合成ゼオライト 5A への n -パラフィン類の 単一および二溶質の吸着平衡の測定と相関

香川詔士^{†1)*}, 池田憲治^{†2)}

^{†1)} 関東学院大学工学部工業化学科, 236 横浜市金沢区六浦町 4834

^{†2)} 横浜国立大学工学部物質工学科, 240 横浜市保土谷区常盤台 156

(平成元年 4 月 25 日受理)

合成ゼオライトを吸着剤として, 石油留分中の n -パラフィン類を分離する際の吸着平衡データを工学的に相関した。C₆~C₁₁ までの n -パラフィンを含む単一溶質ベンゼン溶液と n -ヘキサン+ n -デカンを含む二溶質ベンゼン溶液を対象として, 回分法吸着で平衡吸着量を測定した。得られた吸着平衡データに対して多成分系の一般式である Langmuir-Freundlich 式を非線形 Simplex 法で解き, その適用性を検討した。その結果, 単一溶質系ではよく一致し, 二溶質系では 5~8% 以内の誤差で一致することを見出した。

1. 緒 言

石油留分中に含まれる n -パラフィン類を選択的に分離するために, 吸着剤として合成ゼオライトが広く利用されており, 著者らは¹⁾, この吸着機構の解明を行っている。吸着装置の合理的設計においては吸着平衡関係が重要な知見となるが, この研究分野における既往の研究の多くは, 水溶液からの単一溶質吸着²⁾が主で, 最近になって多溶質水溶液系の測定例³⁾が報告されている。また, 有機溶媒系では活性炭を吸着剤とした多成分吸着平衡^{4)~6)}や合成ゼオライトへの n -パラフィンの吸着平衡データ^{7~13)}があるが, これら吸着平衡データの工学的に有用な相関法は少ないのが現状である。

本研究では, n -パラフィン類の単一溶質, 二溶質の吸着平衡データを収集する目的で, 合成ゼオライト 5A を用いて 40°C で実測した。対象とした系は, 炭素数 6~11 までの n -パラフィンを含む単一溶質ベンゼン溶液と炭素数に差のある n -ヘキサン, n -デカンを含む二溶質ベンゼン溶液である。さらに, 得られた吸着平衡データに対して, 多成分系の一般式である Langmuir-Freundlich 式¹⁴⁾の計算方法に非線形 Simplex 法を提案し, その適用を試み, 加えて, 二溶質系では, Radke-Prausnitz 吸着等温式¹⁵⁾と比較検討した。

2. 実 験

2.1 実験方法

市販の合成ゼオライト 5A (Davison MS-5A) 吸着剤を 5~6 メッシュ (平均粒径 3.68 mm) に揃えた後, 回転炉を用いて, 窒素気流中 400°C で 2 時間加熱再生させたものを広口瓶に採取し, 窒素雰囲気下のデシケーター内に保管した。内容積 200 cm³ のスクリュウキャップ付き三口フラスコに合成ゼオライト 5A を一定量 (約 30 g) ひょう量し, これにベンゼンを一定量 (50 cm³) 加えた。これをデシケーターに入れ, 0°C の氷浴をトラップとして気泡が認められなくなるまで約 10 分間真空引きした。真空引き後のベンゼン残量をひょう量し, これにベ

ンゼン a cm³ と濃度既知の n -パラフィン溶液 b cm³ を加えた。本実験では, ベンゼン残量 + $a + b$ が常に 200 cm³ となるようにした。

フラスコを 40°C ± 0.1°C に制御した恒温槽中に設置した。フラスコ内を 600 rpm でかくはんし, 経時的に液を採取して残液濃度変化を測定した。採取した試料液の濃度測定には, Silicone DC-550 を充てん剤とする日立ガスクロマトグラフ 164T を用い, 検量線法により濃度を決定した。

以上の測定結果より, 吸着量を Eqs. (1), (2) より求めた。

$$q = \frac{1}{m} [W(C_o - C_n) - \sum_{i=1}^n S_i C_i + C_n \sum_{i=1}^n S_i] \quad (1)$$

$$S_i = \frac{V\rho_B}{1 + [(\rho_B/\rho_n) - 1]C_i} \quad (2)$$

ここで, q は吸着量, m は合成ゼオライト量, V は採取溶液の体積, S_i は採取液質量, W は仕込み溶液量, C_o および C_n はそれぞれ仕込み時および n 回目の採取時の溶液濃度, n は採取回数, ρ_B はベンゼンの密度, ρ_n は n -パラフィンの密度である。

