

炭化水素混合液の吸着による分離

福田 義民・河添 邦太朗

1. はし が き

工業的に使用される吸着剤はいろいろあるが、その中でシリカゲルは従来空気の脱湿、天然ガスの乾燥等に主として使用されていた。ところが N. B. S. の Mair によってシリカゲルが、特に芳香族炭化水素を選択的に吸着すること、またその他の炭化水素に対する吸着選択性に差のあることが発見され、これを利用する炭化水素混合物の分析法が発展させられてから、にわかには注目を惹くようになり、その性質を利用して工業的に芳香族を分離しようとする試みがいろいろと企てられるようになってきた。

われわれの研究室では、現在石油溜分中の芳香族炭化水素の連続吸着分離に関して中間試験的に研究を行っているが、その予備段階として数年来吸着剤の選択性やシリカゲル充填層による吸着分離等に関し研究を行って、連続吸着分離のための基礎資料を集めてきた。本稿にまとめたのはその中の充填層（固定層）による吸着の研究結果であり、この研究では主として Davison 社のシリカゲル 923 を使用し、また分離の対称の芳香族と飽和炭化水素混合物としてベンゼン—シクロヘキサン系、トルエン—*n*-ヘプタン系を使用している。Davison 社の 923 の性質は第1表のようである。

第1表 使用シリカゲルの性状
(Davison 社の Grade 923)

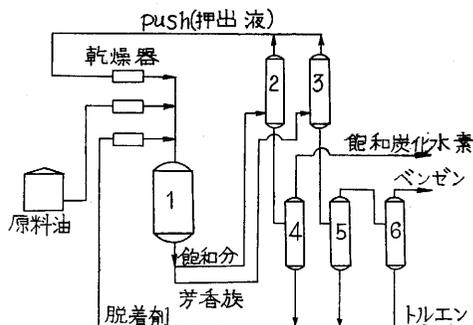
粒 度	100 ~ 200 メッシュ
真 比 重	2.125
充 填 比 重	0.66
細 孔 直 径	32 Å
表 面 積	500 m ² /g
細 孔 容 積	0.343 cc/g

シリカゲルの充填層を用いて芳香族を分離することはすでに工業的に実施されており、アロソープ法 (Arosorb process) と称している。われわれのこの研究はいわばこのアロソープ法の基礎研究とでもいうべきものである。まずアロソープ法について簡単に述べた後研究の概略を解説、紹介したい。

2. アロソープ法について

シリカゲルを充填した塔に、石油溜分その他芳香族を含む炭化水素の混合液をある程度加えて、その後に飽和炭化水素を押し出す液 (push) を加え、さらにつきに芳香族炭化水素を追い出す液 (脱着剤) を通すと、塔か

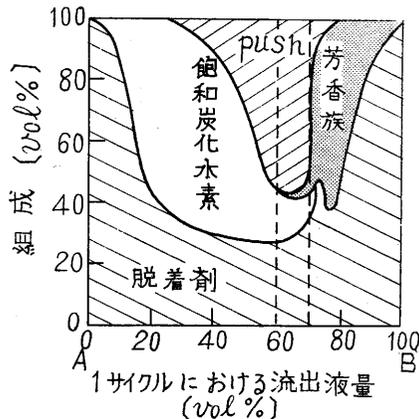
らまず飽和炭化水素が流出し、その後芳香族炭化水素が流出して両者は分離される。この分離法は Sun Oil Co. によって発展させられ、現在工業的に実施されているもので、アロソープ法という。その装置は概略第1図のよ



第1図 アロソープ法

うで、①がシリカゲルを充填した塔である。②~⑥は蒸溜塔で、push と飽和炭化水素の分離、脱着剤と芳香族との分離、ベンゼンとトルエンの分離等に使用されるのである。push としてはブタンあるいはペンタン、脱着剤としてはキシレン溜分が使用されている。

シリカゲルを充填した吸着塔から流出する液の組成の変化は第2図のようで、これは1サイクルにおける変化を示し、最後の脱着剤のみとなったところで新たに原料油を加え、前に戻るのである。使用シリカゲルの粒度は28~200メッシュ、充填層の高さ4~6m、液



