

ミクロ孔吸着剤における吸着平衡 (Ⅲ)

Adsorption Equilibria of Vapors and Gases on Microporous Adsorbents (III)

—分子ふるいカーボンにおけるガス吸着平衡の相関—

—Correlation of Adsorption Equilibrium Data of Gases on Molecular-sieving Carbon—

河 添 邦太朗*・川 井 利 長*

Kunitaro KAWAZOE and Toshinaga KAWAI

1. は し が き

前報¹⁾において、新しい接着剤である分子ふるいカーボンの吸着特性について報告した。すなわち4種類のガスについてその吸着等温線を測定し、最近の Dubinin-Astakhov の式にしたがって平衡データを整理し、その結果

$$\theta = \exp [-(A/E)^n] \quad (1)$$

で表わされる相関式^{2,3)}が適合することを認めた。しかしながら前報では測定したガスの種類が少く、理論式の一般性および吸着平衡の推算に使用する場合の妥当性を確かめるには不十分であったので、さらに、多種類のガスについて測定を行なった。その結果について報告する。

2. 実 験 結 果

実験装置ならびに方法は前報と同様であり、吸着剤試料には工業製品として市販されている MSC-5C を用いた。

得られた吸着等温線を Fig. 1 (a), (b) および Fig. 2 に示す。図1は加圧下の値を含む広い圧力範囲にわたるもので、2例について掲げた。Fig. 2には測定したすべての吸着質について大気圧以下のデータを示した。

Table 1 Characteristic values of the adsorption of gases on MSC-5A

adsorbate	W_0 [cc/g]	n [-]	E [cal/mol]	ΔH_0 [cal/mol]	P
nitrogen	0.170	2.6	2800	1336	(73.0)
carbon dioxide	0.168	2.3	2700	3800	(87.4)
oxygen	0.185	2.3	2200	1621	159.0
hydrogen	0.170	2.5	1300	216	—
neon	0.159	3.0	970	440	—
argon	0.175	2.9	2400	2040	—
krypton	0.168	2.8	2700	2310	—
xenon	0.175	2.8	3400	3110	—
methane	0.175	3.0	3200	2040	72.6
ethylene	0.175	2.9	3700	3270	(98.4)
ethane	0.175	3.0	4000	3510	110.5
propylene	0.175	2.9	5100	4390	(139.0)

() —predicted

次に既報⁴⁾の方法によって、吸着量 a から吸着相容積 W を、平衡圧力から吸着ポテンシャル A を計算し、 W と A の相関関係を調べ、Dubinin-Astakhov 式における特性値 W_0 , n , E を求めた。 n の決定は次式にしたがい、 $\ln \ln (W_0/W)$ vs $\ln A$ プロットの傾斜から求めた。

$$\ln \ln (W_0/W) = n (\ln A - \ln E) \quad (2)$$

Fig. 3 は $\ln \ln (W_0/W)$ vs. $\ln A$ プロットを測定し

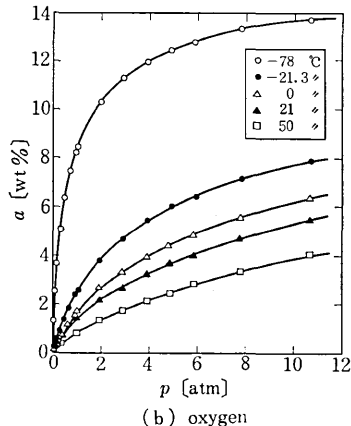
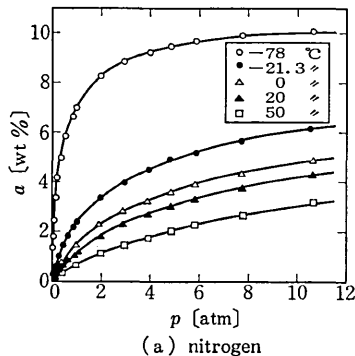


