

《 解 説 》

ゼオライトを用いた吸着分離操作
— 私達の研究から —

竹内 雍*

ゼオライトへガスや液体中の成分を吸着させて、成分の分離、精製、あるいは特定成分の除去・回収を行う操作について、今までの著者らの研究結果を紹介する。

主な項目として以下の4つを上げた。

- 1) ゼオライト4A, 5A および13X粒子層での空気中の二酸化炭素の吸着における物質移動過程,
- 2) ゼオライト5A固定層への二酸化炭素の吸着における非等温吸着過程,
- 3) ハイシリカゼオライト粒子層への各種の有機溶剤蒸気の吸着過程,
- 4) 共沸組成を持つ二成分有機物の混合蒸気のY型ゼオライトへの吸着の挙動

1. はじめに

技術の歴史を紐とくと、ゼオライトと人間の関わりは古いが、少なくとも工業的意味では1940年代以降のBarrer一派やUCC社の研究の功績をあげれば十分と思われる。筆者は大学を出てからまず人造黒鉛の製造、物性測定、使用時の性能向上などの研究に関わり、後に活性炭を吸着剤とした固定層吸着やイオン交換樹脂を性能を調べた。ゼオライトに関わるようになったのはその後で、1968年頃であった。しかし使用してみたらゼオライトは扱い易かったし、構造が明確で、吸着過程の研究には理想的な吸着剤と思った。

以下、順に筆者が関わったゼオライトを用いた気体の吸着分離に関する研究成果を紹介したい。

2. ゼオライト4A, 5A および13X固定層への二酸化炭素の吸着過程¹⁾

もう30年以上前のことであるが、当時はA型かX型のゼオライトしか市販されてなかった。その頃、ゼオライトの粒子径は1~10 μm といわれた。これでは一桁近い幅があり、物質移動を論じるには思わしい結果は得られないかも知れないと思った。しか

し当時最新鋭の電子顕微鏡で撮影した結果、ほぼ10 μm 近くの揃った形の微粒子からなることが分かった(写真1参照)。そこで、4A, 5A, 13Xのペレットやビーズについて固定層吸着により二酸化炭素の吸着破過曲線を測定し、粒内拡散係数を求めた。

ゼオライトへの二酸化炭素の吸着量はかなり大きいため、吸着過程で吸着熱による大きな温度上昇が生じる。それは興味ある事柄であり、次の項で検討したが、ここでは等温での吸着の挙動を調べた。まずある濃度の二酸化炭素を含むガス(キャリアは窒素かヘリウム)をゼオライトの固定層へ流して平衡に到達させた。そこで、同位体交換を利用して二酸化炭素の吸着の挙動を調べた。すなわち、放射性炭素(C-12)の二酸化炭素(以下、放射性二酸化炭素と略記)を混ぜたガスをゼオライトの固定層に流し、壊変により発生する β 線を検出して放射性二酸化炭素の移動(吸着)を定量した。安定な二酸化炭素と放射性のそれとの分配比は気相、吸着相とも変わらないことを利用し、同位体交換が生じるため、放射性二酸化炭素についての吸着破過曲線が求まる。それを直線平衡系の吸着破過曲線の解と比較して粒内拡散係数を求めた。平衡に達したら、再び通常の二酸化炭素を含むガスを流すと放射性二酸化炭素の脱離が起り、脱離の際の濃度減少曲線(吸着破過曲線、ただし C/C_0 でなく、 $(1-C/C_0)$ をとる。ここに C ;濃度、 C_0 :入口濃度(一定)である)を得た。

