合成ゼオライトによる n -パラフィンの液相吸着 ——コアモデルによる粒内及び粒外拡散係数の測定——

香川 詔士^{†1)*}, 池田 憲治^{†2)}^{†1)} 関東学院大学工学部工業化学科, 236 横浜市金沢区六浦町 4834^{†2)} 横浜国立大学工学部物質工学科, 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

(昭和 63 年 10 月 31 日受理)

石油留分中の n -パラフィンを吸着操作によって分離精製する際の基礎資料を得る目的で, 合成ゼオライトを吸着剤とする n -ヘキサン-ベンゼン液相回分法吸着実験を行い, 物質移動の律速因子として粒内拡散抵抗が支配的であることを確認した。そして, この粒内拡散係数をコアモデルを用いて推算することを試み, 実験値とよい一致を得た。また, ラングミュア単分子理論を仮定した速度式を用いて吸着速度定数を推算した。

1. 緒 言

一般式として C_nH_{2n+2} である n -パラフィンは多くの工業的利用がある。例えば, n -パラフィンの発酵によって single cell protein の製造や高分子量の n -パラフィンは潤滑油や界面活性剤や塗料などの原料となる塩素化パラフィンやパラフィンスルフォネートの製造などに用いられ, オレフィン・芳香族に次ぐ第二の化学原料となっている。

しかし, 石油留分から n -パラフィンを選択的に分離精製することは, 蒸留や抽出等の分離操作では困難であるとされている。工業的には, 尿素アダクト法やモレキュラーシーブを用いた吸着法が用いられている。前者には複雑な化学反応が含まれているが, 後者は合成ゼオライトのふるい効果によって吸着分子を選択するため分離操作に幅広く応用されている。

モレキュラーシーブに対する n -パラフィンの吸着は数多く報告されている。例えば, Ruthven ら¹⁾が一成分パラフィンや二成分パラフィンの気相吸着を, Sundstrom ら²⁾がモレキュラーシーブ 5A への n -ヘプタン, n -デカン, n -ドデカン, n -テトラデカンの液相吸着を行っている。Garazi ら³⁾が n -ヘキサンの吸着を, Kärger ら⁴⁾が n -デカンの吸着を行い, それぞれ吸着機構の解析を行っている。高分子量パラフィンの吸着分離は Raksh ら⁵⁾が報告している。また, 吸着操作による石油留分の精製に関しては, モレキュラーシーブ 5A を用いてケロシンの改良を Rasheed ら⁶⁾が, カーボンブラックを用いて潤滑油添加剤の吸着研究を田村⁷⁾が行っている。さらに, ディーゼル留分からの n -パラフィンの吸着分離を Borisova ら⁸⁾が報告している。

このように石油留分から n -パラフィンを吸着操作によって分離精製する場合, その吸着操作の最適設計条件として, 吸着操作方法や形式や吸着剤使用量の決定に加えて, 吸着平衡や物質移動速度や吸着剤性能変化などの知識が重要となる。

そこで, モレキュラーシーブ 5A を用い, n -ヘキサン-ベン

ゼン混合液より n -ヘキサンを吸着分離する操作を回分法により行い, 物質移動の律速因子, 速度式の推算法を検討した。物質移動の律速段階として粒内拡散抵抗が支配的であることを確認し, 粒内拡散係数をコアモデルを用いて推算した。また, ラングミュア単分子層理論を仮定した速度式を用いて吸着速度定数を推算した。

2. 理 論

2・1 粒内拡散係数

吸着操作を流体-固体反応の一種であると考えコアモデル⁹⁾を適用する。Fig. 1 に示すように吸着剤粒子(a)のまわりから徐々に吸着が粒子内部(b)に進行し, 吸着帯は吸着と共に内部に収縮してゆくとした場合(c)の粒内拡散係数を推算する。推算式の導出にあたっては流体である液相の平均濃度を用いた場合と液相濃度変化を考慮した場合, さらに, 液相濃度が変化しないとした場合等を検討する。

2・1・1 液相の平均濃度を用いた推算式 (Core model-1)

