各種吸着剤の芳香族炭化水素選択吸着性[†]

(昭和39年9月7日受理)

八木 徹也・内本 建一・志水 一字・広浜 三男*

潤滑油の吸着分離に使用する吸着剤を選ぶため、吸着剤の物性と選択吸着性、活性化の処理条件および寿命について検討した。吸着剤の芳香族炭化水素選択吸着量は BET 表面積に比例し、シリカゲルがこの研究で取り上げた4種の吸着剤の中では活性が最大であった。

シリカゲルの活性化の最適処理温度は 160°C であり、180°C 以上では表面積が減少し、永久的失活が起こった。

シリカゲルを直列に連結した2本の吸着塔に充填して60スピンドル油のくり返し吸着を行なうと、油中に含有する樹脂分が塔内に蓄積し、シリカゲルの活性を低下させる。メタノールで樹脂分を脱離させれば、シリカゲルは再生されるが、その活性は再生回数の増加と共に始めは急激に、次第にゆるやかに低下し、5回以上少くとも20回までは吸着量は殆んど一定であることを認めた。

1 緒 言

液体混合物を吸着柱により成分分離する方法、カラムクロマトグラフィーを石油炭化水素の分離の手段として最初に応用したのは Day¹⁾ である。彼はフラー・アースの吸着柱により石油炭化水素中の不飽和および芳香族炭化水素を選択的に分離できることを示した。Mair²⁾ は石油炭化水素の分離、および分析の実験室的方法として、シリカゲルによる吸着法の広範囲な応用研究を行なった。そして Sun Oil Co. により発展させられた Arosorb 法³⁾ は、液相吸着により石油軽質留分から芳香族を分離する最初の工業的方法である。潤滑油留分については球状アルミナゲルを用いた湯原⁴⁾の研究、シリカゲルによる小野⁵⁾の研究があり、またハンガリーの Nyul⁶⁾は、シリカゲルを使用したパイロット・プラントについて報告している。

著者らはかねてより潤滑油留分を吸着法により分離精製する研究を行なって来たが、基礎研究および応用研究において所期の成果を上げる事ができたので、近い将来工業化試験を行なう予定である。この機会に現在迄に得られた研究結果を数報にまとめて順次報告することにした。本報は吸着剤に関する成果をとりまとめたものである。

2 理 論

温度が一定の場合の吸着剤の選択的吸着能力を濃度の関数として表わしたものは等温吸着と呼ばれ、2成分系混合物の等温吸着は見かけの選択吸着量で表わすことが多いが、これは次式によって計算される。

$$a = \frac{V}{m} \cdot \frac{(x_0 - x)}{(1 - x)} \quad (1)$$

ただし V は2成分系混合物の既知容積、 m は吸着剤の重量、 x_0 は2成分系混合物中の吸着性成分の容積分率、 x は平衡に達した時の吸着性成分の容積分率である。

次に吸着剤の細孔内すなわち吸着相に存在する吸着性成分の全量を真の吸着量と定義すると、これは見かけの選択吸着量 a と、細孔内において液相と同一組成を有する部分 ($V_F - a$) (V_F は細孔容積) に含まれる吸着成分の和になる。すなわち

$$A = a + (V_F - a) \cdot x \quad (2)$$

従って選択的に吸着される成分の吸着相中の容積分率 y は溶質の真の吸着量と細孔容積の比になる。

$$y = A/V_F \quad (3)$$

吸着の分離係数 α は次式により定義される。

$$\alpha = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)} = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \quad (4)$$

このようにして細孔容積を知れば、見かけの選択吸着量から真の吸着量、吸着相の組成および分離係数を算出することができ、これらは吸着剤の選択の際の尺度になる。

3 実験、結果および考察

3.1 各種吸着剤の物性と選択吸着性

工業的に使用されている多種多様な吸着剤の中から、シリカゲル・シリカアルミナ、活性アルミナ、活性白土の4種について、それらの物理的性質、トルエン選択吸着量および分離係数を表1に示した。

表中に示した物性の測定法は次の通りである。すなわち見かけの表面積 S は窒素ガス吸着による BET 法により、細孔容積 V_F は水銀〜ヘリウム法により測定した。平均細孔直径 D_p は細孔の形を一樣な円筒形と仮定すれば、見かけの表面積、細孔容積の測定値から次式に従って計算される。ただし D_p はオングストロ

