Q_{m-1}^{+(i+1)} \} + \frac{BI}{1+SR \times m} - Q_m^{+(i)} \right] \quad (14)$$

$$BI = Q_m + \frac{1}{2} SR \{ (m+1)Q_{m+1} - 2mQ_m + (m-1)Q_{m-1} \} \quad (15)$$

ここに加速の程度を表わすパラメーター  $\omega$  は緩和係数と呼ばれ、1と2の間の値をとる。

層高方向  $n$  段目、 $m=s$  の吸着量  $Q_s^+$  は次式で与えられる。

$$Q_s^+ = \frac{1}{2} SR [(s+1) \{ (Q_{s-1}^+ + Q_{s-1}) \} + \frac{2}{N_s K_0 s} (\bar{C}_n^+ -$$

$$+ \bar{C}_n - C_{s,n}^+ - C_{s,n}) \} - 2s(Q_s^+ + Q_s) + (s-1)(Q_{s-1}^+ + Q_{s-1})] + Q_s$$

式中の未知数  $C_s^+, n$  と  $\bar{C}_n^+$  は次の手順で求められる。

(10)式より

$$C_{s,n}^{+(i+1)} = \frac{Q_s^{+(i+1)}}{1 + (1 - Q_s^{+(i)}) K \bar{C}_0}$$

(11)式より

$$\bar{C}_n^{+(i+1)} = \frac{2 - \Delta Z}{2 + \Delta Z} \bar{C}_{n-1}^+ + \frac{\Delta Z}{2 + \Delta Z} (C_{s,n}^{+(i+1)} + C_{s,n-1}^+) = \frac{2 - \Delta Z}{2 + \Delta Z} C_{n-1}^+ + \frac{\Delta Z}{2 + \Delta Z} \left( \frac{Q_s^{+(i+1)}}{1 + (1 - Q_s^{+(i)}) K \bar{C}_0} + C_{s,n-1}^+ \right)$$

これらの式を用いると

$$Q_s^{+(i+1)} = Q_s^{+(i)} + \omega \left\{ \frac{SR \times s}{ASR^{(i)}} Q_s^{+(i+1)} + \frac{BI}{ASR^{(i)}} - Q_s^{+(i)} \right\} \quad (16)$$

ここに

$$BI = Q_s + SR \times s (Q_{s-1} - Q_s) + \frac{(s+1) \times \Delta T}{3} (\bar{C}_n - C_{s,n}) + \frac{(s+1) \times \Delta T}{3(2 + \Delta Z)} \{ (2 - \Delta Z) \bar{C}_{n-1}^+ + \Delta Z C_{s,n-1}^+ \}$$

$$ASR^{(i)} = 1 + SR \times s + \frac{2 \times (s+1) \times \Delta T}{3(2 + \Delta Z) \{ 1 + (1 - Q_s^{+(i)}) K \bar{C}_0 \}} \quad (17)$$

(14), (15) 式の解き方は、(i)  $i=1$  について  $Q_m^+ = Q_m$  と初期値を定め、(ii)  $i=2$  について  $m=1 \sim s$  まで計算し、以後同様にして  $i=3$  より収束するまで繰り返し計算する。1回の近似による増加量  $|Q_m^{+(i+1)} - Q_m^{+(i)}|$  が  $Q_m$  の  $10^{-5}$  倍以下または  $10^{-12}$  以下となったとき収束は十分であるとして計算を打ち切った。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 計算でえられた破過曲線

先に示したように無次元化された基礎式(6)~(10)には、従属変数である出口濃度  $\bar{C}$ 、独立変数である出口時間  $T$  および層高  $Z$  の他に、粒子内および境界の拡散抵抗を表わすパラメーター  $N_s$  と無次元化された操作線の傾き  $K_0$  の積  $N_s K_0$  が含まれる。また数値計算を行なう際の境界条件として吸着平衡のパラメーターが用いられている。したがって破過曲線の長さおよび形状に影響を与える因子としては、 $Z$ ,  $N_s K_0$  および平衡のパラ

