

# 活性炭吸着法による塩化水素の精製

河 添 邦 太 朗 ・ 竹 内 雍

有機化合物の塩素化反応に際して副生する塩化水素ガスの精製法として、活性炭吸着法は有効と考えられる。ここではトリクレンおよび塩化アルルの除去に関連して、3種の活性炭に対する吸着平衡を測定した結果を説明した。HCl 自体が多量に吸着されるので、空気中でのこれら不純物の吸着量に比べて低い値を示すが、表面積・吸着熱等は空気中でのデータと一定の関係にあるので平衡値の予測ができそうである。これらの平衡値をもとにして、工業的に精製を行なう場合の二三の問題を解説した。

## 1. 緒 言

石油化学工業のめざましい発展につれて、有機化合物の塩素化反応も広く行なわれるすう勢にある。塩素化反応は主として塩素ガスを用いて高温で行なわれることが多く、その結果塩化水素ガスが副生するので、最近この副生塩酸の精製が問題になってきた。

副生塩酸の精製法には深冷分離法、吸収法、あるいは燃焼法<sup>1)</sup> (たとえば不純物を少量の酸素素焔で燃焼させて  $CO_2 + H_2O$  等にかえて吸収除去する方法) などがあるが、 $Cl_2$  あるいは HCl を取り扱う前後の工程を考えると吸着法も有効な方法と考えられ、一部ではすでに実施されているところもある。

吸着法を採用する場合は HCl 中の不純物の内容や含有量が問題であるが、このほか装置材料の選定も重要な問題であって操作方式および吸着剤の再生方式等は特に HCl 経済を考慮して決められなければならない。

吸着剤の選定に関しては HCl が化学的活性の強い物質であるため、それ自体相当量吸着されると予想され、しかも HCl は水分が存在すると溶解するので吸着平衡に変化を生じると考えられる。この点 酸・アルカリに安定で、嫌水性の活性炭は最も有望と考えられる。

それゆえここでは3種類の活性炭についてトリクロルエチレン (トリクレン) および塩化アルルの吸着平衡を

測定した結果を説明したい。これらの物質は、それぞれ二塩化エチレンの誘導体あるいはグリセリン製造の中間体として得られるものであるから<sup>2),3)</sup> 代表的な不純物としてとり上げた次第である。

これらの物質の空気中での活性炭に対する吸着平衡はさきに報告されているので<sup>4)</sup>、それとの関連においてはじめに平衡値を考えてみたい。

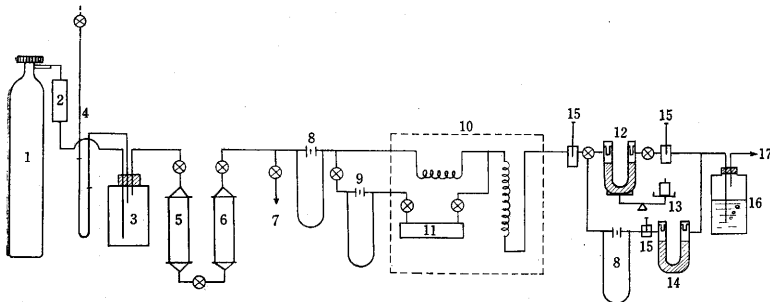
## 2. 吸着平衡の測定

吸着平衡の測定は、第1図の装置を用いて行なわれた。この装置は前報<sup>4)</sup>の装置を若干改良したものであって、特に HCl の吸湿性を考慮して密封できるようになっている。HCl は米国 Matheson 社製のグラスライニング付ボンベに詰められたもので、57 ポンド入りで純度は 99.5 % 以上であるという。それをボンベから直接脱湿塔を通して用いた。装置はガラスを軟質塩化ビニールパイプでつないだものであるが、軟質塩ビは HCl により白色になり次第に水分を吸収してついに漏れを生じるようになる。しかしそれ以外は HCl 使用に際してトラブルは起こらなかった。第1表に HCl および被吸着質の物性値をまとめて示した。

