

A-2 オゾン層保護対策技術の開発と評価に関する研究
(2) フロン等の回収・再利用・放出抑制に関する研究

研究代表者 資源環境技術総合研究所統括研究調査官 水野光一

通商産業省工業技術院資源環境技術総合研究所

大気圏環境保全部	田森行男
大気圏環境保全部 保全技術研究室	櫛山 暁・小林 悟
熱エネルギー利用技術部	北川 浩

平成5-7年度合計予算額 50,591千円
(平成7年度予算額 17,633千円)

[要旨] オゾン層を破壊する物質であるフロンの効果的な回収技術に資するために、マイクロ波を利用した吸着・脱着システム及び低濃度フロン回収用吸着剤の探索と製造を行い、次のような結論を得た。

吸着システムについては、吸湿性のゼオライトを用いてマイクロ波を照射しながらフロンの吸着脱離の挙動の検討を行い、以下の結果を得た。1) 吸着層温度はフロンの吸着に影響を与えない。2) マイクロ波の照射パワーが強いほどフロンの吸着が進行する。3) マイクロ波の照射時間はそのパワーで水が脱離する時間だけでよい。4) 水の濃度が高い方が2段目で行われるフロンの脱離に有効である。以上のような結果と検討から、マイクロ波を利用した吸着脱離制御はフロンの吸着回収に有効であるとの結論を得た。

吸着剤の開発については、ゼオライトのイオン交換処理、活性炭の熱分解炭素付着処理、炭化物の二酸化炭素処理、炭化物の水蒸気処理の4種類の多孔体の表面処理による高性能フロン吸着剤の開発について検討した。その結果、Y型ゼオライトをイオン交換処理することによって、低濃度のCFC-12の吸着性能を大きく向上させることがわかった。また、活性炭の熱分解炭素付着処理についてはほとんど効果が認められなかったが、炭化物の二酸化炭素処理、水蒸気処理については極めて良好な結果が得られることがわかった。すなわち、低コストで市販のガス吸着用活性炭を上まわるフロン吸着性能の活性炭を製造することができた。

[キーワード] フロン、吸着、吸着剤、マイクロ波

1. はじめに

フロン等によるオゾン層破壊を防止するために、発生現場におけるフロン等の大気への放出を抑制する効率のよい回収技術が必要とされている。しかしながら、希薄な濃度の排出源に適用できる回収技術は未だ性能の優れた方法がないのが現状である。したがって、回収技術の中では、

吸収法、冷却法などに比べて、希薄発生源に対してもっとも有望と考えられている吸着法を早急に確立する必要がある。

吸着法に基づく既存のガス回収技術は比較的濃度の高い排出源を対象としており、低濃度のフロン類の回収に適したものではない。本研究では、低濃度のフロン類を効率的に回収するために、マイクロ波を利用した新規吸着・脱着プロセスの開発と、多孔体の表面処理による高性能の吸着剤の開発を検討した。

2. 吸着システム

2. 1 実験

(1) 吸着試験装置

用いた装置の概略を図2-1に示す。

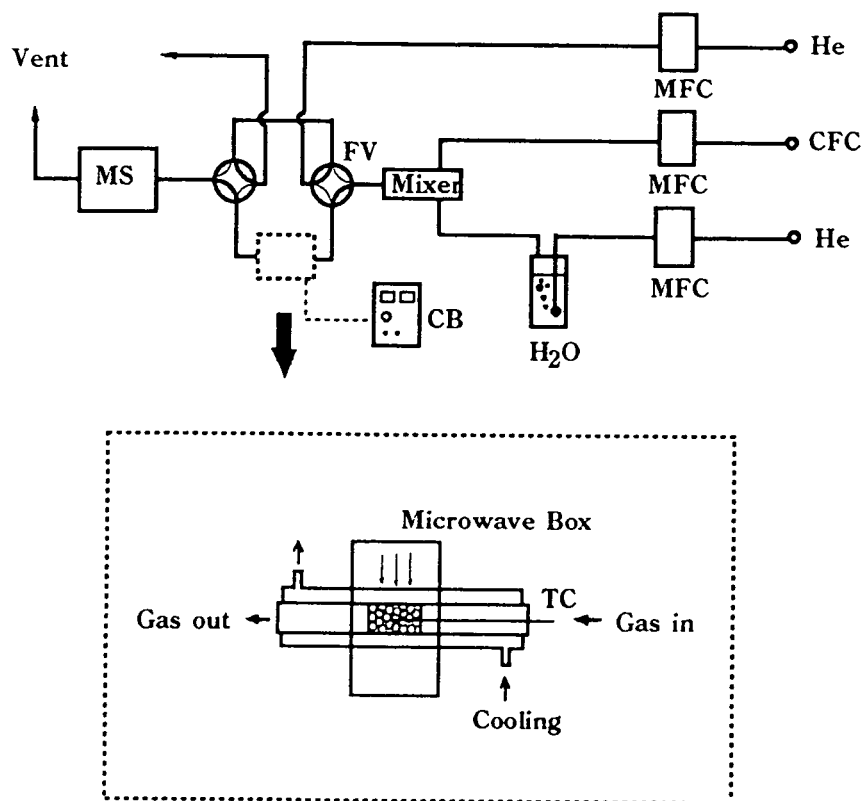


図2-1 マイクロ波照射型吸着脱離試験装置

ガス流通ライン：

ガスは3系統で、第1ラインはHeで実験開始直前と終了後に吸着管内に流通させて参照するものである。第2ラインはHeベースのフロンガスである。第3ラインはHeを所定の温度に調節された恒温槽内の水の中に通過させて、所定の湿度にしたガスのラインである。主に行ったガ

ス流速は第2、第3ライン合わせて400cc/minである。水を含んだガスが流れる吸着管入り口までのラインと吸着管出口からGCMSまでの部分は約80°Cで保温した。

吸着部：

吸着管は誘電損失の小さい石英製で、内径8mm長さ15cmのものである。内部に吸着剤を約2cm充填した。この石英管の外側に20φの石英製の外套をつけ、その間を所定の温度に調節されたフロン系（誘電損失が小さい）の液体を流した。吸着層の中央部には米国ラクストロン社製の光ファイバー製の温度計を挿入し、温度をモニターした。

マイクロ波照射部：

マイクロ波発振管は2.45GHz、最大出力1.2KWのマグネトロン管である。発振管から導波管でマイクロ波が導かれ、その途中に吸着管が横方向に挿入されている。パワーの影響を調べる実験以外では入射のマイクロ波パワーは0.8KWに固定して行った。なお、反射、導波管内の吸収等があり実際の入射効率是不明である。

ガス濃度測定部：

出口ガスはGCMSのマス部分に直接導入し、連続的に濃度を測定した。濃度測定に用いたマスナンバーはその物質の最大ピーク値のナンバーである。

(2) 吸着脱離操作

吸着脱離操作は以下の手順で行った。①吸着剤がセットされた吸着管にHeを流しながら、冷却を行わないでマイクロ波を照射し加熱を行い、それまでに吸着していた水等の吸着質が流出させる。この時の温度は150°C前後になっていた。②所定の濃度、流速のフロン、水を含むガスを吸着剤が破過に達するまで流通させる。その時、吸着管が所定の温度になるようにフロン系の冷媒を流す。③十分に破過に達した時点で、マイクロ波の照射を開始する。この時の温度は②で流した冷媒流速のまま調節が行われている、したがって、マイクロ波照射によって温度上昇が起きている。④所定の時間になったら、マイクロ波の照射を中止する。⑤出口濃度が入り口濃度に等しくなるまで、そのままガスを流し続ける。この間、GCMSにて出口濃度をモニターするとともに、温度変化を記録する。

