

# 直交選点有限要素法による擬似移動層クロマトの物質収支の評価に関する考察

Discussions on Evaluation of Material Balance in Simulated Moving Bed Chromatography by Orthogonal Collocation Finite Elements Method

大久保孝樹<sup>1)</sup>

Takaki Ohkubo

1) 博(工) 函館高専名誉教授 (〒042-0935 北海道函館市駒場町13-2, E-mail: [ohkubo@hakodate-ct.ac.jp](mailto:ohkubo@hakodate-ct.ac.jp))

This paper discuss on evaluation of material balance in simulated moving bed chromatography by using the advantage of orthogonal collocation finite elements method (OCFEM) in terms of accuracy of numerical calculation. The tool of OCFEM is differential operator represented by matrix in time and space to make it easy to translate PDEs to algebraic equations, which have high precision numerical calculation ability by high order collocation number. This study presents the dimensionless concentration profile through the total column, and calculates the yields and purity at raffinate and extract. In conclusion, this discussion showed that the total yield at raffinate and extract is not necessarily equal to 100%, but the mass balance in total columns for each duration of cyclic steady condition is zero.

**Key Words :** Simulated Moving Bed, Chromatography, Orthogonal Collocation Finite Elements Method, differential operator, time and space, high precision, mass balance, yield at raffinate and extract

## 1. はじめに

擬似移動層クロマトグラフィーは、食品、薬剤分野などで用いられており、連続操作によって精製分離することができる手法の一つである。擬似移動層の最適な操作設備、操作条件を決定するために、従来は実験の試行錯誤によって行わなければならない、PCによる信頼性の高い数値計算シミュレーション技術が望まれていた。しかし、差分などによる数値計算シミュレーションによる結果について、計算精度が原因とされる収率と物質収支の点で問題があることが指摘されていた。本研究では、高精度計算が可能な時空間の微分作用素（行列）を用いた直交選点有限要素法（OCFEM）によって数値解析を行った。擬似移動層の精製成分を取り出すラフィネートとエキストラクトの周期定常条件下における各周期間の全収率が必ずしも100%にならないこと、一方で各周期間における全カラムを通しての物質収支がサイクル数200でほぼゼロ（Total balance :  $10^{-10} \sim 10^{-16}$  のオーダー）となり収支が取れていることが分かった。周期定常状態の周期サイクル数が50の場合より100, 200の場合の方がラフィネートとエキストラクトの全収率が100%に近くなる事がわかった。各カラムの周期定常状態の周期(ステップ)の物質収支(バランス)を求め全カラムの収支の合計を取った全バランス(Total balance)は200サイクルまで計算した場合、ほぼゼロとなったので、数値計算上の収支はとれていることになっている。数値計算上の収支はとれているのに、ラフィネートとエキストラクトの全収率が100%にならないのはどのような意味があるのか考察する必要があると考えら

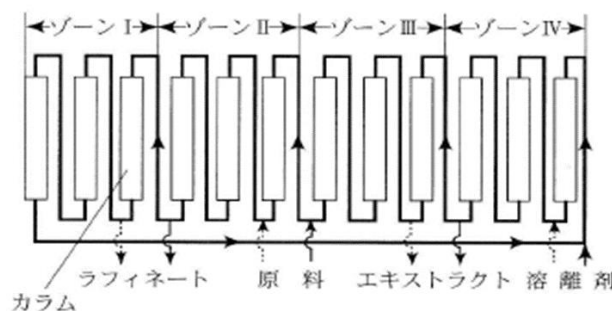


図-1 擬似移動層クロマト分離装置の操作原理

れる。この論文では、間歇移動層モデルの全カラムを通しての時間平均濃度プロファイルとラフィネートとエキストラクトの全収率の計算結果、ラフィネートとエキストラクトの周期定常状態の結果および周期定常条件下での各周期間での各カラムの物質収支の分布図とその合計である全カラムの物質収支(Total balance)を計算した結果を示すことによって、考察を行っている。

## 2. 擬似移動層クロマトの間歇移動層モデル

### (1) 擬似移動層クロマトの間歇移動層モデル

擬似移動層クロマトの間歇移動層モデルは、実際のプラントおよび装置の操作挙動と同等のものである。コンピュータシミュレーションでは図-1においてR(ラフィネート), F(原料: フィード), E(エキストラクト), D(溶離剤: ディゾバート)の境界条件の位置を固定し各カラムを間歇的に流れ方向に移動させ擬似的に吸着剤(固体相)が液相の流れとは逆方向に流れることを擬似している。