吸着剤は前報<sup>4)</sup>と同じ活性炭である。参考までに物性値を第2表に示した。これらの活性炭を 135~140°C で 24 時間以上乾燥後ガラス製U字管に 6~14g 秤取した。

このU字管を装置につないで最初 HCl を流して飽和吸着させたのち、いったん、はずして重量増加より HCl 吸着量を測定した。その量は試料で多少変動があったが、活性炭 1g 当たり、0.17~0.23g であった。

つぎに蒸発器にも HCl を流して所定の濃度のトリクレンあるいは塩化アルルを含む不純な HCl をつくり、それを試料に通した。上皿天秤で重量変化がなくなったことを確認したのち、そのまましばらく HCl を流してからコックを切り替えて濃度測定を行なった。濃度測定は最初熱線濃度計を用いたが、後では試料管と同じU字管を用



- |                    |                |                   |
|--------------------|----------------|-------------------|
| 1. HCl ボンベ         | 7. バイパス        | 13. 上皿天秤          |
| 2. ミストトラップ         | 8. 流量計         | 14. 濃度測定用U字管      |
| 3. 蓄圧器 (空ビン)       | 9. 濃度調節用流量計    | 15. 温度計           |
| 4. 圧力計 (流動パラフィン使用) | 10. 恒温槽        | 16. 出口バブラ (濃塩酸入り) |
| 5. シリカゲル充填乾燥塔      | 11. 溶剤蒸発器      | 17. 出口            |
| 6. モレキュラーシーブ充填乾燥塔  | 12. 試料を充填したU字管 |                   |

第1図 流通法による吸着平衡測定装置

第1表 試料の物性値

物質名	塩化水素ガス	トリクロロエチレン(トリクレン)	塩化アリル
化学式	HCl	CHCl <sub>2</sub> :CCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> :CH·CH <sub>2</sub> Cl
沸点	—	86.7°C	44.6°C
比重	0.00152(20°C) 0.00147(30°C)**	1.466*(20°C) 1.466*(20°C)	1.938*(20°C) 1.938*(4°C)
比熱	0.19**	0.225 (20°C)	0.392 (30~40°C)
沸点における蒸発潜熱	—	7.516kcal/mole (57.2cal/g)	6.940kcal/mole (90.7cal/g)
凝縮熱	106 cal/g	—	—
拡散係数	(HCl~トリクレンで30°C) 0.0738cm <sup>2</sup> /sec***	—	—

Kirk & Othmer 編: Encyclopedia of Chem. Tech.による

\* J. Perry 編: Chem. Engineers Handbook (3/e) による

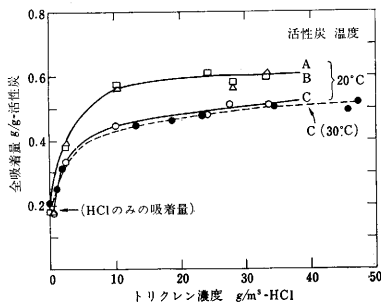
\*\* ガスとしての値

\*\*\* Gilliland の式により算出

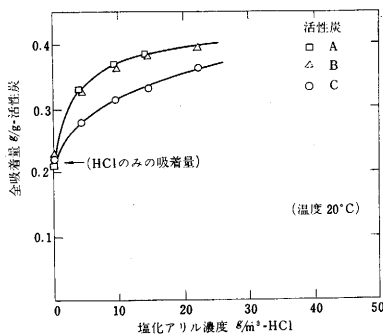
いて一定時間内の重量増加を求め、それと HCl の流量より濃度の算出を行なった。

測定温度は 20°C および 30°C である。なお、最初活性炭に HCl のみを流すと吸着熱(大部分は凝縮熱)により活性炭の温度が上がったが、十分冷却するまで HCl を通したので以後の実験は等温的に行なわれたと考えてよい。このようにして求めた結果を第2~3図に示した。横軸は被吸着質 g/m<sup>3</sup>-HCl と表わされているが、分圧で示すと、第4~5図のように 1000 分の数気圧程度である。