2.2 実験結果

対象とした溶質は, n -ヘキサン, n -オクタン, n -ノナン, n -デカン, n -ウンデカンの 5 種の n -パラフィンであり, 二溶質としては n -ヘキサン+ n -デカンであり, それぞれの吸着平衡データを得た。結果を Figs. 1~3 に示す。

図中の各プロットが, 本研究で得られた吸着平衡データである。一般には, 吸着等温線で吸着質の濃度対吸着相濃度 (吸着量) を表し, 吸着相濃度がほぼ一定になった時点を超えて吸着平衡に到達したと判定している。Fig. 1 は単一溶質系データを示す。二溶質系データについて Fig. 2 を例にとり簡単に説明を加える。図中, ○, ● および ● は, n -デカンの初濃度をそれぞれ 2.2, 4.4, および 7.6 mol% とした場合の n -ヘキサン濃度 C_H に対する n -ヘキサンの吸着量 q_H^* を意味している。

同様に Fig. 3 は n -デカンの吸着量 q_D^* を示す。

本研究と同様に, MS-5A を用いた吸着平衡データは, これまでにいくつか報告されている。しかしながら, 本研究のよう

* 連絡先

Fig. 1 Adsorption Isotherms of *n*-Hexane, *n*-Octane, *n*-Nonane, *n*-Decane and *n*-Undecane from Benzene Solutions on Synthetic Zeolite 5A at 40°C

○ : single-solute system, ●, ●, ● : two-solute system

Fig. 2 Adsorption Isotherms of *n*-Hexane from Binary-component Benzene Solutions on Synthetic Zeolite 5A at 40°C

● : single-solute system, ●, ○, ● : two-solute system

Fig. 3 Adsorption Isotherms of *n*-Decane from Binary-component Benzene Solutions on Synthetic Zeolite 5A at 40°C

に石油留分中の *n*-パラフィン類を分離することを対象とした芳香属化合物溶液における吸着平衡データの報告は少ない。さらに、このような系で炭素数が9以上の *n*-パラフィンのデータは、現在のところ報告されていないようである。ここで、吸着剤や希釈液が異なるが既報のデータと比較してみたところ、*n*-ヘキサンと *n*-オクタン の値は Gupta ら¹⁰⁾ の低濃度域のデータとはほぼ一致し、*n*-デカン の値は Sundstrom ら⁹⁾ とよく一致した。

図中には、多成分系吸着平衡式である Langmuir-Freundlich 式から計算した値を実線で示してあり、二溶質系の場合の Figs. 2, 3 には、Radke-Prausnitz 吸着等温式¹⁵⁾で計算した値も比較のために示してある。

3. 相 関

平衡濃度と吸着量の関係を示す吸着平衡式には、よく知られたものとして Langmuir 式や Freundlich 式などがあるが、本研究で対象としているような多成分系の吸着平衡の推算は難しいといわれている。しかし、現実にはいくつかのデータを基礎にパラメーター値を決定し、平衡関係を求めることが試みられている^{6), 7), 12)}。ここでは、希薄水溶液の吸着で良好な結果を得ている Radke-Prausnitz 吸着等温式による推算と、多成分系平衡式の一般式として知られている Lungmuir-Freundlich 式を非線形 Simplex 法¹⁶⁾を用いて計算する方法とで検討した。

3.1 Radke-Prausnitz 吸着等温式

これは一般に Eq. (3) で与えられるように、吸着相を理想状態と仮定し、熱力学的手法で推算する方法である。

$$\frac{1}{q} = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{q_i^0(\pi)} \quad (3)$$

式を二成分系の場合にあてはめると、その基礎式は、

$$\frac{1}{q} = \frac{z_i}{q_i^0} + \frac{z_j}{q_j^0} \quad (4)$$

$$C_i = C_i^0(\pi)z_i \quad (5)$$

$$C_j = C_j^0(\pi)z_j \quad (6)$$

$$1 = z_i + z_j \quad (7)$$

のようになる。 C_i , C_j は水溶液中の i , j 成分の濃度を示す。この計算には、表面圧 (π) と純成分の濃度 (C_i^0) との関係である Eq. (8) を Eq. (9) のように変形する。

$$\pi(C_i^0) = \frac{RT}{A} \int_0^{C_i^0} \frac{q_i^0(C_i^0)}{C_i^0} dC_i^0 \quad (8)$$