## (2) 2成分競争吸着の移流拡散吸脱着の連立偏微分方程式 とR, F, E, Dの境界条件式

【クロマトグラフィーモデル（基礎方程式）】

移流拡散吸脱着方程式（無次元）

$$\frac{u_s}{u_n} \frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{u_s}{u_n} \frac{\partial q_1}{\partial t} + \frac{\partial C_1}{\partial x} + \frac{1}{P_{en}} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} = 0$$

$$\frac{u_s}{u_n} \frac{\partial C_2}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{u_s}{u_n} \frac{\partial q_2}{\partial t} + \frac{\partial C_2}{\partial x} + \frac{1}{P_{en}} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} = 0$$

LDF近似（無次元）

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = k_{d1} (q_1^* - q_1) \quad \frac{\partial q_2}{\partial t} = k_{d2} (q_2^* - q_1)$$

拡張 Langmuir 式（競争吸着モデル）（無次元）

$$q_1^* = \frac{Q_{sat1} B_1 C_1}{1 + B_1 C_1 + B_2 C_2} \quad q_2^* = \frac{Q_{sat2} B_2 C_2}{1 + B_1 C_1 + B_2 C_2}$$

【境界条件】（無次元）

- ① ラフィネート (R) の取り出し口位置でのカラム入口部での境界条件

$$C_{k(3nz+1)} \Big|_{x=0} - \frac{1}{P_{el}} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{k(3nz+1)} \Big|_{x=0} = \left( -\frac{u_{0R}}{u_{0I}} + \frac{u_{0II}}{u_{0I}} \right) C_{k(3nz)} \Big|_{x=1}$$

1つ前のカラムの出口部での境界条件

$$\left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{k(3nz)} \Big|_{x=1} = 0$$

- ② 原料供給口 (F) の位置におけるカラム入口部での境界条件

$$C_{k(2nz+1)} \Big|_{x=0} - \frac{1}{P_{eII}} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{k(2nz+1)} \Big|_{x=0} = \frac{u_{0F}}{u_{0II}} C_{kF} + \frac{u_{0III}}{u_{0II}} C_{k(2nz)} \Big|_{x=1}$$

1つ前のカラムの出口部での境界条件

$$\left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{k(2nz)} \Big|_{x=1} = 0$$

- ③ エキストラクト (E) の位置におけるカラム入口部での境界条件

$$C_{k(nz+1)} \Big|_{x=0} - \frac{1}{P_{eIII}} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{k(nz+1)} \Big|_{x=0} = \left( -\frac{u_{0E}}{u_{0III}} + \frac{u_{0IV}}{u_{0III}} \right) C_{k(nz)} \Big|_{x=1}$$

1つ前のカラムの出口部での境界条件

$$\left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{k(nz)} \Big|_{x=1} = 0$$

- ④ 溶離剤供給口 (D) の位置におけるカラム入口部での境界条件

$$C_{k(1)} \Big|_{x=0} - \frac{1}{P_{eIV}} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{k(1)} \Big|_{x=0} = \frac{u_{0I}}{u_{0IV}} C_{k(4nz)} \Big|_{x=1} + \frac{u_{0D}}{u_{0IV}} C_{kD}$$

1つ前のカラムの出口部での境界条件

$$\left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{k(4nz)} \Big|_{x=1} = 0$$

- ⑤ R, F, E, D 以外のカラム入口部, 出口部の境界条件

$$C_{k(m)} \Big|_{x=0} - \frac{1}{P_{en}} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{k(m)} \Big|_{x=0} = C_{k(m-1)} \Big|_{x=1}$$

1つ前のカラムの出口部での境界条件

$$\left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_{k(m-1)} \Big|_{x=1} = 0$$

ここで,

 $C_k$ :  $k$ 成分無次元濃度 $C_{k(m)}$ :  $m$ カラムの $k$ 成分無次元濃度 $C_{kF}$ :  $k$ 成分の無次元供給濃度 $C_{kD}$ :  $k$ 成分の無次元溶離剤濃度 $q_k$ :  $k$ 成分無次元吸着濃度 $q_k^*$ :  $k$ 成分無次元吸着平衡濃度 $t$ : 無次元時間 $x$ : 無次元距離 $\varepsilon$ : 空隙率 $P_{en}$ :  $n$ ゾーンのペクレ数 $k_{dk}$ :  $k$ 成分の無次元総括物質移動容量係数 $Q_{satk}, B_k$ :  $k$ 成分のLangmuir吸着平衡式の

