Advanced Separation Operations 分離操作特論

Monday 10:45-12:15 Class room 講義室:S6-S637 or S4-3F D computer room
Lecturer: Prof. ITO Akira S1 421 aito@chemeng.titech.ac.jp Ext. 2151 担当: 伊東 章 (化学工学専攻)
Text: Materials distributed on the lecture 教科書:随時配布資料による
Evaluation: Reports at each lecture only. 13:00 close. Min. 12 reports. 成績評価:演習レポートによる。当日13:00〆切。12 回以上。
Schedule 講義予定:

10/9(Tue) 1. Introduction, Distillation(1), Vapor-liquid equilibrium 蒸留(1) 気液平衡,単蒸留
10/15 2. Distillation(2), Binary distillation tower 蒸留(2) 2成分系蒸留塔
10/22 3. Absorption(1) 吸収(1)
10/29 4. Absorption(2) 吸収(2)
11/5 5. Extraction 抽出
11/12 6. Adsorption 吸着(1)
■11/19 7. Chromatography 吸着(2), クロマト
11/26 8. Crystallization & Evaporation 晶析・蒸発
12/3 9. Humidity conditioning 調湿
12/10 10. Drying 乾燥
12/17 11. Membrane separation (1) 膜分離(1)
1/7 12. Membrane separation (2) 膜分離(2)
1/17(Thu) 13. Membrane separation (3) 膜分離(3)
1/21 14. Heat transfer 伝熱
1/28 15. Process control 非定常プロセスと制御

Excel sheet template file folders, "aso_*_*" are:
1. [Explorer]
2. "¥¥nest2.g.gsic.titech.ac.jp¥home0"
3. "usr2/ito-a-ac/"

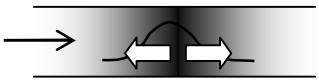
10 吸着とクロマトグラフィー Adsorption and chromatography

1 Mixing model of flow systems 装置内の混合モデル

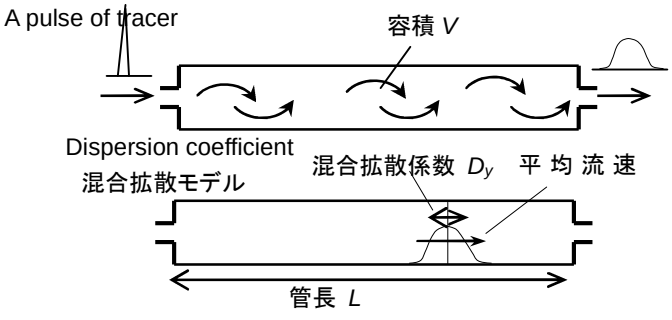
対流項のある1次元拡散に非定常項を考慮すると時間 t と距離 y に関する次式の偏微分方程式である。

対流項つき1次元非定常拡散(移流拡散):

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + v\frac{\partial c_A}{\partial y} = D_y \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} \quad (2.64)$$



この式は, 移流拡散方程式(advection-diffusion equation)や混合拡散モデル, 分散モデル(dispersion model)とも呼ばれ, 化学装置内や環境中の流れにおける拡散・混合を表す基礎モデルである。(図2.60)モデルを一般化するために, ここでの拡散係数は分子拡散係数と異なり, 流れ方向の流体の混合効果を含む混合拡散係数 D_y とする。



Dispersion model

図 2.60 移流拡散(混合拡散モデル)

この偏微分方程式(2.64)を差分化する。時間を Δt , 距離を Δy で区切ると基礎式の各項の差分式は次のようである。

$$\frac{\partial c_A}{\partial t}=\frac{c_n^{p+1}-c_n^p}{\Delta t},\frac{\partial c_A}{\partial y}=\frac{c_{n+1}^p-c_{n-1}^p}{2\Delta y},\frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2}=\frac{(c_{n+1}^p+c_{n-1}^p-2c_n^p)}{(\Delta y)^2},$$

これより差分化された式が次式となる。

$$c_n^{p+1}=c_n^p-(a/2)(c_{n+1}^p-c_{n-1}^p)+b(c_{n+1}^p+c_{n-1}^p-2c_n^p),\ a=\frac{v\Delta t}{\Delta y},b=\frac{D_y\Delta t}{(\Delta y)^2} \qquad (2.65)$$

以下の例題でこの式のインパスル入力とステップ入力条件について数値解法をおこなう。

【例題 2.19 】移流拡散・インパルス入力 Dispersion model-Impulse input-<diff9.xls>

L = 0.2 m, V = 0.2 m^3 の装置内を流体が平均速度 v =3.2×10^{-3} m/s で流入・流出している。平均滞留時間は 62.5 s である。装置内の成分濃度 $c_A[\mathrm{mol/m^3}]$ が均一濃度 $c_{A0}=0.05\,\mathrm{mol/m^3}$ となるトレーサー量は $c_{A0}V=0.01\,\mathrm{mol}$ となる。この量のトレーサーを入口(y =0)でインパルス入力したときの出口(y =0.2 m)での濃度変化を求めよ。拡散係数を $D_y=2.0\times10^{-5}\ \mathrm{m^2/s}$ とする。

(解)図 2.61 のシートの列方向が位置 y で, Δy= 0.01 として y = -0.10～0.46 m の範囲で計算する。(装置前後も同じ混合状態とする Open vessel の取り扱いである。)初期値は y=0 位置, t =0 の節点にのみ濃度 $c_0^0=1.0$ を設定することで上の条件となる。9 行から各セルに差分式(2.65)を設定する。なお上流側端節点(n = 0 または y = -0.10)は拡散の及ばない位置のため $c_n^p=0$, 下流側端節点(n = 56 または y = 0.46)は微係数の左に偏った公式を用いて次式とした。

$$c_n^{p+1}=b(2c_n^p-5c_{n-1}^p+4c_{n-2}^p-c_{n-3}^p)-(a/2)(3c_n^p-4c_{n-1}^p+c_{n-2}^p)+c_n^p$$

9 行を下にコピーすることで数値解となる。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	Δt=	0.25	s							D_y=	2.0E-05	m2/s	a=	0.081
2	Δy=	0.01	m							v=	3.2E-03	m/s	b=	0.080
3	L=	0.2	m											
4	N=	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		12
5	y=	-0.10	-0.09	-0.08	-0.07	-0.06	-0.05	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0.00		
6														
7	t													
8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
9	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.90	0.09	0.00
10	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.81	0.16	0.01
11	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.73	0.22	0.02
12	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.66	0.26	0.04
13	1.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.60	0.30	0.06
14	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.55	0.32	0.08

=E2*B1/B2

=E1*B1/B2/B2

=L8-$N$1*(M8-K8)/2+$N$2*(M8-2*L8+K8)

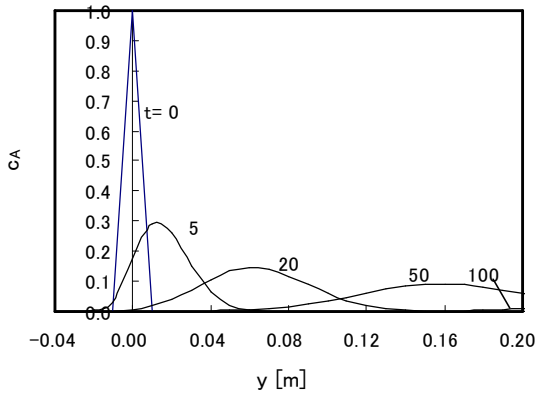
図 2.61 移流拡散問題計算シート

図 2.62 が装置内濃度分布変化であり, トレーサーが広がりながら下流へ移動する様子が示されている。

解析解によると装置内平均濃度 c_{A0} となる量のトレーサーを装置入口でインパルス入力した場合, 出口濃度 c_A の時間変化は次式である[6, p.301]。

$$\frac{c_A}{c_{A0}}=\frac{1}{\sqrt{4\pi(D_y/vL)\theta}}\exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D_y/vL)}\right],\ \theta=\frac{tv}{L} \qquad (2.66)$$

