



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	”モレキュラー・シーブ”のガス分離能と吸着特性について
Author(s)	高木, 徳二
Citation	觸媒, 16, 1-7
Issue Date	1959-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30400
Type	departmental bulletin paper
File Information	16_P1-7.pdf



“モレキュラー・シーブ” のガス分離能と 吸着特性について

高 木 徳 二

(東京工業大学)

(昭和34年2月4日受理)

The Power of Gas-separation and the Property of Gas-adsorption of “Molecular Sieve”

Tokuji TAKAGI

(Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo)

Abstract

The excellent power of “Molecular Sieve” for separation of gas mixture has been examined gas-chromatographically. The power has been discussed with the adsorption data obtained from the experiment of adsorption of each gas by “Molecular Sieve”.

It has been concluded that the separation of gas mixture by “Molecular Sieve” can be explained on the basis of the adsorption process, but not on any kind of diffusion. The complete capture of *n*-butane by “Molecular Sieve-5A” from a mixture of *n*-butane and *i*-butane has been attributed for the predominance of the former in heat and capacity of adsorption. Confirming that both heats obtained from gas-chromatography and adsorption are coincided, the applicability of gas-chromatographic method to adsorption has been also suggested.

§1. 緒 言

最近、優秀なガス分離剤として、“モレキュラー・シーブ”なるものが宣伝され、既に賞用されている¹⁾。“モレキュラー・シーブ”は、水熱合成によつてゲル状アルミノ珪酸ソーダを結晶化したもので、実験式、 $\text{Me}_{12/n}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot (27 \sim 30\text{H}_2\text{O})$ なる組成をもつ。Meがナトリウムであるものを“4A”，ナトリウムの1/3以上がカルシウムで置換されたものを“5A”と附称する。“4A”，“5A”は、それぞれ、直径4Å，5Åの均一細孔群より成り、それぞれ、4Å，5Å直径を境とする“分子ふるいわけ”効果を示すものと説明されている。例えば，“5A”によつて*n*-ブタンと*i*-ブタンの混合物は完全に分離されるが、これは*n*-ブタン(分子直径4.89Å)は5Å細孔内に捕促されてしまうが、5Åより大きな*i*-ブタン(分子直径5.58Å)はそのなかに入つて行けないからであると説明されている。

1) 例えば、次の紹介：原 伸宜，化学と工業，10，63 (1957)。

固体による混合ガス分離操作が、従来、固体の成分ガスに対する選択的吸着現象を基礎にして考えられてきた事情からすれば、かかる機械的ふるい別効果は一見して、奇異なものと思わざるを得ない。しかし、“モレキュラー・シーブ”の発明者、Barrer の広汎な研究²⁾を見ると、多くのガス混合物の分離が、すべて分子直径の差異によつて割り切られている。いうまでもなく、特定固体が特定混合ガスを分離するということは、混合ガスが固体と接触して適当時間後に、成分ガスのどれかが著しく固体側に移行すること、すなわち、選択的吸着現象がおこることである。吸着現象が吸着ガス分子の直径のみによつて律せられるということは一般の常識に反する。一步ゆずつても、吸着の難易や吸着量の大小と分子直径との間に特定な関係があるとは想像し難い。

そこで、“モレキュラー・シーブ”による分離現象を明らかにする目的で、市販“モレキュラー・シーブ”“5A”，“4A”につき、酸素、窒素、メタン、一酸化炭素、*n*-ブタン、*i*-ブタン等の混合ガスに対するその分離能をガスクロマトグラフを利用して実験的に規定しつつ、一方静的な吸着測定により対応する吸着挙動を明らかにし、両者の相関関係を検討した。以下その結果について報告する。

§ 2. 実験方法並びに実験結果

1. ガスクロマトグラフを用いるガス分離能の測定

よく知られているように、ガスクロマトグラフによるガス分析は適当な充填剤カラムに対するガス特有の通過時間(保持時間と称する)の差異を利用しておこなわれる。ガス分離との関連で見れば、成分ガスの通過時間に大きな差異を与える充填剤が良い分離能を持っているわけである。そこで、対象分離剤をカラム充填剤とし、混合ガス成分の保持時間を明確に知ることによつて、その分離能を簡単かつ定量的に規定することができる。保持時間は、ガス注入後流出ピークの頂点が出現するまでの時間とする。

