1. 序 言

われわれは先に炭化水素二成分混合液（芳香族-トルエン、脂肪族-n-ヘキサン）のシリカ・ゲルおよび活性アルミナによる吸着平衡の表現法を次式

$$\alpha = y(1-x^*)/x^*(1-y) \quad (1)$$

に定義する分離係数 α および吸着相容積 z を用いて論じた¹⁾。本研究ではかような系を吸着剤の固定床に流して分離をおこなう場合にえられる分離曲線の解析方法について述べ、さらにそれを適用した計算結果について報告する。

以下に述べる吸着分離法はつぎのような操作である。すなわち適当な吸着剤の固定充填床にまず一定量の混合液を流し、吸着剤表面上に一旦吸着させ、つづいて脱着液を加えてそれを置換脱着させながら充填床を流下させる。したがってこの操作は、一つの塔内で吸着剤の有する選択性を利用した吸着分離と、同時に脱着液の還流による濃縮をも行なわせる分離操作である。これはアロゾープ法などとして工業的に利用されている。

かかる吸着分離塔の操作容量を決めるためには塔内任意の位置での液相あるいは吸着相の組成を予知しなければならない。しかしながら塔内での吸着帯の複雑な状態変化とその非正常性、さらに平衡関係の非直線性のために厳密な解析は非常に困難である。

われわれは前報¹⁾においてこれらの系の吸着平衡の測定から分離係数 α および吸着相容積 z が液組成に無関係に一定になることを報告した。本報ではこれらの前報の結果を用い、さらに準定常状態¹¹⁾、すなわち任意の塔断面での液組成 x 、吸着相組成 y の間に次式

$$x = y \quad (2)$$

が成り立つものとして分離曲線の解析方法を論じた。

従来の研究¹⁾では吸着平衡を示す x - y 線図には吸着相容積として吸着剤の細孔容積 V_p を用い、また (1) 式の α は液組成の函数と考えられていた。その結果分離曲線の解析には図積分を用いなければならなかった。一方わ

れわれの取扱いは以下に述べるごとく解析的に計算をおこないうること、および積分式中の時間 t とその組成 x は実際の意義から決定が容易で分離曲線を予知するにあたって便利な方法と考えられる。

2. 分離曲線の解析方法

分離塔内での濃度波形の時間的変化にはつぎの二つの場合が考えられる。まず ① 混合液が塔頂に加えられるゆき混合液による一定幅の吸着帯ができるまでの変化、② 混合液が所定量加えられてのち、さらに脱着液によって一定幅の吸着帯が押し下げられてゆく間の変化である。前者の場合には入口に一定濃度の供給液をもつ通常の吸着塔の破過曲線と同様に考えられるが、後者では塔長により濃度波形がまったく変化してしまうので取扱いは複雑である。塔長が短い場合には原混合液組成の流出液の連続した区分が存在し、吸着部と濃縮部がそれによって区分されている。しかし塔長の増加とともにこの部分は消失し、完全に分離された状態を示すようになる¹¹¹⁾。河添ら¹⁾は前者を第1段階の分離曲線、後者を第2段階の分離曲線として便宜的に区別している。以下にまず第2段階について、その流出液組成の時間的変化、すなわち分離曲線の解析について述べる。

解析の前提として従来の固定床吸着塔の解析でしばしば採用された諸条件²⁾があてはまるものとする。なおここで吸着相と液相との間にはつねに (1) 式で表わされる相平衡が成立しており、吸着速度は吸着剤粒子外表面および粒子細孔内での物質移動あるいは拡散の速度に支配されると考える。

吸着速度式には従来しばしば用いられてきたつぎの二つの表現法を用いた。まず液相濃度を基準にした総括の濃度差¹⁾を推進力とする場合

$$\rho_b z \frac{\partial y}{\partial t} = K_L (x - x^*) \quad (3)$$

ここで x^* は該当断面の吸着相の組成 y と平衡関係にある液相組成で、 K_L はこの場合の総括速度恒数、 ρ_b は吸

の定常状態に類似なものとなる。

†††† ここでは原液の供給量を一定にし、塔長の変化だけについて述べたが、単位吸着剤にたいする供給液量から見れば塔長を一定にしたままで原液の供給量を変化させた場合も同じである。