図 2.60 に装置出口濃度(インパルス入力に対する応答)について数値解と解析解を比較した。



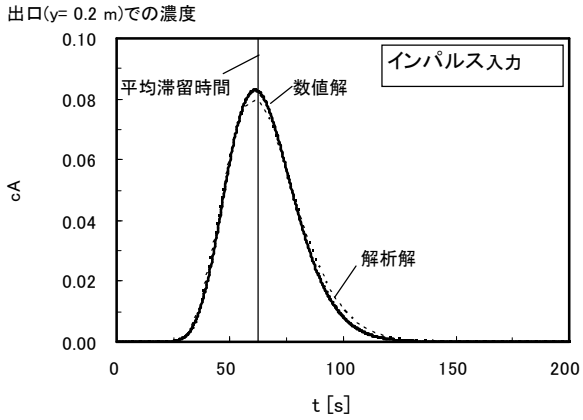


図 2.62 装置内濃度の経時変化 図 2.63 装置出口濃度変化(インパルス応答)

【例 題 2.20 】移流拡散・ステップ入力 Dispersion model –Step input-<diff37.xls>

例題 2.19 と同じ装置・条件で，入り口濃度が $t \geqq 0$ で $c_{A0} = 1.0\ \mathrm{mol/m^3}$ の一定値にステップ変化させた場合の装置内濃度変化と出口濃度を求めよ。

(解)計算シートを図 2.61 に示す。式などは前の例題と同じであり，y =0 の節点値を 1.0 の一定値とする。装置内濃度変化を図 2.65 に，装置出口濃度変化(ステップ応答)を図 2.66 に示す。なお，同条件の解析解は，

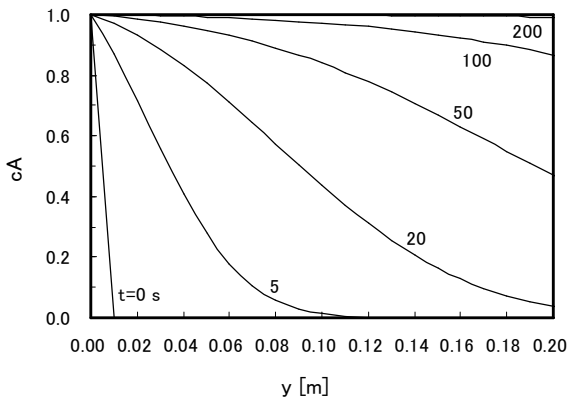
$$c_A = \frac{c_{A0}}{2}\left[\mathrm{erfc}\left(\frac{L - vt}{2\sqrt{D_y t}}\right) + \exp\left(\frac{vL}{D_y}\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{L + vt}{2\sqrt{D_y t}}\right)\right] \qquad (2.67)$$

(erfc()は相補誤差関数) である [7]。図 2.66 中に比較した。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1		Δt=	0.25	s		D_y=	1.2E-04	m2/s	a=	0.081
2		Δy=	0.01	m		v=	3.2E-03	m/s	b=	0.300
3		L=	0.2	m						
4	N=	0	1	2	3	4	5	6	7	8
5	y=	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08
6										
7	t									
8	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9	0.25	1.00	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.50	1.00	0.48	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11	0.75	1.00	0.56	0.21	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12	1.00	1.00	0.(						00	0.00
13	1.25	1.00	0.66	0.35	0.14	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
14	1.50	1.00	0.70	0.40	0.18	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00
15	1.75	1.00	0.72	0.44	0.22	0.09	0.03	0.01	0.00	0.00
16	2.00	1.00	0.74	0.48	0.26	0.12	0.04	0.01	0.00	0.00
17	2.25	1.00	0.76	0.51	0.30	0.15	0.06	0.02	0.00	0.00

=C8-$J$1*(D8-B8)/2+$J$2*(D8-2*C8+B8)

図 2.64 装置出口濃度変化(ステップ応答)



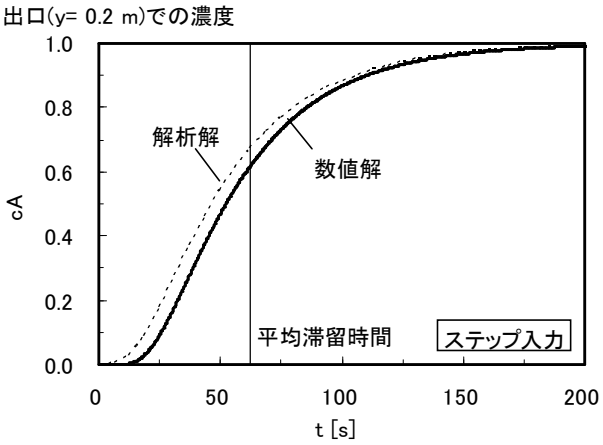


図 2.65 装置出口濃度変化(ステップ応答) 図 2.66 装置出口濃度変化(ステップ応答)

拡散モデルに対比して，装置内の混合を取り扱う簡便なモデルとして槽列モデル Tank-in-series model がよく用いられる。(図 2.67)槽列モデルでは装置容積 V を等分割し，N 個の完全混合槽の連結であると仮定する。

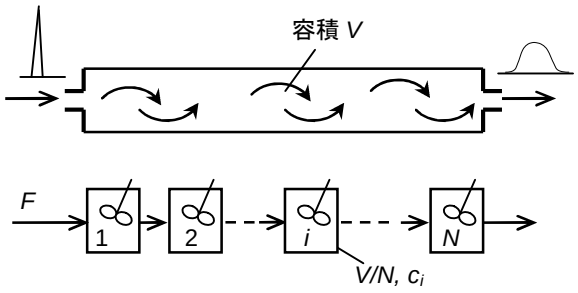


図 2.67 装置内混合の槽列モデル

容積 V の流通装置に溶媒が体積流量 F[m^3/s]で流通している。時間 t = 0 で M [mol]の溶質（トレーサー）が入口から瞬間的に供給されたとする。溶質濃度をc_A [mol/m^3]として，i 番目の槽における溶質の物質収支は，

$$(dc_{A,i}/dt) = (FN/V)(c_{A,i-1} - c_{A,i}) \ (i = 1,2\cdots, N) \qquad (2.68)$$

である。この基礎式を時間を$\theta = (F/V)t$，濃度を$E_i = (V/M)c_{A,i}$で無次元化すると，この問題は各槽の無次元濃度 E_i に関する以下の連立微分方程式を解く問題となる。

$$(dE_1/d\theta) = N(E_0 - E_1) \quad (2.69)$$

$$(dE_i/d\theta) = N(E_{i-1} - E_i) \quad (i = 2,3\cdots, N) \ (2.70)$$

インパルス入力では$E_0 = 0$および，初期条件 $\theta = 0;\quad E_1(0) = N,\qquad E_i(0) = 0 \quad (i = 2,3\cdots, N)$

