I 緒 言

吸着装置は従来、溶剤回収、ガスの乾燥精製、溶液の脱色精製などに主として使用されて来たが最近にいたりクロマトグラフ法による石油溜分、抗菌性物質などの分離、イオン交換装置による精製分離など工業的操作としての用途が急速に高まって来た。しかし吸着剤は被吸着質の濃度が稀薄でも相当な吸着力を示し、また選択性を有するとともに連続的操作を行うのに技術を要するなどのために吸着操作は主として回分操作がとられている。したがって充填層方式の吸着装置の解析は、非定常状態における解析方法^{2,7,9)}がとられ、解析の直接の目的は充填層内任意の位置、時間における流体本体中の被吸着質濃度あるいは吸着剤中の被吸着質濃度をもとめることであり、これら非定常状態で操作する吸着速度などに関する近年までの研究については山本¹²⁾、河添⁶⁾氏らによって詳細に報告されている。しかし、総括的な吸着速度はつぎの3つの因子すなわち、(1) 吸着剤粒子内における内部拡散速度、(2) 吸着剤周囲の流体境膜における物質移動速度、(3) 吸着剤内部表面における吸着反応速度が関係するとされている。物理吸着では(3)は無視できるとして(1)、(2)をもとにし、かつ総括吸着速度係数を考えた解析方法^{4-6,11)}が多くとられている。最近明島氏は(1)、(2)ならびに(3)をも考慮した解析を厳密解および近似解について行なっている⁹⁾。

筆者は(3)が無視できる場合について、総括吸着速度係数をもちいない新しい解析方法による基礎方程式を誘導し数値解析を行い ak_f/D_i の種々な範囲についての基本解を行い、筆者ならびに Eagleton³⁾の実験結果で検討し満足しうる結果を得た。

II 基礎式の誘導ならびにその解

基礎式を誘導するにあたりつぎの仮定をおく。

- (i) 吸着反応速度の無視できるような物理吸着を対象とする。
- (ii) 等温吸着操作を考える。
- (iii) 吸着等温線は直線。
- (iv) 内部拡散は細孔内拡散のみとし、したがって固相内拡散ならびに細孔壁をととしての拡散は無視する。

粒子細孔内拡散の式

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_i}{\rho_s} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1)$$

平衡関係を直線として、

$$q = bc \quad (2)$$

したがって、

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{D_i}{\rho_s b} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \\ &= k \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、 $k = D_i/\rho_s b$ (3')

ここで固定層における非定常伝熱の場合¹⁰⁾と同様に考えて、

$$\begin{aligned} c' &= c_0 + \frac{a^2}{6k} \left(1 + \frac{2}{ah} \right) \frac{\partial c_0}{\partial t} + \frac{a^4}{120k^2} \left(1 + \frac{4}{ah} \right) \frac{\partial^2 c_0}{\partial t^2} \\ &+ \frac{a^6}{7!k^3} \left(1 + \frac{6}{ah} \right) \frac{\partial^3 c_0}{\partial t^3} + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

を得る。

境界条件は

$$(\partial c / \partial r)_{r=a} = h(c' - c) \quad (5)$$

ただし、 $h = k_f/D_i$ (5')

一方固定層における吸着ガスの物質収支として、

$$w \frac{\partial c'}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial c'}{\partial t} = k_f a_v (c_{r=a} - c') \quad (6)$$

$$\frac{\partial c'}{\partial z} + \frac{\epsilon}{w} \frac{\partial c'}{\partial t} = \frac{k_f a_v}{w} (c_{r=a} - c') \quad (7)$$

ここで

$$u = \frac{D_i h a_v}{w} z, \quad v = 3 \frac{ah}{a^2} \left(t - \frac{\epsilon}{w} z \right) \quad (8)$$

と変数を変換すれば、(7)は

$$\partial c' / \partial u = c_{r=a} - c' \quad (9)$$

また(4)は

$$\begin{aligned} c' &= c_0 \left(1 + \frac{ah}{2} \right) \frac{\partial c_0}{\partial v} + \frac{3}{10} (ah) \left(1 + \frac{ah}{4} \right) \frac{\partial^2 c_0}{\partial v^2} \\ &+ \frac{9}{280} (ah)^2 \left(1 + \frac{ah}{6} \right) \frac{\partial^3 c_0}{\partial v^3} + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

