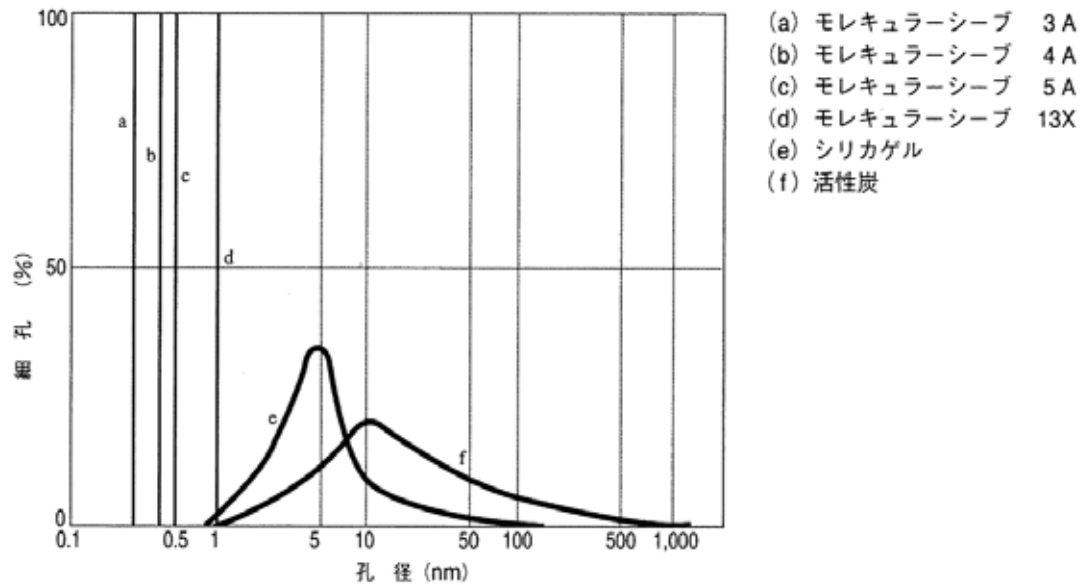


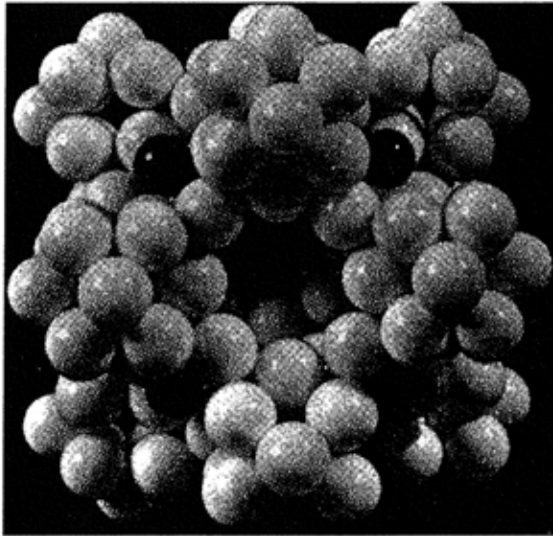
概説

モレキュラーシーブは、合成結晶アルミノ・シリケートの含水金属塩より出来ていますが、この金属塩のもつ結晶水を加熱脱離すると、結晶水の取り除かれた跡に空洞が残り、この空洞の内壁に被吸着分子が吸着されます。そして、これらの被吸着分子がこの空洞に到達するためには、表面からこの空洞につながっている均一な細孔を通らねばなりません。この細孔の径は、第2図に示されるように全て均一であって篩の役目をし、これを通過し得る分子だけが、空洞の内壁に到着して吸着されます。