仮定: 1) 吸着剤粒子は均一球である。

2) 粒子内の吸着帯の進行速度は一定である。

これらの仮定に基づいて Fig. 1 (b) の半径 R における球殻での吸着量は式(1)で表される。

$$\left. \begin{array}{ll} R_p > R > R_i \text{ の時} & q = q^* \\ R_i > R > 0 \text{ の時} & q = 0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 1 Schematic Diagram Showing Front Concentration Profile through an Adsorbent Pellet for the Adsorption According to the Core Model

* 連絡先

物質移動量

$$\phi = 4\pi D_o C \frac{R_p R_i}{R_p - R_i} \quad (2)$$

被吸着量

$$\phi' = -4\pi R_i^2 \rho_s q_o^* \frac{dR_i}{dt} \quad (3)$$

総吸着量

$$q = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} \bar{q} R^2 dR \quad (4)$$

これらを解くと次式が得られる。(計算の詳細は **Appendix A** を参照)

$$\frac{3}{2} [1 - (1-y)^{2/3}] - y = \frac{12D_{p0}C_o\bar{x}}{\rho_s q_o^* d_p^2} t \quad (5)$$

$$A \equiv \frac{3}{2} [1 - (1-y)^{2/3}] - y \quad (6)$$

ここで、実験結果を A 対 t でプロットし、直線関係が得られれば、粒内拡散律速となり、そのよう配から粒内拡散係数を推算することができる。

2・1・2 液相濃度変化を考慮した推算式 (Core model-2)

仮定: 1) 細孔内の被吸着質は分子拡散により移動する。

2) 吸着速度が拡散速度に比べて十分速いため吸着平衡は細孔内と吸着剤壁で成立する。

3) 吸着等温線は不可逆平衡である。

4) 細孔内の蓄積量は無視する。

以上の仮定の基に吸着帯の進行による吸着量変化に着目して、吸着剤表面に運ばれる被吸着質量は式(7)で表される。

$$\phi'' = 4\pi R_p^2 k_f (C - C_i) \quad (7)$$

物質移動量は界面での被吸着質濃度を考慮した式(8)で表される。

$$\phi = 4\pi D_{p0} C_i \frac{R_p R_i}{R_p - R_i} \quad (8)$$

一方、球殻を飽和するのに必要な被吸着質、および総吸着量は共に式(3)、(4)で表されるので、これらを解けば次式が得られる。(計算の詳細は **Appendix B** を参照)

$$\begin{aligned} & -\frac{[1-(1/B_i)]}{3} \ln \frac{1}{1-\Delta y} \\ & + \frac{1}{3\Delta \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}} \ln \frac{(1-y)^{1/3} + \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}}{1 + \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}} \\ & - \frac{1}{6\Delta \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}} \ln \frac{(1-y)^{1/3} - \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}}{1 - \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}} \\ & \times (1-y)^{1/3} + \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{2/3} + \frac{1}{\sqrt{3} \Delta \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}} \\ & \left\{ \tan^{-1} \frac{2 - \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}}{\sqrt{3} \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}} - \tan^{-1} \frac{2(1-y)^{1/3} - \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}}{\sqrt{8} \left(\frac{1-\Delta}{\Delta}\right)^{1/3}} \right\} \\ & = \tau_a = \frac{D_{p0} C_o}{\rho_s q_o^* \cdot R_p^2} t \quad (9) \end{aligned}$$

実験結果を τ_a 対 t でプロットし、直線関係が得られれば、そのよう配より粒内拡散係数を推算することができる。

2・1・3 液相濃度を考慮しない推算式 (Core Model-3)

式(5)、右辺の x を 1.0 として次式が得られる。

$$\frac{3}{2} [1 - (1-y)^{2/3}] - y = \frac{12D_{p0}C_o1}{\rho_s q_o^* d_p^2} t \quad (10)$$

