

第8回 クロマトグラフィーの理論段モデル

1. 対象とするプロセス：クロマトグラフィー

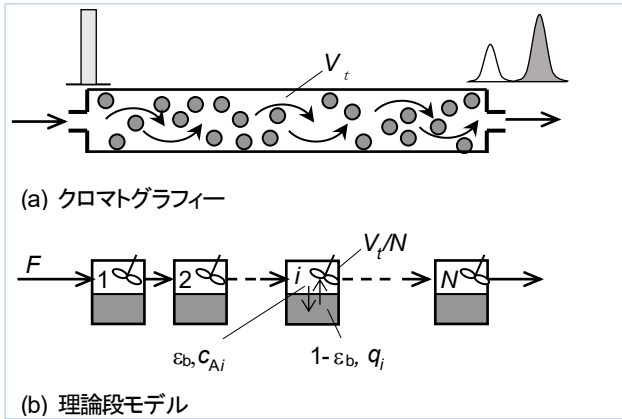


図1 クロマトグラフィーと理論段モデル

クロマトグラフィーは吸着材充填層(カラム)の入口で混合原料を一定量注入し、出口で各濃度ピークとして成分を分ける分離法である。(図1(a))工業的には特殊な分離技術であるが、実験室レベルではガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフなど分析機器でおなじみである。

クロマトグラフィーでは使用する吸着材(吸着剤)の分配係数が $K < 10$ 程度と小さく、この点が固定層吸着 ($K=1000 \sim 10000$) と大きく異なる特徴である。

2. 理論段モデルとその解

本連載第6回(4月号)で、流通装置内混合の完全混合槽列モデルを解説した。この槽列モデルをクロマトグラフィーの物質移動に拡張したのが「理論段モデル」¹⁾である。(図1(b))

全容積 V_i [m^3]のカラムに固体吸着材が層空隙率(溶媒相体積割合) ε_b [-]で充填され、溶媒が流量 F [m^3/s]で供給されている。 $t=0$ でカラム入口に M [mol]の溶質が瞬間的に(インパルス入力)供給する。(カラム内平均濃度は $\bar{c}_A = \frac{M}{(1+HK)\varepsilon_b V_i}$ である。)

なお、溶媒中の溶質濃度 c_A [mol/m^3]と吸着材中の溶質平均濃度 \bar{q} [mol/m^3]の間に線形吸着平衡 $\bar{q} = Kc_A$ を仮定する。

カラムを N 段に分割し、各段を添字 i で表す。各段の物質収支をとると、

$$\frac{dc_{Ai}}{dt} + \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{dq_i}{dt} = \frac{FN}{V_i \varepsilon_b} (c_{A(i-1)} - c_{Ai})$$

$$(i=1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

である。ただし $c_{A0} = 0$ である。この式を、 $\bar{q} = Kc_A$ で

\bar{q} を消去し、 $H = \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}$ と置くと次式となる。

$$\frac{dc_{Ai}}{dt} = \frac{1}{(1+KH)} \frac{FN}{V_i \varepsilon_b} (c_{A(i-1)} - c_{Ai}) \quad (2)$$

この連立常微分方程式の初期条件は以下である。

$$t=0: c_{Ai}(\text{Feedstage}) = N\bar{c}_A$$

$$c_{A0} = 0, c_{A(2-N)} = 0$$

さらに、時間を $\theta = \frac{F}{V_i \varepsilon_b} t$ 、濃度を

$$E = \frac{(1+HK)\varepsilon_b V_i}{M} c_A$$

として無次元化すると次式となる。

$$\frac{dE_i}{d\theta} = \frac{N}{(1+HK)} (E_{i-1} - E_i) \quad (3)$$

この連立常微分方程式(3)のインパルス入力条件における最終 N 段出口濃度の解は次式である。

$$E_N(\theta) = \frac{N}{(N-1)!} \left(\frac{N\theta}{1+HK} \right)^{N-1} \exp\left(-\frac{N\theta}{1+HK} \right) \quad (4)$$

この解の濃度を c_A に、時間を t に戻して次式となる。

$$c_A = \frac{M}{(1+HK)\varepsilon_b V_i} \frac{N}{(N-1)!} \left(\frac{NFt}{V_i \varepsilon_b (1+HK)} \right)^{N-1} \times \exp\left(-\frac{NFt}{V_i \varepsilon_b (1+HK)} \right) \quad (5)$$

