

氏名(本籍)	小 沢 泉 太 郎 (山梨県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工博第297号
学位授与年月日	昭和46年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学位論文題目	高圧ガスの物理吸着に関する研究 (主査)
論文審査委員	教授 荻野 義定 教授 前田 四郎 教授 斎藤正三郎 教授 岩崎 広次

論 文 内 容 要 旨

1 緒 言

化学工業をはじめ種々の分野において、気体の分離、精製にガスの物理吸着が利用されている。これらの工程を適度の加圧下で行なった場合、装置が小型化される、吸着容量が増加する、場合によっては選択性が向上するなど、経済的に有利となる場合も少なくない。これに対して、ガス吸着に関する基礎研究の分野を見ると、大気圧以下の低圧領域における研究は多数の気体-固体系にわたって広範囲になされているが、高圧下における吸着量測定では高密度気体を取扱うことに起因する技術的困難のため、その研究例は少ない。このような事情を考慮し、本研究では気体、固体を種々変えて吸着量を広い圧力範囲にわたり測定し、高圧ガス吸着を利用する際に必要な基礎的知見を得ることを目的とした。

2 高圧ガスの吸着に関する従来の研究

この章では高圧ガスの吸着に関する従来の研究を概観し、高圧下で吸着等温線に現われる極大の取扱いにおける問題点を指摘した。すなわち、実験的に求められる見掛けの吸着量 ΔN_a はいわゆる表面過剰量であり、吸着相中に存在する全ガス量すなわち真の吸着量 ΔN_t との間には次式の関係がある。

$$\Delta N_a = \Delta N_t - d_g \cdot V_g \quad (1)$$

ここに d_g は吸着平衡時の気相の密度、 V_g は吸着相の容積である。

d_g の値が小さい低圧下では ΔN_a と ΔN_t はほぼ等しく、 ΔN_a は d_g の増大とともに増大するが、高圧下で ΔN_t が飽和に達し、あるいは飽和に近づいて増加の程度が小さくなった場合には (1) 式右辺等 2 項の寄与により ΔN_a は d_g の増大と共に減少することになる。高圧下で吸着等温線に極大が現われる理由については上記の通りで各研究者の見解はほぼ一致しているが、実測の ΔN_a から ΔN_t を求める方法については必ずしも一致が見られていない。

3 高圧下におけるガス吸着量測定方法

高圧ガスの吸着量測定には試作した定容法および定圧法の二つの装置を用いた。

定容法とは吸着測定系の容積を一定に保ち吸着にともなう圧力降下から吸着量を求める方法である。本研究で測定した吸着等温線の大部分、すなわち N_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 CO_2 、 C_2H_6 、 SO_2 の活性炭、シリカゲル、アルミナ上への吸着量は定容法装置によって求めた。この装置の吸着室は二個のステンレス製肉厚円筒を組合せたもので、吸着媒を入れる下室とはじめに高圧ガスを導入する上室の間を焼鈍した銅板で仕切っておき、吸着開始の際にこれに穴をあける方法により、上下室間のガス洩れによる誤差を防ぐように配慮されている。また圧力の測定は、ガスピペットを用い吸着室内から一定容積のガスを採取してそのモル数を求め、 $P-V-T$ 関係の文献値を用いて計算により圧力を求める方法により、一次圧力計を使用せずに装置を簡略化した。

測定結果の再現性、および使用した測定器の精度から、吸着量測定結果に含まれる誤差を推定した結果、この装置は最高平衡圧力 200 atm 、気相の密度約 10 mol/l までの範囲で吸着量を精度よく測定可能であることがわかった。

つぎに定圧法とは吸着にともなう装置内の圧力減少を補償してこれを一定に保つに要する測定系の体積減少から吸着量を求める方法である。測定法の異なる装置によって得られる結果を比較する方法は、測定が技術的に困難な場合のデータの健全性の確認にしばしば用いられる方法であり、 SO_2 の吸着量をこの装置によっても測定し、定容法による結果と比較した。

吸着媒試料はいずれも市販品を、1～2 mmに破碎して用いた。またガスは99.5%以上のものをシリカゲルを充填した精製管を通して使用した。

4 測定結果

同一の気体-固体の組合せでの吸着等温線の測定では、同じ吸着媒を繰返し使用したが、各吸着実験の前に300℃、10時間の真空排気を行なうことにより測定結果に良い再現性が得られた。