2・2. ラングミュア吸着速度式

吸着速度は空いている吸着座に衝突した分子数に比例するとして次式で表されている¹⁰⁾。

$$\bar{v} = k_{ad} C (N_s - N_a) \quad (11)$$

脱着速度

$$\bar{v} k_{de} N_a \quad (12)$$

吸着速度は $\bar{v} - \bar{v}$ であるから

$$\frac{dq}{dt} = k_{ad} C (Q - q) - k_{de} q \quad (13)$$

不可逆平衡の場合、式(13)の第2項は無視でき、 $Q = q_o^*$ より、また、式(p-8)の物質収支式を変形し、 $t=0$ で $y=0$ の初期条件で積分すると式(14)を得る。

$$\ln \frac{1-\Delta y}{1-y} = (1-\Delta) k_{ad} C_o t \quad (14)$$

実験結果を $\ln[(1-\Delta y)/(1-y)]$ 対 t でプロットし、直線関係が得られれば、そのよう配より吸着速度定数を推算することができる。

3. 実験

使用した吸着剤はモレキュラーシーブ 5A (MS 5A) の 1/16-in. ペレットと 1/8-in. ペレットの二種類で、それぞれを N_2 雰囲気中で約 623K、約 2 hr 加熱再生した粒子を 10 g ひょう量して使用した。二成分混合液は純度 99.5% のベンゼンを溶媒として、被吸着質に純度 96% の n -ヘキサンを用い、重量法で所定濃度に調整した。**Fig. 2** に示す実験装置を用いて、ベンゼン- n -ヘキサン二成分混合液中から n -ヘキサンの回分法吸着分離実験を行った。

実験操作は液温を 313K に保ち、混合液は粒外境界膜拡散抵抗が無視できるように 600rpm の回転速度¹¹⁾でかくはんした。成分濃度は一定時間毎に一定量を混合液から採取し、アッペ屈折計によって測定した。

4. 結果と考察

4・1 吸着平衡

n -ヘキサンの MS 5A への吸着は **Fig. 3** に示すように、ほ

Fig. 2 Schematic Diagram of the Adsorption Vessel for Finite Batch Experiments

Fig. 3 Effect of Initial Concentration in Fluid Phase and Adsorbent Particle Sizes on Adsorption Equilibrium at 313K

Table 1 Comparison of Adsorption Equilibrium Values		
MS 5A	Temp.	q_{oav} *[kg/kg- ad]
1/8-in.	313 K	0.103
1/16-in.	313 K	0.101

Fig. 4 Adsorption of *n*-Hexane on 5A Zeolite. Effect of Particle Sizes and Initial Concentration

とんど液相濃度と粒径に関係なく平衡吸着量が一定で、不可逆平衡であることが明らかである。

また、Table 1 に示した平衡吸着量の平均値は Robert¹²⁾がペレット型モレキュラーシーブに対する *n*-ヘキサンの吸着量を約 0.1 [kg/kg- ad] と報告しているのとはほぼ同一値である。さらに、粒径が異なっても MS 5A の物理的特性は同一であるから、吸着平衡、平衡吸着量のいずれにも粒径による顕著な影響は認められなかった。

4・2 吸着量の時間的变化

Fig. 4 に初濃度と粒径を変化させた時の吸着量の時間的变化を示す。

初濃度が高いほど両粒径とも立ち上がり時間が早く、傾きの急な曲線となって速く平衡に達している。これは、被吸着質が吸着されるには液相から粒外境膜を拡散し、粒内マクロ孔内を吸着座まで拡散しなければならないが、粒外・粒内での拡散は分子拡散であり、液相の濃度差がその推進力となるため、液相濃度が高いほど拡散速度が速くなることに起因する。

また、粒径の変化においては、粒径の小さいほど早く飽和に達している。この傾向は、初濃度の高いほど顕著に表れてい

Fig. 5 A, or τ_a Plotted Against t . Calculated by Eq. (5) and Eq. (9) (Core model-1 and Core model 1-2)

る。これは粒外拡散抵抗の影響が少ないためであり、逆に、低濃度の場合は粒外拡散の推進力が小さく、粒外の抵抗が大きいため粒径に関係なく、その影響が強く表れてくるので、粒径による差が高濃度ほど顕著には表れていない。

以上の結果から、液相濃度が高い場合は、拡散速度が速いため液相から吸着剤粒子内への拡散を考慮する必要はないが、低濃度では、拡散速度が遅くなるために液相からの拡散抵抗も考慮する必要がある。

4・3 粒内拡散係数

コアモデルによって粒内拡散係数を推算するために実験結果を式(5)と式(9)でプロットした一例が Fig. 5 である。

この結果より、Core model-1 および Core model-2 とともに粒径、初濃度に関係なく直線関係が得られ、MS 5A への *n*-ヘキサンの吸着が粒内拡散律速であることを確認した。

