

博士論文

活性炭と通電加熱アルマイト触媒を用いた  
低濃度 VOCs 処理システムの研究と開発

**Research and Development of a Low Concentration  
VOCs Treatment Process using the Activated Carbon  
and the Electrically Heated Alumite Catalyst**

指導教員 亀山 秀雄 教授

東京農工大学 大学院工学府 応用化学専攻

山口 俊雄

2013 年 12 月

## 本研究実施の背景と目的

浮遊粒子状物質（以下「SPM」という）や光化学オキシダントがもたらす大気汚染の問題は、産業の成熟や発展とともに、解決すべき重要な課題となっている。現在でも SPM による人の健康への影響が懸念され、光化学オキシダントによる健康被害が数多く届出されており、これに緊急に対処することが必要とされている。SPM 及び光化学オキシダント生成の原因としては様々なものがあるとされているが、揮発性有機化合物（以下「VOCs」(volatile organic compounds の略)という。)はその一つとされている。VOCs とは、揮発性を有し大気中で気体状となる有機化合物の総称であり、トルエン、キシレン、酢酸エチルなど多様な物質が VOCs と定義されている。また、VOCs には嗅覚閾値濃度が 1ppm 以下の物質も多く、悪臭防止法或いは自治体の条例により特定悪臭物質として指定され、大気放出ガス中の VOCs 濃度が許容限度以下となるよう規制されている。

このため、SPM 及び光化学オキシダント対策の一環として、VOCs の排出を抑制するため、平成 17 年に大気汚染防止法施行例、施行規則が改正され、平成 18 年より VOCs の排出規制は施行された。排出量の抑制はベスト・ミックス方式という方法が取られ、VOCs 排出大規模装置には削減の義務を課し、中小規模装置には費用対効果の観点に立った自発的な取り組みによるものとした。削減目標として、平成 12 年度比で平成 22 年度までに大規模装置において全体排出量の 10%、中小規模装置において全体排出量の 20%を削減することとされた。

大規模装置の削減量はほぼ計画された通りとなったが、中小規模装置においては経済的理由からか、対策が遅れており、その後の削減は遅々としている。中小規模装置から放出される多くの VOCs 排ガスでは、排ガス中の VOCs ガスの濃度は低く、濃度変動も大きいとされ、排出量規模は比較的小さく流量変動は大きい傾向にあるとされている。

このような VOCs ガスを低コストで、地球環境への影響を最小として処理できるよう、処理のための追加の燃料やエネルギーを極力抑えた、そして設備費が廉価で保守の容易な処理装置が要請されている。そのための方式として、特に自然しにくい低濃度 VOCs ガスを吸着設備で濃縮し、濃縮された VOCs ガスを、補助燃料或いは追加のエネルギーを無くすか或いは最小限として、燃焼或いは回収処理することが望まれている。

係る技術を研究開発する上で、必要とされる吸着技術や燃焼工学、およびそれらを十分機能させるためのプロセスエンジニアリングは化学工学が最も得意とする分野である。本研究は、化学工学が社会および産業の発展に大きく貢献できる重要テーマの一つと考えられる。

そこで、省エネ型で、低コストで保守が容易、地球環境への影響が小さい等の特長を持った、新たな VOCs 処理システムの実現を目的として本研究を実施することとした。

# 活性炭と通電加熱アルマイト触媒を用いた 低濃度 VOCs 処理システムの研究と開発

## 本論文の要旨

東京農工大学 山口 俊雄

第1章「緒論」には、研究開発を実施するに当たり、前もって実施した調査・検討結果を記述した。研究開発の根幹をなす吸着技術を中心として、VOCs 処理技術およびそれらの関連技術について文献及び技術資料を調査し、レビューと検討を行った。対象とした主たる VOCs ガスとしては、VOCs 排ガスの中で大気への排出量が最も多いトルエンガスを選択した。またこれまで、我が国の VOCs 排ガス対策では、VOCs 回収が容易な VOCs 濃度の比較的高い排ガスを中心として行われてきた。そこで今回、濃度の低いトルエンガスを主対象とした調査・検討を行った。

実施した主な調査及び検討項目は下記のとおりである。

- (1) 吸着技術の応用分野及びこれまでの発展概要
- (2) VOCs ガスに関する排出規制、処理技術の現状
- (3) 活性炭などによる VOCs 吸着・濃縮技術、および処理システムの調査
- (4) VOCs 処理用活性炭製造に関する調査
- (5) まとめ（成果と考察）において本研究関連分野について俯瞰し、本研究の新規性についてレビューを行った。

VOCs の処理は今後ますます重要になると予想され、VOCs 処理での費用対効果について再考することにより、国内のみならず、今後、排出抑制が必要となる環境後進国においても、より受け入れやすい VOCs 処理技術の開発と普及に向けて大いに貢献できるものと考えられる。

第2章は本研究遂行の上で必要とされる基礎データの取得および検討ツールの研究開発或いはそれらの妥当性および信頼性について記述した。

本研究では VOCs ガスとして代表的なトルエンを選択し、市販の椰子がら粒状活性炭を充填した固定層を用いて、ガス流通法により吸着実験を実施した。トルエン低濃度領域 50~1600 ppm（主として自然し難い 500 ppm 以下）、温度 30~180℃、流速 0.18~0.55 m·s<sup>-1</sup> で吸着実験を行い、最初に、吸着平衡、及び定形濃度分布の形成を前提とする MTZ 法（定形物質移動帯の解析による）により気相濃度基準総括物質移動容量係数（以降、濃度基準総括物質移動容量係数と記載）を算定し、吸着平衡及び吸着速度に関する特性を明らかにした。つぎに Langmuir 式、濃度基準総括物質移動容量係数を変数とする濃度基準線形推進力近似法モデル（以降 LDFC モデルと記載）に基づく数値計算による破過曲線と、実験で得られた破過曲線との非線形回帰によるカーブフィッティング（以降、LDFC カーブフィッティング法と記載）により、濃度基準総括物質移動容量係数を算定し、吸着特性を明らかにした。同時に、MTZ 法で算定された濃度基準総括物質移動容量係数との比較により、LDFC カーブフィッティング法に基づく濃度基準総括物質移動容量係数算定法の妥当性及び有用性を検討した。上記実験範囲において、吸着平衡は Langmuir 式で表現できることを確認した。濃度基準総括物質移動容量係数に関して、常温域では吸着層入口ガスのトルエン濃度の影響は小さく、ガス流速、吸着温度の影響が大きいことを定量的に確認した。また、実験領域での LDFC カーブフィッティング法の適用は、妥当性があると同時に、効率の良い手法であることを明らかにした。LDFC 近似法が吸着システム

および関連技術の開発と設計において、有用かつ有効な解析法であることを確認した。

これらの成果は下記の査読付きの学術論文として掲載された。

山口 俊雄、井内 諒、青木 和也、桜井 誠、亀山 秀雄：「活性炭による低濃度トルエン吸着での MTZ 法および LDF モデル使用非線形回帰による吸着特性の検討」、化学工学論文集，第 39 巻，第 1 号，pp. 18-27 (2013)

第 3 章は、ラボ試験結果に基づいて、新たな VOCs 処理システムの開発、プロセス評価、課題の抽出等について記述している。

本研究では、固定層を用いた活性炭による吸着濃縮操作と通電アルマイト触媒燃焼を組み合わせた新 VOCs 処理プロセスについて提案した。自然しにくい或いは困難な低濃度 VOCs ガスの処理に関して、吸着濃縮操作において脱離ガス（パージガス）を少なくして VOCs ガスを濃縮し、自燃可能あるいは燃焼に必要な補助燃料或いはエネルギーを最小とする処理システムについて検討を行った。そして提案する新プロセスの優位性について定量的な報告を行った。

VOCs ガスの吸着分離・脱着・濃縮について、ラボ試験結果をもとに計算手法の妥当性を確認した。実装置での繰り返しの吸脱着操作を想定し、濃縮度を変更した場合での濃縮度の、システムへの影響について脱離温度をパラメーターとして検討を行った。提案するシステムが省エネ化、およびコスト低減に有効であることを示した。

これらの成果の一部は、台湾で昨年 11 月 11 日から 14 日まで開催された ASCON-IEEChE 2012 ((Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering)においてペーパーを提出し、口答発表を行った。これらの結果踏まえて、論文を *J. Chem. Eng. Japan*,へ投稿し、下記査読付き学術論文として掲載が決定している。

**Toshio Yamaguchi, Kazuya Aoki, Makoto Sakurai, Hideo Kameyama: 「Development of New Hybrid VOCs Treatment Process using Activated Carbon and Electrically Heated Alumite Catalyst」, *J. Chem. Eng. Japan*, 46(12), (2013)**

第 4 章は、実用装置で取り扱うことの多い多成分系 VOCs ガスの対処を目的とした、VOCs 2 成分系ガスの処理に関する研究の結果を記述した。

本論文では VOCs ガスとして代表的なトルエンと酢酸エチルを選択し、市販の椰子がら粒状活性炭を充填した固定層を用いて、ガス流通法により酢酸エチル単成分とトルエン-酢酸エチル混合ガスでの吸着および脱着濃縮実験を実施した。トルエン濃度領域 50~2000 ppm, 酢酸エチル濃度領域 50~300 ppm, 温度 30~180℃, 流速 0.18~0.55 m·s<sup>-1</sup> で吸着実験を行い、最初に、吸着平衡、及び定形濃度分布の形成を前提とする MTZ 法（定形物質移動帯の解析による）により気相濃度基準総括物質移動容量係数（以降、濃度基準総括物質移動容量係数と記載）を算定し、吸着平衡及び吸着速度に関する特性を明らかにした。つぎに Langmuir 式、濃度基準総括物質移動容量係数を変数とする濃度基準線形推進力近似法モデル（以降 LDFC モデルと記載）に基づく数値計算による破過曲線と、実験で得られた破過曲線との非線形回帰によるカーブフィッティング（以降、LDFC カーブフィッティング法と記載）により、濃度基準総括物質移動容量係数を算定し、吸着特性を明らかにした。

上記実験範囲において、吸着平衡は単成分系では Langmuir 式、2 成分系では



Langmuir-Extended 式で表現できることを確認した。また、2 成分系ガスの吸脱着速度は、2 成分系ガスでの吸着平衡・組成によって大きく変化することが分かった。2 成分系実験領域においても、LDFC モデルが、研究開発、設計などにおいて妥当性があると同時に、有用性の高い手法であることを明らかにした。

これらの成果は下記の査読付き学術論文として掲載が決定している。

山口 俊雄、青木 和也、桜井 誠、亀山 秀雄：「TSA 法による除去・濃縮を目的とした低濃度トルエン-酢酸エチル混合ガスの活性炭における吸脱着特性」, 化学工学論文集, 第 40 巻, 1 号 (2014)

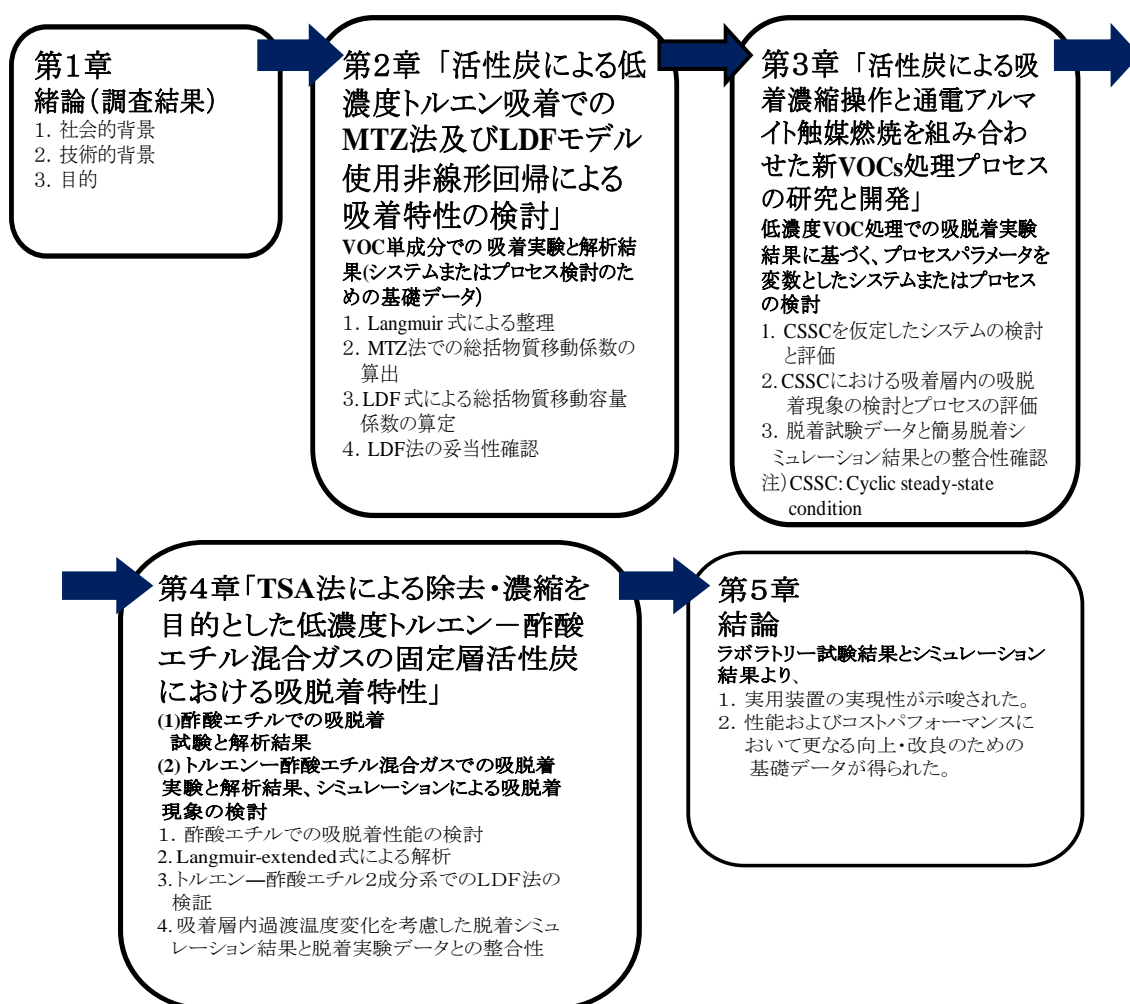
以上をまとめて第 5 章では、本研究開発で得られた成果と残された課題を摘出し今後の方向性について考察する。本研究の成果は、産業の発達、産業構造の転換、社会状況変化の中で産業および社会の持続的発展に貢献するとともに、関連分野での研究開発推進に役立つものと考ええる。また、化学工学が今後取り組むべき新たなテーマ、方法、方向性などを例示するものとする。

尚、参考として次ページ表 1 に研究領域・手法とオリジナリティ、表 2 に論文の構成を示す。

表 1 研究領域・手法とオリジナリティ

<b>領域(TSA,VOCs処理システム)</b>	
TSA(固定層)	低濃度VOCs(を吸着) (2,3,4章) パージガス量低(による脱着・濃縮) (3,4章)
成分数	トルエン、酢酸エチル(単成分) (2,3,4章) トルエンー酢酸エチル(2成分) (4章)
システム評価	VOCs吸着・除去・脱着・濃縮・触媒燃焼 (3章)
<b>実験手法(主)</b>	ガス流通法(吸着層:30~180℃)
<b>計算モデル</b>	Extended-Langmuir (Temperature-dependent) (3,4章) LDF法(数値計算法)(Cyclic 計算を含む) (2,3,4章)

表 2 論文の構成



## 目次

第1章 緒論	1
1.1 本章の内容と構成	2
1.2 吸着技術の応用分野	2
1.3 吸着技術の学術的進歩と産業界での発展	3
1.4 VOCs 排出状況と対策	5
1.5 VOCs ガス処理システムと吸着・濃縮技術	9
1.5.1 VOCs 排ガス処理システムの選択	9
1.5.2 VOCs ガス濃縮、処理システム	11
1.6 吸着平衡	13
1.7 吸着での物質移動	25
1.8 固定層吸着と破過曲線	29
1.9 関連技術でのトピックス	47
1.10 まとめ（成果と考察）	51
引用文献	52
第2章 活性炭による低濃度トルエン吸着での MTZ 法および LDF モデル使用非線形回帰 による吸着特性の検討	54
2.1 要旨	55
2.2 緒言	55
2.3 実験装置および解析方法	58
2.3.1 吸着材	58
2.3.2 実験装置	58
2.4 実験結果と解析結果	59
2.4.1 吸着平衡	59
2.4.2 吸着速度	60
2.5 考察	67
2.5.1 吸着平衡	67
2.5.2 総括物質移動容量係数と LDFC カーブフィッティング法	69
2.6 結言	70
記号	71
参考・引用文献	72
第3章 活性炭による吸着濃縮操作と通電アルマイト触媒燃焼を組み合わせた新 VOCs 処理プロセスの研究と開発	75
3.1 要旨	76

3.2 緒言	76
3.3 数学的モデル	77
3.3.1 吸脱着モデル	77
3.3.2 システムエネルギー収支	78
3.4 実験装置と実験結果	79
3.4.1 実験装置	79
3.4.2 吸着平衡と速度	80
3.4.3 脱離実験と実験結果	81
3.5 新 VOCs 処理プロセスの評価	84
3.5.1 システム評価のための基本条件	84
3.5.2 システム効率	84
3.5.3 TSA サイクル定常状態のシミュレーション	86
3.5.4 VOCs 濃縮度の電力消費量と装置費に及ぼす影響	87
3.6 結言	88
記号	88
参考・引用文献	90
第4章 TSA 法による除去・濃縮を目的とした低濃度トルエン-酢酸エチル混合ガスの 固定層活性炭における吸脱着特性	91
4.1 要旨	92
4.2 緒言	92
4.3 理論	94
4.3.1 吸着平衡	94
4.3.2 TSA 吸脱着基礎式	94
4.4 実験装置および解析方法	95
4.4.1 吸着材	95
4.4.2 実験装置	95
4.5 実験結果と考察	96
4.5.1 吸着平衡	96
4.5.2 吸着破過曲線	98
4.5.3 濃縮脱離実験	100
4.6 結言	103
記号	103
参考・引用文献	105
第5章 緒論	107
謝辞	109
付録 本論文に関係する投稿論文、主な学会発表一覧	110

# 第 1 章

## 緒論

# 第1章 緒論

## 1.1 本章の内容と構成

研究開発実施にあたり、研究を進める上で根幹をなす吸着技術を中心として、VOCs 処理技術およびそれらの関連技術について調査を実施した。本章では調査結果とその考察を以下の構成で示す。

- 1) 吸着技術の応用分野と VOCs 処理システムの概要
  - 1.2 吸着技術の応用分野
  - 1.3 吸着技術の学術的進歩と産業界での発展
  - 1.4 VOCs 排出状況と処理対策
  - 1.5 VOCs 処理システムと吸着・濃縮技術
- 2) 吸着技術
  - 1.6 吸着平衡
  - 1.7 吸着での物質移動
  - 1.8 固定層吸着と破過曲線
- 3) 関連技術
  - 1.9 関連技術でのトピックス
- 4) まとめ
  - 1.10 まとめ（成果と考察）

## 1.2 吸着技術の応用分野

吸着(Adsorption)は収着 (Sorption operation) の 1 つとして、下記のように定義されることがある。 Adsorption, ion exchange and chromatography are sorption operations, in which certain components of a fluid phase, called solutes, are selectively transferred to insoluble rigid particles suspended in a vessel or packed in a column.

“Sorption”は一般的に”includes selective transfer to the surface and/or into the bulk of a solid or liquid” Absorption of gas species into a liquid and penetration of fluid species  
2 相系での相変化としては気相－固体系、液－固体系が主な扱いであるが、技術的取り扱いをする上で、特に吸着平衡、吸着速度を取り扱う上で異なる部分もある。本報告では気相－固体系を中心に述べる。

吸着技術は他の分離技術に比べ次のような特長を持っている。  
—流体中に含まれる僅かな不純物の除去、高い除去率を得るのに有利  
—蒸留等の他分離技術では、多大なエネルギー或いは高コストな装置を必要とする、沸点の近い物質の分離、或いは分離不可能な共沸化合物の分離に有効  
—吸着技術の利用は当初は Purification が主体であった。その後 Bulk separation に応用されるようになった。それらの実施例を表 1.2.1 に示す。  
—また吸着システムの最適化に基づく、吸着材再生方式の違いにより吸着技術は一般的に表 1.2.2 のように分類される。

一方、吸着に使用される吸着材は当初活性炭、シリカゲルが主体であったが、その後 1960 年代にゼオライトが開発され、吸着材として多量に使用されるようになった。更に新たな吸着材が次々と開発され、すでに一部は工業的に使用されている。

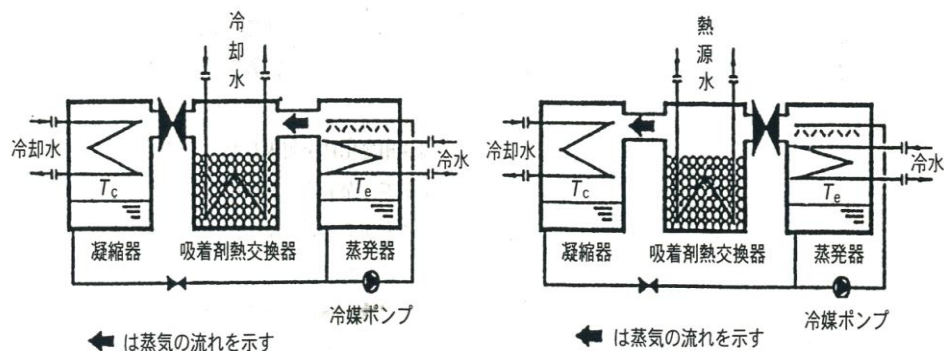
表 1.2.1 吸着技術の利用

Purification	大気汚染ガスの処理、排水処理、 高純度物質への精製（不純物の除去）、重金属除去等
Bulk separation	空気分離、ハイドロカーボン等プロセスでの分離、 溶剤の回収等

表 1.2.2 吸着技術の利用<sup>1,2)</sup>

技術方式	利用形態
TSA	大気汚染処理、水処理、溶剤回収、 ガス濃縮、空気浄化、吸着ヒートポンプ
VSA	空気分離
PSA	プロセスガス分離（バルク）、ガス回収、空気分離
SMB(Simulated moving bed)process/Chromatography	プロセスガス分離
その他	重金属除去、水銀除去、ガス貯蔵

注) 吸着技術を応用した省エネ機器として、吸着ヒートポンプの基本動作原理については以下の図 1.2.1 に示す。



吸着、冷却水製造工程

吸着材再生工程（熱源水）

図 1.2.1 吸着式ヒートポンプの基本動作原理<sup>3)</sup>

### 1.3 吸着技術の学術的進歩と産業界での発展

表 1.3.1 と表 1.3.2 に吸着技術の学術的進歩と産業界における発展を対比して示す。1950 年代に PSA（Pressure Swing Adsorption）技術が開発され、吸着技術が Bulk separation に適用されるようになった。1960 年代、有機化合物の吸着において表面拡散（Surface diffusion）が提唱された。学術的進歩として解析解による破過曲線の検討が進んだ。

1970 年代以降の吸着技術等の発展状況を表 1.3.2 に示す。学術的進歩として、二元細孔多孔質体内表面拡散の提唱が認められ、吸着速度の解析に表面拡散モデルが本格的に導入された。

大気汚染等の公害問題、オイルショックなどの発生により溶剤の回収、PSA 法による省エネプロセスが開発され、石油精製等の分野で本格的に使用されるようになった。またエレクトロ産業などの他の産業の発展も含め、地球環境問題の高まりとともに、環境対策と

して吸着技術が応用されるようになり、健康に悪影響を及ぼす微量物質の除去など空気・水の清浄化などに使用されるようになった。

一方コンピュータの普及により、数値計算による解析技術や設計ツール、また制御技術のデジタル化が進展した。20 世紀までに吸着技術、操作法がほぼ確立した。

先端技術の進歩とともに、分子レベルでの検討が進み、新たな吸着剤の開発が本格化し、分析法の進展、分子シミュレーション技術の進化が起こった。

表 1.3.1 吸着技術の発展 (1)<sup>1,2)</sup>

学術的進歩		産業界における進歩等
Polanyi 吸着ポテンシャル説を提案(1914)	1900	初頭 粉末活性炭の製造特許 第一次世界大戦 (1914～1918)
Langmuir が単分子層吸着説を発表(1918)		
Freundlich が吸着式を提案(1926)		
	1930	ヤシ殻活性炭の利用
Brumauer 等ゼオライトの研究が進む(1945)	1940	
固定層吸着解析・設計法進展	1950	分析技術・機器の進歩 Skarstrom シリカゲルを用いた PSA 法空気脱湿装置を発表(1959)
粒内拡散の研究が注目される		
Michaels 曲線単一成分子系の解析に		
MTZ 法を提案(1952)		
Dubin 式 (吸着ポテンシャル説) の発展	1960	PSA 操作法の進歩
(DR 理論(1960)他)		
r-ζ (ジータ) 法提案 (1965)		
Myers 吸着相理想溶液説提案		
二元細孔多孔質体内拡散 (表面拡散) の		
説明進む		

表 1.3.2 吸着技術の発展 (2)<sup>1,2)</sup>

学術的進歩		産業界における進歩等
二元細孔多孔質体内表面拡散、Sladek ら	1970	溶剤蒸気の回収・除去の検討・実施 PSA 法の応用始まる 第一次オイルショック (1974)
表面拡散係数に関する提案 (1974)		
数値計算法の進展		
Toth 式の提案 (1983)	1980	PSA 法水素精製などのガス分離法へ 普及、ハイシリカゼオライトの出現 計算機の進展・普及、制御・分析機 器の進歩 (制御機器のデジタル化) 海外での VOCs 処理技術の進展
吸着操作の分子シミュレーション技術発展	1990	
密度一般関数による細孔の解析 (1999)		
メソポーラスシリカ (1990)、メソ多孔性		地球温暖化防止対策開始、エレクト ロ産業の発展、フロン系溶剤の使用 中止悪臭防止法改正法施行 (1996)
カーボンなどの出現 (1999)		
固体表面の研究が進展、新たな吸着剤の	2000	
開発(金属-有機構造体 (MOF) あるいは	～	吸着材、吸着技術、操作法・設計法が ほぼ確立、VOCs 排出量削減目標策定 (2006) (本格施行 2010)
多孔性金属錯体と呼称の出現)、バイオマス・		
廃材・廃棄物等からの活性炭の製造など)		

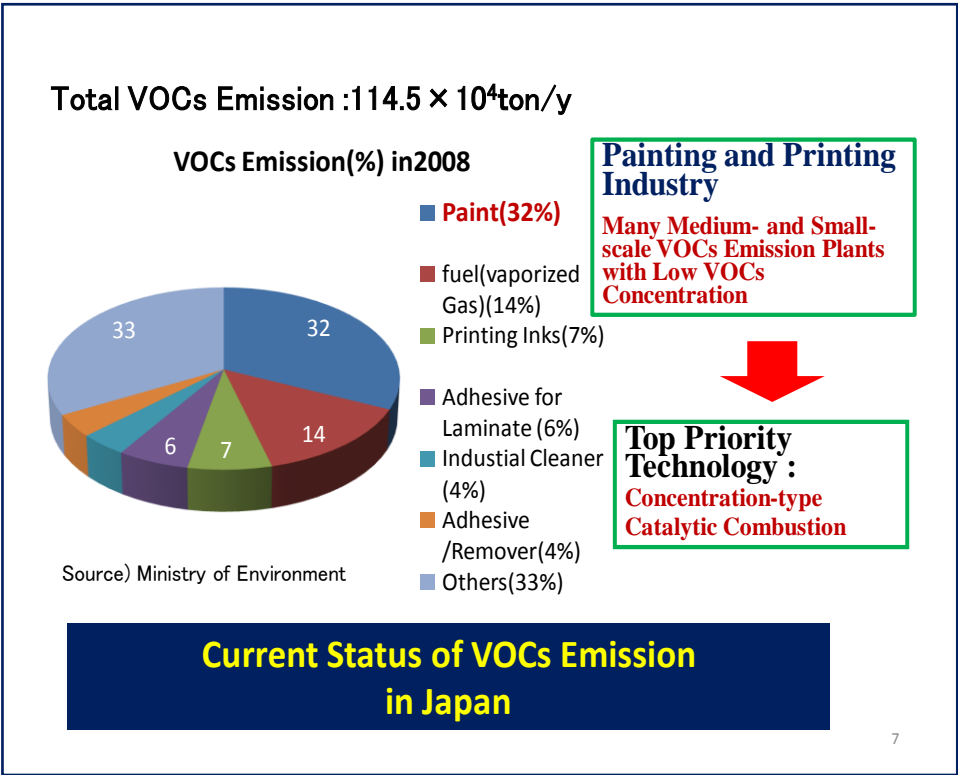


# 1.4 VOCs 排出状況と対策

## 1.4.1 VOCs の排出状況

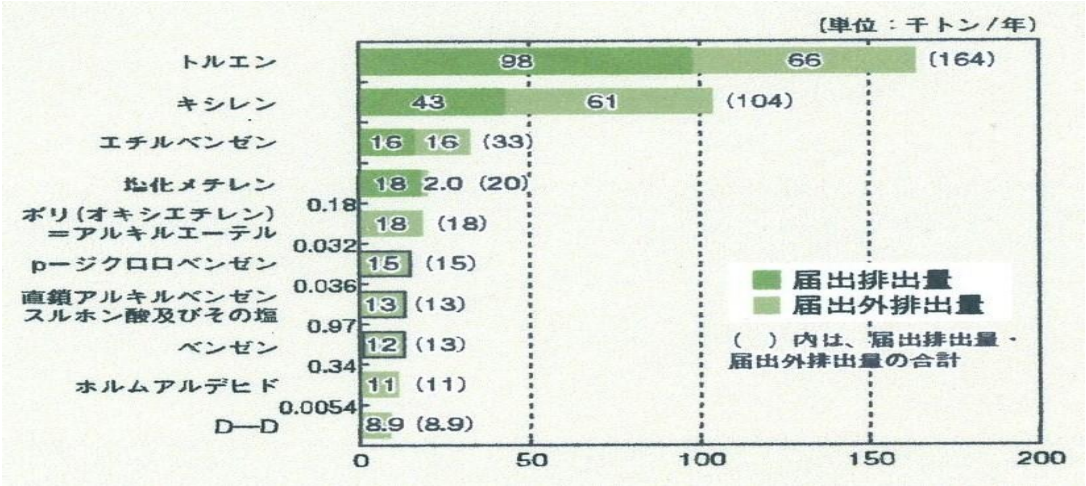
VOCs は悪臭物質としてのみならず、大気汚染物質として、企業からの排出量が政府により監視されるようになった。産業別の排出量を表 1.4.1 に示す。

表 1.4.1 産業別 VOCs 排出量（平成 20 年度）<sup>4)</sup>



物質ごとの VOCs 排出量上位 10 を表 1.4.2 に示す。トルエンの排出量が最も多い。

表 1.4.2 届出排出量・届出外排出量上位 10 物質（平成 19 年度分）<sup>4)</sup>



## 1.4.2 VOCs 排出規制と方策

### 1.4.2.1 悪臭防止法による VOCs ガスの排出規制

我が国での排出規制は、古くは VOCs の悪臭対策として、悪臭防止法ならびに幾つかの地方自治体の条例によって規制されてきた。VOCs ほかにおい物質の嗅覚閾値を表 1.4.3 に示す。

表 1.4.3 におい物質の嗅覚閾値濃度<sup>5)</sup>

におい物質の嗅覚閾値濃度			
におい物質	嗅覚閾値 p p m	におい物質	嗅覚閾値 p p m
アンモニア	1.5	m-キシレン	0.041
シクロメタン	160	p-キシレン	0.058
クロホルム	3.6	酢酸メチル	1.7
トリクロエチレン	3.9	酢酸エチル	0.87
四塩化炭素	406	アセトン	42
テトラクロエチレン	0.77	メチルエチルケトン	0.44
メチルアルコール	33	メチルイソブチルケトン	0.17
イソプロピルアルコール	26	オゾン	0.0032
イソブチルアルコール	0.011	フェノール	0.0056
トルエン	0.33	ホルムアルデヒド	0.5
o-キシレン	0.38	アセトアルデヒド	0.0015

トルエン等多くの VOCs の嗅覚閾値は 1ppm 以下となっている。

悪臭防止法での特定悪臭物質の規制基準を表 1.4.4 に示す。トルエンの許容濃度は 10～60ppm となっている。

表 1.4.4 特定悪臭物質の規制基準

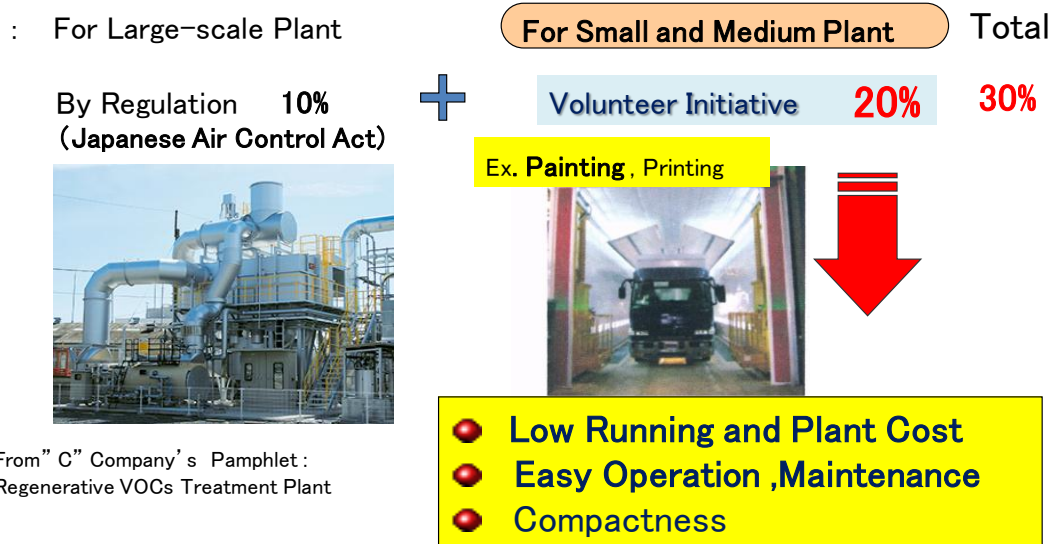
特定悪臭物質 (施行令第 1 条)		許容限度(大気中の含有率) (施行規則第 2 条別表第 1) 知事がこの範囲内で定める(法 4.1)	
1	アンモニア	1ppm 以上	5ppm 以下
2	メチルメルカプタン	0.002	～ 0.01
3	硫化水素	0.02	～ 0.2
4	硫化メチル	0.01	～ 0.2
5	二硫化メチル	0.009	～ 0.1
6	トリメチルアミン	0.005	～ 0.07
7	アセトアルデヒド	0.05	～ 0.5
8	プロピオンアルデヒド	0.05	～ 0.5
9	ノルマルブチルアルデヒド	0.009	～ 0.08
10	イソブチルアルデヒド	0.02	～ 0.2
11	ノルマルバレールアルデヒド	0.009	～ 0.05
12	イソバレールアルデヒド	0.003	～ 0.01
13	イソブタノール	0.9	～ 20
14	酢酸エチル	3	～ 20
15	メチルイソブチルケトン	1	～ 6
16	トルエン	10	～ 60
17	スチレン	0.4	～ 2
18	キシレン	1	～ 5
19	プロピオン酸	0.03	～ 0.2
20	ノルマル酪酸	0.001	～ 0.006
21	ノルマル吉草酸	0.0009	～ 0.004
22	イソ吉草酸	0.001	～ 0.01
測定の位置 (図 3.7 参照)		敷地境界線の 地表における規制基準	

(出典)「悪臭防止法施工規則」第 2 条別表 1 ほか(平成 20.12.1 環令 16)

#### 1.4.2.2 VOCs ガス排出量削減の方式と目標値<sup>5)</sup>

Reduction Target of VOCs Emissions in  
2006: **30%** Reduction of the total in 2000

### Current Status & Problem



### Japanese Government Framework of Reducing the VOCs Emission

図 1.4.1 我が国の VOCs 削減方策

#### 1.4.3 関連業界での VOCs 排出量削減取組み状況

産業別排出量で最も多いとされる、塗装業界での取組み状況および現状での主な課題を表 1.4.5 に示す。

表 1.4.5 我が国塗装業界での取組み状況と現状での主な課題<sup>5)</sup>

平成22年11月16日(財)表面技術協会主催の講演会での  
配布資料中“講演要旨”より抜粋引用

- VOC規制は2010年度末までの法改正を控えて、VOC削減は、生産量の落ち込みに比例して減ってきているが、実質的な対策での削減はほとんどない。
- また、VOC削減の目的である光化学スモッグは減少していない。
- 現在、自主的取組みの分野にて、行政が削減推進へ取組みを加速させているが、コストなど課題が立ちはだかり、効果が出るまでには至らない。
- その対策技術は法規制事業者と自主的取組事業者では大きく異なり、それぞれの規模での適応技術が必要で両者とも開発が急がれる。

表 1.4.6 に示すように、コストなどの課題からか、特に中小規模事業所での削減がほとんど進んでいない状況にあり、低価格の VOCs 処理設備が要請されている。

表 1.4.6 塗装業界における VOCs 処理・回収装置での課題 1,5)

処理方式 項目	塗装ブース	乾燥炉
風量	毎分 100～3000 m <sup>3</sup>	毎分 10～300 m <sup>3</sup>
VOC 濃度	50～500 ppm	100～3000 ppm
VOC 量	1.5～450 kg <sup>h</sup> <sup>-1</sup>	0.3～300 kg <sup>m</sup> <sup>-1</sup>
VOC 種類	3～8	2～5
含有物 (気体以外)	ミスト ダスト	やに
温度	常温	80～250℃
回収方式	吸着	冷却凝縮

#### 1.4.4 VOCs 排出ガスコンディションと VOCs 処理方式

処理方式を検討する上で重要となる要素は、ガス流量と VOCs 濃度である。

図 1.4.2 に排出 VOCs ガス条件と処理方式との関係を示す。

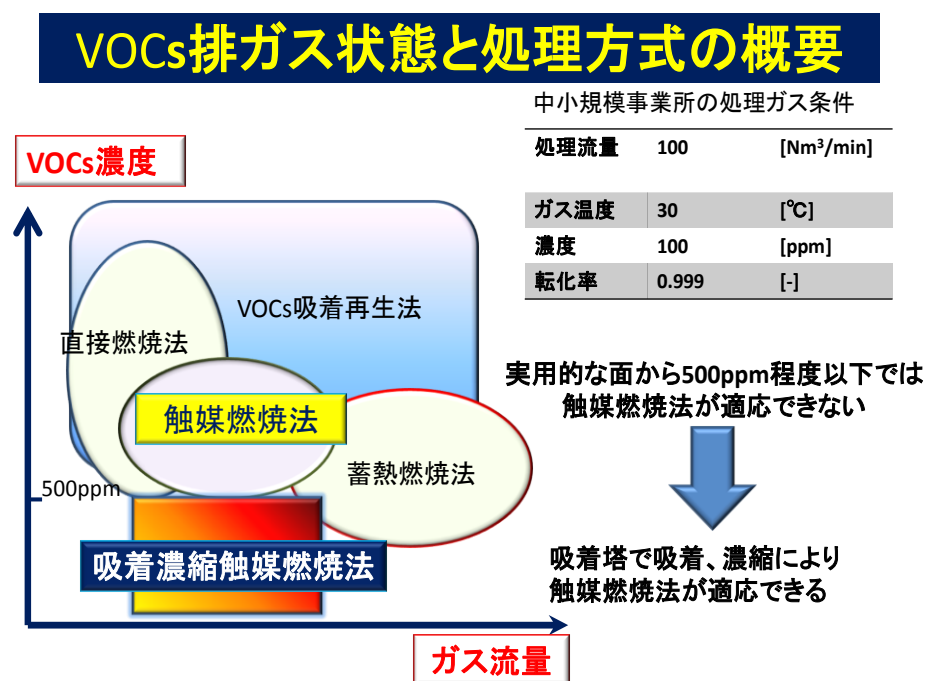


図 1.4.2 排出 VOCs ガス条件と処理方式

塗装業界における排出される VOCs ガスの性状と状態と適用装置<sup>5)</sup>の関係を図 1.4.3 に示す。

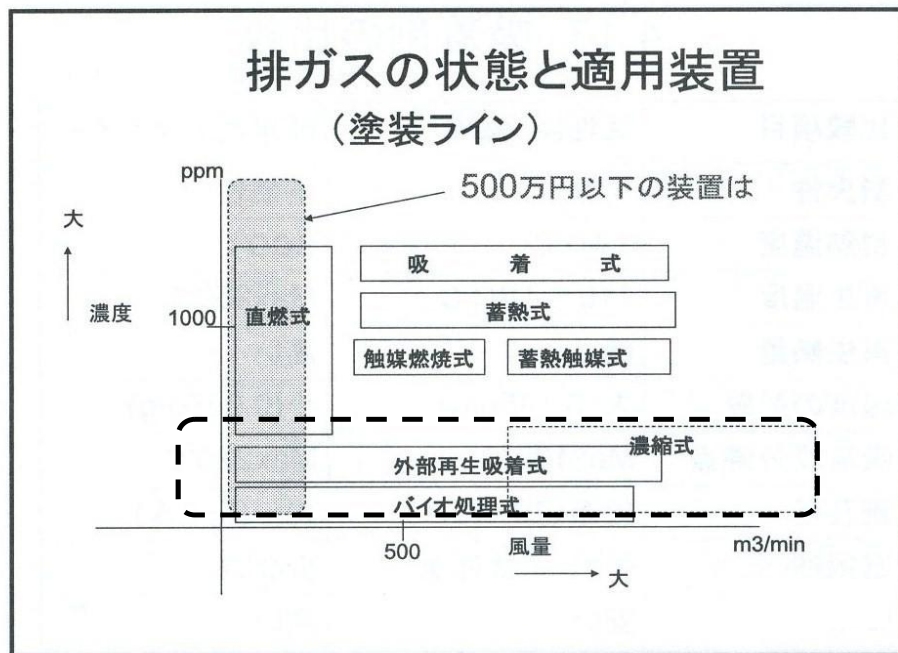


図 1.4.3 排ガス VOCs 性状と適用装置<sup>5)</sup>

関連して、使用される主な吸着剤の制約特性を表 1.4.6 に示す。

表 1.4.6 主な吸着剤の比較と制約条件<sup>5)</sup>

項目 \ 吸着剤	活性炭（繊維）	疎水性ゼオライト
耐火性	可燃性	不燃性
耐熱温度	140℃	800℃
再生温度	110℃～130℃	Max 250℃
再生熱量	低い	高い
湿度の影響	大 (0.145 gg <sup>-1</sup> )	小 (0.035 gg <sup>-1</sup> )
吸着成分沸点	Max 130℃	Max 220℃
細孔径	分布 (10～40Å)	均一 (5～8Å)
選択性	ケトン系要注意	少ない
価格	廉価	高価

## 1.5 VOCs 処理システムと吸着・濃縮技術

### 1.5.1 VOCs 排ガス処理システムの選択

大きく回収プロセスと燃焼処理プロセスに分かれる。図 1.5.1 に一般的な VOCs 排ガス処理システムの選択手順を示す。

VOCs 排ガス処理設備の設計にあたって、我が国での主な法規制は大気汚染防止法、労働安全衛生法、悪臭防止法、自治体の条例などである。処理すべき VOCs 排ガス中の VOCs 濃度が低い場合、濃縮することによって、使用エネルギーの低減および設備コスト削減を



