

表面改質ゼオライトによる脂肪酸—ラクトン混合物の吸着分離

Adsorption-separation of Fatty Acid-Lactone Mixture by Surface Modified Zeolite.

高橋 浩*・斎藤 純夫*

Hirosi TAKAHASHI and Sumio SAITO

1. ま え が き

混合物からある成分を分離することは、化学操作の中で非常に重要な操作である。液体混合物を分離するためには、1) 蒸留、2) 共沸あるいは抽出蒸留、3) 液—液抽出、4) 結晶化、5) 吸着 の方法が用いられており、目的に応じて適当な方法が選ばれる。この中で吸着法は他の方法では困難な場合に用いられ、またその場合にも気相で行われるのがふつうであった。約10年前に液相における分離プロセスであるn-パラフィンの分離のための、VOPの“Molex”法が出現したが、これは連続的の向流操作の開発と、ゼオライト系吸着剤の開発によるものであり、これ以来、蒸留、深冷分離などの分離法に代って、いくつかの系に対して液相における吸着分離プロセスが考案され実用化されている。とくに注目されたのは従来の精密分溜や深冷分離の代りに固定床連続式の吸着分離法である、混合キシレンからp-キシレンを分離するための“Parax”法である。その後、直鎖オレフィン分離のための“Olex”法、ジエチルベンゼン混合物からのp-ジエチルベンゼンの分離、シメン混合物からのp-シメンの分離、C₉芳香族混合物からのエチルベンゼンの分離、C₄オレフィン混合物からのブテン-1の分離、p-ジイソプロピルベンゼンの他の異性体からの分離、ピネン混合物からのβ-ピネンの分離などが報告されている。これらの液相分離法は、総称として“Sorbex”法と呼ばれているが、いずれも吸着剤は分子ふるいゼオライトであり、交換性カチオンを変えて吸着選択性を制御して利用していると考えられる。

筆者らは各種の無機材料の表面化学的研究を行っているが、その一環として各種の方法によって表面の改質を行って表面物性を制御した試料の物性をしらべており、応用の一つとして液相における吸着分離を試みている。ここでは代表的な吸着材料の一つである、ホージャサイト型分子ふるいゼオライトを用い、この表面の官能基(主として-OH)を-OC₄H₉化して、その表面特性をしらべ、これを用いて脂肪酸とラクトンの分離の結果

*東京大学生産技術研究所 第4部

の一部について報告する。分子ふるいゼオライトは本来、親水性表面をもち、極性選択性を示す。一般に吸着選択性を支配する因子は、表面極性、官能基、酸・塩基特性、微細孔構造、微量の残存水分などが考えられるが、適当な条件を選ぶことによって通例の方法では分離困難な混合物の分離が可能であると期待される。

2. 実 験

出発原料として、ホージャサイト型ゼオライト(SiO₂/Al₂O₃ = 4.8)を用いた。試料はあらかじめ400℃、3時間、10⁻³Torrの条件で前処理を行い、1-ブタノール処理は、130℃、3時間還流して行ったのち、アセトンで洗滌し、200℃、3時間、10⁻³Torrの条件下で乾燥したのち供試試料とした。表面の-OHのアルコキシ化の状態をIRでしらべ、またアルコキシ化量は元素分析によって求めた。吸着分離実験は、カプロン酸-ε-カプロラクトン混合物のヘキサン溶液を対象として行ったが各実験における吸着量はガスクロマトグラフによって定量した。

3. 結果と考察

1-ブタノール改質試料の赤外線吸収は定性的には、2850~2980 cm⁻¹の-CHの伸縮振動領域の吸収と、1470 cm⁻¹付近に-CH₃に基づく変角振動による吸収が現れ、同時に-OHの伸縮振動による吸収は減少する。この傾向は、シリカの1-ブタノールによる表面改質の場合と類似している。化学分析による表面に存在する-OC₄H₉量は、1.32 wt%である。また処理前後のBET法による比較面積はほとんど変化しない(いずれも、約600 m²/g)。

図1にカプロン酸およびε-カプロラクトンのヘキサン溶液からの各成分単独の場合の吸着等温線を示す。未処理試料に比べて両成分とも、低濃度領域における吸着量が著しく増加することが認められる。