つぎに、Table 2 に実験条件および各推算値を示す。表中の D_{p0} は各モデルによる推算値を示している。Core model-1 は、式(5)から推算した値であり、Core model-2 は、液相濃度変化を考慮した式(9)で推算した値である。Glückauf model¹³⁾ は、吸着速度を界面の被吸着質濃度と固相中の被吸着質濃度の差に比例すると仮定したモデルを用いて粒内物質移動容量係数を求め、次の式(15)の関係から推算したものである。

$$k_s' a_p = \beta \frac{D_{p0}}{R_p^2} \dots\dots\dots (15)^{14)}$$

この結果、いずれのモデルを用いて推算しても粒内拡散係数は 10^{-10} [m²/sec] オーダーの値であった。

そこで、Table 3 に各モデルによって推算した D_{p0} を示し、各モデルについて比較検討してみると、まず、液相濃度変化を考慮した Core model-2 の解析解は、鈴木・川添¹⁵⁾のモデル (Suzuki model)の解析解と一致している。しかし、鈴木らは吸着帯の進行に着目して解いているのに対して Core model-2 は吸着帯の進行による吸着量変化に着目して解いていることに若干の違いがある。次に、 D_{p0} の推算法において、Glückauf model は式(15)の比例定数 β の値によって推算値が異なる。Glückauf らは $\beta = 14$ 又は 15 、Hiester ら¹⁶⁾は $\beta = 25(1 - \epsilon)$

Table 2 Experimental Conditions and Estimated Values for *n*-Hexane Adsorption on MS 5A

MS 5A	RUN No.	C_0 [kg/m ³]	C [kg/m ³]	q_0^* [kg/kg- _{ad}]	$k_{ad} \times 10$ [m ³ /kg·s]	$k_{ad} C_0 \times 10^3$ [l/s]	$k_S' a_P \times 10^3$ [l/s]	$(k_S' a_P)_{all} \times 10^3$ [l/s]	$D_{p0} \times 10^{10}$ [m ² /s]		
									Core model-1	Core model-2	Glückauf*
1/16-in.	A- 1	31.0	17.1	0.0893	5.13	1.590	1.180	0.528	1.800	1.957	0.673
	A- 2	37.0	23.0	0.0887	2.85	1.055	0.897	0.452	2.640	2.250	0.512
	A- 3	45.7	33.8	0.0745	3.29	1.504	1.250	0.567	0.815	0.950	0.713
	A- 4	53.9	30.7	0.0988	3.75	2.023	1.170	0.533	1.090	1.393	0.667
	A- 5	63.0	47.2	0.0891	2.57	1.622	1.180	0.593	1.672	1.725	0.673
	A- 6	76.2	59.0	0.0914	2.37	1.807	1.370	0.708	0.790	0.839	0.781
	A- 7	82.0	71.7	0.1040	2.63	2.159	1.900	0.778	0.967	1.026	1.084
	A- 8	93.7	82.2	0.1067	1.65	1.548	1.630	0.667	0.759	0.782	0.930
	A- 9	116.0	96.0	0.0928	1.50	1.739	1.300	0.733	0.523	0.560	0.742
	A-10	132.0	119.0	0.1112	1.23	1.943	1.620	0.857	0.618	0.698	0.924
	A-11	139.0	119.0	0.1084	1.23	2.935	2.500	1.330	0.777	0.808	1.426
	A-12	153.0	143.0	0.1046	1.06	1.616	1.630	0.767	0.497	0.503	0.930
1/8-in.	B- 1	26.0	15.5	0.0803	2.85	4.278	0.736	0.278	4.180	3.270	1.354
	B- 2	28.5	26.5	0.1002	4.18	1.612	1.103	0.429	3.570	4.180	2.026
	B- 3	45.2	34.3	0.1009	3.81	1.722	0.896	0.485	3.530	3.230	1.646
	B- 4	49.8	22.9	0.0904	6.72	3.345	1.788	0.722	3.290	4.070	3.280
	B- 5	62.0	47.4	0.1017	3.83	2.374	1.717	0.600	3.119	3.220	3.150
	B- 6	71.0	51.7	0.1005	1.30	0.920	0.759	0.645	1.536	1.530	1.390
	B- 7	94.6	81.2	0.1104	1.91	1.808	1.525	0.870	2.200	2.050	2.800
	B- 8	104.0	91.2	0.1058	1.78	1.854	1.517	0.722	1.870	1.950	2.790
	B- 9	124.0	105.0	0.1031	1.29	1.598	1.360	0.673	1.281	1.600	2.500
	B-10	138.0	122.5	0.1012	0.75	1.037	0.982	0.397	0.803	0.869	1.750
	B-11	148.0	121.0	0.1074	1.11	1.639	1.405	0.616	1.245	1.600	2.580
	B-12	175.0	159.2	0.1047	0.99	1.738	1.366	0.590	1.027	0.962	2.510