第2図 アロソープ法における流出液の組成変化

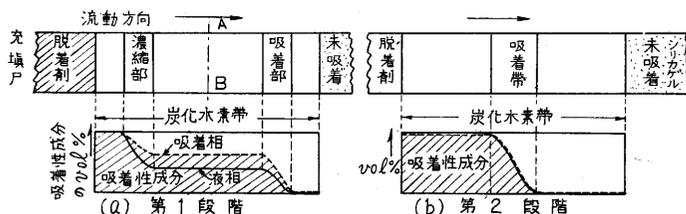
流速は 6cm/min 程度で、1サイクルの時間は、原液の吸着30min、push を通す時間 10min、脱着剤 40min、合計 80min 程度である。

このアロソープ法における push は溶出クロマトグラフィ (elution chromatography) における溶剤の役割を

果すものであり、脱着剤を使用して追出しを行うのは置換クロマトグラフィ (displacement chromatography) を行っていることであって、実験室で使用されるクロマトグラフィをたくみに組み合わせて工業的に応用したものがアロソープ法であるといえよう。

3. シリカゲルの充填層における炭化水素液の状態の変化

シリカゲルを充填した層に加えられた一定量の炭化水素液は、最初は均一な混合組成を持っているが、その後 push が加えられまた脱着剤で置換されて動いてゆくと組成が次第に変化し、やがて出口に達して流出する時には第 2 図のような組成となるのである。この状態の変化に主として関係するのは脱着剤であるので、炭化水素液を脱着剤によって押し進める場合をとりあげて状態変



第 3 図 シリカゲル充填層における炭化水素帯の状態変化

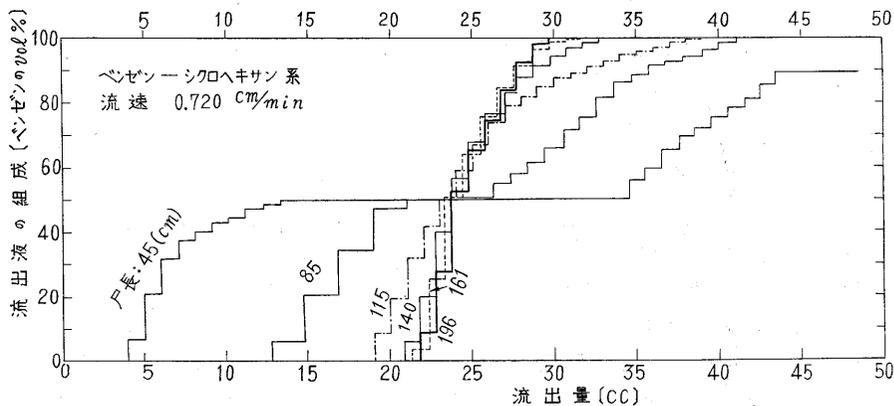
化を説明してみる。

その場合には一定量の炭化水素液は、ピストンか何かで押されるように脱着剤によって絶えず置換されて、シリカゲルの層を前に進む。この部分を炭化水素帯と名付けると、炭化水素帯の前端はその細孔に何も含まない新たなシリカゲルに接して、その細孔の中に炭化水素の一部が入る。炭化水素帯の後端では細孔の中の炭化水素が脱着剤によって追い出されて液相 (シリカゲル粒子間の空隙) に加わる。細孔の中の炭化水素を吸着相と呼ぶと炭化水素帯の中では吸着相は相対的には後向きに動き液相は前方に動く。すなわち吸着相と液相とが向流的に流れる状態が中で起っているわけである。

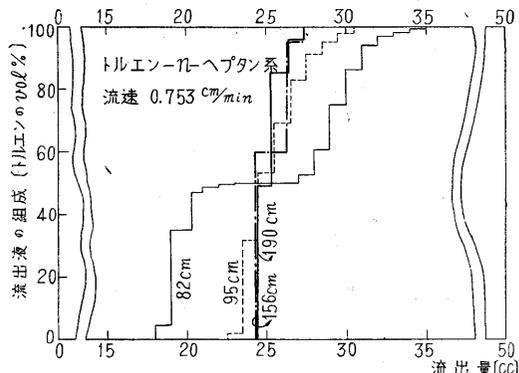
炭化水素帯がシリカゲルの充填層をある距離進むと、上に述べた機構によって第 3 図の (a) のような組成の分布を示すようになる。前の方から吸着性の小さい成分のみの部分、組成が変る吸着部、液相が原液組成のままの部分、また組成が変る濃縮部、最後に吸着性成分のみの部分というように続く。進んだ距離が少なければ、原液組成のままの階段部分が長く、距離が進むにつれて短