である。

槽列モデルのインパルス入力における解(インパルス応答曲線)はラプラス変換法で求められ，装置出口濃度 $E(\theta) = E_N(\theta)$ が次式となる[6, p. 323]。

$$E(\theta) = \frac{N}{(N-1)!}(N\theta)^{N-1}\exp(-N\theta) \ (2.71)$$

図 2.68 にインパルス応答曲線の例を示す。横軸（時間軸）の θ =1 が平均滞留時間である。

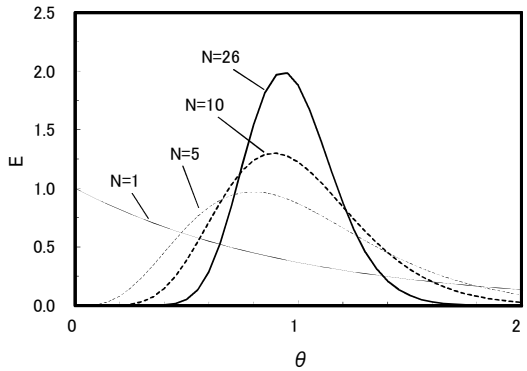


図 2.68 槽列モデルにおけるインパルス応答

【例題 2.21 】完全混合槽列モデルによる移流拡散問題(インパルス入力)の解法 Tank-in-series model-Impulse input-<mix2.xls>

N =26 の場合について，インパルス入力の条件で連立微分方程式(2.70)を解け。

（解）図 2.69 は「微分方程式解法シート」である。i 列が i 槽の濃度を表す。セル B5 に式(2.69)を，C5 以降に式(2.70)を書く。その際，E_{i-1} は一つ前の列の B 行を用いる。12 行の初期値は E1 のみ 26 で他は 0 である。ボタンクリックで積分を実行した結果を図 2.70 で示す。完全混合槽の連結により装置出口で濃度のピークが生成されることがわかる。図中で N=26 の解析解（式(2.71)）と比較した。

	A	B	C	D	E	F	G
1	微分方程式数	26		N=	26		
2	θ=	E1=	E2=	E3=	E4=	E5=	E6=
3	2.50	1.534E-27	9.66E-26	3E-24	6E-23	1E-21	1E
4		E1'=	E2'=	E3'=	E4'=	E5'=	E6'=
5	微分方程式→	-3.99E-26	-2.5E-24	-8E-23	-2E-21	-2E-20	-3E
6							
7	積分区間t=[a,	0					
8	b]	2.5					
9	積分刻み幅Δt	0.05					
10	計算結果						
11	θ	E1	E2	E3	E4	E5	E6
12	0.00	26.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0
13	0.05	7.086	8.925	5.875	2.709	0.989	0.3
14	0.10	1.931	4.865	6.266	5.510	3.727	2.0
15	0.15	0.526	1.989	3.814	4.953	4.903	3.9
16	0.20	0.143	0.723	1.841	3.163	4.126	4.5

=$E$1*(0-B3)
Runge-Kutta
=$E$1*(B3-C3)

図 2.69 槽列モデルのインパルス応答計算シート

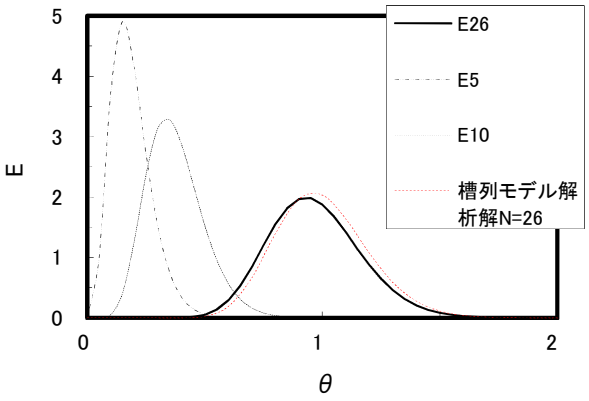


図 2.70 槽列モデルのインパルス応答

同じ槽列モデルで，入力条件がステップ入力の場合は $E_0 = 1$ および，

初期条件　$\theta = 0;$　　$E_i(0) = 0 \quad (i = 1, \cdots, N)$

となる。この条件での式(2.69), (2.70)の解析解は次式である [6, p. 327]。

$$F = E_N = 1 - e^{-N\theta}\left[1 + N\theta + \frac{(N\theta)^2}{2!} + \cdots + \frac{(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!}\right] \qquad (72)$$

（F はステップ入力での無次元出口濃度を表す [6, p. 264]。）

【例題 2.22 】完全混合槽列モデルによる移流拡散問題(ステップ入力)の解法 Tank-in-series model-Step input-<mix4.xls>

N =10 の槽列モデルにおいて，ステップ入力の条件で出口の応答を求めよ。

（解）図 2.71 は前の例題と同じシートで，第 1 槽の B5 の式と初期値（B12）を変えただけである。積分を実行した結果を図 2.72 で示す。槽の数 N により時間遅れ応答が表せる。図中に解析解（式(2.72)）と比較した。

	A	B	C	D	E	F	G
1	微分方程式数	10		N=	10		
2	θ=	E1=	E2=	E3=	E4=	E5=	E6=
3	2.50	1	1	1	1	1	
4		E1'=	E2'=	E3'=	E4'=	E5'=	E6'=
5	微分方程式→	1.389E-10	3.43E-09	4E-08	3E-07	2.2E-06	1E-
6							
7	積分区間t=[a,	0					
8	b]	2.5					
9	積分刻み幅Δt	0.05					
10	計算結果						
11	θ	E1	E2	E3	E4	E5	E6
12	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0
13	0.05	0.393	0.094	0.016	0.002	0.000	0.0
14	0.10	0.632	0.269	0.085	0.021	0.005	0.0
15	0.15	0.777	0.446	0.197	0.071	0.021	0.0
16	0.20	0.865	0.597	0.330	0.150	0.057	0.0

=$E$1*(1-B3)
Runge-Kutta
=$E$1*(B3-C3)

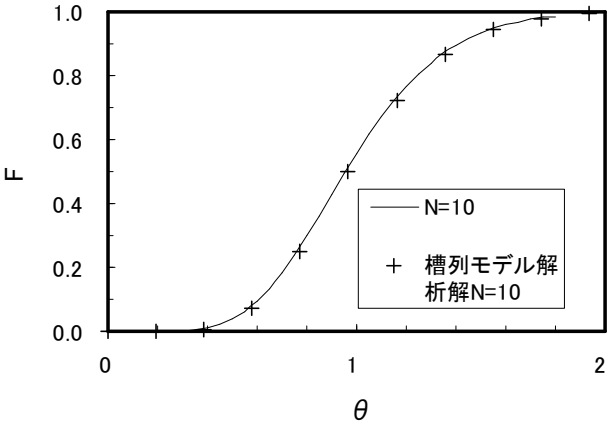
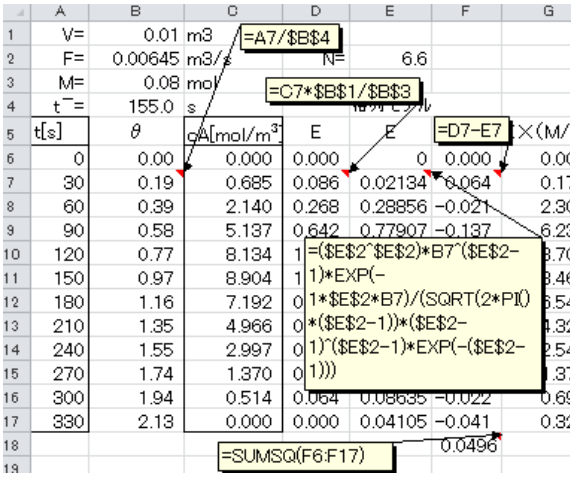


図 2.71 槽列モデルのステップ応答計算シート　　図 2.72 槽列モデルのステップ応答

【例題 2.23 】インパルス入力のパラメータ推定－拡散モデルと槽列モデル－Parameter fitting<mix3.xls>

長さ L=1.0 m，容積 V=0.01 m^3 の充填層に v=0.00645 m/s で溶媒が流通している。M=0.08 mol のトレーサーを入り口でインパルス入力したときの出口濃度応答が図 2.73 の A, C 列のようであった。このデータについて槽列モデルと混合拡散モデルのパラメータを求めよ。

