

吸 着

1. 吸着平衡

1. 1 吸着等温式

吸着質と吸着剤の間では吸着と脱着が繰り返されており、両者の見かけ上の速度が等しいとき平衡状態にある。温度一定の条件における吸着量 q [kg-吸着質/kg-吸着剤]と吸着質分圧 p [Pa]または吸着質濃度 C [kg/m³]の平衡関係は、吸着等温式で表される。

①ヘンリー型 吸着量と吸着質の分圧または濃度が直線関係にある場合に用いる。

$$q=Hp \text{ (分圧基準)} \quad \text{または} \quad q=HC \text{ (濃度基準)} \quad \cdots(1.1.1)$$

ただし、 H は吸着平衡定数(ヘンリー定数)[Pa⁻¹]または[m³/kg]。

②フロイドリッヒ型 式自体に物理的な意味はないが、実験値に対して高い相関性を示すことが多いことからよく用いられる。[文献 1]

$$q=kp^{1/n} \text{ (分圧基準)} \quad \text{または} \quad q=kC^{1/n} \text{ (濃度基準)} \quad \cdots(1.1.2)$$

ただし、 k は吸着平衡定数[Pa⁻¹]または[m³/kg]。

平衡曲線の形状は、 $n=1$ のとき直線(ヘンリー型と同じ)、 $n>1$ のとき上に凸、 $n<1$ のとき下に凸となる。

③ラングミュア型(1成分系) 単分子層の吸着モデルである。吸着速度 v_a [m/s]および脱着速度 v_d [m/s]は、それぞれ次式で表される。[文献 2]

$$v_a=k_a(1-\theta)p \text{ (分圧基準)} \quad \text{または} \quad v_a=k_a(1-\theta)C \text{ (濃度基準)} \quad [\theta=q/q^*] \quad \cdots(1.1.3)$$

$$v_d=k_d\theta \quad \cdots(1.1.4)$$

ただし、 k_a は吸着速度定数[m/(s·Pa)]または[m⁴/(s·mol)]、 k_d は脱着速度定数[m/s]、 q^* は飽和吸着量[kg-吸着質/kg-吸着剤]、 θ は被覆率[-]。

吸着平衡時の被覆率 θ_e [-]と吸着量 q [kg-吸着質/kg-吸着剤]は、次式のように導かれる。

$$v_a=v_d \quad \cdots(1.1.5)$$

$$k_a(1-\theta_e)p=k_d\theta_e \quad \text{または} \quad k_a(1-\theta_e)C=k_d\theta_e \quad \cdots(1.1.6)$$

$$(k_d+k_ap)\theta_e=k_ap \quad \text{または} \quad (k_d+k_aC)\theta_e=k_aC \quad \cdots(1.1.7)$$

$$\theta_e=k_ap/(k_d+k_ap) \quad \text{または} \quad \theta_e=k_aC/(k_d+k_aC) \quad \cdots(1.1.8)$$

$$\boxed{\theta_e = \frac{Kp}{1+Kp}} \text{ (分圧基準)} \quad \text{または} \quad \boxed{\theta_e = \frac{KC}{1+KC}} \text{ (濃度基準)} \quad [K=k_a/k_d] \quad \cdots(1.1.9)$$

$$Kp/(1+Kp)=q/q^* \quad \text{または} \quad KC/(1+KC)=q/q^* \quad \cdots(1.1.10)$$

$$\boxed{q = q^* \frac{Kp}{1+Kp}} \text{ (分圧基準)} \quad \text{または} \quad \boxed{q = q^* \frac{KC}{1+KC}} \text{ (濃度基準)} \quad [K=k_a/k_d] \quad \cdots(1.1.11)$$

ただし、 K は吸着平衡定数[Pa⁻¹]または[m³/kg]。

$$q(1+Kp)=q^*Kp \quad \text{または} \quad q(1+KC)=q^*KC \quad \cdots(1.1.12)$$

$$(1+Kp)/q^*K = p/q \quad \text{または} \quad (1+KC)/q^*K = C/q \quad \cdots(1.1.13)$$

$$\boxed{\frac{p}{q} = \frac{1}{q^*K} + \frac{p}{q^*}} \quad (\text{分圧基準}) \quad \text{または} \quad \boxed{\frac{C}{q} = \frac{1}{q^*K} + \frac{C}{q^*}} \quad (\text{濃度基準}) \quad \cdots(1.1.14)$$

上式に吸着質分圧または吸着質濃度に対する吸着量のデータをあてはめて定数 K および q^* を求める。

④ラングミュア型(2成分系) 成分 A と成分 B の混合物からなる吸着質の吸着速度 v_a [Pa/s] と脱着速度 v_d [Pa/s] は、次式で表される。

$$v_{aA} = k_{aA}(1 - \theta_A - \theta_B)p_A \quad \cdots(1.1.15)$$

$$v_{dA} = k_{dA}\theta_A \quad \cdots(1.1.16)$$

$$v_{aB} = k_{aB}(1 - \theta_A - \theta_B)p_B \quad \cdots(1.1.17)$$

$$v_{dB} = k_{dB}\theta_B \quad \cdots(1.1.18)$$

吸着平衡時の被覆率 θ_e [-] と吸着量 q [kg-吸着質/kg-吸着剤] は、次式のように導かれる。

$$v_a = v_d \quad \cdots(1.1.19)$$

$$k_{aA}(1 - \theta_{eA} - \theta_{eB})p_A = k_{dA}\theta_{eA} \quad \cdots(1.1.20)$$

$$k_{aB}(1 - \theta_{eA} - \theta_{eB})p_B = k_{dB}\theta_{eB} \quad \cdots(1.1.21)$$

$$\frac{[k_{aA}(1 - \theta_{eA} - \theta_{eB})p_A]}{[k_{aB}(1 - \theta_{eA} - \theta_{eB})p_B]} = \frac{(k_{dA}\theta_{eA})}{(k_{dB}\theta_{eB})} \quad \cdots(1.1.22)$$

$$\frac{(k_{aA}p_A)}{(k_{aB}p_B)} = \frac{(k_{dA}\theta_{eA})}{(k_{dB}\theta_{eB})} \quad \cdots(1.1.23)$$

$$\frac{[(k_{aA}/k_{dA})p_A]}{[(k_{aB}/k_{dB})p_B]} = \frac{\theta_{eA}}{\theta_{eB}} \quad \cdots(1.1.24)$$

$$(K_A p_A)/(K_B p_B) = \theta_{eA}/\theta_{eB} \quad [K_i \equiv k_{ai}/k_{di}] \quad \cdots(1.1.25)$$

$$\theta_{eA} = (K_A p_A / K_B p_B) \theta_{eB} \quad \cdots(1.1.26)$$

$$\theta_{eB} = (K_B p_B / K_A p_A) \theta_{eA} \quad \cdots(1.1.27)$$

θ_{eB} の式を $v_{aA} = v_{dA}$ の式に代入する。

$$k_{aA}[1 - \theta_{eA} - (K_B p_B / K_A p_A) \theta_{eA}] p_A = k_{dA} \theta_{eA} \quad \cdots(1.1.28)$$

$$(k_{aA}/k_{dA})[1 - \theta_{eA} - (K_B p_B / K_A p_A) \theta_{eA}] p_A = \theta_{eA} \quad \cdots(1.1.29)$$

$$K_A [1 - \theta_{eA} - (K_B p_B / K_A p_A) \theta_{eA}] p_A = \theta_{eA} \quad [K_A \equiv k_{aA}/k_{dA}] \quad \cdots(1.1.30)$$

$$K_A p_A - K_A p_A \theta_{eA} - K_A p_A (K_B p_B / K_A p_A) \theta_{eA} = \theta_{eA} \quad \cdots(1.1.31)$$

$$K_A p_A - K_A p_A \theta_{eA} - K_B p_B \theta_{eA} = \theta_{eA} \quad \cdots(1.1.32)$$

$$K_A p_A = (1 + K_A p_A + K_B p_B) \theta_{eA} \quad \cdots(1.1.33)$$

$$\boxed{\theta_{eA} = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}} \quad (\text{分圧基準}) \quad \text{または} \quad \boxed{\theta_{eA} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B}} \quad (\text{濃度基準}) \quad \cdots(1.1.34)$$

$$\boxed{q_A = q_A^* \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}} \quad (\text{分圧基準}) \quad \text{または} \quad \boxed{q_A = q_A^* \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B}} \quad (\text{濃度基準}) \quad \cdots(1.1.35)$$

θ_{eA} の式を $v_{aB} = v_{dB}$ の式に代入する。

$$k_{aB}[1 - (K_A p_A / K_B p_B) \theta_{eB} - \theta_{eB}] p_B = k_{dB} \theta_{eB} \quad \cdots(1.1.36)$$

$$(k_{aB}/k_{dB})[1 - (K_A p_A / K_B p_B) \theta_{eB} - \theta_{eB}] p_B = \theta_{eB} \quad \cdots(1.1.37)$$

$$K_B [1 - (K_A p_A / K_B p_B) \theta_{eB} - \theta_{eB}] p_B = \theta_{eB} \quad [K_B \equiv k_{aB}/k_{dB}] \quad \cdots(1.1.38)$$

$$K_B p_B - K_B p_B (K_A p_A / K_B p_B) \theta_{eB} - K_B p_B \theta_{eB} = \theta_{eB} \quad \cdots(1.1.39)$$

$$K_B p_B - K_A p_A \theta_{eB} - K_B p_B \theta_{eB} = \theta_{eB} \quad \cdots(1.1.40)$$

$$K_B p_B = (1 + K_A p_A + K_B p_B) \theta_{eB} \quad \cdots(1.1.41)$$

$$\theta_{eB} = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (\text{分圧基準}) \quad \text{または} \quad \theta_{eB} = \frac{K_B C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (\text{濃度基準}) \quad \cdots(1.1.42)$$

$$q_B = q_B^* \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (\text{分圧基準}) \quad \text{または} \quad q_B = q_B^* \frac{K_B C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (\text{濃度基準}) \quad \cdots(1.1.43)$$

成分 B に対する成分 A の分離係数 α_{AB} は、次式のように導かれる。

$$\alpha_{AB} = (q_A/p_A)/(q_B/p_B) \quad \cdots(1.1.44)$$

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A q_A^*}{K_B q_B^*} \quad \cdots(1.1.45)$$

1. 2 吸着熱

1. 2. 1 分圧基準

液体-蒸気間の相平衡に関するクラジウス-クラペイロンの式を用いる。化学ポテンシャルの微小変化量 $d\mu$ [J/mol] は、ギブズ自由エネルギー G [J] の式より導かれる。

$$G = H - TS \quad \cdots(1.2.1.1)$$

$$G = (U + pV) - TS \quad \cdots(1.2.1.2)$$

$$dG = d(U + pV - TS) \quad \cdots(1.2.1.3)$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS \quad \cdots(1.2.1.4)$$

$$dG = (dQ + dw) + pdV + Vdp - SdT - TdS \quad \cdots(1.2.1.5)$$

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - SdT - TdS \quad \cdots(1.2.1.6)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad \cdots(1.2.1.7)$$

$$d\mu = V_m dp - S_m dT \quad [\mu = G/n] \quad \cdots(1.2.1.8)$$

ただし、 H はエンタルピー[J]、 S はモルエントロピー[J/mol]、 T は温度[K]、 Q は熱量[J]、 U は内部エネルギー[J]、 V_m はモル体積[m³/mol]、 w は仕事[J]。