くなってゆく。この状態を第 1 段階と名付ける。充填層をさらに進むと原液組成の階段部分が消滅して前の方は非吸着性成分のみ、後の方は吸着性成分のみとなり、その中間に組成の変化する部分 (これを吸着帯という) が挿まれる。吸着帯は層を進むに伴ってその長さが短くなるが次第に一定の値に近づき、その後は炭化水素帯では相変わらず液相と吸着相が向流に動いているが、組成の場所的な分布は変らない定常状態に達するのである。定常状態における組成の分布は第 3 図の (b) のようで、これを第 2 段階と名付ける。

以上を実験結果によって示すと第 4 図のようで、この図はベンゼンとシクロヘキサンのおおのが 50vol% の混合液 50cc を原液として使用し、充填層の長さが 45~196cm の場合の流出液の組成を示している。これらは流速を同一にとった場合の結果であるから、充填層が十分長いときの途中の各断面を通過する組成を表わすもので、炭化水素帯の組成が層の中を進むにつれて組成が変化することを示している。45cm、85cm の場合には原液組成の階段部分が存在し、196m のあたりではほとんど組成の変化が見られない。また同様な結果をトルエン-n-ヘプタン系についても



第 4 図 シリカゲル充填層の層長を変えた場合の流出液組成曲線の変化 (1)



第 5 図 層長を変えた場合の流出液組成曲線の変化 (2)

示した。(第5図)

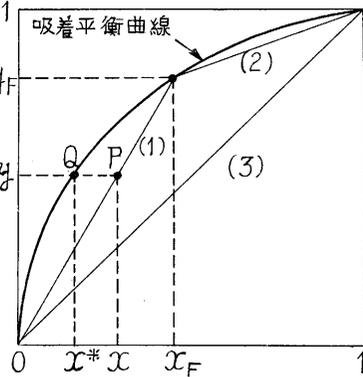
第4図, 第5図における流出液の組成は, 流出液を一定量ずつ分割採取して屈折率により測定したので, 組成曲線が階段状に表わされている。また脱着剤としてはメタノールを使用している。

4. 吸着帯の長さ

上のような第1段階の吸着部や濃縮部の長さ, また第2段階の吸着帯の長さが任意の操作条件に対しどの程度の値になるかということは, 分離の効率に関係するのであらかじめ判ることが望ましい。

a. 操作線について 第3図に示した第1段階の吸着部, 濃縮部, 第2段階の吸着帯はそれぞれ組成が長さ方向に変わる部分であるがその分布状態は一定のままで層の中を移動する。もちろんそのような一定状態になるまで過渡状態を経るのではあるが, いったん形成されればその後はそのまま層の中を移動する。その場合の吸着相すなわち吸着剤の細孔中の液の組成と液相の組成の関係を操作線というが, 操作線を図で表わすと第6図のよう

で x は液相の組成 (吸着性成分の容積分率で表わす), y は吸着相の組成 (同じく吸着性成分の容積分率で表わす) を表わし, (1) の直線は第1段階の吸着部, (2) の直線は同じく濃縮部, (3) の直線は第2段階の吸着帯の操作線である。またこの図の吸着平衡曲線は吸着剤が溶液と互に平衡にあるときの液の組成と吸着相の組成との関係を表わすものである。第1段階の階段部分では液相と吸着相が平衡にあると考えられるから, 図の x_F が原液の組成を表わすと y_F は階段部分の吸着相の組成を示すわけである。



第6図 平衡曲線と操作線

上の3本の操作線を式で表わすと

- (1) 第1段階の吸着部の操作線

$$\frac{x}{x_F} = \frac{y}{y_F} \dots\dots\dots (1)$$
- (2) 第1段階の濃縮部の操作線

$$\frac{1-x}{1-x_F} = \frac{1-y}{1-y_F} \dots\dots\dots (2)$$
- (3) 第2段階の吸着帯の操作線

$$x = y \dots\dots\dots (3)$$

b. 移動単位数と H. T. U. について 操作線は上述

のように液相と吸着相との関係を示すもので, 例えば,

(1) の線上の P 点は第1段階の吸着部のある断面 (P断面とする) における吸着相の組成が y で液相の組成が x であることを示す。一方この y に平衡な液組成は平衡曲線から Q 点で示されその値は x^* である。