* : Applying of Glückauf model⁽¹³⁾ and calculated by Eq. (15).

Table 3 Comparison of Diffusion Coefficients

MS 5A	C_0 [kg/m ³]	q_0^* [kg/kg- _{ad}]	$D_{p0} \times 10^{10}$ [m ² /s]				
			Core model-1	Core model-2	Core model-3	Glückauf model	Suzuki model
1/8-in.	62.0	0.1017	3.12	3.22	2.57	3.15	1.61
	148.0	0.1133	1.25	1.60	1.13	2.58	0.82
1/16-in.	53.9	0.0988	1.09	1.39	0.86	0.67	0.86
	93.7	0.1067	0.76	0.78	0.71	0.71	0.71

と報告しているのに対して本実験系では $\beta = 11$ が妥当であった。Suzuki model は実験破過曲線と理論破過曲線とをグラフ上で時間軸に平行移動させ、両曲線を一致させることによって推算している。コアモデルは実験値をプロットすると直線関係が認められ、その直線の傾きより D_{p0} が推算できるので他モデルに比べて簡便である。

また、各コアモデルを比較すると、液相濃度を平均値とした Core model-1 と液相濃度変化を考慮した Core model-2 とから推算した D_{p0} の値を吸着剤粒径と初濃度の変化に対してプロットすると **Fig. 6** に示すように両モデルによる推算値は良好な一致を得た。この結果より、本実験系のような粒内拡散律速である吸着の場合には、液相の濃度変化を厳密に考慮する必要はなく液相濃度の平均値を用いて推算できることが明らかとなった。また、液相濃度が全く変化しないと仮定した Core model-3 で推算した D_{p0} の値にも大差は認められなかったが、本実験系では吸着剤の採取量が約 10 g と少なかったため、液相濃度変化に限界が生じたことによるものと考えられる。

4・4 吸着速度定数

Langmuir 吸着速度式に基づいて導出した式(14)に実験結果

Fig. 6 Effect of Adsorbent Particle Size and Initial Concentration for D_{p0} Calculated from Core Model-1 [Eq. (5)] and Core Model-2 [Eq. (9)].

をプロットした一例を **Fig. 7** に示す。この結果から明らかに直線関係が得られ、その傾きより吸着速度定数を推算した。その代表値を **Table 2** に示した。また、 C_0 の変化に対する K_{ad} の関係を **Fig. 8** に示した。吸着剤粒径の影響はほぼ同様な傾向を示しているが、初濃度の影響は 1/8-in. ペレットの場合では比較的低い濃度側 (約 50 kg/m³) から液相濃度によら

Fig. 7 $\ln(1-\Delta y)/(1-y)$ Plotted Against t . Calculated by Eq. (14).

Fig. 8 Effect of Initial Concentration and Adsorbent Particle Size on K_{ad} at 313K.

