

# 吸着速度解析演習のための簡易シミュレータ

清田佳美\*

Simple simulator of adsorption reactor for beginner exercises

Yoshimi SEIDA\*

## Abstract

A simple analysis simulator for the adsorption reactor was produced for the exercises of beginners who are learning separation technology using adsorption. For the users of this simulator, the basic theory of the adsorption model and the use of simulator were explained showing some examples of the simulations.

## 1. 緒言

筆者はこれまで分離技術会における技術者養成講座（テキスト、竹内雍 著、分かり易い吸着の測定と解析<sup>1)</sup>）を行ってきたなかで、吸着材の性能・特性評価ツールを用いたデータ解析演習を行ってきた。吸着分離技術において分離反応器の設計およびプロセス運転条件を解析することは効率的な分離パフォーマンスを発揮するためにとても重要である。図1に吸着分離システムの設計体系と各段階における適用技術、支援ツールの概要を示している。吸着分離技術において平衡吸着データは最も基本的な吸着材性能情報である。平衡吸着データを取り扱うモデルには、実務レベルで吸着等温線が多用されている。半経験的モデルや吸着理論に基づくモデルを用いたデータフィッティングにより平衡吸着モデルの（吸着材性能）パラメータを決定したもので、初心者でも比較的容易に適用できる。吸着分離プロセスが速度論に基づく場合には、吸着速度データを取り扱い、吸着速度モデルの（移動物性）パラメータを決定する必要がある。いずれも、モデルのパラメータ取得や決定が吸着分離プロセスの設計において最も基本的で最初に検討が必要な項目である。吸着平衡や吸着速度に関わる解説書や専門書は多数あるものの、吸着速度解析の理解は理論式を見るだけでは困難もあり、解析ソフトウェアを使った演習により反応器の分離特性や動

\*東洋大学自然科学研究室 〒112-8606 東京都文京区白山 5-28-20

Natural Science Laboratory, Toyo University, 5-28-20 Hakusan, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8606, Japan

特性を実感することがとても有効である。速度解析に用いるソフトウェアは多数あるが、初学者が無償で演習利用できるものは必ずしも多くない。オルガノ株式会社はパルス応答・破過応答シミュレーションソフトや擬似移動層クロマト分離シミュレーションソフトを無償で提供している。ベンダーが提供するソフトウェアの場合はとても便利であるが経済的な負担が大きい点で初学者が気軽に使えるものは案外少ない。多くの研究者・技術者は独自に解析コードを作って利用している。無償で利用できる初学者演習用のソフトウェアは必ずしも多くない。

本報では、初学者向けの演習用ツールとして、吸着モデル解析の基礎理解を支援する演習ソフトについて解説する。現在はだれもが容易にパソコンを利用できることから、汎用性、利便性を考慮してマイクロソフトエクセルのVBAを使用している。なお、本解説および演習用エクセルファイルは、初学者向けの技術講習会、セミナー、大学の講義（反応工学）で利用しているものをまとめたものである。

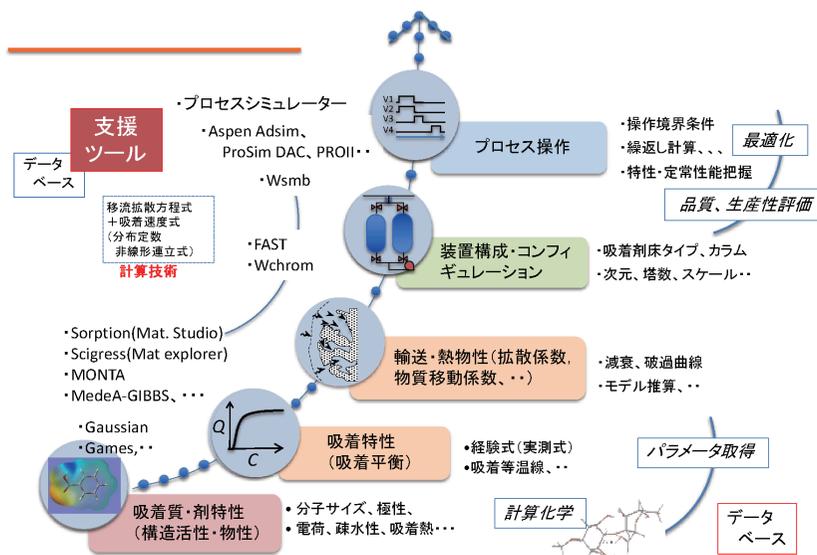


Fig. 1 吸着分離システム体系と支援ツール

## 2. 吸着モデル

気相もしくは液相に存在するターゲット物質（吸着質）がこれらの相中に存在する吸着材（固相）に吸着するプロセスを想定する。吸着方法は回分式と連続流通式を想定する。吸着平衡については一般的な吸着等温線を利用するモデルを考える。実際、多くの現場では吸着等温線を実測もしくは文献等により確保し用いていることが多い。経験式を用いるのは、複雑なメカニズムを気にせずに実験・運転条件に依存した吸着挙動を比較的容易に表すことができるからである。一般的な吸着分離プロセス解析モデルでは、吸着等温線はラングミュア型およびフロイントリッヒ型を想定している。多くの場合、この2種類の吸