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^C \frac{q^0}{C^0} dC^0 = \int_0^q \frac{d(\log C^0)}{d(\log q^0)} dq^0 \quad (9)$$

Eq. (9) の左辺、 $\pi A/RT$ を計算するためには、単一溶質の場合のデータが必要であるため、ここでは非線形 Simplex 法で予め算出した単一溶質の吸着平衡データを用いた。この方法により求めた二溶質系の平衡吸着量を Table 1 にまとめて示す。

3.2 Langmuir-Freundlich 式の非線形 Simplex 法に基づく吸着平衡式

Fritz らは、活性炭を吸着剤として、*p*-ニトロフェノールとフェノールの混合水溶液の回分吸着を行い、多成分系平衡式の一般式として知られている Eq. (10) の各係数を経験的手法に

Table 1 Summary of Experimental Equilibrium Data and Calculated Values

Run No.	c_{H0} [mol%]	c_{D0} [mol%]	q_H^* [mmol·g ⁻¹ _{ads.}]			q_D^* [mmol·g ⁻¹ _{ads.}]		
			exp.	calc. 1	calc. 2	exp.	calc. 1	calc. 2
1	3.35	2.31	0.49	0.55	0.56	0.22	0.27	0.25
2	3.68	4.98	0.48	0.51	0.42	0.35	0.33	0.36
3	3.88	7.94	0.45	0.47	0.33	0.38	0.37	0.44
4	6.79	2.12	0.71	0.69	0.77	0.12	0.13	0.15
5	7.14	4.84	0.65	0.63	0.62	0.21	0.19	0.27
6	7.10	7.33	0.60	0.61	0.54	0.22	0.21	0.33
7	11.52	2.16	0.78	0.76	0.87	0.08	0.09	0.12
8	11.06	4.44	0.73	0.71	0.75	0.12	0.12	0.21
9	10.42	6.82	0.66	0.67	0.66	0.14	0.15	0.27
Error [%]			—	4.50	9.62	—	7.34	39.4

calc. 1 = Eq. (13), calc. 2 = Radke-Prausnitz's Eq., Error = $\frac{100}{n} \sum \frac{|q_i^* \text{calc.} - q_i^* \text{exp.}|}{q_i^* \text{exp.}}$

Table 2 Values of a and b in Eq. (12) for Single-component Isotherms

	a_{10}	b_{10}	a_{11}	b_{11}
n -hexane	0.731	0.573	10.1	0.480
n -octane	0.810	0.540	12.3	0.380
n -nonane	0.830	0.550	13.0	0.410
n -decane	0.458	0.620	6.1	0.547
n -undecane	0.778	0.538	13.3	0.384

Table 3 Values of a and b in Eq. (13) for Binary-component Isotherms (n -Hexane + n -Decane)

	a_{10}	b_{10}	a_{11}	b_{11}	a_{12}	b_{12}
q_H^* (n -hexane)	0.731	0.573	10.1	0.480	7.66	0.360
q_D^* (n -decane)	0.458	0.620	6.1	0.547	2.49	1.360

より算出して比較的良好な結果を得ている。

$$q_i = \frac{a_{i0}C_i^{b_{i0}}}{\alpha + \sum_{j=1}^n a_{ij}C_j^{b_{ij}}} \tag{10}$$

ここでは、この Eq. (10) の各係数を計算で求めるを試み、まず、計算を容易にするため Eq. (10) の分母第 1 項の α を 1 とした Eq. (11) を用いる。

$$q_i = \frac{a_{i0}C_i^{b_{i0}}}{1 + \sum_{j=1}^n a_{ij}C_j^{b_{ij}}} \tag{11}$$

この Eq. (11) が非線形であり、線形に変換する適当な方法もないので、山登り法もしくは最急降下法を改良した非線形 Simplex 法を用いて計算する。二溶質系の場合には式中の a_{i0} , b_{i0} の値は単一溶質吸着平衡データより、 a_{ij} , b_{ij} の値は二溶質吸着平衡データより決定した。

