合成ゼオライトの熱脱着による吸着特性の変化*

永 瀬 紀 生**

The Effects of the Adsorption-Desorption Cycles on the Adsorption Characteristics of Synthetic Zeolites*

by Norio Nagase**

Summary : Relationship between the adsorption characteristics of synthetic zeolites and a number of water adsorption-desorption cycles was investigated with a specially designed test apparatus illustrated in the text.

The Na-A, (Na, K)-A and faujasite type synthetic zeolites were stable in their crystal structure at a temperature of 700°C for more than several days under the atmospheric condition. However, water adsorption rate of (Na, K)-A type zeolite after repeated several tens of water adsorption (at the room temperature)—thermal desorption cycles (below 300°C) in the apparatus was considerably decreased with increasing the number of cycles, scarcely adsorbing methanol. In the case of Na-A type zeolite after the same treatment, the propylene adsorption rate was decreased, but the decrease of water adsorption rate was not observed. The crystal structures of both resultant zeolites were preserved, as confirmed by X-ray diffraction.

From these results, it is believed that the pore size of zeolite shrunked, these phenomena being attributable to the influence of high temperature water vapor that was generated from the zeolite during the thermal desorption process.

Faujasite type synthetic zeolite, treated in the same apparatus under the same conditions, was investigated for adsorption of 1,3,5-trimethylbenzen, but no such phenomenon as in the case with the A-type zeolite was observed.

1 緒 言

近年合成ゼオライトはその特異な選択吸着特性および触媒作用が注目され、化学工業特に石油化学の各方面で広く吸着剤、触媒として使用されている。

吸着剤として使用するに当っては、初期の吸着性能が相当長期間にわたって持続することが望まれることはいうまでもなく、吸脱着を反復することによって生ずる性能の変化が装置設計上重要な問題となるが、現在までに報告されたものは少ない^{1),2)}。そこで筆者は最も一般的な水分吸着について検討するために、まず耐熱性を調べたのち簡単な装置を製作して各種合成ゼオライト特に (Na, K)-A 型について調べた結果、水分の吸着、熱脱着を反復する間に、合成ゼオライトの細孔が吸着特性から見て収縮し、(Na, K)-A 型では水の吸着速度が著しく遅くなり、また Na-A 型ではプロピレンの吸着速度が遅くなることが認められた。これは、脱着時に発生する高温水蒸気の影響であることがわかった。

2 試料および吸着量測定方法

2.1 試 料

実験に使用した Na-A 型および Na-フォージサイト型ゼオライトは市販 3 mmφ 球状品、また (Na, K)-A 型は市販

Na-A 型粉末を塩化カリウム水溶液中でイオン交換して交換率 100 K/(Na+K) を変えた各種のもの、およびイオン交換率 40% の粉末を球状 3 mmφ に成形したものを使用した。また合成ゼオライトは、いずれの型もそれぞれの同一母試料から採取した。各型の化学組成、細孔径、市販品との関係を Table 1 に示す。

Table 1 Synthetic Zeolite Utilized for the Study

Type	Chemical Composition	Pore Size (Å)	Trade Name
(Na, K)-A	$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	3	Zeolum A-3 Molecular Sieve 3 A
Na-A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4	Zeolum A-4 Molecular Sieve 4 A
Faujasite Type	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$	9	Zeolum F-9 Molecular Sieve 13 X

2.2 吸着量測定方法

平衡吸着量は次の 3 法によって測定した。

(1) マックベイン型吸着量測定装置

50 mm/g の伸び率をもつ石英スプリングに試料約 0.5 g をのせ、350°C で真空中に引きながら 2 時間脱着し、真空度が 10^{-4} mmHg 以下になってから冷却し試料重量を測定する。ガスを導入して、1/100 mm まで読み取れるカセットメーターでスプリングの伸びを測定する。

