

# マイクロ孔吸着剤における吸着平衡 (II)

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

——分子ふるいカーボンの吸着特性——

—Characteristics of Molecular-sieving Carbon—

河添 邦太郎\*・V. A. Astakhov\*・川井 利長\*

Kunitaro KAWAZOE, V. A. ASTAKHOV and Toshinaga KAWAI

## 1. はし が き

普通の活性炭は分子ふるい作用を示さないが、サランまたはアンラサイト炭からつくった活性炭にはふるい作用があることが知られており<sup>1)2)3)</sup>、従来種々の試作研究が行なわれている。昨年江口らは工業的に利用できる分子ふるいカーボンを開発し、そのふるい作用などについて報告した<sup>4)5)</sup>。この材料は、分子径に近い超マイクロ孔を有し、しかもその分布が比較的均一であるとみられる点で通常の活性炭と異なる。一方吸着がファンデルワールスカのみによる点ではゼオライトと異なるもので、それ故その吸着特性は、工業的利用の立場から興味を持たれるばかりでなく、前報<sup>6)</sup>で述べた Dubinin-Astakhov の吸着理論の上からも意義深いと考えられる。上記の工業的に利用できる分子ふるいカーボンは細孔寸法が 5Å であるが、その他に 4, 6, 7 Å の細孔寸法を有する試作品の提供を受けたので、これらの吸着平衡について詳細な測定を行ない、理論的考察を加えた。

## 2. 実 験

### (1) 装置および方法

吸着平衡の測定はエレクトロバランス\* を用いて重量法によって行なった。加圧下の測定ではエレクトロバランス本体を通常のガラス製容器に代る耐圧容器中に納めたものを用いた。試料重量：300～500 mg, 脱ガス条件：300°C, 約 3hr.

\* 生産研究 1970 年 8 月号表紙参照

### (2) 材 料

吸着剤試料は武田薬品製の工業用分子ふるいカーボン MSC-5Å およびおのおの 4, 6 および 7 Å の近似細孔寸法を有する試作品 MSC-A, MSC-B, MSC-C の 4 種である。これらのペレット状試料についての若干の物性値は表 1 の通りで、図 1 には水銀圧入法で求めたマクロ孔の分布曲線を掲げた。吸着ガスには高純度の C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> ボンベガスを用いた。

### (3) 整理方法

実験値からの計算方法は前報と同様である。但し  $A =$

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

表 1 試料の性質

	MSC-A	MSC-5Å	MSC-B	MSC-C
マイクロ孔寸法 [Å]	4	5	6	7
充填密度 [g/cc]	0.64	0.52	0.51	0.50
見掛密度 [g/cc]	1.1	0.90	0.88	0.86
真密度 [g/cc]	1.8	1.8	1.8	1.8
マクロ孔容積 [cc/g]	0.21	0.38	0.38	0.38
マイクロ孔容積 [cc/g]	0.13	0.18	0.21	0.23
全細孔容積 [cc/g]	0.34	0.56	0.59	0.61