(3) 吸着剤

マイクロ波を照射しながら吸着制御を行うには、それ自体がマイクロ波吸収特性の小さな吸着剤を採用せざるを得ない。これらには、非炭素系の吸着剤が適している。すなわち、ゼオライト、シリカゲルなど、誘電損失が小さく、非電導性の吸着剤である。本実験では低濃度フロンの吸着特性が大きいNaY、KYなどのフォージャサイト型ゼオライトを用いた。主な実験はNaYゼオライト0.6gを用いた。

(4) 試験ガス

用いたフロンはCFC-113とHCFC-225bである。主な実験はHeベースのCFC-113、1,000ppmで行った。水は恒温水槽にて所定の温度に於ける飽和蒸気圧の濃度を用いた。主な実験は7895ppmである。

2.2 結果と考察

(1) 吸着脱離パターン

図2-2はマイクロ波のon、offによって吸着脱離を行った典型的なパターンである。操作条件は次の通り。CFC-113濃度：1050ppm、H₂O濃度：8000ppm、ガス流速：400cc/min、マイクロ波パワー

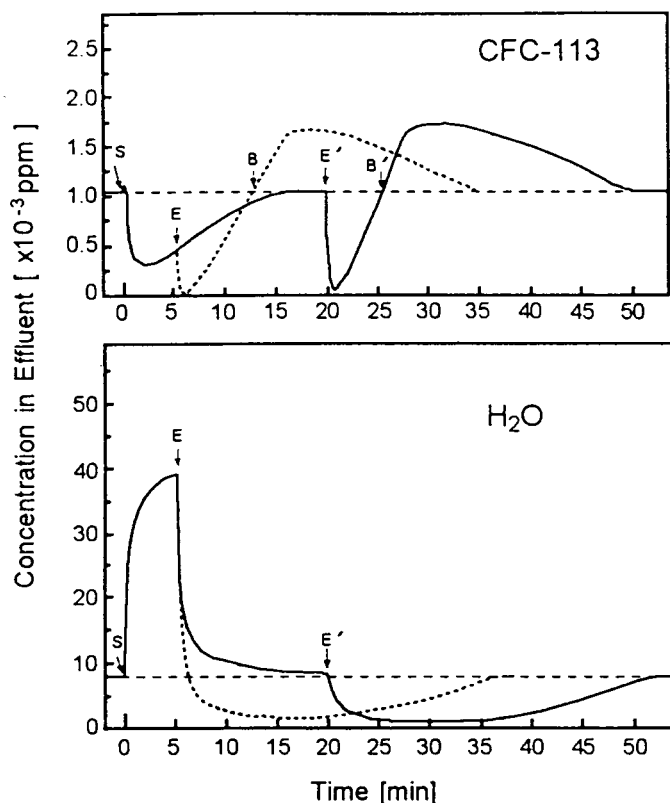


図2-2 マイクロ波による吸着脱離曲線

濃度は入り口濃度に近づいていき、この条件での水の脱離は完全に終了している。ここで、すなわち E' 時点で、マイクロ波の照射を中止すると、水の出口濃度は入り口濃度より小さくなり、その吸着が始まったことが分る。マイクロ波による水分子の励起が無くなったため、ゼオライトに対する通常の吸着が始まったものである。この時、同じ E' 時点のフロンの出口濃度を見ると、急激に減少し、破過に達していたはずのフロンの再び吸着に転じている。これには次の二つの理由が考えられる。第一に、図2-3に示した吸着層内の温度プロファイルを見ると分かるように、マイクロ波を照射している間、吸着層全体を冷却しているにも係わらず、吸着層温度は上がっているのに対して、中止すると温度が下がり元の 25°C になっている。したがって、温度が下がった結果、吸着量が増したと考えられる。第二に、フロンの自身

: 0.8kW、吸着温度: 25°C。図の上段は CFC-113、下段は H₂O の出口濃度の時間経過である。

CFC-113 (以下フロン) と水を含んだガスを流し、この両者の吸着が破過に達するまで流し続けた後の S 時点でマイクロ波を照射すると、水の出口濃度が急激に増加している。これはマイクロ波の照射によって、水が励起され、脱離してきたものである。一方、フロンは、マイクロ波を照射した S 時点から、出口濃度が減少している。これはフロンの吸着していることを示している。すなわち、水の脱離によって吸着サイトが空いた結果生じたものと考えられる。このままマイクロ波照射を続けると (実線)、フロンの吸着は再び破過に達する。水は E 時点までくると、濃度が急激に減少し、脱離が終了に近づいたことが分かる。マイクロ波を照射し続けていることから、その後、出口

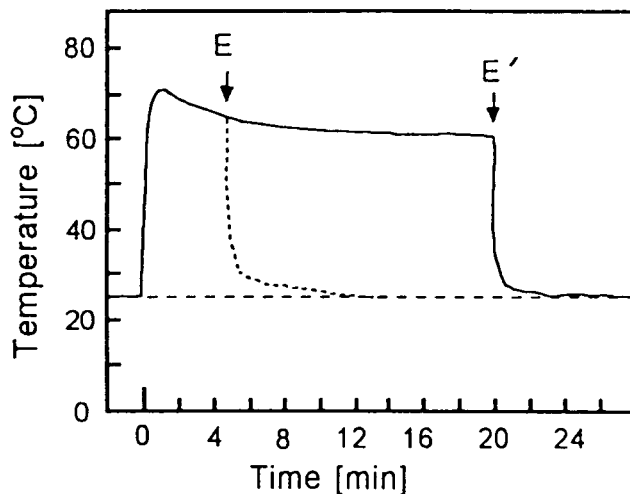


図2-3 吸着層温度分布 (図2-2の)

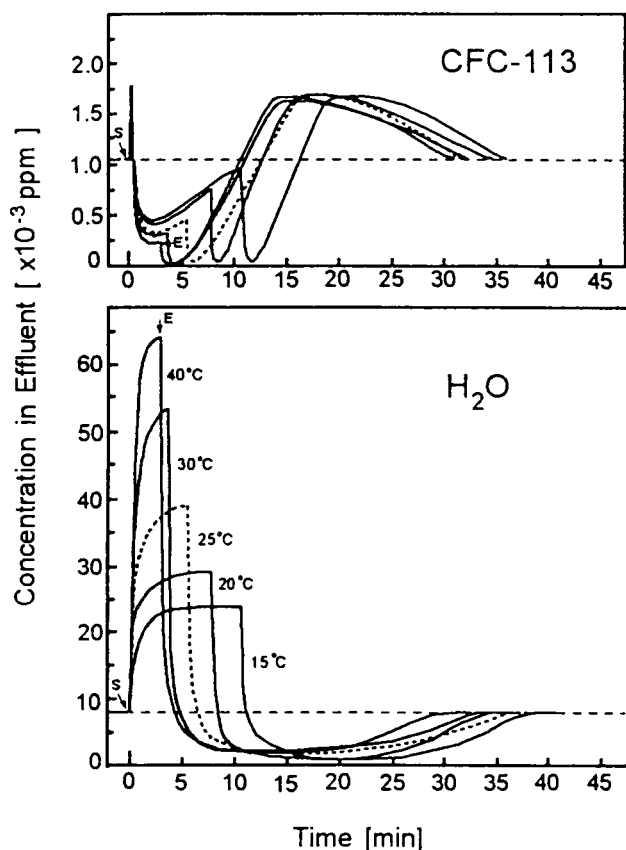


図2-4 温度と吸着脱離パターン

マイクロ波を照射した効果について検討してきたが、これらをまとめると、以下ようになる。マイクロ波の照射によって、吸湿性のゼオライト上で水の吸着が阻止され、フロンが吸着する。また、その後のマイクロ波照射中止によって共存湿分によるフロンの脱離回収が可能である。