これがカラム出口での溶質濃度変化(溶出曲線)すなわちインパルス応答を表す¹⁾。

【例題18】理論段モデルのパラメーター推定<cem18.xlsx>

内径0.1 mのカラムに吸着材を層高が1.0 mとなるよう充填した。層空隙率は $\varepsilon_b = 0.38$ である。このカラムに $M = 1.0 \text{ mol}$ の成分Aを注入し、流量 $Q = 300 \text{ cm}^3/\text{min}$ で溶出して、図2の○印で示すクロマトグラムデータを得た²⁾。理論段モデルによる理論段数 N とA成分の分配係数 K を求めよ。この条件で溶媒の平均滞留時間は $t_R = 597 \text{ s}$ である。

(解) $F = 5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$, $V_i = 0.00785 \text{ m}^3$, $H = 1.63$ である。図2のように、式(5)をデータにあてはめることで、理論段数 $N = 27$,

分配係数 $K=0.5$ が得られた。図中に理論段数 N ，分配係数 K のクロマトグラムに及ぼす影響を示した。 N はクロマトグラムの広がり， K は溶出時間を支配する。

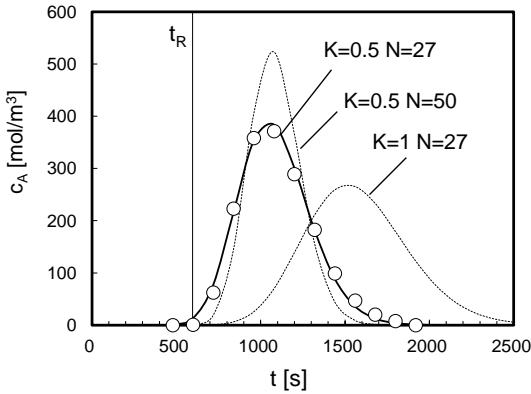


図2 クロマトグラムデータからの理論段数, 分配係数の推定

【例題 19】理論段モデル式の数値解法<cem19.xlsm>

$N=27$ として，理論段モデルの基礎式(2)(連立常微分方程式)から直接数値解を求めよ。

(解) 図3の微分方程式解法シートでB列から列方向に i 槽である。5行に式(2) (27個の微分方程式)を記述し，12行に初期値 ($c_{A1} = N \times \bar{c}_A, c_{A2-27} = 0$) を入れて積分する。

図4に数値解の結果と上の例題の解析解を比較する。

なお，この例題では式(2)のインパルス入力解を求めたが，同じシートで入口濃度を一定値(例えば $c_{A0}=400$) とすればステップ入力解となる。すなわち前回述べた固定層吸着の破過曲線を計算することもできる。(<cem19b.xlsm>) 興味ある読者は試していただきたい。

A	B	C	D	E	F	G	H	I		
1	微分方程式数	27	N=	27	F=	####	Vt=	0.01	$\epsilon_b =$	
2	t=	cA1=	cA2=	cA3=	cA4=	cA5=	cA6=	cA7=	cA8=	c
3	2000.00	1.287E-18	6E-17	=E\$1*(B3-C3)	0	0	0	0	0	0
4		cA1'=	cA2'=	cA3=	cA4=	cA5=	cA6=	cA7=	cA8'=	c
5	微分方程式→	-3.2E-20	-0	-0	-6E-16	-0	-0	-0	-0	-0
6				=E\$1*(0-B3)						
7	積分区間t=[a,	0								
8	b]	2000								
9	積分刻み幅Δt	50								
10	計算結果									
11	t [s]	cA1[mol/m ³	cA2	cA3	cA4	cA5	cA6	cA7	cA8	c
12	0	4985	0	0	0	0	0	0	0	0
13	50	1439	1735	1093	483	169	50	13	3	
14	100	415	1001	1235	1039	673	358	163	65	
15	150	120	433	796	989	938	723	473	270	