* 明治大学名誉教授 (元理工学部工業化学科)
自宅: 〒214-0036 川崎市多摩区南生田2-7-1

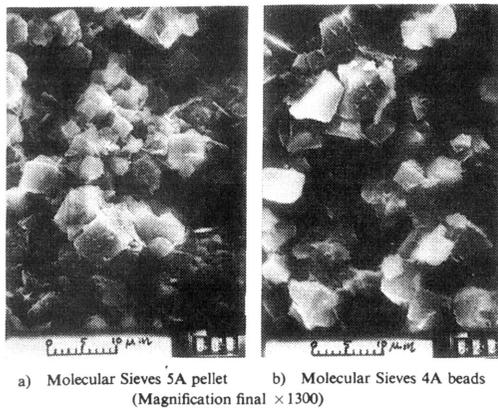


写真1 ゼオライト, MS-4A, 5AペレットのSEM写真

このようにして、種々の吸着剤、分圧および吸着量に対する粒内拡散係数が得られた。

こうして得られた結果は、最も正確に移動過程を表すものと考えられる。

結果の一例を表1に示した。これよりマクロ孔-ミクロ孔直列拡散モデルが実証された。ゼオライト4Aでは二酸化炭素の分子径(約0.28 nm)から考えて、マクロ細孔(ゼオライト粒子間の隙間, 数nm)とミクロ細孔(ゼオライト内のケージを繋ぐ孔)はほぼ同程度の抵抗となることが分かった。一方、5Aや13Xではミクロ孔の拡散抵抗は極めて小さく、マクロ細孔の拡散が律速となること、それは分子拡散が主体で、parallel and tortuous pore modelから分子拡散係数 D_{AB} の値と、マクロ細孔率(ϵ_a で表し、通常は0.3程度)および細孔の屈曲係数(τ または k^2 で表す。ゼオライトのペレットなどなどではその値は約3となる)から粒内有効拡散係数 D_{ei} は式(1)を用いて推算され、

$$D_{ei} = (\epsilon_a / \tau) D_{AB} \quad (1)$$

自由な空間で計られた値の、約1/10程度となることが明らかとなった。事実、吸着破過曲線の解析から得られた結果からそのことが実証された。

3. ゼオライト5Aの固定層への二酸化炭素の吸着における非等温過程の解明^{2,3)}

脱湿の場合、あるいは高濃度の気体の吸着では、吸着熱の発生により層温度の上昇が起こり、吸着の進行が遅れることは日常経験するところである。こ

表1 各種のゼオライトに関する二酸化炭素の時定数

ゼオライト	粒径	CO ₂ 分圧 [mmHg]	$D_{ei} / a^2 [s^{-1}]$
MS5A	1/8", 1/16"	48 ~ 760	3 ~ 6
MS13X	1/8"	〃	2 ~ 8
MS4A	#8 ~ 12, #4 ~ 8	47.9	0.16
〃	〃	88.2	0.12 ~ 0.13
〃	〃	236	0.07 ~ 0.09
〃	〃	760	0.06

注 マクロ孔拡散係数は $D_{ei} = (\epsilon_a / k^2) D_{AB}$ により推算可能

ϵ_a : マクロ孔細孔率 [-], k^2 : 屈曲率 (~4), D_{AB} : 相互拡散係数 (CO₂-N₂系, CO₂-He系, CO₂ 100%系 (一自己拡散) と異なる。)
 a : 微粒子の直径

の非等温吸着という問題は一時は大変興味をひいたものであったが、なかなか正確な実験も解明も出来なかった。

著者らは、ゼオライト5Aの固定層での非等温吸着を検討した。実験には、外側を十分被覆した二重管を用い、両方の管に同じ線流速で同一濃度の気体を流した。これにより少なくとも半径方向の熱の流れを防ぐことができたと考えられる。

事実、内外両方でほぼ同様な温度分布が得られ、吸着破過曲線(層出口における濃度変化)は当然ながらプラトーを持つ二つの部分からなる典型的な形となった。一方、数値計算でこの濃度、吸着量、温度の変化を求めるには種々の物性値が必要で、多少の仮定が必要であった。J. W. Carter⁴⁾に準じた前提より、

- ア. 熱に関しては境膜抵抗が支配的で粒子の温度は粒内の位置によらず一定、
- イ. 物質移動については境膜抵抗は小さいので粒内拡散のみを考えることとした。

その結果、図1に示す結果が得られ、およそ実験結果のシミュレーションも可能なことが分かった。

また、条件次第で濃度変化にプラトーが生じない場合もあることも知られた。結果を図2に示す。

4. ハイシリカゼオライト粒子を用いた有機化合物蒸気の吸着

活性炭を用いると吸着熱、あるいは活性炭の持つ触媒作用により吸着あるいは脱離中に活性炭層の着火が起こることがあるため、代わりにハイシリカゼ

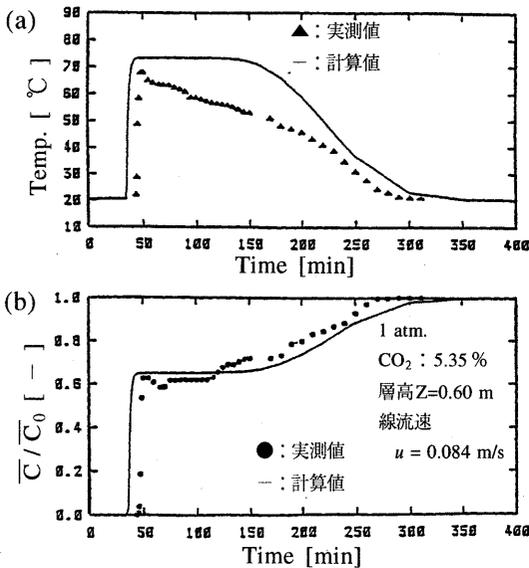


図1 非等温吸着における固定層の温度変化 (a) と吸着破過曲線 (b)