単成分吸着における固定層吸着破過曲線と粒内有効拡散係数について

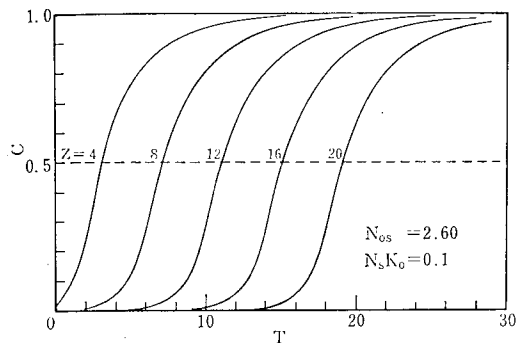


図1 数値計算による破過曲線の層高による変化

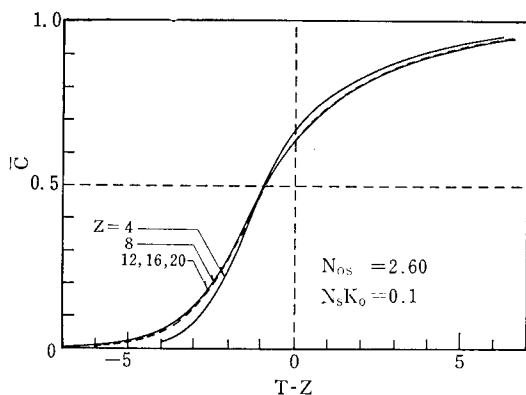


図2 計算曲線に与える層高の影響

メーター（ただし、ここでは表面拡散支配の系について論じているので吸着量差に基づく移動単位数  $N_{os}$ ）を挙げることができる。

$N_s K_o = 0.1$ ,  $N_{os} = 2.60$  における計算曲線の一例を図1に示した。図より層高が長くなるにつれて当然破過曲線は右側に移動するが、ある層高以上では favorable な吸着等温線の系で観測される、定形の破過曲線がえられていることがわかる。

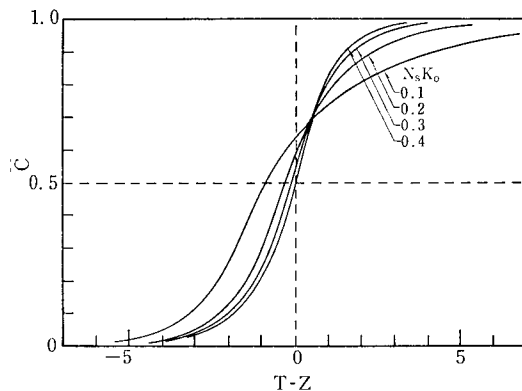
このように定形の破過曲線が得られる層高において、層高による破過曲線の時間的なズレを除いて、一本の線にまとめる方法が LDF 近似を用いる場合に論じられている<sup>29)</sup>。すなわち、LDF 近似が適用できる操作条件のもとでは出口濃度  $\bar{C}$  は  $(T-Z)$  の関数となり層高によらない。したがって図1の横軸を  $(T-Z)$  とすると、図2に示すようにある層高以上では計算曲線が  $Z$  によらずすべて一致した。

河添によれば工業的な溶剤回収操作で用いられている操作条件に対応する  $\zeta (=k_F a_o / \beta k_s a_o)$  の範囲は 0.8~6.0 である<sup>30)</sup>。この値を本報で用いている  $N_s K_o$  に換算すると 0.03~0.25 となる。そこで実用範囲の  $N_{os}$ ,  $N_s K_o$

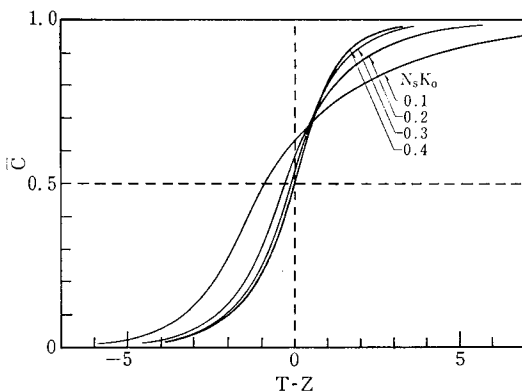
の値について計算曲線群 ( $\bar{C}$  vs.  $T-Z$ ) を求め、図3に示した。

無次元化された吸着帯長さ  $Z_a$  は  $\bar{C}_B = 0.1$  と  $\bar{C}_E = 0.9$  に対応する無次元時間  $T_B$ ,  $T_E$  で表わされる。すなわち、