となり、これらより

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_0}{\partial u} + \frac{\partial c_0}{\partial v} + \left(1 + \frac{ah}{2} \right) \frac{\partial^2 c_0}{\partial u \partial v} + \frac{3}{10} (ah) \frac{\partial^2 c_0}{\partial v^2} \\ + \frac{3}{10} (ah) \left(1 + \frac{ah}{4} \right) \frac{\partial^3 c_0}{\partial u \partial v^2} + \frac{9}{280} (ah)^2 \frac{\partial^3 c_0}{\partial v^3} \\ + \frac{9}{280} (ah)^2 \left(1 + \frac{ah}{6} \right) \frac{\partial^4 c_0}{\partial u \partial v^3} + \dots = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

* 昭和33年6月13日受理

** 名古屋大学工学部化学工学科

あるいは,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_3}{\partial u} + \frac{\partial \psi_3}{\partial v} + \left(1 + \frac{ah}{2}\right) \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial u \partial v} + \frac{3}{10}(ah) \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial v^2} \\ + \frac{3}{10}(ah) \left(1 + \frac{ah}{4}\right) \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial u \partial v^2} + \frac{9}{280}(ah)^2 \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial v^3} \\ + \frac{9}{280}(ah)^2 \left(1 + \frac{ah}{6}\right) \frac{\partial^4 \psi_3}{\partial u \partial v^3} + \dots = 0 \quad (11') \end{aligned}$$

をうる。(11)あるいは(11')が今の問題の基礎微分方程式である。固定層における非定常伝熱の場合の(ah)すなわち ah'/λ の値は大きくて、せいぜい10前後と考えられるが、非定常吸着では ak_f/D_i の値は1000程度におよぶ場合も考えられる。したがって(11)あるいは(11')については、ahの広範囲に亘って通用しうる数値解析を行う必要がある。従来の研究では ak_f/D_i が200以上では内部拡散、1以下では境界拡散が支配的であると報告されている。

まず(4)より,

$$\psi_1 = \psi_3 + \frac{a^2}{6k} \left(1 + \frac{2}{ah}\right) \frac{\partial \psi_3}{\partial t} + \frac{a^4}{120k^2} \left(1 + \frac{4}{ah}\right) \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial t^2} \quad (12)$$

をうる。ここで単一球の過渡拡散を考えてみる。

ahが ∞ のときは,

$$\psi_1 = \psi_3 + \frac{a^2}{6k} \frac{\partial \psi_3}{\partial t} + \frac{a^4}{120k^2} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial t^2} + \frac{a^6}{7!k^3} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial t^3} \quad (12')$$

さらに $\frac{k}{a^2}t = \zeta$ とおけば,

$$\psi_1 = \psi_3 + \frac{1}{6} \frac{\partial \psi_3}{\partial \zeta} + \frac{1}{120} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{7!} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \zeta^3} + \dots \quad (13)$$

これを, $\zeta=0$ で $\psi_3 = \partial \psi_3 / \partial \zeta = \dots = 0$ } の場合につ

いてとく。

$\zeta = \zeta_0 + n\tau$ における値を $\psi_3(n)$ とする。

$$\psi_3(1) = \psi_3(0) + \tau \frac{\partial \psi_3}{\partial \zeta} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial \zeta^2} + \frac{\tau^3}{6} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \zeta^3} + \dots \quad (14)$$

(13)を入れて, $\tau=1/10$ とおけば

$$\begin{aligned} \psi_3(1) = \frac{4}{10} \psi_3(0) + \frac{6}{10} \psi_1(0) + \frac{1}{21000} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \zeta^3} \\ + \frac{726}{10! \times 5} \frac{\partial^4 \psi_3}{\partial \zeta^4} + \dots \end{aligned}$$

$\partial^3 \psi_3 / \partial \zeta^3$ 以上を無視すれば,

$$\psi_3(1) = \frac{4}{10} \psi_3(0) + \frac{6}{10} \psi_1(0) \quad (15)$$

よって,

$\tau=0$	1	2	3	4	5	
ψ_3	0	0.6	0.84	0.936	0.9744	0.9876

しかし今の計算では $\zeta=0$ において $\psi_1=1$ としたが、実は $\zeta<0$ で $\psi_1=0$ で急に $\zeta=0$ で $\psi_1=1$ まで上るから $\zeta=0$ の ψ_1 を上の計算で $(0+1)/2=0.5$ を用いた方がよい。したがって

$\tau=0$	1	2	3	4	5	
ψ_3	0	0.3	0.72	0.888	0.9552	0.98206

同様に、つぎに(ah)の有限の場合を考えると,

$$\psi_3 = \frac{4(1+4\beta+10\beta^2)}{10(1+2\beta)^2} \psi_3(0) + \frac{6(1+4\beta)}{10(1+2\beta)^2} \psi_1(0) \quad (15')$$