空気中での吸着平衡と同様に A, B の活性炭はほぼ等



第2図 HCl~トリクレンに対する活性炭 A, B, C の吸着等温線



第3図 HCl~塩化アリルに対する活性炭 A, B, C の吸着等温線

第2表 活性炭試料の物性

試料名	粒状白鷲 Gx 4/6		
	A*	B*	C
粒度(mesh)	4~6	4~6	4~6
平均寸法(mm)	—	4.0φ×6.0	4.1φ×5.5
充填比重	0.47	0.46	0.50
真比重	—	1.626	1.707
マクロ孔容積(cc/g)	0.36	0.28	0.27
マクロ孔平均径(μ)	2.5	3.4	4.4
N <sub>2</sub> 吸着法による表面積(m <sup>2</sup> /g)	1,340	—	—
アセトン吸着量(g/g)**	0.299	0.290	0.211
灰分(%)	—	1.77	10.59
塩化物(%)	—	0.37	0.69

(注) \* A, B はいずれも溶剤回収用

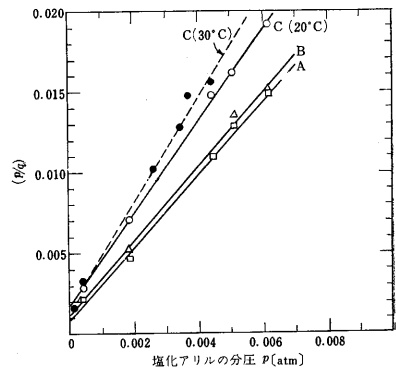
\*\* 濃度 37.5 g/m<sup>3</sup>-air, 25°C における値

しい吸着量を示し、Cはそれよりも低い値となった。塩化アリルとトリクレンの比較では前者が吸着量が少ないことは予想どおりであった。

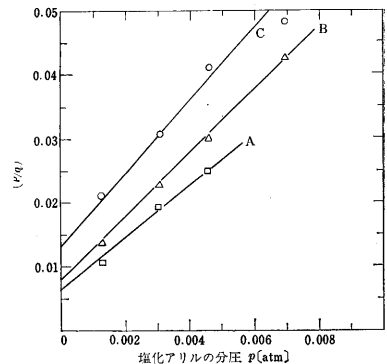
### 3. 平衡値の解釈

#### (1) 吸着等温線の Langmuir プロット<sup>5)</sup>

単分子層吸着を前提にした Langmuir の吸着等温式は空気中のトリクレンおよび塩化アリルの活性炭に対する吸着平衡に対してよく適合することが知られている<sup>4)</sup>。キャリアガスが HCl の場合はあらかじめ HCl を飽和



第4図 トリクレンの吸着等温線の Langmuir プロット (20°C, 30°C)



第5図 塩化アリルの 20°C における吸着等温線の Langmuir プロット (q=q<sub>total</sub>-qHCl)

吸着させてから不純物を含む HCl を流して、不純物の吸着を行なわせることにより正味の吸着量が求められるわけであるが、第 2~3 図には合計の吸着量が示されている。HCl の一部が不純物と置換することも考えられるが、ここでは考慮しないことにした。

(全体の吸着量 - HCl 吸着量) = (正味の不純物の吸着量  $q$ ) として Langmuir プロットを行ない、第 4, 5 図に示した。この場合も明らかに直線関係がえられたので、Langmuir の吸着等温式が適合する。これより (1) 式により  $q_m, K_a$  を求めて第 3 表に示した。

$$(p/q) = (1/q_m K_a) + (p/q_m) \quad (1)$$

ここに

$p$ ...被吸着質の分圧 [atm]

$q$ ...分圧  $p$  における平衡吸着量 [g/g-吸着剤]

$q_m$ ...単分子層完結に必要な吸着量 [ " ]

$K_a$ ...吸着平衡定数 [atm<sup>-1</sup>]