Fig. 1 Adsorption isotherms on MSC-5A

* 東京大学生産技術研究所 第4部

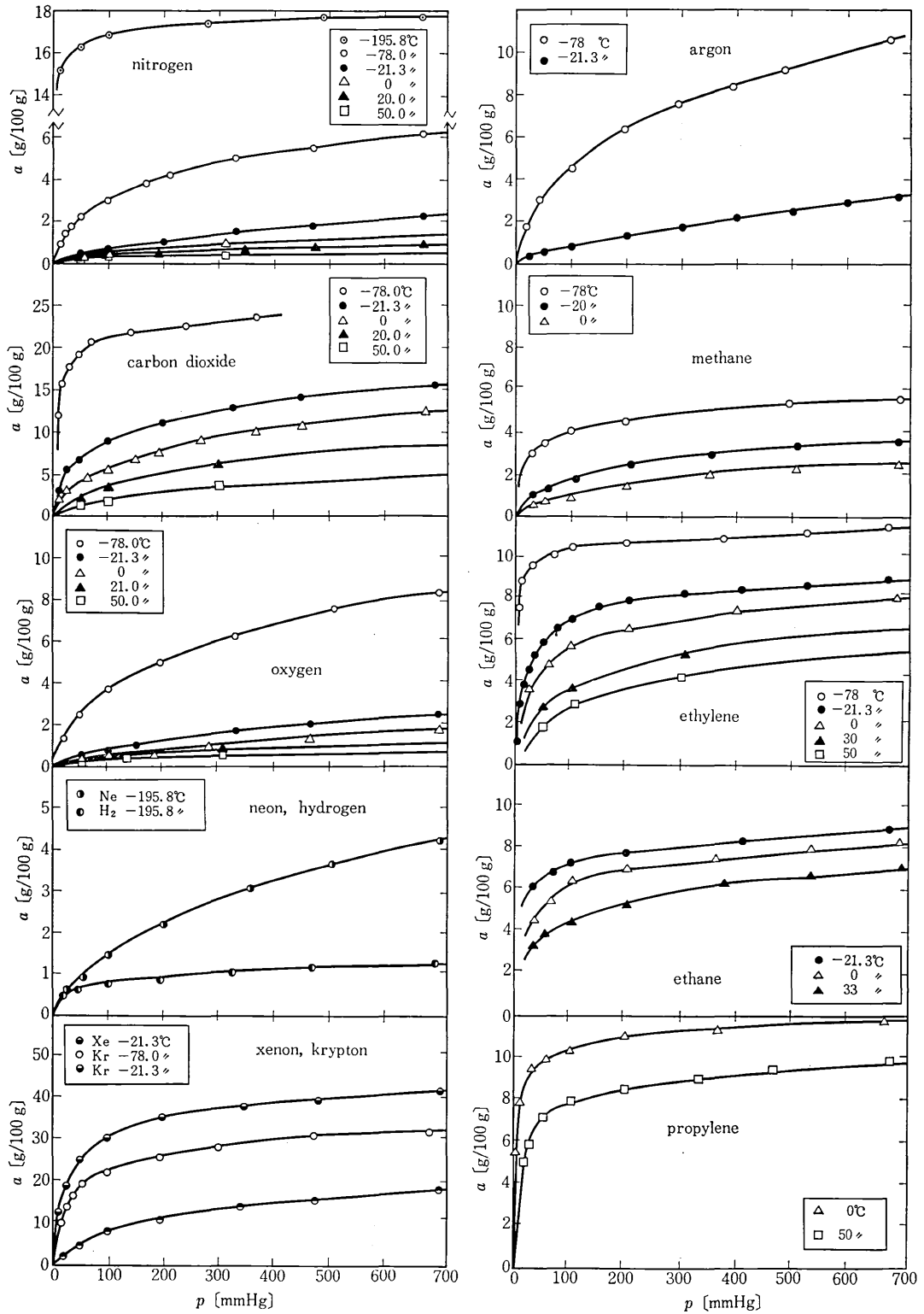


Fig. 2 Adsorption isotherms on MSC-5A