(2) 温度の影響

図2-4と2-5は、マイクロ波を照射しない時に所定の温度に調節した結果を比較した吸着脱離パターンとその温度プロフィールとである。この実験で、マイクロ波の照射を中止した時間は、水の出口濃度が急激に減少した時間である。図2-4で吸着温度による違いを見ると、水の脱離は吸着温度の上昇とともにシャープになっている。このことは、吸着温度が高いと水の脱離が速いことを示している。しかし、本当にこのパターンで吸着水が脱離しているどうか疑問である。すなわち、図2-3

もマイクロ波によって若干励起されていたのが、それが無くなったと考えられる。このままマイクロ波を照射しないで吸着を続けると、空いた吸着サイトが埋まりフロンの吸着が終了する。この時、図のように吸着力の強い水が吸着し続けていることから、B時点から、その水との置換吸着によってフロンが脱離してきている。図2-2の点線は、E時点で水の脱離が終了し始めていることから、この時点でマイクロ波の照射を中止したものである。温度プロフィールを見ても分かるように、励起源が無くなるのと同時に温度が下がるため、水の吸着が生じ始めるとともに、フロンの吸着も起こっている。図2-3で、水の脱離がほぼ終了したE時点からマイクロ波照射を中止したE'時点まで70°Cという高い温度になっている。これはこの条件では水の3/4がまだ吸着していることから、この吸着水がマイクロ波を受けて温度が上昇しているものと考えられる。

以上、フロンと水の競争吸着にマイク

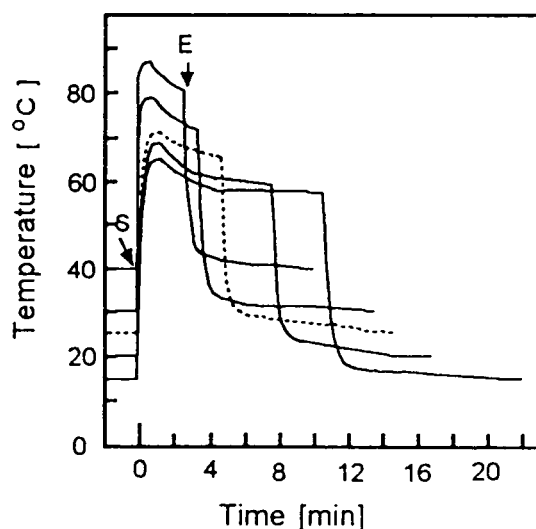


図2-5 吸着度分布 (図2-4の)

の温度プロフィールを見ると、脱離初期には温度が高く、水の脱離がほぼ終了したE時点（約5分）付近で温度が一定となり始めていることから、図2-5でも約5分付近で温度が一定となり始めており、この付近で水の脱離が終了しているとするのが妥当であろう。これは、水が吸着層から脱離した後、マイクロ波があたっていない吸着管後部に凝縮した水が流出してきたものと考えられる。しかしながら、全面積はこの温度における脱離量であることは間違いない。次にフロンのパターンを検討する。第一ピーク、すなわち、マイクロ波が照射されている間の出口濃度は、温度の上昇とともに低くなり、吸着がより多く起こっていることが伺われる。マイクロ波をoffにした後に生ずる第二ピークについては、高さはほぼ同じであるが、その幅、吸着時間が異なっている。しかしながら、温度との関係は明らかではない。そこで、吸着量全体、すなわち、脱離量を図積分より求めてみる。図2-6は水の脱離量すなわち吸着量とフロンの吸着量と温度の関係である。吸着温度が変化してもフロンの吸着量は変化していない。水については温度とともに脱離量が若干減少しているように見えるがこれも変化していないと見ても良いと思われる。この理由について検討してみる。図2-7の下図は破過曲線から求めた水の吸着等圧線である。上図がフロンの吸着等

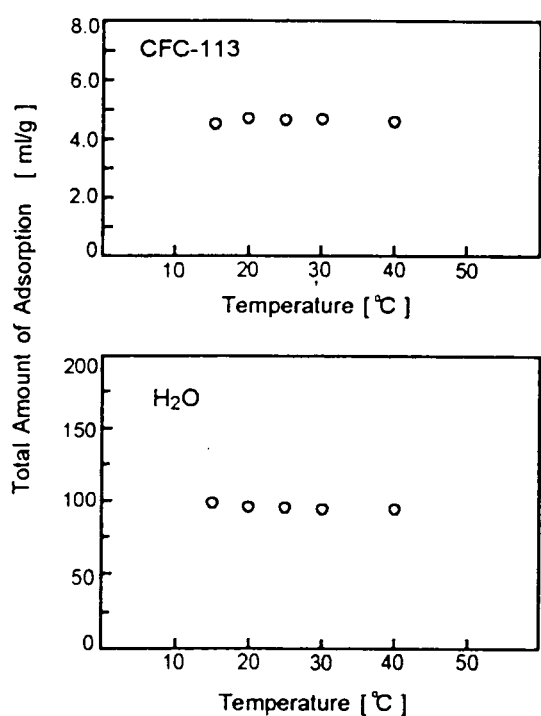


図2-6 温度と吸着量

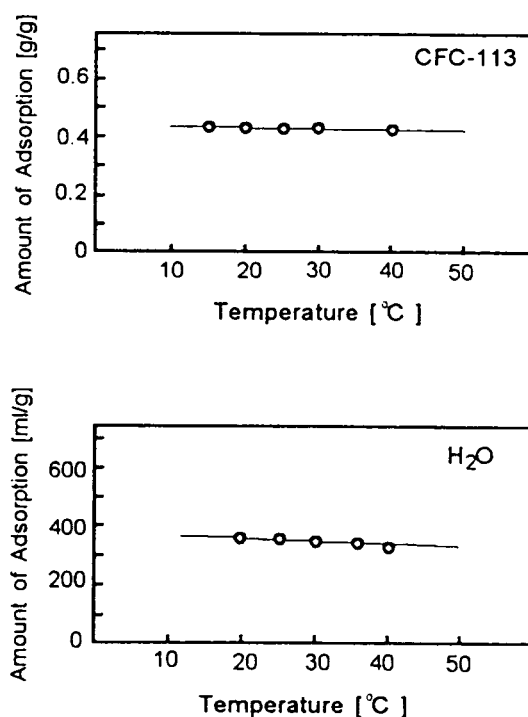


図2-7 吸着等圧線

温線から求めた等圧線である。いずれの等圧線も温度の違いによる吸着量の違いは数%以内で、大きな違いはない。まず、吸着温度が異なるにもかかわらず、水の脱離量が何故同じなのかを考えてみる。図のように、吸着温度が異なっても、水の吸着量はほぼ同じである。また、水の蒸発潜熱に比べて、顕熱は0.2%の大きさであることから、15°Cと40°Cの吸着水が脱離温度、おそらく100°C以上に達するまでの必要エネルギーは無視できることになる。したがって、脱離量は同じことになる。次に、フロンについて考えると、水の脱離量が同じであるから空いている吸着サイトは同じことになる。また、図のように吸着温度が異なっても、フロンの吸着量はほぼ同じであるか

ら、フロンの吸着量、すなわち、脱離量は同じことになる。

以上、吸着温度の影響を検討してきたが、吸着温度が変化してもフロンの吸着量（すなわち、脱離量＝回収量）は同じことが判明した。一般的には、吸着温度が上昇すると吸着量は減少する。しかしながら、この結果は温度に依存しないことを示している。また、別の実験に依れば、むしろ、温度の上昇に伴って、フロンの吸着量が増加していた。これらのことは、実装置化する場合に特に有効である。なぜなら、実際の装置では、吸着層を冷却することはないことから、マイクロ波が照射されるとその影響で温度が上昇する。この結果は、フロンの吸着量が減少することを心配しなければならない。しかしながら、以上の結果はその心配をしなくとも良いことを示している。