* 昭和 45 年 9 月 4 日受理

** 株式会社鉄興社中央研究所 (武蔵野市八幡町 2-3-14) Research Center, TEKKOSHA Co., Ltd. (3-14 Yawatacho -2, Musashinoshi, Tokyo)

(2) 酢酸カリウムの固相が存在する飽和水溶液を入れた密閉容器内(相対湿度 20%, 以後 RH 20 と略す)に, 空气中 350°C で 2 時間脱着した試料を入れ, 真空ポンプで引いて所定時間(日数)放置したのち, 空气中に取り出して増量を測定する。

(3) 塩化アンモニウムの固相が存在する飽和水溶液を入れた密閉容器内(相対湿度 80%, 以後 RH 80 と略す)で(2)と同様の方法で測定する。

上記(2), (3)の方法は, 精度はよくないが同時に多数の測定ができる利点がある。

吸着速度は次の2法によって測定した。

(1) Cahn Instrument Co. 社製 RG 型 Automatic Electrobalance で試料約 0.1g を天秤に付属した試料容器にのせ, 350°C で 2 時間真空に引きながら脱着して, 真空度が 10^{-4} mm Hg 以下になってから冷却後試料重量を測定したのち, ガスを導入して Recorder Range 20 mg で吸着増量を自動記録する。

3 実験および結果の検討

3.1 耐熱性

3.1.1 実験

(Na, K)-A 型については交換率によって耐熱性が異なることが報告されている³⁾ので, 交換率の異なる粉末試料を電気炉に入れ, 所定温度に達してから 5 時間その温度に保ったのち, RH 80 における水分吸着量を測定した。

Fig. 1 Effect of Potassium Exchange for Sodium on the Heat Stability of the A Type Zeolite

Fig. 2 Heat Stability of (Na, K)-A Type Zeolite at Atmospheric Condition

Fig. 3 Heat Stability of Na-A Type Zeolite at Atmospheric Condition

Fig. 4 Heat Stability of Faujasite Type Zeolite at Atmospheric Condition

結果は Fig. 1 に見られるように交換率 20% と交換率 40% 付近に極小と極大がある。

次に (Na, K)-A 型については交換率 40% の粉末を球状に成型し焼結したものを, その他の型については市販の球状品を使用して大気中で長時間高温に保持し, 試料を取り出して冷却後水分吸着によって耐熱性を調べた。RH 20 における水分吸着量と保持した日数との関係を Fig. 2~4 に示す。いずれの型も 700°C までは長時間安定であるが, ただフォージャサイト型だけは 2 日以上経過するとしだいに吸水能が低下し, この試料を X 線回折によって調べるとゼオライトの結晶が無定形に変化していく。750°C で 7 日を経た試料, 800°C で 1 日を経た試料およびガスバーナーで 1 時間しゃく熱した後の試料を X 線回折で同定した結果を Table 2 に示す。

Table 2 Phase Transitions of Synthetic Zeolites at High Temperature

Type	After 7 Days at 750°C	After 1 Day at 800°C	After Ignition
(Na, K)-A	A, Am (trace)	Am	Ne
Na-A	A, Am (trace)	C, Am	C
Faujasite Type	F, Am (trace)	Am	C

Note: A; Type A
C; Carnegieite
F; Faujasite Type
Am; Amorphous
Ne; Nephelin

3.1.2 結果の検討

(Na, K)-A 型ゼオライトが交換率によってその耐熱性が異なることは, ゼオライト結晶における陽イオンの位置と密接な関係があると考えられるが, ここでは触れないことにする。一般に (Na, K)-A 型は熱安定性が他の型に比べて劣るので脱着温度を低くする必要があるとされているが, 本実験でははるかに高い温度でも, 水分吸着量, X 線回折によって調べた結晶構造からはそのようなことは認められなかった。そこで実装置における状態を見るために次の反復熱脱着実験を行なった。

3.2 反復熱脱着

3.2.1 反復熱脱着装置

Fig. 5 のような装置を作製し各合成ゼオライトについて約 100 回の水分吸着, 脱着を行ない試料に供した。Fig. 5 でプロウ (1), 吸着バルブ (3), 脱着バルブ (2), 温度調節器