表1 各種吸着剤の物性と選択吸着能

吸着剤 No.	種 別	粒 度 (メッシュ)	表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	平均 細孔(A)	トルエン選 択吸着量* (ml/g)	分離 係数 α	メチレンブルー 脱色透過率 (%)
S-2	シリカゲル W 社	Q-23	100~200	658	0.364	22	0.204	8.7
SA-1	シリカアルミナ N 社		14~20	358	0.314	35	0.089	3.6
A-1	活性アルミナ W 社		200~300	240	0.172	49	0.076	5.2
C-1	活性白土 M 社		14~20	220	—	—	0.064	—

* 吸着剤はいずれも使用前に 160°C で6時間活性化処理した。

† 本報告を「潤滑油の吸着精製に関する研究 (第1報)」とする。

* Tetsuya YAGI, Kenichi UCHIMOTO, Kazuie SHIMIZU, Mitsuo HIROHAMA 株式会社松村石油研究所: 西宮市芦原町。

1) D. T. Day, *Proc. Am. Phil. Soc.*, 36, 112 (1897).

2) B. J. Mair, A. F. Forziati, *J. Research Natl. Bur. Standard* 32, 151, 165 (1944), その他。

3) J. I. Harper, J. L. Olsen, F. R. Shuman, *Chem. Engr. Progress* 48, 276 (1952).

4) 湯原, 滝, 石油誌 2, 118 (1959).

5) 小野, 栗原, 工化 63, 963 (1960).

6) G. Nyul, E. Vamos, *J. Inst. Petrol.* 46, 101 (1960).

ーム単位である。

$$D_P = \frac{4 \times 10^4 V_P}{S}$$

芳香族炭化水素の選択吸着性の大小を示す尺度としてのトルエン選択吸着量は、トルエンの容積分率 x_0 の n -ヘプタン～トルエン2成分系溶液の既知容積 V を、既知重量 m の吸着剤と閉じた容器内で接触させ、20°C で一定時間置いて平衡に達した後の濃度を x とし、(1) 式に

よって算出した。ここではトルエンの初濃度 x_0 は 0.20 容積分率とし、溶液と吸着剤の比は 5:1 (ml:g) とした。溶液の濃度は屈折率の測定により求めた。分離係数はこのようにして算出したトルエン選択吸着量から、(2)、(3) および (4) 式により計算した。測定に使用したトルエンは上野化学製特級、 n -ヘプタンは和光純薬製高分子用であった。

メチレンブルー脱色透過率は、メチレンブルーの 0.3% 水溶液 20 ml 中に吸着剤 5 g を入れふりまぜ、室温で3時間放置した後、上澄液の透過率を光電比色計 (使用フィルター: 430 m μ) で測定したものである。

表1から芳香族炭化水素の選択吸着力はシリカゲルが他の3種に比して非常に大きいことが明らかである。一方、メチレンブルー脱色率は活性白土が最もすぐれ、その他はほとんど脱色能力を持たない。従って、シリカゲルはトルエン～ n -ヘプタン系ではすぐれた選択性を有するが、メチレンブルー水系では選択性が非常に小さいこと、活性白土はこれと全く反対の性質を持つことがわかる。このような吸着は物理吸着であると考えられているが、吸着剤自体に選択性の相違という、いわば一種の化学的な性質の存在することが理解できる。

芳香族炭化水素の選択吸着力はシリカゲルが最大であることが確認されたが、同じシリカゲルでも製法や原料が異なれば、選択吸着性に差異の生じることが考えられる。表2は Sun Oil 社の Arosorb 法に使用されている Davison 社製シリカゲル No. 912 と国産のシリカゲル8種の物性と選択吸着性を示すものである。

表から見かけのトルエン選択吸着量と表面積の間に比例関係の存在することが推察される。図1は表1と表2中の全吸着剤の表面積と選択吸着量の関係を示すもので、全吸着剤について直線関係のあてはまることが確かめられた。従って、測定操作の複雑な BET 法によらなくても、トルエン選択吸着量の測定により比較的簡易に表面積を求めることができる。