図れるかどうかの検討が必要である。  
 その他熱効率向上のための蓄熱型システムを採用する場合もある。

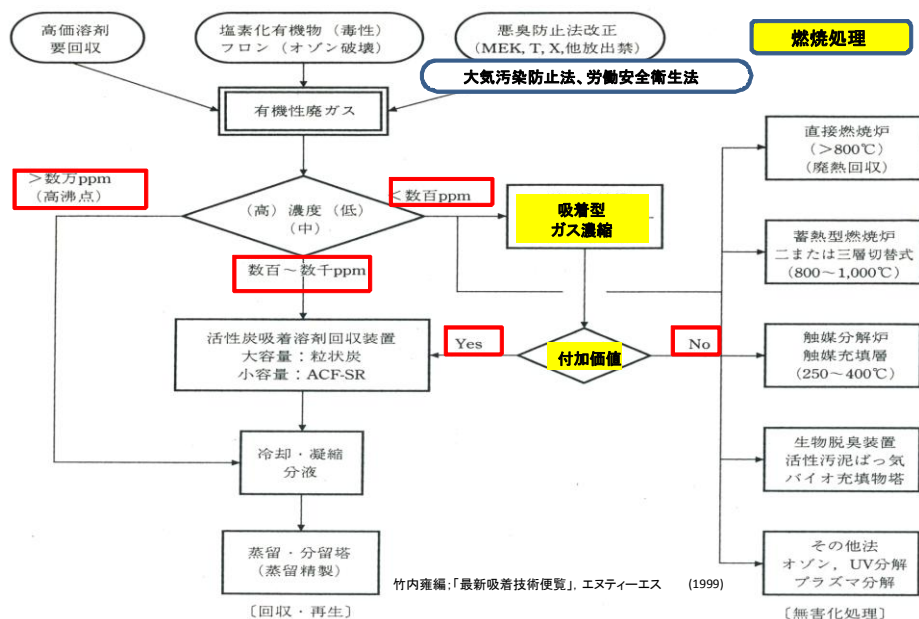


図 1.5.1 VOCs 排ガス処理システムの選択 <sup>6)</sup>

図 1.5.2 に 溶剤を回収する場合と無害化处理する場合の経済性の検討例を示す。コストデータは古いものであるため、検討方法の参考例として紹介する。

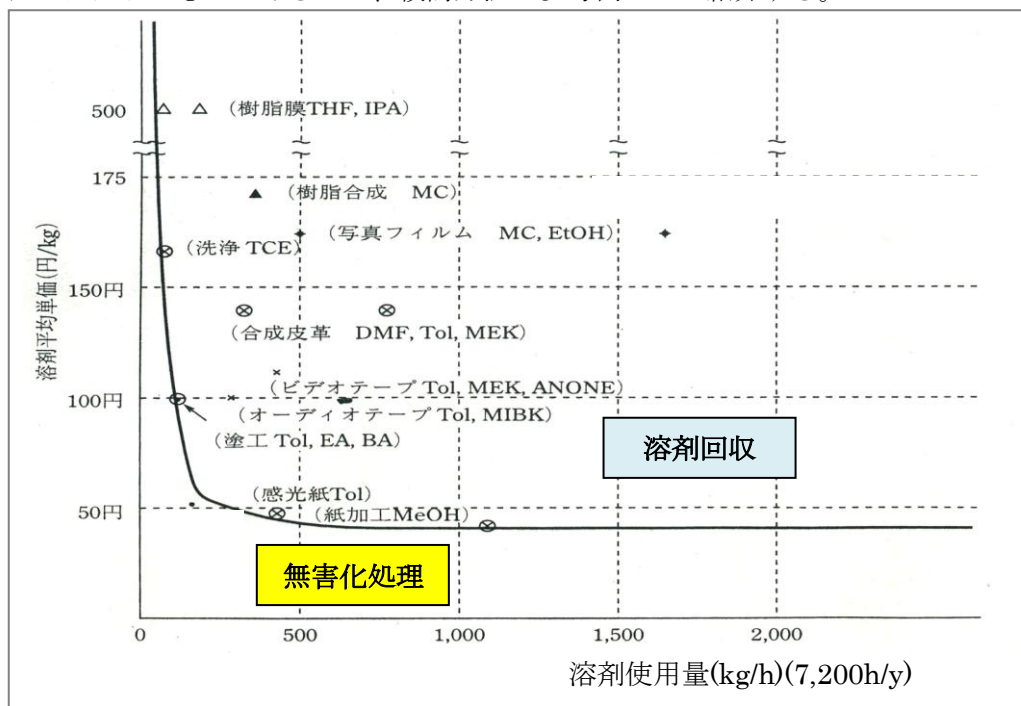


図 1.5.2 溶剤回収における無害化处理の領域 <sup>6)</sup>

## 1.5.2 VOCs ガス濃縮、処理システム

### 1.5.2.1 代表的システム

#### a) 固定層吸着槽による方法

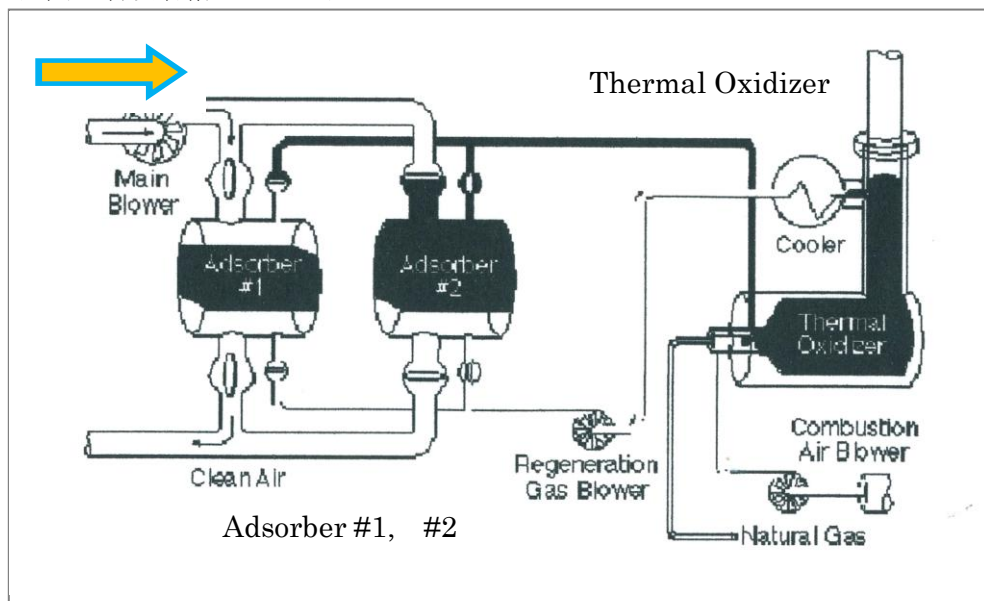


図 1.5.3 CADRE Adsorption-Regeneration Process<sup>7)</sup>

#### b) ハニカムローターによる方法

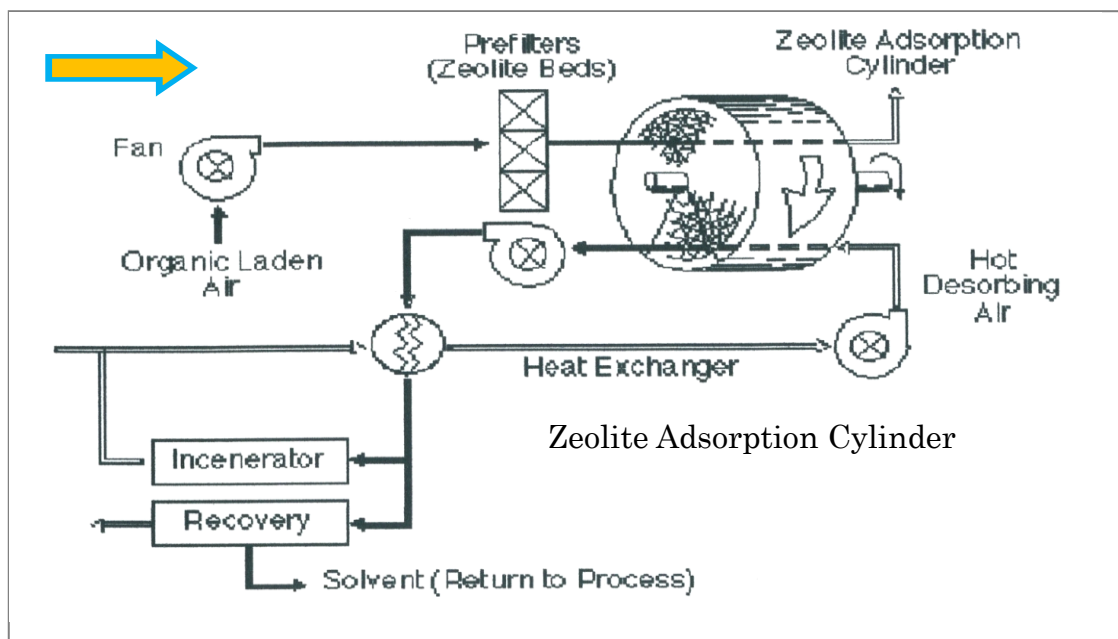


図 1.5.4 Munters Zeol System<sup>7)</sup>

主な VOCs 排ガス処理技術の概要を表 1.5.1<sup>7)</sup> に示す。

表 1.5.1 VOCs 排ガス処理技術の概要

出典：経済産業省／(社)産業環境管理協会，「有害大気汚染物質対策の経済性評価」，pp. 65～66 (2003)

処理方式	固定床式(粒状活性炭)	流動床式(粒状活性炭)	流動床式(ビーズ活性炭)	ハニカム型固定式通脱装置	直接	間接	触媒酸化
概要	粒状活性炭の固定層による吸着・脱離。脱離後、脱離剤より多くの実績がある。  粒状活性炭 形状：4～6mmの粒状 細孔：10nm～70nm、平均孔径：約7nm、平均径：約7nm、比表面積：1,000～1,200m <sup>2</sup> /g	粒状活性炭の固定層による吸着・脱離。脱離後、脱離剤より多くの実績がある。  粒状活性炭 形状：10～20μmの粒状 細孔：大部分が10nm～70nm、平均孔径：約7nm、比表面積：1,500～1,700m <sup>2</sup> /g	ビーズ状活性炭 形状：0.4～0.8mm程度の球状 細孔：粒状活性炭に同じ 比表面積：200～1,200m <sup>2</sup> /g	低濃度の排ガスから炭化水素を分離し、小流量に濃縮する装置。 単独で排ガスを処理するものだけでなく、濃縮した炭化水素を燃焼炉または活性酸素回収装置等と組み合わせて処理する。 最近までハニカム素材としてほとんどが活性炭であったが、疎水性ゼオライトの採用により、可燃性に対する安全性が各段に向上した。	主に炭化水素類や臭気物質の処理(脱臭)に適用されている。 濃縮回収技術の進歩により現在でも広く使われている。 高温下で酸化(熱分解)する一時的な温度：650℃～800℃ 滞留時間：0.3sec以上(特殊な場合1.0sec以上)	耐熱性、密閉性を有する固定層を持ちこれを媒体として受放熱を行うとともに、高温(500～1,000℃)で接触させて炭化する。 固相体：セラミック、砂	対象物質を酸化(燃焼分解)する方法。触媒を使用することにより、通常200～350℃で分解することができる。 SV値：20,000～50,000m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> 程度 活性物質：白金主体+パラジウム一部 担体：活性炭アルミナ、コーゲラット、金属等 粒状形状：ハニカム、球状、発泡金属状 滞留時間：0.02～0.1秒
装置図							
長所	・収容容量が大きく、混合溶剤に対して高い性能が発揮できる。 ・負荷変動に影響されない安定した運転が可能。 ・脱離率が低い反応性溶剤に対する分解率も小さいため、高い安定性の維持が可能。 ・適切な維持管理すれば、活性炭の寿命が高く、長期にわたって安定した高い性能が維持できる。 ・流動床式を用いた活性炭吸着装置と比較して、操作が容易。 ・風量や濃度変動に対応しやすい。	(高気流発生装置組み合わせ方式) ・収容・脱離速度が遅く分解性物質の処理に適している。 ・装置をコンパクトにできる。 ・負荷変動に影響されない安定した運転が可能。 ・脱離率による濃度上昇が少なく、安全性が高い。	(高気流発生装置組み合わせ方式) ・密着(空気)脱離では、排水(漏れ)が少ないため、排水処理設備が必要である。従って、一部溶解性、水溶性溶剤の回収可能。 ・運転費が安価(熱損失が小さい)。 ・脱離ガスとして空気、空気の使用。 ・省スペース。(通風機のみが高さは高くても、設置面積は小さい)。 ・圧力が小さい。 ・着火安全性が高い(無酸素脱離)。 ・局部的に高温となる部分が少ない。 ・ケトン類も安全に回収できる。	(回転ローラー方式) ・大風量、低濃度の場合は風量1/5～1/10、濃度5～15倍濃縮、運転費及び設備費とも他方式に比べ安価である。 ・ガスで脱離のため排水が出ない。 ・圧力損失は極めて低い。(200～500Pa程度)。 ・圧縮が小さい。	・高温で脱離するため、極めて高い処理効率が得られる。 ・処理効率の経時変化が少ない。 ・負荷変動に伴う処理効率の低下が少ない。 ・燃焼炉等が稼働中、装置の構造も単純なため、操作側への影響が少ない。 ・ほとんどの物質に対して適用可能で、タールモストの影響が少ない。 ・廃熱の利用方法が多く、投資効果が高い。	・熱回收率が95%燃料費が極めて少ない。 ・トルエン換算400ppm程度で自然に、燃料不要。 ・分解率が90%(99%)安定性の高いガスも生成可能。 ・中・低濃度の大量のガス処理に適す。 ・処理ガス・濃度変化にも対応可能。 ・重油と比べてNOxの発生が少ない。 ・保守点検が容易。 ・固定層の寿命は半永久的。	・触媒により低温での脱離が可能。 ・直接燃焼法に比べて燃料費が少ない。 ・サマルタノxの発生が極めて少ない。 ・炭化分解温度が適いため、装置がコンパクト。 ・触媒は低温使用のため、軽便である。 ・(ケーシングは金属材料で、高温腐蝕材は不要)。 ・燃焼、還水等に熱利用出来る。 ・未処理ガスと処理ガスが混ざる可能性は少ない。
短所	・漏れ排水の処理設備(排水処理)が必要。 ・水溶性溶剤を回収するには蒸留装置が必要。 ・MBK等のケトン系溶剤を処理するときには着火防止等の十分な安全対策が必要	・同左 ・同左 ・粒状活性炭は高価である。	・運転管理が複雑。 ・吸着剤を再生するために多段階にする必要がある。 ・活性炭の破砕・磨耗が大きいため、定期的な運転は不利である。 ・設置面積は小さいが、高さは高くなる。	・濃縮ガス貯蔵、発生熱発生装置が必要。 ・吸着剤の劣化・交換頻度は高くなる。 ・低濃度では脱離率が顕著となる。 ・吸着剤、構造の制約で吸着効率90%程度。	・適切な廃熱回収の出ない場合は、燃費が高い。 ・一般に、処理対象物質の濃度が低くなるほど経済性は悪くなる。 ・燃料として重油を使用する場合にSOxが発生する。 ・NOxが発生する。	・電力消費量が比較的大。 ・装置重量が比較的大。	・触媒の影響により、触媒が劣化する。 ・触媒劣化状況が分かりにくい。
有機塩素系物質の処理	・VOCs系では、化学工業、機械工業、金属工業、電気・電子工業等での実績が多い。 ・VOCs系ではVOCs系とほぼ同等だが、他のVOCs系への適用が多い。 ・VOCs系、VOCs系は、化学工業を中心に、近年では設置されることが多くなっている。	・有機塩素系物質処理例が多い。	・有機塩素系物質処理例が多い。	・汚染水・汚泥時に発生する低濃度のトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン処理や洗浄工程から発生するジクロロメタン処理に実績がある。	・炭化によって炭化水素が発生するので、該ガスの処理に十分注意が必要。	・同左	・触媒劣化状況は古く、触媒の種類に幅広く納入されている。 ・濃縮、印刷、塗料、乾燥工程排ガスの処理の実績は特に多い。
処理実績	・有機塩素系物質及びベンゼンに適用例が多い。 ・VOCs系、VOCs系にも少量適用。	・同左	・同左	・低濃度排ガス処理の実績は増えている。 ・特に各種塗装ブース、屋内環境空気、半導体製造ライン、印刷等の実績が多い。	・一般の有機化合物への適用は多い。	・大部分の有機化合物の触媒に適用できる。 ・最新の傾向では脱色・加硫の主流になっている。	・触媒劣化状況は古く、触媒の種類に幅広く納入されている。 ・濃縮、印刷、塗料、乾燥工程排ガスの処理の実績は特に多い。
設置にあたっての留意事項	・排ガス性状の留意。 ・(対象物質の吸着特性、活性酸素物質発生危険性等の留意)。 ・(有害物質の性質(酸性溶剤の品質)) ・(有機塩素系溶剤の水蒸気蒸気脱離時のHCl生成、水分の上昇、安定剤の抽出)。 ・水蒸気蒸気脱離時の排水への浮游。 ・水蒸気蒸気脱離物質よりVOCs系、VOCs系、ベンゼン、ジクロロメタン、二硫化炭素の排水処理。	・同左	・同左	・排ガス性状の留意。 (対象物質の吸着特性、不純物)。 ・浄化ガスの濃度を考慮して濃縮倍率を決定。	・排ガス量少、高濃度に達している。 ・適切な廃熱回収が必要。 ・有機塩素系物質の場合、高濃度ではHCl対策が必要。	・同左	・触媒劣化状況は古く、触媒の種類に幅広く納入されている。 ・濃縮、印刷、塗料、乾燥工程排ガスの処理の実績は特に多い。



## 1.6 吸着平衡

### 1.6.1 吸着平衡の概要

#### 1.6.1.1 吸着等温線の分類<sup>8)</sup>

図 1.6.1 に示すように吸着等温線は六種類の型に分類されている。BDDT の分類と呼ばれる五種類の分類に追加され六種類となっている。

固体表面と第 1 層（単分子層）間の吸着相互作用エネルギーを  $E_1$ 、第  $n$  層と第  $(n+1)$  層間の相互作用エネルギーを  $E_n$  とする。

#### I 型

I・A 型 ( $E_1 \gg E_n$  の場合) この型は単分子層吸着エネルギーが大きく、表面吸着サイトは反応活性度が高く、電子移動型の吸着相互作用を示すので吸着が非可逆性の場合が多く化学吸着といわれる。Langmuir 型と呼ばれる。

I・B 型 活性炭、ゼオライトのようにスーパーマイクロ孔またはウルトラマイクロ孔を持ち、外部表面積が細孔内部表面積に比べて圧倒的に小さい固体への吸着でこのタイプの吸着等温線が得られる。低圧部の立ち上がりの急な部分ではマイクロ孔内への吸着が起こり、平らになった部分では外部表面で吸着が起こる。

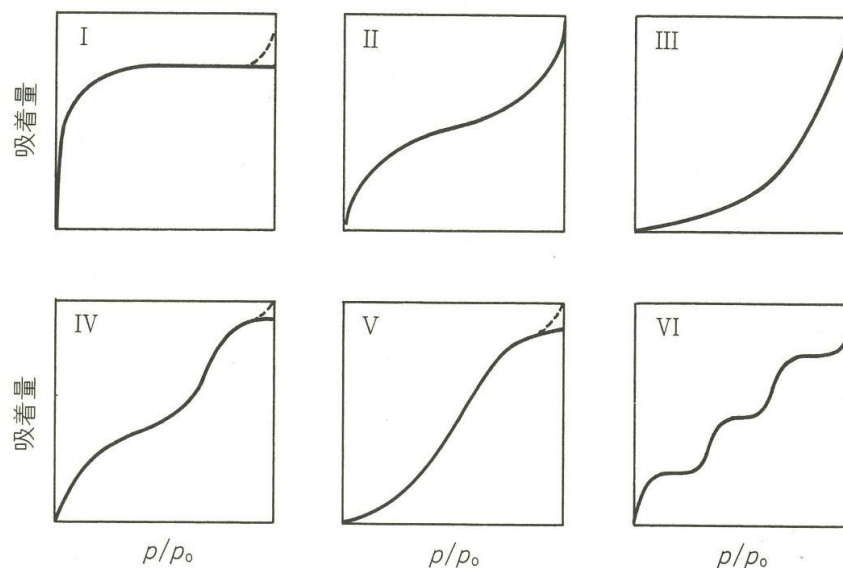


図 1.6.1 吸着等温線の型

#### II 型 ( $E_1 > E_n$ の場合)

多分子層吸着が起こる場合で BET 型等温線とも呼ばれる。非多孔性の金属酸化物粒子への窒素、水蒸気などの吸着のように、非多孔性固体表面での多分子層吸着が起こる。

#### III 型 ( $E_1 < E_n$ の場合)

吸着材表面と吸着質の相互作用が吸着質間に比べて弱い場合の II 型の等温線である。グラファイト表面や表面を疎水化した多孔性金属酸化物への水蒸気吸着のように、疎液性表面相互作用により多分子層吸着が起こる場合に得られる。

#### IV 型 ( $E_1 > E_n$ の場合)

II 型のような表面相互作用を示し、メソ孔、マクロ孔をもつ、例えばシリカゲルへの窒

素、有機蒸気、水蒸気などの吸着に見られる。非多孔体のⅡ型、Ⅲ型と異なり、相対圧  $p/p_0$  約 0.4 以上で毛細管凝縮により等温線は急に立ち上がる。この部分では脱着曲線と吸着曲線とは一致せず、脱着等温線が吸着等温線よりも上になる。これを吸着履歴現象又は吸着ヒステリシス(adsorption hysteresis)と呼ぶ。この型の等温線では、高圧部で平らな部分が見ることが多いが、これはメソ孔への吸着が終わり、細孔内部表面に比べてずっと小さな外部表面だけに吸着するようになるためである。マクロ孔への吸着により  $p/p_0=1$  近くで等温線は立ち上がる。

V 型 ( $E_1 < E_n$  の場合)

Ⅲ型と同様な表面相互作用を示す多孔性固体、例えば、活性炭や疎水化したシリカゲルへの水蒸気吸着で見られる。

VI 型

第 1 層吸着が完成した後で、第 2 層吸着が生ずるために階段状となる。例えば、2700℃ 以上でグラファイトかしたカーボンへの窒素、アルゴン、クリプトンの場合のように、無極性の吸着質が均一表面をもつ非孔体に吸着する場合に見られる。

### 1.6.1.2 吸着平衡式の代表例

解析・設計等で有用とされている代表例を表 1.6.1 および表 1.6.2 に示す。

表 1.6.1 気相吸着平衡式の代表例<sup>9)</sup>

Langmuir 式	$q = \frac{q_{\infty} K p}{1 + K p}$	(a)	平面上の理想的な吸着
Freundlich 式	$q = k p^{1/n}$	(b)	不均一表面上の吸着, DA 式の $n_A=1$ に対応
Toth 式	$\frac{q}{q_{\infty}} = \frac{p}{(b_1^t + p^t)^{1/t}}$	(c)	$t=1$ は Langmuir 式に対応
Dubinin 式	$q = q_{\infty} \exp \left\{ \left[ -B \left( \frac{T^2}{\beta^2} \right) \right] \left( \log \frac{p_s}{p} \right)^2 \right\}$	(d)	DA 式の $n_A=2$ に相当
Dubinin-Astakhov 式	$q = q_{\infty} \exp \left\{ - \left( \frac{A}{E} \right)^{n_A} \right\}$	(e)	$A = RT \ln(p_s/p)$
BET 式	$\frac{p}{q(p_s - p)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C-1}{q_m C} \frac{p}{p_s}$	(f)	多分子層吸着, $C$ : 定数

表 1.6.2 液相吸着平衡式の代表例<sup>9)</sup>

Langmuir 式	$q = \frac{q_{\infty} K c}{1 + K c}$	(a)
Freundlich 式	$q = k c^{1/n}$	(b)

## 1.6.2 吸着平衡式の現状<sup>10)</sup>

### 1.6.2.1 概要

ある濃度（圧力）の流体相（バルク相）に吸着材を加えると、バルク相濃度（圧力）は変化して別の濃度で一定となる。この状態を吸着平衡といい、バルク相を形成する成分のいくつかは吸着材の影響を受けてその表面に捕捉される。捕捉量は吸着量と呼ばれて、吸着剤単位重量当たりの吸着量であらわされる。平衡状態における吸着量は温度とバルク相濃度（圧力）の関数であり、温度一定という条件下での吸着量とバルク相濃度（圧力）の関係は吸着等温線と呼ばれる。同様に吸着一定化での温度と濃度（圧力）の関係は等量線、濃度（圧力）一定下での吸着量と温度との関係は等圧線と呼ばれている。

一般に、平衡関係は等温線の形で表わされることが多く、吸着装置・操作設計では大変重要な物性である。

実測の平衡関係は時として扱いにくいので、等温式と呼ばれる相関式の形で利用されることが多い。また統計熱力学に基づいて実験を行わずに求める研究も活発に行われ、平衡式中のパラメータに物理的な意味づけが行われた。しかしながら、吸着材側の情報が少ないなどの理由により、得られた理論式が必ずしも実測値を表すとは限らない。そこで、この節では等温式を単なる実験式と位置づけて、式中に含まれるパラメータの少ない簡単な式を中心にしてパラメータの決定方法を含めて解説する。

吸着における成分数とは吸着材と親和力を持つ成分（吸着質）の数を意味するので、1種類の吸着質が吸着剤に不活性な溶媒中に存在する場合には「単成分系」と呼ばれる。すなわち、液相単成分系吸着等温線なるものが存在して、吸着成分を2種類以上含む「多成分系吸着平衡」とは一般に区別して取り扱われる。この節では、まず単成分系吸着等温式について説明した後、多成分系吸着等温式についてのべる。

### 1.6.2.2 単成分系等温式

単成分系吸着等温式について、含まれるパラメータの数により分類する方法がある。パラメータの数が多ければより広い濃度範囲で実測値を相関できるが、先に述べたようにパラメータの決定を含めてその取り扱いが煩雑となる。ここでは、三つ以内のパラメータを含む等温式のうち良く使用される式を中心に説明を加える。

#### A. 1パラメータ等温式

吸着量を $q$ で、組成（濃度、圧力など）を $c$ で表わすと、比例定数 $a$ を用いた直線式が提案されている。この式は、ガス吸収に関するヘンリー式と同じ形をしているのでHenry型等温式と呼ばれ、組成 $c$ が極めて小さい範囲では利用できるが、組成の増加に伴い実測値より大きな推算値を与える傾向がある。

例えば、吸着等温線の模式図を示す図1.6.2では、Run1の低濃度域（濃度が200以下）では直線的に変化しているように見えるが、その直線関係を高濃度域まで外挿すると直線関係は実測値より大きくなる。Run3においても急激に吸着量が増大する濃度50以下では直線的に変化しているとみなせるが、濃度400以上ではほぼ飽和に達している。

したがって、使用する濃度範囲が限定されていればパラメータを一つしか含まない式は実用的な等温式といえよう。

<Henry型等温式>

$$q = ac$$

比例定数（傾き） $a$ は $q$ 対 $c$ の関係から簡単に求められる。定数 $a$ は温度依存性があるので、これを利用して各種の温度における実測値を1つの式にまとめることができる。

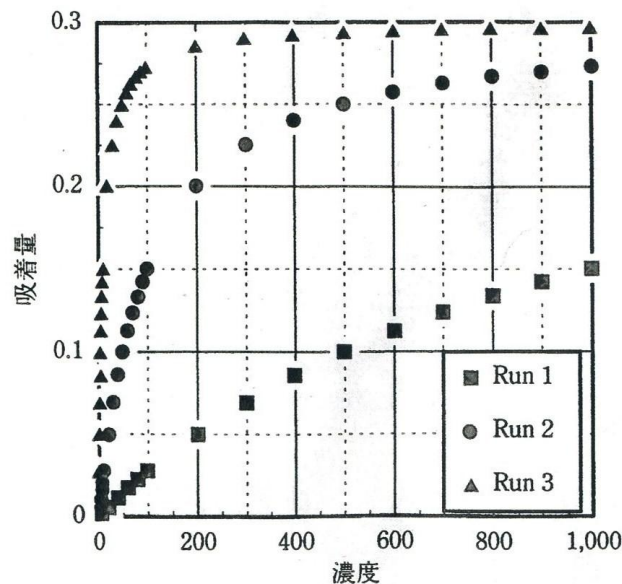


図 1.6.2 吸着平衡データ 10)

## B. 2パラメータ等温式

一般に、吸着等温線は組成の増大に伴い吸着量の増加割合が低下する。すなわち上に向かって凸の曲線（図 5.2.1 の Run2 と 3）となることが多い。曲線を表現するには最低二つの定数を含む関数関係となるため、これを表現するには式中にパラメータを二つ以上含む等温式が必要となる。

溶剤回収などに見られるように、吸着成分の組成が大きくなると吸着量があたかも飽和に達したような等温線（例えば図 1.6.2 の Run3）を示す吸着質と吸着材の系がある。この場合は Langmuir 型等温式を用いると実測値を良く表現できる。液相吸着では低濃度領域で操作することが多いので、Langmuir 型等温式を適用した例はきわめて少ないが、気相吸着での適用例は多い。

また、等温線を飽和付近まで表現する必要がない場合（例えば図 1.6.2 の Run1 と 2 は、Freundlich 型等温式を用いるとよい。従来、この式は液相吸着に適しているといわれており、廃水処理などのように比較的希薄な水溶液系に利用されてきた。近年では、低濃度域でのガス吸着にも用いられてきており、Freundlich 型等温式は気相系でも利用されている。なお、式の物理的な意味が後日になって説明されたが、当初は単なる相関式として提案された。

### (1) Langmuir 型等温式

この式は、吸着現象を化学反応と同様に考えて、反応物に対応する吸着質の量  $a$ 、吸着材中に存在座（吸着させる活性点）の  $q_{\infty}$  と脱吸着の反応速度定数を用いて誘導されている。反応速度定数については定数の比である平衡数  $K$  を用いている。

$$q = \frac{q_{\infty} Kc}{1 + Kc}$$

表面被覆率 ( $\theta$ ) は最大の吸着量 ( $q_{\infty}$ ) に対する平衡吸着量 ( $q$ ) の割合 ( $\theta = q/q_{\infty}$ ) を表し、等温線の型は定数  $K$  の値により決定されることは明らかである。

$$(\theta = q/q_{\infty} = Kc / (1 + Kc))$$

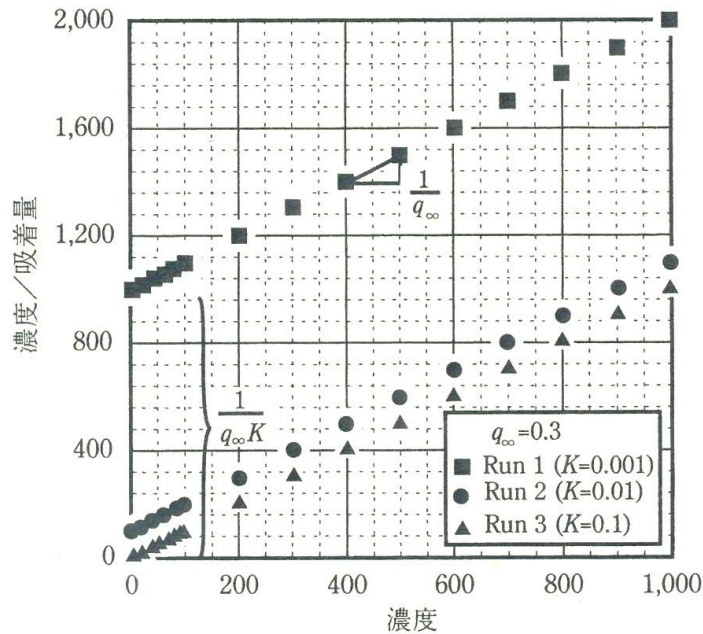


図 1.6.3 吸着平衡データのラングミュアプロット <sup>10)</sup>

次式に示すように、 $c/q$  対  $c$  の関係から定数  $q_\infty$  と  $K$  が求められる。

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_\infty K c} + \frac{1}{q_\infty} c$$

図 1.6.2 に示した模擬データを式 (3) に従ってプロットした (図 1.6.3 参照)。図から、いずれのデータも直線関係を示しており、Langmuir 型等温式で整理できることが明らかである。図 5.2.2 に示したパラメータ  $K$  は飽和に達するまでの過程を表現していることが明らかである。

先に述べたように、式の誘導に用いた仮定から定数  $q_\infty$  は温度に依存しないはずで、事実吸着温度や吸着質による変化が少ない。これに対して、定数  $K$  は吸着速度に関係するので、

Arrhenius 型の式 ( $K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ )

を用いて温度依存性を表すことが可能と推察される。

(2) Freundlich 型等温式

$$q = k c^{1/n}$$

$\ln(q)$  対  $\ln(c)$  の関係から定数  $k$  と  $1/n$  が求められる。

$$\ln(q) = \ln(k) + (1/n) \ln(c)$$

図 1.6.2 に示したデータを両対数グラフで表わしてみると、低濃度域では直線関係が見られる。すなわち、Langmuir 型等温式に従う系でも飽和に達するまでの低濃度範囲では Freundlich 型等温式でも表現できることは明らかである (図 1.6.4 参照) <sup>10)</sup>。

定数  $1/n$  は温度  $T$  に比例し、 $k$  は  $T$  の一次関数となることが多い。この関数を利用すると、吸着量の温度依存性が考慮できる。



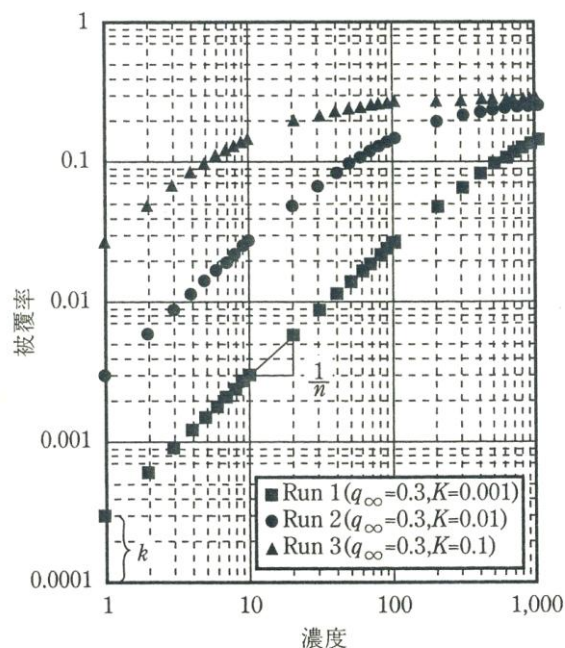


図 1.6.4 吸着平衡データのフロインドリッヒプロット

### C. 3 パラメータ等温式

一般に、吸着等温線を表現する中に含まれるパラメータの数が多いほど、等温線をより正確に表現できることは明らかである。しかしながら、パラメータが多いほど決定法は煩雑となり使用しにくいものとなる。

ここでは、液相吸着で用いられることが多い Toth 式と、気相吸着、特に高圧下での気相吸着に利用されている Dubinin-Astakhov 式について説明する。

#### (1) Toth 式

$$q = mc(b + c^t)^{-1/t}$$

直線式はなく、定数  $m, b, t$  は実測値とのフィッティングにより求める。なお、 $t = 1$  の場合は Langmuir 型等温式と同一になり、両式の比較から各定数は  $b = 1/K$  および  $m = q_{\infty}/K$  で関係づけられる。そこで図 1.6.2 に示したデータから各定数を推算して、Toth 式による推算値を示してみると、図 1.6.5(a)<sup>10</sup> から図 1.6.5(c)<sup>10</sup> に見られるように、 $b$  の値がほかの値と比べて大きくなるほど値の推算が難しく、実測値との差が大きくなるようである。すなわち Run1 では 1,000 になるはずであるが 9.98 と得られ、高濃度域において誤差が大きくなっている。これは、使用した推算プログラムの精度が悪いことに起因していると予想される。

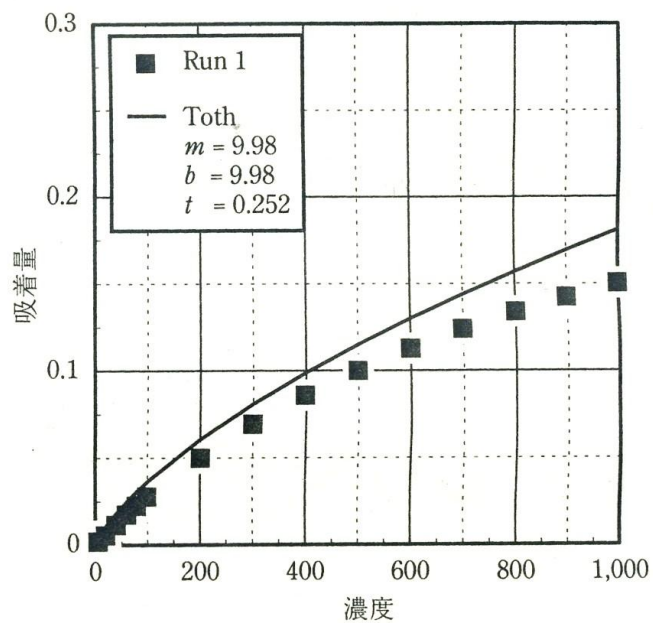


図 1.6.5(a) 吸着平衡データと Toth 式による相関

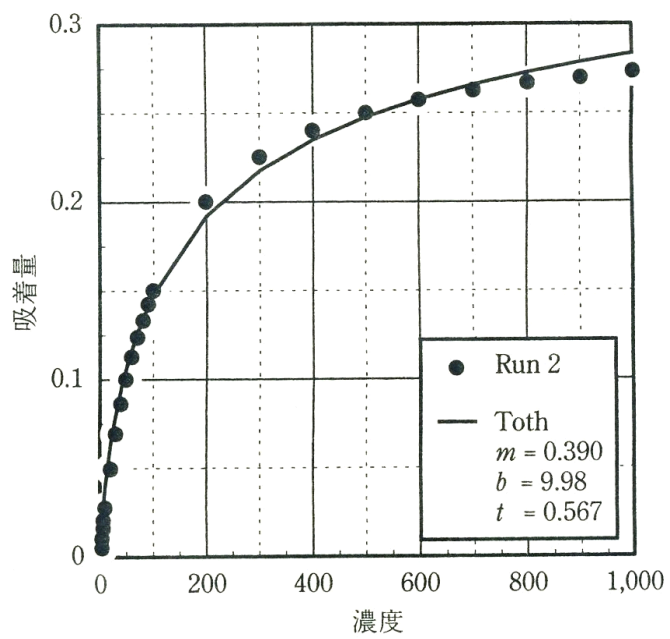


図 1.6.5(b) 吸着平衡データと Toth 式による相関

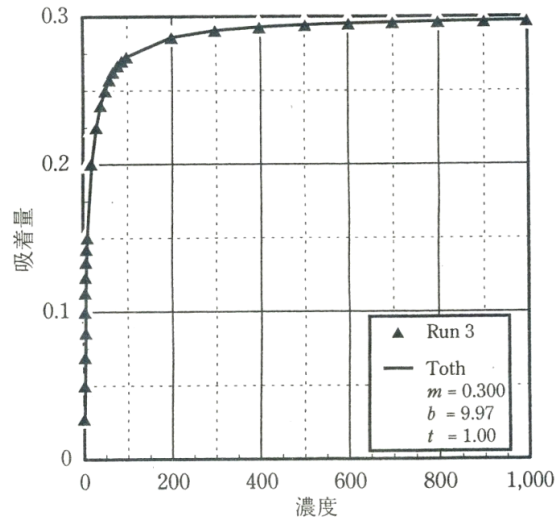


図 1.6.5(c) 吸着平衡データと Toth 式による相関

(2) Dubinin-Astakhov 式

$$Q = w\rho^* \exp \left[ -\left( \frac{A}{E} \right)^n \right]$$

吸着量の単位は容積 [ml/g] 用いるため、単位を変換してから種々の計算を行う必要がある。次に、詳細に計算手順を述べる。

- 1) 吸着層の密度  $\rho^*$  は液相の密度と等しいとして、吸着量の単位を変換する。

$$V = q / \rho^*$$

吸着温度における  $\rho^*$  は、次のようにして推算する。

$$\text{二酸化炭素を除く } \rho^* = (\rho_b - \rho_0)(T - T_b) / (T_c - T_b)$$

$$\text{二酸化炭素 } \rho^* = \rho_0 [1 - 0.003(T - T_c)]$$

ここに  $\rho_0 = 8Mp_c / RT_c$ 、 $\rho_b$  は一気圧下での沸点  $T_b$  (K) における液体の密度 (g/cm<sup>3</sup>)、 $T$  は吸着温度 (K)、 $T_c$  は臨界温度 (K)、 $p_c$  は臨界圧力 (atm)、 $R$  は気体定数 82.06 (atm · cm<sup>3</sup>/mol · K) を表す。

- 2) 吸着ポテンシャル  $A = RT \ln(p_s/p)$  を吸着質の飽和蒸気圧  $p_s$  と分圧  $p$  から計算する。ここに、気体定数  $R$  の値は 1.986 (cal/mol · K) を使い、臨界温度以上における飽和蒸気圧  $p_s$  は  $T_b$  における蒸発熱  $\Delta H_0$  (cal/mol) を用いて次式より推算する。

$$p_s = p_c \exp \left[ \{ (T - T_c) / T \} (\Delta H_0 / RT) \right]$$

- 3) 容積基準の吸着量  $V$  を  $A, A^2, A^3$  に対してプロットする (図 1.6.6(a)~(c) 参照)<sup>10)</sup>。図から Run1 の場合には  $A$  に対して  $V$  は直線性を示し、 $A = 0$  における  $V$  の値である飽和吸着量は 1.9 と得られる。



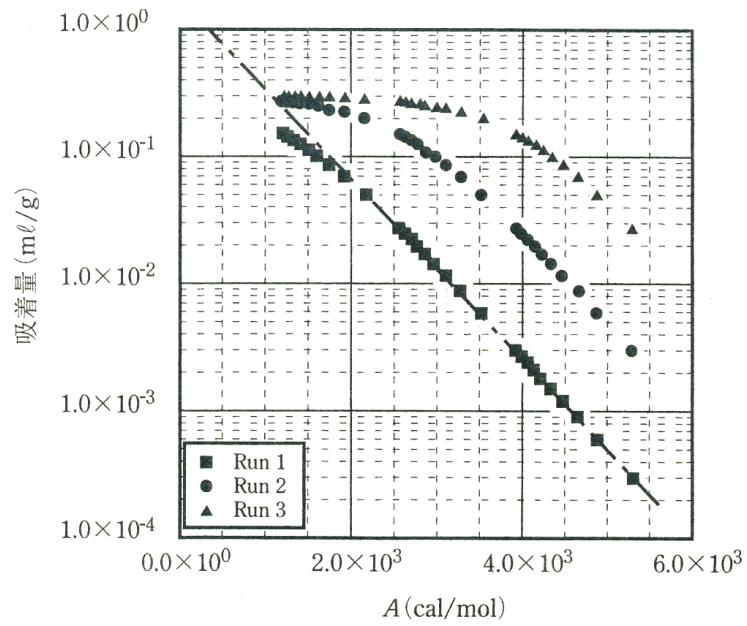


図 1.6.6(a) Dubinin-Astakhov 式の定数決定(飽和吸着量)

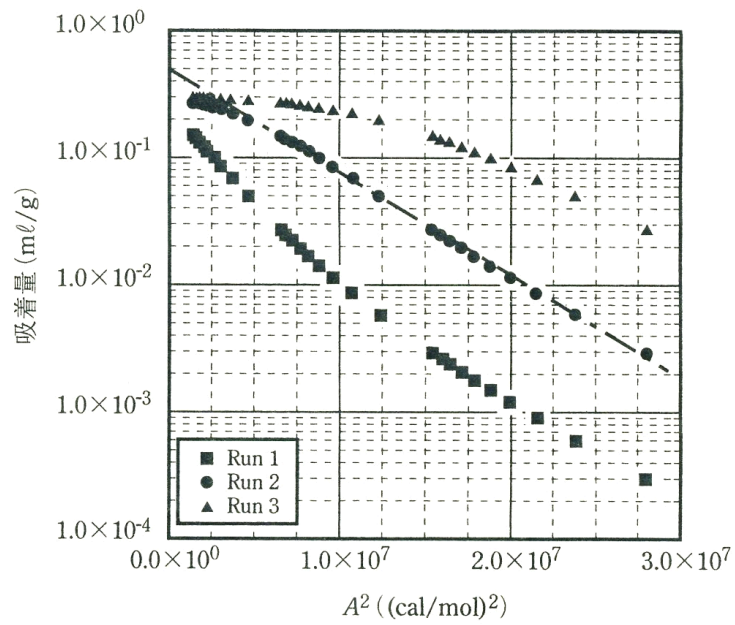


図 1.6.6(b) Dubinin-Astakhov 式の定数決定(飽和吸着量)

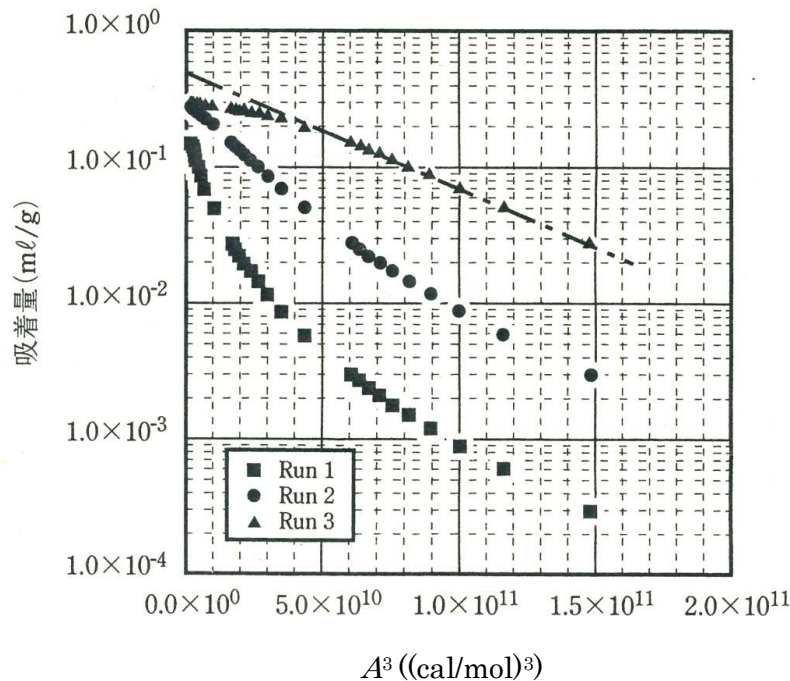


図 1.6.6(c) Dubinin-Astakhov 式の定数決定(飽和吸着量)

- 4) (飽和吸着量／吸着量) の対数の対数と  $A$  の対数の関係から、傾き  $n$  と (飽和吸着量／吸着量) の対数が 1 となる  $A$  の値を示す  $E$  (特性エネルギー) の値が推算される。(図 1.6.7 参照) <sup>10)</sup>。

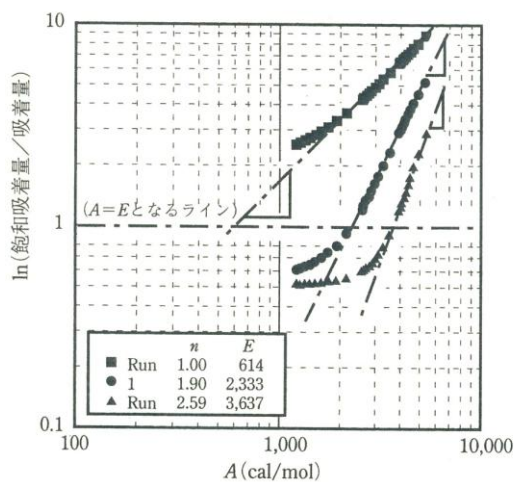


図 1.6.7 Dubinin-Astakhov 式の定数決定( $n$  と  $E$ )

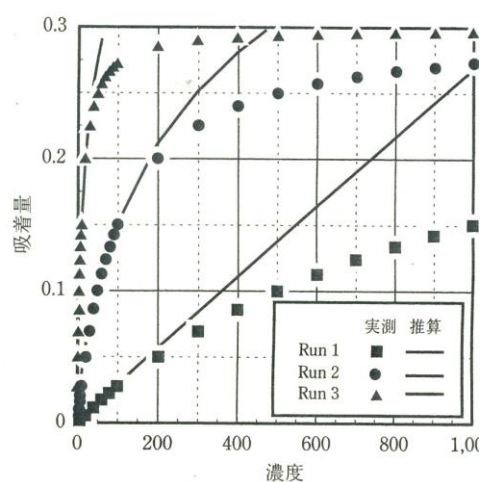


図 1.6.8 Dubinin-Astakhov 式による吸着平衡データ

なお、 $n$  の値は、吸着空間の形状によって異なり、吸着質が一方の表面からのみ影響されない場合 (平板への吸着) は 1、比較的細孔が小さいため相対する 2 表面から影響される場合 (平行な 2 平面間での吸着) は 2、さらに細孔が小さくなり細孔空間内がすべての表面から強く影響されている場合 (球形に近い細孔空間での吸着) は 3 になるといわれている。しかし、ゼオライトや分子ふるいカーボンでは 2 から 3 の間の値をとることが多い。吸着量の温度依存性は、飽和蒸気圧  $p_s$  が操作温度に依存することを利用して表現できる。

