活性炭によるハロカーボン類の気相吸着平衡[†]

富澤 猛・永川ゆう子・有田浩二

松下電器産業(株) 生活システム研究センター^{††}

4種類のハロカーボン、ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、クロロジフルオロメタン(HCFC-22)、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(CFC-114)、ブロモトリフルオロメタン(halon-1301)に対する活性炭の吸着平衡を測定した。測定値はDubinin-Astakhov式: $W = W_0 \exp \{-(A/E)^n\}$ にしたがって整理し、同式の各パラメータを決定した。得られたパラメータを用いた計算値と測定値とは良く一致した。 n 値は吸着剤と吸着質との各種組み合わせで1.2~2.5の範囲にあり、吸着空間の極限容積 W_0 は、同一の吸着剤に対して吸着質の種類にかかわらずほぼ一定の値となった。特性エネルギー E および n 値と吸着質分子径との間には、良好な相関関係が認められた。

緒 言

大気中に放散されたある種のハロカーボン(ハロゲン化炭化水素を総称してここではハロカーボンとする)により、成層圏オゾン層が破壊されつつあることが確実視され、ハロカーボン類の生産・消費の規制に関する国際的合意から、日本でも「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」が1989年から発効した。この問題の解決の基本はその種のハロカーボンの使用をなくすことであり、規制も段階的にはあるがその方向を目指している。このような状況の中で、現実的な対応法の一つとして、吸着を用いたハロカーボン回収法が注目されている。すでに、洗浄剤として用いられる一部のハロカーボン類に対しては回収装置も市販されており、そのほとんどに吸着剤として活性炭が利用されている。しかし、現在広く使用されている多種類のハロカーボン類に対する活性炭の吸着特性は、まだ十分に把握されていない。そこで今回、2種類の粒状活性炭に対する4種類のハロカーボン、CFC-12, HCFC-22, CFC-114, halon-1301の吸着平衡、および上記粒状活性炭を含めた計5種類の活性炭に対するハロカーボンCFC-12の吸着平衡を測定し、吸着の基本特性について検討したのでその結果について以下に報告する。

1. 実験法

1.1 試料

5種類の供試活性炭A~Eは市販品をそのまま用いた。

[†] 1991年5月2日受理; 化学工学会第54年会(神戸, 1989年4月)にて一部発表

^{††} 〒570 守口市八雲中町3-15

A, B(白鷺G₂X, 白鷺S₂X, 武田薬品工業製), C(G-BAC70R, 呉羽化学工業製)は粒状であり、D, E(A10, A20, ユニチカ製)は繊維状である。その性状をTable 1に示す。また4種類のハロカーボン、ジクロロジフルオロメタン(CCl₂F₂, 以下CFC-12)、クロロジフルオロメタン(CHClF₂, 同HCFC-22)、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(C₂Cl₂F₄, 同CFC-114)、ブロモトリフルオロメタン(CBrF₃, 同halon-1301)も市販品をそのまま用いた。その物性²⁾および成層圏オゾン破壊係数(ODP; Ozone Depletion Potential)⁷⁾をTable 2に併せて示す。HCFC-22を除く他の3物質は何れも規制対象に指定されている。用いたハロカーボンの純度はガスクロマトグラフ(島津製作所製GC-9A)の測定から、何れも99%以上であることを確認した。

1.2 測定装置および方法

吸着平衡の測定には重量法を採用した。実験装置の概略をFig. 1に示す。スプリングバランスはステンレス(SUS304)製(ばね定数 $k=0.037 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-1}$)を用いた。耐圧ガラス容器の中にスプリングバランスをセットし、その下部フックに試料である吸着剤を入れる石英製バスケットを吊り下げた。試料量は約1gとした。以上の系を恒温槽中で一定温度(316K)に保ち吸着平衡の測定を行った。温度は耐圧ガラス容器内に挿入したCC熱電対(JIS 0.4級)で測定した。圧力は150kPa以下はデジタル圧力計(横河電機製TYPE2654, 精度0.5%FS)で、それ以上はブルドン管圧力ゲージ(SUS316製, JIS 0.5級)で測定した。スプリングバランスの伸びは、カセットメータ(最小読取値 1/100 mm)で読み取った。読み取り値は吸着質ごとに浮力補正を行った。また、測定前後におけるばね定数の変化および吸着質のスプリングバランスへの