（解）図 2.73 のシートで D 列に E を求め，E 列に槽列モデルの式(2.71)を書く。ただし階乗 $n!$ は n が実数でも計算できるように，スターリングの公式（$n! \cong \sqrt{2\pi n}\, n^n\, e^{-n}$）を用いた。F 列にデータとモデルの残差をとり，F18 にその 2 乗和とする。Excel のソルバー機能により残差 2 乗和を最小にする N の値（E2）を求める。その結果槽列モデルのパラメータとして，N=6.6 が得られた。同様に混合拡散モデルのパラメータを式(2.66)にあてはめて求めると，D_y=5.0×10^{-4} m^2/s となった。これらの比較を図 2.74 に示す。



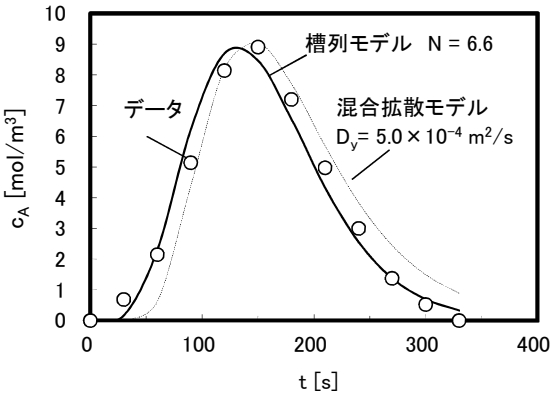
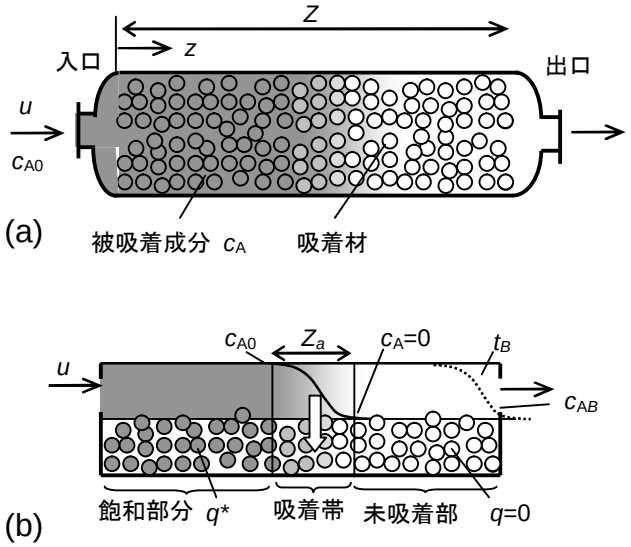


図 2.73 パラメータ推定（槽列モデル）シート 図 2.74　混合拡散モデルと槽列モデルのパラメータ推定

4.2.3 固定層吸着 Fixed-bed adsorption



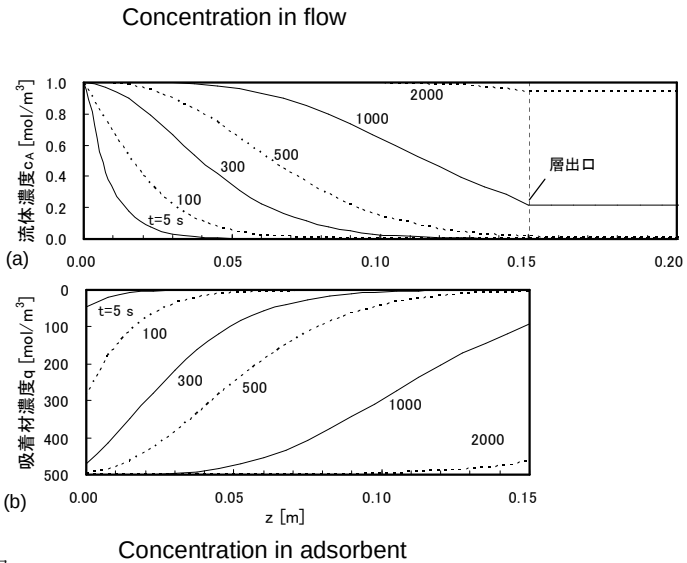
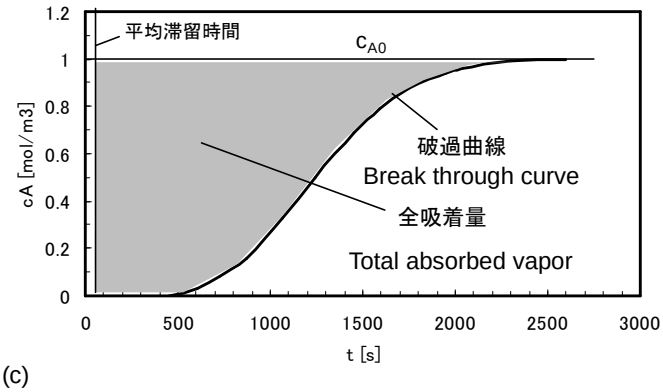


図 4.75 固定層吸着の物質移動 (a)吸着層 (b)濃度分布と破過 Mean residence time



(c)

図 76 シリカゲルによる水蒸気吸着における吸着層内気固濃度変化と破過曲線 2)(a)吸着層内の気相濃度 c_A, (b)吸着材濃度 q (c)破過曲線 (Z =0.15 m, u = 0.06 m/s, D_z =0.0004 m/s, K =500, ka_v =0.02 1/m) <adsp5resuls.xls>

固定層吸着は吸着材層(bed)中に溶液や混合ガスを連続的に流し，被吸着成分を吸層内に吸着固定する。(図 4.27)この操作では時間がたつと吸着剤が飽和して，層出口に成分濃度が表れ，最終的には入口流体濃度と同じになる。図 4.28 はシリカゲルによる空気中の水蒸気の吸着について，吸着層内の流体相と吸着材相の濃度 c_A, q の経時変化を差分法による計算で具体的に示したものである[7)]。送入空気中の水蒸気がシリカゲルに吸着して，吸着材中に容積あたりq=500 倍に濃縮される。しかし吸着材濃度が c_{A0} に平衡な q=500 mol/m^3 になるとその部分での吸着は終了し，吸着が生じる部分は下流へ移動する。この部分の先端が層出口に達する時間が破過点である。最終的には全吸着材が飽和濃度に達して，層出口濃度が入口濃度 c_{A0} と同じになり，吸着操作は終了する。この間の層出口での濃度変化曲線が破過曲線(breakthrough curve)である。

固定層吸着での非定常物質移動を溶媒(流体)濃度 c_A[mol/m^3]と吸着材中の被吸着成分濃度 $\bar{q}[\mathrm{mol/m^3}]$(平均濃度)の 2 変数に関する基礎式で考える。溶媒(流体)濃度 c_A について成分消失を伴う非定常混合拡散モデルを適用し，被吸着成分濃度 $\bar{q}$ に線形推進力近似(LDF)モデル(式(4.19))適用する。簡単のため吸着平衡が線形($q^* = Kc_A$)であらわせるとして，供給溶媒・ガス流速(線速度)を u [m/s]とすると，c_A, q に関する基礎式は次式である[1, p.582)]。

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + u\frac{\partial c_A}{\partial z} = D_z\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \qquad (4.73)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = ka_v(q^* - \bar{q}) = ka_v(Kc_A - \bar{q}) \quad (4.74)$$

