

## 固定層吸着のKlinkenberg 近似解

### 1. 対象とするプロセス：固定層吸着操作

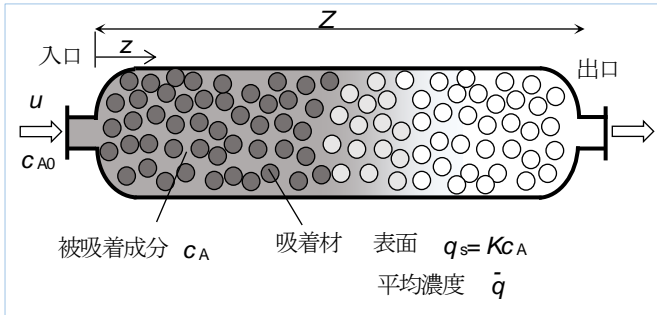


図1 固定層吸着

活性炭などの吸着材は混合ガス・溶液中の特定成分をモル濃度基準で  $K=1000\sim 10000$  倍以上濃縮できるので、吸着法は高度な分離操作である。固定層吸着では吸着材のカラム（充填層）で混合ガスや溶液中の目的成分を吸着・分離する。（図1）この操作で時間  $t=0$  で入口溶質濃度を  $c_{A0}$  にステップ変化させた場合の出口濃度変化が破過曲線である。固定層吸着操作ではこの破過曲線を予測することがモデル解析の目的である。

### 2. モデル式とその解

固定層吸着の破過曲線については、種々の条件について Rosen, 河添, 竹内, 三浦, 吉田などによる多くの解析法がある<sup>1)</sup>。それらの解析解は厳密なものであるが、ここでは最も簡便な「Klinkenberg の近似解」を紹介する。

破過曲線は被吸着成分の溶媒（流体）中の濃度

$c_A$  [mol/m<sup>3</sup>] と吸着材中の平均濃度  $\bar{q}$  [mol / m<sup>3</sup>] の2変数に関する以下の連立偏微分方程式から求められる<sup>2)</sup>。（ $u$  [m/s]: 供給溶媒・ガス流速（線速度）,  $D_z$  [m<sup>2</sup>/s]: 混合拡散

係数,  $\varepsilon_b$ : 層空隙率,  $K$ : 吸着平衡定数,  $ka_v$  [s<sup>-1</sup>]: 物質移動容量係数。他の記号は図1を参照。）

流体側(消失を伴う非定常一次元移流拡散) :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + u \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_z \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (1)$$

(非定常項) (対流項) (拡散項) (吸着による消失項)

$$\text{平衡関係 (線形を仮定)} : q_s = Kc_A \quad (2)$$

吸着材 (LDF モデル) :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = ka_v (q_s - \bar{q}) = ka_v (Kc_A - \bar{q}) \quad (3)$$

式(1)は移流拡散方程式（前回（4月号））に吸着による成分消失 ( $\partial \bar{q} / \partial t$ ) の項が加わったものである。式(3)のLDFモデルは連載第5回(3月号)で解説した。式(3)の右辺は吸着剤表面濃度  $q_s$  を流体中濃度  $c_A$  で表したものである。これにより式(1)と(3)が結合された。

Klinkenberg<sup>3)</sup>は混合拡散係数が  $D_z = 0$  の条件のもとで、固定層吸着の破過曲線について次式を示した。

$$\frac{c_A}{c_{A0}} \approx \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right]$$

$$\left( \xi = \frac{(ka_v)KZ}{u} \left( \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right), \tau = (ka_v) \left( t - \frac{Z}{u} \right) \right) \quad (4)$$

これは基礎式(1)-(3)の厳密な解（級数解）をさらに近似したものである。なお、原報<sup>3)</sup>は固定層の伝熱問題についての解析である。

【例題16】Klinkenberg の近似解による破過曲線—シリカゲルによる空気の除湿—<cem16.xls>

長さ  $Z=0.15$  m, 径 0.008 m の管内に乾燥したシリカゲル粒子を  $\varepsilon_b=0.5$  で充填する。水蒸気濃度  $c_{A0}=1.0$  mol/m<sup>3</sup>(25°C, 湿度 78%RH)の空気を  $u=0.06$  m/s で流した場合の破過曲線を求めよ。  $K=2000$ ,  $(ka_v) = 0.005\text{s}^{-1}$  とする。

(解) 図2に式(4)の計算結果を示す。この操作の破過時間(破過曲線の立ち上がり)は2500 sほどである。図中には  $K, ka_v$  を変えた計算結果も比較して示す。破過曲線中心の時間は流れの平均滞留時間  $t_R=Z/u$  の  $K$  倍である。また、破過曲線の広がり物質移動容量係数  $ka_v$  の大きさに依存する。

