

過渡的物質移動帯の解析と吸着速度の推算方法

Analysis of Mass Transfer Zone in Transient State
and Estimation Method of Adsorption Kinetics

中村 守光*

NAKAMURA Morimitsu

過渡的な物質移動帯の吸着速度を解析した。解析は、定型での物質移動帯の吸着速度の解析モデルを過渡的な物質移動帯に適用して行った。その結果、過渡的物質移動帯における吸着速度を粒内線形物質移動モデルで表すと、係数 (βk_{sav}) の値が一定とならないことがわかった。また、その変化は、粒内有効拡散係数 De と充填層高および流速に関係することがわかった。この関係を用いることで、吸着速度を実用的な方法で推算できる。

The adsorption kinetics of Mass Transfer Zone in transient state was analyzed. The analysis was performed based on an analysis model of the adsorption kinetics of constant pattern. As a result, It has become apparent that value of intraparticle mass transfer coefficient, βk_{sav} in linear driving force model, changed. In addition, it has become apparent that this phenomenon was related to effective intraparticle diffusivity, De , height of adsorbent layer and velocity. A practical estimation method of adsorption kinetics was provided by using these relations.

1. はじめに

加熱再生方式による吸着操作は、塔内の濃度分布が一定の形状(長さ)を保って塔内を進行する、すなわち、物質移動帯が定型となる条件で行われることが一般的である。定型となる条件での装置設計法については、多くの報告¹⁾があり、既に確立されているといえる。

工業装置では常に小型化が求められるが、その1つの方法として吸着操作時間の短縮が挙げられる。吸着時間を短くして負荷を少なくすれば、吸着剤を減量できる。短時間にするほど、吸着剤の充填層高が低くなるので、吸着塔の小型化には有効な方法である。

ただし、物質移動帯が定型になるには、十分に長い充填層高が必要とされる。そこで、切り替え時間を短くすると、吸着剤の充填層が全て物質移動帯となる状態や、さらには物質移動帯が定型になる以前の状態で操作することになる。

定型にいたる以前の過渡的な状態の物質移動帯(以下、過渡的な物質移動帯と呼ぶ)に関して、吸着剤粒子内の吸着量分布まで考慮した数値計算による推算方

* 開発・エンジニアリング本部山梨研究所吸着技術研究室

法がある²⁾。

しかし、実際の装置設計においては、総括物質移動による線形推進力近似の吸着速度モデルを用いて物質移動帯の長さを求める方法が一般的である。そこで、過渡的な物質移動帯となる操作条件においても、同様のモデルを用いた簡易な方法が望まれる。

本報では、NaXゼオライトによる空気中の二酸化炭素の吸着除去を対象にして、窒素をキャリアガスとした二酸化炭素の破過曲線から得た過渡的な物質移動帯に対して吸着速度モデルによる解析を行い、実用的な吸着速度の推算方法を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 純成分系の吸着等温線測定

吸着速度の検討を行う上で、吸着平衡関係は重要な因子である。

本吸着系は二酸化炭素の吸着に窒素が影響を及ぼす多成分吸着系である。そこで、各純成分の吸着等温線を基に吸着平衡関係を推算できるモデルが必要となる。

二酸化炭素および窒素の吸着等温線の測定は、定容法を用いて行った。前処理として、吸着剤を0.1 Pa以

下の真空中で300℃に加熱して再生した。測定は、10, 20, 30℃の温度で行い、二酸化炭素は0～2 kPa, 窒素は0～900 kPaの圧力範囲で吸着等温線を得た。

2.2 破過曲線測定

窒素中の二酸化炭素の平衡吸着量と物質移動帯の測定は、破過曲線測定法を用いた。実験装置をFig.1に示す。なお、測定前の吸着剤の再生は、大気圧での窒素流通下で300℃に加熱して行った。また、吸着カラムは恒温槽内に設置し、一定温度とした。

吸着カラムに窒素を導入し、所定圧まで昇圧した後、マスフローコントローラで流量を制御した窒素（キャリアガス）と微量の二酸化炭素（400 ppm）を混合したガスを導入し、カラム出口に流出する二酸化炭素の濃度変化を測定した。得られた破過曲線から、平衡吸着量と物質移動帯長さを算出した。この操作を温度（5～25℃）、圧力（400～700 kPa）、流速（0.15～0.4 m/s）等の条件を変えて繰り返した。

また、カラムに充填する吸着剤の層高を変えた測定を行い、所定の層高で物質移動帯長さが一定となることを確認した。このときのデータを定型での物質移動帯データ、その層高より低い実験での結果を過渡的物質移動帯データとした。

