

# トリクレン、塩化アリの活性炭に対する吸着平衡

福田 義民・河添 邦太朗・竹内 雅

吸着装置の設計を行なうには吸着平衡（等温線）と物質移動係数を知る必要がある。ここでは吸着剤層に被吸着質を含むガスを通して吸着剤の重量増加から平衡値を求める“流通法”によつた。被吸着質としてはトリクレンおよび塩化アリルを用いて3種の活性炭に対する吸着等温線を 20°C および 30°C で求めた。またこの等温線について Langmuir プロットおよび BET プロットを行ない、吸着熱、吸着剤の表面積等を求めてみた。

## 1. 緒 言

吸着法の工業的応用としてアセトン等の溶剤回収、炭化水素成分の分離精製、混合ガスあるいは溶体中の微量成分（有臭、着色成分等）の除去が挙げられる。このほか最近では原子炉の放射性廃ガスの除去にも活性炭吸着法が用いられている。

吸着法を工業的に用いる場合問題となる事項は、装置の選択、吸着剤の選定のための平衡値および物質移動係数の測定および再生法等であろう。ここでは吸着平衡の測定および平衡値の取扱いについて筆者らが測定した例を中心に具体的に述べてみたい。

気相吸着と液相吸着では多少事情が異なるが、ここでは粒状活性炭を用いて空気中の微量の溶剤蒸気を除去するため、流通法により常圧で測定した。溶剤蒸気としては今まで平衡値の知られていないトリクロルエチレン（トリクレン）および塩化アリルを用いた。測定温度は 20°C および 30°C である。溶剤の物性を第 1 表に、また吸着剤の物性を第 2 表に示した。

## 2. 吸着平衡の測定

気体の吸着平衡を測定する方法には、一定量の気体を吸着剤と接触させて接触前後の気体容積の変化から吸着量を測定するいわゆる容量法と、一定濃度の気体（キャリアガスと被吸着ガスの混合物）を一定重量の吸着剤層に通して、出口濃度が入口濃度に等しくなった後の重量増加を測定して吸着量を求めるいわゆる“流通法”がある。これらの方法はそれぞれ特長をもっていて、場合場合に依つて用いられている。容量法の代表的装置としては、表紙写真の BET の表面積測定装置が挙げられる。被吸着ガスとして窒素ガスあるいはヘリウムガスを用いて測定した表面積の値は標準的値となる。流通法に関しては、濃度を自由にかえることができ、簡単な装置で測定できる点は便利である。このほか、吸着における物質移動係数の測定も可能で、この点でも有効な方法と考えられる。

第 1 図は吸着平衡測定装置の略図である。十分脱湿された空気を恒温槽を通して溶剤の蒸発器に入れ、一部はただ恒温槽を通して混合する。第 1 図の A, B 2 本の管

を流れる空気量の比率をかえると溶剤（被吸着質）の濃度をかえることができる。吸着剤としては 135°C で 24

第 1 表 溶剤の物性値

物質名	トリクロルエチレン (トリクレン)	塩化アリル
化学式	CHCl : CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> : CH·CH <sub>2</sub> Cl
沸点	86.7°C	44.6°C
比重	1.466* (20°C)	0.938* (20°C)
液体の比熱	0.225(20°C)	0.392(30~40°C)
沸点における蒸発潜熱	7.516 kcal/mole (57.2 cal/g)	6.940 kcal/mole (90.7 cal/g)

(注) \* J.Perry 編 Chem, Engineers Handbook 3/e による。その他は Kirk. & Othmer 編 Encyclopedia of Chem. Tech. による。

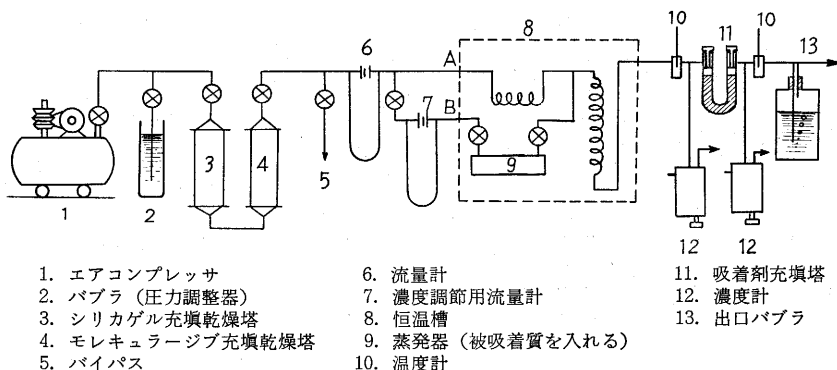
第 2 表 活性炭試料の物性

試料名	粒状白鷺 G <sub>x</sub> 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]	1340	—	—
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