第2図 モレキュラーシーブの孔径分布

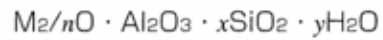


結晶構造



第3図 モレキュラーシーブの結晶模型

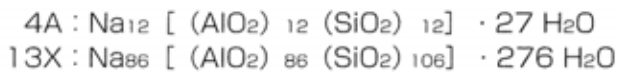
モレキュラーシーブは、結晶性ゼオライトで一般的には次の化学組成で示されます。



M：金属カチオン

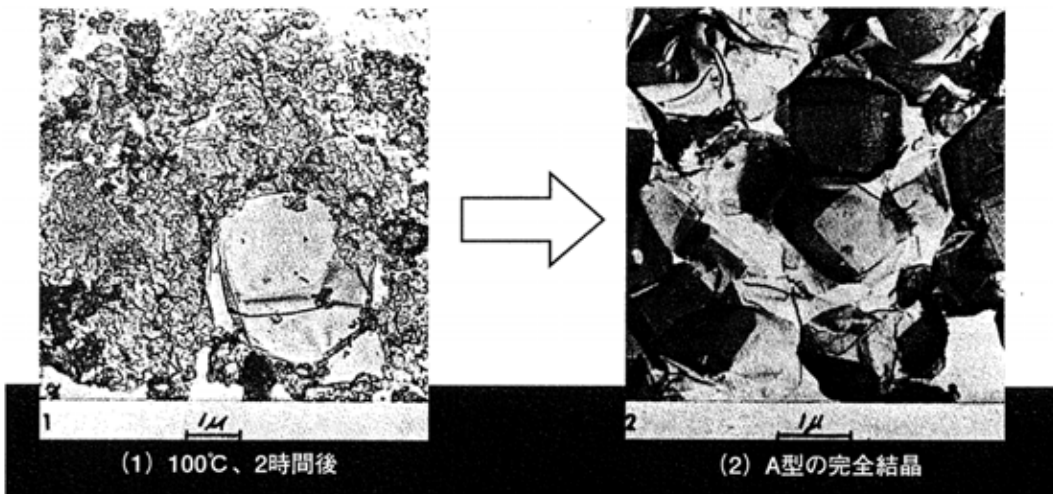
n：原子価

化学組成、結晶構造、吸着特性などの異なるさまざまなゼオライトが知られて、多種類の結晶が合成されています。これらのタイプのうち、工業的に最も利用されている4Aの型と13X型は、次の様な化学式で示されます。

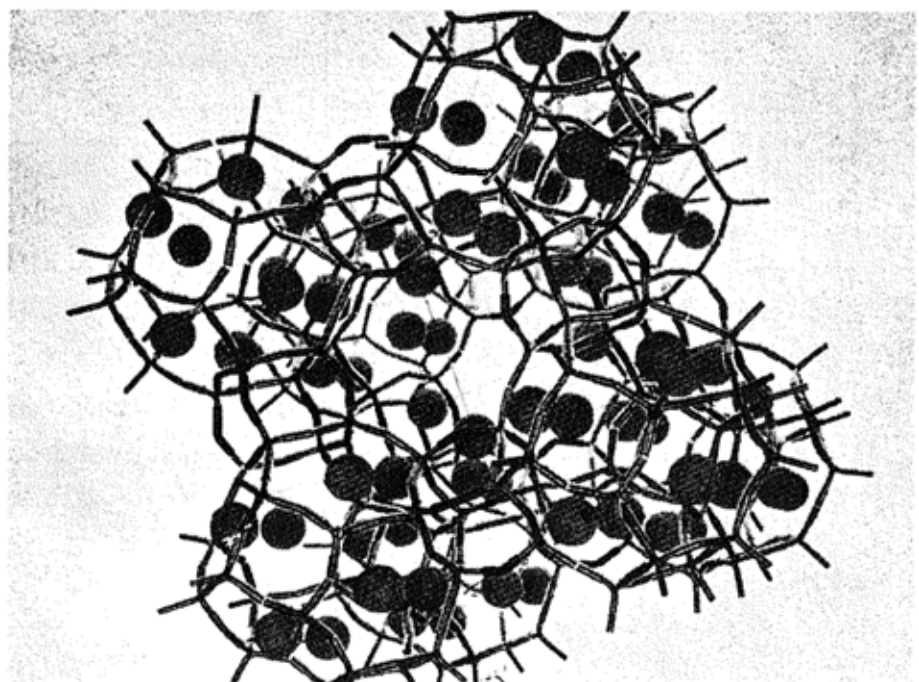


どちらの場合も、ナトリウムイオンを他の金属カチオンと交換することによって、さまざまな製品を造ることができます。結晶水を加熱除去した後、活性な製品として供されます。多くの工業的用途には、約20%の不活性なクレイバインダーを含んだペレットかビーズの形状で供給されますが、結晶をそのまま活性化したパウダー製品もあります。

第4図 モレキュラーシーブの結晶化過程の電子顕微鏡写真



モレキュラーシーブ結晶構造の基本的な組立て単位は、珪素あるいはアルミニウム原子を取り囲んだ4個の酸素原子からなる正四面体です。ナトリウムイオンあるいは他の金属カチオンが、アルミナ正四面体における正電荷の不足を補っています。4個の酸素原子は隣接の正四面体と共有され、結晶体は三次元的に広がっています。この正四面体の集合でできた結晶は、比較的大きな空洞をもち、はちの巣状の特異な構造をしています。例えば、A型では大体球形の空洞をもち、各々の空洞は、細孔を通じてとなり合った6個の空洞と連絡しています。この空洞の直径は約1.1nm、容積は0.925立方nmで全結晶容積の約半分に相当します。4A型の細孔径は0.35nmですが、通常の実験温度において空洞内に入ってくる分子の伸縮と運動エネルギーのために、この細孔は有効直径0.4nmまでの分子を通過させることができます。また、モレキュラーシーブ結晶の細孔付近にあるイオン交換される金属カチオンの位置と大きさにより、この細孔の有効直径は変化します。例えば、4A型のナトリウムイオンをカルシウムイオンで置換しますと、0.42nmの細孔径を持つ5A型になります。そして、この金属カチオンの存在が、モレキュラーシーブの特異な吸着特性を示す一因となっていると考えられます。