Fig. 5 Schematic Flow System of the Test Apparatus

(4), ドレインバルブ(5), 冷却水バルブ(6), 出口バルブ(7)はいずれもタイマーに接続されている。吸着工程ではブロワーから送り込まれた空気はバルブ(3)を通して水和器でバブリングされて水和され、ミストセパレーターを通して合成ゼオライトを充てんした吸着カラムにはいり、水分を吸着されて出口バルブ(7)から排出される。出口近くにそう入した熱電対によって空気の温度を測定して、水の吸着に伴う温度上昇を検出して、合成ゼオライトが3時間に水で飽和するように空気量を調節する。次にバルブ(3)を閉じてバルブ(2)を開き、電気炉で熱風を作り合成ゼオライトに吸着されている水分を脱着する。この場合にも出口近くに取り付けた熱電対で空気

の温度を検出して2時間で脱着が終了するように空気量を調節する。

脱着は出口付近の温度が所定の温度に達した時点をもって終了とする。脱着が終了したらバルブ(2), (7)を閉じてバルブ(6)を開けて冷却水を通して合成ゼオライトを1時間冷却する。冷却が終了したらバルブ(6)を閉じてバルブ(5)を開け、冷却水を抜き、初めの吸着工程に戻す。以上の操作を1周期6時間で反復する。

3.2.2 反復熱脱着による水分吸着量の変化

Na-A, フォージャサイト型については脱着温度を 300°C に設定、所定の脱着回数ごとに試料をとりだして RH 20 でそれぞれの水分吸着量を測定した。また (Na, K)-A 型については脱着温度を 300°C, 250°C, 200°C と変えて試料を作成した。(Na, K)-A 型については吸着速度が遅く平衡に達する時間が非常に長いので吸着量の経時変化(吸着日数と吸着量の関係)を測定した。結果を Fig. 6~9 に示す。Na-A, フォージャサイト型は100回を経過しても水分吸着量の変化はわずかであるのに対し、(Na, K)-A 型は吸着速度が遅くなり 20 日を経ても平衡に達せず見かけの水分吸着量は大きく減少する。X線回折では、いずれの試料についても回折像に大きな差は認められず、わずかに波高の低下が認められた。

3.2.3 結果の検討

耐熱性試験では各型ともに高温で安定であったが、本実験でははるかに低い脱着温度でも (Na, K)-A 型については水分吸着速度が

Fig. 6 Water Adsorption Capacity of Recycled Zeolite Thermally Desorbed at 300°C

(1) Adsorbed after 1 day at RH 20
(2) " " 3 days "
(3) " " 7 " "
(4) " " 17 " "
(5) " " 34 " "

Fig. 7 Water Adsorption Capacity of Recycled (Na, K)-A Type Zeolite Thermally Desorbed at 300°C

(1) Adsorbed water after 1 day at RH 20
(2) " " 2 days "
(3) " " 4 " "
(4) " " 9 " "
(5) " " 20 " "

Fig. 8 Water Adsorption Capacity of (Na, K)-A Type Zeolite Desorbed at 250°C

(1) Adsorbed water after 1 day at RH 20
(2) " " 3 days "
(3) " " 7 " "
(4) " " 17 " "
(5) " " 35 " "

Fig. 9 Water Adsorption Capacity of (Na, K)-A Type Zeolite Desorbed at 200°C

非常に遅くなることがわかった。

したがって (Na, K)-A 型の安定性は単に温度だけで論ずることはできず、他の要因によることが予想される。二つの実験条件からこの要因を推定すると、反復脱着実験では吸着された水分が熱風によって脱着され、吸着筒の下部から上部へ移動する間にゼオライトと比較的高温で接触するが、この水蒸気およびもともと空気に含まれていた水蒸気が何らかの影響を与えると考えられる。そこで次の実験によって確かめた。

3.3 (Na, K)-A 型の水蒸気処理

3.3.1 空気流通による処理

(Na, K)-A 型ゼオライトを 300°C に保持し、空気を 10 l/min の割合で流通した試料を取り出してその影響を水およびメタノールの吸着によって調べた。結果を Fig. 10 に示す。水、メタノールの吸着量は共に 1 日後の吸着量であって、処理時間が 70 時間を経過すると減少を始める。