特定ガスの保持時間は、そのガスクロマトグラムにおける流出ピークが鮮鋭な対称型を示す時には、充填剤に対する吸着熱等と次の関係があることが知られている³⁾。

$$R_t/R_0 = 1 + K \quad (1)$$

$$K = C_s/C_g = K_0 e^{E/RT} \quad (2)$$

R_t : 保持時間

R_0 : キャリヤーガスの保持時間

C_s : カラム単位長さ当りの吸着分子数

C_g : カラム単位長さ当りの気体分子数

E : 吸着熱*

各温度における R_t を実測し、 R_0 を知れば上式によつて K を評価することが出来る。

カラム充填剤として用いた“モレキュラー・シーブ”“4A”と“5A”は何れも直径 3.2 mm のペレット状市販品を 30~40 メッシュに粉碎し、空気中で 300°C, 2 hr 乾燥したものである。これを内径 5 mm, 長さ 2 m のカラムに充填する。キャリヤーガスは水素でその流速は 30 cc/min であり、測定温度は 36~136°C のはんいである。

* 厳密には吸着エネルギーであるが、事実上大差ないから区別しない。

2) R. M. Barrer: Discussion Faraday Soc., 7, 134 (1949).

3) W. K. Hall and P. H. Emmett: J. Am. Chem. Soc., 79, 2091 (1957).

a. “5A”, “4A” について得た各ガスの保持時間の主なものを第1表に示す。

第1表 各ガスの保持時間

ガス	分子直径*) (Å)	保 持 時 間			R_t (min)	
		温度 (°C)	“5A”			“4A”
			36	55	136	35 140
酸素	2.8		2.62	2.02	1.15	0.45 0.40
窒素	3.0		5.65	3.55	1.30	0.45 0.40
メタン	4.0		9.37	5.90	1.87	0.45 0.40
一酸化炭素	3.6		25.67	12.22	2.02	0.45 0.40
		温度 (°C)	37	55	121	34 120
n-ブタン	4.89		∞**)	∞	∞	0.73 0.35
i-ブタン	5.58		8.00	3.24	0.90	— —

*) 短軸方向の値にして, R. M. Barrer, Bren. Chem. **35**, 325 (1954) の掲げたもの。ただし, 一酸化炭素値は R. B. Bird ら Trans. Am. Soc. Mech. Engrs. **76**, 1011 (1954) より。

**) ∞ は測定時間内 (約 30 分) にピークが出現しなかったことを示す。

尚, “5A” において n-ブタンはこの温度範囲では常に流出ピークが出現しなかった (但し観測 30 分まで)。

b. “5A” について各ガスの K の対数を $1/T$ に対して図示したものが第1図である。但し, ここで用いた K の値は, カラム入口圧と出口圧との差がないときの値に, キャリヤーガス流速はカラム温度により変化するからそれを基準温度 (常温) の値に, James ら⁴⁾ の次式によつて, 補正を施した R_t と, 同様補正して得たヘリウムの値を R_0 として, (1) 式に用い算出したものである。

$$\frac{R_t}{R_0} = \frac{T_0}{T} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{(p_i/p_0)^3 - 1}{(p_i/p_0)^2 - 1}$$

R_t : 測定した保持時間

R_0 : 補正された保持時間

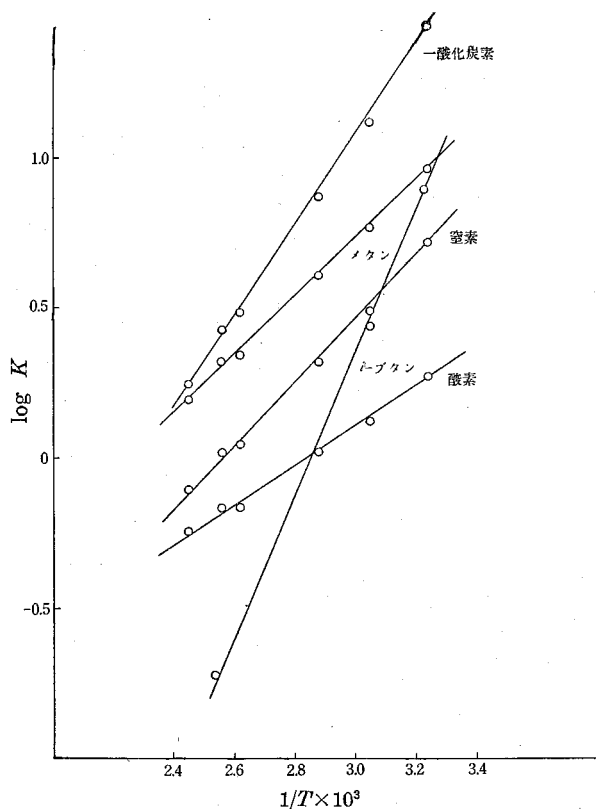
T : カラムの温度

T_0 : カラム出口の温度 (常温)

p_i : カラム入口の圧

p_0 : カラム出口の圧 (常圧)

4) A. T. James and A. J. Martin: Biochem. J. (London.), **50**, 679 (1952).