ず、ほぼ一定値を示しているのに対して 1/16-in. ペレットの場合は約 85 kg/m³(約 15 wt%)以上で一定している。

ここで、Glückauf による吸着速度式(16)と式(13)とを比較

$$\frac{dy}{dt} = k_s' a_p (1-y) \quad \text{..... (16)}^{13)}$$

してみると、式(16)での $k_s' a_p$ は総括の容量係数であり、式(13)も同様に粒内および粒外を考慮した総括の式である。この観点から Table 2 の $k_{ad} C_0$ の $k_s' a_p$ を比較してみるとほぼ一致した結果となっている。

一方、Vermeulen¹⁷⁾は不可逆平衡、ミクロ孔拡散律速系での吸着速度の近時解を提唱し、ミクロ孔の吸着現象は Glückauf による速度式とは異なり、推進力が平方の差になるとしている。

そこで、吸着剤をマクロ孔およびミクロ孔に大別し、マクロ孔内の物質移動は従来の Glückauf による 1 次推進力差で行われ、ミクロ孔内の物質移動は 2 次推進力差により行われるものとして次式を得る。

$$\frac{dy}{dt} = (k_s' a_p)_a (1-y) \quad \text{..... (17)}$$

$$\frac{dy^2}{dt} = (k_s' a_p)_i (1-y^2) \quad \text{..... (18)}$$

$$\frac{dy}{dt} = (k_s' a_p)_i \frac{(1-y^2)}{2y} \quad \text{..... (19)}$$

式(17)、式(19)の吸着速度を等価なものとして、 $t=0$ で $y=0$ の初期条件のもとで積分し次式を得る。

$$\ln \frac{1}{\sqrt{(3y+1)^{1/3}(1-y)}} = (k_s' a_p)_{all} t \quad \text{..... (20)}$$

この式(20)の左辺対 t で実験値をプロットし、その傾きより $(k_s' a_p)_{all}$ を推算して Table 2 に示した。

$(k_s' a_p)_{all}$ と $k_s' a_p$ の推算値を比較すると、 $(k_s' a_p)_{all}$ は $k_s' a_p$ の値の約 1/2 の値を示している。これは、 $(k_s' a_p)_{all}$ にはミクロ孔による抵抗が加わっているため小さな値となっているものと考えられる。また、 $k_{ad} C_0$ と比較すると、従来、 C の代表値として C_0 を用いていたが、両者の比較から $C = (1/2) C_0$ が有効であると考えられる。しかし、この $(k_s' a_p)_{all}$ の導出においては、近似式によるものであるため、必ずしも $(k_s' a_p)_{all}$ が有効であるとは断定できない。

5. 結 言

ベンゼン-*n*-ヘキサン混合溶液中から、モレキュラーシーブ-5A による *n*-ヘキサンの回分法分離について次のことを確認した。

1) 吸着平衡は吸着剤の粒径に関係なく、約 0.1 [kg/kg-_{ad}] の不可逆平衡、粒内拡散律速である。

2) 粒内拡散係数の推算に、コアモデルを適用し、各種モデルと比較してその有効性を確認した。加えて、 10^{-10} [m²/s] オーダーの値を得た。さらに、液相濃度変化を考慮したコアモデルとも比較したが液相濃度平均値を用いることによって精度よく推算できることを認めた。

3) Langmuir 単分子層理論を仮定した速度式の妥当性を確認し、Glückauf モデルによる総括容量係数との比較から、 k_{ad} が総括物質移動係数として適用できる。

4) 合成ゼオライトのような吸着剤を使用する場合はミクロ孔拡散およびマクロ孔拡散を考慮する必要がある。

〔謝辞〕本研究の遂行にあたり、横浜国立大学物質工学科古川静男氏、同科卒業の宮本誠人、法月利光の両氏、ならびに本稿を公にするにあたりご指導いただきました横浜国立大学物質工学科若尾法昭教授に衷心より感謝いたします。

Nomenclature

C : 液相濃度	[kg/m ³]
C_0 : 初濃度	[kg/m ³]
C_i : 境界面濃度	[kg/m ³]
D_{po} : 粒内拡散係数	[m ² /s]
d_p : 吸着剤粒径	[m]
k_{ad} : 吸着反応速度定数	[m ³ /kg·s]
k_{de} : 脱着速度定数	[1/s]
k_f : 液相境膜物質移動係数	[kg/m ² ·s]
$k_s' a_p$: 粒内容量係数	[1/s]
$(k_s' a_p)_a$: マクロ孔内容量係数	[1/s]
$(k_s' a_p)_i$: ミクロ孔内容量係数	[1/s]
$(k_s' a_p)_{all}$: 総括容量係数	[1/s]