なお、シリカゲル S-2 について、トルエン～ n -ヘプタン系の種々の濃度における選択吸着量を算出し、等温吸着線求めたところ、トルエン濃度 $x=1.0$ なる場合の選択吸着量の外挿値は、0.310 ml/g であった。吸着トルエンが液体トルエンと等しい比重を有すると考えると、見かけの選択吸着量は次のようになる。

$$\begin{aligned} a &= 0.310 \text{ ml-トルエン/g-シリカゲル} \\ &= 0.269 \text{ g-トルエン/g-シリカゲル} \\ &= 1.76 \times 10^{21} \text{ 分子-トルエン/g-シリカゲル} \end{aligned}$$

一方、シリカゲル S-2 の表面積は $6.58 \times 10^{22} \text{ \AA}^2$ であり、Brunauer⁷⁾ によれば、トルエン吸着分子の占める面積は $34.4 \text{ \AA}^2$ で

表2 シリカゲルの物性と選択吸着性

シリカゲル No.	種別	粒度 (メッシュ)	見かけ比重 (g/ml)	表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (Å)	メルエン選 択吸着量 (ml/g)	分離 係数 α
S-1	Davison 社, No. 912	28~200	0.61	675	0.389	23	0.206	7.2
S-2	W 社, Q-23	100~200	0.65	658	0.364	22	0.204	8.7
S-3	W 社, Q-63	325 以下	0.63	664	0.388	23	0.218	9.9
S-4	T 社, I	28~200	0.75	625	0.348	22	0.188	8.0
S-5	T 社, G-3	80~100	0.70	569	0.388	27	0.156	4.8
S-6	F 社, A	80~200	0.70	574	0.369	26	0.179	6.6
S-7	D 社, B	80~150	0.45	436	0.776	71	0.138	2.2
S-8	D 社, I	28~200	0.67	740	0.412	22	0.226	8.5
S-9	D 社, QM-BI	28~80	0.52	379	0.590	63	0.115	2.3
S-10	M 社	80~200	0.83	520	0.310	24	0.153	6.5

図1 吸着剤の見かけ表面積と選択吸着量の関係図

●: シリカゲル, ○: シリカアルミナ, ▲: 活性アルミナ, ■: 活性白土

ある。従ってシリカゲルの全表面を単分子層で完全におおうに要するトルエンの分子数は

$$a' = 6.58 \times 10^{22} / 34.4 = 1.92 \times 10^{21} \text{ 分子-トルエン/g-シリカゲル}$$

a と a' を比較すれば、全表面の 90% 以上が選択吸着に有効に利用されていることがわかる。

全く同様の手順により、60 スピンドル油の吸着等温線から芳香族濃度 1.0 なる点の選択吸着量は 0.320 ml/g であり、芳香族成分の平均比重は 20°C で 0.980、平均分子量は 280 である

図2 吸着剤の平均細孔直径と分離係数の関係図

○: シリカゲル, ▲: シリカアルミナ, ●: 活性アルミナ

7) S. Brunauer, "Adsorption of Gases and Vapors", p. 287, Princeton University Press, Princeton (1943).

ので、60 スピンドル油の芳香族成分の1吸着分子の占める面積を計算すると約 $90 \text{ \AA}^2$ になる。

図2は各種吸着剤の細孔直径と分離係数の関係を図示したもので、細孔直径が大きいものは分離係数は小さく、直径が小さくなるに従って、分離係数は増大している。吸着剤の細孔内に存在する、吸着分子以外の液の組成は吸着剤の外側の液と同じであり、直径が大きいと当然吸着剤内部の細孔に保持される。外液と同一組成を有する液の量が増加するために分離係数が小さくなる。図1および図2の結果から、吸着分離用のシリカゲルとしては表面積ができるだけ大きく、平均細孔直径は $20 \text{ \AA}$ 前後のものがよいと結論できる。なお表2中のシリカゲル S-8 はこのような結果を基にしてメーカーに依頼し試作したものである。

3・2 シリカゲルの活性化処理

市販のシリカゲルは多少とも水分を吸着していて、その表面積の一部がこれら吸着水によって占められるため選択吸着力は低下している。従って、シリカゲル固有の吸着力を最大限に利用するため、前もって水分を除去するための活性化処理を行なう必要がある。本節ではこのような活性化処理の最適条件を決定するために行なった、実験の方法ならびに結果について報告する。

