論文特集「最新の化学分離法」——ノ——ト——

(日本化学会誌, 1986, (7), p. 879~881)

© 1986 The Chemical Society of Japan

結晶性シリカ多孔体による水溶液からのフェノール類の吸着

(1985年12月5日受理)

成田 榮一*・堀口 直人**・岡部 泰二郎**

1 緒 言

分子形状選択性触媒として注目を浴びている ZSM-5 ゼオライト (斜方晶系) は, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が通常のゼオライトにくらべていちじるしく高いのが特色であるが^{1,2)}, Union Carbide 社によって開発された「シリカライト」はその比を無限大にした (原則としてアルミニウムを含まない) ZSM-5 類似体である³⁾。したがって, シリカライトはイオン交換能と触媒能をもたないが, 構造は ZSM-5 とまったく同じであり, 十員酸素環からなる直径約 0.6 nm (やや楕円形) の細孔構造が a 軸方向にジグザグ状, b 軸方向に直線状に発達している。また, 結晶性のシリカであるため, 熱的・化学的にきわめて安定であるという特長もある。この種の類似体は ZSM-11 にも認められ, Bibby ら⁴⁾は前者をシリカライト-1, 後者をシリカライト-2 と区別している。

一般にゼオライトは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きくなるにつれて表面が低エネルギー状態となり, 疎水性が高くなるので, シリカライトはこの種の化合物としてはもっとも疎水性の高い多孔体といえる³⁾。このシリカライトの疎水的表面に着目し, 水溶液中の有機化合物の吸着に用いようとした研究はこれまでなかったが, 最近二, 三の報告がなされた。Milestone ら⁵⁾は, 発酵法で得られるアルコール希薄水溶液からのアルコール濃縮を目的に, シリカライトによる水溶液からの脂肪族アルコール ($\text{C}_1\sim\text{C}_5$) の吸着と加熱による脱着の挙動を調べた。また, Maddox⁶⁾は発酵液からの 1-ブタノールの吸着について簡単な報告を行なっている。一方, 水溶液中の芳香族化合物の吸着に関しては, 著者ら⁷⁾がフェノール, クレゾールおよびベンジルアルコールについて調べた例があるだけである。産業の発展にとまない, 水中の有機化合物に対する高

度分離技術の開発が強く望まれており, シリカライトはこれにこたえ得る「新規吸着剤」としての可能性を秘めているが, これに関する基礎研究は十分とはいえない。本研究では, 既報⁷⁾に引きつづき, 各種置換基をもつフェノール類について吸着特性を検討したので報告する。

2 実 験

2.1 シリカライトの合成

Union Carbide 社の特許⁸⁾に準拠し, 既報⁷⁾と同様の方法により合成したシリカライト⁹⁾を用いた。

2.2 シリカライトによるフェノール類の吸着

実験に用いたフェノール類はすべて特級試薬である。吸着実験は, 所定量のフェノール類を含む水溶液 0.025 dm³ を 0.1 dm³ の栓付三角フラスコに入れ, これにシリカライト 0.1 g を添加したのち, 25°C で 20 時間ふりまぜることによって行なった。既報⁷⁾の結果から, フェノール類は無電荷の状態で吸着されること