二つの異なる相 1 と相 2 が相平衡の状態にあるとき、両相の化学ポテンシャルが等しくなる。

$$d\mu_1 = d\mu_2 \quad \cdots(1.2.1.9)$$

$$V_{m1} dp - S_{m1} dT = V_{m2} dp - S_{m2} dT \quad \cdots(1.2.1.10)$$

$$(V_{m2} - V_{m1}) dp = (S_{m2} - S_{m1}) dT \quad \cdots(1.2.1.11)$$

$$dp/dT = \Delta S_{trs} / \Delta V_{trs} \quad (\text{クラペイロンの式})$$

上式を液体(L)と蒸気(G)の相平衡に適用する。

$$dp/dT = \Delta S_{vap} / \Delta V_{vap} \quad \cdots(1.2.1.12)$$

$$dp/dT = \Delta S_{vap} / V_{mG} \quad [\Delta V_{vap} = V_{mG} - V_{mL} \doteq V_{mG}] \quad \cdots(1.2.1.13)$$

$$dp/dT = (\Delta H_{vap} / T) / (RT/p) \quad \cdots(1.2.1.14)$$

$$(1/p) dp = \Delta H_{vap} / RT^2 \quad \cdots(1.2.1.15)$$

$$d \ln p / dT = \Delta H_{vap} / RT^2 \quad [(1/p) dp = d \ln p] \quad \cdots(1.2.1.16)$$

$$\int_{p_2}^{p_1} \ln p = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} dT \quad \cdots(1.2.1.17)$$

$$\int_{p_2}^{p_1} \ln p = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[-T^{-2+1} \right]_{T_2}^{T_1} \quad \cdots(1.2.1.18)$$

$$\ln p_1/p_2 = -(\Delta H_{\text{vap}}/R)(1/T_1 - 1/T_2) \quad \cdots(1.2.1.19) \quad \text{クラジウス-クラペイロンの式}$$

ただし、 p は蒸気圧[Pa]、 R は気体定数、 T は温度[K]、 ΔH_{vap} はモル蒸発エンタルピー(蒸発熱)[J/mol]、 ΔS_{vap} はモル蒸発エントロピー(蒸発熱)[J/mol]、 ΔV_{vap} はモル蒸発体積変化[m³/mol]。

蒸発熱 ΔH_{vap} [J/mol] を吸着熱 ΔH_{ads} [J/mol] に置き換える。

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \cdots(1.2.1.20)$$

二つの異なる温度 T_1 と T_2 に対応する 2 本の吸着等温線を描き、同一の吸着量 q に対する吸着質分圧 p_1 と p_2 をそれぞれの等温線上より読む。これらを上式に代入することで吸着熱 ΔH_{ads} が求まる。

1.2.2 濃度基準

液体-固体間の相平衡に関するファントホッフの式を用いる。液体(L)と固体(S)が平衡状態にあるとき、両相の化学ポテンシャルは等しい。

$$\mu_L = \mu_G \quad \cdots(1.2.2.1)$$

$$\mu_{L0} + RT_1 \ln x_1 = \mu_{S0} + RT_1 \ln z \quad \cdots(1.2.2.2)$$

$$\ln(x_1/z) = (\mu_{S0} - \mu_{L0})/RT_1 \quad \cdots(1.2.2.3)$$

$$\ln x_1 = -\Delta G_m/RT_1 \quad \cdots(1.2.2.4)$$

$$\ln x_1 = -(\Delta H_m - T\Delta S_m)/RT_1 \quad \cdots(1.2.2.5)$$

$$\ln x_1 = -\Delta H_m/RT_1 + \Delta S_m/R \quad \cdots(1.2.2.6)$$

$$\ln x_1 = -\Delta H_m/RT_1 + \Delta H_m/RT^* \quad \cdots(1.2.2.7)$$

$$\ln x_1 = -(\Delta H_m/R)(1/T_1 - 1/T^*) \quad \cdots(1.2.2.8)$$

$$\ln x_2 = -(\Delta H_m/R)(1/T_2 - 1/T^*) \quad \cdots(1.2.2.9)$$

$$\ln x_1/x_2 = -(\Delta H_m/R)(1/T_1 - 1/T_2) \quad \cdots(1.2.2.10) \quad \text{ファントホッフの式}$$

$$\ln C_1 x_1 / C_1 x_2 = -(\Delta H_m/R)(1/T_1 - 1/T_2) \quad \cdots(1.2.2.11)$$

$$\ln C_1 / C_2 = -(\Delta H_m/R)(1/T_1 - 1/T_2) \quad \cdots(1.2.2.12)$$

ただし、 C_1 は全濃度[kg/m³]、 T^* は融点[K]、 ΔH_m はモル融解エンタルピー(融解熱)[J/mol]。

融解熱 ΔH_m [J/mol] を吸着熱 ΔH_{ads} [J/mol] に置き換える。

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \cdots(1.2.2.13)$$

二つの異なる温度 T_1 と T_2 に対応する 2 本の吸着等温線を描き、同一の吸着量 q における吸着質濃度 C_1 と C_2 をそれぞれの等温線上より読む。これらを上式に代入することで吸着熱 ΔH_{ads} が求まる。

2. 固体内拡散

2.1 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 λ [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。

$$Kn \equiv \frac{\lambda}{L} \quad \cdots(2.1.1)$$

平均自由行程の簡便な推算式として、次式がある。[文献 3, 4]

$$\lambda = \frac{3.2\mu}{P} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \quad \cdots(2.1.2)$$

ただし、 M_A は気体分子のモル質量[kg/mol]、 P は全圧[Pa]、 R は気体定数 8.314 J/(mol·K)、 μ は粘度[Pa·s]。

(1 気圧 20°Cの空気の場合で $\lambda \approx 0.07 \mu\text{m} \approx 0.1 \mu\text{m}$)

毛管半径 r_e が平均自由行程 λ よりも大きい場合($Kn < 0.01$)は、分子-分子間での衝突、すなわち通常の子拡散が支配的となる(粘性流)。分子拡散流束 N_{AM} [mol/(m²·s)]は、Fick の式で表される。

$$N_{AM} = -D_M \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_M}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_M}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (Kn < 0.01; \text{分子拡散域}) \quad \cdots(2.1.3)$$

ただし、 D_M は溶質の分子拡散係数[m²/s]、 l は毛管長さ[m]。

毛管半径 r_e が平均自由行程 λ 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/(m²·s)]は、次式で表される。

$$N_{AK} = -D_K \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_K}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_K}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (Kn > 10; \text{Knudsen 拡散域}) \quad \cdots(2.1.4)$$

$$D_K = \frac{2}{3} r_e \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A^*}} = 3.067 r_e \sqrt{\frac{T}{M_A^*}} = 97.0 r_e \sqrt{\frac{T}{M_A^*}} \quad \cdots(2.1.5)$$

ただし、 D_K は Knudsen 拡散係数[m²/s]、 M_A は溶質のモル質量[kg/mol]、 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 [m³/kg]と比表面積 S_e [m²/kg]の比の 2 倍で表される。

$$r_e = \frac{2n_e \pi r_e^2 L_e}{2n_e \pi r_e L_e} = \frac{2V_e}{S_e} \quad \cdots(2.1.6)$$

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 λ 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/(m²·s)]は、次式で表される。

$$N_{AT} = -D_N \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_N}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_N}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (0.01 < Kn < 10; \text{遷移域}) \quad \cdots(2.1.7)$$

$$\frac{1}{D_N} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_M} \quad \cdots(2.1.8)$$

ただし、 D_N は遷移拡散係数[m²/s]。

2. 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 5] を粒子内部に適用してみる。

粒子体積 V_p [m³]、細孔の全体積 V_e [m³]、細孔分を含む粒子断面積 A_p [m²]、細孔の全断面積 A_e [m²]、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。

$$\frac{L_e}{u_e} = \frac{L}{u_0} \quad \cdots(2.2.1)$$

$$\frac{L_e}{Q_e/A_p} = \frac{L}{Q/A_e} \quad \cdots(2.2.2)$$

$$\frac{L_e}{(Q_e/v_A)/A_p} = \frac{L}{(Q/v_A)/A_e} \quad \cdots(2.2.3)$$

$$\frac{L_e}{N_{Ap}} = \frac{L}{N_A} \quad \cdots(2.2.4)$$

$$N_{Ap} = \left(\frac{L_e}{L} \right) N_A \quad \cdots(2.2.5)$$

ただし、 N_A は毛管内拡散流束 [mol/(m²·s)]、 N_{Ap} は粒子内拡散流束 [mol/(m²·s)]、 Q は体積流量 [m³/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 [m³/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 ε_p [-] の式より導かれる。

$$\varepsilon_p = \frac{V_e}{V_p} = \frac{A_e L_e}{A_p L} \quad \cdots(2.2.6)$$

$$\frac{L_e}{L} = \frac{\varepsilon_p}{A_e/A_p} \quad \cdots(2.2.7)$$

N_{Ap} の式に代入する。

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{A_e/A_p} N_A \quad \cdots(2.2.8)$$

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。

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\alpha (L_e/L)^2} N_A \quad \left[\frac{A_e}{A_p} \propto \left(\frac{L_e}{L} \right)^2 \right] \quad \cdots(2.2.9)$$

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\alpha \tau_{p0}} N_A \quad \left[\tau_{p0} \equiv \left(\frac{L_e}{L} \right)^2 \right] \quad \cdots(2.2.10)$$

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} N_A \quad \left[\tau_p \equiv \alpha \tau_{p0} \right] \quad \cdots(2.2.11)$$

ただし、 τ_{p0} は迷宮度 [-]、 τ_p は修正された迷宮度 [-] (活性炭 4、ゼオライト 3.4、一般に 2~4)。ここでは便宜上、 τ_p を迷宮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/(m²·s)]の総括式が導かれる。

($Kn < 0.01$; 分子拡散域)

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \left(-D_M \frac{dC_A}{dz} \right) = -D_e \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_e}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_e}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \quad \left[D_e \equiv \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_M \right] \quad \cdots(2.2.12)$$

($Kn > 10$; Knudsen 拡散域)

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \left(-D_K \frac{dC_A}{dz} \right) = -D_e \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_e}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_e}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \quad \left[D_e \equiv \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_K \right] \quad \cdots(2.2.13)$$

($0.01 < Kn < 10$; 遷移域)

$$N_{Ap} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \left(-D_N \frac{dC_A}{dz} \right) = -D_e \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_e}{RT} \frac{dp_A}{dz} = \frac{D_e}{RTl} (p_{A1} - p_{A2}) \quad \left[D_e \equiv \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_N \right] \quad \cdots(2.2.14)$$

ただし、 D_e は粒子内有効拡散係数[m²/s]、 l は細孔長さ[m]。 ε_p/τ_p 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。

$$N_{As} = -D_s \rho_p \frac{dq}{dz} = -D_s \rho_p \beta \frac{dC_A}{dz} \quad \cdots(2.2.15)$$