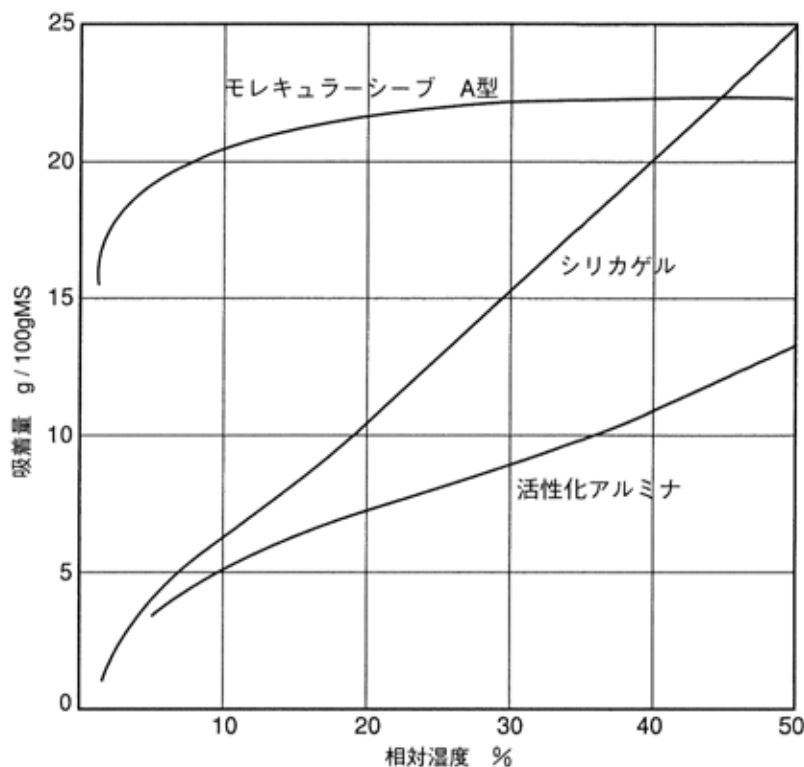
第5図 モレキュラーシーブA型の結晶構造模型

疎水性モレキュラーシーブ

モレキュラーシーブの化学組成における SiO_2 の比率を高めてハイシリカゼオライトにすると、モレキュラーシーブ結晶格子内に存在する金属カチオンの比率が減少することなどに起因して、モレキュラーシーブは水のような極性物質に対する親和性を失い非極性物質をより強く吸着するようになります。この疎水性モレキュラーシーブは、雰囲気中の水分よりも揮発性有機溶剤（VOC）蒸気や臭を優先的に吸着しますので、VOC除去や脱臭の用途で使用されます。

空気中からVOCを除去する用途では、モレキュラーシーブの不燃性の特徴を生かせます。脱臭用途では、酸性やアルカリ性を問わずに多種の臭を知覚閾以下の低濃度まで吸着除去できます。

吸着特性



第6図 水の等温吸着平衡図 (25℃)

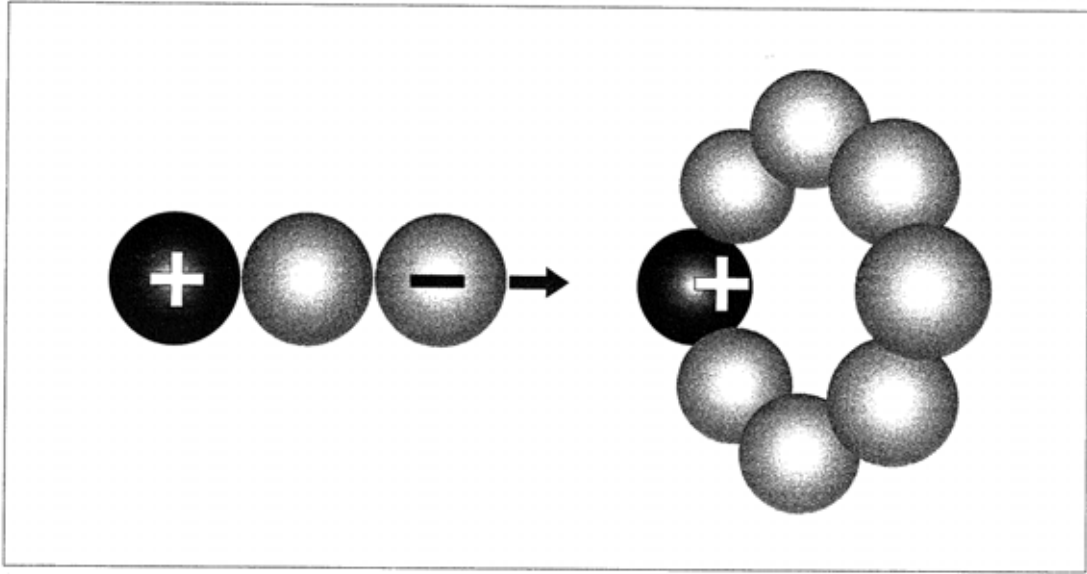
モレキュラーシーブの特異な吸着性は、ファンデルワールス力による物理吸着と結晶の中に存在する金属カチオンの静電引力による吸着とが相まって強められており、しかも完全なその結晶格子は、結晶水を脱離した場合にも、また、水分等の被吸着物質を吸着した場合にも崩壊したり潮解することがありません。