着等温線で対応可能である。

吸着材の粒子サイズは吸着性能に影響する重要な因子であり、粒子サイズが単分散の定形の場合にはその表面積は容易に計算できる。粒子径が不均一でかつ粒径分布がある場合には1つの代表値によって粒子サイズや粒子数を規定することが適当ではない場合もある。吸着材密度は比較的容易に測定可能であることから、不均一な吸着材の場合には重量基準で吸着等温線データを取得すればこれを利用することで吸着材サイズに関するパラメータを用いずにシミュレーションすることが可能である。

本報では水蒸気の吸着を例に吸着プロセスを考える。飽和水蒸気圧については(1)式のTeten式<sup>2)</sup>により計算する。Teten式より例えば80℃の飽和蒸気圧475.3hPaが求まり、(2)式より飽和水蒸気量 $292.08\text{g}/\text{m}^3$  ( $0.292\text{g}/\text{L}$ )を求めると、相対湿度RH80%の場合における水蒸気量 $0.292 \times 0.8 = 0.2336\text{g}/\text{L} = 0.013\text{mol}/\text{L}$ が得られる。

$$\text{飽和水蒸気圧SVP}(T) = 6.11 \times 10^{(7.5T/(237.5+T))} [\text{hPa}] \quad (1)$$

$$\text{飽和水蒸気量} = 217 \times \text{SVP}(T) / (T+273) / (18 \times 1000) [\text{mol}/\text{g}] \quad (2)$$

### 3. 回分型吸着プロセス

#### 3.1 簡易吸着速度モデル

均一単分散サイズの球形吸着材における吸着プロセス全体を最も簡略化したモデルである。このモデルでは吸着材に分配された吸着質の量の時間変化だけを考える。モデルにおいて記述する吸着プロセスは(3)式に示す総括的な吸着速度のみである。吸着材内の吸着質の濃度は均一とするモデルであり、取り扱いの最も簡単な吸着速度モデルであることを念頭に利用する必要がある。吸着の駆動力は、吸着平衡における平衡吸着量と実吸着量の差を用いている。ここで、 $k$ は見かけの吸着速度定数である。

$$dq/dt = k(C_e - C_t) \quad (3)$$

時刻  $t$  におけるリザーバーの水蒸気濃度  $C_t$  とこの濃度における平衡吸着量  $q$  の関係は、反応器の容量を  $V$ 、水蒸気の初期濃度を  $C_0$ 、吸着材の量を  $w$  とすると(4)式で表される。

$$C_t = C_0 - \frac{w}{V} q \quad (4)$$

吸着平衡時の濃度を  $C_e$  とすると(3)、(4)式を用いて吸着量  $q$  の経時変化は(5)式で表される。

$$q = \frac{V}{w} \left( C_0 - C_e - e^{-\left(\frac{w}{V}kt + \log(C_0 - C_e)\right)} \right) \quad (5)$$

実測値と(5)式から得られる吸着量変化の曲線をカーブフィッティングすることにより吸着速度を最も簡易に評価することが出来る。吸着量の経時変化や吸着に伴うリザーバー濃度の減衰曲線は見かけの吸着速度定数  $k$  の値に依存する。実測値を良好にフィッ

ティング出来ないケースでは、吸着速度を支配する他の要因（吸着材内の拡散や吸着材高分子の緩和速度など）があると考えられ、その点を考慮したモデルによる解析が必要である。

### 3.2 回分系の均一拡散吸着モデル

均一な物質移動の場を想定し次に示す仮定のもとに構築している回分系反応器の吸着速度を表すモデルである。吸着質の吸着材粒子内の拡散および吸着サイトにおける瞬時吸着（吸着サイトでは瞬時に吸着平衡に達するものとし、吸着速度を考えない）を考慮する。吸着質は拡散によって吸着材内に移動し、吸着材（球形粒子）に吸着する。吸着量はラングミュア型もしくはフロイントリッヒ型吸着等温線（瞬時平衡吸着）に従うものとする。回分反応器中の気（液）相濃度は均一、吸着質の拡散係数は定数（一定値で表される）とする。吸着材表面と反応器中の気（液）相間の界面における物質移動抵抗は考慮せず、すなわち、吸着材内の物質移動が吸着プロセスを律速する（吸着速度を支配する）ものとする。

通常、数理モデルはシステムの挙動やダイナミクスの理解を体系的かつ俯瞰的に捉えることを可能とするために一連のモデル式を無次元化して数値計算するが、本報の演習では直感的に理解しやすいことを優先して無次元化を行わずに数値計算を行っている。

球状吸着材内のマスバランス（連続の式）は（6）式で表される。式の導出は Appendix I に示す。

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_r}{\partial r} \right) - \rho \frac{\partial q_r}{\partial t} \quad (6)$$

系全体のマスバランス（回分容器中の吸着質量）＝（初期の回分容器中の吸着質量）－（吸着材中の吸着質量）から（7）式が導かれる。

$$V_R C_{R,t} = V_R C_{R,t=0} - N_p \int_0^R 4\pi r^2 (C_{r,t} dr + \rho q_{r,t} dr) \quad (7)$$

ここで、 $V_R$ 、 $C_{R,t=0}$ 、 $N_p$ 、 $D$ 、 $\rho$  はそれぞれ、回分容器の容積、回分容器内の吸着質の初期濃度  $C_R^{ini} = C_{R,t=0}$ 、吸着材の粒子数、吸着質の吸着材内における拡散係数および吸着材の密度を表す。反応器内の気（液）相濃度は（8）式のマスバランスを満たす。ここで、 $Q_t$ 、 $q_r$ 、 $C_{adsorbent}$  はそれぞれ吸着材全体の時刻  $t$  における吸着量、吸着材の  $r$  位置における吸着量および吸着材内の気（液）相中の吸着質の量を表す。

$$C_{R,t=0} V_R = C_{V,t} V_R + N_p (Q_t + C_{adsorbent})$$

$$\text{より、} C_{V,t} = C_{R,t=0} - N_p (Q_t + C_{adsorbent}) / V_R \quad (8)$$

$$\text{ただし、} C_{adsorbent} = \int_0^R 4\pi r^2 C_r dr, \quad Q_t = \int_0^R 4\pi r^2 \rho q_r dr$$