図 1.6.7 に示した定数を用いて平衡関係を推算してみると、図 1.6.8<sup>10)</sup> に示すように

なる。

単分子層吸着を仮定した Langmuir 型等温式に従う例について検討したので結果は良くないようであるが、高圧気体の吸着では良い推算値が得られてとしている。

### 1.6.2.3 多成分系等温式

多成分系吸脱着操作を数値計算によりシミュレーションする際、よく使用される主要な吸着平衡モデルは Extended-Langmuir 式<sup>11,12)</sup>である。平衡計算に解析モデルを使用するため、結果が明解で、パソコン等による多成分系ガスの平衡計算が速く実用的である。単成分での各温度レベルでの Langmuir 吸着平衡データに基づいて、温度を変数として組み込んだ幾つかの多成分系用の Extended-Langmuir 式が提案されている。

そのほかの代表的推算式として、熱力学的理論に基づく IAS (Ideal Adsorbed Solution) 法<sup>13)</sup>が知られているが、後述するように収束計算等により計算負荷が大きいため、実用レベルでの吸着計算への適用例はほとんど報告されていない。平衡計算の概要は下記の通りである。純粋ガスの吸着に対して、吸着材の表面積を  $A$ 、表面圧を  $\pi$ 、吸着平衡圧を  $p$ 、平衡吸着量を  $n$  [molg<sup>-1</sup>] とすれば熱力学的に次式が成立する。

$$A d\pi = nRT dn$$

温度一定の条件で積分すれば

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^p \frac{n}{p} dp = \int_0^p n d \ln p = \int_0^n \left( \frac{\ln p}{\ln n} \right) dn$$

上式の積分は吸着等温線から計算できる。

吸着相が理想溶液であると仮定すると、Raoult の法則から次式が成立する。

$$p_i = P x_i = P_i^0 y_i$$

ここで、 $P$  は全圧、 $P_i^0$  は温度  $T$ 、表面圧  $\pi$  のときの純ガス  $i$  の蒸気圧である。

表面圧  $\pi$  における純ガス  $i$  の吸着量を  $n_i^0$ 、全吸着量を  $n_t$  とすれば

$$\frac{1}{n_t} = \sum \frac{y_i}{n_i^0}$$

吸着した各成分のモル数は

$$n_i = n_t y_i$$
$$\sum \frac{n_i}{n_i^0} = 1$$

の関係となる。一般的には、上式をニュートン法などの数値解法で解くことにより  $n_i$  がえられる。さらに  $\pi A / RT$  値を変化させて計算を繰り返すことにより、平衡曲線が作成される。

いずれにしても単成分での吸着平衡データあるいは吸着平衡式が必要である。IAST に適用可能な吸着平衡モデルとしては Langmuir models, Freundlich models, Toth models, Langmuir-freundlich models, Henry's models, BET multilayer などが提案されている。

その他の適用可能な推算式として、経験式的な Extended Langmuir-Freundlich model, Dual-Site Langmuir model, Dual Layer B.E.T, また IAST の適用が難しい領域にも適正とされる熱力学的理論をもとに導出された Vacancy Solution Theory に基づく推算法が提案されている。推算は単成分での平衡データに基づいて行われる。そして単成分系の項で記載済みであるがミクロ孔吸着空間容積に基づく Dubinin-Astakhov model などが提案されている。

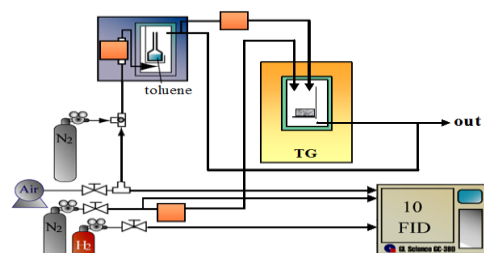
### 1.6.3 吸着平衡測定試験装置

代表的な手法を示す。TG 法は試料を粉体とする必要があり速度解析には不向きである。Dynamic 法は吸着平衡と同時に速度データも入手可能である。いずれも温度、圧力のコントロールが重要である。

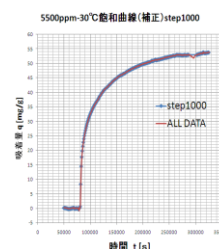
(1) TG 法<sup>14)</sup>

## 重量法(TGを用いた測定法)

- ①Langmuir型等温吸着式 によるIsotherm Parameterの解析  $f(C,T)$
- ②Langmuir型吸着速度式による速度パラメータの解析  $f(C,T)$
- ③木炭の燃焼試験
- ④プロセス概要、安全、操作条件 等検討項目の洗い出し



重量法の測定装置(TG)



重量法で得られる吸着曲線

Isotherm Parameter の解析は出来たものの、速度パラメータの解析に耐えうる実験データを得ることができなかった。とくに解析できる試料は粉体に限られる。

図 1.6.9 熱重量法

(2) Dynamic 法<sup>15)</sup>

## Experimental Apparatus The Dynamic Method

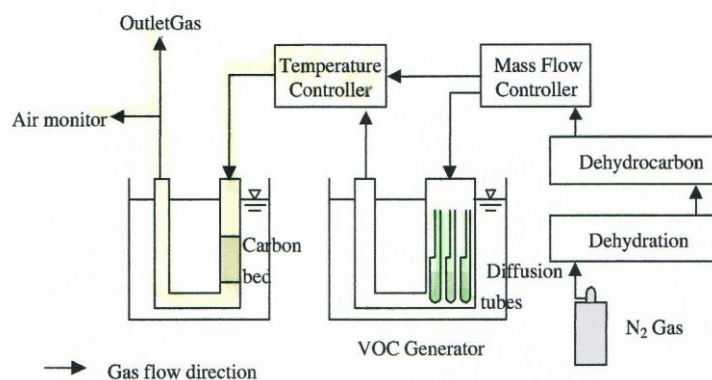


図 1.6.10 流通法 (Dynamic method)

## 1.7 吸着での物質移動

### 1.7.1 細孔内物質移動

#### 1.7.1.1 吸着剤の細孔モデルと物質移動（粒子内拡散）

活性炭、活性炭繊維の細孔モデルは模式的に図 1.7.1 のように考えられている。活性炭などの多孔性固体内での物質移動は次の 3 段階の律速過程が考えられる。汎用吸着剤の細孔径を表 1.7.1 に示す。ここでは活性炭に焦点を当てている。（分子の大きさと細孔径の大きさにより取り扱いが異なってくる。）

- ①吸着材の流体境膜における拡散
- ②吸着材細孔内での拡散（分子拡散、Knudsen 拡散（微細孔における壁面との衝突による拡散））
- ③細孔内表面での拡散（Surface diffusion）

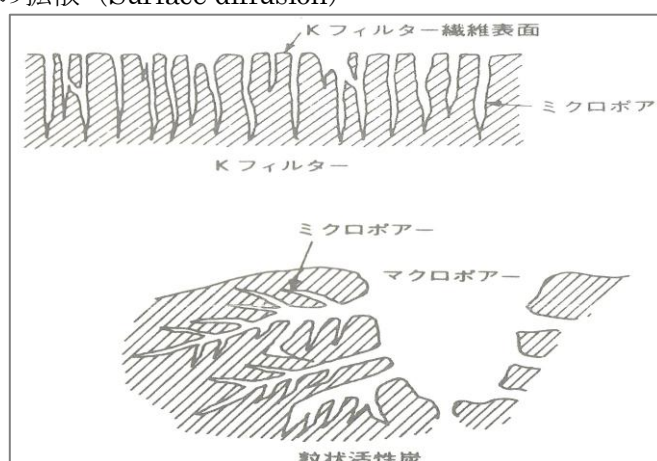


図 1.7.1 吸着材細孔モデル（粒状活性炭（下部）、K フィルター（上部））<sup>16)</sup>

表 1.7.1 Pore Diameter of commercial Porous Adsorbents<sup>17)</sup>

Adsorbent	Nature	Pore Diameter $d_p$ , Å
Activated alumina	Hydrophilic, amorphous	10–75
Silica gel:		
Small pore	Hydrophilic/ hydrophobic,	22–26
Large pore	amorphous	100–150
Activated carbon:	Hydrophobic, amorphous	
Small pore		10–25
Large pore		>30
Molecular-sieve carbon	Hydrophobic	2–10
Molecular-sieve zeolites	Polar-hydrophilic, crystalline	3–10
Polymeric adsorbents	—	40–25

③の表面拡散は細孔内 surface での吸着質の diffusion により進むものとされている。



1960年代に提唱され、認められるようになった。通常の物理吸着では③の吸着速度はきわめて速く、他の物質移動を律速として取り扱うことが多い。有機化合物の吸着量が多い場合、着目物質の移動は気相や液相で起こるのではなく、吸着状態のまま起こるとされている。

なお、細孔径の呼称に関する定義を IUPAC により記す。

マイクロ孔(micropore) :  $< 20 \text{ \AA}$

メソ孔(mesopore) :  $20\text{-}500 \text{ \AA}$

マクロ孔(macropore) :  $> 500 \text{ \AA}$

#### 1.7.1.2 表面拡散（吸着相拡散）と温度依存性

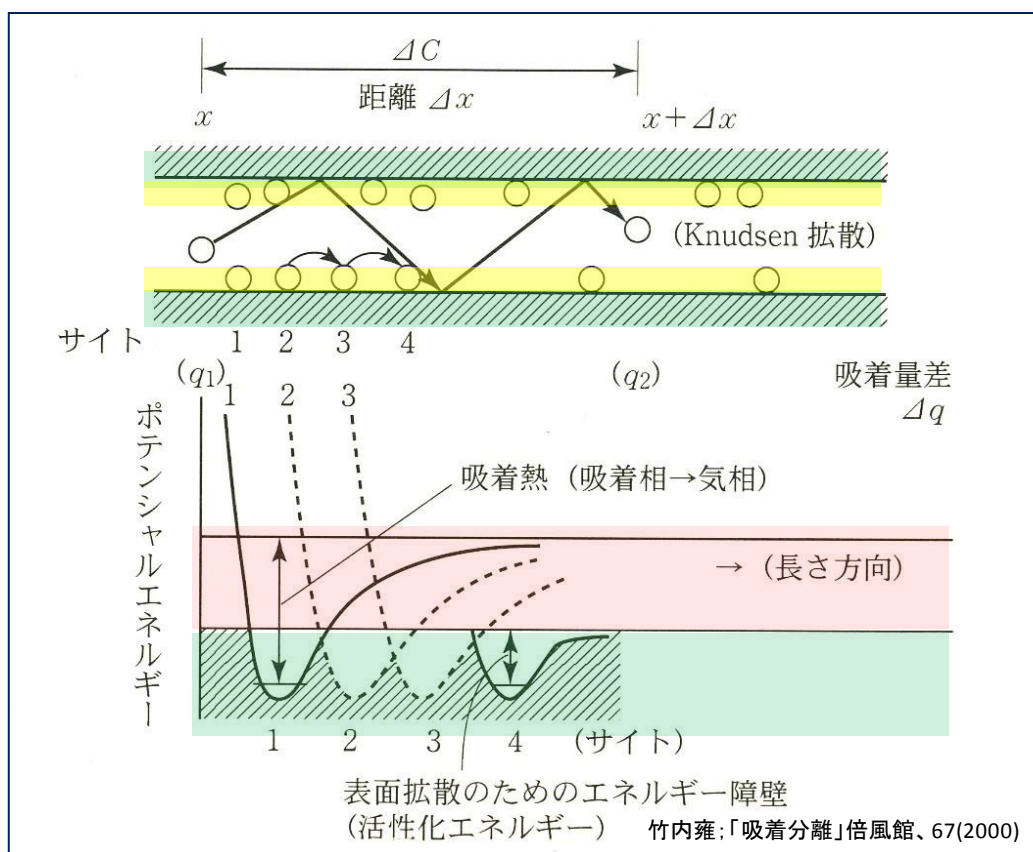


図 1.7.2 表面拡散の模式図<sup>18)</sup>

細孔内での表面拡散の模式図を図 1.7.2 に示す。細孔内での吸着質の流束を定量的に示すと、次のようになる。

$$\frac{N}{A} = D_C \frac{\partial C}{\partial x} = D_S \frac{\partial q}{\partial x} \quad D_S = D_C \frac{\partial C}{\partial q} = \frac{D_C}{\beta \gamma}$$

ここに  $\beta = \frac{\partial q}{\partial C}$  は、吸着等温線の傾きであって、直線平衡の系では定数となるが曲線平衡系では等温線上のある吸着量の点で引いた接線であって、流体温度、吸着量により変わる値である。しかし近似的には原点と等温線上の入口濃度に平衡な点 ( $C_0, q_0$ ) を結ぶ直線の傾きに等しい。 $D_S$ はこのように表わした時の有効拡散係数である。

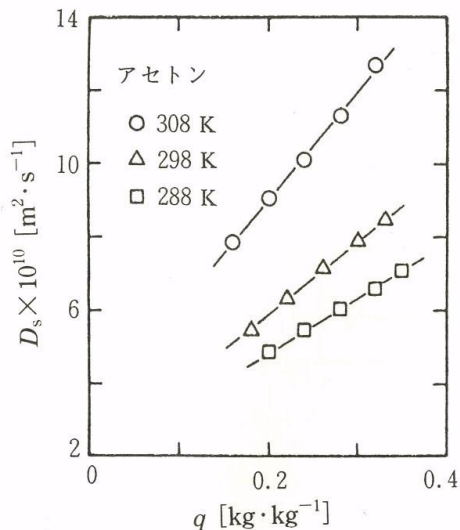
表面拡散係数の温度依存性は、吸着相の状態が液相に近いと考えると、次のような活性化エネルギーを用いた式整理できることになる。

$$D_S = D_{S,0} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

ここに $D_{s,0}$ ；基準温度での値、 $E_D$ ；拡散の活性化エネルギーである。

表面拡散が支配的な場合の粒子内拡散係数（有効拡散係数）の値が、いろいろな系について報告されている。それらは Wicke-Kallenbach の装置を用いて、えられた結果を前述の式により求めることができる。また、他の方法の一つである固定層吸着破過曲線より求めることも可能である。

これまでにえられた例を、図 1.7.3、図 1.7.4 に示す。



系：アセトン-粒状活性炭(タケダ HGY 308)  
図 1.7.3 吸着量による  $D_s$  の変化<sup>19)</sup>

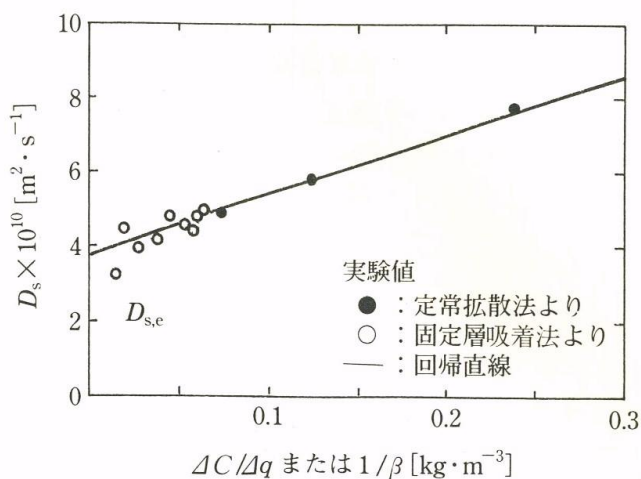


図 1.7.4  $\beta$  による  $D_s$  の変化( $\beta = \Delta q / \Delta C$ )<sup>20)</sup>

$D_s$  のおおまかな値を推算する方法として、 $D_s = 1.6 \times 10^{-2} \exp(-0.45Q/mRT)$  が報告されている。

ここで、 $Q$  は微分吸着熱、 $m$  は  $D_s$  と  $Q$  を相関づけるための係数であり、表 1.6.1.2 に示すように吸着力の違いによって 1, 2, 3 の値をとる。図 1.7.5<sup>21)</sup> は化学吸着を含めた種々の吸着系についての  $D_s$  と  $Q/mRT$  の関係を示している。

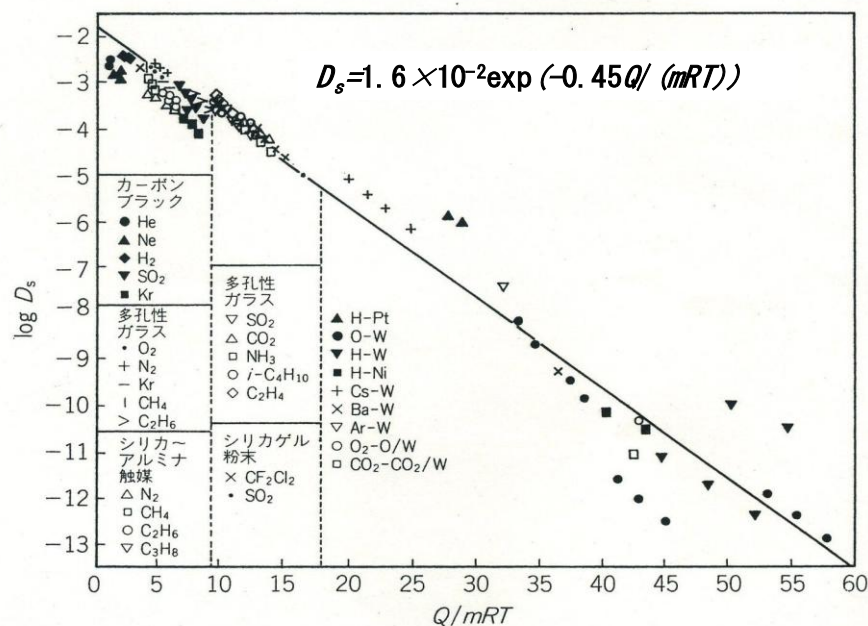


図 1.7.5 表面拡散係数  $\log D_s$  と  $Q/mRT$  の関係

[K. J. Sladek, E. R. Gilliland, R. F. Baddour, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **13**, 100 (1974)]

表 1.7.2 固体表面と吸着質分子間の吸着の結合様式から決定された  $m$  値

吸着力の種類	固体の電気伝導性	$m$ 値	吸着データの例
van der Waals 力			
極性吸着質分子	導 体	2	二酸化硫黄～カーボンブラック
	絶縁体	1	二酸化硫黄, アンモニア～多孔性ガラス
無極性吸着質分子	導 体	1	アルゴン～タングステン, 窒素～カーボンブラック
	絶縁体	1	クリプトン, エチレン～多孔性ガラス
イオン結合	導 体	2	セシウム, バリウム～タングステン
	絶縁体	1	—
共有結合	導 体	3	水素～金属, 酸素～タングステン
	絶縁体	1	—

### 1.7.1.3 表面拡散と細孔拡散が並列で起こる場合の有効拡散係数<sup>18)</sup>

全移動量 (流速)  $N_T$  は、細孔拡散量  $N_p$  と表面拡散 量  $N_s$  の和として次式で表せる。

$N_T = N_p + N_s$  (ミクロ細孔内拡散 + 表面拡散)

$$= D_C \frac{\partial C}{\partial x} + D_s \frac{\partial q}{\partial x} = D_{C,e} \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$= \left( D_s + \frac{D_C}{\rho_s \frac{\partial q}{\partial C}} \right) \frac{\partial q}{\partial x} = D_{s,e} \frac{\partial q}{\partial x}$$

但し、 $\rho_s$  は吸着剤の見かけ密度、 $D_{s,e}$  は吸着量基準の有効拡散係数 ( $D_{C,e}$  は濃度を基準とする有効拡散係数)

したがって

$$D_{s,e} = \frac{D_{C,e}}{\rho_s \frac{\partial q}{\partial C}}, \quad D_{C,e} = D_C + D_s \rho_s \frac{\partial q}{\partial C}, \quad D_{s,e} = D_s + \frac{D_C}{\rho_s \frac{\partial q}{\partial C}}$$



## 1.7.2 流体境膜物質移動抵抗 ( $k_F a_v$ )

### (1) 算出式

流体境膜における物質移動係数は

$$\frac{k_F}{u} = \text{const} \cdot \left( \frac{d_p u \rho}{\mu} \right)^{-d-e} \left( \frac{\mu}{\rho D_{A-B}} \right)^{-e}$$

となることが分かっている。次元解析により実験式として下記が得られている。

実験者	実験式	文献
Chu ら	$J = \frac{k_F}{u_0} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3} = 1.77 \left\{ \frac{d_p u_0 \rho}{\mu(1-\varepsilon)} \right\}^{-0.44} : \frac{d_p u_0 \rho}{\mu(1-\varepsilon)} > 30$ $J = 5.7 \left\{ \frac{d_p u_0 \rho}{\mu(1-\varepsilon)} \right\}^{-0.78} : \frac{d_p u_0 \rho}{\mu(1-\varepsilon)} < 30$	1)
Carberry	$\frac{k_F}{u_0/\varepsilon} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3} = 1.15 \left( \frac{d_p u_0 \rho}{\mu \varepsilon} \right)^{-1/2}$	2)
Wilson ら	$\frac{k_F}{u_0/\varepsilon} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3} = 1.09 \left( \frac{d_p u_0 \rho}{\mu} \right)^{-2/3} \quad Re_p = 0.0016 \sim 55$	3)

1) Chu, J. C., J. Kalil and W. A. Watteroth: *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 141 (1953).  
 2) Carberry, J. J.: *AIChE J.*, **6**, 460 (1960).  
 3) Wilson, E. J. and C. J. Geankoplis: *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **5**, 9 (1966).

表 1.7.3. 流体境膜物質移動係数の推算 (1) <sup>22)</sup>

### (2) 気相、液相での算出法の違い

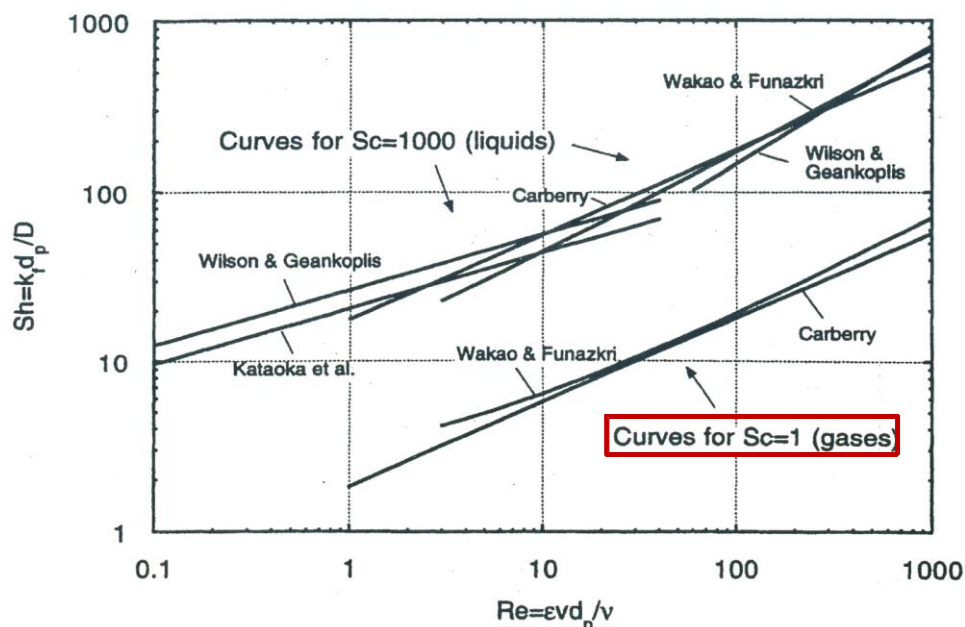


図 1.7.6 流体境膜物質移動係数の推算 (2) <sup>23)</sup>

## 1.8 固定層吸着と破過曲線

### 1.8.1 概要

これまでの代表的な設計・解析法を表 1.8.1 に示す。

表 1.8.1 吸着破過曲線の解析法 <sup>24)</sup>

操作条件・平衡など	設計・解析法(著者)	備考(特徴問題点など)
1) 等温, 直線平衡	厳密解と漸近解 i) 粒内, 流体境膜拡散抵抗考慮 (Rosen, Liaw ら) ii) 軸方向分散考慮 (Rasmuson) iii) 粒子の形状を考慮 $\phi(\delta)$ (河添) iv) マクロ孔・ミクロ孔並列拡散 (河添・川井)	粒内拡散係数の決定や拡散機構検討などに利用
2) 等温, 曲線平衡定形破過曲線	MTZ 法 (Michaels ; 河添)	近似計算と図解法
3) 同上, Langmuir 型平衡, 定形	$r$ - $\zeta$ 法 (河添)	一般の曲線平衡に適用可, ただし細部はわからない
4) 同上, Freundlich 型平衡, 定形	$1/n$ - $\phi_s$ 法 (Hashimoto-Miura)	軸方向分散無視
5) 同上, Langmuir 型または Freundlich 型平衡, 定形	LDF 近似での解析解 (Miura-Hashimoto)	軸方向分散無視
6) 同上, Langmuir 型または Freundlich 型平衡, 定形または非定形	数値計算とカーブフィッティング (Furuya, Takeuchi)	軸方向分散無視
7) 同上, 直角平衡, 定形	LDF 近似, 粒内拡散律速解析解 (Cooper)	軸方向分散無視
8) 同上, 直角平衡, 定形	液相拡散律速解析解 (Vermeulen ら)	軸方向分散無視
9) 同上, 直角平衡, 定形および非定形	LDF 近似, 粒内・液相両拡散抵抗考慮, 解析解 (Yoshida ら)	軸方向分散無視, $r < 0.05$ , $1/n < 0.05$ , $\bar{K}_A^B > 100$ で曲線平衡を直角平衡で近似可
10) 非等温, 曲線平衡	数値計算 (Carter ら) (Takeuchi ら) 解析解 (Yoshida ら)	簡便な指数関数式 Dubinin-Astakhov 式 Toth 式 直角平衡, 断熱吸着

以上の中から、有用と思われる MTZ 法、 $r$ - $\zeta$  法（解析解による方法）、LDF 法（数値解法）について検討あるいは調査を行った。

### 1.8.2 MTZ 法による総括物質移動容量係数の算出

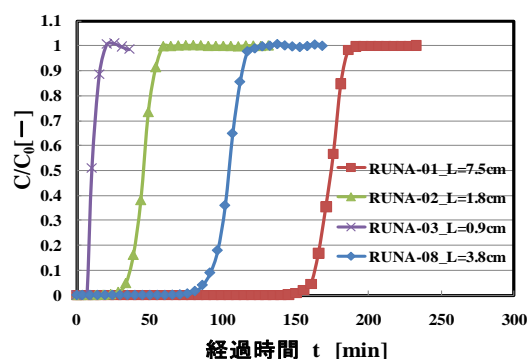
MTZ（物質移動帯）長さが一定となる、吸着平衡曲線が Langmuir 型、Freundlich 型の吸着平衡曲線が凸となる物質に対して適用可能である。

本研究で行った解析例を以下に示す。

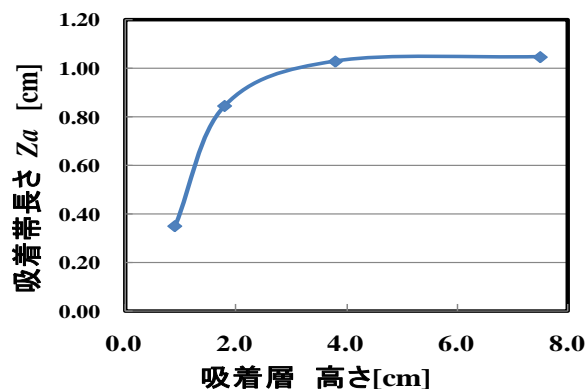
#### (1) 検討条件

分析濃度	[ppm]	1540
流量	[l/min]	1.0 (ntp)
嵩密度	[kg/m <sup>3</sup> ]	531.0
空塔速度	[m/s]	0.365

#### (2) 破過曲線



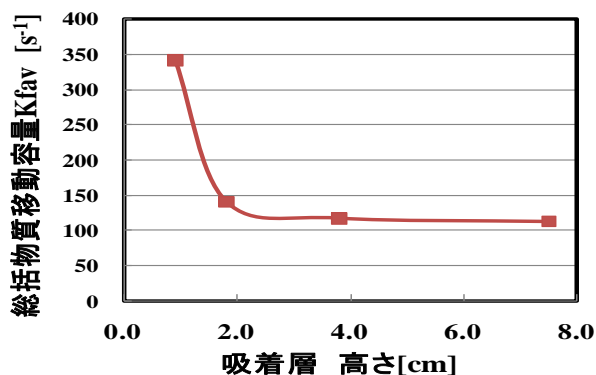
(3) 吸着帯長さ (MTZ)



(4) 総括物質移動容量係数の算出

$$K_f a_v = \frac{u \cdot \int_{c_B}^{c_E} \frac{dc}{(c_{bk} - c^*)}}{Z_a}$$

$$Z_a = \frac{u}{K_f a_v} \int_{c_B}^{c_E} \frac{dc}{(c_{bk} - c^*)}$$



吸着塔高さと総括物質移動容量係数

1.8.3 LDFA (Linear driving force approximation) 法<sup>25)</sup>

計算機の使用と作業量対効果の点から良く使用されているモデルの1つである。

$$\gamma \frac{\partial y}{\partial x} = K_F a_v (C - C^*) \quad (\text{総括-濃度基準}) \quad (1)$$

$$= K_S a_v (q^* - q) \quad (\text{総括-吸着量基準}) \quad (2)$$

$$= k_F a_v (C - C_i) \quad (\text{流体境膜で}) \quad (3)$$

$$= \beta k_S a_v (C_i - C_p) \quad (\text{粒子内で}) \quad (4)$$

$$= k_S a_v (q_i - q) \quad (\text{粒子内で}) \quad (5)$$

然るに,  $q^* = \beta C$ ,  $q = \beta C^*$ ,  $K_S = \frac{K_F}{\beta}$

$K_F a_v$ ,  $K_S a_v$ ; それぞれ濃度および吸着量基準の総括物質移動容量係数、

$k_F a_v$ ; 流体境膜物質移動容量係数

$\beta k_S a_v$ ,  $k_S a_v$ ; それぞれ濃度および吸着量基準の粒内物質移動容量係数

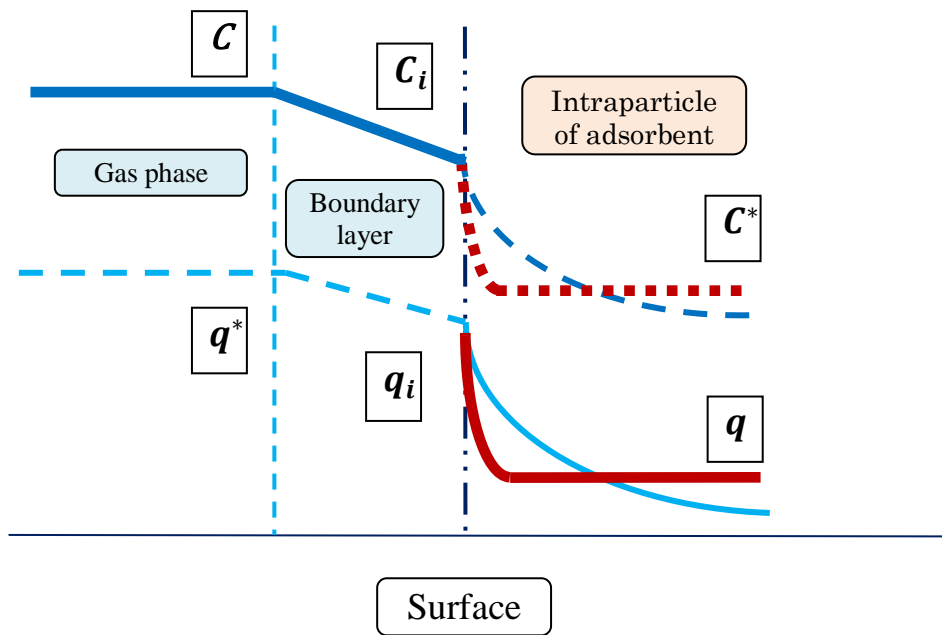


図 1.8.1 粒子内線型推進力近似法モデル

吸着速度式の推進力を模式的に図 1.8.2 に示す。

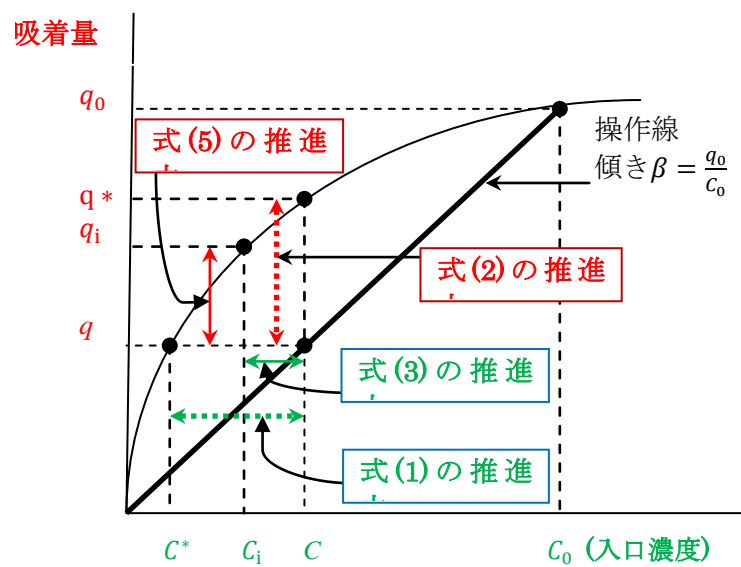


図 1.8.2 吸着速度式の推進力模式図

(1) 平衡が直線型の場合

$$\frac{(C - C^*)}{\frac{1}{K_F a_v}} = \frac{(C - C_i)}{\frac{1}{k_F a_v}} = \frac{(C_i - C_p)}{\frac{1}{\beta k_S a_v}}$$

然るに  $C^* = C_p$

$$\frac{1}{K_F a_v} = \frac{1}{k_F a_v} + \frac{1}{\beta k_S a_v} \quad (\text{濃度基準})$$

$$\frac{1}{K_S a_v} = \frac{\beta}{k_F a_v} + \frac{1}{k_S a_v} \quad (\text{吸着量基準})$$

(2) 曲線平衡の場合<sup>27)</sup>

$$\frac{b_{ab}}{K_F a_v} = \frac{1}{k_F a_v} + \frac{1}{\beta k_S a_v} \quad (\text{濃度基準})$$

$$\frac{b_{ab}}{K_S a_v} = \frac{\beta}{k_F a_v} + \frac{1}{k_S a_v} \quad (\text{吸着量基準})$$

Glueckauf により粒内物質移動容量係数と粒内拡散係数との関係が

$$\left[ k_S a_v = \frac{60 \gamma D_i}{d_p^2} \right]^{26)} \text{で近似できることが示されている。}$$

総括物質移動抵抗（容量係数の逆数）を境膜および粒内拡散抵抗の和として表わす時、曲線平衡の場合補正が必要となる。通常の場合でのその補正係数  $b_{ab}$  は 1.03~1.1 程度であることが報告<sup>1)</sup>されている。曲線平衡系でも総括の物質移動抵抗を粒内抵抗と境膜抵抗の和と考えても大きな違いがないとされている。

(参考) 粒子内拡散方程式より

半径  $r_p$  [m] の球状吸着剤の粒子内方程式は次式となる。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

粒子内濃度分布を二次曲線で近似することにより、粒子表面での平均吸着量  $q_i$  と平均吸着

$q_m$  の差 ( $q_i - q_m$ ) を推進力として、下記の近似式が得られている。

$$\frac{dq_m}{dt} = \frac{60 D_i}{D_p^2} (q_i - q_m)$$

#### 1.8.4 $r$ - $\xi$ (ジータ) 法<sup>27, 28)</sup>

“活性炭による溶剤回収に関する研究” 報文で発表されている。  
発表文献をベースに報告する。

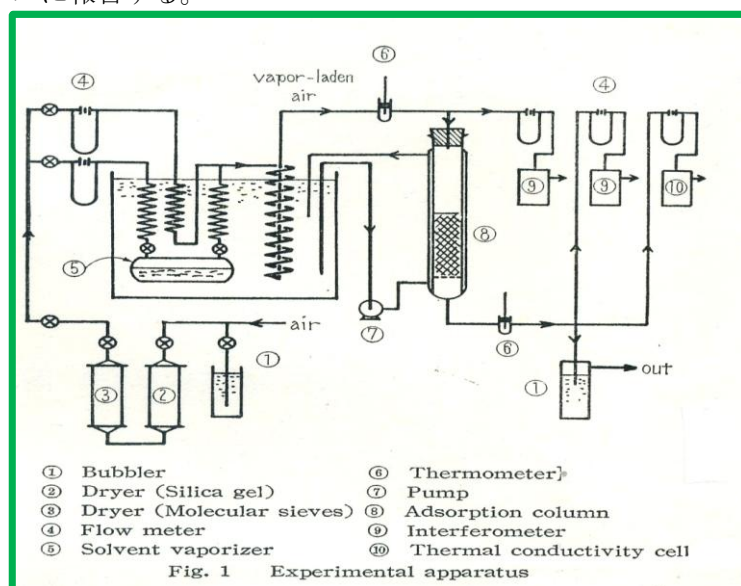


図 1.8.3 実験装置<sup>27)</sup>

粒内拡散には細孔拡散と細孔壁における表面拡散(surface diffusion)の両機構が考えられる、いずれの機構が支配するかは粒子の内部構造、溶剤濃度、壁における吸着量などにより決まってくると考えられる。溶剤の吸着では溶剤の分圧が低くても非常に吸着量が多い点から、主として表面拡散によって吸着が進むと想像される。なお拡散機構に関しては、もし表面拡散であれば、表面拡散が吸着量差に基づくことから、得られる  $k_s a_v$  の値が  $\beta$  に無関係に一定となるはずであり、細孔拡散であれば  $\beta k_s a_v$  があまり  $\beta$  に影響されずほぼ一定になると考えられる。

表 1.8.2 実験条件<sup>27)</sup>

- フィードガス濃度  
5 ~ 40g/m<sup>3</sup> (Benzene として 1,430ppm ~ 11,500ppm 程度)
- 使用溶剤  
Benzene, Ethyl acetate, Acetone など7種
- 空塔速度  
10 ~ 50cm/s
- 操作温度  
室温 (15 ~ 30 °C)
- 吸着材  
市販の活性炭 10 種

表 1.8.3 検討モデル<sup>27)</sup>

$$\gamma \left( \frac{\partial q}{\partial \theta} \right)_z = k_F a_v (C - C_i)$$

$$= k_s a_v (q_i - q)$$

界面では平衡成立として

$$q_i = \frac{K q_\infty C_i}{1 + K C_i}$$

また、入口濃度に平衡な吸着量は

$$q_0 = \frac{K q_\infty C_0}{1 + K C_0}$$

定形の(吸着帯内では)操作線は次式で表される。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{q}{q_0}$$

- (a) 全移動量(流速)  $N_T$  は、細孔拡散量  $N_p$  と表面拡散量  $N_s$  の和として次式で表わせる。

$$N_T = N_p + N_s$$

$$= D_{p,e} \frac{\partial C}{\partial x} + D_{s,e} \frac{\partial q}{\partial x} = D_e \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$= \left( D_{s,e} + \frac{D_{p,e}}{D_{s,e} (\partial q / \partial C)} \right) \frac{\partial q}{\partial x} = D_s \frac{\partial q}{\partial x}$$

- (b) 総括物質移動係数

$$\frac{b_{av}}{K_F a_{vav}} = \frac{1}{k_F a_v} + \frac{1}{\beta k_s a_v}$$

$$\text{然るに } k_s a_v = 60 \gamma D_s / D_p^2$$



表 1.8.4<sup>27)</sup>

## Experimental results

System : Benzene - M-4BK 30°C

$Re$ [—]	$C_0$ [g/m <sup>3</sup> ]	$\beta$ [m <sup>3</sup> /kg]	$KGa_v$ [1/sec]	$\beta k_{sav}$ [1/sec]	$k_{sap}$ [1/sec]
24.7	13.56	17.9	4.85	6.15	$0.90 \times 10^{-3}$
25.4	18.00	13.5	4.41	5.36	1.02
26.0	21.15	11.8	3.98	4.64	1.03
33.0	4.32	50.1	9.65	21.3	1.10
33.5	10.15	23.2	7.16	10.4	1.15
34.1	13.97	17.1	5.29	6.51	0.96
34.1	15.01	16.0	4.90	5.90	0.95
34.7	19.41	12.8	4.39	5.02	1.03
45.3	3.40	61.9	10.7	22.6	0.95
45.9	7.08	32.1	8.50	13.1	1.07
45.9	7.13	31.3	7.94	11.3	0.94
45.9	7.92	28.8	8.40	12.4	1.10
46.5	9.84	23.7	6.84	8.83	0.98
46.5	10.59	22.0	7.07	9.63	1.10
47.0	11.66	20.2	6.50	8.07	1.03
47.0	14.59	16.6	5.40	6.42	1.01
47.6	19.58	12.4	5.30	6.10	1.28

表 1.8.5 Experimental results<sup>27)</sup>

System : Benzene - M-4 BK 20°C

$Re$ [—]	$C_0$ [g/m <sup>3</sup> ]	$\beta$ [m <sup>3</sup> /kg]	$KGa_v$ [1/sec]	$\beta k_{sav}$ [1/sec]	$k_{sap}$ [1/sec]
14.8	28.4	9.40	3.80	4.69	$1.28 \times 10^{-3}$
19.4	23.8	10.8	3.99	4.83	1.15
20.7	17.2	15.0	4.46	5.53	0.96
27.4	13.7	18.4	4.90	6.15	0.86
53.4	9.22	26.1	8.08	11.20	1.10
72.7	5.05	45.6	11.1	18.15	1.02

表 1.8.6  $Re_p$ と物質移動係数との関係

$$\frac{K_F a_{vav} d_p^2}{D_{A-B}} = \frac{b_{av} d_p^2 / D_{A-B}}{(d_p / a Re_p^{-b}) \times (6(1-\epsilon)) + 1 / (60 \beta \gamma D_s / d_p^2)}$$

$$= \frac{b_{av} / D_{A-B}}{6 \{ (1-\epsilon) Re_p^b / a d_p \} + 1 / 60 \beta \gamma D_s}$$

これより粒系の影響は多少あるが、このような整理法により吸着質ごとに $Re_p$ と物質移動係数の間に指数関係が成立していることが分かる。 $K_F a_v$ と $Re_p$ との計算例を図 1.8.4<sup>27)</sup>に示す。

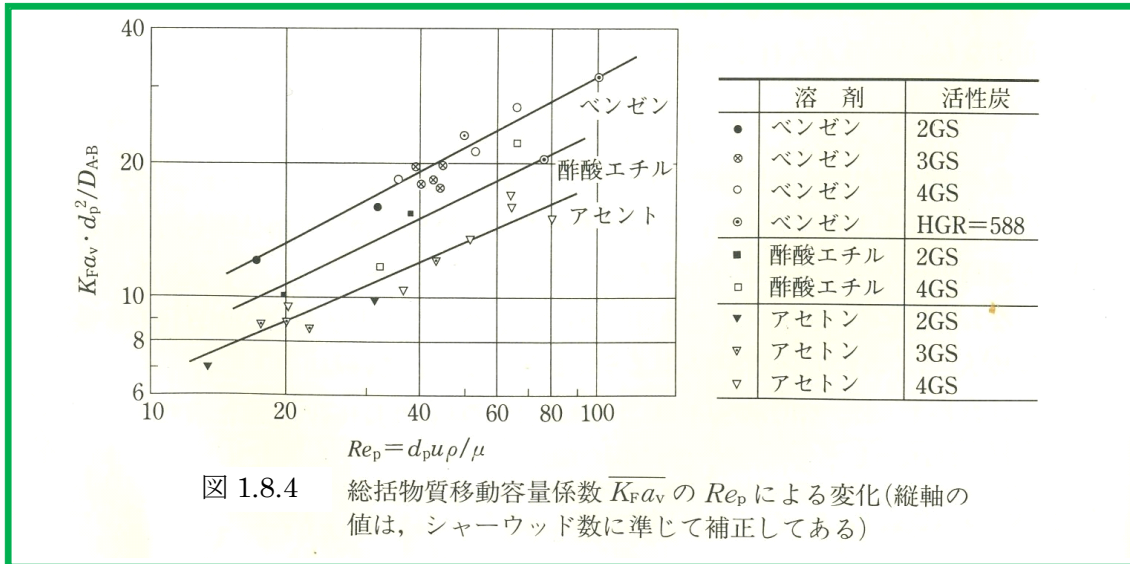


表 1.8.7 界面濃度 $C_i$ を求めるための二次方程式<sup>27)</sup>

$$\zeta(1-r)\left(\frac{c_i}{c_0}\right)^2 + \left[ \left\{ 1 - (1-r)\frac{c}{c_0} \right\} + \zeta \left\{ r - (1-r) \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{c}{c_0} \right\} \right] \left( \frac{c_i}{c_0} \right) - r(1+\zeta)\frac{c}{c_0} = 0 \quad (6)$$

ただし

$$\zeta \equiv \frac{k_G a_v}{\beta k_s a_v}, \quad r \equiv \frac{q_0 - q_i}{q_i} \cdot \frac{c_i}{c_0 - c_i} \\ = \frac{\beta}{K q_\infty}$$

またこの  $r$  を使おうと



表 1.8.8  $\zeta, r$  よりの  $\bar{\phi}$  の計算 <sup>27)</sup>

$$\frac{c^*}{c_0} = \frac{r(c/c_0)}{1 - (1-r)c/c_0} \quad (7)$$

また  $c/c_0$  が 0.1~0.9 の平均値

$\overline{Kga_v}$  に対しては

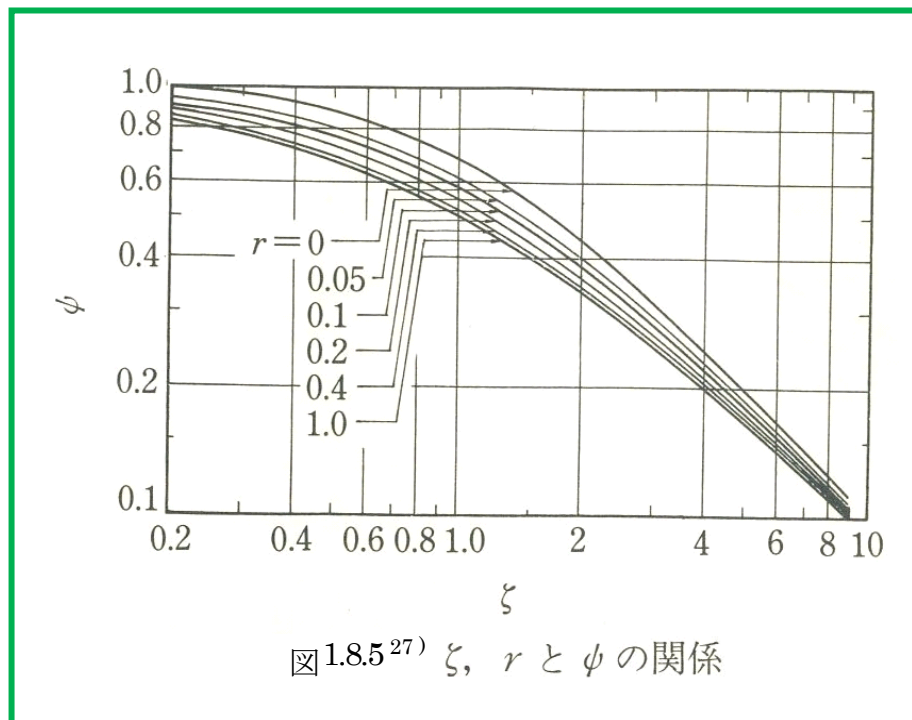
$$\bar{\phi} \equiv \frac{\overline{Kga_v}}{kga_v} = \int_{0.1}^{0.9} \frac{d(c/c_0)}{(c/c_0 - c^*/c_0)} / \int_{0.1}^{0.9} \frac{d(c/c_0)}{(c/c_0 - c_i/c_0)} \quad (8)$$