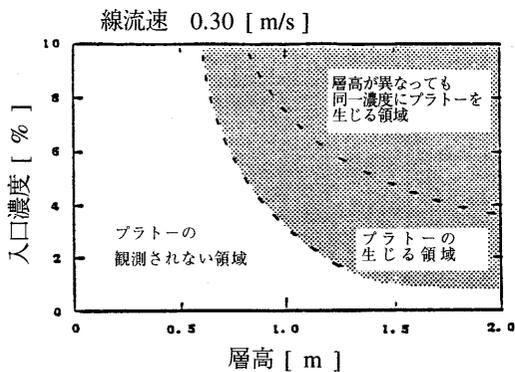


図2 操作条件により変わる吸着破過曲線と固定層内の温度変化

オライトが用いられるようになってきた。

そこで、種々の有機化合物、特に有機溶剤と呼ばれる物質の吸着、脱離挙動を調べた。その際、吸着平衡データ、移動速度のほか、吸着・脱離中に溶剤の変質が起らないことが重要である。

以下、順に幾つかの系について得られた結果を示す。

4.1 代替フロンなど (ペフオール) の吸着⁵⁾

4種のハイシリカゼオライトのペレット (東ソー

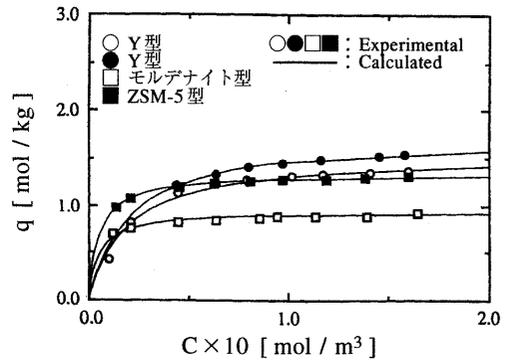


図3 4種のゼオライトに対する吸着平衡 (吸着質はペフオール5PF)

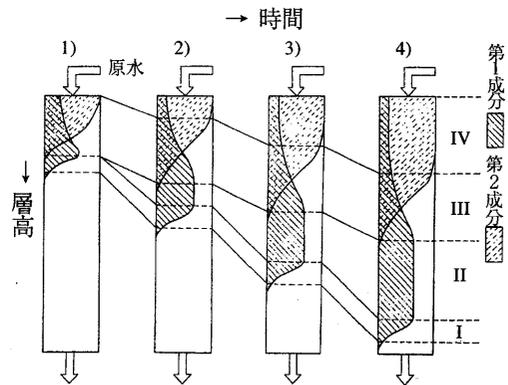


図4 固定層内の濃度、吸着量分布 (吸着性に差のある二成分系の場合)

製、Si/Al比の異なるY型ゼオライト二種、モルデナイト、ZSM-5)を用いて、固定層吸着破過曲線を測定し、吸着平衡データを得た。一例を図3に示した。また、吸着等温線をLangmuir型として、吸着破過曲線の解析を行った結果、粒内拡散の機構はゼオライトにより多少ことなり、マクロ細孔拡散律速と、ミクロ細孔の拡散も影響する並列拡散の場合も見られた。