Table 1 Characteristics of the activated carbons used in this work

	A	B	C	D	E
Form	pellet	pellet	sphere	fiber	fiber
Surface area $S \times 10^{-3} [\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}]$	1200	1250	1000	1000	2000

Table 2 Physical properties of the halocarbons used in this work

	CFC-12	HCFC-22	CFC-114	halon-1301
$M \times 10^{-3} [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$	120.9	86.5	170.9	148.9
$T_b [\text{K}]$	243.4	232.4	276.8	215.4
$T_c [\text{K}]$	384.7	369.2	418.9	340.2
$p_c \times 10^{-5} [\text{Pa}]$	41.2	49.8	32.5	39.7
$b \times 10^6 [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	97.0	77.0	133.7	89.0
ODP	0.9-1.0	0.04-0.06	0.6-0.8	10.0

吸着が測定値に与える影響はいずれも無視できることを確認した。これらのことから、重量の測定精度は読取誤差も含め $\pm 1\text{mg}$ 以内と見積られる。測定に際しては、373K、2時間の真空脱気を行い吸着剤の前処理とした。

2. 実験結果

吸着質CFC-12, HCFC-22, CFC-114, halon-1301に対する活性炭A, Bの吸着平衡の測定結果をFigs. 2, 3に示す。横軸は吸着質の相対圧力(p/p_0)、縦軸は吸着量($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)である。活性炭A, Bともに吸着等温線は類似しており、いずれの吸着質も相対圧力の増加に対して吸着量の立ち上がりが急であり、 $p/p_0=0.1$ で最大吸着量の90%以上となる。同じくFig. 4に吸着質CFC-12に対する活性炭C, D, Eの吸着平衡の測定結果を示す。粒状活性炭Cを用いた系は上記活性炭A, Bの系に類似して立ち上がり之急であるが、繊維状活性炭D, Eを用いた系は粒状活性炭に比較して立ち上がりが緩やかになっている。いずれの系も圧力の増加に従い吸着量は次第に飽和に近づく。データは吸着質圧力の上昇方向(吸着)についての測定値を示す。逆方向(脱着)についての測定も行ったが、測定した全ての系について吸脱着間のヒステリシスは観察されなかった。

測定データの整理には、活性炭を吸着剤とした吸着系に対して従来よく用いられるDubinin-Astakhov式(以下D-A式)⁴⁾を適用した。D-A式はEqs. (1), (2)で示され、Eq. (1)はEq. (3)に変形される。

$$W = W_0 \exp \{ -(A/E)^n \} \quad (1)$$

$$q = W \rho^* \quad (2)$$

$$\ln \ln (W_0/W) = n (\ln A - \ln E) \quad (3)$$

W は吸着質容積、 W_0 は吸着空間の極限容積、 A は吸着

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 2 Adsorption isotherms of CFC-12(○), HCFC-22(△), CFC-114(□) and halon-1301(×) on the activated carbon A at 316K. The curves were calculated by the D-A equation with the parameters shown in Table 3.

ポテンシャル($=RT \ln(p_0/p)$), E は特性エネルギー、 q は吸着量、 ρ^* は吸着相密度である。吸着質の標準沸点以上の温度で吸着させた場合、吸着相密度はDubinin-Nikolaev式^{1,3)}(以下D-N式)から算出した値が良く適合することが知られているので、今回もそれに従った。D-N式をEq. (4)に示す。

$$\rho^* = \rho_b - \frac{\rho_b - \rho_0}{T_c - T_b} (T - T_b) \quad (4)$$

Fig. 3 Adsorption isotherms of CFC-12(○), HCFC-22(△), CFC-114(□) and halon-1301(×) on the activated carbon B at 316K. The curves were calculated by the D-A equation with the parameters shown in Table 3.

Fig. 4 Adsorption isotherms of CFC-12 on the activated carbons C(○), D(△), E(□) at 316K. The curves were calculated by the D-A equation with the parameters shown in Table 3.

ρ は密度, T は温度であり, 添字は b...normal boiling point, c...critical point での値を示し, また $\rho_0 = M/b$, b は van der Waals の定数であり $b = RT_c/8p_c$ である.