したがって  $\zeta, r$  が与えられれば (6), (7), (8) 式から  $\bar{\phi}$  の値が計算される。

表 1.8.9<sup>27)</sup>

Obtained mean values of  
 $k_{sap} \times 10^3 [1/\text{sec}]$

Solvent	Temperature	Activated carbon				
		2G S	3G S	4G S		
Carbon tetrachloride	20° C	4.57	—	1.96		
Ethyl ether	20° C	6.46	—	3.27		
Ethyl acetate	20° C	4.31	—	2.17		
Methylene chloride	20° C	2.80	—	1.74		
Acetone	20° C	3.14	—	1.67		
Benzene	20° C	4.28	—	2.22		
	25° C	—	2.74	—		
		M-1	M-2	M-2BK	M-4	M-4BK
Benzene	20° C	2.54	1.72	1.78	0.87	1.06
	30° C	—	—	—	—	1.04
		Sx (HGR-588)				
Benzene	15° C				1.86	
		Gx (T-728)				
Trichloroethylene	20° C				1.05	



### 1.8.5 アスペンシミュレーションモデル (Aspen Adsim)<sup>29)</sup>

吸着平衡と吸着速度式について調査した。

#### 1.8.5.1 使用できる吸着等温モデル(Adsorption Equilibrium)

Langmuir Models  
 Freundlich Models  
 Langmuir-Freundlich Model  
 Henry's Models  
 Toth Model  
 以上は主として単成分系  
 B.E.T. (Brunauer, Emmet & Teller) Models  
 B.E.T. Multilayer  
 Dubinin-Astakov Model  
 Linear Model  
 Volmer Model  
 Myers Model  
 Extended Langmuir Models  
 Extended Langmuir-Freundlich Model  
 Dual-Site Langmuir Model  
 Single Layer B.E.T  
 Dual Layer B.E.T  
 User Procedure  
 User Submodel  
 IAS

#### 1.8.5.2 速度式 (Rate of Adsorption)

Lumped Resistance (総括物質移動係数を使用)  
 Micro and Macro Pore Effects  
 Particle MB  
 Particle MB 2  
 Use Procedure  
 User Submodel

### 1.8.5.3 主要吸着材のミクロ、マクロ孔での拡散抵抗の違い

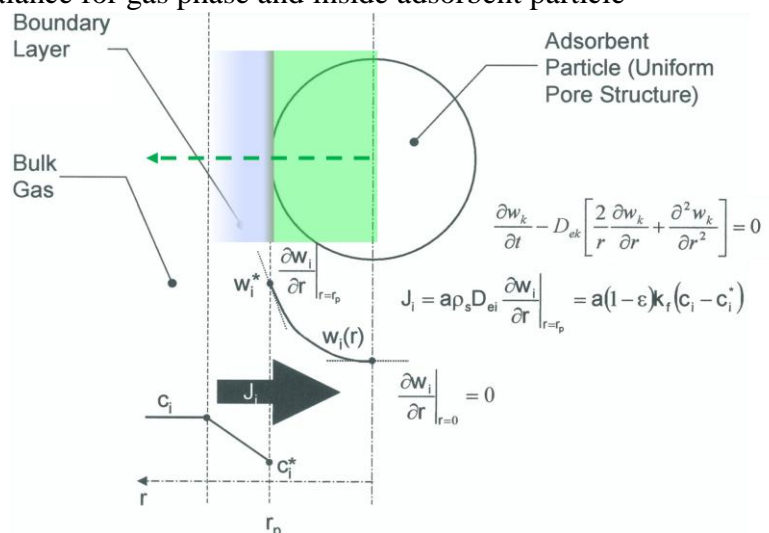
Pore structur	Exsample(s)	Micropore diffusional resistance	Macropore Diffusional resistenc
Uniform	Activated carbon, Alumina silica molecular sieve carbon	High	Negligible
Composite	Zeolites	High	High

### 1.8.5.4 アスペンテック社のソフトウェアパッケージ Adsim に準備されている吸着速度モデルと計算に必要とされる物質移動関連データ

#### (1) Kinetic models

Kinetic Model prepared in Adsim	Mass transfer coefficient (Required)			
	Film	Solid	Macropore	Micropore
Lumped Resistance (LDFA)	☆ or ☆			
Micro & Macro Pore Effects (LDFA)				○ and ○
Paticle MB 1(Material Balance Basis) *		粒子内拡散係数		
Particle MB 2(Material Balance Basis)		粒子内拡散係数		
User Procedure				
User Submodel				

#### \* Material balance for gas phase and inside adsorbent particle<sup>29)</sup>



#### (2) Form of Mass Transfer Coefficients prepared for estimation

Arrhenius  $\Rightarrow MTC_i = k_{oi} \exp \left[ \frac{-E_{act}}{RT} \right]$

Constant -  
Estimated  $\Rightarrow **$

Pressure Dependent Arrhenius  
User Procedure  
User Submodel

- \*\*) The effective mass transfer is given as a lumped term comprising the external film resistance term, the macropore diffusion term, and the micropore diffusion term.<sup>29)</sup>

The model developed for particle diffusion accounts for both interparticle (macropore) and intraparticle (micropore) diffusion effects. The model assumes that material flows first from the bulk gas to the macropores (crystallines), and then from the macropores to the solid surface via the micropores:

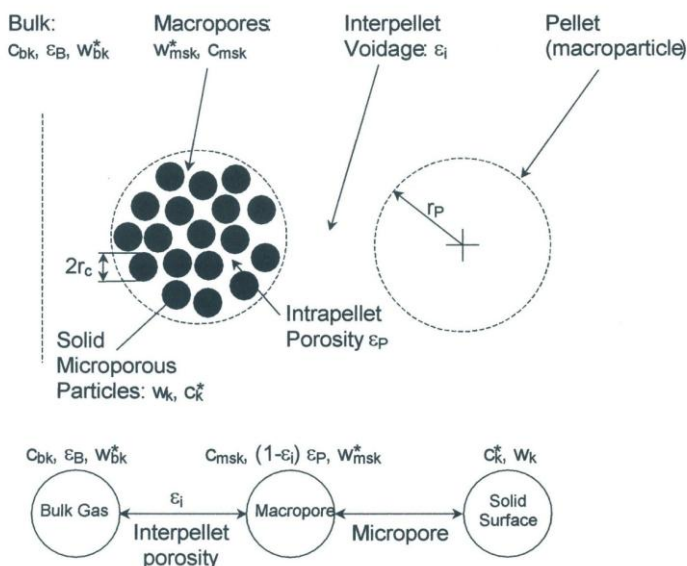


図 1.8.6 粒状吸着剤吸着モデル例 (Micro & Macro Pore Effects Case)

#### 1.8.5.5 使用した数値計算法に関連して

##### (1) 数値計算法の特徴

吸脱着計算を偏微分型の拡散方程式や移流方程式を用いて行うことになるが、方程式のタイプに適した、離散手法が用意されている。拡散方程式や移流方程式を数値計算で解く場合、陽解法では収束しにくいとされており、また移流方程式を離散化する方法についても工夫がなされている。陰解法を用いた解法ではかつて、主にクランクニコルソン法が使用されていた。その後、離散化手法を改良することにより、差分方程式を常微分型方程式とみなして解法できるような線の方法 (Method of Line) が開発された。この手法を導入することにより、計算精度を落とすことなく、計算負荷を大きく低減できることが明らかとなり、現在はこの手法が広く使用されている。

##### (2) 差分方程式の離散化手法と格子点 (Numbers of Nodes)

10 以上の離散化手法が準備されている。この中から最適な手法を指定する。また、計算の精度、安定性を確認しながら格子点 (Nodes) を指定することとなっている。

移流方程式での移流項に対する差分法には、一般的に、風上差分 (Upwind differencing) が適しているとされている。ソフトウェアの中では数種の風上差分のほか他、都合 10 種類程度の離散化スキームが用意されている。

#### 1.8.5.6 検討例

##### (1) モデル式

Material Balance: convection only (LDF)

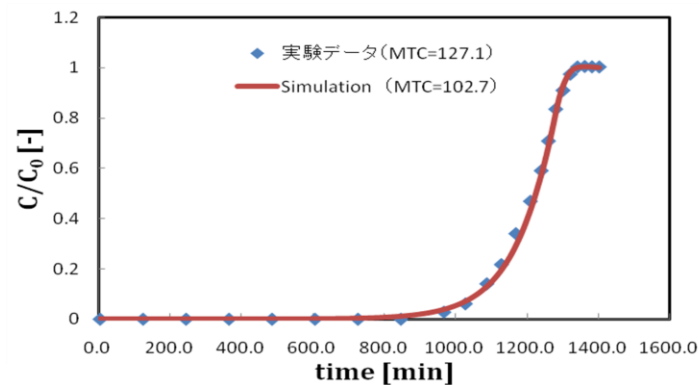
拡散項を無視する。

$$\frac{\partial(c_i u_g)}{\partial z} + \varepsilon_t \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0$$

$$\rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = K_F a_v (C_i - C_i^*)$$

$$q_i = \frac{q_\infty K C_i}{1 + K C_i}$$

## (2) 検討結果



Simulationと実験値の比較  
実験条件

分析濃度 $C_0$ [ppm]	133
流量 [L/min]	1.10
層高さ [cm]	3.6
嵩密度 $\rho_b$ [kg/m <sup>3</sup> ]	547.1
空塔速度 $u$ [m/s]	0.365

### 1.8.6 LDFモデルによる検討例

VOCs 排ガス処理について LDF 吸着モデルを適用して解析等を実施している事例は多い。最近の文献より概要を紹介する。

#### 1.8.6.1 Mass transfer and warming during adsorption of high concentration of VOCs on the activated carbon<sup>30)</sup>

概要：数種の VOCs ガスについて吸着実験を行い LDF モデルでの総括物質移動係数算出式を提案している。

(1) 試験条件

Operating Conditions of Adsorption Experiments		
VOC	$C_0$ (g.m <sup>-3</sup> )	$U_0$ (m.s <sup>-1</sup> )
acetone	25	0.139–0.278–0.556
acetone	33	0.139
acetone	50	0.139–0.278–0.556
acetone	75	0.139–0.278–0.556
acetone	100	0.139
toluene	25–51–62– 75–99	0.139
ethyl alcohol	22–37–47– 58–73–100	0.139
methyl ethyl ketone	27	0.139–0.278–0.556
methyl ethyl ketone	48	0.139
methyl ethyl ketone	55	0.139–0.278–0.556
methyl ethyl ketone	85	0.139–0.278–0.556
methyl ethyl ketone	100	0.139
methylethyldioxolane	50	0.139
1,2-dichloroethane	51–102	0.139
ethyl acetate	52–100	0.139

(2) 収支式、熱収支式と速度式<sup>30)</sup>

mass balance for the gas phase

$$\{\text{mass flux}\} + \{\text{mass accumulation in the gas phase}\} + \{\text{mass adsorbed in the solid phase}\} = 0$$

$$U_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

mass balance for the solid phase

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(q_e - q) \quad (2)$$

heat balance

$$\{\text{heat flux}\} + \{\text{accumulation of heat in the bed}\} - \{\text{heat generated by the adsorption}\} + \{\text{heat loss}\} = 0$$

$$U_0 \rho_g C_g \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_b (C_s + q C_a) \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_b [-\Delta H_d] \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{4h_o}{D} (T - T_0) = 0 \quad (3)$$



### (3) Surface diffusion

The mass transfer coefficient  $k$  is usually expressed (10) as

$$k = \frac{60 D_s}{d_p^2} \quad (4)$$

Surface diffusion is an activated process which can be expressed (28):

$$D_s = \frac{1.61 \times 10^{-6}}{\tau} \exp\left(\frac{0.45 \Delta H_{\text{int}}}{RT}\right) \quad (5)$$

The 0.45 coefficient was proposed to obtain the activation energy of surface diffusion from the mean adsorption heat (28). The preexponential term is an empirical factor, and the uncertainty of the tortuosity value is great. The ratio  $1.61 \times 10^{-6}/\tau$  was then replaced by an adjustable parameter. The diffusion coefficient is then written as follows

$$D_s = \alpha \exp\left(\frac{0.45 \Delta H_{\text{int}}}{RT}\right) \quad (6)$$

### (4) Mass transfer coefficient

Combining eqs 4, 6, and 10, the mass transfer coefficient  $k$  can be calculated as follows:

$$k = \frac{7.38 \times 10^{-8} U_0}{d_p^2} \exp\left[\Delta H_{\text{int}} \left(\frac{0.45}{RT} - 1.694 \times 10^{-4}\right)\right] \quad (11)$$

#### 1.8.6.2 Analysis of the Contact Time in a Cyclic Thermal Swing Adsorption Process<sup>31)</sup>

概要：TSA における吸着剤再生時の必要ページガス量について LDF モデルを用いてページガスと吸着剤の接触時間がどのような影響を与えるかについて検討している。類似の文献として”Analysis of Purge Gas Temperature in Cyclic TSA Process”<sup>32)</sup>がある。

## Feed VOCs Contents: Ca.3,000 ppm

The mass transfer rate of the gas and solid phase is formulated by a linear driving force (LDF) approximation model (Glueckauf & Coates, 1947).

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = k_i(n_i^* - n_i), \quad (11)$$

where  $n_i^*$  is the moles adsorbed at equilibrium with  $y^*$  and  $k_i$ , the overall mass transfer follows the following four step mechanism: (1) fluid film transfer, (2) pore diffusion, (3) adhesion on surface, and (4) surface diffusion.

Since Reynolds number is in low range, the film mass transfer coefficient,  $k_{fi}$  is formulated by the correlation of Petrovic and Thodos (1968).

$$k_{fi} = \frac{0.357}{\varepsilon} (Re)^{0.64} (Sc)^{0.33} \frac{D_{iM}}{D_p}, \quad (12)$$

where the  $Re$  is the Reynolds number,  $Sc$  is the Schmidt number, and  $D_{iM}$  is the molecular diffusion coefficient ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) calculated by the following equation (Reid, Prausnitz, & Poling, 1988):

$$D_{iM} = \frac{1.0 \times 10^2 (T_{\text{gas}})^{1.75} \sqrt{(Mw_i + Mw_{N_2}) / (Mw_i Mw_{N_2})}}{P \{ (Dv_i)^{1/3} + (Dv_{N_2})^{1/3} \}^2}, \quad (13)$$

where  $Dv$  is the diffusion volume (Lyman, Reehl, & Rosenblatt, 1982).

Pore diffusion may be explained by ordinary molecular and Knudsen diffusion in a porous solid. In a large pore, the molecular diffusion dominates the process for diffusion. In contrast, for a micropore adsorbent the Knud-

Table 2  
Isotherm constants for temperature-dependent Langmuir equation

Adsorbates	$M_0$ (mol/g)	$M_1$ (K)	$B_0$ (1/Pa)	$B_1$ (K)
enzene	$2.889 \times 10^{-3}$	79.11	$5.429 \times 10^{-10}$	5292
oluene	$1.828 \times 10^{-3}$	254.10	$1.626 \times 10^{-8}$	4818
p-Xylene	$3.061 \times 10^{-3}$	55.10	$1.400 \times 10^{-8}$	5173

Yun, 1999; Yun et al., 2000).

$$D_{ei} = D_{Si} + D_{Ki} \frac{\varepsilon_p \rho_g}{\rho_p} \frac{\partial y_i^*}{\partial n_i}. \quad (16)$$

Therefore, the effective overall mass transfer coefficient,  $k_i$  is

$$\frac{1}{k_i} = \frac{\rho_p}{k_{fi} \rho_g a_s} \frac{n_i^*}{y_i} + \frac{D_p}{10 D_{ei} a_s}. \quad (17)$$

For the extended-Langmuir isotherm, the analytic form of the derivative is obtained as follows:

$$\frac{\partial y_i^*}{\partial n_i} = \frac{n_i \left( 1 + \sum_{j=1, j \neq i} b_j P y_j^* \right)}{(m_i - n_i)^2 b_i P} + \frac{1 + \sum_{j=1, j \neq i} b_j P y_j^*}{(m_i - n_i) b_i P}. \quad (18)$$

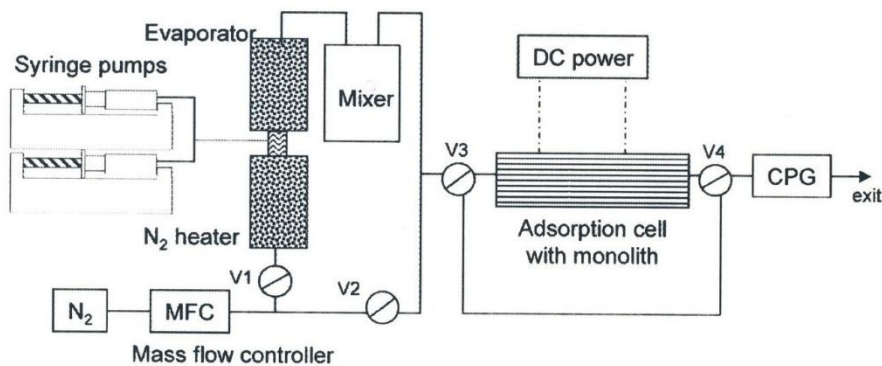
The following temperature-dependent extended-Langmuir equation explains the equilibrium isotherm of the multi-component adsorption system

$$n_i^* = \frac{m_i (T_{\text{solid}}) b_i (T_{\text{solid}}) P y_i}{1 + \sum_i b_i (T_{\text{solid}}) P y_i}, \quad (19)$$

### 1.8.6.3 Electtothermal Swing Adsorption of Toluene on an Activated Carbon Monolith Experiments and Practice Theoretical Study<sup>33)</sup>

概要：TSA システムでの吸着材の再生を電熱により行っている。解析には LDF モデルを使用している。

(1) 試験装置<sup>33)</sup>



(2) 実験条件と結果例 33)

Table 2

Operating conditions for the experiments

	$C_0$ (g m <sup>-3</sup> )	$I$ (A)	$Q$ (L/min)
e1	–	2	1.6
e2	–	3	1.6
e3	–	4	1.6
d1	5	4	0.8
d2	5	4	1.6
d3	5	4	2.4
d4	10	4	2.4
d5	15.2	4	2.4
d6	15.2	2	2.4
dp1	5	1.95	2.4
dp2	5	3.6	2.4
dp3	5	5.3	2.4

e: electrical heating; d: desorption without preheating; dp: desorption with pre-heating.

coefficients are respectively  $h_w = 1.6 \times 10^{-3} \text{ W cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$  and  $U = 2.0 \times 10^{-3} \text{ W cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ .

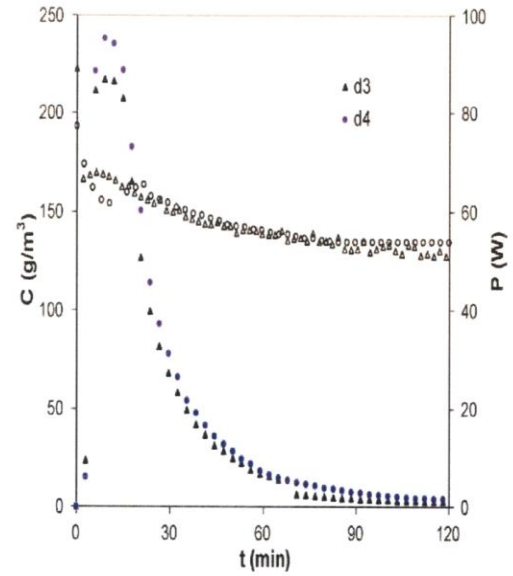


Fig. 7. Effect of initial amount adsorbed on the desorption (monolith initial state saturated with the toluene at the concentrations of: (d3) 5 g m<sup>-3</sup> and (d4) 10 g m<sup>-3</sup>).

(3) 使用解析モデルと解析例  
物質・熱収支式

The toluene material balance is:

$$\rho_g \frac{\partial y}{\partial t} - D_{ax} \rho_g \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + u_m \frac{\partial y}{\partial z} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

The energy equations for the gas phase and solid phase are:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{K_{ax}}{c_{pg} \rho_g} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - \frac{u_m}{\rho_g} \frac{\partial T_g}{\partial z} - \frac{h_s a_s}{c_{pg} \rho_g} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} (T_g - T_s) \quad (2)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{h_s a_s}{c_{ps} \rho_s} (T_g - T_s) \frac{h_w a_m}{c_{ps} \rho_s} (T_w - T_s) - \frac{\Delta H}{c_{ps}} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{P_v}{c_{ps} \rho_s} \quad (3)$$

#### (4) 速度モデル、吸着平衡式

The mass transfer kinetics between gas phase and solid phase is expressed by the LDF approximation [3]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_e(q^* - q) \quad (12)$$

where  $q^*$  is the amount adsorbed which would be in equilibrium with the gas phase concentration, expressed in molar fraction  $y$ , and calculated by the Toth equation:

$$q = q_m \frac{bPy}{(1 + (bPy)^t)^{1/t}} \quad (13)$$

The mass transfer coefficient  $k_e$  is calculated for slab geometry according to the method of Glueckauf for spherical adsorbent [22]:

$$k_e = \frac{10D_e a_s}{b} \quad (14)$$

where  $b$  is the wall thickness of the channel.

The initial and boundary conditions are:

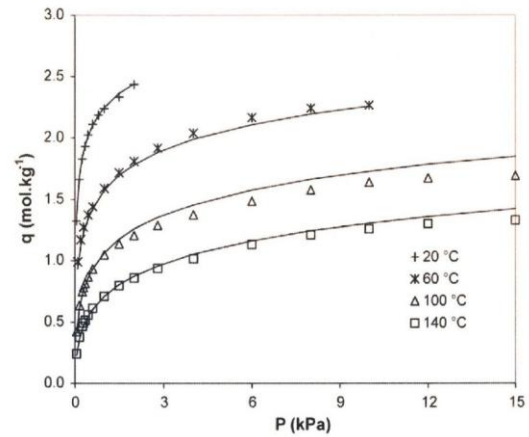
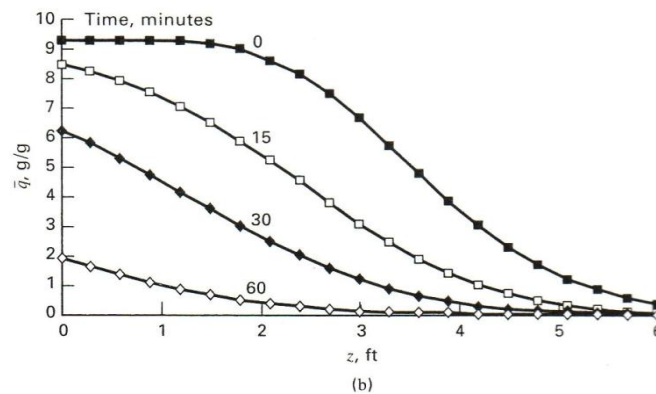
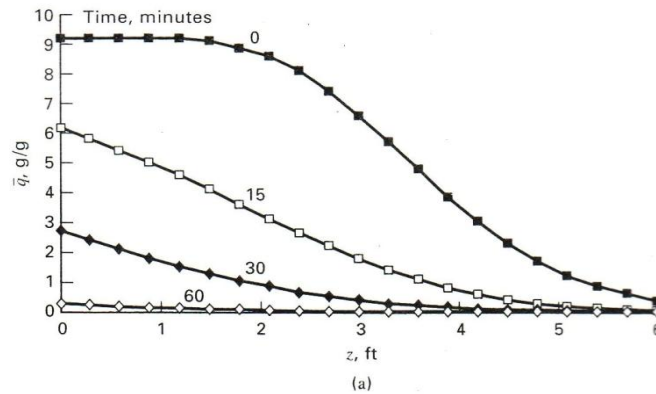


Fig. 3. Adsorption isotherms of toluene on ACM at four temperatures (lines: Toth model with parameters of Table 1).

Feng Dong Yu, Lingai Luo, Georges Grevillot, Electrothermal swing adsorption of toluene on an activated carbon monolith: Experiments and parametric theoretical study, Chemical Engineering and Processing 46 (2007) 70-81

#### 1.8.6.4 脱離操作において脱離空気ガス速度を変化させたときの吸着層負荷曲線<sup>34)</sup>

吸着質で飽和された吸着層を空気を用いて脱離を実施多した場合の、シミュレーション結果例が報告されている。脱着ガス速度（流量）を変化させた場合の吸着層内吸着負荷曲線の挙動を下記に示す



Regeneration loading profiles (a) Regeneration air interstitial velocity = 197 ft/min.

(b) Regeneration air interstitial velocity = 98.5 ft/min.<sup>34)</sup>

## 1.9 関連技術でのトピックス

### 1.9.1 燃焼触媒、触媒燃焼器

#### 1) 燃焼触媒

VOCs 燃焼処理には空気燃焼のほかに触媒燃焼法が実施されている。中・低温触媒燃焼には、現状、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) などの貴金属系触媒が使用されているが、コスト削減などの観点から非貴金属系触媒の研究開発が実施されている。非貴金属系燃焼触媒に関する最近の報告例を表 1.9.1<sup>35)</sup> に示す。

表 1.9.1 Catalytic conversion for VOC combustion on non-noble metal catalysts reported in the recent literatures.<sup>35)</sup>

Catalyst	VOC concentration in volume <sup>b</sup>	VOC conversion
CeO <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	90% at 205 °C
CeO <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	90% at 490 °C
ZrO <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	90% at 500 °C
Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	90% at 465 °C
Ce <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	90% at 450 °C
CeO <sub>2</sub>	Toluene (0.7 vol.%)	50% at 600 °C
Au/CeO <sub>2</sub>	Toluene (0.7 vol.%)	100% at 360 °C
Au/TiO <sub>2</sub>	n-hexane (125 ppm)	98% at 340 °C
Au/γ-MnO <sub>2</sub>	n-hexane (125 ppm)	100% at ~170 °C
Cr-Cu/HZSM	TCE (2500 ppm)	94.2% at 400 °C
γ-MnO <sub>2</sub>	n-hexane (125 ppm)	100% at 180 °C
Mn <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.6</sub> O <sub>2</sub>	DCE (1000 ppm)	100% at 450 °C
Mn <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.6</sub> O <sub>2</sub>	TCE (1000 ppm)	100% at 550 °C
Mn-Zr	Toluene (0.35%)	100% at 260 °C
Mn <sub>0.67</sub> -Cu <sub>0.33</sub>	Toluene (0.35%)	100% at 220 °C
Mn-Ce	Ethanol (1600 ppm)	100% at 170 °C
Mn-Cu	Ethanol (1%)	100% at 210 °C
LaFe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	Ethanol (1%)	50% at 220 °C
LaFe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	Acetyl acetate (1%)	50% at 282 °C
20%LaCoO <sub>3</sub> /Ce <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	Toluene (1000 ppm)	50% at 192 °C
10%LaCoO <sub>3</sub> /Ce <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	Toluene (1000 ppm)	50% at 268 °C
Ce <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	Toluene (1000 ppm)	50% at 295 °C
Cr-PILC	CB (0.57%)	100% at 600 °C
Cr-PILC	Xylene (0.57%)	100% at 600 °C
Ag-HY	BA (1000 ppm)	100% at 400 °C
Ag-HZSM-5	BA (1000 ppm)	100% at 400 °C
Ag-HY	Toluene (1000 ppm)	100% at 290 °C
Ag-HY	MEK (1000 ppm)	100% at 260 °C

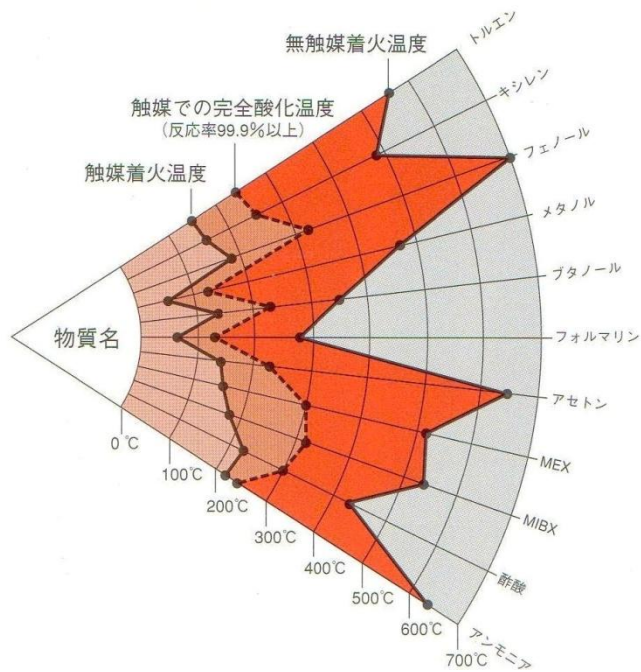
<sup>a</sup> Note: 1,2-dichloroethane (DCE), trichloroethylene (TCE), Al pillared bentonite clay (PILC), chlorobenzene (CB), butyl acetate (BA), methylethylketone (MEK).

<sup>b</sup> Numeric data in the parenthesis stand for the VOCs concentration used in the related work.



## 2) 主要 VOCs ガスの着火温度

触媒の着火特性については触媒の性状によって変化する。



出典) メーカーカタログ

図 1.9.2 VOCs 燃焼特性

## 3) 触媒燃焼器

VOCs 燃焼処理用に開発された小規模研究用 VOCs ガス触媒燃焼器<sup>36)</sup>を図 1.9.3 に示す。



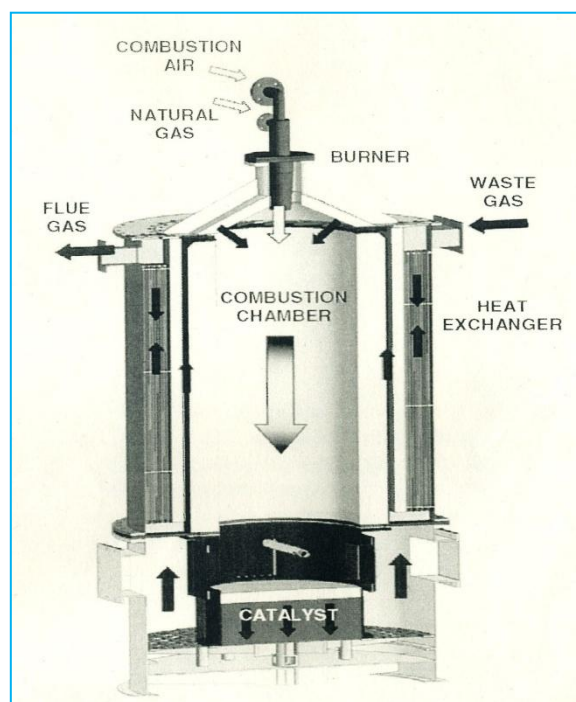


図 1.9.3 試験用 VOCs 触媒燃焼器 <sup>36)</sup>

### 1.9.2 セラミックハニカム活性炭 <sup>37)</sup>

#### 1) 「セラミックハニカム活性炭溶剤回収装置」用

三菱化工機が 2010 年発表したもので、装置面積・ランニングコストを削減するとしている。セラミック活性炭とその装置を図 1.9.4<sup>37)</sup>に示す。

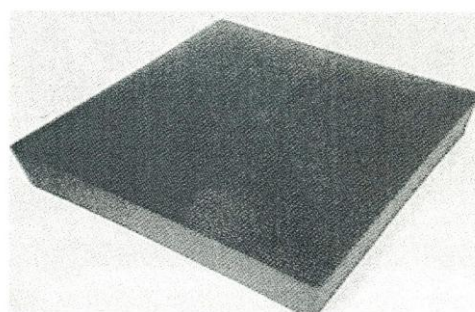
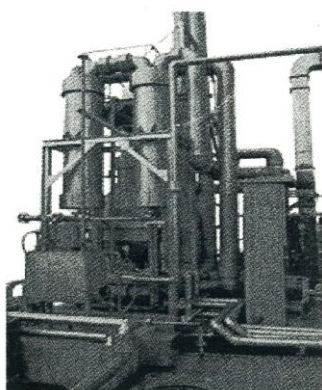


写真 2 セラミックと活性炭の成形品であるセラミックハニカム活性炭

図 1.9.4 セラミックハニカム活性炭とハニカム活性炭を組み込んだ溶剤回収装置概観

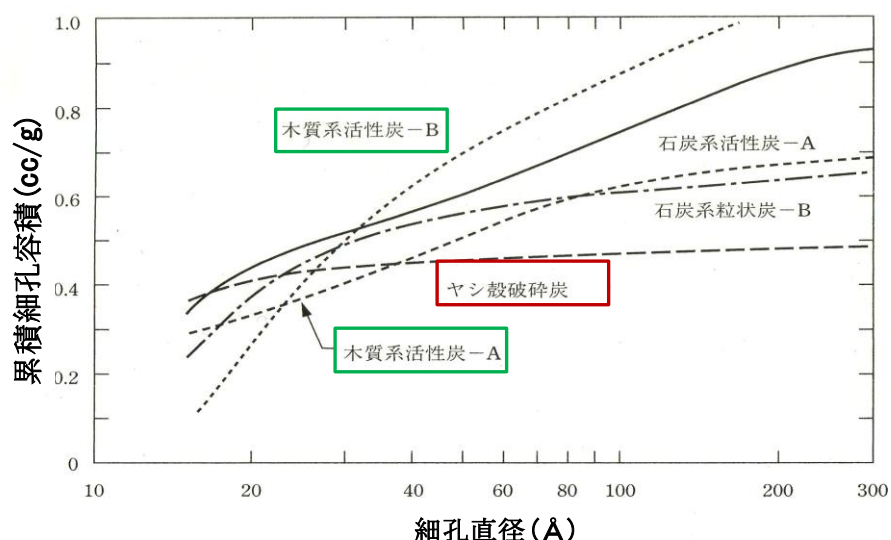
### 1.9.3 通電加熱アルマイト触媒およびその装置

加熱源として電気を使用しているため、設置する上で、蒸気配管等が不要となり、コンパクトかつ温度調整が容易で優れている。詳細は発表文献 <sup>38)</sup> を参照願いたい。

### 1.9.4 VOCs 処理用活性炭製造に関する調査

#### 1.9.4.1 木質系活性炭、石炭系活性炭の細孔径分布

活性炭の細孔径分は賦活方法のみならずその原料により異なる。図 1.9.5 に主要原料での細孔分布の違いを示す。ヤシ殻活性炭の場合はその細孔径のほとんどは 20Å 以下であることを示している。木質系活性炭の場合、細孔径分布が大きいことを示している。図みに細孔径分布の



竹内ら, 最新吸着技術便覧 東京, エヌ・ティ・エス, 1999

図 1.9.5 ヤシ殻活性炭、木質系活性炭、石炭系活性炭の細孔径分布と累積細孔容積<sup>39)</sup>

#### 1.9.4.2 酸素含有ガスによる VOCs ガス吸着活性炭の再生<sup>40)</sup>

原料種、賦活方法を変えて製造される細孔径分布の異なった活性炭について、吸着特性および吸着材熱再生後の吸着特性および影響について検討を行っている。<sup>40)</sup>

表 1.9.2 ベンゼンまたはトルエンで飽和された各種活性炭の吸着性能

### Regeneration of activated Carbons saturated with benzene or toluene using an oxygen-containing Atmosphere

**Table 1** Activated carbons used in the regeneration experiments. (使用活性炭)

Nomenclature	Precursor	Preparation method	Shape
WV-A1100	Wood	Chemical activation ( $H_3PO_4$ )	Granular
Na3-6000p	Anthracite	Chemical activation (NaOH)	Granular
K3-6000p	Anthracite	Chemical activation (KOH)	Granular
K3-1500	Anthracite	Chemical activation (KOH)	Powder
Phys AC	Subbituminous	Physical activation (steam)	Granular

**Table 5** Benzene or toluene adsorption capacities (at 200 ppmv) for the different activated carbons.

Sample	Benzene adsorption capacity (g/100 g AC)	Toluene adsorption capacity (g/100 g AC)
WV-A1100	15	31
K3-6000p	22	53
K3-1500	29	61
Na3-6000p	19	36
Phys AC	13	22

J. Carratala-Abril, M. M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, D. Gázquez-Amoros, Regeneration of activated Carbons saturated with benzene or toluene using an oxygen-containing Atmosphere, Chemical Engineering Science, 65 (2010), 2190-2198

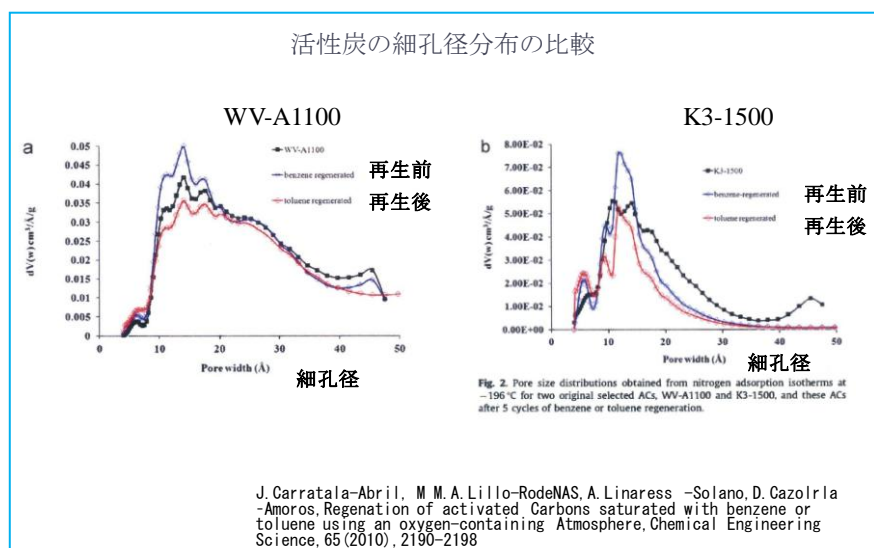


図 1.9.6 各種活性炭の熱再生前後の細孔径分布の比較<sup>40)</sup>

## 1.10 まとめ（成果と考察）

### A. 成果

#### （1）調査作業に関して

関連論文、メーカーカタログ、技術書等により VOCs 排ガス処理に関連する吸着技術について、十分とはいえないが、系統的に調査することができた。成果は今後の研究に役立つものとする。特に、研究目標・方針の策定、実験の解析、シミュレーションソフトを使った解析において有効であった。吸着分野の領域は先端分野との関係も深く、拡大かつ深耕化されつつあるので、調査分野を絞るのに時間を要した。今後は、必要性、重要性を考慮に入れた調査分野、調査項目の取捨選択が一層重要になると考える。

#### （2）研究関連分野の状況と本研究の新規性

調査結果から研究関連分野の状況を俯瞰し、本研究の新規性についてレビューを行った。

① 固定層吸着材による VOCs 処理に関する既往の研究では、社会的なニーズからも比較的高濃度ガス（2000～3000 ppm 程度以上）に関するものが多い。本研究で取り扱う低濃度ガス（500 ppm 程度以下）の固定層吸着操作では、吸着平衡は単分子層吸着に近くなると予想され、単分子層モデルの適用が有利となる可能性がある。また吸着速度に関して、粒子内物質拡散係数に対する濃度変動の影響は小さくなると予想され、そのため総括物質移動速度に対する粒子内物質移動速度の影響は小さくなると考えられる。低濃度域での吸着特性は比較的高い領域で検討された既往の研究結果と異なる可能性がある。

② これまでの既往の研究では、吸脱着操作単独での検討あるいは最適化が多い。通常の TSA サイクル操作では吸着材の再生度を上げるため、フィードガス量／パージガス量比を大きく取った詳しい検討はほとんど見られない。本研究の目標とする除去システムは VOCs 除去濃縮触媒燃焼システムである。濃縮度を大きくするためには Thermal Regeneration においてフィードガス量／パージガス量比を大きくすることが考えられる。また脱離ガスを効率よく触媒燃焼するためには、脱離ガスの濃度変動をできるだけ小さく抑えることが望ましい。そのためには濃縮度の高い領域での脱離ガス濃度変動への操作変数の影響について把握する必要がある。

③ 既往のラボスケールでの等温吸脱着実験では、吸脱着温度 100℃程度以下での実験が多い。本実験ではフィードガスおよびカラム吸着層の昇温・保温操作に熱媒体として高温熱媒油を用いて、30℃～180℃の範囲でラボスケールでの吸脱着実験を行うこととしている。

④ これまでの研究では低濃度 VOCs ガスの自燃を目的とした、低濃度 VOCs ガス固定層吸脱着濃縮燃焼システムについての解析的報告はほとんど見られない。効率的なシステム構築のためにはエネルギー収支をベースとした定量的解析が必要である。実験結果をもとに、非平衡、非等温 LDFC モデルなどの妥当性を確認し、同モデルにより TSA Cyclic Steady-State 吸脱着操作のシミュレーションを行う。ラボ試験結果とシミュレーション結果よりシステムの有効性について検討し確認する必要がある。

## B. 考察

### (1) 今後の予測

研究の進展により、新たな現象と向き合うことが多くなると予想される。研究開発を進める上で最新の技術情報及び最新の分析機器・検討ソフトなどが重要となる。分析、吸着剤メーカー、シミュレーションソフトメーカーなどとの連携が一層必要となる。

### (2) 未調査分野のフォロー

報告会で指摘のあった項目を含め、未着手分野について今後も調査を継続したい。課題としては分野、項目の取捨選択が重要になると考える。

報告会指摘項目：多成分系の検討、アスペン社ソフトの適用範囲例えば SMB Process など、Cyclic steady state でのシミュレーション

## 引用文献

- 1) 竹内雍編；「最新吸着技術便覧」，pp.4-13，エヌティーエス（1999）.
- 2) 10th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA10), Book of Abstracts, Awaji, Japan, May 23-27 (2010)
- 3) 亀山秀雄,小島紀徳；「エネルギー・資源サイクル」，p. 83，培風館（1996）
- 4) 環境省；「平成 20 年度 環境白書」，p. 236 (2009)
- 5) 表面技術協会・表面技術環境部会；表面技術研究部会研究会誌，Vol.14，No3（（通巻 48 号），9-16 (2010)
- 6) 竹内雍編；「最新吸着技術便覧」，pp.16-35，エヌティーエス（1999）.
- 7) Zeroing, J., J. Spivey, S. K. Agarwal, A. S. Damle and C. W. Sanford, “Survey of Control Technologies for Low Concentration Organic Vapor Gas Streams,” Control Technology Center, U.S. Environmental Protection Agency, Contract No. 68-D1-0118, Work Assignment No. 114, RTI Project No. 5846-114, pp. 36-38 (1995)
- 8) 近藤精一，石川達雄，安部郁夫；「吸着の科学」，第 2 版，pp. 28-30，丸善（2001）.
- 9) 化学工学会編；「化学工学便覧」，改訂 6 版，p. 698，丸善（1999）.
- 10) 竹内雍編；「最新吸着技術便覧」，pp. 730-737，エヌティーエス（1999）.
- 11) Ko, D., M. Kim, I. Moon and D.-K. Choi; “Analysis of Purge Gas Temperature in Cyclic TSA Process,” *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 179-195 (2001)
- 12) Malec, A. and S. Farook; “Comparison of Isotherm Model for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon,” *AIChE J.*, **42**, 3191-3201 (1996)
- 13) Ruthven, D. M.; Principle of Adsorption and Adsorption Process, pp. 100-123, John Wiley & Sons, New York (1984)
- 14) 慶伊富長；「吸着」，pp.18-21，共立出版（1965）
- 15) Chuang, C. L., P. C. Chiang, E. E. Chang; “Modeling VOCs Adsorption onto Activated Carbon,” *Chemosphere*, **53**, 17-27 (2003)

- 16) 石崎信男 ; 「工場操作シリーズ 吸着・増補」, pp. 359-368, 化学工業社 (1984).
- 17) Seader, J. D. and E. J. Henley; "SEPARATION PROCESS PRINCIPALS", p. 784, John Wiley & Sons Inc., New York (1998)
- 18) 竹内雍 ; 「吸着分離」, pp. 67-72 培風館 (2000)
- 19) Takeuchi Y., E. Furuya and H. Ikeda; "On the Concentration Dependency of Intraparticle Effective Diffusivity for Tetrahydrofuran-Activated Carbon System," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 17 (3), 304-309 (1984)
- 20) Ikeda, H, and Y. Takeuchi; "On the Dependence of Intraparticle Effective Diffusivity on the Amount Adsorbed for Ketones Vapor Activated Carbon Systems," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 18 (2), 178-181 (1985)
- 21) Sladek K. J., E. R. Gilliland and R. F. Baddour, "Diffusion on Surfaces II Correlation of Diffusivity of Physically and Chemically Adsorbed Species," *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 13(2), 100-105 (1974)
- 22) 化学工学会編 ; 「化学工学便覧」, 改訂 6 版, p.715 丸善 (1999)
- 23) LeVen, D., E. Carta and I.M. Yon; Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Ed., pp. 16-21, McGraw-Hill, New York (1998)
- 24) 化学工学会編 ; 「化学工学便覧」, 改訂 6 版, pp. 714-716, 丸善 (1999)
- 25) 竹内雍 ; 「吸着分離」, pp. 69-83, 培風館 (2000)
- 26) Glueckauf, E.; "Theory of Chromatography Part 10, Formulae for Diffusion into Spheres and their Application to Chromatography," *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540-1551 (1955)
- 27) 河添邦太郎, 福田義民 ; 化学工学, 29, 374-380 (1965)
- 28) 河添邦太郎 ; 化学工学, 31, 404-409 (1967)
- 29) Aspen Technology, Inc., Aspen Adsorption 2004 Adsorption Reference Guide, pp. 241-247 Cambridge, Massachusetts, U. S. A (2004)
- 30) Delage, F., P. Pre' and P. Le Cloirec; "Mass Transfer and Warming during Adsorption of High Concentrations of VOCs on an Activated Carbon Bed; Experimental and Theoretical Analysis," *Environ. Sci. & Technol.*, **34**, 4816-4821 (2000)
- 31) Ko, D., I. Moon and D.-K. Choi; "Analysis of the Contact Time in a Cyclic Thermal Swing Adsorption Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1603-1615 (2002)
- 32) Ko, D., M. Kim, I. Moon and D.-K. Choi; "Analysis of Purge Gas Temperature in Cyclic TSA Process," *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 179-195 (2001)
- 33) Yu, F. D., L. Luo and G. Grevillot; "Electrothermal Swing Adsorption of Toluene on an Activated Carbon Monolith Experiments and Parametric Theoretical Study," *Chem. Eng. Process*, **46**, 70-81 (2007)
- 34) Seader, J. D. and E. J. Henley; SEPARATION PROCESS PRINCIPALS, pp. 847-853, John Wiley & Sons Inc., New York (1998)
- 35) Li., W. B., J. X.Wang and H.Gong; "Catalytic Combustion of VOCs on Non-Nobel Metal Catalysts," *Catalyst Today*, 148, 81-87 (2009)
- 36) Dvorak, R., R. Stulir and P. Cagas ; "Efficient fully controlled up-to-date equipment for catalytic treatment of waste gases," *Applied Thermal Engineering*, 27, 1150-1157 (2007)
- 37) 野田高行 ; 化学装置, 3 月号, 2-3 (2010)
- 38) Guo, Y., M. Sakurai, H. Kameyama, A. Matsuyama and Y. Kudoh; "Preparation of Alumite Support and Preliminary Activity Investigation for NO Removal in SCR-HC over Alumite Catalyst," *J. Chem. Eng. Japan*, **36**, 1470-1479 (2003)
- 39) 竹内雍編 ; 「最新吸着技術便覧」, p. 524 , エヌティーエス (1999).
- 40) Carratala-Abril, J., M. A. Lillo-Rodenass, A. Linares-Solano and D. Cazorla-Amoros; "Regeneration of activated carbons saturated with benzene and or toluene using an oxygen-containing atmosphere," *Chem. Eng. Sci.*, 65, 2190-2198 (2010)