無次元パラメータ

 $u_n$ :  $n$ ゾーンの流速 $u_s$ : 擬定の固定層移動速度 $u_{0R}$ : ラフィネート(A成分引き抜き)の空塔流速 $u_{0E}$ : エキストラクト(B成分引き抜き)の空塔流速 $u_{0F}$ : フィード(流入混合基質)の空塔流速 $u_{0D}$ : デイソルベント(希釈液)の空塔流速 $u_{0n}$ :  $n$ ゾーンの空塔流速 $nz$ : ゾーン内カラム数( $nz=2$ )

## 3. OCFEMの時空間の微分作用素による定式化

## 競争吸着・移流拡散モデル

 $m$ カラム内の移流拡散吸脱着方程式:

$$\frac{u_s}{u_n} \mathbf{A}_{tis} \mathbf{C}_{1(m)qs}^{kl} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{u_s}{u_n} \mathbf{A}_{tis} \mathbf{q}_{1(m)qs}^{kl} + \mathbf{A}_{xqp} \mathbf{C}_{1(m)pi}^{kl}$$

$$- \frac{1}{P_{en}} \mathbf{B}_{xqp} \mathbf{C}_{1(m)pi}^{kl} = 0$$

$$\frac{u_s}{u_n} \mathbf{A}_{tis} \mathbf{C}_{2(m)qs}^{kl} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{u_s}{u_n} \mathbf{A}_{tis} \mathbf{q}_{2(m)qs}^{kl} + \mathbf{A}_{xqp} \mathbf{C}_{2(m)pi}^{kl}$$

$$- \frac{1}{P_{en}} \mathbf{B}_{xqp} \mathbf{C}_{2(m)pi}^{kl} = 0$$

LDF 近似・拡張 Langmuir 式（競争吸着モデル）:

$$\mathbf{A}_{tis} \mathbf{q}_{1(m)qs}^{kl} - k_{d1} \left[ \frac{Q_{sat1} B_1 \mathbf{C}_{1(m)qi}^{kl}}{1 + B_1 \mathbf{C}_{1(m)qi}^{kl} + B_2 \mathbf{C}_{2(m)qi}^{kl}} - \mathbf{q}_{1(m)qi}^{kl} \right] = 0$$

$$\mathbf{A}_{tis} \mathbf{q}_{2(m)qs}^{kl} - k_{d2} \left[ \frac{Q_{sat2} B_2 \mathbf{C}_{2(m)qi}^{kl}}{1 + B_1 \mathbf{C}_{1(m)qi}^{kl} + B_2 \mathbf{C}_{2(m)qi}^{kl}} - \mathbf{q}_{2(m)qi}^{kl} \right] = 0$$

要素境界条件：

$$\mathbf{A}_{xrp} \mathbf{C}_{1(m)pi}^{kl} - \mathbf{A}_{xlp} \mathbf{C}_{1(m)pi}^{(k+1)l} = 0$$

$$\mathbf{A}_{xrp} \mathbf{C}_{2(m)pi}^{kl} - \mathbf{A}_{xlp} \mathbf{C}_{2(m)pi}^{(k+1)l} = 0$$

$$\mathbf{A}_{xrp} \mathbf{q}_{1(m)pi}^{kl} - \mathbf{A}_{xlp} \mathbf{q}_{1(m)pi}^{(k+1)l} = 0$$

$$\mathbf{A}_{xrp} \mathbf{q}_{2(m)pi}^{kl} - \mathbf{A}_{xlp} \mathbf{q}_{2(m)pi}^{(k+1)l} = 0$$

R, F, E, D における境界条件：

- ① ラフィネート (R) の取り出し口位置でのカラム入口部での境界条件

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}_{k(3nz+1)li}^{ll} - \frac{1}{P_{el}} \mathbf{A}_{xlp} \mathbf{C}_{k(3nz+1)pi}^{ll} \\ &= \left( -\frac{u_{0R}}{u_{0I}} + \frac{u_{0II}}{u_{0I}} \right) \mathbf{C}_{k(3nz)2i}^{kl} \end{aligned}$$

1 つ前のカラムの出口部での境界条件

$$\mathbf{B}_{x2p} \mathbf{C}_{k(3nz)pi}^{kl} = 0$$

- ② 原料供給口 (F) の位置におけるカラム入口部での境界条件

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}_{k(2nz+1)li}^{ll} - \frac{1}{P_{eII}} \mathbf{A}_{xlp} \mathbf{C}_{k(2nz+1)pi}^{ll} \\ &= \frac{u_{0F}}{u_{0II}} \mathbf{C}_{kf}^{kl} + \frac{u_{0III}}{u_{0II}} \mathbf{C}_{k(2nz)2i}^{kl} \end{aligned}$$