図3 理論段モデル式の数値解法<cem19.xlsm>

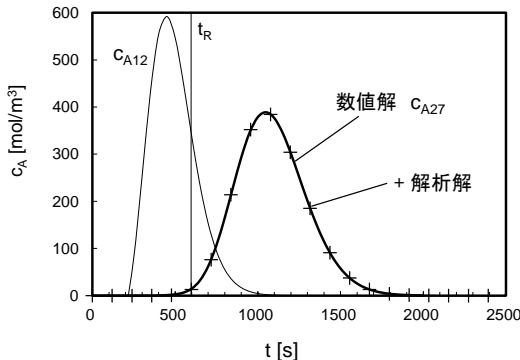


図4 理論段モデルの数値解と解析解

3. 移流拡散モデルによるクロマトグラフィーの数値解析

より厳密な拡散方程式に基づくクロマトグラフィーの物質移動モデル(移流拡散モデル)は，前回の固定層吸着と基礎式は同じである。再掲すると次式である。(記号説明は前回は参照。)

流体側(消失を伴う非定常次元移流拡散) :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + u \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_z \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (7)$$

吸着材 (LDF モデル) :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k a_v (q_s - \bar{q}) = k a_v (K c_A - \bar{q}) \quad (8)$$

前回同様 Excel 演習として，クロマトグラフィーの条件(インパルス入力)で上式の差分解法を試みる。

【例題 20】クロマトグラフィー移流拡散モデルの差分解法<cem20.xlsx>

例題 18 の条件で式(7),(8)の差分解法によりクロマトグラムを求めよ。

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J		
1	Δt=	0.2 s	D _z =	3.00E-05 m ² /s	a=	0.00669					
2	Δz=	0.05 m	u=	0.001672 m/s	b=	0.0024					
3	L=	1 m	a _b =	0.38	d=	1.63158					
4	n=	-8	-7	-6	-5	-4	-3	=E2*B1/B2	0		
5	z=	-0.4	-0.4	-0.3	-0.25	-0.2	-0.2	=E1*B1/B2/B2	0		
6											
7	t [s] (周)	=J8+(\$H\$1*(K8-I8)/2+\$H\$2*(K8-2*J8+I8))-(\$M\$3(J8-J9/\$M\$2))*\$B\$1							0	0	6700
8	0									0	
9	0									0	
10	0.2	0	0	0	0		=J9+\$M\$1*(J8-J9/\$M\$2))*\$B\$1	6.32	1202		
11	0.2									3350	

図5 クロマトグラフィーの差分解法<cem20.xlsx>

(解) 図5が差分法による解法シートである。前回と式などほとんど同じであるが， $n=0$ のセル(J8)のみ初期値を設定することでインパルス入力条件となる。10, 11行をひと組として下にコピーすることで，カラム内濃度経時変化の数値計算となる。

図6が溶媒中の濃度 c_A と吸着材中の濃度 \bar{q} の経時変化である。成分ピークが溶媒と吸着剤に分配されて，出口方向に移動する様子が示されている。図7に出口濃度変化(クロマトグラム)をデータと比較した。

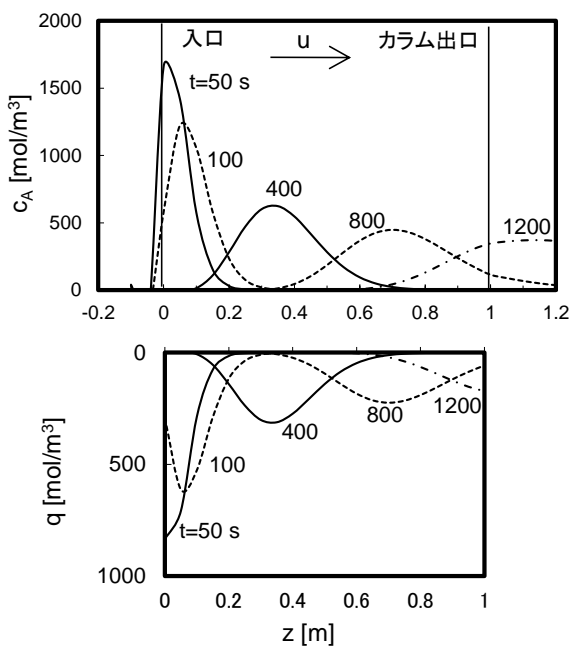


図6 移流拡散モデルによるクロマトグラフィーの濃度分布経時変化 (上: 溶媒相, 下: 吸着材)