## 第 2 章

活性炭による低濃度トルエン吸着での  
MTZ 法および LDF モデル使用非線形回帰  
による吸着特性の検討



## 第 2 章 活性炭による低濃度トルエン吸着での MTZ 法および LDF モデル使用非線形回帰による吸着特性の検討

### 2.1 要旨

本研究の狙いは、低濃度 VOCs 排ガス処理のための、中小型装置向けの新たなシステムの開発である。吸着技術を応用することにより、省エネ性が高く安価な装置の実現を目指している。VOCs ガスとして代表的なトルエンを選択し、市販の椰子がら粒状活性炭を充填した固定層を用いて、ガス流通法により吸着実験を実施した。トルエン低濃度領域 50~1600 ppm（主として自然し難い 500 ppm 以下）、温度 30~180°C、流速 0.18~0.55 m·s<sup>-1</sup> で吸着実験を行い、最初に、吸着平衡、及び定形濃度分布の形成を前提とする MTZ 法（定形物質移動帯の解析による）により気相濃度基準総括物質移動容量係数（以降、濃度基準総括物質移動容量係数と記載）を算定し、吸着平衡及び吸着速度に関する特性を明らかにした。つぎに Langmuir 式、濃度基準総括物質移動容量係数を変数とする濃度基準線形推進力近似法モデル（以降 LDFC モデルと記載）に基づく数値計算による破過曲線と、実験で得られた破過曲線との非線形回帰によるカーブフィッティング（以降、LDFC カーブフィッティング法と記載）により、濃度基準総括物質移動容量係数を算定し、吸着特性を明らかにした。同時に、MTZ 法で算定された濃度基準総括物質移動容量係数との比較により、LDFC カーブフィッティング法に基づく濃度基準総括物質移動容量係数算定法の妥当性及び有用性を検討した。上記実験範囲において、吸着平衡は Langmuir 式で表現できることを確認した。濃度基準総括物質移動容量係数に関して、吸着層入口ガスのトルエン濃度の影響は小さく、ガス流速、吸着温度の影響が大きいことを定量的に確認した。また、実験領域での LDFC カーブフィッティング法の適用は、妥当性があると同時に、効率の良い手法であることが明らかになった。LDFC 近似法は吸着システムおよび関連技術の開発と設計において、有用な解析法であることが確認された。

### 2.2 緒言

中小規模事業所から排出される、多くの VOCs 排ガスは、VOCs 濃度が低く、流量も小流量という特徴を持っている。現状の多くの VOCs 処理方式は、中小規模事業所向け中小型装置を対象とした場合、処理量に比べ設備費が高く、ランニングコストも高いといった評価から、導入が進んでいない。環境対応、労働環境の整備という観点から、中小規模事業所に対して、政府からは、自主的対応措置が求められており、中小規模事業所向けの新たな VOCs 処理装置の開発が急務となっている。

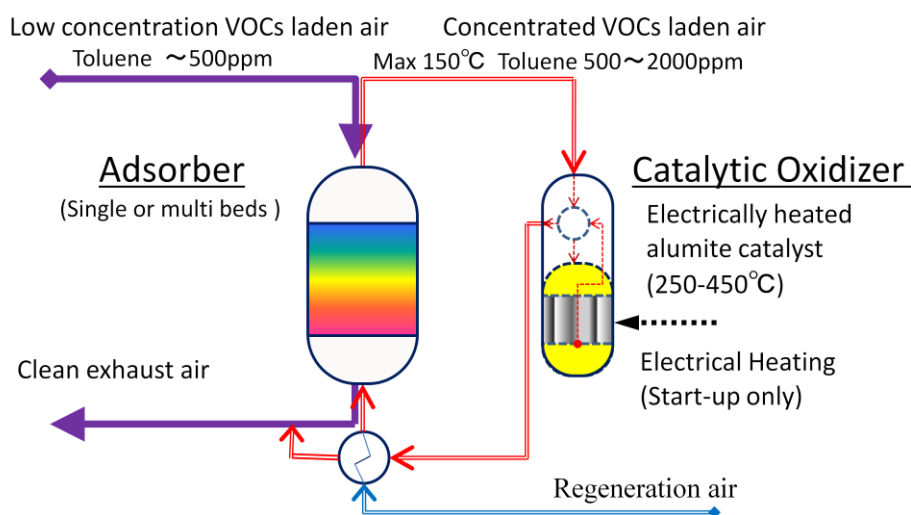
すでに共同研究者として報告 (Ueno *et al.*, 2010) 済みであるが、本研究では自然困難な低濃度 VOCs 排ガスを、吸着法と触媒燃焼法を組み合わせることにより、省エネルギー性が高く、装置費が安価で維持費も小さく、コンパクトな中小規模事業所向けの VOCs 処理装置の開発を目指している。

目標とするシステムのプロセスフロー概要図 **Figure 1** (Yamaguchi *et al.*, 2011) に示す。このシステムの特長は、VOCs 排ガス中の VOCs 成分を吸着塔によって吸着除去し、除去された VOCs を自然可能な濃度に濃縮して触媒燃焼器に導入し、外部から加えるエネルギーを最小にして燃焼処理することである。吸着された VOCs 成分を濃縮ガスとして取り出すためには、フィードガス流量より少量のパージガスで吸着材を再生する必要がある。結果的

に少量ガスを、高濃度で燃焼処理することになる。また、容易に昇温可能な通電加熱アルマイト触媒を用いることで、スタート時の自然燃焼温度までの昇温時間は非常に短い。そしてアルマイト触媒で、VOCs ガスを直接加熱することで、外部エネルギーによる予熱装置を省くことができ、装置の小型化が可能である。エネルギー効率の優れたコンパクトな VOCs 濃縮燃焼システムの構築が可能である。

これまで、VOCs の吸着特性に関する多くの検討は、産業分野の中で溶剤などの分離回収技術として、比較的濃度の高い領域で実施されてきた。一方、最近は、大気、排水などの環境対策分野における低濃度域での吸着特性が重要となっている (Chuang *et al.*, 2003; Fujie *et al.*, 2009)。排ガス中 VOCs の回収、処理についても報告されているが、VOCs ガスの自然燃焼が不可能な低濃度領域を対象とした、数値計算による吸着平衡・速度に関する報告は少ない。そこで、VOCs 吸着システムの開発と設計に必要な吸着特性を明らかにすべく、自然の困難な VOCs 低濃度域を主対象として、吸着実験を実施し数値計算による解析・検討を行った。

固定層吸着における破過曲線および設計法に関する解析は数多く行われてきた。代表的解析法である LDF 近似法については化学工学便覧 (SCEJ, 1999) 等 (Le Ven *et al.*, 1998; Ruthven, 1984; Suzuki, 1990) でレビューが行われている。解析法には高い精度が望まれると同時に、一方で成果に見合った適正な労力と所要時間で対処できることが求められる。吸着材の粒子内物質移動現象は、拡散モデルを使用することにより厳密に表現できるが、計算量が増えるため、数学モデルとして平易化された LDF (線形推進力) 近似法が多く使用されるようになっている。そして LDF 近似モデルに基づく偏微分方程式の解法に、計算負荷を大幅に小さくできる線の方法 (Method of line) が取り入れられるようになり、LDF 近似法のメリットが大きくなった (Wong and Niedzwiecky, 1982; Kumar and Dissinger, 1986; Seader and Henley, 1998)。



**Fig. 1** Schematic diagram of a new VOCs abatement system

吸着材粒子内拡散抵抗に関して、吸着平衡が直線平衡で、粒子内拡散現象が濃度の影響を受けないとした場合、粒子内拡散現象は  $15D_s/d_p$  を物質移動係数として、線形推進力表示により近似可能であることが Glueckauf (1955) によって示された。

Kawazoe and Fukuda (1965) は物質移動が粒外流体境膜での拡散と粒子内拡散により起こるとし、それぞれの物質移動速度を線形で表示可能とし、吸着帯内での平均の総括物質移動容量係数を定義し、Langmuir 平衡が成立し、定形吸着帯がえられたとし、総括物質移動容量係数が吸着帯内での平衡吸着質濃度にも依存するとしてパラメーター  $\zeta$  を設定し、分

分離係数  $r$  と設定パラメーター  $\zeta$  より平均の総括物質移動容量係数を求める線図を  $r$ - $\zeta$  法として提案した。その後 Kawazoe (1965) は分離係数  $r$  をパラメーターとして上記  $\zeta$  より平均の総括物質移動容量係数算出のための補正係数を求める線図を表わした。Vermeulen (1973) らは平均ではない総括物質移動容量係数算出のための補正係数を求める線図を表わした。

その後, Garg and Ruthven (1975) は吸着平衡が上に凸の曲線平衡系で, 粒子内拡散が濃度の影響を強く受けるモレキュラーシーブの場合でも, 粒子内物質移動係数を濃度に依存するとして表わせば, 粒子内拡散現象は直線平衡の系と同様に線形表示で表わせるとした。

Hashimoto and Miura (1976) は吸着平衡が Freundlich 式で表わされる場合に対して,  $r$ - $\zeta$  法と同様の検討を行い, 吸着帯内での総括物質移動容量係数の平均値を算出する線図を示した。実験データは液相系に限られているが, 新たな補正を加えた LDF 改良近似法により, 実験および厳密解による破過曲線と, 一致の良い破過曲線がえられるとした (Hashimoto *et al.*, 1977)。更に Langmuir 式で表わせる場合について, 破過曲線を計算する解析解が示された (Miura and Hashimoto, 1977)。この解析解を用いて,  $r$  を一定として,  $\zeta$  を変動させてえられる破過曲線群と LDF 吸着速度式を用いてえられる破過曲線との交点が, 時間軸に沿って僅かながら動くことが示されている。

吸着平衡が直角平衡の系において, 定形濃度分布の形成にこだわらず, LDF モデルを使用した解析解が示され, 吸着平衡が直角平衡或いは Langmuir 平衡で分離係数  $r < 0.05$  において, 解析解による破過曲線が厳密解とほぼ一致することが示された (Yoshida *et al.*, 1984)。

数値計算による LDF 近似法において, 総括の物質移動速度が流体境膜, 粒子内の両物質移動抵抗の影響を受ける場合, 吸着帯内での総括物質移動容量係数を定数として扱うことが適切かつ有用であるとの報告がある (Ferrell *et al.*, 1976; Harwell *et al.*, 1980; Kumar and Dissinger, 1986; Malek and Farook, 1997; Thomas and Lombardi, 1971; Wong and Niedzwiecki, 1982; Yu *et al.*, 2007; Zwiebel *et al.*, 1972)。

吸着量の粒子内分布を二次曲線 (放物線) と仮定した場合, 粒子内物質移動現象が Glueckauf が提案した線形表示式で表わせることが示された (Liaw *et al.*, 1979; Seader and Henley, 1998)。

非等温・多成分系において, 総括物質移動容量係数をパラメーターを用いて関数で表わし, 可変として, 数値計算法によるカーブフィッティングが行われている。(Bart, 1996; Delage *et al.*, 2000; Giraudet *et al.*, 2009; Huang and Fair, 1988; Huang *et al.*, 1993; Hwang *et al.*, 1997; Ko *et al.*, 2001; Schork and Fair, 1988; Yun *et al.*, 1999; Yun *et al.*, 2000)。その他, VOCs 吸着において, LDF 近似法を適用した, より簡略化された解析解又は経験式による, 破過曲線の計算法および解析法も報告されている (Shiue *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010)。

一般に濃度の高い領域では数値計算に基づく吸着容量基準の LDF モデルを用いた検討が多く, 濃度が低い領域では簡略化された解析解または経験式に基づく濃度基準 LDFC 近似法による検討が多い。簡略化された解析解または経験式に基づく場合, 適用範囲が大きく限定されることや PC (パソコン) の活用で制約を受けることが多い。また, **Figure 1** に示すように, 本研究で開発するシステムでは, 低濃度 VOCs ガスを吸着塔で除去濃縮し, 濃縮された VOCs 排ガスを触媒燃焼により処理することになっている。そのためには, 脱離工程からの VOCs 排ガスの流量, VOCs 濃度をコントロールする必要がある。脱離工程では, VOCs ガスの場合, 一般的に定形濃度分布は形成されない。そこで, 解析法としては, 定形濃度分布の形成を前提とする MTZ 法に加え, PC の使用を考慮し, モデルが平易で計算処理時間が短く, 定形濃度分布の形成を前提としない, 汎用性の大きい数値計算に基づく濃度基準 LDFC 近似法により検討することとした。

LDF 近似法での, カーブフィッティングのための主な破過曲線計算法としては, 定形濃度分布が形成されるとしての, 解析解 (Miura and Hashimoto, 1977; Shiue *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010) または数値計算を用いる方法, (Hashimoto and Miura, 1976; Hashimoto *et al.*, 1977), 或いは定形濃度分布の形成にこだわらない, すべて数値計算による方法などがある。

吸着帯内での総括物質移動容量係数を一定とみなして、LDF 吸着速度式を用いて、総括物質移動容量係数をパラメーターとして破過曲線を計算すると、破過曲線は定点（破過曲線が必ず通る点）を持ちながら勾配、形などが変化することになる。総括物質移動容量係数を定数パラメーターとした場合、カーブフィッティング手法としては、主に三つの手法が考えられる。(1) 破過曲線の定点を測定された破過線上或いは隣接点に固定させてフィッティングする方法 (Shiue *et al.*, 2010; Thomas and Lombardi, 1971) (2) 改良近似解法(Miura and Hashimoto, 1977) などの解析解を用いてフィッティングの最適化を図る方法 (3) 吸着帯内時間軸に沿って複数の点で最適化を行い、その中からフィッティング偏差の最も小さいケースを最適解とする方法などが考えられる。

吸着破過曲線のカーブフィッティングにおいて、フィッティング結果の定量的評価および最適化は、一般に最小自乗法により行われている(Chuang *et al.*, 2003; Giraudet *et al.*, 2009; Shiue *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010)。LDF 近似法を用いた、破過曲線のカーブフィッティングで、最適な LDF 定数算定のための数式モデルの検討については数多く報告されているが、非線形多重回帰を用いた場合での、最適化計算などの定量的最適化手法に関する実際の報告は見られない。本検討における、LDF 定数決定のための、破過曲線とのカーブフィッティングでは、実験データと計算値との標準偏差を数値計算により最小化できるよう、非線形回帰法を使用することとし、フィッティング最適値を PC により実用的な処理時間で自動的に算定する手法を検討することとした。

## 2.3 実験装置及び 解析方法

### 2.3.1 吸着材

市販の粒状活性炭（クラレケミカル社製）を使用した。使用活性炭の仕様は、

製品名	クラレコール GG10/20	
活性炭原料	Coconut shell	
形状	Granular	
粒度	10×18 メッシュ	
	(0.75～1.70 mmφ で	1.0～1.40 mmφ が 70%以上)
充填密度	500～550 kg・m <sup>-3</sup>	
充填空隙率	0.40	

### 2.3.2 実験装置

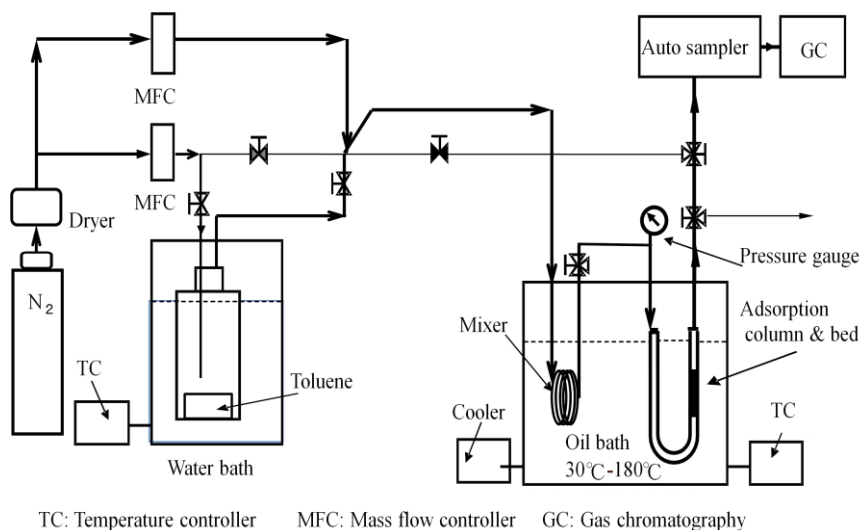
吸着試験に使用する VOCs としては、VOCs の中で大気中への排出量が最も多いトルエンを選択した。吸着材としては、将来的に廃材・廃棄物などのバイオマス由来活性炭も利用できるよう活性炭を使用した。実験装置の概要図を **Figure 2** に示す。吸着カラムは内径 0.008 m のガラス製で、活性炭の充填層高は、2.2 (1)で後述するように、定形濃度分布を形成するよう、主として 0.035 m 程度 (0.01～0.075 m で使用) とした。使用する活性炭は、水分などの影響を除くべく毎回新たな活性炭を 110℃で 1 昼夜乾燥後、秤量し充填した。

トルエン希釈用のガスとして窒素を使用することとし、ボンベからの窒素をシリカゲル充填の乾燥用カラムに通して脱湿し使用した。乾燥した窒素の一部をトルエンのディヒューザー（拡散器）にバイパスさせ、所定量のトルエンを含有させた後、もとのメイン乾燥窒素ガスと合流させた。合流ガスを吸着層へ導入する前に、混合と同時に所定の吸着温度まで予熱できるよう、合流後のガスラインをコイル状に巻いて予熱器を兼ねた混合器とし、吸着カラム温度コントロール用恒温槽内に配置した。恒温槽の温度は、高温での吸着実験も実施できるよう、耐熱性の熱媒油を用いて 180℃まで昇温できるものとした。

入口濃度は自燃の困難な 500 ppm 程度以下の濃度領域を主体として、50 ppm 程度から 1600 ppm 程度を実験範囲とした。吸着層に導入されるガス量はマスフローコントローラー

にて一定流量（主として  $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  at NTP）に制御された。トルエン濃度は吸着カラム出口で測定した。測定には GL サイエンス社製 FID ガスクロマトグラフィー（GC390B）を使用した。

吸着実験前に、所定の窒素ガス量を流し吸着カラム出口温度が恒温槽温度と一致することを確認した。恒温槽温度を  $30^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $110^\circ\text{C}$ 、 $180^\circ\text{C}$  に設定して吸着実験を行った。高温での実験は TSA 脱離工程での  $\overline{K_F}a_v$  を推算するための、データ取得も目的としている。



**Fig. 2** Schematic diagram of experimental apparatus

吸着カラム出口ガスの分析は自動サンプラーにて 5 分間隔で、吸着カラム出口のトルエン破過後のガス濃度が一定となるまで、前記ガスクロマトグラフィーにて濃度分析を行った。

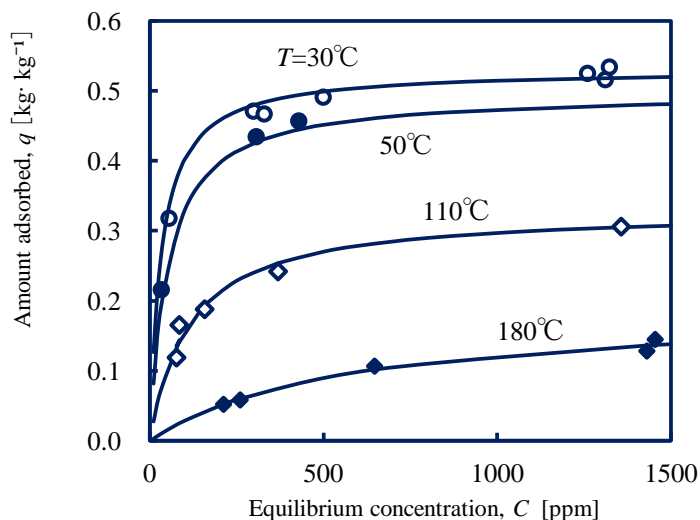
## 2.4 実験結果と解析結果

### 2.4.1 吸着平衡

入口トルエン濃度と吸着層温度を一定にして吸着実験を実施し、吸着実験でえられた破過曲線から、図積分により平衡吸着量を算定した。各温度での測定データより、下記の Langmuir 式に基づいて、

$$q = \frac{q_{\infty} K C}{1 + K C} \quad (1)$$

Langmuir 定数の  $K$ 、 $q_{\infty}$  を算定した。50 ppm～1600 ppm の範囲では Langmuir の等温式で近似できる平衡関係が得られた。**Figure 3** にトルエン—活性炭系の吸着等温線を示す。



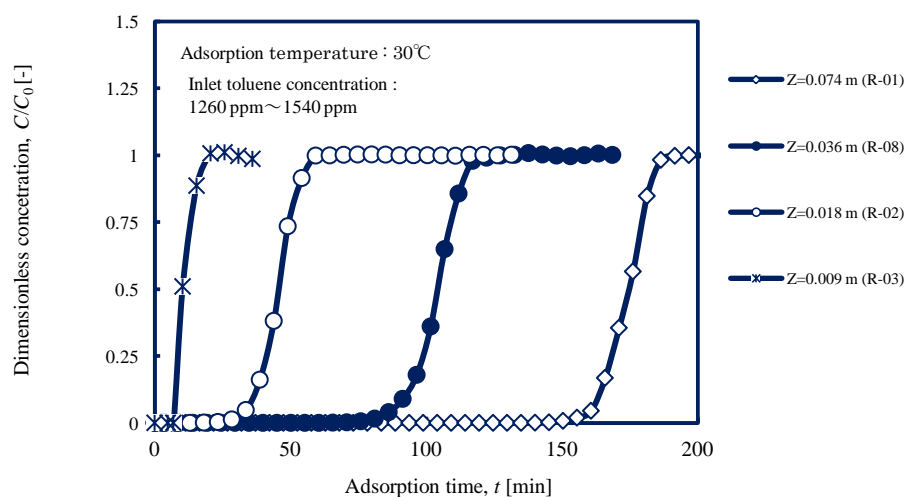
**Fig. 3** Adsorption isotherm of toluene on coconut shell based granular activated carbon

Langmuir 定数の温度依存性を下記に示す。

$$q_{\infty} = -2.563 \times 10^{-5} T + 1.360 \times 10^{-2} \text{ [kmol} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

$$K = 0.7732 \exp\left(\frac{q_{st}}{RT}\right) \text{ [(mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}]$$

$$\text{因みに } q_{st} = 17.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



**Fig. 4** Effect of the bed length on the establishment of constant pattern profile

#### 2.4.2 吸着速度

破過曲線より総括物質移動容量係数の算出を行った。

##### (1) MTZ 法

吸着平衡が吸着量軸側に凸の“favorable”な吸着質を含む流体を吸着層に供給すると、ある時間後に、層内に定形濃度分布が形成され、一定長さの物質移動帯（吸着帯）がえられることがわかっている。MTZ 法はこの現象を利用して、吸着層出口の破過データより、総括



物質移動容量係数、物質移動帯長さを計算する方式である。ただし、吸着層の長さは定形濃度分布が形成されるまでの長さを必要とする。

吸着カラムの吸着温度 30℃とし、吸着層高 0.009～0.075 m の範囲で吸着実験を行い、吸着層高を変化させた時の吸着破過曲線の変化を **Figure 4** に示す。破過曲線が相対的に等しくなる、層高が 0.018 m 以上にて、定形濃度分布が形成されるものとした。

破過曲線から物質移動時間 $\Delta t$ を算定し下記の式により $\overline{K_F a_v}$ を算出した。

$$\overline{K_F a_v} = \frac{\beta\gamma}{\Delta t} \int_{C_B}^{C_E} \frac{d(C)}{(C - C^*)} \quad (2)$$

$$q/q_0 = C/C_0 \quad (3)$$

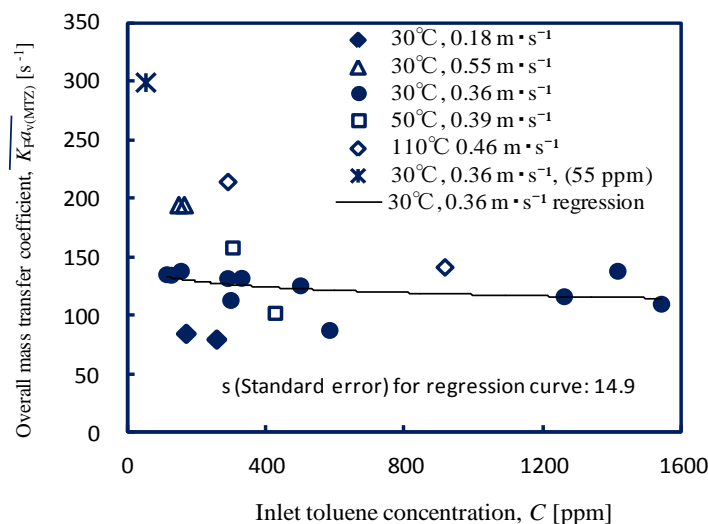
$$\text{因みに } z_a = \frac{u}{\beta\gamma} \Delta t \quad (\Delta t = t_E - t_B) \quad (4)$$

算出結果を吸着カラム入口ガスの トルエン濃度に対してプロットし **Figure 5** に示す。

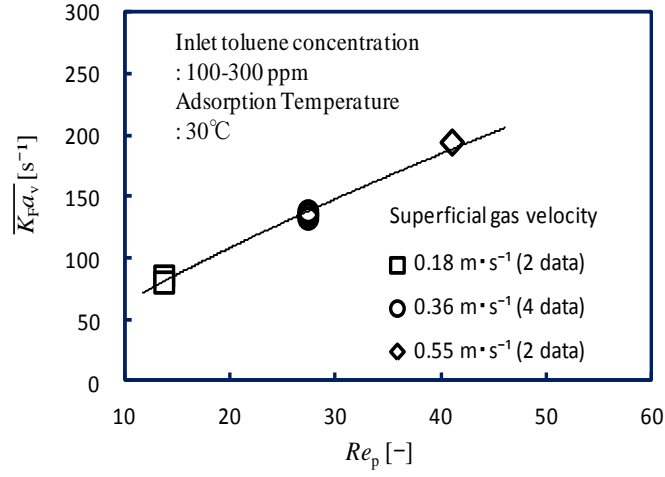
30℃, 0.36 m·s<sup>-1</sup> の回帰線 (regression curve) と回帰線に対する標準誤差 (standard error) を  $s = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n e_i^2}$  により算出し示した。入口トルエン濃度 55 ppm において、 $\overline{K_F a_v}$  が他の点より大きくなっているが、後述の LDFC カーブフィッティング法での検討結果より、計算に使用している Langmuir 式が 55 ppm 以下の低濃度において、実際の平衡からずれてくることが考えられる。

空塔速度を変化させた場合の $\overline{K_F a_v}$  と  $Re_p$  の関係を **Figure 6** に示した。

次に、流体境膜相および粒子内拡散抵抗について検討すべく、流体境膜物質移動容量係数 $k_F a_v$ を算定した。 $k_F$ の算出は化学工学便覧 (1999) に記述される算出式の中から Carberry (Eq. (5)) の式を用いて行なった。

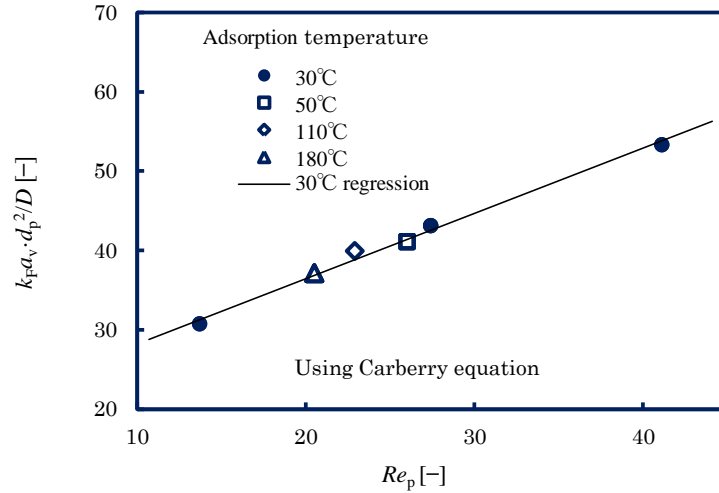


**Fig. 5** Dependence of overall mass transfer coefficient  $\overline{K_F a_v}$  estimated by MTZ method with Langmuir isotherm on inlet toluene concentration



**Fig. 6** Correlation between overall mass transfer coefficient  $\overline{K_F a_v}$  and  $Re_p$  for various superficial gas velocity

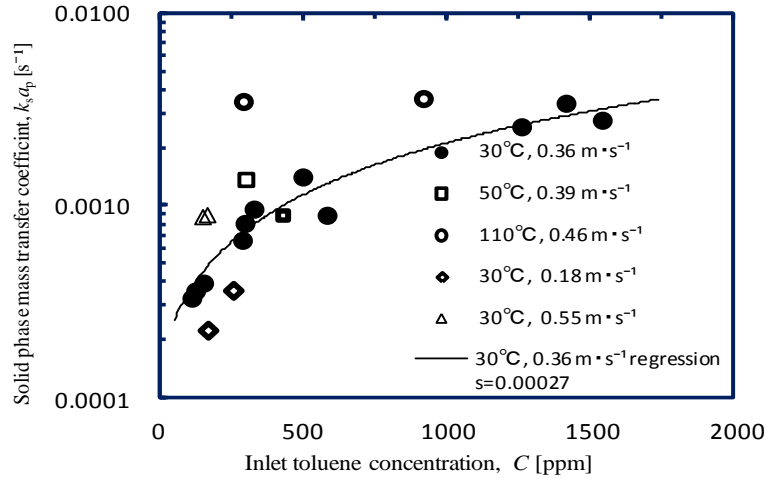
$$\frac{k_F}{u} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3} = 1.15 \left( \frac{d_p u \rho}{\mu \varepsilon} \right)^{-1/2} \quad (5)$$



**Fig. 7** Correlation between dimensionless fluid film mass transfer coefficient and  $Re_p$  for granular activated carbon

各実験条件での $k_F a_v$ を計算すると **Figure 7** の関係が得られた。

つぎに  $r$ - $\zeta$  法 (Kawazoe and Fukuda, 1965) により  $\beta k_s a_v$ ,  $k_s a_p$  を算出し粒子内物質速度抵抗について検討を行った。その結果を **Figure 8** に示す。高濃度領域での回帰線は濃度が高くなるにつれて一定値になりつつあるが、低濃度領域では濃度が低くなるにつれて、加速度的に減少するものと予想される。粒子内拡散機構推測のための  $k_s a_p$  と  $\beta$  との関係は後述する。



**Fig. 8** Dependence of solid phase mass transfer coefficient  $k_s a_p$  on inlet toluene concentration

## (2) LDF 近似法と総括物質移動容量係数の算出

### (a) LDF 近似法

固定層における吸着材への吸着速度は、粒子内の拡散を LDF 近似モデルで表わせるとして、総括物質移動容量係数を  $K_F a_v$  或いは  $K_S a_v$ 、粒子内平均吸着量を  $\bar{q}$  とすれば、仮想的な濃度差を推進力として、(6),(7)式の LDF 近似式にて表わせる。

$$\gamma \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K_F a_v (C - C^*) \quad (6)$$

$$= K_S a_v (q^* - \bar{q}) \quad (7)$$

$$= k_F a_v (C - C_i) \quad (8)$$

$$= \beta k_s a_v (C_i - C_p) \quad (\text{粒子内で}) \quad (9)$$

$$= k_s a_v (q_i - \bar{q}) \quad (10)$$

$K_F a_v$ ,  $K_S a_v$  は総括物質移動係数で  
吸着平衡が直線平衡系であれば

$$\frac{1}{K_F a_v} = \frac{1}{k_F a_v} + \frac{1}{\beta k_s a_v} \quad (11)$$

$$\text{因みに } k_s a_p = k_s a_v / \gamma \quad (12)$$

$$\frac{1}{K_S a_v} = \frac{\beta}{k_F a_v} + \frac{1}{k_s a_v} \quad (13)$$

曲線平衡系では、吸着帯内での総括物質移動容量係数の平均値を  $\overline{K_F a_v}$ ,  $\overline{K_S a_v}$  で表わせば、

$$\frac{\overline{b_{av}}}{\overline{K_F a_v}} = \frac{1}{\overline{k_F a_v}} + \frac{1}{\overline{\beta k_s a_v}} \quad (14)$$

$$\text{因みに } k_s a_p = k_s a_v / \gamma$$

$$\frac{\overline{b_{av}}}{\overline{K_S a_v}} = \frac{\overline{\beta}}{\overline{k_F a_v}} + \frac{1}{\overline{k_s a_v}} \quad (15)$$

となる。 $\beta$ は、吸着平衡式を直線平衡で表せる場合は一定となるが、曲線平衡の場合は平衡線の傾き  $(\frac{\partial C}{\partial x})$  となり濃度によって変化する。

前述の  $r$ - $\zeta$  法では  $r$  と  $\zeta$  を下記により定義し、

$$\zeta \equiv \frac{k_F a_v}{\beta k_s a_v} \quad (16)$$

$$r \equiv \frac{q_0 - q_i}{q_i} \cdot \frac{C_i}{C_0 - C_i} = \frac{\beta}{q_\infty K} \quad (17)$$

総括物質移動容量係数は吸着帯内での吸着質濃度に依存するとして、 $r$ をパラメータとして  $\Psi = \overline{K_F a_v} / k_F a_v$  と  $\zeta$  との線図を提案し、線図より  $\overline{K_F a_v}$  を求めるものとしている。また、 $r$  をパラメータとして(14)式の  $b_{av}$  と  $\zeta$  との線図を表わし、線図より  $b_{av}$  を求め(14)式より  $\overline{K_F a_v}$  を求める手法も提案された(Kawazoe, 1965)。 $b_{av}$  は  $r$ ,  $\zeta$  の値により 1~1.3 の範囲で変化することが示されている。

#### (b) 総括物質移動容量係数の算出

本研究での実験は、ほぼ等温操作で、吸着質はトルエン単成分で低濃度である。トルエンの吸着平衡は Langmuir 型である。カーブフィッティング用数式モデルとして気相濃度基準で表した LDFC 近似法を使用し、総括物質移動容量係数は吸着帯内の平均値として、定数パラメータとした。計算によるフィッティングカーブと実験でえられた破過曲線との誤差評価は非線形回帰法により行い、最適化は繰り返しの収束計算により行うものとした。偏微分方程式の解法には、偏微分方程式を常微分方程式の数値解法に帰着させる線の方法 (Method of line) が使用されている。吸着計算、演算ごとのフィッティング評価および時間軸各点での最適化計算には Aspen Technology, Inc. の吸着計算および非線形回帰ソフトを使用した。

固定層吸着操作でのシミュレーションによる破過曲線の推定に当たっては以下の仮定を置いた。

- (i) 層内の流れは押し出し流れ(Plug flow)で流速・圧力は一定。
- (ii) 入口濃度( $C_0$ )は単成分で一定、吸着操作は等温で進む。
- (iii) 平衡は Langmuir 式で表わされる。
- (iv) 粒子外表面では常に吸着平衡が成立する。
- (v) 粒子内拡散は吸着量差基準の拡散式で示される。
- (vi) 吸着材粒子は均一な粒状物とする。
- (vii) 全物質移動速度を、粒子内拡散を含め、気相濃度基準の総括物質移動容量係数と仮想的な濃度差を推進力として Eq. (6) で表わせるものとする。ただし、吸着層内の総括物質移動容量係数は吸着帯内の平均値  $\overline{K_F a_v}$  で表わすものとして、粒子内平均吸着量を  $\bar{q}$  とする。

以上より下記の式により検討を行った。

物質収支式

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\gamma}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (18)$$

吸着平衡式

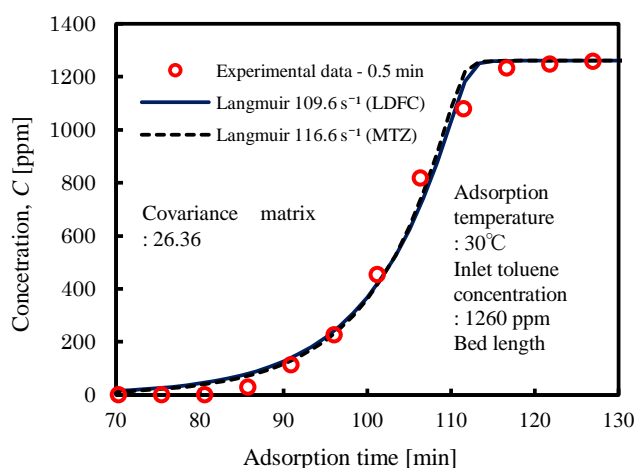
$$q = \frac{q_\infty K C}{1 + K C} \quad (1')$$

吸着速度式

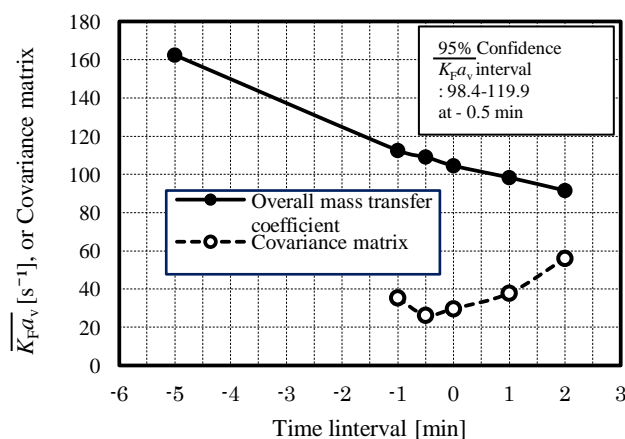
$$\gamma \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \overline{K_F a_v} (C - C^*) \quad (6')$$

カーブフィッティングでは、Aspen Technology, Inc. の計算ツール Aspen Adsor/Estimation (Aspen Technology, Inc., 1994) を用いた。既往の研究報告なども参考としながら、パラメータとして  $\overline{K_F a_v}$  および、実験でえられた破過曲線データの時間軸をずらせた時のずらせた時間間隔を設定した。実験でえられた破過曲線との非線形回帰カーブフィッティング法により  $\overline{K_F a_v}$  を求めた。

吸着時間と吸着カラム出口濃度との関係を示す破過データをインプットし、時間軸を変化させた各時間軸で、 $\overline{K_F a_v}$ を変化させ、吸着破過曲線を計算した。実験値と計算値との残差平方和（共分散により評価）の最も小さくなる $\overline{K_F a_v}$ を収束計算により求めた。更に残差が最も小さくなる時間軸のものを、最適 $\overline{K_F a_v}$ 値とした。吸着温度 30℃で得られた破過曲線に対する、LDFC カーブフィッティング法によるフィッティング例を **Figure 9** に、フィッティングのための補助データを **Figure 10** に示す。**Figure 10** の横軸は吸着実験で得られた破過曲線データの時間軸をずらせた場合の、測定時の時間軸からずらせた時間幅を表わす。縦軸はずらせた時間軸において、最も一致の良いフィッティングカーブをあたえる、最良の $\overline{K_F a_v}$ またはその共分散行列の値を示す。したがって、その中から、共分散行列値が最小となる点（ずらせた時間間隔）で、最も最適なフィッティングカーブが得られるものとし、その時の $\overline{K_F a_v}$ を最適値とした。



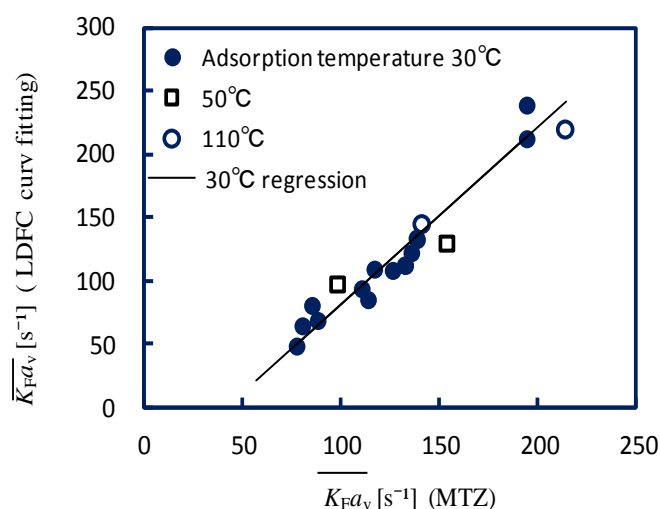
**Fig. 9** Comparison of experimental breakthrough curve with regression breakthrough curves estimated by LDFC curve fitting method or MTZ method for an adsorption temperature of 30℃



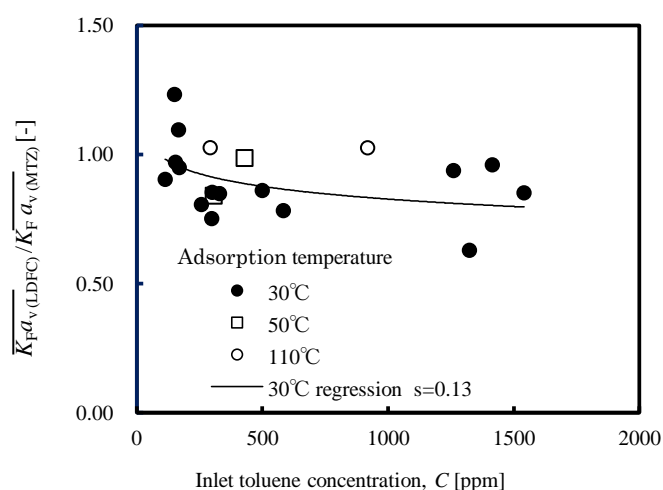
**Fig. 10** Relationship of  $\overline{K_F a_v}$  or covariance matrix estimated by nonlinear regression and the time interval for shifting the time axis of the experimental breakthrough curve

吸着温度 30℃, 吸着温度 110℃等の実験で得られた破過曲線とのフィッティング結果を MTZ 法で算出した値と比較し検証を行った。検証結果を **Figure 11** および **Figure 12** に示す。

更に吸着温度 110℃ケース, 吸着実験で定形破過曲線が得られていない 180℃ケースについてカーブフィッティング法により  $\overline{K_F a_v}$  を算定し, 吸着温度 30℃ケースと合わせて,  $\beta$  と  $\overline{K_F a_v}$  の相関を **Figure 13** に,  $\overline{K_F a_v}/k_F a_v$  との相関を **Figure 14** に示した。吸着温度 110℃でのフィッティング例を **Figure 15** に示す。吸着実験で定形破過曲線の得られていない吸着温度 180℃でのフィッティング例を **Figure 16** に示す。



**Fig. 11** Correlation of  $\overline{K_F a_v}$  estimated by MTZ method with ones estimated by LDFC curve fitting method



**Fig. 12** Relative value of  $\overline{K_F a_v}$  estimated by MTZ method and ones estimated by LDFC curve fitting method



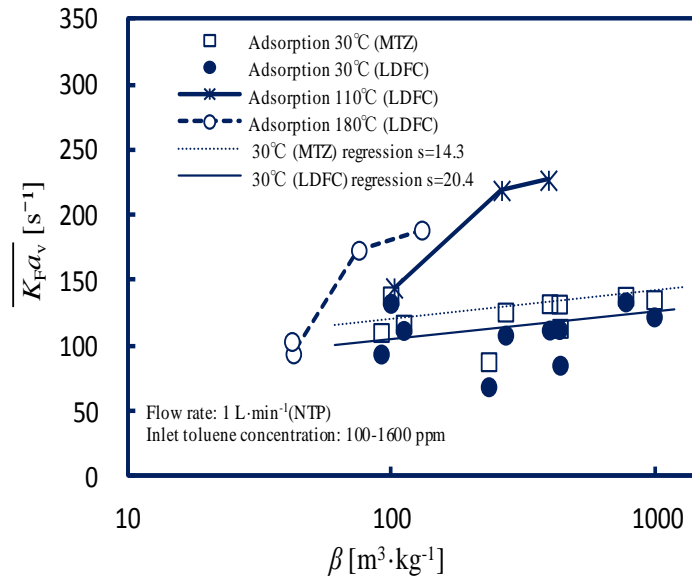


Fig. 13 Dependence of overall mass transfer coefficient  $\overline{K_F a_v}$  on  $\beta$

## 2.5 考察

### 2.5.1 吸着平衡

2.2 で述べたように実験領域の下限である，入口トルエン濃度 55 ppm，吸着温度 30°C でえられた実験結果を，Langmuir 式を用いて，MTZ 法で総括物質移動容量係数  $\overline{K_F a_v}$  を算定すると 299 s<sup>-1</sup> が得られた。

