

熱力学的多成分吸着平衡モデルによる

非理想系二成分揮発性有機化合物の吸着平衡挙動の解析

廃棄物・有害物管理工学研究室 大久保 賢一

指導教官 藤田 昌一 小松 俊哉 姫野 修司

1. 背景

環境中には様々な揮発性有機化合物(VOCs)が排出されており、その排出抑制には、活性炭などの吸着剤による排ガスからの VOCs 除去が想定される。しかし、排ガス中には多種類の VOCs が存在することも多く、最適な吸着除去装置の設計を行うことが困難であるため、適切な処理装置の設計、吸着剤の選定においては、多成分吸着平衡を表現できるモデルを用いる必要がある。多成分吸着平衡モデルとして最も広く用いられている理想吸着相溶液理論 (Ideal Adsorbed Solution Theory: IAST) (Myers, A. L. and J. M. Prausnitz, 1965)は、活性炭などへの炭化水素吸着など多くの検討がなされている。しかし、用いる吸着剤や VOCs の種類によっては予測が困難な場合があり、その原因は吸着相の非理想性が影響すると考えられている。このような非理想的な多成分吸着平衡においては気液平衡と同様に吸着相に活量係数を導入することで非理想性を補正するモデルがいくつか検討されている。

近年、Siperstein and Myers(2001)によって、非理想吸着相溶液理論(Non Ideal Adsorbed Solution Theory: NIAST)が提案された。その中では、ゼオライトに対するメタン、エタン、二酸化炭素など、様々な組み合わせの二成分、三成分の吸着平衡の予測が可能であるとの報告があるが、他の吸着剤や多成分の VOCs ガスなどに関する検討はまだ行われていない。

2. 目的

本研究では熱力学的多成分吸着平衡モデルである NIAST を用いて、活性炭に対する非理想的な二成分 VOCs の吸着平衡のより正確な推算を行うことを目的とする。

3. 多成分吸着平衡モデル

3.1 IAST(Ideal Adsorbed Solution Theory)

本研究では熱力学的に単成分吸着平衡から多成分吸着平衡を推算する際に、吸着相を理想溶液とみなしている IAST を用いて二成分の吸着平衡の推算を行った。

$$p \cdot y_i = p_i^0 \cdot x_i$$

p [k Pa]は気相全圧、 x_i [-]は i 成分の吸着相モル分率、 y_i [-]は i 成分の気相モル分率、 p_i^0 [k Pa]は i 成分単独時の気相圧力が吸着平衡状態の二次元圧力と同圧の時の圧力であり、単成分の実験値より二成分吸着平衡が推算可能であるため、一般的に幅広く用いられている。

3.2 NIAST(Non Ideal Adsorbed Solution Theory)

吸着質の極性が異なる場合や分子サイズが大きく異なる場合など、吸着相が非理想状態とみなされる場合は IAST が適用できず、そのような場合は Eq.(1)のように熱力学的一貫性を有した活量係数 [-]を導入して予測する必要がある。

$$P y_i = P_i^0 \gamma_i x_i \quad (1)$$

近年、Siperstein and Myers は活量係数を求め、多成分吸着平衡を予測する式として、Eq. (2)に示す、パラメーターA,B,C を用いた NIAST を提案した。

$$RT \ln \gamma_i = (A + BT)(1 - e^{-C x_i}) x_j^2 \quad (i \neq j) \quad (2)$$

二成分吸着平衡時の吸着量 n_1, n_2, n_T から気相全圧 P , 第一成分 y_1 の算出を行う。また、 $A_0=(A+BT)$ と置き換え、3つのパラメーター A, B, C を、 A_0 と C の2つに置き換えて計算後、 A と B を決定することで、より効果的にパラメーター A, B, C の算出が可能であるとしている。本研究では、 A_0 と C の2つのパラメーターを算出し、二成分吸着平衡の解析を行った。

4. 実験方法

吸着剤としては粒状活性炭 BPL を用い、二成分系としてはトルエン - ベンゼン系、ベンゼン - アセトン系、ヘキサン - アセトン系の計3系列を対象とした。実験方法は極低濃度範囲における吸着平衡の測定が可能でヘッドスペースガスクロマトグラフィー法 (HSGC 法) と、気相濃度や組成を固定できる流通法の2種類の実験方法を用いて単成分吸着平衡、二成分吸着平衡の測定を行った。