液相から吸着相へ吸着性成分が移る速度は $x-x^*$ に比例するとし, 断面 P において単位時間に単位断面積当り吸着性成分の移動する量 N [cc/min・cm²] は

$$N = K_L a_v (x - x^*) dz \dots\dots\dots (4)$$

これは微小長さ dz [cm] についての移動量で, この式の K_L は粒子の周囲の液境膜における物質移動と粒子内の拡散の両者を考えた総括の物質移動係数, a_v は充填層の単位容積中の粒子の表面積 [cm²/cc] で, $a_v dz$ は微小部分の単位断面積当りの粒子表面積である。

いま考えている P 断面は炭化水素帯の速度 u [cm/min] でもって常に動いているが, 炭化水素帯の液相はさらに相対的に

$$L = u r V_p \text{ [cm/min]} \dots\dots\dots (5)$$

の速度でその P 断面を前の方を通過している。r はシリカゲルの充填密度 [g/cc], V_p は細孔の容積 [cc/g-シリカゲル] で, $r V_p$ は充填層の単位容積の有する細孔容積を表わす。液相が dz の距離動いて吸着性成分が dx 減少するから (4) 式から

$$L dx = K_L a_v (x - x^*) dz \dots\dots\dots (6)$$

$K_L a_v$ は組成に対し一定と考えて (6) 式は

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x - x^*} = \frac{K_L a_v}{L} (Z_2 - Z_1) \dots\dots\dots (7)$$

Z_1, Z_2 は液相組成がそれぞれ x_1, x_2 であるような位置を表わす。すなわち式 (7) で吸着部における組成と位置の関係が示されるから, ある 0 に近い組成を x_1 , x_F に近い値を x_2 としてそれらの組成の間の距離 Z_a でもって吸着部の長さを表わすとすると

$$Z_a = \frac{L}{K_L a_v} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x - x^*} = H_{OL} \cdot N_{OL} \dots\dots (8)$$

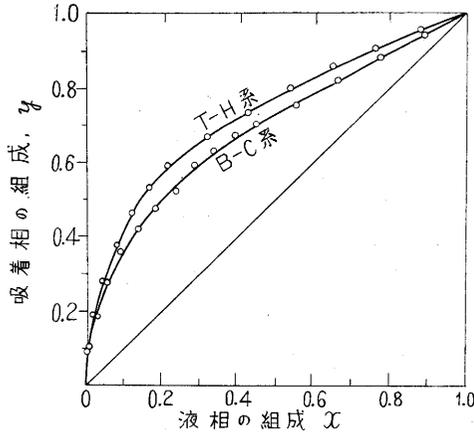
$$N_{OL} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x - x^*} \dots\dots\dots (9)$$

N_{OL} は総括の移動単位数 [—], H_{OL} は総括の H. T. U. (1 移動単位当りの長さ) [cm] である。同様な形で濃縮部の長さ, ならびに第2段階の吸着帯の長さが表わされる。ただし濃縮部においては x_1 は x_F に近い値, x_2 は 1 に近い値であり, また第2段階では x_1 が 0, x_2 が 1 に近い値である。

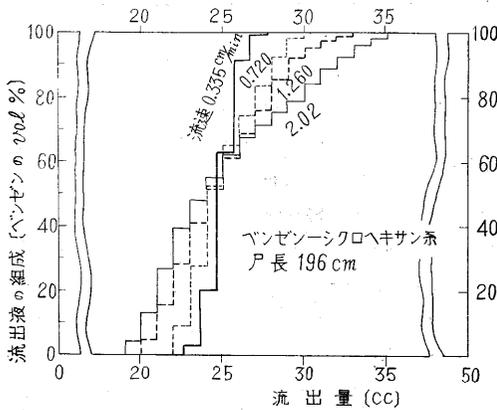
x^* は吸着相に平衡な液組成であって操作線から第6図のようにして求めることができるから, N_{OL} の値は任意の x_1, x_2 に対し計算できる。したがって H_{OL} の数値が実験的に各種の条件に対して決定されておれば Z_a をあらかじめ計算することができる。

c. H_{OL} の実験値 第 7 図にベンゼン-シクロヘキサン系, トルエン-n-ヘプタン系の吸着平衡 $x-y$ 曲線を示した。これは種々の組成の混合液にシリカゲルを混じて振盪し組成の変化より算出したものである。