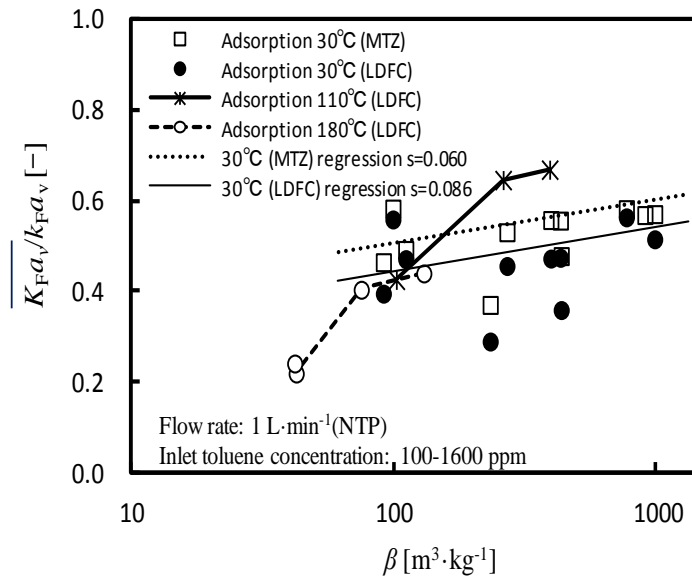
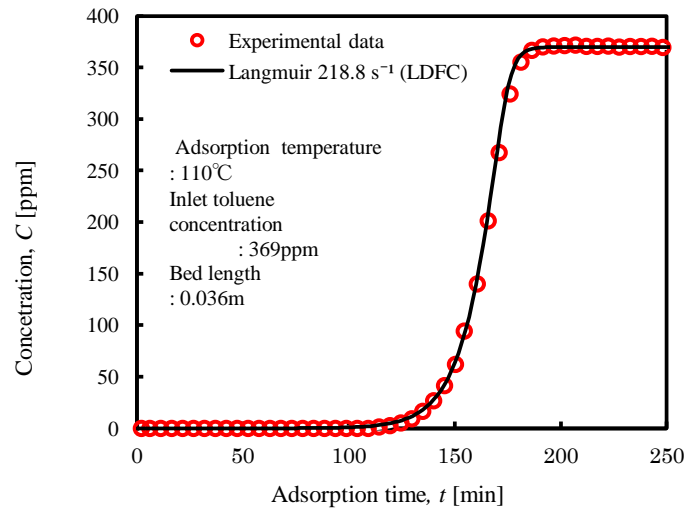
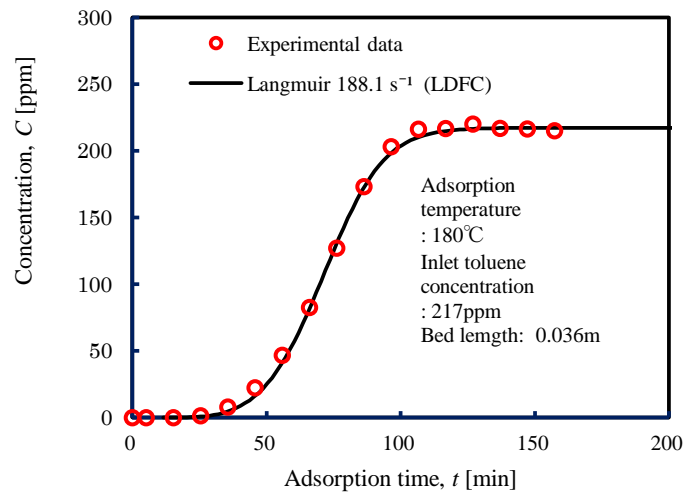


Fig. 14 Dependence of relative overall mass transfer coefficient  $\overline{K_F a_v} / k_F a_v$  on  $\beta$

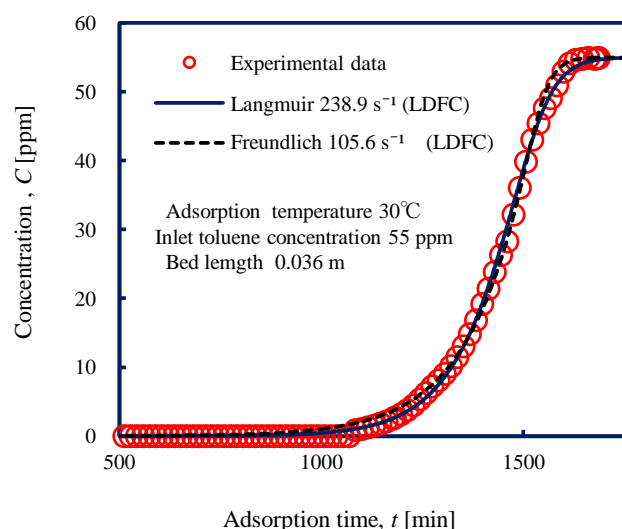


**Fig. 15** Comparison of experimental breakthrough curve with regression ones for an adsorption temperature of 110 °C



**Fig. 16** Comparison of experimental a breakthrough curve with regression ones for an adsorption temperature of 180 °C

一方流体境膜物質移動容量係数 $k_F a_v$ を, Carberry の式により $k_F$ と活性炭の物性より $a_v$ を求め算出すると, 総括物質移動容量係数が流体境膜物質移動容量係数の計算値  $235 \text{ s}^{-1}$ を大幅に上回る。椰子がら活性炭で 50 ppm 程度以下の低濃度トルエンガスでは, 吸着平衡が Freundlich 式で表わせるとの報告もある。(Shiue, 2010)



**Fig. 17** Comparison of experimental breakthrough curve with regression breakthrough curves with Langmuir isotherm or Freundlich isotherm for inlet toluene concentration of 55 ppm

そこで、濃度 55～500 ppm でえられた測定データに基づいて Freundlich 式を仮定し、吸着実験で得られた破過曲線について、LDFC カーブフィッティングを行うことで総括物質移動容量係数を求めた結果を **Figure 17** に示す。Langmuir 式を仮定した場合は、総括物質移動容量係数の値 ( $238.9 \text{ s}^{-1}$ ) が流体境膜物質移動容量係数の値 ( $235.0 \text{ s}^{-1}$ ) を上回る値となる。一方 Freundlich 式を仮定して得られた総括物質移動容量係数は  $105.6 \text{ s}^{-1}$  となり、妥当な結果が得られた。

つまり、気相での活性炭-トルエン系において濃度全般にわたる吸着平衡は Langmuir 式にて良く表わせるが、実験領域外の 55ppm 以下の低濃度領域では、Langmuir 式から外れてくることが考えられる。平衡データを適用する対象によっては、新たに 50 ppm 以下の平衡データを採取し、吸着平衡式として Dual-Site Langmuir 式などの検討も考えられる。

## 2.5.2 総括物質移動容量係数と LDFC カーブフィッティング法

### (1) 吸着層入口トルエン濃度の影響

吸着温度  $30^\circ\text{C}$  で、吸着カラム入口トルエン濃度 500 ppm 程度以下から 50 ppm 程度までは、濃度または吸着係数  $\beta$  の影響は小さく  $\overline{K_F a_v}$  は大きく変化しないことが確認された。この範囲では、すでに  $\beta$  が大きく  $\beta k_s a_p$  が大きくなっているため濃度または  $\beta$  の  $\overline{K_F a_v}$  への影響が小さくなるものと考えられる。**Figure 8** に粒子内物質移動係数  $k_s a_p$  と入口トルエン濃度関係を示したが、 $k_s a_p$  と  $\beta$  との関係を **Figure 18** に示す。回帰式から吸着温度  $30^\circ\text{C}$  では  $\beta k_s a_p$  は  $\beta$  の値（入口トルエン濃度に対応）の変動に関わらずほぼ一定とみなせるので、この実験領域での粒子内物質移動では表面拡散の影響が小さいものと推測される。

### (2) 流速の影響

吸着温度  $30^\circ\text{C}$  の実験濃度領域では  $\beta k_s a_p$  が流体境膜物質移動容量係数  $k_F a_v$  より相対的に大きくなっているため、 $\overline{K_F a_v}$  に対して、ガス流速と密接に関係のある  $k_F a_v$  の影響が大きくなっているものと考えられる。したがって流速を変動させた吸着実験では、 $\overline{K_F a_v}$  はガス流速により大きく変動することが確認された。

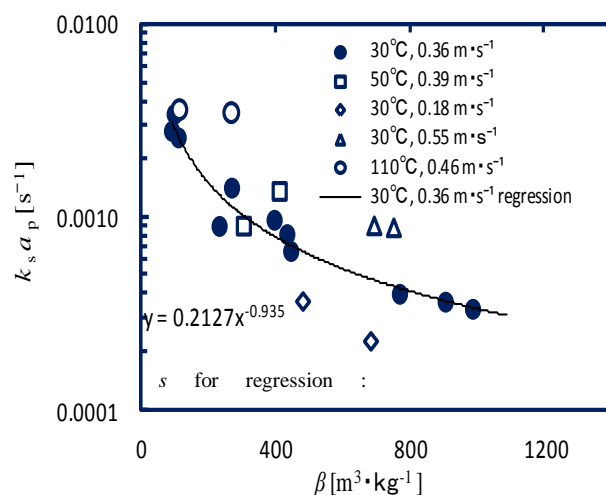


Fig. 18 Dependence of solid phase mass transfer coefficient  $k_s a_p$  on  $\beta$

### (3) 吸着温度の影響

吸着温度 30°C, 110°C, 180°Cについて検討を行った。通気流量を一定としているため、流体境膜物質移動容量係数 $k_F a_v$ が低温と高温では大きく異なる。前述のとおり $k_F a_v$ が相対的に小さい低温ではEq. (6), Eq. (11) から、 $\beta$ の影響は小さいが、 $k_F a_v$ が大きくなっている高温ケースでは $\beta$ の影響が大きくなっているものと考えられる。

### (4) LDFC モデルに基づくカーブフィッティングによる $\overline{K_F a_v}$ の算定

本手法でえられた $\overline{K_F a_v}$ をMTZ法でえられた算出結果と比較すると、Figure 11, 12に示すように、整合性あるものと確認できる。カーブフィッティングでの、実験による破過曲線との一致では、Figure 9, 15, 16, 17に示すように本実験範囲では吸着温度に関係なく良い一致が見られた。ただし、フィッティングに使用している総括物質移動容量係数は吸着帯内の平均値を使用しているため、入口トルエン濃度が高いケースでは、Figure 9に見られるように、破過曲線の初期と終末点でのフィッティング性は多少悪くなるようである。またニーズによっては  $r$ - $\zeta$ 法或いは近似モデルをより厳密なLDFモデル等に変更して、算定値の評価、補正することも可能である。

LDFCカーブフィッティング法では、フィッティングに必要とされる最低限の、特に、吸着帯内での分析データが必要となる。

### 2.5.3 実験結果について

吸着カラム出口の濃度分析はガスクロを用いて、5分間隔の自動サンプリングで行った。濃度変化の分析ではある程度のタイムラグや測定誤差はありうると予想される。破過曲線の立上りおよび飽和に近いところでは、その影響が出るものと予想されるが、本フィッティング法ではタイムラグの影響は小さいものと考ええる。

## 2.6 結 言

(1) 新たな低濃度 VOCs 処理システムに応用するための吸着技術の開発を目的として、トルエン濃度 50 ppm～1600 ppm で吸着実験を行い、システムの開発と設計に必要な吸着特性を明らかにした。

#### ・ 吸着平衡

上記濃度範囲および 30°C～180°Cの温度領域での吸着平衡は、ほぼ Langmuir 式で表わせることを確認した。一方、50 ppm 程度以下の低濃度域では、Langmuir 式から外れてくる可能性が示唆された。

・吸着速度（濃度基準総括物質移動容量係数 $\overline{K_F a_v}$ ）

MTZ 法と LDFC モデルによるカーブフィッティング法により算定を行った。（吸着温度 180℃吸着実験ケースおよび一部の吸着温度 110℃ケースはカーブフィッティング法のみで検討）

吸着温度 30℃での $\overline{K_F a_v}$ は、吸着層入口トルエン濃度の低下とともに僅かに増大する傾向で、顕著な変化は算定されなかった。入口トルエン濃度と $\overline{K_F a_v}$ の関係は **Figure 5, 13, 14** に示している。

ガス流速を 0.18, 0.36, 0.55 m·s<sup>-1</sup> と変動させ、ガス流速による影響を検討した。ガス流速の増大とともに $\overline{K_F a_v}$ の増大が確認された。

**Figure 6** に $\overline{K_F a_v}$ を無次元化して、 $Re_p$ を変数として示す。

吸着温度 110℃, 180℃での吸着実験では、入口ガス濃度が高くなる（ $\beta$ は小さくなる）にしたがい $\overline{K_F a_v}$ は小さくなることが確認された。高温下では流体境膜の物質移動抵抗は小さくなり、相対的に固体粒子内物質移動抵抗が大きくなるため  $\beta$  の影響がでてくるものと思われる。

## (2) LDFC カーブフィッティング法の有用性と信頼性

吸着温度 30℃, 110℃, 180℃での一連の吸着実験に基づき、MTZ 法で算定される $\overline{K_F a_v}$ と LDFC カーブフィッティング法による算定値との比較、および LDFC カーブフィッティング法での実験による破過曲線とのフィッティング結果より、整合性の高い手法であることを確認した。LDF 近似法の数式モデルから、吸着平衡が直線平衡（或いは  $r = 1$ ）に近い系、または物質移動抵抗が粒子外流体境膜側に偏った系では、LDFC カーブフィッティング法はより有効であると予想されるが、上記領域外にある本実験範囲においても実験結果と良い一致が見られた。

また、定形破過曲線が得られない吸着温度 180℃の吸着実験においても $\overline{K_F a_v}$ の算定が容易に可能であることを確認した。吸着実験等でえられる破過曲線が定形であるかないかに関わらず、破過曲線より、LDFC カーブフィッティング法により、 $\overline{K_F a_v}$ を容易に算定可能である。また、得られた $\overline{K_F a_v}$ より $k_s a_p$ を求めることにより、その $k_s a_p$ より任意な条件での $\overline{K_F a_v}$ の算定も可能である。

LDFC カーブフィッティング法および LDFC 近似法は、本実験範囲内での吸着システムの開発と設計において、妥当性があると同時に、有用な手法であると考ええる。

## Nomenclature

$a_p$	= surface area of particle per unit weight	[m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]
$a_v$	= surface area of particle per unit volume	[m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup> ]
$C$	= gas phase concentration	[ppm] or [mol·m <sup>-3</sup> ]
$C_0$	= inlet solute concentration	[ppm] or [mol·m <sup>-3</sup> ]
$C^*$	= equilibrium with $\bar{q}$	[ppm] or [mol·m <sup>-3</sup> ]
$D$	= gas phase diffusion coefficient	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$D_s$	= diffusion coefficient in the spherical particle	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$d_p$	= particle diameter	[m]
$e_i$	= residual	[-]
$K$	= Langmuir constant	[(mol·m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup> ] or [(kg·m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup> ]
$K_F a_v$	= overall mass transfer coefficient based on gas phase concentration	[s <sup>-1</sup> ]
$\overline{K_F a_v}$	= averaged overall mass transfer coefficient based on gas phase concentration	[s <sup>-1</sup> ]
$K_s a_v$	= overall mass transfer coefficient based on solid phase concentration	[s <sup>-1</sup> ]
$\overline{K_s a_v}$	= averaged overall mass transfer coefficient based on solid phase concentration	[s <sup>-1</sup> ]

$k_F$	= fluid film mass transfer coefficient	[s <sup>-1</sup> ]
$k_S$	= intraparticle mass transfer coefficient	[m·s <sup>-1</sup> ]
$n$	= number of sample	[kg·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$q$	= amount adsorbed	[-]
$\bar{q}$	= averaged amount adsorbed	[kg·kg <sup>-1</sup> ]
$q_{st}$	= isosteric heat of adsorption	[kg·kg <sup>-1</sup> ]
$q^*$	= assumed amount adsorbed in equilibrium with $C$ for Eq. (7)	[kJ·mol <sup>-1</sup> ]
$q_0$	= amount adsorbed in equilibrium with $c_0$	[kg·kg <sup>-1</sup> ]
$q_\infty$	= Langmuir constant (saturation limit)	[kg·kg <sup>-1</sup> ]
$R$	= gas constant	[kmol·kg <sup>-1</sup> ] or [kg·kg <sup>-1</sup> ]
$Re_p$	= Reynolds number based on particle diameter (= $d_p u_0 \rho / \mu$ )	[8.314 J·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$R$	= separation factor	[-]
$S$	= standard error (= $\sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n e_i^2}$ )	[-]
$T$	= Celsius or absolute temperature	[°C] or [K]
$t$	= time	[s] or [min]
$u$	= superficial gas velocity	[m·s <sup>-1</sup> ]
$u_0$	= interstitial gas velocity (= $u_0 / \varepsilon$ )	[m·s <sup>-1</sup> ]
$Z$	= bed length	[m]
$z_a$	= length of mass transfer zone	[m]
$\beta$	= adsorption coefficient (= $q_0 / C_0$ )	[m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]
$\gamma$	= packed density of adsorbent	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$\zeta$	= $K_F a_v / \beta k_s a_v$	[-]
$\varepsilon$	= void fraction of adsorbent (extra particle)	[-]
$\varepsilon_0$	= particle porosity (intraparticle void fraction)	[-]
$\mu$	= fluid viscosity	[kg·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]

#### <Subscripts or superscripts>

B	= break point
E	= exhaustion point
LDFC	= estimated by LDFC curve fitting method
MTZ	= estimated by MTZ method
i	= interface
0	= entrance conditions
*	= an equilibrium concentration
-	= an averaged concentration

### Literature Cited

- Aspen Technology, Inc.; Aspen Adsorption 2004 Adsorption Reference Guide, pp. 241-247, Cambridge, Massachusetts, U. S. A (2004)
- Bart, H.-J., R. Germerdonk and P. Ning; "Numerical Simulation of Toluene Adsorption on Activated Carbon in a Technical Column in Low Concentration Range," *Chem. Eng. Technol.*, **19**, 347-356 (1996)
- Chuang, C. L., P. C. Chiang, E. E. Chang; "Modeling VOCs Adsorption onto Activated Carbon," *Chemosphere*, **53**, 17-27 (2003)
- Delage, F., P. Pre' and P. Le Cloirec; "Mass Transfer and Warming during Adsorption of High Concentrations of VOCs on an Activated Carbon Bed; Experimental and Theoretical Analysis," *Environ. Sci. & Technol.*, **34**, 4816-4821 (2000)
- Ferrell, J. K., R. W. Rousseau and M. R. Branscome; "The Development and Testing of a



- Mathematical Model for Complex Adsorption Beds, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 114-122 (1976)
- Fujie, K., T. Kikuchi, and H. Kubota; "Adsorption Separation Process: A Method for Prediction of the Breakthrough Time by Using the Short Column Test" (in Japanese), *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **35**, 47-54 (2009)
- Garg, D. R. and D. M. Ruthven; "Linear Driving Force Approximation for Diffusion Controlled Adsorption in Molecular Sieve Columns," *AIChE J.*, **21**, 200-202 (1975)
- Giraudet, S., P. Pre' and P. Le Cloirec; "Modeling the Heat and Mass Transfer in Temperature-Swing Adsorption of Volatile Organic Compounds onto Activated Carbons," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1173-1179 (2009)
- Glueckauf, E.; "Theory of Chromatography Part 10, Formulae for Diffusion into Spheres and Their Application to Chromatography," *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540-1551 (1955)
- Harwell, J. H., A. I. Liapis, R. Litchfield and D. T. Hanson; "A Non-Equilibrium Model for Fixed-Bed Multi-Component Adiabatic Adsorption," *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 2287-2296 (1980)
- Hashimoto, K. and K. Miura; "A Simplified Method to Design Fixed-Bed Adsorbers for Freundlich Isotherm," *J. Chem. Eng. Japan*, **9**, 388-392 (1976)
- Hashimoto, K., K. Miura and M. Tsukano; "Experimental Verification of Design Methods for Liquid Phase Fixed-bed Adsorbers," *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 27-34 (1977)
- Huang, C.-C. and J.R. Fair; "Study of the Adsorption and Desorption of Multiple Adsorbates in a Fixed Beds," *AIChE J.*, **34**, 1861-1877 (1988)
- Huang, C.-C., T.-I. Hwu and Y.-H. Hsia; "Recovery of Acetone Vapor by a Thermal Swing Adsorber with Activated Carbon," *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 21-27 (1993)
- Hwang, K. S., D. K. Choi, S. Y. Gong and S. Y. Cho; "Adsorption and Thermal Regeneration of Methylene Chloride Vapor on an Activated Carbon," *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1111-1123 (1997)
- Kawazoe, K.; "Mass transfer mechanism of adsorption" (in Japanese), *Kagaku Kogaku* (Chem. Eng., Japan), **29**, 404-409 (1965)
- Kawazoe, K. and Y. Fukuda; "Studies on Solvent Recovery by Activated Carbon" (in Japanese), *Kagaku Kogaku* (Chem. Eng., Japan), **29**, 374-380 (1965)
- Ko, D., M. Kim, I. Moon and D.-K. Choi; "Analysis of Purge Gas Temperature in Cyclic TSA Process," *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 179-195 (2001)
- Kumar, R. and G.R. Dissinger; "Nonequilibrium, Nonisothermal Desorption of Single Adsorbate by Purge," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 456-464 (1986)
- LeVen, D., E. Carta and I. M. Yon; Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Ed., pp. 16-21-16-25, McGraw-Hill, New York (1998)
- Liaw, C. H., J. S. P. Wang, R. A. Greenkorn and K. C. Chao; "Kinetics of Fixed-Bed Adsorption: A New Solution," *AIChE J.*, **25**, 376-381 (1979)
- Malek, A. and S. Farook; "Kinetics of Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon and Silica Gel," *AIChE J.*, **43**, 761-776 (1997)
- 23) Miura, K. and K. Hashimoto; "Analytical Solution for the Breakthrough Curves of Fixed-bed Adsorbers under Constant Pattern and Linear Driving Force Approximations," *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 490-493 (1977)
- Miura, K. and K. Hashimoto; "Analytical Solution for the Breakthrough Curves of Fixed-bed Adsorbers under Constant Pattern and Linear Driving Force Approximations," *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 490-493 (1977)
- Ruthven, D. M.; Principle of Adsorption and Adsorption Process, pp. 235-265, John Wiley & Sons Inc., New York, U. S. A (1984)
- SCEJ; Chemical Engineers Hand book (Kagakukogakubinran), 6th Ed., pp. 715-720, Maruzen, Japan (1999)
- Schork, J. M. and J. R. Fair; "Parametric Analysis of Thermal Regeneration of Adsorption Beds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 457-469 (1988)
- Seader, J. D. and E. J. Henley; Separation Process Principals, pp. 835-847, John Wiley & Sons Inc., New York (1998)
- Shiue, A., Y.-H. Kang, S.-C. Hu, G.-T. Jou, C.-H. Lin, M.-C. Hu and S.-I. Lin; "Vapor Adsorption Characteristics of Toluene in an Activated Carbon Adsorbent-Loaded Nonwoven Fabric Media for Chemical Filters Applied to Cleanrooms," *Building and Environment*, **45**, 2123-2131 (2010)

- Suzuki, M.; Adsorption Engineering, pp. 158-172, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (1990)
- Thomas, W. J. and J. L. Lombardi: "Binary Adsorption of Benzene-Toluene Mixtures," *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **49**, 240-250 (1971)
- Ueno, M., T. Yamaguchi, S. Kawada, M. Sakurai and H. Kameyama; "Development of VOCs Concentration/Combustion Process with Adsorbent made from Wood Waste and Electrically Heated Alumite Catalyst," The 72nd Annual meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, H319, Kagoshima, Japan (2010)
- Vermeulen, T., G. Klein and N. K. Hiester; Chemical Engineers' Handbook, 5th Ed., p.p. 16-20, McGraw-Hill, New York, U. S. A (1973)
- Wong, Y. W. and J. L. Niedzwiecki; "A Simplified Model for Multicomponent Fixed Bed Adsorption," *AIChE Sym. Series*, **78** (219), 120-127 (1982)
- Yamaguchi, T., R. Iuchi, K. Aoki, M. Sakurai and H. Kameyama; "Study of Adsorption System applying to VOCs Abatement System with Electrically Heated Alumite Catalytic Oxidizer," the 43rd Autumn Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, J108, Nagoya, Japan (2011)
- Yoshida, H., T. Kataoka and D.M. Ruthven; "Analytical Solution of the Breakthrough Curve for Rectangular Isotherm Systems," *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1489-1497 (1984)
- Yu, F. D., L. Luo and G. Grevillot; "Electrothermal Swing Adsorption of Toluene on an Activated Carbon Monolith Experiments and Parametric Theoretical Study," *Chem. Eng. Process*, **46**, 70-81 (2007)
- Yun, J.-H., D.-K. Choi and S.-H. Kim; "Equilibria and Dynamics for Mixed Vapors of BTX in an Activated Carbon Bed," *AIChE J.*, **45**, 751-760 (1999)
- Yun, J.-H., D.-K. Choi and H. Moon; "Benzene Adsorption and Hot Purge Regeneration in Activated Carbon Beds," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5857-5872 (2000)
- Zhang, X., S. Chen and H. T. Bi; "Application of Wave Propagation Theory to Adsorption Breakthrough studies of Toluene on Activated Carbon Fiber Beds," *Carbon*, **48**, 2317-2326 (2010)
- Zwiebel, I., R. L. Gariepy and J. J. Schnitzer; "Fixed Bed Desorption Behavior of Gases with Non-Linear Equilibria: Part 1. Dilute, One Component, Isothermal Systems," *AIChE J.*, **18**, 1139-1147 (1972)

## 第 3 章

活性炭による吸着濃縮操作と  
通電アルマイト触媒を組み合わせた  
新 VOCs 処理プロセスの研究と開発

# 第 3 章 活性炭による吸着濃縮操作と通電アルマイト触媒を組み合わせた新 VOCs 処理プロセスの研究と開発

## 3.1 要旨

本研究の最終目標は活性炭による吸脱着・濃縮操作と通電アルマイト触媒を組み合わせた新たなハイブリッド VOCs 処理プロセスの開発である。開発するプロセスは、自然し難い排ガス中の低濃度 VOCs ガスを吸着操作により除去・濃縮し、濃縮された VOCs ガスを通電アルマイト触媒を用いて燃焼処理するプロセスの開発である。本プロセスは従来の燃焼プロセスまたは触媒燃焼プロセスに比べ大幅なエネルギー削減をもたらすものである。

排ガス中低濃度 VOCs ガスの濃縮効果を算定するために物質収支、エネルギー収支に基づく定量的なシステム評価を実施した。活性炭を充填した固定層を用いて、窒素ガスをキャリアーガスとした吸着実験および高温窒素ガスによる脱着実験を実施し理論的検討を実施した。総括物質移動係数を用いた LDF モデルによるシミュレーション結果が測定データと良く一致することを明らかにした。実験結果と理論的検討結果を用いて、TSA サイクル操作をシミュレーションすることにより、必要とされる吸着層長および吸着層内が定常状態となるまでの吸脱着サイクル数に関して、パージガス量と吸着層再生温度の影響を検討した。

これらの検討結果より低濃度 VOCs ガスの処理において、活性炭による吸脱着濃縮操作と通電アルマイト触媒による燃焼操作を組み合わせることにより、大幅な省エネルギーが可能であること、と同時に設備費の低減が可能であることを明らかにした。

## 3.2 緒言

Figure 1 は目的とする新たな VOCs 処理プロセスの概念図を示す。このプロセスの大きな特徴の一つは触媒燃焼前に低濃度 VOCs を濃縮することである。もうひとつの大きな特徴は VOCs の燃焼に通電アルマイト触媒を用いていることである。通電アルマイト触媒は伝熱速度が大きく熱容量も小さいので、熱応答性が速く、触媒およびガス流体の温度コントロールに有利である。

TSA の脱離・再生に関して、既往の研究では、設計・開発を目的として、関連のプロセスパラメータによる解析的検討が行われてきた。その中で、パージガス流量或いは再生のための必要エネルギーの最適化が検討されてきた。しかしながら、粒状活性炭を充填した固定層を用いて、TSA 操作により、通常より少ないパージガス流量で吸着材を高温再生することにより、吸着除去されたフィードガス中の低濃度 VOCs を濃縮する定量的な検討はほとんど行われていない。そこで、本研究ではラボ実験と関連プロセスパラメータの解析を中心とした理論的検討により、パージガス流量を減じて、低濃度 VOCs を除去・濃縮するための吸脱着技術の検討と同時に新たなシステムのエネルギー効率について評価を実施した。解析のためのシミュレーションソフトとしてはアスペンテクノロジー社のパソコン用ソフトウェアパッケージである ASPEN ADSIM を使用した。

システムのエネルギー評価については、コマーシャル規模の装置を前提として、VOCs ガスの濃縮度と大気への放出ガス温度をパラメータとして、エネルギーバランスを算定し行った。濃縮された VOCs ガスが、触媒燃焼器で自然する場合の放出熱（余剰熱）或いは燃焼させるために必要とされる補助熱量への影響について検討を行った。

さらに、実験とシミュレーションにより、吸脱着濃縮触媒燃焼システムにおける TSA ユニットに関して、再生温度を変えた場合での、VOCs 濃縮度と必要とされる吸着材量、サイクル操作が定常状態になるまでのサイクル数の関係について検討を行った。

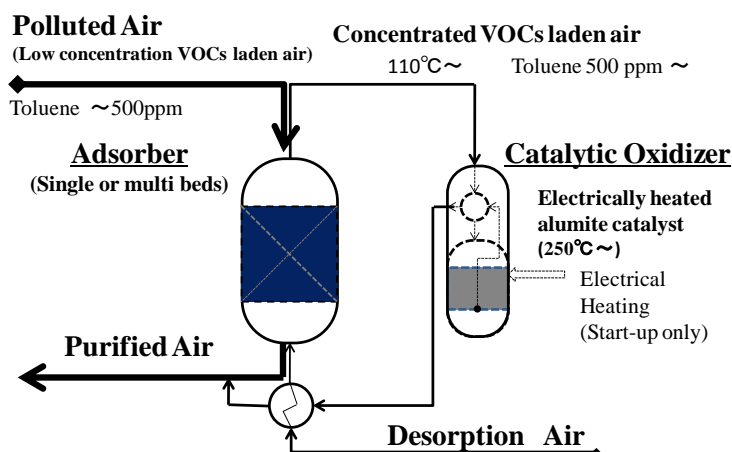


Fig. 1 Schematic process flow diagram of new VOCs treatment process

### 3.3 数学的モデル

#### 3.3.1 吸脱着モデル

吸着と熱再生におけるカラム内の濃度と温度の動学的挙動を解析とシミュレーションするために、固定層吸脱着に関する数学的モデルが検討された。検討された数学的モデルは非平衡、非等温、非断熱に基づいている。エネルギー収支式ではガス - 吸着層、ガス - カラム (塔)、カラム - 大気熱移動現象を考慮した。ガス - 吸着材間の物質移動モデルとしては平均の総括物質移動係数を用いて表わした LDF モデルを使用した。

モデル作成のための主な前提条件は下記の通りである。

- (1) 取り扱うガスは理想ガスとする。
- (2) 層内の流れは押し出し流れ(Plug flow)で吸着カラム内の圧力は一定。
- (3) 物質移動速度は気相基準の平均総括物質移動係数を用いた LDF モデルで表わせる。
- (4) 吸着平衡は (7) 式の温度依存型 Extended-Langmuir 式により表わされる。
- (5) キャリアーガスの吸着は無視するものとする。
- (6) 半径方向の温度、濃度、速度変化はないものとする。
- (7) 流体のカラム内混合分散は無視できるものとする。
- (8) 吸着層内の熱伝導は考慮しない。
- (9) カラム内気相でのガス物性はフィードガスの物性と同じとする。
- (10) 吸着材、塔壁の物性は一定とする。

固定層ガス相での物質収支において、上記仮定を置くと下記の式が得られる。

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} + \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

熱収支作成での系内は非等温操作とし、気相と固相との熱移動は総括伝熱係数線形推進力メカニズムを用いて、吸着層或いは固体物等での熱伝導ないものとする。

気相での熱収支は固体から塔壁へ熱移動を含む。

$$c_{vg} u \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon c_{vg} \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + P \frac{\partial u}{\partial z} + h_s a_p (T_g - T_s) + \frac{4h_w}{D_B} (T_g - T_w) = 0 \quad (2)$$

固定層内の熱収支には吸脱着熱を含むものとする。

$$\rho_s c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_s \sum_{i=1}^n (c_{pai} w_i) \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_s \sum_{i=1}^n \left( \Delta H_{adi} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) - h_s a_p (T_g - T_s) = 0 \quad (3)$$

吸着熱は Langmuir 式より与えられるものとする。

塔内ガス相と塔外部の大気との熱移動は塔周りの熱収支に含まれる。

$$\rho_w c_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} - h_w \frac{4D_B}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} (T_g - T_w) + h_{amb} \frac{4(D_B + W_T)^2}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} (T_w - T_{amb}) = 0 \quad (4)$$

物質移動モデルは単成分 VOC に対して検討済みの(9)式で示される LDFC モデルを用いた (Yamaguchi *et al.*, 2013a)。

$$\rho_s \frac{\partial q_i}{\partial t} = \overline{K_F a_{Vi}} (C_i - C_i^*) \quad (5)$$

シミュレーションに適用する吸着平衡モデルは、等温で示される Langmuir 式 (6) を発展させた、(7)式に示す温度依存性を考慮した Extended-Langmuir 式とした。各成分の Langmuir 定数は下記の (6) 式よりえられる単成分系データを使用する。

$$q = \frac{q_{\infty} KC}{1 + KC} \quad (6)$$

$$q_{\infty i} = \frac{IP_{1i} e^{IP_{2i}/T_s}}{IP_{3i} e^{IP_{4i}/T_s}}, \quad K_i = IP_{3i} e^{IP_{4i}/T_s} \quad \text{と お い て 多 成 分 系 に 適 用 す れ ば,}$$

$$q_i = \frac{IP_{1i} e^{IP_{2i}/T_s} C_i}{1 + \sum_k (IP_{3k} e^{IP_{4k}/T_s} C_k)} \quad (7)$$

等温では 2 成分等温吸着式である下記の Markham and Benton 式と一致する。

$$q_{TL} = \frac{q_{\infty TL} K_{TL} C_{TL}}{1 + K_{TL} C_{TL} + K_{EA} C_{EA}}, \quad q_{EA} = \frac{q_{\infty EA} K_{EA} C_{EA}}{1 + K_{TL} C_{TL} + K_{EA} C_{EA}}$$

尚、シミュレーション用ツールとして Aspen Technology, Inc. のソフトウェアパッケージである Aspen Adsim (Aspen Technology, Inc., 2004)を用いた。数値計算手法としては計算負荷が小さくなる線の方法 (Method of Line) が用いられている。

### 3.3.2 システムエネルギー収支

Figure 2 に開発目標である新たな VOCs 処理プロセスのブロックフローを示す。このプロセスは主要な二つのユニットで成り立っている。主要なユニットは触媒燃焼器と TSA ユニットである。

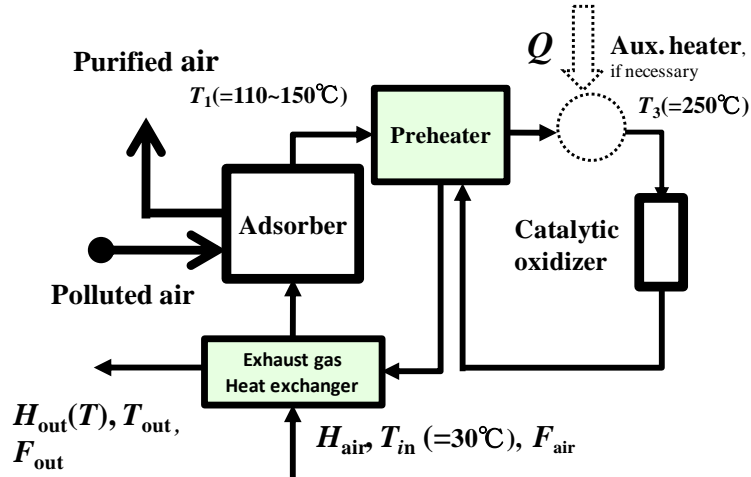


Fig. 2 Schematic block flow diagram of new VOCs treatment process for system evaluation

このプロセスは連続的と同時に非連続的にも使用可能で、TSA ユニットでの吸脱着操作はサイクルバッチ運転を基本としている。VOCs を含んだ排ガスは TSA ユニットにフィードされ、排ガス中の VOCs は活性炭により吸着除去される。VOCs を吸着した吸着材は高温のパージガスにより脱着され再生される。活性炭に吸着された排ガス中の低濃度 VOCs は熱風空気によって脱離される。パージガス流量を吸着塔フィードガス流量より減ずるこ



とにより濃縮された VOCs ガスがえられる。濃縮された VOCs ガスは触媒燃焼器からの燃焼排ガスにより燃焼開始温度以上に予熱される。燃焼開始温度までの熱量が得られない場合は補助熱量が外部から供給される。VOCs の触媒燃焼は断熱的に進む。触媒燃焼維持に必要な補助熱量が必要な場合には、Auxiliary heater より供給される。

触媒燃焼が進むにつれて、触媒燃焼器の温度が上昇する。触媒燃焼器からの高温排ガスは触媒燃焼器供給ガスの予熱に使用される。Pre-heater を出た燃焼排ガスは固定層活性炭再生用空気の加熱に使用される。燃焼排ガスからさらに熱回収が可能な場合は、余剰熱は他の目的に使用可能となる。

システム評価を行うべく、実用規模の装置を想定してエネルギー収支の検討を行った。評価にあたっては下記の前提を置いた。

- (1) 清浄すべき排ガス空気は一定量で供給される。清浄されるべき排ガス空気中の VOCs はトルエンとし、トルエンの触媒燃焼器での燃焼率は 100% とする。
- (2) VOCs 処理装置は連続的に稼働するものとする。
- (3) VOCs 濃縮比 $\alpha$ は清浄すべきフィードガス量対パージガス量の比とする。  
 $F_{(\text{polluted air})}/F_{\text{air}}$  で定義する。
- (4) 商業用の活性炭および燃焼触媒が使用されるものとした。
- (5) 清浄すべき供給ガスおよび脱離用空気に対してブロワーが設置されているものとする。
- (6) 系外への熱損失は考慮しない。
- (7) TSA 操作での吸着塔間の熱交換は考慮しない。

VOCs 処理システムでの触媒燃焼を維持するための補助熱量或いは自燃触媒燃焼での余剰熱は、下記の式により算定した。

$$H_{\text{air}} + H_{\text{voc}} = H_{\text{out}}(T) - Q \quad (8)$$

$$Q = H_{\text{out}}(T) - H_{\text{air}} - H_{\text{voc}} \quad (9)$$

$$= F_{\text{out}} C_{\text{pg}}(T_{\text{out}})(T_{\text{out}} - 25) - F_{\text{air}} C_{\text{pg}}(T_{\text{air}})(T_{\text{air}} - 25) - H_{\text{voc}} \quad (10)$$

$H_{\text{air}}$ : 吸着塔脱着用フィード空気

$H_{\text{out}}(T)$ : 大気排出空気の熱量

$H_{\text{voc}}$ : 脱着された VOCs の燃焼熱

$Q$ : 自燃のための追加熱量または自燃での余剰熱

$C_{\text{pg}}$ : 25°C 基準での平均ガス熱容量

小文字の air, out: 吸着塔への脱着用空気、大気中への排ガスを意味する。

## 3.4 実験装置と実験結果

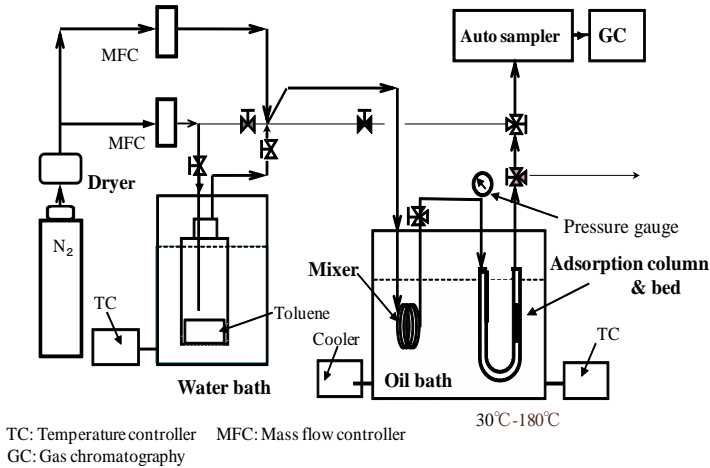
### 3.4.1 実験装置

吸着試験に使用する VOCs としては、VOCs の中で大気中への排出量が最も多いトルエンを選択した。吸着材としては、将来的に廃材・廃棄物などのバイオマス由来活性炭も利用できるような活性炭を使用した。実験装置の概要図を Figure 3 に示す。吸着カラムは内径 0.008 m のガラス製で、活性炭の充填層高は、2.2 (1) で述べたように、定形濃度分布曲線がえられるよう、主として 0.035 m 程度 (0.01~0.075 m で使用) とした。使用する活性炭は、水分などの影響を除くべく毎回新たな活性炭を 110°C で 1 昼夜乾燥後、秤量し充填した。

トルエン希釈用のガスとして窒素を使用することとし、ボンベからの窒素をシリカゲル充填の乾燥用カラムに通して脱湿し使用した。乾燥した窒素の一部をトルエンのディヒューザー (拡散器) にバイパスさせ、所定量のトルエンを含有させた後、もとのメイン乾燥窒素ガスと合流させた。合流ガスを吸着層へ導入する前に、混合と同時に所定の温度まで予熱できるよう、合流後のガスラインをコイル状に巻いて、予熱器と同時に混合器とした。予熱器はフィードガス温度をコントロールできるよう恒温槽内に配置された。恒温槽の温

度は、高温での吸着実験も実施できるよう、耐熱性の熱媒油を用いて 180℃まで昇温できるものとした。

入口濃度は自然の困難な 500 ppm 程度以下の濃度領域を主体として、50 ppm 程度から 1600 ppm 程度を実験範囲とした。吸着層に導入されるガス量はマスフローコントローラーにて一定流量（主として  $1.0 \text{ lmin}^{-1}$  at ntp）に制御された。吸着カラム出口ガスのトルエン濃度を測定した。測定には GL サイエンス社製 FID ガスクロマトグラフ（GC390B）を使用した。



Material :	Glass	
Size :	Outer diameter	12.0mm
	Inner diameter	8.0mm
	Thickness	2mm
	Height	244mm

**Fig. 3** Schematic block flow diagram of experimental apparatus

吸着実験前に、所定の窒素ガス量を流し吸着カラム出口温度が恒温槽温度と一致することを確認した。恒温槽温度を 30℃, 50℃, 110℃, 180℃に設定して吸着実験を行った。高温での実験は TSA 脱離工程での  $\overline{K_F a_V}$  を推算するための、データ取得も目的としている。

吸着カラム出口ガスの分析は自動サンプラーにて 5 分間隔で、吸着カラム出口のトルエン破過後のガス濃度が一定となるまで、前記ガスクロマトグラフにて濃度分析を行った。

### 3.4.2 吸着平衡と速度

吸着実験に関する結果とモデリング結果は著者らによって報告されている。平衡吸着量は図積分により求められた。Figure 4 は実験データに基づいた温度依存吸着等温線を示す。

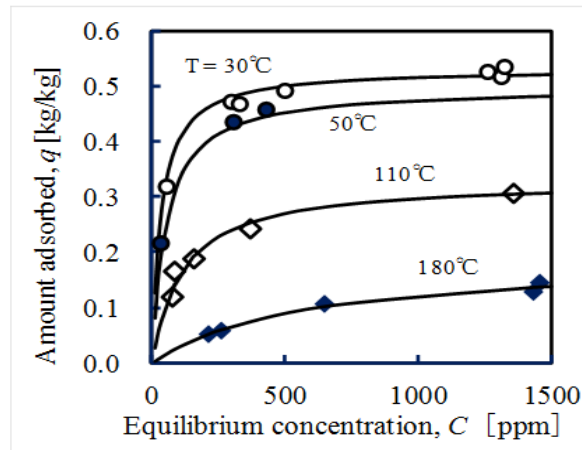


Fig. 4 Toluene isothermal data on G10/20 activated carbon

温度依存吸着等温式は実験データを良く示した。Figure 5 は平均総括物質移動係数を示す。MTZ 法および LDF カーブフィッティング法によってえられた。えられた物質移動係数は LDF モデルを用いたシミュレーションに使用された。実験でえられた破過曲線は計算でえられた曲線と比較された。MTZ 法でえられたデータを LDF モデルに適用して、えられた破過曲線と測定データとの良い一致が見られた。

### 3.4.3 脱離実験と実験結果

再生工程での脱離ガスの濃度曲線へのパージガス流量と再生温度の影響を検討するために吸着実験と脱着実験を実施した。脱着実験は吸着実験の後に連続して行われた。吸着ステップでのフィードガス量は  $1 \text{ lmin}^{-1}$  であった。使用されたガス中のトルエン濃度は 400 ~ 600 ppm であった。吸着温度は 30°C であった。カラム吸着層の昇温可能温度は脱着実験のために 180°C までであった。脱着実験はオイルバス温度 120°C、150°C、180°C の 3 つの条件で行った。熱媒油はおおよそ  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  で 30°C からそれぞれの再生温度に昇温された。

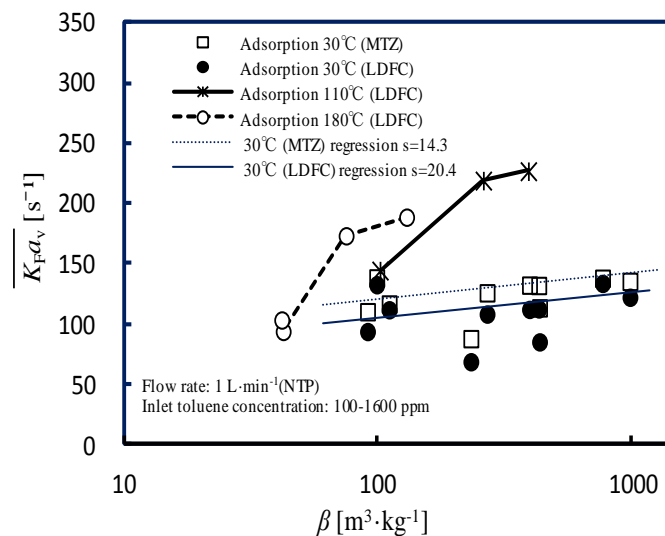


Fig. 5 Dependence of overall mass transfer coefficient  $\overline{K_F a_v}$  on  $\beta$

濃縮度はパージ室素ガス量に対するフィードガス量の比で定義され 1~10 の範囲で変えられた。再生段階の初期は熱媒油によってカラムフィードガス、カラム吸着層は昇温された。

熱媒油の温度は電気ヒータのコントローラーによって制御された。濃縮度 10 でオイルバス温度 120℃～180℃での 3 つの再生温度での。脱離曲線のシミュレーションにあたって次の仮定を加えた。昇温時の初期の一定期間は伝達関数で S カーブ（シグモイド関数）に沿うものとしその後所定の設定温度まで漸近するものとした。