5. 結果と考察

5.1 Toth 式による単成分吸着等温線の解析

BPL における 293, 323, 353 K での各 VOCs の吸着等温線を測定した結果の例として Fig. 1 にベンゼンの吸着等温線を示した。その結果、すべての VOCs について幅広い圧力範囲での測定が可能であった。これらの等温線を Eq.(3) に示す Toth 式で解析した。

$$n = \frac{mP}{(b + P^t)^{1/t}} \quad (3)$$

各 VOCs における吸着量の実験値と Toth 式による計算値は 293 K においては平均誤差 6%, 323 K, 353 K では平均誤差 9% で一致した。以上より、Toth 式を用いて正確に単成分吸着等温線が測定可能であることを確認した。

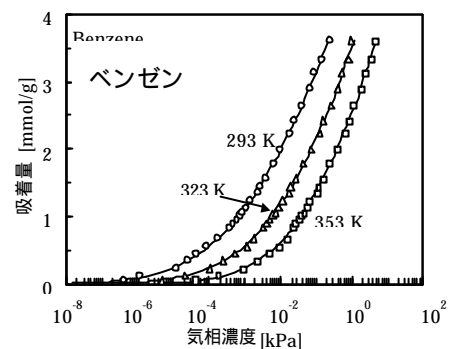


Fig.1 単成分吸着等温線の例

5.2 Dubinin-Radushkevich 式による単成分吸着等温線の解析

各温度における単成分吸着等温線の精度を確認するために、Eq.(4) に示す Dubinin-Radushkevich 式を用いて解析した結果を Fig.2 に示す。

$$W = W_0 \exp\{- (A/E)\} \quad (4)$$

$$A = RT \ln(P_0 / P) \quad (5)$$

W [cm^3/g] は平衡吸着量、 W_0 [cm^3/g] は極限吸着容量であり、

A [J/mol] は吸着ポテンシャルで Eq.(5) で定義される。 E [J/mol] は吸着特性エネルギー、 R [$8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$] は気体定数、 T [K] は吸着平衡時の温度、 P [kPa] は気相濃度、 P_0 [kPa] は温度 T における飽和蒸気圧である。吸着ポテンシャル A は温度 T においてガス状の吸着質を吸着剤表面に吸着させるために必要なエネルギーであり、原理的には温度に依存しないため、吸着等温線は同一線上に重なることが知られている (Ono, Y. and I. Suzuki, 2003)。Fig.2 より、各温度における吸着等温線はほぼ同一線上に重なっていることが確認できた。したがって、HSGC 法を用いて異なる温度における吸着等温線の測定が可能であることが示された。

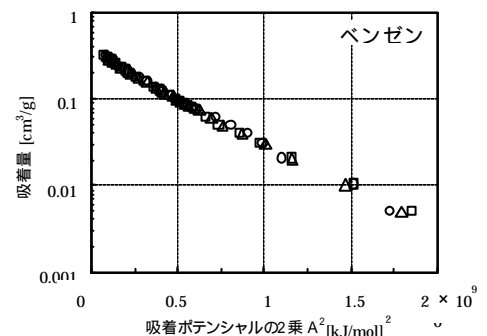


Fig. 2 Dubinin-Radushkevich 式による解析の例

5.3 単成分吸着熱の算出

異なる温度での吸着等温線の妥当性が確認されたため、これらを用いて等量吸着熱を求めた。等量吸着熱は、各温度における単成分吸着等温線と Eq.(2) に示す Clausius-Clapeyron 式を用いて算出した。それらの結果を Fig.4 に示す。

$$q = R \left(\frac{\ln P}{\ln(1/T)} \right)_n \quad (2)$$

ここで、 q は等量吸着熱[kJ/mol]、 R [0.008314 kJ/(mol・

K)]は気体定数、 P [kPa]は所定の吸着量 n における温度 T [K]での平衡圧力である。吸着量がゼロ付近での吸着熱は

ベンゼンが 78 kJ/mol、ヘキサンが 62 kJ/mol、アセトンで 59 kJ/mol、メタノールで 49 kJ/mol となった。また、これまで報告されている Rudisill et al.(1992)による、容量法を用いて算出した BPL における吸着熱の結果と比較すると、ヘキサンが 62 kJ/mol、アセトンが 61 kJ/mol であり、本研究とほぼ等しく、本研究における単成分吸着熱の信頼性が確認できた。