(3) マイクロ波パワーの影響

マイクロ波のパワーは装置設計上重要な因子である。実験に先立ってパワーがどの程度有効に使われているかを調べた。その結果、現在の装置は、マイクロ波導波管内に吸着管等が一切無い状態では反射は本来100%であるべきところ、40%程度しかないことが分かった。実装置設計段階では、導波管の材質、コーナーの曲率等を十分に検討する必要がある。また、試料等によるの吸収は5%程度しかなく、マッチング等に問題があることが分かった。今後は、本装置を

改良し、90%以上の効率で使用できる装置を作成し、検討する必要がある。しかしながら、現れる現象は傾向の確認という意味では意味があるものと考えられる。以下にパワーの影響についての得られた傾向の検討を行う。

パワーを変えたときの吸着脱離パターンの一部をを図2-8に示す。マイクロ波照射を中止する時間は図2-2と同じように水の出口濃度が急激に減少し始めた点である。マイクロ波が照射されている間に吸着したフロンの基づく出口ガス量はより低濃度になり（基準線より下側のシヨルダーの部分）、フロンの吸着がより進行していることが分かる。この部分は本研究の最も重要な部分であるとともに、解釈が最も難しいところであるため、現在、詳細な検討を行っているところである。

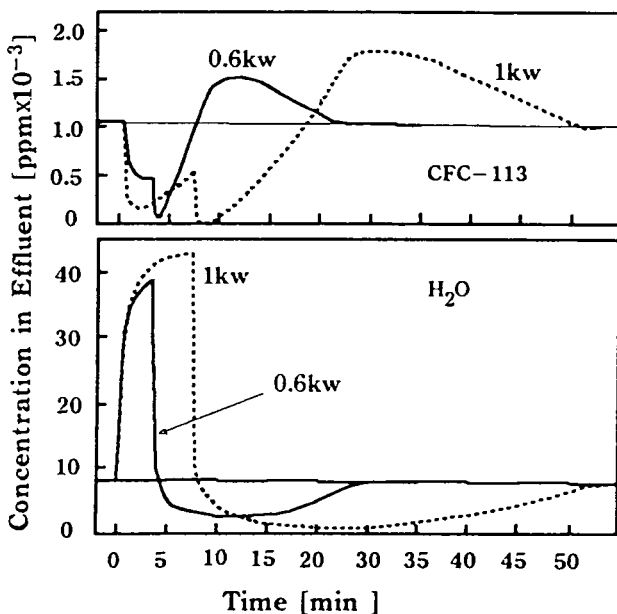


図2-8 パワーと吸着脱離パターン

また、マイクロ波の照射を中止した後の吸着量はマイクロ波増大に伴って、飛躍的に増大していた。図2-9に水脱離量とフロン全吸着量とパワーの関係を示す。図のように、水の脱離量はマイクロ波パワーの増大とともにほぼ直線的に増大している。水の蒸発潜熱は一定であることから、パワーの増大とともに水の脱離量が直線的に増加することは納得できる結果である。一方、フロンの吸着量は指数関数的な増大傾向を示している。空いた水の吸着サイトに比例的に吸着すると考

えると直線的な増加が妥当であるにもかかわらずこのような結果が得られたのは、水の脱離量が増えるに従って、より強い吸着サイトが空くことよって、2次励起されたフロンも吸着されるようになった結果と考えられる。

以上マイクロ波パワーの影響について検討してきた、その結果、パワーの増大とともにフロンの吸着量が飛躍的に増大することが分かり、本システムの可能性が見出されたが、本実験で試作したマイクロ波照射型吸着回収装置は研究の初期段階の装置であるため、入力パワーの5%程度しか有効に使われていないため、装置の改良等を行い、今後更に検討を進める必要がある。

(4) その他の結果など

以上の他に、様々なマイクロ波照射に伴う吸着脱離現象の把握に努めてきたが、以下にその重要な点の1、2を示す。

1) 水の濃度の影響：水の濃度が増すとフロンの吸着量が若干減少する傾向が見られたものの、脱離したフロンの濃度が増大することが分かった。このことは、ガス中の湿分の制御によって回収フロンの濃度を制御できることを示唆している。2) 水以外の第2成分の影響：誘電損失の値が水と類似の物質を第2成分（例えばメタノール）として用いた場合、吸着脱離パターンが大きく異なることが分かった。このことは、混合物の吸着分離が可能であることを示唆している。

以上、マイクロ波による吸着制御の可能性について検討してきたが、この結果、この制御は十分可能であることが判明した。現在、これらの現象を利用した新システムを考案中である。しかしながら、実際のシステムを構築するには、本研究に用いた試験装置などに不備な点が多々あるとともに、未知の分野であるため検討すべき課題が極めて多いのが実状である。

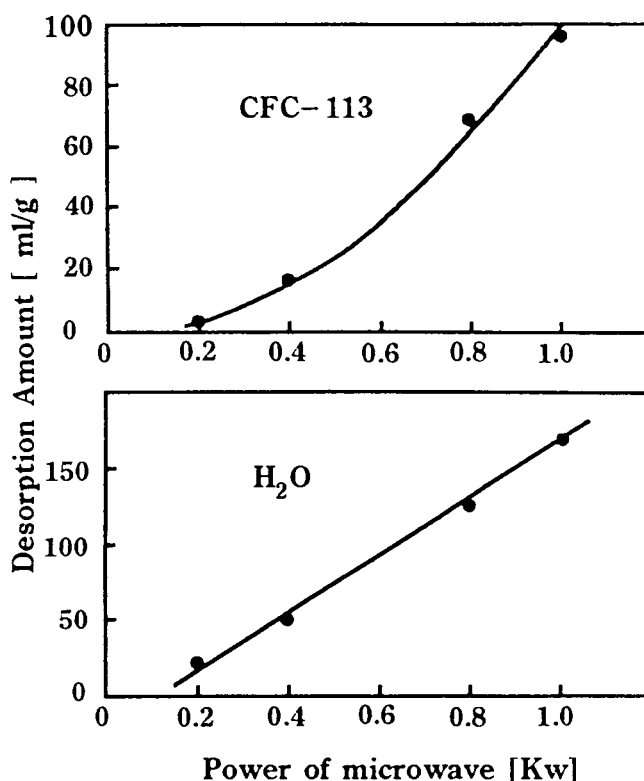


図2-9 パワーと吸着量

3 吸着剤の開発

3.1 実験

(1) 試料

市販吸着剤のフロン吸着特性を把握するために、炭化物、分子ふるい炭素、合成ゼオライト等の各種吸着剤を使用した。

(2) 吸着剤の性状測定

吸着剤の性状については、表面積、細孔分布、フロンの吸着等温線を測定した。

フロンの吸着等温線は、容量法あるいは重量法の吸着装置を用いて温度298Kにおいて測定した。フロンとしては、特定フロンのジクロロジフルオロエタン (CCl_2F_2 、以下CFC-12と略記する)、代替フロンの1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン (CHCl_2CF_3 、HCFC-123) と1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (CH_3CClF_2 、HCFC-142b) を用いた。

(3) 吸着剤の製造

高性能のフロン回収用吸着剤を製造するために、

①イオン交換によるゼオライトの細孔制御、②活性炭のCVD (Chemical Vapor Deposition) 処理による細孔制御、③炭化物の炭酸ガス処理、④炭化物の水蒸気処理、の4種類の吸着剤製造方法について検討した。

ゼオライトのイオン交換処理については、Y型ゼオライト (NaY) を原料として塩化鉛 (PbCl_2)、塩化銅 (CuCl_2) を用いて、Naを鉛あるいは銅とイオン交換したPbY、CuYを製造した。