図2にカプロン酸-ε-カプロラクトン混合物(カプロン酸:5.2%, ラクトン:0.4%)のヘキサン溶液におけるゼオライトによる各成分の吸着速度を示している。

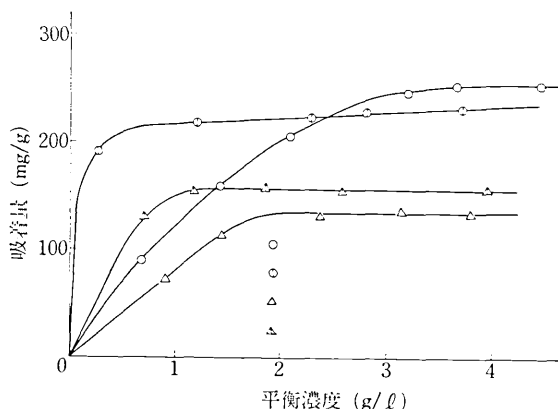


図1 カプロン酸, ε-カプロラク톤の吸着等温線
 ○: カプロン酸-未処理ゼオライト
 ⊙: カプロン酸-改質ゼオライト
 △: ラクトン-未処理ゼオライト
 ⊖: ラクトン-改質ゼオライト

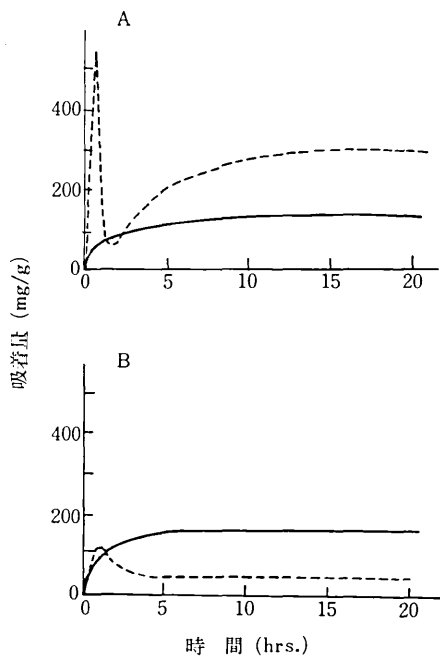


図2 カプロン酸, ε-カプロラク톤混合物からの各成分の吸着速度
 A: 未処理ゼオライト
 B: 改質ゼオライト
 (.....: カプロン酸, —: ラクトン)

表1. 吸着選択性の変化

	未処理試料	改質試料
カプロン酸吸着量	134 mg /g	52 mg /g
ラクトン吸着量	125	159
ラクトン選択係数	0.87	11.26

この場合に注目すべきことは、表面改質した試料における吸着は著しいラクトン選択性を示すことである。すなわち、ラクトン濃度は脂肪酸濃度の1/13であるにも拘らず、吸着量はラクトンは脂肪酸よりも著しく増加している。これを確かめるために、カプロン酸:1%, ラクトン:0.5%, 混合系における吸着等温線からラクトン選択性を求めた結果を表1に示す。

表1の結果から明らかのように、未処理ゼオライトはカプロン酸吸着選択であるが、1-ブタノール処理によってラクトン吸着選択に変化する。また、平衡吸着濃度によって、ラクトンの吸着選択性はかなり変化し、その選択係数は、8~160ぐらゐまで幅広く変化する。このことは図1に示すように、低濃度領域における吸着量が著しく増加することも一因であると考えられる。

上に述べた傾向は、C₉脂肪酸およびラクトン(ペラルゴン酸, γ-ペラルゴラクトン)においても認められる。また、アルコール-アルデヒド混合系からのゼオライトの吸着選択性は、未処理試料のアルコール選択性から、1-ブタノール処理試料のアルデヒド選択性へ変化することも認められている。

4. あとがき

本実験では、分子ふるいゼオライトの一種であるホージャサイト型ゼオライトの表面改質による吸着選択性の変化について、脂肪酸-ラクトン混合系を対象にして吸着分離の基礎実験を行った結果を報告した。吸着材料の表面特性を制御して新しい材料を作り出すことは液相における吸着分離に対して有用な手法を提供することはもちろんであるが、同時に分離し難いものを容易に分離するという立場で考えると、省エネルギー・省資源と言う意味においても重要な問題である。

(1979年1月8日受理)

文 献

- 1) 天津武雄, "ゼオライト-基礎と応用", 原伸宜・高橋浩編, 講談社サイエンティフィック, P. 247 (1975)
- 2) 鈴木重昭, 文献1) P. 261
- 3) 高橋 浩, 文献1) P. 18
- 4) 堤 和男, 高橋 浩, 日化, 1972, 1800