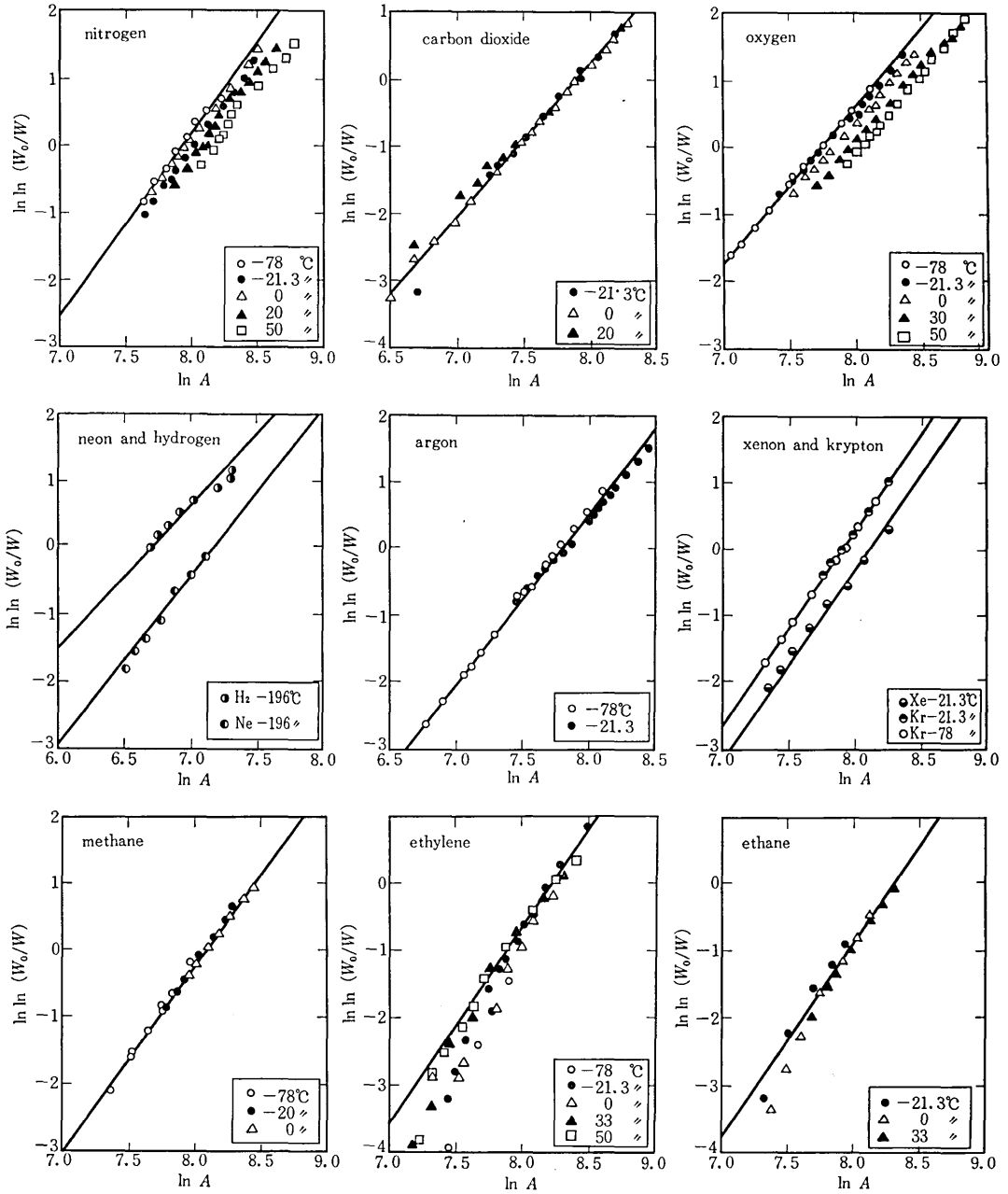


Fig. 3 : $\ln \ln (W_0/W)$ vs. $\ln A$ plot

研究速報

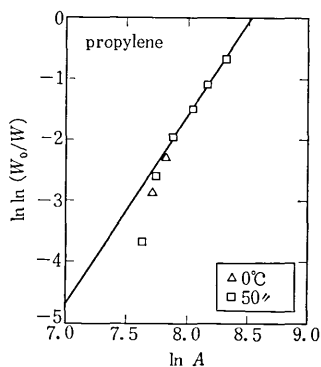


Fig. 4 (continued)