活性炭のCVD処理は、ヘリウム+ネオペンタン、ヘリウム+ブタンの混合ガスを流しながら加熱下で行った。

炭化物の炭酸ガス処理および水蒸気処理は、縦型管状炉を用いて、サンプルを流動化させながら行った。

3.2 結果と考察

(1) 市販吸着剤のフロン吸着特性

フロンの吸着量 (q) と活性炭の表面積 (S) との関係を図3-1、3-2に示す。

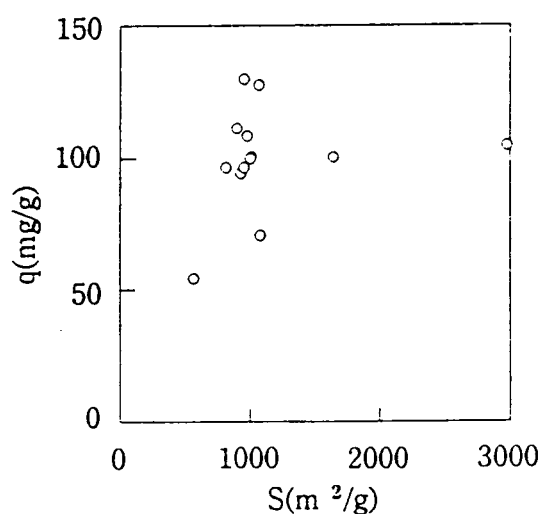


図3-1 フロン吸着量と表面積の関係
(HCFC-123、208ppm)

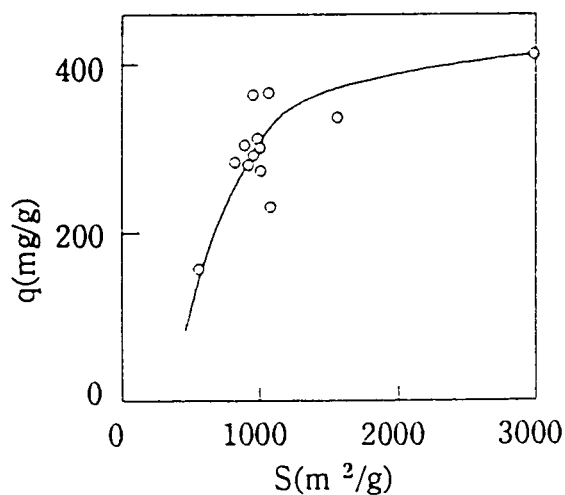


図3-2 フロン吸着量と表面積の関係
(HCFC-123、1040ppm)

HCFC-123の場合、濃度が208ppm程度の領域では、表面積と吸着量の間に関係がないことが分かる。すなわち、同じ程度の表面積でも、フロンの吸着量がかなり異なる場合があることがわかる。また、高表面積活性炭がこの程度の濃度域では吸着性能があまり良くないことが特徴的である。一方、濃度が1040 ppmでは表面積と吸着量の間と比較的良好な相関が認められるようになった。

以上のことは、低相対圧ではガスの吸着量が表面積よりも細孔の大きさに大きく左右されることを示している。低相対圧では吸着力の強い、より小さい細孔を多く有する吸着剤が吸着量が多くなるのである。相対圧が大きくなると、表面積の大きさと吸着量はよく対応してくるようになる。さらに、高濃度になれば、表面積の大きい活性炭素繊維（表面積1547m²/g）、高表面積活性炭の吸着性能がさらに良くなると予想される。

活性炭の細孔分布の一例を図3-3に示す。ここで、Vは細孔容積、rは細孔半径である。窒素

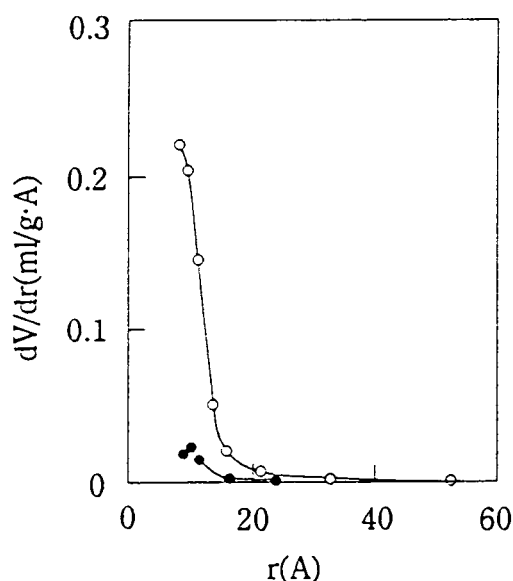


図3-3 活性炭の細孔分布

の吸着等温線からの細孔分布の計算は理論上少なくとも半径が10 Å以上の範囲にのみ適用すべきであり、計算上は半径が10 Å以下まで求められるが、その場合、実際より細孔径が小さい方にずれた分布が計算されるおそれがある。図には高表面積活性炭(○印)と粒状活性炭(ペレット成形炭、表面積:1047m²/g)について、半径8.5 Å以上の範囲の微分分布曲線を示してある。この細孔分布曲線は、高表面積活性炭の方がこの範囲の細孔が著しく発達していることを示しており、高表面積活性炭の低濃度におけるフロン吸着量が粒状活性炭のそれよりもかなり少ないことは予測できない。表面積の場合と同様、細孔分布からは低濃度のフロン吸着能の推定は不可能であるといえる。活性炭には、現在の技術で正確に測定可能な分布よりも半径が小さいところの細孔がかなり存在し、この領域の細孔、すなわち半径7

~8 Å以下のマイクロ孔が大きく低濃度のガス吸着能に影響することが分かる。

そこで、細孔径の分かっている各種のゼオライトについてCFC-12の25°Cにおける吸着等温線を容量法で測定した。細孔径が5 Åのゼオライト5AはCFC-12をあまり吸着しなかった。CFC-12の分子径の計算値は、およそ4.2 Åであり、この程度の細孔ではCFC-12の吸着には小さすぎるということがわかる。これに対して、孔径がそれぞれ9、10 Åの、ゼオライト10Xと13Xは吸着能がかなり優れていた。フロンの吸着には少なくともこの程度の大きさの細孔を多く有する吸着剤が適していると考えられる。

分子ふるい炭素についての図面は省略するが、ゼオライト5A相当品のIIGM-367は表面積は846m²/gと活性炭なみに大きいものの、フロンの吸着には細孔が小さすぎるということがわかった。Carbosieve Gは分析用で、実際にフロンの回収に適用できるものではないが、フロンの吸着能が優れており、低相対圧のフロン吸着に適した、微細な細孔を多く有すると考えられた。

活性炭は有機物を炭化し、それを通常1173K程度以上の高温でスチームで賦活することにより製造される。もし、有機物を炭化しただけでフロン吸着能の優れた吸着剤が得られるならば、吸

着剤の製造コストを大きく低減することが出来ることになる。そこで、若干の炭化物についてフロン吸着等温線を測定した。その結果、褐炭、ヤシガラを炭化したものはフロンをほとんど吸着しないこと、ポリ塩化ビニリデンを温度1073Kで熱処理して得られる炭化物は、CFC-12とHCFC-142bについて、市販の活性炭の中で最も性能のよいものと同程度の吸着能力を示すことがわかった。なお、ポリ塩化ビニリデン炭化物のHCFC-123吸着能は活性炭の吸着能力よりもかなり劣っていることから、細孔の大きさ自体はフロンの吸着に適しているものの、吸着のキャパシティすなわち細孔容積が小さく、相対圧が大きいところでの吸着能力には限界があることがわかった。