1 つ前のカラムの出口部での境界条件

$$\mathbf{B}_{x2p} \mathbf{C}_{k(2nz)pi}^{kl} = 0$$

- ③ エキストラクト (E) の位置におけるカラム入口部での境界条件

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}_{k(nz+1)li}^{ll} - \frac{1}{P_{eIII}} \mathbf{A}_{xlp} \mathbf{C}_{k(nz+1)pi}^{ll} \\ &= \left( -\frac{u_{0E}}{u_{0III}} + \frac{u_{0IV}}{u_{0III}} \right) \mathbf{C}_{k(nz)2i}^{kl} \end{aligned}$$

1 つ前のカラムの出口部での境界条件

$$\mathbf{B}_{x2p} \mathbf{C}_{k(nz)pi}^{kl} = 0$$

- ④ 溶離剤供給口 (D) の位置におけるカラム入口部での境界条件

$$\begin{aligned} & \mathbf{C}_{k(1)li}^{ll} - \frac{1}{P_{el}} \mathbf{A}_{xlp} \mathbf{C}_{k(1)pi}^{ll} \\ &= \frac{u_{0I}}{u_{0IV}} \mathbf{C}_{k(4nz)2i}^{kl} + \frac{u_{0D}}{u_{0IV}} \mathbf{C}_{kd} \end{aligned}$$

1 つ前のカラムの出口部での境界条件

$$\mathbf{B}_{x2p} \mathbf{C}_{k(4nz)pi}^{kl} = 0$$

ここで、

$\mathbf{C}_{k(m)qs}^{kl}$  :  $k$  成分の空間要素  $k$ , 時間要素  $l$  における、  
空間内部選点  $q$ , 時間選点  $s$  の  $m$  カラムにおける  
濃度  $C$  の  $qs$  ベクトル

$\mathbf{C}_{k(m)pi}^{kl}$  :  $k$  成分の空間要素  $k$ , 時間要素  $l$  における、  
空間選点  $p$ , 時間選点  $i$  の  $m$  カラムにおける  
濃度  $C$  の  $pi$  ベクトル

$\mathbf{q}_{k(m)qs}^{kl}$  :  $k$  成分の空間要素  $k$ , 時間要素  $l$  における、  
空間内部選点  $q$ , 時間選点  $s$  の  $m$  カラムにおける  
吸着濃度  $q$  の  $qs$  ベクトル

$\mathbf{q}_{k(m)pi}^{kl}$  :  $k$  成分の空間要素  $k$ , 時間要素  $l$  における、  
空間選点  $p$ , 時間選点  $i$  の  $m$  カラムにおける  
吸着濃度  $q$  の  $pi$  ベクトル

$\mathbf{A}_{tis}$  : 時間選点  $i$  行  $s$  列の時間微分作用素 (行列)

$\mathbf{A}_{xqp}$  : 空間内部選点  $q$  行, 空間選点  $p$  列の 1 階の  
空間微分作用素 (行列)

$\mathbf{B}_{xqp}$  : 空間内部選点  $q$  行, 空間選点  $p$  列の 2 階の  
空間微分作用素 (行列)

$\mathbf{A}_{xrp}$  : 空間外部選点  $r(h)$  行, 空間選点  $p$  列の 1 階の  
空間微分作用素 (行列)

$K$  : 出口部の空間要素

なお、空間の局所番号付けは 1 が入り口、2 が出口としている、内部選点は  $3 \sim 2+na$  となる。  $na$  は、要素内の内部選点数である。計算手順は、各カラムを OCFEM で定式化してラフィネート、原料供給口、エキストラクト、溶離剤供給口の境界条件を用いて繋ぎ全体のマトリックスによってその時間要素の結果を解き、時間要素 (時間刻み) のマトリックスを更新していくことによって全体のカラム内の濃度の時間変化が計算される。

#### 4. 計算条件

以下に、間歇移動層モデルの OCFEM による数値計算の計算条件と各種パラメーターをそれぞれ表 1、表 2 に示す。但し、1 つのカラムは 10 要素に分割し、要素内の内部選点数は 6 で共通である。大久保・高村ら [6] の回分クロマト分離における精度を参考にすると、1 カラム内の要素数 10、要素内内部選点数 6 では工学的に十分な精度 (有効数字 3~4 桁) であることが示されている。  $\Gamma(\text{II})$  (GM II と同じ意味) は、ゾーン II における流速に関連する操作線の勾配である。拡散係数  $D_f$  は、 $3.1 \text{ cm}^2/\text{min}$  で計算したが、この数値は、回分クロマトのペクレ数と同じオーダーになるものとし、仮定した拡散係数であり、吸着粒子の径やカラム内流速、温度に依存するものとして実験的に計測する必要がある。