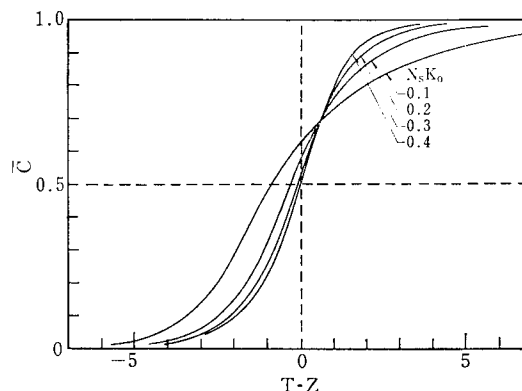
$$z_a = (u/\beta\gamma)(t_E - t_B) \text{ より}$$



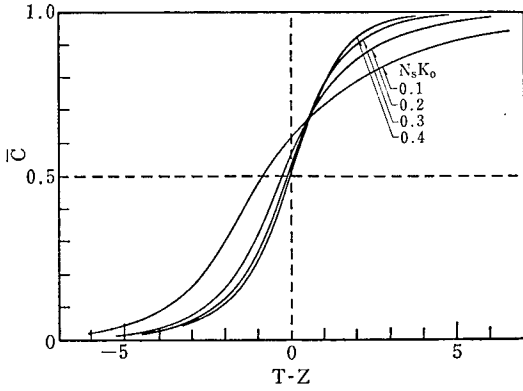
a)  $N_{os} = 2.52$



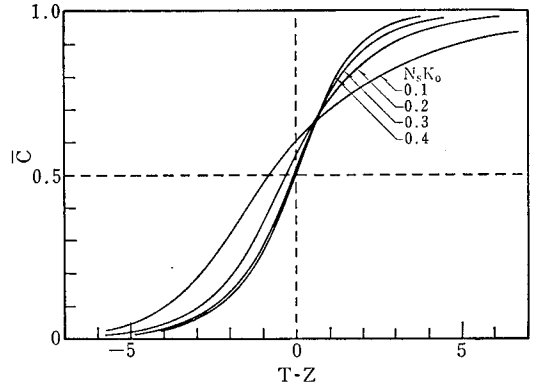
b)  $N_{os} = 2.60$



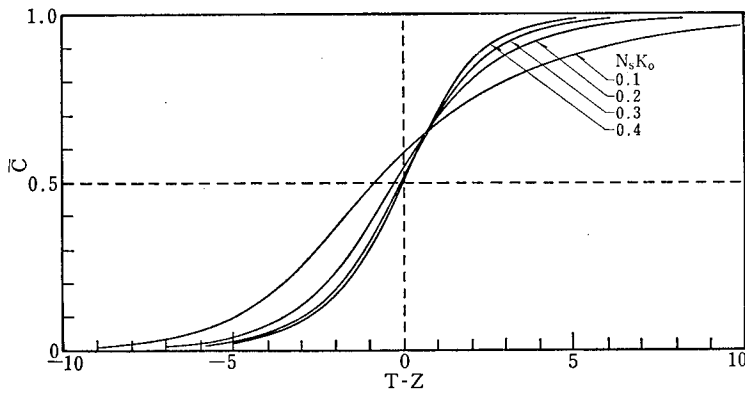
c)  $N_{os} = 2.69$



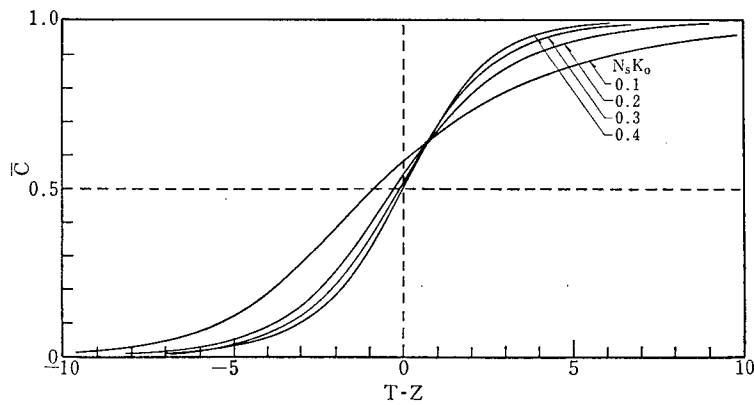
d)  $N_{os}=2.83$



e)  $N_{os}=3.08$



f)  $N_{os}=3.66$



g)  $N_{os}=4.03$

図3 計算破過曲線

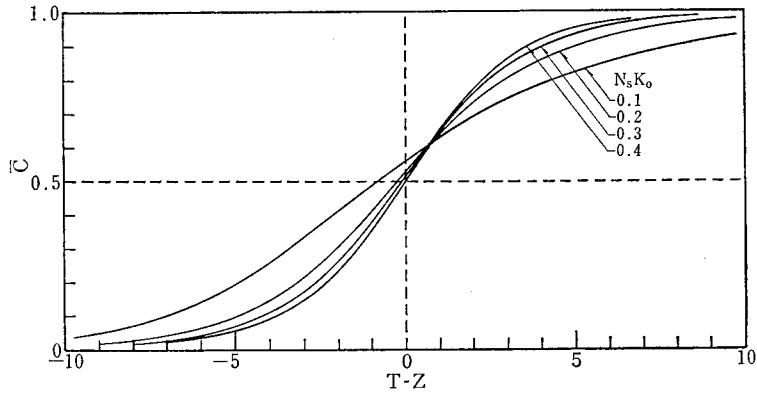
$$Z_a \left( \frac{u}{k_F a_v} \right) = \left( \frac{u}{\beta \gamma} \right) (T_E - T_B) \left( \frac{\beta \gamma}{k_F a_v} \right)$$

$$\therefore Z_a = T_E - T_B = (T_E - Z) - (T_B - Z)$$

$Z_a$  とパラメーター  $N_s K_o, N_{os}$  の関係を表1に示した。

定形の吸着帯における  $Z_a$  は操作条件が一定の場合移動単位数によって変わることが知られている<sup>2)</sup>。そこで表1の値から  $Z_a$  と  $N_{os}$  の関係を求めてみると図4に示すように直線関係が得られた。図の結果をまとめると(16)式が得られた。