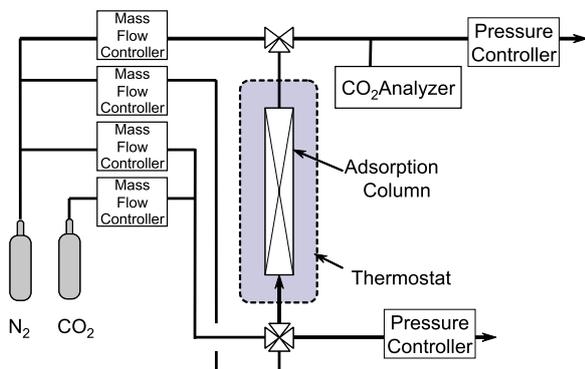


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 実験結果と数値モデル解析

3.1 平衡吸着量

吸着等温線の相関式として、純成分系と共に多成分系への拡張が可能な Dual site Langmuir 式³⁾ (以下 DSL 式と呼ぶ。) を適用した。本式は、単成分系の吸着等温線から得られた定数を、多成分系の吸着量推算に用いることができる。また、吸着速度の解析が必要となる吸着平衡に関わる数値を得るための計算が行いやすいという利点がある。

純成分系における i 成分の吸着量 q_i は

$$q_i = \frac{m_{bi} \times b_i \times P \times y_i}{1 + (b_i \times P \times y_i)} + \frac{m_{di} \times d_i \times P \times y_i}{1 + (d_i \times P \times y_i)} \quad (1)$$

2 成分系での i 成分の吸着量 q_i は

$$q_i = \frac{m_{bi} \times b_i \times P \times y_i}{1 + \sum_{j=1}^2 (b_j \times P \times y_j)} + \frac{m_{di} \times d_i \times P \times y_i}{1 + \sum_{j=1}^2 (d_j \times P \times y_j)} \quad (2)$$

で表され、 m_b, b, m_d, d は DSL 式のパラメータ、 P は全圧、 y は成分の濃度を表す。添え字はガス種である。

二酸化炭素および窒素の吸着等温線データから前述の DSL 式のパラメータを算出して、これを用いることで平衡吸着量を推算できる。Fig.2, および Fig.3 に、実測値と DSL 式による推算値の比較を示す。共に良い一致を示しており、精度良く推算できることがわかる。

窒素共存下での二酸化炭素の平衡吸着量 q_{CO_2} は、実験で得た破過曲線データと吸着カラムの物質収支よ

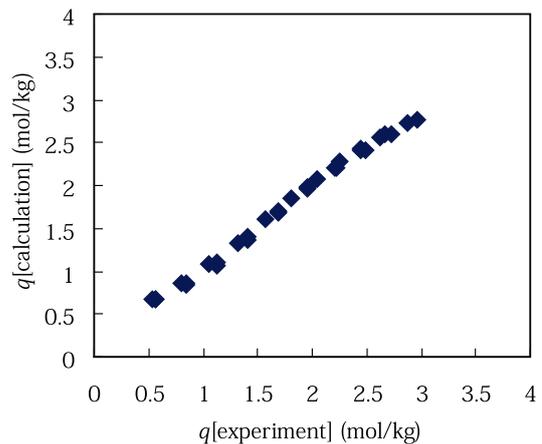


Fig. 2 Correlation of DSL calculation value and experimental value.

q : Amount adsorbed of CO_2 .

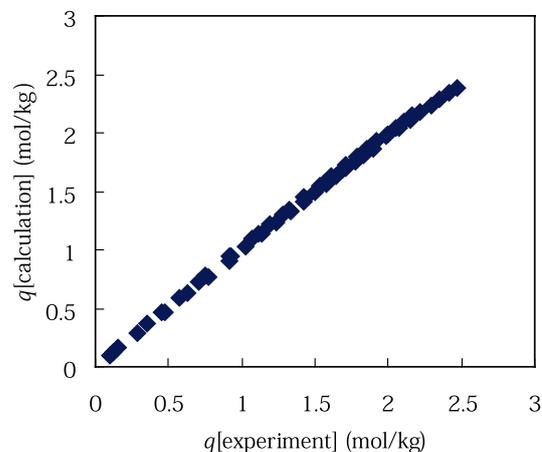


Fig. 3 Correlation of DSL calculation value and experimental value.

q : Amount adsorbed of N_2 .