ただし、 C_A は溶質濃度[mol/m³]、 D_s は表面拡散係数[m²/s]、 N_{As} は表面拡散流束[mol/(m²·s)]、 q は吸着量[mol-溶質/kg-吸着剤]、 β は吸着平衡定数[m³/mol]、 ρ_p はみかけ粒子密度[kg/m³]。

吸着平衡定数 β は吸着平衡曲線における接線の傾きを表し、近似的には吸着平衡線上における原点と初期濃度に平衡な点(C_0, q_0)を結ぶ直線の傾き q_0/C_0 を用いる。直線平衡(ヘンリー型)の場合は、ヘンリー定数 H に等しい。【文献 6】

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 7】

$$D_s = 1.1 \times 10^{-8} \exp\left(-5.32 \frac{T_b}{T}\right) \quad \cdots(2.2.16)$$

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 8】

$$D_s = 1.6 \times 10^{-6} \exp\left(-0.45 \times 10^{-3} \frac{Q_a}{mRT}\right) \quad \cdots(2.2.17)$$

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/(m²·s)]は、次式となる。

$$N_{At} = N_{Ap} + N_{As} = -(D_e + D_s \rho_p \beta) \frac{dC_A}{dz} = -D_i \frac{dC_A}{dz} \quad \left[D_i \equiv D_e + D_s \rho_p \beta \right] \quad \cdots(2.2.18)$$

ただし、 D_i は表面拡散項を考慮した粒子内拡散係数[m²/s]。

3. 吸着速度

3. 1 総括物質移動定数

工学的な物理吸着過程は、(1)流体境膜内拡散、(2)粒子内拡散、(3)表面吸着の直列モデルで表される。一般に、表面吸着は迅速であることから、境膜内拡散と粒子内拡散が律速となる。固液界面の両側に流体境膜と固体境膜の仮想的な二重境膜モデルを適用する。

流体側(F)の溶質が吸着剤粒子側(P)へ一方拡散しており、両相は吸着平衡状態にあるものとする。各相の平均吸着速度 N_w [$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]は、次式で表される。

$$\text{流体相(F)} : N_{wf} = k_f a (C - C_i) \quad \cdots(3.1.1)$$

$$\text{粒子相(P)} : N_{wp} = k_s a \rho_p (q_i - q_m) \quad \cdots(3.1.2) \quad \text{※線形推進力近似}$$

ただし、 a は充填層体積あたりの粒子表面積 [$\text{m}^2/\text{m}^3\text{-bed}$]、 C は吸着質濃度 [kg/m^3]、 k_f は流体側境膜物質移動係数 [m/s]、 k_s は粒子側境膜物質移動係数 [m/s]、 q は吸着量 [$\text{kg-吸着質}/\text{kg-吸着剤}$]、 ρ_p はみかけの粒子密度 [kg/m^3]、添え字 f は流体相、i は界面、m は平均、p は粒子相。

定常状態における物質移動流束は、流体相と粒子相とで等しい。

$$N_w = N_{wf} = N_{wp} (= \rho_b (dq_m/dt)) \quad \cdots(3.1.3)$$

ただし、 ρ_b はかさ密度(充填密度) [$\text{kg}/\text{m}^3\text{-bed}$] ($= \rho_p(1 - \varepsilon)$)。

N_{wf} と N_{wp} のいずれを用いても N_w を求めることができるが、界面における C_i と q_i の測定が困難である。

これらを含まない式にするには、吸着平衡の関係式を用いる。直線平衡(ヘンリー型)を仮定する。

$$\text{流体相(F)} : C = (1/\beta)q^* \quad \cdots(3.1.4)$$

$$\text{界面(i)} : C_i = (1/\beta)q_i \quad \cdots(3.1.5)$$

$$\text{粒子相(P)} : q_m = \beta C^* \quad \cdots(3.1.6)$$

ただし、 β は吸着平衡定数 [m^3/kg] ($= q_0/C_0$)、 C^* は平衡時の吸着質濃度 [kg/m^3]であり、平均吸着量 q_m (吸着剤ごとに吸着量が異なる)に対する仮想的な平衡濃度である。

各相の物質移動流束式を変形する。

$$\frac{N_w}{k_f a} = C - C_i \quad [N_w = k_f a (C - C_i)] \quad \cdots(3.1.7)$$

$$\frac{N_w}{\beta k_s a \rho_p} = \frac{q_i - q_m}{\beta} \quad [N_w = k_s a \rho_p (q_i - q_m)] \quad \cdots(3.1.8)$$

辺々加えると、総括物質移動流束の式が得られる。

$$\frac{N_w}{k_f a} + \frac{N_w}{\beta k_s a \rho_p} = (C - C_i) + \left(\frac{q_i - q_m}{\beta} \right) \quad \cdots(3.1.9)$$

$$N_w = \frac{(C - C_i) + (q_i - q_m)/\beta}{1/k_f a + 1/\beta k_s a \rho_p} \quad \cdots(3.1.10)$$

$$N_w = \frac{C - (1/\beta)q_i + q_i/\beta - C^*}{1/k_f a + 1/\beta k_s a \rho_p} \quad [C_i = (1/\beta)q_i, q_m = \beta C^*] \quad \cdots(3.1.11)$$

$$\boxed{N_w = K_F a (C - C^*)} \quad \left[\frac{1}{K_F a} = \frac{1}{k_f a} + \frac{1}{\beta k_s a \rho_p} \right] \quad \cdots(3.1.12)$$

ただし、 K_F は総括物質移動係数 [m/s]。

粒子層体積あたりの粒子表面積 a [$\text{m}^2/\text{m}^3\text{-bed}$]は、次式のようにして導かれる。

$$a = \frac{S_p}{V_b} = \frac{S_p}{V_p/(1-\varepsilon)} = \frac{N\phi_s D_p^2(1-\varepsilon)}{N\phi_v D_p^3} = \frac{\phi(1-\varepsilon)}{D_p} = \frac{6(1-\varepsilon)}{\phi_c D_p} \quad \cdots(3.1.13)$$

ただし、 D_p は粒子径[m]、 N は粒子個数[-]、 V_b は粒子層体積[m³]、 S_p は粒子表面積[m²]、 V_p は粒子体積[m³]、 ε は粒子層内の空隙率[-]、 ϕ は比表面積形状係数[-]、 ϕ_c はカルマンの形状係数[-](球形度に等しい。球のとき1、立方体のとき0.806)、 ϕ_s は表面積形状係数[-]、 ϕ_v は体積形状係数[-]。

空隙率 ε は、次式より求める。

$$\varepsilon = V/V_b = (M/\rho)/[(M/\rho)+(W_p/\rho_p)] \quad \cdots(3.1.14)$$

$$\varepsilon = V/V_b = (V_b - V_p)/V_b = 1 - (V_p/V_b) = 1 - [(W/\rho_p)/(AL)] = 1 - [\{W/(AL)\}/\rho_p] = 1 - (\rho_b/\rho_p) \quad \cdots(3.1.15)$$

ただし、 A は粒子層断面積[m²]、 L は粒子層高[m]、 M は液重量[kg]、 V は流体体積[m³]、 V_p は粒子体積[m³]、 W_p は粒子重量[kg]、 ρ は流体密度[kg/m³]、 ρ_b はかさ密度[kg/m³]、 ρ_p は粒子密度[kg/m³]。

3. 2 容量係数

3.2.1 流体相物質移動係数

①攪拌槽 流体境膜物質移動係数 k_f [m/s]の推算には、Levins & Glastonbury の式を用いる。[文献 9]

$$Sh = 2 + 0.5Re^{0.62} Sc^{1/3} \left[Sh \equiv \frac{k_f D_p}{\mathcal{D}_L}, Re \equiv \frac{\varepsilon_T^{1/3} D_p^{4/3} \rho}{\mu}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}_L}, \varepsilon_T \equiv \frac{P}{\rho_{sl} V} \right] \quad \cdots(3.2.1.1)$$

ただし、 D_p は固体粒子径[m]、 \mathcal{D}_L は液相拡散係数[m²/s]、 n は攪拌速度[1/s]、 P は攪拌所要動力[W]、 V は液体積[m³]、 ε_T は液重量あたり攪拌所要動力[W/kg]、 ρ_{sl} は懸濁液密度[kg/m³]、 ρ は液密度[kg/m³]、 μ は液粘度[Pa·s]。

②固定層 気相系における流体境膜物質移動係数 k_f [m/s]の推算には、Chuらの式を用いる。[文献 10]

$$J = 5.7Re^{-0.78} \quad (1 < Re < 30) \left[J \equiv St_M Sc^{2/3} = \frac{Sh}{Re \cdot Sc^{1/3}}, Sh \equiv \frac{k_f D_p}{\mathcal{D}}, Re \equiv \frac{D_p G}{\mu(1-\varepsilon)}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right] \quad \cdots(3.2.1.2)$$

$$J = 1.77Re^{-0.44} \quad (30 < Re < 10^5) \left[J \equiv \frac{Sh}{Re \cdot Sc^{1/3}}, Sh \equiv \frac{k_f D_p}{\mathcal{D}}, Re \equiv \frac{D_p G}{\mu(1-\varepsilon)}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right] \quad \cdots(3.2.1.3)$$

ただし、 G は質量流速[kg/(m²·s)](= ρu)、 St_M は物質移動におけるスタントン数。

液相系における流体境膜物質移動係数 k_f [m/s]の推算には、Carberryの式を用いる。[文献 11]

$$\varepsilon J = 1.15 \left(\frac{Re}{\varepsilon} \right)^{-0.78} \left[J \equiv \frac{Sh}{Re \cdot Sc^{1/3}}, Sh \equiv \frac{k_f D_p}{\mathcal{D}_L}, Re \equiv \frac{D_p u \rho}{\mu}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}_L} \right] \quad \cdots(3.2.1.4)$$

3.2.2 粒子相物質移動係数

粒子内物質移動容量係数 $k_s a$ [1/s]は、粒子内拡散方程式の解析解を近似して導かれる。粒子内拡散方程式は、粒子内の微小球殻を出入りする溶質に対する物質収支式より導く。

$$4\pi r^2 \Delta r \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = (4\pi r^2 N_A) \Big|_{r=r} - (4\pi r^2 N_A) \Big|_{r=r+\Delta r} \quad \cdots(3.2.2.1)$$

$$r^2 \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = - \frac{(r^2 N_A)|_{r=r+\Delta r} - (r^2 N_A)|_{r=r}}{(r+\Delta r) - r} \quad \cdots(3.2.2.2)$$

$$r^2 \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = - \frac{\partial(r^2 N_A)}{\partial r} \left[\frac{\partial F(r)}{\partial t} \equiv \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{F(r)|_{r=r+\Delta r} - F(r)|_{r=r}}{(r+\Delta r) - r}, F(r) \equiv r^2 N_A \right] \quad \cdots(3.2.2.3)$$

$$\boxed{\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right)} \left[N_A \equiv -\rho_p D_1 \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad \cdots(3.2.2.4)$$