図3は島津製作所製熱天秤を使用して得た加熱速度を一定 ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) にした場合の加熱減量曲線である。この実験に使用したシリカゲルは S-2 で、前もって相対湿度 60% の空气中で1昼夜放置した。図から、温度約 30°C から重量減少が開始し、約 130°C までは比較的減少率は大きく、 150°C から 180°C の間では重量は一定となり、 180°C 以上で再び比較的ゆるやかに減少することが知られる。この曲線は 150°C までは吸着水の脱離による減量を、 180°C 以上ではシリカゲル分子内の結合水の解離による重量減少を示すものと考えられる。

図3 熱天秤によるシリカゲルの加熱減量曲線

次にシリカゲル S-2 を相対湿度 95% の空气中で1昼夜放置し、十分水を吸着させたものについて、電気炉中で一定時間、所定の温度で処理し加熱温度及び処理時間と選択吸着量の関係を調べた。図4に示す曲線群は、各温度で処理したシリカゲルのトルエン選択吸着量の時間的変化を明らかにするものである。図から加熱温度 160°C 以下では時間の経過と共に選択吸着量は増加し、一定時間後には最大値 (約 0.2 ml/g) に達して一定となる。また温度が高いほど最大値に達するまでの時間は短縮される。処理温度が 180°C 以上になると吸着量は一度最大値に達した後、時間の経過に従って逆に減少を始める。前述のように 180°C 以上では、シリカゲル分子の結合水の解離による構造変化が起こり、そ

図4 シリカゲルの活性化処理-活性の時間的変化
温度 ($^\circ\text{C}$) ▲: 130, ○: 160, ■: 180, ●: 300, ●: 500

図5 シリカゲルの活性化処理-加熱温度の影響
加熱時間: 5 hr

のために選択吸着力が低下するものと思われる。このような構造変化による失活は永久的なものであるので絶対に避けるべきである。

図5は処理時間を5時間で一定とした場合の、シリカゲル S-2 の加熱温度とトルエン選択吸着量および表面積の関係を示す。また表3には同じ処理を行なった場合のシリカゲルの表面積、細孔容積および平均細孔直径を表示した。

表3 シリカゲル S-2 の加熱による物性および吸着性の変化

加熱温度 ($^\circ\text{C}$)	処理時間 (hr)	見かけ表面積 (m^2/g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 ($\text{\AA}$)	トルエン選択吸着量 (ml/g)
160	5	658	0.364	22	0.204
250	5	655	0.357	22	0.202
300	5	641	0.346	22	0.195
350	5	630	0.339	22	0.190
500	5	539	0.330	22	0.159

図5から選択吸着量は 160°C で最大となり、 160°C 以下では5時間では吸着水の脱離が完全ではなく、 200°C 以上では結合水の解離のため選択吸着量は減少し、 1050°C で5時間処理すれば零になる。また表面積も選択吸着量と比例関係を保ち、図1の直線に沿って減少する。表3から細孔容積も温度上昇とともに減少しているが、平均細孔直径は不変である。表面積および細孔容積減

少の原因としては、結合水の解離の他に特に高温ではシタリンが考えられる。

3.3 シリカゲルの寿命

潤滑油留分の吸着分離を行なう場合、吸着剤として使用するシリカゲルの寿命がこの工程の工業化の成否を決定する重要な要因となる。

シリカゲルの寿命としては二つの段階を考慮すべきである。第1はシリカゲルを吸着塔に充填して潤滑油留分のくり返し吸着を行なう際の、吸着サイクル数の増加に伴う活性低下である。吸着回数が増せばシリカゲルは潤滑油中に微量含まれる吸着力の大きいイオウ、酸素、窒素などの非炭化水素系の極性物質（樹脂分）や、水分を吸着、蓄積し、活性は次第に低下する。活性が一定限度以下になれば、吸着分離によって得られる潤滑油の飽和成分を一定の収率と純度で回収することができなくなるので、樹脂分や水分をシリカゲル表面から除去する再生処理を行なわねばならない。第2の段階はこのような再生処理の回数増加による活性低下である。くり返し吸着による活性低下は水分や樹脂分を脱離させれば再びもとの活性を取り戻すことができるが、再生回数増加によるシリカゲルの失活は永久的なものであって、一定限度以下に活性が落ちれば廃棄するより他に方法はない。