4.2 Y型ゼオライトへのn-ブタノール-p-キシレン混合蒸気の吸着 (自動車用ラッカー溶剤を模擬した共沸混合物の例)⁶⁾

二成分溶剤蒸気の吸着では、吸着剤が活性炭の場合はいわゆる吸着の選択性により、吸着され難い成分 (一般に低分子、あるいは構造が簡単なもの) の

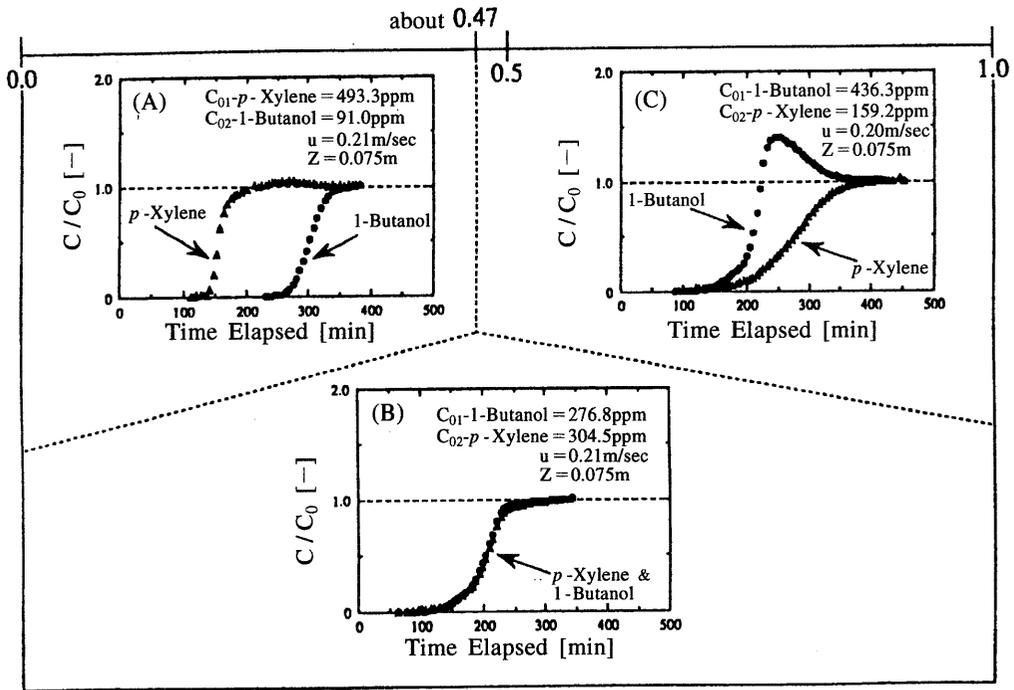


図5 共沸を示す混合物蒸気のY型ゼオライト固定層での破過曲線

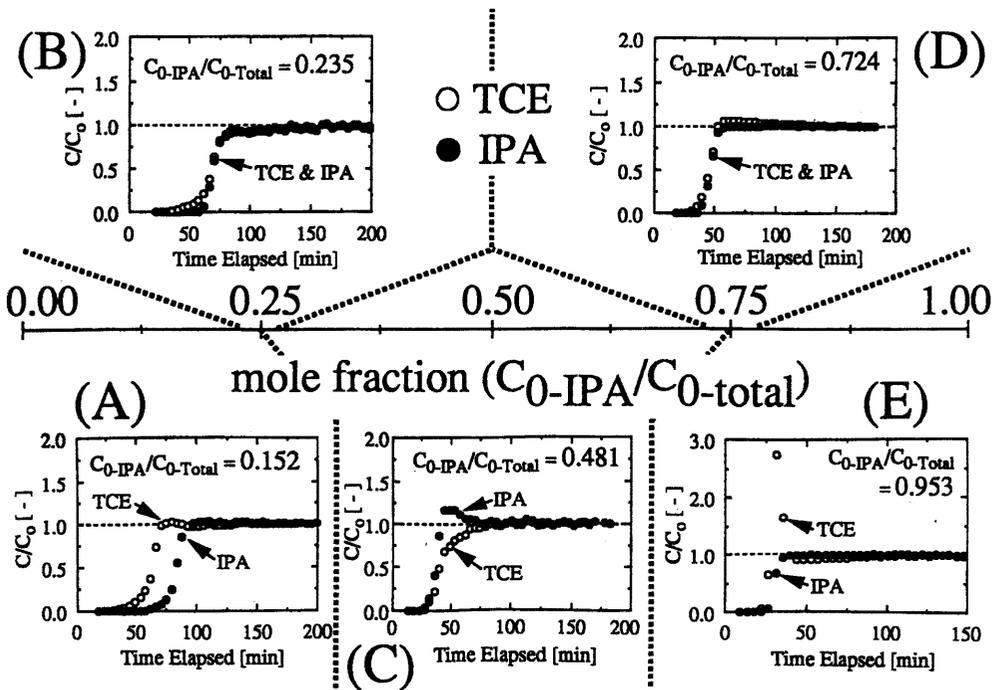


図6 イソプロパノール-トリクロロエチレン-Y型の系で得られた吸着破過曲線

吸着量は低く、その結果、早く破過することが知られている。吸着の途中で固定層の長さ方向に例えば図4のような濃度、吸着量分布が生じる。

しかし、共沸組成を持つ二成分有機物の混合蒸気のY型ハイシリカゼオライトへの吸着においては、固定層における吸着の挙動が蒸気の組成により異なり、蒸留における共沸の現象、つまりある組成の時は二つの成分が同時に破過し、あたかも一成分の場合の吸着破過曲線が現れること、その組成の前後で、二つの成分の吸着性が逆転し、固定層からの破過の順序が変わることが分かった。