線形推進力近似(LDF)モデルでは、吸着量分布 $q(r)$ を粒子中心部からの位置 r の 2 次式で表す [文献 12]。

$$q(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 \quad \cdots(3.2.2.5)$$

上式は放物線であることから、その対称性により $r=0$ (粒子中心部)において極小値 $\partial q / \partial r = 0$ を取る。

$$\frac{\partial q}{\partial r} = a_1 + 2a_2 r \quad \cdots(3.2.2.6)$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = a_1 = 0 \quad \cdots(3.2.2.7)$$

吸着量分布 $q(r)$ は、次式のように書き直される。

$$q(r) = a_0 + a_2 r^2 \quad \cdots(3.2.2.8)$$

粒子内拡散方程式に代入する。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} (a_0 + a_2 r^2) \right] \quad \cdots(3.2.2.9)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 (2a_2 r)] \quad \cdots(3.2.2.10)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_1}{r^2} (6a_2 r^2) \quad \cdots(3.2.2.11)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = 6a_2 D_1 \quad \cdots(3.2.2.12)$$

定数 a_2 を求める。粒子表面($r=R_p$)における界面吸着量 q_i [kg-吸着質/kg-吸着剤]は、次式となる。

$$q_i = a_0 + a_2 R_p^2 \quad \cdots(3.2.2.13)$$

体積基準の重み付き平均吸着量 q_m [kg-吸着質/kg-吸着剤]は、次式のように導かれる。

$$q_m = \frac{\int_0^{R_p} 4\pi r^2 q(r) dr}{\int_0^{R_p} 4\pi r^2 dr} \quad \cdots(3.2.2.14)$$

$$q_m = \frac{\int_0^{R_p} 4\pi r^2 (a_0 + a_2 r^2) dr}{(4/3)\pi R_p^3} \quad \cdots(3.2.2.15)$$

$$q_m = \frac{\int_0^{R_p} 4\pi a_0 r^2 dr + \int_0^{R_p} 4\pi a_2 r^4 dr}{(4/3)\pi R_p^3} \quad \cdots(3.2.2.16)$$

$$q_m = \frac{(4/3)\pi a_0 R_p^3 + (4/5)\pi a_2 R_p^5}{(4/3)\pi R_p^3} \quad \cdots(3.2.2.17)$$

$$q_m = a_0 + \frac{3}{5}a_2 R_p^2 \quad \cdots(3.2.2.18)$$

上式の $4\pi r^2 dr$ は、厚み dr の薄い球殻の体積 dV を表す。

$$dV = \frac{4}{3}\pi(r+dr)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \cdots(3.2.2.19)$$

$$dV = \frac{4}{3}\pi(r^3 + 3r^2 dr + 3rdr^2 + dr^3) - \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \cdots(3.2.2.20)$$

$$dV \approx \frac{4}{3}\pi(r^3 + 3r^2 dr + 0 + 0) - \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \cdots(3.2.2.21)$$

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad \cdots(3.2.2.22)$$

q_m と q_i の式より定数 a_0 を消去すると、 a_2 が導かれる。

$$q_i - q_m = (a_0 + a_2 R_p^2) - \left(a_0 + \frac{3}{5}a_2 R_p^2 \right) = \frac{2R_p^2}{5}a_2 \quad \cdots(3.2.2.23)$$

$$a_2 = \frac{5}{2R_p^2}(q_i - q_m) \quad \cdots(3.2.2.24)$$

粒子内拡散方程式に代入する。

$$\left. \frac{\partial q}{\partial t} \right|_{q=q_m} = 6 \left[\frac{5}{2R_p^2}(q_i - q_m) \right] D_i \quad \cdots(3.2.2.25)$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial t} \right|_{q=q_m} = \frac{15D_i}{R_p^2}(q_i - q_m) \quad \cdots(3.2.2.26)$$

粒子相の平均吸着速度式($\rho_b(dq_m/dt)=k_s a \rho_p(q_i - q_m)$)と比較すると、粒子内物質移動容量係数 $k_s a$ [1/s]を得る。

$$\frac{15\rho_b D_i}{R_p^2} = k_s a \rho_p \quad \cdots(3.2.2.27)$$

$$k_s a = \frac{15D_i}{R_p^2} \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad \cdots(3.2.2.28)$$

$$k_s a = \frac{15D_i}{R_p^2} \frac{V_p}{V_b} \quad \cdots(3.2.2.29)$$

$$k_s a = \frac{15D_i}{R_p^2}(1 - \varepsilon) \quad \cdots(3.2.2.30)$$

$$\boxed{k_s a = \frac{60D_i(1 - \varepsilon)}{R_p^2}} \quad [D_i \equiv D_e + D_s \rho_p \beta] \quad \cdots(3.2.2.31)$$

4. 吸着装置

4. 1 吸着攪拌槽

4. 1. 1 物質収支

操作開始時と操作中の物質収支を取ると、操作線の式が導かれる。

$$C_0V+q_0W=CV+qW \quad \cdots(4.1.1.1)$$

$$(C_0-C)V=qW \quad (q_0=0) \quad \cdots(4.1.1.2)$$

$$\boxed{q=(V/W)(C_0-C)} \quad \cdots(4.1.1.3)$$

ただし、 C は吸着質濃度[kg-吸着質/m³-液]、 q は吸着量[kg-吸着質/kg-吸着剤]、 V は液体積[m³]、 W は吸着剤重量[kg-吸着剤]、添え字の0は操作開始時。

上式は、操作中の吸着量 q と吸着質濃度 C がこの線に沿って推移し、その軌跡は操作変数 V/W によって決まることを表している。 $(q$ と C の時間ごとの実測値は、この線上に沿って点綴される。)

操作前後の物質収支を取ると、吸着剤の所要量 W [kg-吸着剤]が導かれる。

$$C_0V+q_0W=C_\infty V+q_\infty W \quad \cdots(4.1.1.4)$$

$$(C_0-C_\infty)V=q_\infty W \quad (q_0=0) \quad \cdots(4.1.1.5)$$

$$\boxed{W=(C_0-C_\infty)(V/q_\infty)} \quad \cdots(4.1.1.6)$$

ただし、 C は吸着質濃度[kg/m³]、 V は液体積[m³]、添え字の0は操作開始時、 ∞ は十分に長い時間経過後。設定値としての最終濃度 C_f [kg/m³]は、吸着効率 η を用いて次式のように導かれる。

$$\eta=(C_0-C_f)/(C_0-C_\infty) \quad \cdots(4.1.1.7)$$

$$C_0-C_f=\eta(C_0-C_\infty) \quad \cdots(4.1.1.8)$$

$$C_f=C_0-\eta(C_0-C_\infty) \quad \cdots(4.1.1.9)$$

$$\boxed{C_f=(1-\eta)C_0+\eta C_\infty} \quad \cdots(4.1.1.10)$$

一般に、 $\eta=0.95$ を用いる。

4. 1. 2 多回吸着

吸着平衡の時点で所定の吸着質濃度に達していない場合は、使用済みの吸着剤を液から分離した後に新しい吸着剤を投入して吸着操作を繰り返す(多回吸着)。直線平衡($q=HC^*$)が成り立つ場合、1回吸着後の最終濃度 C_1 [kg/m³]は、次式のように導かれる。

$$q_1=(V/W_1)(C_0-C_1) \quad \cdots(4.1.2.1)$$

$$HC_1=(V/W_1)(C_0-C_1) \quad \cdots(4.1.2.2)$$

$$C_1=(1/\lambda_1)(C_0-C_1) \quad [\lambda_1 \equiv W_1 H/V] \quad \cdots(4.1.2.3)$$

$$C_1=(1/\lambda_1)C_0/[1+(1/\lambda_1)] \quad \cdots(4.1.2.4)$$

$$C_1=C_0/(\lambda_1+1) \quad \cdots(4.1.2.5)$$

2回吸着後の最終濃度 C_2 [kg/m³]は、次式のように導かれる。

$$q_2=(V/W_2)(C_1-C_2) \quad \cdots(4.1.2.6)$$

$$HC_2=(V/W_2)(C_1-C_2) \quad \cdots(4.1.2.7)$$

$$C_2=(1/\lambda_2)(C_1-C_2) \quad [\lambda_2=W_2H/V] \quad \cdots(4.1.2.8)$$

$$C_2=(1/\lambda_2)C_1/[1+(1/\lambda_2)] \quad \cdots(4.1.2.9)$$

$$C_2=C_1/(\lambda_2+1) \quad \cdots(4.1.2.10)$$

$$C_2=C_0/[(\lambda_1+1)(\lambda_2+1)] \quad \cdots(4.1.2.11)$$

$$C_2=C_0/(\lambda+1)^2 \quad [\lambda_1=\lambda_2] \quad \cdots(4.1.2.12)$$

j 回吸着後の最終濃度 C_j [kg/m³]は、次式のように導かれる。

$$q_j=(V/W_j)(C_{j-1}-C_j) \quad \cdots(4.1.2.13)$$

$$HC_j=(V/W_j)(C_{j-1}-C_j) \quad \cdots(4.1.2.14)$$

$$C_j=(1/\lambda_j)(C_{j-1}-C_j) \quad [\lambda_j=W_jH/V] \quad \cdots(4.1.2.15)$$

$$C_j=(1/\lambda_j)C_{j-1}/[1+(1/\lambda_j)] \quad \cdots(4.1.2.16)$$

$$C_j=C_{j-1}/(\lambda_j+1) \quad \cdots(4.1.2.17)$$

$$C_j=C_0/[(\lambda_1+1)(\lambda_2+1)\cdots(\lambda_{j-1}+1)(\lambda_j+1)] \quad \cdots(4.1.2.18)$$

$$C_j=C_0/(\lambda_j+1)^j \quad [\lambda_1=\lambda_2=\cdots=\lambda_j] \quad \cdots(4.1.2.19)$$

ただし、 H はヘンリー定数[(kg-吸着質/kg-吸着剤)/(kg-吸着質/m³-液体)]、 λ は吸着因子[kg-吸着剤中の吸着質/kg-流体中の吸着質]。

W [kg]の吸着剤を1回の操作で全量投入する場合と、 j 回に分けて W/j [kg]ずつ投入する場合の最終濃度比 (C_j/C_1)は、次式のように導かれる。

$$C_j/C_1=[C_0/(\lambda_j+1)^j]/[C_0/(\lambda_1+1)] \quad \cdots(4.1.2.20)$$

$$C_j/C_1=(\lambda_1+1)/(\lambda_j+1)^j \quad \cdots(4.1.2.21)$$

$$C_j/C_1=[(WH/V)+1]/[(WH/jV)+1]^j (<1) \quad \cdots(4.1.2.22)$$

$C_j < C_1$ となることから、複数回に分ける方が最終の吸着質濃度をより低くできる。

4.1.3 回分時間

回分時間 τ [s]は、吸着速度式に操作線の式を代入して導かれる。

$$\rho_b \frac{dq_m}{dt} = K_F a (C - C^*) \quad \cdots(4.1.3.1)$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{V}{W} (C_0 - C) \right] = \frac{K_F a}{\rho_b} (C - C^*) \quad \cdots(4.1.3.2)$$