(D_z[m^2/s]: 混合拡散係数，ε_b:吸着層空隙率，K :吸着平衡定数)式(4.38)は1次元移流拡散の式(2.63)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。ka_v [s^{-1}]は物質移動容量係数であり，式(4.28)で示したものである。(a_v は層単位体積あたり表面積であり，球形粒子では $(3/R)$ である。)

このモデル式には混合拡散係数が $D_z = 0$ の条件での破過曲線について，次式の解析解(Klinkenberg の近似解[1, p. 583)]が示されている。

$$\frac{c_A}{c_{A0}} \approx \frac{1}{2}\left[1 + \mathrm{erf}\left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}}\right)\right], \quad (4.75)$$

Analytical solution by Klinkenberg

$$\xi = \frac{(ka_v)KL}{u}\left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right), \tau = (ka_v)\left(t - \frac{L}{u}\right)$$

ここでは基礎式の差分解法を試みる。式(4.38), (4.39)を時間を $n\Delta t$ ，距離を $n\Delta z$ で区切り，流

体・溶媒と吸着材濃度の節点値を各々 c_n^p, q_n^p として差分式にすると次式である。

$$c_n^{p+1} = c_n^p - (a/2)(c_{n+1}^p - c_{n-1}^p) + b(c_{n+1}^p + c_{n-1}^p - 2c_n^p) - d(ka_v)K(c_n^p - q_n^p/K)\Delta t \quad ,$$

$$a = \frac{u\Delta t}{\Delta z}, b = \frac{D_{AB}\Delta t}{(\Delta z)^2}, d = \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \qquad (4.76) \qquad \frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = \frac{q_n^{p+1} - q_n^p}{\Delta t} = (ka_v)K(c_n^p - q_n^p/K) \qquad (4.77)$$

【例題 4. 24】固定層吸着の破過曲線<adsp10.xls>

径 0.925 mm のガラスビーズを長さ L=0.40 m，内径 0.0195 m の管内に層空隙率 $\varepsilon_b = 0.367$ で充填する。濃度 $c_{A0} = 0.0025 \mathrm{mol/m^3}$ のクリスタルバイオレット（色素）水溶液を速度 u= 5.63×10^{-6} m/s で流して，ガラスビーズ層に吸着させる[4]。あらかじめ測定した吸着平衡定数は K=9.5 であり，物質移動係数は充填層の相間式(4.34)（Wakao-Funazkuri）から k= 1.205×10^{-5} m/s と推算された。この固定層吸着操作の破過曲線を求めよ。

（解）図 4.29 が差分法による解法シートである。2 行で1組となり，1 行目が c_n^p，2 行目が q_n^p であり，列方向に層入口から出口までの節点位置である。層長さを 20 分割した。8,9 行に初期値，10, 11 行に節点の差分式(4.41),(4.42)を書き，10, 11 行を下にコピーすることで，層内濃度の経時変化が計算できる。図 4.30 に溶媒濃度および吸着材濃度の経時変化を示す。吸着材の飽和濃度の領域が下流に進行する。

層出口(z=0.40 m)での濃度経時変化すなわち破過曲線のグラフを図 4.31 に示した。数値計算は軸方向拡散係数 D_z=1.0×10^{-4} m^2/s と設定することで実測データ[4]と一致した。（なお，溶質の液相拡散係数は D_{AB}=4.6×10^{-10} m^2/s である。）D_z を無視した Klinkenberg の近似解（式(4.40)）より数値解のほうがよく実測の破過曲線を表している。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	Δt=	0.2	s		D_z=	1.0E-04	m2/s	a=	0.056			(kav)K=	0.7391	1/m
2	Δz=	0.02	m		u=	5.6E-03	m/s	b=	0.050			K=	9.5	
3	L=	0.4	m		ε b=	0.367		d=	1.724796			d(kav)K=	1.2748	
4	N=	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
5	z=	-0.020	0.000	0.020	0.040	0.060	0.080	0.100	0.120	0.140	0.160	0.180	0.200	0.2
6														
7														
8	0	0.0025	0.0025	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
9	0		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
10		0.0025	0.0025	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
11	0.2		0.0004	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
12	0.4	0.0025	0.0025	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
13	0.4		0.0007	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00

=D8+($H$2*(E8-2*D8+C8)-$H$1*(E8-C8)/2)-$M$3*(D8-D9/$M$2)*$B$1

=E2*B1/B2

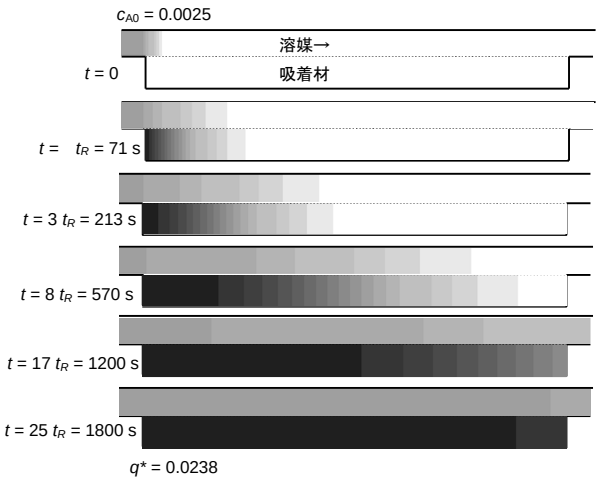
=E1*B1/B2/B2

=(1-E3)/E3

=C8

=C9+$M$1*(C8-C9/$M$2)*$B$1

図 4.77 固定層吸着の差分法による解法<adsp10.xls>



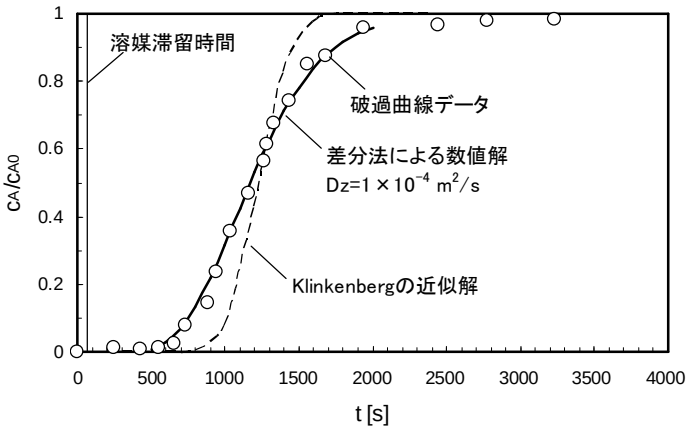


図 4.78 溶媒, 吸着材の濃度変化　　図 4.79 破過曲線の比較<adsp10resuls.xlx>

4.4 クロマトグラフィーChromatography

4.4.1 クロマトグラフィー成分分離のしくみ　　Mechanism of chromatography separation

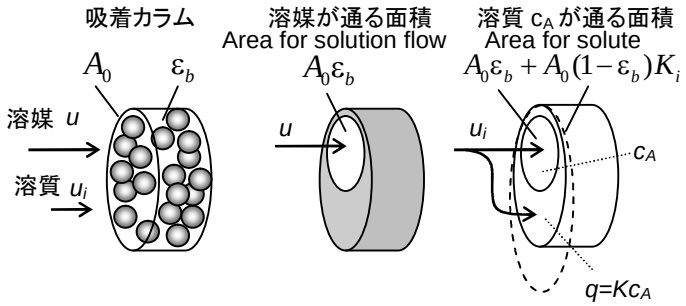


図 4.80 クロマトグラフィーカラムの溶媒流速 u, 溶質流速 u_i

クロマトグラフィー分離では，固定層吸着と同じように吸着材充填カラムを用いるが，入口の混合溶質入力がインパルス入力となる。クロマトグラフィーでは溶質は吸着材に固定されるのではなく，吸着材に対する分配係数 K_i の違いで，カラム通過速度 u_i が異なり，カラム通過時間に差が生じる。結果として，カラム出口で成分毎の濃度ピークとして分離がおこなわれる。