である。

$K_a$  がトリクレンと塩化アリルについて一定の比率を示すことは興味深い。

### (2) 活性炭表面積の算出

単分子層完結に必要な吸着量  $q_m$  が求められたので、次式により表面積  $S_A$  を算出した。この値は最終的に単分子層の被吸着質 (ここでは不純物) によって占有される活性炭表面積と解される。

$$S_A = (q_m/M) N \cdot S_0 \times 10^{-4} [\text{m}^2/\text{g}] \quad (2)$$

ここに

$M$ ...被吸着質の分子量 [g/g-mole]

$N$ ...アボガドロ数 [分子数/g-mole]

$S_0$ ...被吸着質分子の占める面積 [cm<sup>2</sup>/分子]

であり、 $S_0$  は計算よりトリクレンで 30.5 Å<sup>2</sup>、塩化アリルで 28.8 Å<sup>2</sup> と仮定した<sup>4)</sup>。

こうして求められた表面積の値を第 4 表に示した。なお、吸着された HCl 分子も単分子層で吸着されており

第 3 表 Langmuir プロットで求めた  $q_m, K_a$  の値

a) トリクレン吸着の場合

活性炭		A	B	C
温度	係数			
20°C	$q_m$	0.440	0.425	0.348
	$K_a$	$2.53 \times 10^3$	$2.45 \times 10^3$	$1.66 \times 10^3$
30°C	$q_m$	—	—	0.329
	$K_a$	—	—	$1.32 \times 10^3$

b) 塩化アリル吸着の場合 (20°C)

活性炭		A	B	C
係数				
$q_m$		0.237	0.202	0.173
$K_a$		$0.680 \times 10^3$	$0.643 \times 10^3$	$0.436 \times 10^3$
$K_a$ の対トリクレン比		0.269	0.263	0.263

第 4 表  $q_m$  の値から求めた活性炭の表面積  $S_A$  (m<sup>2</sup>/g) および HCl についても単分子吸着を仮定し求めた表面積 [ $S_{\text{HCl}}$ ]

活性炭		A	B	C
条件				
トリクレン	(20°C)	615	593	487
	$[S_{\text{HCl}}]$	(522)	(528)	(513)
	$S_A + S_{\text{HCl}}$	1137	1121	1000
トリクレン	(30°C)	—	—	460 (562) 1022
$S_A/S_A$ in Air (20°C)		0.700	0.687	0.685
塩化アリル 20°C		537	457	391
		(590)	(645)	(615)
		1127	1102	1006
$S_A/S_A$ in Air		0.647	0.567	0.628
$S_A$ (塩化アリル)/ $S_A$ (トリクレン)		0.873	0.770*	0.800

\* 塩化アリルの場合の  $q_m$  がやや小さいようである。

かつ HCl の分子断面積を 17 Å<sup>2</sup> と仮定してそれぞれの場合について (2) 式から表面積  $S_{\text{HCl}}$  を求め、さらにトリクレンあるいは塩化アリルの占有面積  $S_A$  との合計を  $S_{\text{Total}}$  として第 4 表に併記した。

第 4 表の値および第 2 表の N<sub>2</sub> 吸着法による表面積を比較すると、HCl はいずれの場合も全表面積の半分近くを占めていることが判る。塩化アリルとトリクレンの場合で  $S_{\text{HCl}}$  が若干異なるのは活性炭の乾燥状態あるいは HCl 中の含有水分の影響と考えられる。したがって実際には塩化アリルとトリクレンの吸着量の比は第 4 表の値より若干高くなると思われる。特に活性炭 B に関してはその影響が著しい。

いずれにしてもこのようにして求められた比表面積がそれぞれの活性炭についてほぼ等しい値を示すことは注目される。HCl をキャリアガスとする場合は空気中での  $q_m$  の約 60~70% になること、また被吸着質による差も空気中での値から推定できることが結論される。

### (3) 吸着熱の算出

前報と同様にして (3) 式から吸着熱を計算して第 5 表に示した。

$$K_a \approx (1/p_s) e^{E_N/RT} \quad (3)$$

ここに

$p_s$ ...測定温度における被吸着質の飽和蒸気圧 [atm]