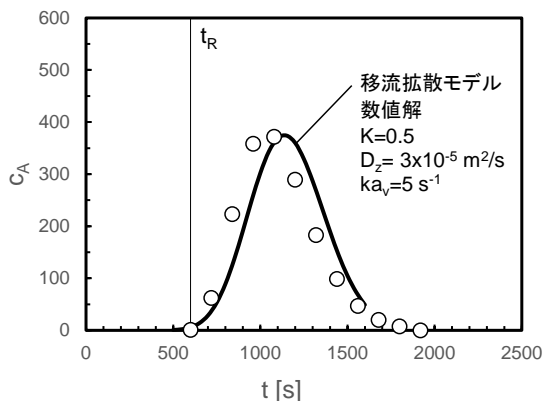


図7 移流拡散モデルによるクロマトグラム数値解

(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。)

参考文献

- 1) Belter, P.A., E.L. Cussler, W.-S. Hu: *Bioseparations*, p. 195, John Wiley & Sons (1988).
- 3) Henry, E.J., J.D. Seader, D.K. Roper: *Separation Process Principles*, 3rd ed., p. 660, John Wiley & Sons (2011).

化学工学トリビア: クロマト分離の原理とは

クロマト分離の原理については「成分の吸着の強弱の違い」などと定性的な説明で済まされることが普通だが、より定量的説明があるので紹介する。

断面積 A_0 、層空隙率 ϵ_b の吸着カラムで溶媒が通れる断面積は $A_0\epsilon_b$ である。(図8) 一方、濃度 c_A の溶質はカラム空隙を通ると同時に吸着材部分も通れ

る。その際 $q = K_i c_i$ の濃度で通るので、全通過断面積は $(A_0\epsilon_b + A_0(1-\epsilon_b)K_i)$ 相当となる。これより、溶媒 u と溶質のカラム通過速度 u_i の比はこの面積比の逆数となる。

$$\frac{u}{u_i} = \frac{A_0\epsilon_b + A_0(1-\epsilon_b)K_i}{A_0\epsilon_b} = 1 + \left(\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b}\right)K_i$$

これより、長さ L のカラムの溶媒の滞留時間を t_R

($t_R = L/u$) とすると、 i 成分のピーク溶出時間 t_{pi} は次式となる。

$$t_{pi} = \frac{L}{u_i} = \left[1 + \left(\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b}\right)K_i\right] t_R$$

よって溶質成分毎の分配係数 K_i の違いで各成分のピーク溶出時間が異なることが示された。(図9) これは線形吸着を仮定し、軸方向分散や物質移動速度を無視した簡単なモデルであるが、クロマトグラフィー分離の基本原理を示している。このモデルは Equilibrium Wave Pulse Theory と呼ばれる³⁾。実際、このモデルの t_p は実際の溶出成分ピーク位置とあまり変わらない。

結局「吸着の強弱」とは別に、成分によりカラムを通る断面積が異なることがクロマト分離の原理として説明された。これは意外な説明である。

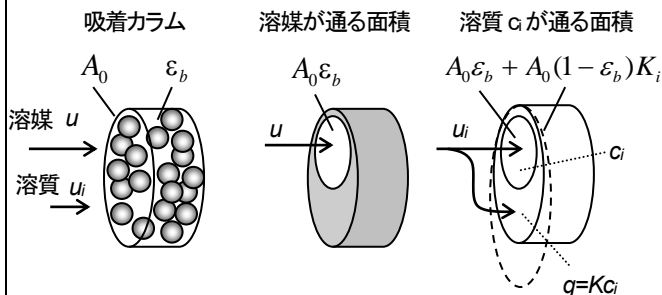


図8 クロマトグラフィーの wave pulse theory

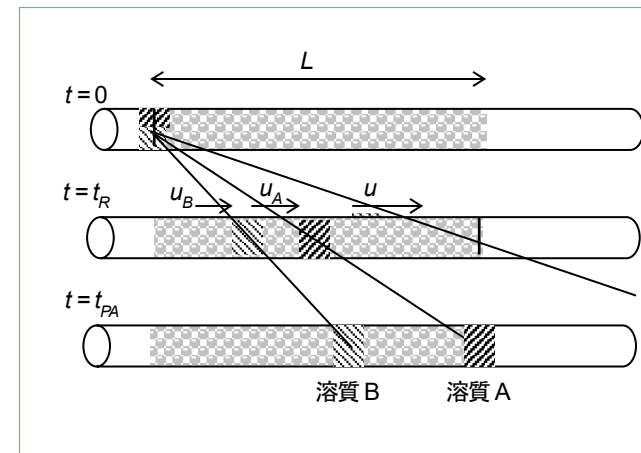


図9 溶質のKにより異なる移動速度, 滞留時間