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{W}{V} \frac{K_F a}{\rho_b} (C - C^*) \quad \cdots(4.1.3.3)$$

$$\int_0^\tau dt = -\frac{\rho_b V}{W K_F a} \int_{C_0}^{C_f} \frac{dC}{C - C^*} \quad \cdots(4.1.3.4)$$

$$\boxed{\tau = \frac{\rho_b V}{W K_F a} \int_{C_f}^{C_0} \frac{dC}{C - C^*}} \quad \cdots(4.1.3.5)$$

ただし、 a は吸着剤の充填層体積あたり外表面積[m²/m³-bed]、 C^* は平均吸着量 q_m [kg-吸着質/kg-吸着剤]に対する平衡時の吸着質濃度[kg/m³] (仮想的な値)、 K_F は総括物質移動係数[m/s]、 V は液体積[m³]、 W は吸着剤重量[kg]、 ρ_b は吸着剤のかさ密度[kg/m³-bed]、添え字の0は開始時、fは終了時。

上式の積分項は図積分で求める。直線平衡の場合は、操作線の式に吸着平衡式($q=HC^*$)を代入して解析的

に求めることができる。

$$HC^*=(V/W)(C_0-C) \quad \cdots(4.1.3.6)$$

$$C^*=[V/(WH)](C_0-C) \quad \cdots(4.1.3.7)$$

$$C-C^*=C-(C_0-C)/\lambda \quad [\lambda \equiv WH/V] \quad \cdots(4.1.3.8)$$

$$C-C^*=[1+(1/\lambda)]C-(1/\lambda)C_0 \quad \cdots(4.1.3.9)$$

$$C-C^*=[(\lambda+1)/\lambda][C-C_0/(\lambda+1)] \quad \cdots(4.1.3.10)$$

$$\tau = \frac{\rho_b V}{WK_F a} \frac{\lambda}{\lambda+1} \int_{C_f}^{C_0} \frac{dC}{C-C_0/(\lambda+1)} \quad \cdots(4.1.3.11)$$

$$\tau = \frac{\rho_b H}{(WH/V)K_F a} \frac{\lambda}{\lambda+1} \left[\ln \left(C - \frac{C_0}{\lambda+1} \right) \right]_{C_f}^{C_0} \quad \cdots(4.1.3.12)$$

$$\tau = \frac{\rho_b H}{(\lambda+1)K_F a} \left[\ln \left(C_0 - \frac{C_0}{\lambda+1} \right) - \ln \left(C_f - \frac{C_0}{\lambda+1} \right) \right] \quad \cdots(4.1.3.13)$$

$$\tau = \frac{\rho_b H}{(\lambda+1)K_F a} \left[\ln \frac{\lambda C_0}{\lambda+1} - \ln \frac{(\lambda+1)C_f - C_0}{\lambda+1} \right] \quad \cdots(4.1.3.14)$$

$$\tau = \frac{\rho_b H}{(\lambda+1)K_F a} \ln \frac{\lambda C_0}{(\lambda+1)C_f - C_0} \quad [\lambda \equiv WH/V] \quad \cdots(4.1.3.15)$$

ただし、 H はヘンリー定数[(kg-吸着質/kg-吸着剤)/(kg-吸着質/m³-液体)]、 λ は吸着因子[kg-吸着剤中の吸着質/kg-流体中の吸着質]。

4.1.4 攪拌速度

完全浮遊攪拌速度 N_{JS} [1/s]に関する Zwietering (ツビータリング)の式を用いる。[文献 13]

$$N_{JS}=Sv^{0.10}D_p^{0.20}g^{0.45}(\Delta\rho/\rho)^{0.45}X^{0.13}d^{-0.85} \quad \cdots(4.1.4.1)$$

ただし、 d は攪拌翼径[m]、 D_p は固体粒子径[m]、 g は重力加速度[m/s²]、 S は装置形状の幾何学的因子[-]、 X は質量百分率基準の固体粒子濃度(=(固体重量/液体重量)×100)[wt%]、 ν は動粘度(= μ/ρ)、 $\Delta\rho$ は固体と液体の密度差[kg/m³]。

表 4.1.4.1 Zwietering 式の幾何学的形状因子 S [文献 14]

J.R. Couper *et al.*; Chemical Process Equipment: Selection and Design 3rd Ed., (2012), 10 章

攪拌翼形状	d/D	C/D	S	
			平底槽底	皿形槽底
平板タービン翼	1/3	1/4	7	5.2
平板パドル翼	1/3	1/4	7.5	5.6
傾斜パドル翼	1/3	1/4	5	4.6
プロペラ翼	1/3	1/4	9	8.2
アンカー翼	0.96	0.02	7	7
へりカルリボン翼	0.96	0.02	7	7

C : 槽底から攪拌翼までの距離(翼取付位置)、 d : 攪拌翼径、 D : 槽径

4.1.5 攪拌所要動力

固液系の攪拌所要動力 P [W]は、次式で与えられる。

$$P=N_p\rho_s n^3 d^5 \quad \cdots(4.1.5.1)$$

$$\rho_{sl} = \varepsilon\rho + (1 - \varepsilon)\rho_p \quad \dots(4.1.5.2)$$

ただし、 d は攪拌翼径[m]、 n は攪拌速度[1/s]、 N_p は動力数[-]、 P は攪拌所要動力[W]、 V_{sl} は懸濁液体積[m³]、 ε は空隙率[-]、 ρ は液密度[kg/m³]、 ρ_p は粒子密度[kg/m³]、 ρ_{sl} は懸濁液密度[kg/m³]。

動力数 N_p は、フルード数無視の条件(邪魔板が装着されて、内部液の旋回渦流が抑止される条件)では次式で表される。

$$N_p = (K_L/Re) + K_T \quad \dots(4.1.5.3)$$

$$N_p \doteq K_L/Re \quad (Re < 100) \quad \dots(4.1.5.4)$$

$$N_p \doteq K_T \quad (Re > 10000) \quad \dots(4.1.5.5)$$

ただし、 K_L は層流定数[-]、 K_T は乱流定数[-]。

攪拌レイノルズ数 Re は、次式で与えられる。

$$Re = \frac{\rho n d^2}{\mu} \quad \dots(4.1.5.6)$$

表 4.1.5.1 代表的な攪拌翼における K_L と K_T [文献 15]

攪拌翼	K_L	K_T
平板タービン翼	65	5.75
平板パドル翼	36.5	1.70
プロペラ翼	41.0	0.32
アンカー翼	300	0.35
ヘリカルリボン翼	52	—

【計算例】吸着攪拌槽

吸着質の種類	色素	攪拌翼形状	平板タービン
吸着質の分子量 M_A	220	翼径—槽径比 d/D_T	1/3
吸着質の沸点 T_b	180℃	液深—槽径比 H_T/D_T	1
吸着剤の種類	活性炭	攪拌速度	完全浮遊攪拌速度の 10%増し
吸着剤の形状	球	処理液量 V	1.00 m ³
吸着剤の粒子密度 ρ_p	800 kg/m ³	初期濃度 C_0	100 ppm (0.100 kg/m ³)
吸着剤の粒子径 D_p	0.1 mm	十分長時間後の濃度 C_∞	4 ppm (4.00×10 ⁻³ kg/m ³)
吸着剤の孔径 r_e	0.4 μm	吸着効率 η	0.95
吸着剤の空隙率 ε_p	0.3	液密度 ρ	1000 kg/m ³
吸着剤の迷路度 τ_p	4	液粘度 μ	1.00 mPa·s
吸着平衡線	$q=1.20C^*$	液温 T	25℃
装置形状	円筒	液相拡散係数 D_M	0.50×10 ⁻⁹ m ² /s
槽底形状	平底	重力加速度	9.81 m/s ²

$$(D_T \text{ の計算}) V = \pi(D_T/2)^2 H_T = \pi(D_T/2)^2 (H_T/D_T) D_T = \pi(D_T^3/4)(1)$$

$$D_T = (4V/\pi)^{1/3} = [(4)(1)/\pi]^{1/3} = 1.0838 \text{ m} \doteq \boxed{1.08 \text{ m}}$$

$$(d \text{ の計算}) d = (d/D_T) D_T = (1/3)(1.0838) = 0.36126 \text{ m} \doteq \boxed{0.361 \text{ m}}$$

$$(W \text{ の計算}) q_\infty = 1.20C_\infty = (1.20)(4.00 \times 10^{-3}) = 4.80 \times 10^{-3} \text{ kg-吸着質/kg-吸着剤}$$

$$W = (C_0 - C_\infty)(V/q_\infty) = (0.100 - 4.80 \times 10^{-3})(1.00/4.80 \times 10^{-3}) = \boxed{20.0 \text{ kg}}$$

$$(n \text{ の計算}) v = \mu / \rho = 1.00 \times 10^{-3} / 1000 = 10^{-6}$$

$$X = 100(M_s / M_L) = (100)(W / \rho V) = (100)(20.0) / [(1000)(1.00)] = 2.00 \text{ wt\%}$$

$$N_{JS} = S v^{0.1} D_p^{0.2} (g \Delta \rho / \rho)^{0.45} X^{0.13} / d^{0.85}$$

$$N_{JS} = (7)(10^{-6})^{0.1} (1500 \times 10^{-6})^{0.2} [(9.81)(1000 - 800) / (1000)]^{0.45} (2.00)^{0.13} / (0.36126)^{0.85} = 1.6866 \text{ rps} = 101.19 \text{ rpm}$$

$$n = 1.1 N_{JS} = (1.1)(1.6866) = 1.8552 \text{ rps} = 111.12 \text{ rpm} \approx \boxed{111 \text{ rpm}}$$

$$(P \text{ の計算}) \varepsilon = (M / \rho) / [(M / \rho) + (W / \rho_p)] = V / [V + (W / \rho_p)] = (1.00) / [(1.00) + (20.0 / 800)] = 0.97560$$

$$\rho_{sl} = \varepsilon \rho + (1 - \varepsilon) \rho_p = (0.97560)(1000) + (1 - 0.97560)(800) = 995.12 \text{ kg/m}^3$$

$$Re = \rho n d^2 / \mu = n d^2 / v = (1.8552)(0.36126)^2 / (10^{-6}) = 242119 (> 10000)$$

$$P = N_p \rho_{sl} n^3 d^5 = (5.75)(995.12)(1.8552)^3 (0.36126)^5 = 224.80 \text{ W} \approx \boxed{225 \text{ W}}$$

$$(k_{fa} \text{ の計算}) Sc = \mu / \rho \mathcal{D}_L = v / \mathcal{D}_M = 10^{-6} / (0.50 \times 10^{-9}) = 2000$$

$$\varepsilon_1 = P / (\rho_{sl} V) = (224.80) / [(995.12)(1.00)] = 0.22590 \text{ W/kg}$$

$$Re = \varepsilon_1^{1/3} D_p^{4/3} / v = (0.22590)^{1/3} (1500 \times 10^{-6})^{4/3} / (10^{-6}) = 104.57$$

$$Sh = 2 + 0.5 Re^{0.62} Sc^{1/3} = 2 + (0.5)(104.57)^{0.62} (2000)^{1/3} = 114.55$$