単成分吸着における固定層吸着破過曲線と粒内有効拡散係数について



h)  $N_{os}=5.13$

表1 吸着帯長さ  $Z_a$

$N_{os}$	$N_s K_0$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
2.52		7.32	4.58	3.70	3.34	3.19	3.00	2.80	2.86
2.60		7.70	4.73	3.90	3.46	3.29	3.12	3.07	2.96
2.69		7.78	4.90	4.02	3.58	3.39	3.29	3.15	3.09
2.83		8.24	5.19	4.34	3.88	3.64	3.42	3.34	3.26
3.08		8.96	5.71	4.81	4.25	4.04	3.84	3.71	3.60
3.66		10.81	6.95	5.88	5.20	4.95	4.65	4.58	4.39
4.03		11.60	7.70	6.36	5.77	5.42	5.14	5.00	4.86
5.13		14.70	10.01	8.33	7.54	7.00	6.65	6.41	6.29

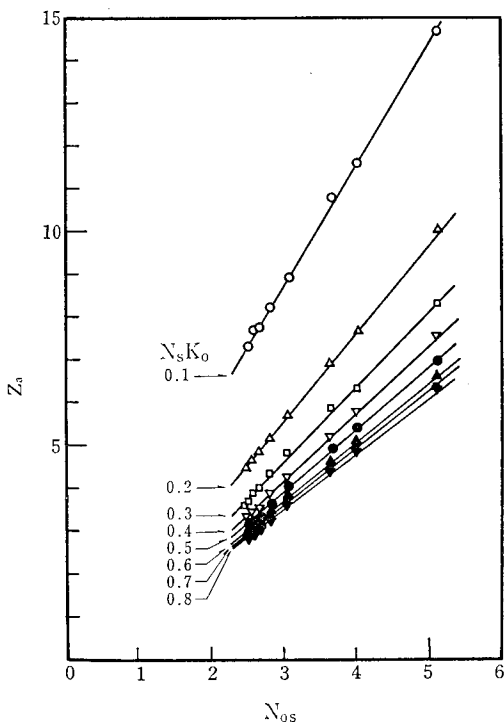


図4 吸着帯長さの推算 ((16)式より)

$$Z_a = k + l \times N_{os} \quad (16)$$

$$l = \exp\{0.2363 \times (N_s K_0 + 0.10)^{-0.9215}\}$$

$$k = l \times (\ln N_s K_0) \times \{ \exp(0.6091 + 0.6806 \times N_s K_0) - 2.0 \}$$