モレキュラーシーブの外部表面積は全表面積の約1%にすぎないので、内部に入りこめない大きな分子が外部表面に吸着する量は、ふつう0.2～1.0wt%程度です。

モレキュラーシーブは、分子を大きさや形状の違いによって分離するだけでなく、極性や不飽和度の違いによっても選択的に吸着分離することができます。そのため、いずれも細孔に入りうる様な多成分系流体では、より揮発性が少なく、極性または分極性の高い、また、より不飽和度の大きい分子ほど、強く吸着されます。

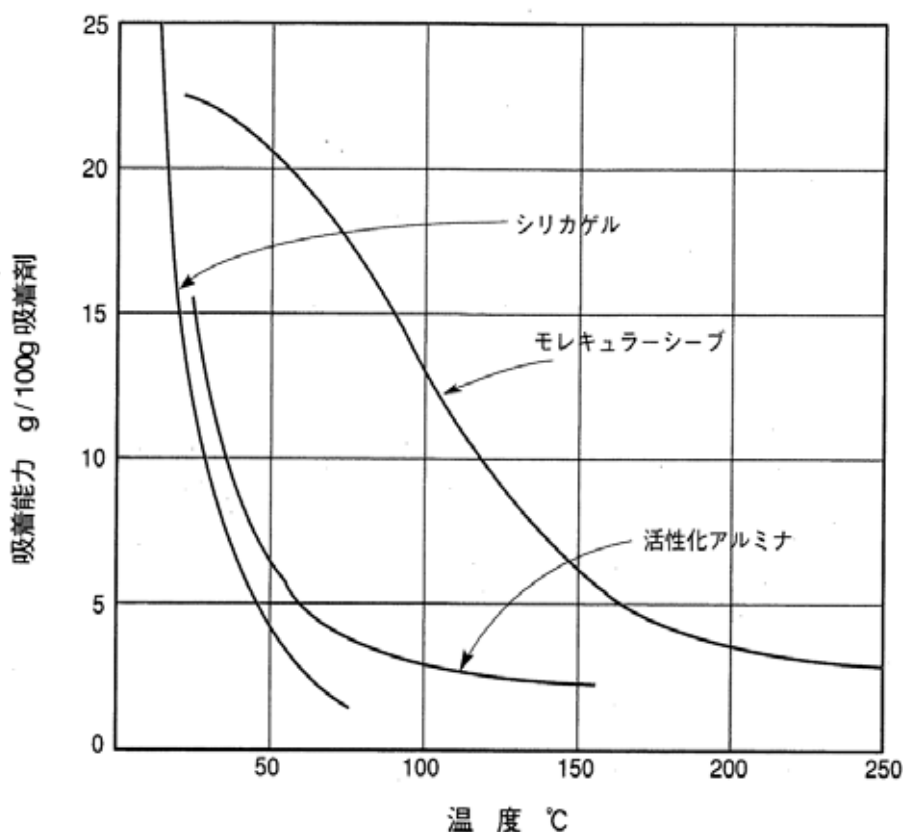
モレキュラーシーブにおける強い吸着力は、主として結晶格子内に存在する金属カチオンに起因すると考えられます。これらの金属カチオンが極性分子の負電荷を静電的に引きつけるので(第7図参照)被吸着分子の双極子モーメントが大きいほど、強く引きつけられて吸着されます。例えば、モレキュラーシーブは二酸化炭素を強く吸着しますが、これは金属カチオンの強力な正電荷による影響を受けて二酸化炭素が分極することにより吸着されるためです。これと同様に、分子の不飽和度が高いほど、より大きい極性を生ずるので、モレキュラーシーブは効率良くオレフィン、アセチレン等を取り除き、また、飽和炭化水素中の不飽和物、芳香族等を分離することができます。