† 昭和34年9月3日受理

†† 大阪府立大学工学部

††† 準定常状態とは塔内で濃度波形が塔長に無関係に一定形状のまま平行移動する場合である。河添ら¹⁾の解釈によればもし吸着剤を適当に動かしてこの波形を定位置にとめる場合、これは全還流で操作する精溜塔

着剤の充填密度, z は吸着相容積, t' は時間である。

さらに吸着相濃度を基準にした総括の濃度差^{2,3)}を推進力とする場合

$$\rho_b z \frac{\partial y}{\partial t'} = K_S(y^* - y) \quad (4)$$

ここで y^* は該当断面の液相本体の組成 x と平衡関係にある吸着相組成で, K_S はこの場合の総括速度恒数である。

以上述べたいずれかの速度式と塔内微小断面内での物質収支式との組合せから適当な積分限界の下に解けば塔内任意断面の液相, 吸着相組成をそれぞれ求めることができる。

今先に述べた準定常状態を仮定し, (2) 式が塔内任意の断面における物質収支の関係を表わすものとする。この場合の積分式はすでに Vermeulen はじめ二, 三の研究者³⁾ によって明らかにされている。

(3) および (4) 式中の x^* および y^* に (1) 式の関係, すなわち

$$x^* = y / [\alpha - (\alpha - 1)y] \quad (1')$$

$$\text{および} \quad y^* = \alpha x / [1 + (\alpha - 1)x] \quad (1'')$$

を代入し, (2) 式を用いて変形すれば

$$\rho_b z \frac{dx}{dt'} = K_L \frac{x(1-x)(1-1/\alpha)}{1 - (1-1/\alpha)x} \quad (3')$$

$$\text{および} \quad \rho_b z \frac{dx}{dt'} = K_S \alpha \frac{x(1-x)(1-1/\alpha)}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (4')$$

となる。両式を積分限界 (t'_s, x_s) , (t', x) で積分すれば

$$\frac{\alpha}{\alpha - 1} \ln \frac{x_s}{x} - \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{1 - x_s}{1 - x} = \frac{K_L}{\rho_b z} (t'_s - t') \quad (5)$$

および

$$\frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{x_s(1-x)}{x(1-x_s)} - \ln \frac{1-x_s}{1-x} = \frac{K_S}{\rho_b z} (t'_s - t') \quad (6)$$

となる。

つぎに積分限界 (t'_s, x_s) をどのようにして決めるかは分離曲線を予知する上に重要である。通常の吸着塔の破過曲線についてはすでに Klammer ら²⁾ による方法があるがこの考え方を第2段階の分離曲線に適用すればその実際の意義から考えて容易な選び方がえられる。

Fig. 1 において, いまある実験条件下で ABC なる分離曲線がえられた場合を考える。垂線 DBF は

$$\int_0^{x'} x dt' = \int_{x'}^{t'=V/l} (1-x) dt' \quad (7)$$

すなわち垂線 DBF と分離曲線 ABC にはさまれた二つの部分 BCD および AFB の面積が等しくなるようにひいたものである。この垂線はしたがって二成分が理想的に分離された場合の分離曲線に相当し, 横軸上の F 点の時間 t'_s は $V(1-x_{01})/l$ に等しい。ここに V は原混合液

Fig. 1 x_s and t'_s on fractionating curve

の供給量, x_{01} はその組成, l はその容積流速である。つぎに垂線と分離曲線との交点 B の組成を x_s とすると, (3)' および (4)' 式によって (7) 式の dt' を dx で置きかえうるから $t' \rightarrow V/l$ において $x \rightarrow 1$ とすればそれぞれ

$$\int_0^{x_s} \frac{\alpha - (\alpha - 1)x}{(\alpha - 1)(1 - x)} dx = \int_{x_s}^1 \frac{\alpha - (\alpha - 1)x}{(\alpha - 1)x} dx$$

あるいは積分した結果

$$\frac{\alpha}{\alpha - 1} \ln \frac{1}{x_s} - (1 - x_s) = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{1}{1 - x_s} + x_s \quad (8)$$

および

$$\int_0^{x_s} \frac{1 + (\alpha - 1)x}{(\alpha - 1)(1 - x)} dx = \int_{x_s}^1 \frac{1 + (\alpha - 1)x}{(\alpha - 1)x} dx$$