なお、(16)式が適用できる最小の層高  $Z_{min}$  の値は(17-a, b)式により推算できるが、通常  $Z_a$  の2~3倍となっている。

$$Z_{min} = 0.06841 \times N_{os}^{3.485} \times N_s K_0^{-3.0 \times N_{os}^{-1.452}} \quad (17-a)$$

$$= 0.444 \times N_{os}^{2.4} \quad (17-b)$$

ここに(17-a)、(17-b)式から得られた値のうち大きいものを  $Z_{min}$  としている。

3-2 有効拡散係数の決定

$Z_{min}$  以上の層高をもつ吸着塔の計算破過曲線 ( $\bar{C}$  と  $(T-Z)$  の関係) を調べてみると、曲線の傾きは粒子内および境膜の拡散抵抗のパラメーターと操作線の傾きの積  $N_s K_0$  および平衡のパラメーター  $N_{os}$  の値によって定まっていることがわかる。これより実際に固定層吸着実験によってえられた破過曲線のデータを無次元化して  $\bar{C}$  vs.  $(T-Z)$  の形で表わし、これと系の平衡データから求まる Langmuir 定数と操作条件を用いて算出した

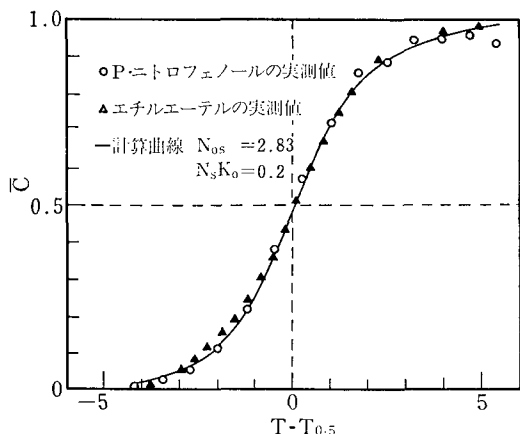


図 5 実測値と計算曲線の fitting

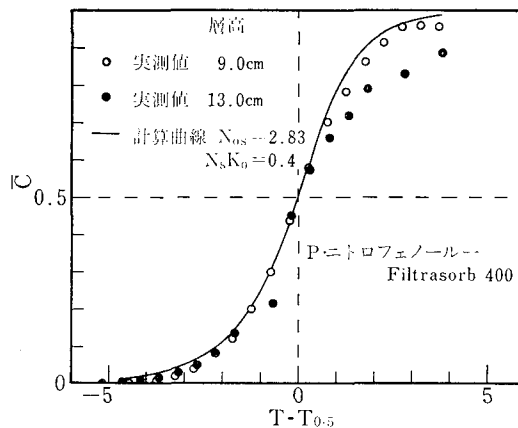
$N_{0s}$  を同一とした計算曲線を図上で重ねてみて (curve fitting) 両者が一致するときの計算曲線の  $N_s K_0$  の値から有効表面拡散係数  $D_s (= N_s k_F \rho_f b / \rho_s)$  が求められる。

なお、実測値から得られた破過曲線を無次元化したものは、計算曲線に対して左右にずれていることがある。これは実測値から図積分によって求めた平衡吸着量と、実測値を無次元化するために用いた吸着等温線の Langmuir 定数から算出した吸着量に差があるためと思われる。しかしここで必要となるのは無次元化された破過曲線の傾きであるので、このような場合には横軸を ( $T-Z$ ) から ( $T-T_{0.5}$ ) とすると fitting を行ない易くなる。ここに  $T_{0.5}$  は  $\bar{C} = 0.5$  となる無次元時間である。(図 5 参照)

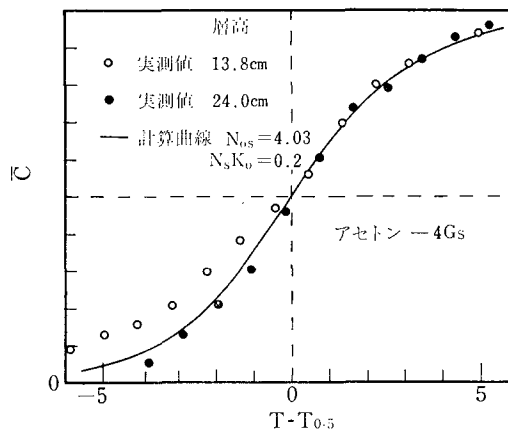
このようにして定形の破過曲線を示す層高以上で求められた実測値を用いて上記の方法により算出した有効表面拡散係数と河添の方法<sup>29)</sup>を用いて得られた値を比較して Langmuir 定数とともに表 2 に示した。ここで用いた液相吸着の実測データは和才<sup>30)</sup> および杉中<sup>31)</sup> によるもので、トルエン以外の気相吸着のデータは河添<sup>30), 31)</sup> によるものである。またトルエンの吸着実験は河添の論文<sup>30), 31)</sup> に準じて行なった著者らのデータである。