図 2 は、ゾーン内カラム数 2 におけるカラムとカラム移動方向 (数値計算上の) 及び取り出し口 (ラフィネート・エキストラクト)・供給口 (ディゾーベント・フィード) の関係を表している。

なお、全カラムの Total balance (全物質収支) は各カラム

の周期定常状態のステップ(1 サイクル)の収支を合計したものである。各ステップ(1 サイクル)の収支は、  
(そのステップ終了時のカラム内成分量) − (そのステップ開始時のカラム内成分量) となる。カラム内成分量は、ステップ終了時の濃度をその 1 カラムの長さにより積分する。(液中量と吸着量の合計) ステップ開始時についても同様に積分する。各カラムで計算された物質収支を全カラムの合計としたものが、Total balanceである。

表-1 計算条件				
ゾーン内カラム数	全カラム数	1カラム内の要素分割数	1要素内内部選点数	$\Gamma(\text{II})$
2	8	10	6	1.00
2	8	10	6	1.05
2	8	10	6	1.10

表-2 各種パラメーター			
成分	Qsat(無次元)	B(無次元)	Df(cm <sup>2</sup> /min)
1(A)	1.429	1.4335	3.1
2(B)	1.25	0.647	3.1

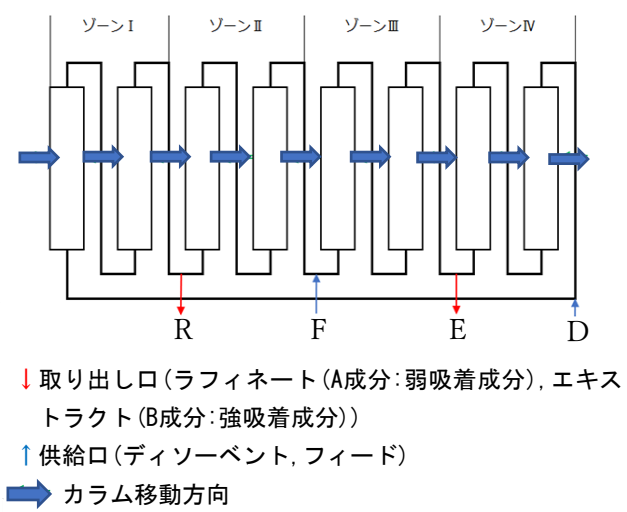


図-2 カラムとカラム移動方向及び  
取り出し口・供給口の関係

表-3 周期サイクル 50 におけるラフィネートとエキストラクトの成分 A, B の収率と純度								
zcolu	GMII	成分	濃度C		収率		純度	
			R	E	R	E	R	E
2	1.00	A	0.000806	0.100143	0.2844%	98.3762%	0.28 %	99.45 %
		B	0.282332	0.000551	99.6465%	0.5411%	99.72 %	0.55 %
	1.05	A	0.028369	0.115551	8.3818%	87.7138%	7.67 %	99.79 %
		B	0.341296	0.000242	100.8376%	0.1840%	92.33 %	0.21 %
	1.10	A	0.107091	0.115880	27.7645%	71.6743%	21.75 %	99.77 %
		B	0.385246	0.000263	99.8788%	0.1628%	78.25 %	0.23 %

表-4 周期サイクル 100 におけるラフィネートとエキストラクトの成分 A, B の収率と純度								
zcolu	GMII	成分	濃度C		収率		純度	
			R	E	R	E	R	E
2	1.00	A	0.000807	0.100199	0.2847%	98.4311%	0.28 %	99.45 %
		B	0.282285	0.000550	99.6298%	0.5398%	99.72 %	0.55 %
	1.05	A	0.038319	0.115756	11.3214%	87.8697%	10.18 %	99.79 %
		B	0.338031	0.000242	99.8729%	0.1839%	89.82 %	0.21 %
	1.10	A	0.107130	0.115883	27.7745%	71.6760%	21.76 %	99.77 %
		B	0.385232	0.000263	99.8752%	0.1628%	78.24 %	0.23 %

表-5 周期サイクル 50, 100, 200 における全収率と 200 サイクルにおける純度							
zcolu	GM II	成分	全収率			純度(200サイクル)	
			50サイクル	100サイクル	200サイクル	R	E
2	1.00	A	98.6606%	98.7158%	98.7158%	0.28%	99.45%
		B	100.1876%	100.1696%	100.1696%	99.72%	0.55%
	1.05	A	96.0956%	99.1911%	99.2032%	10.19%	99.79%
		B	101.0216%	100.0568%	100.0530%	89.81%	0.21%
	1.10	A	99.4388%	99.4505%	99.4505%	21.76%	99.77%
		B	100.0416%	100.0380%	100.0380%	78.24%	0.23%