吸着質の反応器内気（液）相濃度と吸着量との間に（9）式のいずれかの吸着等温式が成り立つこととする。

$$\begin{aligned} \text{ヘンリー型吸着等温式} & \quad q = KC \\ \text{フロイントリッヒ型吸着等温式} & \quad q = k_F C^n \end{aligned} \quad (9)$$

$$\text{ラングミュア型吸着等温式} \quad q = \frac{k_L q^{max}}{1+k_L C}$$

ここで、 $K$ 、 $k_F$ 、 $n$ 、 $k_L$ 、 $q^{max}$ は吸着材および吸着条件に依存する吸着平衡パラメーターであり実測値をもとに決定する。上述の通り吸着材の任意の半径位置の領域においては、吸着量と吸着材中の気（液）相濃度の関係はそれぞれ次式で表される。

$$q_r = k_F C_r^n \tag{10}$$

$$q_r = \frac{k_L q^{max}}{1+k_L C_r} \tag{11}$$

吸着材1粒子あたりのある時刻  $t$  における吸着質の分配量  $M_t$  (吸着量+収着量) は (12) 式で求めることができ、これより吸着材全体の分配量は、 $N_p M_t$  となる。

$$M_t = \int_0^R 4\pi r^2 (C_{r,t} + \rho q_{r,t}) dr \tag{12}$$

シミュレーションに向けた (6) 式の離散化方法について Appendix II に示す。数値計算する際には、境界条件を適切に反映する離散化が必要であり、この点も Appendix II で示している。

## 4. 連続流通型吸着プロセス

### 4.1 $K_F a_v$ モデル

本モデルは連続吸着カラムを想定したモデルである。カラムに充填した吸着材に吸着質を含む流体を連続的に流通して接触させ、吸着材に吸着させて分離するプロセスである。このシステムにおいては、流体の流れ、分散、吸着質の拡散と吸着というプロセスが同時に起こるが、モデルを簡単にするため吸着質の拡散と流体の分散を無視するという簡易モデルが  $K_F a_v$  モデルである。吸着速度に関しては回分型モデルの節で説明したように、流体側と吸着材側の吸着質の濃度差や平衡吸着量と現吸着量との差を駆動力とし、吸着プロセスにおける粒子内拡散過程を総括物質移動係数を用いる速度式に丸め込むモデルである。モデルはとてもシンプルになるものの、吸着プロセスを線形速度式 ((15) 式) に簡素化することから観測される現象と整合するケースは限定される。詳細については既報の論文を参照されたい<sup>3)</sup>。

以下、ヘンリー型の吸着等温線を用いて破過曲線をシミュレートする方法について説明する。本モデルで用いている理論式 (連続の式、吸着等温線、吸着速度式 (総括物質移動モデル) を (13)~(15) 式に示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} - \rho \frac{\partial q}{\partial t} \tag{13}$$

$$q = KC \tag{14}$$

$$\frac{dq}{dt} = k_F a_v (q_e - q_{x,t}) \quad (15)$$

ここで、 $u$  はカラム内に流通する試料の流速を表す。これらの式を離散化し (16) 式の差分式を得て数値計算する。(Appendix III)

$$C_i^N = \left[ -u\Delta t(C_i^O - C_{i-1}^O)/\Delta x + C_i^O + \rho K_F a_v q_i^O \Delta t \right] / (1 + \rho K_F a_v K \Delta t) \quad (16)$$

ここで上付きの文字O、Nはそれぞれ時刻  $t$  における既知の値、時刻  $t + \Delta t$  における未知(未来)の値であることを表す。(16) 式は既知の値 ( $C^O, q^O$ ) のマスバランスを用いて未来の値 ( $C^N$ ) を求める陽解法の離散式である。

微分方程式からなるモデルを数値計算するため離散化する際は、計算速度や収束性を考慮すると陰解法(陰的に離散化した差分方程式を用いる解法)を適用するのがよいが、一連の差分方程式のマトリックスを解くことになる。Appendix IIは理論式を陰的に(未来の時間におけるマスバランスを用いて)離散化する手続きを示している。離散化に際し、物理的に現象と整合するように差分式を導くことは重要であり計算時の発散を回避できる。そこで、風上法、中心差分を基本とする離散化を行っている。数値計算の収束性の速さから陰解法で数値計算を行うと良い。本例では球形粒子の吸着材を対象としているが、形状が異なる粒子の拡散についてはCrankやCarthlowの成書<sup>4,5)</sup>があるのでそれを参照していただきたい。

## 4.2 現象を厳密に表すモデル

吸着プロセスで見られる現象を厳密にモデル化するもので、多数のモデルが提案されている。基本的な要素は、(13) 式に流れの分散項を加え、吸着速度式には吸着材表面における境膜物質移動抵抗、吸着材内の拡散を考慮するものである。厳密なモデルによって得られる破過曲線と簡素化したモデルによって得られる破過曲線の比較により信頼と適用性の評価を行なった報告が多数ある。現象論的に厳密にモデル化したものはシミュレーションに要する数値計算時間も増えることから演習ではモデルの紹介と、計算結果の比較について説明することに留めている。