あるいは積分した結果

$$\frac{\alpha}{\alpha - 1} \ln \frac{1}{1 - x_s} - x_s = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{1}{x_s} + (1 - x_s) \quad (9)$$

がえられる。したがって (5) 式および (6) 式中の x_s は分離係数 α が決まれば (8) および (9) 式により容易に求めることができる。

おわりに以上述べてきた第2段階の解析法を第1段階(吸着部)に適用してみる。第1段階の x, y の変化は第2段階の場合と異なっていずれも供給液の組成 x_{01} およびその平衡吸着相組成 y_{01} によって限定される。ここで $x/x_{01} = u$, $y/y_{01} = v$ とおけば (2) 式に相当する物質収支式は

$$u = v \quad (10)$$

となり, 速度式 (3) および (4) よりそれぞれ積分式は

$$\frac{1}{1-r} \ln \frac{u_s}{u} + \frac{r}{1-r} \ln \frac{1-u}{1-u_s} = \frac{K_L}{\rho_b z} \frac{x_{01}}{y_{01}} (t'_s - t') \quad (11)$$

および

$$\frac{r}{1-r} \ln \frac{u_s}{u} + \frac{1}{1-r} \ln \frac{1-u}{1-u_s} = \frac{K_S}{\rho_b z} (t'_s - t') \quad (12)$$

である。ここに r は次式のごとく, 分離係数 α および供給液組成 x_{01} を含む平衡関係を表示するパラメータ³⁾ である。

$$1/[1 + (\alpha - 1)x_{01}] = r \quad (13)$$

第1段階で積分限界 (t_s' , u_s) を決めるには Klammer の方法²⁾ をそのまま用いることができる。この場合 t_s' に対応する u_s は次式

$$\frac{r}{1-r} \ln \frac{1}{1-u_s} + u_s = \frac{1}{1-r} \ln \frac{1}{u_s} - (1-u_s) \quad (14)$$

および

$$\frac{r}{1-r} \ln \frac{1}{u_s} + (1-u_s) = \frac{1}{1-r} \ln \frac{1}{1-u_s} - u_s \quad (15)$$

により求めることができる。

3. 実験装置と方法

i) 実験装置 実験に用いた装置の概略を Fig. 2 に示した。吸着剤の充填層 E には内径約 23 mm および 15 mm の垂直ガラス管を用い、その底部にグラスフィルター G をつめて層受けとした。層は水套で保温し、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節した。液面の加圧にはゴムプレッサーから空気溜をへて装置に送入させる空気を用いた。

ii) 実験方法 吸着分離塔には活性化後デシケータ中で放冷した吸着剤を秤量し、一定の高さに充填した。試料混合液を B より塔頂に加えると同時にコック F を徐々にあけ、A より加圧空気を入れ、D を調節して液面の降下速度を一定にたもつようにした。C は脱着液の通路で、所定量の混合液を加えおわるところから徐々に脱着液を加え、試料を押し出していく。G から滴下しはじめると一定量ずつ分割採取し、その時間を記録した。各時間の流出液について屈折率 n_D^{25} を測定し、トルエンの容積分率を決めた。えられた流出時間とその容積分率の

関係を前者を横軸に、後者を縦軸にそれぞれとって後に述べる階段状の分離曲線を作成した。

iii) 試料

本実験に用いたトルエンおよび n -ヘキサンはいずれも前報の吸着平衡実験に用いた試料と同じ屈折率を有するものでトルエン：

$$n_D^{25} = 1.4938 \\ \pm 0.0002$$

n -ヘキサン：

$$n_D^{25} = 1.3802 \\ \pm 0.0002$$

である。これらはいずれも高さ約 50 cm のシリカ・ゲル (-200 メッシュ) 充填管を通し、精製したものである。

脱着液には市販試薬メタノールを用いた。

吸着剤には前報⁴⁾ と同様の前処理をおこなった2種類を用いた。すなわち前処理 A (電気炉内で減圧下に 200°C で3時間加熱したもの) および前処理 B (常圧で 300°C で2時間加熱したもの) の二つである。活性化後は密栓容器にうつしデシケータ中で放冷していずれも 20