$E_N$ ...凝縮熱を含みぬ正味の吸着熱 [cal/mole]

$R$ ...気体常数 = 1.986 [cal/mole °K]

$T$ ...測定温度 [°K]

である。

空気中での吸着の場合に比して  $E_N$  は 82~85% の値を示すが、HCl の置換による蒸発潜熱分だけ小さくなっていることも考えられる。

第5表  $K_a$  の値から求めた吸着熱  $E_N$  [kcal/mole]

a) HCl 系				
条件	活性炭	A	B	C
トリクレン (20°C)		3.08	3.06	2.91
(30°C)		—	—	3.08
塩化アリル (20°C)		3.27	3.24	3.02
b) 空気系				
条件	活性炭	A	B	C
トリクレン (20°C)		3.76	3.78	3.36
(30°C)		—	3.95	—
塩化アリル (20°C)		3.87	3.90	3.81

測定後の試料を苛性ソーダ液に漬けて  $\text{Cl}^-$  の滴定を行った結果、置換された分は最大 0.02 g HCl/g-活性炭程度となったので、HCl 吸着量の変動を考えるとその量はあまり問題にならないと思われる。

さらに第3表の  $K_a$  の値は活性炭 A, B では空気中で求めた塩化アリルの  $K_a$  の対トリクレン比=0.24 にほぼ近いので、キャリアガスが変わっても  $K_a$  はそれほど変わらないと結論される。このことは吸着平衡の予測が容易に行なえることを意味するのでたいへん好都合である。

つぎに C に関する 20°C と 30°C におけるトリクレン吸着の場合の平衡値から (4) 式により微分吸着熱  $E_A$  (cal/mole) を求めてみよう<sup>6)</sup>。

$$\ln \left( \frac{C_1}{C_2} \right) = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4)$$

$q_{\text{Total}} = 0.44 \sim 0.48$  では  $(C_1/C_2) = 1.9$  となるから、 $E_A = 11.5$  (kcal/mole) となり、蒸発潜熱 7.5 kcal/mole を引くと  $E_N = 4.0$  (kcal/mole) となり、第5表の値よりはやや大きい。これは空気中での吸着の場合の活性炭 B に関する値とよく一致する。

#### 4. 工業的精製における諸問題

いままでにえられた平衡値をもとにして工業的に粗 HCl の精製を行なう際の問題を考えてみよう。

吸着装置の形式としていろいろ考えられるが、固定層吸着装置が最も簡単であるから、主としてそれについて考えてみる。

##### (1) 処理能力

活性炭吸着法による HCl の処理量は平衡値からつぎのように求められる。いま  $C_0$  (wt%) の不純物を含む粗 HCl を精製してえられる製品 HCl の量は  $C_0$  に対する平衡吸着量を  $q_0$  として、最大

$$W_0 = (q_0/C_0)(100 - C_0) - q_{\text{HCl}} \text{ kg-HCl/kg-活性炭} \quad (5)$$

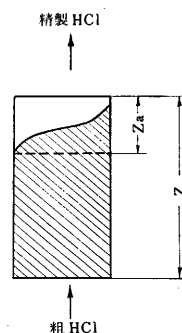
で与えられる。

たとえば 2 wt% のトリクレンを含む 20°C の粗 HCl

は  $C_0 = 31 \text{ g/m}^3 \text{ HCl}$  だから、第2図から  $q_0 = 0.4 \text{ kg/kg-活性炭 (A)}$  となる。それゆえ  $W_0 = (0.40/2)(98) - 0.20 = 19.4 \text{ kg-HCl/kg-活性炭 (A)}$  となる。

しかし実際には吸着塔内にはいわゆる吸着帯が形成され、塔出口の濃度が初濃度のたとえば 5% になったとき (この濃度を破過濃度  $C_B$  といって、製品の品質その他を考えて適当に定める) で吸着操作を打ち切るの、製品の量は  $W_0$  より少なくなる。実際の製品量  $W$  は、第6図のような濃度分布から、近似的に次式で与えられる<sup>7)</sup>。

$$W = W_0 \left( 1 - \frac{Z_a}{Z} \right) \quad (6)$$



第6図 吸着剤層内の濃度分布を示す図  
(斜線の部分は飽和吸着量に達したところ)