まず各々の吸着系に関して W_0 を求めるため測定値の $\ln W$ vs. A^n プロットを行った. その 1 例として活性炭 B~CFC-12 の吸着系についての結果を Fig. 5 に示す.

Fig. 5 Plot of $\ln W$ versus A , A^2 and A^3 for the CFC-12-activated carbon B system

Fig. 5 において A および A^3 のプロットが湾曲しているのに対し, A^2 のプロットがほぼ直線を示すことから, この系については $n \approx 2$ であり, Eqs. (1), (2) があてはまることがわかる. そしてプロットの外挿から $W_0 = 0.407 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ が求められる. 同様にして各吸着系における W_0 を $\ln W$ vs. A^n プロットから順次求めた.

次に正確な n および特性エネルギー E を求めるため, 上記 $\ln W$ vs. A^n プロットから得られた W_0 を用いて Eq. (3) に従い $\ln \ln(W_0/W)$ vs. $\ln A$ プロットを行った. その 1 例として 4 種類のハロカーボンに対する活性炭 A のプロットを Fig. 6 に示す. 得られたプロットは最小二乗法により各々直線に近似し, その傾斜から n を求め, 外挿値から E を求めた. このとき, 最初の W_0 の決定には外挿による誤差が含まれる. また, その W_0 を基に求めた n , E も同様である. したがって, 得られた値は相互に適正化する必要がある. このため, ここまでに得られた W_0 , n , E の各値を初期値とし, Eqs. (1), (3) にしたが

Fig. 6 Fit of the D-A equation (Eq.(3)) to experimental isotherms of CFC-12(○), HCFC-22(△), CFC-114(□) and halon-1301(×) on the activated carbon A at 316K

って収束計算を行った。最終的に得られたD-A式の各パラメータをTable 3にまとめて示す。

W_0 および n 値は活性炭A,Bに対し、吸着質の種類にかかわらずそれぞれ $W_0 \approx 0.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $n \approx 2$ とほぼ同じ値となった。活性炭C,Dについてもそれに近い値が得られた。しかし活性炭Eについては $W_0 \approx 0.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $n \approx 1$ となった。また E の値は吸着質の蒸発潜熱 ΔH_0 との関係で $E = (n/3) \Delta H_0$ となることが指摘されている³⁾ が、本実験の場合もほぼその関係が満足されることがわかった。

測定した全吸着系について、Table 3の各パラメータ値を用いてEqs. (1)~(4)に従い計算した吸着量は、Figs. 2~4に示すように、広い圧力範囲においてマークで示す測定値と良く一致し、偏差は $\pm 2\%$ 以内であった。これは、D-A式による活性炭-ハロカーボン吸着系の測定値の整理が適切であることを示す。

3. 考 察

3.1 n 値について

D-A式を説明する基本的なモデルから、 n 値は吸着剤の細孔径と吸着質の分子径との比と相関を有することが明らかにされている³⁾。たとえば、カーボンブラックなどの非多孔性材料、あるいはシリカゲルなどのマクロ孔の発達した材料への吸着の場合は $n=1$ 、通常のガス吸着用活性炭への吸着では $n=2$ 、超ミクロ孔の発達したゼオライト、分子ふるいカーボンへの吸着では $n=3$

Table 3 Parameters for the halocarbon-activated carbon systems

Adsorbent	Adsorbate	$W_0 \times 10^3$ [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]	n [-]	E [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
A	CFC-12	0.338	2.13	16.1
	HCFC-22	0.392	2.31	13.2
	CFC-114	0.420	1.81	22.4
	halon-1301	0.430	2.38	14.7
B	CFC-12	0.402	2.02	16.8
	HCFC-22	0.420	2.35	12.9
	CFC-114	0.439	1.85	20.3
	halon-1301	0.399	2.44	14.9
C	CFC-12	0.447	2.22	14.9
D	CFC-12	0.303	2.31	12.7
E	CFC-12	0.690	1.29	8.8