Fig. 2
Experimental apparatus

Table 1 Adsorption fractionation data for 2nd stage

Run No.	L [cm]	m [gr]	ρ_b [gr/cc]	I/S [cm/min]	x_{01}	t'_s [min]		$(dx/dt')_{x=0.5}$	KS [l/min]
						calc.	obs.		
-80/+115 ($z=0.235$), preparation A, $V=50$ [cc], $d=23$ [mm]									
1	55.5	156	0.71	1.62	0.510	3.8	3.9	0.98	0.378
2	55.5	164	0.74	1.33		4.6	4.7	0.73	0.294
3	55.5	164	0.74	0.95		6.5	6.6	0.78	0.315
4	56.0	165	0.74	0.91		6.7	6.7	0.65	0.261
5	55.5	164	0.74	0.90		6.8	7.1	0.61	0.245
-115/+150 ($z=0.235$), preparation A, $V=50$ [cc], $d=23$ [mm]									
6	56.0	154	0.70	1.08	0.510	5.7	5.7	0.85	0.327
7	55.5	159	0.72	0.91		6.8	6.6	0.85	0.332
8	55.0	157	0.72	0.89		6.9	7.2	0.83	0.325
9	55.5	158	0.72	0.82		7.5	7.5	0.62	0.242
10	55.5	160	0.73	0.62		9.9	10.2	0.51	0.203
11	56.0	160	0.72	0.60		10.2	9.8	0.50	0.195
12	55.5	154	0.70	0.55		11.2	11.7	0.38	0.145
13	55.5	159	0.72	0.49		12.5	12.4	0.40	0.159
-150/+200 ($z=0.235$), preparation A, $V=50$ [cc], $d=23$ [mm]									
14	55.5	152	0.69	0.63	0.510	9.8	9.9	0.37	0.136
15	55.0	153	0.70	0.49		12.6	12.1	0.50	0.191
16	51.0	149	0.74	0.25		24.3	24.6	0.28	0.113
-150/+200 ($z=0.195$), preparation B, $V=35$ [cc], $d=15$ [mm]									
17	50.0	70.5	0.80	0.36	0.295	39.2	38.9	0.22	0.080
18	46.5	67.5	0.82	0.33		41.8	41.9	0.16	0.059

時間以内に使用した。

実験条件の詳細は Table 1 に示したとおりである。

Table 1 よりあきらかなようにこれら第 2 段階の実験では単位吸着剤当りの供給原液中のトルエン量、すなわち Vx_{01}/m はいずれも x_{01} にたいする平衡吸着相組成 y_{01} と吸着相容積 z との積、したがってトルエンの平衡吸着量、 zy_{01} よりかなり小さくとった。

なお、後に述べる第 1 段階 (Table 2) では、塔条件と同一にして、供給液量を増加させ、上に述べた Vx_{01}/m をいずれも zy_{01} よりかなり大きくとるようにした。

4. 実験結果およびその解析

以下に実験結果ならびにさきに述べた解析式を適用した計算結果について述べる。

(8) 式および (9) 式で分離係数 α は前報⁽⁴⁾ の結果より吸着剤の粒度、活性化温度に無関係にこの系では 14 とおける。この値を用いてそれぞれについて x_s を求めると (8) 式では 0.382, (9) 式では 0.618 となる。すなわち Fig. 1 の垂線と分離曲線との交点 B の組成は速度式として (3) 式をとるか (4) 式をとるかによりこのように変化することがわかる。これらの値を (5) 式および (6) 式に代入し、 t_s' を

$$\begin{aligned} & \frac{V(1-x_{01})}{l} \\ & \text{で書きかえるとそれぞれ} \\ & \ln \frac{0.382}{x} \\ & - 0.077 \ln \frac{0.618x}{0.382(1-x)} \\ & = \frac{K_L}{\rho_b z} \left(\frac{V(1-x_{01})}{l} - t' \right) \end{aligned} \quad (16)$$

および

$$\begin{aligned} & - 0.077 \ln \frac{0.618(1-x)}{0.382x} - \ln \frac{0.382}{1-x} \\ & = \frac{K_S}{\rho_b z} \left(\frac{V(1-x_{01})}{l} - t' \right) \end{aligned} \quad (17)$$

がえられる。

Fig. 3 に実測値と (16) 式および (17) 式の計算結果の代表例を示した。図中で階段状のグラフは実測分離曲線で、流出時間とその組成を表わしている。解析式との比較にはこの階段グラフでは不適當であるから図中の実線のように階段グラフ下の面積が実線下の面積に相当するように描いた滑らかな曲線で代表させた。つきに (16) 式の計算曲線は点線で、また (17) 式によるものを一点鎖線で表わした。解析式の計算には速度恒数の値が必要

