

計算機を利用した吸着分離操作の最適化に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-09-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 藤木, 淳平 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/19655



明治大学大学院 理工学研究科

2010 年度

博士学位請求論文

計算機を利用した吸着分離操作の最適化に関する研究

Studies on Computer-Aided Optimization of Adsorption Process

指導教員 古谷 英二 教授

学位請求者 応用化学専攻

藤木 淳平

Studies on Computer-Aided Optimization of Adsorption Process

Junpei FUJIKI

Department of Applied Chemistry, Meiji University

1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki, Kanagawa 214-8571, Japan

<ABSTRACT>

Development of adsorptive separation processes is composed of several steps such as choice of adsorbent, measurement of adsorption properties, optimization of process and operation and adsorbent design. For efficient, economic and green development, procedures in each step have to be reconsidered and rebuilt. In this study, computer-aided development of adsorptive separation was focused.

For measuring adsorption properties, a new determination technique based on rigorous numerical calculation was proposed for single component completely mixed batch reactor method in this study. The new determination technique of intraparticle diffusivity and fluid film mass transfer coefficient enable to analyze experimental results that cannot be analyzed by a conventional technique. Moreover, fluid film mass transfer coefficient was obtained experimentally using shallow bed method, and then an empirical equation was established from the experimentally obtained values.

For optimization of operation conditions, numerical calculation was applied for determining optimum operation conditions for recovery of target component from a ternary mixture using a single fixed-bed adsorber. As a result, the elution behavior of each component was controlled by changing the desorption starting time, and then the recovery of target component could be performed using the phenomena. The result suggests that ternary component mixture can be separated by a single fixed-bed adsorber.

For adsorbent design, molecular modeling was applied for design of a surface modified adsorbent for recovery of 5-hydroxy-2-methylfurfural. Adsorptive interaction was estimated by molecular modeling to obtain the optimum amount introduced of the functional groups. The simulation result was good agreement with experimental results. Then, it was suggested that molecular modeling might be useful for future design of surface modified adsorbents. For adsorbent design for separation of benzothiophene/naphthalene, molecular modeling was useful to estimate adsorption interactions.

Keywords: adsorption, numerical calculation, kinetic adsorption parameters, batch reactor, shallow bed reactor, optimization, operational conditions, fixed-bed, molecular modeling, surface modified adsorbent, adsorbent design

目次

計算機を利用した吸着分離操作の最適化に関する研究

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 本研究の目的と構成	9
参考文献	11
第2章 吸着物性測定におけるシミュレーションの利用	
第1部 完全混合槽法を用いた吸着速度定数の新規決定法	15
2.1 諸言	15
2.2 理論	17
2.3 実験	20
2.3.1 試薬	20
2.3.2 吸着平衡実験	21
2.3.3 吸着速度実験(CMBR 法)	23
2.4 結果と考察	24
2.4.1 従来の解析手法による D_S の決定	24
2.4.2 D_S と k_F を決定するための新規解析手法と解析結果	28
2.5 まとめ	36
記号	37
参考文献	38
第2部 シャローベッド法により決定した境膜物質移動係数	41
2.6 諸言	41
2.7 実験	43
2.7.1 試薬	43
2.7.2 吸着平衡実験	44
2.7.3 吸着速度実験(シャローベッド法)	44
2.7.4 吸着平衡到達率曲線の解析	45
2.8 結果と考察	48
2.8.1 推算式より決定した境膜物質移動係数	48
2.8.2 吸着平衡到達率曲線より決定した境膜物質移動係数と 推算式の比較	49
2.9 まとめ	51

記号	52
参考文献	53
第3章 吸着操作設計におけるシミュレーションの利用 ～三成分混合物の分離における操作条件の最適化～	54
3.1 諸言	54
3.2 理論	57
3.3 計算条件	59
3.4 結果と考察	60
3.4.1 各成分の流出挙動に対する脱着開始時刻の影響	60
3.4.2 各成分の回収量に対する層高の影響	64
3.4.3 各成分の塔内残留量	70
3.5 まとめ	72
記号	73
参考文献	74
第4章 吸着剤設計における分子モデリングの利用	
第1部 5-hydroxy-2-methylfurfural 回収用吸着剤の開発	76
4.1 諸言	76
4.2 実験	81
4.2.1 分子モデリング	81
4.2.2 試薬	81
4.2.3 表面修飾吸着剤の作製	82
4.2.4 吸着平衡実験	84
4.3 結果と考察	85
4.3.1 分子モデリング	85
4.3.1.1 PMSG 表面構造の作成	86
4.3.1.2 PMSG のフェニル基と HMF の相互作用	88
4.3.1.3 軌道エネルギー	94
4.3.1.4 フェニル基の導入量	96
4.3.2 吸着実験	99
4.4 まとめ	102
参考文献	103
第2部 Benzothiophene-Naphthalene 分離用吸着剤の開発	105
4.5 諸言	105
4.6 実験	106

4.6.1	分子モデリング	106
4.6.2	試薬	106
4.6.3	銀担持シリカゲルの作成	107
4.6.4	銀担持量の決定	108
4.6.5	吸着平衡実験	109
4.7	結果と考察	110
4.7.1	分子モデリング	110
4.7.2	吸着実験	113
4.8	まとめ	116
	参考文献	117
第5章 結論		119
付録1	<i>p</i> -Nitrophenol の検量線	i
付録2	<i>p</i> -Nitrophenol の吸着等温線	iii
付録3	<i>p</i> -Nitrophenol の濃度減衰曲線	vii
付録4	<i>p</i> -Nitrophenol の吸着平衡到達率曲線	xxviii
付録5	吸脱着曲線の層高依存性および吸脱着曲線より 算出された回収量・回収率、層内残留量・残留率	xxxviii
付録6	分子モデリング ～5-hydroxy-2-methylfurfural の吸着モデル～	xlviii
付録7	表面修飾吸着剤(PMSG)の作製における 修飾剤とフェニル基の導入量の関係	liii
付録8	5-hydroxy-2-methylfurfural の検量線	lv
付録9	5-hydroxy-2-methylfurfural の吸着等温線	lvii
付録10	Benzothiophene, Naphthalene の検量線	lxi
付録11	Benzothiophene, Naphthalene の 単成分・二成分系吸着等温線における Freundlich 係数	lxiii
謝辞		

第1章 序論

1.1 研究背景

化学工業において分離に関する装置や操作は非常に多く、原料の精製や生成物の不純物の除去、排水処理でも分離は欠かせない工程である。経済的な観点からも分離プロセスに掛かるエネルギーや費用は大部分を占めると言われており、分離プロセスの重要度は高い。

現在、工業的に広く使用されている分離プロセスとしては蒸留、吸収、抽出、晶析、吸着、膜分離などの方法がある。適切な分離プロセスを選択する際には、考慮すべき点は多く、実際には技術者の経験に頼るところも大きい。まずは、混合物に含まれる物質の特性(物性)を考慮することが一般的である[1]。Table 1.1 は各分離法における分離選択性と分子の物性の関係を整理したものである。このような分類法は、分離法の選択における第一次の候補選びに対してはきわめて有効であるが、例外も多いため、あくまで定性的な関係である。また、分離法の選択に関する一つの目安として分離技術の熟成度が挙げられる[1]。分離法または技術として十分な実績があるか、設計法や操作法として信頼できるかということは重要であり、成熟度が浅ければ良い方法であっても採用されることは少なくなる。Fig. 1.1 は種々の分離法に関する使用実績と技術的成熟度を示すグラフである。これはアメリカにおける大企業の分離技術の専門家によるアンケート結果である。右上に行くほど長い研究の歴史と高い実績を有する技術であることを示している。よく知られているように蒸留が最も実績と成熟度が高い。それぞれの分離技術に得意とする分野があるため一概には言えないが、選択される順序はほぼ Fig. 1.1 のグラフに従うであろう。つまり、蒸留などで分離が困難である場合に吸着が使用されるということである。

吸着は気体や液体混合物中の特定の物質に対して高い選択性を示すことから、微量成分の分離に適しており、Table 1.2 に示したように医薬品の精製や溶剤回収など広範囲にわたる分野において使用されている。

近年では、環境規制が進んだことによる有害微量物質の徹底的な除去や先端技術分野への材料提供に不可欠な高純度物質の製造など多くの分野において高精製分離化が進んでおり、それに伴って分離技術の更なる技術革新が必要になっている。また、プロセスの省エネルギー化、省力化によるコスト削減は産業界において恒久的な課題である。

Table 1.1 Separation selectivity and molecular properties [1].

Separation technique (Property*)	Molecular weight	Molecular volume	Molecular shape/size	Dipole moment/ Polarizability	Charge	Chemical equilibrium
Distillation (vapor pressure)	○			○		
Crystallization (melting point)		○	○		○	
Absorption/Extraction (solubility)				○		○
Adsorption (adsorption equilibrium/kinetic)			○	○		○
Ion-exchange (exchange equilibrium)			○			○
Dialysis/Gel-permeation (molecular size)		○	○			
Limiting filtration (permeability)			○			
Gaseous diffusion (mean free path)	○					
Ultra-centrifuge (pressure diffusion)	○					
Electrophoresis (ion mobility)	○				○	
Electrodialysis (ion permeability)					○	
Complexation (chemical equilibrium)			○	○		○

* Property for generating separation selectivity

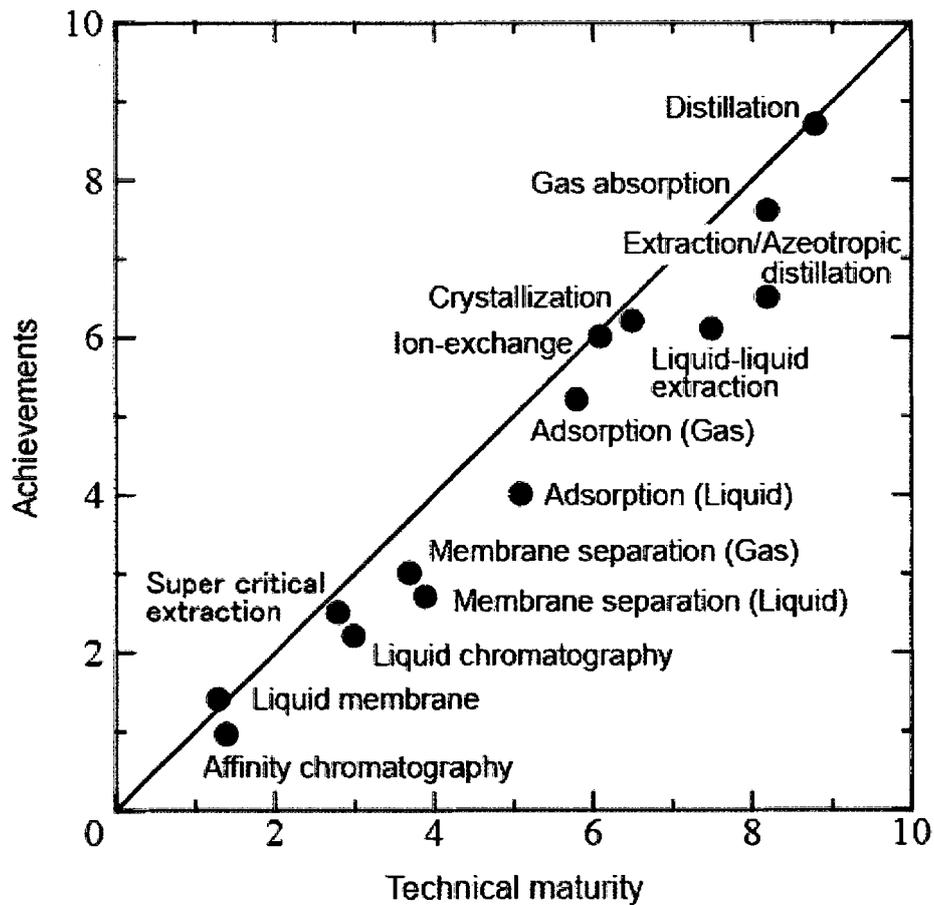


Fig. 1.1 Achievements and technical maturity for various separation processes [1].

Table 1.2 Industrial applications of adsorptive separation [2].

業種または使用法	操作と使用目的	吸着剤	備考
合成繊維工業	溶剤回収・除去	活性炭、ハイシリ	
フィルム製造工業	(トルエン、ケトン、アルコー	カゼオライト	
プラスチック工業	ル、炭化水素、混合溶剤、有		
合成ゴム工業	機塩素化合物)		
塗料製造業			
石油精製・石油化学	炭化水素分離、脱水、脱硫	活性炭、ゼオライ ト	
天然ガス工業	ガソリン分の回収その他	シリカゲル、アルミ ナ、ゼオライト	PSA
その他一般の化学工業	空気分離(脱湿精製後) 酸素濃縮、窒素濃縮、水素精 製、プロセスガスの脱湿、脱 硫	ゼオライト、分子 ふるいカーボン	PSA
食品工業	シヨ糖、調味料、酒製品の脱 色	活性炭	
清涼飲料製造業	精製、水の精製 (呈臭、呈味物質の除去)		
医薬品工業	抗生物質、ビタミンなどの精製	活性炭、吸着樹脂	
塗装	溶剤回収・除去	活性炭、ハイシリ カゼオライト	
印刷工業	(トルエン、ケトン、アルコー ル、炭化水素など)		
電子、精密工業	空調(脱湿、空気浄化) 有機塩素化合物などの除去	ゼオライト、シリカ ゲル、アルミナ 活性炭、ハイシリ カゼオライト	PSA
自動制御	制御用空気の脱湿・精製	同上	PSA
浄水場	水処理(溶存有機物除去)	活性炭	
工場排水処理場	水処理、排気の脱臭	活性炭	
美術館・博物館	空気浄化(エアフィルター)	活性炭、シリカゲ ル、ゼオライト	
大型ビルなど		活性炭、シリカゲ ル	
食料保存	脱湿、脱酸素		
冷蔵庫の脱臭材	トリメチルアミン臭などの除去	薬品添加炭とゼオ ライト	
小型酸素濃縮器	肺機能補完(病院・家庭)	主にゼオライト	PSA
タバコ用フィルター	ニコチン分の除去	粒状活性炭	

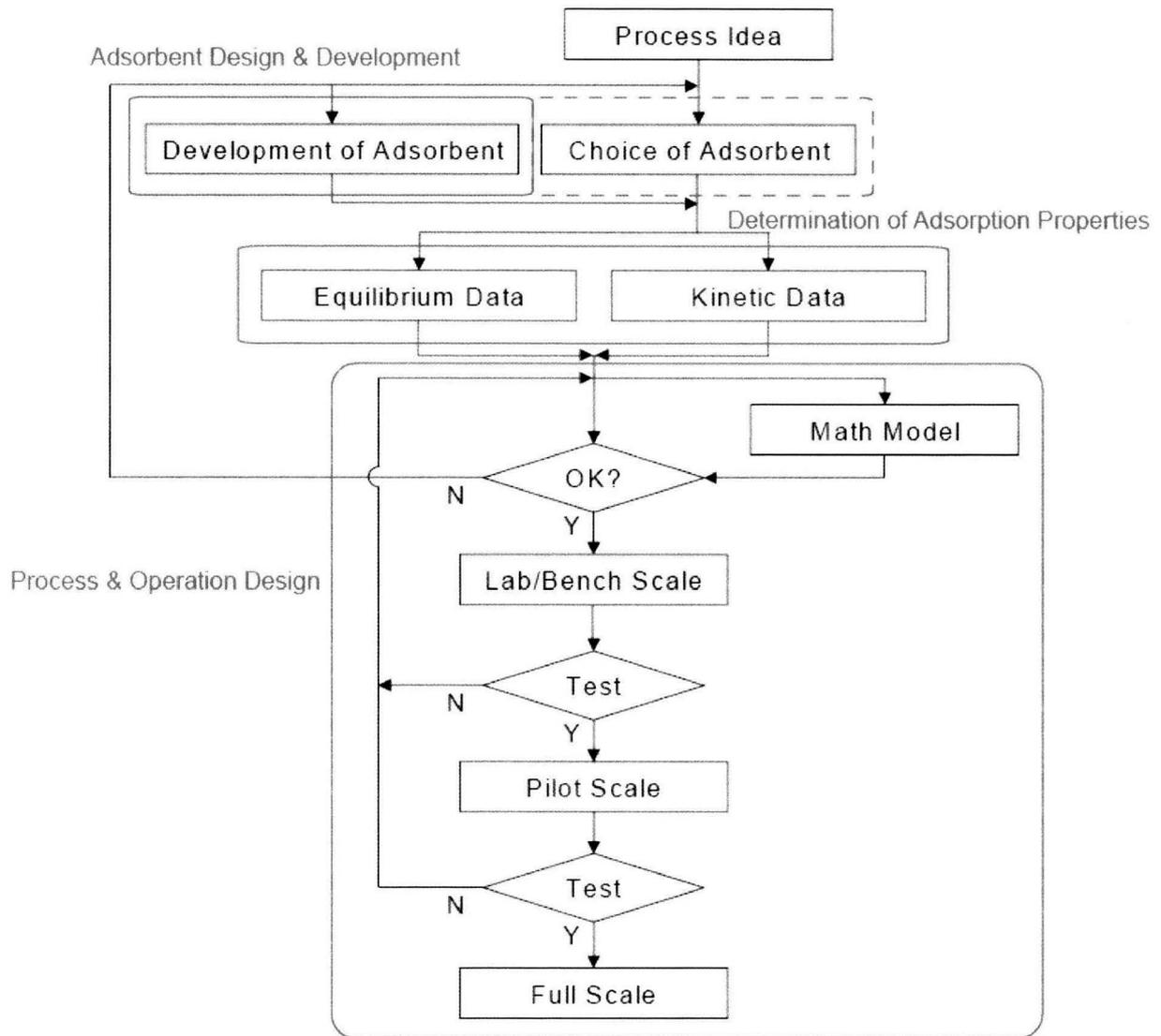


Fig. 1.2 Development flow for adsorptive separation processes.

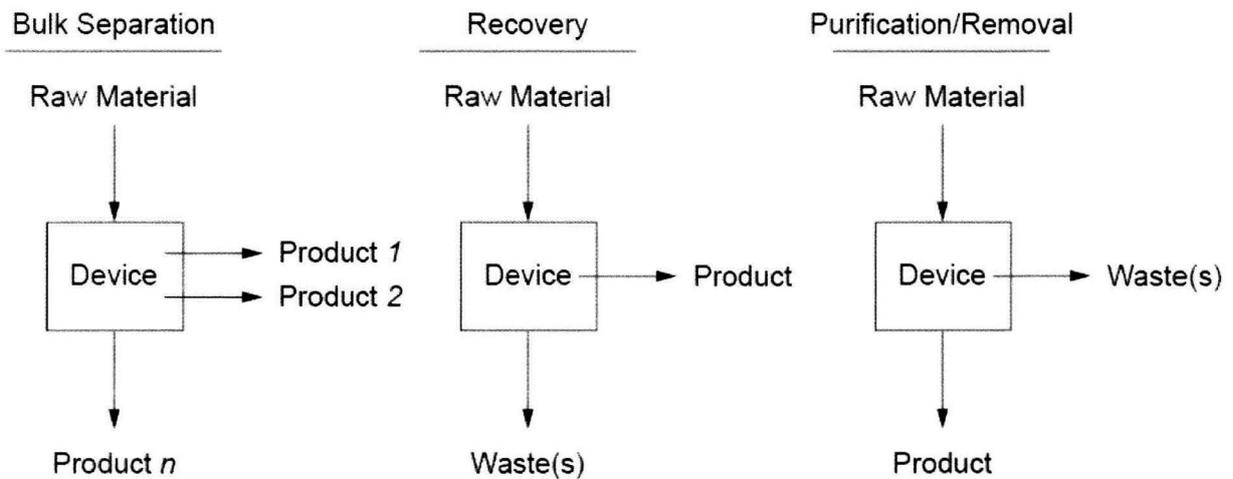


Fig. 1.3 Aims and the relationship between product(s) with waste(s) for separation [3].

吸着操作を工業的に実用化する開発過程は、一般的に Fig. 1.2 に示したような流れで行われる。まず、分離の目的を確認し、それをプロセスの構想に変える。吸着分離の目的はバルク分離(分別)または微量物分離(除去・回収・精製)であり、Fig. 1.3 に示したいずれかになる[3]。分離プロセスの構想が決まったら、それに見合った吸着剤を選定し、吸着平衡データと吸着速度データを測定する。その結果、分離が困難であると判断されれば、他の吸着剤に変え、再度試験を行う。両データより分離可能であるという知見が得られた場合、それらのデータに基づき、想定するプロセスに対する数値計算シミュレーションを行い、そのプロセスで分離が可能であるかを判断する。そこで分離可能であるという結果が得られれば、まずはラボスケールの装置により実験を行い、その後、商用スケールにまで徐々にスケールアップを行うことで実用化に至る。数値計算シミュレーションや、スケールアップの段階で分離困難であると判断されれば、前の段階に戻り、再度検討を行うという作業になる。また、適切な吸着剤がなかった場合、吸着剤を開発し、その吸着剤に対して上記と同様の流れでプロセスを開発することになる。

このように吸着操作を実用化する開発過程は実験と性能評価の試行錯誤的要素が多く存在し、また技術者の経験に依存するところも多い。これからの化学工業では実用化までに要する時間を短縮しなければ、開発競争についていけなくなる危険性がある。それ故に効率的な開発が望まれており、そのためには実用化までの研究開発過程の見直しと再確立が期待されている。

吸着装置と操作の工業的な実用化は、Fig. 1.2 に示したように、大きく分ければ吸着剤選定・開発、吸着物性測定、吸着装置・操作設計という三つの過程からなる。それらの各段階における研究動向と問題点を以下で述べる。

吸着剤選定・開発[2, 3, 4]

1900年初頭に粉末活性炭が工業化されたのをはじめとして、ヤシ殻活性炭や石炭系粒状活性炭、分子ふるいカーボン、繊維状活性炭などの炭素系吸着剤が開発されてきた。また、シリカゲルやゼオライト、ハイシリカゼオライト、アルミナなどのシリカ・アルミナ系吸着剤や樹脂系吸着剤も開発され、それぞれ利用面でも大きく進歩している。

近年では、新たな吸着剤の開発が活発であり、カーボンナノチューブや有機金属構造体(Metal Organic Framework, MOF)の吸着への応用が検討されている[5, 6]。マイクロハニカム状吸着剤[4]や機能性ゲル[7]の開発も行われるなど、吸着剤選択の幅が広がっている。また、低環境負荷な吸着剤の調達を目的として、廃材・廃棄物からの吸着

剤の作製なども検討されている[8, 9, 10]。

しかし、吸着剤の開発においては、利用分野での個別の要求を即実現できるテーラーメイド吸着剤の開発手法が確立されているとは言えない。一口に吸着剤開発と言っても、その内容は様々であり、吸着剤の形状や表面積、細孔容積、細孔径などを制御する技術の開発[6, 11, 12]や、全く新しい吸着剤の開発、現在ある吸着剤を化学的に変化・改質する技術の開発[13-15]などが挙げられる。それぞれに関して盛んに研究が行われているが、吸着剤の設計は試行錯誤的に行われているのが現状であるため、非効率的で実験量の増加に伴う環境負荷も高く、経済的でない上、技術者の経験が必要である。今後は、高機能性・高付加価値な製品への要求と共に、分子レベルでの情報に基づいた吸着剤設計を行い、マイクロ、メソ、マクロの各レベルで構造を精密に制御する技術を開発し、テーラーメイド吸着剤の設計手法を確立することが重要である。このためには、発展の著しい分子軌道法、モンテカルロ法、分子動力学法などのシミュレーション技術の利用が期待されている。

吸着物性測定

吸着物性測定に関しては、主に吸着平衡データと吸着速度データの決定が重要である。吸着平衡データに関しては、Langmuir や Freundlich、BET 式などの理論(経験)式が提案されており、それらの式で表される平衡定数を決定することは分離性能を検討する際に非常に有用である。吸着平衡定数の決定法は、液相・気相吸着にかかわらず単成分・多成分系においてよく検討されている[2, 16-19]。液相吸着では回分吸着(バッチボトル)法が簡便でよく用いられている。気相吸着では容量法が有効であろう。また、重量法や破過曲線法、クロマト法といった吸着平衡の測定法もある。多成分系吸着における吸着平衡の推算も可能であり、単成分の吸着平衡データから多成分吸着平衡関係を推算する理想吸着溶液(Ideal Adsorbed Solution, IAS)理論は様々な系において成果を挙げている[20-23]。このように単成分・多成分系の吸着平衡の測定はほぼ確立されている。しかし、多成分系の吸着平衡の推算法は全ての系で有効ではないため改善の余地は残っている。

一方、吸着速度データに関しても、様々な検討がなされており、粒子内での吸着質の拡散機構の解明が行われている。吸着操作では流体と吸着剤を接触させて吸着質を吸着させる。つまり、流体から吸着剤内部への物質移動が重要であるため、吸着速度データ(吸着質の拡散機構とその拡散定数)の決定が必要である。吸着速度は主に粒子外部における拡散と粒子内部における拡散とに関係している。粒子内部における拡散機構は複雑であり、細孔拡散・表面拡散・マイクロ孔拡散などが関連している。活性炭で

は表面拡散が支配的になり[24-26]、樹脂吸着剤における拡散は細孔拡散により説明できる[27]といった報告もある。分子シミュレーション、分子モデリングによる吸着現象(機構)の更なる解明も進んでいる[5, 6]が、未だ全容の解明には至っていない。

一般的に吸着速度データは、粒子内拡散係数(有効拡散係数)と境膜物質移動係数として得られる。粒子内拡散係数の決定法としては、固定層破過曲線法[28-30]やシャローベッド法[31-33]、完全混合槽法[33-35]が提案されている。それらの実験により測定された結果を、拡散機構をモデル化した速度式の数値解や近似解などを用いて解析することで粒子内拡散係数が得られる。それらの解析法は成果を挙げているが、今後より高精度の結果を得る必要性が出てくるであろう。そのためには、吸着拡散機構の更なる解明と、解析に不可欠であるそれらの拡散速度式の更なる改良が必要である。また、それらの速度式群の数学的解法の改良も期待される。

先に挙げた実験法の解析には推算や仮定、近似が含まれているため、得られる値には誤差が含まれる。より正確な拡散係数の決定は開発の効率化につながる故、それらに対する新たな解析法を確立する必要があるだろう。

例えば、最も使用されることが多い固定層破過曲線法における解析では、Linear Driving Force (LDF)近似を用いた解析や Mass Transfer Zone (MTZ)法による解析により粒子内拡散係数(MTZ 法では総括物質移動係数)が決定されることが多い。LDF 近似を用いた解析では、境膜物質移動係数は経験式により推算され、その値が粒子内拡散係数の決定に使用される。従って、得られた値には近似と推算による誤差が含まれるため、より正確な値を得るには新たな解析法が必要である。シャローベッド法では境膜における拡散を無視した解析がなされていた。これは、吸着剤を充填したカラムに高速で液体を通液することで境膜における拡散抵抗が微小になることを利用した解析法であるため、境膜における拡散抵抗が有効である系において得られた実験結果は解析できなかったが、Sonetaka らの研究[36, 37]により、境膜拡散抵抗が影響する系においても解析が可能になった。完全混合槽においても同様に、境膜拡散抵抗を無視した解析が行われており、未だに境膜における拡散抵抗が有効である系において得られた実験結果に対する解析法はない。

また、多成分系吸着における拡散係数の決定法はシャローベッド法[38]、完全混合槽法[39]では、境膜における拡散を無視した解析法しかないのが現状である。固定層破過曲線法では拡散機構をモデル化した速度式の数値解や近似解を用いて解析することで粒子内拡散係数が得られるが、この手法は数値計算における試行錯誤を要する。このため、より効率的な多成分系における拡散係数の決定法の確立が望まれている。

境膜物質移動係数は一般的に Carberry 式[40]や Wilson-Geankoplis 式[41]などの理論

式や経験式により推算され、その値が装置・操作設計に使用されている。これらの式は吸着における実験ではなく、吸収や溶解、乾燥といった実験を基に導出された式であるため、吸着において使用するには、信頼性に欠ける。そのため、吸着剤に対する境膜物質移動係数の測定を行い、それらの有効性を確認する必要があるであろう。また、吸着における推算式の確立を行う必要があるかもしれない。

吸着装置・操作設計

吸着装置・操作設計においては、固定層や擬似移動層(Simulated Moving Bed, SMB)、圧力スイング吸着(Pressure Swing Adsorption, PSA)など多くの装置においてその設計法はよく検討されており[42-47]、ほぼ確立されている[4]。現在でもそれらの装置の数値計算モデルは改良され、精度を高めており、それらを使用すれば装置・操作の最適化を図ることが可能であるだろう。近年では、高分離能を有する SMB や気体の精製分離に非常に有用な PSA などの設計法とその応用が盛んに行われており、確実にその適用範囲を広めている[5, 6]。

装置・操作の最適化において重要なことは、如何に簡潔な装置かつ単純な操作により、分離を行うかという点である。複雑な装置ほど分離性能が高くなるのは当然であるから、多少操作が複雑になっても簡単な装置で分離を行ったほうが、コストの削減につながるであろう。そのため、装置をどのように使うかという点は未だ改良の余地があるように思う。装置の応用と適用範囲の拡大と操作法の充実は選択肢を広めるだけでなく、効率的な開発を可能にするため、更なる検討を行っていく必要があるであろう。

上に挙げた問題点の改善が高精度かつ効率的で省エネルギーな開発を可能にするであろう。そのためには、各段階におけるコンピュータシミュレーションの利用は不可欠である。コンピュータの計算能力の向上と共に、シミュレーションの精度も発展し、吸着技術の革新につながるであろう。

1.2 本研究の目的と構成

現在、吸着における研究開発過程はこれまでに述べたような方法により行われている。しかし、より高精度な分離と効率的な開発が求められている現在、その開発過程を再度検討する必要がある。また、実用化に至るまでの過程におけるコストを削減するためには、実験的な負担を軽減しなければならない。

そこで本検討では、吸着操作の実用化過程の各段階においてコンピュータシミュレーションを用いることで高精度かつ効率的で省エネルギーな開発手法を確立することを目的とした。

1. 厳密な数値計算シミュレーションに基づく吸着速度定数のより正確な決定法を確立する。更に、一般的に使用される境膜物質移動係数の推算式の吸着系における有効性を検証する。
2. 操作設計における操作条件の最適化を数値計算シミュレーションにより行うことで、吸着装置の適用範囲の拡大を図り、効率的な開発を可能にする。
3. 表面修飾吸着剤の設計・開発における分子モデリングの利用の適否を検討し、効率的かつ省エネルギー、低環境負荷な開発手法を確立する。

以上の目的のため、第2章では厳密な数値計算シミュレーションに基づいた単成分系吸着における完全混合槽法を用いた粒子内拡散係数(D_s)と境膜物質移動係数(k_f)の新規決定法を提案し、境膜における拡散抵抗が無視できない実験条件において測定された濃度減衰曲線の解析において従来の解析法よりも本解析法が有効であることを示した。また、吸着においてよく使用されている境膜物質移動係数(k_f)の推算式の有効性を確認するため、シャローベッド法により実験的に得られた k_f の値と推算式とを比較した結果、推算式を用いれば十分に k_f の値を推算可能であるが、吸着装置・操作設計においては実験的に得られた値を使用することが望ましいということが示唆された。本検討において実験的に得られた k_f の値から新たな推算式を構築できたが、より正確な推算を可能にするには更なる実験データの補強が必要である。

第3章においては、固定層吸着装置を用いて液相三成分混合物の成分分離を行う際の操作の最適化を数値計算シミュレーションにより行い、分離が困難である三成分系における操作条件を決定し、固定層吸着装置の有用性を示した。

第4章においては、5-hydroxy-2-methylfurfural 回収用表面修飾吸着剤の開発におけ

る分子モデリングの適否を検討し、分子モデリングによる予測結果は立体障害効果を考慮することで吸着剤設計に有効であるという一例を見出した。また、分子モデリングを用いて **Benzothiophene-Naphthalene** 分離用吸着剤を開発した結果においても、吸着相互作用をよく予測することができ、分子モデリングの有効性を示した。

第5章は結論である。

参考文献

- [1] 長浜邦雄 監修, 高純度化技術大系 第 2 巻 分離技術, フジ・テクノシステム (1997).
- [2] 竹内雍, 吸着分離, 培風館 (2000).
- [3] 社団法人 化学工学会編, 日本の化学産業技術, 工業調査会 (1997).
- [4] 田門肇, 吸着技術の現状と将来展望, 分離技術, 40 (2010) 323-329.
- [5] Book of abstracts FOA9, 9th international conference on Fundamentals of Adsorption, Giardini Naxos, Sicily, Italy, May 20-25 (2007).
- [6] Book of abstracts FOA10, 10th international conference on Fundamentals of Adsorption, Awaji, Hyogo, Japan, May 23-28 (2010).
- [7] 中野義夫, ゲル網目構造体を反応・分離場とするプロセスの高機能化, 化学工学, 74 (2010) 325-328.
- [8] I. Cabrita, B. Ruiz, A.S. Mestre, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues, Chem. Eng. J. 163 (2010) 249-255.
- [9] B. Cardoso, A.S. Mestre, A.P. Carvalho, J. Pires, Activated carbon derived from cork powder waste by KOH activation: Preparation, characterization, and VOCs adsorption, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 5841-5846.
- [10] P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S.R. Mukai, H. Tamon, Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires, Carbon 41 (2003) 157-164.
- [11] T.W. Chung, T.S. Yeh, T.C.K. Yang, Influence of manufacturing variables on surface properties and dynamic adsorption properties of silica gel, J. Non Cryst. Solids 279 (2001) 145-153.
- [12] J.R. Zhang, Y.L. Chen, J.Z. Zhang, J. Gao, R.F. Shi, Y.Z. Yang, Z.Q. Shi, C.H. Wang, Preparation and sieving property of adsorbing resin with homogeneous pore diameter and controllable large pore, Chem. J. Chinese Universities-Chinese 26 (2005) 765-768.
- [13] R.K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons Ltd., New York (1979).
- [14] R.L. Burwell, Jr., Modified silica gels as adsorbents and catalysts, Chemtech 4 (1974) 370-377.
- [15] T. Shimada, K. Aoki, Y. Shinoda, T. Nakamura, N. Tokunaga, S. Inagaki, T. Hayashi,

Fictionalization on silica gel with allylsilanes. A new method of covalent attachment of organic functional groups on silica gel, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4688-4689.

[16] 竹内雍監修, 最新吸着技術便覧, NTS (1999).

[17] 竹内雍, 分かり易い吸着の測定と解析, 分離技術会 (2003).

[18] Y. Otake, N. Kalili, T.H. Chang, E. Furuya, Relationship between Freundlich-type equation constants and molecular orbital properties, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 67-72.

[19] H.J. Fan, H.S. Yang, Y.S. Tsai, E. Furuya, Prediction of individual Freundlich isotherms from binary and ternary phenolic compound mixtures, *Chemosphere* 71 (2008) 886-893.

[20] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE J.* 11 (1965) 121-126.

[21] C.J. Radke, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions, *AIChE J.* 18 (1972) 761-768.

[22] K. Satoh, H.T. Chang, H. Hattori, K. Tajima, E. Furuya, Simultaneous determination of multi-component isotherm parameters from single sample of liquid, *Adsorption* 11 (2005) 79-83.

[23] M. Suzuki, D.M. Mistic, 5th CHISA Congress, J3-1, Prague (1973).

[24] H. Komiyama, J.M. Smith, Intraparticle mass transport in liquid-filled pores, *AIChE J.* 20 (1974) 728-734.

[25] J.C. Crittenden, J.W. Weber Jr., Predictive model for design fixed-bed adsorbers: single-component model verification, *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 104 (EE3) (1978) 433-443.

[26] J.C. Crittenden, J.W. Weber Jr., Predictive model for design fixed-bed adsorbers: parameter estimation and model development, *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 104 (EE2) (1978) 185-197.

[27] E. Furuya, Y. Takeuchi, K.E. Noll, Intraparticle diffusion of phenols within bidispersed macroreticular resin particle, *J. Chem. Eng. Japan* 22 (1989) 670-676.

[28] Y. Takeuchi, E. Furuya, A simple method to estimate effective surface diffusivity for Freundlich isotherm systems from breakthrough curves based on numerical results, *J. Chem. Eng. Jpn.* 13 (1980) 500-503.

[29] A. Georgiou, K. Kupiec, Nonlinear driving force approximation for intraparticle mass transfer in adsorption processes: Nonlinear isotherm systems with macropore diffusion control, *Chem. Eng. J.* 92 (2003) 185-191.

[30] V.K.C. Lee, J.F. Porter, G. McKay, A.P. Mathews, Application of solid-phase

concentration-dependent HSDM to the acid dye adsorption system, *AIChE J.* 51 (2005) 323-332.

[31] A.A. Augwa, J.W. Patterson, C.N. Haas, K.E. Noll, Estimation of effective intraparticle diffusion coefficients with differential reactor columns, *J. WPCF* 56 (1984) 442-448.

[32] K. Satoh, H.J. Fan, H. Hattori, K. Tajima, E. Furuya, Simultaneous determination of intraparticle diffusivities from ternary component uptake curves using the shallow bed technique, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 397-402.

[33] E.G. Furuya, H.T. Chang, Y. Miura, H. Yokoyama, S. Tajima, S. Yamashita, K.E. Noll, Intraparticle mass transport mechanism in activated carbon adsorption of phenols, *J. Environ. Eng.* 122 (1996) 909-916.

[34] M. Suzuki, K. Kawazoe, Particle-to-liquid mass transfer in a stirred tank with a basket impeller, *J. Chem. Eng. Jpn.* 8 (1975) 79-81.

[35] G.M. Walker, L.R. Weatherley, Kinetics of acid dye on GAC, *Water Res.* 33 (1999) 1895-1899.

[36] N. Sonetaka, H.J. Fan, S. Kobayashi, Y.C. Su, E. Furuya, Characterization of adsorption uptake curves for both intraparticle diffusion and liquid film mass transfer controlling systems, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 232-239.

[37] N. Sonetaka, H.J. Fan, S. Kobayashi, H.N. Chang, E. Furuya, Simultaneous determination of intraparticle diffusivity and liquid film mass transfer coefficient from a single-component adsorption uptake curve, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1447-1451.

[38] K. Satoh, H.J. Fan, H. Hattori, K. Tajima, E. Furuya, Simultaneous determination of intraparticle diffusivities from ternary component uptake curves using the shallow bed technique, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 397-402.

[39] Y. Takeuchi, Y. Suzuki, *Fundamentals of Adsorption*, 637-646, Engineering Foundation, New York, 1984.

[40] J.J. Carberry, A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds, *AIChE J.* 6 (1960) 460-463.

[41] E.J. Wilson, C.J. Geankoplis, Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 9-14.

[42] E. Furuya, Y. Takeuchi, Minimum bed length to obtain "constant pattern" in bi-component fixed-bed adsorption, *J. Chem. Eng. Japan* 19 (1986) 62-66.

[43] Y. Takeuchi, A. Shigeta, Adsorption of binary and ternary organic solvent vapor in air by a fixed bed of granular activated carbon, *J. Chem. Eng. Japan* 24 (1991) 411-417.

- [44] C. Tien, Adsorption calculations and modeling, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
- [45] D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, VCH Publishers, New York, 1994.
- [46] A.S. Said, Theory and Mathematics of Chromatography, Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1981.
- [47] P.C. Wankat, Large Scale Adsorption and Chromatography, CRC Press, Boca Raton, 1986.

第2章 吸着物性測定におけるシミュレーションの利用

第1部 完全混合槽法を用いた吸着速度定数の新規決定法

2.1 諸言

本章では、正確な吸着物性の測定を目的として、完全混合槽法における厳密な数値計算シミュレーションに基づいた吸着速度定数の新規決定法を検討した結果を示す。

活性炭を使用した吸着プロセスは浄水処理や廃水処理に幅広く使用されており[1-4]、その固定層吸着装置はフェノール類のような有機汚染物質の除去に最も効果的な方法であると考えられている。また、吸着装置を設計する際には、吸着平衡パラメータと吸着速度パラメータが必要であることがよく知られている。単成分、多成分系の吸着平衡パラメータの決定法に関しては、これまでによく検討されているため[5, 6]、本検討では吸着速度パラメータの決定法に着目した。吸着速度パラメータのひとつである粒子内拡散係数(D_s)を決定するための実験手法としては、固定層破過曲線法[7-9]、シャローベッド法[10-12]、完全混合槽(CMBR)法[12-14]が提案されている。それらの手法の利点と欠点を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Characteristics of the traditional determination techniques of D_s .

Technique	Long bed (fixed bed)	Shallow bed	CMBR
Measured values	Breakthrough curve	Adsorption uptake curve	Concentration decay curve
Assumptions	Fluid-to-solid film mass transfer coefficient can be estimated from empirical equation.	Fluid-to-solid film mass transfer resistance is negligible.	Fluid-to-solid film mass transfer resistance is negligible.
Advantages	Reliability due to the similarity of equipments	Easy experiments and analytical procedure	Small fluid volume, easy experiments
Disadvantages	Errors due to the analytical procedure	Large fluid volume, the assumptions	Less reliability due to the difference of equipments, the assumptions

装置の規模以外は実際のプロセス同じであるという理由から、一般的に D_s は固定層破過曲線から決定される。しかし、その解析法には Linear-driving-force (L.D.F.) 近似や境膜物質移動係数(k_f)を推算する経験式が含まれているため、破過曲線から決定された D_s の値には誤差が含まれている。したがって、より正確な拡散係数を得るためには、近似や推算式を使用しない解析法の開発が必要である。

シャローベッド法は実験と解析が容易で、重量法により吸着量を算出するため実験結果の信頼性があるが、高速で液体を通液する必要があり、大量の溶液を使用するという欠点がある。また、解析は容易であるが、流体境膜における拡散抵抗を無視した解析が行われているため、より正確な拡散係数を得るには、厳密な数値計算に基づく解析法が必要であった。

CMBR 法は実験手順が簡単で装置も小さくて済むため使用する溶液量も少ない。更にその解析法も容易であるという利点を有しているため、単成分系吸着において D_s を決定するのに最も便利な実験方法である。しかし、従来の CMBR 法の解析法においては、 D_s を決定する際に流体境膜における拡散抵抗を無視している。この仮定は粒子内拡散が律速である系、例えば境膜拡散抵抗が無視できるほど流速を速くした系において測定された実験結果の解析においてのみ有効である。しかし、比較的粒径の小さい吸着剤が使用された場合などでは、境膜拡散抵抗を完全に無視することはできず、境膜拡散は吸着速度に影響を及ぼす。したがって、そのような系では、従来の解析法により D_s を決定することは困難である。また、CMBR 法では実験結果である濃度減衰曲線から k_f を決定する手法も提案されている[13, 15]。それらの研究では、濃度減衰曲線の初期勾配から k_f の値を決定しているが、その方法では初期の実験誤差に強く影響を受けることは明らかである。よって、より正確な拡散係数を得るためには、測定された濃度減衰曲線の全範囲から決定されるべきである。

Sonetaka らはシャローベッド法において厳密な数値計算に基づく D_s と k_f の決定法を提案した[16, 17]。本検討では、その方法を CMBR 法に応用し、新たな決定法を提案した。その新たな決定法では、 D_s と k_f の値は実験により得られた濃度減衰曲線(EDC)と厳密数値計算により推算した理論濃度減衰曲線(TDC)との全範囲におけるカーブフィッティングにより得られる。新たな決定法は、従来の方法よりも実験誤差に起因する k_f の値への影響が少ないので、より正確な値が得られると期待できる。

さらに、新たな決定法を使用して EDC を解析し、三種類の CMBR 装置における境膜拡散抵抗の影響を検討した。CMBR 法においては、 k_f は攪拌速度と粒径などの関数であることが知られている[13, 15, 18]。また、Suzuki らは CMBR 装置における境膜拡散抵抗の影響を検討し、その検討で使用された CMBR 装置は境膜拡散抵抗を無視できる攪拌条件を十分に満たせることが可能であると示唆した[19, 20]。しかし、明確な実験条件は述べられていないことから、本検討では代表的な幾つかの CMBR 装置[12, 13, 15]における k_f の攪拌速度依存性について検討を行った。

2.2 理論

流体中に存在する物質は吸着剤粒子の外表面に存在する流体境膜を通過し、吸着剤内を移動した後、吸着剤細孔表面上に存在する吸着座に吸着する。通常、吸着する物質の移動速度は極めて速いので、吸着速度は主に流体境膜における物質移動速度と粒子内拡散速度によって決まる[21]。粒子内拡散の機構には大きく分けて、吸着剤粒子の細孔内の空間(液相もしくは気相)での濃度を基準とした細孔拡散と、吸着剤粒子の細孔の表面に吸着された分子の吸着量を基準とした表面拡散とがある[21, 22]。活性炭吸着においては、表面拡散が支配的であると考えられており[23]、均一表面拡散モデル(HSDM)により固定層における吸着質の挙動予測が検討され、成果を挙げている[24, 25, 26]。

また、先に述べたように、従来の解析手法では流体境膜における拡散抵抗を無視して、粒子内拡散係数(D_s)を決定するため、流体境膜の拡散が影響するような実験条件下で得られた実験結果の解析は困難である。そこで本検討では、流体境膜における拡散の速度式を含めた吸着モデルの基礎式を採用した。Eqs. 2.1-2.6 に理論濃度減衰曲線(TDC)を推算する基礎式を示す。それらの基礎式は a)一定温度、b)一定液量、c) 表面拡散律速、d)固液界面において局所的に平衡が成立、e) Freundlich 型等温線、f)単粒子理論、g)流体境膜および粒子内拡散抵抗機構、という仮定に基づき導出された。

$$\text{粒子内拡散} \quad \left(\frac{\partial q_m}{\partial t} \right) = \left(\frac{D_s}{r^2} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_m}{\partial r} \right) \quad \text{Eq. 2.1}$$

$$\text{I.C. : } q_m = 0 \text{ at } t = 0$$

$$\text{B.C. : } q_m = q_s \text{ at } r = r_p, \left(\frac{\partial q_m}{\partial r} \right) = 0 \text{ at } r = 0$$

$$\text{境膜物質移動} \quad \rho_s \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = k_f a_p (c_i - c_s) \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$\text{粒子外表面物質移動} \quad \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = -D_s a_p \left(\frac{\partial q_m}{\partial r} \right)_{r=r_p} \quad \text{Eq. 2.3}$$

$$\text{槽内物質収支} \quad \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = - \left(\frac{V}{m} \right) \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$\text{平均吸着量} \quad q_i = \frac{\int_0^{r_p} 4\pi q_m r^2 dr}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$\text{吸着平衡関係} \quad q_s = kc_s^{1/n} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Eqs. 2.1-2.6 は TDC を計算するために解かれるが、本検討では、計算量を軽減するために Eqs. 2.7-2.9 の無次元変数を導入し、Eqs. 3.2-2.6 を無次元基礎式(Eqs. 2.10-2.14)に変換した。それらの無次元変数はパラメータ数を削減することができる。例えば、Biot 数(Bi)は Eq. 2.8 に示されるように D_s と k_f を置換する変数であり、境膜における物質移動と粒子内における物質移動速度の比を表す [8, 17]。

無次元変数

$$T = \left(\frac{D_s}{r_p^2} \right) t \quad \text{Eq. 2.7}$$

$$Bi = \frac{k_f r_p}{D_s \beta \rho_s} \quad \text{Eq. 2.8}$$

$$R = \frac{r}{r_p}, \quad \beta = \left(\frac{q_e - q_0}{c_0 - c_e} \right), \quad Q_m = \left(\frac{q_m - q_0}{q_e - q_0} \right), \quad Q_i = \left(\frac{q_i - q_0}{q_e - q_0} \right), \quad C_i = \left(\frac{c_i - c_e}{c_0 - c_e} \right), \quad C_s = \left(\frac{c_s - c_e}{c_0 - c_e} \right) \quad \text{Eq. 2.9}$$

$$\text{粒子内拡散} \quad \left(\frac{\partial Q_m}{\partial T} \right) = \left(\frac{1}{R^2} \right) \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial Q_m}{\partial R} \right) \quad \text{Eq. 2.10}$$

$$\text{I.C. : } Q_m = 0 \text{ at } T = 0$$

$$\text{B.C. : } Q_m = Q_s \text{ at } R = 1, (\partial Q_m / \partial R) = 0 \text{ at } R = 0$$

$$\text{境膜物質移動} \quad - \left(\frac{\partial Q_m}{\partial R} \right)_{R=1} = Bi(C_i - C_s) \quad \text{Eq. 2.11}$$

$$\text{槽内物質収支} \quad \left(\frac{\partial Q_i}{\partial T} \right) = - \left(\frac{V}{m\beta} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial T} \right) \quad \text{Eq. 2.12}$$

$$\text{平均吸着量} \quad Q_i = 3 \int_0^1 Q_m R^2 dR \quad \text{Eq. 2.13}$$

$$\text{吸着平衡関係} \quad Q_s = C_s^{1/n} \quad \text{Eq. 2.14}$$

Eqs. 2.10-2.14 の無次元基礎式は D_s を決定するための TDC (D_s DC)を得るために数値計算的に解かれた。Eqs. 2.10-2.12 および Eq. 2.14 の連立変微分方程式を解くために有限差分法を用い、Eq. 2.13 を計算するためにシンプソン法を用いた。反復計算には逐次加速緩和(Successive Over-Relaxation, SOR)法を使用した。本検討では、以上の計算は BorlandC++ Builder によりプログラム化され、そのプログラム(DC simulator)を D_s DC の推算に使用した。粒子内の分割数は、以前に検討された粒子内半径の増加分 Δr の最適値、 $(r_p/\Delta r) = 30$ を用いた[16]。計算された D_s DC を、 k_f を決定するための TDC

($k_F DC$)に変換するために新たな無次元変数(Eq. 2.15)を導入した。Eq. 2.15により $D_S DC$ の T を T' に変換した。本検討で提案する新しい D_S と k_F の決定法の詳細な手順に関しては 2.4.2 節に記述する。

$$T' = \left(\frac{k_F}{\beta \rho_s r_p} \right) t = Bi \left(\frac{D_S}{r_p^2} \right) t = Bi T \quad \text{Eq. 2.15}$$

2.3 実験

2.3.1 試薬

吸着等温線の測定および吸着速度実験には以下の試薬を使用した。吸着質である *p*-nitrophenol (PNP) とその水溶液の物性を Table 2.2 に、吸着剤である粒状活性炭 CAL (GAC-CAL) の物性を Table 2.3 に示す。

GAC-CAL は以下の手順で前処理された。まず、JIS 規格のふるい 12-14 mesh を用いて粒径 1.00-1.41 mm にふるい分けた後、粉末状活性炭を除去するため純水で洗浄し、383 K で 24 時間乾燥させた。乾燥後、処理された活性炭を広口瓶に入れ、デシケーターで保存した。前処理された GAC-CAL は実験に使用する前に再度 383 K で 24 時間乾燥された。

吸着質： *p*-nitrophenol (一級 和光化学)

吸着剤：粒状活性炭 CAL (東洋カルゴン)

溶媒：純水

Table 2.2 Properties of PNP and PNP solution.

Property	Value
Molecular weight	139.11 (g/mol)
Wavelength of max. absorbance (λ_{\max})	318.0 (nm)
Molecular diffusivity	8.20×10^{-10} (m ² /sec) ^a
Density of PNP solution	998.0 (kg/m ³) ^b
Viscosity of PNP solution	9.81×10^{-4} (kg/m sec) ^b

^a It was obtained by Wilke-Chang equation [27].

^b The values of water at 298 K was employed.

Table 2.3 Properties of GAC-CAL.

Property	Value
Surface area	1520 (m ² /g)
Pore volume	0.64 (cm ³ /g)
Pore diameter	2.4 (nm)
Average particle radius (#12/16)	0.0603 (cm)
Apparent particle density	389 (g/L)

2.3.2 吸着平衡実験

PNP の GAC-CAL に対する吸着等温線はバッチボトル法により測定された[6]。GAC-CAL 0.5 g を既定濃度の PNP 溶液 50 ml が入ったバイアル瓶中に加えた後、減圧下で細孔内の空気を抜き、恒温槽中(298 K)で一週間接触させた。一週間後、紫外吸光度計(UV-1700 島津株式会社製)によって吸光度(318.0 nm)を測定し、検量線(Eq. 2.16)により平衡濃度を決定し、Eq. 2.17 により平衡吸着量を求めた。得られた吸着等温線は吸着速度実験の結果の確認と理論濃度減衰曲線の計算に使用された。Fig. 2.1 に測定した等温線と速度実験の操作線を示す。操作線が等温線と一致していることから、速度実験は正確に行われていることがわかる、

$$UV \text{ absorbance} = 0.06743 \times \text{Concentration [mg/L]} - 0.002092 \quad \text{Eq. 2.16}$$

$$q_e = (c_0 - c_e) \frac{V}{W} \quad \text{Eq. 2.17}$$

q_e : 平衡吸着量 [mmol/g]

V : 液量 [l]

W : 吸着剤量 [g]

c_0 : 初濃度 [mmol/l]

c_e : 平衡濃度 [mmol/l]

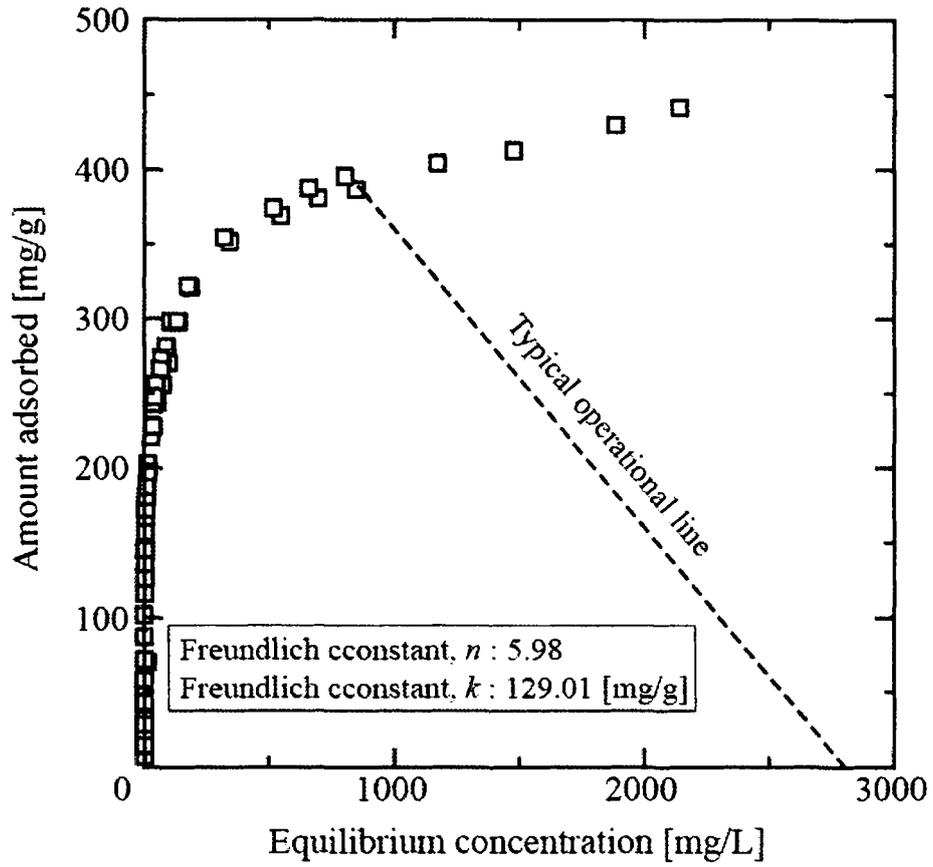


Fig. 2.1 Adsorption isotherm of PNP onto GAC-CAL and operational line for kinetic experiments.