となり、 n 値は吸着分子の吸着によって失われた自由度の数と見なせる。活性炭A~Dについてここで得られた n 値は活性炭についての多くの既報値と一致する。しかし活性炭Eは $n \approx 1$ となることから、一般の活性炭に比較してマクロ孔を多く有する細孔構造を持つことが示唆される。また得られた n 値はみかけ上帯小数となるが、これは異なる n の吸着が共存するためと考えられている³⁾。細孔径分布(n の共存)を考慮したD-A式の一般化も試みられている⁶⁾ が、近似的な計算を目的にするときにはこの帯小数の n を用いて差し支えないことも知られている³⁾。事実本研究においても、得られた帯小数を用いた計算結果と測定値とは良く一致した。このようにD-A式は、吸着質分子径と吸着剤の細孔径との関係を基本として成立しているため、同一の吸着剤を用いて異なる吸着質を吸着させた場合に、吸着質の分子径とD-A式から得られた n 値との間には何らかの相関関係があると考えられる。活性炭A,Bについて、吸着質分子径と n 値との関係をFig. 7に示した。ここで分子(直)径 d は van der Waals の定数 $b (= RT_c/8p_c)$ との関係式 Eq. (5) から算出した。

$$b = \frac{2}{3} \pi N d^3 \quad (5)$$

これによると、CFC-12の分子径は $4.25 \text{ \AA}$ 、HCFC-22は $3.94 \text{ \AA}$ 、CFC-114は $4.73 \text{ \AA}$ 、halon-1301は $4.13 \text{ \AA}$ となる。活性炭A,B両者において、吸着質分子径 d と n 値との間には比較的良好な相関が見られ、 d の増大にしたがって n は減少する傾向にある。D-A式の説明では吸着剤細孔径 D と吸着質 d との比 D/d が小さくなると n 値は大きくなるはずであるが、上記結果は逆であり一見矛盾しているようにみえる。しかしこれは、使用した活性炭が細孔径分布を有するため異なる n の吸着が共存し、 d が大きくなると分子がミクロ孔に浸入しにくくなり、相対的にマクロ孔吸着の割合が増大して n が小さくなっていく

Fig. 7 Plot of the exponent n of the D-A equation against the molecular diameter of the adsorbate d . Adsorbent: (A), activated carbon A; (B), activated carbon B

と考えられる。吸着剤が細孔径分布を有するとき、 d が大きくなるにしたがって吸着量分布が D 大の方向に移動するという結果は鈴木らの報告⁶⁾と一致する。また、halon-1301は相関した直線からやや外れ n が大きな値となる。この原因として、他の吸着質に比較して吸着相密度が大きいことによる効果が考えられるが、詳細は明らかでない。以上の結果は、 n 値が吸着剤の細孔径と吸着質の分子径との比に相関を有するという説³⁾を裏付ける。

3.2 W_0 について

4種類の異なるハロカーボンに対する活性炭A,Bの吸着では、吸着空間の極限容積 W_0 が吸着質の種類にかかわらずほぼ近い値となる。このことから、吸着相密度の算出にD-N式を適用したことが妥当であることがわかる。

3.3 E について

特性エネルギー E の値は、吸着質分子の大きさを表すパラメータたとえばパラコールあるいは蒸発潜熱 ΔH_0 と相関があることが報告されている⁵⁾が、D-A式は吸着質分子径と吸着剤の細孔径との関係を基本としているので、本報では直接Eq. (5)から求めた吸着質分子径との相関を試みた。分子ふるいカーボンと各種吸着質との関係を調べた河添らの既報値⁵⁾を同じ方法で整理した結果と併せて、活性炭A,Bを用いたときの結果をFig. 8に示す。 E は吸着質分子径の増大にしたがって直線的に増大

Fig. 8 Plot of the characteristic energy of adsorption E against the molecular diameter of the adsorbate d . Adsorbent used: activated carbon A (○), activated carbon B (△), carbon molecular sieve (Ref. 5) (□)

し、分子径 d の間には良好な相関関係が認められる。この結果から、同一吸着剤に対して、 E の値は吸着質の分子径から推算可能であることがわかる。また、既報のデータによる直線と本報のデータによる直線とは重ならないが、両者の傾斜がほぼ一致することから、相関された直線の傾き(E/d 比)は吸着剤の種類で決定され、切片は吸着剤の性状(細孔径分布等)で決定されると推定できる。