3.3.2 水蒸気処理

(Na, K)-A 型ゼオライトを 300°C に保持して、100°C の水蒸気を流した試料を取り出してその影響を水およびメタノールの吸着によって調べた。結果を Fig. 11 に示す。

吸着量は 1 日後の値であって、処理時間が 1 時間を経過しないうちに減少を始める。

3.3.3 結果の検討

本実験の結果から明らかに水蒸気特に空気に含まれる以上に高濃度の水蒸気の影響によることがわかる。すなわち反復脱着実験における脱着時間は 2 時間であって、実際にゼオライトが所定の温度 (たとえば 300°C) にさらされているのは、これより長いことはないから空気に含まれているだけの水蒸気の影響が現れるのは約 35 回以上脱着を繰り返してからである。しかし脱着時に発生する高濃度の水蒸気の影響は 1 回目から現れることが予想される。

4 考 察

(Na, K)-A 型についてその水分吸着速度をさらに詳しく測

- (1) Fresh
- (2) Recycled 90 runs at 250°C
- (3) Recycled 100 runs at 300°C

Fig. 12 Adsorption Rate of Water for Fresh and Recycled (Na, K)-A Type Zeolite at 4.6 mmHg, 27°C

定すると Fig. 12 に示したように脱着温度 300°C では初期を除けば $\sqrt{t}$ に比例した速度になる。また、Fig. 13 のように水分子より大きいメタノールの吸着等温線を求めると脱着温度 200°C 以上で 100 回近くを経過したものは、新品にくらべてメタノールをほとんど吸着しない。

250°C で 21 回を経過したのも同様である。吸着速度が遅くなることは、被吸着物質がゼオライト内部の吸着域へ拡散する速度が遅くなることであり、その理由は、

- (1) ゼオライト表面に被吸着物質の拡散を妨げる層が生成したり。
- (2) Si, Al, O で構成されるゼオライトの骨格構造が収縮したため吸着細孔の入口が小さくなった。
- (3) 細孔入口にある陽イオンの位置が変化または固定された。
- (4) ゼオライト内部吸着域の吸着活性点に、たとえば OH 基等が吸着されていて脱離しない。

が考えられる。(1) は Fig. 10 のように吸着速度が $\sqrt{t}$ に従う場合には考え難い。(2) は X 線回折によって格子定数を測定したが、その結果からは 0.05~0.1 Å の精度では新品との間に差は認められなかったため、骨格構造全体にわたる収縮はあったとしても 0.1 Å 以下であって、これが直ちに吸着特性に影響を及ぼすとは考えられない。(3)、(4) についてはさらに精密な X 線回折および他の手段による測定を待たねばならないが、ゼオライトの細孔径が水分子の限界有効直径 (3.15 Å) に非常に近くなり、拡散が律速になっていると考えられる。またこの (Na, K)-A 型試料を一方は軽く約 1 mm 程度に砕

- (1) Fresh
- (2) Recycled 103 runs at 200°C
- (3) Recycled 21 runs at 250°C
- (4) Recycled 90 runs at 250°C

Fig. 13 Adsorption Isotherms of Methanol for (Na, K)-A Type Zeolite at 15°C

き、一方は乳鉢で 20 分間碎いて微粉末として、その水分吸着速度を測ると Fig. 14 のように微粉碎したものは著しく速くなった。

これはゼオライト結晶の一部が破碎されて内部の比較的新しい面が現れて、これが寄与したと説明できるが、碎かない試料で吸着速度が $\sqrt{t}$ に従うことから、かなり全体にわたって変化していると考えられることは反する。

Na-A 型についてそのプロピレンの吸着速度を測定すると Fig. 15 のようになる。プロピレンの限界有効直径は 5.00 Å であるが、不飽和性のために Na-A 型に吸着されるが、しかし分子が大きいために吸着速度は $\sqrt{t}$ に従う⁵⁾。吸脱着を繰り返すと、この速度こう配はやはり回数とともに減少することが Fig. 15 からわかり、(Na, K)-A 型と同様に細孔径が減少したように観察される。ジョウンス⁶⁾が水蒸気処理することによって Na-A 型の細孔を小さくすることを述べている