表から明らかなように液相吸着ならびに気相吸着のいずれについてもここで述べた数値計算結果との対比による方法と河添の方法 ( $r, \xi$  法) から得られた値は良く一致しているといえる。したがって一般に実用される実験条件の範囲では河添の提示した  $r, \xi$  法により十分精度の良い有効表面拡散係数が推算できるといえる。

なお、本報で示した curve fitting により有効拡散係数を求めるとき、無次元化された実測データはすべての濃度範囲にわたり必ずしも計算値と一致しなかった。液相吸着では一般に  $\bar{C} = \bar{c}/\bar{c}_0 = 0.85$  以上で実測データ



a) 液相吸着



b) 気相吸着

図 6 実測値の層高による変化

は時間とともに増加がゆるやかとなり、層高が長いほどこの傾向は顕著であった。(図 6-a) 参照) そこで  $\bar{C} = \bar{c}/\bar{c}_0 = 0.2 \sim 0.8$  の範囲で実測データと一致する計算値の  $N_s K_0$  の値を用いた。

また気相吸着では  $\bar{C} = \bar{c}/\bar{c}_0 = 0.15$  以下で実測データが計算曲線より高い値を示すことが多く、無次元層高が  $Z_{min}$  に近いほどこの傾向が明らかに表われた(図 6-b) 参照)。気相吸着では空塔速度が早い場合によりチャネリングを生じたり、吸着熱の発生により層内の温度が多少上昇して破過曲線に乱れが生じたためと思われる。しかし層高のみを変えた実験を行なってみると、層高が長くなるにつれて計算曲線と無次元化された実測データは良く一致するようになった。

#### 4. 結 論

吸着等温線が Langmuir 型を示す場合について、粒



表2 有効表面拡散係数の比較

a) 液相吸着

吸着質	吸着剤	$D_s \times 10^{8***}$ [cm <sup>2</sup> /sec] 1) 2)		$q_\infty$ [g/g]	$K \times 10^{-2}$ [l/mg]	$\bar{c}_0$ [mg/l]	$R_e$ [—]	$N_s K_0$ [—]
p. ニトロフェノール*	Filtrisorb 400	3.2 (1.1)	3.8 (1.5)	0.500	1.33	228 } 1009	0.57 } 2.93	0.2 } 0.4
安息香酸*	"	3.4 (0.79)	3.8 (1.1)	0.426	1.10	232 } 1043	0.57 } 2.95	0.2 } 0.3
フェノール**	"	25.0 (3.4)	21.0 (3.8)	0.300	0.392	540 } 2000	1.23 } 7.39	0.2 } 0.3

\*文献 38) より    \*\*文献 37) より  
( ) : 標準偏差

\*\*\* { 1) 近似解析により算出  
      2) 本法により算出

b) 気相吸着

吸着質	吸着剤	$D_s \times 10^6$ [cm <sup>2</sup> /sec] 1) 2)		$q_\infty$ [g/g]	$K$ [m <sup>3</sup> /g]	$\bar{c}_0$ [g/m <sup>3</sup> ]	$R_e$ [—]	$N_s K_0$ [—]	温度 [°C]
トルエン	シラサギ $G_x$ 4/6	10 (3.1)	9 (4.6)	0.388	1.031	12.4 } 29.0	66.3 } 135.2	0.1 } 0.2	30
アセトン	ツルミコール 4GS 2GS	4.5 2.1	4.5 2.8	0.358 0.350	0.166 0.172	9.6~22.9 12.2~14.1	20.2~64.0 13.4~31.3	0.1~0.2 0.1	20 "
四塩化炭素	" 4GS 2GS	5.2 3.1	8.9 2.7	0.877 0.806	0.158 0.214	32.1~46.9 36.7~37.7	65.2~67.4 32.6	0.2 0.1~0.2	" "
エチルエーテル	" 4GS 2GS	8.7 4.3	10.5 5.0	0.208 0.290	0.495 0.517	41.4~17.2 22.7~31.1	61.2 16.4~30.2	0.1~0.2 0.1	" "
酢酸エチル	" 4GS 2GS	5.8 2.9	5.3 3.6	0.404 0.474	0.354 0.340	24.8~31.5 23.2~30.3	38.1~61.4 19.3~33.9	0.1~0.2 0.1	" "