まず、単一溶質系の吸着平衡式を Eq. (12) のように定め、吸着平衡データとカーブフィッティングすることによって、各係数を決定する。

$$q_i = \frac{a_{i0}C_i^{b_{i0}}}{1 + a_{i1}C_i^{b_{i1}}} \tag{12}$$

その値を Table 2 に示す。つぎに、他の成分が混入した場合の吸着平衡式は、その成分濃度が平衡関係に影響するものと考え、ここでは溶質成分が二成分であるため Eq. (13) とする。

$$q_i = \frac{a_{i0}C_i^{b_{i0}}}{1 + a_{i1}C_i^{b_{i1}} + a_{i2}C_j^{b_{i2}}} \tag{13}$$

Eq. (13) 中の a_{i0} , b_{i0} , a_{i1} , b_{i1} の値は単一溶質吸着平衡データより、 a_{i2} , b_{i2} は二溶質吸着平衡データとカーブフィッティングすることより決定し、Table 3 に示す。また、これらの係数を用いて算出した二溶質系の平衡吸着量を Table 1 に示す。

3.3 適用性

Figs. 1~3 の実線は、非線形 Simplex 法によって計算した結果を示しているが、単一溶質、二溶質系の両者とも良好に吸着平衡関係を表現している。しかし、二溶質系において点線で示す Radke-Prausnitz 吸着等温式による計算値は、実験値とやや偏りを示している。これは、Figs. 2, 3 の吸着等温線から明らかにように n -ヘキサン、 n -デカンがそれぞれ単一溶質である場合に比べて、混合した二溶質の場合には吸着量が共に減少している。つまり、 n -ヘキサンおよび n -デカンはお互いに存在する相手の成分濃度によって吸着量が影響される。しかし、Radke-Prausnitz 吸着等温式は吸着相を理想状態として仮定するとともに、分子間相互作用を無視しているため二溶質系のようにお互いの成分濃度が影響する場合には平衡吸着量が実測値よりも大きくなる傾向がある。

これを Table 1 の計算値と比較すると、平衡吸着量は Langmuir-Freundlich 式による計算値の方が Radke-Prausnitz 吸着等温式による結果より実験値との誤差が少なく、平均相対誤差が n -ヘキサンでは 5% 以内また、 n -デカンの場合には 8% 以内で平衡データをよく再現している。

しかし、非線形 Simplex 法のような直接探索法を用いて係数決定を行う場合には、評価値の最良点が単峰性であることが必要である。ここでは、単一溶質の場合の係数を除いた二つの係数について Figs. 4, 5 に示すようなエラーマップを作成し評価値が単峰性であることを確認するとともに、非線形 Simplex 法で求めた値の妥当性についても検討した。

これらの図から単一溶質系より、二溶質系へ拡張した場合に増える二つの係数に関しては、最適点が単峰性であることが確認できる。一方、非線形 Simplex 法で求めた係数値も図中の○印で示してあるが、完全に収束しているとはいえない。しかし、求めた値で吸着平衡曲線を描いてもほとんど差はなく、実

Fig. 4 Error Map in q_H^* Fig. 5 Error Map in q_D^*

用上問題のない範囲であることを確認した。なお、図中の誤差は自乗平均誤差で示してある。

4. 結 言

合成ゼオライト 5A を用いて、40°C における 5 種類の単一溶質 n -パラフィン-ベンゼン溶液 (n -ヘキサン, n -オクタン, n -ノナン, n -デカン, n -ウンデカン) と二溶質 n -パラフィン-ベンゼン溶液 (n -ヘキサン+ n -デカン) の吸着平衡を最大 15 mol% の濃度域にわたって測定した。

得られた吸着平衡データに対して Radke-Prausnitz 吸着等温式 および Langmuir-Freundlich 式を非線形 Simplex 法を用いて推算する吸着平衡式による相関を試みたところ、後者の方が誤差 5~8% 以内で良好な結果を得た。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、横浜国立大学物質工学科 古川 静男氏、海野 透氏、西尾 匡弘氏、山崎 学氏、関東学院大学工業化学科 広田 亜紀嬢、伊東 昭宣氏に感謝致します。