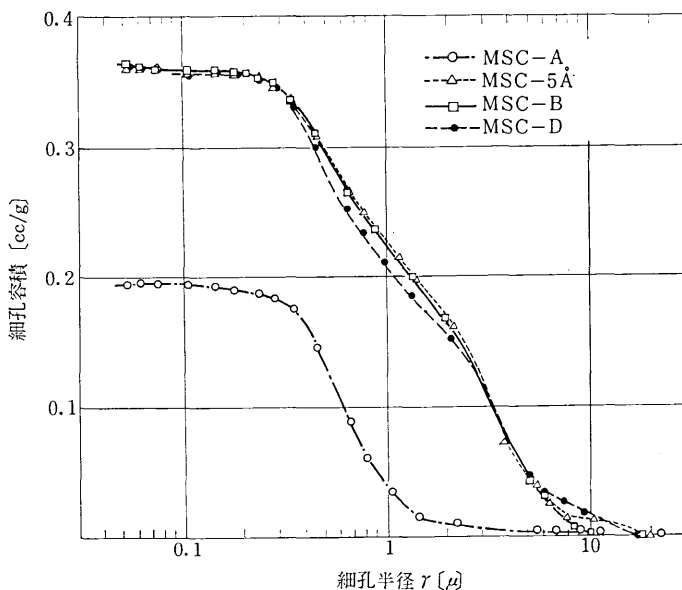


図 1 分子ふるいカーボン(ペレット)の細孔分布曲線

$RT \ln(p_s/p)$  において、吸着ガスの理想気体からの偏倚が大きい場合は  $p_s/p$  の代りに  $f_s/f$  を使用すべきであるので、本実験では C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> および C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> についてハウゲン・ワトソン・ラガッツのフガシチー係数計算図表を用いて計算した。実際には吸着平衡圧力の方は問題とならず飽和蒸気圧の方のみフガシチーでおきかえる必要があった。-78°C の N<sub>2</sub> ガスの飽和蒸気圧もフガシチーを用いた。

### (4) 実験結果

前報と同様に吸着平衡データに Dubinin-Astakhov 式

$$a = a_0 \exp[-(A/E)^n] \dots \dots \dots (1)$$

研究速報

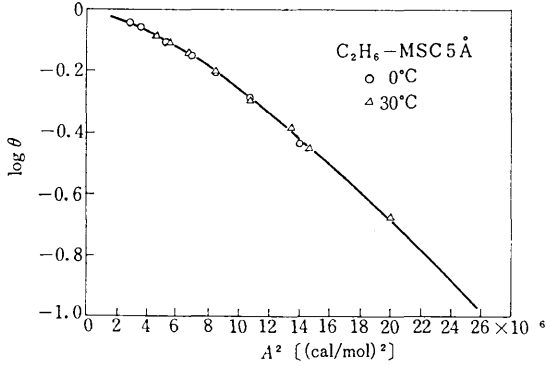


図2 エタン- MSC 5Å 吸着平衡, log θ vs. A<sup>2</sup> プロット

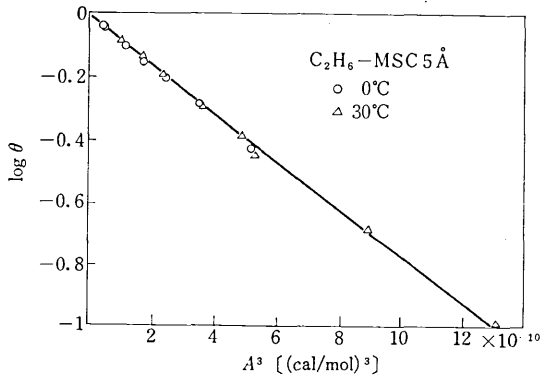


図3 エタン- MSC 5Å 吸着平衡, log θ vs. A<sup>3</sup> プロット

を適用して、式中の定数を決定した。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-MSC 5Å系につき図2に lnθ(θ=a/a<sub>0</sub>=W/W<sub>0</sub>) vs. A<sup>2</sup> のプロットを、図3に lnθ vs. A<sup>3</sup> のプロットを掲げた。図3では直線状のプロットが得られることから n=3 であると結論される。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> および N<sub>2</sub> の吸着についても同様に n=3 であった。CO<sub>2</sub> については n の値は見掛け上 2 と 3 の間へ入る結果を生じた。表2に実験結果を整理して得られる値を総括して示した。表2の特性値を使えば(1)式によって逆に吸着量が推算できる。図4, 5及び表3に計算値と実験値の比較の例を示した。

3. 考 察

(1) n と E の相関について

(1)式におけるべき数 n と特性エネルギー E との関

係については前報において若干の考察を加えたが、更に本実験の結果ならびに既往の報告を検討した結果を加えて総括すると表4のごとく示される。これらは吸着が専らファンデルワールスカによっており、吸着剤中のカチオンによる静電気力とか分子の極性に基づく特異性が現われない場合である。