り、式(3)を用いて算出した。

$$q_{CO_2} = \frac{F \times \left(C_E \times t_E - \int_{t_B}^{t_E} C(t) dt \right)}{W} \quad (3)$$

F : 吸着カラムへの導入流量 (m³/s)

t_B, t_E : 破過および平衡時間 (s)

C_E : 平衡濃度 (mol/m³)

$C(t)$: 時間 t でのカラム出口濃度 (mol/m³)

破過曲線の測定から得た窒素共存下での二酸化炭素の平衡吸着量の実測値と、各純成分のDSL式パラメータを用いて窒素の影響を考慮した推算値との比較をFig.4に示す。実測値に対し推算値は若干大きな値を示しているものの、吸着速度の解析に用いる上で十分な精度を持つ。

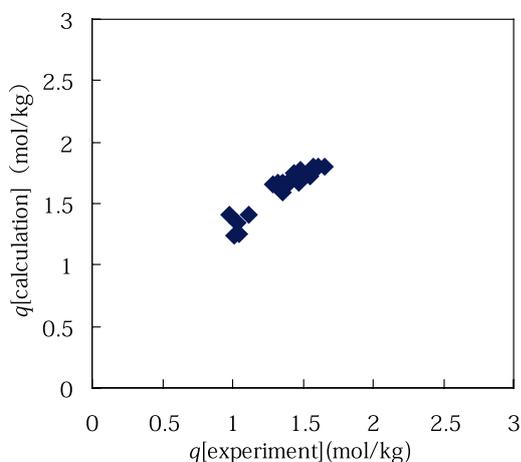


Fig. 4 Correlation of DSL calculation value and experimental value.

q : Amount adsorbed of CO₂ with N₂ carrier.

3.2 吸着速度

破過曲線測定で得られた物質移動帯の長さから、式(4)で定義される吸着速度モデルの総括物質移動係数 $K_F a_V$ を算出した。

$$y \frac{\partial q}{\partial t} = K_F a_V (C - C^*) \quad (4)$$

なお、物質移動帯の長さを求める方法および総括物質移動係数の算出は、下記のモデルが成立すると仮定して求めた。

$$Za = \frac{t_E - t_B}{t_E - f(t_E - t_B)} Z \quad (5)$$

$$K_F a_V = \frac{u}{Za} \int_{C_B}^{C_E} \frac{dC}{(C - C^*)} \quad (6)$$

Za : 物質移動帯長さ (m)

Z : 吸着剤の充填層高 (m)

f : 破過曲線の形状に関わる数値

u : 流速 (m/s)

$K_F a_V$: 総括物質移動係数 (1/s)

C_B : 破過点での濃度 (mol/m³)

$\int_{C_B}^{C_E} \frac{dC}{(C - C^*)}$: 吸着等温線の積分より求まる移動単位数 (-)

層高のみ変更した実験の破過曲線から得られた、層高と物質移動帯長さの関係を Fig.5 (0.38 m/s, 550 kPa, 10°C) に示す。

層高が高くなるに従い物質移動帯は長くなり、本条件では0.9 m以上ではほぼ一定、つまり物質移動帯は定型となった。層高が0.9 m以下では、物質移動帯の長さは変化しており、過渡的な状態にあることがわかる。

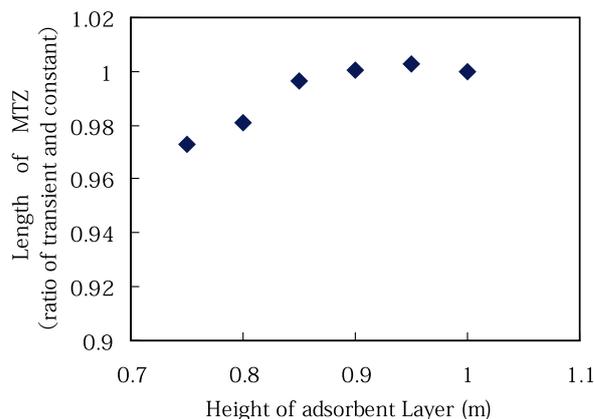


Fig. 5 Relations of length of MTZ and height of the adsorbent layer.

物質移動帯が定型であるなしに関わらず、吸着剤粒子内部の拡散機構自体は吸着質と吸着剤の組み合わせによる。そこで、定型での物質移動帯データに対して吸着速度に関するモデル解析を行った後、得られた結果と同モデルを過渡的物質移動帯データの解析に適用することを試みた。

以下、定型での物質移動帯データのモデル解析について記す。

破過曲線測定で得られた $K_F a_V$ は、吸着剤表面とガス相間の境膜物質移動抵抗、および吸着剤内部の物質移動抵抗よりなる。

$$\frac{1}{K_F a_V} = \frac{1}{k_F a_V} + \frac{1}{\beta k_S a_V} \quad (7)$$

$k_F a_V$: 境膜移動係数 (1/s)