(2) 吸着剤の製造

(a) ゼオライトのイオン交換処理による細孔制御

Y型ゼオライトのCFC-12の吸着等温線を図3-4に示す。

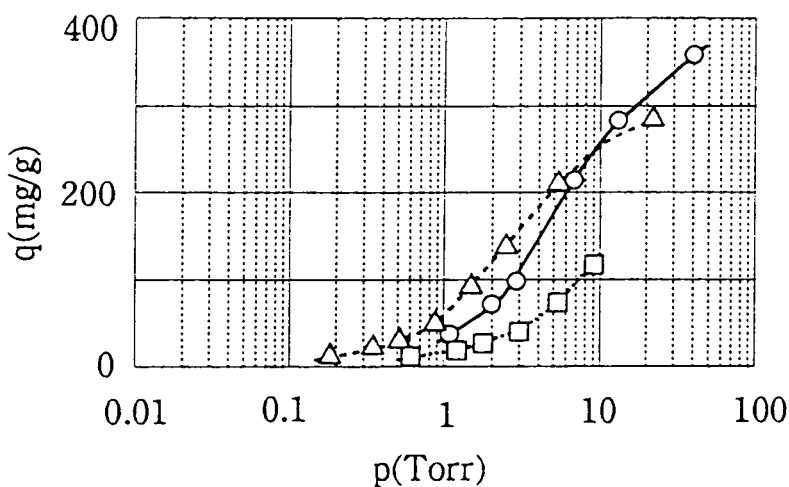


図3-4 Y型ゼオライトのフロン吸着等温線 (298K)

○ : NaY、△ : PbY、□ : CuY

PbY (表面積 : 502m²/g)、CuY (表面積 : 633m²/g) はNaY (表面積 : 819 m²/g) をそれぞれ鉛と銅でイオン交換処理したものである。CuYはNaYゼオライトの吸着能をかなり下回るが、PbYは低圧における吸着量がNaYよりもかなり多くなっている。これは、NaYのNa原子がPb原子と置換されることによって、もとの細孔がCFC-12の吸着に適するよううまく縮小したためと考えられる。ただし、イオン交換処理により表面積、細孔容積

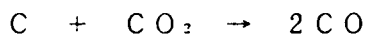
が減少するためと考えられるが、10 Torr以上の圧力の高いところでの吸着量はもとのNaYに比べて少なくなっている。ゼオライト系の吸着剤は製法によりさらに吸着性能の優れたものが得られる可能性があるため、今後の製造研究がさらに必要と思われる。

(b) 活性炭のCVD処理

活性炭のCVD処理はブタン、ネオペンタン等のガスを用いて温度1023~1273Kで行った。CVDは容易に進行するが、細孔の制御は困難であった。ほとんどのケースは吸着量がオリジナル炭よりも減少し、オリジナル炭を上まわった場合でも、その度合いは極めてわずかで、フロン回収用の優れた吸着剤を製造することができなかった。

(c) 炭化物の二酸化炭素賦活

賦活時の炭素と二酸化炭素の反応は次式で表される。



賦活時の炭素の反応率 r と賦活時間 t の間には直線関係が認められた。すなわち、炭素の重量減少速度が炭素の重量について0次で、 $-dW/dt = K$ が成立することがわかった。

ここで、炭素の重量Wは原料の炭化物の重量から揮発分量と灰分量を差し引いた値とした。

賦活時の炭素の重量減少率と賦活性炭の表面積の関係を図3-5に示す。

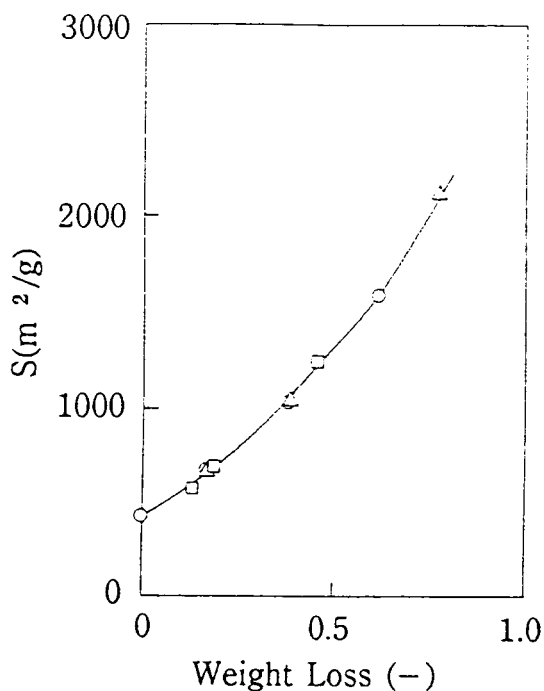


図3-5 表面積と重量減少率の関係
○ : 1173K、△ : 1223K、□ : 1273K

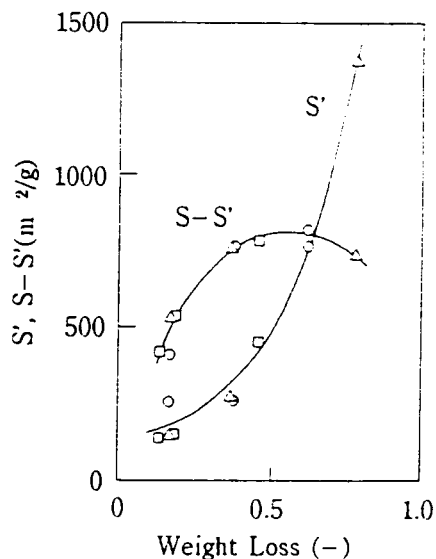


図3-6 活性炭の表面積

図3-6に示す。S'は炭素の重量減少とともに単調に増加するが、S-S'は炭素の重量減少率が0.5~0.6で最大になっており、それ以上の賦活度では減少する傾向を示している。図は省略するが、半径5 Å以下の細孔の表面積が全表面積(BET)に占める割合は、炭素の重量減少率が0.2~0.3で最大となり、賦活度の進行とともに急激に減少する傾向を示した。

図で重量減少率が0のときの値429 m²/gは原料のヤシガラ炭のものではない。本研究における賦活方法を考慮して、揮発分を除去した炭化物(1173 K)についての値を採用した。

また、通常窒素吸着BET法では、炭化物の細孔が小さすぎることにより、窒素吸着量が検出できず、表面積が測定不能であったので、二酸化炭素の298Kにおける吸着等温線から計算された値を用いている。表面積は賦活度の進行とともに単調に増加する傾向を示した。本実験条件下では賦活温度による差異は認められず、反応律速の条件下で賦活が進行したと考えても良いと推測される。Cranston-Inkleyの方法により、77Kにおける窒素の吸着等温線から半径5~150 Åの分布を計算した結果、賦活の進行とともに細孔構造が発達し、細孔容積が増加するが、あまり大きな細孔は存在せず、大部分は半径50 Å以下の細孔であることがわかった。

半径が5~150 Åの細孔容積と炭素の重量減少率の関係は表面積の場合と同様、賦活温度による差異は認められなかった。賦活性炭には半径5~150 Åの細孔のほかに、現在の技術では正確な分布を測定不能な半径5 Å以下の細孔がかなり存在することが重要である。賦活度が低いところでは、むしろこの半径5 Å以下の細孔の方が多くなっている。たとえば、賦活温度が1223 Kのとき、炭素の重量減少率が0.169の場合の半径5 Å以下の細孔容積は0.249 ml/g(全細孔容積=0.329 ml/g)で、炭素の重量減少率が0.776の場合の半径5 Å以下の細孔容積は0.411 ml/g(全細孔容積=1.082 ml/g)であった。したがって、細孔分布測定から得られるデータを賦活性炭の吸着能を推定する手段とすることは適当でないと考えられる。