表5の結果を生ずる理由については次のように説明することが可能である。表5における3つのタイプの吸着

表3 MSC-A における窒素の吸着

t = -78°C  
 f<sub>s</sub> = 122,000 mmHg (p<sub>s</sub> = 168,000 mmHg)  
 W<sub>0</sub> = 0.12 cc/g\*  
 a<sub>0</sub> = 7.4%  
 E = 2,550 cal/mol

p mmHg	a%		
	実験値	n=3	n=2
20.5	0.795	0.744	1.35
49.0	1.422	1.395	1.815
105.0	2.12	2.15	2.335
210.5	2.95	2.93	2.84
356	3.68	3.69	3.37
510	4.14	4.16	3.69
1670	5.73	5.64	4.85
2505	6.10	6.04	5.24
4410	6.48	6.52	5.73
7350	6.70	6.84	6.175

\* 表3の C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> に関する実験値から定めた。

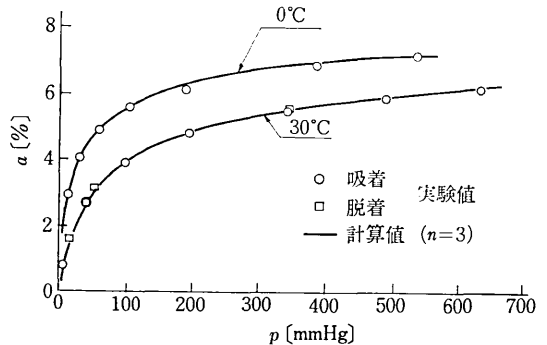


図4 エタンの吸着等温線 (MSC-5Å)

表2 実験結果

実験温度 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> {0°C, 30°C (MSC-5Å, -B, -C), 0°C, 100°C (MSC-A)} C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> {0°C, 100°C (MSC-5Å, C), 0°C, 110°C (MSC-A)} CO<sub>2</sub> {0, 20, 200°C} N<sub>2</sub> -78°C

吸着質	ΔH <sub>0</sub> cal/mol	MSC-A			MSC-5Å			MSC-B			MSC-C		
		W <sub>0</sub> cc/g	E cal/mol	n	W <sub>0</sub> cc/g	E cal/mol	n	W <sub>0</sub> cc/g	E cal/mol	n	W <sub>0</sub> cc/g	E cal/mol	n
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3510	0.119	3270	3	0.162	3750	3	0.211	3740	3	0.230	3780	3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3270	0.119	3600	3	0.175	3800	3				0.230	3515	3
CO <sub>2</sub>	3800	0.124	3060	2~3	0.173	2750	2~3						
N <sub>2</sub>	1336	0.12	2550	3									

表 4 ファンデルワールス力に基づく吸着平衡の総括 ( $D$ -細孔径,  $d$ -分子径)

吸着の型式	孔径比	$n$	$E$	吸着系の例
平面上	$D/d > 5$	1	$\approx \frac{1}{3} \Delta H_0$	非細孔性カーボンブラック-ベンゼン <sup>7)</sup> , シリカゲル-炭化水素 <sup>8)</sup>
マイクロ孔	$5 > D/d > 3$	2	$\approx \frac{2}{3} \Delta H_0$	コロンビア活性炭-CO <sub>2</sub> <sup>6)9)</sup> , コロンビア活性炭炭化水素 <sup>6)9)</sup> ガス吸着用活性炭-ベンゼン, 各種希ガス <sup>9)</sup> その他
超マイクロ孔	$3 > D/d$	3	$\approx \Delta H_0$	分子ふるいカーボン-エタン(本実験), コロンビア活性炭-飽和炭化水素 <sup>6)9)</sup>

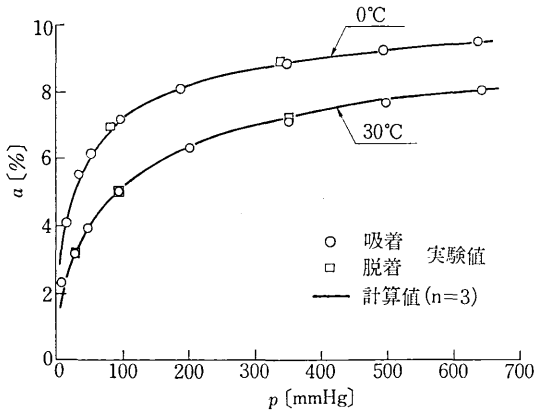


図 5 エタンの吸着等温線 (MSC-B)