子内および境界の拡散抵抗を考慮して固定層破過曲線の数値計算を行ない無次元化した破過曲線(計算曲線)を求めた。その結果から以下のことが明らかとなった。

i) ある無次元層高以上では、定形の破過曲線がえられた。これは従来の実測による知見と一致する。定形となる最少必要な層高  $Z_{min}$  は(17)式で求められる。

ii) 計算曲線 ( $C$  vs.  $(T-Z)$ ) は  $N_{os}$  と  $N_s K_0$  の値によって定まる。実測値と等しい  $N_{os}$  の値をもつ  $N_s K_0$  の異なる計算曲線を較べて実測データと良く一致する曲線の  $N_s K_0$  の値を求めると、粒内有効表面拡散係数  $D_s$  が求められる。

iii) 本研究で用いた実験条件では、定形吸着帯および線形推進力近似による河添の  $r$ ,  $t$  法により求められた有効表面拡散係数は、上記 ii) により得られた値とよく一致した。

謝 辞

本研究を行なうにあたり実測データを御見せいただきました東京大学生産技術研究所(現東京大学工学部)河添邦太郎教授に深謝いたします。

また諸計算について御世話になりました本学計算センターの方々に感謝の意を表します。

なお実測データは、杉中俊二(現小西六写真工業(株))および和才知広(現京浜エンジニアリング(株))両氏の修士論文、および東構日出夫氏(現東海カーボン(株))の卒業論文によった。記して謝意を表します。

記 号

- $a_0$ : 充填層単位容積あたりの表面積 [cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>]
- ASR: (17)式で定義される変数
- $b$ : 粒子半径 [cm]

$BI$ : (15)式で定義される定数  
 $\bar{c}$ : 流体濃度 [g-吸着質/g-流体]  
 $\bar{C}$ :  $=\bar{c}/\bar{c}_0$  [-]  
 $c_s$ : 粒子界面濃度 [g-吸着質/g-流体]  
 $C_s$ :  $=c_s/\bar{c}_0$  [-]  
 $D_s$ : 表面拡散係数 [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]  
 $k_f$ : 境膜物移動係数 [ $\text{cm}/\text{sec}$ ]  
 $K$ : Langmuir 定数 [g-流体/g-吸着質]  
 $K_0$ :  $\beta\rho_f$  [-]  
 $m$ : 粒子内格子点番号 (中心  $m=0$ )  
 $n$ : 層高方向の差分格子点番号 (入口  $n=0$ )  
 $N_s$ :  $=D_s\rho_s/k_f\rho_f b$  [-]  
 $q$ : 吸着量 [g-吸着質/g-吸着剤]  
 $\bar{q}$ : 粒子平均吸着量 [g-吸着質/g-吸着剤]  
 $Q$ :  $=q/\bar{q}_0$  [-]  
 $\bar{Q}$ :  $=\bar{q}/\bar{q}_0$  [-]  
 $r$ : 粒子内半径 [cm]  
 $r$ : 分離係数  
 $R$ : 無次元粒子内半径  $=r/b$  [-]  
 $\Delta R$ : 差分近似による  $R$  の増加分  $=1/s$  [-]  
 $s$ : 粒子半径方向の差分格子点数  
 $SR$ :  $=N_s K_0 s^2 \Delta T/3m$  [-]  
 $t$ : 層入口基準の時間 [sec]  
 $t'$ : 層出口基準の時間 [sec]  
 $T$ : 無次元出口時間  $=(t-ze/u)k_f a v/\beta\gamma$  [-]  
 $\Delta T$ : 差分近似による  $T$  の増加分 [-]  
 $u$ : 空塔速度 [ $\text{cm}/\text{sec}$ ]  
 $z$ : 層高 [cm]  
 $z_a$ : 吸着帯の長さ [cm]  
 $Z$ : 無次元層高  $=zk_f a v/u$  [-]  
 $\Delta Z$ : 差分近似による  $Z$  の増加分 [-]  
 $Z_a$ : 無次元化された吸着帯長さ  $=z_a k_f a v/u$  [-]  
 $\beta$ : 吸着係数 [ $\text{cm}^3/\text{g-吸着質}$ ]  
 $\gamma$ : 充填密度 [g-吸着剤/ $\text{cm}^3$ ]  
 $\rho$ : 密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]  
 $\epsilon$ : 空間率 [-]  
 上付添字  
 $i$ :  $i$  回近似値  
 $+$ :  $T=T+\Delta T$  における値