となる。

ただし,

$$\beta = \frac{1}{ah}, \quad \tau = \frac{1}{10} \frac{(1+4\beta)}{(1+2\beta)}$$

$kt/a^2 = \zeta$ とおいたから時間の間隔は,

$$t_1 = \frac{a^2}{k} \times \frac{1}{10} \left(\frac{1+4\beta}{1+2\beta} \right) \text{ である。}$$

今 $\zeta=0$ で $\psi_3=1$, $\zeta>0$ で $\psi_1=0$ の場合について計算した結果を Fig. 1 にしめす。この図は単一球の過渡伝熱の場合にも使用できるものである。単一球過渡伝熱について Adams¹⁾ が求めた結果と筆者らの数値解結果と比較のためにしめた。両者の結果がきわめてよく一致していることがわかる。ただし過渡伝熱の場合は縦軸に T_0/T_i' , 横軸に温度拡散率 $(\lambda_0/c_0\rho_0)$ がとられる¹⁰⁾。

これらのことより、単一球の過渡拡散について筆者らの誘導した基本式ならびに、その解は十分満足できるも

Fig. 1 Chart for concentration of adsorbate in the mid point adsorbent

のと考えられ、高次項はほとんど関係しないとみてよいであろう。

つぎに粒子固定層の場合について考える。

(11') 式において u, v いずれも大きくなるから、

今 $u/ah = \xi, v/ah = \eta$ と変数を変換すれば、(11') 式は、

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \psi_3}{\partial \xi} + \frac{\partial \psi_3}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{ah} \right) \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{3}{10} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial \eta^2} \\ & + \frac{3}{10} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{ah} \right) \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial \xi \partial \eta^2} + \frac{9}{280} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \eta^3} \\ & + \frac{9}{280} \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{ah} \right) \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \xi \partial \eta^2} + \dots = 0 \end{aligned} \quad (16)$$

今 (ξ, η) 平面を間隔 p, q に分割して、 $c(\xi_0 + mp, \eta_0 + nq)$ を $c(m, n)$ とかいて、

$$\begin{aligned} \psi_3(11) &= \psi_3(00) + p \frac{\partial \psi_3}{\partial \xi} + q \frac{\partial \psi_3}{\partial \eta} + \frac{p^2}{2} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial \xi^2} \\ & + p q \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{q^2}{2} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial \eta^2} + \dots \\ \psi_3(10) &= \psi_3(00) + p \frac{\partial \psi_3}{\partial \xi} + \frac{p^2}{2} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial \xi^2} + \dots \\ \psi_3(01) &= \psi_3(00) + q \frac{\partial \psi_3}{\partial \eta} + \frac{q^2}{2} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial \eta^2} + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

(17) 式の右辺をできるだけ消去すると、最も簡単なものは、

$$\begin{aligned} \psi_3(11) &= \frac{2+10\beta+5q-5p}{2+10\beta+5p+5q} \psi_3(10) \\ & + \frac{2+10\beta+5p-5q}{2+10\beta+5p+5q} \psi_3(01) \\ & + \frac{-2-10\beta+5p+5q}{2+10\beta+5p+5q} \psi_3(00) \\ & + \frac{p^3}{6} \left(\frac{10q}{2+10\beta+5p+5q} \right) \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \xi^3} + \left(\frac{p^2 q}{2} \right. \\ & - \left. \frac{5p^2 q(1/2+\beta)}{2+10\beta+5p+5q} \right) \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \xi^2 \partial \eta} + \left[\frac{p^2 q}{2} \right. \\ & - \left. \frac{3pq(1/4+\beta)}{2+10\beta+5p+5q} - \frac{3/2 p^2 q}{2+10\beta+5p+5q} \right. \\ & - \left. p q (1/2+\beta) + \frac{10pq(1/2+\beta)(1/2+\beta+p/2)}{2+10\beta+5p+5q} \right] \\ & \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \xi \partial \eta^2} + \left[\frac{q^3}{6} \frac{10p}{2+10\beta+5p+5q} \right. \\ & - \left. \frac{9}{280} \frac{10pq}{2+10\beta+5p+5q} + \frac{3pq(1/2+\beta+p/2)}{2+10\beta+5p+5q} \right. \\ & - \left. \frac{3pq}{10} \right] \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \eta^3} + \dots \end{aligned}$$