細孔分布曲線から計算される半径5~150 Åの表面積をS'、BET表面積をSとすると、S-S'は半径5 Å以下の細孔の表面積を表す。S-S'、S'と炭素の重量減少率の関係を図3-

賦活炭のCFC-12吸着量と重量減少率の関係を図3-7に、HCFC-142bの吸着量と重量減少率の関係を図3-8に示す。CFC-12の場合吸着量は重量減少率とともに増加し、およそ0.35で最大になった後、それ以上の重量減少率では減少する傾向を示した。賦活温度による差異は認められなかった。市販の代表的なガス吸着用粒状活性炭の重量減少率は不明であるが、そのCFC-12吸着量は、濃度が1050ppmのとき76.1~117.8mg/gで、図のハッチした範囲内にある。最適製造条件で製造された試作活性炭のCFC-12吸着量はこれをはるかに上まわっている。市販の活性炭の重量減少率は0.5以上と推定されるので、炭化物の二酸化炭素賦活により、低重量減少率、換言すれば低コストでフロン吸着能の優れた活性炭を製造できたことになる。

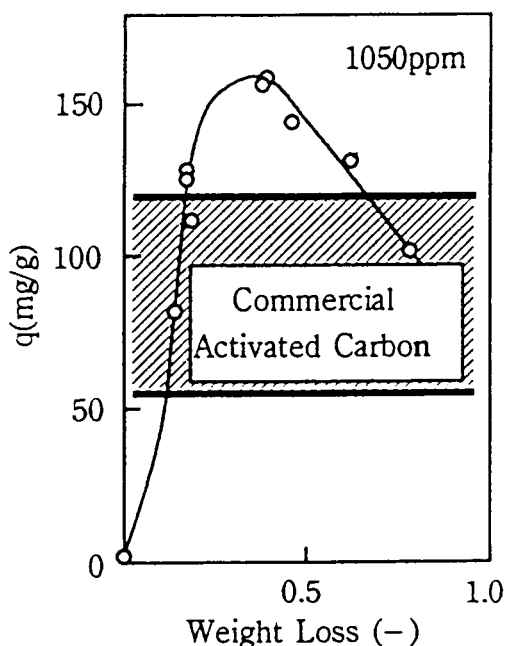


図3-7 CFC-12の吸着量 (298K)

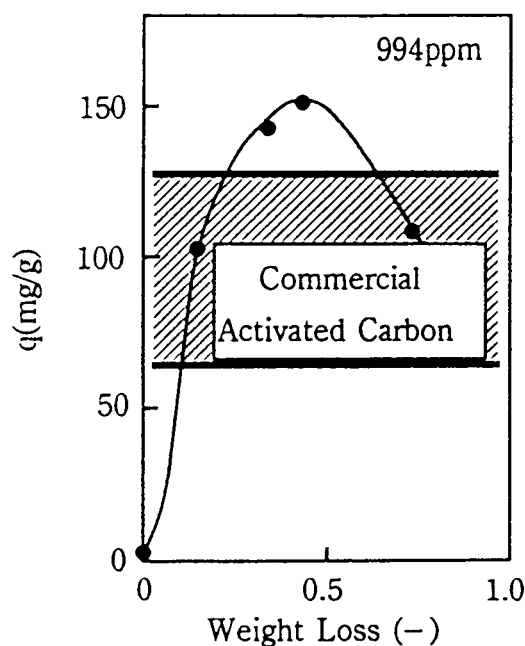


図3-8 HCFC-142bの吸着量 (298K)

HCFC-142bの場合、傾向は類似しているが、賦活度の低いところは別として、同一重量減少率では、CFC-12よりもHCFC-142bの方が少し吸着量が多い。Dubinin-Nikolaevの式から計算される、298KにおけるCFC-12の吸着相の密度は1.395g/mlで、HCFC-142bの密度は1.135g/mlである。したがって、同一重量減少率では吸着相の容積もHCFC-142bの方が大きくなる。HCFC-142bの分子径の計算値は4.37Åで、CFC-12と大差がないので、同一重量減少率における吸着量の差異は両者の沸点の差によるところが大きいと推測される。

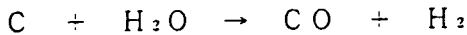
市販の代表的なガス吸着用粒状活性炭のHCFC-142b吸着量は、濃度が994ppmのとき64.2~127.0mg/gで、濃度が199ppmのとき39.1~72.3mg/gであった。やはり、最適製造条件で製造された試作活性炭のHCFC-142b吸着量はこれを上まわっている。

賦活度の高いところでフロン吸着量が減少する傾向が認められたわけであるが、製造条件を工夫することによりこの細孔の拡大による吸着量の減少を少なくして、さらに吸着能の優れた活性炭を製造することは可能であると思われるので、さらに詳細な検討が必要である。

(d) 炭化物の水蒸気処理

活性炭の大部分は水蒸気賦活法によって製造されているので、水蒸気賦活法についてもフロン類回収用活性炭の製造の最適化について検討した。

賦活時の炭素と水蒸気の反応は次式で表される。



賦活時の炭素の反応率 r と賦活時間 t の関係を図3-9に示す。賦活時の r の変化挙動が水蒸気賦活と二酸化炭素賦活では異なることがわかる。

図面は省略するが、炭素の水蒸気賦活の場合については、 $-\ln(1-r)$ と t の間に良好な直線関係が認められた。したがって、炭素と水蒸気との反応速度は、炭素と二酸化炭素の反応の場合と異なり、炭素の重量 W について1次で、 $-dW/dt = K'W$ が成立することがわかった。ここで、 K' は炭素と水蒸気の反応のみかけの反応速度定数である。

炭素の賦活反応は炭素表面のすべての点で均一に進行するのではなく、活性点といわれる炭素表面上の限られた部分でのみ進行するといわれている。したがって、活性点の詳細については不明であるが、賦活反応の活性点は水蒸気賦活と二酸化炭素賦活では必ずしもすべてが同一ではないことがわかった。

賦活時の炭素の重量減少率と賦活炭の表面積の関係を図3-10に示す。

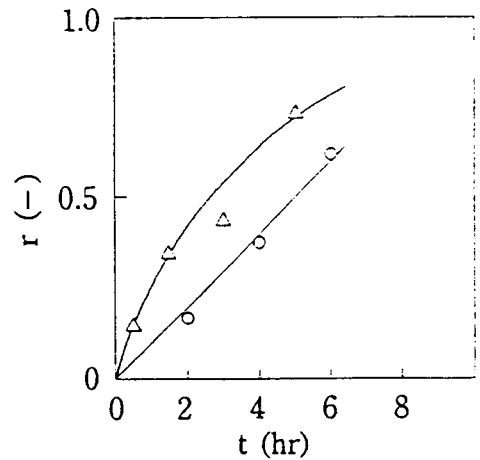


図3-9 r と t の関係 (1173K)