## 4.3 数値計算手順

4.1節に示した $K_F a_v$ モデルについて、以下にVBAのプログラミングおよび数値計算の手順を示す。

- ①理論式から差分方程式(離散化式)に書換える。
- ②エクセルのVBAを起動する。
- ③VBAプログラム構成(アルゴリズム)
  - ①配列宣言\* (使用する記号,  $t, x, C, q$ などの型宣言)
  - ②計算パラメータの設定
  - ③初期値の割当て  $C_i (i = 1 \sim 10) = 0, q_i (i = 1 \sim 10) = 0$  (N, Oの両方とも)
  - ④変数の初期値設定

- ⑤計算の本体部分のプログラム（離散化式）  
 $C^0 \rightarrow C^N$ を求める ( $i=1 \sim N$ )  $\rightarrow C^N$ から $q^N$ を求める
- ⑥求めた $C_N^N$ 、 $q^N$ を次の計算ステップで用いる $C^0$ 、 $q^0$ に格納
- ⑦ $C_N^N$ （カラム出口濃度）を出力する（セルに書き出す）
- ⑧時間を更新し、次の時刻における値を計算する⑤以降を繰り返す。
- ④数値計算実行
- ① $L=30$ 、 $K=1$ 、 $\rho=1$ 、 $u=0.1$ 、 $N=10$ 、 $\Delta x=L/N$ 、 $\Delta t=0.001$ とし、まず、 $K_F a_v=0.00001$ から計算をしてみる。うまく収束解が得られない場合は $\Delta t$ を小さくしてみる。
- ⑤結果の表示  
 各時間における $C_N^N$ の値を時間に対してプロットすると、このプロットが破過曲線になる。 $C_N^N$ の値をエクセルのセルに書き出して、計算後にグラフにする。

## 5. 計算演習

### 5.1 操作画面

演習ファイルの操作画面を図2示す。本シートで計算におけるパラメータを各ゾーンで入力する。吸着材に関する情報（Zone A）、計算条件の基本パラメータ設定（Zone B）、吸着質の初期値の設定（Zone C）、反応器および吸着速度に関するパラメータを設定（Zone E, F）する。実測データはゾーンDにてデータを指定する。ゾーンEもしくはFにて計算するモデルのパラメータを適宜調整してシミュレーションする。各ゾーンで計算に必要なパラメータの入力が済んだのち、VBAを起動してシミュレーションを実行する。計算結果はグラフに表示される。データフィッティングを行う場合にはモデル計算値との整合性を目視で確認し、吸着速度パラメータのチューニング（パラメータを変更して再計算する）をマニュアルで行う。

### 5.2 計算例

エクセルシートで各値を入力後、VBAの計算開始ボタンをクリックすることでマクロを実行することができる。表1および図3に回分型の均一拡散吸着モデルの計算条件および結果（反応器内の濃度減衰曲線）をそれぞれ示す。各パラメータの値によって減衰曲線がどのように変化するか確認してほしい。表2および図4に連続系の $K_F a_v$ モデルの計算条件および結果（破過曲線）をそれぞれ示す。各パラメータの値によって破過曲線がどのように変化するか確認してほしい。

Zone A 吸着材情報	
吸着材	PVA gel fiber
重量 WA	1 [g]
吸着材密度 RO	0.5 [g/cm <sup>3</sup> ]
サイズ(球形粒子)	
半径 r	0.1 [cm]
体積 VA	0.0042 [cm <sup>3</sup> ]
粒子数 NA	477.7 [個]
【吸着等温線】	
Langmuir type	
KL =	0
qmax =	0
Frundlich type	
kF =	3. E+05 [L/g]
nF =	2.1 [-]

Zone C 環境条件	
温度 Temp =	25 [°C]
飽和蒸気圧 PS =	31.69 [hPa]
相対湿度 RH =	80 [%]
水蒸気量 Wmo (g) =	0.02 [g/L]
Wmo (mol) =	1. E-03 [mol/L]
プロセス切替え	
温度 Temp2 =	60 [°C]
時刻 Tchange =	1800 [s] (F8)
飽和蒸気圧 PS2 =	199.37 [hPa]

備考：  
飽和水蒸気量[g/m<sup>3</sup>]=217\*飽和水蒸気圧/(t+273.15)

Zone B 数値計算条件	
座標刻み N	10 [-]
meshsize dr(=r/N) =	0.01 [-]
時間刻み dt =	0.001 [s]
計算時間：	
1st process; Tend =	1800 [s]
2nd process; Tend2=	1800 [s]
計算精度	
誤差(マスバラ)	<input type="text"/>

Zone D 実測値(減衰, 破過(流通系)データ)	
時間 [s]	C0: 初期値 C/C0 [-]

Zone E 回分型プロセス	
リザーバー容積 VR	<input type="text"/> [cm <sup>3</sup> ]
【簡易吸着速度モデル】	
kR =	<input type="text"/> <span>計算開始</span>
【均一拡散モデル】	
拡散係数 DA=	<input type="text"/> [cm <sup>2</sup> /s] <span>計算開始</span>