が、これと同じ効果が自然に発生していると考えられる。フォージャサイト型については、その Na 型に吸着されるが Ca 型には吸着されないといわれている 1,3,5-トリメチルベンゼンについて吸脱着を反復した試料の吸着実験をしたが、新品との間に差はなかった。A 型と同じ現象はより限界有効直径に近い分子によって調べればやはり同様の変化を起こしているであら

- (1) Roughly crushed after recycled 90 runs at 300°C
- (1') Finely crushed after recycled 90 runs at 300°C
- (2) Roughly crushed after recycled 40 runs at 300°C
- (2') Finely crushed after recycled 40 runs at 300°C

Fig. 14 Effect of Finely Crushing on Adsorption Capacity of Recycled (Na, K)-A Type Zeolite

- (1) Fresh
- (2) Recycled 12 runs at 300°C
- (3) Recycled 100 runs at 300°C

Fig. 15 Adsorption Rate of Propylene on Na-A Type Zeolite at 140 mmHg, 15°C

う。

一般に (Na, K)-A 型ゼオライトは、オレフィン等の不飽和化合物の水分除去に使用されるが、これは熱脱着時に吸着されている不飽和化合物がゼオライト内の吸着域で重合して内部に残り、炭化することによって生ずる炭素が蓄積して水分の吸着容量を減ずるのを防ぐ目的で使用される。しかし本報によれば (Na, K)-A 型ゼオライトは、水蒸気によって水分吸着速度が非常に遅くなることがわかったので実際の吸着装置では動的吸着容量ははるかに減少することになる。したがって (Na, K)-A 型合成ゼオライトを使用するに当っては、熱脱着の条件設定によって吸着剤の寿命が大きく変わるので、十分な検討が必要である。また Na-A についても初期は十分な速度で吸着しても、分子径が大きいものについては、しだいに速度が遅くなるので、反復脱着実験はきわめて重要な意味をもって来る。

5 結 論

(1) (Na, K)-A 型合成ゼオライトは Na と K の交換率によって、その熱安定性が変化するが、交換率 100 K/(Na+K) = 40~50 (%) 付近が最も安定である。

(2) Na-A, フォージャサイト型および (Na, K)-A (交換率 40%) 型ゼオライトは乾燥空气中で 700°C までの温度では安定であるが、多量の水蒸気が存在する場合には 300°C 以下でも Na-A, (Na, K)-A 型では見かけ上細孔の収縮が起こる。その結果 (Na, K)-A 型では水を吸着する速度が低下して、水分吸着容量が少なく観測される。また Na-A 型ではプロピレンを吸着する速度が遅くなる。フォージャサイト型についても同様に収縮すると推定される。

(3) ゼオライトを充てんした筒の中で水分の吸着、熱脱着を反復して行なうとゼオライトの細孔が見かけ上収縮する。これは主に熱脱着時に発生する水蒸気によるものである。この現象は脱着温度が高くなるにつれて促進される。したがって特に (Na, K)-A 型で水分の吸着を行なうときは、可能な限り低い脱着温度にするのが好ましいが、反面処理流体の乾燥度は悪くなる。

謝辞

本実験の報告にあたり、貴重な御教示をいただいた、東京大学生産技術研究所 河添邦太郎教授、立教大学原子力研究所 高石哲男教授に厚く謝意を表する。

引用文献

- 1) *Hydrocarbon Processing*, **45**, (3), 170 (1966).
- 2) ケミカルエンジニアリング, **23**, (1970 年 8 月).
- 3) *Chem. Technol.*, **19**, 83 (1964).
- 4) 2nd International Conference on Molecular Sieve Zeolites, Preprint, No. 70 (1970).
- 5) *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, (23), 5963 (1956).
- 6) 日特公 昭 42-7761.