モレキュラーシーブには、いろいろなタイプと形状の製品がありますから、様々な用途で使用条件に合せ、最適の吸着剤をお選びいただけます。



第7図

実プロセスにおけるモレキュラーシーブの利点



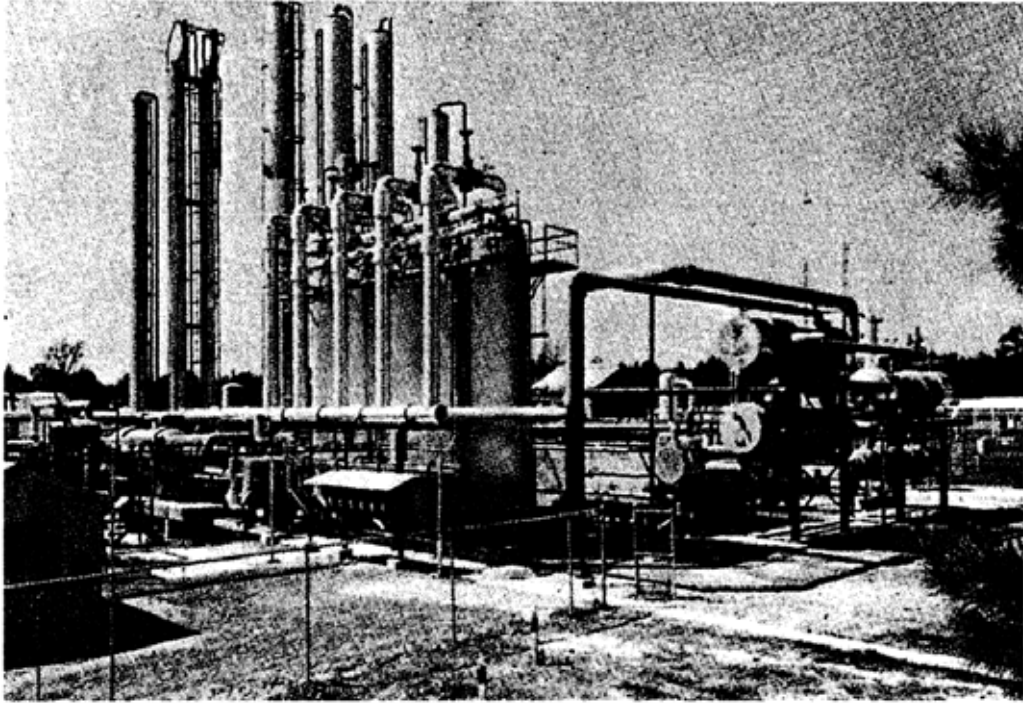
第8図 水の等圧吸着平衡図 (11°C露点(雰囲気))

1) 非常に低い水分濃度まで乾燥します。

高い乾燥度を必要とする気体、液体に対して、モレキュラーシーブは理想的な吸着剤で、広い範囲の操作条件のもとで、水分濃度を0.1 ppm以下まで下げることが可能です。

2) 高温においても流体を乾燥します。

モレキュラーシーブは、高温において流体を乾燥できる優れた吸着剤です。第8図に示すように、100°Cでも13%以上の吸着能力を持ち、200°Cにおいてさえも3%の吸着能力を持っています。これに対して、活性化アルミナやシリカゲルのような乾燥剤は、25°C以上では急激に能力を失い、150°Cではほとんど水分を吸着しません。