また定容法、定圧法の二つの装置によって測定されたSO₂の吸着量はほぼ一致していた。

吸着平衡到達時間は、最も速いN₂で1～5分、最も遅いSO₂で30～60分の範囲にあった。また各ガスとも吸着開始後2～3分で平衡吸着量の70～90%まで吸着が進行し、かなり速い吸着といえる。さらにあまり顕著ではないが高圧程吸着平衡到達は速くなっていた。

測定を行なった温度、圧力範囲でN₂、CH₄、SO₂の吸着量はフガシチーと共に単調に増大していたが、C₂H₄、CO₂、C₂H₆の吸着等温線には極大が観測され、この場合高圧部分と低圧部分では吸着量の温度依存性が逆転するなど複雑な現象となっていた。気体の種類が一定の場合、吸着量の多い順序は活性炭>シリカゲル>アルミナの順であり、一方吸着媒が一定の場合にはSO₂>C₂H₆、CO₂、C₂H₄>CH₄>N₂の順で、これは臨界温度の高い順序とほぼ一致していた。

5 各種吸着式の適用

測定結果に対する考察のまず第一に、それらがどのような型の吸着式で表現できるかを検討した。この際、高圧下では実測される見掛けの吸着量 ΔN_a と吸着相中に存在する全ガス量 ΔN_t の差が大きくなり、2で述べたように実測の吸着等温線にしばしば極大が出現する。実際、4で述べたように本研究の測定結果にも極大を有する等温線が多数得られている。一方、従来低圧領域における吸着研究で提出されている吸着理論、モデルは ΔN_t を対象としている。換言すれば従来用いられている吸着式中には極大を有する吸着等温線を記述できるものは無い。そこで、これら低圧における研究結果を高圧領域へ拡張適用するに当たっては、まず ΔN_a から ΔN_t を求める方法すなわち V_g （あるいは吸着相の密度 d_g ）の取扱いが検討されねばならない。

そこで、使用した吸着媒の細孔構造に関する知見を得るため、液体窒素の沸点における窒素ガスの吸着量を測定し、B.E.T法により表面積を、相対圧0.967における吸着量から半径300Å以下の細孔容積を求め、さらにこれらの値を用いて円筒モデルによる平均細孔半径を算出した。その結果、使用した吸着媒は平均半径10Å程度の極めて微細な細孔を有し、かつ活性炭、シリカゲル、アルミナの順に細孔が若干大きくなっていることが認められた。またC.I.法によって計算した細孔分布曲線からも、20Å以上の細孔はほとんど存在せず、これらの吸着媒の細孔が極めて微細で

あることがわかった。

このような微細な細孔中に存在する気体分子はそのほとんどすべてが固体の細孔壁の影響を受けているものと考えられる。

そこで(1)式中の吸着相の容積 V_g を固体の細孔容積で近似して真の吸着量 ΔN_t を求めた。このようにして求めた ΔN_t からはすべて極大は消失し、低圧での研究でI型またはII型と呼ばれる吸着等温線が得られた。

つぎに、吸着式にはフガシチー f をその吸着温度における飽和蒸気のフガシチー f_0 との比 $x = f/f_0$ の形で含むものが多いが、吸着温度が気体の臨界温度 T_c 以上の場合には飽和蒸気なるものを考えることはできなくなる。しかし吸着における f_0 の物理的な意味は、吸着媒の細孔がすべて吸着質で満たされるフガシチーということであり、 T_c 以上の温度でもこのようなフガシチーの値が存在すると考えられる。従来 f_0 を T_c 以上へ外挿する二、三の方法が提案されているが、 f_0 なる蒸気の密度について検討した結果、本研究では臨界密度に等しい密度を有する吸着温度におけるガスのフガシチーの値を f_0 として採用した。

さて、真の吸着量がどのような型の吸着式で表現できるかを種々の式について検討した結果、気体-固体系で偏差は多少異なるが、全般的な傾向として吸着層数 n に2以下の小さな値を有する多分子層吸着式(n 層型B.E.T.式, Pickett式)は適用性が広く、しかも比較的よく合う部類に入っていることが多いことが見出された。

6 高圧における吸着式の一般化への試み

従来、主として低圧における実験結果を用いて吸着式を一般化しようとするいくつかの研究がなされているが、それらは ΔN_t を対象としている。一方、高圧下では実測の ΔN_a から ΔN_t を求める際に必ず仮定ないしは近似が導入されるため、低圧での理論、方法を高圧領域のデータに適用する際困難を生じる。そこで、前章で得られた n に小さな値を有する多分子層吸着式が多くの気体-固体系に対して広く適用可能であるという知見を利用し、多分子層吸着式の一つであるPickett式中の定数が、固体吸着媒や気体の性質とどのように関係しているかを検討した。