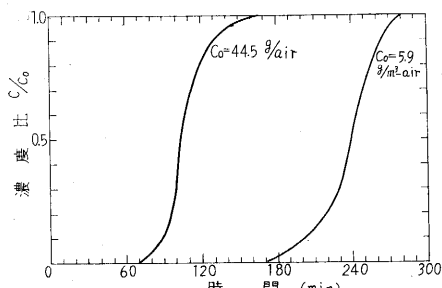
(注) \* A, B はいずれも溶剤回収用

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

時間以上乾燥し、デシケータ中で冷却した活性炭をガラス製 U 字管に秤取した。一試料あたり約 10 g とした。試料の量は平衡値を知るだけの場合はいくらでもよいわけであるが、物質移動係数を求めるには、カラムの内径とか層高などを考慮して、十分の量をとる必要がある。この U 字管に所定の濃度の空気を通し、入口および出口の溶剤の濃度を干渉計で測定した。この濃度計は同一温度の空気と溶剤を含む空気あるいは空気以外のガスとの絶対屈折率の差を利用したもの<sup>1)</sup>であつて、干渉縞の動きから濃度が求められる。



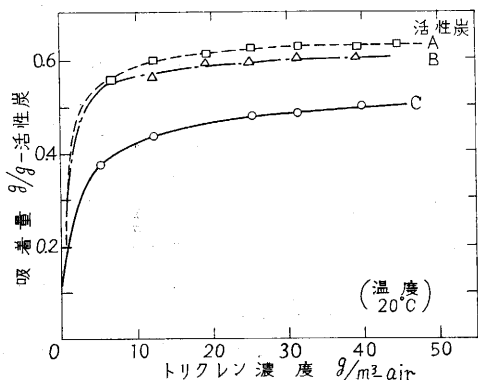
第1図 流通法による吸着平衡測定装置



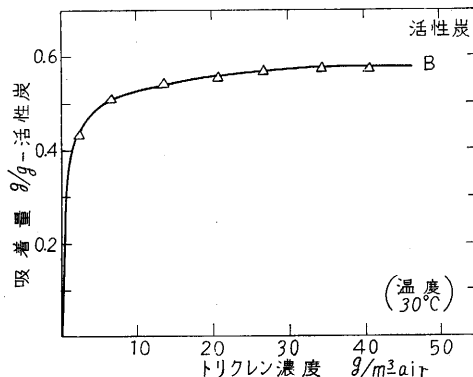
第2図 活性炭によるトリクレン吸着における出口濃度の時間的变化 (破過曲線)

入口濃度が一定ならば出口濃度の変化から第2図に示したようなきれいな破過曲線がえられる。入口濃度と出口濃度が等しくなり、かつ吸着剤の重量変化がみられなくなった時の重量増加から吸着剤単位重量当たりの吸着量が算出される。

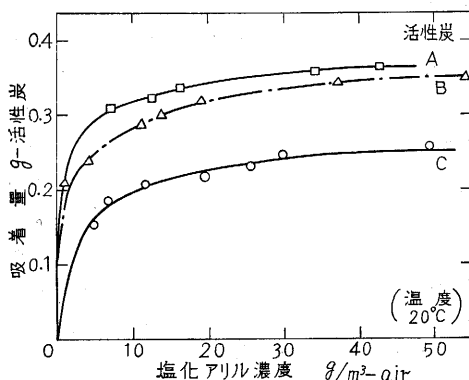
測定は恒温下で行なう必要がある。ここでは 20°C および 30°C で測定した。温度変化は実験中 ±0.5°C 程度であった。空気の脱湿が不十分な場合は活性炭に水分が吸着されて平衡値が変動する。有機溶媒の場合一般に水分の存在下では吸着量が低下する。また活性炭の乾燥が不十分であると活性炭重量に誤差を生じるのみでなく、その水分は有機溶剤によって置換されるので、重量



第3図 トリクレンに対する活性炭の吸着等温線 (測定温度 20°C)



第4図 トリクレンに対する活性炭Bの吸着等温線 (測定温度 30°C)



第5図 塩化アリルに対する活性炭の吸着等温線 (測定温度 20°C)

増加の減少となってあらわれ、測定結果に大きな影響をおよぼす。したがって吸着剤を十分に乾燥し、あるいは必要に応じて減圧下で加熱して水分以外のガスまで除いておくことは、吸着平衡測定および物質移動係数測定においては特に大切なことである。

3. 測定結果

前述のように重量増加から単位重量当たりの吸着量が求められるが、第2図のような破過曲線の吸着部分の面積・入口濃度・流量からも吸着量は算出できる。両者の一致は良好であった。