第9図 アイソシーブ・プロセスによるケロシンからノルマルパラフィンの分離プラント

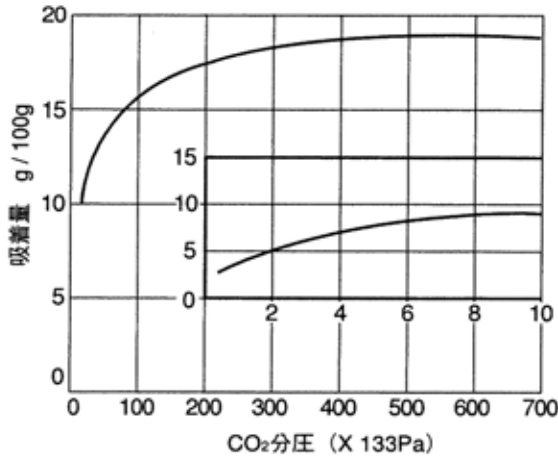
3) 流体組成を変えないで乾燥します。

多くの化学プロセスにおいては製品組成の変動がないことが望ましいので、この場合、共吸着の影響が大きな問題となっています。

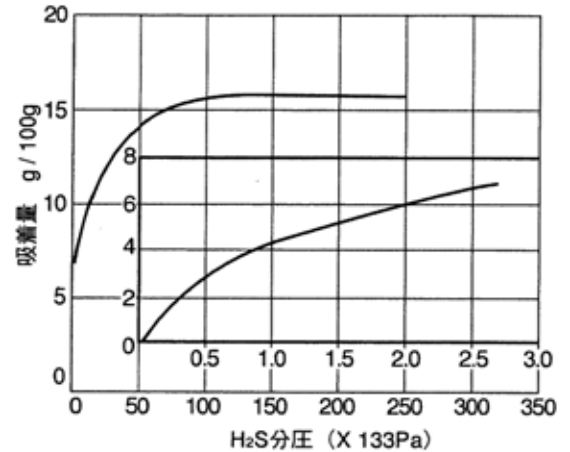
モレキュラーシーブの場合には、用途に応じて種類（吸着孔）を選択することにより、有効成分を共吸着させず不純物のみを吸着除去することができ、共吸着物質による有効吸着面の汚染もほとんどありません。

4) 一段階で乾燥と精製を同時に行います。

モレキュラーシーブのタイプと適当な操作条件を選ぶことにより、流体から水と一緒に他の不純物を除くことも容易にできます。たとえばLNGの脱硫において、アルカリ洗滌等の湿式プロセスによる脱硫と脱水塔を併用していますが、モレキュラーシーブを使用しますと、水分と硫化水素やメルカプタンなどの硫黄分を一工程で、しかも非常に低濃度まで取り除くことができます。



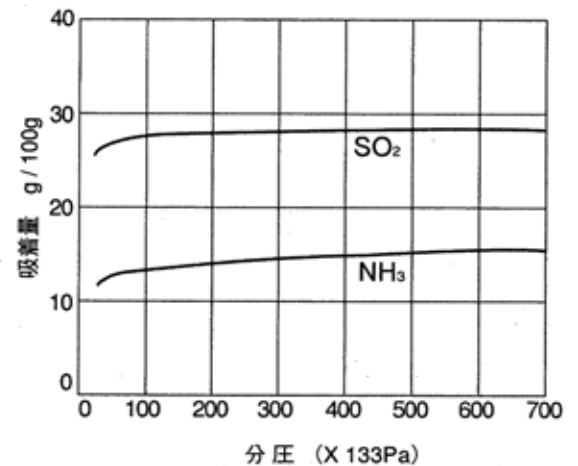
第10図 モレキュラーシーブ A型による炭酸ガスの吸着平衡図（25℃）



第11図 モレキュラーシーブ A型による硫化水素の吸着平衡図（25℃）

5) 吸着剤の寿命が長く、高い製品回収率が得られます。

モレキュラーシーブは、細孔径が均一でオレフィン類などの共吸着を起さないため、オレフィンなどの炭化による有効吸着面の汚れが少なく、したがって長い吸着剤寿命が保証されます。また、モレキュラーシーブは完全な結晶ですから、水と接触しても潮解する事がなく、高温にして結晶水を脱離しても崩壊することがありません。