脱離曲線の実験データは設定再生温度、S カーブでの昇温速度を変数としたシミュレーションによりフィッティングされた。脱離における総括物質移動係数は Figure 5 により設定された。 $r$ - $\zeta$ 法(Kawazoe, 1965; Yamaguchi *et al.*, 2013)の手法も考慮しながら、ガスと吸着材との熱移動係数はプラントル数と関連付けた下記の式を使用した。

$$h_s = jC_{pg}u\rho_g Pr^{-2/3} \quad (1.1)$$

$$\text{If } Re_p < 190 \text{ then } j = 1.66Re_p^{-0.51} \quad (1.2)$$

$$\text{Otherwise } j = 0.983Re_p^{-0.41} \quad (1.3)$$

シミュレーションに使用された流量比、熱媒油設定温度、S カーブの時間、平均総括物質移動係数は図の中に示されている。

数学的モデルはオイルバスの中での吸着層カラムが昇温メカニズムに合わせて多少の修正を行った。フィードガス熱量に比べカラム吸着層での熱容量は小さいものとし、またカラム吸着層でのコンタクトタイムはわずかであることからカラム吸着層の熱媒油からのカラム吸着層への熱移動はないものとした。温度依存 Extended-Langmuir 式を使用することにより実験データとの良い一致がえられた。

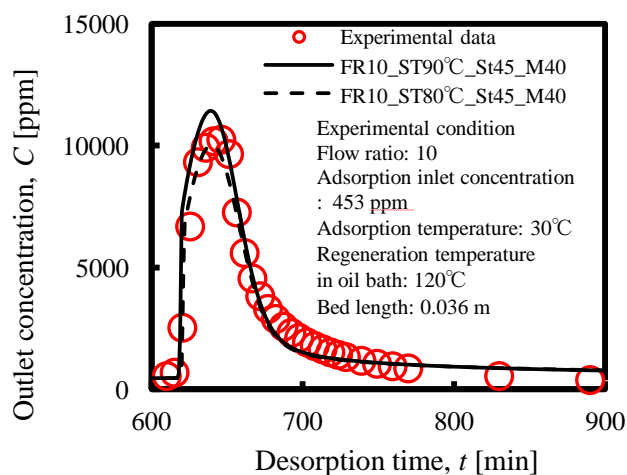
Extended-Langmuir 式での Langmuir 定数は下記の通りである。

$$IP_1 = 0.2285 \text{ [kmol kg}^{-1}\text{]}, IP_2 = 3020 \text{ [K]}$$

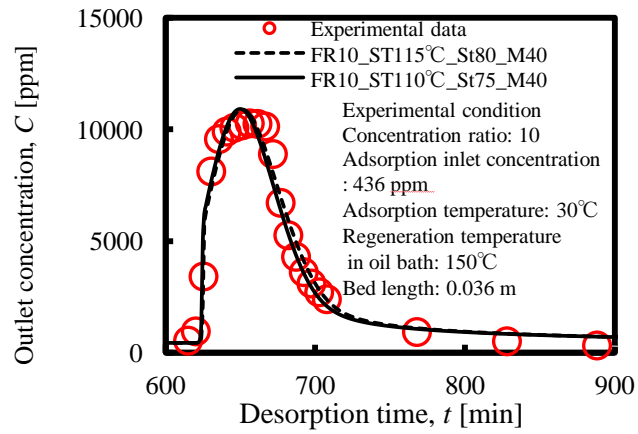
$$IP_3 = 520 \text{ [kmol m}^{-3}\text{]}, IP_4 = 2230 \text{ [K]}$$

Figure 6～8 に示される実験およびシミュレーション結果は最大濃度と濃度曲線は吸着材の再生温度よりも昇温速度と吸着質の平衡による。

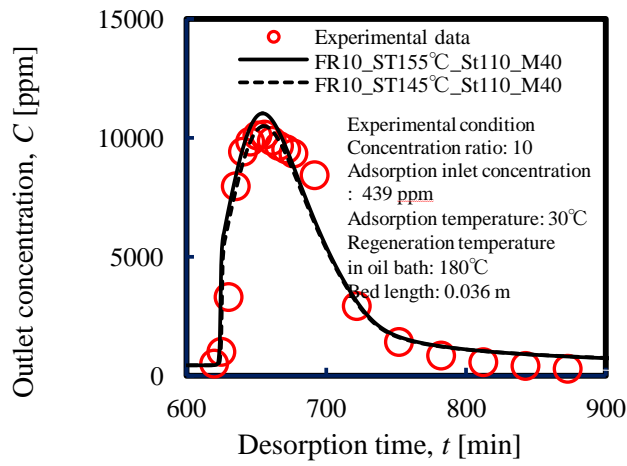
脱離曲線への濃縮度の影響を調べるため、Figure 9 は濃縮度 5, オイルバス温度 180℃での実験データとシミュレーション結果とのフィッティング結果を示す。シミュレーション結果は温度依存 Extended-Langmuir 式を使用することにより良好な一致を示した。濃縮度 5 と 6 での脱離曲線を比較することにより、立ち上がりの最大濃度は濃縮度によって大きく影響される。



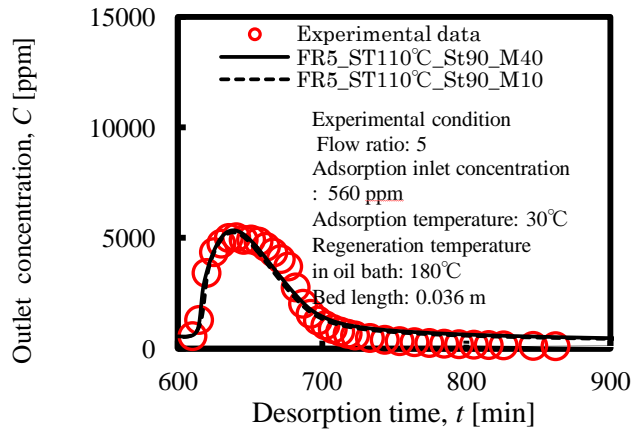
**Fig. 6** Enrichment of toluene at desorption step: comparison of experimental data and simulation results (1)



**Fig. 7** Enrichment of toluene at desorption step: comparison of experimental data and simulation results (2)



**Fig. 8** Enrichment of toluene at desorption step: comparison of experimental data and simulation results (3)



**Fig. 9** Enrichment of toluene at desorption step: comparison of experimental data and simulation results (4)

## 3.5 新 VOCs 処理プロセスの評価

### 3.5.1 システム評価のための基本条件

排ガス中の VOCs を濃縮することの効果についてシステム評価を行った。システムスキームおよび熱計算用モデルは 3.3.2 に記載されている。

システム評価のための基本条件を下記に示す。

Flow rate of polluted air:  $6000 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$

VOCs content in polluted air: 100 ppm, 300 ppm

Temperature of polluted air:  $30^\circ\text{C}$

Temperature of desorption air and cooling gas:  $30^\circ\text{C}$

Desorption feed gas temperature:  $110^\circ\text{C}$ – $150^\circ\text{C}$

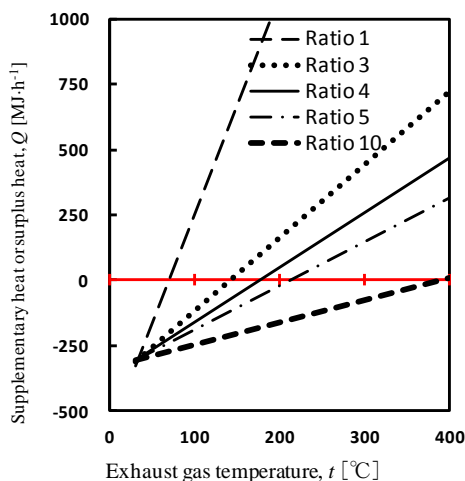
Catalytic oxidizer inlet gas temperature:  $250^\circ\text{C}$

### 3.5.2 システム効率

Figure 10(a)と(b)は入口トルエン濃度 300 ppm と 100 ppm での、濃縮度と大気への排ガス温度をパラメーターとして、自燃した場合での余剰熱或いは自燃しない場合での燃烧に必要な補助熱（不足熱）を示す。吸着により除去されたトルエンを、自燃化させるための必要濃縮度は、大気へ放出する流量と温度に大きく依存している。自燃化を目的とした VOCs の濃縮を行う場合、外気への排ガス温度を上げるにつれて濃度が低いときより大きい濃縮度が必要とされる。

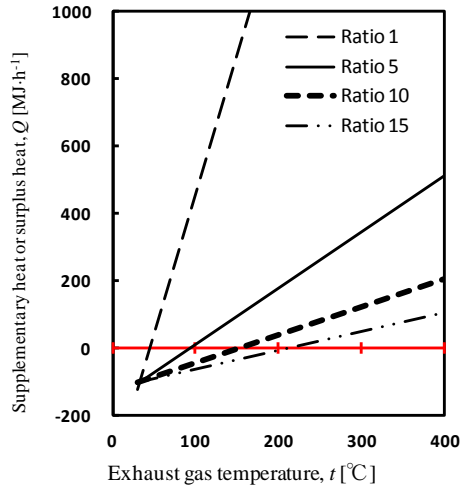
Figure 11(a)は入口トルエン濃度 300 ppm と 100 ppm における、外気への排出ガス温度  $150^\circ\text{C}$  での濃縮度をパラメーターとした時の補助熱または余剰熱を示す。補助熱または余剰熱を示す曲線は低濃縮領域において急速に低下することが示されている。さらに濃縮度を増加させると、トルエンの燃焼熱に漸近することとなる。

Figure 11(b)は濃縮されたトルエンの燃焼により自燃する場合の、濃縮度とその時のエネルギーバランスより算定した大気への排出ガス温度を示す。この温度は自燃させるための最高許容温度ともいえる。

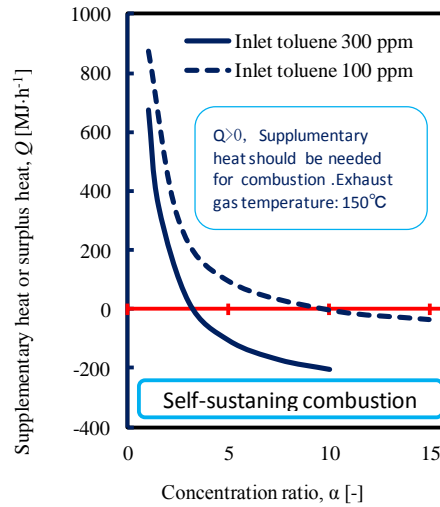


**Fig. 10(a)** Dependence of supplementary heat or surplus heat on concentration ratio of VOCs gas and exhaust gas temperature; toluene concentration in polluted air: 300 ppm

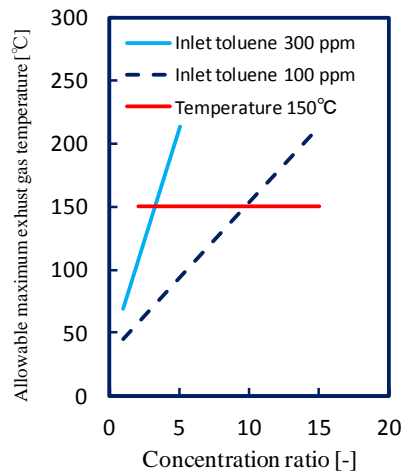




**Fig. 10 (b)** Dependence of supplementary heat or surplus heat on concentration ratio of VOCs and exhaust gas temperature; toluene concentration in polluted air: 100 ppm



**Fig. 11(a)** Analysis of system energy balance: effect of the concentration ratio on the self- sustaining combustion



**Fig. 11(b)** Analysis of system energy balance: effect of the concentration ratio on the allowable maximum exhaust gas temperature

### 3.5.3 TSA サイクル定常状態のシミュレーション

フィード排ガス中の VOCs 濃度を濃縮するためにフィード流量に対してパージガス流量を減じる必要がある。パージガス流量を低下させるにつれて脱離或いは吸着材の再生能力が低下する。脱離サイクルの終了の段階でも脱離は完全とならないので、吸着層内の濃度分布が一定となるサイクル定常状態(Cyclic Steady-State Condition)に近づくためには、複数のサイクル操作が必要となる。そこで濃縮度（パージガス流量）の吸着層必要長さ、サイクル定常状態になるまでの必要サイクル回数への影響について、再生温度 110, 130, 150 °Cにおいて、濃縮度（パージガス流量）をパラメータとして検討を行った。

濃縮度の吸着塔サイジングへの影響を調べるためシミュレーションを行った。前提条件は下記の通り。

- 1) 数値計算を簡略化するために熱収支は無視した。
- 2) 本ラボ試験で使用された吸着材を使用するものとした。
- 3) TSA サイクルは下記の条件により操作されるものとした。

Case	1	2	3
Regeneration temperature (°C)	110	130	150
Adsorption (min)	360	360	360
Heating (min)	100	120	135
Regeneration (min)	210	190	175
Cooling (min)	50	50	50

- 4) 吸着層は再生初期段階において S カーブに沿って再生温度に加熱されるものとする。

シミュレーション結果が Figure 12(a)~(c)に示されている。濃縮度 5、排気ガス中トルエン濃度 300 ppm において、サイクル定常状態がシミュレーションによりえられた。Figure 13 はトルエンが吸着されている吸着層長さ（以降トルエン吸着層長と呼ぶ）への濃縮度と再生温度の影響を示す。トルエン吸着層長は吸着層入口からサイクル定常状態で吸着材中トルエン濃度が  $0.0001 \text{ kmol kg}^{-1}$  になるところまでとした。

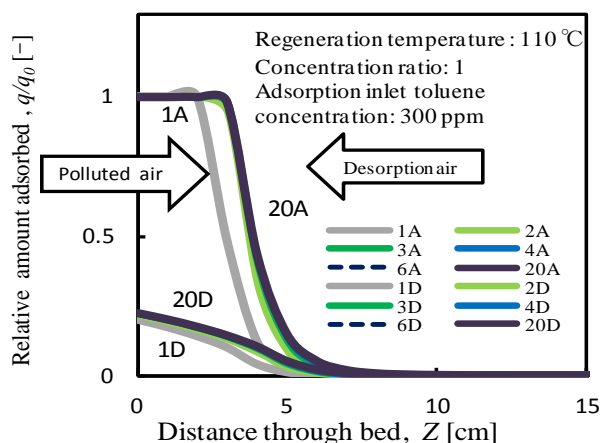


Fig. 12 (a) Progress to the cyclic steady state operation, regeneration temperature: 110°C, concentration ratio: 1, bed length: 15 cm, initial toluene concentration: 300 ppm Cycle numbers are indicated on the curves; NA: adsorbent loading profile at the end of adsorption after  $N$  cycle times, MD: adsorbent loading profile at the end of desorption after  $N$  cycle times

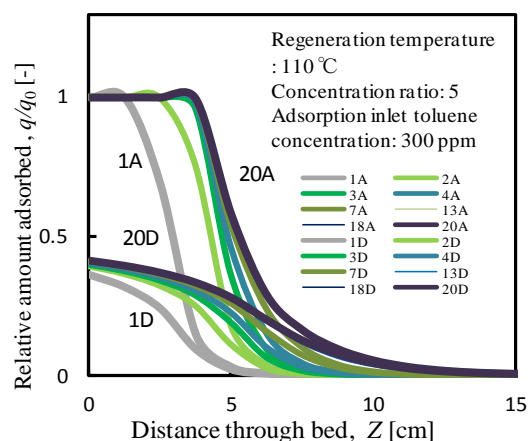
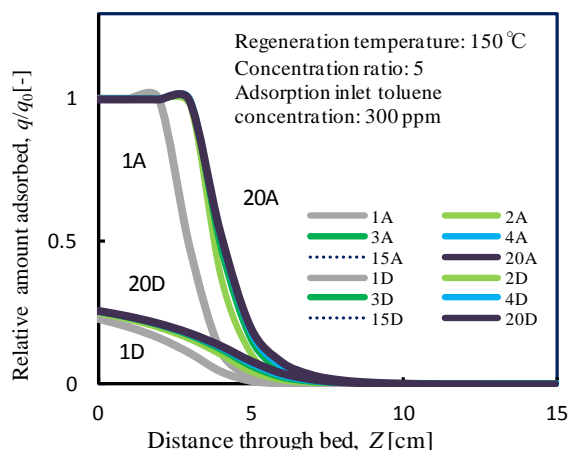
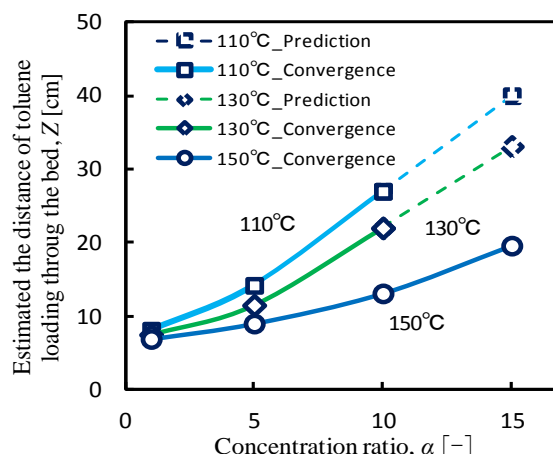


Fig. 12 (b) Progress towards the cyclic steady state operation, regeneration temperature: 110 °C , concentration ratio: 5, bed length: 15 cm, initial toluene concentration: 300 ppm

濃縮度を大きくするためにパージガス量を減じるにつれてトルエン吸着層の先端はサイクル定常状態において吸着層出口方向へ伸びることになる。また、再生温度が低下させるにつれて、トルエン吸着層長は増大し、増大率が大きくなる。吸着材再生温度を高くすることは吸着層長を減ずることやサイクル定常状態までへのサイクル回数を減らす上で大変有効である。しかしながら再生温度を高くすることは、条件により吸着材の熱的劣化や加熱エネルギー単価の上昇につながることもあり制限されるかもしれない。



**Fig. 12** (c) Progress to the cyclic steady state operation, regeneration temperature: 150 °C, concentration ratio: 5, bed length: 15 cm, initial toluene concentration: 300 ppm



**Fig. 13** Effects of concentration ratio and regeneration temperature on distance through bed

### 3.5.4 VOCs 濃縮度の動力消費量と装置費に及ぼす影響

単位機器費等について大きな前提条件において、3.5.2 および 3.5.3 の検討結果を用いて、VOCs 濃縮度の動力消費量と装置費に及ぼす影響について検討を行った。Figure 13 に VOCs 濃縮度の動力消費量と装置費への影響を示す。動力消費量に関して、濃縮度を高くするにつれ、再生ガス量は低下するが、吸着材量増加に伴い吸着層の圧力損失が増加するものとしている。

濃縮度を高くするにつれ、再生ガス量は低下するが吸着材量はわずかながら増加する。再生ガス量の低下に伴い、燃焼触媒を含めた触媒燃焼ユニットの設備費は低下するものとし、吸着ユニット関連は多少ながら増大するものとした。その結果濃縮度を上げることにより、低濃縮域において急速に低下した後は、わずかながら上昇する傾向となった。一方再生温度を上げることによりその上昇率は小さくなった。

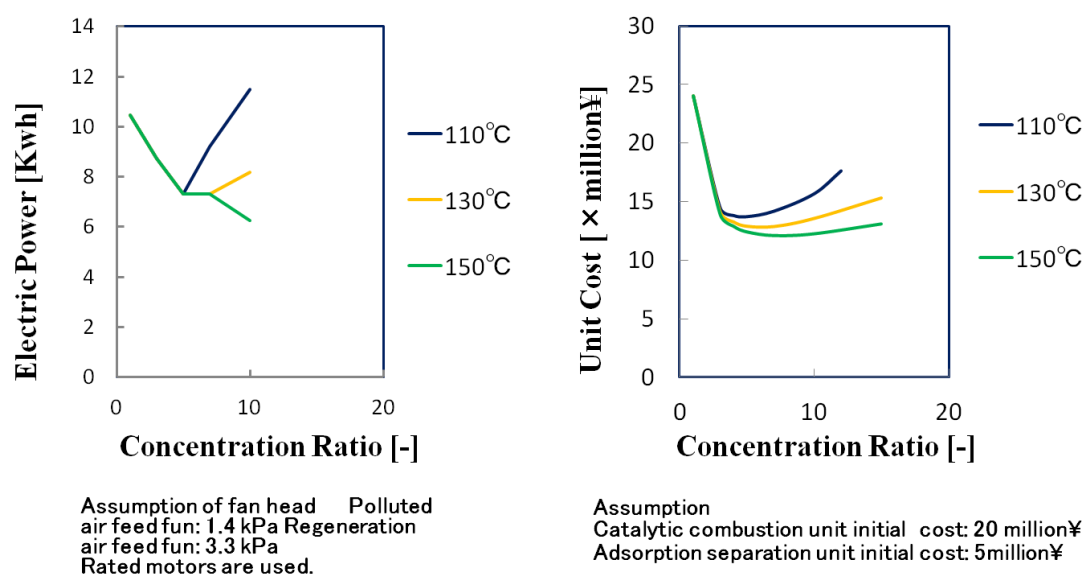


Fig. 13 Influence of concentration ratio on unit cost and electric power

### 3.6 結言

低濃度トルエンを含む窒素ガスを用いて、活性炭固定層での脱着操作に関する実験および実験結果の解析を行った。実験でえられた脱離曲線をシミュレーションするために、非平衡、非等温、非断熱ベースのシミュレーションモデルを構築した。そして実験結果と理論的検討より以下のことが確認または明らかにされた。

- (1) 温度依存 Extended-Langmuir 式を用いた LDF 物質移動モデルにより脱離実験でえられた破過曲線のシミュレーションを行った。シミュレーション結果と実験結果との良い一致がえられた。
- (2) 触媒燃焼操作の前に VOCs 吸脱着濃縮操作を行う、新たなハイブリッドシステムにおいて濃縮度と大気への排ガス温度をパラメーターとして、濃縮による省エネルギー効果について理論的検討を行った。排ガス中 VOCs を濃縮することにより、追加の補助燃料或いはエネルギーが、必要なくなるかまたは大幅に減少することが確認された。そして大気への排出熱を低減できる。
- (3) TSA サイクル定常状態へのシミュレーションにより、パージ空気量を減ずることによって濃縮度を調整できることが確認された。
- (4) VOCs の濃縮による設備費の低減および動力費の低減が示唆された。
- (5) 本研究結果は新たな VOCs 処理プロセスの開発と設計において先導的な情報を提供できる。

### Nomenclature

$a_v$	= surface area of particle per unit volume	$[m^2 m^{-3}]$
$C$	= gas-phase concentration	$[ppm] \text{ or } [kmol m^{-3}]$
$C_0$	= inlet solute concentration	$[ppm] \text{ or } [kmol m^{-3}]$
$C^*$	= equilibrium with $\bar{q}$	$[ppm] \text{ or } [kmol m^{-3}]$
$C_{pai}$	= specific heat capacity of adsorbed phase	$[MJ kmol^{-1} K^{-1}] \text{ or } [MJ kg^{-1} K^{-1}]$
$C_{pg}$	= specific gas-phase heat capacity	$[MJ kmol^{-1} K^{-1}] \text{ or } [MJ kg^{-1} K^{-1}]$

$C_{ps}$	= specific heat capacity of adsorbent	[MJ kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] or [MJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$C_{pw}$	= specific heat capacity of adsorbed phase	[MJ kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] or [MJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$C_{vg}$	= specific heat capacity of adsorbed phase	[MJ kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] or [MJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$D_B$	= bed diameter	[m]
$d_p$	= particle diameter	[m]
$F$	= flow rate	[m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> ]
$FR$	= ratio of flow rate for feed to purge gas	[—]
$H_{adi}$	= heat of adsorption of component $i$	[MJ · kmol <sup>-1</sup> ] or [MJ · kg <sup>-1</sup> ]
$h_{amb}$	= wall-ambient heat transfer coefficient	[MWm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$h_s$	= gas-solid heat transfer coefficient	[MWm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$h_w$	= gas-wall heat transfer coefficient	[MWm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$IP_1$	= extended-Langmuir isotherm parameter	[kmol kg <sup>-1</sup> ]
$IP_2$	= extended-Langmuir isotherm parameter	[K]
$IP_3$	= extended-Langmuir isotherm parameter	[kmol m <sup>-3</sup> ]
$IP_4$	= extended-Langmuir isotherm parameter	[K]
$K_F a_v$	= overall mass-transfer coefficient, based on gas- phase concentration	[s <sup>-1</sup> ]
$\bar{K}_F a_v$	= averaged overall mass-transfer coefficient, based on gas-phase concentration	[s <sup>-1</sup> ]
$k_F$	= fluid film mass-transfer coefficient	[m s <sup>-1</sup> ]
$k_g$	= gas phase thermal conductivity	[MWm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$n$	= sample number	[—]
$p$	= Pressure	[bar]
$P_r$	= Prandl number (= $\mu C_{pg} / k_g$ )	[—]
$Q$	= amount adsorbed	[kg kg <sup>-1</sup> ] or [kmolkg <sup>-1</sup> ]
$\bar{q}$	=averaged amount adsorbed	[kg kg <sup>-1</sup> ] or [kmolkg <sup>-1</sup> ]
$q^*$	= assumed amount adsorbed in equilibrium with $C$ for Eq. (6)	[kg kg <sup>-1</sup> ] or [kmolkg <sup>-1</sup> ]
$q_0$	= amount adsorbed in equilibrium with $c_0$	[kg kg <sup>-1</sup> ] or [kmolkg <sup>-1</sup> ]
$R$	= gas constant [8.314 J mol <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup> ]	
$Re_p$	= Reynolds number based on particle diameter (= $d_p u \rho_{pg} / \mu$ )	[—]
$ST$	= target temperature in S-shaped curve	[°C] or [K]
$St$	= time period of S-shaped curve	[s] or [min]
$T$	= Celsius or absolute temperature	[°C] or [K]
$t$	= time	[s] or [min]
$u$	= superficial gas velocity	[m s <sup>-1</sup> ]
$W_T$	= width of column wall	[m]
$z$	= bed length	[m]
$\beta$	= adsorption coefficient (= $q_0 / C_0$ )	[m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon$	= void fraction of adsorbent (extra particle)	[—]
$\mu$	= fluid viscosity	[kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\rho$	= density	[kg m <sup>-3</sup> ] or [kmolm <sup>-3</sup> ]

#### Subscripts or superscripts

Amb	= ambient condition
LDFC	= estimated by LDFC curve-fitting method
MTZ	= estimated by MTZ method

G	= gaseous condition
<i>i</i>	= component number
s	= solid condition
w	= wall condition
0	= entrance condition
*	= equilibrium condition
-	= averaged condition

## Literature Cited

- Aspen Technology, Inc.; Aspen Adsorption 2006 Adsorption Reference Guide, pp. 241-247 Cambridge, Massachusetts, U.S. A (2006)
- Basmadjian, D. B., K.. D. Ha and C. Y. Pan; "Nonisothermal Desorption by Gas Purge of Single Solutes in Fixed-Bed Adsorbers, I. Equilibrium Theory," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**, 328-340 (1975)
- Chuang, C.L., P.C. Chiang, E.E. Chang; "Modeling VOCs Adsorption onto Activated Carbon," *Chemosphere*, **53**, 17-27 (2003)
- Guo, Y., M. Sakurai, H. Kameyama, A. Matsuyama and Y. Kudoh; "Preparation of Alumite Support and Preliminary Activity Investigation for NO Removal in SCR-HC over Alumite Catalyst," *J. Chem. Eng. Japan*, **36**, 1470-1479 (2003)
- Huang, C.-C. and J.R. Fair; "Study of the Adsorption and Desorption of Multiple Adsorbates in a Fixed Bed," *AIChE J.*, **34**, 1861-1877 (1988)
- Huang, C.-C., T.-I. Hwu and Y.-H. Hsia; "Recovery of Acetone Vapor by a Thermal Swing Adsorber with Activated Carbon," *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 21-27 (1993)
- Hwang, K. S., D. K. Choi, S. Y. Gong and S. Y. Cho; "Adsorption and Thermal Regeneration of Methylene Chloride Vapor on an Activated Carbon Bed," *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1111-1123 (1997)
- Kameyama, H.; "Alumite Catalysts -The Applications to the Fields of Environment and Energy- (in Japanese)," *Kagaku Kogaku (Chem. Eng., Japan)*, **69**, 244-247 (2005)
- Kawazoe, K.; "Mass transfer mechanism of adsorption (in Japanese)," *Kagaku Kogaku (Chem. Eng., Japan)*, **29**, 404-409 (1965)
- Ko, D., M. Kim, I. Moon and D.-K. Choi; "Analysis of Purge Gas Temperature in Cyclic TSA Process," *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 179-195 (2001)
- Ko, D., I. Moon and D.-K. Choi; "Analysis of the Contact Time in a Cyclic Thermal Swing Adsorption Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1603-1615 (2002)
- Kumar, R. and G. R. Dissinger; "Nonequilibrium, Nonisothermal Desorption of Single Adsorbate by Purge," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 456-464 (1986)
- Lin, Y. C. and F. T. Chang; "Optimizing Operating Parameters of a Honeycomb Zeolite Rotor Concentrator for Processing TFT-LCD Volatile Organic Compounds with Competitive Adsorption Characteristics," *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 517-526 (2009)
- Malek, A. and S. Farook; "Comparison of Isotherm Model for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon," *AIChE J.*, **42**, 3191-3201 (1996)
- Mitsuma, Y., Y. Ota and T. Hirose; "Performance of Thermal Swing Honeycomb VOC Concentrators," *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 482-484 (1998)
- Ruthven, D. M.; Principle of Adsorption and Adsorption Process, pp. 346-351, John Wiley & Sons, U. S. A (1984)
- Schork, J. M. and J. R. Fair; "Parametric Analysis of Thermal Regeneration of Adsorption Beds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 457-469 (1988)
- Ueno, M., T. Yamaguchi, S. Kawada, M. Sakurai and H. Kameyama; "Development of VOCs Concentration/Combustion Process with Adsorbent made from Wood Waste and Electrically Heated Alumite Catalyst," Proc. 72nd Annual meeting of the Society of chemical Engineers, Japan, H319, Kagoshima, Japan (2010)
- Yamaguchi, T., R. Iuchi, K. Aoki, M. Sakurai and H. Kameyama; "Study of Adsorption System applying to VOCs Abatement System with Electrically Heated Alumite Catalytic Oxidizer," Proc. 43rd Autumn Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, J108, Nagoya, Japan (2011)
- Yamaguchi, T., R. Iuchi, K. Aoki, M. Sakurai, H. Kameyama; "Parametric Study of Low Concentration Toluene Adsorption on Activated Carbon by MTZ Method and Nonlinear Regression using LDF Model (in Japanese)," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **39**, 18-27 (2013)
- Yun, J.-H., D.-K. Choi and H. Moon; "Benzene Adsorption and Hot Purge Regeneration in Activated Carbon Beds," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5857-5872 (2000)

## 第 4 章

TSA 法による除去・濃縮を目的とした低  
濃度トルエン - 酢酸エチル混合ガスの  
固定層活性炭における吸脱着特性



## 第4章 TSA 法による除去・濃縮を目的とした低濃度トルエン - 酢酸エチル混合ガスの固定層活性炭における吸脱着特性

### 4.1 要旨

本研究の最終的な目標は、低濃度 VOC 排ガスを処理するための、中小型装置向けの新たなシステムの開発である。吸着技術を応用することにより、省エネ性が高く安価な装置の実現を目指している。本研究では、吸脱着試験用 VOCs ガスとして代表的な酢酸エチル、およびトルエン・酢酸エチルからなる 2 成分系ガスを選択し、市販の椰子がら粒状活性炭を充填した固定層を用いて、ガス流通法により VOCs ガスの吸着、およびパージガスフィード量を減ずることによる脱着濃縮実験を実施した。吸着ステップでのフィードガス中の VOCs 濃度範囲はトルエン 50~600 ppm, 酢酸エチル 50~2000 ppm で、VOCs トータルとしては主に自然し難い 600 ppm 以下の低濃度とし、温度 30~180°C, 流速 0.03~0.37 m·s<sup>-1</sup> で吸脱着実験を実施した。上記実験条件、実験範囲における単成分、2 成分系 VOC ガスの吸着平衡が Langmuir 式或いは単成分でのデータを用いることにより Extended-Langmuir 式で表現できることを確認した。実験でえられた破過曲線および脱離曲線について、Langmuir 式或いは Extended Langmuir 式、濃度基準総括物質移動容量係数を変数とする濃度基準線形推進力近似法モデル（以降 LDFC モデルと記載）を適用して、カーブフィッティング（以降、LDFC カーブフィッティング法と記載）を実施し、低濃度 2 成分系 VOC ガス濃縮での吸脱着特性を明らかにした。温度依存型 Extended-Langmuir モデルが低濃度 2 成分系 VOC ガスの吸脱着・濃縮操作シミュレーションに有効であること、数値計算において効率的で精度的にも実用上適用可能であることを明らかにした。本実験領域において、非平衡、非等温操作 LDFC モデルが吸着システムおよび関連技術の開発と設計において、有用な解析法であることを確認した。

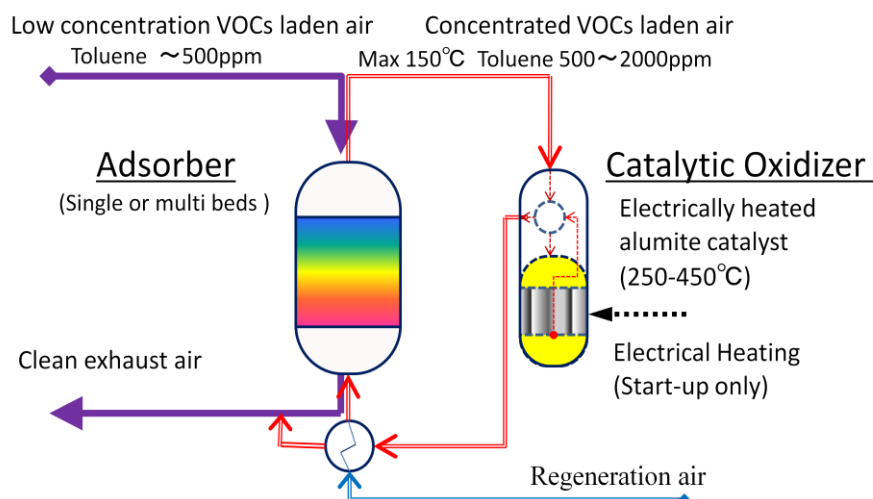
### 4.2 緒言

国内での中小規模事業所から排出される、多くの VOCs 排ガスは、VOCs 濃度が低く、流量も小流量という特徴を持っている。現状の多くの VOCs 処理方式は、中小規模事業所向けの中小型装置を対象とした場合、処理量に比べ設備費が高く、ランニングコストも高いといった評価から、導入が進んでいない。中小規模事業所に対して、政府からは、自主的対応措置が求められており、中小規模事業所向けの新たな VOCs 処理装置の開発が急務となっている。一方、地球規模でみると、アジア、中南米などでの急速な経済発展に伴い、VOCs 消費量が増大し、排出される VOCs ガスの処理対策がさらに重要になるものと予想される。

そこで、すでに共同研究者として報告 (Ueno *et al.*, 2010) 済みであるが、本研究の最終目標として自然困難な低濃度 VOCs 排ガスを、吸着法と触媒燃焼法を組み合わせることにより、省エネルギー性が高く、装置が安価でコンパクト、メンテナンスも容易な、中小規模事業所向け、そしてグローバルにも受け入れやすい、VOCs 処理装置の開発を目指している。

目標とするシステムのプロセスフロー概要図を **Figure 1** (Yamaguchi *et al.*, 2011) に示す。このシステムの特長は、VOCs 排ガス中の VOCs 成分を吸着塔によって吸着除去し、除去された VOCs を自然可能な濃度に濃縮して触媒燃焼器に導入し、外部から加えるエネルギー

を最小にして燃焼処理することである。吸着された VOCs 成分を濃縮ガスとして取り出すためには、フィードガス流量より少量のパージガスで吸着材を再生する必要がある。結果的に少量ガスを、高濃度で燃焼処理することになる。また、容易に昇温可能な、通電加熱



**Fig. 1** Schematic diagram of a new VOCs abatement system

アルマイト触媒を用いることで、スタート時の自燃燃焼温度までの昇温時間は非常に短い。そしてアルマイト触媒で、VOCs ガスを直接加熱することで、外部エネルギーによる予熱装置を省くことができ、エネルギー効率の優れたコンパクトな VOCs 濃縮燃焼システムの構築が可能である。

本研究が目標としている、VOC ガスを吸着除去するとともに濃縮し、濃縮されたガスを触媒燃焼するシステムでは、吸脱着および濃縮の操作のみならず、触媒燃焼器での燃焼温度をできるだけ平均化すべく吸着カラム出口脱離ガスの組成・濃度変化の把握と平均化が望まれる。著者らは単成分 VOC (トルエン) ガスの、自然が困難な低濃度領域での、吸着平衡・吸着速度・システムに関する検討は実施済み (Yamaguchi *et al.*, 2013a, 2013b) であるが、実際に処理する低濃度 VOC ガスは多成分ガスである。多成分系 VOC ガスの吸脱着特性に関する研究では、これまで種々の吸着平衡式やシミュレーションモデル或いは解析法が提案されているが (Delage *et al.*, 2000; Giraudet *et al.*, 2009; Harwell *et al.*, 1980; Huang and Fair, 1988; Ko *et al.*, 2002a; Ko *et al.*, 2002b; Miura *et al.*, 1977; Miura *et al.*, 1979; Ruthven, 1984; SCEJ, 1999; Seader and Henley, 1998; Suzuki, 1990; Takeuchi and Furuya, 1984; Takeuchi and Shigeta, 1991; Thomas and Lombardi, 1971; Wang *et al.*, 1999; Wong and niedzwiecki, 1982; Yun *et al.*, 1999)、低濃度多成分系 VOC ガスでの吸脱着に加え濃縮に関する報告はほとんど見られない。そこで低濃度 2 成分系 VOC ガスを使用し、多成分系ガスでの吸着特性、解析手法について検討することとした。

TSA サイクルの吸着、昇温、冷却、パージ工程では、吸着層の温度が加熱・冷却により変化するので、吸脱着されるガスの気相平衡濃度は大きく変化する。脱離 VOCs ガス濃縮のためにパージガス量を少なくする脱離濃縮システムでは、温度の影響が更に大きくなるので、吸着平衡モデルとしては、適合性が良く数値計算において効率的な温度依存性吸着平衡式の導入が必要となる。著者らはすでに、脱離曲線の計算には温度依存性平衡式の適用が有効であることを報告している (Yamaguchi *et al.*, 2013b)。2 成分系ガスの吸着平衡式としては温度依存性を考慮した、単成分の平衡データにより解析的に計算できる、さらなる多成分への拡張が容易で、濃度の低い系であるので単分子層吸着モデルの適用に有利と考えられることなどから、計算負荷の大きくない Extended-Langmuir 式の適用を検討することとした (Malek and Farook, 1996)。

シミュレーションモデルは、すでに検討済みの気相基準 (Gas film model) の平均総括物

質移動係数を用いた LDFC 法をベースとして、非平衡、非等温、非断熱操作を考慮したモデルをベースに検討した。

トルエンガスでの吸脱着試験結果についてはすでに報告済みである。そこで、実験用 VOCs ガスの第二成分として、排出 VOCs ガスとして代表的ではあるが、これまでトルエンとの組み合わせで検討報告の少ない酢酸エチルを選択した。自燃の困難な VOCs 低濃度域を主対象として、吸脱着試験およびシミュレーションにより、酢酸エチル、トルエン・酢酸エチル 2 成分系 VOCs ガスの吸脱着特性および Extended-Langmuir モデル・シミュレーションモデルの適合性と有効性について検討を行った。

## 4.3 理論

### 4.3.1 吸着平衡

シミュレーションに適用する吸着平衡モデルは 2 成分系吸着等温式 (Markham and Benton 式) を発展させた、温度依存性を考慮した(2)式に示す Extended-Langmuir 式とした。各成分の Langmuir 定数は下記の (1) 式によりえられる単成分系データを使用する。

$$q = \frac{q_{\infty} KC}{1 + KC} \quad (1)$$

$$q_{\infty i} = \frac{IP_{1i} e^{IP_{2i}/T_s}}{IP_{3i} e^{IP_{4i}/T_s}}, \quad K_i = IP_{3i} e^{IP_{4i}/T_s} \quad \text{と お い て 2 成分系以上のガス系に適用すれば、}$$

$$q_i = \frac{IP_{1i} e^{IP_{2i}/T_s C_i}}{1 + \sum_k (IP_{3k} e^{IP_{4k}/T_s C_k})} \quad (2)$$

等温・2 成分系ガスに対しては 2 成分等温吸着式である下記の Markham and Benton 式と一致する。

$$q_{TL} = \frac{q_{\infty TL} K_{TL} C_{TL}}{1 + K_{TL} C_{TL} + K_{EA} C_{EA}}, \quad q_{EA} = \frac{q_{\infty EA} K_{EA} C_{EA}}{1 + K_{TL} C_{TL} + K_{EA} C_{EA}} \quad \text{より}$$

$$\frac{q_{TL}}{q_{EA}} = \frac{q_{\infty TL} K_{TL} C_{TL}}{q_{\infty EA} K_{EA} C_{EA}} \quad (3)$$

$q_{TL}/(q_{TL} + q_{EA}) = n_{TL}$ ,  $C_{TL}/(C_{TL} + C_{EA}) = y_{TL}$  とおけば  $q_{TL}/q_{EA} = n_{TL}/(1 - n_{TL})$ ,  $C_{TL}/C_{EA} = y_{TL}/(1 - y_{TL})$  これを (3) 式に代入すれば

$$\left( \frac{n_{TL}}{1 - n_{TL}} \right) = \frac{q_{\infty TL} K_{TL}}{q_{\infty EA} K_{EA}} \left( \frac{y_{TL}}{1 - y_{TL}} \right) \quad (4)$$

の関係が得られる。

これより  $y_{TL}$  と  $n_{TL}$  或いは  $y_{EA}$  と  $n_{EA}$  の関係はガス濃度に関わらず Langmuir 定数に基づく  $q_{\infty TL} K_{TL}/q_{\infty EA} K_{EA}$  により決定されることを示している。

### 4.3.2 TSA 吸脱着基礎式

固定層での吸脱着に関する数式モデルを作成した。吸着と熱的再生での塔内温度と濃度を計算した。作成したモデルは非平衡、非等温、非断熱に基づいている。ガスー固体、ガスー塔壁、塔壁ー大気の伝熱が検討された。総括物質移動係数を用いた線形推進力近似によりガス、固体の物質移動現象を表わした。

モデル作成のための主な仮定は下記の通り。

- (1) 取り扱うガスは理想ガスとする。
- (2) 層内の流れは押し出し流れ(Plug flow)で吸着カラム内の圧力は一定。
- (3) 物質移動速度は気相基準の平均総括物質移動係数を用いた LDF モデルで表わせる。
- (4) 吸着平衡は(2)式の温度依存型 Extended-Langmuir 式により表わされる。
- (5) キャリアーガスの吸着は無視するものとする。
- (6) 半径方向の温度、濃度、速度変化はないものとする。
- (7) 流体のカラム内混合分散は無視できるものとする。
- (8) ガス相、吸着層、壁材料流れ方向の熱伝導は考慮しない。
- (9) カラム内気相でのガス物性はフィードガスの物性と同じとする。

(10) 吸着材、塔壁の物性は一定とする。

固定層ガス相での物質収支において、上記仮定を置くと下記の式が得られる。

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} + \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

熱収支作成での系内は非等温操作とし、気相と固相との熱移動は総括伝熱係数線形推進力メカニズムを用いるものとする。吸着層或いは塔壁流れ方向固体物での熱伝導ないものとする。

気相での熱収支式は吸着材から塔壁への熱移動を含む。::

$$c_{vg} u \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon c_{vg} \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + P \frac{\partial u}{\partial z} + h_s a_p (T_g - T_s) + \frac{4h_w}{D_B} (T_g - T_w) = 0 \quad (6)$$

固定層内の熱収支には吸脱着熱を含むものとする。

$$\rho_s c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_s \sum_{i=1}^n (c_{pai} w_i) \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_s \sum_{i=1}^n \left( \Delta H_{adi} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) - h_s a_p (T_g - T_s) = 0 \quad (7)$$

吸着熱は Langmuir 式より与えられるものとする。

塔内ガス相と塔外部の大気との熱移動は塔壁周りの熱収支に含まれる。

$$\rho_w c_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} - h_w \frac{4D_B}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} (T_g - T_w) + h_{amb} \frac{4(D_B + W_T)^2}{(D_B + W_T)^2 - D_B^2} (T_w - T_{amb}) = 0 \quad (8)$$

物質移動モデルは単成分 VOC に対して検討済みの(9)式で示される LDFC モデルを用いた (Yamaguchi *et al.*, 2013a)。

$$\rho_s \frac{\partial q_i}{\partial t} = \overline{K_F a_{Vi}} (C_i - C_i^*) \quad (9)$$

平衡吸着式は温度依存性を考慮した(2)式を使用した。

尚、シミュレーション用ツールとして Aspen Technology, Inc. のソフトウェアパッケージである Aspen Adsorb (Aspen Technology, Inc., 2004)を用いた。数値計算手法としては計算負荷が小さくなる線の方法 (Method of Line) が用いられている。

## 4.4 実験装置及び 解析方法

### 4.4.1 吸着材

市販の粒状活性炭 (クラレケミカル社製) を使用した。使用活性炭の仕様は下記の通り。

製品名	クラレコール GG10/20
活性炭原料	Coconut shell
形状	Granular
粒度	10×18 メッシュ (0.75～1.70 mmφ で 1.0～1.40 mmφ が 70%以上)
充填密度	550～600 kgm <sup>-3</sup>
充填空隙率	0.40
比表面積	980 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
平均細孔径	18.24 Å

注) 比表面積および細孔径はユアサイオニクス社製 Quadrasorb SI を用いて測定した。

### 4.4.2 実験装置

吸着試験に使用する VOCs としては、酢酸エチル単成分ガスとトルエン—酢酸エチルの 2 成分ガスを選択した。吸着材は、バイオマス原料で気相吸着に優れ、廉価でグローバルに調達し易い Coconut shell、ベースの粒状活性炭を使用した。実験装置の概要図を **Figure 2** に示す。吸着カラムは内径 0.008 m のガラス製で、活性炭の充填層高は、フィードガスの種類により異なり、単成分系ガスの場合は主として 0.05 m 程度、2 成分系ガスの場合は主に 0.07 m 程度とした。使用する活性炭は、水分などの影響を除くべく毎回新たな活性炭を 110℃ で 1 昼夜乾燥後、秤量し充填した。

希釈或いはキャリアー用ガスとして窒素を使用することとし、ボンベからの窒素をシリ

カゲル充填の乾燥用カラムを通して脱湿し使用した。乾燥した窒素の一部をトルエンのディヒューザー（拡散器）にバイパスさせ、所定量のトルエンを含有させた後、もとのメイン乾燥窒素ガスと合流させた。合流ガスを吸着層へ導入する前に、混合と同時に所定の吸着温度まで予熱できるように、合流後のガスラインをコイル状に巻いて予熱器を兼ねた混合器とし、吸着カラム温度コントロール用恒温槽内に配置した。恒温槽の温度は、高温での吸着実験も実施できるように、耐熱性の熱媒油を用いて 180°C まで昇温できるものとした。