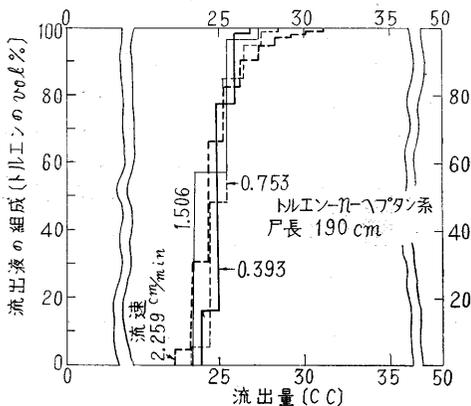
第 8 図, 第 9 図は同一の長さのシリカゲル層を用いて炭化水素帯の移動速度 u を変えた場合の流出液の組成曲線である。これらの図以外においても, すべて流速と



第 7 図 吸着平衡曲線



第 8 図 流出液組成曲線の流速による変化 (1)



第 9 図 流出液組成曲線の流速による変化 (2)

して炭化水素帯の移動速度 u をとっている。元来物質移動速度は粒子に対する液の流速によって影響されるものであるから, u の値にさらに炭化水素帯内の液相の流速を考慮すべきであるが, 合計の流速 (空塔速度) が

$$\epsilon u + L = (\epsilon + \gamma V_p) u$$

となるから簡単のため u を代用した。

第 4 図, 第 5 図の結果から層の長さが 190cm 程度になると, だいたい第 2 段階の定常状態に達することが判明しているから, 第 8 図, 第 9 図の結果からつぎのように (8) 式に基づいて各種の流速に対する H_{OL} の数値を計算することができる。

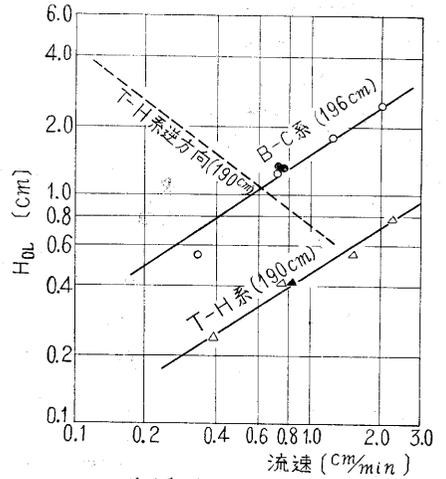
基準の組成として $x_1=0.10$, $x_2=0.90$ をとると, 第 7 図の平衡曲線および (3) 式の操作線を用いて N_{OL} の値として

B - C 系	3.89
T - H 系	3.29

また第 8 図, 第 9 図において組成が 0.10 から 0.90 に変る間の流出量より, 移動速度 u を用いて炭化水素帯におけるそれらの組成の間の距離 Z_a を算出することができる。

これら N_{OL} , Z_a からの H_{OL} の計算値を u に対して点綴すると第 10 図の結果が得られた。すでに述べたように一般的にいえば K_L は流速によって影響をうけるが, 粒内の拡散が遅い場合には流速によって変らない。この図で見る

と H_{OL} 対流速の関係は直線の傾斜が B-C 系ではやや 1 に近く, T-H 系では 0.7 程度であるから, B-C 系では粒内拡散の抵抗が大



第 10 図 流速対 H_{OL}

きく, T-H 系では液境膜における物質移動が律速であると推察される。

第 10 図には同様にして第 1 段階の吸着部の測定値から得た H_{OL} の数値をとったが, 第 2 段階のデータとよく一致している。

5. 充填層の所要長さ

つぎに充填層の長さがどの程度必要かについて検討してみる。いったん第 2 段階の定常状態に達すればこれ以

上分離がシャープになることはないから、充填層の長さとして一定限度以上は必要でない。この値として上の場合には約 190cm であった。

実際問題としては、その前の第1段階の原液組成を示す階段部分が消失する点で差支えないものと考えられる。この点から第2段階にいたるまでは、実験結果によれば相当の層長を要するので、むしろ充填層の所要長さとしてここに目安をおくべきであろう。