である。われわれは便宜的に実測曲線の 1/2 点 ($x=0.5$) における勾配 $(dx/dt')_{x=0.5}$ より算出した値を用いた。すなわち (3)' および (4)' 式より K_L, K_S はともに

$$K_L/\rho_b z = 2.31(dx/dt')_{x=0.5} = K_S/\rho_b z \quad (18)$$

として求められる。各実験条件における $(dx/dt')_{x=0.5}$ の値を Table 1 に示した。Fig. 3 の計算曲線は図中にも記したように、この実験の容積速度 l は 4.30 cc/min であり、 $t_s'(\text{calc.}) = 5.7 (= 50(1-0.510)/4.30)$ [min] とした結果である。図にみるごとく (17) 式による計算曲線は実測値と良好な一致をしめしているが、(16) 式の計算曲線はほとんど全組成にまたがって大きく偏異した。したがって以下の計算曲線には (17) 式のみを用いた。なお Table 中 $t_s'(\text{obs.})$ は (17) 式の $x_s = 0.618$ に相当する実測分離曲線上の流出時間を示した。なお計算値 $t_s'(\text{calc.})$ との偏異は最大 $\pm 5\%$ 以内であり、(17) 式の計算曲線はかなり良好な重なりを示した。

Fig. 4, 5, 6 および 7 には各粒度の吸着剤シリカ・ゲルによる実測分離曲線と計算曲線との比較を示した。

Fig. 3 Comparison of experimental fractionating curve with calculated results

Fig. 4 Fractionating curves for silica gel (-80/+115)

Fig. 5 Fractionating curves for silica gel (-115/+150)

Fig. 6 Fractionating curves for silica gel (-150/+200)

Fig. 7 Fractionating curves for silica gel (-150/+200, preparation B)

なお計算に使用した速度恒数 K_s は前述の方法で (18) 式により実測曲線から求めた。それらの数値を Table 1 に示した。

Fig. 4 は本実験に用いた最粗粒 (-80/+115 メッシュ) の結果である。液流速の比較的是やい A 曲線の場合計算曲線はかなり良好な関係を示したが、B 曲線のごとく液流速がおそくなるとしばしば実測曲線の後部が尾を引くようになり計算曲線から逸脱した。これは本実験で下降流を用いたため、比重差による混合が起ったものと考えられる。

Fig. 5 および Fig. 6 は -115/+150 メッシュおよび -150/+200 メッシュの結果で液流速は -80/+115 メッシュの場合に比して大部分おそいが計算曲線との一致はかなり良好であった。なお Fig. 6 の B 曲線では計算曲線を丁度横軸にそって平行移動したような結果になったが、この時間のずれはさきに述べた $t_s'(\text{calc.})$ と $t_s'(\text{obs.})$ の偏異である。

Fig. 7 の実験は図中にも記したように塔直径 (したがって吸着剤充填量)、原液組成の点で上述の諸実験の条件と異なり、Table 1 からさきに述べた Vx_{01}/m と zy_{01} の比をとってみると前述の諸実験では最大 0.77 であるに比してこの場合 0.92 となる。図では計算曲線との一致は比較的良好であるが速度恒数 K_s の値はいずれも小さくなっている。

5. 結果の検討

以上われわれは分離係数 α および吸着相容積 z の一定なる二成分炭化水素混合液の分離曲線を解析し、速度式 (3) および (4) よりえられる積分式 (5), (6) において $t_s' =$

$V(1-x_{01})/l$ なること、および x_0 がそれぞれの場合に (8) 式, (9) 式で表わされることを見出した。トルエン-*n*-ヘキサン-シリカ・ゲル系の実験結果にたいしては (16) 式と (17) 式を比較したところ (17) 式の計算曲線が実測曲線とよく一致し、速度恒数 K_s が算出できることがわかった。

河添¹⁾ はすでにベンゼン-シクロヘキサン系およびトルエン-*n*-ヘプタン系の混合液のシリカ・ゲル (-100/+200 メッシュ) による分離結果より液側基準の H. T. U. (H_{0L}) を求めたところ、第 1 段階の値と良好な一致を見出している。