高次項を無視して、今 $p=q=(2+10\beta)/10=(1+5\beta)/5$

5 と選ぶと

$$\psi_3(11) = 1/2 \{ \psi_3(10) + \psi_3(01) \} + 0 \cdot \phi^3 \quad (18)$$

境界条件は

$$\left. \begin{aligned} \eta=0 \text{ で } \psi_3 &= 0 \\ \xi=0 \text{ で } \psi_3 & \text{ は (15') により定める。} \end{aligned} \right\} \quad (18')$$

しかしこの場合高次項無視の誤差は、 $\beta=0$ のとき、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{1500} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \xi^3} + \frac{3}{1000} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \xi^2 \partial \eta} + \frac{3.5}{1000} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \xi \partial \eta^2} \\ & + \frac{3.46}{\partial \eta^3} + \dots \end{aligned}$$

である。かくして基礎微分方程式の解は比較的簡単な形で表わせるが、この場合も単一球の場合と同程度の精度をもつものと考えられ、したがって実用的に十分満足できるものと思う。ここで $a, a_v, D_i, k_f, w, b, \epsilon, \rho_s$ などがあらかじめわかれば充填層内任意の位置、時間における吸着剤中の被吸着質濃度、さらに流体本体中の被着濃度をもとめることができる。 ψ_1 を求めるには (10) 式を数値微分することによってもとめる。

先にふれたごとくこの数値解の誤差は $\beta=0$ で、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{1500} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \xi^3} + \frac{1}{1000} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \xi^2 \partial \eta} + \frac{3.5}{1000} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \xi \partial \eta^2} \\ & + \frac{3.46}{1000} \frac{\partial^3 \psi_3}{\partial \eta^3} + \dots \end{aligned}$$

とみなされこれは例えば $\eta/q=10, \xi/p=7$ で $0.00005 \sim 8$ の誤差を伴う。 β の大きくなるほど、すなわち ah の小さくなるほど誤差は漸次大きくなる。 $\beta=0.1$ で小数桁 4 桁に影響する。したがって $ah > 10$ の範囲では数値解による誤差は許容しうる。 $ah < 10$ 以下では非定常伝熱の場合の解を使用した方がよいとも考えられる。

III 実験結果と解析結果との比較

シリカゲルによる空気乾燥について筆者の行った実験結果とこの数値解結果とを比較すると Fig. 2 のごとくである。供試空気は $0.01 \sim 0.005 \text{ kg H}_2\text{O/kg}$ 乾燥空気範囲のものを使用した。したがって吸着等温線は厳密には直線関係を示していないが、ここでは一応 $q=bc$ が成り立つものとして計算を行った。

また k_f の算出には

$$(Sh \cdot \epsilon) = 2.0\epsilon + 0.52 R_{p,p}^{0.54} S_o^{0.35} \quad 1 < R_{p,p} < 10^5 \text{ にした}$$

がった。実験結果と数値解とはかなりの満足する結果をえている。

つぎに L. C. Eagleton³⁾ の行った実験結果の中データのそろっている Run 32 と比較した結果を Fig. 3 にしめす。この場合の吸着等温線は彼らの実験曲線よりは直線関係が成立しているとみなされる。吸着初期をのぞいてはかなりよい一致をしめしている。

IV 総括

筆者は吸着等温線が直線の場合について、非定常吸着に関する基礎微分方程式を誘導し、これより数値解析を行った。その結果実験ごとにことなる総括吸着速度係数を使用することなく、 $a, a_v, D_i, k_f, w, b, \epsilon, \rho_s$ などが与え

Fig. 2 Comparison between exp. and calc.

Fig. 3 Comparison between Eagleton's exp. and writer's calc.

られれば比較的簡単に充填層における任意の位置、時間での吸着剤粒子内部の被吸着質濃度、流体本体中の被吸着質濃度、したがって被吸着曲線などを求めることができる。この数値解結果の実用性を検討するため筆者の行ったシリカゲルによる空気乾燥ならびに Eagleton の同じ