第12図 モレキュラーシーブ A型による亜硫酸ガス及びアンモニアの吸着平衡図（25℃）

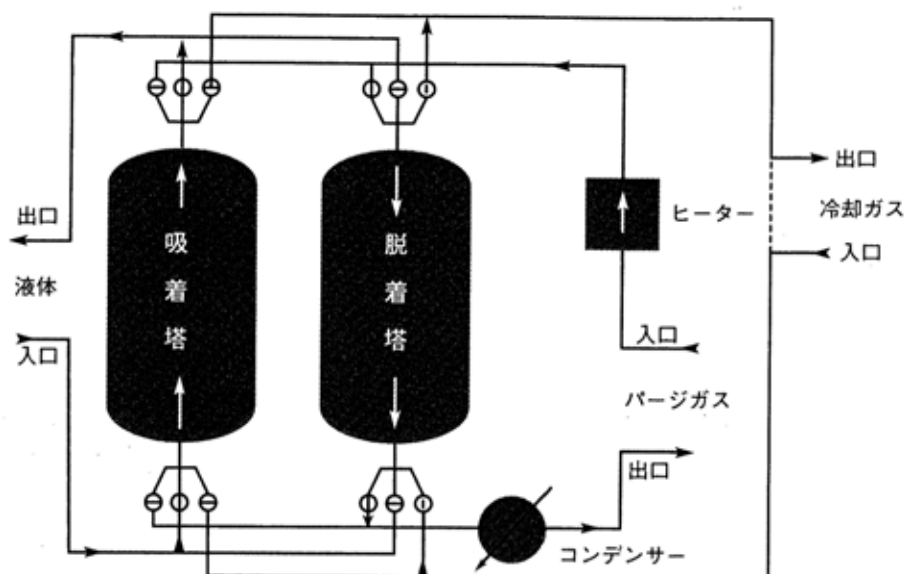
6) 吸着プロセスの設備費が安くなります。

モレキュラーシーブは、脱水、精製などの設備費を、いろいろな点で減らすことができます。まず、高い吸着容量のために他の吸着剤に比べて吸着塔は小さく、したがって安くすみます。また、広い操作条件の下で高い吸着能力がありますので、他の吸着剤に必要な流体の冷却設備を除くことができます。さらに、一段で乾燥と精製が可能なので、他の湿式システムに乾燥設備を加えたものに比べて設備費が少なくてすみます。

7) 操業費が安い吸着システムです。

モレキュラーシーブは、長い寿命と効率良い吸着システムなので、操業管理費は少なくてすみます。乾式のモレキュラーシーブプロセスは他の吸収法などの湿式システムと異り、腐食、廃液、公害等の問題がほとんどなく、しかも操作が非常に簡単です。

モレキュラーシーブの使用法



第13図 液体乾燥のプロセス

モレキュラーシーブは、通常、固定床、即ち吸着塔に充填し、この中にガス体又は液体を流す方法により使用されます。そのための吸着塔は2～4本が使用されます。通常1本の吸着塔が脱水精製に使用されている間に他の1塔では脱着が行われ 8～24時間サイクルで操作されますが、前述のように3～4本の吸着塔を使用して、短時間サイクルで操作されることもあります。

吸着に際しては、他の吸着剤同様に吸着による温度上昇がみられますが、モレキュラーシーブは比較的高温になっても高い吸着能力を持っていますから、冷却等による吸着熱の除去は必要ありません。

モレキュラーシーブの再生方法としては、次あげるような4種の方法があり、原料流体の性質、操作条件等により適当な方法を採用することが必要です。

1) サーマル・スウィング・サイクル（熱再生方式）

直接加熱法と間接加熱法があり、前者は加熱した空気、窒素、水素、飽和炭化水素等を吸着塔に送り込む方式であり、後者は吸着塔の外側をジャケットとしたり、吸着塔内部にコイル、管等を設置し、これ等を通して間接的に加熱する方法です。このサーマル・スウィング・サイクルは、再生脱着が完全にできる利点をもつ反面、再生後の冷却に相当の時間が必要となります。

2) プレッシャー・スウィング・サイクル (圧力変動再生方式)

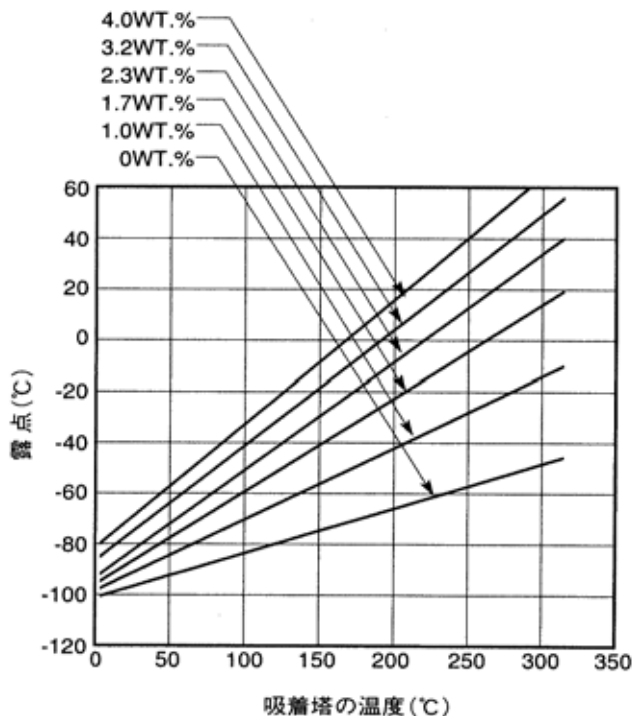
吸着を高圧で操作し、脱着に際しては温度は吸着時のまま、圧力だけを常圧ないし常圧以下とする方法です。このため、再生時の加熱と再生後の冷却が不必要となり、非常に短いサイクルで再生を完了することができるばかりでなく、再生ガスを使用しないために、吸着された物質を高純度のまま取出すことができます。

3) パージ・ガス・ストリッピング・サイクル (パージガス脱着方式)

吸着しにくいパージガスを使い、被吸着物質の分圧を下げることによって脱着を行う方法です。この種の脱着は、操作温度が高いほど、また、操作圧力が低いほど有効です。

4) ディスプレイスメント・サイクル (置換再生方式)