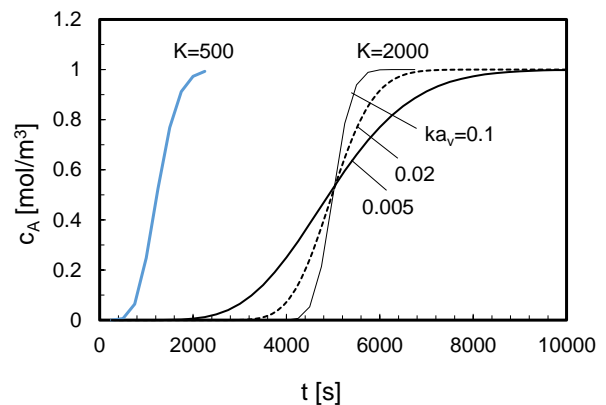


図2 Klinkenberg の近似解による破過曲線

### 3. 破過曲線の数値解法

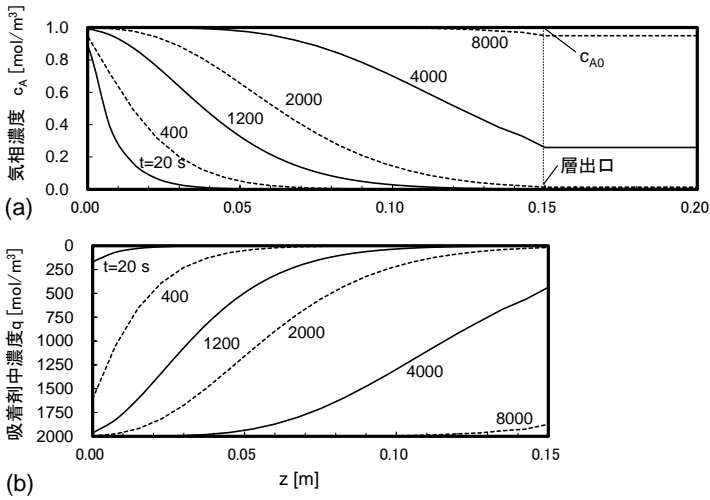


図4 差分解法による固定層水蒸気濃度変化, (a) 空気, (b) 吸着材

Excel 演習として、式(1),(3)の差分解法を試みる。時間を  $p\Delta t$  , 距離を  $n\Delta z$  で区切り、空気と吸着材水蒸気濃度の節点値を各々  $c_n^p, q_n^p$  として式(1),(3)を差分式にする

$$c_n^{p+1} = c_n^p - (a/2)(c_{n+1}^p - c_{n-1}^p) + b(c_{n+1}^p + c_{n-1}^p - 2c_n^p) - d(k_a)(Kc_n^p - q_n^p)\Delta t$$

$$a = \frac{u\Delta t}{\Delta z}, b = \frac{D_z\Delta t}{(\Delta z)^2}, d = \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \quad (5)$$

$$q_n^{p+1} = q_n^p + \Delta t(k_a)(Kc_n^p - q_n^p) \quad (6)$$

【例題 17】破過曲線の差分解法<cem17.xlsx>

例題 16 のシリカゲルによる水蒸気の固定層吸着問題を基礎式の差分解法で解け。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	$\Delta t =$	0.1 s		$D_z =$	1.0E-04 m <sup>2</sup> /s	$a =$	0.800				$(k_{av})K =$	10	
2	$\Delta z =$	0.0075 m		$u =$	6.0E-02 m/s	$b =$	0.178		$=E2*B1/B2$		$K =$	2000	
3	$Z =$	0.15 m				$d =$	1.0				$k_{av} =$	0.005	
4	$n =$	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	$z =$	-0.008	0	0.008	0.015	0.0225	0.03	0.0375	0.045	0.0525	0.06	0.0675	0.075
6													
7	$t$												
8	0.0	1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.00	0.00
9	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.1	1.00	0.91	0.82	0.72	0.62	0.52	0.42	0.32	0.22	0.12	0.02	0.00
11	0.1	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.00	0.00	0.00
12													

図3 破過曲線の差分解法<cem17.xlsx>

(解) 図3 が差分法による解法シートである。8,9 行から 2 行で 1 組となり、1 行目が  $c_n^p$  , 2 行目が  $q_n^p$  である。列方向は層入口から出口までの節点位置である。8,9 行に初期値、10,11 行に節点の差分式(5),(6)を書く。なお、入口条件  $c_0^p$  (C10)は Danckwerts の境界条件 (連載 10 回で解説予定) より、

$$c_0^p = (c_{A0} - ec_1^p)/(1-e) \quad (e = -(D_z/u\Delta z))$$

とした。10,11 行をひと組として下にコピーすることで、層内水蒸気濃度の経時変化の数値計算となる。(実際の計算は数万行におよぶ巨大シートとなり、Excel で計算可能な限界に近い。)

図4 が数値計算で得られた層内空気(a)および吸着材内水蒸気濃度(b)の経時変化である。数値計算により層内吸着の進行を詳細に示すことができる。図5 に出口( $Z=0.15$  m)での空气中水蒸気濃度変化すなわち破過曲線を示した。得られた破過曲線は Klinkenberg の近似解と比較してややブロードになるが、これは混合拡散係数  $D_z$  の効果である。