Table 1 Adsorption data of phenols on silicalite at 25°C

No.	Adsorbate	Langmuir's parameter		Distribution coefficient α (dm ³ /mg)
		k (dm ³ /mg)	X_m (mg/g)	
1	Phenol	0.00841	57.7	0.485
2	<i>p</i> -Cresol	0.0439	66.4	2.91
3	<i>m</i> -Cresol	0.0418	70.5	2.95
4	<i>o</i> -Cresol	0.0136	73.2	0.997
5	<i>p</i> -Methoxyphenol	0.0164	72.6	1.19
6	Benzyl alcohol ^{a)}	0.0376	66.7	2.50
7	<i>p</i> -Ethylphenol	0.143	70.7	10.1
8	3,4-Dimethylphenol	0.0877	73.8	6.48
9	Phenethyl alcohol ^{a)}	0.126	71.2	8.97
10	2,4,6-Trimethylphenol	0.00123	38.9	0.0478
11	<i>p</i> -Butylphenol	0.495	101	50.0
12	<i>p</i> -(<i>t</i> -Butyl)phenol	0.0109	8.05	0.0876
13	Hydroquinone	0.00481	7.79	0.0375
14	<i>p</i> -Nitrophenol	0.357	86.5	30.9
15	<i>o</i> -Nitrophenol	0.774	126	97.3
16	<i>p</i> -Chlorophenol	0.0447	84.7	3.78
17	<i>o</i> -Chlorophenol	0.0528	97.0	5.12

a) Alcohols.

8) R. W. Grose, E. M. Flanigen, U. S. P., 4,061,724 (1977).

9) 前に述べた分類によればシリカライト-1(ZSM-5 類似体); N₂ 吸着による BET 表面積は 297 m²・g⁻¹ であった。

八戸工業高等専門学校一般教科, 031 八戸市田面木字上野平

** 東北大学工学部応用化学科, 980 仙台市荒巻字青葉

1) C. D. Chang, W. H. Lang, A. J. Silvestri, U. S. P., 3,894,106(1975).

2) S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechtaler, P. B. Weisz, *CHEMTECH*, 6, 86(1976).3) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature*, 271, 512(1978).4) D. M. Bibby, N. B. Milestone, L. P. Aldridge, *ibid.*, 280, 664(1979).5) N. B. Milestone, D. M. Bibby, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 31, 732(1981).6) I. S. Maddox, *Biotechnol. Lett.*, 4, 759(1982).7) E. Narita, N. Horiguchi, T. Okabe, *Chem. Lett.*, 1985, 787.

Fig. 1 Adsorption isotherms of phenols on silicalite at 25°C

Numbers in figure mean the adsorbate numbers in Table 1

Fig. 2 Relationship between α and N_e .

が明らかになったので、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の塩酸溶液を用いて水溶液の pH を 6 以下に調整した。吸着後の懸濁液を遠心分離し、上澄み液について紫外部の吸光度法によりフェノール類の濃度を測定した。吸着量は吸着前後の濃度差から求めた。

3 結果と考察

被吸着物質としては、フェノールを基本構造とし、これに各種置換基の付いたもの、およびその類似構造をもつアルコールの 17 種をとりあげた。その実験番号と化合物名を表 1 に示す。フェノール類をとりあげたのは、1) 水に対する溶解性があること、2) 各種置換基の付いた試薬が多いこと、3) 吸着による処理が現実の問題となっていること、の理由による。

Fig. 3 Relationship between α and C_s

フェノールおよび各種アルキル基をもつフェノール類の Langmuir 式に基づく吸着平衡を図 1 に示す。Langmuir の吸着等温式はつぎのように表わされる¹⁰⁾：

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{k \cdot X_m} \cdot \frac{1}{C} \quad (1)$$

ここで、 X は吸着量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、 C は平衡濃度 ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)、 k と X_m は定数である。

2, 4, 6-トリメチルフェノール (No. 10) と *p*-(*t*-ブチル)フェノール (No. 12) の場合を除き、吸着量は全般的に多く、 $1/X$ と $1/C$ の間にはよい直線性が認められた。既報⁷⁾では Freundlich 式によって整理したが、被吸着物質の種類を増やしてもいずれの場

10) 小石真純, 角田光雄, “粉体の表面化学”, 日刊工業新聞社 (1975) p. 133.