第1のくり返し吸着による寿命の測定は工業的に吸着分離を行なう場合と類似の方法で行なった。すなわち、図6のごとく配置された2本の吸着塔（内径 30 mm、高さ 300 mm）の中に活性化したシリカゲル（S-4）を各 75 g 充填し、まず2本の塔を直列につなぎ、第1塔 c_1 の塔頂部へ 60 スピンドル油 25 ml を石油エーテル 25 ml で希釈した溶液をそのまま、もしくは球状活性アルミナ（12~20 メッシュ）を 100 g 充填した塔を空間速度約 10 で通過させた後に注ぎ入れた（この前処理操作により油中に含まれる水分および樹脂分の一部が除かれる。活性アルミナは 50 サイクルごとに、すなわち 2500 ml の 60 スピンドル油の石油エーテル溶液を通過させれば交換した）。吸着層で油中の芳香族成分はシリカゲル表面に吸着される。溶液が層内へ完全に流入すれば、次に石油エーテル 100 ml を第1塔へ入れ、層内の空間部に吸着されずに残留する飽和成分を塔外へ押し出す。次いで三方コックを切りかえ、2本の塔を並列にして、第1塔および第2塔の塔頂部へトルエンを各 50 ml 入れ、ゲルに吸着している芳香族成分を脱離させた。最後に各塔に石油エーテル各 100 ml を注入し、トルエンを洗い出せば吸着分離の1サイクルが終了したことになり、再び2本の塔を直列に連結し、第1塔塔頂部へ 60 スピンドル油の溶液を仕込めば、次のサイクルが開始したことになる。1 サイクルの間に2本の塔の底部から流出する液を 30 ml ずつ分取し、溶媒を除き、得られた分離油の回収率を測定し、各流出油について Brook

図6 吸着分離実験装置

a_1, a_2 : 分液漏斗
 b_1, b_2 : 三方コック
 c_1, c_2 : 吸着塔
 d_1, d_2 : 分離液受器

ら⁸⁾の方法により組成分析を行なった。なおこの実験で使用した石油エーテルは和光純薬製1級沸点範囲 30~70°C のもの、トルエンは上野化学製1級で、いずれも使用前にシリカゲルで脱水した。60 スピンドル油は丸善石油製で次表のような性状を有する。

表3 60 スピンドル油の一般性状

粘度 (°F)	粘度	比重	色相	平均	組成分析値 (%)	環分析値 (%)
(センチストークス)	指数	(d_{4}^{15})	(ユニオン)	分子	飽和	芳香
(100)	(210)			量	分	族分
9.88	2.46	73	0.882	-1	280	61.6 38.4
						15 26 59

前述のごとく吸着サイクル数が増加すると、樹脂分が第1塔の塔頂部から塔底に向かって蓄積し、次第に活性を低下させる。第1塔中のシリカゲルの活性低下は、第1塔から回収される流出油の回収率の減少、および吸着分離される飽和成分の純度の低下により推測することができる。1 サイクルの間に分取された流出油を分析すると、最初第2塔から高純度の（芳香族成分含有率の小さい）飽和成分が分離されて流出し、工程の進行と共に流出油の純度は次第に低下し、後半では高濃度の芳香族成分が流出する。このような流出油の収率と純度の時間的変化を示すものが図7のク

図7(a) 第1サイクルのクロマトグラム

図7(b) 第50サイクルのクロマトグラム

8) B. M. Brook, B. T. Whitham *J. Inst. Petrol.* 44, 212 (1958).