2.3.3 吸着速度実験(CMBR 法)

本検討では三種類の攪拌槽型実験装置、Stirred tank reactor (STR)、Paddle basket reactor (PBR)、Baffle basket reactor (BBR)を使用し、以下の手順で濃度減衰曲線を測定した。三つの装置の概略図を Fig. 2.2 に示す。

まず、約 5 g の GAC-CAL を 24 時間純水に含浸し、細孔内の空気を除去した。STR を使用する際には含浸した GAC-CAL を装置に直接入れ、PBR、BBR を使用する際にはバスケットに充填し、装置を完成させた。その後、約 2.8 g/L の PNP 水溶液を調整し、装置に加え、すぐに攪拌を開始した。このときの時間が速度実験における 0 min である。攪拌槽は 298 K に設定した恒温槽中に設置された。全ての装置に関して 0、50、80、100、150、200、300 rpm の攪拌速度で実験を行った。攪拌速度は回転速度計(HT-4200 株式会社小野測器製)により計測した。PNP 水溶液の濃度変化は、規定時間において 1 ml 採取した溶液の紫外吸収から決定した。測定した濃度変化より、濃度減衰曲線を作成した。水溶液の体積変化は微小であるため、本検討では常に一定であると仮定した。

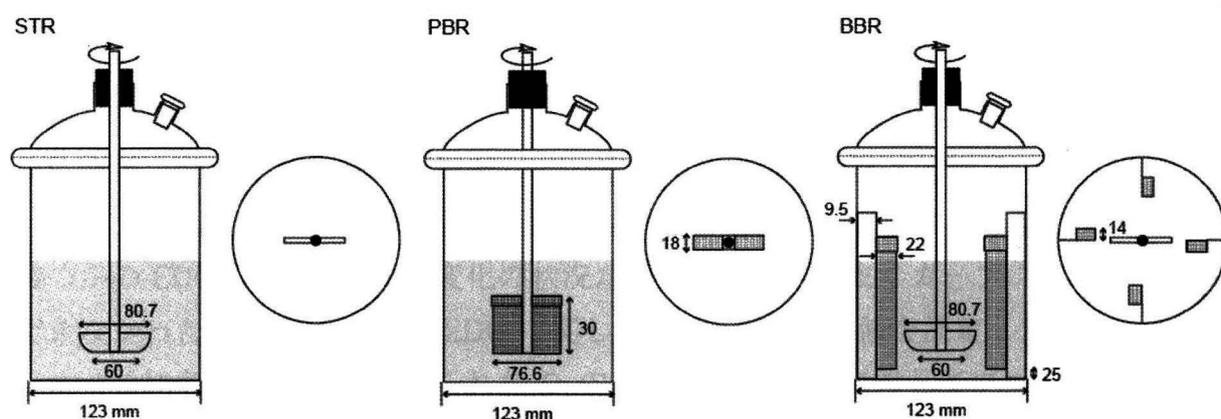


Fig. 2.2 Schematic illustration of the CMBR systems used in this study.

2.4 結果と考察

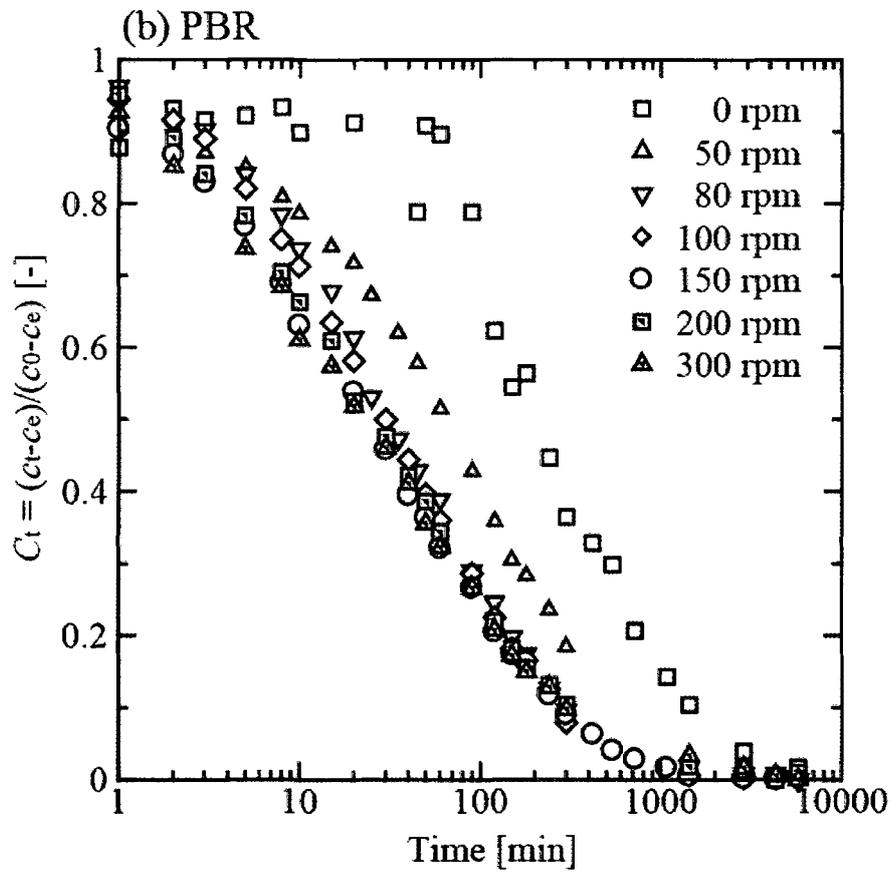
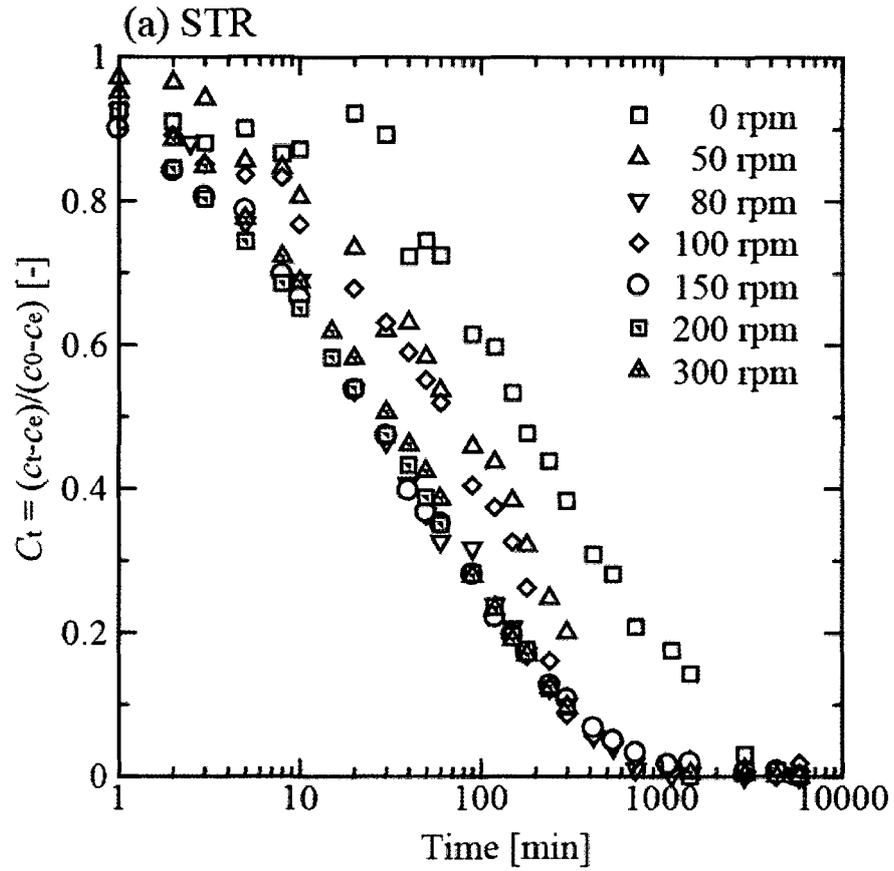
三種類の攪拌槽型実験装置(STR, PBR, BBR)を用いてPNPのGAC-CALへの吸着速度実験が行われ、Fig. 2.3(a)-(c)に示す濃度減衰曲線(EDC)を得た。本検討で提案する新しい決定法の有用性を確かめるため、従来の解析法と新規解析法の両方により得られたEDCを解析し、それぞれ D_s の値を決定した。各方法により解析された結果は2.4.1節と2.4.2節にそれぞれ記載されている。 D_s と k_f の値を決定するための新規解析法の詳細も同時に記載してある。

2.4.1 従来の解析手法による D_s の決定

先に述べたように、CMBR法の従来の解析法においては D_s の値を決定する際に流体境膜における拡散抵抗を無視して理論減衰曲線(TDC)を推算し、そのTDCを用いて実験濃度減衰曲線(EDC)を解析することで D_s の値を決定する。この節では、得られたEDCを従来の解析法により解析した結果を示す。CMBR法に関してはこれまでに幾つかの解析法が提案されているが[12, 19, 20]、ここでは、Furuyaらの手法[12]を使用した。その解析手法の詳細に関しては、文献[12]を参照されたし。従来の解析法では、流体境膜における拡散抵抗を無視しているため、 k_f の値は決定できない。

Fig. 2.3に示した吸着速度実験の結果から D_s の値を決定した。Fig. 2.4に示すように幾つかのEDCはTDCと濃度変化の状況が異なるため、うまくカーブフィッティングできなかつたが、一致しないEDCに関しても強引に D_s の値を決定した。Fig. 2.5に示すように各装置に関して得られた D_s の値を攪拌速度 N に対してプロットした。

Fig. 2.5より、 D_s の値は攪拌速度の影響を受けることは明らかである。全ての装置に関して、遅い攪拌速度の領域においては攪拌が不十分なため境膜拡散抵抗が生じていることが示唆される。先に述べたように、幾つかのEDCはTDCとうまくカーブフィッティングできなかつた。それらのEDCは全て遅い攪拌速度($N < 200$ rpm)で測定されたものであつた。TDCとEDCの形が異なるということは、TDCを推算する基礎式が実験を再現できていないということである。これは不十分な攪拌速度において測定された実験結果では境膜拡散抵抗が無視できないため従来の解析法は使用できないことを示している。したがって、そのような粒子内拡散と境膜における拡散が吸着速度に影響するような系において測定された実験結果の解析には新たな解析法が必要である。



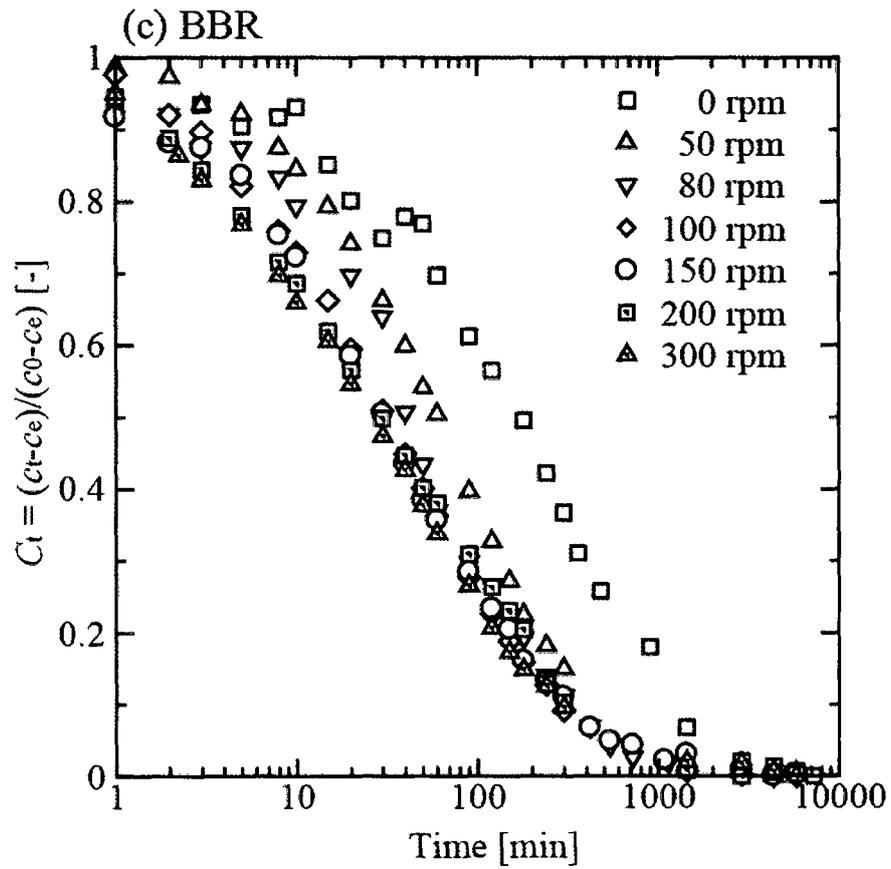


Fig. 2.3 Experimental decay curves of PNP for the three CMBR systems; (a) STR, (b) PBR and (c) BBR.

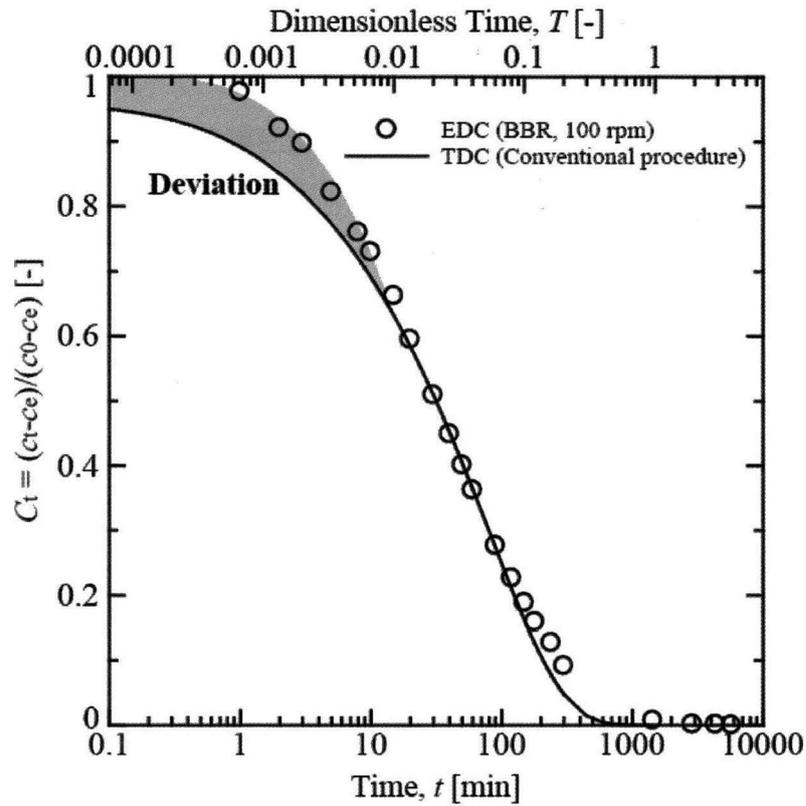


Fig. 2.4 Curve fitting of experimental decay curve (EDC) with theoretical decay curve (TDC).

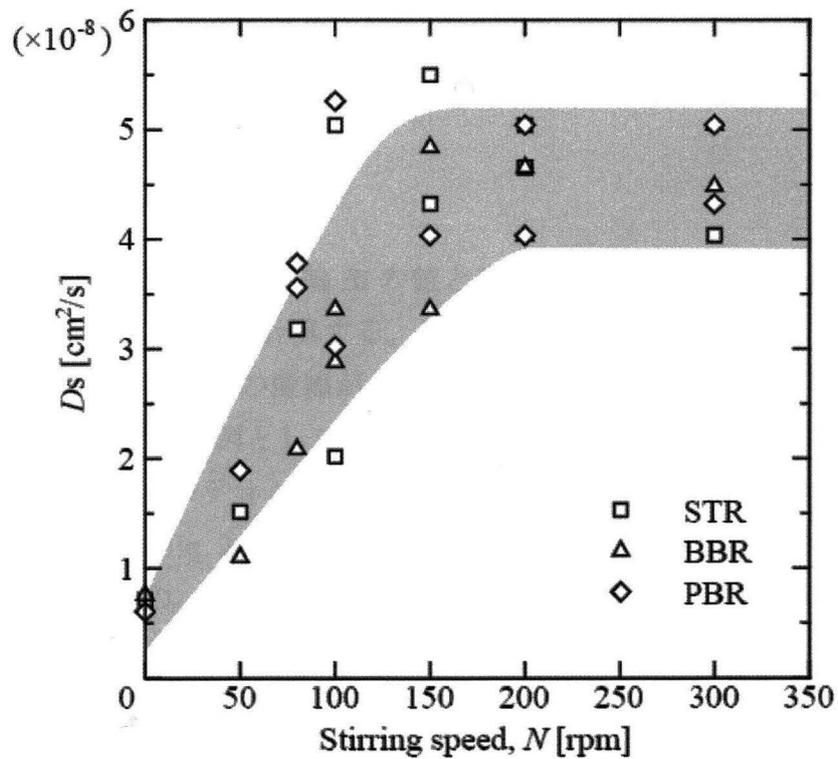


Fig. 2.5 Dependence of D_s on the stirring speed.

2.4.2 D_s と k_F を決定するための新規解析手法と解析結果

Sonetaka らは粒子内拡散と境膜拡散が吸着速度に影響する系における D_s と k_F の決定法をシャローベッド法に関して提案した[16, 17]。本検討では、その方法を CMBR 法に応用し、新たな決定法を確立した。その新たな決定法を以下に示す。

まず、PNP の GAC-CAL への吸着等温線が測定され、フロイドドリッヒ係数 k と n が 129.01 と 5.98 であると決定された。TDC は 2.2 節に示したように DC simulator により推算された。Fig. 2.6 は実験条件(フロイドドリッヒ係数 $n = 5.98$, $m\beta/V = 0.87$)に対し DC simulator により任意の Biot 数(Bi)に対して得られた TDC である。Fig. 2.6 からわかるように、TDC の形は明らかに Bi に依存しており、 Bi の値が高いほど TDC の傾きはなだらかになっている。このことより、TDC の傾きから Bi の値を決定できると考え、TDC の傾きを示す無次元時間の比 $T_{0.2}/T_{0.8}$ の値を Bi に対してプロットした(Fig. 3.7)。 $T_{0.8}$ と $T_{0.2}$ は Fig. 2.6 に示すように無次元濃度 $C_i = 0.8$ と 0.2 に対応する無次元時間である。 Bi が大きいということは k_F の値が大きいということであるため、吸着速度は粒子内拡散が律速となる。 Fig. 2.7 より、 $Bi < 1$ の範囲では吸着速度は境膜拡散が律速となり、 $1 < Bi < 300$ の範囲では粒子内拡散と境膜拡散の両方が吸着速度に影響し、 $300 < Bi$ では粒子内拡散が律速となることがわかる。また、 Fig. 2.7 の関係を用いれば $T_{0.2}/T_{0.8}$ から Bi の値を決定できる。無次元時間の比 $T_{0.2}/T_{0.8}$ の値は Eq. 2.18 に示すように実時間の比 $t_{0.2}/t_{0.8}$ と一致するため、EDC から理論 Bi の値が求められる。

$$\frac{T_{0.2}}{T_{0.8}} = \frac{(D_s/r_p^2) \times t_{0.2}}{(D_s/r_p^2) \times t_{0.8}} = \frac{t_{0.2}}{t_{0.8}} \quad \text{Eq. 2.18}$$

次に、上記の方法で決定した理論 Bi の値と実験条件から DC simulator により D_s を決定するための TDC (D_s DC)を計算する。そして、その D_s DC と EDC を図上で重ね合わせ、どちらかの曲線を二つの曲線が一致するまで平行移動して T/t の値を決定する (Fig. 2.8 参照)。ここでは、例として BBR の 100 rpm の結果の解析を行った結果を示す。その後、カーブフィッティングにより得られた T/t の値 $6.67 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$ を Eq. 2.7 に代入することにより、Eq. 2.19 のように D_s の値を算出できる。BBR の 100 rpm の結果において、得られた D_s の値は約 $4.03 \times 10^{-8} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ であった。

$$D_s = \left(\frac{T}{t}\right) r_p^2 = (6.67 \times 10^{-4} / 60) [s^{-1}] \times (0.0603 [cm])^2 = 4.03 \times 10^{-8} [cm^2/s] \quad \text{Eq. 2.19}$$

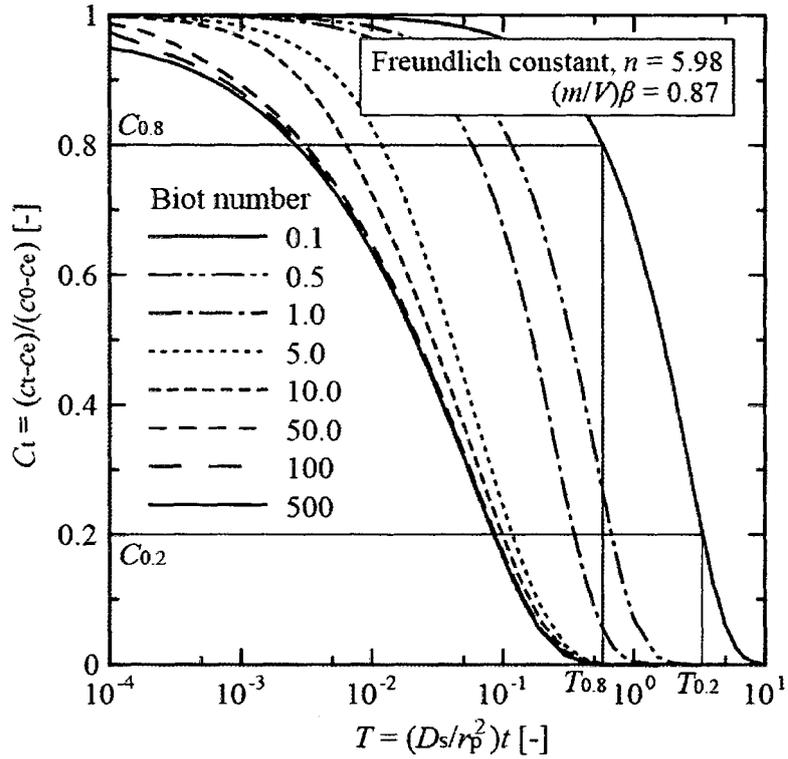


Fig. 2.6 Experimental decay curves calculated under experimental conditions.

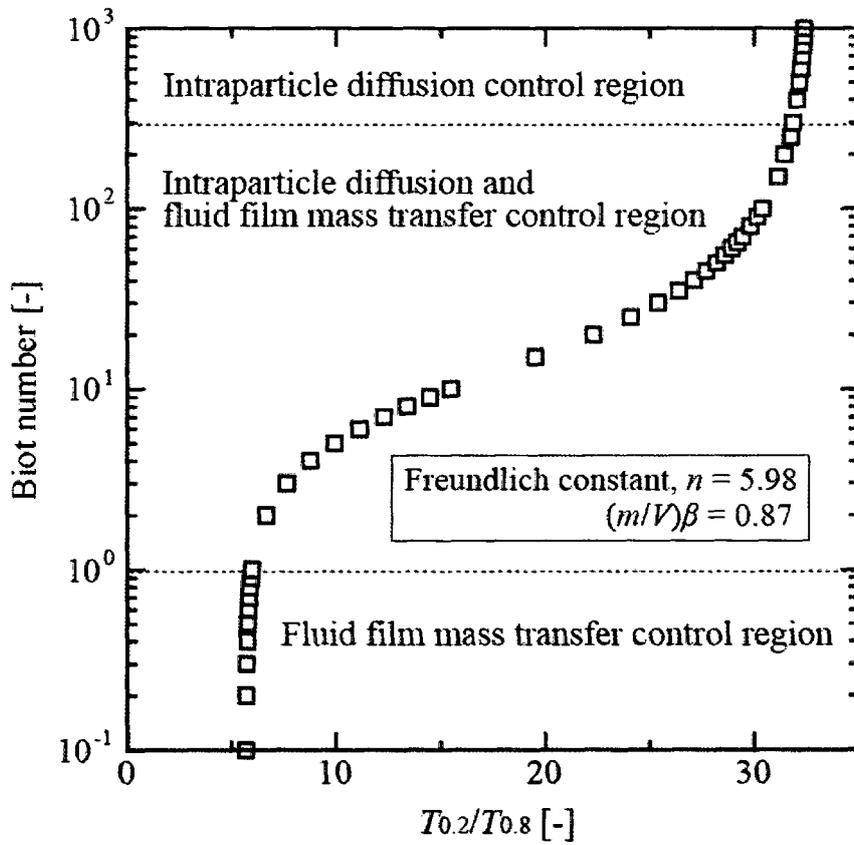


Fig. 2.7 Plot of Biot number against $T_{0.2}/T_{0.8}$.

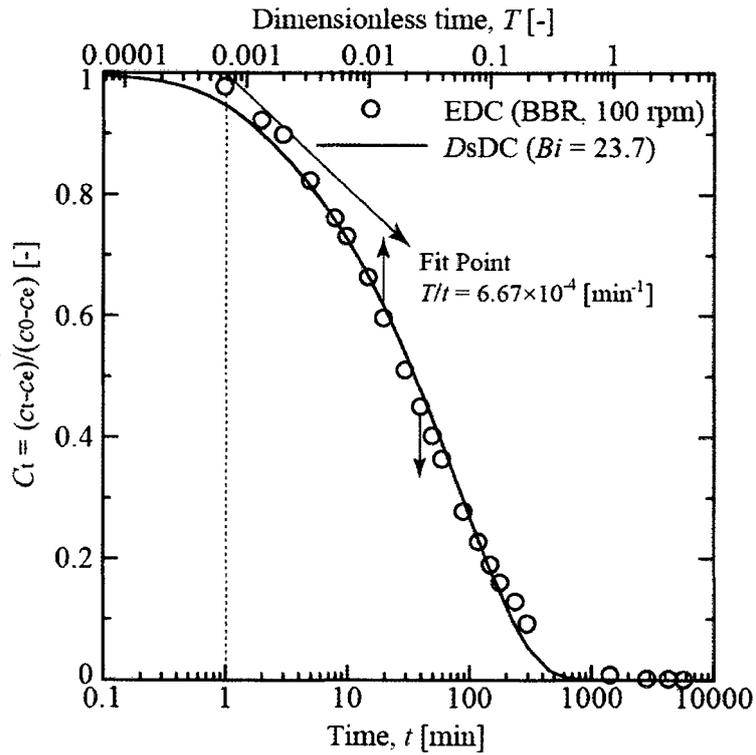


Fig. 2.8 Curve fitting of experimental decay curve (EDC) with theoretical decay curve for D_S determination (D_S DC).

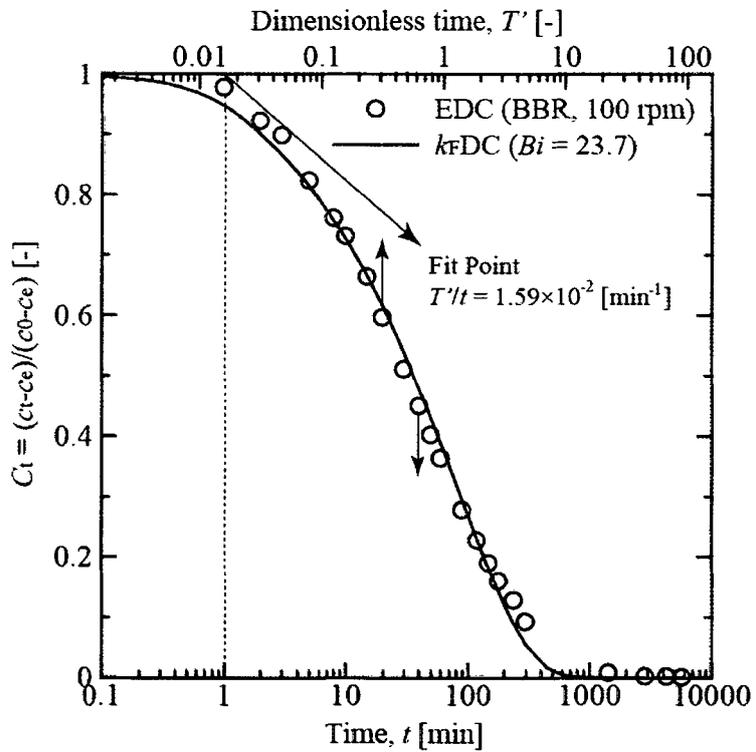


Fig. 2.9 Curve fitting of experimental decay curve (EDC) with theoretical decay curve for k_F determination (k_F DC).

D_s を算出した後、 k_F を決定するために無次元変数 Eq. 2.15 を導入し、 D_sDC (C_i 対 T)を k_F を決定するための TDC (k_FDC)である C_i 対 T' に変換する。その k_FDC と EDC を図上で重ね合わせ、カーブフィッティングすることにより T'/t の値を決定する(Fig. 2.9 参照)。その後、得られた T'/t の値 $1.59 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$ を Eq. 2.15 に代入することにより、Eq. 2.20 に示すように k_F の値を算出する。BBR の 100 rpm の結果において、得られた k_F の値は約 $1.08 \times 10^{-3} (\text{cm s}^{-1})$ であった。

$$k_F = \left(\frac{T'}{t}\right) \beta \rho_s r_p = (1.59 \times 10^{-2} / 60) [s^{-1}] \times 0.174 [L/g] \times 389 [g/L] \times 0.0603 [cm] \quad \text{Eq. 2.20}$$

$$= 1.08 \times 10^{-3} [cm/s]$$

最後に、算出した D_s と k_F の値を Eq. 2.8 に代入して Bi を計算し、先に Fig. 2.7 から決定した理論 Bi の値と比較し、算出した D_s と k_F の正確性を確認する。双方の値が一致していれば、正確な解析が行われたことを示す。ここで提案した CMBR 法を用いた D_s と k_F の新しい決定法の概略を Fig. 2.10 に示す。この解析法を使用して吸着速度実験により得られた EDC を解析し、 D_s と k_F の値を算出した結果を以下に示す。

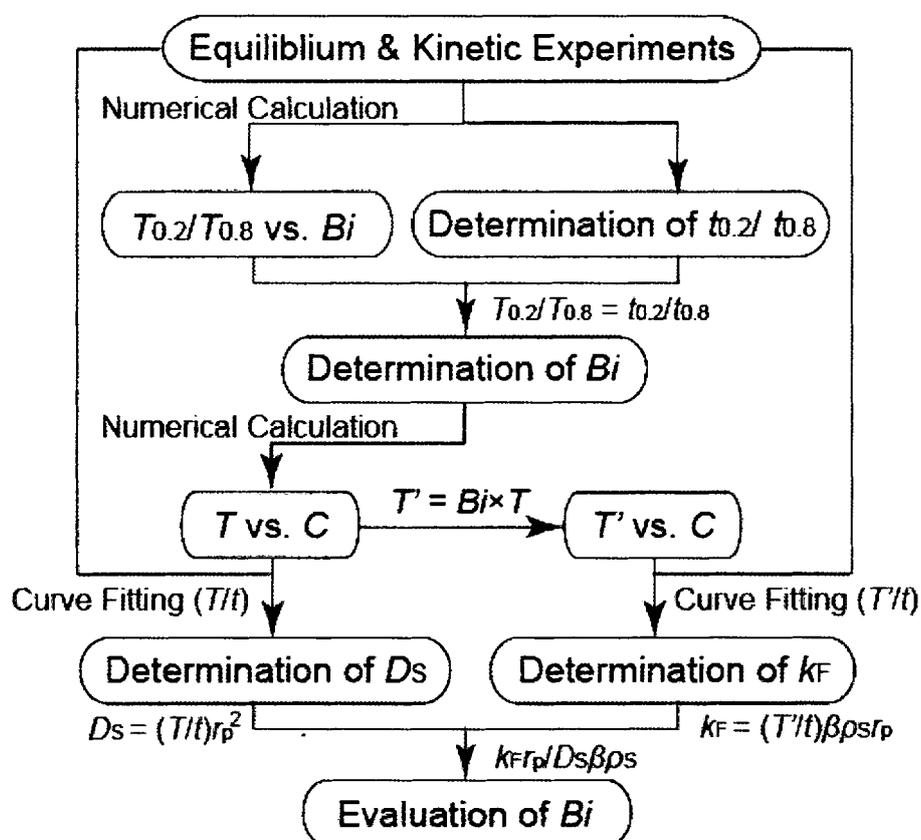


Fig. 2.10 New procedure for determining D_s and k_F for the CMBR method.

D_s と k_f の値は、提案した新しい解析法により Fig. 2.3 に示した三種類の CMBR 装置を使用して測定した EDC から決定した。先に述べたように、吸着速度は $Bi > 300$ の範囲では粒子内拡散律速となり、境膜の影響を無視できる。Fig. 2.7 より、 $Bi > 300$ は無次元時間の比で言えば $T_{0.2}/T_{0.8} > 32$ であるので、EDC から決定した $t_{0.2}/t_{0.8}$ の値が 32 以上になった場合においては、従来の解析法を使用して D_s の値を決定した。Table 2.4 に示したように、実際にいくつかの EDC から決定した $t_{0.2}/t_{0.8}$ の値は 32 を超えていた。そのようにして決定した D_s と k_f の値は実験条件などと一緒に Table 2.4 にまとめてある。決定した D_s と k_f の値から計算した Bi の値は、 $t_{0.2}/t_{0.8}$ の値から決定した理論 Bi の値とほぼ一致しているので、算出した D_s と k_f の値は正確であると思われる。

Table 2.4 の結果からもわかるように、全ての装置において境膜拡散抵抗が観測されている。このため 2.4.1 節で示したように、従来の境膜拡散抵抗を無視した解析法は低攪拌数領域(不十分な攪拌)において測定した実験結果の解析では EDC と TDC がうまく一致せず(Fig. 2.4)、精度の高い解析が行えなかった。しかし、Fig. 2.8 および 2.9 に示したように、新しい解析法を使用することで、従来の解析法でフィッティングできなかった EDC に関して効果的な解析が可能であった。

Fig. 2.11 に新しい解析法により決定した D_s の値と従来の解析法により決定した D_s の値の傾向(Fig. 2.5 参照)を示す。 D_s の真の値は高攪拌速度において一定となっている値の付近であると推察される。Fig. 2.11 より、遅い攪拌速度($80 < N < 200$ rpm)で測定された EDC から算出した D_s の値は従来の解析法により算出した値と比較して真の値に近くなっており、改善が観られた。また、 $N > 80$ rpm で得られた D_s の値はシャローベッド法により得られた D_s の値とほぼ一致した。シャローベッド法により得られた値は約 3×10^{-8} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)であった[28]。 $N \leq 50$ rpm で得られた D_s の値ではあまり改善が見られなかったが、これは境膜拡散抵抗が吸着速度に強く寄与しているためであると考えられる。境膜拡散抵抗が吸着速度の律速段階になると、粒子内の濃度勾配が小さくなるため、粒子内拡散が遅くなると推測される。以上のことから、粒子内拡散と境膜拡散の両方が吸着速度に影響する系においては、新しい解析法は従来の解析法よりも正確に粒子内拡散係数を決定することが可能であると示唆された。

また、本検討における実験条件下では、攪拌速度が 200 rpm 以上であればどの CMBR 装置を用いても境膜における拡散抵抗の影響は無視することが可能であった。したがって、比較的速い攪拌速度で吸着速度実験を行えば、 D_s の値を推算するのに従来の解析法を使用することができると推察される。

一方、実験的に得られた k_f の値も攪拌速度 N に対してプロットし、Hixson-Baum の推算式[29](Eq. 2.21)による k_f の推算値と共に Fig. 2.12 に示した。実験値と推算値は互

いに似たような傾向を示していることがわかる。CMBR 法においては、 k_F は攪拌速度と粒径などの関数であることが知られており [13, 15, 18]、攪拌速度 N の関数 N^x で相関される (x は定数)。 k_F の実験値はこの関係に従っているが、STR と PBR に関しては Hixson-Baum 式による推算値から多少ずれている。これは実験条件によるものであると考えられる。各装置における固液の接触効率が k_F の値に影響するため、それぞれの装置で値がずれたと考えられる。また、これまでの研究の多くは活性炭による吸着ではなく溶解やイオン交換により行われており、その結果に基づき経験式が成り立っている。攪拌翼の形状や位置、装置のサイズも k_F の値に影響することがわかっているため、攪拌速度のみで k_F の値を相関付けることは困難である。 k_F の値に影響を及ぼす因子に関しては文献 [18, 30] に詳しく述べられている。本検討では相関関係を得ることを目的としていないため、ここでは議論を割愛する。

Hixson-Baum の経験式 ($Nd_v\rho/\mu < 6.7 \times 10^4$)

$$\left(\frac{k_F d_v}{D_M}\right) = 2.7 \times 10^{-5} \left(\frac{Nd_v \rho}{\mu}\right)^{1.4} Sc^{0.5} \quad \text{Eq. 2.21}$$

Table 2.4 Experimental results.

System	Stirring speed [rpm]	$t_{0.2}/t_{0.8}$ [-]	Biot number [-] ^a	D_S [cm ² /s]	k_F [cm/s]	Biot number [-] ^b
STR	0	16.7	11.2	9.45E-09	1.19E-04	11.2
	50	27.3	41.0	1.78E-08	8.17E-04	41.0
	80	28.6	42.6	3.36E-08	1.62E-03	42.9
	100	31.4	190	2.52E-08	5.22E-03	185
	150	> 32	- ^c	4.32E-08	-	-
	200	> 32	- ^c	4.65E-08	-	-
	300	> 32	- ^c	4.03E-08	-	-
BBR	0	17.6	12.4	9.45E-09	1.31E-04	12.3
	50	14.3	8.6	3.03E-08	2.96E-04	8.7
	80	17.3	12.1	4.03E-08	5.44E-04	12.0
	100	23.3	23.7	4.03E-08	1.08E-03	23.8
	150	25.0	28.5	4.17E-08	1.33E-03	28.4
	200	> 32	- ^c	4.03E-08	-	-
	300	> 32	- ^c	4.48E-08	-	-
PBR	0	8.6	3.6	1.34E-08	5.44E-05	3.6
	50	28.1	48.0	2.09E-08	1.13E-03	48.3
	80	21.4	19.1	3.78E-08	8.10E-04	19.0
	100	24.6	27.2	4.65E-08	1.42E-03	27.1
	150	30.8	120	4.65E-08	6.18E-03	118
	200	31.8	300	4.48E-08	1.51E-02	300
	300	> 32	- ^c	5.04E-08	-	-

^a Bi determined from the experimental time ratio $t_{0.2}/t_{0.8}$.

^b Bi evaluated from D_S and k_F .

^c Based on the value of $t_{0.2}/t_{0.8}$, the intraparticle diffusion control the adsorption rate. In the case, Bi is unnecessary, because the conventional procedure is used for determining D_S .

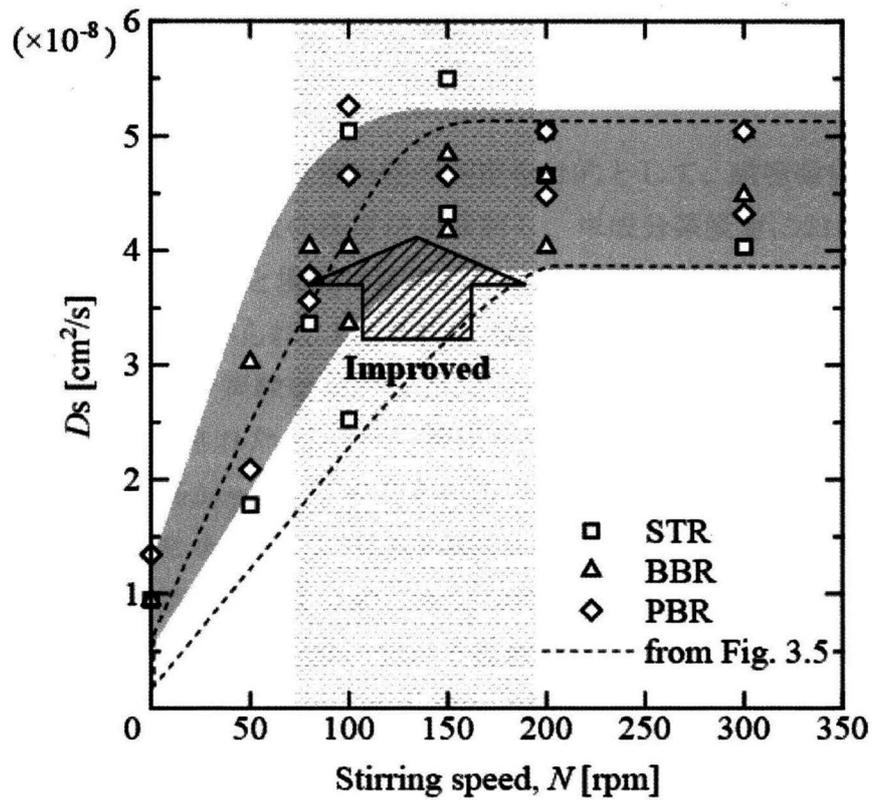


Fig. 2.11 Dependence of D_s on the stirring speed.

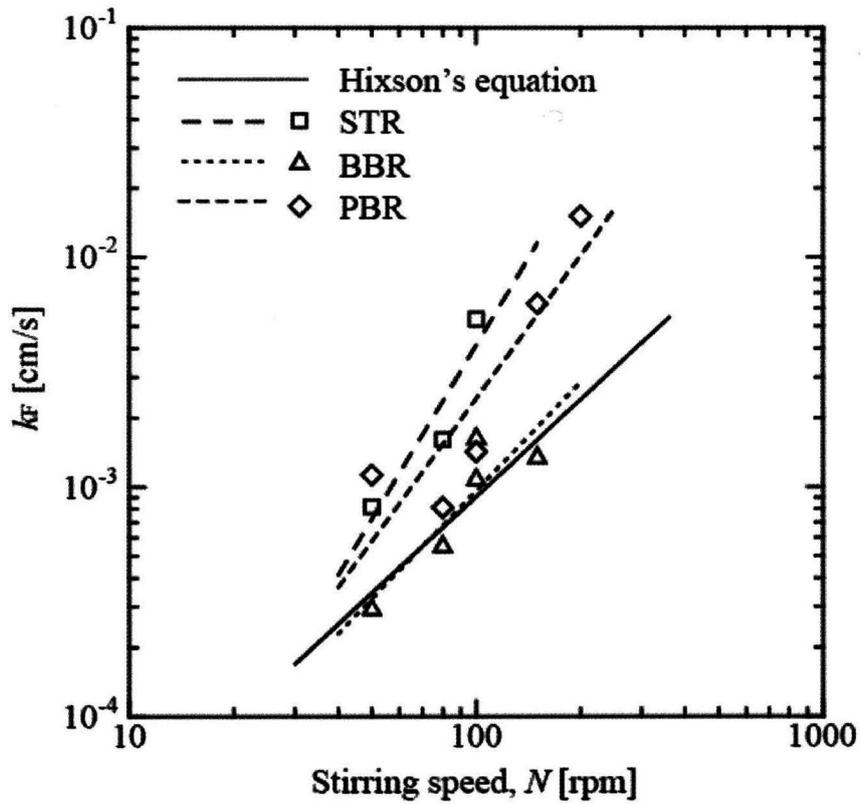


Fig. 2.12 Dependence of k_F on the stirring speed.

2.5 まとめ

本検討では、より精度の高い吸着物性の測定を目的として、厳密数値計算シミュレーションに基づく吸着速度定数の決定法を検討し、単成分系吸着における CMBR 法を用いた粒子内拡散係数(D_S)と境膜物質移動係数(k_F)の新規決定法を提案した。その決定法の詳細は 2.4.2 節に述べられ、Fig. 2.10 に概略が示されている。

提案した解析手法により実験結果から D_S と k_F の値を算出した結果、遅い攪拌速度 ($80 < N < 200$ rpm) で測定された EDC から算出した D_S の値は従来の解析法により算出した値よりも正確性が高かった。このことはカーブフィッティングの精度からも証明された。一方、算出した k_F の値は Hixson-Baum の推算式と同様の傾向を示したことから、本決定法は k_F の値を推算するのに十分な精度を有していることが示された。したがって、不十分な攪拌により境膜における拡散抵抗が無視できない実験条件において測定される濃度減衰曲線の解析には本検討で提案した解析法が有効であることが示された。このことにより、比較的小さい吸着剤粒子や力学的強度の弱い吸着剤粒子など境膜拡散抵抗が生じやすい実験条件においても、CMBR 法により D_S と k_F の値を算出することが可能になった。

また、本検討における実験条件下では、攪拌速度が 200 rpm 以上であれば境膜における拡散抵抗の影響は無視することが可能であると示された。この結果より、どの CMBR 装置を用いても比較的速い攪拌速度で吸着速度実験を行えば、 D_S の値を推算するのに従来の解析法を使用することができる。

本検討で提案した粒子内拡散係数(D_S)と境膜物質移動係数(k_F)の新規決定法は従来の解析法と補完関係にあり、実験条件により使い分けられる必要がある。使い分けに関しては Fig. 2.7 が非常に役立つであろう。

正確な吸着物性の値を得ることで、効率的な開発が可能になるため、本検討にこれらの知見は有用であるだろう。

記号

- a_p : surface area based on solid particle [cm^2/cm^3 -particle]
 c_s : fluid concentration at interface [mg/L]
 c_t : fluid concentration (c_0 at $t = 0$) [mg/L]
 D_M : molecular diffusivity [cm^2/sec]
 D_S : effective surface diffusivity (diffusivity based on solid concentration difference) [cm^2/sec]
 d_v : vessel diameter [cm]
 k_F : fluid film mass transfer coefficient [cm/sec]
 m : weight of adsorbent [g]
 N : string speed in Eq. 2.21 [revolutions/sec]
 q_0 : amount adsorbed in equilibrium with fluid concentration c_0 [mg/g-adsorbate]
 q_m : amount adsorbed at $r = r_p$ [mg/g-adsorbate]
 q_t : average amount adsorbed in solid particles [mg/g-adsorbate]
 r : internal radial length (length from the solid center) [cm]
 r_p : particle radius [cm]
 Sc : Schmidt number, $\mu/\rho D_M$
 t : time [sec]
 V : volume of solution in vessel [cm^3]
 μ : viscosity of fluid [g/cm sec]
 ρ : density of fluid [g/cm^3]
 ρ_s : apparent adsorbent density [g/cm^3]

参考文献

- [1] I. Vázquez, J. Rodríguez-Iglesias, E. Marañón, L. Castrillón, M. Álvarez, Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 395-400.
- [2] K. Nakagawa, A. Namba, S.R. Mukai, H. Tamon, P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes, *Water Res.* 38 (2004) 1791-798.
- [3] H.J. Fan, P.R. Anderson, Copper and cadmium removal by Mn-oxide-coated granular activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 45 (2005) 61-67.
- [4] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V.K. Garg, Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 211-220.
- [5] Y. Otake, N. Kalili, T.H. Chang, E. Furuya, Relationship between Freundlich-type equation constants and molecular orbital properties, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 67-72.
- [6] H.J. Fan, H.S. Yang, Y.S. Tsai, E. Furuya, Prediction of individual Freundlich isotherms from binary and ternary phenolic compound mixtures, *Chemosphere* 71 (2008) 886-893.
- [7] Y. Takeuchi, E. Furuya, A simple method to estimate effective surface diffusivity for Freundlich isotherm systems from breakthrough curves based on numerical results, *J. Chem. Eng. Jpn.* 13 (1980) 500-503.
- [8] A. Georgiou, K. Kupiec, Nonlinear driving force approximation for intraparticle mass transfer in adsorption processes: Nonlinear isotherm systems with macropore diffusion control, *Chem. Eng. J.* 92 (2003) 185-191.
- [9] V.K.C. Lee, J.F. Porter, G. McKay, A.P. Mathews, Application of solid-phase concentration-dependent HSDM to the acid dye adsorption system, *AIChE J.* 51 (2005) 323-332.
- [10] A.A. Augwa, J.W. Patterson, C.N. Haas, K.E. Noll, Estimation of effective intraparticle diffusion coefficients with differential reactor columns, *J. WPCF* 56 (1984) 442-448.
- [11] K. Satoh, H.J. Fan, H. Hattori, K. Tajima, E. Furuya, Simultaneous determination of intraparticle diffusivities from ternary component uptake curves using the shallow bed technique, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 397-402.
- [12] E.G. Furuya, H.T. Chang, Y. Miura, H. Yokoyama, S. Tajima, S. Yamashita, K.E. Noll, Intraparticle mass transport mechanism in activated carbon adsorption of phenols, *J. Environ.*

Eng. 122 (1996) 909-916.

[13] M. Suzuki, K. Kawazoe, Particle-to-liquid mass transfer in a stirred tank with a basket impeller, *J. Chem. Eng. Jpn.* 8 (1975) 79-81.

[14] G.M. Walker, L.R. Weatherley, Kinetics of acid dye on GAC, *Water Res.* 33 (1999) 1895-1899.

[15] T. Furusawa, J.M. Smith, Fluidparticle and intraparticle mass transport rate in slurries, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 12 (1973) 197-203.

[16] N. Sonetaka, H.J. Fan, S. Kobayashi, Y.C. Su, E. Furuya, Characterization of adsorption uptake curves for both intraparticle diffusion and liquid film mass transfer controlling systems, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 232-239.

[17] N. Sonetaka, H.J. Fan, S. Kobayashi, H.N. Chang, E. Furuya, Simultaneous determination of intraparticle diffusivity and liquid film mass transfer coefficient from a single-component adsorption uptake curve, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1447-1451.

[18] D.M. Levins, J.R. Glastonbury, Particleliquid hydrodynamics and mass transfer in stirred vessel. Part 2 - Mass transfer, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 50 (1972) 132-146.

[19] M. Suzuki, K. Kawazoe, Batch measurement of adsorption rate in an agitated tank, *J. Chem. Eng. Jpn.* 7 (1974) 346-350.

[20] M. Suzuki, K. Kawazoe, Effective surface diffusion coefficients of volatile organics on activated carbon during adsorption from aqueous solution, *J. Chem. Eng. Jpn.* 8 (1975) 379-382.

[21] J.C. Crittenden, D.W. Hand, H. Arora, B.W. Lykins Jr., Design considerations for GAC treatment of organic chemical, *J. AWWA* 79 (1978) 74-82.

[22] D.W. Hand, J.C. Crittenden, W.E. Thacker, User-orientated batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model, *J. Environ. Eng.* 109 (1983) 82-101.

[23] H. Komiyama, J.M. Smith, Intraparticle mass transport in liquid-filled pores, *AIChE J.* 20 (1974) 728-734.

[24] J.C. Crittenden, J.W. Weber Jr., Predictive model for design fixed-bed adsorbers: single-component model verification, *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 104 (EE3) (1978) 433-443.

[25] J.C. Crittenden, J.W. Weber Jr., Predictive model for design fixed-bed adsorbers: parameter estimation and model development, *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 104 (EE2) (1978) 185-197.

[26] J.C. Crittenden, B.W.C. Wong, W.E. Thacker, Mathematical model of sequential loading

in fixed-bed adsorbers, J. WPCF 52 (1980) 2780-2795.

[27] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, AIChE J. 1 (1955) 264-270.

[28] T. Shinomiya, J. Fujiki, S. Ishibashi, N. Sonetaka, E. Furuya, Comparison of fluid-to-solid mass transfer coefficient obtained from experimental adsorption uptake curve with estimated values, Proc. of CHISA 2010, Prague (2010).

[29] A.W. Hixon, S.J. Baum, Agitation. Mass transfer coefficients in liquid-solid agitation systems, Ind. Engng. Chem. 33 (1941) 478-485.

[30] V.G. Pangarkar, A.A. Yawalkar, M.M. Sharma, A.A.C. Beenackers, Particle-liquid mass transfer coefficient in two-/three-phase stirred tank reactors, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 4141-4167.

第2部 シャローベッド法により決定した境膜物質移動係数

2.6 諸言

本章では、正確な吸着物性の測定を目的として提案された厳密な数値計算シミュレーションに基づいた吸着速度定数の決定法を用いて決定した境膜物質移動係数と推算式より算出した境膜物質移動係数とを比較し、推算式の妥当性を検討した結果を示す。

第1章でも述べたが、境膜物質移動係数は Carberry 式[1]や Wilson-Geankoplis 式[2]などの理論式や経験式により推算され、その値が吸着装置・操作設計に使用されている。これらの式は吸着における実験ではなく、吸収や溶解、乾燥、イオン交換といった実験を基に導出された式であるため、吸着において使用するには信頼性に欠け、装置・操作設計において重大な誤差を生じる可能性がある。工業的に用いられる操作条件下では境膜拡散抵抗が律速になることはほとんどない(全体の抵抗の 10-30%)ため [3]、あまり重要視されていないが、効率的な開発のためには正確な吸着物性の決定が不可欠であるので、吸着剤に対する境膜物質移動係数の測定を行い、それらの推算式の有効性を検証する必要があるであろう。

第1部で述べたように、Sonetaka らはシャローベッド法において厳密数値計算に基づく粒子内拡散係数(D_s)と境膜物質移動係数(k_f)の決定法を提案した[4]。ここでは、その手法を用いて実験的に得られた吸着平衡到達率曲線より境膜物質移動係数(k_f)の値を算出し、一般的に使用されるいくつかの境膜物質移動係数の推算式と比較することで、吸着におけるそれらの推算式の妥当性を検討した。活性炭による吸着実験により境膜物質移動係数を決定した研究は少ないため、本検討における知見は有意義であるだろう。

吸着においてよく使用される境膜物質移動係数の推算式としては、Eqs. 2.22-2.26 に示した式がある。

Carberry 式[1]

$$J = \left(\frac{k_f}{u/\varepsilon_B} \right) Sc^{2/3} = 1.15 (Re_p / \varepsilon_B)^{-0.5} \quad \text{Eq. 2.22}$$

$$Re_p = \frac{d_p u \rho}{\mu}$$

Wilson-Geankoplis 式[2]

$$\left(\frac{k_F}{u/\varepsilon_B}\right) Sc^{2/3} = 1.09 Re_p^{-2/3} \quad \text{Eq. 2.23}$$

Chu *et al.* 式[5]

$$J = \left(\frac{k_F}{u}\right) Sc^{2/3} = 1.77 Re_{Mod}^{-0.44} \quad Re_{Mod} > 30 \quad \text{Eq. 2.24}$$

$$J = \left(\frac{k_F}{u}\right) Sc^{2/3} = 5.7 Re_{Mod}^{-0.78} \quad Re_{Mod} < 30 \quad \text{Eq. 2.25}$$

$$Re_{Mod} = \frac{d_p u \rho}{\mu(1 - \varepsilon_B)}$$

Wakao-Funazkri 式[6]

$$Sh = \left(\frac{k_F d_p}{D_M}\right) = 2 + 1.1 Sc^{1/3} Re^{0.6} \quad \text{Eq. 2.26}$$

$$Re = \frac{d_p u \varepsilon_B \rho}{\mu}$$

これらの式にはそれぞれ特徴があり、例えば Wilson-Geankoplis 式は低レイノルズ数領域ではよい推算結果が得られるとされている。また、Chu *et al.* 式は固定層～流動層において適用可能である。境膜物質移動係数は本検討では、これらの推算式とシャローベッド法による吸着速度実験から実験的に得られた k_F の値とを比較した。

2.7 実験

2.7.1 試薬

試薬に関しては第 1 部と同様のものを使用した。吸着質に *p*-nitrophenol (PNP)、吸着剤に粒状活性炭 CAL (GAC-CAL)、溶媒に純水を使用した。Table 2.5 に PNP と PNP 溶液の物性、Table 2.6 に GAC-CAL の物性を示す。

Table 2.5 Properties of PNP and PNP solution.