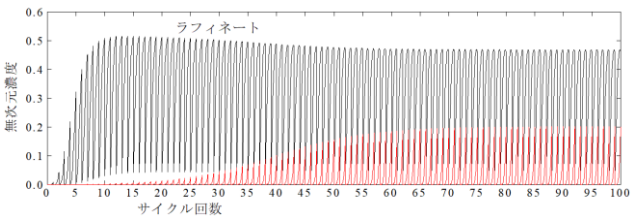


図-3 GM II 1.05 のラフィネートにおける周期振動

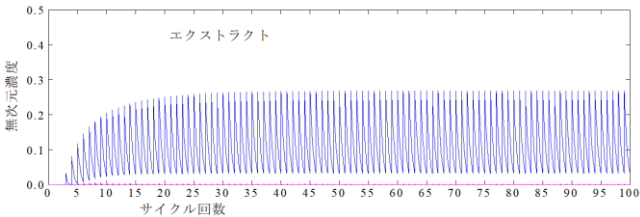
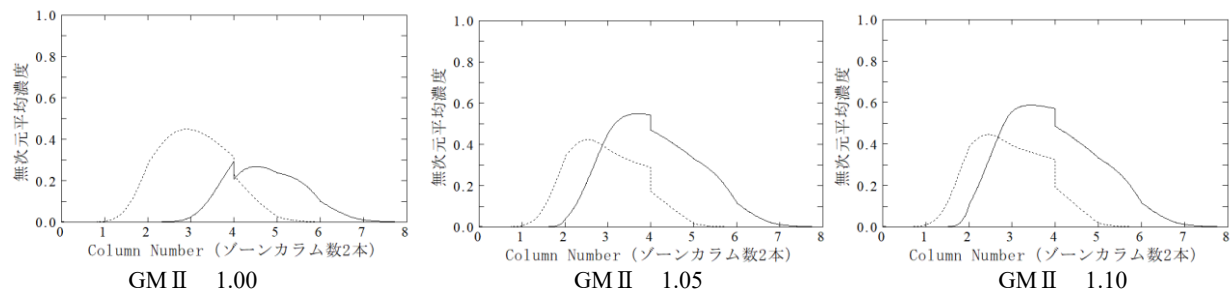
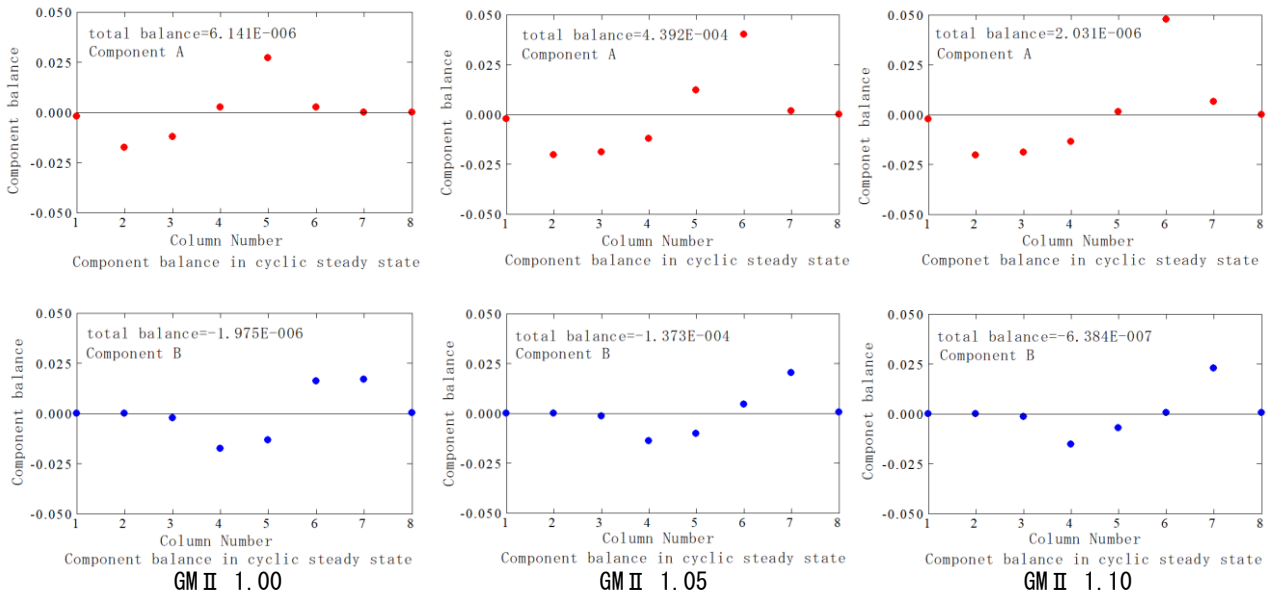