ロマトグラムであって、(a)は第1サイクルの、(b)は第50サイクルのそれを示す。(a)と(b)を比較すれば、吸着回数が増加すれば、サイクルの始めに流出する飽和成分の純度、および第1塔から回収される油の収率が低下することが明らかにされる。従って、1サイクルの始めに流出する油を原料油供給量に対し55%分取し(これを飽和油と名づける。原料油の飽和成分含有率は61.6%であるから飽和油はその内の約90%になる)、その中に含まれる飽和炭化水素の百分率をもって飽和油の純度と定義する。図8は10サイクル毎に測定した飽和油の純度と、第1塔からの流出油の収率を吸着サイクル数に対しプロットしたものである。両者とも吸着回数の増加と共に直線的に減少し、シリカゲルの汚染による活性低下の様子を明らかにしている。吸着分離により飽和油を所定の純度で回収するには、図8を参考にして再生時期を決定すればよい。例えば純度を97%以上とすると、原料を前処理した場合は50サイクル、前処理を行なわない場合は40サイクル終了すれば、第1塔中のシリカゲルを再生すべきである。ただし図8はシリカゲルS-4について得られたもので、選択吸着量の異なる他のシリカゲルを使用する場合は若干の補正が必要である。

図8 潤滑油のくり返し吸着によるシリカゲルの活性低下

●、○：原料を活性アルミナ充填層を通過させ前処理
▲：原料の前処理を行なわない場合

再生は次のように行なわれた。すなわち、50サイクルのくり返し吸着を終了すれば、第1塔のみ減圧に引き、溶媒(大部分石油エーテル)を除き、次いでメタノールを300ml注ぎ、吸着剤表面に蓄積している樹脂分を溶出させ、再び塔を減圧に引いてメタノールを大部分除いた後、シリカゲルを塔から取り出し電気炉中で160°Cで6時間活性化処理した。このようにして再生されたゲルは、トルエン選択吸着量を測定した後、再び第1塔に充填し、60スピンドル油のくり返し吸着を行なった。かくして50サイクルの吸着分離～再生を交互に行ない、吸着剤の再生処理による活性低下を観測した。その結果を示すのが図9で、再生終了直後に測定したトルエン選択吸着量を再生回数に対しプロットしたものである。図中にはシリカゲルS-4とS-8の2種についてのデータを示したが、両者共その活性は再生回数の増加と共に最初

図9 再生によるシリカゲルの活性低下

●：シリカゲル S-4 ○：シリカゲル S-8

は急速に、後次第にゆるやかに減少し、再生回数5回以上、少なくとも20回までは活性はほぼ一定と見なしてさしつかえない。20回の再生を行なったS-4について、60スピンドル油の吸着分離を行ない、得られた飽和油の純度は99.2%で、まだ十分使用可能であった。

再生処理によるシリカゲルの活性低下の原因としては、局部過熱による結合水の解離にともなう表面積の縮小と、樹脂分による永久被毒の2つが考えられる。20回の再生を行なったシリカゲルS-4およびS-8の、窒素ガス吸着によるBET表面積は、各574 m²/gおよび668 m²/gであって、これらの値は図1の関係からトルエン選択吸着量より推測される値(420 m²/gおよび540 m²/g)よりかなり大きい。このことは再生処理による失活が、単に結合水の解離のみに基因するものではなく、再生時のメタノール洗浄工程で、メタノールで容易に脱離することができないような細孔の深奥部に吸着し、溶出されずに残った微量の樹脂分が、加熱処理工程で酸化されたり、炭化されたりして表面に固着し、細孔を一部閉塞し、窒素ガスのように、小さい分子は通過できるが、トルエンのように大きい分子の拡散を妨げるため、選択吸着量の低下を招いたものと考えられる。再生回数5回以上でほとんど活性低下が認められなくなるのは、それまでにメタノールで脱離し難い場所はほとんどすべて固着した樹脂分で占められ、残りの部分に吸着した樹脂分は比較的容易に溶出することができるため、より以上細孔の閉塞が起こり難くなるためであろう。

なお実用上はシリカゲルの寿命を決めるには、上述のような活性化低下の他に粒子の機械的強度を考慮しなければならない。シリカゲルは再生処理の際の加熱や、水分やメタノールが吸着する際の発熱によって破砕し、微粉末化することがあるので、これらの点をも考慮に入れて寿命を決定すべきである。

終りに、本研究に対しご指導をいただいた京都大学工学部鍵谷勲助教授、発表を許可された当社河野信通所長に厚く感謝致します。

またシリカゲル試料の提供および物性の測定についてご助力を頂いた洞海化学(株)、(株)東海化学工業所、富士化学(株)、水沢化学に深く感謝の意を表します。