また、Fig.3 より吸着量が上昇するにしたがって、吸着熱は低下しており、BPL における VOC の吸着は、エネルギー的に不均一であることがわかった。

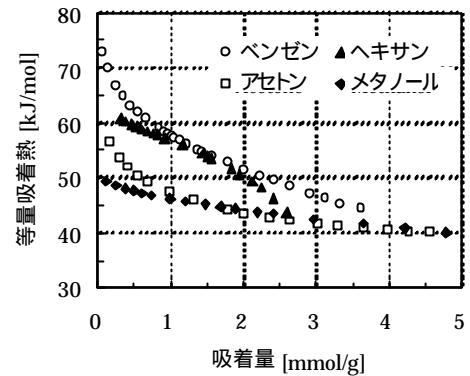


Fig. 3 BPL における各 VOCs の等量吸着熱

5.4 流通法と HSGC 法の比較

次に、トルエン、ベンゼンに関して流通法と HSGC 法を用いて測定した単成分吸着平衡実験の結果を Fig. 4 に示す。実験方法による吸着量実験値の差は、トルエンが 4.2%、ベンゼンが 8.3%となった。本研究で用いたガスクロマトグラフィーによる測定誤差は 2~5 %程度であることから、流通法による実験は HSGC 法と同程度の精度であるといえる。よって、異なる実験方法でも精度良く吸着平衡の測定が可能であることがわかった。

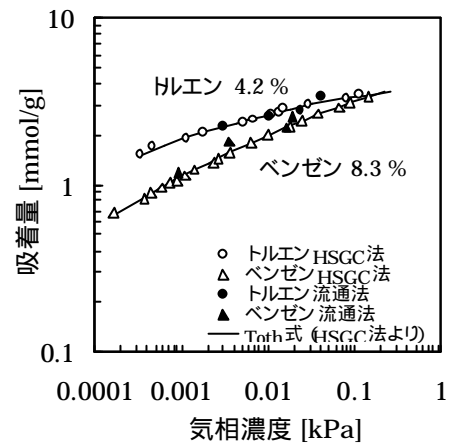


Fig. 4 流通法と HSGC 法の比較

5.5 IAST による二成分吸着平衡の推算

Fig.3-a)~c)に各二成分系における IAST による解析を示す。各成分において、より活性炭への吸着力が弱い物質の誤差が大きくなっていることがわかる。IAST で二成分吸着平衡を推算

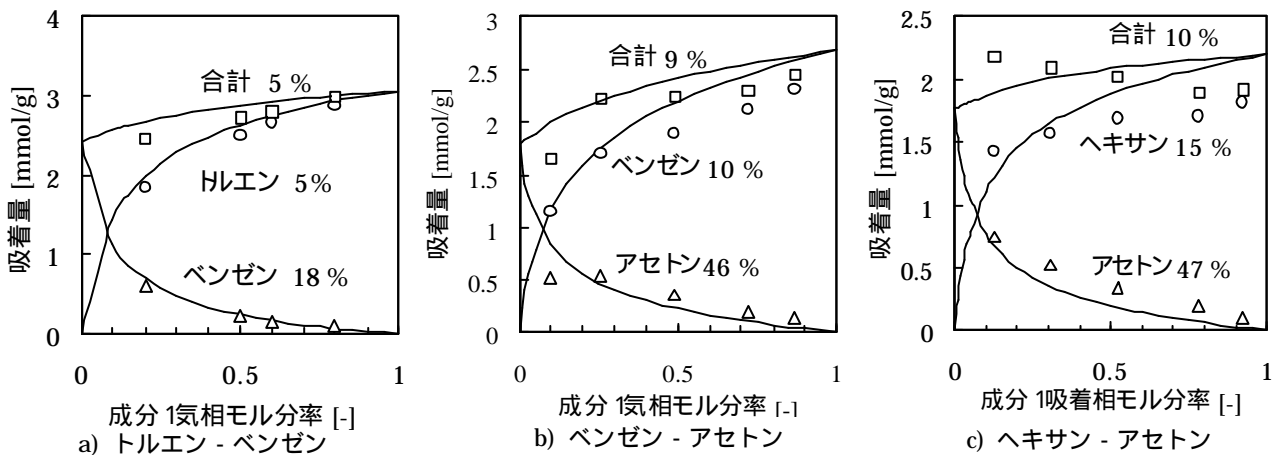


Fig.5 各二成分系における実験値と IAST による推算値の比較

する際には、単成分吸着等温線において、より吸着力の弱い物質の誤差が数倍程度になるとされており、本研究においても同様の傾向が確認された。また、VOCsの組み合わせに着目すると、極性の異なるVOCsを組み合わせたベンゼン-アセトン系、ヘキサン-アセトン系の方が、吸着力の弱い物質の誤差がより大きくなっている。これは、極性の異なるVOCsが混合して吸着することで、吸着している状態がより強い非理想溶液になるためと考えられる。