第 1 図 K と温度との関係: “モレキュラー・シーブ” “5A”

第 1 図の勾配から算出した吸着熱 E_G を第 2 表に示す。

第 2 表 “5A” に対する吸着熱 E_G

ガ	ス	E_G (Kcal.)
酸	素	3.16
窒	素	4.72
メ	タ	4.39
一	酸	6.95
i-ブ	タ	11.31

c. 第 1 表から判るように分子直径と保持時間とは特定の関係に無い。

d. “4A” については、酸素、窒素、メタン、一酸化炭素は殆んど素通りである。即ち、同時に出てくる (第 1 表)。

ここに注目すべきことは、 $4 \text{ \AA}$ よりも分子直径の大きい、即ち $4.89 \text{ \AA}$ の n -ブタンは、低温において遅く出てくることである。このことは緒言に紹介した Barrer の所説に反する。

2. 静的吸着測定

使用した装置は定容吸着装置であるが、 n -ブタン、 i -ブタンには、水銀カットをつけた定容吸着装置を使用した。

試料“モレキュラー・シーブ”“4A”，“5A”は前と同様に30～40メッシュ、空気中で300°C，2 hr 乾燥し，さらに吸着前に300°C，1 hr， 10^{-2} mm Hg で脱気処理を行つたものである。何れも約0.5 gを用いた。測定は，温度，-20°Cと18°C，平衡圧，約600 mm までの範囲で行つた。

a. B.E.T. 法による表面積の測定

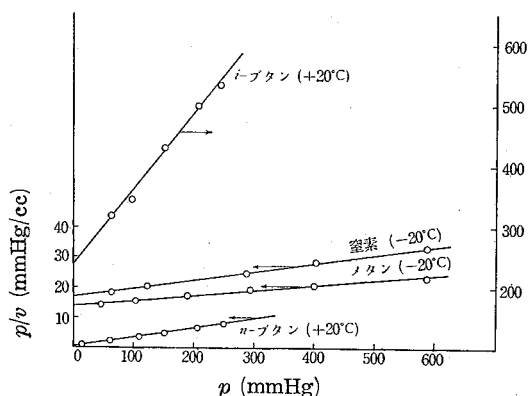
常法により，窒素を用い液体窒素温度で比表面積及び単分子吸着量 v_m を測定した。結果は第3表のごとく，“4A”と“5A”とは甚だしく比表面積を異にしていることが判つた。

第3表 “4A”，“5A” の表面積と v_m

	比表面積 (m ² /g)	v_m (cc/g)
“4A”	9.0	2.1
“5A”	454	104

b. “5A” による吸着平衡

“5A”について，窒素，メタン，*n*-ブタン，*i*-ブタンの吸着測定を行つた。得られた結果をLangmuir プロット，即ち，平衡圧 P ，吸着量 v として P/v 対 P 表示によつて示したものが第2図である。



第2図 Langmuir プロット：“モレキュラー・シーブ” “5A”

図で見るように，良い直線関係を示す。故に，各等温線は $v=abp/1+ap$ なる Langmuir 式で表わしうることが判る。第2図から求めた a ， b を第4表に示す。

第4表 “5A” に対する a ， b 並びに吸着熱 E_A

ガ ス	a	b (cc/g)	E_A (Kcal.)
窒 素	0.0018	34.5	5.1
メ タ ン	0.0014	53.1	4.5
<i>n</i> -ブ タ ン	0.1962	31.8	—
<i>i</i> -ブ タ ン	0.0053	0.8	—

c. 吸 着 熱

-20°C と 18°C の吸着等温線に Clausius-Clapeyron 式を適用して求めた吸着熱, E_A を第 4 表に示す。

d. “4A” に対する吸着熱

“4A” についての吸着測定結果より同様にして求めた吸着熱は第 5 表に示すように “5A” と大きな差はなかつた。

第 5 表 “4A” に対する吸着熱 (Kcal.)