Zone F カラム連続型プロセス	
カラム長さ L =	<input type="text"/> [cm]
カラム容積 VC =	<input type="text"/>
試料流速 u =	<input type="text"/> [cm/s]
充填空隙率epsi =	<input type="text"/> [-]
吸着材充填量	0 [g]
【kFavモデル、分散・拡散無視】	
kFav[mol/cm <sup>2</sup> s] =	<input type="text"/> <span>計算開始</span>
【拡散・吸着モデル、分散無視】	
DA [cm <sup>2</sup> /s] =	<input type="text"/> <span>計算開始</span>

図2 計算設定画面

表1 回分式吸着の計算条件

計算条件	記号	単位	Case I	Case II	Case III	Case IV
回分容器の容積	$V_R$	[L]	0.5	0.5	0.5	0.5
反応器温度	Temp	[K]	313	313	313	313
相对湿度	HR	[%]	78	75.4	78.5	75.4
吸着材粒子数	$N_p$	[-]	600	700	800	1.0.E+09
吸着等温線パラメータ	$k_F$	[L/g]	700	700	700	700
	$n_F$	[-]	2	2	2	2
吸着剤半径	$R$	[cm]	0.1	0.1	0.1	0.0006
拡散係数	$D$	[cm <sup>2</sup> /s]	1.0.E-07	1.1.E-07	1.4.E-07	3.0E-11

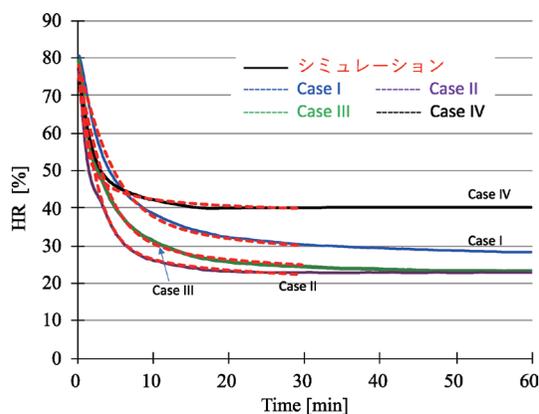


図3 回分式吸着の計算結果\*

表2 計算条件表 (連続吸着モデル)

	Case I	Case II	Case III	Case IV	Case V
$L =$			30		
$K =$	0.1	1	1	1	2
$\rho =$			1		
$K_F a_v =$	1	1	0.1	0.01	0.1
$u =$	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05
$C_0 =$			0.01		

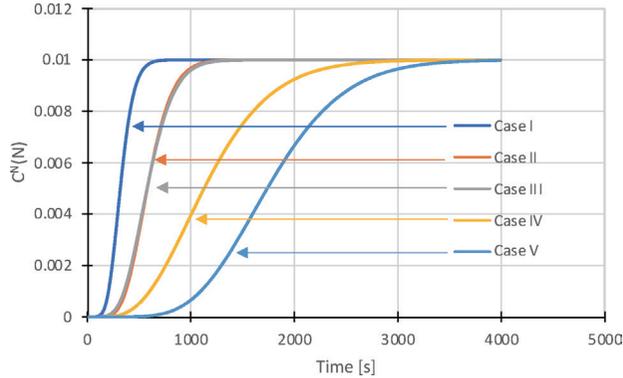


図4 連続吸着系（カラム吸着）の破過曲線シミュレーションの例

### Appendix I

本報は初心者向けの演習用資料とすることから、補足資料として詳細を記す。吸着質の球状吸着材内部における拡散移動を表す理論式を導出する。まず、連続の式（吸着質の系内マスバランス）を以下の通り導く。吸着材内のマスバランスは、次式のように（吸着材内の吸着質蓄積量）＝（拡散で入ってくる吸着質量）－（拡散で出て行く吸着質量）－（吸着材に吸着した量）と表される。

$$4\pi r^2 \Delta r (C_{r,t+\Delta t} - C_{r,t}) = \Delta t \left( 4\pi r^2 D \frac{\Delta C_{r,t}}{\Delta r} - 4\pi (r - \Delta r)^2 D \frac{\Delta C_{r-\Delta r,t}}{\Delta r} \right)$$

両辺の次元は、 $[\text{cm}^3][\text{mol/L}] = [\text{s}][\text{cm}^2][\text{cm}^2/\text{s}][\text{mol/L}][1/\text{cm}]$  である

これより、

$$4\pi r^2 \frac{(C_{r,t+\Delta t} - C_{r,t})}{\Delta t} = \frac{4\pi r^2 D}{\Delta r} \left( \frac{\Delta C_{r,t}}{\Delta r} - \frac{\Delta C_{r-\Delta r,t}}{\Delta r} + \left( \frac{2\Delta r}{r} + \frac{\Delta r^2}{r^2} \right) \frac{\Delta C_{r-\Delta r,t}}{\Delta r} \right)$$

左辺の極限をとると（ $\Delta \rightarrow 0$ ）、

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} 4\pi r^2 \frac{(C_{r,t+\Delta t} - C_{r,t})}{\Delta t} = 4\pi r^2 \frac{\partial C_{r,t}}{\partial t}$$

右辺の極限をとると

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{4\pi r^2 D}{\Delta r} \left( \frac{\Delta C_{r,t}}{\Delta r} - \frac{\Delta C_{r-\Delta r,t}}{\Delta r} + \left( \frac{2\Delta r}{r} + \frac{\Delta r^2}{r^2} \right) \frac{\Delta C_{r-\Delta r,t}}{\Delta r} \right) \\ \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{4\pi r^2}{\Delta r} D \left( \frac{\partial C_{r,t}}{\partial r} - \frac{\partial C_{r-\Delta r,t}}{\partial r} + \left( \frac{2\Delta r}{r} + \frac{\Delta r^2}{r^2} \right) \frac{\partial C_{r-\Delta r,t}}{\partial r} \right) &= 4\pi r^2 D \left( \frac{\partial^2 C_{r,t}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{r,t}}{\partial r} \right) \\ &= 4\pi r^2 D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_{r,t}}{\partial r} \right) \end{aligned}$$