Nomenclature

A	: surface area of adsorbent	$[\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$
a, b, α	: parameter in Lungmuir-Freundlich equation	$[-]$
C	: concentration of solute in adsorption equilibrium	$[\text{wt}\%]$
c	: concentration of solute in adsorption equilibrium	$[\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{ads.}}]$
m	: mass of molecular sieves	$[\text{g}]$
n	: number of data points	$[-]$
q	: adsorbent-base adsorption	$[\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{ads.}}]$ or $[\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{ads.}}]$
R	: ideal gas constant	$[\text{atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
S_i	: weight of samplings	$[\text{g}]$
T	: temperature	$[\text{K}]$
V	: volume of sampling solution	$[\text{cm}^3]$
W	: volume of solution	$[\text{cm}^3]$
z	: adsorbed-phase invariable mole fraction of solute	$[-]$
ρ	: density	$[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$
π	: spreading pressure	$[\text{N} \cdot \text{m}^{-1}]$

<Subscripts>

i, j	: solute i, j
io, jo	: single system
ij	: binary system
B	: benzene
H	: n -hexane
D	: n -decane
n	: n -paraffins
0	: initial condition

<Superscripts>

0	: initial condition
$*$	: equilibrium condition

References

- 1) Kagawa, S., Ikeda, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **32**, (5), 255 (1989).
- 2) Fukuchi, K., Arai, Y., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **12**, 603 (1986).
- 3) Fukuchi, K., Arai, Y., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 245 (1988).
- 4) Seidel, A., Gelbin, D., *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 79 (1988).
- 5) Ritter, J. A., Yang, R. T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1679 (1987).
- 6) Fritz, W., Schlunder, E. U., *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 721 (1981).
- 7) Satterfield, C. N., Cheng, C. S., *AIChE J.*, **18**, 720 (1972).
- 8) Satterfield, C. N., Cheng, C. S., *AIChE J.*, **20**, 618 (1974).
- 9) Sundstrom, D. W., Krutz, F. G., *J. Chem. Eng. Data.*, **13**, 223 (1968).
- 10) Gupta, P. K., Kunzru, D., Saraf, D. N., *J. Chem. Eng. Data.*, **25**, 14 (1980).
- 11) Gupta, P. K., Kunzru, D., Saraf, D. N., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 28 (1981).
- 12) Ruthven, D. M., Wong, F., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**,

- 27 (1985).
- 13) Rota, R., Gamba, G., Paludetto, R., Carrà, S., Morbidelli, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 848 (1988).
- 14) Fritz, W., Schlunder, E. U., *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1279 (1974).
- 15) Radke, C. J., Prusnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 445 (1972).
- 16) Konno, H., Yamasita, H., "Hisenkei Keikakuho" (非線形計画法), 284 (1978), Nichikagiren (日科技連).

Summary

Measurement of Adsorption Equilibria of Single and Binary Component Solutes in *n*-Paraffins on Synthetic Zeolite 5A and Correlation Thereof

Shoji KAGAWA^{†1)} and Kenji IKEDA^{†2)}

^{†1)} Department of Industrial Chemistry, Kanto Gakuin University,
4834 Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama 236

^{†2)} Department of Material Science and Engineering, Yokohama National University,
156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240

To clarify the validity of amount of *n*-paraffins adsorbed on synthetic zeolite 5A, adsorption equilibria of single and binary component solutes in *n*-paraffins on synthetic zeolite 5A were studied. Adsorption equilibria of 5 single solutes (*n*-hexane, *n*-octane, *n*-nonane, *n*-decane, *n*-undecane) and two solutes (*n*-hexane+*n*-decane) from benzene solutions on synthetic zeolite 5A were measured at 40°C. The concentration range of benzene solution was up to 15 mol%, while the

initial concentration of coexisting components was adjusted to 2.2, 3.4, 4.4, 7.0, 7.4, and 10.0 mol%.

The Lungmuir-Freundlich equation, and the Radke-Prausnitz equation were applied to correlate the present adsorption equilibrium data. It was found that the Lungmuir-Freundlich equation would agree very well with each isotherm for single solute systems and can correlate within about 5–8% for the two solutes system.

Keywords

Adsorption, Adsorption equilibrium, Adsorption isotherm, *n*-Paraffin solute, Synthetic zeolite, Langmuir-Freundlich equation