$k_S a_V$: 粒子内の移動係数 (kg/(m³·s))

β : 吸着係数 (m³/kg)

境膜に関する速度係数の算出は、Chuの相関式を用いて推算した⁴⁾。

また、粒子内拡散の理論解と線形推進力近似モデルの比較検討から、 $\beta k_S a_V$ は次の式(8)で近似できることが報告されている⁵⁾。なお、定数15は、物質移動帯が定型の場合での近似値とされている。

$$\beta k_s a_v = \frac{15De(1-\varepsilon)}{r^2} \quad (8)$$

De : 粒内有効拡散係数 (m²/s)
 r : 吸着剤粒子半径 (m)
 ε : 空隙率 (-)

ここで、有効拡散係数 De は、剤内部の細孔、および表面の拡散モデルで表されるモデルを採用した。

$$De = Dp + \rho_s D_s \frac{\partial q}{\partial C} \quad (9)$$

Dp : 細孔内の有効拡散係数 (m²/s)
 ρ_s : 粒子密度 (kg/m³)
 D_s : 表面拡散係数 (m²/s)
 $\frac{\partial q}{\partial C}$: DSL 式より求めた窒素中の CO₂ 吸着等温線の微分値 (kg/m³)

細孔内の拡散に関する Dp は分子拡散係数等から推算可能である⁶⁾が、粒子内表面の拡散に関する D_s は、実験的に求める必要がある。そこで、実験より得られた K_{Fav} に対して、上記モデルを基にして解析を行い、表面拡散係数を求めた。表面拡散に関しては、表面被覆率 θ と関係付けられることが報告⁷⁾されている。表面被覆率は、平衡吸着量の推算が可能である DSL 式を用いて式 (11) より算出した。

$$D_s = f\left(\frac{1}{1-\theta}\right) \quad (10)$$

$$\theta = \frac{q_{CO_2}}{m_b + m_d} \quad (11)$$

適用した結果を Fig.6 に示す。 θ が増加するに伴って、 D_s は増加することがわかる。これは、既報告と同様の傾向を示している。よって、本検討の吸着系では、表面拡散を考慮したモデルの適用が可能である。

本図の関係から、吸着平衡関係から算出できる θ を用いれば、 D_s が一義的に決定できる。

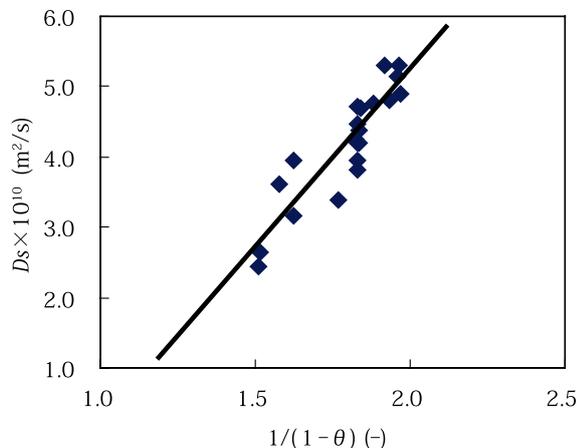


Fig. 6 Relationship of surface coverage θ and surface coefficient D_s .
 Line : estimation value based on equation(10).

Fig.7 に、破過曲線測定の実験結果から求めた De の実測値と、式 (9) から (11) よりなるモデルから算出した推算値の比較を示す。良い相関性を示しており、本モデルの適用で De の推算も可能であることがわかった。

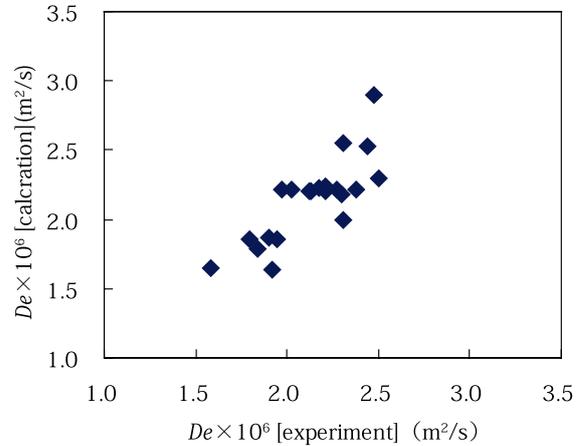


Fig. 7 Correlation of calculation value, equation(9), and experimental value of effective diffusion coefficient De .