く空気乾燥の実験結果と比較検討した。Fig. 2, Fig. 3 からわかるようになりに満足できるものと思われる。

付記： 実験ならびに計算を手伝って頂いた長坂克巳、林愛子両氏に謝意を表す。

Nomenclature

- a : particle radius [m]
- a_v : external area of solid particles per unit volume [m^2/m^3]
- b : q/c [m^3/kg]
- c_0 : concentration of adsorbate in the mid point of solid particles [kg/m^3]
- c : concentration of adsorbate solid particles at r [kg/m^3]
- c' : remaining adsorbate content per unit volume of practically adsorbate-free gas of stream fluid [kg/m^3]
- c_i' : adsorbate content per unit volume of practically adsorbate-free gas in the entering stream [kg/m^3]
- D_i : internal diffusion coefficient [m^2/hr]
- D_p : Particle diameter [m]
- h : k_f/D_i [m^{-1}]
- k_f : mass transfer coefficient [m/hr]
- k : $D_i/\rho_s b$ dimensionless
- q : mass of adsorbate per unit mass of adsorbent [kg/kg]
- r : distance from the center of solid particles [m]
- t : time
- w : velocity of practically adsorbate-free fluid volume per unit cross section [m/hr]
- z : distance in bed measured in the direction of flow [m]
- β : $1/ah$ dimensionless
- e : external void fraction of bed
- ρ_s : bulk density of solid [kg/m^3]
- ψ_1 : c'/c_i' fraction of adsorbate remaining in the fluid stream after it has gone through a stationary granular bed for the purpose of being purified.
- ψ_3 : c_0/c_i' fraction of adsorbate of the mid point adsorbent

Literature Cited

- 1) Adams, L. H. & Williamson, E. O. : *Phys. Rev.* **14**, 99 (1919)
- 2) Amundsen, N. R. & Kasten, P. R. : *I. Phys. Chem.*, **56**, 683 (1952)
- 3) Eagleton, L. C. & Harding Bliss : *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 543 (1953)
- 4) Hougen, O. A. & Marshall, W. R. : *Chem. Eng. Prog.*, **43**, 197 (1947)
- 5) Hougen, O. A. : *Chem. Process. Principles* Vol. III, p. 1089 (1943)
- 6) Kawazoe, K. : *Advances in Chem. Eng.*, p. 83 (1949)
- 7) Nusselt, W. : *V. D. I.*, **71**, 85 (1927)
- 8) K. Sato & T. Akehata : *J. Chem. Soc. (Japan)*, **80**, 142 (1957)
- 9) Schumann, T. E. S. : *J. Franklin. Inst.* **208**, 405 (1929)
- 10) S. Sugiyama & K. Nagasaka : *Chem. Eng. (Japan)*, **22**, (1958)
- 11) Wicke, E. : *Kolloid, Z.* **86**, 167 (1937)
- 12) K. Yamamoto : *Chem. Eng. (Japan)*, **17**, 245 (1953)

Unsteady-state Adsorption in Packed Beds

Satio Sugiyama*

Changes in the concentration of a fluid stream and in the bed of adsorbent, where a process of adsorption proceeds intermittently, present formidable difficulties in the mathematical calculation of adsorption, and a practical solution for general use has not yet been arrived at. Under the assumption that the equilibrium-state adsorption is directly proportional to the concentration of the fluid, the author suggests a new approach to the solution by using differential equations describing the unsteady-state adsorption in stationary packed beds. The final differential equation is shown by Eq. 16, which, when solved numerically, gives Eq. 18.

Eagleton's and the author's experimental data for typical runs showed good agreement with the results obtained from Eq. 18, as presented in Figs. 2 and 3.

* Department of Chem. Eng., Faculty of Eng., Nagoya Univ.

蒸発装置の新改良型

従来の液膜式蒸発装置は所謂単流式であって、上下の筒壁の間に設けた垂直の多管束を通じて蒸発される液体を下方より流し、管外から蒸気の間接加熱し、管内の液体が加熱されるにつれて一部蒸発し、沸騰しながら速い速度で上部より蒸発室に噴出し、該室で蒸気と液体とを分離する型式であるが、蒸発される液体の下方よりの流入速度と管束の長さとの相互関係を適当に選定しないと、液体が高濃度でスケールの附着し易い性質の場合はスケールトラブルを起し易い。この発明は加熱管の束を幾つかの管群に区画して蒸発する液の通路を複数流として、加熱段階の途中から蒸気を抽出せず沸騰気泡は液に伴われて加熱の最終端に達するようにしたものである。図面において、加熱管(4)によって連続している上室(6)、下室(7)は仕切板(15)、(16)とにより内室と外室とに区画され、内室(a)内に区画される管板(2)の平面積は内室(b)内の管板(3)の平面積より大きい。液は(17)より入り、内室(b)を経て(a)、(b)間の管を下向き外室(d)に入り、一部気泡となる程度充分加熱され、管(4)を上昇して外室(c)に入り鏡板(5)に衝突し、開口(10)を通して蒸気と液体とに分かれる。

(特公昭 33-2465)

(田 辺)