断面積 A_0，層空隙率 ε_b の吸着カラムを通る溶質流速 u と成分流速 u_i について考える。(図 4.32) カラムで溶質が通る断面積は $A_0\varepsilon_b$ である。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 $q = K_i c_A$ の濃度で通るので，全通過断面積は ($A_0\varepsilon_b + A_0(1-\varepsilon_b)K_i$) 相当となる。これより，溶媒と溶質のカラム通過速度の比はこの面積比の逆数となる。

$$\frac{u}{u_i} = \frac{A_0\varepsilon_b + A_0(1-\varepsilon_b)K_i}{A_0\varepsilon_b} = 1 + \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right)K_i \quad (4.78)$$

これより，長さ L のカラムの溶媒の滞留時間を t_R: $t_R = L/u$　　(4.79)

とすると，i 成分のカラム滞留時間すなわち成分ピーク溶出時間 t_{Pi} は次式となる。

$$t_{Pi} = \frac{L}{u_i} = \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right)K_i\right]t_R \quad (4.80)$$

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る。(図 4.33) 以上の考察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，これがクロマトフ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 [1, p. 609]。実際，以下の例題でみるように，このモデルの t_P は実際のクロマトフラフィーにおける溶出成分ピーク位置とあまり違わない。

Mechanism of chromatography separation

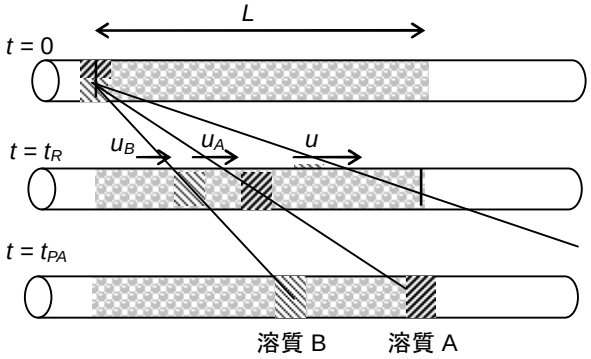


図 4.81 クロマトグラフィーにおける成分分離のしくみ

4.4.2 クロマトグラフィー－混合拡散モデル－Chromatography-Diffusion model-

固定層吸着の解析で用いた混合拡散とLDFモデルによる基礎式(4.38), (4.39)はクロマトグラフィーにも適用できる。ただしクロマトグラフィーでは入口の境界条件がインパルス入力になる。また，吸着平衡定数も固定層吸着では一般にK＞500であるのに対して，K<10以下程度であるのが特徴である。先ず以下の例題で差分法による数値解析例を示す。

【例題 4. 25】クロマトグラフィーの溶出曲線－ガスクロマトグラフ－<chromato6.xls>

長さ L =3 m，管内径 3 mmのカラム，キャリアガス流速 u = 0.094 m/sのガスクロマトグラフがある。キャリアガスの滞留時間は t_R = 31.8 sである。吸着平衡定数 K =2のガス試料を 1×10^{-5} mol(0.25 cm^3)注入した場合の溶出曲線を求めよ。D_z =0.008 m^2/s，$(ka_v)K$ = 1.0 s-1，ε_b =0.5 とする。

(解)図 4.34が差分法による解法シートである。差分式などは例題 4.10と同じである。カラムの長さを20分割しているので，初期入口節点濃度はε_b =0.5を考慮して，c_0^0 =19.3mol/m^3 である。8,9行にこれらの初期値，10, 11行に節点の差分式(4.38),(4.39)を書き，下にコピーすることで，カラム内濃度の経時変化が計算できる。

計算結果を図 4.35に示す。カラム内を試料のピークが広がりながら移動していることが示される。この移動相(キャリアガス)濃度 c_A のカラム出口濃度の変化がクロマトグラムである。(図 4.36)実線の曲線が例題の計算結果である。図中に K=0のインパルス入力解析解(式(2.65))および t_R, t_P を比較して示した。キャリアガスの平均滞留時間 t_R より3倍(1+K)ほど遅れてピークが出る。図 4.36に同じシートで K を変えた場合の計算結果を比較した。成分の吸着平衡定数(分配係数)K により溶出時間が異なることが示される。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	Δt=	0.2	s	D_z=	8.0E-03	m2/s	a=	0.125				(kav)K=	1	1/m
2	Δz=	0.15	m	u=	9.4E-02	m/s	b=	0.071				K=	2	
3	L=	3	m	εb=	0.5		d=	1				d(kav)K=	1	
4	n=	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4
5	z=	-1.20	-1.05	-0.90	-0.75	-0.60	-0.45	-0.30	-0.15	0.00	0.15	0.30	0.45	0.60
6														
7	t													
8	0.00	0.00	0.00	0.00						19.30	0.00	0.00	0.00	0.00
9	0.00									0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00			0.00	0.16	12.70	2.58	0.00	0.00	0.00
11	0.20									3.86	0.00	0.00	0.00	0.00
12	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	8.78	3.40	0.35	0.00	0.00
13	0.40									6.01	0.52	0.00	0.00	0.00
14	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	6.44	3.46	0.68	0.05	0.00
15	0.60									7.17	1.14	0.07	0.00	0.00
16	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.30	5.02	3.26	0.92	0.12	0.01
17	0.80									7.74	1.72	0.20	0.01	0.00
18	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.30	4.14	3.00	1.06	0.20	0.02
19	1.00									7.97	2.20	0.36	0.03	0.00