下付添字

$0$ : 層入口または粒子中心  
 $f$ : 流体  
 $m$ : 粒子半径方向の差分格子点番号  
 $n$ : 層高方向の差分格子点番号

文 献

- 1) 例えば化学工学協会編: 化学工学便覧 改訂三版, 丸善 (1968)
- 2) 例えば炭素材料学会編: 活性炭, 講談社 (1975)
- 3) Rosen, J. B.: J. Chem. Phys., 20, 387 (1952)
- 4) Rosen, J. B.: Ind. Eng. Chem., 46, 1590(1954)
- 5) Tien, C. and G. Thodos: A. I. Ch. E. J., 6, 364 (1960)
- 6) Kasten, P. R., L. Lapidus, and N.R. Amundson: J. Phys Chem., 56, 683 (1952)
- 7) Masamune, S. and J. M. Smith: A. I. Ch. E. J., 10, 246 (1964)
- 8) Masamune, S. and J. M. Smith: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 3, 179 (1964)
- 9) Masamune, S. and J. M. Smith: A. I. Ch. E. J., 11, 34 (1965)
- 10) Masamune, S. and J.M. Smith: ibid., 41 (1965)
- 11) Chao, R. and H.E. Hoelscher: A. I. Ch. E. J., 12, 271 (1966)
- 12) Tien, C. and G. Thodos: ibid., 5, 373 (1959)
- 13) Tien, C. and G. Thodos: ibid., 11, 845 (1965)
- 14) Carter, J. W.: Trans. Instn Chem. Engrs, 44, T 253 (1966)
- 15) Carter, J.W.: ibid., 46, T 213 (1968)
- 16) Carter, J.W.: ibid., 50, 69 (1972)
- 17) Carter, J.W.: ibid., 51, 75 (1973)
- 18) Kyte, W.S.: Chem. Engr. Science, 28, 1853(1973)
- 19) Colnell, C.J. and J.S. Dranoff: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 8, 193 (1969)
- 20) Colwell, C.J. and J.S. Dranoff: ibid., 10, 65 (1971)
- 21) Morton, E.L. and P.W. Murrill: A. I. Ch. E. J., 13, 965 (1967)
- 22) Lee, R.G. and T.W. Wefer: Can. J. Chem. Eng., 47, 54 (1969)
- 23) Lee, R.G. and T.W. Weber: ibid., 47, 60(1969)
- 24) Meyer, O.A. and T.W. Weber: A. I. Ch. E. J., 13, 457 (1967)
- 25) Hashimoto, K., K. Miura, and M. Tsukano: J. Chem. Eng. Japan, 10, 27 (1977)
- 26) Hashimoto, K. and K. Miura: ibid., 9, 388 (1976)
- 27) 河添邦太郎, 福田義民: 化学工学, 29, 374 (1965)
- 28) Smith, G. D.: Numerical Solution of Partial

単成分吸着における固定層吸着破過曲線と粒内有効拡散係数について

- Differential Equations, Oxford University Press (1965)
- 29) Miura, K. and K. Hashimoto: J. Chem. Eng. Japan 10, 490 (1977)
- 30) 河添邦太朗: 学位論文, 東京大学 (1965)
- 31) 河添邦太朗: 未発表資料
- 32) Glückauf, E.: Trans. Faraday Soc., 51, 1540 (1955)
- 33) Kawazoe, K. and Y. Takeuchi: J. Chem. Eng. Japan, 7, 431 (1974)
- 34) Takeuchi, Y. and K. Kawazoe: ibid 9, 46 (1976)
- 35) Garg, D. R. and D. M. Ruthven: Chem. Eng. Sci., 27, 417 (1972)
- 36) idem: A. I. Ch. E. J., 21, 200 (1975)
- 37) 杉中俊二: 修士論文, 明治大学 (1975)
- 38) 和才知広: 修士論文, 明治大学 (1976)