となることから、次式を得る。

$$\frac{\partial C_{r,t}}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_{r,t}}{\partial r} \right)$$

ここで、

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta r} \left( \frac{\Delta C_{r,t}}{\Delta r} - \frac{\Delta C_{r-\Delta r,t}}{\Delta r} \right) = \frac{\partial^2 C_{r,t}}{\partial r^2}, \quad \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left( \left( \frac{2}{r} + \frac{\Delta r}{r^2} \right) \frac{\Delta C_{r-\Delta r,t}}{\Delta r} \right) = \frac{2}{r} \frac{\partial C_{r,t}}{\partial r}$$

吸着を考える場合は、吸着した分、濃度は減少することを考慮する。

$$\begin{aligned} & 4\pi r^2 \Delta r (\Delta C_{r,t+\Delta t} - \Delta C_{r,t}) \\ &= \Delta t \left( 4\pi r^2 D \frac{\Delta C_{r,t}}{\Delta r} - 4\pi (r - \Delta r)^2 D \frac{\Delta C_{r-\Delta r,t}}{\Delta r} \right) \\ & \quad - 4\pi r^2 \Delta r \rho (q_{r,t+\Delta t} - q_{r,t}) \\ \frac{\partial C_{r,t}}{\partial t} &= D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_{r,t}}{\partial r} \right) - \rho \frac{\partial q_{r,t}}{\partial t} \\ \text{もしくは、} \quad \frac{\partial C_{r,t}}{\partial t} &= D \left( \frac{\partial^2 C_{r,t}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{r,t}}{\partial r} \right) - \rho \frac{\partial q_{r,t}}{\partial t} \end{aligned}$$

## Appendix II

回分型反応器におけるの拡散方程式を例に、数値計算に向けて離散化（差分方程式の導出）する手順および数値計算の手順を示す。変数について、古い時刻の値（old data）を上付き文字O、新しい時刻の値（時間刻み  $\Delta t$  後の未来の値）を上付き文字Nを付して表す。

$$\begin{aligned} \frac{C_r^N - C_r^O}{\Delta t} &= D \left( \frac{\partial^2 C_r^N}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_r^N}{\partial r} \right) - \rho \frac{q_r^N - q_r^O}{\Delta t} \\ \frac{C_r^N - C_r^O}{\Delta t} &= D \left( \frac{C_{r+\Delta r}^N - 2C_r^N + C_{r-\Delta r}^N}{\Delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{C_{r+\Delta r}^N - C_{r-\Delta r}^N}{2\Delta r} \right) - \rho \frac{q_r^N - q_r^O}{\Delta t} \\ \frac{C_r^N - C_r^O}{\Delta t} &= D \left( \frac{C_{r+\Delta r}^N - 2C_r^N + C_{r-\Delta r}^N}{\Delta r^2} + \frac{C_{r+\Delta r}^N - C_{r-\Delta r}^N}{r\Delta r} \right) - \rho \frac{q_r^N - q_r^O}{\Delta t} \end{aligned}$$

$$\text{ここで、} \quad q_r^N = k_F C_r^{N^n}, \quad q_r^O = k_F C_r^{O^n}$$

これより、次式のように陰的に離散化した差分方程式を用いて解を求める三項方程式を得る

$$\begin{aligned} \frac{C_r^N - C_r^O}{\Delta t} &= D \left( \frac{C_{r+\Delta r}^N - 2C_r^N + C_{r-\Delta r}^N}{\Delta r^2} + \frac{C_{r+\Delta r}^N - C_{r-\Delta r}^N}{r\Delta r} \right) - \rho \frac{q_r^N - q_r^O}{\Delta t} \\ \Delta r^2 (C_r^N - C_r^O) &= \Delta t D \left( C_{r+\Delta r}^N - 2C_r^N + C_{r-\Delta r}^N + \Delta r \frac{C_{r+\Delta r}^N - C_{r-\Delta r}^N}{r} \right) - \rho \Delta r^2 (q_r^N - q_r^O) \\ \Delta r^2 (C_r^N - C_r^O) &= \Delta t D \left( C_{r+\Delta r}^N - 2C_r^N + C_{r-\Delta r}^N + \Delta r \frac{C_{r+\Delta r}^N - C_{r-\Delta r}^N}{r} \right) - \rho \Delta r^2 (q_r^N - q_r^O) \\ -\Delta r^2 C_r^O &= C_{r+\Delta r}^N \left( \Delta t D + D \frac{\Delta t \Delta r}{r} \right) + C_r^N (-\Delta r^2 - 2\Delta t D) + C_{r-\Delta r}^N \left( \Delta t D - D \frac{\Delta t \Delta r}{r} \right) - \rho \Delta r^2 (q_r^N \\ & \quad - q_r^O) \end{aligned}$$

上式の左辺の変数 (Old data  $C_r^0$ ) は既知の値、右辺の変数は  $\Delta t$  時間後の未来の値 (New data  $C_r^N$ ) であることを意味し、境界条件を反映した式を含む一連の差分方程式からなるマトリックスを数値計算して解を得る。式の右辺には未知数と既知数の吸着量  $q$  があるが、未知数  $q^N$  を  $C_r^0$  の値を用いて  $C_r^N$  を一旦求め、求めた  $C_r^N$  を用いて  $q_r^N$  を決定し、この値を用いて再度上式を解いて  $C_r^N$  を求める。この繰り返し計算を行って  $q_r^N$  の収束解を得ることができる。