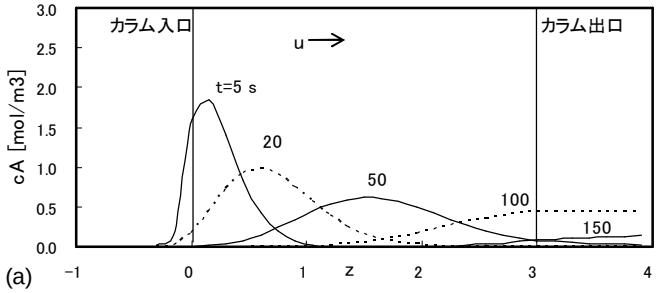
=E2*B1/B2

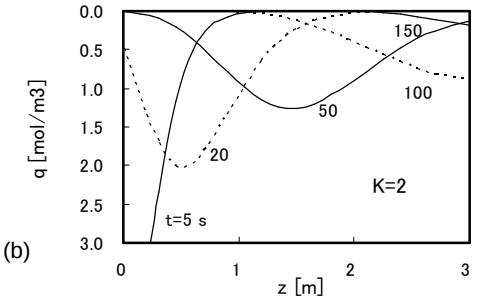
=E1*B1/B2/B2

=J8+(-$H$1*(K8-I8)/2+$H$2*(K8-2*J8+I8))-$M$3(J8-J9/$M$2)*$B$1

=J9+$M$1*(J8-J9/$M$2)*$B$1

図 4.82 クロマトグラフィー計算シート<chiromato6.xls>





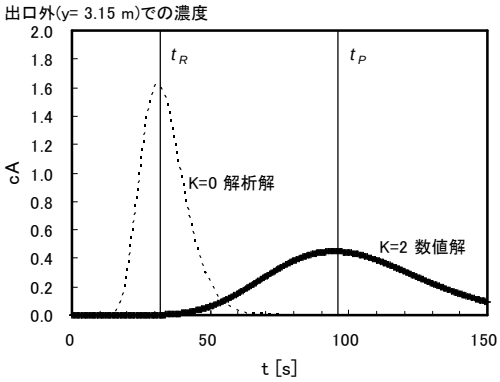


図 4.83 溶媒流れと吸着材濃度の経時変化 図 4.84 カラム出口の溶出ピーク

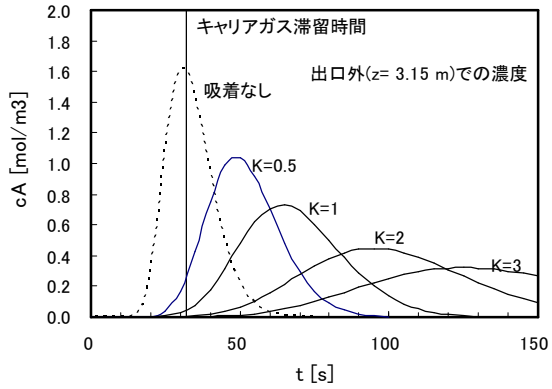


図 4.85 溶出曲線(クロマトグラム)と吸着平衡定数 K の関係

解析的方法でも, クロマトグラフィー条件で基礎式(4.38), (4.39)の近似解が種々提案されている。ここでは Carta の周期境界条件解析を紹介する[1, p.611]。式(4.38)の拡散項を無視した基礎式:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t}+u\frac{\partial c_A}{\partial z}=-\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \qquad (4.81) \qquad \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}=ka_v(q^*-\bar{q})=ka_v(Kc_A-\bar{q}) \quad (4.82)$$

において, 入口($z=0$)の境界条件を

$$c_A(t)=c_{A0},(j-1)(t_F+t_E)<t<j(t_F+t_E)-t_E \qquad (4.83)$$

とする。ここで, j は周期パルスの番号で, t_F がパルスの幅, t_E が周期パルスの間隔である。(図 4.38(a)を参照。)この式をラプラス変換法で解いた解が次式である。

$$\frac{c_A}{c_{A0}}=\frac{r_F}{2r}+\frac{2}{\pi}\sum_{m=1}^{\infty}\left[\frac{1}{m}\exp\left(-\frac{m^2n_F}{m^2+r^2}\right)\sin\left(\frac{m\pi r_F}{2r}\right)\right.$$
$$\left.\times\cos\left(\frac{m\theta_F}{r}-\frac{m\pi r_F}{2r}-\frac{m\beta n_F}{r}-\frac{mrn_F}{m^2+r^2}\right)\right] \qquad (4.84)$$

$$r=\frac{(ka_v)}{2\pi K}(t_F+t_E),\ r_F=\frac{(ka_v)}{\pi K}t_F,\ n_F=\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}\frac{(ka_v)L}{u},\ \theta_F=\frac{(ka_v)t}{K},\ \beta=\frac{\varepsilon_b}{(1-\varepsilon_b)K}$$

この解は周期解であり, 実際は j =1 のパルス入力と出口解のみ意味を持つ。(図 4.38)

【例題 4. 26】クロマトグラフィーの理論溶出曲線－糖成分の溶出－<chromato9.xls>

L = 182 cm, ε_b=0.39 のカラムで, u= 0.0795 cm/s で溶媒を流す。t_F= 500 s 間に c_{A0}= 1.0 mol/m^3 で糖(フルクトース)を入力するとき, カラム出口のピークを求めよ[1, p. 611]。K=0.66, (ka_v)=0.0665 s^{-1}, t_E=2000 s である。

(解)式(4.48)(図 4.38(a))のような入口条件による解(式(4.49))の計算結果を図 4.38(b)に示す。この条件では解の級数([]内の項)は m=4 項で十分であった。図 4.38 で j =1 の入口条件(z=0)と出口解(z=L)が意味を持つ。ピークは t_R の位置で出る。

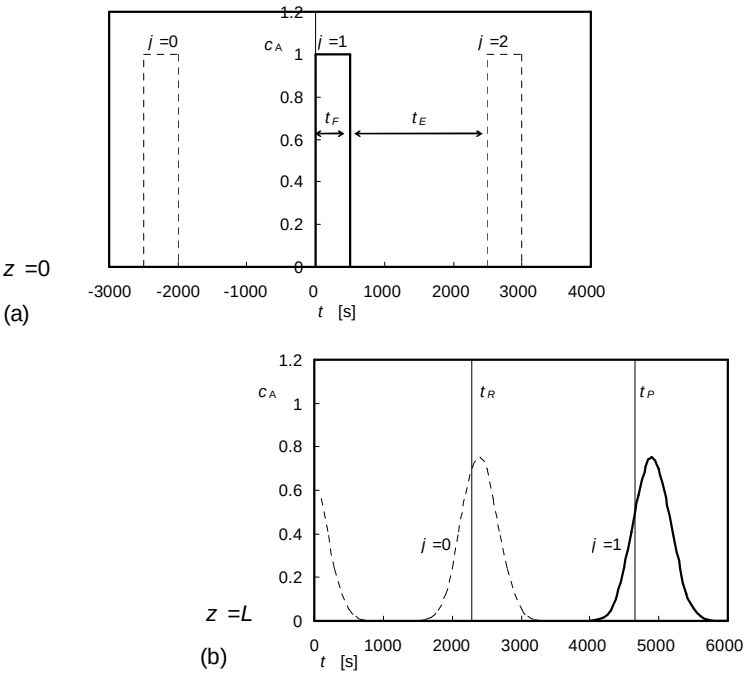


図 4.86 Carta の周期条件解析解, (a)カラム入口境界条件, (b)カラム出口解

4.4.3 クロマトグラフィー－理論段モデル－Ideal stage model of chromatography

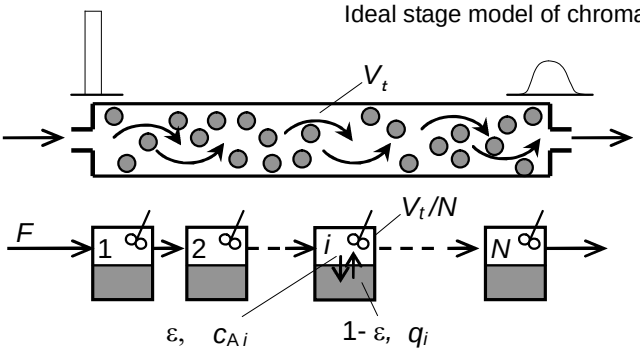


図 4.87 クロマトグラフィーの理論段モデル

移流拡散の問題に完全混合槽列モデル(2 章 2.4.3 節)が考えられたのと同様に, クロマトグラフィーの物質移動にも同様な解析法がある。これは「理論段モデル」[5]と呼ばれ, 槽列モデルを吸着カラムに応用したモデルである。(図 4.39)全容積 V_t [m^3]のカラムに固体吸着剤が空隙率(溶媒相体積割合)ε[-]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]の溶質が瞬間的に供給された場合(インパルス入力)のカラム出口濃度の経時変化を求める。なお, 溶媒中の溶質濃度 c_A [mol/m^3]と吸着剤中の溶質平均濃度 q [mol/m^3]の間に線形吸着平衡 $q = Kc_A$ 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，

$$\frac{dc_{\mathrm{A}i}}{dt}+\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{dq_i}{dt}=\frac{FN}{V_t\varepsilon}(c_{\mathrm{A}\,i-1}-c_{\mathrm{A}i}) \qquad (4.85)$$

である。この式を，$q=Kc_A$ で q を消去し，$H=\dfrac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}$ と置き，時間を $\theta=\dfrac{F}{V_t\varepsilon}t$，濃度を $E=\dfrac{(1+HK)\varepsilon V_t}{M}c_{\mathrm{A}}$ として無次元化すると次式となる。

$$\frac{dE_i}{d\theta}=\frac{N}{(1+HK)}(E_{i-1}-E_i) \qquad (i=1,2\cdots N) \qquad (4.86)$$