結果の一例を図5に示した。

なお、上記の二成分のほかに、常に最も多く吸着され、最後に破過する2-ブトキシエタノール（以下n-ブチルセロソルブと記す）を加えた三成分上記でも、二成分の挙動は変わらなかった。全体の吸着量は組成によりあまり変わらず、ほぼ α ケージの細孔全部が吸着に与かるように思われた。

等温下で測定された吸着破過曲線の解析法は色々あるが、ここでは平衡をLangmuirの式で近似し、河添らのR- ξ 法、あるいは計算曲線との対比（カーブフィッティング法）から求めた結果、共沸組成近くまでは、図上で操作線が引ける（つまり推進力として濃度差をとることが出来る）ので、近似的解析が可能であった。ただし、たとえ近似的方法といっても、すべての濃度域を一度に調べることは困難であった。それでもマクロ孔拡散律速に替わりはないが、時には多少、吸着材のマイクロ細孔内の拡散抵抗を考慮する必要があることが分かった。

三成分系では、破過曲線の解析はさらに複雑であるが、問題となるのは二成分の挙動（破過の順序の入れ替わり）であるので、二成分系吸着過程を知ることが重要と思われる。なお、最近、二つの共沸組成を示す、つまり、濃度の全域について図6のI~V

の五つの型の破過曲線が得られた例を報告した⁷⁾が、その解析や破過点の予測はなかなか面倒で今後の研究にまつられる。

5. おわりに

ゼオライトによる吸着分離では、活性炭に比してゼオライトは構造が均一であるため、吸着平衡や移動過程の解析が比較的容易である。その一方、ゼオライトへの吸着では固体表面への吸着よりは微細なマイクロ孔空間への吸着が支配的となり、吸着質とゼオライトの微細孔の大きさとの関係で粒内拡散の機構が異なることが分かった。特に上述のように、最近利用が活発なハイシリカゼオライトによる有機化合物の吸着ではY型ゼオライトへの吸着において蒸留（気液平衡）における共沸と同様な現象が幾つかの系で現れた。その場合、それぞれの成分について吸着選択性の差という簡単な表現が当てはまらないことにもなり、複雑な形の固定層吸着破過曲線が生じることになることが分かった。今後の一層の検討を期待する。

文 献

- 1) Y. Takeuchi and K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan*, **9**, 46-52 (1976).
- 2) 竹内 雍, 炭酸ガス問題への展望 第5章第2節吸着分離技術 工業技術会刊 (1992).
- 3) 秦野健一, 明治大学修士論文 (1986. 3).
- 4) J. W. Carter, *Trans. Inst. Chem. Engrs*, **44**, 253, (1966).
- 5) Y. Takeuchi *et al.*, Proceedings of the 4th Korea-Japan Sympo. on Separation Technology, pp.515-518 (1996).
- 6) Y. Takeuchi *et al.*, *Separations Technol.*, **5**, pp.23-34 (1995).
- 7) Y. Takeuchi *et al.*, *Fundamentals of Adsorption* **6**, pp.891-896, Elsevier (1999).

Adsorption Processes by Use of Zeolites
— A Review of the Authors' Studies —

Yasushi Takeuchi

Dept. of Industrial Chemistry, Meiji University

The following four topics are described according to the authors' past studies, i.e., 1) Isothermal adsorption and desorption of carbon dioxide onto 4A, 5A and 13X zeolite particle bed to analyse adsorption processes by use of radioisotopic exchange. Results showed that the rate-determining step of intraparticle diffusion changed depending on the size of micropores of zeolite particles in comparison to that of the carbon dioxide. 2) Nonisothermal adsorption behavior of carbon dioxide in 5A zeolite bed was well described by J.W.Carter. Real feature of nonisothermal fixed bed adsorption was observed by a double column device, with a plateau in the adsorption breakthrough curves. 3) Equilibrium and kinetic studies of adsorption of organic vapor on High Silica Zeolite bed were conducted to show intraparticle diffusion is mostly controlled by that in macropore (interaggregate spacings). 4) Binary adsorption of some azeotropic mixture on Y-type High Silica Zeolite was studied for n-butanol - p-xylene mixture and for other systems. Turnover of the order of breakthrough occurred and an approximate analysis of breakthrough curves was done for a certain concentration range based on a simple method.

Keyword: Adsorption, Zeolite, High Silica Zeolite, Adsorptive Separation, Fixed-Bed Adsorption, Breakthrough Curves