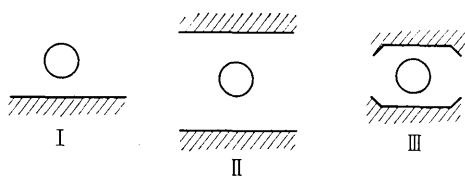


図 6 3種の吸着の型式 (分子径と細孔径の関係)

は図6のように描くことができ、

I. 平面上の吸着では、分子の並進運動の自由度3のうち吸着面に垂直方向の自由度を失う。

II. 通常のマイクロ孔内の吸着では分子は自由度2を失い、細孔の軸方向の運動の自由度1のみ残る。

III. 分子径に近い超マイクロ孔内では分子は運動の自由度3をすべて失う。

この分子運動の自由度の喪失に伴い、吸着エネルギーが増す。Barrer は吸着剤空洞内の吸着分子1個を気相中へ取出し、その抜けた空所を他の分子が埋めることなくそのまま残したと考えた時に、その脱着に要するエネルギーは蒸発熱の2倍であることを指摘した<sup>10)</sup>。このエネルギーは、上記IIIの分子が運動の自由度3をすべて失う場合の吸着熱に相当する。一方、(1)式に Clausius-Clapeyron の熱力学的関係式を適用すると、 $(q_{st})_{\theta=1/\epsilon} = E + \Delta H_0$  の関係が導かれる。したがって上記IIIの場合は  $E = \Delta H_0$  となる。これよりIIの場合は  $E = (2/3) \Delta H_0$ 、Iの場合は  $E = (1/3) \Delta H_0$  と考えられる。このような

モデルは表2の実験結果と対応しており、したがって  $n$  は吸着において失われる自由度の数とみなすことができる。

(2) 若干の特異性を示す系について

表2の結果を詳細にみると、前節で表5に総括した結論からずれを示す系があるので、それらについて考察する。エチレン吸着では  $E$  が  $\Delta H_0$  より若干高い値を示しており、これは二重結合の特異性を示すものと考えられる。窒素の場合は  $E$  は  $\Delta H_0$  より著しく高い。He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> のような軽い原子は同種分子間のファンデルワールス力がきわめて弱く、それが液化した状態とそれが固体壁からの強い作用を受けて超マイクロ孔内に凝縮した場合のエネルギー状態は同一に考えられないので、通常の液体の  $\Delta H_0$  をそのまま適用することに問題があるとみられ、今後明らかにすべき点である。

(3) 分子ふるいカーボンの細孔の均一性について

前報に記載のコロンビア NXC 活性炭は炭化水素吸着については  $n=3$  であり、分子ふるいカーボンと同様であるが、より分子径の小さい CO<sub>2</sub> の吸着においては  $n=2$  であって、本実験の試料とは異なる。また Dubinin<sup>9)</sup> が引用しているサラン系の分子ふるいカーボン B-1750 では  $n$  はほぼ3であるが、ベンゼン ( $\Delta H_0 = 7350 \text{ cal/mol}$ ) 吸着において  $E \approx 6000 \text{ cal/mol}$  にすぎない。これらと比較すると本実験に用いた試料の方がより細孔が分子径に近いとともに均一性も高いといえる。

(1970年8月25日受理)

文 献

- Walker, P.L.: "Chemistry and Physics of Carbon Vol 2", 257 (1967)
- Mahajan, O.P. et al.: J. Colloid and Interface Sci., 29, 129 (1969)
- Dubinin, M.M.: "Chemistry and Physics of Carbon Vol. 2" 51 (1967)
- 江口: 化学工場, Vol. 13, No. 9, 45 (1969)
- 江口: 石油学会誌, 13, 106 (1970)
- 河添他: 生産研究, 22, 373 (1970)
- Astakhov, V.A. et al.: Theor. Osn. Khim. Tekhn. 3, 292 (1969)
- Lewis, W.K. et al.: Ind. Eng. Chem. 42, 1326 (1950)
- Hasz, J.W. et al.: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 96, Vol. 65, 48 (1968)
- Barrer, R.M. et al.: J. Chem. Soc. 3817 (1950)