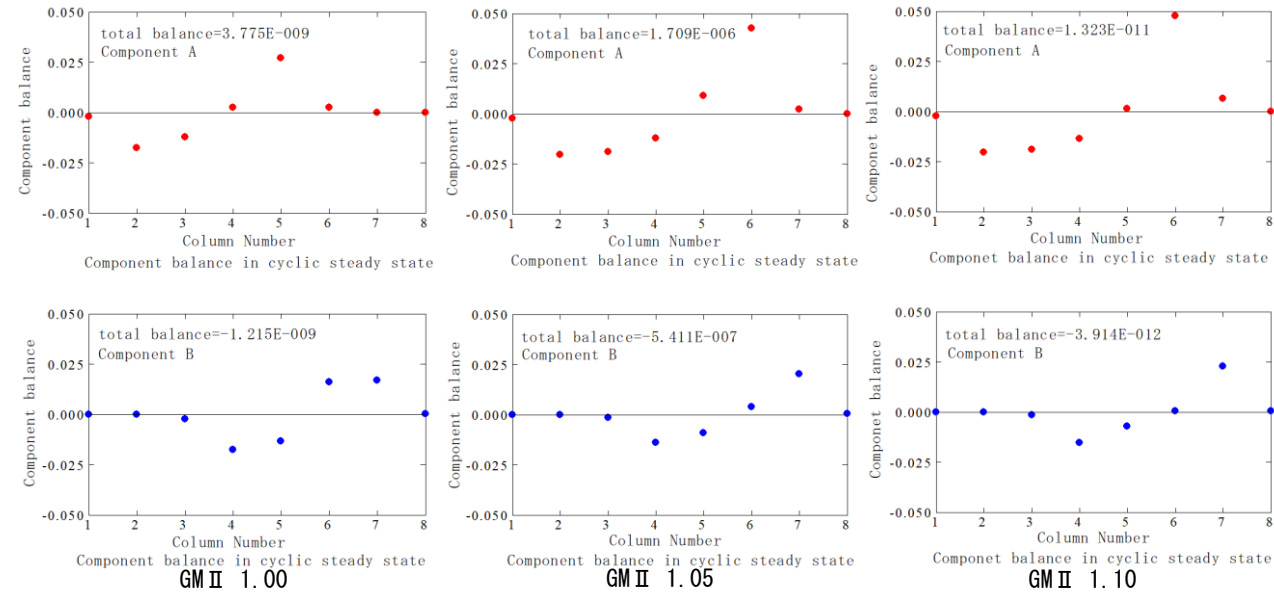
図-4 GM II 1.05 のエキストラクトにおける周期振動



図ー5 成分 A, B の時間平均無次元濃度分布



図ー6 サイクル 50 における各 GM II の成分 A, B の各カラムの収支分布とカラム全体の収支(Total balance)



図ー7 サイクル 100 における各 GM II の成分 A, B の各カラムの収支分布とカラム全体の収支(Total balance)

表ー6 各周期サイクルの Total balance(全物質収支)

	成分	Total balance(全物質収支)		
		50サイクル	100サイクル	200サイクル
GM II 1.00	A	6.141E-06	3.775E-09	1.655E-15
	B	-1.975E-06	-1.215E-09	-1.049E-15
GM II 1.05	A	4.392E-04	1.709E-06	1.562E-11
	B	-1.373E-04	-5.411E-07	-4.947E-12
GM II 1.10	A	2.031E-06	1.323E-11	-2.776E-16
	B	-6.384E-07	-3.914E-12	-1.457E-16

## 5. ラフィネートとエキストラクトにおける収率と純度

表-3, 表-4は, 周期サイクル数50, 100におけるラフィネートとエキストラクトの収率と純度を表している. 表-5の周期サイクル数とラフィネートとエキストラクトの全収率を見ると, GM II 1.05の場合の50サイクルでA成分の全収率が96.0956%と100%近くになっておらず100サイクル, 200サイクルで99.1911%, 99.2032%となり100%に近づいている. GM II 1.05の場合のサイクル数100までのラフィネートとエキストラクトの周期振動サイクルを図-3~図-4示す. GM II 1.05の場合のラフィネートの周期サイクル振動はサイクル数50では周期定常とは言えないことがわかる. 今回の条件では, 少なくとも周期サイクル数は100とすべきであることがわかる.