5.6 NIASTによる二成分吸着平衡の解析

IASTによる二成分吸着平衡の推算が困難であったベンゼン-アセトン系、ヘキサン-アセトン系に関してNIASTを用いて解析を行った結果をFig.6,7に示す。Fig.6より、NIASTによりIASTよりも精度よく気相濃度が推算でき、各成分の気相濃度が推算できることがわかった。Fig.7では、より活性炭への吸着力が強い成分1に関して、気相中の割合と吸着している割合の関係を示す。ベンゼン-アセトン系、ヘキサン-アセトン系ともに、熱力学的モデルを用いてIASTよりも吸着平衡の挙動が推算でき、IASTは実験値よりも過剰な割合で吸着すると推算した。この結果から、IASTでは吸着力の強い成分1を過剰に推算することで活性炭の寿命をより短く推算してしまう可能性が考えられ、不適切であり、NIASTを用いることでより適切な予測が可能となることがわかった。

6. まとめ

本研究では、NIASTを用いて初めて二成分VOCsの吸着平衡挙動を解析した。その結果、NIASTを用いることで、これまでよりも高精度で二成分時の各成分の気相濃度を推算し、VOCsガスの組成から吸着する割合を予測することが可能であることを明らかにした。

参考文献

- Myers, A. L. and J. M. Prausnitz; "Thermodynamics of Mixed-gas Adsorption," *AIChE J.*, **11**, 121-127 (1965)
- Ono, Y. and I. Suzuki; "Chemical and Application of Adsorption," *Kodansya*, 34 (2003)
- Rudisill, E. N., J. J. Hascakaylo, and M. D. LeVan; "Coadsorption of Hydrocarbons and Water on BPL," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1122-1130 (1992)
- Siperstein, F. R., and A. L. Myers, "Mixed-Gas Adsorption," *AIChE J.*, **47**, 1141-1159 (2001)

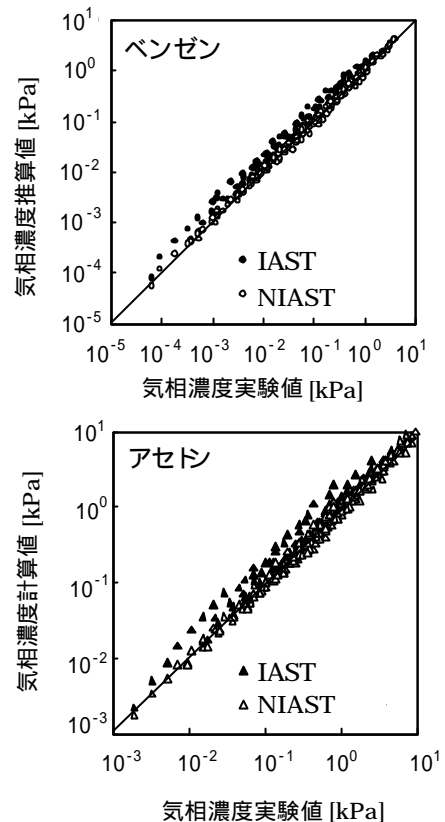


Fig.6 二成分時の気相濃度実験値と推算値の比較

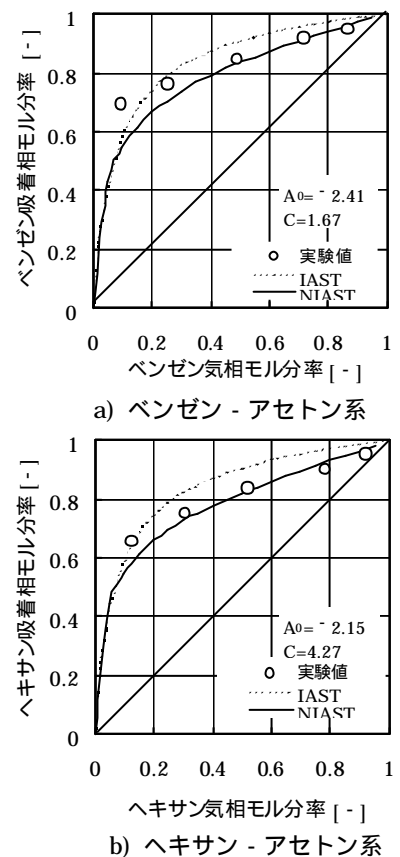


Fig.7 293 K, 0.04 kPaにおける気相と吸着相の関係