3種類の活性炭に関する吸着等温線を第3~5図に示した。横軸の濃度は被吸着質 g/m³-air と表わされているが、分圧で示すと 1000 分の数気圧程度である。いずれの場合も Langmuir 型の等温線がみられる。活性炭 C はいずれの場合も A, B に比して吸着量が少ない。ま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。これらの原因としては被吸着質の沸点の差、活性炭の表面積、細孔構造等がその原因として考えられる。

4. 考 察

(1) 吸着等温線の Langmuir プロット

単分子層吸着を前提にした Langmuir の吸着等温式<sup>2)</sup> はよく知られているようにつぎのように表わされる。

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

あるいは変形してつぎようになる。

$$(p/q) = (1/q_m K_a) + (p/q_m) \quad (2)$$

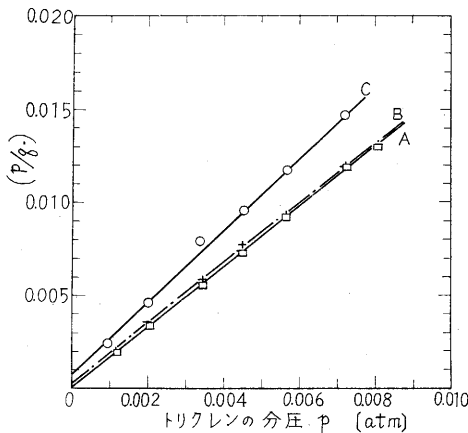
ここに  $p$ …被吸着質の分圧 [atm]

$q$ …分圧  $p$  における吸着量 [g/g-吸着剤]

$q_m$ …単分子層完結に要する吸着量 [“]

$K_a$ …吸着平衡定数 [atm<sup>-1</sup>]

である。 $p$  は濃度  $C$  で表わすこともある。



第 6 図 トリクロレンの 20°C における吸着等温線の Langmuir プロット

これより  $(p/q)$  と  $p$  の関係が直線で示されれば Langmuir の式が適合し、直線の勾配から  $q_m$  が、また縦軸との切片から吸着平衡定数  $K_a$  が求められる。

第 6 図に Langmuir のプロットの例を示した。明らかに直線関係がえられ、図から  $K_a$ ,  $q_m$  が求められた。

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

a) トリクロレン吸着の場合

活性炭		A	B	C
20°C	$q_m$	0.630	0.617	0.510
	$K_a$	$7.93 \times 10^3$	$8.12 \times 10^3$	$2.99 \times 10^3$
30°C	$q_m$	—	0.588	—
	$K_a$	—	$5.67 \times 10^3$	—

b) 塩化アリル吸着の場合 (20°C)

活性炭		A	B	C
係数	$q_m$	0.364	0.360	0.260
	$K_a$	$1.96 \times 10^3$	$2.01 \times 10^3$	$1.71 \times 10^3$

結果を第 3 表に示した。

(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、次式により活性炭の表面積を算出した。これは吸着剤がここで用いた被吸着質に対して示す比表面積とも呼ぶべきもので、第 2 表の窒素吸着法で求めた値よりは空気が占有する分だけは明らかに少ないわけである。

$$S_A = (q_m/M) N \cdot S_0 \times 10^{-4} [\text{m}^2/\text{g}] \quad (3)$$

ここに  $S_A$ …吸着剤の表面積 [m<sup>2</sup>/g]

$M$ …被吸着質の分子量 [g]

$N$ …アボガドロ数

$S_0$ …被吸着質分子 1 個の占める面積 [cm<sup>2</sup>]

であり、 $S_0$  としては被吸着質分子が吸着剤表面で面心立方格子をなして最密配列をしているとして

$$S_0 = \frac{6}{\sqrt{3}} \left( \frac{M}{4\sqrt{2} N \rho} \right)^{2/3} \quad (4)$$

で与えられる<sup>3)</sup>。 $\rho$  は吸着温度における被吸着質の密度であって、ここでは液体の密度を用いた。計算の結果、トリクロレンで  $S_0 = 30.5 \text{ \AA}^2$ 、塩化アリルで  $S_0 = 28.8 \text{ \AA}^2$  となった。

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]

活性炭	A	B	C
条件			
トリクロレン (20°C)	880	862	711
(30°C)	—	822	—
塩化アリル (20°C)	823	814	588
比率*	0.937	0.943	0.828

\*  $S_A$ (トリクロレン, 20°C) に対する  $S_A$ (塩化アリル, 20°C) の比

こうして求めた表面積の値を一括して第 4 表に示した。興味あることはトリクロレン吸着の場合の表面積に対して塩化アリル吸着の場合約 90% の値を示すことである。この他の活性炭にもこの関係が適用できるならば、一つの物質に対する吸着平衡が求められていれば、他の物質に対する飽和吸着量の推定ができることになる。