$$k_f = (Sh)(\mathcal{D}_L / D_p) = (114.55)(0.50 \times 10^{-9} / 1500 \times 10^{-6}) = 3.8183 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$a = 6(1 - \varepsilon) / \phi_s D_p = (6)(1 - 0.97560) / [(1)(1500 \times 10^{-6})] = 97.600 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$k_{fa} = (3.8183 \times 10^{-5})(97.600) = 0.0037266 \text{ s}^{-1} \approx \boxed{0.00373 \text{ s}^{-1}}$$

$$(k_{sa} \text{ の計算}) D_K = 97.0 r_e (T / M_A)^{0.5} = (97.0)(0.4 \times 10^{-6} / 2)(298.15 / 220)^{0.5} = 2.2584 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$1 / D_N = 1 / D_K + 1 / D_M = (1 / 2.2584 \times 10^{-5}) + (1 / 0.50 \times 10^{-9}) = 2.0004 \times 10^9 \text{ s/m}^2$$

$$D_N = 1 / 2.0004 \times 10^9 = 4.9990 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_e = (\varepsilon_p / \tau_p) D_N = (0.3 / 4)(4.9990 \times 10^{-10}) = 3.7492 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_s = 1.1 \times 10^{-8} \exp[-(5.32)(T_b / T)] = 1.1 \times 10^{-8} \exp[-(5.32)(180 / 25)] = 2.5478 \times 10^{-25} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_i = D_e + D_s \rho_p \beta = (3.7492 \times 10^{-11}) + (2.5478 \times 10^{-25})(800)(1.2) = 3.7492 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$k_{sa} = 60 D_i (1 - \varepsilon) / D_p^2 = (60)(3.7492 \times 10^{-11})(1 - 0.97560) / (1500 \times 10^{-6})^2 = 2.4394 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / (\text{kg} \cdot \text{s})$$

$$(K_{Fa} \text{ の計算}) 1 / K_{Fa} = 1 / k_{fa} + 1 / \beta k_{sa} \rho_p = (1 / 0.0037266) + 1 / [(1.2)(2.4394 \times 10^{-5})(800)] = 311.04 \text{ s}$$

$$K_{Fa} = 1 / (1 / K_{Fa}) = 1 / 311.04 = 0.0032150 \text{ s}^{-1} \approx \boxed{0.00322 \text{ s}^{-1}}$$

$$(\tau \text{ の計算}) \lambda = WH / V = (20)(1.2) / (1) = 24$$

$$C_f = (1 - \eta) C_0 + \eta C_\infty = (1 - 0.95)(0.100) + (0.95)(0.004) = 0.00880 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_b = \rho_p (1 - \varepsilon) = (800)(1 - 0.97560) = 19.520 \text{ kg/m}^3$$

$$\tau = [(\rho_b H) / \{(\lambda + 1) K_{Fa}\}] \ln [(\lambda C_0) / \{(\lambda + 1) C_f - C_0\}]$$

$$= [(19.520)(1.2) / \{(24 + 1)(0.0032150)\}] \ln [(24)(0.100) / \{(24 + 1)(0.00880) - 0.100\}] = 873.05 \text{ s} = 14.550 \text{ min} \approx \boxed{14.6 \text{ min}}$$

4. 2 吸着塔

4. 2. 1 固定層吸着

吸着質出口濃度の時間挙動を図上で表したものを破過曲線という。新鮮な吸着剤が充填された塔内に濃度 C_0 の吸着質を含んだ流体を空塔速度 u で連続的に流す。操作中は、新鮮な吸着剤で満たされた未飽和域が塔内の大半を占めており吸着質が完全に除去されるため、塔出口の流体中に含まれる吸着質濃度は 0 となる。塔内で実質的な物質移動が起こっている領域を吸着帯(Mass Transfer Zone, MTZ)といい、時

間とともに入口から出口へ向かって吸着帯が速度 v で移動する。吸着帯が塔出口に到達すると、排出流体中の吸着質濃度の上昇が始まる。許容限界の吸着質濃度を破過濃度 C_B といい、入口濃度の 5% が目安となる ($C_B=0.05C_0$)。また、破過濃度に達した時間を破過時間 t_B といい、操作終了の目安となる。ここで操作を終了したとき、吸着帯中に含まれる一部の吸着剤は未使用の状態に残る。未使用分の相当長さは、塔出口から吸着帯の中心までの長さで表され、残留帯(Length of Unused Bed, LUB)という。(工学的には、吸着帯の入口側半分の吸着質濃度を C_0 、出口側半分の濃度を 0 として扱う。[文献 16]) 破過点以降も操作を続けると、吸着帯自体が塔出口から排出されて出口濃度が急激に上昇する。吸着帯がすべて排出されると、塔内は吸着剤が完全に消費された飽和域となる。これ以降は吸着がまったく起こらずに排出されるため、出口濃度は入口濃度に等しくなる。このときの吸着質濃度を終末濃度 C_E といい、設計上は入口濃度の 95% にとる ($C_E=0.95C_0$)。また、終末濃度に達した時間を終末時間 t_E という。

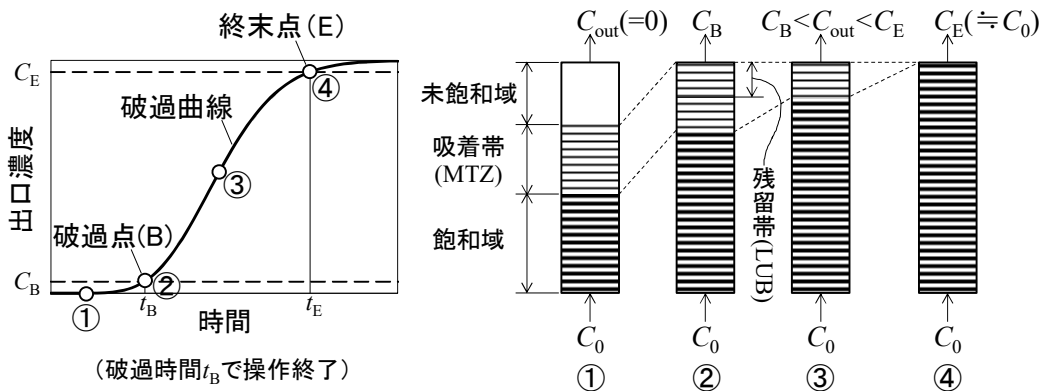


図 4.2.1.1 固定層吸着における破過曲線と吸着剤充填層内における吸着質濃度の時間変化

4.2.2 物質収支

吸着帯の入口と出口で物質収支を取ると、吸着帯の移動速度 v [m/s] が導かれる。

$$uA(C_0 - 0) = vA\rho_b(q_0 - 0) \quad \dots(4.2.2.1)$$

$$v = uC_0 / (\rho_b q_0) \quad \dots(4.2.2.2)$$

$$v = u / (\rho_b \beta) \quad [\beta = q_0 / C_0] \quad \dots(4.2.2.3)$$

吸着帯の入口と吸着帯内部の任意の位置で物質収支を取ると、固定層吸着における操作線が導かれる。

$$uA(C_0 - C) = vA\rho_b(q_0 - q) \quad \dots(4.2.2.4)$$

$$u(C_0 - C) = (uC_0 / \rho_b q_0) \rho_b (q_0 - q) \quad \dots(4.2.2.5)$$

$$C_0 - C = (uC_0 / q_0) (q_0 - q) \quad \dots(4.2.2.6)$$

$$\rho_b q_0 / C_0 = \rho_b (q_0 - q) / (C_0 - C) \quad \dots(4.2.2.7)$$

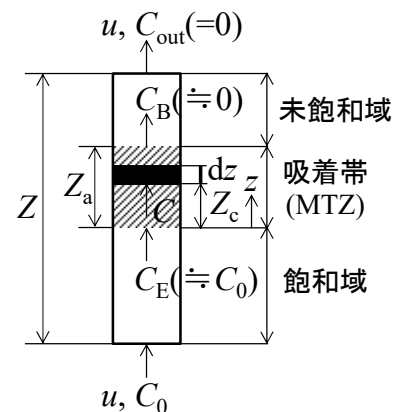
$$(q_0 / C_0) (C_0 - C) = q_0 - q \quad \dots(4.2.2.8)$$

$$q = q_0 - (q_0 / C_0) (C_0 - C) \quad \dots(4.2.2.9)$$

$$q = q_0 - q_0 + (q_0 / C_0) C \quad \dots(4.2.2.10)$$

$$q = \beta C \quad [\beta = q_0 / C_0] \quad \dots(4.2.2.11)$$

ただし、 A は充填層断面積[m²]、 C は吸着質濃度[kg/m³]、 q は吸着量[kg-溶質/kg-吸着剤]、 u は空塔速度[m/s]、 v は吸着帯の移動速度[m/s]、



ρ_b はかさ密度[kg/m³]。

4.2.3 破過時間

操作開始から t_F [s]後に定形の破過曲線が形成されたとすると、破過時間 t_B [s]は次式のように導かれる。

$$Z - Z_a = v(t_B - t_F) \quad \cdots(4.2.3.1)$$

$$t_B = [(Z - Z_a)/v] + t_F \quad \cdots(4.2.3.2)$$

時間 t_F は、濃度分布曲線が点対称であるとして、次式で表される。

$$t_F = (t_E - t_B)/2 \quad \cdots(4.2.3.3)$$

$$t_F = (Z_a/v)/2 \quad [Z_a = v(t_E - t_B)] \quad \cdots(4.2.3.4)$$

t_B の式に代入する。

$$t_B = [(Z - Z_a)/v] + (Z_a/v)/2 \quad \cdots(4.2.3.5)$$

$$t_B = (Z/v) - (Z_a/v)/2 \quad \cdots(4.2.3.6)$$

$$t_B = [Z - (Z_a/2)]/v \quad \cdots(4.2.3.7)$$

4.2.4 塔高

塔高(吸着剤の充填層高) Z [m]は、吸着帯の長さ Z_a [m]の1～2倍にとる[文献17]。 Z_a [m]の実測値は、経験的に計算値の3～5倍程度大きい[文献18]。安全側での設計とするには、塔高 Z を吸着帯長さ Z_a (計算値)の10倍(=2×5)に見積もる($Z/Z_a=10$)。

吸着帯の長さ Z_a [m]は、吸着帯内部の微小層高 dz [m]における物質収支式より導かれる。

$$uC = Nvdz + u(C + dC) \quad \cdots(4.2.4.1)$$

$$-udC = K_f a(C - C^*)dz \quad \cdots(4.2.4.2)$$

$$\int_0^{Z_a} dz = -\frac{u}{K_f a} \int_{C_b}^{C_e} \frac{dC}{C - C^*} \quad \cdots(4.2.4.3)$$

$$Z_a = \frac{u}{K_f a} \int_{C_b}^{C_e} \frac{dC}{C - C^*} \quad \cdots(4.2.4.4)$$

$$Z_a = \text{HTU} \times \text{NTU} \quad \left[\text{HTU} \equiv \frac{u}{K_f a}, \text{NTU} \equiv \int_{C_b}^{C_e} \frac{dC}{C - C^*} \right] \quad \cdots(4.2.4.5)$$