窒	素	5.0
メ	タ	3.5

§ 3. 考 察

以上の実験結果について次のような考察を行う。

1. 流通によるガス分離の機構

さきに述べたように充填剤カラムに対する成分ガスの通過時間, 即ち, 保持時間に差があることが分離能があることである。保持時間の短いほど流出速度大である。いま何等かの拡散過程によつて流出速度が律せられているものとすれば, 速度の温度変化或いは近似的に K のそれは $T^n (n \approx 1)$ となつていべきである。しかるに実験事実, 指数函数型, $K = K_0 e^{E_A/RT}$ であり, しかも, E_A は吸着測定によつて得た吸着熱値 E_A に近い値であつた*。従つて, 細孔内への出入という拡散過程における難易による分離ではなくて, 成分ガスは吸着平衡を保ちつつ流出しその吸着における難易が分離現象を支配していると云うべきである。

2. ガスクロマトグラフと吸着との関係

ガスクロマトグラムにおける流出ピークが鮮鋭かつ対称型であるときには, カラム単位長さ充填剤あたりの吸着分子数, C_s は気相分子数, C_g に比例している [(2) 式]。かかる吸着状況は Langmuir 式にあつては初期吸着, $v = abp$ である。これは見かけの一致ではなく, 気相分子数増加に伴ない, 流出ピークが対称型から外れテーリング (裾を引くこと) を起すことから, 対称ピークが現われているさいは Langmuir 吸着の初期吸着が起つていると見て差支えない。従つて

$$K = C_s/C_g \propto ab = a_0 b e^{E_A/RT} \quad (3)$$

なる関係が成立している。 b は Langmuir 吸着における飽和吸着量, 大ざつぱに云えば, B.E.T. 法で求められる単分子吸着量 v_m に等しいものである。

3. “4A” と “5A” の分離能の差異

窒素, メタンに対する E_A は “5A” と “4A” とで大体等しい。しかし, B.E.T. 法によつた v_m には数十倍の開きがあつた。(第 3 表) 測定した全ガスに対して “4A” は全く不活性 (保持時間が殆んど R_0 に等しい。第 1 表) であつた事実は, “4A” と “5A” とで吸着状態にさせた差はない (a_0 がちがわない) であろうから, a には大差なく全く b 即ち表面積が小さいことに基づくと考えることが出来る。

* やや E_A は E_A より小さい。この理由はキャリアーガスとして用いた水素の吸着に基づくものとして理解できる (近日発表予定)。

4. *n*-ブタンと*i*-ブタン混合物の完全分離

従来云われてきたような、“5A”の*n*-, *i*-両ブタンに対する顕著な挙動は本実験に於いても確認された。即ち、本実験状況では、混合物をガスクロマトグラフに注入すると、*i*-ブタンはやがて流出するが、*n*-ブタンは流出してこなかった。完全に分離されているわけである。それぞれの吸着測定による *ab* 値を比較すると、*n*-ブタンのそれが *i*-ブタンのものの 1450 倍となつてゐる。2. の議論が正しければ、近似的に *n*-ブタンの保持時間は *i*-ブタンの 1450 倍でなければならない。*ab* 値は 20°C の等温線のものであるがやや高い 37°C で *i*-ブタンの保持時間は 8.00 分であつた。37°C で *n*-ブタンの推定保持時間は、 $8 \text{ 分} \times 1450 = 11600 \text{ 分} \div 8 \text{ 日}$ となる。ガスクロマトグラムの観測はわずか最大 30 分までであつたから、*n*-ブタンの流出が見られなかったことは至極当然であつた。

次に、両者の *a* 値を比較してみると *n*-ブタンのそれは約 40 倍、*b* にあつても約 40 倍であつた。この二つの比は若干興味のあることである。質的に“5A”は *n*-ブタンに対しより活性である。即ち、*a*₀ が同じと仮定すれば約 2 Kcal 吸着熱が大きいだけでなく、量的に、即ち、有効表面積も大である。5 Å 程度の入口を有する細孔群の内表面が相当在り、しかも *n*-ブタンの吸着熱は *i*-ブタンより 2 Kcal も大であるため、総合結果として *n*-ブタンの保持時間が大となると理解すべきであろう。勿論、拡散過程を前提とする Barrer の所説のままでは現象を説明できない。

§ 4. 総 括

“モレキュラー・シーブ”のガス分離能をガスクロマトグラフによつてしらべると共に、静的吸着実験をおこなつた。両結果を比較検討し、次の結論を得た。

“モレキュラー・シーブ”のガス分離能は選択的平衡吸着によるものであり、何らの拡散過程にもとづくものではない。特に“モレキュラー・シーブ”“5A”による、*n*-ブタンと*i*-ブタンの完全分離は、両者の吸着熱、並びに有効表面積における著しい差異にもとづくものである。

ガスクロマトグラフの保持時間の温度変化より求めた吸着熱は吸着等温線より得たものとはほぼ一致する。

終りに、御懇切な御指導をいただいた斯波忠夫教授、終始多くの御討論と御批判を寄せられた慶伊富長助教授、並びに御援助いただいた雨宮良三氏に深謝します。