上述の第 2 段階の結果を検討するにあたり、第 1 段階の分離曲線の吸着部に 2 節で述べた解析法を用い、その

結果を比較することにした。

今原液組成 $x_{01}=0.510$ の場合 u_s を求めると (14) 式では $u_s=0.391$, (15) 式では $u_s=0.609$ となりこの値をそれぞれ積分式に代入すると

$$\frac{1}{1-r} \ln \frac{0.391}{u} + \frac{r}{1-r} \ln \frac{1-u}{0.609} = \frac{K_L}{\rho_b z} \frac{x_{01}}{y_{01}} (t_s' - t') \quad (11)'$$

および

$$\frac{r}{1-r} \ln \frac{0.609}{u} + \frac{1}{1-r} \ln \frac{1-u}{0.391} = \frac{K_S}{\rho_b z} (t_s' - t') \quad (12)'$$

となる。

(11)' および (12)' 式の計算曲線を実測曲線と比較した結果の 1 例を Fig. 8 a, b に示した。横軸には第 2 段階の場合と同様流出時間をとったが、縦軸にはこの場合 x/x_{01} すなわち u を用いた。実測曲線はこの場合も第 2 段階と同様な方法で実線で表わした。また計算曲線の速度恒数は $u=0.5$ における勾配 $(du/dt')_{u=0.5}$ より次式

$$0.384 \frac{K_L}{\rho_b z} \frac{x_{01}}{y_{01}} = \left(\frac{du}{dt'} \right)_{u=0.5} = 0.384 \frac{K_S}{\rho_b z} \quad (19)$$

(a)

(b)

Fig. 8 Fractionating curves (1st stage) for silica gel (-115/+150)

Table 2 Adsorption fractionation data for 1st stage (Adsorption stage)

Run No.	Mesh range	L [cm]	m [gr]	ρ_b [gr/cc]	l/s [cm/min]	$(du/dt')_{u=0.5}$	K_S [l/min]
21	-115/+150 preparation A	55.0	157	0.71	2.11	0.83	0.36
22		55.0	156	0.71	1.74	0.60	0.26
23		55.5	159	0.72	1.23	0.65	0.29
24		55.5	159	0.72	0.73	0.54	0.24
25	$V=100$ cc $x_{01}=0.510$ $y_{01}=0.936$ $r=0.131$	32.5	95.5	0.74	0.65	0.53	0.24
26		55.5	163	0.74	0.63	0.37	0.17
27		54.0	160	0.74	0.53	0.32	0.14
28		56.0	161	0.72	0.45	0.45	0.20
29	-150/+200 preparation A	52.5	153	0.73	0.86	0.52	0.23
30		55.5	161	0.73	0.62	0.30	0.13
31		55.0	158	0.73	0.18	0.15	0.067

によりそれぞれ算出した。

図より明らかなように第 1 段階でも x/x_{01} の小さいところを除けば速度式 (4) よりえられる積分式 (12)' の計算曲線 (一点鎖線) はかなり良好な結果を示した。

Table 2 には第 1 段階の実験条件と、えられた速度恒数 K_S を示した。Table 1 との比較から明らかなように第 1 段階の実験では原液の供給量 V は 100cc で第 2 段階の場合よりいずれも多くとったが、塔の条件は同一にした。

Fig. 9 は第 1 段階および第 2 段階でそれぞれ算出した速度恒数 K_S を液流速 l/s にたいして点描した結果である。図にみるごとくいずれの段階においても速度恒数の値は測定誤差に比してかなり大きく散逸しているが、両段階の値の間には大差のないことがわかった。低流速の場合速度恒数は液流速の増加とともに増大することが明らかであるが、約 1.0cm/min 以上では徐々に液流速に無関係に一定になることが予想される。

Fig. 9 Rate coefficient K_s for silica gel

6. 結 論

以上われわれは前報⁴⁾の結果にもとづき、分離係数 (α) および吸着相容積 (z) がそれぞれ液組成に無関係に一定である二成分炭化水素混合液の固定床吸着分離塔の分離曲線の解析をおこないつぎの結論をえた。

1) 物質収支が (2) 式であたえられる場合、第2段階の分離曲線は、 $V(1-x_{01})/l$ なる時間 t'_s および (8) 式あるいは (9) 式で算出される x_s なる液組成をそれぞれ用いると (5) 式あるいは (6) 式で表わすことができる。