Property	Value
Molecular weight	139.11 (g/mol)
Wavelength of max. absorbance (λ_{\max})	318 (nm)
Molecular diffusivity	8.20×10^{-10} (m ² /sec) ^a
Density of PNP solution	998.0 (kg/m ³) ^b
Viscosity of PNP solution	9.81×10^{-4} (kg/m sec) ^b

^a It was obtained from Wilke-Chang equation [7].

^b The values of water at 298 K was employed.

Table 2.6 Properties of GAC-CAL.

Property	Value
Surface area	1520 (m ² /g)
Pore volume	0.64 (cm ³ /g)
Pore diameter	2.4 (nm)
Average particle radius (#28/35)	0.0505 (cm)
Apparent particle density ^a	854 (g/L)
Packing density ^b	396 (g/L)
Bed void fraction ^c	0.54

^a The value was determined from the particle density with pore volume. The value of particle density was measured by immersion method using water.

^b The value was determined by the JIS method [8].

^c The value was determined from apparent particle density with packing density.

2.7.2 吸着平衡実験

PNP の GAC-CAL への吸着等温線はバッチボトル法により測定された。手順は 2.3.2 節と同様である。PNP の GAC-CAL への吸着等温線は Fig. 2.1 に示したように Freundlich 式に従う。実験により得られた Freundlich 定数を Table 2.7 に示す。ここで得られた Freundlich 定数 n は理論吸着平衡到達率曲線(TAUC)を計算するために使用された。

Table 2.7 Experimentally obtained Freundlich constants.

Freundlich constant	Value
k	111.4 (mg/g)
n	5.22

2.7.3 吸着速度実験(シャローベッド法)

吸着平衡到達率曲線(AUC)はシャローベッド法により低レイノルズ数領域において測定された。実験装置の概略図を Fig. 2.13 に示す。まず、活性炭 GAC-CAL 約 0.3 g を精秤してカラムに充填した後、カラムごと純水に含浸、減圧して細孔内の空気を除去した。実験装置にカラムをセットした後、一定温度(298 K)、一定濃度の PNP 溶液を規定時間通液させた。その後、装置からカラムを取り外し、充填されている GAC-CAL を少量の純水で洗浄した。洗浄後、GAC-CAL をカラムから取り出して 383 K のオーブンで 24 h 乾燥させた。乾燥後、GAC-CAL の質量を測定し、実験前後の質量増加量から PNP の吸着量を求めた。通液時間を変えてこの操作を行い、それらの結果より AUC を作成した。AUC を 2.7.4 節の方法に従い解析することで k_F の値が得られる。流速を変化させてこの実験を行うことで、粒子レイノルズ数(Re_p)と k_F の関係が得られる。

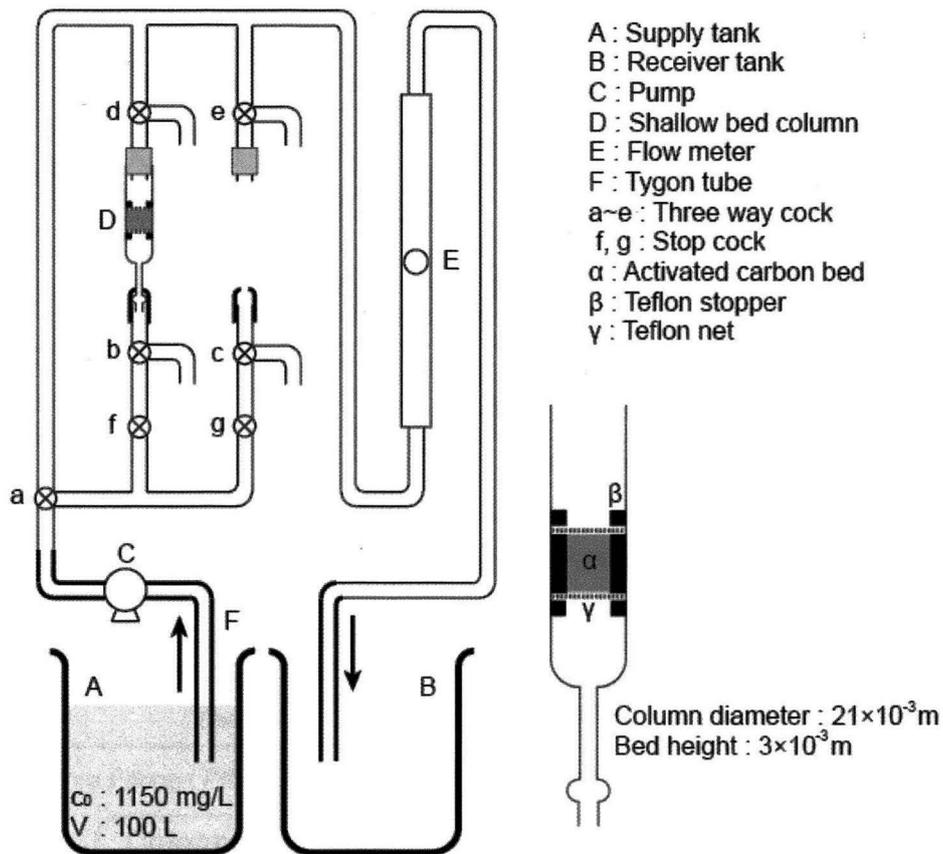


Fig. 2.13 Schematic diagram of a shallow bed reactor.

2.7.4 吸着平衡到達率曲線の解析

吸着平衡到達率曲線(AUC)はシャローベッド法による吸着速度実験により得られた。境膜物質移動係数(k_F)は Sonetaka らにより提案された解析法[4]を用いてその AUC から決定した。その解析法の概略を Fig. 2.14 に示す。その解析法において重要な手順は Biot 数(Bi)の決定である。Fig. 2.15 に Bi を決定するためのグラフを示す。

まず、吸着平衡実験より決定した Freundlich 定数 n を用いて数値計算により Fig. 2.15 の関係を作成した。次に吸着速度実験より得られた AUC から $t_{0.7}/t_{0.3}$ の値を決定し、その値と Fig. 2.15 より Bi を決定した。決定した Bi と n を用いて数値計算により理論吸着平衡到達率曲線(TAUC)を推算し、その TAUC と AUC をカーブフィッティングすることで T/t または T'/t の値を求め、それらの値より粒子内拡散係数(D_S)と境膜物質移動係数(k_F)を算出した。ここでは k_F が検討の対象であるため、 D_S に関しては 2.8 節結果と考察における議論を割愛する。得られた D_S の値は約 $3 \times 10^{-8} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1})$ であった。

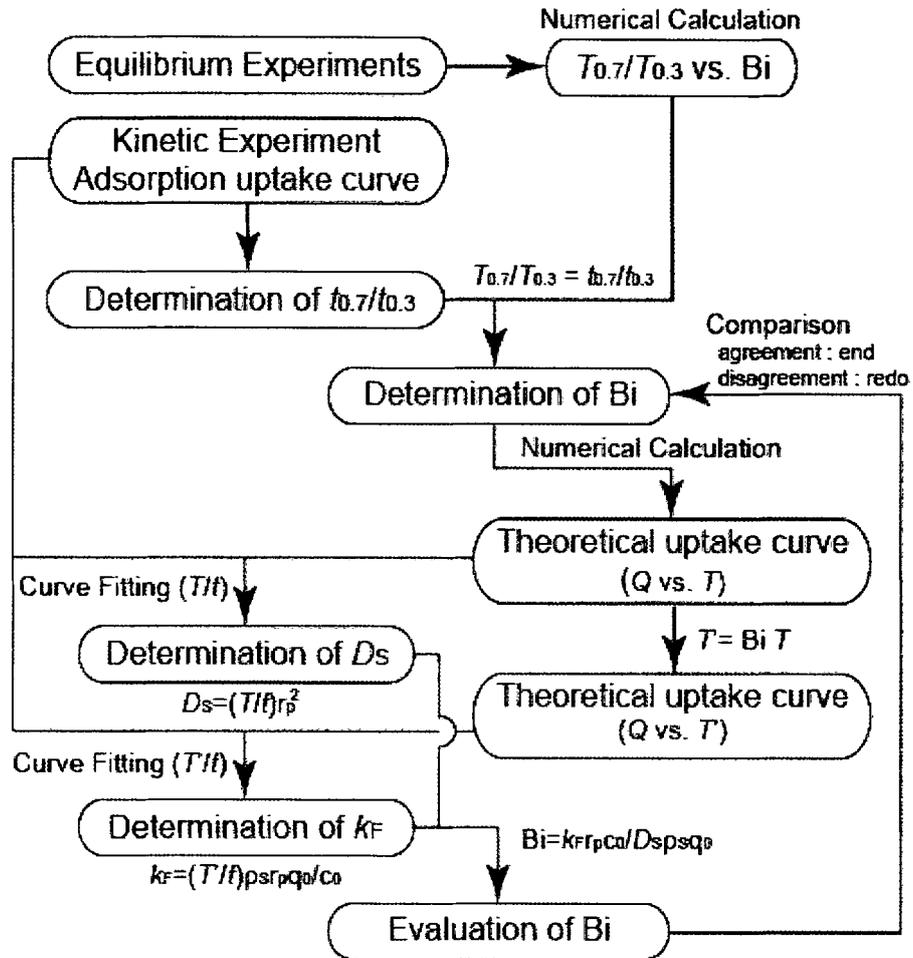


Fig. 2.14 Flow diagram of the procedure for the determination of D_S and k_F .

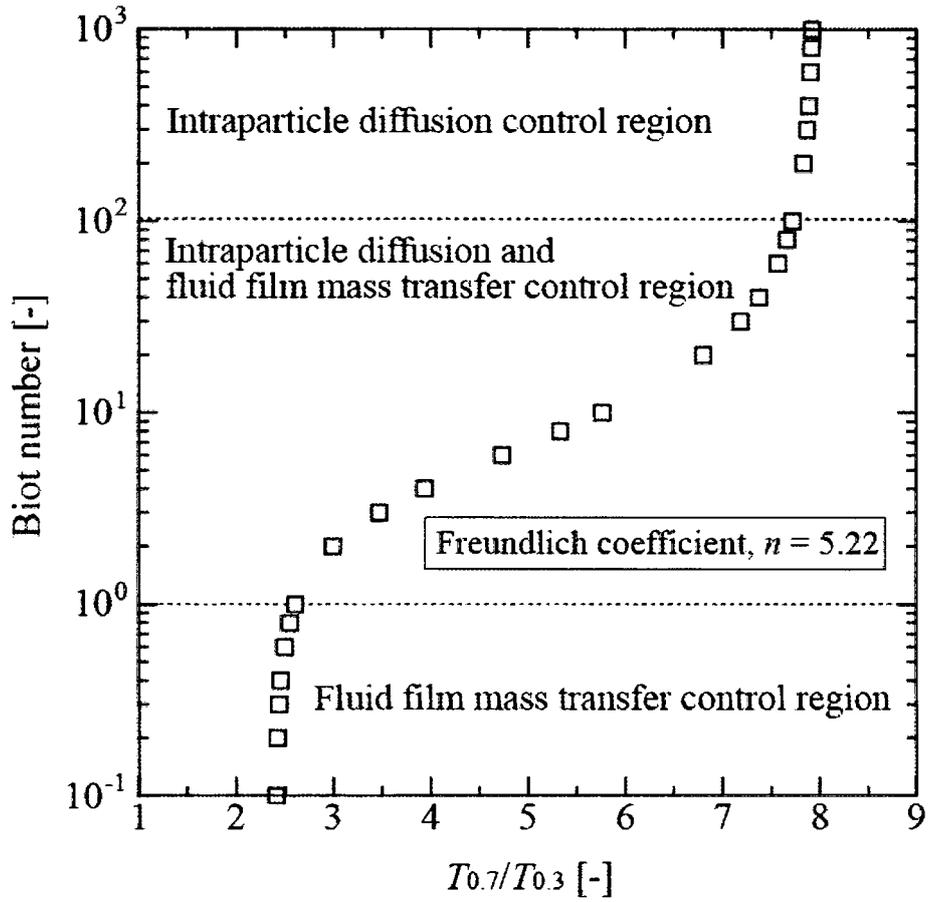


Fig. 2.15 The relation for determining Biot number.

2.8 結果と考察

2.8.1 推算式より決定した境膜物質移動係数

まず、本検討の実験条件において、先に示した四つの境膜物質移動係数(k_F)の推算式を用いて得られた k_F の値を Fig. 2.16 に示す。Fig. 2.16 よりわかるように、高粒子レイノルズ数領域ではすべてのグラフがほぼ一致しており、どの推算式を使用しても近い値が得られることがわかる。しかし、低粒子レイノルズ数領域では推算値のばらつきが大きく、どの推算式を使用するかで、その後の吸着装置・操作設計における精度が変わってくると考えられる。そこで本検討では、低粒子レイノルズ数領域における境膜拡散抵抗に着目し、実験的に得られた k_F の値と比較を行うこととした。

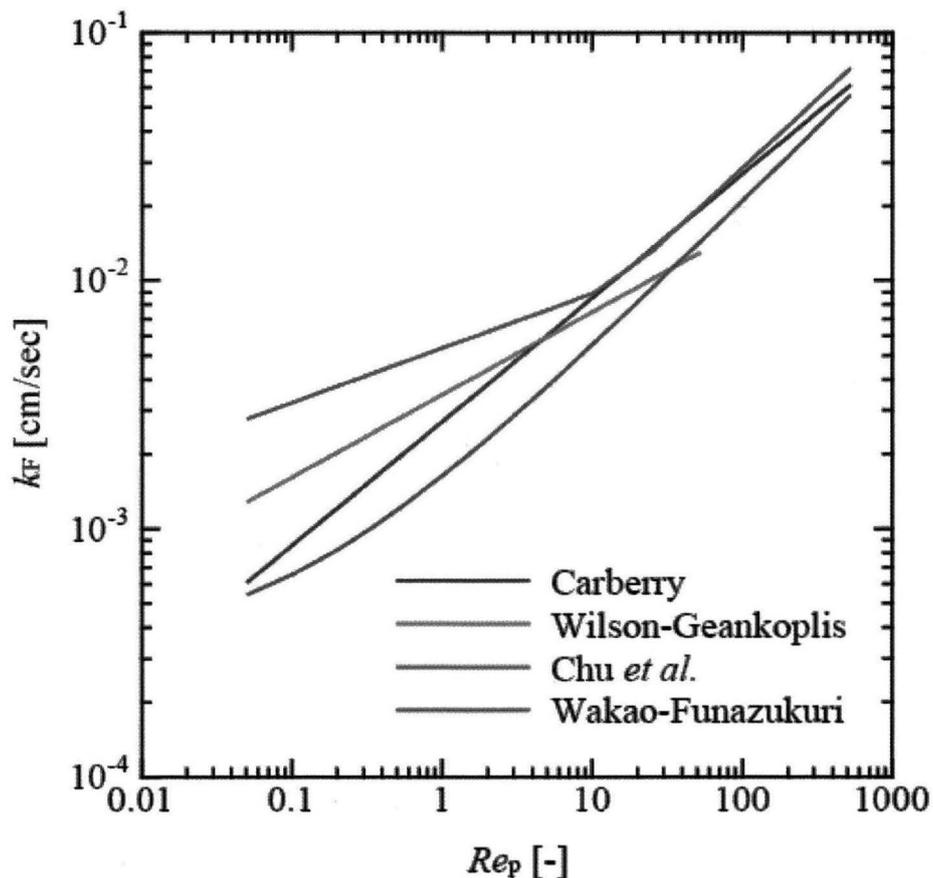


Fig. 2.16 The estimated k_F under experimental conditions.

2.8.2 吸着平衡到達率曲線より決定した境膜物質移動係数と推算式の比較

2.7.3 節の手順によりシャローベッド法を用いて吸着平衡到達率曲線(AUC)を測定し、2.7.4 節の手法により AUC を解析して k_F の値を算出した。Fig. 2.17 に測定されたうちのいくつかの AUC を示す。また、実験的に得られた k_F の値と四つの推算式から推算された k_F の値との比較を Fig. 2.18 に示す。

Fig. 2.18 より、低粒子レイノルズ数(Re_p)領域において、本検討の実験条件下で得られた k_F の値は概ね四つの推算式の間に入っており、 $Re_p < 1$ の範囲では Carberry 式、Wilson-Geankoplis 式と近い値になっており、 $Re_p > 1$ の範囲では Chu *et al.* 式とよく一致している。しかし、実験的に得られた k_F の値の傾きは推算式よりも大きく、Fig. 2.16 で示した高粒子レイノルズ数領域における傾きに近くなっていることがわかる。このことから、推算式を用いれば十分に k_F の値を推算可能であるが、吸着装置・操作設計においては実験的に得られた値を使用することが望ましいということが示唆された。

一般的に境膜物質移動係数(k_F)と他の因子との関係は Eq. 2.27 で示される[3, 9]。式中の a と b は定数である。

$$\left(\frac{k_F}{u}\right) = Constant (Re_p)^a (Sc)^b \quad \text{Eq. 2.27}$$

つまり、 k_F/u は粒子レイノルズ数とシュミット数(Sc)の関数で表される。先に示した推算式もほぼこれに従っている。ここでは、Wilson-Geankoplis 式を参考にして、本検討で実験的に得た k_F の値から推算式を構築した。その結果、Eq. 2.28 のような式が得られた。

$$\left(\frac{k_F}{u/\varepsilon_B}\right)(Sc)^{2/3} = 1.10 Re_p^{-0.38} \quad \text{Eq. 2.28}$$

Eq. 2.28 を用いれば、低粒子レイノルズ数(Re_p)領域において k_F の値を推算できるかもしれないが、現段階では実験データが少ないため、式の信頼性は低いであろう。

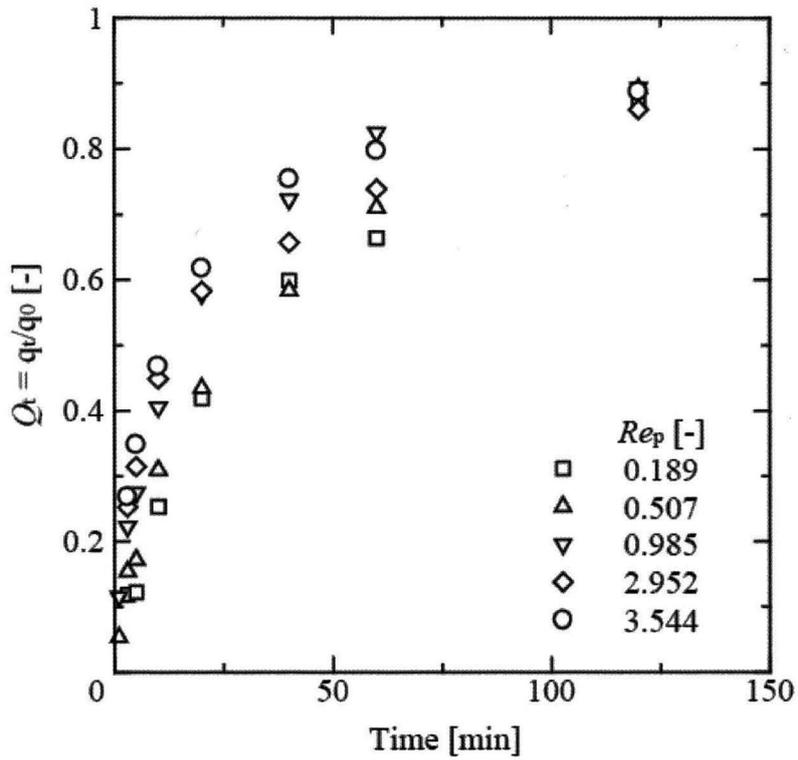


Fig. 2.17 Typical experimental adsorption uptake curves.

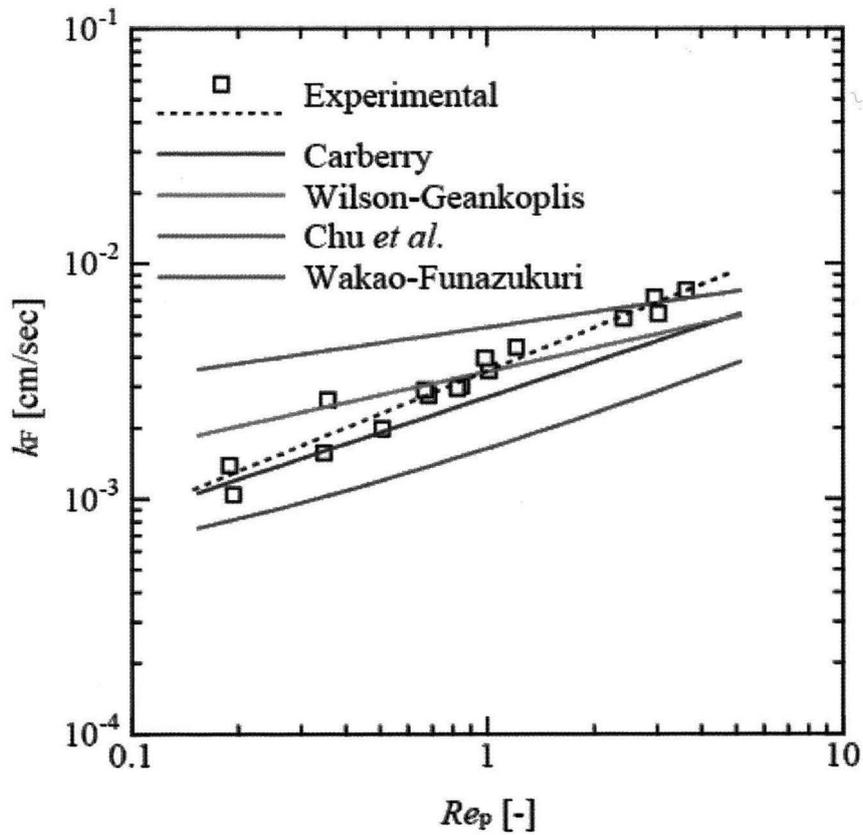


Fig. 2.18 Comparison of experimental and estimated k_F in relatively low Reynolds number region.

2.8 まとめ

本章では、現在一般的に使用されている境膜物質移動係数(k_F)の推算式の吸着における有効性を検証した。

厳密な数値計算シミュレーションに基づいた吸着速度定数の決定法を用いて、シャローベッド実験より実験的に決定した k_F の値と推算式より算出した k_F の値とを比較することで推算式の妥当性を検討した。

その結果、低粒子レイノルズ数(Re_p)領域において、本検討の実験条件下で得られた k_F の値は、 $Re_p < 1$ の範囲では Carberry 式、Wilson-Geankoplis 式と近い値になっており、 $Re_p > 1$ の範囲では Chu *et al.* 式とよく一致した。しかし、Fig. 2.18 に示したように、実験的に得られた k_F の値の傾きは推算式よりも大きく、Fig. 2.16 で示した高粒子レイノルズ数領域における推算式の傾きに近くなった。

以上の結果より、推算式を用いれば十分に k_F の値を推算可能であるが、吸着装置・操作設計においては実験的に得られた値を使用することが望ましいということが示唆された。

また、本検討において実験的に得られた k_F の値から推算式を構築した結果、Eq. 2.28 が得られた。その式を用いれば、低粒子レイノルズ数(Re_p)領域において k_F の値を推算できるかもしれないが、あくまで本検討の実験条件下で得られた結果に基づいているため、より正確な推算を可能にするには、更なる実験データの補強が必要である。

記号

Bi : Biot number, $k_F r_p c_0 / D_S \rho_s q_0$

c_0 : initial concentration of solution

D_M : molecular diffusivity

d_p : particle diameter

J : J factor

k_F : fluid film mass transfer coefficient

q_0 : equilibrium amount adsorbed with concentration c_0

r_p : particle radius

Re : Reynolds number, $d_p u \varepsilon_B \rho / \mu$

Re_{Mod} : modified particle Reynolds number, $d_p u \rho / \mu (1 - \varepsilon_B)$

Re_p : particle Reynolds number, $d_p u \rho / \mu$

Sc : Schmidt number, $\mu / \rho D_M$

Sh : Sherwood number, $k_F d_p / D_M$

t : time

T : dimensionless time, $(D_S / r_p^2) t$

u : linear velocity

ε_B : bed void fraction

μ : viscosity of fluid

ρ : density of fluid

ρ_s : apparent particle density

参考文献

- [1] J.J. Carberry, A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds, *AIChE J.* 6 (1960) 460-463.
- [2] E.J. Wilson, C.J. Geankoplis, Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 9-14.
- [3] 竹内雍監修, 最新吸着技術便覧, NTS (1999).
- [4] N. Sonetaka, H.J. Fan, S. Kobayashi, H.N. Chang, E. Furuya, Simultaneous determination of intraparticle diffusivity and liquid film mass transfer coefficient from a single-component adsorption uptake curve, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1447-1451.
- [5] J.C. Chu, J. Kalil, W.A. Watteroth, Mass transfer in a fluidized bed, *Chem. Eng. Progr.* 49 (1953) 141-149.
- [6] N. Wakao, T. Funazkri, Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds, *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 1375-1384.
- [7] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.* 1 (1955) 264-270.
- [8] 日本工業規格(JIS), 活性炭試験法(Test methods for activated carbon), JIS K 1474 (1991).
- [9] 竹内雍, 吸着分離, 培風館 (2000).

第3章 吸着操作設計におけるシミュレーションの利用 ～三成分混合物の分離における操作条件の最適化～

3.1 諸言

本章では、効率的な装置・操作設計を目的として、数値計算シミュレーションに基づいた操作条件の最適化を検討した結果を示す。

吸着操作の方式としては、回分吸着、固定層吸着、流動層吸着、移動層吸着、擬似移動層吸着、クロマト分離が用いられており、現在ではそれらにおける吸着装置・操作の設計法はほぼ確立している[1-5]。吸着装置・操作設計においては、通常初めにそれらの設計法に基づく数値計算シミュレーションにより分離回収への装置の性能を評価した後、その手法が有効であれば実際に実験を行ってその性能を確認する。必要な性能が確認されれば徐々にスケールアップを行い、最終的な実装置を完成させる。このようにシミュレーションは装置・操作設計における開発の効率化に重要な役割を担っている。

装置・操作の最適化において重要なことは、如何に簡潔な装置かつ単純な操作により、分離を行うかという点である。複雑な装置ほど分離性能が高くなるのは当然であるから、多少操作が複雑になっても簡単な装置で分離を行ったほうが、コストの削減につながる。吸着装置の応用と適用範囲の拡大、操作法の充実は分離の選択肢を広めるだけでなく、効率的な開発を可能にするであろう。ここでは、分離が困難である液相三成分系混合物を単一の固定層吸着装置により成分分離を行うための操作条件の最適化に関して数値計算シミュレーションを用いて検討した。

近年、様々な分離技術やプロセスが開発、提案され、高度な分離が可能になっているが、それに伴ってその装置や操作方法はより複雑化している。吸着操作においては、高分離能を有する擬似移動層は多成分混合物の分離によく使用される操作のひとつである[6, 7]。また、リサイクルクロマトグラフィーやカラムスイッチングクロマトグラフィーなどのクロマト分離も開発されており[8, 9]、高度分離を可能にしている。しかしながら、それらの技術には複雑な装置と操作を要するため、装置の初期費用および操作・分離コストが高い。また、当然ながらそれらの技術の分離能にも限界があるため、場合によっては前処理(予備分離)を行う必要がある。

一方、最も一般的な吸着装置である固定層吸着は装置が簡易かつ操作も容易であるという利点があり、経済的にも優れている。このことから、多成分混合物の分離に関して固定層吸着は分離能では劣るがより経済的なプロセスであり、実際に多成分混合

物の分離に使用されている事例も多い[10, 11]。

固定層による多成分系混合物の分離では、吸着工程において分離を行うほうが有利であるため、通常それぞれの成分は破過する順番(吸着されにくい物質から)に分離・回収されることになる。したがって、連続操作をするのであれば複数のカラムを要するプロセスとなる(Fig. 3.1 参照)。吸着操作は吸着工程と脱着工程からなり、吸着工程では最も吸着されにくい物質が、脱着工程では最も吸着されやすい物質が比較的容易に分離が可能である。そのため、脱着工程での回収も考えれば、そのプロセスは簡略化でき、単一のカラムで分離ができる可能性がある。しかし、単一の固定層での吸・脱着操作により三成分以上の混合物の分離を行う場合、中間的な吸着力を有する物質の分離が困難であるため、多少複雑な操作が必要である。

そこで本検討では、単一の固定層での吸・脱着操作により三成分系混合物の成分分離を行うための操作条件の最適化に関して検討を行った。多成分系固定層吸着における設計法はこれまでによく検討されているため[2, 12, 13]、その設計法に基づいた数値計算シミュレーションにより吸脱着曲線(Adsorption/Desorption Curve, ADC)を算出し、それを基に操作条件の最適化を図った。

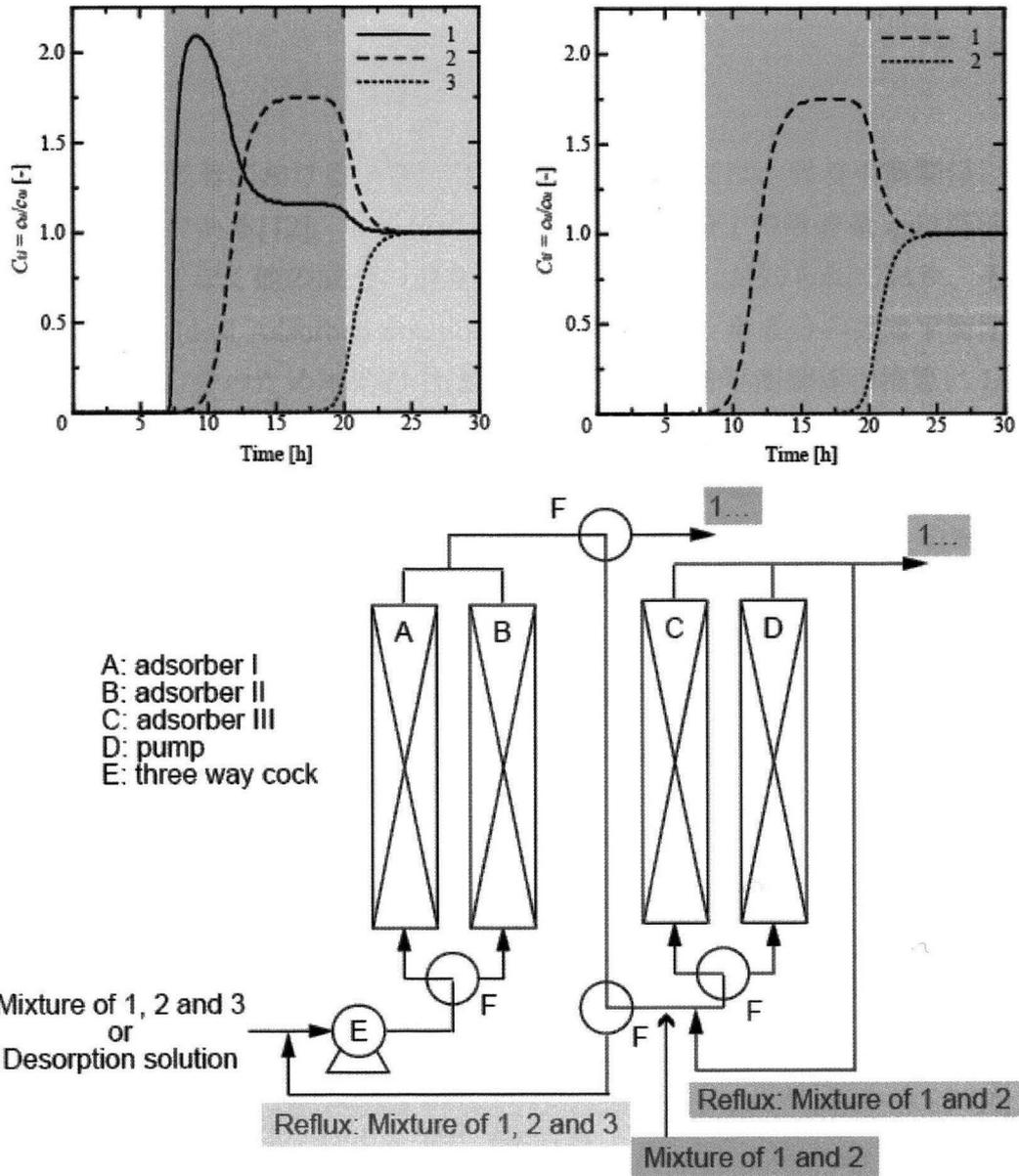


Fig. 3.1 Example for separation process of a ternary mixture using a fixed bed adsorber.

3.2 理論

多成分系固定層吸着における ADC の数値計算に関しては、吸着平衡関係以外は単成分系とほぼ同じである[12]。多成分系吸着において成分 i の吸着量 q_i は溶液中の成分 i の濃度 c_i だけでなく他の成分の濃度にも依存することが知られており、その吸着量は理想吸着溶液(Ideal Adsorbed Solution, IAS)理論により単成分の吸着平衡関係から予測できる[14-17]。そのため本検討では、多成分系の吸着平衡関係の推算に IAS 理論が採用された。

成分 i ($i = 1, 2, 3$) に対する多成分系固定層吸着操作の基礎式は Eqs. 3.1-3.5 で表される。それらの式は、a) 栓流、b) 一定流量、c) 一定流入濃度、d) 一定温度、e) 表面拡散律速、f) 固液界面で一時的に平衡関係が成立、g) Freundlich 型等温式+IAS 理論という仮定に基づいている。また、通常の工業的なプロセスにおける操作条件下では軸方向の拡散は無視できるため、本検討では軸方向の拡散は考慮されていない。本検討で用いた基礎式は多成分系固定層吸着において信頼できる推算結果を得られると報告されている[18]。

$$\text{粒子内拡散} \quad \left(\frac{\partial q_m}{\partial t} \right) = \left(\frac{D_s}{r^2} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_m}{\partial r} \right) \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$\text{境膜物質移動} \quad \rho_s \left(\frac{\partial q_t}{\partial t} \right) = k_f a_p (c_t - c_s) \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$\text{粒子外表面物質移動} \quad \left(\frac{\partial q_t}{\partial t} \right) = -D_s a_p \left(\frac{\partial q_m}{\partial r} \right)_{r=r_p} \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$\text{固定層内物質収支} \quad \left(\frac{\partial q_t}{\partial t} \right) = - \left(\frac{V}{m} \right) \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$\text{平均吸着量} \quad q_t = \frac{\int_0^{r_p} 4\pi q_m r^2 dr}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$\text{初期条件(吸着工程)} \quad q_{m,i} = 0 \text{ at } t = 0 \text{ and } z = 0$$

$$\text{初期条件(脱着工程)} \quad c_{t,i} = 0 \text{ at } t = 0 \text{ and } z = 0$$

$$\text{境界条件} \quad \frac{\partial q_{m,i}}{\partial r} = 0 \text{ at } r = 0 \text{ and } q_{m,i} = q_{s,i} \text{ at } r = r_p$$

$$c_{s,i} = \frac{q_{s,i}}{\sum_{j=1}^m q_j} \left\{ \frac{\sum_{j=1}^m (n_j q_j)}{n_i k_i} \right\}^{1/n_i} \quad (\text{Freundlich 式+IAS 理論})$$

Eqs. 3.1-3.5 は ADC を計算するために解かれるが、本検討では、計算量を軽減するために Eqs. 3.6 の無次元変数を導入し、Eqs. 3.1-3.5 を Eqs. 3.7-3.10 で表される無次元基礎式に変換した。

無次元変数

$$C_i = \frac{c_i}{c_{0,i}}, \quad Q_i = \frac{q_i}{q_{0,i}}, \quad R = \frac{r}{r_p}, \quad T_i = \left(\frac{D_{S,i}}{r_p^2} \right) t,$$

$$Z_i = (z\beta_i\rho_s/u) \left(\frac{D_{S,i}}{r_p^2} \right), \quad Bi_i = \frac{k_{F,i}r_p}{D_{S,i}\beta_i\rho_s}, \quad \beta_i = \frac{q_{0,i}}{c_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\varepsilon_b}{\beta_i\rho_s} \quad \text{Eq. 3.6}$$

$$\text{粒子内拡散} \quad \left(\frac{\partial Q_{m,i}}{\partial T_i} \right) = \left(\frac{1}{R^2} \right) \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial Q_{m,i}}{\partial R} \right) \quad \text{Eq. 3.7}$$

$$\text{境膜物質移動} \quad - \left(\frac{\partial Q_{m,i}}{\partial R} \right)_{R=1} = Bi_i (C_{i,i} - C_{S,i}) \quad \text{Eq. 3.8}$$

$$\text{固定層内物質収支} \quad \frac{\partial C_{i,i}}{\partial Z_i} + \alpha_i \frac{\partial C_{i,i}}{\partial T_i} + \frac{\partial Q_{i,i}}{\partial T_i} = 0 \quad \text{Eq. 3.9}$$

$$\text{平均吸着量} \quad Q_{i,i} = 3 \int Q_{m,i} R^2 dR \quad \text{Eq. 3.10}$$

$$\text{初期条件(吸着工程)} \quad Q_{m,i} = 0 \text{ at } T = 0 \text{ and } Z = 0$$

$$\text{初期条件(脱着工程)} \quad C_{i,i} = 0 \text{ at } T = 0 \text{ and } Z = 0$$

$$\text{境界条件} \quad \partial Q_{m,i} / \partial R = 0 \text{ at } R = 0 \text{ and } Q_{m,i} = Q_{S,i} \text{ at } R = 1$$

Eqs. 3.7-3.10 の無次元基礎式は ADC を得るために数値計算的に解かれた。Eqs. 3.7-3.9 の連立変微分方程式を解くために有限差分法を用い、Eq. 3.10 を計算するためにシンプソン法を用いた。また、有限差分方程式の反復計算には逐次法が使用された。本検討では、以上の計算は BorlandC++ Builder によりプログラム化され、そのプログラムを ADC の推算に使用した。粒子内の分割数は、以前に検討された粒子内半径の増加分 Δr の最適値、 $(r_p/\Delta r) = 30$ を用いた。本検討で使用された計算手法は文献[19, 20] とほぼ同様である。

3.3 計算条件

本検討では仮想混合物として Phenol (PHL)、 Benzoic acid (BA)、 *p*-Nitrophenol (PNP) の三成分が採用された。この系においては、PHL が最も吸着されにくい物質、BA が中間的な吸着力を有する物質、PNP が最も吸着されやすい物質である。各成分のパラメータは Table 3.1 の通りである。Table 3.1 に示した各成分の吸着平衡定数は単成分系水溶液における粒状活性炭 CAL への吸着をバッチボトル法により測定した結果である。これは、多成分系の吸着平衡関係の推算に IAS 理論が用いられているためである。拡散係数もまた単成分吸着に関する値であるが、これは単成分の値でも十分な推算が可能であるからである。Table 3.2 は吸着剤である活性炭 CAL の物性である。これらの数値を用いて、様々な操作条件下における ADC が推算された。追加の計算条件に関しては、それぞれの節において示す。

Table 3.1 Properties of adsorbates.

Parameter	Component 1	Component 2	Component 3
	Phenol (PHL)	Benzoic acid (BA)	<i>p</i> -Nitrophenol (PNP)
Influent concentration [g/L]	1.0	1.0	1.0
Freundlich coefficient, k [mmol/g] ^a	1.623	2.092	2.472
Freundlich coefficient, n [-] ^a	4.320	4.026	5.821
Intraparticle diffusivity [cm ² /s] ^b	8.0E-08	6.0E-08	5.0E-08
Fluid film mass transfer coefficient [cm/s] ^c	4.10E-03	3.29E-03	3.12E-03
Molecular weight [g/mol]	94.11	122.13	139.11

^a Values measured by a traditional batch bottle technique for single component adsorption.

^b Data of the literature for single component adsorption [21].

^c Values were estimated by Carberry's equation [22].

Table 3.2 Properties of adsorbent.

Property	Value
Bed bulk density [kg/m ³] ^a	396.0
Bed void fraction [-] ^b	0.442
Particle radius [cm] ^c	0.0596

^a Value determined by JIS method [23].

^b Data based on manufacturer's catalog.

^c Value calculated from US standard sieves opening of #12/16.

3.4 結果と考察

3.4.1 各成分の流出挙動に対する脱着開始時刻の影響

先に述べたように吸着工程において成分分離を行う場合、破過する順番に分離・回収されることになる。また、脱着工程により分離を行う場合、最も吸着されやすい物質は比較的回収が容易であるが、中間的な吸着力を有する物質の分離は困難である (Fig. 3.2)。Fig. 3.2 からわかるように、吸着層内の濃度分布が平衡に達してから脱着すると、中間的な吸着力を有する物質は二成分または三成分混合物として流出するため、分離できない。そこで層内の濃度分布が平衡に達する前に脱着を開始し、その濃度分布を変化させることで各成分の流出挙動の制御が期待できる。

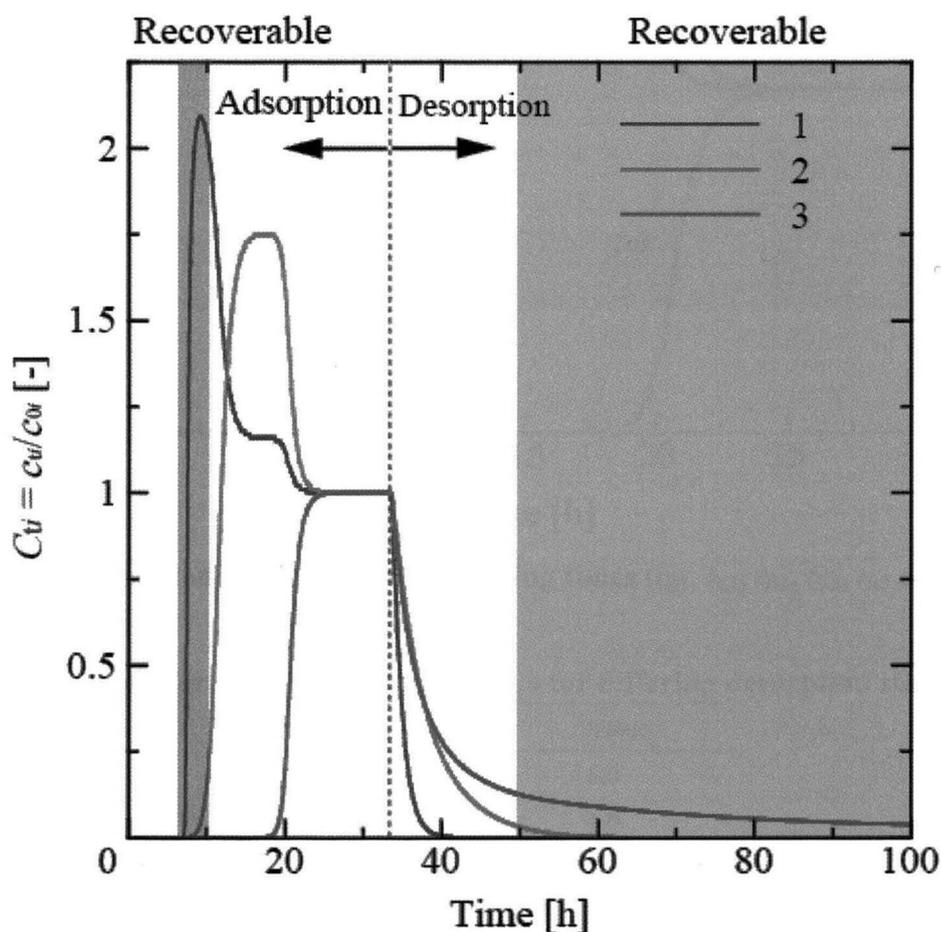


Fig. 3.2 Recoverable region with a typical ADC when desorption starts after establishment of equilibrium.

Fig. 3.3 に示すように、各成分の破過時刻(t_{B1} , t_{B2} , t_{B3})と飽和時刻(t_{E1} , t_{E2} , t_{E3})を脱着開始時刻として設定し各成分の流出挙動を検証した。 t_{Bi} と t_{Ei} はそれぞれ $C_{Bi} = 0.05C_{0i}$ と C_{Ei} ($i = 1, 2, 3$)に一致する時刻である。脱着方向は各時刻において並流脱着と向流脱着に関して検討した。計算条件を Table. 3.3 に、計算結果を Fig. 3.4 (a)-(f)と Fig. 3.5 (a)-(f)に示す。

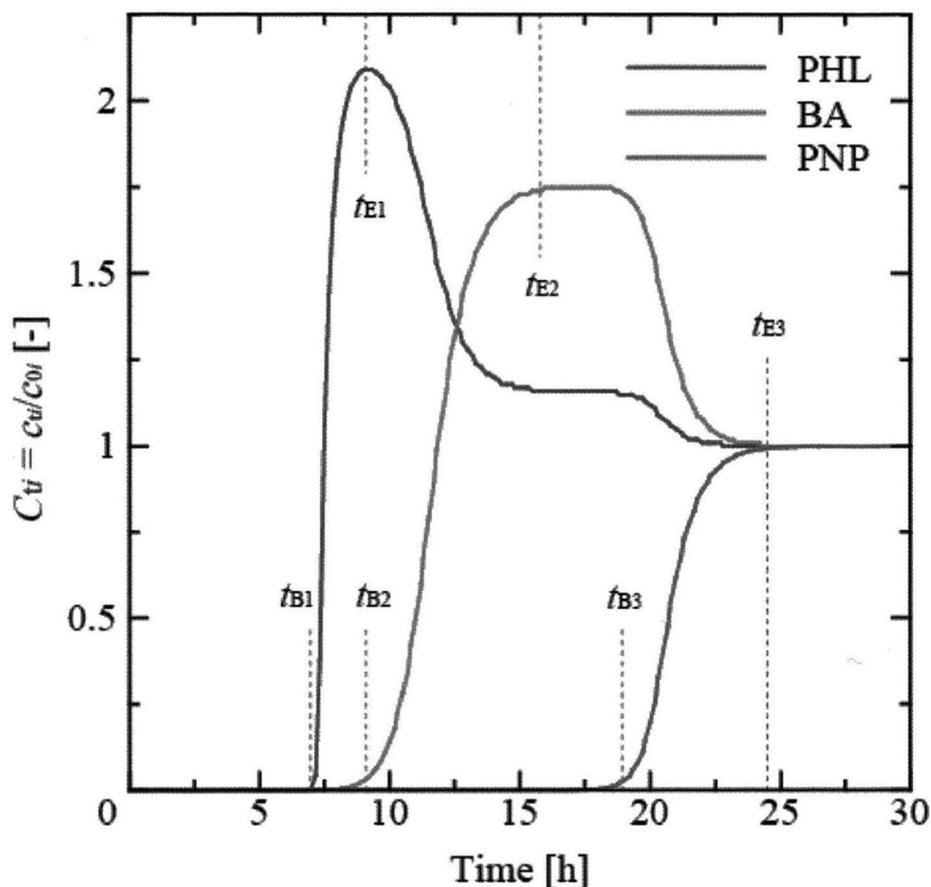


Fig. 3.3 Determination of desorption starting times (t_{B1} , t_{E1} , t_{B2} , t_{E2} , t_{B3} and t_{E3}).

Table 3.3 Conditions for calculation of the ADCs for differing desorption starting times.

Property	Value
Influent flow rate [m ³ /h]	6.0
Bed length [m]	1.0
Bed diameter [m]	1.0
Desorption solvent	Pure water

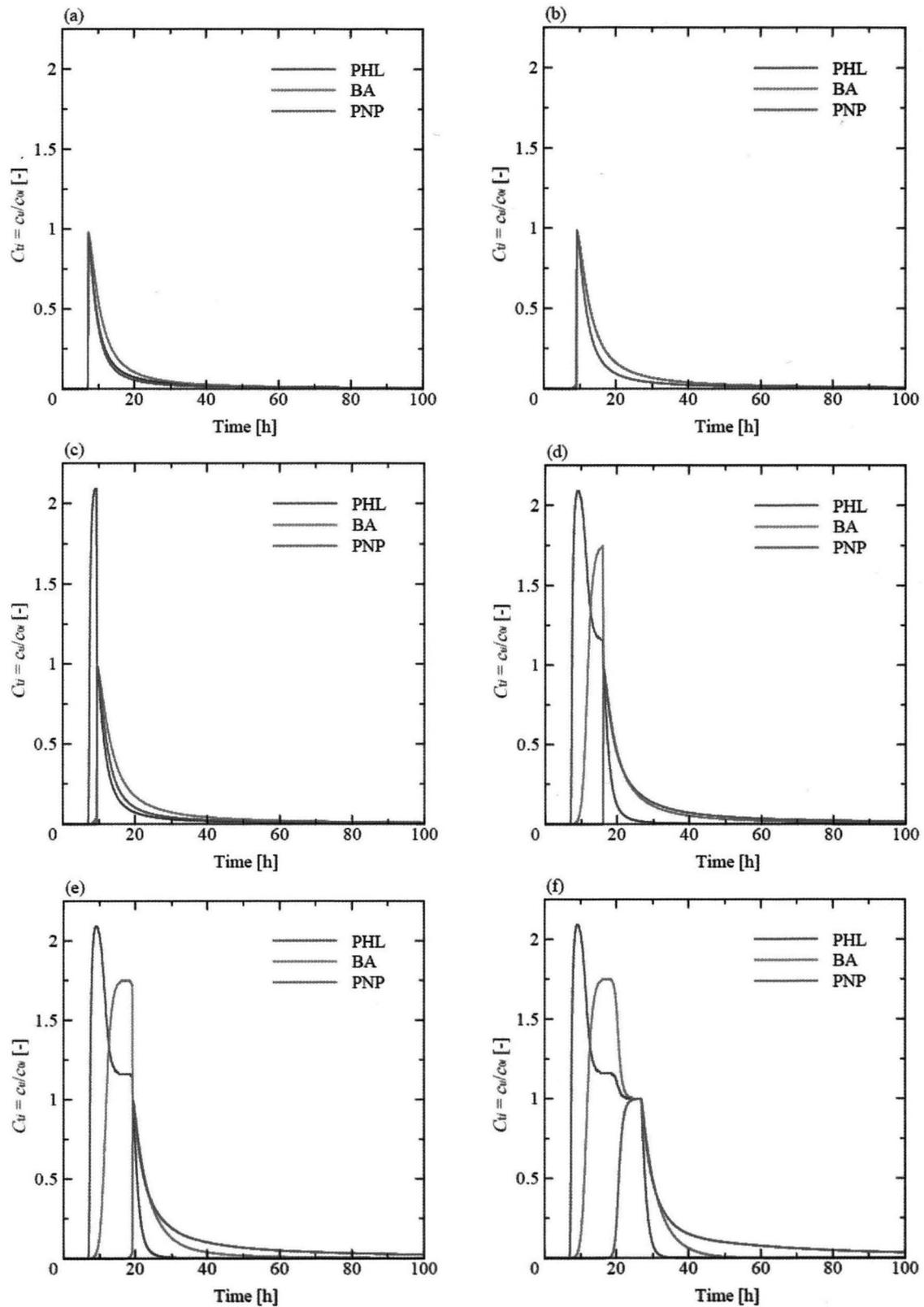


Fig. 3.4 ADCs for countercurrent desorption starting at (a) t_{B1} , (b) t_{E1} , (c) t_{B2} , (d) t_{E2} , (e) t_{B3} and (f) t_{E3} .

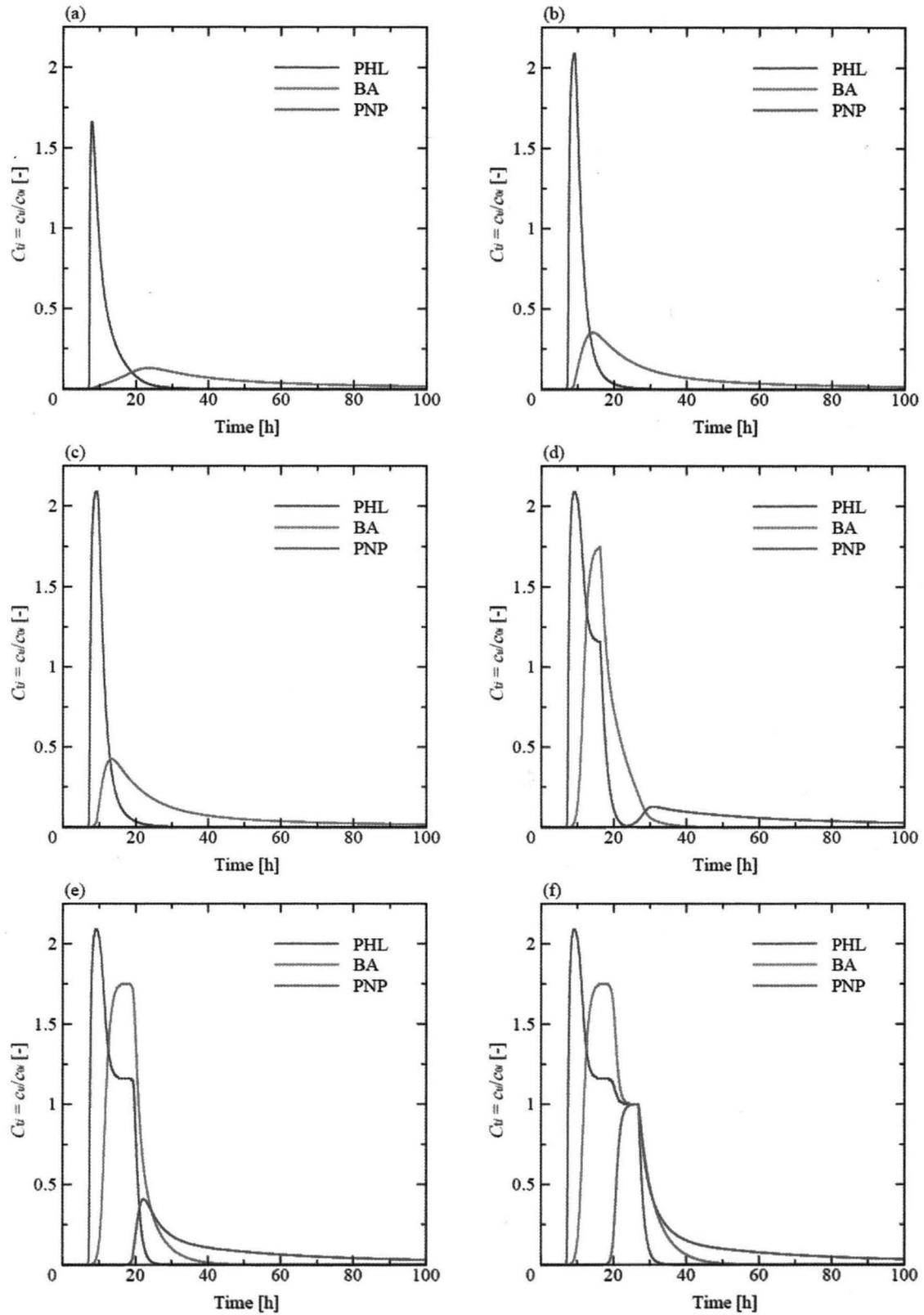


Fig. 3.5 ADCs for co-current desorption starting at (a) t_{B1} , (b) t_{E1} , (c) t_{B2} , (d) t_{E2} , (e) t_{B3} and (f) t_{E3} .