(例題のファイルは化学工学会のホームページに掲載されています。ダウンロードしてお試しください。)

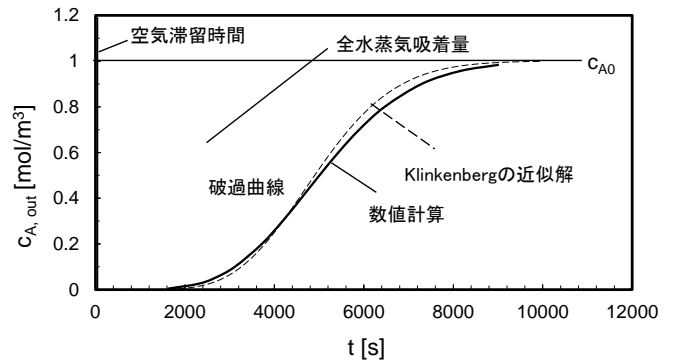


図5 固定層吸着の破過曲線 (数値計算)

参考文献

- 1) 化学工学便覧, 第7版, p. 551, 丸善 (2011).
- 2) Henry, E.J, J.D. Seader, D.K. Roper: Separation Process Principles, 3<sup>rd</sup> ed., p. 655, Wiley (2011).
- 3) Klinkenberg, A.: *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2285 (1954).

化学工学トリビア 物質移動係数がわからない

今回をはじめ、化学工学では各単位操作で物質移動係数が登場するのだが、「物質移動係数がわからない」というのが学生の声である。教える側がこんなことを言うてはいけないのだが、学生が物質移動係数でつまづくのもムリがないことと思う。

伝熱係数は単位が 1 種類である。これに対して物質移動係数は単位操作毎に種々の単位で定義されている。例えばモル流束  $N_A$  [mol/(m<sup>2</sup>・s)] についても推進力 (濃度) 毎に、

$$N_A = k_G (p_{Ai} - p_{A\infty}) [= k \frac{1}{RT} (p_{Ai} - p_{A\infty})]$$

分圧基準:

気相モル分率基準:

$$N_A = k_y(y - y_i) [= k \frac{\pi}{RT} (y - y_i)]$$

液相モル分率基準：

$$N_A = k_x(x_i - x) [= kC(x_i - x)]$$

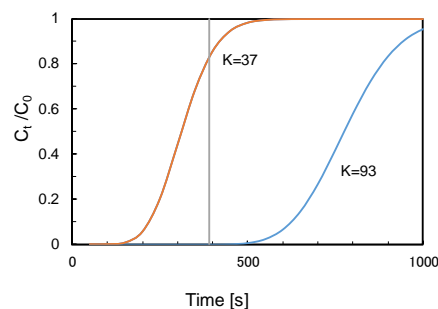
など各種ある。(記号説明省略) モル流束以外に質量流束  $N_A^*[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ , 移動速度  $N_A[\text{m}/\text{s}]$  による定義などがあり, さらに物質移動容量係数, 総括物質移動係数など次々登場する。その結果, 教科書中の物質移動係数は多くの定義が混在し, 初学者は混乱する。また物質移動係数は「妥当な値 (オーダー)」がつかみにくいことも不安要因である。

そこで筆者は物質移動係数をモル濃度  $c_A[\text{mol}/\text{m}^3]$  推進力基準：

$$N_A = k(c_{A_i} - c_{A_\infty}) = \frac{D_{AB}}{\delta} (c_{A_i} - c_{A_\infty})$$

の1種類 ( $k[\text{m}/\text{s}]$ ) を基本として教えている。 $k[\text{m}/\text{s}]$  は

境膜理論から拡散係数と境膜厚さの比 ( $D_{AB}/\delta$ ) として定義できるので明確である。また, 物性値である拡散係数と境膜厚さから物質移動係数の概算も容易である。あとは推進力の濃度単位の問題なので, 各定義毎に上各式の[ ]内のように取り扱う。こうすると「物質移動係数の種類」は少なくでき, 物理的意味も理解しやすいであろう。化学工学の普及のためにも物質移動係数は一般にもわかりやすいよう, なるべく簡単に取り扱いたいものである。



#### 【追加例題】活性炭による CO<sub>2</sub> 吸着の破過曲線

Klinkenberg 近似解 <cem16\_CO2-AC.xlsm>

差分解法 <cem17\_CO2-AC.xlsx>

長さ  $Z=0.12$  m, 径  $0.010$  m の管内に活性炭を  $\varepsilon_s=0.56$  で充填する。CO<sub>2</sub> 濃度  $c_{A0}=6.0$  mol/m<sup>3</sup> (15%-CO<sub>2</sub>, 大気圧) の  $k$  混合ガスを  $u=0.019$  m/s で流した場合の破過曲線を求め

よ。  $K=37$ ,  $(ka_v)=0.10\text{s}^{-1}$  とする。ガスの平均滞留時間は  $tR=10.55$  s である。