たすべてのガスについて示した。

得られた吸着の特性値を総括すると Table 1 のとおりである。Table 1 には比較のため標準蒸発潜熱およびパラコールの値を併記した。

3. 考 察

(1) $\ln \ln (W_0/W)$ vs. $\ln A$ プロットの直線性は一般に良好で、Dubinin-Astakhov 式が分子ふるいカーボンへの多種類のガスの吸着について成立つことが認められた。

(2) ミクロ吸着間の極限容積 W_0 は異なるガスについて近い値を示し、標準値を 0.175 cc/g と定めることができる。

(3) n の値は有機ガスについてはほぼ 3 であるが、無機ガスについては 3 と 2 の間の値をとる。 n の値は本来整数であるとされており⁴⁾、このような帯小数が得られる理由は、分子ふるいカーボンのミクロ孔の大きさが完全に一樣でなく、分子径の小さい無機ガスについては普通の活性炭と同様に $n=2$ となる部分がある割合で存在するためと考えられる。

(4) 窒素および酸素については、異なる温度の特性曲線がズレを示している。これは吸着ポテンシャル A を計算する際、臨界温度以上での仮想的な液体の蒸気圧の計算に用いた次の式に基因するものと思われる。

$$P_s = P_c \exp \left(\frac{T - T_c}{T} \cdot \frac{\Delta H_o}{RT_c} \right) \quad (3)$$

窒素および酸素は臨界温度が低いため、高い吸着温度で (3) 式による誤差が特に大きく現われたものである。

(5) 吸着の特性エネルギー E とパラコールとの相関は E と標準蒸発潜熱 ΔH_o との相関よりすぐれており、吸着平衡の推算に利用できる。

(1973 年 8 月 31 日受理)

参 考 文 献

- 1) 河添他: 生産研究, 22, 491 (1970)
- 2) 河添他: 同上, 22, 373 (1970)
- 3) 河添他: 化学工学, 35, 1006 (1971)
- 4) M. M. Dubinin: "Adsorption and Desorption Phenomena" (Ricca ed.) Academic Press (1972)

(P. 28 よりつづく)

この $\Delta F' - \Delta F$ が反応を活性化させるに必要な遊離エネルギーで、これが反応の起動力になることを (37) は示している。

反応速度に第 1 項の反応の活性化遊離エネルギーと第 2 項の各成分の活性化運動量に関係することは実際と照しあわせ合理的である。

ただ惜むらくは、 $\Delta F'' = \Delta F' - \Delta F$ や $U_{a_i}'' = U_{a_i}' - U_{a_i}$ がどのような変数による内容のものであるか、詳細は (35) や (37) の導出法ではわからない。 $\Delta F''$ か U_{a_i}'' はエントロピー生成を求む法から知りうる流束または反応速度の起動力表現としての限界でもある。それらの詳細は別法によらねばならぬ。また $\Delta F''$ や U_{a_i}'' は実験条件によって個々に変りうるもので、それが一般的内容

をもつ式として出てこないことも当然である。それは前述の Φ_E が実験条件で個々に変りうるのと同様である。

以上のようにエントロピー生成から反応速度とその起動力の内容を知ろうとすると、そこに限界はあるにしても、どのなよう種類の力が反応速度の起動力になるかの大きな枠を示してくれる現象論として、そこに非可逆過程の熱力学の意味が存在する。

(1973 年 8 月 29 日受理)

参 考 文 献

- 1) D. D. Fitts: Nonequilibrium Thermodynamics of Irreversible Processes (McGraw-Hill, 1962) p. 31
- 2) 野崎 弘: 物質移動の基本式, 生産研究, 25 巻 9 号, 387 (1973)