吸着帯の長さ  $Z_a$  はガスの流速  $u$  と、吸着剤の粒度や不純物の物性値等で変わるので、いちがいにいえないが、(7)式で与えられる<sup>7)</sup>。

$$Z_a = H_{\text{OF}} \cdot N_{\text{OF}} = \frac{u}{K_{FAv}} \int_{C_B}^{C_0 - C_B} \frac{dC}{C - C^*} \quad (7)$$

ここに

$H_{\text{OF}}$ …総括の H. T. U.

$N_{\text{OF}}$ …総括の移動単位数

$K_{FAv}$ …総括容量係数

である。

(7)式より与えられた装置では  $u$  をある程度小さくすると  $Z_a$  は小さくなる。物質移動係数は実測によるのが望ましいが大略の値を推定することは可能である<sup>7),8)</sup>。

移動単位数  $N_{\text{OF}}$  は平衡曲線と初濃度が与えられれば常法に従って図積分で求められる。こうして求められる  $Z_a$  は通常の操作条件では、たとえばトリクレン除去の場合、数十 cm となるから、吸着塔の充填層高  $Z = 1.5 \text{ m}$  程度とすると  $W = 0.8 W_0$  となり、さきの例で 2 wt% のトリクレンを含む HCl を精製してえられる純粋な HCl の量は 15 kg HCl/kg-活性炭 (A) 程度となる。

吸着量は操作温度や活性炭の種類で変わるほか、繰返し使用している間にだんだん低下する。それは吸着剤が加熱、冷却という熱履歴をうけるため、吸着された不純物が化学変化 (主として重合や酸化等) を起こして脱着

され難くなり、塔内に蓄積してゆくからである。したがって、設計にあたっては、これらの影響を考慮して処理能力を低目に見積っておくとよい。特に不純物が有機塩化物の場合はこのことは重要である。

ここで用いたトリクレンや塩化アリルに関しては数百回の吸着サイクル中には、はじめの吸着量の 2/3 程度になることが簡単な実験から推定される<sup>9)</sup>。

## (2) 活性炭の再生法

空気中の溶剤回収と異なり、HCl も脱着されてくるので注意を要する。活性炭の再生は、a) 加熱不活性ガス (たとえば  $N_2$  ガス)、b) 過熱水蒸気、c) 加熱空気あるいは廃ガス等の使用が考えられる。

いずれをとるかは、精製工程の前後の工程も含めた経済性を考慮してきめるべきであるが、ここで用いたトリクレンや塩化アリルの除去に関しては、a) または b) が適当と考えられる。水蒸気脱着の場合は吸着剤の乾燥を十分に行なわないと、以後の吸着中に吸着量が低下する。また、熱濃塩酸が塔内に生じるので装置材料の選定も重要であると思われる。

## 5. 結 語

ここで用いた 2 種の塩素化有機化合物では、キャリアガスが変わっても空気中での吸着平衡と類似の関係を示

した。これは、予想されたことではあるが、吸着平衡を推定するためには好都合である。

副生塩酸を活性炭吸着法により精製するには、HCl が大量に吸着されることに問題があるとしても、不純物の吸着量もかなり大きいので、装置や操作条件を適当に選ぶことによりこれらの不純物の除去は割合容易であると思われる。設計上は今まで他の溶剤回収等のデータも参考になるので、今後の工業的發展が期待される。

本研究実施に当たって種々便宜を計っていただいた東海電極製造 K K および武田薬品工業 K K に深謝の意を表す。  
(1964 年 1 月 7 日受理)