Fig. 3.4 は各脱着開始時刻において向流脱着を行ったときの ADC である。どの ADC においても各成分は混合物として流出しているため、分離が困難であることは明らかである。Fig. 3.4 (c)-(f)の ADC では最初に流出する PHL の分離は可能である。また、Fig. 3.4 (e)-(f)の ADC では微量ではあるが最後に流出する PNP の分離は可能である。しかし、向流で脱着する利点はないため、向流脱着では成分分離には効果がないことが示された。

一方、Fig. 3.5 は各脱着開始時刻において並流脱着を行ったときの ADC である。向流で脱着を行った ADC と比較すると、かなり各成分の流出挙動に変化が見られる。特に Fig. 3.5 (a)-(d)では、第2成分である BA が単独で流出する時間帯があることが確認できる。また、Fig. 3.5 (d)-(f)では濃度は低いながら PNP が単独で流出する時間帯がある。さらに Fig. 3.5 (a)-(f)全ての ADC において PHL は分離可能である。このことから、並流脱着で脱着開始時刻を変化させることで、各成分の流出挙動を変化させることができると示された。この現象を利用することで、各成分を効果的に分離することが可能である。

そこで以後の節では、この手法により流出挙動を制御することで各成分の成分分離に最適な操作条件を検討した。

3.4.2 各成分の回収量に対する層高の影響

吸着破過曲線は固定層の吸着容量に依存するため層高に影響される。ここでは各成分の分離性能に与える層高の影響を調査した。分離性能は推算された ADC から算出された回収量と回収率により議論される。回収する濃度範囲を $C_u \geq 0.05$ と定め、純度が 90%以上となる回収量を各条件において推算された ADC から台形則による図積分を用いて算出した。Fig. 3.6 にその算出法の概念図と算出式を示す。また、回収率は算出された回収量から Eq. 3.11 を用いて算出した。ADC の計算条件を Table. 3.4 に示し、算出された各成分の回収量と回収率を Fig. 3.7 (a), (b)に示す。

$$\text{Recovery [wt\%]} = \frac{\text{Amount recovered [kg]}}{\text{Input [kg]}} \times 100 \quad \text{Eq. 3.11}$$

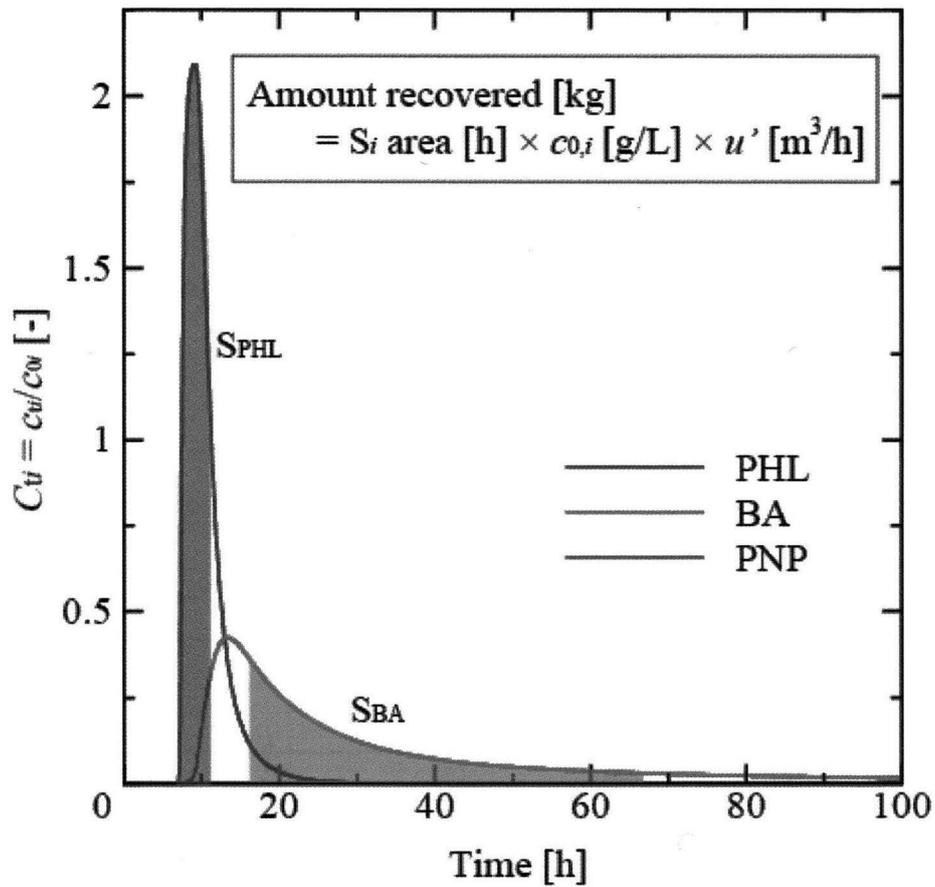


Fig. 3.6 Schematic diagram of evaluation of amount recovered.

Table 3.4 Conditions for calculation of the ADCs for varying bed lengths.

Property	Value
Influent flow rate [m ³ /h]	6.0
Bed length [m]	0.1 - 2.0
Bed diameter [m]	1.0
Desorption solvent	Pure water

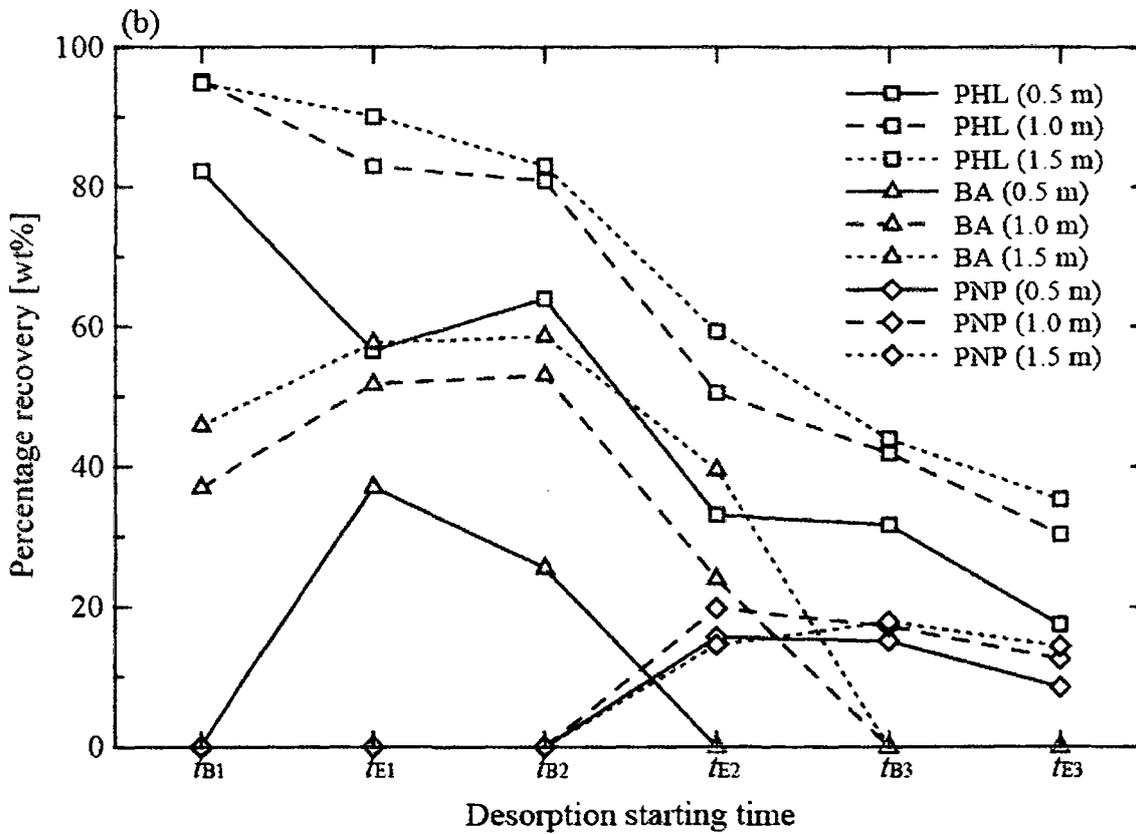
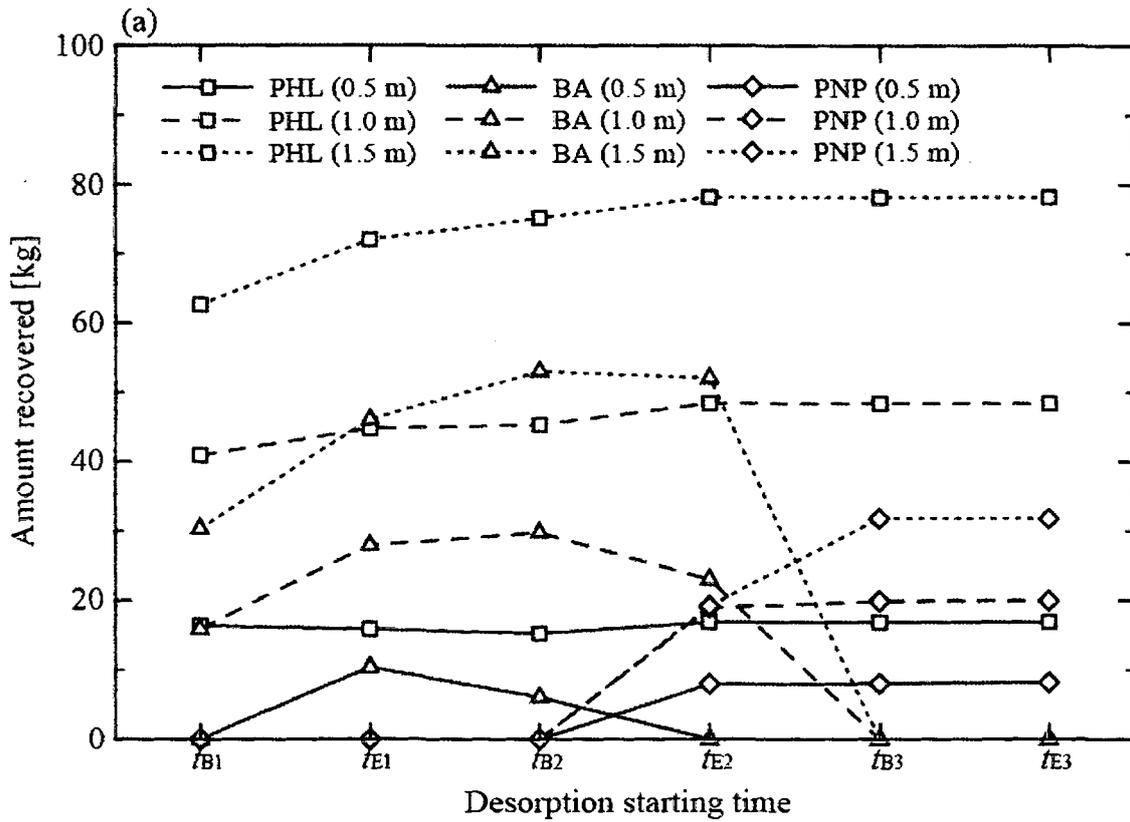


Fig. 3.7 Dependence of recovery on bed length; (a) amount recovered, (b) percentage recovery.

Fig. 3.5 (a)より、全ての成分の回収量は層高が大きくなるにつれて増加することは明らかである。これは、大きな装置ほど一度に処理できる量が多いためである。一方、Fig. 3.5 (b)に示した回収率に関しては、PHLとBAでは層高が大きいくほど増加するが、PNPでは層高が大きすぎると減少することが示された。従って、層高(装置)は小さすぎても大きすぎても効率的な成分分離には不適であると示唆された。

脱着開始時刻に関しては、PHLでは脱着開始時刻を遅くするほど回収量は増加し、最終的に一定となるが、回収率は脱着開始時刻を遅くするほど減少している。これは、脱着開始時刻が遅いほど注入量は増えるが、Fig. 3.5で表されるようにPHLの回収可能時間帯は最終的に一定となるためである。回収率から考えて、第1成分のPHLを回収するには時刻 t_{B1} または t_{E1} から脱着を開始するのが最適であるだろう。

BAでは脱着開始時刻を遅くするに従い回収量・回収率共に増加し、遅すぎると回収できなくなる。つまり、第2成分のBAを回収するには脱着開始時刻の設定が重要である。第2成分のBAを回収するには時刻 t_{E1} または t_{B2} から脱着を開始するのが最適であるだろう。

またFig. 3.5からもわかるが、脱着開始時刻が早いとPNPは全く流出しせず、回収ができない。これは、PNPは三成分中で最も吸着されやすい物質であるため、脱着されにくく層内に残留しやすいためである。第3成分のPNPを回収するには時刻 t_{E2} または t_{B3} から脱着を開始するのが最適であるだろう。

各成分の最高回収率はそれぞれPHLが約95%、BAが60%、PNPが20%であるが、層高が0.5 mのときの第1成分PHLと第2成分BAの回収率は層高が1.0 m、1.5 mのときに比べかなり低くなっている。このことから、層高と回収率には相関があると考えられる。層高は層内における各成分の吸着帯の形成に関係していることから、定形吸着帯を形成するために必要な最低層高との相関を調べた。固定層における吸着帯の形成については文献[12, 24, 25]に詳しく記載されている。Fig. 3.8とFig. 3.9に吸着帯の形成と層内の吸着量分布に関する模式図を示す。Fig. 3.8のゾーンIII、Fig. 3.9のゾーンIII・Vが定形吸着帯と呼ばれる部分である。Fig. 3.8からわかるように、層高が十分に大きくないとこの定形吸着帯は現れない。定形吸着帯が形成される最低層高の推算は既に研究されており、固定層吸着破過曲線における各成分の破過時刻と飽和時刻より推算できる[12, 24]。そこで、各成分の回収率と層高の関係に定形吸着帯が形成される最低層高の推算に使用される時間差 $t_{B+i} - t_{Ei}$ ($i = 1, 2$)をプロットした。その結果をFig. 3.10に示す。各成分の回収率はFig. 3.7(b)で最適であると判断した t_{B1} (PHL)、 t_{B2} (BA)、 t_{E2} と t_{B3} (PNP)が使用された。また、各成分の破過時刻と飽和時刻と時間差 $t_{B+i} - t_{Ei}$ ($i = 1, 2$)の値をTable 3.5に示す。

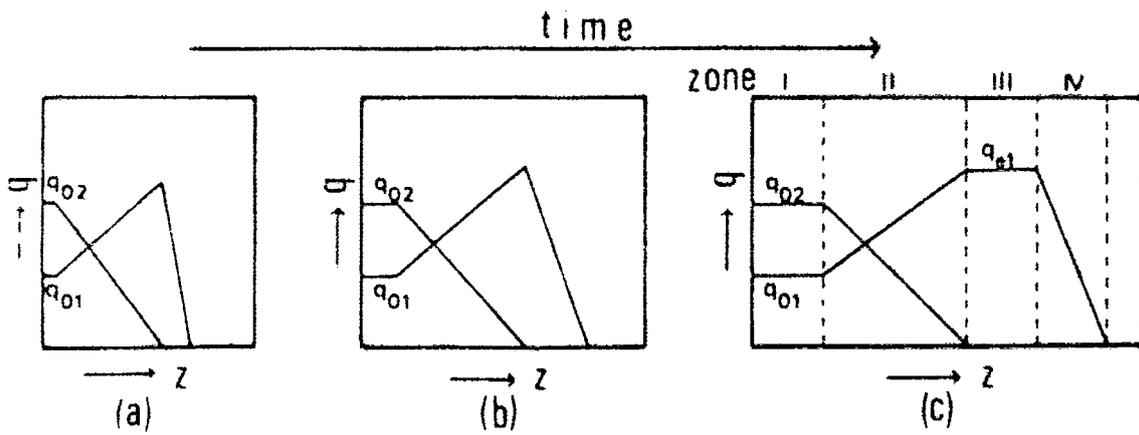


Fig. 3.8 Formation of adsorption zones [12].

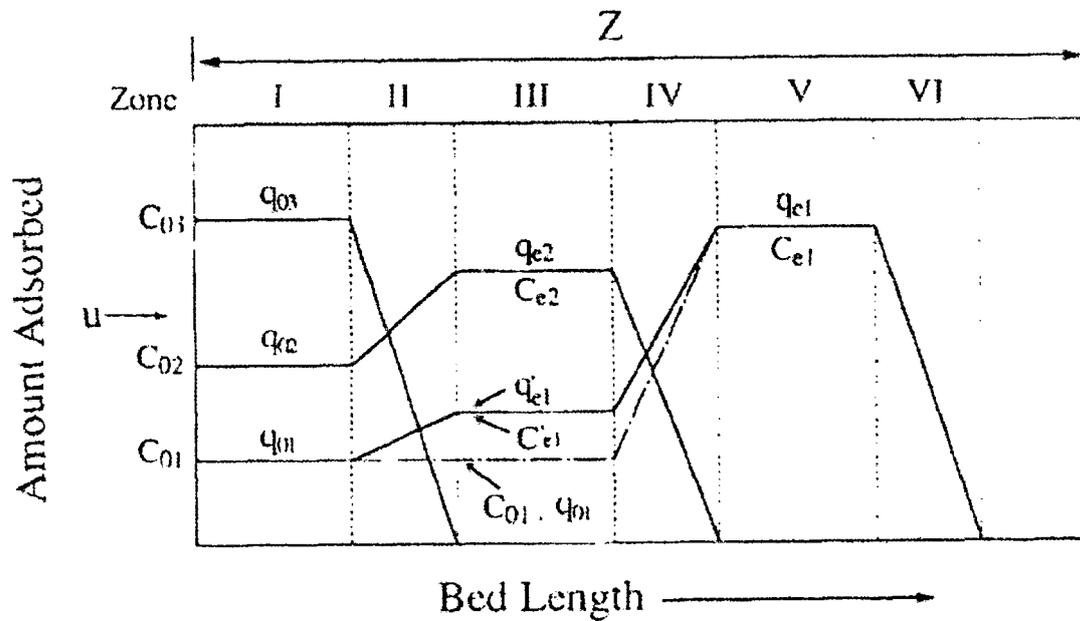


Fig. 3.9 Distribution of amount adsorbed for ternary component system when bed length is sufficient to establish constant pattern adsorption zones [18].

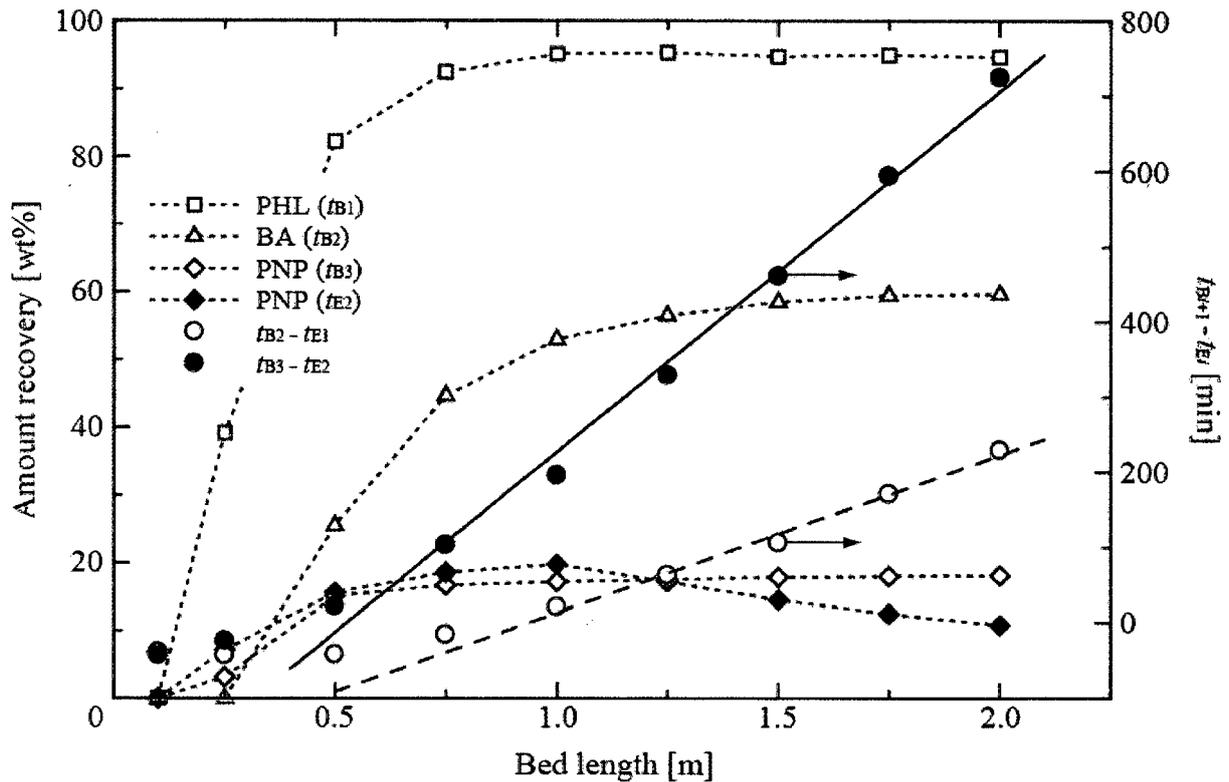


Fig. 3.10 Percentage recovery and the estimation of minimum bed length required for the establishment of constant pattern adsorption zones. The constant pattern adsorption zone of component i is established, when the time difference ($t_{B_{i+1}} - t_{E_i}$) is equal to zero or at least positive.

Table 3.5 Breakthrough and exhausted times of each component, and the time differences for the estimation of minimum bed length to establish constant pattern adsorption zones.

Bed length [m]	Breakthrough and exhausted times [min]						Time difference [min]	
	t_{B1}	t_{E1}	t_{B2}	t_{E2}	t_{B3}	t_{E3}	$t_{B2}-t_{E1}$	$t_{B3}-t_{E2}$
0.1	20	60	21	100	57	420	-39	-43
0.25	82	140	97	250	226	640	-43	-24
0.5	199	280	238	510	532	970	-42	22
0.75	312	410	394	740	843	1280	-16	103
1.0	430	540	561	960	1156	1600	21	196
1.25	544	670	733	1140	1469	1910	63	329
1.5	661	800	906	1320	1781	2220	106	461
1.75	776	910	1081	1500	2094	2530	171	594
2.0	892	1030	1259	1680	2405	2850	229	725

Fig. 3.10 より、全ての成分の回収率には上限があり、層高が大きいほどその上限に近づくことは明らかである。時刻 t_{E2} から脱着を開始したときの PNP の回収率だけは例外で、層高が大きすぎると、回収率が減少する傾向が見られる。各成分の回収率が上限に達する層高は PHL が 0.75 m、BA が 1.0 m、PNP が 0.5 m (t_{B3})、1.0 m (t_{E2})である。

定形吸着帯が形成される最低層高に関しては、各成分の破過時刻と飽和時刻の時間差 $t_{B_{i+1}} - t_{E_i}$ ($i = 1, 2$)より推算できる[12, 25]。時間差 $t_{B_{i+1}} - t_{E_i}$ ($i = 1, 2$)の値が 0 または正の値に転じるときの層高が最低層高である。Fig. 3.10 と Table 3.5 より、第 1 成分である PHL の定形吸着帯が形成される最低層高は 1.0 m であり、第 2 成分である BA の定形吸着帯が形成される最低層高は 0.5 m であると推察される。先に述べた回収率の上限と比較すると、成分 i の定形吸着帯が形成される最低層高のとき成分 $i+1$ の回収率がほぼ上限に達している。PNP (t_{E2})に関しては、PHL と BA の定形吸着帯が形成される層高において回収率が最大になっている。これは、層高が各成分の定形吸着帯を形成するのに不十分である場合、層内で各成分が分離されずに混合物として流出するためと考えられる。以上の結果より、効率的に各成分を回収するには、定形吸着帯を形成する最低層高で操作をするのが最適であると示唆された。

しかし、第 3 成分である PNP の回収率は最大でも約 20%であり、かなり低い。そこで、PNP の回収率の向上について検討した。

3.4.3 各成分の塔内残留量

前節で 1 回の吸脱着操作では第 3 成分である PNP の回収が困難であると示された。先にも述べたが、PNP は三成分中で最も吸着されやすい物質であるため、脱着されにくく層内に残留しやすい。したがって、塔内の残渣を効率的に回収することで、PNP を高収率で回収できると考えられる。そこで、回収終了時における各成分の層内残留量を ADC より算出し、下式より残留率を算出した。ここでの回収終了時とは最後に流出した成分(PNP とは限らない)の流出濃度 C_{ti} が 0.05 になった時点のことを指す。残留量は ADC から台形則による図積分を用いて算出した回収終了時まで流出した各成分の流出量と注入量から算出された。算出された各成分の残留量と残留率を Fig. 3.11 に示す。

$$\text{Residual percentage [wt\%]} = \frac{\text{Residue [kg]}}{\text{Input [kg]}} \times 100 \quad \text{Eq. 3.12}$$

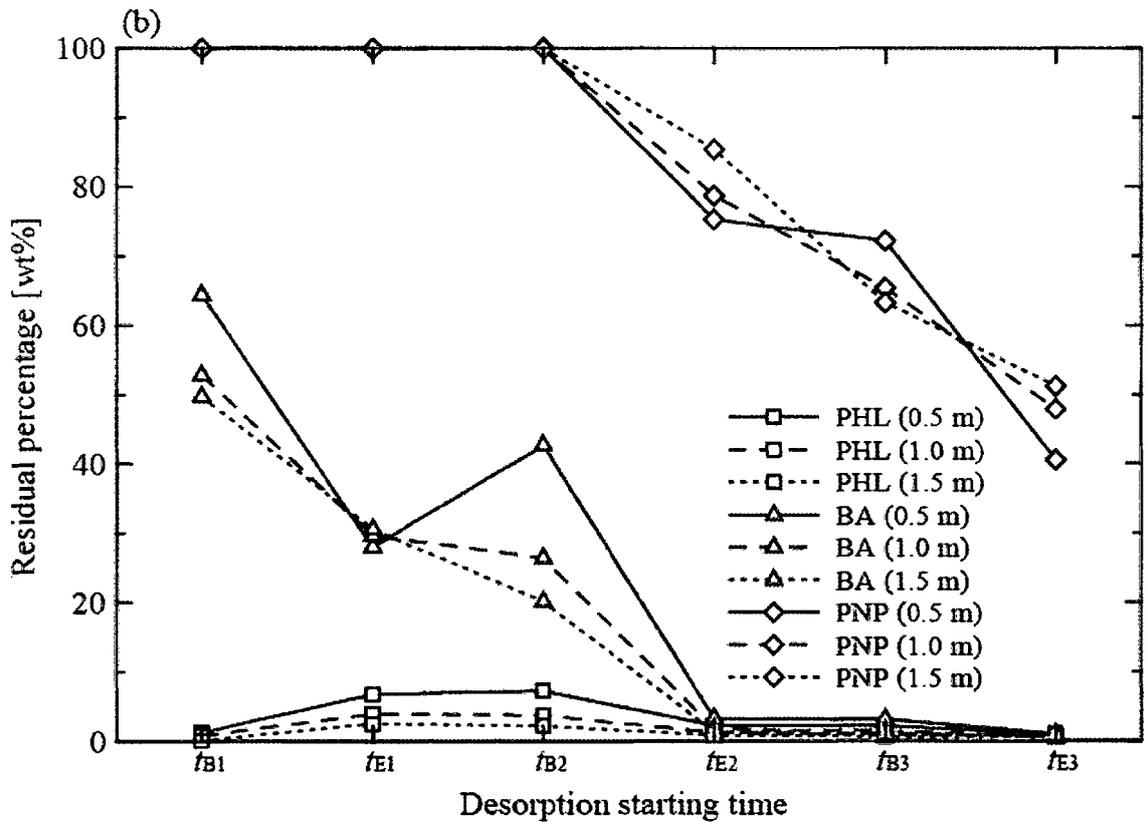
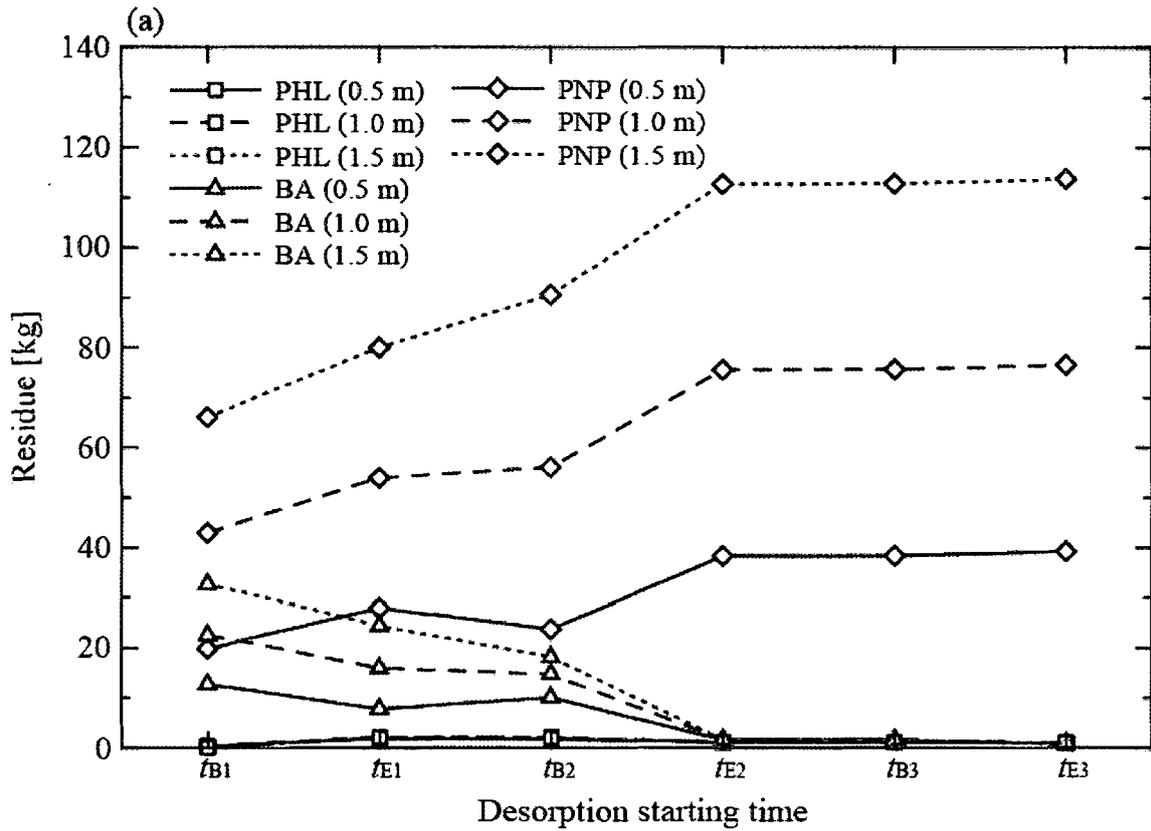


Fig. 3.11 Dependence of residue of each component at recovery finish time on desorption starting time; (a) residue, (b) residual percentage.

Fig. 3.11 (a)より、PHLは層内にほとんど残留しないが、BAとPNPの残留量は層高が大きくなるにつれて増加すると推察される。しかし、BAは脱着開始時刻が t_{E2} 以降であれば、ほぼ残留しないことが示された。そのことはFig. 3.11 (b)からも明らかである。PNPのみが常に高い層内残留量を示し、時刻 t_{E2} 以降に脱着を開始すればPHLとBAはほぼ全て流出する。このことから、PNPを効率的に回収するには時刻 t_{E2} に脱着を開始し、第2成分のBAを回収し終わった時点で脱離液を変えて更に脱着することで、80%以上の高収率で回収が可能であるだろう。PNPは活性炭からAcetoneまたはNaOH溶液により脱着できると報告されている[21, 26]ため、脱離液にはそのいずれかが適切であろう。しかし、NaOH溶液を使用する際には、その濃度に注意が必要である[21]。濃度が高すぎるとPNPの溶解度との関係上、固定層内で結晶が析出してしまうため、回収が困難であるため、1 N程度が最適な濃度であると報告されている。

3.5 まとめ

本検討では、効率的な装置・操作設計を目的として、単一の固定層吸着装置により液相三成分系混合物の成分分離を行うための操作条件の最適化を数値計算シミュレーションに基づいて行った。

各成分の流出挙動は脱着開始時刻を変化させることにより制御が可能であり、それを利用して目的物質の効率的な分離ができることが示唆された。純度90%以上の各成分の最高回収率はそれぞれPHLが約95%、BAが60%、PNPが20%であった。PNPの回収に関しては、第2成分のBAを回収終了時に脱離液を変えて更に脱着することで、高収率で回収が可能であるだろう。各成分を効率的に回収するための最適な脱着開始時刻はPHLでは t_{B1} 、BAでは t_{B2} 、PNPでは t_{E2} であった。また、各成分の回収率は吸着層内の吸着帯の形成に明らかに依存しており、効率的に各成分を回収するには、定形吸着帯を形成する最低層高で操作をするのが最適であると示唆された。

この検討により、吸着操作設計において重要な操作条件の最適化に関して、固定層吸着装置により三成分系混合物の成分分離を行うために有効な操作法を例示できた。操作法の選択肢が増えることで開発の効率化にもつながるであろう。

分離が困難である系において、如何に簡潔な操作法で分離を行うかということは経済的にも重要であるため、固定層吸着という装置が簡易かつ操作も容易な手法で三成分の分離が行える可能性を示した本検討における知見は、他の吸着系における操作に対しても応用が可能であるため有用となるだろう。

記号

a_p : particle surface area based on bed volume [$\text{cm}^2/\text{cm}^3\text{-bed}$]

c_0 : fluid concentration at $t = 0$ [mg/L]

c_e : maximum fluid concentration [mg/L]

c_s : fluid concentration at interface [mg/L]

c_t : fluid concentration at $t = t$ [mg/L]

D_s : effective surface diffusivity (diffusivity based on solid concentration difference) [cm^2/sec]

k : Freundlich coefficient [mg/g]

k_F : fluid film mass transfer coefficient [cm/sec]

n : Freundlich coefficient [-]

q_0 : equilibrium amount adsorbed with fluid concentration c_0 [mg/g]

q_m : amount adsorbed at $r = r$ [mg/g]

q_s : amount adsorbed at interface [mg/g]

q_t : average amount adsorbed in solid particles [mg/g]

r : internal radial length (length from the solid center) [cm]

r_p : particle radius [cm]

t : time [sec]

u : linear velocity [cm/sec]

u' : flow rate [m^3/h]

z : bed length [cm]

ε_b : bed void fraction [-]

ρ_s : apparent adsorbent density [g/cm^3]

<Subscript>

i : component i ($i = 1, 2, 3$)

参考文献

- [1] 田門肇, 吸着技術の現状と将来展望, 分離技術, 40 (2010) 323-329.
- [2] C. Tien, Adsorption calculations and modeling, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
- [3] D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, VCH Publishers, New York, 1994.
- [4] A.S. Said, Theory and Mathematics of Chromatography, Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1981.
- [5] P.C. Wankat, Large Scale Adsorption and Chromatography, CRC Press, Boca Raton, 1986.
- [6] A.S. Kurup, K. Hidajat, A.K. Ray, Comparative study of modified simulated moving bed systems at optimal conditions for the separation of ternary mixtures of xylene isomers, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 6251-6265.
- [7] J.K. Kim, P.C. Wankat, Design of simulated-moving-bed cascades for quaternary separations, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 1071-1080.
- [8] J.W. Lee, P.C. Wankat, Optimized design of recycle chromatography for separation of a single component from a ternary mixture, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 9601-9610.
- [9] C.B. Ching, K.H. Chu, K. Hidajat, Multicomponent separation using a column-switching chromatographic method, AIChE J. 40 (1994) 1943-1849.
- [10] B. Sankararao, S.K. Gupta, Modeling and simulation of fixed bed adsorbers (FBAs) for multi-component gaseous separations, Comput. Chem. Eng. 31 (2007) 1282-1295.
- [11] S.P. Deosarkar, V.G. Pangarkar, Adsorptive separation and recovery of organics from PHBA and SA plant effluents, Sep. Purif. Technol. 38 (2004) 241-254.
- [12] E. Furuya, Y. Takeuchi, Minimum bed length to obtain “constant pattern” in bi-component fixed-bed adsorption, J. Chem. Eng. Japan 19 (1986) 62-66.
- [13] Y. Takeuchi, A. Shigeta, Adsorption of binary and ternary organic solvent vapor in air by a fixed bed of granular activated carbon, J. Chem. Eng. Japan 24 (1991) 411-417.
- [14] A.L. Myers, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, AIChE J. 11 (1965) 121-126.
- [15] C. J. Radke, J. M. Prausnitz, Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions, AIChE J. 18 (1972) 761-768.
- [16] K. Satoh, H. T. Chang, H. Hattori, K. Tajima, E. Furuya, Simultaneous determination of multi-component isotherm parameters from single sample of liquid, Adsorption 11 (2005)

79-83.

[17] D.M. Misic, M. Suzuki, Activated carbon adsorption of organics from aqueous solutions, Proc. 5th CHISA Congr, J3-1, Prague, Czech (1975).

[18] Y. Takeuchi, A. Shigeta, Adsorption of binary and ternary organic solvent vapor in air by a fixed bed of granular activated carbon, J. Chem. Eng. Japan 24 (1991) 411-417.

[19] N. Sonetaka, H.J. Fan, S. Kobayashi, Y.C. Su, E. Furuya, Simultaneous determination of intraparticle diffusivity and liquid film mass transfer coefficient from a single-component adsorption uptake curve, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 1447-1451.

[20] J.W. Carter, H. Husain, Adsorption of carbon dioxide in fixed beds of molecular sieves, Trans. Inst. Chem. Eng. 50 (1972) 69-75.

[21] 和才知広, 活性炭による水中微量成分の吸着と反応再生に関する研究, 昭和 51 年度明治大学大学院修士論文.

[22] J.J. Carberry, A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds, AIChE J. 6 (1960) 460-463.

[23] JIS K 1474, 活性炭試験法(Test methods of activated carbon), 日本規格協会

[24] Y. Takeuchi, Y. Suzuki, E. Furuya, On the break time and concentration distribution in multicomponent fixed-bed adsorption when constant pattern is established, J. Chem. Eng. Japan 12 (1979) 486-488.

[25] E. Furuya, Y. Takeuchi, A simple design method of a fixed bed adsorber by use of a personal computer, Research Report of the Faculty of Meiji Univ. 55 (1988) 35-44.

[26] V.K. Gunpa, S.K. Srivastava, R. Tyagi, Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material), Water Res. 34 (2000) 1543-1550

第4章 吸着剤設計における分子モデリングの利用

第1部 5-hydroxy-2-methylfurfural 回収用吸着剤の開発

4.1 諸言

本章では、効率的な吸着剤の開発を目的として、分子モデリングを用いた表面修飾吸着剤の開発法を検討した結果を示す。

第1章でも述べたが、今後の吸着剤の開発においては、分子レベルでの情報に基づいた吸着剤設計を行い、マイクロ、メソ、マクロの各レベルで構造を精密に制御する技術を開発し、テーラーメイド吸着剤の設計手法を確立することが重要である。吸着剤開発では、吸着剤の形状や表面積、細孔容積、細孔径などを制御する技術の開発や、全く新しい吸着剤の開発、吸着剤を化学的に変化・改質する技術の開発などが行われているが、吸着剤の設計は試行錯誤的に行われているのが現状である。ここでは、既存の吸着剤を化学的に改質してテーラーメイド吸着剤を開発する手法に着目し、その開発過程において分子モデリングを用いた。

吸着現象は吸着質と吸着剤間に働く親和力によって生じる。この力は van der Waals 力、静電引力、水素結合、 π -stacking などに由来する相互作用であり、それらの親和力を制御できれば、特異な性質を持つ吸着剤を作成できる。吸着親和力を制御する手法としては吸着剤表面への官能基の導入や金属(原子)の担持が考えられる。この技術が可能であるならば、分子構造の類似した物質同士の混合物から目的成分のみ吸着分離が行えることになる。これは反応中間体の分離や蒸留によって分離ができない混合物の分離に適しており、工業的な利用が見込まれる。ここでは、そのような事例のひとつである 5-hydroxy-2-methylfurfural (HMF) の分離に着目し、HMF 回収用の表面修飾吸着剤の開発を行った。

近年ではプラスチックを含む多くの製品が化石燃料である石油から製造されている。化石燃料は非常に有用であるが、化石燃料を使用することの問題のひとつは温暖化ガスである二酸化炭素の発生である。この問題の解決策として、多くの研究者が化石燃料の代替エネルギー資源の利用に関して研究している。

バイオマスは再生可能、貯蔵性・代替性、莫大な賦存量、カーボンニュートラルといった特徴を有していることから代替エネルギーとして期待されている。Fig. 4.1 と Fig. 4.2 からわかるように、石油原料を由来とする製品の多くをバイオマス原料から作ることが可能であることが知られている[1, 2]。しかしながら、生産コストなどの問

題もあり、実用化には至っていない。アメリカのエネルギー省は工業的に使用できる可能性のある高付加価値なバイオマス由来の化合物に関して報告をまとめている[2]。その報告書において、12種類の化合物が最重要化合物として指定されている。そのうちの 하나가 2,5-fran-dicarboxylic acid である。2,5-fran-dicarboxylic acid はグルコースの酸化脱水により生成される。または、六単糖からレブリン酸への脱水反応の反応中間体である HMF の酸化によっても得られる。また、HMF はそれだけでもプラスチックの原料として有用である。

HMF が d-Fructose の脱水反応により生成されることは古くから知られている[3, 4, 5]が、Fig. 4.3 に示すように HMF は最終的にはレブリン酸と蟻酸に変換されるため、反応中間体である HMF を分離することは困難である。

HMF はスチレン-ジビニルベンゼン系樹脂吸着剤 XAD2000 に選択的に吸着されることが知られている[6]。しかし、吸着された HMF 分子の一部が収着されてしまうという問題点がある。これを改善するためにはミクロ孔を持たないシリカゲルが有効である。また、シリカゲルはその表面構造を化学的に変化させられることが知られており[7, 8]、多岐に亘り工業的に利用されている。HMF 分子は π -stacking により XAD2000 に吸着されるので、シリカゲルにフェニル基を導入すれば、HMF 分子を選択的に吸着させることが可能である。

表面修飾吸着剤の設計においては、担体や導入する官能基の選択、性能評価などを行わなければならない。“少ない官能基の導入量で高い吸着量”という最適条件を得るために繰り返し実験を行う必要があり、実用化するまでに時間とコストがかかってしまう。その最適条件を、分子モデリングを使用した吸着反応予測により決定することができれば、実験数を減らすことができ、より効率的で経済的、低環境負荷な開発が可能になる。

実際に多くの研究者が分子シミュレーションを用いて吸着性能評価などを行っている[9-12]。しかし、吸着に関する分子シミュレーションでは分子間相互作用に関するものが多く[13-15]、官能基の導入量の最適化まで検討しているものは少ない。

そこで本検討では、シリカゲルの細孔表面にフェニル基を導入して、HMF 回収用表面修飾吸着剤を開発する過程において、分子モデリングを使用し最適な導入量の予測を行った。まず、分子モデリング(富士通製分子モデリングソフト CAChe ver. 4.9.2)を使用して吸着相互作用を検討し、最適な官能基の導入量を予測する。一方、実験から求めた吸着等温線の結果と導入量の関係を調べ、実験的な最適導入量を決定し、双方の結果を比較することにより吸着剤設計への分子モデリングの利用の適否を検討した。

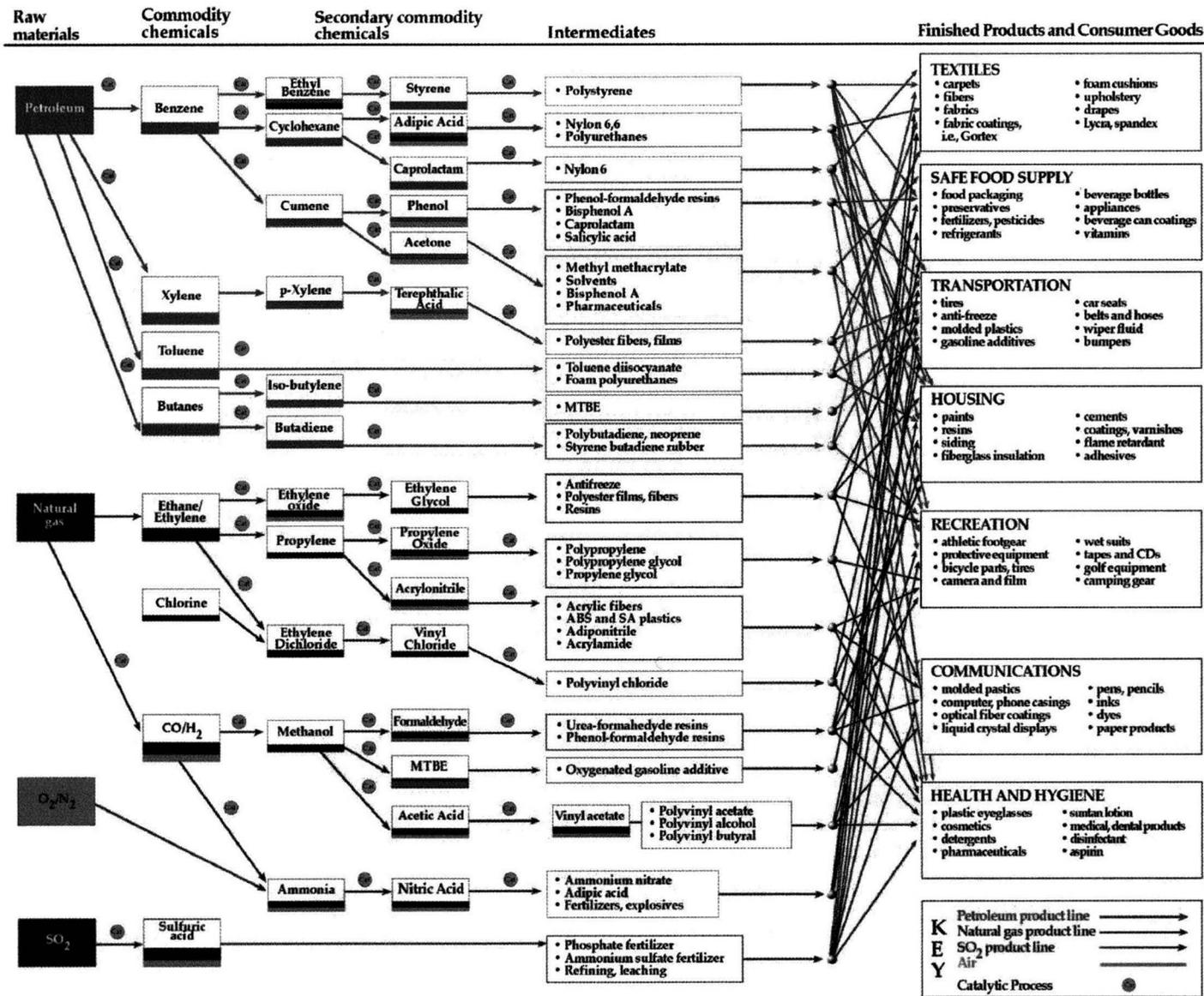


Fig. 4.1 An example of a flow-chart for products from petroleum-based feedstocks [2].

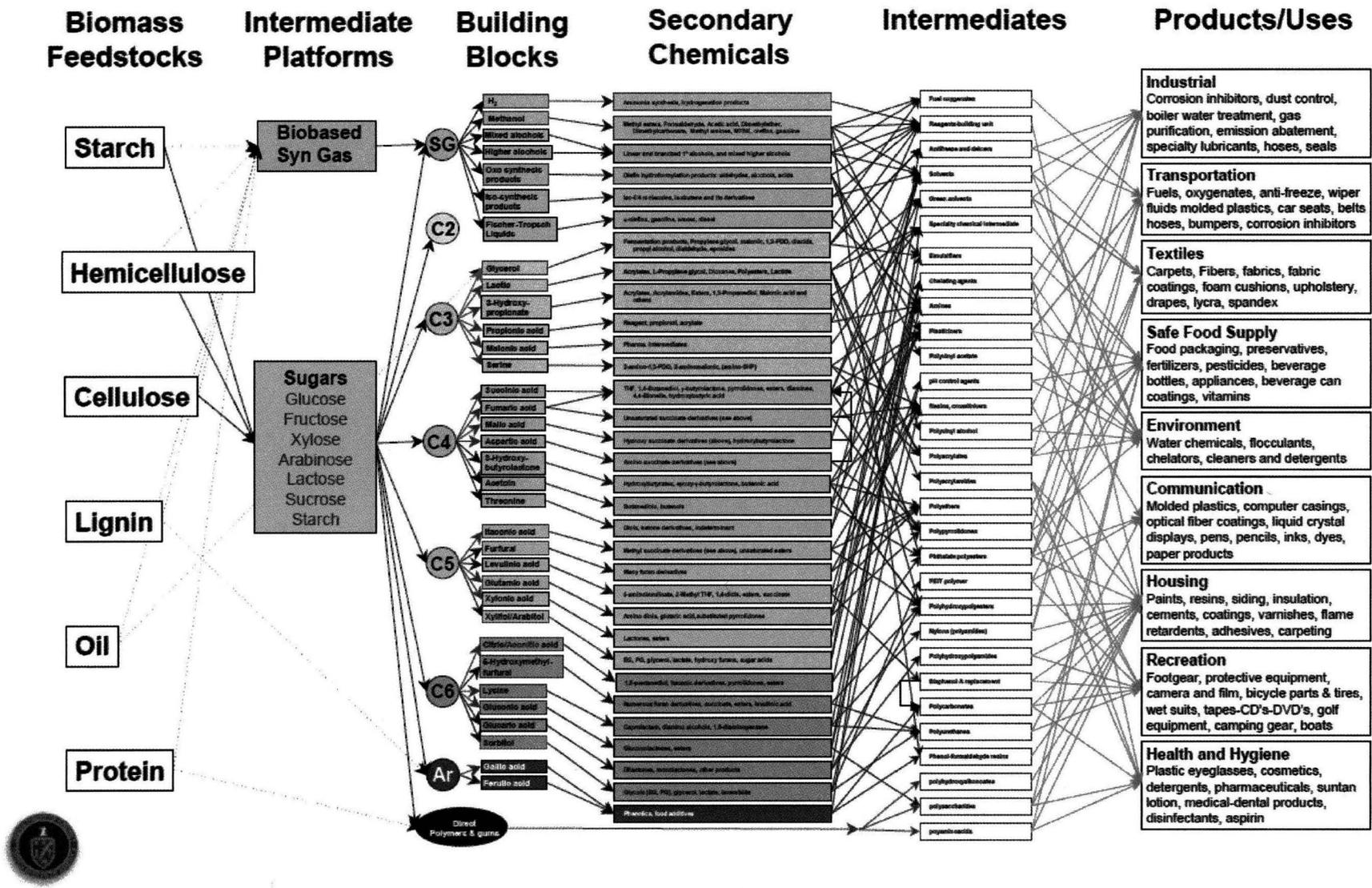


Fig. 4.2 Analogous model of a biobased product flow-chart for biomass feedstocks [2].

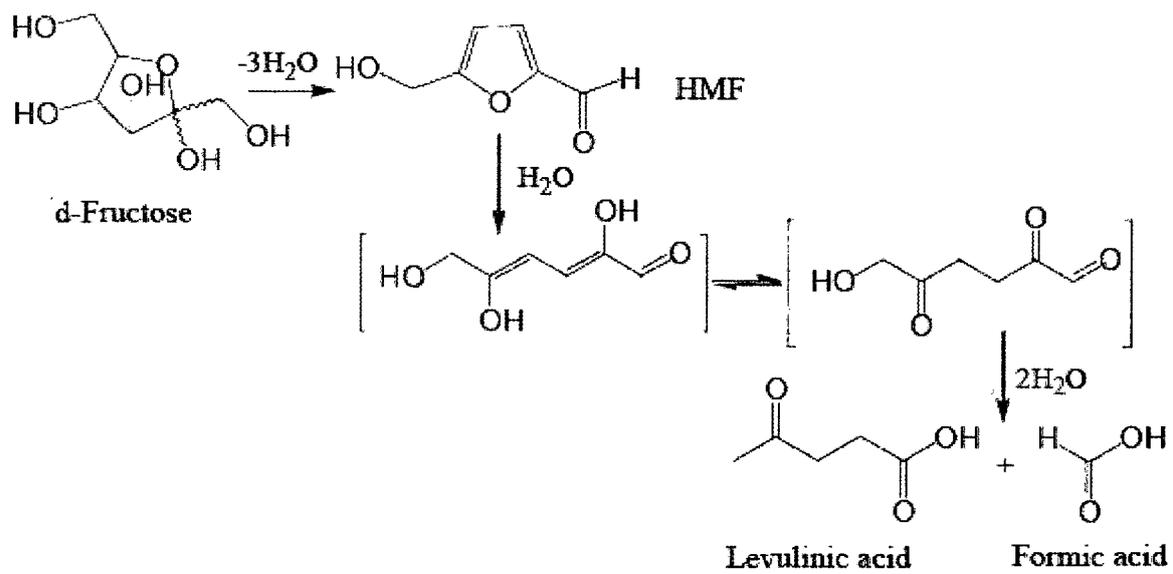


Fig. 4.3 Decomposition of d-Fructose in HCl aqua [3, 4, 5].

4.2 実験

4.2.1 分子モデリング

吸着反応は富士通株式会社製分子モデリングソフト CAChe ver. 4.9.2 により予測された。本研究では、主に分子構造を作成する Editor、分子力学法により構造最適化を図る Mechanics、半経験的分子軌道法により構造最適化を図る MOPAC、分子軌道などを可視化する Tabulator を使用した。また、軌道エネルギーの抽出には ProjectLeader を使用した。計算手法の詳細は“4.3 結果と考察”に記載した。

4.2.2 試薬

吸着等温線の測定および表面修飾吸着剤の作製には以下の試薬を使用した。吸着質である 5-hydroxy-2-methylfurfural (HMF) と吸着剤のシリカゲル CARiACT Q-6 の物性を Table 4.1 と Table 4.2 に示す。

吸着質：5-hydroxy-2-methylfurfural (一級 東京化成工業)

吸着剤：シリカゲル CARiACT Q-6 (富士シリシア化学)

溶媒：Ethanol (一級 純正化学)

表面修飾剤：Chlorodimethylphenylsilane (東京化成工業)

反応溶媒・洗浄剤：Benzene (一級 純正化学)

Table 4.1 Properties of HMF.

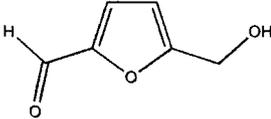
Property	5-hydroxy-2-methylfurfural
Structural formula	
Chemical formula	C ₆ H ₆ O ₃
Molecular weight	126.11 (g/mol)
Specific weight (d_4^{20})	1.2062
Boiling point	110 (°C)
Melting point	31.5 (°C)
Wavelength of max. absorbance (λ_{\max})	283.3 (nm)

Table 4.2 Properties of CARiACT Q-6.