## 6. カラム全体における成分A, Bの時間平均無次元濃度分布

図-5に各GM II (1.00, 1.05, 1.10)における成分A, Bの周期定常状態(サイクル数200)の時間平均無次元濃度分布を示す. 表-5の純度から言ってもGM II 1.00の操作条件の場合が良いと言える.

## 7. 周期状態の各カラムの成分A, Bの収支分布と全カラムの収支(Total balance)

図-6~図-7に50および100の周期状態の各カラムの成分A, Bの収支分布と全カラムの収支(Total balance)の数値を示す. 表-6は, 50, 100, 200サイクルにおけるTotal balanceをまとめたものである.

図-6, 図-7, 表-6の操作条件GM II は1.05では, Total balanceは周期サイクル(ncyc)が50の場合で $10^{-4}$ のオーダーになっており, ラフィネートエキストラクトのA成分の全収率も100%とならず, 96.0956%となっている. ncyc=100におけるGM II 1.05の場合では,  $10^{-6} \sim 10^{-7}$ のオーダーになっているので, ncyc=100で十分であることがわかる. 表-6の操作条件GM II が1.00では, ncyc=50でTotal balanceが $10^{-6}$ のオーダーで, GM II が1.10では, ncyc=50で $10^{-6} \sim 10^{-7}$ のオーダーであった. 表-5, 表-6を見る限り, Total balanceが $10^{-6}$ 以下のオーダーになっていれば, 全収率が100%近くになっているので, 十分と考えられる.

以上より, 全カラムの収支(Total balance)が,  $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 以下のオーダーになっていれば, RとEの全収率は100%近くになることが示された. 他の条件にもよるが, 周期サイクルncyc=100まで, 繰り返し計算をするとよいことが分かった.

また, ここで未解決の問題は, なぜ, Total balanceが $10^{-16}$ のオーダーになるにもかかわらず, RとEの全収率が正確に100.00%にならないのか, ということである. 簡単に, 数値計算の精度が原因だということでのよいの

か? あるいは, 100%には非常にゆっくりと収束していくと考えてよいのか? 未解明のままである.

## 8. まとめ

擬似移動層クロマトグラフィーの設計のために, OCFEM (直交選点有限要素法) によって, 間歇移動層モデルのプログラムを作成した. プログラムの信頼性は, 計算プログラムで用いた数値計算手法の確実性と, 2成分競争の間歇移動層モデルの確実性に依存している.

本論文では, 数値計算手法である OCFEM の精度上の問題を取り上げた. 今回, 問題となったことは, ラフィネートとエキストラクトの全収率が必ずしも 100%とはならなかったことが挙げられる. A, B成分の純度が最も良い GM II 1.00 でラフィネートとエキストラクトをたした全収率はA成分 98.7158%, B成分 100.1696%となり 100%とはならなかったが. 誤差として考えれば 1.28%と 0.17%であり, 工学的に十分満足しているものと考えられる. 一方で, 各カラムにおける周期での収支(分布図にしてある: 図-6~図-7)の全カラムを合計した Total balance (表-6) は周期サイクル(ncyc)100 で  $10^{-6} \sim 10^{-12}$  であり, 周期サイクル(ncyc)200 では,  $10^{-11} \sim 10^{-16}$  のオーダーで, 計算上の収支はとれていることになる.

ラフィネートとエキストラクトでの全収率が 100%でないにもかかわらず, 全カラムの収支がバランスを取っていることには疑問を感じるが, サイクル数を増やすことによって 100%に近づいていることは確かであり, 今回の間歇移動層モデルの計算では非常にゆっくり 100%に収束しているものと考えられる.

## 謝辞:

この論文を書くにあたり, オルガノ株式会社岡田一夫氏にはいろいろなお意見をいただき参考になりました. ここに感謝申し上げます.

## 参考文献

- [1]橋本健治編著 クロマト分離工学 回分から疑似移動層操作へ, 培風館
- [2]B.A.フィンレイソン: 鷺津・山本・川井共訳: 重み付き残差法と変分原理(1974), 培風館
- [3]大久保孝樹: 移流拡散反応方程式の直交選点有限要素法による数学解析, 計算工学講演会論文集 Vol.20 (2016年6月)
- [4]大久保孝樹: 直交選点有限要素法(OCFEM)についてー発展方向とポテンシャルー: 計算工学講演会論文集 Vol.24(2019年5月)
- [5]大久保孝樹: クロマトグラフィーモデルの直交選点有限要素法による定式化と数値計算, 2020年度応用数理学会講演集
- [6]大久保, 岡田, 高村, 高村: 回分クロマト分離モデルの直交選点有限要素法(OCFEM)による数値計算と精度の問題: 計算工学講演会論文集 Vol.26 (2021年5月)