合も Freundlich 式から逸脱したことから, 今回は Langmuir の吸着式による整理を行なった。さらに, 図 1 の結果から, フェノール類の側鎖基の炭素数が多くなるにつれて吸着量が増大することがわかった。ただし, ZSM-5 の細孔径は約 0.6 nm であるところから, これより計算上分子径の大きい上記の 2 種 (No. 10 と No. 12) の場合には¹¹⁾, そのサイズ効果によりいちじるしく吸着量が減少した。

さらに, アルキル基の付いたフェノール類の実験データについて $1/X$ と $1/C$ をプロットしたところ, 図 1 の場合と同じく, いずれの場合 (No. 1~12) にもよい直線性が認められた。これは, シリカライトによるフェノール類の吸着が全面的に Langmuir 式によくしたがうことを意味する。得られた k 値と X_m 値を表 1 に示す。

炭素側鎖基の付いたフェノール類について, 一般的な傾向が表現できれば便利である。ここでは (2) 式で定義される無限希釈濃度における分配係数 (α)¹²⁾ を求め, フェノール類の炭素数 (N_c)

$$\alpha = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{X}{C} = k \cdot X_m \quad (2)$$

との関連を調べた。その結果を図 2 に示す。これから, 分子径が 0.6 nm 以下のフェノール類については, 炭素数の増加とともに直接的に分配係数が増大し, 側鎖基の結合位置・形態には関係が

11) I. Moriguchi, Y. Kanada, K. Komatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 1799(1976).

12) 安部郁夫, 水処理技術, **25**, 445(1984); 表面, **22**, 568 (1984).

ないことがわかった。類似構造をもつアルコール (No. 6 と No. 9) についてもその範ちゅうに含まれることが明らかとなった。ただし, *p*-ブチルフェノール (No. 11) については分子が長いためか, いくぶん低い方に逸脱した。

さらに, アルキル基以外の置換基をもつフェノール類について同様に調べたところ, 表 1 に示したように, いずれの場合 (No. 13~17) も大きい吸着量を示し, Langmuir 式によりよく整理された。一般的な傾向を表現するもう一つの方法として, 上に述べた α と被吸着物質の溶解度 (C_s)¹³⁾ との関連を調べた結果を図 3 に示す。両者の間にも良好な直線性のあることが示され, 水に対する溶解度が小さい物質ほどシリカライトに吸着されやすいことが明らかとなった。

シリカライトは結晶性のシリカ多孔体であるところから, 加熱による被吸着物質の回収と吸着剤の再生, 吸着剤の劣化, 吸着剤自身による汚染, などの面でも従来の疎水性吸着剤にない特長を有しており, 新規吸着剤として期待されている。さらに多くの物質について吸着特性の検討が望まれるところである。

シリカライトの合成にあたり, コロイダルシリカゾル (Snowtex-30) を提供して頂いた日産化学工業株式会社に深く感謝いたします。

(1985 年 10 月, 日本化学会第 51 秋季年会発表)

13) E. W. Washburn et al. ed., "International Critical Tables", McGraw-Hill Book Co., New York and London (1926).

Special Articles on Modern Chemical Separation—Note—

Adsorption of Phenols from Aqueous Solution by Silicalite

Eiichi NARITA*, Naoto HORIGUCHI** and Taijiro OKABE**

*Department of Liberal Arts and Engineering Sciences, Hachinohe
National College of Technology; Uwanotai,
Tamonoki, Hachinohe-shi 031 Japan*

*** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku
University; Aoba, Aramaki, Sendai-shi 980 Japan*

The adsorption of phenols from aqueous solution by silicalite, an aluminium-free analogue of zeolite ZSM-5, has been investigated at 25°C. Silicalite selectively adsorbs phenols having the molecular size smaller than the pore size (*ca.* 0.6 nm), and the Langmuir isotherm can be applied in all cases. The distribution coefficients (α) defined by Eq. 2 were calculated and are given in Table 1. A good linear relationship is seen to exist between α and the carbon number of phenols (Fig. 2) and also between α and the solubility of phenols in water (Fig. 3). The amount of phenols adsorbed increases with an increase in the carbon number and with a decrease in the solubility.