Property	CARiACT Q-6
Surface area	450 (m ² /g)
Pore volume	0.6 (ml/g)
Average pore diameter	6 (nm)
Particle diameter	0.85-1.70 (mm)

4.2.3 表面修飾吸着剤の作製

Fig. 4.4 実験装置の概略図を示す。ナスフラスコに任意の量のクロロジメチルフェニルシランと溶媒であるベンゼンを約 6.5 g を加えた。そこにシリカゲル Q-6 を約 6.5 g と攪拌子を加えた。これをドラフト内で約 363 K で過熱、攪拌しながら 5 時間反応させた。その後、シリカゲルを固液分離し、ベンゼン約 5 ml によりデカンテーションを行い、刺激臭がなくなるまで洗浄した。洗浄後、エバポレータ、真空ポンプによりベンゼンを除去し、シリカゲルの質量を秤量した。その後、重量法により Eq. 4.1 を用いてジメチルフェニルシランの導入量を求めた。作成したフェニル基修飾シリカゲルは以後 PMSG (phenyl modified silica gel) と表記する。

$$\begin{aligned} & \text{Amount introduced of phenyl groups [meq/g]} \\ & = \frac{\text{Weight difference [g]} \times \text{Reactive units number of } C_6H_5(CH_3)_2SiCl \text{ [eq/mol]} \times 10^3}{\text{Molecular weight} [(C_6H_5(CH_3)_2SiCl) - (HCl)] \text{ [g/mol]} \times \text{Silica gel [g]}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 4.1}$$

ここで、クロロジメチルフェニルシランの反応単位数は 1 eq/mol である。表面における化学反応式は Fig. 4.5 示されている。

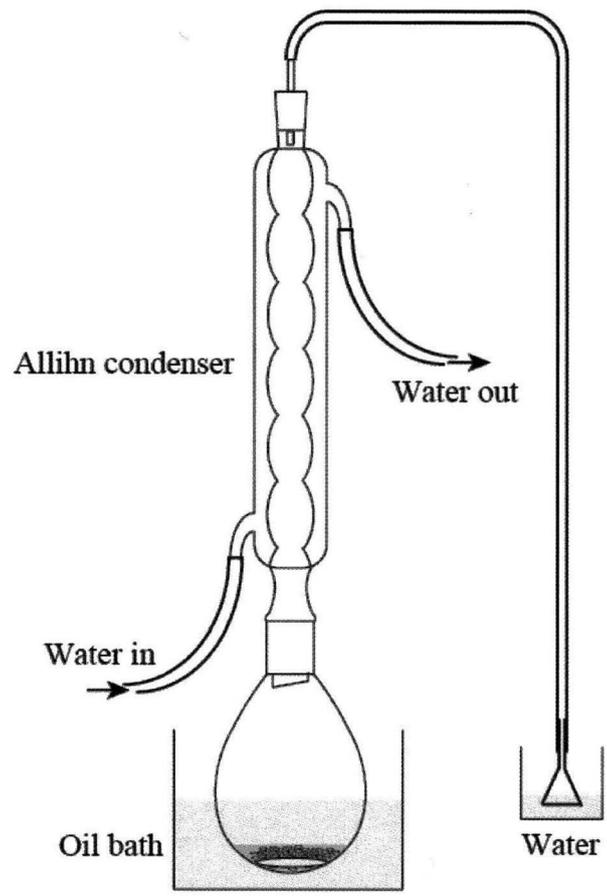


Fig. 4.4 Experimental setup for the preparation of PMSG.

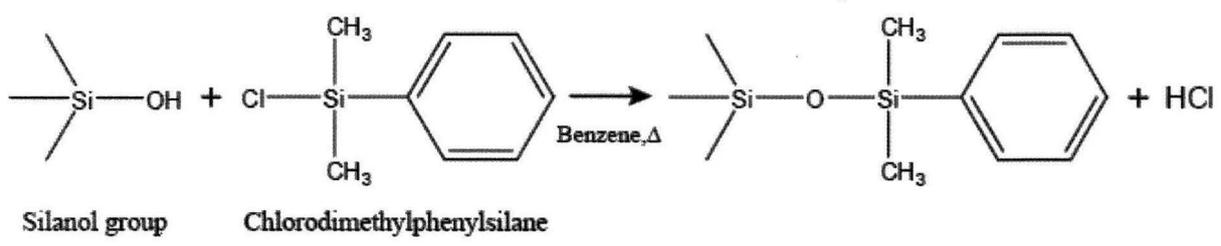


Fig. 4.5 Chemical reaction between surface silanol with a silane coupling agent.

4.2.4 吸着平衡実験

HMF のシリカゲルおよび PMSG に対する吸着等温線はバッチボトル法により測定された[16]。シリカゲルまたは PMSG 0.5 g を既定濃度の HMF 溶液 50 ml が入ったバイアル瓶中に加えた後、減圧下で細孔内の空気を抜き、恒温槽中(298 K)で一週間接触させた。一週間後、紫外吸光光度計(UV-2000 島津株式会社製)によって吸光度(280.3 nm)を測定し、検量線(Eq. 4.2)により平衡濃度を決定し、Eq. 4.3 により平衡吸着量を求めた。

$$UV \text{ absorbance} = 0.11814 \times \text{Concentration [mg/L]} - 0.02100 \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$q_e = (c_0 - c_e) \frac{V}{W} \quad \text{Eq. 4.3}$$

q_e : 平衡吸着量 [mmol/g]

V : 液量 [L]

W : 吸着剤量 [g]

c_0 : 初濃度 [mmol/L]

c_e : 平衡濃度 [mmol/L]

4.3 結果と考察

4.3.1 分子モデリング

これまでに吸着剤や吸着質の性質により吸着等温式の係数を予測する研究がされている。Otakeらは吸着平衡定数である Freundlich 係数 $1/n$ が吸着剤と吸着質の HOMO 電子密度を用いることで予測できると報告している[17]。その研究では、活性炭または合成樹脂吸着剤-フェノール類系における吸着が検討され、HOMO 電子密度の合計が大きいほど、 $1/n$ の値は小さくなり、吸着親和力 n は HOMO 電子密度の合計と共に増加すると報告している。この吸着系において吸着反応は電子的親和力、つまり π -stacking により支配される。

本研究においては、HMF が吸着質として、PMSG のフェニル基が吸着サイトとして機能する。それらは共役二重結合の部分に π 電子を有しているため、上記報告の手法により、 π -stacking の強さを予測できる。HOMO 電子密度は文献[17]に記載されている分子モデリング(半経験的分子軌道法)を用いた手法により決定した。Table 4.3 にその結果を示す。

本研究における吸着系では、HOMO 電子密度の合計値は 1.863 であった。文献[17]の値(0.73-1.09)と比較すると、かなり高い値になっており、吸着質の HMF 分子と吸着サイトのフェニル基が強い π -stacking により相互作用すると推測される。この観測に基づき、以降の分子モデリングによる検討が行われた。

Table 4.3 HOMO electron densities of adsorbent and adsorbate.

Adsorbate/adsorbent	Electron probability density (HOMO)
HMF	0.864
Phenyl group of PMSG	0.999
Total	1.863

4.3.1.1 PMSG 表面構造の作成

PMSG の表面構造は以下の手順により構築された。

- (1) シリカゲルの表面モデルを CAChe の Editor により作成し、Mechanics (パラメータ : MM2)により構造最適化を行った(Fig. 4.6)。シラノール基間の距離 3.005 \AA は Si-O 鎖の結合距離に依存するものである。
- (2) 一つ目のフェニル基をシリカゲル表面に導入した。クロロジメチルフェニルシランはシラノール基と反応し、Fig. 4.7 のようにシリカゲル表面にフェニル基を形成する。
- (3) 二つ目のフェニル基をシリカゲル表面に導入した。それら二つのフェニル基間の間隔は Si-O 鎖の構造により制限されているので、 3.005 \AA の倍数となっており、 3.005 \AA 、 6.009 \AA 、 9.014 \AA 、 12.019 \AA である。
- (4) Si-O 鎖の部分にロックを掛け固定した後、Mechanics (パラメータ : MM2)と MOPAC (パラメータ : AM1)により構造最適化を行った。その構造を Fig. 4.8 (a)-(d) に示す。

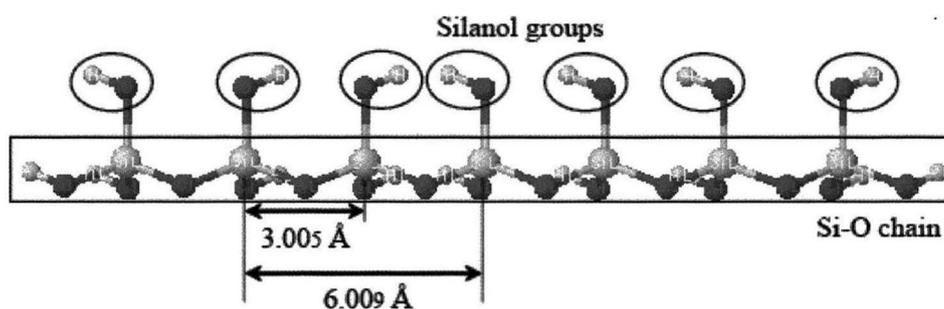


Fig. 4.6 The surface model of silica gel.

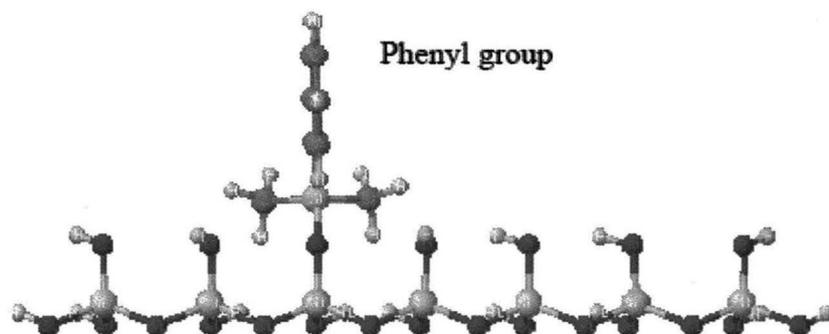


Fig. 4.7 The simulated result of one phenyl group introduced onto the silica gel surface.

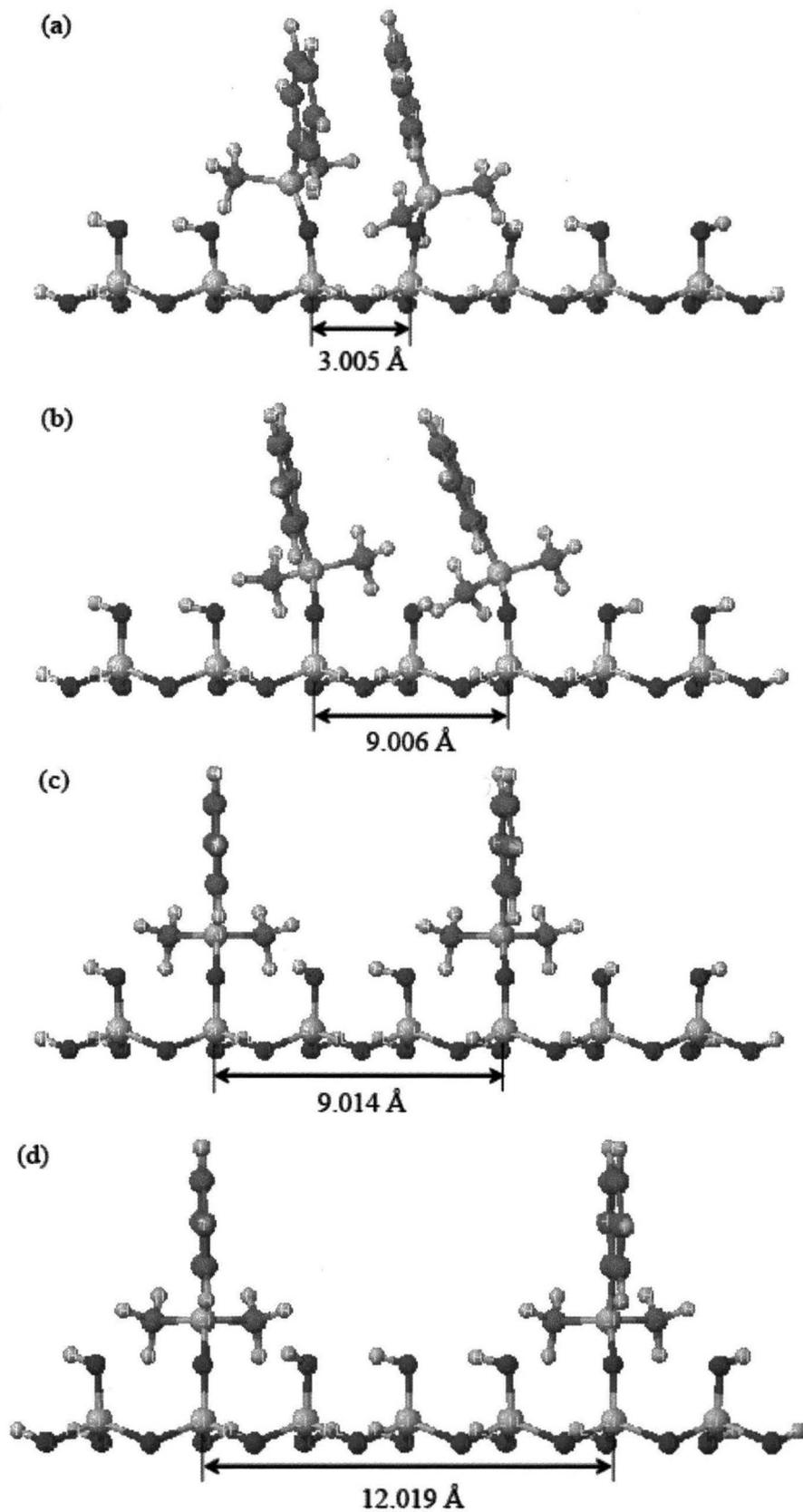


Fig. 4.8 The simulated result of two phenyl groups introduced onto the silica gel surface with intervals of (a) 3.005 Å, (b) 6.009 Å, (c) 9.014 Å and (d) 12.019 Å.

4.3.1.2 PMSG のフェニル基と HMF の相互作用

PMSG のフェニル基と HMF 分子間の π -stacking が最も強くなる距離を分子モデリングにより探索した。手順は以下の通りである。

- (1) フェニル基が一つだけ導入され、Mechanics (パラメータ: MM2)により構造最適化された PMSG (Fig. 4.7)を作成した後、HMF 分子を一つ吸着状態になるように系に導入した。 π -stacking は二つの芳香環が少しずれて π 平面を相対させるかたちの相互作用であるということが知られている[18-21]ので、その状態を吸着状態とした。
- (2) HMF とフェニル基間の距離が変化するように設定し、Mechanics の Sequential Search により各距離における Potential energy を計算した。

以上の分子モデリングにより計算されたフェニル基と HMF 間の距離とポテンシャルエネルギーとの関係を Fig. 4.9 に示す。Fig. 4.9 より、フェニル基と HMF の距離が近すぎると反発が生じ、ポテンシャルエネルギーが高くなり、遠すぎると相互作用が弱くなり、ポテンシャルエネルギーが高くなることがわかる。ここでは、フェニル基と HMF の距離が 3.15 Å の状態(Fig. 4.10)においてポテンシャルエネルギーが最も低くなっている。したがって、このとき最も安定化しており、フェニル基と HMF の π -stacking が最も強くなると考えられる。この距離は前に報告されている活性炭に対するフェノール系化合物の π -stacking の値に近い[20]。

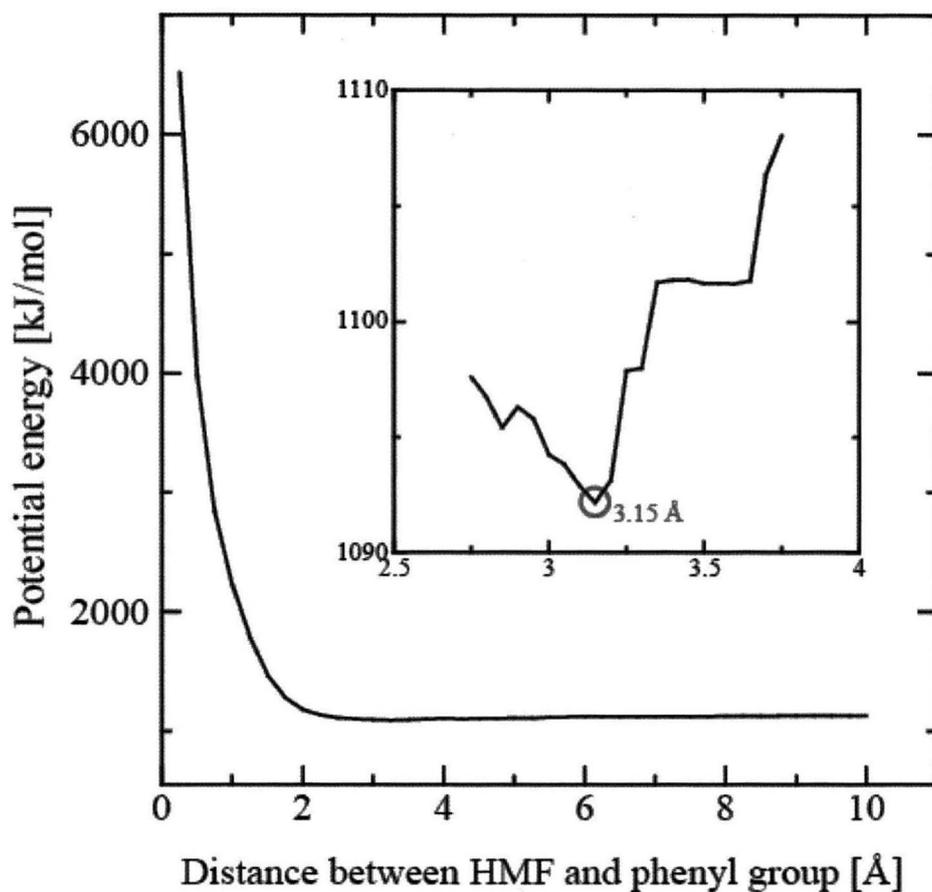


Fig. 4.9 The dependence of potential energy on the distance between HMF and phenyl group.

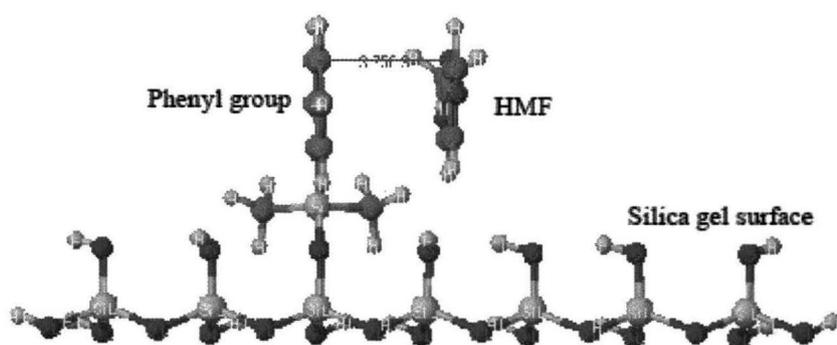


Fig. 4.10 The optimum interaction state. The distance between HMF and phenyl group is 3.15 Å.

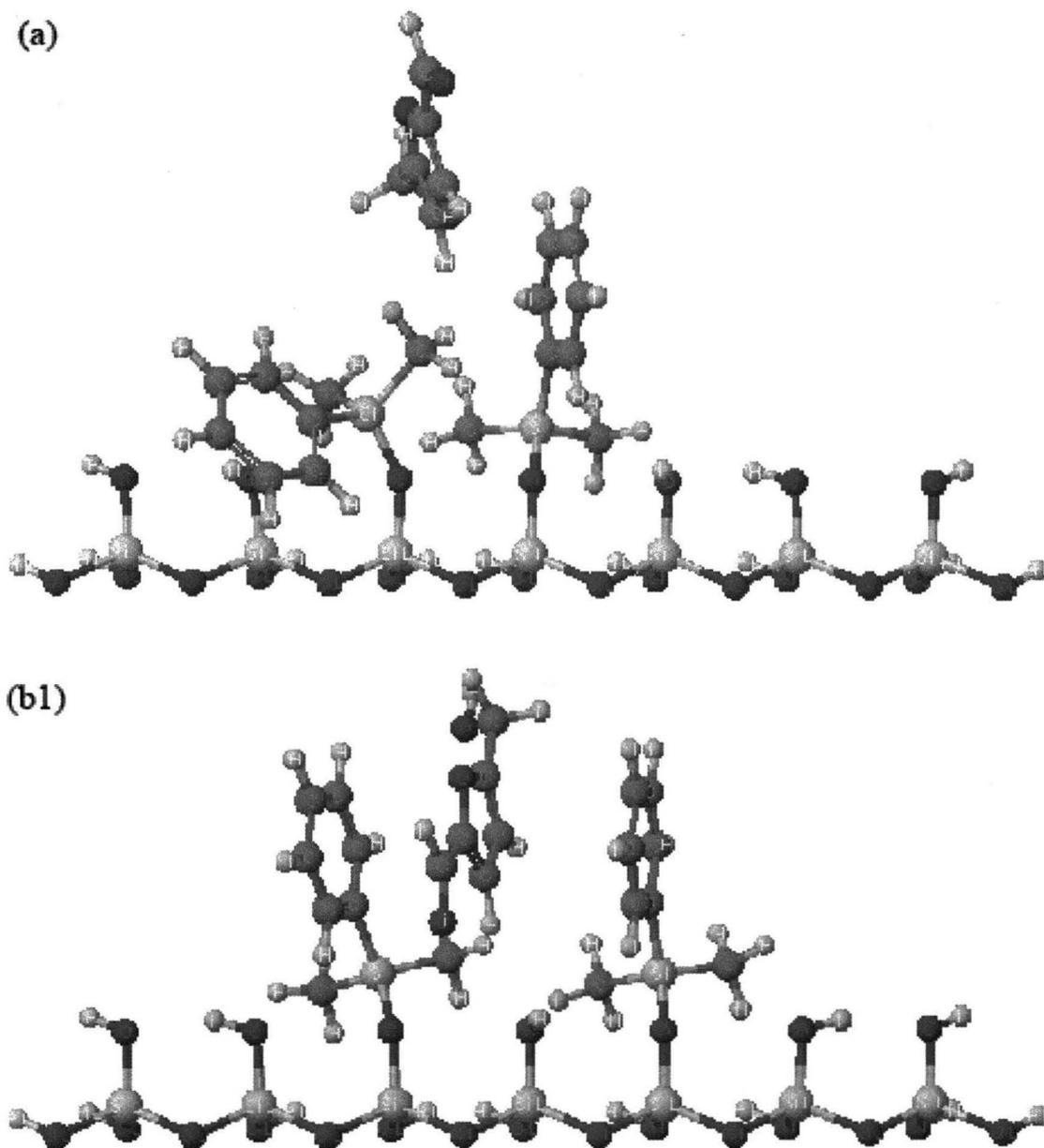
この結果を踏まえて、異なるフェニル基の間隔(3.005 Å、6.009 Å、9.014 Å、12.019 Å)を有する PMSG に対する HMF 分子の吸着性を検討した。手順は以下の通りである。

- (1) 異なる間隔で二つのフェニル基が導入された PMSG を Mechanics (パラメータ : MM2)により構造最適化した後、一つまたは二つの HMF 分子をフェニル基間に吸着状態になるように導入し、吸着モデルを作成した。
- (2) Mechanics (パラメータ : MM2)により作成した各吸着モデルを構造最適化した。

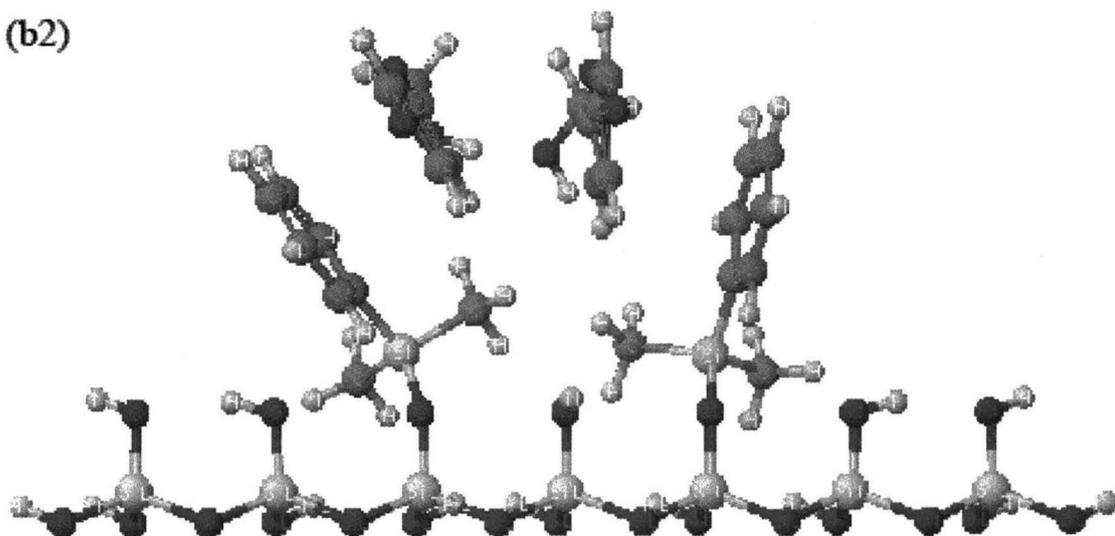
この分子モデリングの結果は Fig. 4.11 (a)-(d2)に示されており、図より、以下のことがわかる。

- ▶ Fig. 4.11 (a) (3.005 Å) : フェニル基の間隔(3.005 Å)が最適な π -stacking の距離(3.15 Å)よりも短く、フェニル基と反発するため、HMF 分子は吸着されないことがわかる。
- ▶ Fig. 4.11 (b1) (6.009 Å) : HMF 分子が PMSG の両側のフェニル基と π -stacking により吸着されている。このとき、HMF 分子と両側のフェニル基との間隔はそれぞれ約 3 Å であるため、HMF 分子は両側のフェニル基と π -stacking により強く相互作用していると考えられる。
- ▶ Fig. 4.11 (b2) (6.009 Å) : 二つの HMF 分子は共に PMSG のフェニル基とそれぞれ π -stacking している。しかし、フェニル基の間隔が短すぎるため、フェニル基が外側に広げられている。
- ▶ Fig. 4.11 (c1) (9.014 Å) : HMF 分子は PMSG の両側のフェニル基と π -stacking により吸着されている。しかし、フェニル基の間隔が長すぎるため、フェニル基が内側に狭められている。
- ▶ Fig. 4.11 (c2) (9.014 Å) : 二つの HMF 分子共に PMSG のフェニル基とそれぞれ π -stacking により吸着されている。しかし、フェニル基の間隔が短いためか HMF 分子同士が若干反発している様子が観測できる。
- ▶ Fig. 4.11 (d1) (12.019 Å) : HMF 分子は PMSG のフェニル基と π -stacking していない。このことより、ある程度フェニル基間のスペースが制限されることで、吸着相互作用が強くなると考えられる。
- ▶ Fig. 4.11 (d2) (12.019 Å) : 二つの HMF 分子が PMSG の二つのフェニル基の間のスペースに π -stacking により吸着される。しかし、フェニル基の間のスペースが長すぎると考えられる。

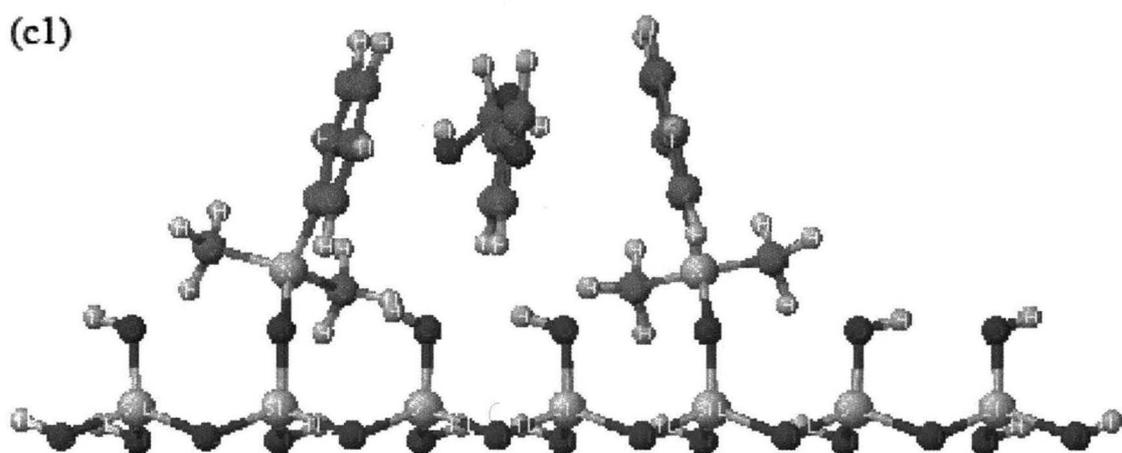
以上の考察より、Fig. 4.11 (b1)の状態がフェニル基と HMF 分子の相互作用が最も強いと考えられるため、6 Å が最適なフェニル基間の距離であると示唆された。



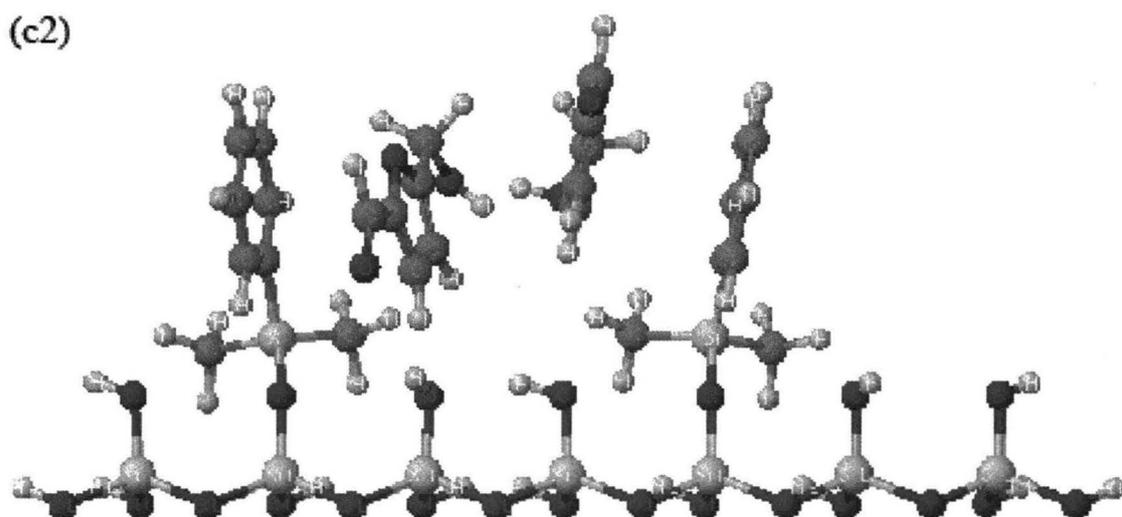
(b2)



(c1)



(c2)



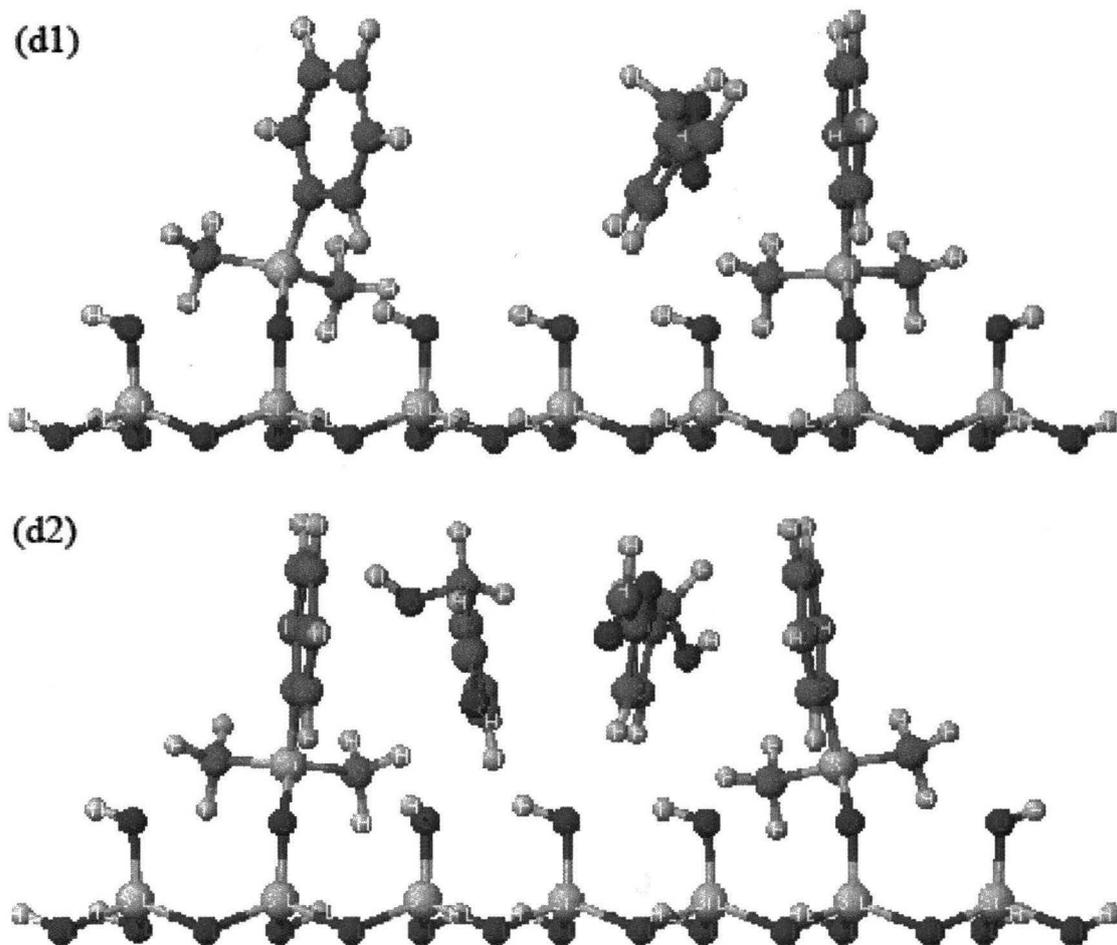


Fig. 4.11 The simulated results of adsorption of HMF molecule(s) to PMSG with different intervals of phenyl groups at (a) 3.005 Å, (b1, b2) 6.009 Å, (c1, c2) 9.014 Å, (d1, d2) 12.019 Å.

4.3.1.3 分子軌道エネルギー

吸着相互作用は巨視的な観点からみれば反応であるといえる。したがって、反応を予測するために広く利用されている方法により、吸着相互作用を予測することが可能であると考えられる。一般的に使用される反応予測の方法には有機電子理論[22, 23]とフロンティア軌道理論[24, 25]がある。本検討では共役化合物の反応に有効であるフロンティア軌道理論を採用した。

フロンティア軌道理論に基づけば、反応する分子間の反応性は電子供与性と受容性の観点から、それぞれの HOMO エネルギーと LUMO エネルギーの差によって議論できる[24-28]。強い相互作用が生じるためには、a) 相互作用する軌道つまり HOMO-LUMO のエネルギー差が小さく、b) 相互作用する軌道同士が効果的に重なり合い、c) 相互作用する軌道同士が適切な対称性を有する必要がある。本検討においては反応する分子は HMF とフェニル基で固定されており、その相互作用も π -stacking であるとされるため、上記の b) と c) は満たしている。つまり HMF と PMSG の相互作用の強さは HOMO-LUMO のエネルギー差によってのみ議論できる。そこで、HMF と異なる官能基の間隔を有する PMSG との相互作用の強さを予測するために吸着質と吸着サイトの分子軌道エネルギーを算出した。分子軌道エネルギーの算出は以下の手順で行った。

- (1) 異なる間隔でフェニル基を導入した PMSG を Mechanics (パラメータ: MM2) と MOPAC (パラメータ: AM1, PM3, PM5) により構造最適化した後、Tabulator により、分子軌道を可視化した。フェニル基の HOMO は同様の方法で計算されたクロロジメチルフェニルシランの HOMO (Fig. 4.12) と同形(π 電子がベンゼン環平面に張出している)のものを採用した。また、二つのフェニル基の HOMO エネルギーの平均をその間隔における HOMO エネルギーとした。
- (2) HMF の LUMO エネルギーも同様の方法により計算した。

HMF と PMSG のフェニル基の軌道エネルギーを計算した結果を Table 4.4 に示す。Table 4.4 より、すべてのパラメータにおける計算結果において、フェニル基の間隔が 6 Å の PMSG の HOMO エネルギーと HMF の LUMO エネルギーのエネルギー差が最小になることが分かる。先に述べたように、HOMO-LUMO の軌道エネルギーの差が小さいほど、分子間相互作用が強くなる。したがって、フェニル基と HMF 分子の相互作用はフェニル基の間隔が 6 Å のときに最も強くなると考えられる。

さらに、フェニル基の間隔が 6 Å の PMSG が HMF と相互作用するなら、フェニル基と HMF との距離は約 3 Å であり、これは先の Fig. 4.9 のモデリング結果と近い値になる。そして、このモデリング結果は Fig. 4.11 に示した π -stacking による吸着反応の予測との一致を示している。これらのことから、フェニル基間の距離が 6 Å のときに PMSG のフェニル基と HMF との相互作用が最も強くなり、よく吸着されると考えられる。

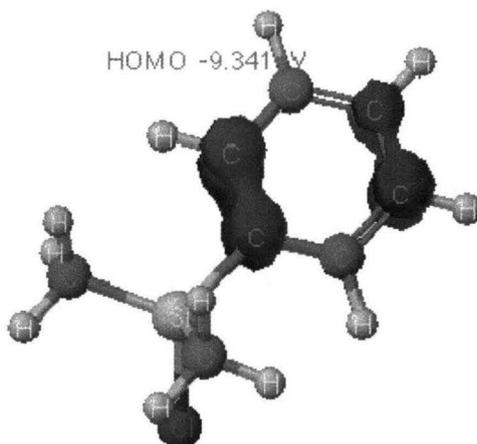


Fig. 4.12 HOMO of chlorodimethylphenylsilane.

Table 4.4 LUMO energy of HMF and HOMO of phenyl groups.

	Orbital	Intervals (Å)	Energy level (eV)		
			AM1	PM3	PM5
HMF	LUMO	-	-0.589	-0.488	-0.996
Phenyl groups of PMSG	HOMO	3	-10.014	-9.240	-9.585
Phenyl groups of PMSG	HOMO	6	-9.810	-9.126	-9.504
Phenyl groups of PMSG	HOMO	9	-9.898	-9.538	-9.519
Phenyl groups of PMSG	HOMO	12	-10.139	-9.241	-9.770

4.3.1.4 フェニル基の導入量

これまでの検討において、フェニル基の量はフェニル基の間隔で表されていたが、実験においては間隔ではなく、導入量で求められる。つまり、フェニル基の間隔を導入量に変換する必要がある。以下の方法により、フェニル基の最適な間隔を導入量に変換した。

Fig. 4.13 に示されるように、各フェニル基は PMSG 表面を正方形に占有すると仮定し、隣り合うフェニル基同士の距離を最短距離とした。したがって、フェニル基間の最短距離は Eq. 4.4 により計算できる。計算例としては、1.00 meq/g のフェニル基をシリカゲル表面に導入されたとき、フェニル基間の最短距離は、実験で使用したシリカゲルの表面積が 450 m²/g (450×10²⁰ Å²/g) であるので、Eq. 4.5 に示されているように 8.65 Å となる。最長距離は最短距離に√2 掛けた値である。

Shortest distance between phenyl groups [Å]

$$= \frac{\text{Surface area } [\text{Å}^2/\text{g}]}{\sqrt{\frac{\text{Amount introduced } [\text{eq/g}]}{\text{Reactive units number } [\text{eq/mol}]} \times \text{Avogadro's const. } [1/\text{mol}]}} \quad \text{Eq. 4.4}$$

$$= \frac{450 \times 10^{20} [\text{Å}^2/\text{g}]}{\sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-3} [\text{eq/g}]}{1 [\text{eq/mol}]} \times 6.02 \times 10^{23} [1/\text{mol}]}} = 8.65 [\text{Å}] \quad \text{Eq. 4.5}$$

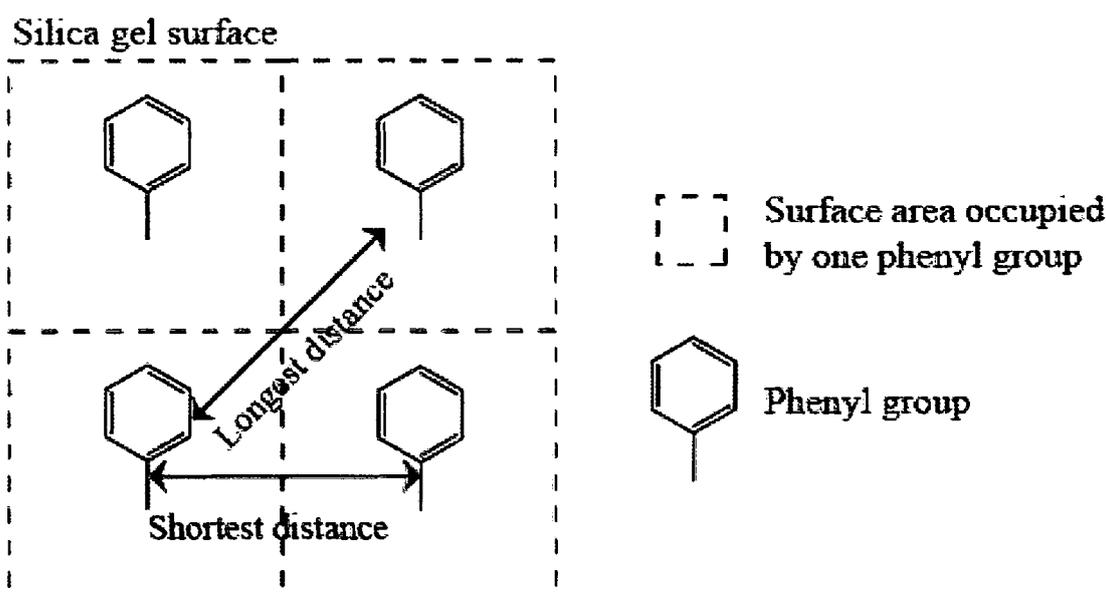


Fig. 4.13 Schematic diagram of adsorption of HMF onto PMSG occupied with certain square area.

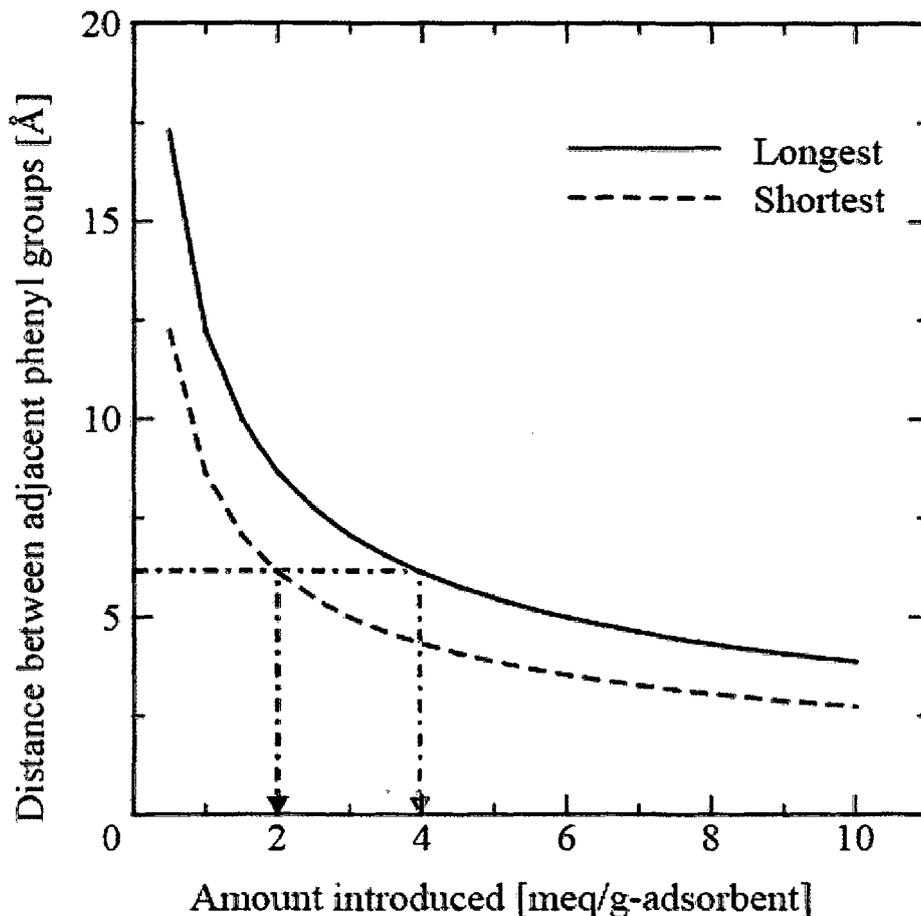


Fig. 4.14 Relationship of distance between adjacent phenyl groups of PMSG and amount of phenyl groups introduced.

この計算が任意の導入量に関して行われ、Fig. 4.14 に示される導入量とフェニル基間の距離の関係を得た。Fig. 4.14 より、最適なフェニル基間の距離である 6 \AA はフェニル基の導入量約 $2.0\text{-}4.0 \text{ meq/g}$ に変換される。本研究におけるシリカゲルモデルは最短距離を仮定しているので、 2.0 meq/g 前後が最適なフェニル基の導入量であると推察される。

以上の結果より、フェニル基の最適な導入量が推察された。しかし、CACHe によって作成された PMSG モデルは HMF 分子の立体障害効果を考慮していない。したがって、HMF 分子の構造(Fig. 4.15)を考慮すると、吸着された HMF 分子はフェニル基間の距離(6 \AA)より大きいその分子構造(7.753 \AA)により、その周囲の吸着サイトにおける HMF 分子の吸着を妨げることは明らかである。そこで、HMF 分子を PMSG 表面上における任意の位置の吸着サイトに配置し、その周囲の吸着サイトが妨害される様子を検討した。その検討に使用した図を Fig. 4.16 に示す。

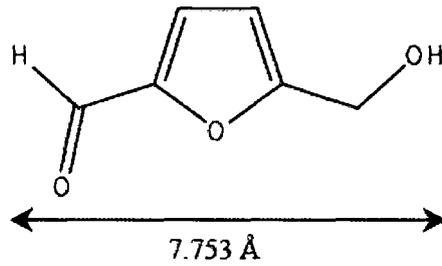


Fig. 4.15 Structure of HMF molecule.

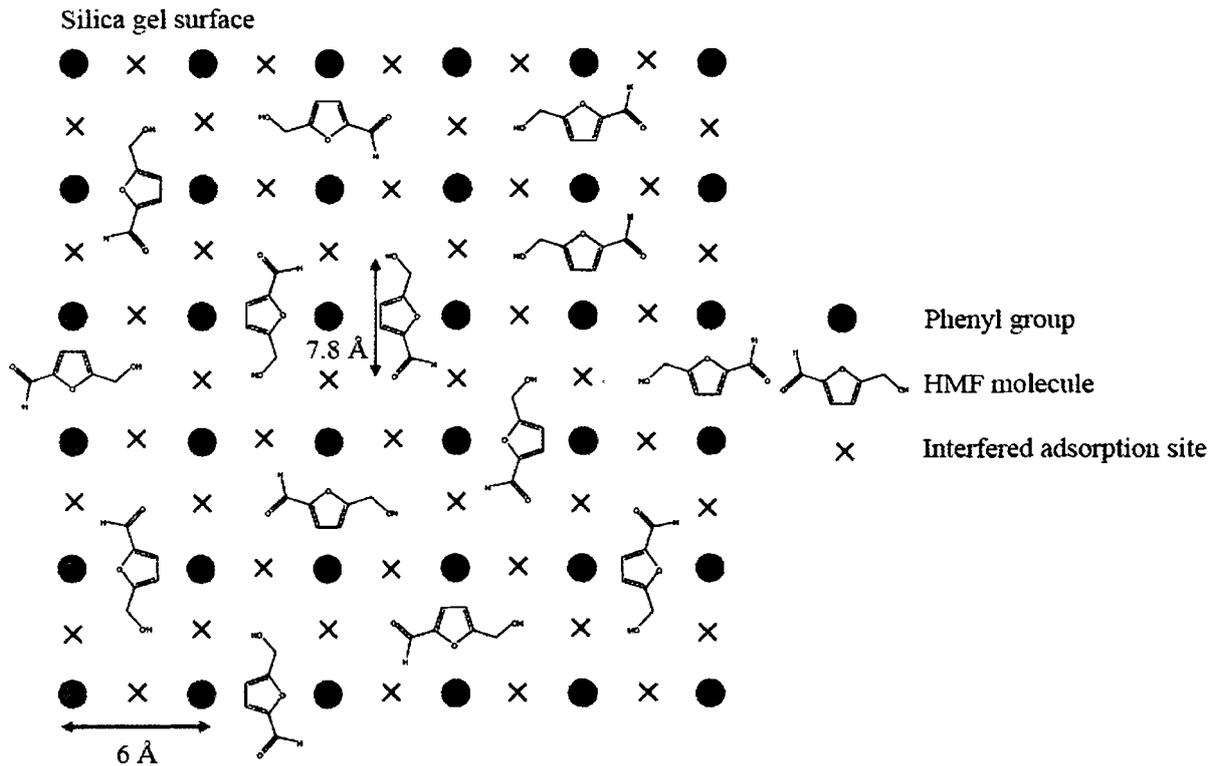


Fig. 4.16 Schematic diagram of adsorption of HMF onto PMSG with phenyl groups intervals of 6 Å.

Fig. 4.16 において、PMSG の吸着サイトの総数は 60 であり、吸着されている HMF 分子の数は 14 である。つまり、吸着サイト約 4 つにつき HMF が 1 分子吸着されるということを示している。この結果はシリカゲルに導入するフェニル基の量をモデリング結果の値(2.0 meq/g)の約 25%にするべきであると示唆している。したがって、シリカゲル表面に導入するフェニル基の最適な導入量は約 0.5 meq/g であると推測される。

4.3.2 吸着実験

4.2.3 節の方法により、様々なフェニル基の導入量の PMSG を調整した。それらの PMSG と未改質の CARiACT Q-6 を使用して測定した HMF の吸着等温線を Fig. 4.17 に示す。Fig. 4.17 より、明らかに PMSG のほうが未改質の CARiACT Q-6 よりも HMF の吸着量が高くなっている。このことから、シリカゲルに導入したフェニル基の HMF 吸着への効果は明らかである。一般的に、表面修飾剤の導入量が多いほど、高い吸着量を有するとされている。しかしながら、本検討における結果においては 0.497 meq/g よりフェニル基の導入量が高いとき、HMF の吸着量の増加は見られず、逆に吸着量が減少している。この結果は先の分子モデリングによる予測における“導入量が高いと反発が生じるため HMF は吸着されない”という結果と一致する。また、Fig. 4.17 から分かるように、HMF の等温線はすべて直線関係を示しているので、それらの平衡関係は Eq. 4.6 の Henry 型の吸着等温式に従う。

$$q_e = k_H c_e \quad \text{Eq. 4.6}$$

そこで、Henry 定数(k_H)を吸着質-吸着剤間の親和力または強度の指標として使用した。ここでは、各等温線の Henry 定数(k_H)は最小二乗法による直線近似式の傾きを用いた。

各 PMSG に対する HMF の吸着等温線の Henry 定数をフェニル基の導入量に対してプロットし、分子モデリングによる最適導入量の予測結果を併記したグラフを Fig. 4.18 に示す。Fig. 4.18 より、フェニル基の導入量の低い範囲においては、導入量の増加に伴い、 k_H が増加する。そして、導入量が約 0.5 meq/g において k_H が最大になり、それよりも導入量が高くなると k_H は減少する。4.3.1 節で行った分子モデリングによる予測最適導入量は Fig. 4.18 に示したように約 0.5 meq/g であるので、この実験結果はモデリング結果と一致している。

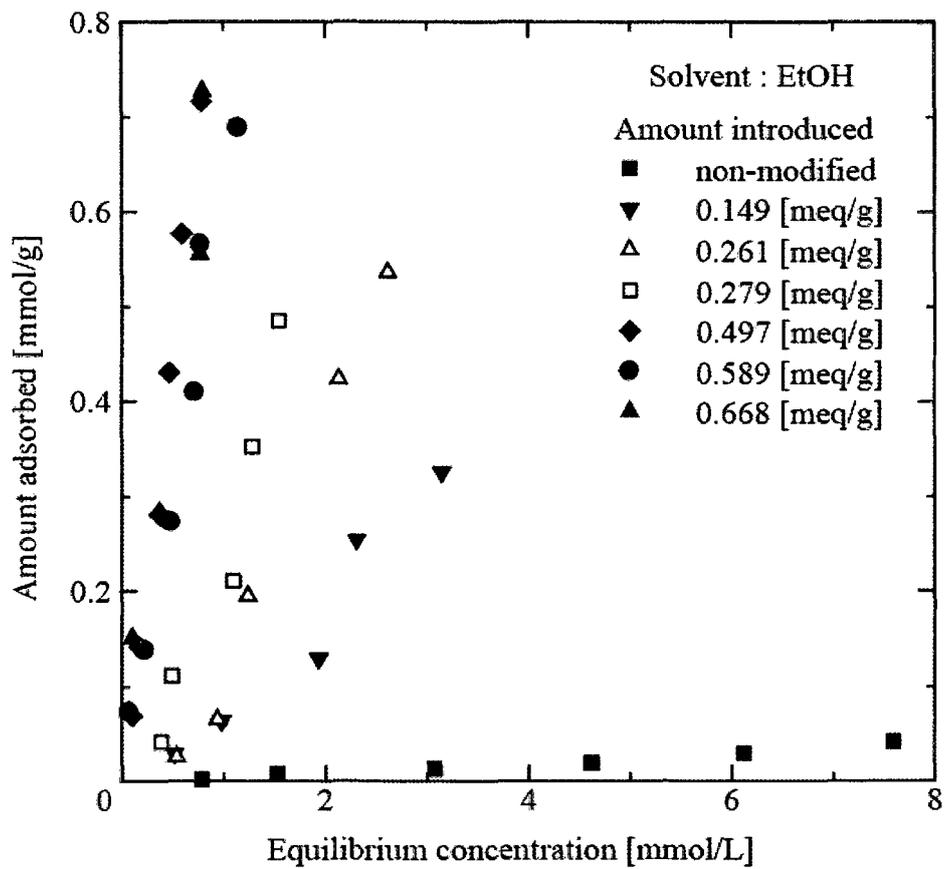


Fig. 4.17 Adsorption isotherms of HMF onto PMSG with different loading of phenyl groups.

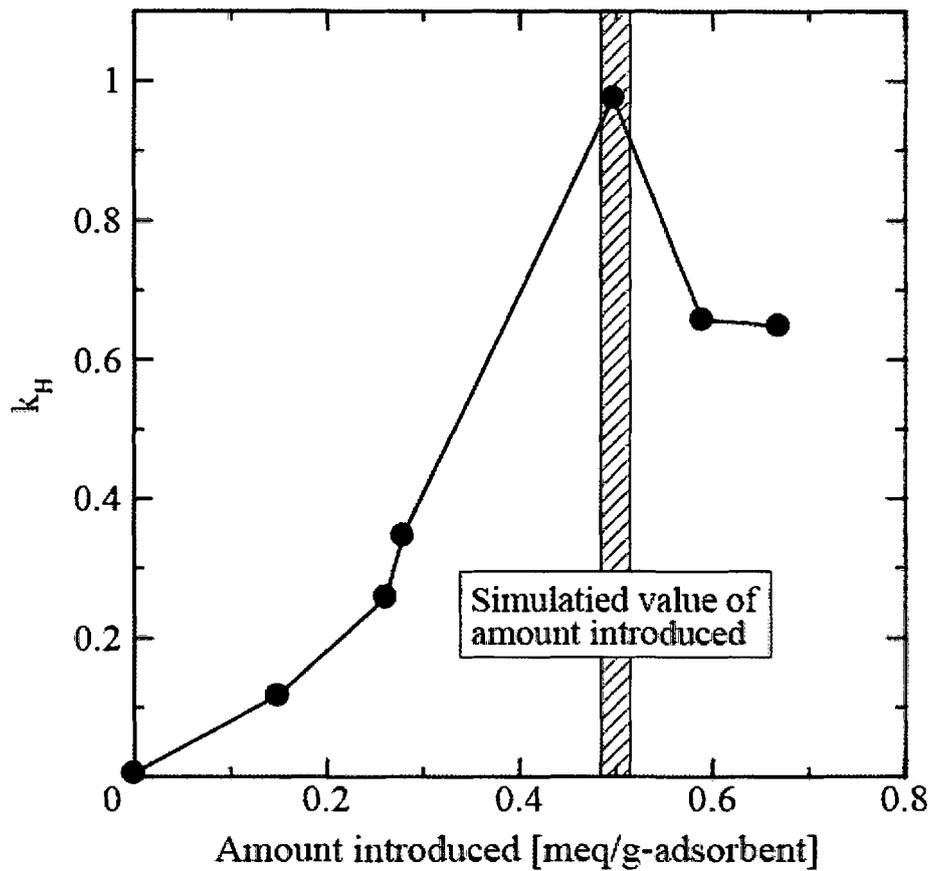


Fig. 4.18 Comparison of Henry's constant of experimental results with estimated amount introduced of phenyl groups.