## 文 献

- 1) 東洋ソーダ K K 特許 昭和 37-11651
- 2) たとえば、山本・堤:「石油・石油化学」(日刊工業新聞社 1963 年刊)
- 3) 中村政一: 化学工場(日刊工業) 8, 1, 16 (1964)
- 4) 福田・河添・竹内: 生産研究, 15, 9, 1 (1963)
- 5) Langmuir: Phys. Rev. 8, 149 (1916), J. A. C. S., 40, 1360 (1918)
- 6) 大芦・河添: 生産研究, 15, 3, 88 (1963)
- 7) 河添邦太郎:「吸着」(新化学工学講座, 日刊工業新聞社 1958 刊)
- 8) 化学工学協会編: 化学工学便覧, p. 635 (丸善 1958 刊)
- 9) 河添・竹内: 未発表資料 (1963)

(6 ページよりつづく)

## 文 献

- 1) Laidler, K. J.; Pittsburgh Internat. Conf. on Surface Reactions, Corrosion Publishing Co. Ltd., Pittsburgh, U. S. A., (1948)
- 2) Griffith, A. A.; Phil. Trans., A 221 163-198(1920)
- 3) Orowan, E.; Welding Research Supplement, March 1575-1605. (1955)
- 4) Zener, C.; "Fracture of Metals", Amer. Soc. Metals, (1948)
- 5) Chang, H. C. and Grant, N. J.; J. Metals, 8 (5) 544-551. (1956)
- 6) D. McLean; J. Inst. Metals, 85, 468 (1956-57)
- 7) R. W. Balluffi and L. L. Seigle; Acta Met., 5, 449 (1957)
- 8) Gilman, J. J.; J. Appl. Phys., 27 (11) 1262-1269 (1956)
- 9) Averbach, Feldbeck, Hahn, Thomas; "Fracture" M. I. T. (1959)
- 10) Sieverts, A.; Z. Metallkunde, 21 37 (1929)
- 11) Geller, W., and Sun, T. H.; Arch. Eisenhüttenw., 21, 423 (1950)
- 12) Stross, T. M., and Tompkins, F. C.; J. Chem. Soc., 230 (1956)
- 13) Darken, L. S., and Smith, R. P.; Corrosion, 5, 1 (1949)
- 14) Hill, M. L., and Johnson, E. W.; Trans. AIME, 215, 717 (1959)
- 15) Bhat, U. V., and Lloyd, H. K.; J. Iron and Steel Inst., 165, 382 (1950)
- 16) de Kazincy, F.; Jerkont. Ann., 139, 885 (1955)

- 17) Bastien, P. G.; Physical Met. of Stress Corrosion Fracture AIME Symposium, Pittsburgh, April 2-3, Interscience Publishers, N. Y. (1959)
- 18) Heller, W. R.; "Stress Corrosion Cracking and Embrittlement", John Wiley & Sons, N. Y., (1956)
- 19) Wiener, L. C., and Gensamer, M.; Acta Met., 5, 692 (1957)
- 20) Rogers, H. C.; Trans. AIME, 215, 666 (1959).
- 21) Hobson, J. D.; J. Iron Steel Inst., 189, 315 (1958)
- 22) Zappfe, C. A., and Sims, C. E.; Trans. AIME, 145, 255 (1945)
- 23) Petch, N. J.; Phil. Mag. (Ser.8), 1, 331 (1956)
- 24) de Kazinsky, F.; J. Iron Steel Inst., 177 (1) 85-92. (1954)
- 25) Vaughan, H. G., and De Morton, M. E.; J. Iron Steel Inst., 182 (4) (1956)
- 26) Bastien, P., and Azou, P.; Proc. First World Metallurgical Congress, Amer. Soc. Metals, 535 (1951)
- 27) Morlet, J. G., Johnson, H. H. and Troiano, A. R.; J. Iron Steel Inst., 37-44. (1958)
- 28) Beck, W., and Jankowsky, E. J.; Proc. Am. Electrotapler's Soc., 44, 47 (1957)

## 表紙説明

薄板バネの押曲げ装置である。直流モータとギヤの組合せにより、その変形速度を広い範囲で連続的に変化させることができる。荷重・縦変位・横変位を自記し、破断までの縦変位によりバネ材の脆性を比較することが目的である。