m : 吸着剤量	[kg]
N_a : 吸着している吸着座数	[—]
N_s : 吸着座数	[—]
Q : 飽和吸着量	[kg/kg- ad]
q : 吸着量	[kg/kg- ad]
q_o^* : 平衡吸着量	[kg/kg- ad]
q_{oar}^* : 平均平衡吸着量	[kg/kg- ad]
$\bar{q}$: 平均吸着量	[kg/kg- ad]
R : 吸着剤の任意の半径	[m]
R_i : 吸着剤の境界面の半径	[m]
R_p : 吸着剤粒子半径	[m]
t : 時間	[s]
V_M : 混合液体積	[m ³]
$\vec{v}$: 吸着速度	[1/s]
$\vec{v}$: 脱着速度	[1/s]
x : C/C_o	[—]
$\bar{x}$: C/C_o の平均値	[—]
y : q/q_o^*	[—]
ρ_s : 吸着剤密度	[kg/m ³]
β : 式(14)における係数	[—]
ϕ : 被吸着質移動量	[kg/s]
ϕ' : 式(3)により定義	[kg/s]
ϕ'' : 式(7)により定義	[kg/s]
ε : 空けき率	[—]
$A \equiv (2/3) [1 - (1-y)^{2/3}] - y$	
$B_i \equiv (k_f R_p) / D_{po}$	
$\Delta \equiv (mq_o^*) / C_o$	
$\tau_a \equiv (C_o D_{po} / \rho_s q_o^* R_p^2) t$	

References

- 1) Ruthven, D. M., Loughlin, K. F., Holborow, K. A., *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 701 (1973).
- 2) Sundstrom, D. W., Krautz, F. G., *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 223 (1968).
- 3) Garazi, A. M., Haure, P. M., Resasco, D. E., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **25**, 290 (1986).
- 4) Kärger, J., Caro, J., Bulow, M., *AIChE J.*, **26**, 1044 (1980).
- 5) Raksh, V. J., Thirumaleswar, S. G. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2546 (1987).
- 6) Rasheed, S. A., Fathi, A. O., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 634 (1984).
- 7) Tamura, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **25**, (5), 306 (1982).
- 8) Borisova, L. A., *Khimiya i Tekhnologiya Topliv Masel*, **17**, 7 (1981).
- 9) Kagakukogakukai (化学工学会) ed., “Kagakukogaku Binran (化学工学便覧)”, 1082 (1988), Maruzen (丸善).
- 10) Keii, T., “Kyuchaku (吸着)”, 52 (1979), Kyoritu (共立).
- 11) Kagawa, S., Nishio, M., Ikeda, k., *J. Technol. Res. Kanto Gakuin Univ.*, **31-3**, 307 (1988).

- 12) Robert, P. V., Cornell University Ph., D. (1966).
- 13) Glückauf, E., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540 (1955).
- 14) Yamamoto, K., Nokita, H., *Kagaku Kogaku*, **29**, 409 (1965).
- 15) Suzuki, M., Kawazoe, R., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **7**, 347 (1974).
- 16) Hiester, N. K., Radding, S. B., Nelson, R. L., Vermeulen, T., *AIChE J.*, **2**, 404 (1956).
- 17) Vermeulen, T., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1664 (1953).

Appendix A : Core medel-1 の計算

式(4)を式(1)のもとに積分すると、

$$\left(1 - \frac{q}{q_o^*}\right)^{1/3} = \frac{R_i}{R_p} \dots\dots\dots (p-1)$$

この式(p-1)の R_i を t で微分することにより式(p-2)を得る。

$$\frac{dR_i}{dt} = -\frac{1}{3} \left(1 - \frac{q}{q_o^*}\right)^{-2/3} \frac{R_p}{q_o^*} \cdot \frac{dq}{dt} \dots\dots\dots (p-2)$$

吸着剤粒子内で、被吸着質の拡散速度が吸着帯進行速度に比べて、十分速いと考えられる場合には、 $\phi = \phi'$ となり式(p-3)を得る。

$$D_{po} C \frac{R_p R_i}{R_p - R_i} = -R_i^2 \rho_s q_o^* \frac{dR_i}{dt} \dots\dots\dots (p-3)$$