入口濃度は自然の困難な 600 ppm 程度以下の濃度領域を主体として、50 ppm 程度から 2000 ppm 程度を実験範囲とした。吸着層に導入されるガス量はマスフローコントローラーにて一定流量に制御された。排出ガス中のトルエン濃度は吸着カラム出口で測定した。

ガス濃度の測定には GL サイエンス社製 FID ガスクロマトグラフ (GC390B)、吸着材は島津製作所製の新カーボンを使用した。吸着カラム出口ガスの濃度分析は、自動サンプラーにて分析ガスを採取し前記ガスクロマトグラフにて 20 分間隔で行った。

恒温槽温度を 30°C, 80°C, 110°C, 180°C に設定して吸着実験を行った。吸着層が飽和になったことを確認後 110°C で脱離濃縮実験を行った。吸着実験前に、所定の窒素ガス量を流し吸着カラム出口温度が恒温槽温度と一致することを確認した。

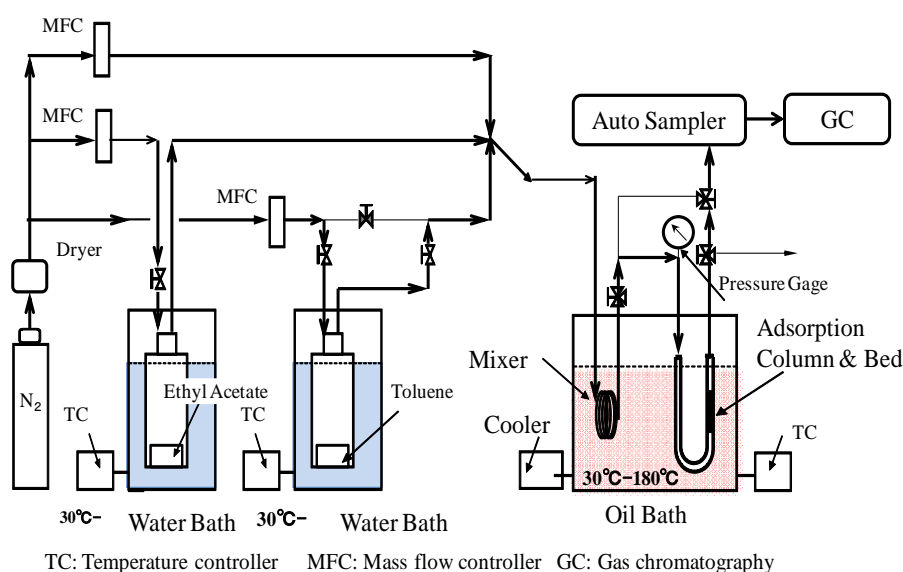


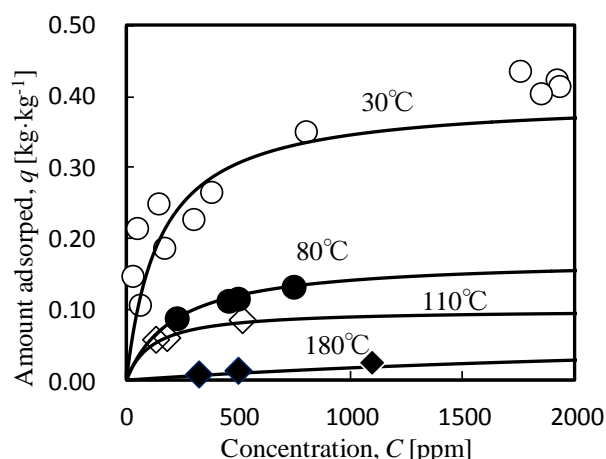
Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

## 4.5 実験結果と考察

### 4.5.1 吸着平衡

#### (1) 酢酸エチル

入口酢酸エチル濃度と吸着層温度を一定にして吸着実験を実施し、吸着実験でえられた破過曲線から、図積分により平衡吸着量を算定した。各温度での測定データより、単成分ガスでの(1)式の Langmuir 式に基づいて、Langmuir 定数の  $K$ ,  $q_{\infty}$  を算定した。50~2000 ppm の範囲では Langmuir の等温式で近似できる平衡関係が得られた。Figure 3 に酢酸エチル—活性炭系の吸着測定データとフィッティングされた吸着等温線を示す。

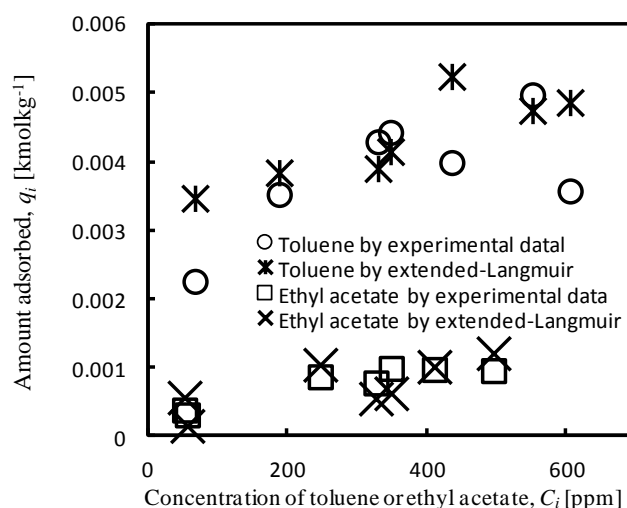


**Fig. 3** Adsorption isotherm of ethyl acetate on coconut shell Based granular activated carbon

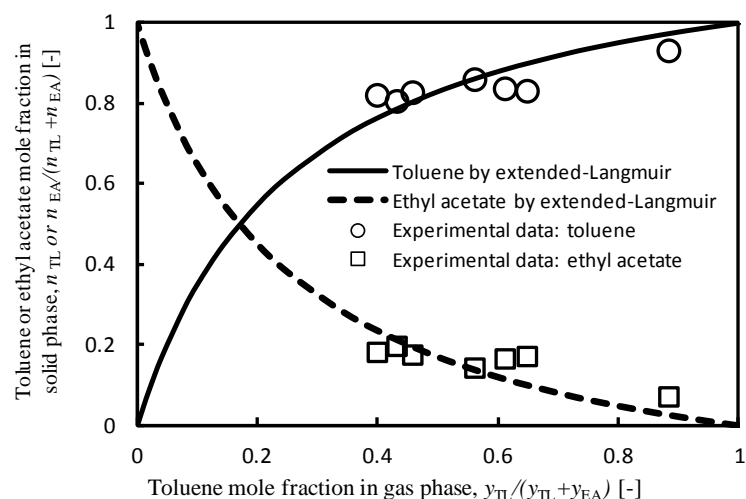
## (2) トルエン-酢酸エチル

**Figure 2** の装置を用いて、入口トルエン、酢酸エチル濃度と吸着層温度を一定にして 2 成分系ガス吸着実験を実施し、吸着実験でえられた破過曲線から、図積分により平衡吸着量を算定した。シミュレーション値は 30°Cにおける Extended-Langmuir 式 (Markham and Benton 式に一致) により算出した。**Figure 4** に各成分のガス濃度対吸着量の関係を示す。(3)式からもわかる通り、2 成分系ガスでの吸着平衡特性は単成分での Langmuir 定数 (平衡定数および最大吸着量) に大きく依存していることがわかる。平衡定数および最大吸着量が大きければより吸着されやすいことを示す。

吸着温度 30°Cにおけるトルエンと酢酸エチルのそれぞれの気相と固相でのモル分率について、Extended-Langmuir 式による計算値と測定データとの適合性を 1.1 の記述に基づいて行った。実測値とシミュレーション値を **Figure 5** 示す。相対的に見れば適合性は良いと判断できる。

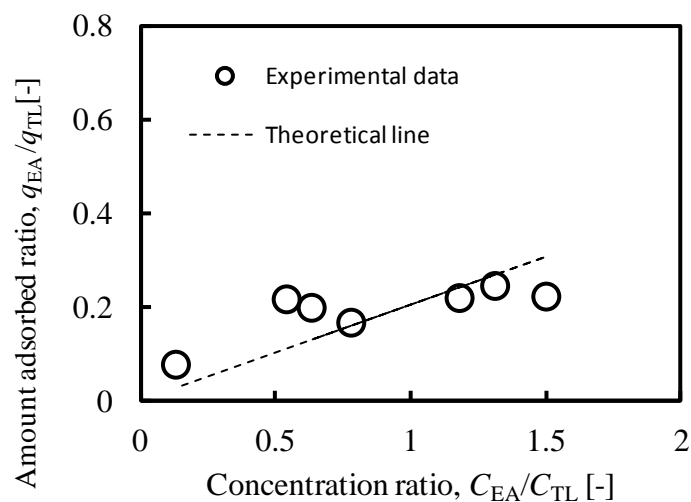


**Fig. 4** Comparison of experimental and theoretical equilibrium data in binary VOCs gas mixtures for 30°C



**Fig. 5** Equilibrium diagram for binary VOCs mixtures of toluene and ethyl acetate by mole fraction

**Figure 6** に (3) 式との適合性を確認するため、実験でえられた気相および固相におけるトルエンと酢酸エチルのモル比の関係から算定される勾配（係数）について、単成分系データから得られた理論値との比較を示す。気相中の酢酸エチルとトルエンのモル比  $C_{EA}/C_{TL}$  の値が小さいところでの解析データ、また図中の 1 つのデータは 4 点の測定データ或いは測定データからの解析値よりえられていることもあり、測定データのばらつきが拡大されているものとする。Figure 4, Figure 5 を含めて判断すれば(3)式との適合性はほぼえられているものと判断した。



**Fig. 6** Correlation of mole ratio of amount adsorbed and mole ratio of gaseous concentration in binary VOCs gas mixtures of toluene and ethyl acetate

#### 4.5.2 吸着破過曲線

酢酸エチル、トルエン—酢酸エチル 2 成分系ガスでの吸着実験でえられた吸着破過曲線を用いて、総括物質移動容量係数の算出或いは適合性を LDFC カーブフィッティング法により行った。

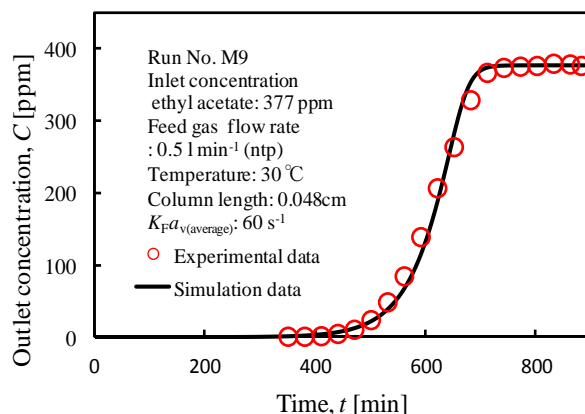
定型吸着破過曲線がえられ吸着層長を確認するために、実験当初において、トルエン、酢酸エチルガスを用いてカラム吸着層長を 0.005～0.07 m の範囲で変動させ吸着実験を行っ



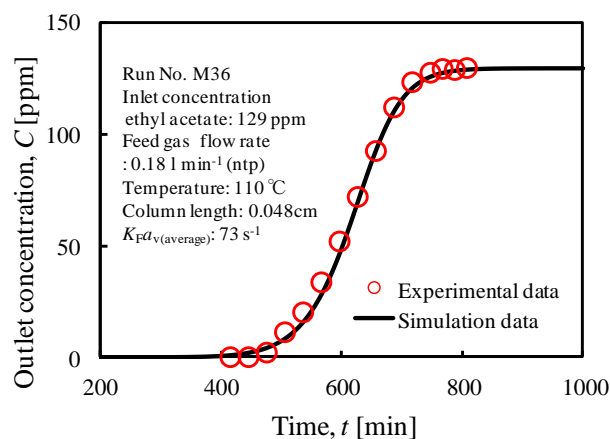
た (Yamaguchi *et al.*, 2013a)。吸着層長が 0.01 m 程以上で定型破過曲線がえられることを確認した。層内ではほぼ、定常の流れがえられているものとした。尚実験結果に基づく総括物質移動係数の解析に当たって、吸着実験での壁の影響 (Wall effect) は考慮していない。使用した活性炭は破碎状で粒径分布を持った吸着材で形状等を 2.1 項に示している。

#### (1) 酢酸エチル

吸着温度 30℃、110℃での LDFC モデルを用いたシミュレーションによるフィッティング結果を **Figure 7**、**Figure 8** に示す。



**Fig. 7** Comparison of experimental breakthrough curve with regression breakthrough curves estimated by LDFC model for an adsorption temperature of 30°C



**Fig. 8** Comparison of experimental breakthrough curve with regression breakthrough curves estimated by LDFC model for an adsorption temperature of 110°C

#### (2) トルエンー酢酸エチル

吸着実験でえられたトルエンー酢酸エチル 2 成分ガスでの破過曲線と非平衡、非等温操作 LDFC モデルを用いたシミュレーションによるフィッティング結果を **Figure 9** に示す。尚、トルエン、酢酸エチルの Temperature-dependent Extended-Langmuir 式 (2) での定数  $IP_{1i}$ ,  $IP_{2i}$ ,  $IP_{3i}$ ,  $IP_{4i}$  は下記の通りである。

$$IP_{1TL} [\text{kmol kg}^{-1}] = 1.81, IP_{2TL} [\text{K}] = 2369, IP_{3TL} [\text{kmol kg}^{-1}] = 1379, IP_{4TL} [\text{K}] = 1919$$

$$IP_{1EA} [\text{kmol kg}^{-1}] = 0.1267, IP_{2EA} [\text{K}] = 2695, IP_{3EA} [\text{kmol kg}^{-1}] = 7231, IP_{4EA} [\text{K}] = 1010$$

酢酸エチルの総括物質移動係数は実験値をベースとして、トルエンの総括物質移動係数の算定については著者らの既往の実験および解析データなどをベースとして (Yamaguchi *et al.*,

2013a; Kawazoe, 1965; Kawazoe and Fukuda, 1965)算定した。トルエン、酢酸エチルの吸着熱は Langmuir 定数  $K$  を温度の関数で表わし算定した。バスオイル槽の温度は  $30^{\circ}\text{C}$  に保たれているので、熱媒油とカラム層内との伝熱は無視できるものとした。シミュレーションにより算定された層内温度変化およびカラム軸方向の温度分布は、実験装置の特性、Run No. 5 でのフィードガス流量、ガス中の VOC 濃度条件などにより無視できるものであった。

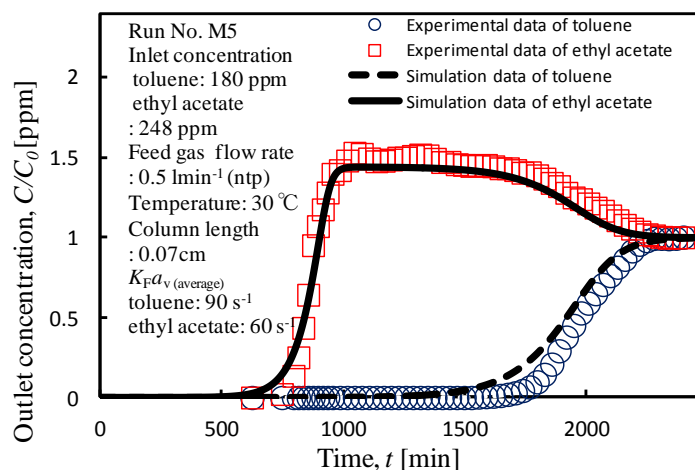


Fig. 9 Breakthrough curve for binary VOCs gas mixtures of toluene and ethyl acetate

#### 4.5.3 濃縮脱離実験

吸着カラム活性炭を 2 成分系 VOCs ガスにより飽和させた後、パージガスを所定の流速（パージガス流量、濃縮度）でフィードし、実験装置でのオイルバスの  $30^{\circ}\text{C}$  熱媒油をほぼ 40 分後に  $110^{\circ}\text{C}$  となるよう昇温し、濃縮脱離実験を実施した。パージガス流量をパラメーターとして、実験データを収集した。吸着工程でのガス流量を  $1\text{ l min}^{-1}$  (ntp) ( $0.365\text{ ms}^{-1}$  at  $30^{\circ}\text{C}$ ) として濃縮度を併記している。低濃縮度ケースを Figure 10 に高濃縮度ケースを Figure 11 に示す。濃縮度は、サイクリック定常運転 (Yamaguchi *et al.*, 2013b) において、吸着工程で吸着されたフィードガス中の VOCs ガスが脱離工程においてパージガスにより全量パージされるものとし、フィードガス流量／パージガス流量比で定義するものとする。縦軸の脱離濃度は吸着ステップでのフィードガス濃度を 1 とした無次元数で示す。

また、シミュレーションによるカラム吸着層入口部温度と出口部温度を図中に併記している。カラム吸着層の温度シミュレーションでは、実験でのオイルバスの昇温速度を前提として、カラム吸着層入口でのパージガス温度が、一般的伝達関数であるシグモイド関数 (sigmoid function) に沿って昇温されるとした。伝熱シミュレーションにおいて、気相と吸着剤との境膜伝熱係数  $h_s$  はプラントル数を用いた下記の式より求めている。

$$h_s = jC_{pg}u\rho_g Pr^{-2/3} \quad (10)$$

$$Re_p < 190 \text{ の場合 } j = 1.66Re_p^{-0.51} \quad (11)$$

$$\text{その他は } j = 0.983Re_p^{-0.41} \quad (12)$$

吸着カラムおよびフィードガスは熱媒油によってほぼ同時に昇温されるものとして、カラム壁とカラム内部との伝熱はないものとした。

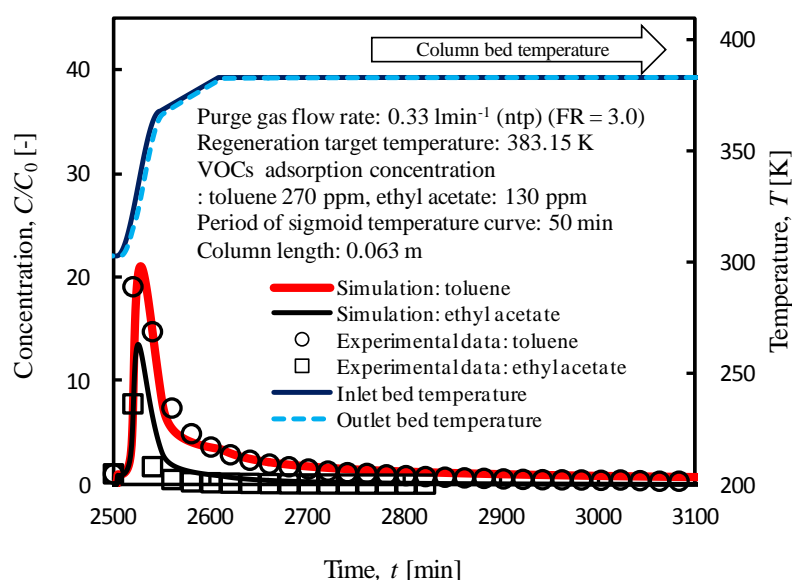
##### (1) 低濃縮ケース

パージ流量が比較的大きいためカラム内吸着剤の昇温遅れは小さい。そのため、カラム内吸着剤の昇温曲線が実験条件に近いものと予想される。そのため、実験での脱離曲線と

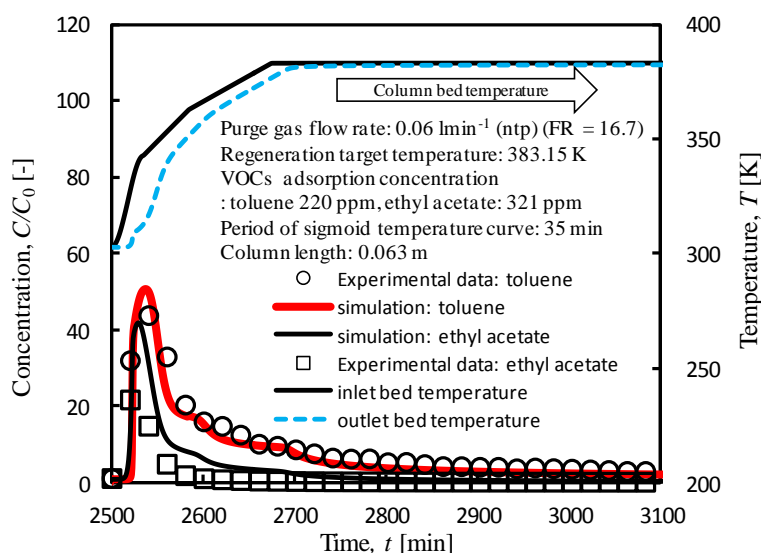
シミュレーションによる脱離曲線とのフィッティングが良好であると考え。脱離曲線とのフィッティングでは吸着平衡データの影響が大きく、特に脱離開始の昇温速度の影響が大きい。したがって昇温速度のコントロールにより脱離曲線の平均化、平滑化は可能と考える。酢酸エチルとトルエン 2 成分系ガスでの吸着平衡に基づいて、脱離曲線が形成されるものと考えられ、酢酸エチルが脱離されやすく、その後トルエンが脱離されるものと考えられる。

## (2) 高濃縮ケース

濃縮度はパージガス流量が固定された場合、吸着工程でのフィードガス流量によっても変動するが、吸着工程でのフィードガス量を  $1 \text{ lmin}^{-1}(\text{ntp})$  とすればパージガス量との流量比から平均でおよそ 17 倍の濃縮度となる。脱離工程初期の昇温速度が変わらないで、脱離濃度が平衡に達しなければ、脱離量は固定されるので、脱離ガス濃度曲線はパージガス流速或いはパージガス流量に比例して立ち上がることになる。



**Fig. 10** Depletion and concentration curves for binary VOCs gas mixtures of toluene and ethyl acetate ( $F = 0.33 \text{ lmin}^{-1}$ )



**Fig. 11** Depletion and concentration curves for binary VOCs gas mixtures of toluene and ethyl acetate ( $F = 0.06 \text{ lmin}^{-1}$ )

本実験ではパージガス量が大きく減少したため、伝熱速度が低下し、カラム吸着層の温度がフィードガス温度に追従しなくなるため、吸着剤の昇温速度が低下し、パージガス量の低下と相まってトルエンの脱離が遅れているものと考えられる。シミュレーションによる脱離濃縮曲線は、全体的には高濃縮での特徴を示している。脱離立上りの脱離曲線で実験値とシミュレーション値との整合性が十分でないのは、シミュレーションによる吸着剤の昇温カーブがカラム吸着層での昇温曲線を十分表わしていないとも考えられる。シミュレーションでは昇温時の熱媒油の温度と吸着カラム内の温度差が小さいとして、カラム壁とカラム内部との伝熱はないものと仮定したが、昇温速度が大きく遅れている領域、例えば Figure 11 で示されるカラム出口側吸着層域では熱媒油からカラム吸着層内への伝熱が起こっているものと考えられる。

シミュレーションでは昇温時の熱媒油の温度と吸着層間での温度差が小さいとして、カラム壁とカラム内部との伝熱はないものと仮定したが、昇温速度が大きく遅れている領域、例えば Figure 11 で示されるカラム出口側吸着層域では熱媒油からカラム吸着層内への伝熱が起こっているものとする。

### (3) 吸着速度と脱離速度の相違

主たる要因は、吸着ステップと脱着ステップでの操作温度、温度変化が大きく異なることと、トルエン - 酢酸エチル 2 成分系ガス吸着平衡でのトルエン、酢酸エチルの相互影響である。

トルエン - 酢酸エチル混合ガス系では Figure 5 からわかる通りトルエンは酢酸エチルに比べ吸着されやすい。したがって等温吸着操作では、先ず吸着されやすいトルエンがより多く吸着材に吸着され、これにともなって酢酸エチルが濃縮される。濃縮された気相中での酢酸エチルおよび吸着層の酢酸エチルはガス進行方向に押し出され、さらに濃縮されると酢酸エチル単独成分の気相と吸着層がトルエン - 酢酸エチル吸着層の前方を進行することになる。また酢酸エチル単独成分の吸着層の先端はカラム出口方向に伸長すると同時に、酢酸エチル単独成分の吸着層の後方部はトルエン - 酢酸エチル層の伸長とともに酢酸エチルの一部がトルエンにより置換され酢酸エチルガスの濃縮がさらに進む。酢酸エチル吸着層の先端が吸着カラム出口に到達すると酢酸エチルが破過を開始し、さらに濃縮されたガスが破過することになる。一方トルエン - 酢酸エチルの吸着層がカラム出口に到達するとトルエンが破過を開始する。そのあと吸着層の酢酸エチル層がフィードガス濃度と平衡になるまで、トルエンによって置換されることになる。酢酸エチル濃度がフィードガス濃度に漸近するに伴い、破過したトルエンガスの濃度が入口ガス濃度に漸近する。すなわちトルエン - 酢酸エチル系ガスの吸着ステップでは、吸着が進むにつれ、吸着されにくい酢酸エチルガスが濃縮されつつ先を進むこととなり、最初に破過することになる。

一方、脱着ステップではフィードガス濃度で飽和された吸着層が、TSA 操作に伴い脱離される。脱離での昇温操作により活性炭でのトルエン - 酢酸エチル混合ガス系の吸着平衡が大きく変化することとなり、脱離速度定数の変化よりも、脱離推進力の変化の方がはるかに大きいと、ある種のフラッシュ現象が起こるものと理解される。したがって脱離操作初期の昇温によりトルエンと酢酸エチルガスが同時に脱離される。そしてトルエン - 酢酸エチル系での吸着平衡に基づき、脱離の進行とともに吸着層はよりトルエンリッチとなる。

脱離濃度曲線立上り後のトルエンリッチの系では当然ながら、系内の吸着平衡および脱離速度はトルエンに大きく依存することとなる。

尚、脱離濃度曲線立上りでの単位時間当たりの脱離量は、吸着材の吸着平衡が温度により変化するため、吸着材の昇温速度に大きく依存している。

また以上のことから、2 成分系 VOCs ガスの TSA 吸脱着操作において、VOCs ガスが低濃度で両成分ガスの物質移動速度が極端に変わらない領域では、えられる吸着破過曲線および脱離曲線は、両成分ガスの吸着平衡の違いおよび 2 成分ガスの組成に大きく影響されるものと理解する。

#### (4) 脱離濃度とページガス流量

TSA 操作での脱離は、吸着平衡の変化によるもので、物質移動推進力差に基づく。ページガス流量は脱離ガスの希釈割合に関係し、ページガス流速は境膜物質移動速度や境膜熱移動速度に関係する。Figure 10 と Figure 11 に示す脱離試験結果を比較すると、流量、および流速を小さく或いは遅くすることにより、より高い濃縮度がえられている。すでに著者らが発表しているが、単成分ガスでの同種の試験においても同様の結果がえられている。これはガス-吸着材境膜での物質移動速度が全体の物質移動量のクリティカル因子でないことを示している。

トータルの物質移動速度は大きく捉えると、境膜での抵抗と吸着材側の抵抗によって決定される。因みに、境膜での物質移動速度は Carberry の式によれば速度のほぼ 0.45 乗 ( $Re_p > 1$ ) に比例することになる (Yamaguchi *et al.*, 2013a) ので、ページガス量低減による濃縮効果に比べ境膜物質移動速度の低下による濃縮度への影響は小さい。したがって、本研究で対象とする脱離濃度曲線立上り昇温時での濃度変化に対しては、ページガス流量、および吸着材の昇温速度に大きく依存し、ページガス流速自体の影響は小さいものと判断する。

そして、TSA サイクル操作での脱離ガス濃度曲線や吸着層内の吸着量分布などを把握するには、著者らはすでに報告 (Yamaguchi *et al.*, 2013b) 済みであるが、サイクリック定常状態 (Cyclic Steady-State Condition) での検討が必要である。

#### 4.5.4 実験結果について

2 成分系ガスの吸脱着実験では吸着カラム出口の濃度分析はガスクロを用いて、20 分間隔の自動サンプリングで行った。脱離曲線の立上り、破過曲線の立上りおよび飽和に近いところでは、カーブフィッティング用の十分なデータが採取されていない可能性もあるが、全体のシミュレーション結果により補完されているものと予想される。

## 4.6 結言

最初に、吸着平衡、及び定形濃度分布の形成を前提とする MTZ 法 (定形物質移動帯の解析による) により気相濃度基準総括物質移動容量係数 (以降、濃度基準総括物質移動容量係数と記載) を算定し、吸着平衡及び吸着速度に関する特性を明らかにした。つぎに Langmuir 式、濃度基準総括物質移動容量係数を変数とする濃度基準線形推進力近似法モデル (以降 LDFC モデルと記載) に基づく数値計算による破過曲線と、実験で得られた破過曲線との非線形回帰によるカーブフィッティング (以降、LDFC カーブフィッティング法と記載) により、濃度基準総括物質移動容量係数を算定し、吸着特性を明らかにした。上記実験範囲において、吸着平衡は単成分系では Langmuir 式、2 成分系では Langmuir-Extended 式で表現できることを確認した。濃度基準総括物質移動容量係数に関して、吸着層入口ガスでの含まれる VOCs ガス濃度の影響は小さくことを定量的に確認した。また、2 成分系実験領域においても、LDFC および LDFC カーブフィッティング法は、研究開発、設計などにおいて妥当性があると同時に、有用性の高い手法であることを明らかにした。

[謝辞] 本研究遂行にあたり(株)アスペンテックジャパンの吉田正裕氏、クラレケミカル(株)の安井哲哉氏より多大なご支援を得たことに謝意を表します。

## Nomenclature

$a_v$	= surface area of particle per unit volume	$[m^2 m^{-3}]$
$C$	= gas-phase concentration	$[ppm] \text{ or } [kmol m^{-3}] \text{ or } [mol m^{-3}]$
$C_0$	= inlet solute concentration	$[ppm] \text{ or } [kmol m^{-3}] \text{ or } [mol m^{-3}]$
$C^*$	= equilibrium with $\bar{q}$	$[ppm] \text{ or } [kmol m^{-3}] \text{ or } [mol m^{-3}]$
$C_{pai}$	= specific heat capacity of adsorbed phase	$[MJ kmol^{-1} K^{-1}] \text{ or } [MJ kg^{-1} K^{-1}]$
$C_{pg}$	= specific gas-phase heat capacity	$[MJ kmol^{-1} K^{-1}] \text{ or } [MJ kg^{-1} K^{-1}]$

$C_{ps}$	= specific heat capacity of adsorbent	[MJ kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] or [MJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$C_{pw}$	= specific heat capacity of adsorbed phase	[MJ kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] or [MJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$C_{vg}$	= specific heat capacity of adsorbed phase	[MJ kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] or [MJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$D_B$	= bed diameter	[m]
$d_p$	= particle diameter	[m]
$F$	= flow rate	[lmin <sup>-1</sup> ] or [m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> ]
$FR$	= ratio of flow rate for feed to purge gas	[-]
$H_{adi}$	= heat of adsorption of component $i$	[MJkmol <sup>-1</sup> ] or [MJkg <sup>-1</sup> ]
$h_{amb}$	= wall-ambient heat transfer coefficient	[MWm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$h_s$	= gas-solid heat transfer coefficient	[MWm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$h_w$	= gas-wall heat transfer coefficient	[MWm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$IP_1$	= Langmuir extended isotherm parameter	[kmol kg <sup>-1</sup> ]
$IP_2$	= Langmuir extended isotherm parameter	[K]
$IP_3$	= Langmuir extended isotherm parameter	[kmolm <sup>-3</sup> ]
$IP_4$	= Langmuir extended isotherm parameter	[K]
$K$	= Langmuir constant	[(molm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup> ]or[(kgm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup> ]
$K_F a_v$	= overall mass transfer coefficient based on gas phase concentration	[s <sup>-1</sup> ]
$\overline{K_F a_v}$	= averaged overall mass transfer coefficient based on gas phase concentration	[s <sup>-1</sup> ]
$k_F$	= fluid film mass transfer coefficient	[ms <sup>-1</sup> ]
$k_g$	= gas phase thermal conductivity	[MWm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$n$	= mole fraction in solid phase	[-]
$p$	= pressure	[bar]
$Pr$	= Prandtl number (= $\mu C_{pg} / k_g$ )	[-]
$Q$	= amount adsorbed	[kg kg <sup>-1</sup> ] or [kmol kg <sup>-1</sup> ]
$\bar{q}$	= averaged amount adsorbed	[kg kg <sup>-1</sup> ] or [kmol kg <sup>-1</sup> ]
$q^*$	= assumed amount adsorbed in equilibrium with $C$ for Eq. (6)	[kg kg <sup>-1</sup> ] or [kmol kg <sup>-1</sup> ]
$q_0$	= amount adsorbed in equilibrium with $c_0$	[kg kg <sup>-1</sup> ] or [kmol kg <sup>-1</sup> ]
$q_\infty$	= Langmuir constant (saturation limit)	[kmolkg <sup>-1</sup> ] or [kgkg <sup>-1</sup> ]
$R$	= gas constant	[8.314 J mol <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup> ]
$Re_p$	= Reynolds number based on particle diameter (= $d_p u \rho_g / \mu$ )	[-]
$T$	= Celsius or absolute temperature	[°C] or [K]
$t$	= time	[s] or [min]
$U$	= superficial gas velocity	[ms <sup>-1</sup> ]
$W_T$	= width of column wall	[m]
$y$	= mole fraction in gas phase	[-]
$Z$	= bed length	[m]
$\varepsilon$	= void fraction of adsorbent (extra particle)	[-]
$\varepsilon_0$	= particle porosity (intraparticle void fraction)	[-]
$\mu$	= fluid viscosity	[kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\rho$	= density	[kg m <sup>-3</sup> ] or [kmol m <sup>-3</sup> ]
$\gamma$	= packed density of adsorbent	[kgm <sup>-3</sup> ]
<Subscripts or superscripts>		
amb	= ambient condition	
EA	= ethyl acetate	
TL	= toluene	
g	= gaseous condition	
$i$	= component number	
s	= solid condition	

w	= wall condition
0	= entrance condition
*	= equilibrium condition
-	= averaged condition

## Literature Cited

- Aspen Technology, Inc.; Aspen Adsorption 2004 Adsorption Reference Guide, pp. 56-87, Cambridge, Massachusetts, U. S. A (2004)
- Delage, F., P. Pre' and P. Le Cloirec; "Mass Transfer and Warming during Adsorption of High Concentrations of VOCs on an Activated Carbon Bed; Experimental and Theoretical Analysis," *Environ. Sci. & Technol.*, **34**, 4816-4821 (2000)
- Giraudet, S., P. Pre' and P. Le Cloirec; "Modeling the Heat and Mass Transfer in Temperature-Swing Adsorption of Volatile Organic Compounds onto Activated Carbons," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1173-1179 (2009)
- Harwell, J. H., A. I. Liapis, R. Litchfield and D.T. Hanson; "A Non-Equilibrium Model for Fixed-Bed Multi-Component Adiabatic Adsorption," *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 2287-2296 (1980)
- Huang, C.-C. and J.R. Fair; "Study of the Adsorption and Desorption of Multiple Adsorbates in a Fixed Beds," *AIChE J.*, **34**, 1861-1877 (1988)
- Kawazoe, K.; "Mass transfer mechanism of adsorption" (in Japanese), *Kagaku Kogaku* (Chem. Eng., Japan), **29**, 404-409 (1965)
- Kawazoe, K. and Y. Fukuda; "Studies on Solvent Recovery by Activated Carbon" (in Japanese), *Kagaku Kogaku* (Chem. Eng., Japan), **29**, 374-380 (1965)
- Ko, D., M. Kim, I. Moon and D.-K. Choi; "Analysis of Purge Gas Temperature in Cyclic TSA Process," *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 179-195 (2002a)
- Ko, D., I. Moon and D.-K. Choi; "Analysis of the Contact Time in a Cyclic Thermal Swing Adsorption Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1603-1615 (2002b)
- Malek, A. and S. Farook; "Comparison of Isotherm Model for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon," *AIChE J.*, **42**, 3191-3201 (1996)
- Malek, A. and S. Farook; "Kinetics of Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon and Silica Gel," *AIChE J.*, **43**, 761-776 (1997)
- Miura, K. and K. Hashimoto; "Analytical Solution for the Breakthrough Curves of Fixed-bed Adsorbents under Constant Pattern and Linear Driving Force Approximations," *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 490-493 (1977)
- Miura, K., H. Kurahashi, Y. Inokuchi and K. Hashimoto; "Method for Calculating Breakthrough Curves of Bicomponent Fixed-Bed Adsorption under Constant Pattern and Linear Driving Force," *J. Chem. Eng. Japan*, **12**, 281-288 (1979)
- Ruthven, D. M.; Principle of Adsorption and Adsorption Process, pp. 106-123, John Wiley & Sons Inc., New York, U. S. A (1984)
- SCEJ; Chemical Engineers Hand book (Kagaku Kogaku Binran), 6th Ed., pp. 699-702, Maruzen (1999)
- Seader, J.D. and E.J. Henley; Separation Process Principles, pp. 800-802, John Wiley & Sons Inc., New York, U. S. A (1998)
- Suzuki, M.; Adsorption Engineering, pp. 172-204, Elsevier, Amsterdam, Netherland (1990)
- Takeuchi, Y. and E. Furuya; Fundamentals of Adsorption, pp. 629-636, New York, U. S. A (1984)
- Takeuchi, Y. and 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**, 411-417 (1991)
- Thomas, W.J. and J.L. Lombardi; "Binary Adsorption of Benzene-Toluene Mixtures," *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **49**, 240-250 (1971)
- Ueno, M., T. Yamaguchi, S. Kawada, M. Sakurai and H. Kameyama; "Development of VOCs Concentration/Combustion Process with Adsorbent made from Wood Waste and Electrically Heated Aluminate Catalyst," The 72nd Annual meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, H319, Kagoshima, Japan (2010)
- Wang, K.W., B. King and D.D. Do; "Rate and Equilibrium Studies of Benzene and Toluene Removal by Activated Carbon," *Sep. and Purif. Technol.*, **17**, 53-63 (1999)



- Wong, Y.W. and J.L. Niedzwiecki; "A Simplified Model for Multicomponent Fixed Bed Adsorption," *AIChE Symp. Series*, **78** (219), 120-127 (1982)
- Yamaguchi, T., R. Iuchi, K. Aoki, M. Sakurai and H. Kameyama; "Study of Adsorption System applying to VOCs Abatement System With Electrically Heated Alumite Catalytic Oxidizer," the 43rd Autumn Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, J108, Nagoya, Japan (2011)
- Yamaguchi, T., R. Iuchi, K. Aoki, M. Sakurai, H. Kameyama,; "Parametric Study of Low Concentration Toluene Adsorption on Activated Carbon by MTZ Method and Nonlinear Regression using LDF Model (in Japanese)," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 39, 18-27 (2013a)
- Yamaguchi, T., K. Aoki, M. Sakurai, H. Kameyama,; "Development of New Hybrid VOCs Treatment Process Using Activated Carbon and Electrically Heated Alumite Catalyst P," *J. Chem. Eng. Japan* (2013b) submitted for publication
- Yun, J.-H., D.-K. Choi and S.-H. Kim; "Equilibria and Dynamics for Mixed Vapors of BTX in an Activated Carbon Bed," *AIChE J.*, **45**, 751-760 (1999)

# 第 5 章

## 結論

## 第5章 結論

産業界からの或いは社会的なニーズに沿って、導入の遅れが問われている中小規模装置向け VOCs 処理システムを対象として、省エネ、低コスト、保守の容易な VOCs 処理システムの研究開発を実施した。提案する新たなシステムは活性炭を充填した固定層型吸着装置と通電加熱アルマイト触媒の使用を前提としている。固定層型吸着装置を使用することで、フィードガスの流用変動、濃度変動に対して非常に有効であり、また吸着材は広く流通している市販の活性炭を前提とし、交換が容易で、吸着剤に多少のダメージがあったとしても容易に対処可能である。一方触媒燃焼器は装置がコンパクトで、伝熱特性に優れた、熱応答の良い通電加熱アルマイト触媒を用いることとしている。提案するシステムでは VOCs の吸着濃縮と触媒燃焼により自然させ、発生熱の有効利用が重要である。これまでは VOCs ガスの固定層を用いた、吸着濃縮に関しては VOCs 濃度の高い領域について数多くの検討が行われてきた。今回は低濃度 VOCs ガスの吸脱着および濃縮再生について検討を実施した。

一方、科学技術の進歩とともに、計算ツール、分析機器、実験機器の発展は著しい。

そこで、基礎データ取得のための吸着試験装置としては流通法を採用し、吸着層の温度は 30℃～180℃としできるだけ広い温度範囲での実験を行った。解析ツールとしては、広く使用されるようになった数値計算をベースとした線形モデルを採用している。このような条件下で下記のことが明らかとなった。

(1) 本実験範囲のトルエン、酢酸エチル単成分低濃度域では、吸着平衡が、温度の影響を含めほぼ Langmuir 式で表わせる。

(2) 実験データとの比較解析により、吸脱着速度が総括物質移動容量係数を用いた線形速度 (LDF) 近似法によりほぼ表現できることが明らかになった。また、トルエン、酢酸エチルの 2 成分系においても、Langmuir 拡張式および数値計算を用いた LDF モデルで取り扱えることが明らかとなった。

(3) これにより、総括物質移動容量係数の解析では、実験データより非線形重回帰により、最適値を数値法で求め、同法が有効であることを提案した。

(4) 以上の結果を用いて、システムの検討を行い、脱着工程での脱離用ガスを低減することにより、排ガス中に含まれる VOCs ガスを濃縮することが可能であることが定量的にも確認された。

(5) 提案する本システムにより自然の困難な VOCs 低濃度ガスを濃縮し、燃焼に必要な補助燃料或いはエネルギーを無くすかあるいは大幅に削減することが可能であることを実験およびシミュレーションにより明らかにした。この結果、濃縮度を高くするためのプロセスパラメータも明らかとなり、更なる発展への足がかりが得られた。

今後のさらなる取組みとしては、ラボ試験では困難な熱収支に関する熱サイクル等の重要部分について、ラボ試験から規模を拡大した実証確認が必要と考える。

## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、絶えず熱心なご指導を賜りました亀山 秀雄教授に深く感謝いたします。私の博士号取得に対して前向きに考えていただき、あたたかく研究室に迎えていただきました。そして研究活動を見守っていただき誠にありがとうございました。

それから、ご丁寧なご支援を賜りました桜井 誠准教授に深く感謝いたします。また、実験データの取得、解析で大変お世話になりました上野桃子さん（現日揮株式会社）、井内諒君（現クレハ株式会社）、青木和也君（現日揮株式会社）、そして亀山・桜井研究室でお世話になりました松川さん、ほか研究室の皆様にも深く感謝いたします。

解析ソフトの提供およびお世話になりましたアスペンテックジャパン吉田 正裕 様、活性炭サンプルをご提供いただいたクラレケミカル株式会社、その他でご支援いただきました関連企業に感謝いたします。

また、社会人ドクターとして博士論文執筆にあたり、ご支援をいただきましたすべての皆様に感謝いたします。

最後に、本ワーク遂行に理解を示し、忍耐強く支援してくれた妻、および勇気づけてくれた家族に深く感謝いたします。

## 付録 本論文に関係する投稿論文、主な学会発表一覧

### 【本論文に関係する投稿論文】

- (1) 山口 俊雄、井内諒、青木 和也、桜井 誠、亀山 秀雄：  
「活性炭による低濃度トルエン吸着での MTZ 法および LDF モデル使用  
非線形回帰による吸着特性の検討」、化学工学論文集，第 39 巻 1 号，  
18-27 (2013)  
(第 2 章に関連)
- (2) Toshio Yamaguchi, Kazuya Aoki, Makoto Sakurai, Hideo Kameyama:  
「Development of New Hybrid VOCs Treatment Process using  
Activated Carbon and Electrically Heated Aluminate Catalyst」，  
*J. Chem. Eng. Japan*, 46(12), (2013) に掲載決定。  
(第 3 章に関連)
- (3) 山口 俊雄、青木 和也、桜井 誠、亀山 秀雄：「TSA 法による除去・  
濃縮を目的とした低濃度トルエン-酢酸エチル混合ガスの固定層活性炭に  
おける吸脱着特性」、化学工学論文集，第 40 巻，1 号 (2014) に掲載決定。  
(第 4 章に関連)

### 【国際学会における発表】

- (1) Toshio Yamaguchi, Momoko Ueno, Shimpei Kawada, Makoto Sakurai,  
Hideo Kameyama 「Development of new VOCs Concentration/Catalyst  
Combustion Process with Adsorbent made from Waste Wood and  
Electrically Heated Aluminate Catalyst」、『FOA10』(10<sup>th</sup> International Conference of  
Fundamental of Adsorption)、神戸、2009 年 5 月 (第 2 章、第 3 章に関連)
- (2) Toshio Yamaguchi, Momoko Ueno, Kazuya Aoki, Makoto Sakurai, Hideo  
Kameyama: 「Development of a New Hybrid VOCs Treatment Process with  
Activated Carbon and Electrically Heated Aluminate Catalyst」 ASCON-IEEChE 2012,  
Hualien, Taiwan, Nov., 2012 (第 3 章に関連)

### 本論文に関係するその他の学会発表一覧

#### 【国内学会・シンポジウム等における発表】

- 上野桃子、山口俊雄、川田晋平、桜井誠、亀山秀雄「廃木材由来の吸着材および通  
電加熱アルマイト触媒を用いた VOCs 濃縮燃焼システムの開発」『化学工学会』、75 年  
回、鹿児島、2010 年 3 月
- 井内諒、青木和也、山口俊雄、桜井誠、亀山秀雄「廃木材由来の吸着材および通電  
加熱アルマイト触媒を用いた VOCs 濃縮燃焼システムの開発」『化学工学会』、第 42 回  
秋季大会、京都、2010 年 9 月
- 山口俊雄、井内亮、青木和也、桜井誠、亀山秀雄「通電加熱アルマイト触媒を用い  
た VOC 処理システムにおける吸着工程に関する研究」『化学工学会』、第 43 回秋季大  
会、名古屋、2011 年 9 月
- 青木和也、井内諒、山口俊雄、桜井誠、亀山秀雄「間伐材由来の活性炭を用い  
た VOC 処理システムにおける吸着技術の研究」『化学工学会』第 43 回秋季大  
会名古屋、2011 年 9 月
- 青木和也、山口俊雄、桜井誠、亀山秀雄「通電加熱アルマイト燃焼触媒と吸着  
濃縮工程からなるハイブリッド VOCs 処理システムの研究」『化学工学会』、第 44 回秋  
季大会、仙台、2012 年 9 月
- 山口俊雄、青木和也、桜井誠、亀山秀雄「活性炭と通電アルマイト触媒を用いた  
低濃度 VOCs 処理システムの研究と開発 —省エネ・低廉システムの検討—」『化学  
工学会』、第 78 回年会、大阪、2013 年 3 月