4.4 まとめ

本研究では、分子モデリングの吸着剤設計への適用を目的として、シリカゲル CARIACT Q-6 の細孔表面をフェニル基により修飾した 5-hydroxy-2-methylfurfural (HMF)回収用吸着剤の開発において分子モデリングを用いた検討を行った。

その結果、フェニル基修飾シリカゲル(PMSG)は未修飾のシリカゲルよりも高い HMF 吸着量を示した。これは、HMF 分子はシリカゲル表面に導入したフェニル基と相互作用つまり π -stacking により吸着されるということを示唆している。

また、CACHe による分子モデリングの結果に HMF 分子の立体障害効果を考慮して予測した最適なフェニル基の導入量は、HMF の PMSG に対する吸着実験により得られた実験値とよく一致した。また、付録 6 に示すように立体障害効果を考慮に入れた吸着剤表面モデルを使用した導入量の予測に関しても同様に実験値と近い値となった。

この検討結果より、分子モデリングによる予測結果は吸着剤設計に有効であるという知見が得られた。

現在、分子レベルでの情報に基づいたテーラーメイド吸着剤の設計手法の確立が課題となっており、その中のひとつである既存の吸着剤を化学的に改質してテーラーメイド吸着剤を開発する手法に関して分子モデリングを用いる手法を検討し、以上のような知見を得た。この結果は吸着剤設計法の確立へ貢献できるものであろう。また、この手法は吸着剤設計だけでなく、触媒設計などにも応用が可能であると考えられる。

第 2 部では、ここで得た知見に基づき、Benzotriophene-Naphthalene 分離用吸着剤の開発に分子モデリングを適用し、その有効性を検討した結果を示す。

参考文献

- [1] 小滝武夫, 木材糖化とは!, 林業指導所月報, 3月号 (1956) 6-9.
- [2] Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) and National Renewable Energy Laboratory (NREL), Top Value Added Chemicals from Biomass, U.S. Department of Energy (2004).
- [3] P.E. Shaw, H.J. Tatum, E.R. Berry, Acid-catalyzed degradation of D-fructose, Carbohydr. Res. 5 (1967) 266-273.
- [4] M. Kunz, Study in Plant Science, Inulin and Inulin-containing Crops, 3 (1993) 149-160.
- [5] B.F.M. Kuster, 5-hydroxymethylfurfural (HMF). A review focusing on its manufacture, Starch/Stärke 42 (1990) 314-321.
- [6] H. Hattori, K. Tajima, H.T. Chang, T. Murayama, E. Furuya, Adsorption 11 (2005) 917-920.
- [7] R.K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons Ltd., New York (1979).
- [8] R.L. Burwell, Jr., Modified silica gels as adsorbents and catalysts, Chemtech 4 (1974) 370-377.
- [9] N. Oka, J. Izumi, N. Ishihara, T. Moriga, M. Kamino, Evaluation of improved functionality of catalysts and adsorbents using molecular simulation, Mitsubishijuko Giho 34 (1998) 302-305.
- [10] C. Schumacher, J. Gonzalez, M. Pérez-Mendoza, P.A. Wright, N.A. Seaton, Design of hybrid organic/inorganic adsorbents based on periodic mesoporous silica, Ind. Eng. Chem Res. 45 (2006) 5586-5597.
- [11] S. Girard, C. Mellot-Draznics, G. Ferey, P. Pullumbi, Molecular Modeling: a complement to experiment for designing porous materials used in separation technologies by adsorption, Studies in Surface Science and Catalysis 142 (2002) 1907-1914.
- [12] A. Sakota, Process simulation of adsorption and molecular simulation, Bunri Gijutsu 25 (1995) 279-280.
- [13] A.P. Terzyk, Molecular properties and intermolecular forces—factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from aqueous solutions, J. Colloid Interface Sci. 275 (2004) 9-29.
- [14] J.D. Kubicki, G.A. Blake, S.E. Apitz, Molecular models of benzene and selected polycyclic aromatic hydrocarbons in the aqueous and adsorbed states, Environ. Toxicol. Chem.

18 (1999) 1656-1662.

[15] H. Tamon, M. Hirano, T. Hayakawa, T. Suzuki, M. Okazaki, *Ab initio* molecular orbital study on gas-phase adsorption on silica gel, *J. Chem. Eng. Japan* 29 (1996) 359-364.

[16] 竹内雍監修, 最新吸着技術便覧, NTS (1999).

[17] Y. Otake, N. Kalili, T.H. Chang, E. Furuya, Relationship between Freundlich-type equation constants and molecular orbital properties, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 67-72.

[18] C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, The nature of π - π interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5525-5534.

[19] A.R. O'dea, R.St.C. Smart, A.R. Gerson, Molecular modeling of the adsorption of aromatic and aromatic sulfonate molecules from aqueous solutions onto graphite, *Carbon* 37 (1999) 1133-1142.

[20] E. G. Furuya, H.T. Chang, Y. Miura, K.E. Noll, A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 11 (1996) 69-78.

[21] A.V. Muehldorf, D.V. Engen, J.C. Warner, A.D. Hamilton, Aromatic-aromatic interactions in molecular recognition: a family of artificial receptors for thymine that shows both face-to-face and edge-to-face orientations, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6561-6562.

[22] 山口達明, 有機化学の理論 第3版, 三共出版 (2000).

[23] 井本稔, 有機電子論解説 第4版, 東京化学同人 (1990).

[24] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722-725.

[25] K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic Heteroaromatic and Other Conjugated Molecule, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1433-1442.

[26] I. Fleming 著, 福井謙一 監修, フロンティア軌道法入門ー有機化学への応用ー, 講談社 (1978).

[27] T. Fueno, Current theory of organic reactions- Intermolecular interaction and chemical reaction, *J. Synth. Org. Chem, Jpn.* 29 (1) (1971) 1-14.

[28] H. Tamon, Desorption Characteristics of Aromatic Compounds in Aqueous Solution on Solid Adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1) (1996) 181-187.

第 2 部 Benzothiophene-Naphthalene 分離用吸着剤の開発

4.5 諸言

本章では、先の 5-hydroxy-2-methylfurfural 回収用吸着剤の開発における分子モデリングを用いた吸着剤設計法の知見に基づき、その手法を Benzothiophene-Naphthalene 分離用吸着剤の開発に適用し、更にその手法の有効性を検討した結果を示す。

輸送燃料中の硫黄含有物質は大気汚染の原因のひとつとされている。近年では世界中で燃料中の硫黄濃度のレベルが規制、低減されている。日本でも 2007 年に軽油、2008 年にガソリン中の硫黄濃度が 10 ppm 以下に法規制されている。同様に 2009 年から EU でも 10 ppm 以下にするという新規制が開始されている。

チオール類や(ジ)スルフィド類などのほとんどの硫黄成分は、高温高圧下で Co-Mo/Al₂O₃ や Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒を使用する水素化脱硫により石油留分から除去される[1]が、水素化脱硫は芳香族チオフェンやチオフェン誘導体にはあまり効果がなかった[2]。現在では、様々な方法による輸送燃料の深度脱硫が研究され、改善されている[2-7]。水素化脱硫のための新規触媒も開発され、それにより芳香族チオフェンやチオフェン誘導体の除去も可能になっている。

水素化脱硫は高温・高圧で行われるため、高コストで高エネルギー消費なプロセスである。その代替技術として、硫黄成分の除去に吸着技術の使用が検討されてきた[2, 3, 8, 9]。通常、吸着操作は外部エネルギーを必要とせず、比較的穏やかな条件で行われるため、経済的にも環境面でも有利なプロセスである。

燃料中の芳香族チオフェンやチオフェン誘導体を除去する際に問題となるのは、同様の構造を有する芳香族炭化水素である。構造・物性が酷似しているため、それらの分離は困難である。

含硫黄成分は銀と相互作用することが知られており[10, 11]、石油燃料中からのチオフェンやチオフェン誘導体を分離するための銀担持吸着剤が開発されている[2, 3, 8, 9, 12, 13]。銀を担持する吸着剤としてはゼオライトやシリカゲル、活性炭が使用されている。

そこで本検討では、チオフェン類分離用の銀担持シリカゲルを分子モデリングを用いて開発することを目的とした。チオフェン化合物として Benzothiophene、その構造類似芳香族炭化水素化合物として Naphthalene が用いられ、擬似燃料化合物として isooctane が使用された。銀はイオン交換によりシリカゲルに担持した。

4.6 実験

4.6.1 分子モデリング

吸着反応は富士通株式会社製分子モデリングソフト CAChe ver. 4.9.2 により予測された。本研究では、主に分子構造を作成する Editor、分子力学法により構造最適化を図る Mechanics、半経験的分子軌道法により構造最適化を図る MOPAC、分子軌道などを可視化する Tabulator を使用した。計算手法の詳細は“4.7 結果と考察”に記載した。

4.6.2 試薬

吸着等温線の測定および表面修飾吸着剤の作製には以下の試薬を使用した。吸着質である Benothiophene、Naphthalene と吸着剤のシリカゲル CARiACT Q-6 の物性を Table 4.5 と Table 4.6 に示す。

吸着質：Benothiophene (特級 関東化学)

Naphthalene (特級 純正化学)

吸着剤：シリカゲル CARiACT Q-6 (富士シリシア化学)

溶媒：Isooctane (2, 2, 4-trimethylpentane) (一級 純正化学)

表面修飾剤：Silver nitrate (特級 東洋化学)

表面修飾時 pH 調整剤：Ammonia solution (特級 純正化学)

洗浄剤：Ethanol (一級 純正化学)

シリカゲル溶解剤：Hydrofluoric acid (一級 ステラケミファ)

銀溶解剤：Nitric acid (1.38) (一級 純正化学)

滴定液：Potassium thiocyanate (一級 純正化学)

指示薬：Ammonium iron(III) sulfate 12-water (一級 純正化学)

Table 4.5 Properties of benzothiophene and naphthalene.

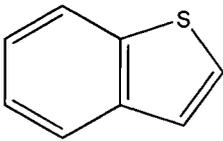
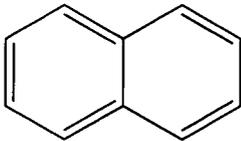
Substance	Benzothiophene	Naphthalene
Structural formula		
Chemical formula	C ₈ H ₆ S	C ₁₀ H ₈
Molecular weight	134.19	128.17
Specific gravity	1.165	1.145
Melting point	31.4	80.3 (°C)
boiling point	221	218 (°C)
water	insoluble	0.003 g (25 °C)
Solubility alcohol	soluble	9.5 g (19.5 °C)
ether	soluble	46 g (16 °C)

Table 4.6 Properties of CARiACT Q-6.

Property	CARiACT Q-6
Surface area	450 (m ² /g)
Pore volume	0.6 (ml/g)
Average pore diameter	6 (nm)
Particle diameter	0.85-1.70 (mm)

4.6.3 銀担持シリカゲルの作成

銀担持シリカゲルは文献[14]の手法に基づき作成した。任意の濃度の硝酸銀水溶液 100 ml にシリカゲル Q-6 を約 70 g を含浸させ、常温で 30 分攪拌しながら反応させた。溶液の pH は硝酸またはアンモニア水により調整した。その後、シリカゲルを固液分離し、純水とエタノールにより洗浄した。洗浄後、エバポレータ、真空ポンプにより予備乾燥させ、更に 343 K のオーブンで 3 h 乾燥させた。乾燥後、シリカゲルの質量を秤量し、重量法により Eq. 4.7 を用いて銀の担持量を求めた。この作業の間、光に当たらないよう、アルミホイルで常に容器を保護していた。作成した銀担持シリカゲルは以後 Ag-SG と表記する。

$$\text{Amount loaded of silver [mol/g]} = \frac{\text{Weight difference [g]}}{\text{Molecular weight (Ag-H) [g/mol]} \times \text{Silica gel [g]}} \quad \text{Eq. 4.7}$$

4.6.4 銀担持量の決定

作成した銀担持シリカゲルの銀の担持量は以下の手順により算出された。この手法は文献[15]に基づいて行われた。

1. 蒸発皿の重量を量る。
2. AG-SG 約 1 g を蒸発皿に量り取る。
3. 試料を純水で湿らせる。
4. ドラフト中でフッ化水素酸 10 ml を加え試料を溶解する。
5. 試料が完全に溶解した後、サンドバス上で加熱し、溶液を蒸発させる。
6. 蒸発乾固したら加熱を止め、蒸発皿をサンドバス上から下ろす。
7. 放熱後、蒸発皿＋残渣(銀)の重量を量り、残渣(銀)の重量を求める。残渣に銀以外のものがある場合は、純水を加え溶解し除去する。
8. 残渣の重量より、銀の担持量を算出する。

$$\text{Amount loaded of silver [mol/g]} = \frac{\text{Residue [g]}}{\text{Molecular weight of Ag [g/mol]} \times \text{AG-SG [g]}} \quad \text{Eq. 4.8}$$

9. 上記の操作により得た残渣を少量の硝酸を加えて溶解し、100 ml にメスアップする。
10. 30 ml 量り取り、硝酸を少量加え、0.1 N KSCN 溶液で滴定する。指示薬には鉄ミョウバンを使用した。
11. 滴下量より、銀の担持量を算出する。

$$\text{Amount loaded of silver [mol/g]} = \frac{0.1 [\text{mol/L}] \times \text{Titre of KSCN [L]} \times 10/3}{\text{AG-SG [g]}} \quad \text{Eq. 4.9}$$

手順 8 と 11 で算出された値を比較し、正確に実験が行われたかを確認した後、4.6.3 節で算出した銀の担持量と比較し、異なっている場合は手順 11 で算出された値を銀の担持量とした。

4.6.4 吸着平衡実験

Benzothiophene (BT)およびNaphthalene (NA)のシリカゲル(SG)およびAG-SGに対する単成分、二成分系吸着等温線はバッチボトル法により測定された。SGまたはAG-SG 1 gを既定濃度のBT、NA溶液(溶媒: Isooctane) 25 mlが入ったバイアル瓶中に加えた後、減圧下で細孔内の空気を抜き、恒温槽中(298 K)で二日間接触させた。減圧前後の質量差より揮発した Isooctane の量を算出し、初濃度を補正した。二日後、ガスクロマトグラフ(GC-18A 島津株式会社製)によって液組成を分析し、検量線(Eq. 4.10, 4.11)により平衡濃度を決定し、Eq. 4.12により平衡吸着量を求めた。二成分系の吸着実験ではBTとNAの濃度比は1:1に設定した。

$$AREA \text{ of } BT = 16334 \times \text{Concentration [mg/L]} - 2083 \quad \text{Eq. 4.10}$$

$$AREA \text{ of } NA = 19873 \times \text{Concentration [mg/L]} - 908 \quad \text{Eq. 4.11}$$

$$q_{e,i} = (c_{0,i} - c_{e,i}) \frac{V}{W} \quad \text{Eq. 4.12}$$

q_e : 平衡吸着量 [mmol/g]

V : 液量 [L]

W : 吸着剤量 [g]

$c_{0,i}$: 成分 i の初濃度 [mmol/L]

$c_{e,i}$: 成分 i の平衡濃度 [mmol/L]

4.7 結果と考察

4.7.1 分子モデリング

SG および Ag-SG の表面モデルと BT、NA の構造は以下の手順により構築し、軌道エネルギーなどを計算した。

- (5) まず、SG の吸着サイトであるシラノール基のモデルを CAChe の Editor により作成し、Mechanics (パラメータ : MM2)により構造最適化を行った(Fig. 4.19)。
- (6) Ag をシラノールの H の部分と置換し、Mechanics (パラメータ : MM2)と MOPAC (パラメータ : AM1)により構造最適化を行った。その構造を Fig. 4.20 に示す。

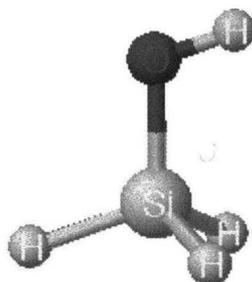


Fig. 4.19 The surface model of silica gel.

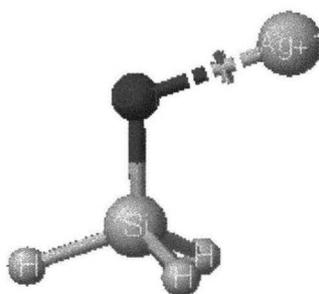


Fig. 4.20 The surface model of silver loaded silica gel.

- (7) Tabulator により分子軌道と電子密度分布を可視化した。Figs. 21-24 にその計算結果を示す。
- (8) ProjectLeader により計算結果より軌道エネルギーと電子密度を抽出した。Table 4.6、Table 4.7 にその計算結果を示す。
- (9) BT および NA の構造も上記の手順で作成された。

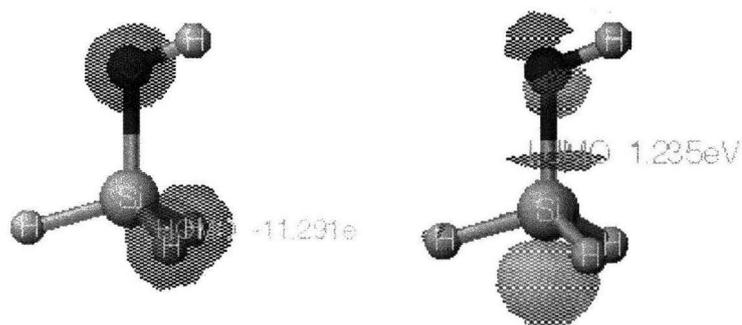


Fig. 4.21 HOMO and LUMO of SG.

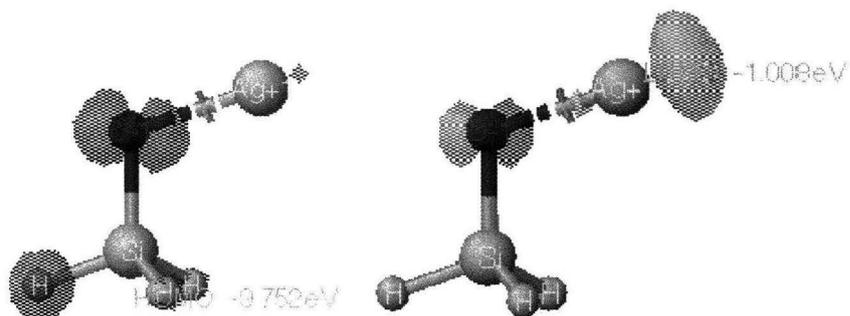


Fig. 4.22 HOMO and LUMO of Ag-SG.

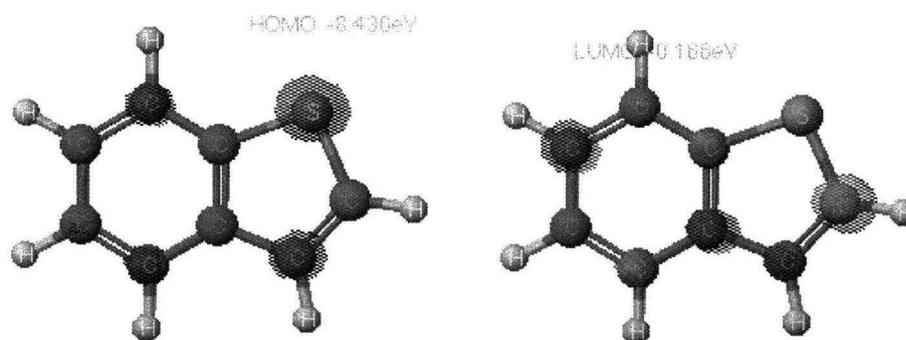


Fig. 4.23 HOMO and LUMO of BT.

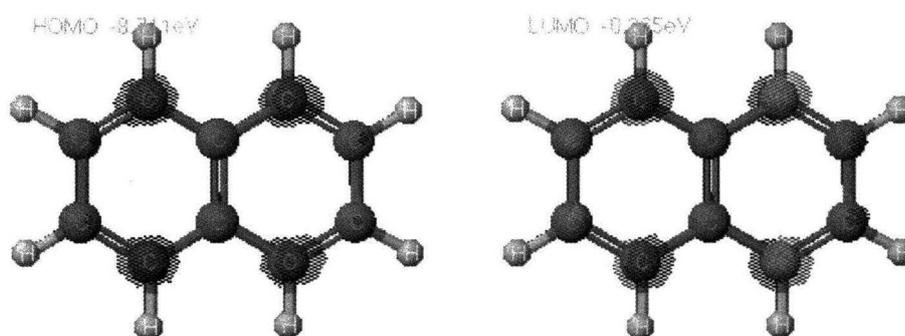


Fig. 4.24 HOMO and LUMO of NA.

Table 4.6 Properties of SG and Ag-SG model.

Adsorbents	HOMO energy (eV)	LUMO energy (eV)	HOMO electron density	LUMO electron density
SG	-11.291	1.235	0.456 (O atom)	0.181 (O atom)
Ag-SG	-9.752	-1.008	0.295 (Ag atom)	0.789 (Ag atom)

Table 4.7 Properties of BT and NA model.

Adsorbates	HOMO energy (eV)	LUMO energy (eV)	Electron density					
			Benzene ring		Thiophene ring		S atom	
			HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
Benzothiophene	-8.430	-0.166	0.772	1.156	1.244	1.272	0.396	0.085
Naphthalene	-8.711	-0.265	1.000	1.000	-	-	-	-

本検討においても吸着相互作用はフロンティア軌道理論により予測された。第1部でも述べたが、フロンティア軌道理論に基づけば、強い相互作用が生じるためには、a) 相互作用する軌道つまり HOMO-LUMO のエネルギー差が小さく、b) 相互作用する軌道同士が効果的に重なり合い、c) 相互作用する軌道同士が適切な対称性を有する必要がある。

Fig. 4.21 と Fig. 4.22 より、SG に銀を導入することで LUMO 軌道が銀原子上に張り出すため、Fig. 4.23 と Fig. 4.24 に示した BT や NA の HOMO 軌道と効果的に重なり合い、相互作用すると考えられる。

NA は OH/ π 相互作用により SG に、 π 錯体形成により Ag-SG と相互作用し、一方、BT は OH/ π 相互作用・OH/S 相互作用により SG に、 π 錯体形成または Ag-S の直接結合により Ag-SG と相互作用すると推察される[12, 13]。したがって、より多くの π 電子を有するほうが強く吸着するだろう。Table 4.7 の HOMO 電子密度はそのまま π 電子密度を表している。ベンゼン環部分に関しては BT の HOMO 電子密度は NA よりも低い、チオフェン環の HOMO 電子密度は NA より高くなっており、S 原子部分が特に高い。この結果より、NA よりも BT のほうが Ag-SG の銀と強く相互作用すると推測できる。

Table 4.6 より、SG と Ag-SG では Ag-SG のほうが LUMO エネルギーが低いことがわかる。また、Table 4.7 より、BT と NA では BT のほうが HOMO エネルギーが高くなっている。この結果より、SG に銀を担持することで BT と NA 共に相互作用が強くなるが、Ag-SG と BT の組合せが最も HOMO-LUMO のエネルギー差が小さいため、最も相互作用が強くなり、BT と NA の分離が行えると推察される。

この検討に基づき、吸着実験を行った。

4.7.2 吸着実験

4.6.3 節の方法により、様々な銀担持量の Ag-SG を調整した。それらの Ag-SG と未改質の CARiACT Q-6 を使用して測定した NA と BT の単成分系吸着等温線を Fig. 4.25 (a), (b) に示す。また、二成分系吸着等温線を Fig. 4.26 (a), (b) に示す。Fig. 4.25 より、明らかに Ag-SG のほうが未改質の CARiACT Q-6 よりも BT および NA の吸着量が高くなっている。このことから、シリカゲルに担持した銀の BT および NA 吸着への効果は明らかである。一般的に、表面修飾剤の導入量が多いほど、高い吸着量を有するとされており、本検討で行った実験条件下ではその説に従っている。また、BT と NA の吸着量を比較すると、若干ではあるが BT のほうが吸着量が高くなっていることがわかる。この結果は分子モデリングによる予測と一致している。

Fig. 4.26 からわかるように、二成分系においても担持した銀の BT および NA 吸着への効果が見られる。Fig. 4.25、Fig. 4.26 からわかるように、単成分系でも二成分系でも NA よりも BT のほうが吸着量が高い。また、銀の担持量が多いときほど両者の吸着量差は大きくなっていることから、銀を担持することで、NA と BT を分離することが可能であると推測される。二成分系における BT と NA の濃度比が 1:1 の結果において BT のほうが吸着量が高いということは、実際の燃料の組成においては、チオフェン類の除去にかなり効果的であることが示唆される。

Fig. 4.26 中の線や破線は Fig. 4.25 の単成分系吸着等温線を表しており、BT と NA の二成分系吸着等温線はほぼ単成分系吸着等温線と一致している。この現象は以前のシリカゲルに対する研究においても報告されており[16]、今回、銀担持シリカゲルにおいても観測された。通常、多成分系の吸着では競合吸着が起こるため、単成分系よりも吸着量が低下する。二成分系吸着等温線はほぼ単成分系吸着等温線と一致したということは、シリカゲルには少なくとも BT を選択的に吸着する部位と NA を選択的に吸着する部位の二つの吸着サイトが存在することを示唆している。したがって、NA を選択的に吸着する吸着サイトを特定、除去できれば、BT をより選択的に吸着する吸着剤を作成できるだろう。現段階ではそれらの吸着サイトの特定はできていないが、精密にシリカゲルの物性評価を行うことで、特定可能であるだろう。

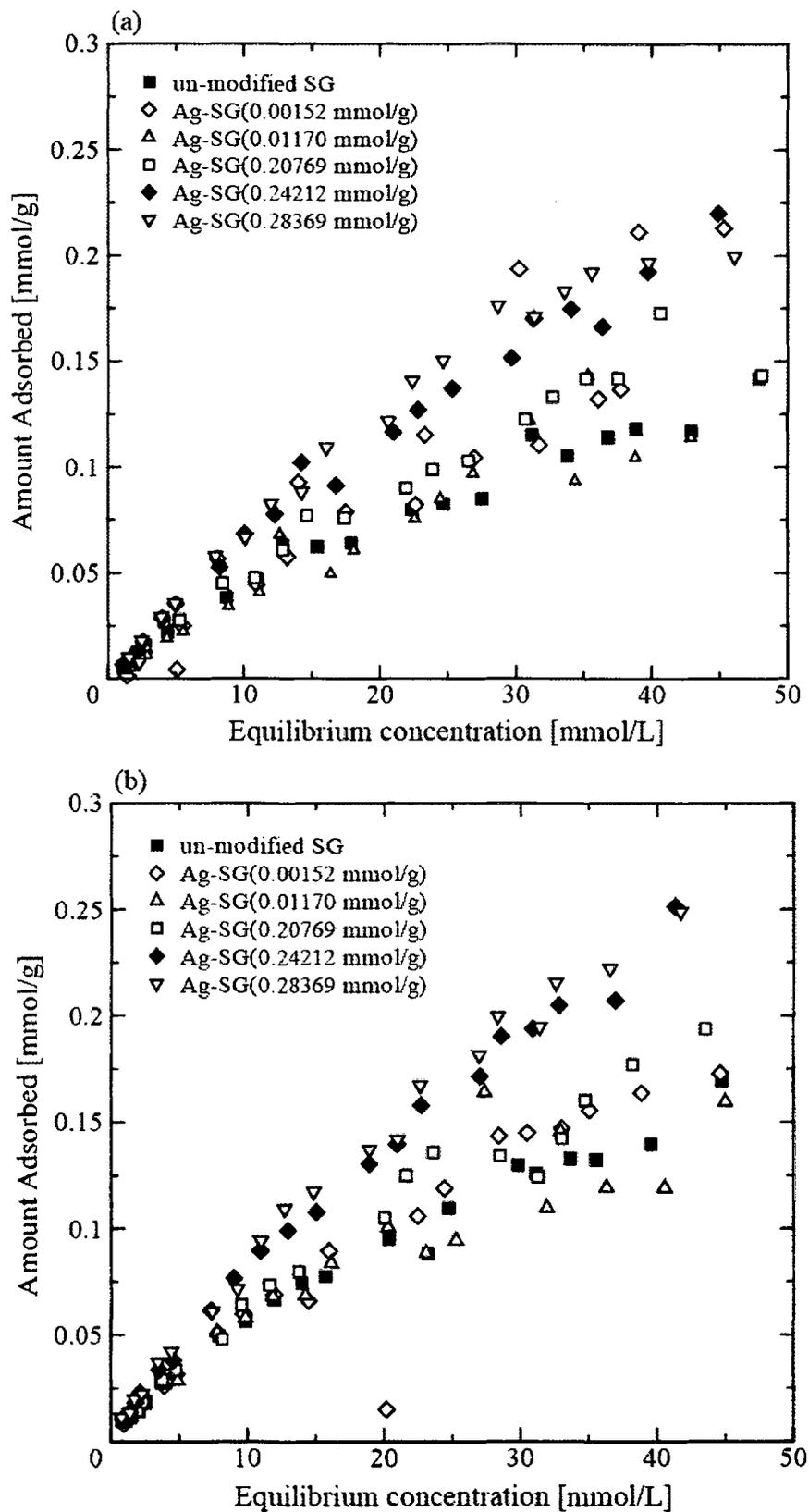


Fig. 4.25 Adsorption isotherms of (a) NA and (b) BT onto Ag-SG with different loading of silver for single component system.

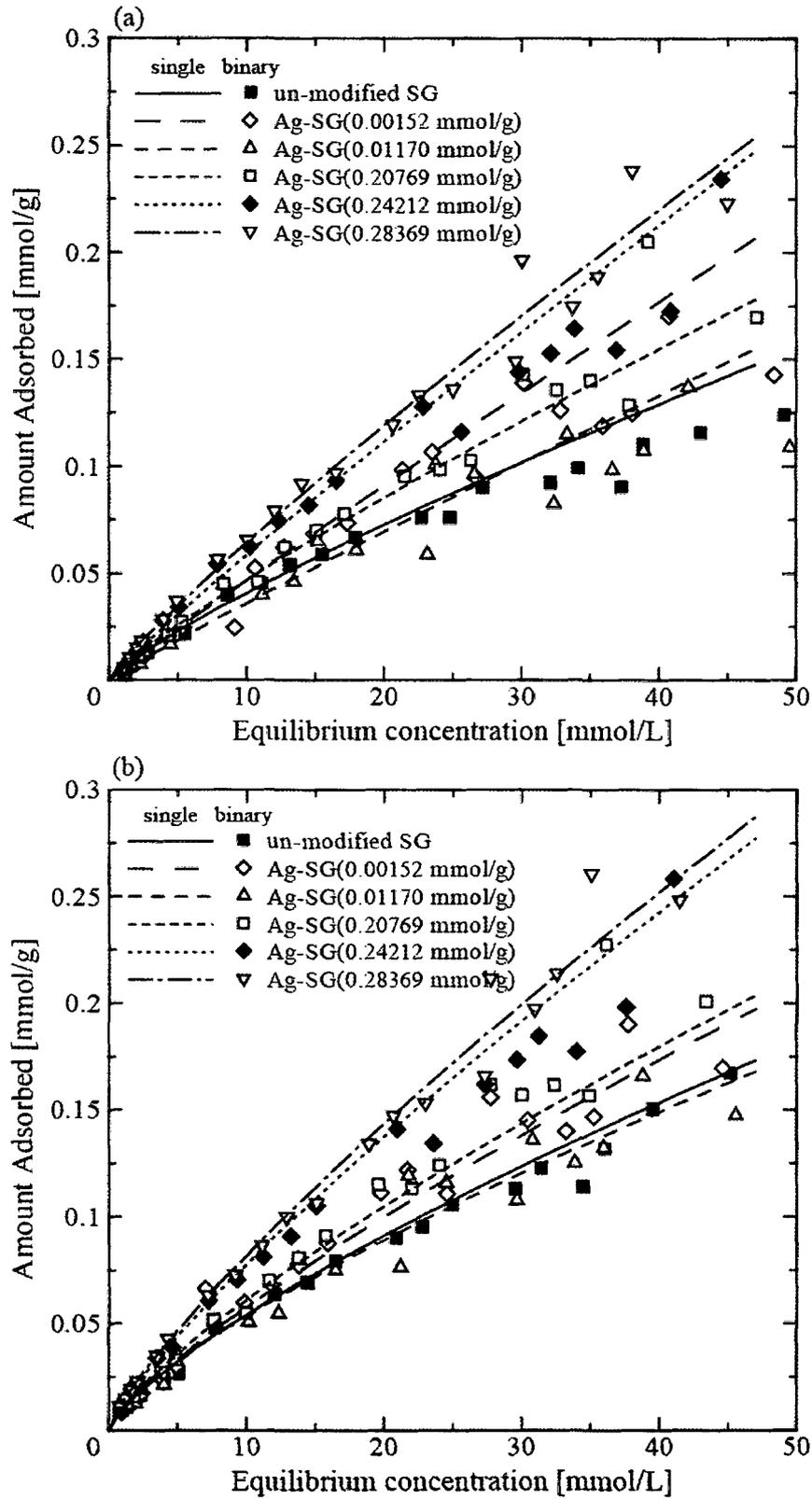


Fig. 4.25 Adsorption isotherms of (a) NA and (b) BT onto Ag-SG with different loading of silver for binary component system along with those for single component system.

4.8 まとめ

本研究では、分子モデリングの吸着剤設計への適用を目的として、シリカゲル CARiACT Q-6 にイオン交換により銀を担持した Benzothiophene-Naphthalene 分離用吸着剤の開発において分子モデリングを用いて検討を行った。

その結果、Benzothiophene (BT) および Naphthalene (NA) の両者に対して銀担持シリカゲル(Ag-SG)は未修飾のシリカゲル(SG)よりも高い吸着性能を示した。また、単成分系、二成分系常に BT は NA よりも高い吸着量を示したことから、BT と NA の分離は可能であると推察された。

この実験結果は、Ag-SG と BT が最も相互作用が強くなるという分子モデリングによる予測結果とよく一致しており、この検討結果においても、分子モデリングによる予測結果は吸着剤設計に有効であるという知見が得られた。

また、単成分系と二成分系吸着実験において、両者の等温線がほぼ一致するという結果が得られ、BT と NA はシリカゲルの異なる吸着サイトに吸着され、少なくとも二つの吸着サイトがシリカゲルには存在することが示唆された。このことから、NA を選択的に吸着する吸着サイトを特定、除去できれば、BT をより選択的に吸着する吸着剤を作成できるだろう。現段階ではそれらの吸着サイトの特定はできていないが、精密にシリカゲルの物性評価を行うことで、特定可能であると考えられる。

この検討においても、既存の吸着剤を化学的に改質してテーラーメイド吸着剤を開発する際に、分子モデリングが有効であった。この結果と第1部の検討結果より、分子モデリングを利用する吸着剤設計法の確立に向けた知見が得られたと考えられる。今後、更に適用範囲を広げ、改良していくことで確実に吸着剤設計法の確立に近づくだろう。

参考文献

- [1] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Process*, Chap. 5, McGraw-Hill, New York, 1979.
- [2] R.T. Yang, A.J. Hernández-Maldonado, F.H. Yang, Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions, *Science*, 301 (2003) 79-81.
- [3] S.G. McKinley, R.J. Angelici, Deep desulfurization by selective adsorption of dibenzothiophenes on $\text{Ag}^+/\text{SBA-15}$ and Ag^+/SiO_2 , *Chem. Commun.* 20 (2003) 2620-2621.
- [4] R.G. TAILLEUR, J. Ravigli, S. Quenza, N. Valencia, Catalyst for ultra-low sulfur and aromatic diesel, *Appl. Catal. A: Gen.* 282 (2005) 227-235.
- [5] K. Shimada, Sulfur-free fuel production technology, *J. Jpn. Inst. Energy* 86 (2007) 212-215.
- [6] K. Ikushima, A. Nagai, T. Murakami, S. Matsumoto, Y. Ochi, H. Hagio, F. Watabe, T. Abe, Hydrodesulfurization catalyst and manufacturing methods of hydrodesulfurization catalyst, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 2008049309 A 20080306 (2008).
- [7] K. Kirishima, Technological development of desulfurization catalysts for sulfur-free gas oils, *JETI* 53 (2005) 46-48.
- [8] W.F. Joyce, P.C. Uden, Isolation of thiophenic compounds by argentation liquid chromatography, *Anal. Chem.* 55 (1983) 540-543.
- [9] C.O. Ania, T.J. Bandoz, Metal-loaded polystyrene-based activated carbons as dibenzothiophene removal media via reactive adsorption, *Carbon* 44 (2006) 2404-2412.
- [10] K.M. Baumgärtner, M. Volmer-Uebing, J. Taborski, P. Bäuerle, E. Umbach, Adsorption and polymerization of thiophene on a $\text{Ag}(111)$ surface, *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.* 95 (1991) 1488-1495.
- [11] C.N. Kimberlin Jr., R.B. Mason, Desulfurization of hydrocarbons by adsorption of sulfur compounds by metallic silver. US 2791540 19570507 (1957).
- [12] D.H. Zhou, Y.Q. Wang, N. He, G. Yang, The π -complexation mechanisms of Cu(I) , Ag(I) /zeolites for desulfurization, *Wuli Huaxue Xuebao* 22 (2006) 542-547.
- [13] S. Velu, X. Ma, C. Song, Mechanistic investigations on the adsorption of organic sulfur compounds over solid adsorbents in the adsorptive desulfurization of transportation fuels, *Preprints of Symposia-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* 48 (2003) 693-694.
- [14] K. Nobuhara, M. Masatani, Silver-loaded silica gel, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP

05317699 A 19931203 (1993).

[15] R.H. Schuler, A.C. Boyd Jr., D.J Kay, Experiment with ion-exchange resin, J. Chem. Edu. 28 (1951) 192-194.

[16] E. Furuya, K. Sato, T. Kataoka, T. Horiguchi, Y. Otake, Amount of aromatic compounds adsorbed on inorganic adsorbents, Sep. Purif. Technol. 39 (2004) 73-78.

第5章 結論

本検討では、吸着操作の実用化過程の各段階においてコンピュータシミュレーションを用いることで高精度かつ効率的で省エネルギーな開発手法を確立することを目的として検討を行った。

吸着物性測定においては、吸着速度パラメータの決定法が問題となっており、厳密な数値計算に基づく正確な吸着速度定数の決定法の確立が期待されていた。

第2章 第1部において、厳密な数値計算シミュレーションに基づく吸着速度定数のより正確な決定法を確立することを目的として検討を行い、単成分系吸着において完全混合槽(CMBR)法を用いた粒子内拡散係数(D_S)と境膜物質移動係数(k_F)の新規決定法を提案した。その結果、境膜における拡散抵抗が無視できない実験条件において測定された濃度減衰曲線の解析には本検討で提案した解析法が有効であることが示された。本検討で提案した粒子内拡散係数(D_S)と境膜物質移動係数(k_F)の決定法は従来の解析法と補完関係にあり、実験条件により使い分けることで正確な吸着速度定数を得ることが可能である。

これら検討により、CMBR法の単成分系吸着における吸着速度定数の決定法は確立された。シャローベッド法においては Sonetaka らの研究により従来の手法と併せて既に確立しているため、固定層破過曲線法で厳密な数値計算シミュレーションに基づく決定法が確立されれば、単成分系ではどの手法を用いても十分に精度の高い吸着速度パラメータの測定が可能になる。したがって、多成分系における高精度な速度パラメータの決定法の確立が今後重要である。

また第2章 第2部では、シャローベッド法において Sonetaka らが提案した厳密な数値計算に基づく D_S と k_F の決定法を用いて、吸着平衡到達率曲線より k_F を実験的に決定し、一般的に使用されている k_F の推算式の吸着系における有効性を検証した。その結果、推算式により十分に k_F の値を推算可能であるが、吸着装置・操作設計においては実験的に得られた値を使用することが望ましいということが示唆された。本検討において実験的に得られた k_F の値から新たな推算式を構築することもできたが、より正確な推算を可能にするには更なる実験データの補強が必要である。

吸着装置・操作設計では、より分離が困難な系へのより簡易な吸着装置の適用が効率的な開発を可能にするため、装置の応用と適用範囲の拡大と操作法の充実が望まれている。

第3章では、操作設計における操作条件の最適化を数値計算シミュレーションにより行うことを目的として、分離が困難である液相三成分系混合物を単一の固定層吸着装置により成分分離を行うための操作条件の最適化に関して数値計算シミュレーションを用いて検討した。

各成分の流出挙動は脱着開始時刻を変化させることにより制御が可能であり、それを利用して目的物質の効率的な分離ができることが示唆された。また、各成分の回収率は吸着層内の吸着帯の形成に明らかに依存しており、効率的に各成分を回収するには、定形吸着帯を形成する最低層高において操作をするのが最適であると示唆された。

この検討により、吸着操作設計において重要な操作条件の最適化に関して、固定層吸着装置により三成分系混合物の成分分離を行うために有効な操作法を例示することができた。固定層吸着という装置が簡易かつ操作も容易な手法により三成分の分離が行える可能性を示した本検討における知見は、他の吸着系における操作に対しても応用が可能であるため有用であるだろう。操作法の選択肢が増えることで開発の効率化が期待できる。

吸着剤開発においては、利用分野での個別の要求を即実現できるような分子レベルでの情報に基づいたテーラーメイド吸着剤の設計手法の確立が今後重要となる。

第4章では、既存の吸着剤を化学的に改質してテーラーメイド吸着剤を開発する手法に着目し、効率的かつ省エネルギーな吸着剤の開発手法の確立を目的として、表面修飾吸着剤の設計・開発における分子モデリングの利用の適否を検討した。5-hydroxy-2-methylfurfural 回収用吸着剤の開発において、分子モデリングによる予測結果は吸着質の立体障害効果を考慮することで吸着剤設計に有効であるという一例を見出した。また、分子モデリングを用いて Benzothiophene-Naphthalene 分離用吸着剤を開発した結果においても、吸着相互作用をよく予測することができ、分子モデリングの有効性を示した。

実験では得ることのできない電子密度などの分子情報は吸着剤設計においても非常に有用であり、分子モデリングにより得られるそれらの情報に基づき吸着反応を予測することで、特定の目的物質を選択的分離できるテーラーメイド吸着剤の開発を容易にするだろう。この手法は吸着剤設計だけでなく、触媒設計などの材料開発にも応用が可能であると考えられる。

コンピュータシミュレーションを利用した吸着操作の研究開発を検討し、それぞれの開発段階においてその有効性を示すと共に、その開発過程を発展させることで高精度かつ効率的、省エネルギーな開発手法の確立への知見を得ることができた。開発過程において現在問題となっている点に関してそれぞれ検討を行い発展させた結果、開発過程全体を通じての実験的な試行錯誤を低減し、高精度な実験結果の解析を可能にし得るこの研究は、工業的な視点から見れば、非常に有用であるだろう。

今後のコンピュータにおける技術革新と共にシミュレーションの正確性・有効性も発展し続けるであろう。これからの研究開発においてはコンピュータシミュレーションが不可欠であるため、より一層のコンピュータにおける技術革新とその利用が期待される。

付録1 *p*-Nitrophenol の検量線

2.3.2 節の吸着平衡実験において平衡濃度を決定する際に使用された UV 吸収による PNP の検量線のデータを Table 1 (a)-(d)に、グラフを Fig. 1 に示す。吸光度は PNP の最大吸収波長 318.0 nm において測定された。

Table 1 (a)-(d) Calibration line of PNP solved in water.

(a)			(b)		
Concentration [mg/L]	UV absorbance		Concentration [mg/L]	UV absorbance	
	Raw value	After correction		Raw value	After correction
0.674	0.0398	0.0398	1.407	0.0942	0.0942
0.786	0.0475	0.0475	1.688	0.1119	0.1119
0.898	0.0557	0.0557	1.969	0.1266	0.1266
2.807	0.1788	0.1788	2.532	0.1644	0.1644
5.613	0.3728	0.3728	2.813	0.1866	0.1866
11.23	0.7507	0.7507	8.440	0.5591	0.5591
Correction value : 0.0000			Correction value : 0.0000		

(c)			(d)		
Concentration [mg/L]	UV absorbance		Concentration [mg/L]	UV absorbance	
	Raw value	After correction		Raw value	After correction
1.370	0.0947	0.0947	1.410	0.0947	0.0947
3.425	0.2380	0.2380	1.763	0.1216	0.1216
6.850	0.4783	0.4783	3.525	0.2410	0.2410
10.28	0.7255	0.7255	7.050	0.4885	0.4885
13.70	0.9640	0.9640	14.10	0.9573	0.9573
Correction value : 0.0000			Correction value : 0.0000		

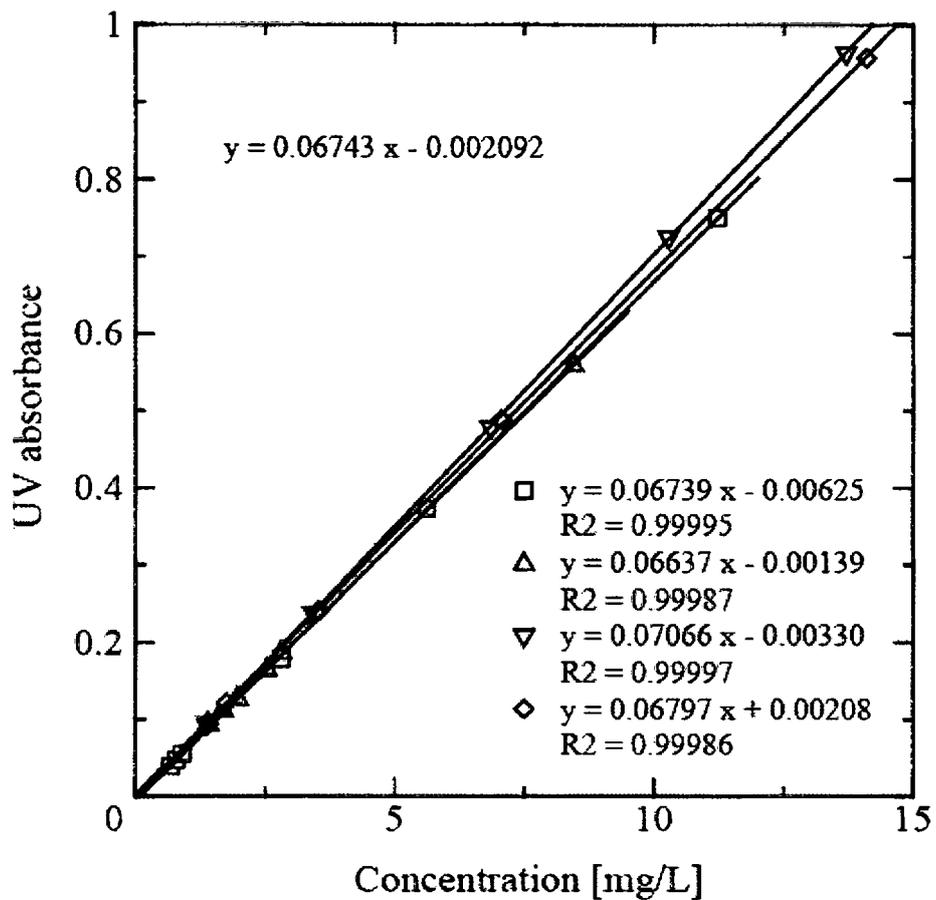


Fig. 1 Calibration lines of PNP.

付録 2 *p*-Nitrophenol の吸着等温線

2.3.2 節の吸着平衡実験において測定された PNP の吸着等温線のデータを Table 2 (a)-(d)に示す。吸着平衡定数の決定には平衡濃度 c_e が 10 mg/L 以上の範囲のものが使用された。

Table 2 (a)-(d) Adsorption isotherms of PNP onto GAC-CAL.

(a)

Initial concentration c_0 [mg/L]	Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)	Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e [mg/L]	$c_0 - c_e$ [mg/L]	Amount adsorbed q_e [mg/g]
2809.1	0.0757	0.05	0.7196	×200	2140.6	668.533	441.57
2809.1	0.1075	0.05	0.6334	×200	1884.9	924.206	429.86
2809.1	0.1613	0.05	0.4960	×200	1477.4	1331.740	412.81
2809.1	0.2022	0.05	0.3936	×200	1173.6	1635.462	404.42
2809.1	0.2535	0.05	0.2837	×200	847.67	1961.430	386.87
2809.1	0.2776	0.05	0.2323	×200	695.22	2113.884	380.74
2809.1	0.3064	0.05	0.1824	×200	547.21	2261.890	369.11
2809.1	0.3510	0.05	0.1127	×200	340.48	2468.622	351.66
2809.1	0.4084	0.05	0.6292	×20	187.24	2621.856	320.99
2809.1	0.4532	0.05	0.3710	×20	110.66	2698.439	297.71

(b)

Initial concentration c_0 [mg/L]	Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)	Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e [mg/L]	$c_0 - c_e$ [mg/L]	Amount adsorbed q_e [mg/g]
3171.0	0.5085	0.05	0.4736	×20	141.09	3029.908	297.93
2951.0	0.5085	0.05	0.3121	×20	93.19	2857.809	281.00
2902.0	0.5218	0.05	0.2465	×20	73.73	2828.267	271.01
2848.0	0.5074	0.05	0.2440	×20	72.99	2775.008	273.45
2811.0	0.5020	0.05	0.2375	×20	71.06	2739.936	272.90
2759.0	0.5060	0.05	0.2299	×20	68.81	2690.190	265.83
2702.0	0.5186	0.05	0.1625	×20	48.82	2653.181	255.80
2671.0	0.5426	0.05	0.1199	×20	36.18	2634.817	242.80
2573.0	0.5118	0.05	0.1393	×20	41.94	2531.063	247.27

(c)

Initial concentration c_0 [mg/L]	Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)	Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e [mg/L]	$c_0 - c_e$ [mg/L]	Amount adsorbed q_e [mg/g]
145.65	0.5072	0.05	0.0111	-	0.1956	145.454	14.34
291.30	0.5116	0.05	0.0186	-	0.3069	290.993	28.44
436.95	0.5095	0.05	0.0125	-	0.2164	436.734	42.86
582.60	0.5022	0.05	0.0250	-	0.4018	582.198	57.96
728.25	0.5089	0.05	0.0273	-	0.4359	727.814	71.51
873.90	0.5016	0.05	0.0603	-	0.9253	872.975	87.02
1019.6	0.5006	0.05	0.0823	-	1.252	1018.298	101.71
1165.2	0.5028	0.05	0.1108	-	1.674	1163.526	115.70
1310.9	0.5137	0.05	0.1598	-	2.401	1308.449	127.36
1456.5	0.5040	0.05	0.2126	-	3.184	1453.316	144.18
1542.1	0.5305	0.05	0.2457	-	3.675	1538.415	145.00
1682.3	0.5036	0.05	0.4117	-	6.137	1676.143	166.42
1822.5	0.5130	0.05	0.5712	-	8.502	1813.968	176.80
1962.7	0.5163	0.05	0.7502	-	11.16	1951.503	188.99
2102.9	0.5187	0.05	0.1101	×10	16.64	2086.212	201.10
2243.0	0.5016	0.05	0.1774	×10	26.62	2216.421	220.94
2383.2	0.5139	0.05	0.2424	×10	36.26	2346.971	228.35
2523.4	0.5049	0.05	0.3569	×10	53.24	2470.181	244.62
2663.6	0.5061	0.05	0.5056	×10	75.29	2588.318	255.71
2803.8	0.5001	0.05	0.6626	×10	98.58	2705.225	270.47

(d)

Initial concentration c_0 [mg/L]	Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)	Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e [mg/L]	$c_0 - c_e$ [mg/L]	Amount adsorbed q_e [mg/g]
1272.6	0.5043	0.05	0.1317	-	1.984	1270.661	125.98
1388.3	0.5108	0.05	0.1748	-	2.623	1385.717	135.64
1504.0	0.5165	0.05	0.2415	-	3.613	1500.422	145.25
1619.7	0.5154	0.05	0.3098	-	4.625	1615.105	156.68
1735.4	0.5019	0.05	0.4463	-	6.650	1728.775	172.22
1851.1	0.5106	0.05	0.5535	-	8.240	1842.880	180.46
1966.8	0.5214	0.05	0.6924	-	10.30	1956.516	187.62
2082.5	0.5092	0.05	0.1021	×10	15.45	2067.058	202.97
2198.2	0.5531	0.05	0.1002	×10	15.17	2183.035	197.35
2313.9	0.5010	0.05	0.2158	×10	32.31	2281.586	227.70

(e)

Initial concentration c_0 [mg/L]	Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)	Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e [mg/L]	$c_0 - c_e$ [mg/L]	Amount adsorbed q_e [mg/g]
145.65	1.0781	0.05	0.0056	-	0.114	145.536	6.75
291.30	1.0388	0.05	0.0095	-	0.172	291.128	14.01
436.95	1.0192	0.05	0.0165	-	0.276	436.674	21.42
582.60	1.0182	0.05	0.0330	-	0.520	582.080	28.58
728.25	1.0599	0.05	0.0372	-	0.583	727.667	34.33
873.90	1.0461	0.05	0.0586	-	0.900	873.000	41.73
1019.6	1.0166	0.05	0.0330	-	0.520	1019.030	50.12
1165.2	1.0876	0.05	0.0919	-	1.394	1163.806	53.50
1310.9	1.0571	0.05	0.1544	-	2.321	1308.529	61.89
1456.5	1.0258	0.05	0.9460	-	14.06	1442.440	70.31

付録3 *p*-Nitrophenol の濃度減衰曲線

2.3.3 節の吸着速度実験(CMBR 法)において測定された PNP の濃度減衰曲線のデータを Table 3-5 各(a)-(g)に示す。

Table 3 Experimental decay curves for STR at stirring speed of (a) 0 rpm, (b) 50 rpm, (c) 80 rpm, (d) 100 rpm, (e) 150 rpm, (f) 200 rpm, (g) 300 rpm.