境界条件については以下の通り離散化する。離散化の際、空間座標軸は吸着材の中心位置を原点とし、吸着材の外表面の座標、すなわち、吸着材の半径を  $R$  ( $i = N$ ) とする。ただし、この  $N$  は座標軸の分割数である。連続の式は、以下のとおり離散化される。

$$\frac{C_i^N - C_i^0}{\Delta t} = D \left( \frac{C_{i+1}^N - 2C_i^N + C_{i-1}^N}{\Delta r^2} + \frac{C_{i+1}^N - C_{i-1}^N}{(i\Delta r)\Delta r} \right) - \rho \frac{q_i^N - q_i^0}{\Delta t}$$

$$-\Delta r^2 C_i^N = C_{i+1}^N \left( \Delta t D + D \frac{\Delta t}{i} \right) + C_i^N (-\Delta r^2 - 2\Delta t D) + C_{i-1}^N \left( \Delta t D - D \frac{\Delta t}{i} \right) - \rho \Delta r^2 (q_i^N - q_i^0)$$

( $r = 0, R$  における離散化式)  $i = 1, 2, 3, \dots, N-1, N, N+1$  (= 反応容器内)

$r = R = N \Delta r$  ( $i = N$ ) における濃度は反応器の気(液)相濃度に等しいと考え次式を得る。

$$C_{i+1} = C_{N+1} = C_{R,t} = C_R^{ini} - N_p(Q_t + C_{adsorbent})/V$$

したがって、連続の式は、 $i = N$  (吸着材粒子外表面) では、

$$-\Delta r^2 C_N^0 = (C_R^{ini} - N_p Q_t / V) \left( \Delta t D + D \frac{\Delta t}{N} \right) + C_N^N (-\Delta r^2 - 2\Delta t D) + C_{N-1}^N \left( \Delta t D - D \frac{\Delta t}{N} \right)$$

$$- \rho \Delta r^2 (q_N^N - q_N^0)$$

$$-\Delta r^2 C_N^0 + \rho \Delta r^2 (q_N^N - q_N^0) - (C_{R,t} - N_p Q_t / V) D \Delta t \left( 1 + \frac{1}{N} \right)$$

$$= C_N^N (-\Delta r^2 - 2\Delta t D) + C_{N-1}^N \Delta t \left( 1 - \frac{1}{N} \right)$$

$i = 1$  では中心の対称性 (微分値 = 0) から、離散化式で中心を  $i = 1$  と設定し離散化すれば、 $C_2 = C_0$  になる (中心を  $i = 0$  とするならば  $C_{-1} = C_1$ )。以下の式は  $C_2 = C_0$  とする場合の離散化式を表している。

$$-\Delta r^2 C_1^0 = C_2^N \left( \Delta t D + D \frac{\Delta t}{1} \right) + C_1^N (-\Delta r^2 - 2\Delta t D) + C_0^N \left( \Delta t D - D \frac{\Delta t}{1} \right) - \rho \Delta r^2 (q_1^N - q_1^0)$$

$$-\Delta r^2 C_1^0 + \rho \Delta r^2 (q_1^N - q_1^0) = C_2^N (2\Delta t D) + C_1^N (-\Delta r^2 - 2\Delta t D)$$

よって三項方程式は  $r = 0, 0 < r < R, r = R$  において以下の式で表される。

$$C_1^N (-\Delta r^2 - 2\Delta t D) + C_2^N (2\Delta t D) = -\Delta r^2 C_1^0 + \rho \Delta r^2 (q_1^N - q_1^0) \quad (i=1 (r=0))$$

$$\begin{aligned}
 & C_{i-1}^N \Delta t D \left(1 - \frac{1}{i}\right) + C_i^N (-\Delta r^2 - 2\Delta t D) + C_{i+1}^N \Delta t D \left(1 + \frac{1}{i}\right) \\
 & = -\Delta r^2 C_i^0 + \rho \Delta r^2 (q_i^N - q_i^0) \quad (i=2 \sim N-1 \ (0 < r < R)) \\
 & -\Delta r^2 C_N^0 + \rho \Delta r^2 (q_N^N - q_N^0) - \left(C_R^{ini} - \frac{N\rho Q_t}{V}\right) D \Delta t \left(1 + \frac{1}{N}\right) \\
 & = C_N^N (-\Delta r^2 - 2\Delta t D) + C_{N-1}^N \Delta t D \left(1 - \frac{1}{N}\right) \quad (i=N \ (r=R))
 \end{aligned}$$

総吸着量 $M_t$ を表す式を離散化し次式が得られる。

$$M_t = N_p \sum_{i=1}^N \{4\pi(i\Delta r)^2 C_i^N + 4\pi(i\Delta r)^2 q_i^N\} \Delta r$$

ただし、 $\Delta r=R/N$

拡散方程式を離散化することによって得られる三項方程式のマトリックスはThomas法で容易に解くことが出来る。

### Appendix III

連続吸着モデルの $K_T\alpha_v$ モデルの離散化および計算手順（陽解法）。

カラム内の連続の式から差分方程式を導出する手順を示す。この離散化では陽的な離散化を行って差分式を得ている。(13) 式は次式のように書き表すことができる。

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = -u \frac{\Delta C}{\Delta x} - \rho \frac{\Delta q}{\Delta t}$$