式(p-1), 式(p-2), 式(p-3)と $y = q/q_o^*$, $C = C_o x$, $2R_p = d_p$ を代入して式(p-4)を得る。

$$\frac{dy}{dt} = \frac{12 D_{po} C_o x}{\rho_s q_o^* d_p^2} \frac{(1-y)^{1/3}}{1-(1-y)^{1/3}} \dots\dots\dots (p-4)$$

ここで、液相濃度変化は少なく、無視し得るものとし、初期条件を $t=0$ で $y=0$ として式(p-4)を積分することにより式(5)を得る。

Appendix B : Core model-2 の計算

球殻を飽和するに必要な被吸着質、および総吸着量は共に式(3), (4)で表されるので、式(p-2)を式(3)に代入して次式を得る。

$$\phi' = \frac{4\pi}{3} R_i^2 \rho_s R_p \left(1 - \frac{q}{q_o^*}\right)^{-2/3} \frac{dq}{dt} \dots\dots\dots (p-5)$$

また、式(7), 式(8)を等価として、式(p-6)を得る。

$$\phi'' = \phi = \frac{4\pi C}{\frac{1}{R_p^2 k_f} + \frac{R_p - R_i}{R_p R_i D_{po}}} \dots\dots\dots (p-6)$$

次の無次元項を用いて整理すると式(p-7)が得られる。

$$\frac{C_o D_{po}}{\rho_s q_o^* R_p^2} t = \tau_a, \quad \frac{q}{q_o^*} = y, \quad \frac{C}{C_o} = x, \quad \frac{k_f R_p}{D_{po}} = B_i$$

$$\frac{dy}{d\tau_a} = x \frac{3(1-y)^{1/3}}{1-[1-(1/B_i)](1-y)^{1/3}} \dots\dots\dots (p-7)$$

これに式(p-8)の物質収支式を用いて整理すると式(p-9)となる。

$$V_M(1-x) = \frac{mq_o^*}{C_o} y = \Delta y \dots\dots\dots (p-8)$$

$$\frac{dy}{d\tau_a} = \frac{3(1-\Delta y)(1-y)^{1/3}}{1-[1-(1/B_i)](1-y)^{1/3}} \dots\dots\dots (p-9)$$

これを $\tau=0$, $y=0$ の初期条件のもとに積分すると式(9)が得られる。

Summary

**Liquid-phase Adsorption of *n*-paraffins on Synthetic Zeolite
—Application of the core model for the determination
of extraparticle and intraparticle
diffusion coefficients—**

Shoji KAGAWA^{†1)}, Kenji IKEDA^{†2)}

^{†1)} Department of Industrial Chemistry
Kanto Gakuin University
4834-Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama 236

^{†2)} Department of Material Science and Engineering
Yokohama National University
156-Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240

In petroleum refining, considerable attention^{1)~8)} has been paid to the separation by selective adsorption. However, little work has been done on *n*-hexane adsorption on *A*-type zeolites, and yet, as far as the authors know, no detailed data of the adsorption parameters have been obtained by applying a simple calculation method. In this paper, the experimental data of diffusion coefficient of *n*-hexane on pelletized 5A zeolites (1/8-in. and 1/16-in. diam.) are reported.

The adsorption isotherms of *n*-hexane were measured at different liquid-phase concentrations and particle sizes. The adsorption isotherms were found to be irreversible. Irrespective of the concentration and the particle size, the amount adsorbed was about 0.1 [kg/kg-*ad*], which was in good agreement with the values obtained by Robert¹²⁾.

The intraparticle diffusion coefficient was determined by applying core models developed for a fluid-solid

reaction leaving solid-phase product behind. The following three core models are examined:

- (1) Average concentration in the liquid-phase is used (**core model-1**).
- (2) The change in the liquid-phase concentration is considered (**core model-2**).
- (3) The liquid-phase concentration is supposed to be constant (**core model-3**).

Core model-1 was proved to be sufficient to determine the intraparticle diffusivity of adsorbents from concentration change in an agitated batch tank. The diffusion coefficient was estimated to be in the order of 10^{-10} m²/s, in good agreement with the results cited in the literature. We have also studied the rate of adsorption assuming the Langmuir kinetics; the adsorption was found to be a controlling step in the overall mass transfer process.

.....

Keywords

Adsorption, *n*-Paraffins, Zeolite, Core model, Diffusion coefficient