(3) 吸着熱の算出

吸着平衡定数  $K_a$  は

$$K_a = (1/p_s) e^{E_N/RT} \quad (5)$$

ここに  $p_s$ …吸着温度における被吸着質の飽和蒸気圧 [atm]

$E_N$ …凝縮熱を含まない正味の吸着熱 [cal/mole]

$R$ …気体常数 = 1.986 [cal/mole°K]

$T$ …測定温度 [°K]

で表わされるので、第 3 表の数値から吸着熱  $E_N$  が計算できる。結果は第 5 表に示したとおりで、トリクロレン、

第5表  $K_a$  の値から求めた吸着熱  $E$  (kcal/mole)

活性炭 条件	A	B	C
トリクレン (20°C)	3.76	3.78	3.36
(30°C)	—	3.82	—
塩化アリル (20°C)	3.87	3.76	3.55

塩化アリルとも 4 kcal/mole 程度の値がえられた。

$K_a$  はこのように吸着熱に関する数値であって、吸着剤に対する被吸着質の選択性を表わすものである。第3表の数値でトリクレンと塩化アリルの比が A, B の活性炭では 4.0 でよく一致する。活性炭 C の場合は、おそらく活性炭の特異性によると思われる低い目の値を示した。

$K_a$  に関しても被吸着質の間にこのような関係が存在するならば吸着平衡の推定に便利である。

ごく近接した二つの温度  $T_1, T_2$  で求めた平衡値から

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (6)$$

(6) 式により微分吸着熱  $E_A$  (cal/mole) が求められる<sup>4)</sup>。ここに  $C_1, C_2$  は同一吸着量  $q$  を与える濃度 (分圧でもよい) である。

活性炭 B に関するトリクレン吸着の場合  $q=0.53\sim 0.54$  g/g では  $C_1/C_2$  は 2.0 となるので  $E_A=12$  kcal/mole と計算される。この値から第1表の蒸発潜熱 7.5 kcal/mole を引いた値が正味の吸着熱  $E_N$  となるわけで、 $K_a$  より求めた  $E_N$  の値と略一致する。

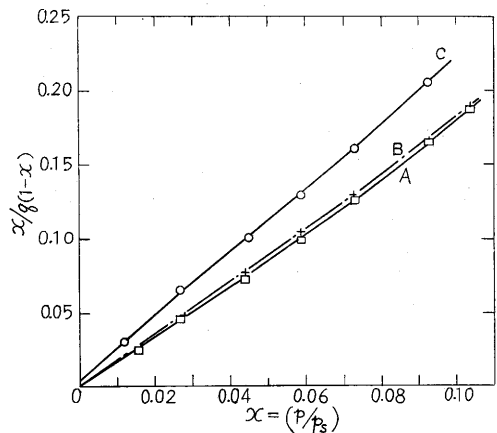
したがって Langmuir 型の吸着等温線を示す系で一つの温度における等温線が求められれば、以上のような解析を加えることによって (6) 式を用いて他の温度における吸着等温線の推定もある程度可能である。

#### (4) BET プロット

多分子層吸着を前提とした BET の式は<sup>5)</sup>

$$\frac{x}{q(1-x)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C-1}{q_m C} x \quad (7)$$

で表わされる。ここに  $C$  は常数,  $x=p/p_s$  である。ここで測定した範囲は塩化アリルの場合  $x<0.06$ , トリクレンの場合だいたい  $x<0.10$  であるから, BET 式を適



第7図 トリクレンの 20°C における吸着等温線の BET プロット

用することは困難な範囲である。結果の一例を第7図に示した。多少上に凹の曲線がえられた。直線とみなして計算した結果は (6) 式からも知られるように  $x$  が小さいので、ほとんど Langmuir のプロットで求めた値と同じ程度の  $q_m, E$  がえられた。

#### 5. 結 言

このように吸着等温線の Langmuir プロットから求めた諸係数が吸着剤, 被吸着質の性質にある程度依存するが, それでも関連のある結果を与えることは, たいへんに興味あることで, 今後さらに多数の系について測定して, いっそう明確にしたいものである。

本研究の結果の一部は化学工学協会第28年会(昭38.3.31)に発表した<sup>6)</sup>ものである。試料の提供をうけた武田薬品工業KKに深謝の意を表する次第である。

(1963年7月24日受理)

#### 文 献

- 河添邦太郎: 生産研究, 2, 9, 385 (1950)
- Langmuir: Phys. Rev. 8, 149 (1916); J. A. C. S. 40, 1360 (1918)
- たとえば, 多羅間ほか: 工業触媒 (1963 日刊工業刊)
- 大芦・河添: 生産研究, 15, 3, 88 (1963)
- Brunauer, Emmett & Teller: J. A. C. S. 60, 309 (1938)
- 福田・河添・竹内: 化学工学協会第28年会要旨集 p. 147 (1963)