また、活性炭A,Bについて得られた各パラメータが近い値を示すことから、両者はきわめて類似した表面構造を有すると考えられる。

結 言

2種類の粒状活性炭に対する4種類のハロカーボン、CFC-12, HCFC-22, CFC-114, halon-1301の吸着平衡、および上記活性炭を含めた計5種類の活性炭に対するCFC-12の吸着平衡を測定し、吸着の基本特性を検討した。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) 平衡の測定値はD-A式にしたがって整理でき、得られた同式の各パラメータを用いた計算値と測定値とは良く一致する。
- 2) 吸着空間の極限容積 W_0 は、吸着質の種類にかかわらず同一の吸着剤についてはほぼ一定の値となる。
- 3) 特性エネルギー E および n 値と吸着質分子径 d の間には、良好な相関関係が認められる。

得られたD-A式の各パラメータ，吸着質の物性およびこれらの相関関係は，これに類する吸着系の基本的な性格を表していると考えられる。したがって，他のハロカーボン類に対する吸着等温線の推算に活用できると同時に，回収装置に用いる吸着剤の選定，吸着条件の設計等に有効な基礎データとしても役立つものであると考える。

Nomenclature

A	= decrease of free energy of adsorbed phase based on liquid phase	[J·mol ⁻¹]
b	= van der Waals constant	[m ³ ·mol ⁻¹]
d	= molecular diameter	[m]
E	= characteristic energy of adsorption	[J·mol ⁻¹]
M	= molecular weight	[kg·mol ⁻¹]
N	= Avogadro constant	[mol ⁻¹]
n	= exponent in Eq. (1)	[-]
p	= pressure in vapor phase	[Pa]
p_0	= saturated vapor pressure	[Pa]
p_c	= critical pressure	[Pa]
q	= amount adsorbed	[kg-adsorbate·kg ⁻¹ -adsorbent]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
S	= surface area	[m ² ·kg ⁻¹]

T	= temperature	[K]
T_b	= normal boiling point	[K]
T_c	= critical temperature	[K]
W	= filled volume of micropore adsorption space	[m ³ ·kg ⁻¹]
W_0	= limiting volume of micropore adsorption space	[m ³ ·kg ⁻¹]
ρ^*	= density of adsorbed phase	[kg·m ⁻³]
ρ_0	= density of adsorbed phase at critical temperature	[kg·m ⁻³]
ρ_b	= density of liquid at normal boiling point	[kg·m ⁻³]

Literature cited

- 1) Dubinin, M.M.: *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960)
- 2) Japanese Association of Refrigeration: "Reito Kuucho Binran", p.184 (1981)
- 3) Kawai, T.: *Kagaku Kōgaku*, **40**, 393 (1976)
- 4) Kawazoe, K., V.A. Astakhov, T. Kawai and Y. Eguchi: *ibid.*, **35**, 1006 (1971)
- 5) Kawazoe, K., T. Kawai, Y. Eguchi and K. Itoga: *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 158 (1974)
- 6) Suzuki, M and A. Sakoda: *ibid.*, **15**, 279 (1982)
- 7) Synthesis Report, UNEP/Ozl. Pro. WG. II(1)/4 (1989)

Adsorption Equilibria of Halocarbon Vapors on Activated Carbons

Takeshi Tomizawa, Yuko Nagakawa and Koji Arita

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Osaka 570

Key Words: Adsorption, Adsorption Isotherm, Gas Phase, Activated Carbon, Halocarbon Vapor

Adsorption equilibria of four halocarbons, dichlorodifluoromethane (CCl₂F₂, CFC-12), chlorodifluoromethane (CHClF₂, HCFC-22), 1, 2-dichloro-1, 1, 2, 2-tetrafluoroethane (CClF₂CClF₂, CFC-114), and bromotrifluoromethane (CBrF₃, halon-1301), on five activated carbons were measured at 316K by the gravimetric method. The data obtained were correlated by use of the Dubinin-Astakhov equation ($W = W_0 \exp \{-(A/E)^n\}$) with the parameters of the adsorbents. The exponent n ranged from 1.2 to 2.5, depending on the adsorbate-adsorbent system, though the limiting volumes of micropore adsorption space W_0 of the adsorbent did not depend on the adsorbate. The characteristic energy of adsorption E and the exponent n were correlated by the molecular diameter d of the adsorbate.