この連立常微分方程式のインパルス入力における解はラプラス変換法で得られ，最終 N 段出口濃度の解は次式である。この解は基礎式を比較することで，管内流れの槽列モデルの解（式(2.70)）からも類推できる。

$$E(\theta)=\frac{N}{(N-1)!}\left(\frac{N\theta}{1+HK}\right)^{N-1}\exp\left(-\frac{N\theta}{1+HK}\right) \qquad (4.87)$$

よってカラム出口での溶質濃度変化（溶出曲線）が次式である。

$$c_{\mathrm{A}}(\theta)=\frac{M}{(1+HK)\varepsilon V_t}E(\theta) \qquad (4.88)$$

この式の時間を t に戻して次式となる。

$$c_{\mathrm{A}}=\frac{M}{(1+HK)\varepsilon V_t}\frac{N}{(N-1)!}\left(\frac{NFt}{V_t\varepsilon(1+HK)}\right)^{N-1}\exp\left(-\frac{NFt}{V_t\varepsilon(1+HK)}\right) \qquad (4.89)$$

この解は次式の形式[6]でも同じである。(t_k は混合が無い場合の成分溶出時間。先の t_p に同じ。)

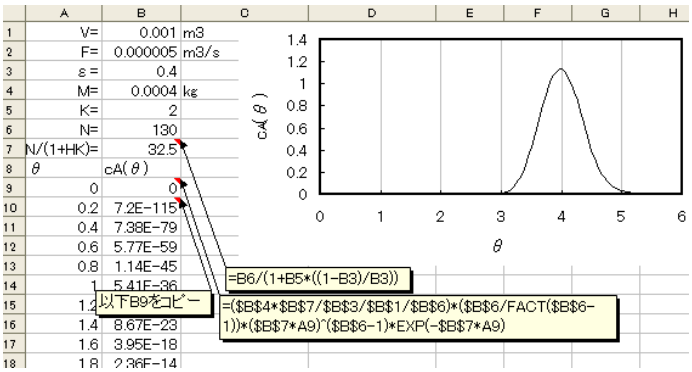
$$c_{\mathrm{A}}=\frac{c_{A0}t_k}{(N-1)!}\left(\frac{N}{t_k}\right)^{N}t^{N-1}\exp\left(-\frac{N}{t_k}t\right),\ t_k=\frac{(1+HK)\varepsilon V_t}{F} \qquad (4.90)$$

【例題 4. 27】クロマトグラフィーの理論段モデル<chromato2.xls>

式(4.53)を計算して，カラム出口濃度 c_{A} におよぼすパラメータ K, N の影響を検討せよ。

（解）操作の条件・仮定を図 4.40 のセル B1:B6 のようにする。9 行以下 A 列に無次元時間 θ を等間隔に設定し，B9 以下 B 列に式(4.53)を書くことで，カラム出口濃度の経時変化が求められる。図中のグラフに結果を示す。溶質のピークが流体の平均滞留時間の $\theta=1$ から遅れて現れることが示されている。

パラメータを変えて計算した結果を図 4.41 で比較した。これをみると段数 N はピークの広がりをあらわし，段数が多いほど溶出ピークが鋭くなるのがわかる。分配係数 K は溶出ピークの平均滞留時間 ($F/(V\varepsilon)$)からの遅れを表す。



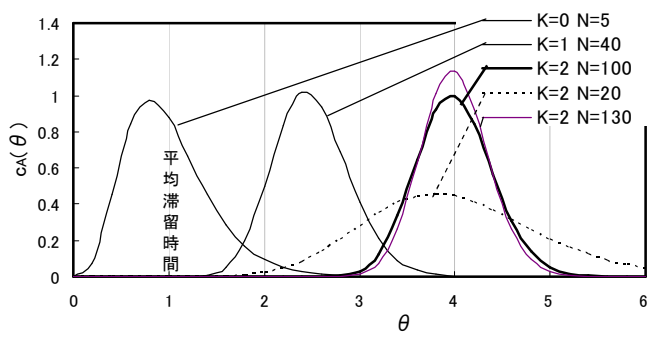


図 4.88 クロマトグラフィーの理論段モデル<chrimato2.xls>　　図 4.89 理論段モデルの K と N の影響

【例題 4. 28】クロマトグラフィーデータからのパラメータ推定<chromato8.xls>

径 1 cm，長さ 0.5 m，ε =0.27 のゲルカラムに溶媒を $F = 5.5\times10^{-9}\ \mathrm{m^3/s}$ で流す。ヘモグロビンを物質量 $M = 1.42\times10^{-6}\ \mathrm{mol}$ インパルス入力したときの溶出ピークが図 4.42 中のデータのように得られた。このデータについて理論段モデルのパラメータを求めよ。

（解）$V_t = 3.9\times10^{-5}\ \mathrm{m^3}$，$H = 2.70$ である。ソルバーを用いて式(4.54)をデータにフィッティングすることで，$K = 0.33, N = 138$ と求められた。（図 4.42）

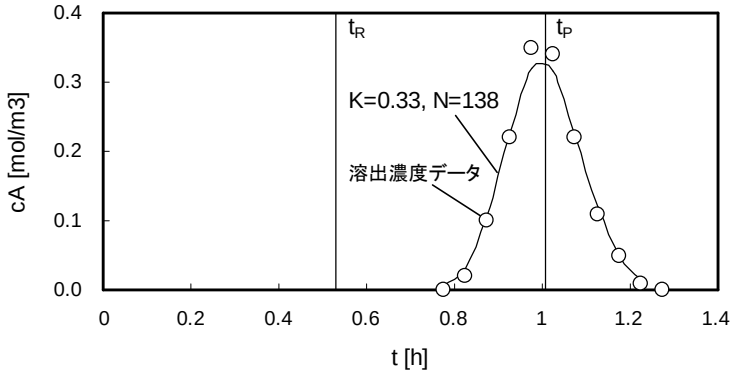


図 4.90 理論段モデルにおけるパラメータ推定

【例題 4. 29】理論段モデルと移流拡散モデルとの比較<chromato7.xls>

例題 4. 11 のガスクトマトグラフの条件（K=2）で，理論段モデルと移流拡散モデルを比較せよ。

（解）例題 4. 11 の数値解の結果を理論段モデルと比較すると，図 4.43 のように N=12 でほぼ一致した。

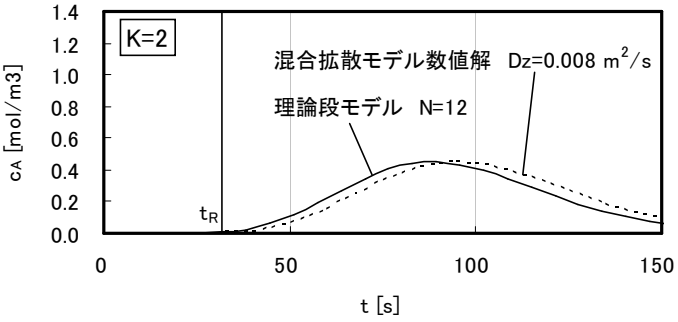


図 4.91 混合拡散モデルと理論段モデルの対応<chromato7.xls>

【Report 7】 Complete <chromato2_ex.xls>. In the sheet, there is a chromato data of a mixture. Determine the parameters, amount, M, and equilibrium constant, K, for the three components, A, B, and C, by fitting method.

【演習レポート 7】<chromato2_ex.xls>をおこなう。グラフのクロマトデータにあてはめることで，成分 A,B,C の量 M と平衡定数 K を決定せよ。