○ : 二酸化炭素9.8%

△ : 水蒸気10.9%

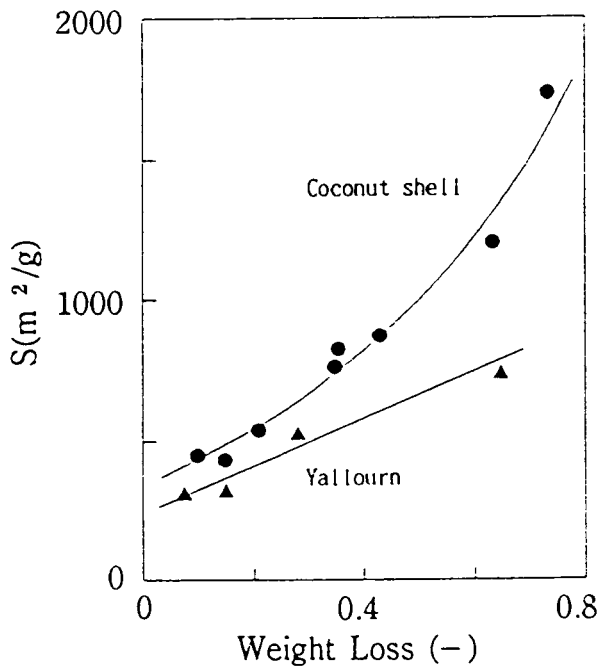


図3-10 活性炭の表面積と重量減少率

ヤシガラ炭、ヤルーン炭とも、表面積は炭素の重量減少率の増加とともに単調に増加する傾向がみられるが、ヤシガラ炭からは石炭炭化物に比べて、かなり表面積の大きい活性炭が得られることがわかる。ヤシガラ炭については水蒸気濃度が異なるデータ (濃度 6.8% と 10.9%) を同時に示してあるが、本実験条件下では水蒸気濃度の違いによる表面積の変化は認められなかった。

ヤシガラ炭についての二酸化炭素賦活の結果と比較すると、賦活度の小さいところは別として、同一重量減少率においては水蒸気賦活炭の方がおよそ $200\text{m}^2/\text{g}$ ほど表面積が小さくなっている。二酸化炭素賦活の方が水蒸気賦活よりも微細孔構造がよく発達すると思われる。

賦活炭のCFC-12吸着量と炭素の重量減少率

の関係を図3-11に示す。

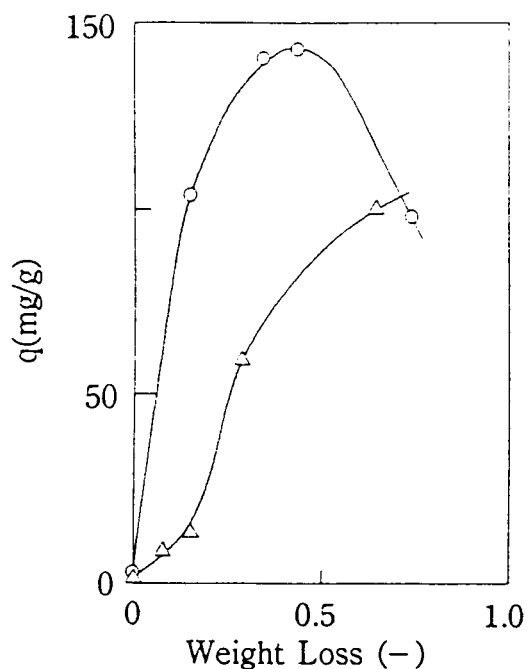


図3-11 CFC-12の吸着量 (298K)

ヤシガラ炭の場合、吸着量は重量減少率とともに増加し、重量減少率がおよそ0.45で最大になってから、それ以上の重量減少率では急激に減少している。一方、Yallourn炭炭化物の場合、本実験条件下では吸着量は重量減少率とともに単調に増加する傾向が認められる。Yallourn炭炭化物からの活性炭はヤシガラ活性炭に比べてCFC-12の吸着量がかなり劣っていて、水蒸気賦活によるCFC-12の吸着に有効な細孔の発達の数合いが少ないと考えられる。ただ、重量減少率が0.60付近のYallourn炭からの活性炭よりもCFC-12の吸着量が劣る市販活性炭は珍しくない。

市販の代表的なガス吸着用粒状活性炭のCFC-12吸着量は、濃度が1050ppmのとき57.9~117.8mg/gの範囲にあったので、最適製造条件で製造されたヤシガラ活性炭のCFC-12吸着量は市販活性炭の吸着量を大きく上まわっている。CFC-12の吸着量の最大値はおよそ10%ほど水蒸気賦活の方が二酸化炭素賦活より

も小さくなっている。したがって、低賦活度で吸着能の優れた活性炭が得られるという点では、水蒸気賦活よりも二酸化炭素賦活の方が適していると考えられる。

4. まとめ

オゾン層を破壊する物質であるフロンの効果的な回収技術に資するために、マイクロ波を利用した吸着・脱着システム及びフロン回収用吸着剤の製造を行い、次のような結論を得た。

1) 吸湿性の強い吸着剤でマイクロ波を照射しながら湿分を含むフロンの吸着を行うと、湿分の吸着が抑制されフロンが吸着することが分かった。続けて、マイクロ波の照射を中止すると湿分の吸着が優先的に起こり、フロンが脱離してくることが分かった。また、この現象について、実用的な観点から種々の条件の検討を行ってきたが、その結果、このシステムはフロンの吸着回収装置として可能性がある結論づけられた。

2) 吸着剤の製造については、炭化物の二酸化炭素処理がフロン回収用吸着剤の製造法として有効であることがわかった。低賦活度すなわち低コストで市販活性炭を上まわる吸着能の活性炭を製造できることがわかった。

研究発表

(口頭)

- 1) 北川 浩、「排ガス浄化用吸着剤の製造」、日本機械学会、1993. 7. 3、東京
- 2) 小林悟、「マイクロ波による吸着制御の基礎的検討」、化学工学会、1995. 3、大阪
- 3) 小林悟、「フロン等の吸着回収の基礎的研究」、資源環境連合部会、1995. 6、甲府

- 4) 小林 悟ら、「ゼオライト細孔内でのフロンの吸着挙動－1. 吸着等温線の検討」、日本吸着学会、1995.11、仙台
- 5) 小林 悟ら、「マイクロ波による吸着制御－CFC 113とH₂Oの吸着挙動－」、大気環境学会、1995.11、東京

(誌上)

- 1) 小林 悟ら、「ゼオライトによるフロンの吸着回収と分解反応」、吸着技術ハンドブック、p. 788 (1993)
- 2) 北川 浩、「フロンの吸着回収」、化学装置、35、No. 6、38 (1993)
- 3) 小林 悟、「吸着・脱離制御へのマイクロ波・高周波の利用」、化学装置、35、No. 11、28 (1993)
- 4) 小林 悟、「低濃度混合ガスの吸着回収」、塗装工学、29、No. 6、245 (1994)
- 5) 小林 悟ら、「フロン類の吸着回収－吸着等温線の検討」、資源と環境、3、No. 4、249 (1994)
- 6) 小林 悟ら、「ゼオライト上でのクロロフルオロカーボンの吸着等温線の検討」、日本化学会誌、1994、No. 9、828
- 7) 北川 浩ら、「各種多孔体の低濃度フロン吸着特性」、資源環境対策、31、No. 2、45、(1995)
- 8) 北川 浩ら、「フロン回収用吸着剤の製造に関する研究1」、資源環境対策、31、No. 8、29 (1995)
- 9) 北川 浩、「繊維状吸着剤の製造と性状」、化学装置、37、No. 8、107 (1995)
- 10) 北川 浩、「フロン回収用吸着剤の製造に関する研究2」、資源環境対策、31、No. 9、45 (1995)
- 11) 小林 悟、「マイクロ波・高周波の分離、分解・反応への応用」、EMC、1995、(91)
- 12) 小林 悟ら、「高機能ゼオライトの合成と応用、第20章 フロンの吸着」、シーエムシー、219 (1995)
- 13) 小林 悟ら、「クロロフルオロカーボンの脱離挙動の検討」、大気環境学会誌投稿中
- 14) S. Kobayashi et al., "Control of adsorption by microwave irradiation", Chemistry letter 投稿中

(新聞等)

- 1) 日経産業新聞、1994. 1. 24
- 2) Chemical Engineering、McGraw-Hill、1994. 3

(特許)

- 1) US Patent 5, 282, 836 Feb. 1. 1994
- 2) 特公平 7-79946