ただし、 C_b は破過濃度[kg/m³](=0.05 C_0)、 C_e は終末濃度[kg/m³](=0.95 C_0)、HTU は移動単位高さ[m](物質移動抵抗に相当)、NTU は移動単位数[-](推進力の逆数に相当)。

HTU は容量係数に関する推算式で求める。NTU は図積分で求める。なお、吸着平衡式がフロイドリッヒ式またはラングミュア式で表される場合は、以下のようにNTUを解析的に求めることができる。

①フロイドリッヒ型($q = kC^{1/n}$)の場合

$$\text{NTU} = \int_{C_b}^{C_e} \frac{dC}{C - (q/k)^n} \quad \cdots(4.2.4.6)$$

$$\text{NTU} = \int_{C_b}^{C_e} \frac{dC}{C - [(q_0/C_0)C/k]^n} \quad \cdots(4.2.4.7)$$

$$\text{NTU} = \int_{C_b}^{C_e} \frac{dC}{C - [(kC_0^{1/n}/C_0)C/k]^n} \quad \cdots(4.2.4.8)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \frac{dC}{C - (C_0^{(1/n)-1} C)^n} \quad \cdots(4.2.4.9)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \frac{dC}{C - C_0^{1-n} C^n} \quad \cdots(4.2.4.10)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \frac{dC}{C[1 - (C/C_0)^{n-1}]} \quad \cdots(4.2.4.11)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \frac{C_0^{n-1}}{C(C_0^{n-1} - C^{n-1})} dC \quad \cdots(4.2.4.12)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \frac{(C_0^{n-1} - C^{n-1}) + C^{n-1}}{C(C_0^{n-1} - C^{n-1})} dC \quad \cdots(4.2.4.13)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \left(\frac{1}{C} + \frac{C^{n-2}}{C_0^{n-1} - C^{n-1}} \right) dC \quad \cdots(4.2.4.14)$$

$$NTU = [\ln C]_{C_b}^{C_e} - \frac{1}{n-1} [\ln(C_0^{n-1} - C^{n-1})]_{C_b}^{C_e} \quad \cdots(4.2.4.15)$$

$$NTU = \ln \frac{C_E}{C_B} + \frac{1}{n-1} \ln \frac{C_0^{n-1} - C_B^{n-1}}{C_0^{n-1} - C_E^{n-1}} \quad \cdots(4.2.4.16)$$

② ラングミュア型 ($q=q*KC*/(1+KC*)$) の場合

$$q/q* = KC*/(1+KC*) \quad \cdots(4.2.4.17)$$

$$q + qKC* = q*KC* \quad \cdots(4.2.4.18)$$

$$C* = [q/(q* - q)]/K \quad \cdots(4.2.4.19)$$

$$C* = [(q_0/C_0)C/\{q* - (q_0/C_0)C\}]/K \quad \cdots(4.2.4.20)$$

$$C* = [\{q*KC_0/(1+KC_0)/C_0\}C/\{q* - \{q*KC_0/(1+KC_0)/C_0\}C\}]/K \quad \cdots(4.2.4.21)$$

$$C* = [C/(1+KC_0)]/[1 - KC/(1+KC_0)] \quad \cdots(4.2.4.22)$$

$$C* = rC/(1 - KrC) \quad [r \equiv 1/(1+KC_0)] \quad \cdots(4.2.4.23)$$

$$C - C* = C - rC/(1 - KrC) \quad \cdots(4.2.4.24)$$

$$C - C* = [C(1 - KrC) - rC]/(1 - KrC) \quad \cdots(4.2.4.25)$$

$$C - C* = C[(1 - KrC) - r]/(1 - KrC) \quad \cdots(4.2.4.26)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \frac{1 - KrC}{C(1 - KrC - r)} dC \quad \cdots(4.2.4.27)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \frac{1 - KrC - r + r}{C(1 - KrC - r)} dC \quad \cdots(4.2.4.28)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \left[\frac{1}{C} + \frac{r}{C(1 - r - KrC)} \right] dC \quad \cdots(4.2.4.29)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \left[\frac{1}{C} + \left(\frac{\alpha}{C} + \frac{\beta}{1 - r - KrC} \right) \right] dC \quad \cdots(4.2.4.30)$$

$$NTU = \int_{C_b}^{C_e} \left[\frac{1}{C} + \frac{r}{C(1 - r)} + \frac{Kr^2}{(1 - r - KrC)(1 - r)} \right] dC \quad \cdots(4.2.4.31)$$

$$NTU = [\ln C]_{C_B}^{C_E} + \frac{r}{1-r} [\ln C]_{C_B}^{C_E} + \frac{Kr^2}{1-r} \left(\frac{-1}{Kr} \right) [\ln(1-r-KrC)]_{C_B}^{C_E} \quad \cdots(4.2.4.32)$$

$$NTU = \left(1 + \frac{r}{1-r} \right) \ln \frac{C_E}{C_B} - \frac{r}{1-r} \ln \frac{1-r-KrC_E}{1-r-KrC_B} \quad \cdots(4.2.4.33)$$

$$NTU = \frac{1}{1-r} \ln \frac{C_E}{C_B} + \frac{r}{1-r} \ln \frac{1-r-KrC_B}{1-r-KrC_E} \quad \cdots(4.2.4.34)$$

$$NTU = \frac{1}{1-r} \ln \frac{C_E}{C_B} + \frac{r}{1-r} \ln \frac{(1-r)[1-KC_B r/(1-r)]}{(1-r)[1-KC_E r/(1-r)]} \quad \cdots(4.2.4.35)$$

$$NTU = \frac{1}{1-r} \ln \frac{C_E}{C_B} + \frac{r}{1-r} \ln \frac{1-KC_B[r/(1-r)]}{1-KC_E[r/(1-r)]} \quad \cdots(4.2.4.36)$$

$$NTU = \frac{1}{1-[1/(1+KC_0)]} \ln \frac{C_E}{C_B} + \frac{1/(1+KC_0)}{1-[1/(1+KC_0)]} \ln \frac{1-KC_B[1/(1+KC_0)]/(1-[1/(1+KC_0)])}{1-KC_E[1/(1+KC_0)]/(1-[1/(1+KC_0)])} \quad \cdots(4.2.4.37)$$

$$NTU = \frac{1+KC_0}{KC_0} \ln \frac{C_E}{C_B} + \frac{1}{KC_0} \ln \frac{1-(KC_B/KC_0)}{1-(KC_E/KC_0)} \quad \cdots(4.2.4.38)$$

$$NTU = \frac{1+KC_0}{KC_0} \ln \frac{C_E}{C_B} + \frac{1}{KC_0} \ln \frac{C_0 - C_B}{C_0 - C_E} \quad \cdots(4.2.4.39)$$

4.2.5 破過曲線

吸着帯の入口(飽和吸着域濃度 C_E)から内部の任意の位置(吸着域濃度 C)までの吸着帯の長さは、任意位置から吸着帯出口(未飽和吸着域濃度 C_B)までの長さ Z_c [m]を吸着帯の全長 Z_a [m]から差し引くことで導かれる。吸着帯内部の微小層高 dz [m]における物質収支式を用いる。

$$-udC = K_f a (C - C^*) dz \quad \cdots(4.2.5.1)$$

$$\int_{Z_c}^{Z_a} dz = -\frac{u}{K_f a} \int_C^{C_B} \frac{dC}{C - C^*} \quad \cdots(4.2.5.2)$$

$$Z_a - Z_c = \frac{u}{K_f a} \int_{C_B}^C \frac{dC}{C - C^*} \quad \cdots(4.2.5.3)$$

この位置が吸着帯の出口に到達するまでの時間 t [s]は、次式で表される。

$$t = t_B + (Z_a - Z_c)/v \quad \cdots(4.2.5.4)$$

ただし、 t_B は破過時間[s]。

吸着帯の出口濃度 C_B から任意濃度 C ($\leq C_E$)までを適当な濃度幅に分割して図積分し、入口から任意位置までの吸着帯長さ($Z_a - Z_c$)と時間 t を区画ごとに求めると、破過曲線を描くことができる。

4.2.6 塔径

塔径 D_T は、原料流体の空塔速度 u [m/s]を用いて次式のように導かれる。

$$u = Q/A \quad \cdots(4.2.6.1)$$

$$u = Q/[\pi(D_T/2)^2] \quad \cdots(4.2.6.2)$$

$$D_T = \sqrt{\frac{4Q}{\pi u}} \quad \cdots(4.2.6.3)$$

空塔速度 u は、最大許容値をもとに決定する。ここでは、流動化開始速度 u_{mf} [m/s] を指標に用いる。

流動化開始時における粒子充填層の圧力損失 ΔP [Pa] は、粒子にかかる浮力 F_b [N] を差し引いた粒子充填層の自重 W [N] に等しい。粒子充填層にかかる力のつりあいは、次式のように導かれる。

$$\Delta P A = W - F_b \quad \cdots(4.2.6.4)$$

$$\Delta P A = A Z_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_p g - A Z_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) \rho g \quad \cdots(4.2.6.5)$$

$$\Delta P / Z_{mf} = (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_p - \rho) g \quad \cdots(4.2.6.6)$$

左辺にエルガンの式を代入して流動化開始時の粒子レイノルズ数 Re_{mf} の 2 次方程式を解くと、流動化開始速度 u_{mf} [m/s] が導かれる。

$$150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu u_{mf}}{(\phi_c D_p)^2} + 1.75 \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho u_{mf}^2}{\phi_c D_p} = (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_p - \rho) g \quad \cdots(4.2.6.7)$$

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_c} Re_{mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_c^2} Re_{mf} = Ar \quad \left[Re_{mf} = \frac{D_p u_{mf} \rho}{\mu}, Ar = \frac{\rho g (\rho_p - \rho) D_p^3}{\mu^2} \right] \quad \cdots(4.2.6.8)$$

$$K_1 Re_{mf}^2 + K_2 Re_{mf} = Ar \quad \left[K_1 \equiv \frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_c}, K_2 \equiv \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_c^2} \right] \quad \cdots(4.2.6.9)$$

$$Re_{mf} = \sqrt{(K_2/2K_1)^2 + (1/K_1) Ar} - (K_2/2K_1) \quad \cdots(4.2.6.10)$$

$$u_{mf} = \frac{\mu}{\rho D_p} \left[\sqrt{(K_2/2K_1)^2 + (1/K_1) Ar} - (K_2/2K_1) \right] \quad \cdots(4.2.6.11)$$

$$u_{mf} = \frac{\mu}{\rho D_p} \left[\sqrt{(33.7)^2 + 0.0408 Ar} - 33.7 \right] \quad (Re_{mf} = 0.001 \sim 4000) \quad \cdots(4.2.6.12) \quad \text{[文献 19]}$$

ただし、 A は粒子充填層の断面積[m²]、 Ar はアルキメデス数(粘性力に対する粒子移動方向の慣性力の比)、 D_p は粒子径[m]、 g は重力加速度[m/s²]、 Z は塔高(充填層高)[m]、 ε は空隙率[-]、 ϕ_c はカルマンの形状係数[-]、 ρ は流体密度[kg/m³]、 ρ_p は粒子密度[kg/m³]、 μ は流体粘度[Pa·s]、添え字 mf は流動化開始時の値。