より吸着され易い物質を使って、あらかじめ吸着されていた物質と置換させる方法です。パージガスの吸着力が強ければ強いほど少ないパージ量で、当初吸着されていた被吸着物質は完全に置換されますが、最終的にはパージガスとして使用された物質は熱を与えて脱着する必要があります。



第14図 再生後の残存水分量と露点の関係

露点温度対水分表

この表は一気圧(1.033kg/cm²)における、種々なる露点温度に対する、空気或いはその他のガス中水分量を示します。
 表中の容量%の値を100で割ればその露点に対する蒸気圧(atm)となります。

露点温度	水分の量			露点温度	水分の量		
	mg/l	lb/1000ft ³	容量%		mg/l	lb/1000ft ³	容量%
40	51.0	3.20	7.30	-10	2.35	0.147	0.282
39	48.6	3.02	6.92	-11	2.18	0.136	0.260
38	46.2	2.88	6.55	-12	2.02	0.126	0.240
37	44.0	2.74	6.20	-13	1.88	0.117	0.223
36	41.8	2.60	5.87	-14	1.74	0.108	0.205
35	39.7	2.47	5.56	-15	1.61	0.100	0.189
34	37.7	2.35	5.26	-16	1.49	0.0926	0.173
33	35.8	2.23	4.98	-17	1.37	0.0856	0.159
32	33.9	2.11	4.69	-18	1.27	0.0791	0.147
31	32.2	2.00	4.44	-19	1.17	0.0729	0.135
30	30.5	1.90	4.18	-20	1.08	0.0671	0.124
29	28.9	1.80	3.96	-21	0.99	0.0617	0.114
28	27.3	1.70	3.73	-22	0.913	0.0569	0.104
27	25.8	1.61	3.52	-23	0.839	0.0523	0.0957
26	24.4	1.52	3.32	-24	0.771	0.0480	0.0875
25	23.1	1.44	3.13	-25	0.708	0.0441	0.0799
24	21.8	1.36	2.95	-26	0.648	0.0404	0.0728
23	20.6	1.28	2.78	-27	0.593	0.0370	0.0664
22	19.4	1.21	2.61	-28	0.545	0.0339	0.0607
21	18.3	1.14	2.45	-29	0.498	0.0310	0.0551
20	17.3	1.08	2.31	-30	0.455	0.0284	0.0503
19	16.3	1.02	2.17	-31	0.415	0.0258	0.0456
18	15.4	0.96	2.05	-32	0.379	0.0236	0.0415
17	14.5	0.903	1.92	-33	0.346	0.0216	0.0378
16	13.7	0.851	1.80	-34	0.316	0.0197	0.0343
15	12.9	0.803	1.69	-35	0.287	0.0179	0.0310
14	12.1	0.757	1.58	-36	0.261	0.0163	0.0282
13	11.4	0.710	1.48	-37	0.237	0.0148	0.0255
12	10.7	0.668	1.39	-38	0.215	0.0134	0.0230
11	10.1	0.627	1.30	-39	0.195	0.0121	0.0207
10	9.50	0.589	1.21	-40	0.177	0.0110	0.0188
9	8.87	0.553	1.13	-41	0.161	0.0100	0.0170
8	8.32	0.518	1.06	-42	0.145	0.0090	0.0150
7	7.80	0.486	0.989	-43	0.131	0.0082	0.0137
6	7.29	0.454	0.921	-44	0.113	0.0074	0.0122
5	6.83	0.426	0.860	-45	0.106	0.0066	0.0109
4	6.40	0.399	0.804	-46	0.0966	0.0060	0.0099
3	5.99	0.374	0.749	-47	0.0870	0.0054	0.0089
2	5.60	0.349	0.697	-48	0.0782	0.0049	0.0080
1	5.22	0.325	0.648	-49	0.0699	0.0044	0.0071
0	4.88	0.304	0.602	-50	0.0625	0.0039	0.0063
-1	4.54	0.283	0.560	-52	0.0495	0.0031	0.0050
-2	4.22	0.262	0.520	-54	0.0396	0.0025	0.0040
-3	3.93	0.245	0.483	-56	0.0315	0.0020	0.0032
-4	3.67	0.228	0.450	-58	0.0248	0.0015	0.0025
-5	3.41	0.213	0.416	-60	0.0197	0.0012	0.0020
-6	3.18	0.198	0.387	-62	0.0150	0.0009	0.0015
-7	2.95	0.184	0.358	-64	0.0123	0.0008	0.0012
-8	2.74	0.171	0.331	-66	0.0098	0.0006	0.0010
-9	2.54	0.158	0.306	-68	0.0077	0.0005	0.0008
				-70	0.0057	0.0004	0.0006