前述した通り過渡的な状態の物質移動帯は層高が低いほど短くなるので、 K_{Fav} は大きな値になる。

ここで、式 (7) の粒子外の物質移動に関わる $k_p a_v$ は、Chu 提案の推算法⁴⁾から層高には依存しないことが明らかである。そこで、粒子内部の物質移動係数 $\beta k_s a_v$ が大きな値になることを示す。

$\beta k_s a_v$ と De の関係式 (8) は、層高が十分長い場合の近似であり、定数である 15 は、

$$\frac{De(1-\varepsilon)}{r^2} \left(\frac{h}{u}\right) \quad (12)$$

h : 充填層高 (m)
 u : 流速 (m/s)

で表される無次元パラメータを用いた破過曲線の数値解析より定められた⁵⁾。

本定数に関しては、圧カスイング吸着操作の数値解法に関する検討で、操作条件の変数になるとの報告⁸⁾もある。

そこで、式 (8) を

$$\beta k_s a_v = \frac{\Omega De(1-\varepsilon)}{r^2} \quad (13)$$

として、 Ω を過渡的物質移動帯データから得た $\beta k_s a_v$ と式 (9) から算出した De を用いて求めた。

$$\Omega = \beta k_s a_v / \left(\frac{De(1-\varepsilon)}{r^2}\right) \quad (14)$$

次に、実験条件から式 (12) の無次元パラメータの値を算出して、 Ω との関係を整理した。

Ω と無次元パラメータの関係を Fig.8 に示す。

なお、図では、 $\Omega/15$ と $\frac{15De(1-\varepsilon)}{r^2}\left(\frac{h}{u}\right)$

(以下、これを X と標記する。)の関係で示した。

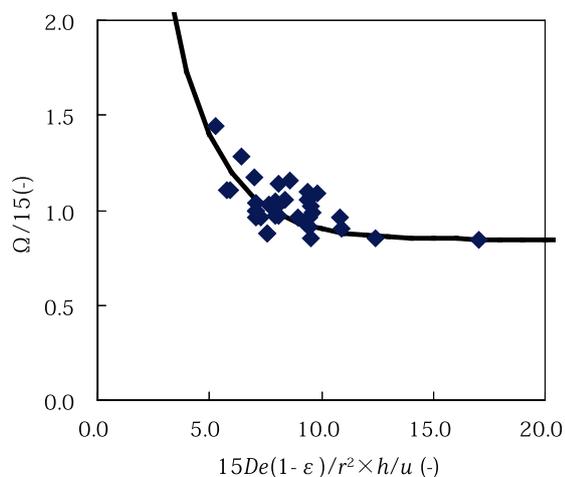


Fig. 8 Relationship of $\Omega/15$ and $15De(1-\varepsilon)/r^2 \times h/u$.
Points : experimental value, Line : estimation value based on equation(14).

X の変化に対応して、 Ω が変化することがわかる。Fig.8は、 X が小さくなる(吸着剤の層高が低い)ほど Ω は大きな値になり、これにより $K_f a_v$ が大きくなるので、物質移動帯の長さは短くなることを表している。

また、 X が所定以上の値になると Ω は一定の値になるので、 $K_f a_v$ も一定の値となり、物質移動帯長さが一定、つまり定型になることを表している。

本関係により、物質移動帯の長さが変化する過渡的な状況も含めて $K_f a_v$ が決定できるとともに、物質移

動帯長さの算出も可能となる。

4. まとめ

定型の物質移動帯を基にして吸着速度に関する数値モデルの検討を行い、その結果を定型にいたる前の過渡的な物質移動帯に適用して解析することで、吸着速度を推算する実用的な方法を得ることができた。

本方法を応用することで、短時間切り替えのような剤層高が低く過渡的となる条件でも、物質移動帯の長さの推算が可能となる。また、所定の吸着操作に対して、定型近似適用の可否に利用することも可能である。

参考文献

- 1) 竹内雍. 最新吸着技術便覧. 東京, エヌ・ティー・エス, 1999, 719-792.
- 2) 橋本健治, 三浦孝一. 吸着技術ハンドブック, 東京, エヌ・ティー・エス, 1993, 444-456.
- 3) Mathias, P. M.; Kumar, R.; Moyer, J. D. Jr.; Schork, J. M.; Srinivasan, S. R.; Auvil, S. R.; Talu, O. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (7) .2477-2483 (1996) .
- 4) 化学工学会編. 化学工学便覧. 改定6版. 丸善, 1999, 709-710.
- 5) 河添邦太郎. 化学工学. 31, 354-358 (1967) .
- 6) Suzuki, M. *Adsorption Engineering*, Tokyo, Kodansha, 1990, 67-70.
- 7) Yang, R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Boston, Butterworth, 1987, 113-117.
- 8) Nakao, S.; Suzuki, M. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (2) , 114-119 (1983) .