これより、

$$\begin{aligned}
 \frac{C_i^N - C_i^0}{\Delta t} & = -u \frac{C_i^0 - C_{i-1}^0}{\Delta x} - \rho \frac{q_i^N - q_i^0}{\Delta t} \\
 \Delta x (C_i^N - C_i^0) & = -u \Delta t (C_i^0 - C_{i-1}^0) - \rho \Delta x (q_i^N - q_i^0)
 \end{aligned}$$

ここで、流れの項については風上法により離散化している。

よって

$$\begin{aligned}
 C_i^N & = [-u \Delta t (C_i^0 - C_{i-1}^0) + \Delta x C_i^0 - \rho \Delta x (q_i^N - q_i^0)] \Delta x \\
 & = -u \Delta t (C_i^0 - C_{i-1}^0) / \Delta x + C_i^0 - \rho (q_i^N - q_i^0) \\
 & = [-u \Delta t (C_i^0 - C_{i-1}^0) + \Delta x C_i^0 - \rho \Delta x (K C^N - q_i^0)] / \Delta x \\
 & = [-u \Delta t (C_i^0 - C_{i-1}^0) / \Delta x + C_i^0 - \rho (K C^N - q_i^0)] \\
 (1 + \rho K) C_i^N & = \left[ -\frac{u \Delta t (C_i^0 - C_{i-1}^0)}{\Delta x} + C_i^0 + \rho q_i^0 \right] \quad (\text{瞬時平衡とみなせる時})
 \end{aligned}$$

$$\frac{dq}{dt} = K_F a_v (q^* - q) \text{より、}$$

$$\frac{q_i^N - q_i^0}{\Delta t} = K_F a_v (K C_i^N - q_i^0)$$

$q^N = K_F a_v (K C_i^N - q_i^0) \Delta t + q_i^0$ を上式に代入して、整理すると以下の式を得る。

$$C_i^N = -u \Delta t (C_i^0 - C_{i-1}^0) / \Delta x + C_i^0 - \rho (q_i^N - q_i^0)$$

$$C_i^N = -u \Delta t (C_i^0 - C_{i-1}^0) / \Delta x + C_i^0 - \rho (K_F a_v (K C_i^N - q_i^0) \Delta t)$$

$$(1 + \rho K_F a_v K \Delta t) C_i^N = -u \Delta t (C_i^0 - C_{i-1}^0) / \Delta x + C_i^0 + \rho K_F a_v q_i^0 \Delta t$$

$$\text{よって、} C_i^N = [-u \Delta t (C_i^0 - C_{i-1}^0) / \Delta x + C_i^0 + \rho K_F a_v q_i^0 \Delta t] / (1 + \rho K_F a_v K \Delta t)$$

この式は陽解法の差分式であり、オールドデータの逐次代入で容易に計算できるが、陽解法の特徴として発散しやすいことから時間刻み  $\Delta t$  を十分小さくする必要がある。 $\Delta x > u \Delta t \times 5$  程度が目安であるが、吸着速度や吸着等温線によってはより小さい値を設定する必要がある。計算の妥当性については、より小さい  $\Delta t$  を用いた計算結果が同じになる場合に十分な時間刻みであると判断する。計算時間の面では出来るだけ大きな  $\Delta t$  で計算したいが、近年のパソコンは十分な計算速度があるためこのレベルの計算では計算時間は問題にはならないが、規模の大きな計算や非線形性の強い計算になる場合には十分検討の余地がある。いずれにしても、陰的に解くアプローチによって計算速度は大幅に早めることが可能である。

#### 使用記号

$C_R$	反応器内濃度
$C^O$	濃度のオールドデータ
$C^N$	濃度のニューデータ
$C_{\text{adsorbent}}$	吸着材中の収着量
$C_{r,t}$	座標 $r$ 、時刻 $t$ における濃度
$D$	拡散係数
HR	相対湿度
$K$	吸着平衡定数
$k$	速度定数 (簡易吸着速度モデル)
$k_F$	フロイントリッヒ型吸着等温線の吸着定数
$k_L$	ラングミュア型吸着等温線の吸着定数
$K_F a_v$	総括物質移動係数
$M_t$	吸着材中の吸着質の量
$n$	フロイントリッヒ式の吸着指数
N	分割数
$N_p$	粒子数

$q$	吸着量
$r$	吸着材粒子の半径方向座標位置
$R$	吸着材粒子の粒径（半径）
$t$	時間
$V$	反応器容積
$V_R$	反応器容積
$w$	吸着材重量
$\rho$	吸着材密度

*suffix*

ini	初期値
max	最大量
N	$\Delta t$ 時間後の未来の値
O	現在の値（既知の値）
$i$	座標分割位置
$t$	時間

**参考文献**

- 1) 竹内雍、分かり易い吸着の測定と解析、分離技術会編、2003
- 2) Tetens, O. Uber einige meteorologische begriffe. Z. Geophys. 1930, 6, 297-309.
- 3) Yoshimi Seida, Applicability of the  $K_{Fv}$  model in the prediction of fixed bed breakthrough curve, Adsorption Science and Technology 35 (1-2) 178-193 (2016)
- 4) J. Crank, Mathematics of Diffusion, Oxford Science Publications, 1986
- 5) H. S. Carthlow, Conduction of heat in solid, Oxford University Press, U.S.A.; 2 版 1986