この場合には、第3図(a)のように階段部分に AB 面を仮定すると、この面を通る吸着相の組成は y_F 、液相の組成は x_F で、それらの液量は、断面積を S [cm²] とすると、ともに $LS=uvV_pS$ [cc/min] である。したがって AB 面が Z なる距離進むと、つぎの N [cc] だけ吸着性成分が AB 面を通して後方に運ばれる。

$$N = Z\gamma V_p S (y_F - x_F) \dots\dots\dots (10)$$

この量が最初の吸着性成分 Vx_F のうち階段部分を通して後方に運ばれるべき量

$$Vx_F (1 - x_F)$$

に等しくなればよいから (実際にはこれよりおよそ吸着部の幅だけ少なくてもよい)

$$Vx_F (1 - x_F) = Z\gamma V_p S (y_F - x_F)$$

すなわち

$$Z = \frac{Vx_F(1-x_F)}{\gamma V_p S (y_F - x_F)} \dots\dots\dots (11)$$

V は最初の炭化水素混合液の全量である。この (11) 式の Z によって 階段部分がなくなるために必要な充填層の長さが得られる。

またある一定距離炭化水素帯が進むまでに面 AB を通った吸着性成分の量 N を、第4図、第5図のごとき階段部分のある実験値から求めれば、 x_F に対する平衡値 y_F を (10) 式によって計算できる。第4図と第5図の結果から $x_F=0.50$ に対する y_F の数値を求めると

B - C 系	0.734
T - H 系	0.774

であって第7図の結果とよく一致している。

6. 流動方向の影響

以上の実験値はすべて炭化水素帯を下から上に押し上げた場合の結果である。これを逆方向に上から下に通すと各成分の比重の差の影響が現われる。とくにトルエン-n-ヘプタン系では 20°C でトルエン 0.866, n-ヘプタン 0.684 と相当に開きがあるのでその影響が著しい。

第11図にこの系において流動方向が下向き、上向きの場合の炭化水素帯の状態ならびに層長がそれぞれ 110 cm, 100 cm における流出液の組成曲線を流速に対して示した。この場合下向きの方が全般に吸着帯が拡がり、しかも流速が遅い方が却ってこの傾向が顕著になる。これを H_{OL} の値にして示すと第10図の破線のように流速との関係が上向きの場合と変る。

この現象は下向きの場合比重の大きいトルエンが密度差によって下の n-ヘプタン部分に混合することを意味するものであり、したがって流速が早くなるとこの影響は小さくなるはずである。第10図からだいたい $T-H$ 系では 2 cm/min 以上であれば流動方向を考慮しなくてよいと考えられる。

7. 結 び

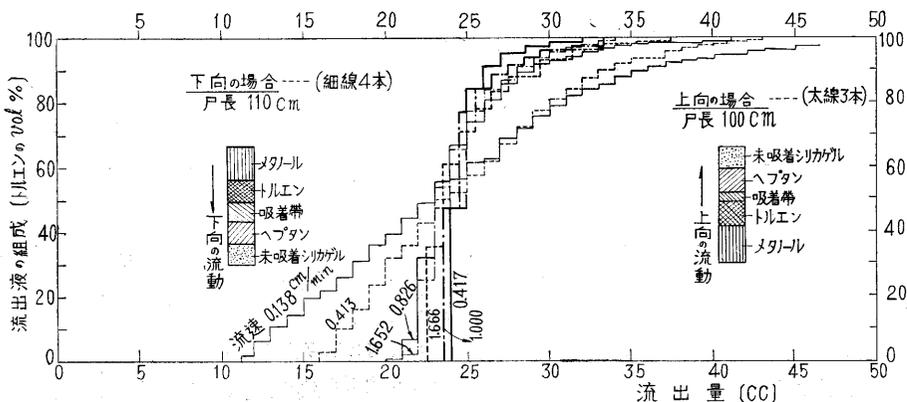
以上の研究結果から結論を求めると

1. (11)式によってシリカゲルに充填層の所要の長さを決めることができる。
2. (8)式から第1段階の吸着部と濃縮部の長さおよび第2段階の吸着帯の長さを決定することができる。
3. その際の H_{OL} としては第10図の結果を使用すればよい。ただし粒度が変わればその数値は異なる。
4. 流速の小さい場合は分離すべき成分の密度によって流動方向を決めるべきである。
5. 物質移動速度に対し $B-C$ 系では粒内拡散抵抗が大きく影響し、 $T-H$ 系では粒外液境膜における拡散が支配的である。

以上研究の概略を紹介したが、今後さらに粒度の異なったシリカゲルを使用して H_{OL} と粒度の関係を求めることが必要であろう。

稿を終るに当たり本研究の実施に多大の協力をいただいた有吉繁樹君に深く感謝の意を表す次第である。

(1957. 12. 12)



第11図 流動方向の影響 (トルエン-n-ヘプタン系)