2) トルエン- n -ヘキサン混合液をシリカ・ゲル固定床吸着塔により分離した結果 (Table 1), えられた第2段階の実測分離曲線は例えば Fig. 3 のごとく、分離係数 $\alpha=14$ とし、実測 1/2 点における勾配 $(dx/dt')_{x=0.5}$ より (18) 式で算出した速度恒数 K_s を用い、積分式 (17) 式から算出した計算曲線と広範な流出液組成範囲で比較的良好一致した。すなわち実測分離曲線より (18) 式で速度恒数 K_s を算出しうることがわかった。

結果の検討にあたって第1段階の分離曲線についても第2段階と同様な取扱いから (12)' 式の計算曲線が Fig. 8 a, b のように比較的良好一致することがわかった。そこで (18) 式および (19) 式からそれぞれ算出した第2段階および第1段階の速度恒数 K_s の値を比較したところ Fig. 9 に示したように両者には大差なく、良好な近似がえられた。

Nomenclature

- d : bed diameter [mm]
 K_L : rate coefficient based on liquid phase volume fraction driving force defined by Eq. (3) [l/min]
 K_s : rate coefficient based on adsorbed phase volume fraction driving force defined by Eq. (4) [l/min]
 L : bed length [cm]
 l : volumetric flow rate [cc/min]
 m : weight of adsorbent [gr]
 r : equilibrium parameter defined by Eq. (13)
 S : cross-sectional area of bed [cm]
 t' : time [min]

- u : x/x_{01}
 V : feed volume [cc]
 v : y/y_{01}
 x : volume fraction in liquid phase
 x^* : volume fraction in liquid phase in equilibrium with y , volume fraction in adsorbed phase
 x_{01} : original volume fraction
 y : volume fraction in adsorbed phase
 y^* : volume fraction in adsorbed phase in equilibrium with x , volume fraction in liquid phase
 y_{01} : volume fraction in equilibrium with x_{01}
 z : volume of adsorbed phase per unit mass of adsorbent [cc/gr]
 α : separation factor defined by Eq. (1)
 ϵ : external fractional void
 ρ_b : bulk density of adsorbent [gr/cc]

Literature cited

- 1) Kawazoe, K.: "Kyuchyaku," Shin-Kagakukogaku-Koza, VI-3 b (1958)
- 2) Klammer & van Krevelen: *Chem. Eng. Sci.*, 9, 20 (1958)
- 3) Vermeulen: "Advances in Chemical Engineering," 2, 148 (1958)
- 4) Yano & Tanaka: *Chem. Eng. (Japan)*, 23, 27 (1959)

Fractionation, in Adsorption Tower, of Binary Liquid Hydrocarbon Mixture

T. Yano* and H. Tanaka*

In our previous paper,⁴⁾ a report was made on the adsorption equilibrium (x - y diagram) of binary liquid hydrocarbon mixture, i. e., toluene- n -hexane-silica gel system, and on the separation factor, α , in Eq. (1) which was determined, based on the constant adsorbed phase volume, z .

This paper deals with the adsorption fractionation of binary liquid hydrocarbon mixture with the constant separation factor, α , and adsorbed phase volume, z .

The results obtained are as follows:

- (1) Based on the material balance given by Eq. (2), which is analogous to Vermeulen's constant pattern,³⁾ the second stage-fractionating curve may be represented by Eq. (5) or (6), where t_s' is given by $V(1-x_{01})/l$ and x_s can be calculated from Eq. (8) or (9).
- (2) Experimental results obtained with toluene- n -hexane-silica gel (desorbent-methanol) system are summarized in Table 1. As shown in Fig. 3, curves derived from Eq. (17) give a good x - t' correlation over a wide range of x . Rate coefficient K_s can be determined by Eq. (18) from the observed half-point slope $(dx/dt')_{x=0.5}$.

Rate coefficient for the first stage-fractionating curves as summarized in Table 2 have been calculated using Eq. (19) from the observed half-point slope, $(du/dt')_{u=0.5}$. Curves obtained from Eq. (12)' are in good agreement with the observed results as shown in Fig. 8.

The above-mentioned K_s for the first-and-second stage fractionating curves are plotted against the liquid flow rate, $1/S$. In Fig. 9, these show approximately good agreement with each other.

* University of Osaka Prefecture, Sakai City, Osaka