(a)				
Initial conc. c_0 [mg/L]	2807.6			
Adsorbent [g]	5.0009			
Stirring speed [rpm]	0			
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	860.1			
Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1776	×1000	2664.9	0.9267
2	0.1753	×1000	2630.8	0.9092
3	0.1715	×1000	2574.4	0.8803
5	0.1742	×1000	2614.4	0.9008
8	0.1696	×1000	2546.2	0.8658
10	0.1703	×1000	2556.6	0.8711
20	0.1770	×1000	2656.0	0.9221
30	0.1731	×1000	2598.1	0.8924
40	0.1509	×1000	2268.9	0.7234
50	0.1538	×1000	2311.9	0.7455
60	0.1511	×1000	2271.9	0.7249
90	0.1367	×1000	2058.3	0.6152
120	0.1344	×1000	2024.2	0.5977
150	0.1260	×1000	1899.6	0.5338
180	0.1185	×1000	1788.4	0.4767
240	0.1135	×1000	1714.3	0.4386
300	0.1062	×1000	1606.0	0.3830
420	0.0964	×1000	1460.7	0.3084
540	0.0928	×1000	1407.3	0.2809
720	0.0833	×1000	1266.4	0.2086
1140	0.8086	×100	1202.3	0.1757
1440	0.7659	×100	1138.9	0.1432
2880	0.6180	×100	919.6	0.0305
4320	0.5850	×100	870.7	0.0054
5760	0.5779	×100	860.1	0.0000

(b)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2810.7
Adsorbent [g]	4.9998
Stirring speed [rpm]	50
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	844.4

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1836	×1000	2753.8	0.9711
2	0.1827	×1000	2740.5	0.9643
3	0.1797	×1000	2696.0	0.9417
5	0.1683	×1000	2526.9	0.8557
8	0.1670	×1000	2507.7	0.8459
10	0.1617	×1000	2429.1	0.8059
20	0.1523	×1000	2289.7	0.7350
30	0.1371	×1000	2064.2	0.6204
40	0.1385	×1000	2085.0	0.6309
50	0.1322	×1000	1991.6	0.5834
60	0.1260	×1000	1899.6	0.5367
90	0.1157	×1000	1746.9	0.4590
120	0.1128	×1000	1703.9	0.4371
150	0.1057	×1000	1598.6	0.3835
180	0.0974	×1000	1475.5	0.3209
240	0.8953	×100	1330.8	0.2474
300	0.8329	×100	1238.3	0.2003
1440	0.5944	×100	884.6	0.0204
2880	0.5801	×100	863.4	0.0097
4320	0.5471	×100	814.5	-0.0152
5760	0.5673	×100	844.4	0.0000

(c)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2807.4
Adsorbent [g]	5.0017
Stirring speed [rpm]	80
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	861.6

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1774	×1000	2661.9	0.9252
2.5	0.1715	×1000	2574.4	0.8803
5	0.1569	×1000	2357.9	0.7690
10	0.1464	×1000	2202.2	0.6889
20	0.1265	×1000	1907.0	0.5373
30	0.1171	×1000	1767.6	0.4656
40	0.1094	×1000	1653.4	0.4069
50	0.1040	×1000	1573.4	0.3658
60	0.0989	×1000	1497.7	0.3269
90	0.9956	×100	1479.6	0.3176
120	0.8925	×100	1326.7	0.2390
150	0.8513	×100	1265.6	0.2076
180	0.8032	×100	1194.3	0.1710
240	0.7412	×100	1102.3	0.1237
300	0.7102	×100	1056.3	0.1001
420	0.6520	×100	970.0	0.0557
540	0.6321	×100	940.5	0.0405
720	0.5923	×100	881.5	0.0102
1140	0.5814	×100	865.3	0.0019
1440	0.5846	×100	870.1	0.0043
2880	0.5789	×100	861.6	0.0000
4320	0.5842	×100	869.5	0.0040
5760	0.5789	×100	861.6	0.0000

(d)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2807.3
Adsorbent [g]	5.0167
Stirring speed [rpm]	100
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	799.3

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1763	×1000	2645.6	0.9195
2	0.1725	×1000	2589.2	0.8914
3	0.1670	×1000	2507.7	0.8508
5	0.1650	×1000	2478.0	0.8360
8	0.1646	×1000	2472.1	0.8331
10	0.1558	×1000	2341.6	0.7681
20	0.1437	×1000	2162.1	0.6787
30	0.1373	×1000	2067.2	0.6314
40	0.1317	×1000	1984.2	0.5901
50	0.1265	×1000	1907.0	0.5517
60	0.1222	×1000	1843.3	0.5199
90	0.1066	×1000	1611.9	0.4047
120	0.1025	×1000	1551.1	0.3744
150	0.0959	×1000	1453.2	0.3257
180	0.8916	×100	1325.4	0.2620
240	0.7550	×100	1122.8	0.1611
300	0.6531	×100	971.7	0.0858
420	0.6134	×100	912.8	0.0565
540	0.5973	×100	888.9	0.0446
720	0.5714	×100	850.5	0.0255
1140	0.5575	×100	829.9	0.0152
1440	0.5533	×100	823.7	0.0121
2880	0.5453	×100	811.8	0.0062
4320	0.5369	×100	799.3	0.0000
5760	0.5619	×100	836.4	0.0185

(e)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2806.7
Adsorbent [g]	5.0085
Stirring speed [rpm]	150
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	878.8

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1742	×1000	2614.4	0.9003
2	0.1666	×1000	2501.7	0.8418
3	0.1619	×1000	2432.0	0.8057
5	0.1595	×1000	2396.4	0.7872
8	0.1479	×1000	2224.4	0.6980
10	0.1436	×1000	2160.6	0.6649
20	0.1271	×1000	1915.9	0.5380
30	0.1188	×1000	1792.9	0.4741
40	0.1089	×1000	1646.0	0.3980
50	0.1049	×1000	1586.7	0.3672
60	0.1029	×1000	1557.1	0.3518
90	0.9559	×100	1420.7	0.2811
120	0.8790	×100	1306.7	0.2219
150	0.8464	×100	1258.3	0.1969
180	0.8132	×100	1209.1	0.1713
240	0.7556	×100	1123.7	0.1270
300	0.7303	×100	1086.2	0.1075
420	0.6782	×100	1008.9	0.0675
540	0.6549	×100	974.3	0.0495
720	0.6339	×100	943.2	0.0334
1080	0.6124	×100	911.3	0.0168
1440	0.6155	×100	915.9	0.0192
2880	0.5974	×100	889.1	0.0053
4320	0.6003	×100	893.4	0.0075
5760	0.5905	×100	878.8	0.0000

(f)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2801.3
Adsorbent [g]	5.0006
Stirring speed [rpm]	200
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	879.3

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1771	×1000	2657.5	0.9252
2	0.1667	×1000	2503.2	0.8449
3	0.1613	×1000	2423.1	0.8032
5	0.1536	×1000	2308.9	0.7438
8	0.1461	×1000	2197.7	0.6860
10	0.1415	×1000	2129.5	0.6505
15	0.1327	×1000	1999.0	0.5826
20	0.1272	×1000	1917.4	0.5401
30	0.1188	×1000	1792.9	0.4753
40	0.1133	×1000	1711.3	0.4329
50	0.1075	×1000	1625.3	0.3881
60	0.1027	×1000	1554.1	0.3511
90	0.0939	×1000	1423.6	0.2832
120	0.0878	×1000	1333.1	0.2361
150	0.0828	×1000	1259.0	0.1975
180	0.0801	×1000	1218.9	0.1767
240	0.7500	×100	1115.4	0.1228
300	0.7153	×100	1063.9	0.0961
1440	0.5914	×100	880.2	0.0005
2880	0.6002	×100	893.2	0.0073
4320	0.6013	×100	894.8	0.0081
5760	0.5908	×100	879.3	0.0000

(g)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2801.3
Adsorbent [g]	5.0006
Stirring speed [rpm]	300
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	882.2

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1804	×1000	2706.4	0.9505
2	0.1720	×1000	2581.8	0.8856
3	0.1672	×1000	2510.6	0.8485
5	0.1578	×1000	2371.2	0.7759
8	0.1509	×1000	2268.9	0.7226
10	0.1464	×1000	2202.2	0.6878
15	0.1375	×1000	2070.2	0.6190
20	0.1327	×1000	1999.0	0.5819
30	0.1230	×1000	1855.1	0.5070
40	0.1171	×1000	1767.6	0.4614
50	0.1123	×1000	1696.5	0.4243
60	0.1074	×1000	1623.8	0.3864
90	0.9540	×100	1417.9	0.2791
120	0.8943	×100	1329.4	0.2330
150	0.8395	×100	1248.1	0.1906
180	0.8127	×100	1208.4	0.1699
240	0.7527	×100	1119.4	0.1236
300	0.7181	×100	1068.1	0.0968
1440	0.5988	×100	891.1	0.0046
2880	0.5967	×100	888.0	0.0030
4320	0.5932	×100	882.8	0.0003
5760	0.5928	×100	882.2	0.0000

Table 4 Experimental decay curves for PBR at stirring speed of (a) 0 rpm, (b) 50 rpm, (c) 80 rpm, (d) 100 rpm, (e) 150 rpm, (f) 200 rpm, (g) 300 rpm.

(a)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2800.7
Adsorbent [g]	5.0002
Stirring speed [rpm]	0
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	386.2

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1669	×1000	2506.2	0.8780
2	0.1757	×1000	2636.7	0.9321
3	0.1731	×1000	2598.1	0.9161
5	0.1741	×1000	2613.0	0.9222
8	0.1759	×1000	2639.7	0.9333
10	0.1703	×1000	2556.6	0.8989
20	0.1725	×1000	2589.2	0.9124
45	0.1523	×1000	2289.7	0.7883
50	0.1718	×1000	2578.9	0.9081
60	0.1699	×1000	2550.7	0.8964
90	0.1523	×1000	2289.7	0.7883
120	0.1255	×1000	1892.2	0.6237
150	0.1127	×1000	1702.4	0.5451
180	0.1157	×1000	1746.9	0.5636
240	0.0967	×1000	1465.1	0.4469
300	0.8517	×100	1266.2	0.3645
420	0.7929	×100	1179.0	0.3284
540	0.7429	×100	1104.8	0.2976
720	0.5942	×100	884.3	0.2063
1080	0.4908	×100	731.0	0.1428
1440	0.4274	×100	636.9	0.1039
2880	0.3215	×100	479.9	0.0388
4320	0.2583	×100	386.2	0.0000
5760	0.2856	×100	426.7	0.0168

(b)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2804.2
Adsorbent [g]	5.0001
Stirring speed [rpm]	50
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	834.6

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1763	×1000	2645.6	0.9195
2	0.1710	×1000	2567.0	0.8796
3	0.1698	×1000	2549.2	0.8705
5	0.1672	×1000	2510.6	0.8509
8	0.1616	×1000	2427.6	0.8088
10	0.1586	×1000	2383.1	0.7862
15	0.1526	×1000	2294.1	0.7410
20	0.1495	×1000	2248.1	0.7177
25	0.1436	×1000	2160.6	0.6732
35	0.1366	×1000	2056.8	0.6205
45	0.1310	×1000	1973.8	0.5784
60	0.1226	×1000	1849.2	0.5151
90	0.1111	×1000	1678.7	0.4285
120	0.1018	×1000	1540.7	0.3585
150	0.0947	×1000	1435.4	0.3050
180	0.0918	×1000	1392.4	0.2832
240	0.8739	×100	1299.1	0.2358
300	0.8055	×100	1197.7	0.1843
1440	0.5739	×100	854.2	0.0099
2880	0.5778	×100	860.0	0.0129
4320	0.5663	×100	842.9	0.0042
5760	0.5607	×100	834.6	0.0000

(c)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2800.9
Adsorbent [g]	5.0004
Stirring speed [rpm]	80
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	874.2

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1819	×1000	2728.6	0.9625
2	0.1748	×1000	2623.3	0.9078
3	0.1741	×1000	2613.0	0.9025
5	0.1661	×1000	2494.3	0.8409
8	0.1588	×1000	2386.1	0.7847
10	0.1526	×1000	2294.1	0.7370
15	0.1450	×1000	2181.4	0.6785
20	0.1366	×1000	2056.8	0.6138
25	0.1259	×1000	1898.1	0.5314
35	0.1183	×1000	1785.4	0.4729
45	0.1125	×1000	1699.4	0.4283
60	0.1074	×1000	1623.8	0.3890
90	0.9631	×100	1431.4	0.2892
120	0.9065	×100	1347.5	0.2456
150	0.8439	×100	1254.6	0.1974
180	0.8138	×100	1210.0	0.1743
240	0.7516	×100	1117.7	0.1264
300	0.7125	×100	1059.8	0.0963
1440	0.6106	×100	908.6	0.0179
2880	0.5981	×100	890.1	0.0082
4320	0.5983	×100	890.4	0.0084
5760	0.5874	×100	874.2	0.0000

(d)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2801.3
Adsorbent [g]	5.0010
Stirring speed [rpm]	100
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	898.5

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1797	×1000	2696.0	0.9447
2	0.1761	×1000	2642.6	0.9166
3	0.1727	×1000	2592.2	0.8901
5	0.1638	×1000	2460.2	0.8207
8	0.1547	×1000	2325.3	0.7498
10	0.1499	×1000	2254.1	0.7124
15	0.1400	×1000	2107.3	0.6352
20	0.1331	×1000	2004.9	0.5815
30	0.1227	×1000	1850.7	0.5004
40	0.1155	×1000	1743.9	0.4443
50	0.1094	×1000	1653.4	0.3967
60	0.1047	×1000	1583.7	0.3601
90	0.0952	×1000	1442.9	0.2861
120	0.0874	×1000	1327.2	0.2253
150	0.0818	×1000	1244.1	0.1816
180	0.0797	×1000	1213.0	0.1653
240	0.7649	×100	1137.5	0.1256
300	0.7051	×100	1048.8	0.0790
1440	0.6119	×100	910.6	0.0063
2880	0.6079	×100	904.6	0.0032
4320	0.6106	×100	908.6	0.0053
5760	0.6038	×100	898.5	0.0000

(e)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2802.9
Adsorbent [g]	5.0060
Stirring speed [rpm]	150
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	868.6

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1744	×1000	2617.4	0.9041
2	0.1697	×1000	2547.7	0.8681
3	0.1647	×1000	2473.6	0.8297
5	0.1567	×1000	2354.9	0.7684
8	0.1464	×1000	2202.2	0.6894
10	0.1388	×1000	2089.5	0.6312
20	0.1267	×1000	1910.0	0.5384
30	0.1162	×1000	1754.3	0.4579
40	0.1079	×1000	1631.2	0.3943
50	0.1039	×1000	1571.9	0.3636
60	0.0983	×1000	1488.8	0.3207
90	0.9305	×100	1383.1	0.2660
120	0.8513	×100	1265.6	0.2052
150	0.8097	×100	1203.9	0.1733
180	0.7969	×100	1184.9	0.1635
240	0.7365	×100	1095.3	0.1172
300	0.7009	×100	1042.6	0.0899
420	0.6658	×100	990.5	0.0630
540	0.6364	×100	946.9	0.0405
720	0.6208	×100	923.8	0.0285
1080	0.6052	×100	900.6	0.0166
1440	0.5905	×100	878.8	0.0053
2880	0.5858	×100	871.9	0.0017
4320	0.5836	×100	868.6	0.0000

(f)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2801.2
Adsorbent [g]	5.0007
Stirring speed [rpm]	200
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	870.7

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1804	×1000	2706.4	0.9509
2	0.1727	×1000	2592.2	0.8917
3	0.1661	×1000	2494.3	0.8410
5	0.1586	×1000	2383.1	0.7834
8	0.1483	×1000	2230.3	0.7043
10	0.1429	×1000	2150.3	0.6628
15	0.1360	×1000	2047.9	0.6098
20	0.1250	×1000	1884.8	0.5253
30	0.1187	×1000	1791.4	0.4769
40	0.1115	×1000	1684.6	0.4216
50	0.1069	×1000	1616.4	0.3863
60	0.1014	×1000	1534.8	0.3440
90	0.0917	×1000	1391.0	0.2695
120	0.0852	×1000	1294.6	0.2196
150	0.0803	×1000	1221.9	0.1819
180	0.0768	×1000	1170.0	0.1550
240	0.7559	×100	1124.1	0.1313
300	0.7202	×100	1071.2	0.1039
1440	0.6091	×100	906.4	0.0185
2880	0.6029	×100	897.2	0.0138
4320	0.5850	×100	870.7	0.0000
5760	0.5983	×100	890.4	0.0102

(g)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2801.1
Adsorbent [g]	5.0001
Stirring speed [rpm]	300
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	880.2

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1774	×1000	2661.9	0.9275
2	0.1676	×1000	2516.6	0.8519
3	0.1488	×1000	2237.8	0.7067
5	0.1528	×1000	2297.1	0.7376
8	0.1459	×1000	2194.8	0.6843
10	0.1364	×1000	2053.9	0.6110
15	0.1316	×1000	1982.7	0.5739
20	0.1244	×1000	1875.9	0.5184
30	0.1169	×1000	1764.7	0.4605
40	0.1105	×1000	1669.8	0.4110
50	0.1033	×1000	1563.0	0.3555
60	0.0990	×1000	1499.2	0.3223
90	0.0917	×1000	1391.0	0.2659
120	0.0841	×1000	1278.2	0.2072
150	0.0796	×1000	1211.5	0.1725
180	0.0767	×1000	1168.5	0.1501
240	0.7578	×100	1126.9	0.1285
300	0.7181	×100	1068.1	0.0978
1440	0.6347	×100	944.4	0.0334
2880	0.6122	×100	911.0	0.0161
4320	0.5983	×100	890.4	0.0053
5760	0.5914	×100	880.2	0.0000

Table 5 Experimental decay curves for BBR at stirring speed of (a) 0 rpm, (b) 50 rpm, (c) 80 rpm, (d) 100 rpm, (e) 150 rpm, (f) 200 rpm, (g) 300 rpm.

(a)				
Initial conc. c_0 [mg/L]		2801.9		
Adsorbent [g]		5.0009		
Stirring speed [rpm]		0		
Equilibrium conc. c_e [mg/L]		863.3		
Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1782	×1000	2673.8	0.9339
3	0.1783	×1000	2675.2	0.9347
5	0.1744	×1000	2617.4	0.9048
8	0.1761	×1000	2642.6	0.9178
10	0.1779	×1000	2669.3	0.9316
15	0.1674	×1000	2513.6	0.8513
20	0.1609	×1000	2417.2	0.8016
30	0.1541	×1000	2316.4	0.7495
40	0.1580	×1000	2374.2	0.7794
50	0.1567	×1000	2354.9	0.7694
60	0.1473	×1000	2215.5	0.6975
90	0.1362	×1000	2050.9	0.6126
120	0.1300	×1000	1959.0	0.5652
180	0.1209	×1000	1824.0	0.4956
240	0.1113	×1000	1681.6	0.4221
300	0.1041	×1000	1574.8	0.3671
360	0.0967	×1000	1465.1	0.3104
480	0.0898	×1000	1362.8	0.2577
900	0.0797	×1000	1213.0	0.1804
1440	0.6685	×100	994.5	0.0677
2880	0.6067	×100	902.9	0.0204
4320	0.5972	×100	888.8	0.0132
5760	0.5885	×100	875.9	0.0065
7200	0.5800	×100	863.3	0.0000

(b)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2800.7
Adsorbent [g]	5.0015
Stirring speed [rpm]	50
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	869.3

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1852	×1000	2777.6	0.9880
2	0.1833	×1000	2749.4	0.9734
3	0.1783	×1000	2675.2	0.9350
5	0.1766	×1000	2650.0	0.9220
8	0.1705	×1000	2559.6	0.8752
10	0.1666	×1000	2501.7	0.8452
15	0.1598	×1000	2400.9	0.7930
20	0.1531	×1000	2301.5	0.7415
30	0.1428	×1000	2148.8	0.6625
40	0.1346	×1000	2027.2	0.5995
50	0.1270	×1000	1914.5	0.5411
60	0.1222	×1000	1843.3	0.5043
90	0.1082	×1000	1635.7	0.3968
120	0.0991	×1000	1500.7	0.3269
150	0.0919	×1000	1393.9	0.2716
180	0.0858	×1000	1303.5	0.2248
240	0.8214	×100	1221.3	0.1822
300	0.7794	×100	1159.0	0.1500
1440	0.5996	×100	892.3	0.0119
2880	0.5914	×100	880.2	0.0056
4320	0.5841	×100	869.3	0.0000
5760	0.5895	×100	877.3	0.0041

(c)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2800.4
Adsorbent [g]	5.0104
Stirring speed [rpm]	80
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	854.8

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1760	×1000	2641.1	0.9181
2	0.1764	×1000	2647.1	0.9212
3	0.1703	×1000	2556.6	0.8747
5	0.1703	×1000	2556.6	0.8747
8	0.1650	×1000	2478.0	0.8343
10	0.1597	×1000	2399.4	0.7939
20	0.1471	×1000	2212.5	0.6979
30	0.1395	×1000	2099.8	0.6399
40	0.1221	×1000	1841.8	0.5073
50	0.1125	×1000	1699.4	0.4341
60	0.1040	×1000	1573.4	0.3693
90	0.0947	×1000	1435.4	0.2984
120	0.9229	×100	1371.8	0.2657
150	0.8677	×100	1289.9	0.2236
180	0.8276	×100	1230.4	0.1931
240	0.7589	×100	1128.6	0.1407
300	0.7206	×100	1071.8	0.1115
420	0.6658	×100	990.5	0.0697
540	0.6296	×100	936.8	0.0422
720	0.6089	×100	906.1	0.0264
1140	0.5985	×100	890.7	0.0184
1440	0.5820	×100	866.2	0.0059
2880	0.5846	×100	870.1	0.0079
4320	0.5743	×100	854.8	0.0000
5760	0.5743	×100	854.8	0.0000

(d)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2801.2
Adsorbent [g]	5.0007
Stirring speed [rpm]	100
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	884.6

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1838	×1000	2756.8	0.9768
2	0.1766	×1000	2650.0	0.9211
3	0.1735	×1000	2604.1	0.8971
5	0.1638	×1000	2460.2	0.8221
8	0.1558	×1000	2341.6	0.7602
10	0.1519	×1000	2283.7	0.7300
15	0.1432	×1000	2154.7	0.6627
20	0.1345	×1000	2025.7	0.5954
30	0.1234	×1000	1861.1	0.5095
40	0.1156	×1000	1745.4	0.4491
50	0.1094	×1000	1653.4	0.4011
60	0.1044	×1000	1579.3	0.3625
90	0.0933	×1000	1414.7	0.2766
120	0.0868	×1000	1318.3	0.2263
150	0.0819	×1000	1245.6	0.1884
180	0.0781	×1000	1189.3	0.1590
240	0.7589	×100	1128.6	0.1273
300	0.7128	×100	1060.2	0.0916
1440	0.6040	×100	898.8	0.0074
2880	0.5962	×100	887.3	0.0014
4320	0.5958	×100	886.7	0.0011
5760	0.5944	×100	884.6	0.0000

(e)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2802.6
Adsorbent [g]	5.0031
Stirring speed [rpm]	150
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	842.3

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1761	×1000	2642.6	0.9184
2	0.1713	×1000	2571.4	0.8821
3	0.1704	×1000	2558.1	0.8753
5	0.1653	×1000	2482.5	0.8367
8	0.1544	×1000	2320.8	0.7542
10	0.1503	×1000	2260.0	0.7232
20	0.1321	×1000	1990.1	0.5855
30	0.1215	×1000	1832.9	0.5053
40	0.1123	×1000	1696.5	0.4357
50	0.1056	×1000	1597.1	0.3850
60	0.1019	×1000	1542.2	0.3570
90	0.9423	×100	1400.6	0.2848
120	0.8748	×100	1300.4	0.2337
150	0.8369	×100	1244.2	0.2050
180	0.7798	×100	1159.6	0.1618
240	0.7400	×100	1100.5	0.1317
300	0.7128	×100	1060.2	0.1111
420	0.6558	×100	975.7	0.0680
540	0.6312	×100	939.2	0.0494
720	0.6238	×100	928.2	0.0438
1080	0.5957	×100	886.5	0.0225
1440	0.6067	×100	902.9	0.0309
2880	0.5773	×100	859.2	0.0086
4320	0.5659	×100	842.3	0.0000

(f)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2801.2
Adsorbent [g]	5.0007
Stirring speed [rpm]	200
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	843.8

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1796	×1000	2694.5	0.9455
2	0.1720	×1000	2581.8	0.8879
3	0.1663	×1000	2497.3	0.8447
5	0.1578	×1000	2371.2	0.7803
8	0.1494	×1000	2246.7	0.7167
10	0.1454	×1000	2187.3	0.6864
15	0.1366	×1000	2056.8	0.6197
20	0.1295	×1000	1951.5	0.5659
30	0.1206	×1000	1819.5	0.4985
40	0.1138	×1000	1718.7	0.4470
50	0.1078	×1000	1629.7	0.4015
60	0.1050	×1000	1588.2	0.3803
90	0.0956	×1000	1448.8	0.3091
120	0.0895	×1000	1358.3	0.2629
150	0.0852	×1000	1294.6	0.2303
180	0.0818	×1000	1244.1	0.2045
240	0.7383	×100	1098.0	0.1299
300	0.7028	×100	1045.4	0.1030
1440	0.5780	×100	860.3	0.0084
2880	0.5669	×100	843.8	0.0000
4320	0.5737	×100	853.9	0.0052
5760	0.5709	×100	849.8	0.0030

(g)

Initial conc. c_0 [mg/L]	2803.0
Adsorbent [g]	5.0007
Stirring speed [rpm]	300
Equilibrium conc. c_e [mg/L]	869.3

Time [min]	UV absorbance	Dilution ratio	Conc. c_t [mg/L]	$C_t = (c_t - c_e)/(c_0 - c_e)$ [-]
1	0.1805	×1000	2707.9	0.9508
2.25	0.1692	×1000	2540.3	0.8641
3	0.1647	×1000	2473.6	0.8296
5	0.1567	×1000	2354.9	0.7683
8	0.1475	×1000	2218.5	0.6977
10	0.1425	×1000	2144.3	0.6594
15	0.1355	×1000	2040.5	0.6057
20	0.1277	×1000	1924.8	0.5459
30	0.1183	×1000	1785.4	0.4738
40	0.1121	×1000	1693.5	0.4262
50	0.1057	×1000	1598.6	0.3771
60	0.1006	×1000	1522.9	0.3380
90	0.0911	×1000	1382.1	0.2652
120	0.0835	×1000	1269.3	0.2069
150	0.0791	×1000	1204.1	0.1731
180	0.0759	×1000	1156.6	0.1486
240	0.7485	×100	1113.1	0.1261
300	0.7098	×100	1055.7	0.0964
1440	0.6101	×100	907.9	0.0199
2880	0.6071	×100	903.4	0.0176
4320	0.5928	×100	882.2	0.0067
5760	0.5841	×100	869.3	0.0000

付録4 *p*-Nitrophenol の吸着平衡到達率曲線

2.7.3 節の吸着速度実験(シャローベッド法)において測定された PNP の吸着平衡到達率曲線のデータの一部を Table 6 (a)-(j) に示す。

Table 6 Experimental adsorption uptake curves at particle Reynolds number of (a) 0.189, (b) 0.348, (c) 0.507, (d) 0.666, (e) 0.826, (f) 0.985, (g) 1.206, (h) 2.418, (i) 2.952, (j) 3.544.

(a)					
Initial concentration c_0 [mg/L]	1018.0				
Equilibrium amount adsorbed with c_0 [mg/g]	419.9				
Linear velocity [m/sec]	3.77E-04				
Particle Reynolds number [-]	0.189				
Contact time [min]	Activated carbon [g]		Weight difference [g]	Amount adsorbed [mg/g]	$Q_t = q_t/q_0$ [-]
	Before experiment	After experiment			
3	0.3003	0.3152	0.0149	49.62	0.118
5	0.3008	0.3162	0.0154	51.20	0.122
10	0.3000	0.3319	0.0319	106.33	0.253
20	0.3006	0.3534	0.0528	175.65	0.418
40	0.3004	0.3760	0.0756	251.66	0.599
60	0.3006	0.3844	0.0838	278.78	0.664
120	0.3005	0.4105	0.1100	366.06	0.872
240	0.3002	0.4187	0.1185	394.74	0.940
300	0.3001	0.4193	0.1192	397.20	0.946

(b)

Initial concentration c_0 [mg/L]	1014.2
Equilibrium amount adsorbed with c_0 [mg/g]	419.5
Linear velocity [m/sec]	6.94E-04
Particle Reynolds number [-]	0.348

Contact time [min]	Activated carbon [g]		Weight difference [g]	Amount adsorbed [mg/g]	$Q_t = q_t/q_0$ [-]
	Before experiment	After experiment			
1	0.3000	0.3149	0.0149	49.67	0.118
3	0.3009	0.3177	0.0168	55.83	0.133
5	0.3004	0.3212	0.0208	69.24	0.165
10	0.3007	0.3371	0.0364	121.05	0.289
20	0.3006	0.3473	0.0467	155.36	0.370
40	0.3008	0.3777	0.0769	255.65	0.609
60	0.3006	0.3901	0.0895	297.74	0.710
120	0.3004	0.4051	0.1047	348.54	0.831
240	0.3001	0.4193	0.1192	397.20	0.947
300	0.3003	0.4204	0.1201	399.93	0.953

(c)

Initial concentration c_0 [mg/L]	993.4
Equilibrium amount adsorbed with c_0 [mg/g]	417.9
Linear velocity [m/sec]	1.01E-03
Particle Reynolds number [-]	0.507

Contact time [min]	Activated carbon [g]		Weight difference [g]	Amount adsorbed [mg/g]	$Q_t = q_t/q_0$ [-]
	Before experiment	After experiment			
1	0.3009	0.3077	0.0068	22.60	0.054
3	0.3004	0.3197	0.0193	64.25	0.154
5	0.3000	0.3215	0.0215	71.67	0.171
10	0.3000	0.3388	0.0388	129.33	0.309
20	0.3001	0.3546	0.0545	181.61	0.435
40	0.3005	0.3738	0.0733	243.93	0.584
60	0.3006	0.3899	0.0893	297.07	0.711
120	0.3000	0.4119	0.1119	373.00	0.893
240	0.3006	0.4205	0.1199	398.87	0.954
300	0.3002	0.4170	0.1168	389.07	0.931

(d)

Initial concentration c_0 [mg/L]	995.1
Equilibrium amount adsorbed with c_0 [mg/g]	418.0
Linear velocity [m/sec]	1.33E-03
Particle Reynolds number [-]	0.666

Contact time [min]	Activated carbon [g]		Weight difference [g]	Amount adsorbed [mg/g]	$Q_t = q_t/q_0$ [-]
	Before experiment	After experiment			
1	0.3008	0.3085	0.0077	25.60	0.061
3	0.3000	0.3214	0.0214	71.33	0.171
5	0.3000	0.3340	0.0340	113.33	0.271
10	0.3006	0.3442	0.0436	145.04	0.347
20	0.3005	0.3761	0.0756	251.58	0.602
40	0.3003	0.3947	0.0944	314.35	0.752
60	0.3003	0.4078	0.1075	357.98	0.856
120	0.3009	0.4138	0.1129	375.21	0.898
240	0.3002	0.4104	0.1102	367.09	0.878
300	0.3007	0.4168	0.1161	386.10	0.924

(e)

Initial concentration c_0 [mg/L]	999.4
Equilibrium amount adsorbed with c_0 [mg/g]	418.4
Linear velocity [m/sec]	1.65E-03
Particle Reynolds number [-]	0.826

Contact time [min]	Activated carbon [g]		Weight difference [g]	Amount adsorbed [mg/g]	$Q_t = q_t/q_0$ [-]
	Before experiment	After experiment			
1	0.3007	0.3166	0.0159	52.88	0.126
3	0.3006	0.3225	0.0219	72.85	0.174
5	0.3005	0.3325	0.0320	106.49	0.255
10	0.3006	0.3482	0.0476	158.35	0.378
20	0.3008	0.3693	0.0685	227.73	0.544
40	0.3005	0.3969	0.0964	320.80	0.767
60	0.3005	0.4105	0.1100	366.06	0.875
120	0.3004	0.4149	0.1145	381.16	0.911
240	0.3003	0.4158	0.1155	384.62	0.919
300	0.3001	0.4173	0.1172	390.54	0.933

(f)

Initial concentration c_0 [mg/L]	995.6
Equilibrium amount adsorbed with c_0 [mg/g]	418.1
Linear velocity [m/sec]	1.96E-03
Particle Reynolds number [-]	0.985

Contact time [min]	Activated carbon [g]		Weight difference [g]	Amount adsorbed [mg/g]	$Q_t = q_t/q_0$ [-]
	Before experiment	After experiment			
1	0.3004	0.3149	0.0145	48.27	0.115
3	0.3002	0.3281	0.0279	92.94	0.222
5	0.3006	0.3351	0.0345	114.77	0.275
10	0.3004	0.3513	0.0509	169.44	0.405
20	0.3007	0.3734	0.0727	241.77	0.578
40	0.3005	0.3913	0.0908	302.16	0.723
60	0.3001	0.4036	0.1035	344.89	0.825
120	0.3000	0.4121	0.1121	373.67	0.894
240	0.3006	0.4135	0.1129	375.58	0.898
300	0.3000	0.4146	0.1146	382.00	0.914

(g)

Initial concentration c_0 [mg/L]	1191.6
Equilibrium amount adsorbed with c_0 [mg/g]	432.7
Linear velocity [m/sec]	2.35E-03
Particle Reynolds number [-]	1.206

Contact time [min]	Activated carbon [g]		Weight difference [g]	Amount adsorbed [mg/g]	$Q_t = q_t/q_0$ [-]
	Before experiment	After experiment			
5	0.3081	0.3520	0.0439	142.49	0.329
10	0.3097	0.3742	0.0645	208.27	0.481
20	0.3081	0.3976	0.0895	290.49	0.671
30	0.3077	0.4055	0.0978	317.84	0.735
40	0.3103	0.4111	0.1008	324.85	0.751
60	0.3062	0.4207	0.1145	373.94	0.864
90	0.3088	0.4205	0.1117	361.72	0.836
120	0.3048	0.4246	0.1198	393.04	0.908

(h)

Initial concentration c_0 [mg/L]	1198.2
Equilibrium amount adsorbed with c_0 [mg/g]	433.2
Linear velocity [m/sec]	4.71E-03
Particle Reynolds number [-]	2.418

Contact time [min]	Activated carbon [g]		Weight difference [g]	Amount adsorbed [mg/g]	$Q_t = q_t/q_0$ [-]
	Before experiment	After experiment			
5	0.3050	0.3474	0.0424	139.02	0.321
10	0.3047	0.3675	0.0628	206.10	0.476
20	0.3070	0.3839	0.0769	250.49	0.578
30	0.3041	0.4048	0.1007	331.14	0.764
40	0.3053	0.4138	0.1085	355.39	0.820
60	0.2930	0.4006	0.1076	367.24	0.848
90	0.3033	0.4131	0.1098	362.02	0.836
120	0.2995	0.4148	0.1153	384.97	0.889

(i)

Initial concentration c_0 [mg/L]	955.2
Equilibrium amount adsorbed with c_0 [mg/g]	414.8
Linear velocity [m/sec]	5.89E-03
Particle Reynolds number [-]	2.952

Contact time [min]	Activated carbon [g]		Weight difference [g]	Amount adsorbed [mg/g]	$Q_t = q_t/q_0$ [-]
	Before experiment	After experiment			
3	0.3002	0.3316	0.0314	104.60	0.252
5	0.3008	0.3400	0.0392	130.32	0.314
10	0.3009	0.3569	0.0560	186.11	0.449
20	0.3006	0.3733	0.0727	241.85	0.583
40	0.3000	0.3818	0.0818	272.67	0.657
60	0.3004	0.3925	0.0921	306.59	0.739
120	0.3004	0.4076	0.1072	356.86	0.860
180	0.3000	0.4108	0.1108	369.33	0.890

(j)

Initial concentration c_0 [mg/L]	938.3
Equilibrium amount adsorbed with c_0 [mg/g]	413.3
Linear velocity [m/sec]	7.07E-03
Particle Reynolds number [-]	3.544

Contact time [min]	Activated carbon [g]		Weight difference [g]	Amount adsorbed [mg/g]	$Q_t = q_t/q_0$ [-]
	Before experiment	After experiment			
3	0.3004	0.3337	0.0333	110.85	0.268
5	0.3004	0.3436	0.0432	143.81	0.348
10	0.3004	0.3585	0.0581	193.41	0.468
20	0.3008	0.3776	0.0768	255.32	0.618
40	0.3006	0.3943	0.0937	311.71	0.754
60	0.3000	0.3989	0.0989	329.67	0.798
120	0.3004	0.4106	0.1102	366.84	0.888
180	0.3001	0.4101	0.1100	366.54	0.887

付録 5 吸脱着曲線の層高依存性および吸脱着曲線より算出された回収量・回収率、層内残留量・残留率

3.4.2 節の脱着開始時刻の決定のために推算された吸着破過曲線を Fig. 2 に示す。また、それにより決定された脱着開始時刻から脱着を行ったときの吸脱着曲線を脱着開始時刻毎に Fig. 3-8 に示す。また、それぞれの吸脱着曲線から算出した回収量と回収率、残留量と残留率を Table 7 (a)-(c) に示す。

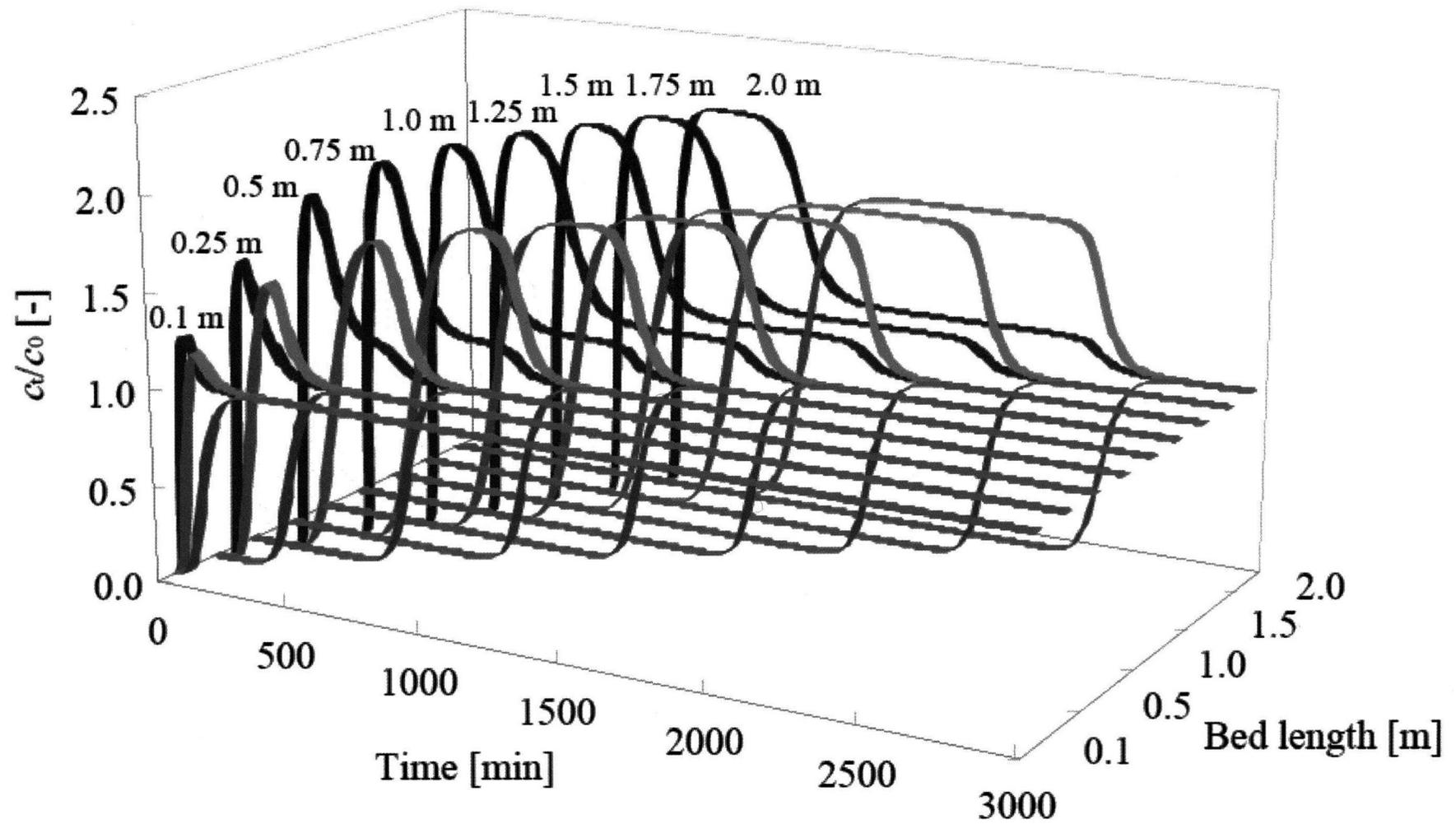


Fig. 2 Breakthrough curves calculated for determining desorption starting times.

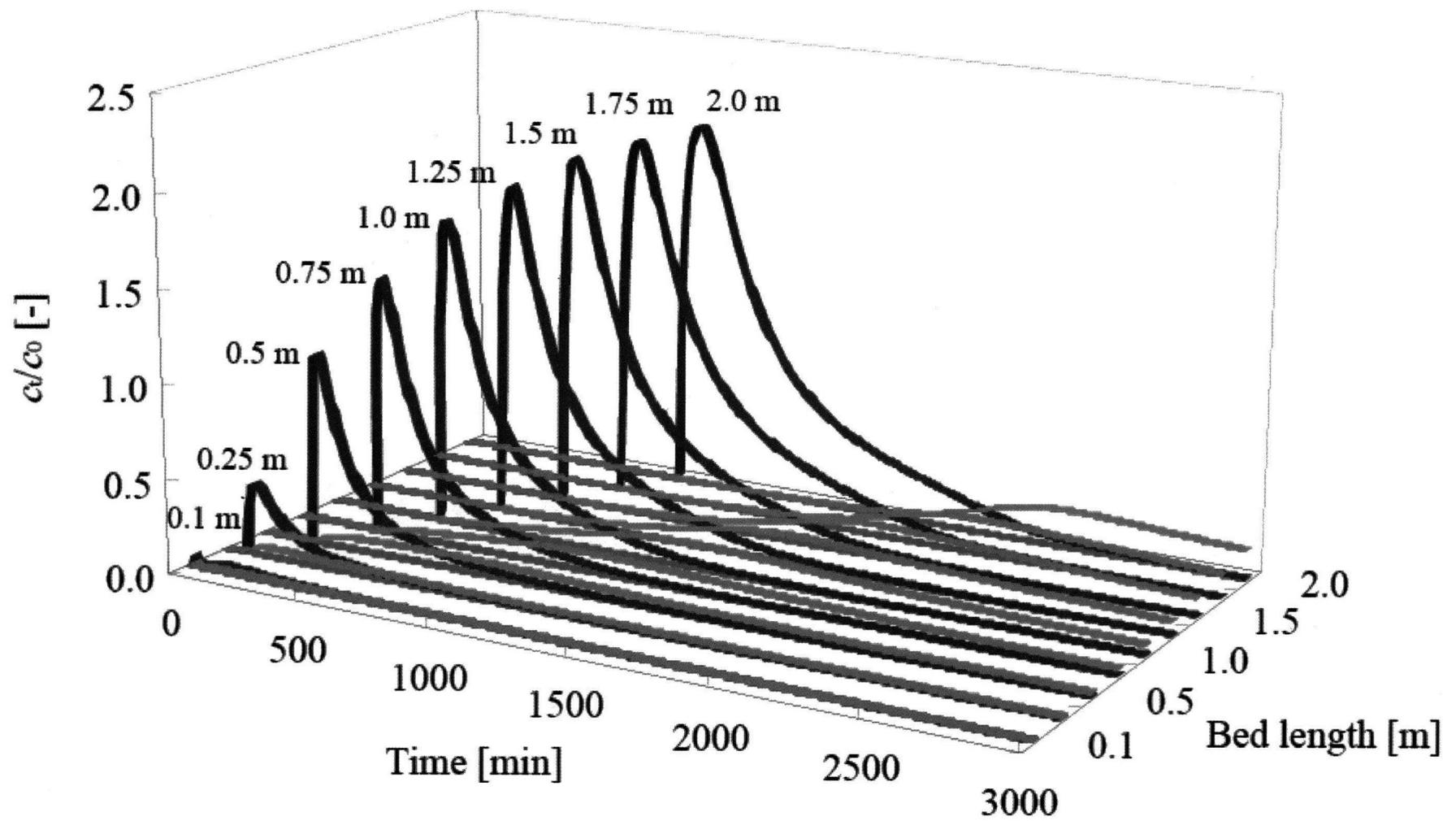


Fig. 3 Adsorption/desorption curves for desorption starting at t_{B1} .

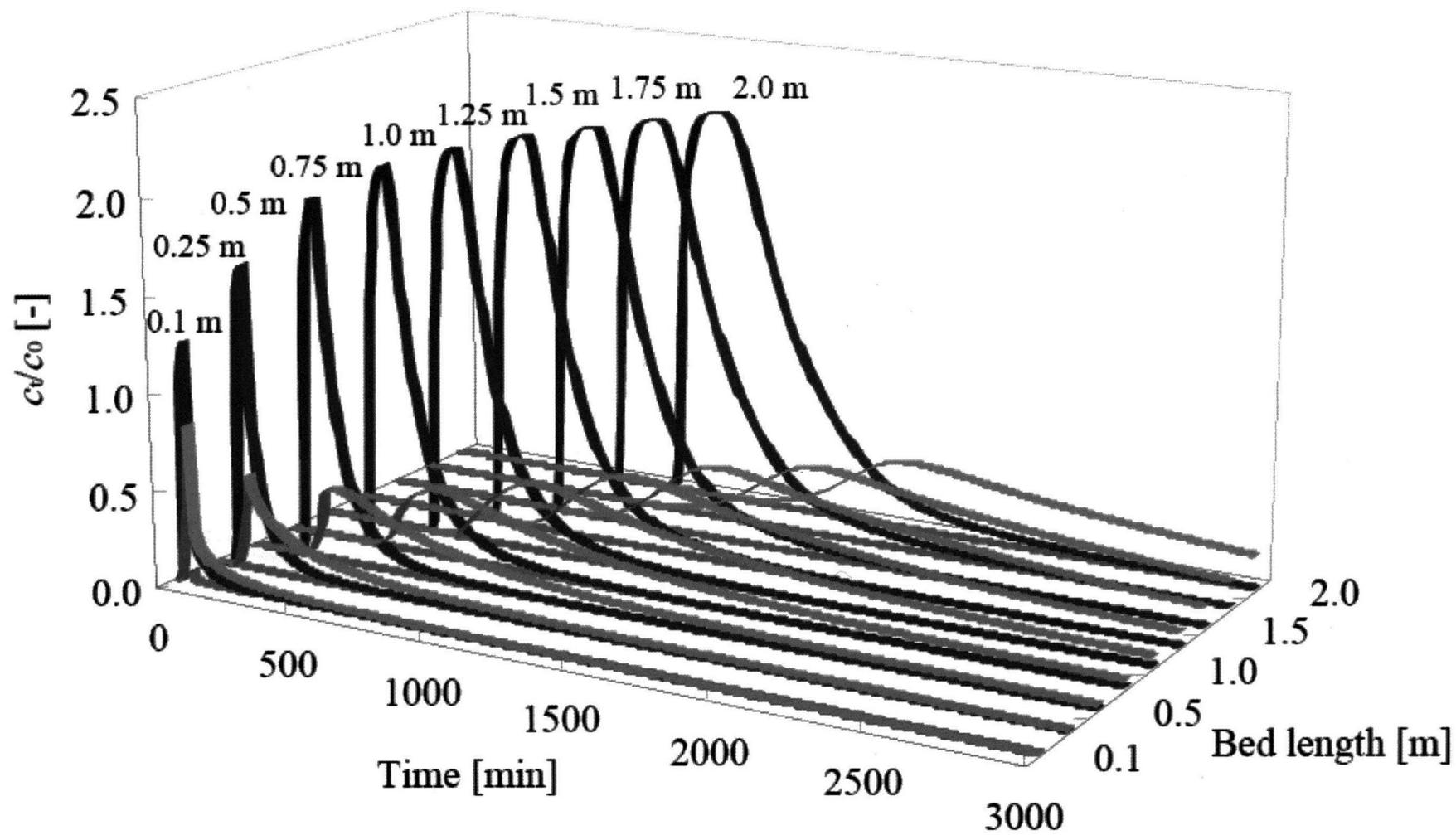


Fig. 4 Adsorption/desorption curves for desorption starting at t_{E1} .

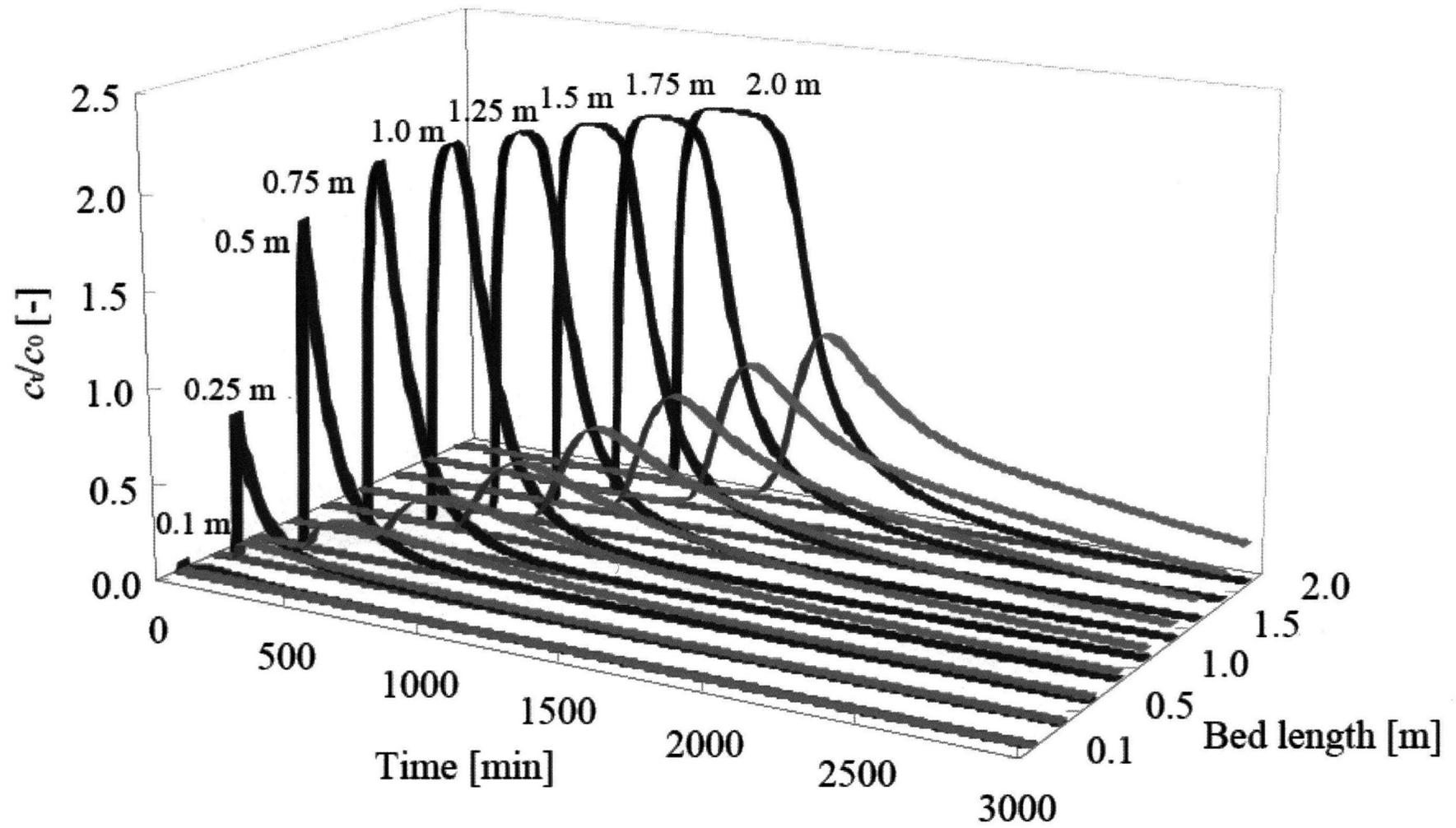


Fig. 5 Adsorption/desorption curves for desorption starting at t_{B2} .

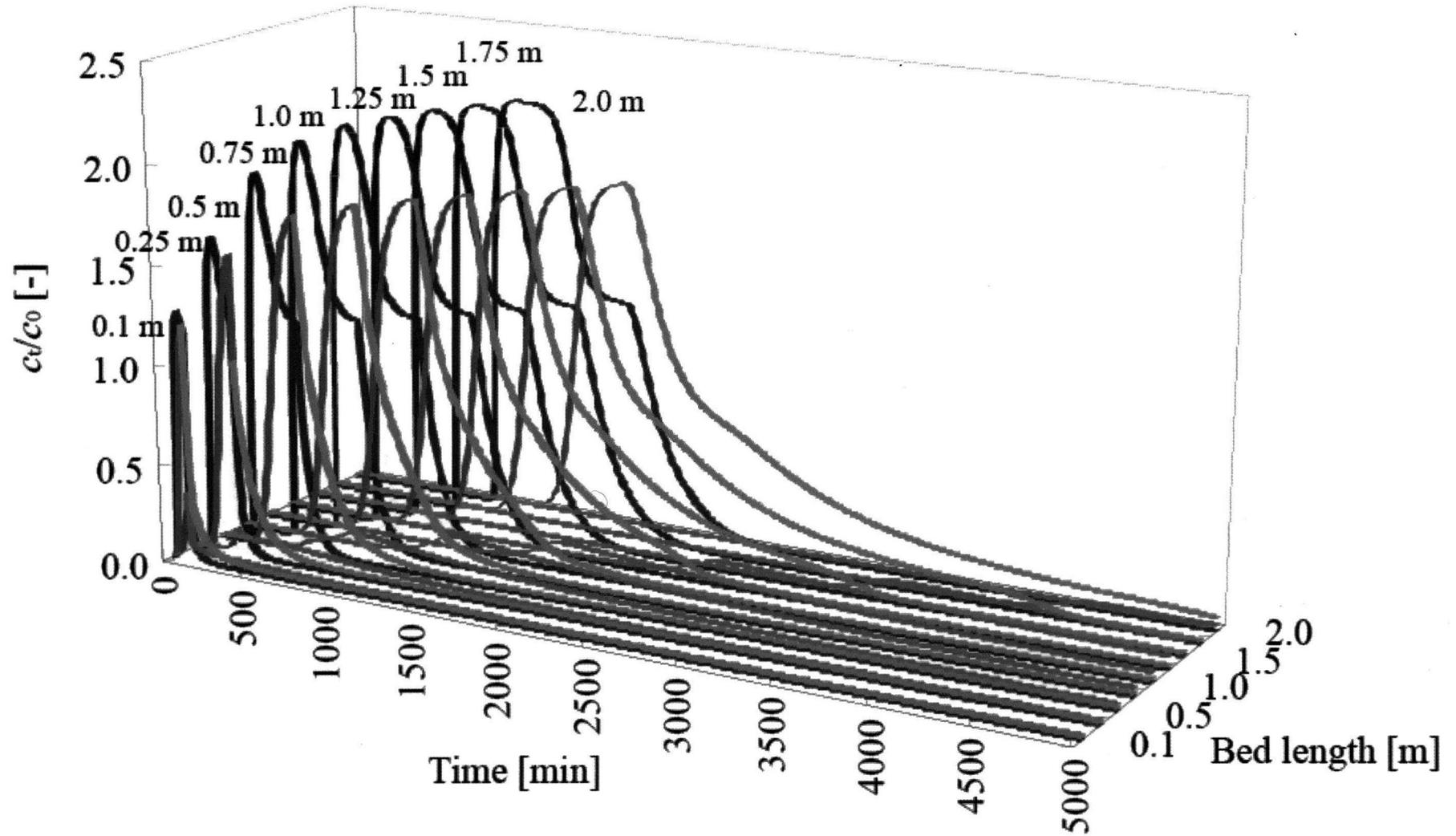


Fig. 6 Adsorption/desorption curves for desorption starting at t_{E2} .