4.2.7 圧力損失

固定層に関するエルガンの式を用いる。[文献 20]

$$\frac{\Delta P}{Z} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu u}{(\phi_c D_p)^2} + 1.75 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho u^2}{\phi_c D_p} \quad \cdots(4.2.7.1)$$

4.2.8 所要吸着剤量

所要吸着剤量 W [kg] は、充填層のかさ密度 ρ_b [kg/m³] と体積 V_b [m³] を用いて次式のように導かれる。

$$W = \rho_b V_b \quad \cdots(4.2.8.1)$$

$$W = \rho_b [\pi (D_T/2)^2 Z] \quad \cdots(4.2.8.2)$$

$$\boxed{W = (\pi/4) \rho_b D_T^2 Z} \quad \cdots(4.2.8.3)$$

【計算例】吸着充填塔

吸着質の種類	フェノール	装置形状	円筒
吸着質の分子量 M_A	94	塔径-吸着帯長比 Z/Z_a	1/10
吸着質の沸点 T_b	182°C	処理流量 Q	180 m ³ /h
吸着剤の種類	活性炭	空塔速度 u	3.00 mm/s
吸着剤の形状	球	初期濃度 C_0	100 ppm (0.100 kg/m ³)
吸着剤の粒子密度 ρ_p	800 kg/m ³	液密度 ρ	1000 kg/m ³
吸着剤の粒子径 D_p	2.5 mm	液粘度 μ	1.00 mPa·s
吸着剤の孔径 r_e	0.4 μm	液温 T	25°C
吸着剤の空隙率 ε_p	0.3	液相拡散係数 D_M	0.9×10^{-9} m ² /s
吸着剤の迷路度 τ_p	4	重力加速度	9.81 m/s ²
吸着平衡線	$q=0.42C^{1/3}$		

$$(\beta \text{ の計算}) C_0 = (100 \text{ mg/L})(10^{-6} \text{ kg/mg})(10^3 \text{ L/m}^3) = 0.100 \text{ kg/m}^3$$

$$q_0 = (0.42)(0.100)^{1/3} = 0.19494$$

$$\beta = q_0/C_0 = 0.19494/0.100 = 1.9494 \text{ m}^3/\text{kg} \doteq \boxed{1.95 \text{ m}^3/\text{kg}}$$

$$(k_{sa} \text{ の計算}) D_K = 97.0 r_e (T/M_A)^{0.5} = (97.0)(0.4 \times 10^{-6}/2)(298.15/94)^{0.5} = 3.4550 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$1/D_N = 1/D_K + 1/D_M = 1/3.4550 \times 10^{-5} + 1/0.9 \times 10^{-9} = 1.1111 \times 10^9 \text{ s/m}^2$$

$$D_N = 1/1.1111 \times 10^9 = 9.0000 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_e = (\varepsilon_p/\tau) D_N = (0.3/4)(9.0000 \times 10^{-10}) = 6.7500 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_s = 1.1 \times 10^{-8} \exp[-(5.32)(T_b/T)] = 1.1 \times 10^{-8} \exp[-(5.32)(182/25)] = 1.6647 \times 10^{-25} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_i = D_e + D_s \rho_p \beta = (6.7500 \times 10^{-11}) + (1.6647 \times 10^{-25})(800)(1.9494) = 6.7500 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\varepsilon = 1 - (\rho_b/\rho_p) = 1 - (450/800) = 0.43750$$

$$k_{sa} = 60 D_i (1 - \varepsilon)/D_p^2 = (60)(6.7500 \times 10^{-11})(1 - 0.43750)/(2.5 \times 10^{-3})^2 = 3.6450 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{kg} \cdot \text{s})$$

$$\doteq \boxed{3.64 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{kg} \cdot \text{s})}$$

$$(k_{ra} \text{ の計算}) v = \mu/\rho = 1.00 \times 10^{-3}/1000 = 1.00 \times 10^{-6}$$

$$Sc = \mu/\rho D_L = v/D_L = 1.00 \times 10^{-6}/0.9 \times 10^{-9} = 1111.1$$

$$Re = D_p u \rho/\mu = D_p u/v = (2.5 \times 10^{-3})(3.00 \times 10^{-3})/(1.00 \times 10^{-6}) = 7.50$$

$$J = (1.15/\varepsilon)(Re/\varepsilon)^{-0.78} = (1.15/0.43750)(7.50/0.43750)^{-0.78} = 0.28650$$

$$Sh = J Re Sc^{1/3} = (0.28650)(7.5)(1111.1)^{1/3} = 22.255$$

$$k_r = Sh(D_L/D_p) = (22.255)(0.9 \times 10^{-9}/2.5 \times 10^{-3}) = 8.0118 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

$$a = 6(1 - \varepsilon)/\phi_s D_p = (6)(1 - 0.43750)/[(1)(2.5 \times 10^{-3})] = 1350 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$k_{ra} = (8.0118 \times 10^{-6})(1350) = 0.010815 \text{ s}^{-1} \doteq \boxed{0.0108 \text{ s}^{-1}}$$

$$(K_{Fa} \text{ の計算}) 1/K_{Fa} = 1/k_{ra} + 1/\beta k_{sa} \rho_p = 1/0.010815 + 1/[(1.9494)(3.6450 \times 10^{-4})(800)] = 94.219 \text{ s}$$

$$K_{Fa} = 1/(1/K_{Fa}) = 1/(94.219) = 0.010613 \text{ s}^{-1} \doteq \boxed{0.0106 \text{ s}^{-1}}$$

$$(HTU \text{ の計算}) HTU = u/(K_{Fa}) = 0.003/0.010613 = 0.28267 \text{ m} \doteq \boxed{0.283 \text{ m}}$$

$$(NTU \text{ の計算}) C_B = 0.05 C_0 = (0.05)(0.100) = 0.005 \text{ kg/m}^3$$

$$C_E = 0.95 C_0 = (0.95)(0.100) = 0.095 \text{ kg/m}^3$$

$$NTU = \ln(C_E/C_B) + [1/(n-1)] \ln[(C_0^{n-1} - C_B^{n-1})/(C_0^{n-1} - C_E^{n-1})]$$

$$=\ln(0.095/0.005)+[1/(3-1)]\ln[(0.100^{3-1}-0.005^{3-1})/(0.100^{3-1}-0.095^{3-1})]=4.1071 \doteq \boxed{4.11 \text{ m}}$$

$$(Z \text{ の計算})Z_a=(HTU)(NTU)=(0.28267)(4.1071)=1.1609 \text{ m}$$

$$Z=(Z/Z_a)Z_a=(10)(1.1609)=11.609 \text{ m} \doteq \boxed{11.6 \text{ m}}$$

$$(t_B \text{ の計算})v=U/(\rho_b\beta)=(0.003)/(450)(1.9494)=3.4198 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

$$t_B=[Z-(Z_a/2)]/v=[11.609-(1.1609/2)]/(3.4198 \times 10^{-6})=3.2249 \times 10^6 \text{ s}=37.325 \text{ d} \doteq \boxed{37.3 \text{ d}}$$

$$(D_T \text{ の計算})D_T=[4Q/(\pi u)]^{0.5}=[(4)(180/3600)/(3.00 \times 10^{-3}\pi)]^{0.5}=4.6065 \text{ m} \doteq \boxed{4.61 \text{ m}}$$

$$(W \text{ の計算})W=(\pi/4)\rho_b D_T^2 Z=(\pi/4)(450)(4.6065)^2(11.609)=87064 \text{ kg} \doteq \boxed{87.1 \text{ t}}$$

$$(\Delta P \text{ の計算})\Delta P/Z=(150)[(1-\varepsilon)^2/\varepsilon^3][\mu u/(\phi_c D_p)^2]+(1.75)[(1-\varepsilon)/\varepsilon^3][\rho u^2/(\phi_c D_p)]$$

$$\Delta P/Z=(150)[(1-0.43750)^2/(0.43750)^3][(1.00 \times 10^{-3})(3.00 \times 10^{-3})/\{(1)(2.5 \times 10^{-3})\}^2]$$

$$+(1.75)[(1-0.43750)/(0.43750)^3][(1000)(3.00 \times 10^{-3})^2/\{(1)(2.5 \times 10^{-3})\}]=314.36 \text{ Pa/m}$$

$$\Delta P=(\Delta P/Z)Z=(314.36)(11.609)=3649.4 \text{ Pa} \doteq \boxed{3.65 \text{ kPa}}$$

参考文献

- [1] H.Freundlich; *Colloid and Capillary Chemistry*, Nethuen(1926)
- [2] I. Langmuir; *J. Chem. Soc.*, **40** (1918)1361
- [3] C.J. Geankoplis; *Transport Processes and Separation Process Principles*, 4th Ed., Pearson Education Ltd. (1972) p.502
- [4] N. Anantharaman, K.M. Meera Sheriffa Begum; *Mass Transfer: Theory and Practice*, Prentice-Hall of India Pvt.Ltd. (2011) p.16
- [5] J. Kozeny; *Sitzb. Akad. Wiss., Wien, Math.-naturw. Kl.* **136** (Abt, II a), 271-306 (1927)
- [6] 竹内 雍; 吸着分離, 培風館(2000)p.68
- [7] M. Suzuki and K. Kawazoe; *J. Chem. Eng. Japan*, **8** (1975) 379-382
- [8] K.J. Sladek, E.R. Gilliland and R.F. Baddour; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13** (1974) 100-105
- [9] D.M. Levins and J.R. Glastonbury; *Trans. Inst. Chem. Engrs*, **50** (1972) 132-146
- [10] J.C. Chu, J. Kalil and W.A. Wetteroth; *Chem. Eng. Prog.*, **49** (1953)141-149
- [11] J.J. Carberry; *AIChE J.*, **6** (1960)460-463
- [12] E. Glueckauf; *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955)34, 1540-1551
- [13] T. N. Zwietering; *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 244-253 (1958)
- [14] J.R. Couper, W.R. Penny, J.R. Fair; *Chemical Process Equipment: Selection and Design* 3rd Ed., Butterworth-Heinemann(2012), Chapter 10 Mixing and Agitation
- [15] W.L.McCabe, J.C. Smith, P. Harriott; *Unit Operations of Chemical Engineering* 7th Ed.McGraw-Hill(2004), Chapter 9 Agitation and Mixing of Liquids (Table 9.2)
- [16] J.D. Seader, E.J. Henley, D.K. Roper; *Separation Process Principles* 3rd Ed., Wiley(2010), p.601
- [17] 化学工学会編; 実用 化学装置設計ガイド, 工業調査会(1991), p.232
- [18] 化学工学会編; 実用 化学装置設計ガイド, 工業調査会(1991), p.228
- [19] C.Y. Wen and Y.H. Yu; *AIChE J.*, **12** (1966) 610-612
- [20] S. Ergun; *Chem. Eng. Prog.*, **48** (1952) 89-94

令和 6 年 2 月 12 日作成