Pickett式は単分子層吸着量 V_m 、吸着層数 n 、吸着エネルギーに関係した定数 c の3個の定数を含んでいる。通常これらの定数の値は測定結果に合わせて試行的に定められるが、3個の定数を一意的に決定することは困難である場合が多い。ところで定数 V_m 、 n は吸着相の幾何的な大きさに関係した意味をもっている。そこで、吸着媒の細孔に平行平板モデル、吸着分子に球モデルを採用し、吸着媒の表面積、細孔容積を考慮しつつモデルから得られる V_m 、 n と、真の吸着量にPickett式をあてはめて得られるその値が相互に矛盾しないように一組の定数を定めた。

このとき吸着モデルから求められる吸着相の密度を沸点における液体の密度で無次元化し、対臨界温度に対してプロットしたところ気体-固体の種類によらず、低温では飽和液体の密度に近く高温で臨界密度付近に漸近する一本の曲線関係が得られた。このことは固体の表面積、細孔容積および気体の物性を用いて V_m 、 n の値が推算できることを意味する。

一方、定数 c に対してはFowlerがLangmuir吸着定衡定数に対して統計力学的に導いた理論式を応用し一般化を試みた。吸着分子およびガス分子の内部自由度に関する分配関数を無視し、さらに吸着ポテンシャルエネルギーが気体の臨界温度に比例すると仮定したところ、同一吸着媒に対しては N_2 を除き CH_4 、 C_2H_4 、 CO_2 、 C_2H_6 、 SO_2 の c 値は一般化可能であることが見出されたが、吸着媒が異なる場合にはこれらは別々の関数関係となった。

さて、以上の取扱いを吸着量の推算に応用したとすると、それがどの程度有用であるかを見るために上述の一般化の結果を用いて吸着量の逆算を行なった。計算に必要な諸量は吸着媒の表面積、細孔容積および気体の物性値である。その結果、平均10～20%の偏差で見掛けの吸着量が再現された。

7 総 括

1～6の内容を総括した。

審査結果の要旨

高圧下のガス吸着については信頼しうる実験結果の集積が乏しい。そのため、高圧下のガス吸着を工業的に利用しようとする場合、確実な基盤がない。

本研究は、上述の事情を考慮し、まず正確な実験結果の集積をめざし、ついで実験結果の解析によって、高圧下のガス吸着の特性を明らかにすることを企て、最終段階で、高圧下のガス吸着量の推算方法の追究を意図したものである。

論文は7章から成る。第1章は緒論であって、こゝには本研究の目的と意義が記載されている。第2章では既往の研究結果が整理検討され、研究を行なつていく上での問題点の所在が明らかにされている。

第3章では、著者の考案した定容法吸着量測定装置と定圧法吸着量測定装置の構造、操作法、および測定精度などが詳細に記述され、前者の装置が、本研究の目的に適した測定精度の高いものであることが示されている。

第4章は、 $0^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1\sim 190\text{ atm}$ の範囲における種々の条件下での実験結果の記載にあてられている。吸着媒には活性炭、シリカゲル、アルミナが、また吸着ガスには、窒素、メタン、エタン、エチレン、二酸化炭素、および二酸化イオウが使われている。そして、これら合計18種の固体-ガス系のすべてに対して、吸着等温線が求められている。

第5章には測定結果の解析法と解析結果が記載されている。吸着媒の細孔構造と吸着ガスの物性値が考慮され、種々の吸着式の測定値への適合性が検討された結果、多分子層吸着式の1つであるPickettの式が、すべての測定値によく適合し、吸着モデルから見ても妥当であると結論されている。

第6章では高圧ガスの吸着式の一般化と、吸着量推算の試みが論述されている。すなわち、まず吸着相の密度と吸着質の沸点密度の比が、対臨界温度の普遍的関数とみなしうることを示され、ついで、一定の吸着媒への吸着においては、Pickett式の定数 c を含む一定の関数が、対臨界温度の逆数とほぼ直線関係にあることが示されている。そして、これらの関係を使用すれば、吸着媒の比表面積と細孔半径、およびガスの物性値が既知の場合、任意の温度と圧力における吸着量を推算しうる可能性のあることが指摘されている。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は、高圧下でのガス吸着の特性を、正確かつ詳細な実験結果に基づいて明らかにし、広範な条件下での測定値が、比較的単純な吸着モデルによって統一的に説明できることを示したもので、化学工学上寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。