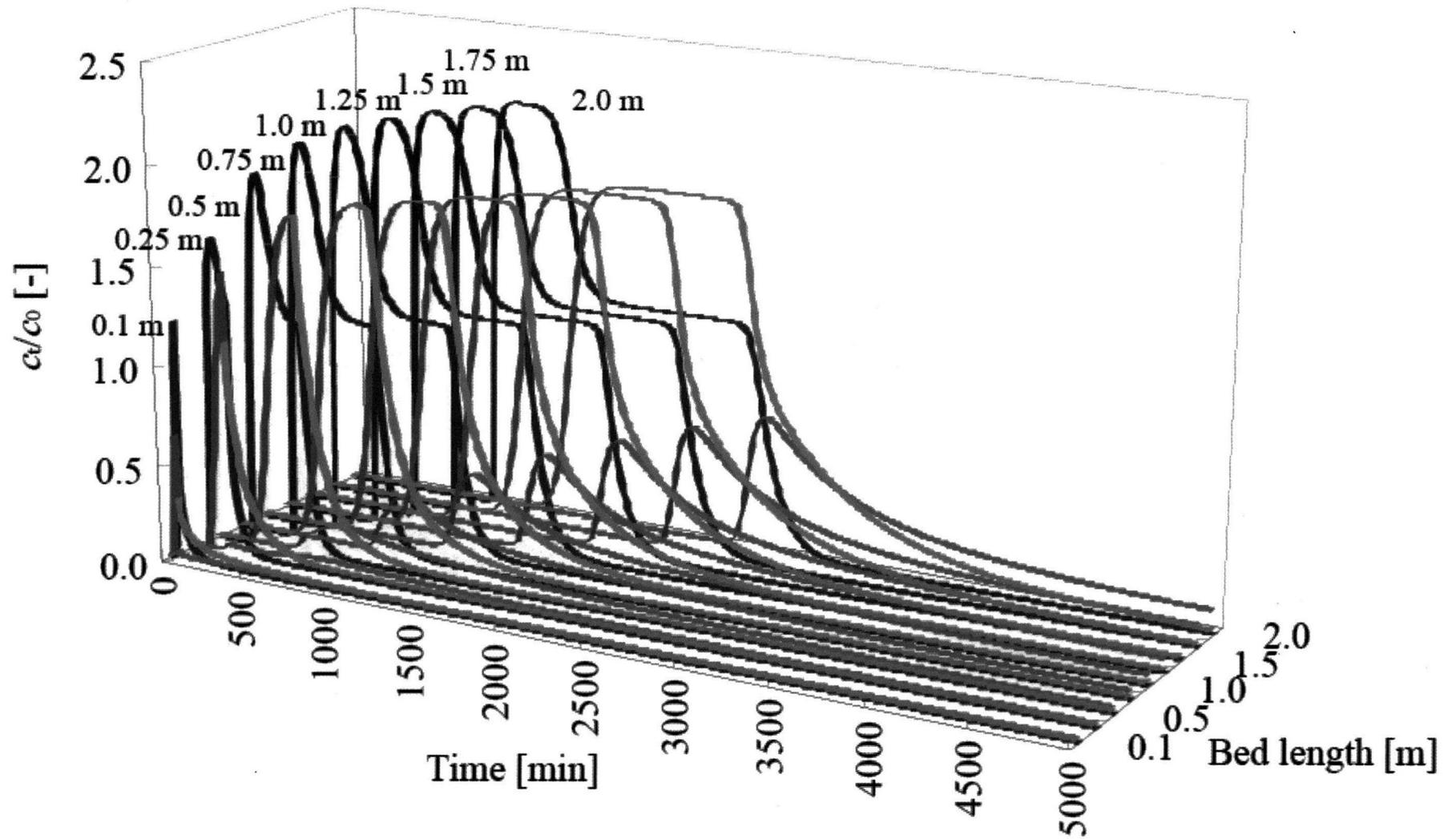


Fig. 7 Adsorption/desorption curves for desorption starting at t_{B3} .

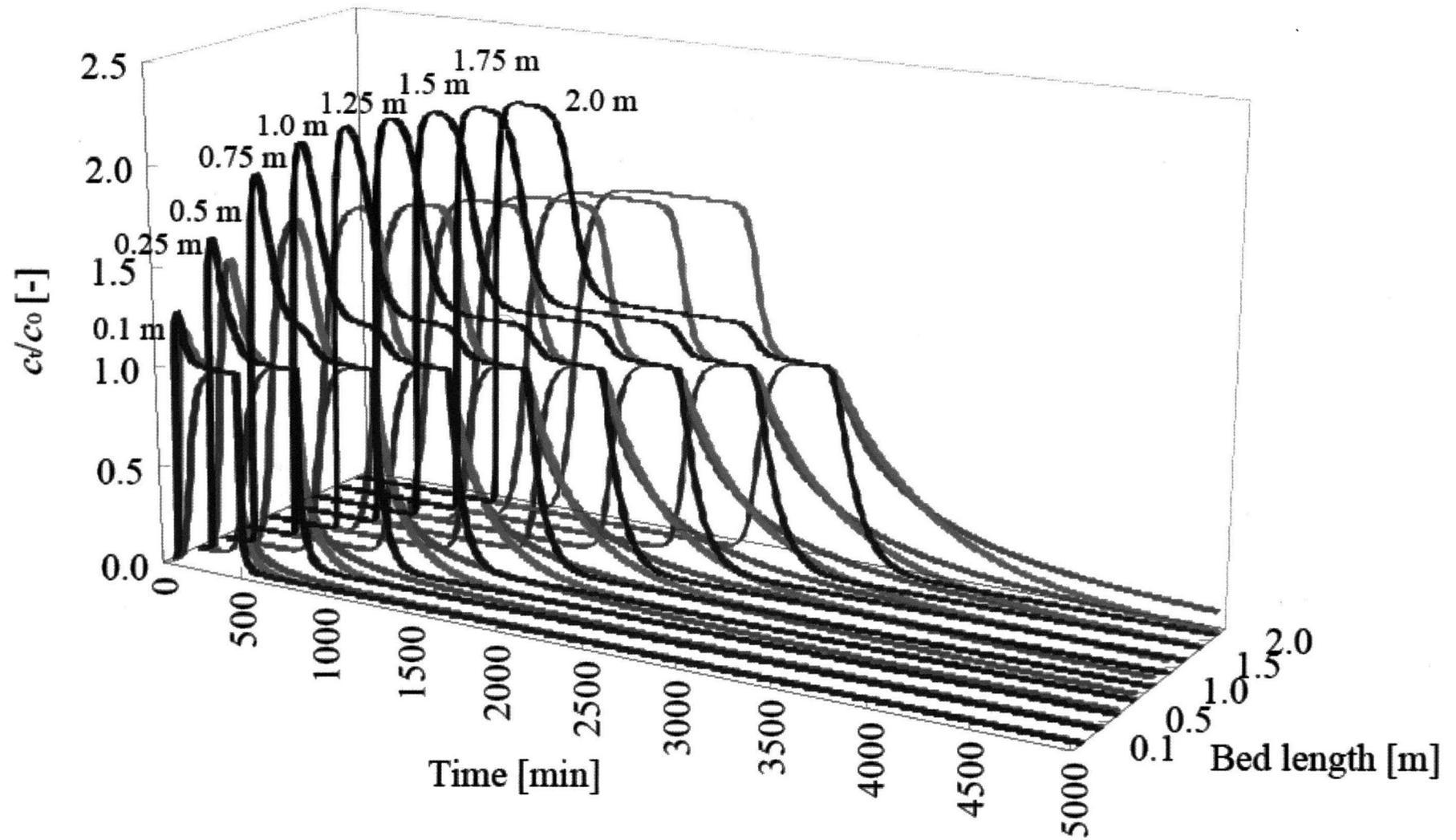


Fig. 8 Adsorption/desorption curves for desorption starting at t_{E3} .

Table 7 Recovery and residue evaluated from ADCs for different bed lengths; (a) PHL, (b) BA, (c) PNP. Amount recovered and residue is shown in brackets.

(a)

Bed length [m]	Recovery (Purity > 90 %)												Residue											
	t_{B1}	t_{E1}	t_{B2}	t_{E2}	t_{B3}	t_{E3}	t_{B1}	t_{E1}	t_{B2}	t_{E2}	t_{B3}	t_{E3}	t_{B1}	t_{E1}	t_{B2}	t_{E2}	t_{B3}	t_{E3}						
0.1	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.1	(4.9)	0.3	(4.8)	0.1	(5.3)	0.2	(1.8)	0.9	(15.8)	0.1	(0.1)
0.25	3.2	(39.2)	1.7	(11.9)	1.3	(13.6)	1.7	(6.7)	1.7	(7.4)	1.7	(2.6)	0.1	(1.3)	1.2	(8.9)	0.8	(8.5)	0.8	(3.2)	1.2	(5.2)	0.6	(1.0)
0.5	16.4	(82.2)	15.8	(56.5)	15.2	(64.0)	16.9	(33.0)	16.9	(31.7)	16.9	(17.4)	0.0	(0.1)	1.9	(6.7)	1.7	(7.0)	1.1	(2.2)	1.2	(2.2)	1.0	(1.0)
0.75	28.8	(92.4)	30.3	(73.9)	29.9	(75.9)	33.5	(45.3)	33.5	(39.7)	33.5	(26.2)	0.1	(0.3)	2.0	(5.0)	2.0	(5.2)	1.2	(1.6)	1.2	(1.4)	1.0	(0.8)
1.0	40.9	(95.1)	44.8	(82.9)	45.4	(80.9)	48.4	(50.5)	48.4	(41.9)	48.4	(30.3)	0.3	(0.7)	2.1	(3.9)	2.1	(3.7)	1.2	(1.2)	1.2	(1.0)	1.0	(0.6)
1.25	51.9	(95.3)	58.6	(87.5)	60.4	(82.5)	63.4	(55.6)	63.4	(43.1)	63.4	(33.2)	0.0	(-0.1)	2.0	(3.0)	2.0	(2.7)	1.1	(1.0)	1.1	(0.8)	1.0	(0.5)
1.5	62.7	(94.8)	72.0	(90.1)	75.2	(83.0)	78.2	(59.3)	78.2	(43.9)	78.2	(35.2)	0.1	(0.1)	2.0	(2.5)	2.0	(2.2)	1.1	(0.9)	1.1	(0.6)	1.0	(0.4)
1.75	73.7	(95.0)	83.2	(91.4)	90.6	(83.8)	93.0	(62.0)	93.0	(44.4)	93.0	(36.8)	-0.2	(-0.3)	1.9	(2.1)	1.9	(1.8)	1.1	(0.7)	1.1	(0.5)	0.9	(0.4)
2.0	84.5	(94.7)	94.5	(91.7)	105.1	(83.5)	107.8	(64.2)	107.8	(44.8)	107.8	(37.8)	-0.2	(-0.2)	1.9	(1.8)	1.9	(1.5)	1.0	(0.6)	1.1	(0.5)	0.9	(0.3)

(b)

Bed length [m]	Recovery (Purity > 90 %)												Residue											
	t_{B1}	t_{E1}	t_{B2}	t_{E2}	t_{B3}	t_{E3}	t_{B1}	t_{E1}	t_{B2}	t_{E2}	t_{B3}	t_{E3}	t_{B1}	t_{E1}	t_{B2}	t_{E2}	t_{B3}	t_{E3}						
0.1	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.8 (39.0)	0.3 (5.1)	0.8 (36.4)	0.5 (4.7)	0.6 (10.9)	0.4 (0.9)						
0.25	0.0 (0.0)	2.0 (14.6)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	2.3 (28.3)	0.5 (3.4)	1.6 (16.7)	1.2 (4.9)	1.4 (6.2)	0.8 (1.3)						
0.5	0.0 (0.3)	10.4 (37.0)	6.1 (25.5)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	5.5 (27.6)	1.3 (4.6)	3.3 (14.0)	1.7 (3.2)	1.7 (3.1)	1.0 (1.0)						
0.75	8.1 (25.9)	18.9 (46.1)	17.6 (44.7)	1.1 (1.4)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	7.8 (25.1)	2.4 (5.9)	3.2 (8.2)	1.7 (2.3)	1.7 (2.0)	1.0 (0.8)						
1.0	15.9 (37.0)	27.9 (51.7)	29.7 (53.0)	23.0 (23.9)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	12.3 (28.6)	5.9 (10.9)	4.7 (8.4)	1.7 (1.8)	1.7 (1.5)	1.0 (0.6)						
1.25	23.0 (42.2)	37.1 (55.4)	41.4 (56.5)	39.5 (34.7)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	17.9 (32.8)	10.3 (15.4)	6.7 (9.1)	1.7 (1.5)	1.7 (1.1)	1.0 (0.5)						
1.5	30.3 (45.8)	46.1 (57.6)	53.1 (58.6)	52.1 (39.5)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	24.1 (36.4)	15.6 (19.5)	9.4 (10.3)	1.7 (1.3)	1.7 (0.9)	1.0 (0.4)						
1.75	37.2 (47.9)	53.5 (58.8)	64.3 (59.5)	64.7 (43.1)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	23.6 (30.4)	15.6 (17.1)	5.6 (5.2)	1.7 (1.1)	1.7 (0.8)	1.0 (0.4)						
2.0	44.2 (49.6)	61.4 (59.6)	75.2 (59.7)	77.2 (46.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	29.6 (33.2)	21.3 (20.7)	7.8 (6.2)	1.7 (1.0)	1.7 (0.7)	0.9 (0.3)						

(c)

Bed length [m]	Recovery (Purity > 90 %)							Residue						
	t_{B1}	t_{E1}	t_{B2}	t_{E2}	t_{B3}	t_{E3}	t_{B1}	t_{E1}	t_{B2}	t_{E2}	t_{B3}	t_{E3}		
0.1	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	2.0 (99.7)	4.6 (76.7)	2.1 (99.6)	4.7 (46.9)	4.6 (81.2)	5.0 (12.0)		
0.25	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	1.8 (7.2)	0.7 (3.2)	2.7 (4.2)	8.2 (100.0)	13.3 (95.0)	9.7 (100.0)	13.5 (54.0)	13.4 (59.4)	14.4 (22.5)		
0.5	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	8.0 (15.6)	8.0 (15.1)	8.2 (8.5)	19.9 (100.0)	28.0 (99.9)	23.8 (100.0)	30.7 (60.2)	30.8 (57.8)	32.3 (33.3)		
0.75	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	13.7 (18.5)	14.1 (16.7)	14.0 (10.9)	31.2 (100.0)	41.0 (100.0)	39.4 (100.0)	46.3 (62.5)	46.5 (55.2)	48.2 (37.6)		
1.0	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	19.0 (19.8)	19.9 (17.2)	20.0 (12.5)	43.0 (100.0)	54.0 (100.0)	56.1 (100.0)	65.7 (68.5)	66.2 (57.3)	68.3 (42.7)		
1.25	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	19.6 (17.2)	25.8 (17.5)	25.8 (13.5)	54.4 (100.0)	67.0 (100.0)	73.3 (100.0)	86.3 (75.7)	87.4 (59.5)	89.9 (47.1)		
1.5	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	19.2 (14.5)	31.8 (17.8)	31.8 (14.3)	66.1 (100.0)	80.0 (100.0)	90.6 (100.0)	108.1 (81.9)	110.1 (61.8)	113.0 (50.9)		
1.75	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	18.6 (12.4)	37.7 (18.0)	37.6 (14.9)	77.6 (100.0)	91.0 (100.0)	108.1 (100.0)	119.5 (79.7)	121.4 (58.0)	123.8 (48.9)		
2.0	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	18.1 (10.8)	43.5 (18.1)	43.6 (15.3)	89.2 (100.0)	103.0 (100.0)	125.9 (100.0)	140.9 (83.9)	143.7 (59.7)	146.4 (51.4)		

付録 6 分子モデリング

～5-hydroxy-2-methylfurfural の吸着モデル～

第4章で行われた分子モデリングにおいては吸着剤表面のモデルにシリカゲル表面の構造を単純化したモデルが採用されたが、ここではより実際の表面構造に近いモデルを採用し、5-hydroxy-2-methylfurfural (HMF)の吸着反応予測を行った結果を示す。シリカゲル表面の構造は文献[1]を参照した。以下の手順によりその表面構造が構築された。以後に示すモデリングに関する図は全て俯瞰図である。

- (1) シリカゲルの表面モデルを CAChe の Editor により作成し、シラノール基以外の部分を Lock した後、Mechanics (パラメータ:MM2)により構造最適化を行った(Fig. 9)。
- (2) 任意の数のシラノール基をフェニル基(ジメチルフェニルシリル基)と置換し、フェニル基以外の部分を Lock した後、Mechanics (パラメータ:MM2)により構造最適化を行った。Fig. 10 (a)-(d)にその構造を示す。
- (3) 各フェニル基の占有面積は Fig. 11 に基づき算出され、算出された占有面積とシリカゲルの表面積 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ ($450 \times 10^{20} \text{ \AA}^2/\text{g}$)から Eq. (1)を使用してフェニル基の導入量を算出した。

$$\text{Amount int roduced [mmol/g]} = \frac{\text{Surface area [}\text{\AA}^2/\text{g}]}{\text{Occupied area [}\text{\AA}^2] \times \text{Avogadro's const. [mol}^{-1}]} \quad \text{Eq. 1}$$

[1] I. S. Chuang, G. E. Maciel, A detailed model of local structure and silanol hydrogen banding of silica gel surfaces, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 3052-3064

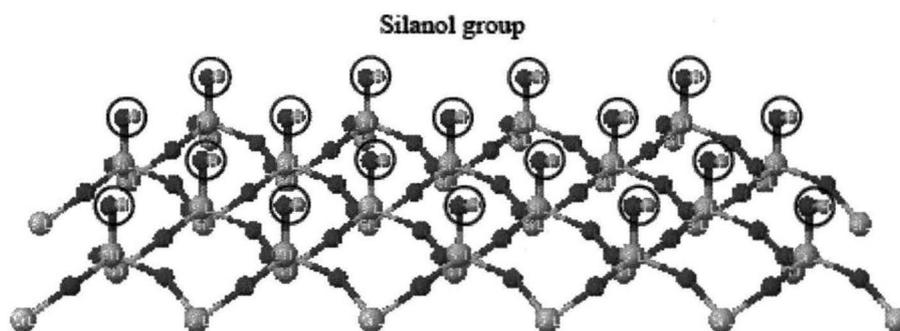


Fig. 9 Model of silica gel surface.

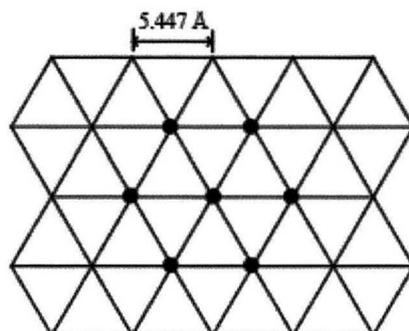


Fig. 11 Top view of silica gel surface; silanol and/or phenyl groups are located at intersections.

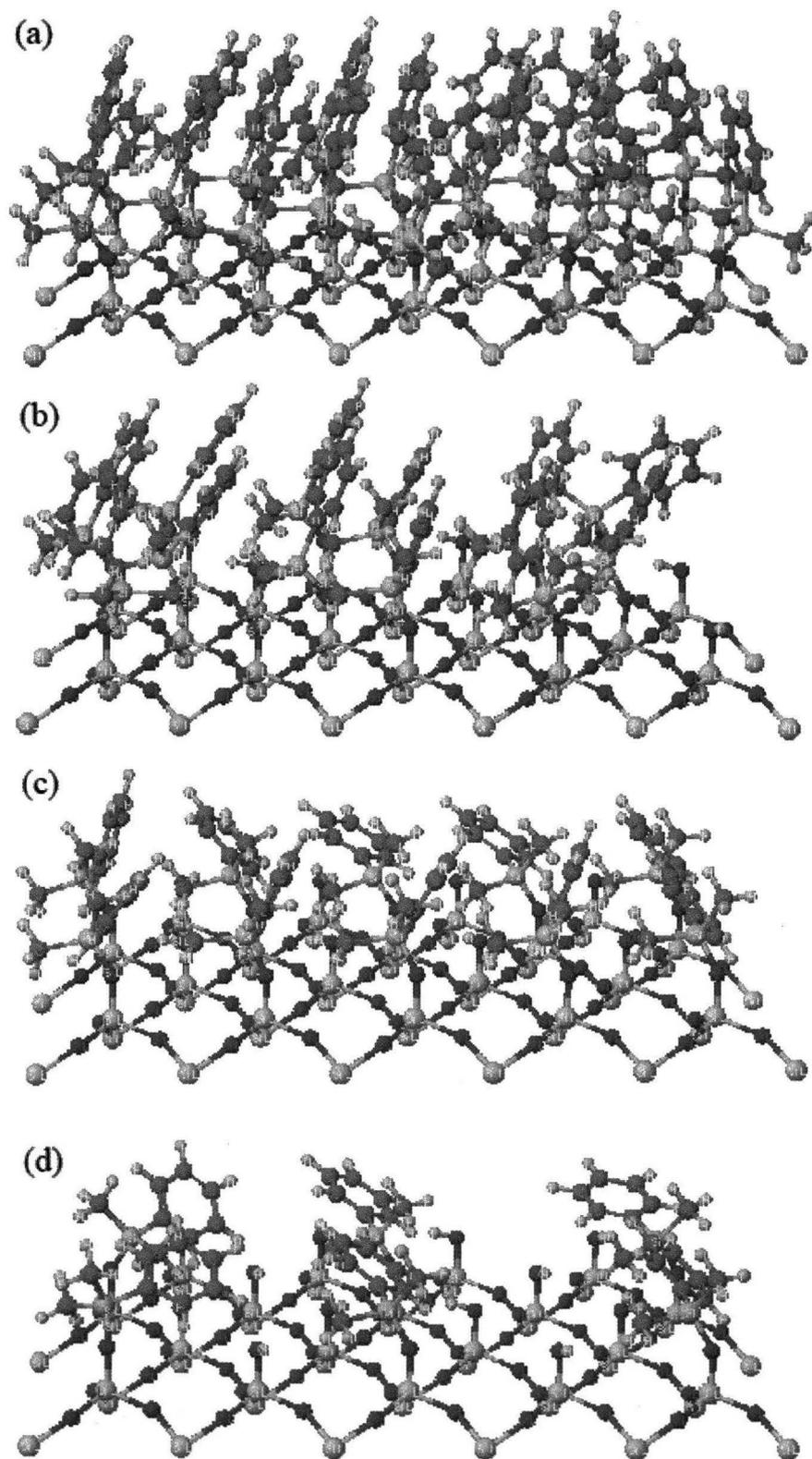


Fig. 10 Modeling of PMSG with different amount introduced of phenyl groups; (a) 2.91 mmol/g, (b) 1.94 mmol/g, (c) 1.46 mmol/g, (d) 0.73 mmol/g.

作成された異なるフェニル基の導入量を有する PMSG に対する HMF 分子の吸着性を検討した。手順は以下の通りである。

- (1) PMSG のモデル上に一つまたは二つの HMF 分子をフェニル基間に吸着状態になるように導入し、吸着モデルを作成した。
- (2) Mechanics (パラメータ : MM2)により作成した各吸着モデルを構造最適化した。

分子モデリングの結果は Fig. 12 (a)-(d)に示されており、図より以下のことがわかる。

- ▶ Fig. 12 (a) (2.91 mmol/g) : フェニル基の間隔(3.005 Å)が最適な π -stacking の距離 (3.15 Å)よりも短く、フェニル基と反発するため、HMF 分子は吸着されないことがわかる。
- ▶ Fig. 12 (b) (1.94 mmol/g) : HMF 分子は PMSG のフェニル基に吸着される。しかし、吸着サイトであるフェニル基が接近しすぎているため、吸着された HMF 分子は他の HMF 分子の吸着を阻害する。
- ▶ Fig. 12 (c) (1.46 mmol/g) : HMF 分子は PMSG のフェニル基に吸着される。しかし、吸着サイトであるフェニル基が接近しすぎているため、吸着された HMF 分子は他の HMF 分子の吸着を阻害する。
- ▶ Fig. 12 (d) (0.73 mmol/g) : HMF 分子は他の吸着サイトを阻害することなく PMSG のフェニル基に吸着される。

このモデリング結果より、フェニル基と反発せず、他の吸着サイトを阻害することなく安定して HMF 分子が吸着される Fig. 12 (d)が最適なフェニル基の導入量であると示唆された。したがって、最適なフェニル基の導入量は約 0.7 mmol/g (本検討では meq/g と同意)であると推測された。

4.3.2 節に示したように最適なフェニル基の導入量の実験値は約 0.5 meq/g であるので、モデリングによる予測値は近い値になっていることがわかる。この結果より、より実際の表面構造に近い立体障害効果を考慮した吸着剤表面モデルを用いても、分子モデリングによる予測結果は吸着剤設計に有効であると示唆された。

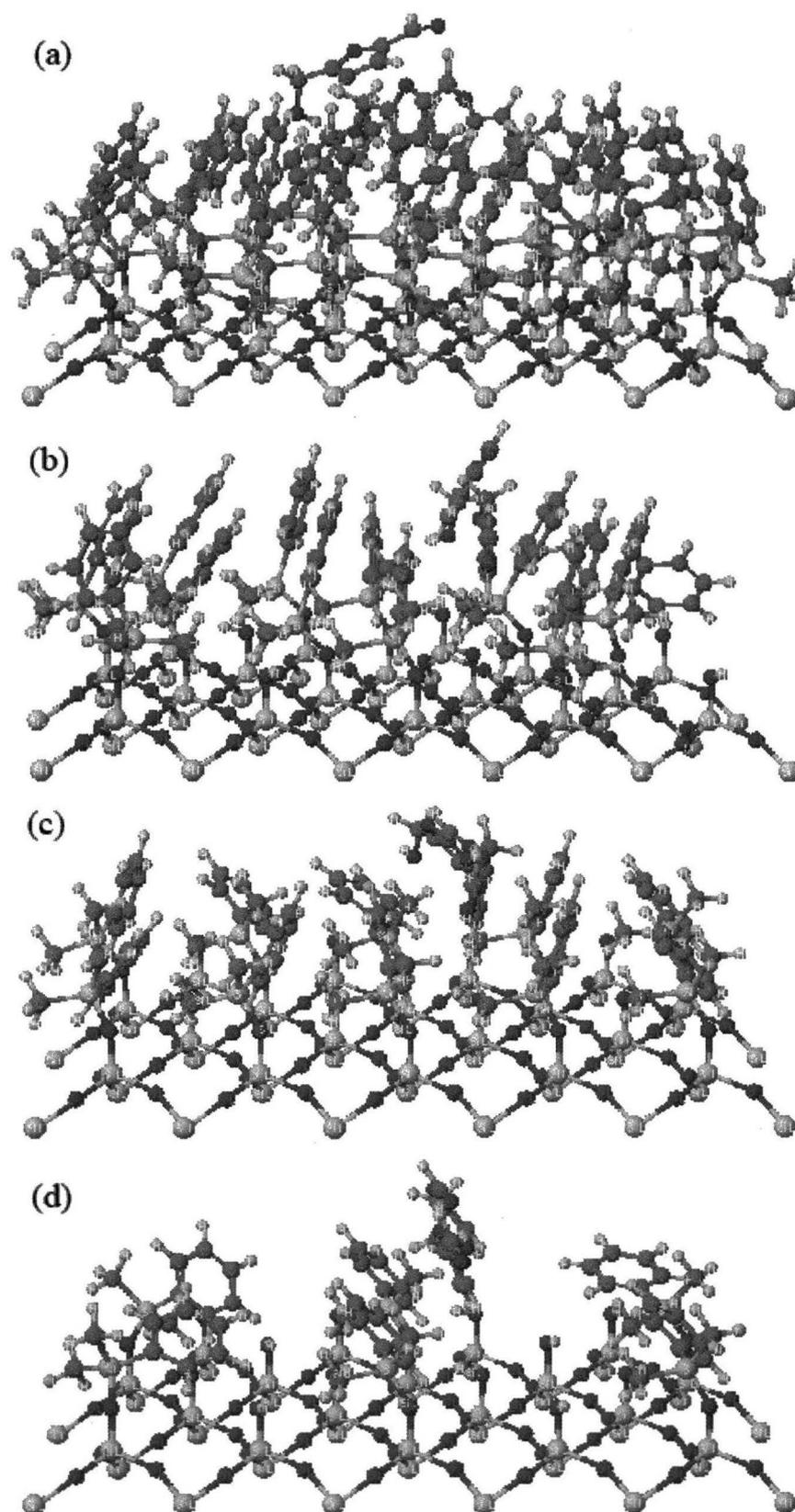


Fig. 12 Adsorption model of HMF molecules onto PMSG with different amount introduced of phenyl groups; (a) 2.91 mmol/g, (b) 1.94 mmol/g, (c) 1.46 mmol/g, (d) 0.73 mmol/g.

付録 7 表面修飾吸着剤(PMSG)の作製における修飾剤とフェニル基の導入量の関係

4.2.3 節に示した方法で行われた表面修飾吸着剤(PMSG)の作製結果を Table 8 に示す。また、その結果より得られた本研究の実験条件下における修飾剤クロロジメチルフェニルシランの量とフェニル基の導入量の関係を Fig. 13 に示す。

Fig. 13 の関係を使用することにより、望んだ導入量の PMSG を作製することが可能である。

Table 8 Preparation of PMSG.

Chlorodimethylphenylsilane [g]	Silica gel [g]	PMSG [g]	Amount introduced [meq /g]
3.0480	5.0130	5.3677	0.527
7.0270	5.0103	5.6472	0.947
0.2684	5.0095	5.1166	0.159
2.0197	5.0900	5.3753	0.418
3.0289	5.0045	5.3380	0.497
4.0222	5.0266	5.3846	0.531
5	6.5290	7.0168	0.557
5.5622	6.5270	7.0432	0.589
8.0268	6.6198	7.2136	0.668
9	6.5189	7.0960	0.660
10.1351	6.6078	7.1621	0.625
0.5024	6.5138	6.6440	0.149
1.7980	6.5024	6.7562	0.291
1.2336	6.5844	6.7912	0.234
1.1090	6.5213	6.7402	0.250
0.4377	6.5203	6.6467	0.144
3.9959	6.5385	7.0454	0.578
1.1624	6.5482	6.7778	0.261
0.8140	6.5342	6.7236	0.216
0.3643	6.5417	6.6378	0.109
0.9423	6.5851	6.8313	0.279
4.0181	6.6133	7.1128	0.563

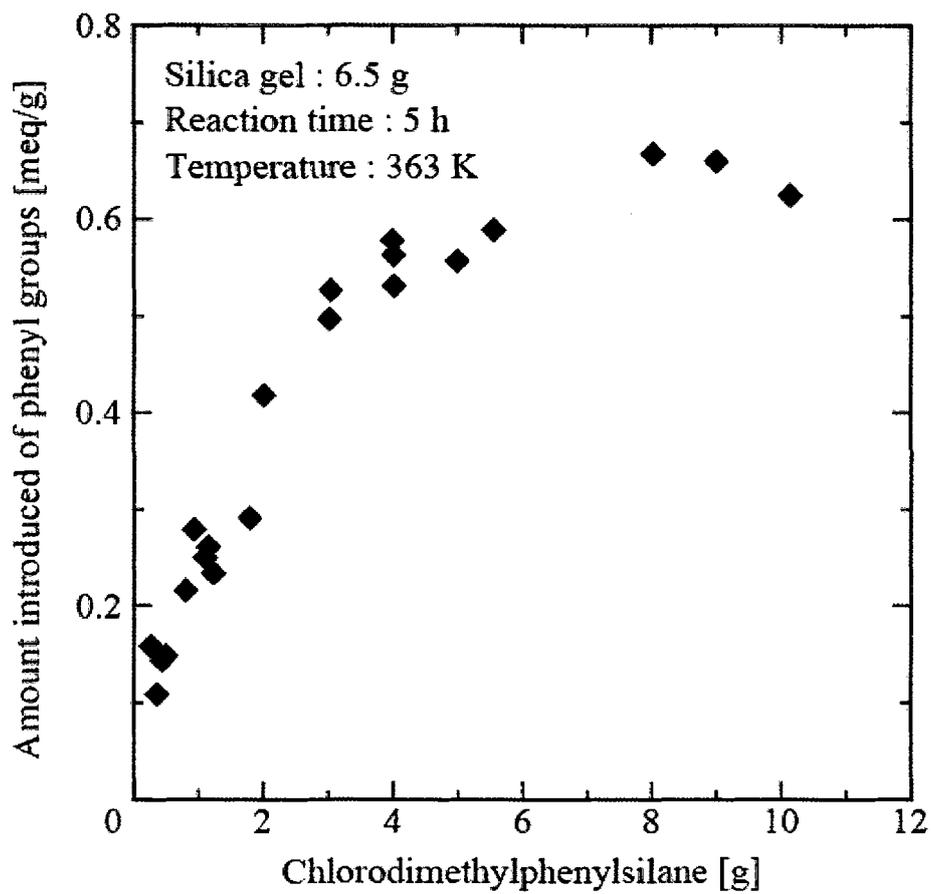


Fig. 13 Amount introduced of phenyl groups.

付録 8 5-hydroxy-2-methylfurfural の検量線

4.2.4 節の吸着平衡実験において平衡濃度を決定する際に使用された UV 吸収による HMF の検量線のデータを Table 9 に、グラフを Fig. 14 に示す。吸光度は HMF の最大吸収波長 280.3 nm において測定された。検量線の式は二つの検量線の平均である。

Table 9 Calibration line of HMF solved in ethanol.

(a)

Concentration [mg/L]	Dilution ratio	UV absorbance	
		Raw value	After correction
5.045	-	0.6496	0.6496
10.09	×20	0.0657	1.314
25.23	×20	0.1575	3.150
50.45	×20	0.3075	6.150
75.68	×20	0.4564	9.128
100.9	×20	0.6104	12.208

Correction value : 0.0000

(b)

Concentration [mg/L]	Dilution ratio	UV absorbance	
		Raw value	After correction
5.110	-	0.5967	0.5965
10.22	×20	0.0572	1.140
25.55	×20	0.1460	2.916
51.10	×20	0.2958	5.912
76.65	×20	0.4445	8.886
102.2	×20	0.5965	11.926

Correction value : 0.0002

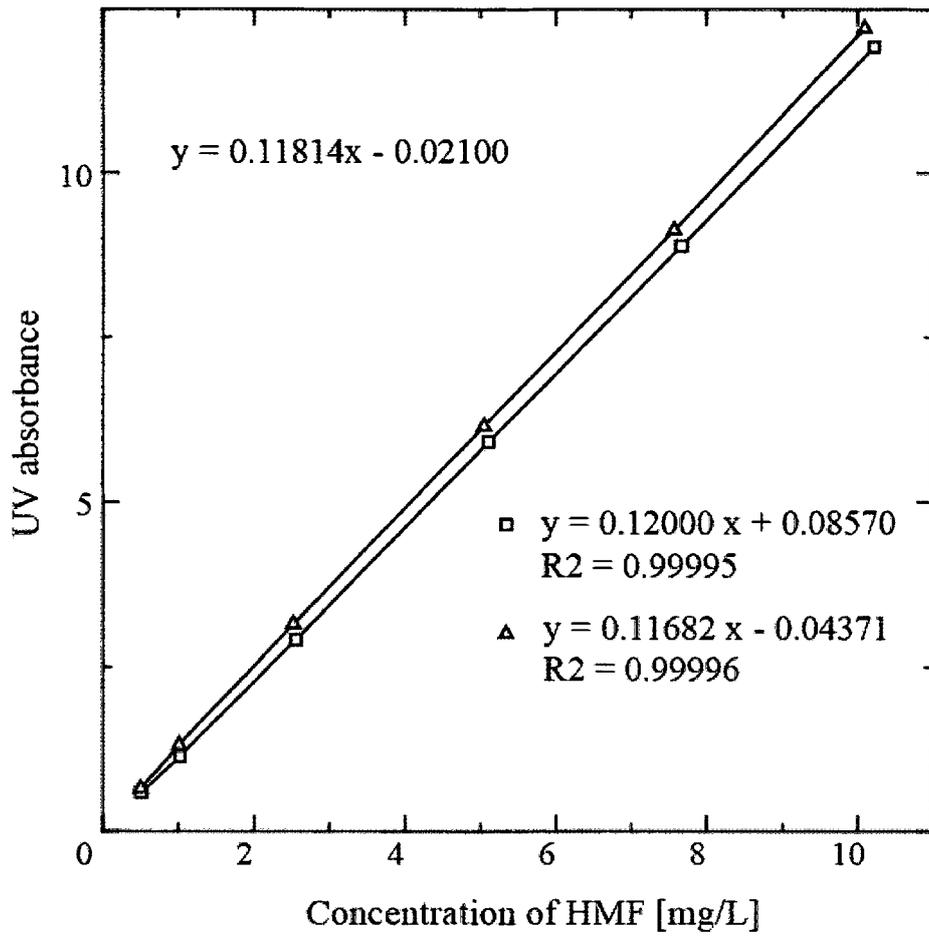


Fig. 14 Calibration lines of HMF.

付録 9 5-hydroxy-2-methylfurfural の吸着等温線

4.2.4 節の吸着平衡実験において測定された HMF の吸着等温線のデータを Table 10 (a)-(g)に示す。

Table 10 Adsorption isotherms of HMF onto silica gel and PMSG; (a) Non-modified, (b) 0.149 meq/g, (c) 0.261 meq/g, (d) 0.279 meq/g, (e) 0.497 meq/g, (f) 0.589 meq/g, (g) 0.668 meq/g.

(a)

Initial concentration c_0		Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)		Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e		$c_0 - c_e$		Amount adsorbed q_e	
[mg/L]	[mmol/L]			Raw	After cor.		[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/g]	[mmol/g]
101.1	0.8021	0.5044	0.05	0.5851	11.702	×20	98.87	0.7841	2.266	0.01797	0.225	0.00178
202.3	1.604	0.5023	0.05	0.3793	22.76	×60	192.46	1.526	9.822	0.07789	0.978	0.00775
404.6	3.209	0.5059	0.05	0.7644	45.86	×60	388.04	3.077	16.560	0.13133	1.637	0.01298
606.8	4.812	0.5058	0.05	0.6888	68.88	×100	582.86	4.622	23.981	0.19017	2.371	0.01880
809.1	6.416	0.5019	0.05	0.4562	91.24	×200	772.13	6.123	36.994	0.29337	3.685	0.02923
1011.4	8.021	0.5100	0.05	0.5661	113.2	×200	958.18	7.599	53.223	0.42207	5.218	0.04138

Correction value : 0.0000

(b)

Initial concentration c_0		Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)		Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e		$c_0 - c_e$		Amount adsorbed q_e	
[mg/L]	[mmol/L]			Raw	After cor.		[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/g]	[mmol/g]
101.7	0.8062	0.5040	0.05	0.3883	7.762	×20	65.52	0.5196	36.143	0.2866	3.586	0.02843
203.3	1.612	0.5007	0.05	0.7376	14.75	×20	124.66	0.989	78.676	0.62392	7.857	0.06230
406.7	3.225	0.5097	0.05	0.1445	28.86	×200	244.11	1.936	162.558	1.28912	15.946	0.12646
610.0	4.837	0.5061	0.05	0.1726	34.48	×200	291.68	2.313	318.321	2.52435	31.448	0.24939
813.3	6.450	0.5049	0.05	0.2348	46.92	×200	396.98	3.148	416.355	3.30179	41.231	0.32697
1016.7	8.062	0.5036	0.05	0.2294	45.84	×200	387.84	3.076	628.830	4.98676	62.433	0.49511

Correction value : 0.0002

(c)

Initial concentration c_0		Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)		Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e		$c_0 - c_e$		Amount adsorbed q_e	
[mg/L]	[mmol/L]			Raw	After cor.		[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/g]	[mmol/g]
100.7	0.7988	0.5036	0.05	0.4036	8.068	×20	68.11	0.5402	32.619	0.2587	3.239	0.02568
201.5	1.598	0.5010	0.05	0.7064	14.12	×20	119.38	0.947	82.091	0.65100	8.193	0.06497
402.9	3.195	0.5012	0.05	0.0928	18.52	×200	156.59	1.242	246.348	1.95359	24.576	0.19489
604.4	4.793	0.5019	0.05	0.1515	30.26	×200	255.96	2.030	348.441	2.76321	34.712	0.27528
805.9	6.391	0.5020	0.05	0.1592	31.80	×200	268.99	2.133	536.872	4.25751	53.473	0.42405
1007.3	7.988	0.5002	0.05	0.1955	39.06	×200	330.45	2.621	676.886	5.36785	67.662	0.53657

Correction value : 0.0002

(d)

Initial concentration c_0		Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)		Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e		$c_0 - c_e$		Amount adsorbed q_e	
[mg/L]	[mmol/L]			Raw	After cor.		[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/g]	[mmol/g]
101.1	0.8015	0.5015	0.05	0.2919	5.834	×20	49.20	0.3902	51.862	0.4113	5.171	0.04100
202.1	1.603	0.5002	0.05	0.3670	7.34	×20	61.92	0.491	140.215	1.11194	14.016	0.11115
404.3	3.206	0.5015	0.05	0.8167	16.33	×20	138.05	1.095	266.219	2.11117	26.542	0.21049
606.4	4.809	0.5004	0.05	0.0957	19.10	×200	161.49	1.281	444.905	3.52819	44.455	0.35254
808.5	6.412	0.5016	0.05	0.1153	23.02	×200	194.68	1.544	613.858	4.86802	61.190	0.48525
1010.7	8.015	0.5032	0.05	0.2076	41.48	×200	350.93	2.783	659.736	5.23184	65.554	0.51986
				Correction value :		0.0002						

(e)

Initial concentration c_0		Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)		Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e		$c_0 - c_e$		Amount adsorbed q_e	
[mg/L]	[mmol/L]			Raw	After cor.		[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/g]	[mmol/g]
100.7	0.7989	0.5016	0.05	0.0830	1.65	×20	13.82	0.1096	86.917	0.6893	8.664	0.06871
201.5	1.598	0.5013	0.05	0.0436	2.60	×60	21.81	0.173	179.667	1.42480	17.920	0.14211
403.0	3.196	0.5020	0.05	0.0932	5.57	×60	47.00	0.373	355.956	2.82281	35.454	0.28116
604.4	4.793	0.5022	0.05	0.0703	7.00	×100	59.07	0.468	545.366	4.32487	54.298	0.43059
805.9	6.391	0.5021	0.05	0.0446	8.86	×200	74.82	0.593	731.102	5.79780	72.804	0.57735
1007.4	7.989	0.5025	0.05	0.0593	11.8	×200	99.70	0.791	907.696	7.19823	90.318	0.71624
				Correction value :		0.0003						

(f)

Initial concentration c_0		Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)		Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e		$c_0 - c_e$		Amount adsorbed q_e	
[mg/L]	[mmol/L]			Raw	After cor.		[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/g]	[mmol/g]
101.7	0.8067	0.5020	0.05	0.0589	1.18	×20	9.83	0.0779	91.893	0.7287	9.153	0.07258
203.4	1.613	0.5026	0.05	0.0568	3.42	×60	28.77	0.228	174.669	1.38516	17.377	0.13780
406.9	3.227	0.5016	0.05	0.1196	7.19	×60	60.67	0.481	346.215	2.74556	34.511	0.27368
610.3	4.840	0.5025	0.05	0.1076	10.78	×100	91.07	0.722	519.250	4.11776	51.667	0.40973
813.8	6.453	0.5014	0.05	0.0581	11.66	×200	98.52	0.781	715.241	5.67202	71.324	0.56562
1016.6	8.062	0.5022	0.05	0.0784	15.72	×200	132.88	1.054	883.715	7.00805	87.984	0.69774

Correction value : -0.0002

(g)

Initial concentration c_0		Adsorbent [g]	Solution volume [L]	UV absorbance (after 1 week)		Dilution ratio	Equilibrium concentration c_e		$c_0 - c_e$		Amount adsorbed q_e	
[mg/L]	[mmol/L]			Raw	After cor.		[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/g]	[mmol/g]
102.5	0.8127	0.5009	0.05	0.0579	1.15	×20	9.57	0.0759	92.907	0.7368	9.274	0.07354
205.0	1.625	0.5023	0.05	0.0270	1.60	×60	13.38	0.106	191.578	1.51925	19.070	0.15123
409.9	3.251	0.5076	0.05	0.0931	5.57	×60	46.95	0.372	362.967	2.87841	35.753	0.28353
614.9	4.876	0.5043	0.05	0.2047	20.44	×100	172.84	1.371	442.043	3.50549	43.827	0.34756
819.8	6.502	0.5152	0.05	0.0580	11.54	×200	97.50	0.773	722.337	5.72829	70.103	0.55593
1024.8	8.127	0.5040	0.05	0.0758	15.10	×200	127.64	1.012	897.163	7.11470	89.004	0.70582

Correction value : 0.0003

付録 10 Benzothiophene, Naphthalene の検量線

4.6.5 節の吸着平衡実験において平衡濃度を決定する際に使用されたガスクロマトグラフィーによる Benzothiophene および Naphthalene の検量線のデータを Table 11 (a), (b)に示す。各検量線は重み付き回帰計算により計算された。

Table 11 Calibration line of (a) Benzothiophene and (b) Naphthalene solved in isoctane.

(a)

Benzothiophene [g]	Isooctane [g]	Concentration		AREA	AREA _{av}	Standard deviation, s	s ⁻²	Weight, w		
		[ppm]	[mmol/L]							
116	0.0020	17.2565	0.60	12020	12372	12286	12226	183.5102177	2.96947E-05	6.196163548
238	0.0041	17.2569	1.23	22298	22936	22745	22660	327.4482147	9.32642E-06	1.946068484
493	0.0085	17.2423	2.54	35631	35263	34450	35115	604.3114539	2.73828E-06	0.571375641
962	0.0166	17.2582	4.96	86294	87738	87867	87300	873.3180024	1.31116E-06	0.273588947
1894	0.0327	17.2627	9.77	179766	181606	172738	178037	4680.096295	4.56552E-08	0.009526509
3575	0.0617	17.2572	18.44	321486	335210	317004	324567	9485.910042	1.11133E-08	0.002318918
5487	0.0947	17.2582	28.30	502871	526526	496539	508645	15805.44958	4.00301E-09	0.000835275
7241	0.1250	17.2627	37.34	711537	736475	637913	695308	51245.91864	3.80786E-10	7.94557E-05
9099	0.1571	17.2665	46.92	870115	902853	769525	847498	69481.98847	2.07136E-10	4.32214E-05

Weighted line of regression AREA = 16334Conc. +2083

Slope 16334

Intercept 2083

S_{(x/y)w} 2767.85

(b)

Napthalene [g]	Isooctane [g]	Concentration		AREA	AREA _{av}	Standard deviation, s	s ⁻²	Weight, w		
		[ppm]	[mmol/L]							
0.0018	17.2387	104	0.56	10292	10176	10473	10314	150	4.46E-05	8.43333
0.0042	17.2489	243	1.31	25618	25183	24413	25071	610	2.69E-06	0.50742
0.0089	17.2386	516	2.79	53571	56740	51744	54018	2528	1.56E-07	0.02957
0.0161	17.2453	934	5.04	95644	99598	93945	96396	2900	1.19E-07	0.02246
0.0326	17.2423	1891	10.21	199565	191703	203333	198200	5934	2.84E-08	0.00537
0.0642	17.2435	3723	20.10	407955	416836	392652	405814	12233	6.68E-09	0.00126
0.0970	17.2441	5625	30.37	604141	522181	577497	567940	41808	5.72E-10	0.00011
0.1284	17.2414	7447	40.21	841129	808901	795106	815045	23619	1.79E-09	0.00034
0.1644	17.2476	9532	51.46	1070033	1019826	1091508	1060456	36788	7.39E-10	0.00014

Weighted line of regression AREA = 19873Conc. -908

Slope 19873

Intercept -908

S_{(x/y)w} 334.26

付録 11 Benzothiophene, Naphthalene の単成分・二成分系吸着等温線における Freundlich 係数

4.6.5 節の吸着平衡実験において得られた単成分・二成分系吸着等温線から決定した Benzothiophene および Naphthalene の Freundlich 係数を Table 12 に示す。

Table 12 Freundlich constant of Benzothiophene and Naphthalene adsorption onto silver loaded silica gel for single and binary component system.

Amount loading of silver	Adsorbates	Freundlich constant, k		Freundlich constant, $1/n$		Freundlich constant, n	
		single-component	binary-component	single-component	binary-component	single-component	binary-component
Q-6	Naphthalene	0.0060	0.0055	0.8319	0.8265	1.2021	1.2099
	Benzothiophene	0.0096	0.0094	0.7513	0.7443	1.3310	1.3435
0.00152 [mmol/g]	Naphthalene	0.0051	0.0042	0.9515	0.9818	1.0510	1.0185
	Benzothiophene	0.0092	0.0090	0.7952	0.8181	1.2575	1.2223
0.01170 [mmol/g]	Naphthalene	0.0041	0.0043	0.9435	0.9118	1.0599	1.0967
	Benzothiophene	0.0097	0.0096	0.7405	0.7450	1.3504	1.3423
0.20769 [mmol/g]	Naphthalene	0.0064	0.0053	0.8539	0.9334	1.1711	1.0714
	Benzothiophene	0.0102	0.0099	0.7777	0.8081	1.2858	1.2375
0.24212 [mmol/g]	Naphthalene	0.0068	0.0071	0.9334	0.9115	1.0714	1.0971
	Benzothiophene	0.0117	0.0117	0.8220	0.8075	1.2165	1.2384
0.28369 [mmol/g]	Naphthalene	0.0083	0.0073	0.8884	0.9284	1.1256	1.0771
	Benzothiophene	0.0126	0.0125	0.8121	0.8107	1.2314	1.2335
0.39945 [mmol/g]	Naphthalene	0.0067	0.0061	0.9320	0.9607	1.0730	1.0409
	Benzothiophene	0.0104	0.0123	0.8524	0.7991	1.1732	1.2514
0.43349 [mmol/g]	Naphthalene	0.0060	0.0057	0.9300	0.9648	1.0753	1.0365
	Benzothiophene	0.0123	0.0117	0.8246	0.8269	1.2127	1.2093

謝 辞

本論文は明治大学理工学部教授 古谷 英二 博士の御指導の下に、著者が古谷研究室において 2005 年から 2011 年まで研究を行った結果をまとめたものである。本研究を遂行するにあたり、終始適切な御指針をお示し下さると共に、公私にわたって懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜った古谷 英二 教授に心から感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

研究を行うにあたり御助言をいただき、かつ暖かい励ましの御言葉を戴いた明治大学兼任講師 田嶋 聖彦 博士に深く感謝の意を表します。

なお、明治大学理工学部教授 茅原 一之 博士および永井 一清 博士には本論文の内容につきまして細部にわたり御指導戴きました。心より御礼申し上げます。

また、学会発表や論文執筆の折に多くのご助言をいただいた Hungkuang University の Prof. Dr. Huan-Jung Fan および FDA の Dr. H.T. Chang、実験に必要な吸着剤提供してくださいました富士シリシア化学株式会社 伊藤 睦弘 博士、実験にご協力くださいました出光興産株式会社 宮本 真二 博士、草場 敏彰 氏、株式会社テクノメディアラボ 曾根高 則義 博士に心より御礼申し上げます。

明治大学理工学部応用化学科の諸先生ならびに明治大学職員、同学専任助手（博士後期過程所属）の方々には、多くの面でお世話になりました。心から御礼申し上げます。

他大勢の方々に支えられ、研究活動を遂行していくことができました。皆様に心から感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

最後に、実験に協力いただいた明治大学古谷研究室の諸氏に謝意を表します。

藤 平 淳

本研究に関連した研究論文および学会発表

報文

(1) Junpei Fujiki, Huan-Jung Fan, Hideo Hattori, Kiyohiko Tajima, Yung-Sen Tsai, Eiji Furuya, “Computer-aided design of surface modified adsorbent for adsorption of 5-hydroxy-methyl-furfural”, *Separation and Purification Technology*, 60 (2008) 223-229.

(2) Junpei Fujiki, Noriyoshi Sonetaka, Kian-Ping Ko, Eiji Furuya, “Experimental determination of intraparticle diffusivity and fluid film mass transfer coefficient using batch contactors”, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2010) 683-690.

(3) Junpei Fujiki, Eiji Furuya, “Computational study on optimization of a single fixed-bed adsorber for separation of a multi-component mixture”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Accepted for Publication.

(4) Junpei Fujiki, Eiji Furuya, “Determination of bed void fraction from fixed bed breakthrough curve”, *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Accepted for Publication.

Proceedings

(1) Hideo Hattori, Kiyohiko Tajima, Ted Chang, Junpei Fujiki, Eiji Furuya, “Computer-aided design of surface modified adsorbent”, *Proceedings of the 11th APCCHE Congress 2006*, Paper ID: 91, Kuala Lumpur, Malaysia, 27-30 August 2006.

(2) Junpei Fujiki, Eiji Furuya, “Dependency of amount adsorbed onto silica gel surface modified by silver”, *Proceedings of ICSST08, DP-24*, Karuizawa, Japan, 2-4 October 2008.

(3) Junpei Fujiki, Hiroshi Furuta, Eiji Furuya, “Application of molecular modeling simulator to studies on surface modification of silica gel particles”, *Proceedings of ICSST08, KP-08*, Karuizawa, Japan, 2-4 October 2008.

(4) Junpei Fujiki, Eiji Furuya, “Determination of intraparticle diffusivity and fluid-to-solid mass transfer coefficient”, WEEC8 Proceedings, ID: 1958, Montréal, Canada, 23-27 August 2009.

(5) Toshiaki Kusaba, Shinji Miyamoto, Junpei Fujiki, Eiji Furuya, “Determination of bed void fraction from fixed bed breakthrough curve”, Proceedings of CHISA2010, Serial Number: 0523, Prague, Czech Republic, 28 August - 1 September 2010.

学会発表

(1) Hideo Hattori, Kiyohiko Tajima, Ted Chang, Junpei Fujiki, Eiji Furuya, “Computer-aided design of surface modified adsorbent”, 11th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (11th APCChE), Kuala Lumpur, Malaysia, 27-30 August 2006.

(2) Kiyohiko Tajima, Hideo Hattori, Junpei Fujiki, Hiroshi Furuta, Eiji Furuya, “Computer-aided design of surface modified adsorbent”, 9th international conference on Fundamentals of Adsorption (FOA9), Giardini Naxos, Sicily, Italy, 20-25 May 2007.

(3) Junpei Fujiki, Eiji Furuya, “Dependency of amount adsorbed onto silica gel surface modified by silver”, The 8th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST08), Karuizawa, Japan, 2-4 October 2008.

(4) Junpei Fujiki, Hiroshi Furuta, Eiji Furuya, “Application of molecular modeling simulator to studies on surface modification of silica gel particles”, The 8th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST08), Karuizawa, Japan, 2-4 October 2008.

(5) 藤木淳平, 古谷英二, “攪拌方法が与える粒子内拡散係数への影響”, 分離技術会年会 2009, 明治大学生田キャンパス, 2009年6月12-13日.

(6) Junpei Fujiki, Eiji Furuya, “Determination of intraparticle diffusivity and fluid-to-solid mass transfer coefficient”, 8th World Congress of Chemical Engineering (WEEC8), Montréal, Canada, 23-27 August 2009.

(7) 藤木淳平, 古谷英二, “ステップ応答を用いた充填層空隙率の決定”, 化学工学会第75年会, 鹿児島大学郡元キャンパス, 2010年3月18-20日.

(8) Tatsuru Shinomiya, Junpei Fujiki, Seiji Ishibashi, Noriyoshi Sonetaka, Eiji Furuya, “Estimation of fluid film mass transfer coefficient by use of the shallow bed technique”, 10th international conference on Fundamentals of Adsorption (FOA10), Awaji, Japan, 23-28 May 2010.

(9) Toshiaki Kusaba, Shinji Miyamoto, Junpei Fujiki, Eiji Furuya, “Determination of bed void fraction from fixed bed breakthrough curve”, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA2010), Prague, Czech Republic, 28 August - 1 September 2010.