

炭化水素類の活性炭による排出防止

UDC 628.512

66.074.38:66.081.32

Hydrocarbons Emission Reduction by Activated Carbon

河添 邦太郎*・鈴木 康夫*

Kunitaro KAWAZOE and Yasuo SUZUKI

1. は し が き

炭化水素類は大気中の光化学オキシダント生成の要因とされているが、その発生量としては東京都の場合、乗用車、トラックなどの移動発生源から約 $\frac{1}{3}$ 、固定発生源から約 $\frac{1}{2}$ とされている。固定発生源からの炭化水素類は主として塗装工場、印刷工場あるいはその他の溶剤使用の事業所に起因しており、排気中に微量に含まれ放出されるベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶剤が多い。ロスアンデルスでも¹⁾大気中への溶剤の排出源は自動車排気を除くとその半ば以上は塗装関係で、しかも溶剤濃度としては100～200 ppm程度とされている。

このため現在では、工場におけるこのような焼付塗装その他の工程の廃気中の低濃度の溶剤に対しては排出防止の対策がとられ、触媒燃焼、直燃などの方法や活性炭による吸着濃縮、回収などの方法がとられるようになってきている。活性炭を利用する希薄溶剤の処理ないしは回収の方法としては図1のごとき諸方式がある。すなわち排気を活性炭層を通して溶剤を捕集分離し排気を浄化

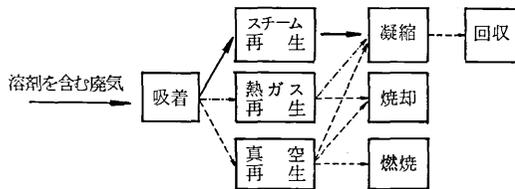


図1 活性炭による溶剤汚染防止の諸方式

すると共に、一方では吸着溶剤はスチーム・熱ガスあるいは真空脱気などで活性炭層から脱着して凝縮・回収して再利用する、あるいは不純物が多くて溶剤の再利用が困難な場合はそのまま燃焼にまわすなどの諸方式で、いずれも他の処理法より経済的な溶剤の処理が可能である。

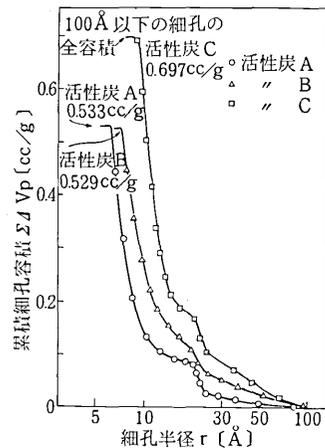
本研究ではこのような低濃度の炭化水素類の排出防止における活性炭吸着法の効果的な利用を目的として、低濃度における吸着平衡、加熱脱着における脱着速度、吸着・再生のサイクル全体の最適操作条件などについて検討している。それらの結果について報告したい。

2. 使用活性炭の物性

本研究では代表的な気相用活性炭である椰子殻ベース

の溶剤回収炭および石炭系のBPL炭を使用し、さらに特異的な吸着保持力の小さい石炭系の活性炭を比較のために加えた。

使用活性炭の各種の細孔物性を表1に示す。この物性測定に当たり半径200 Å以下の細孔分布は、液体窒素温度におけるN₂ガスの吸・脱着等温線をSorptomaticにより測定、Dollimore法を用いて算出した。また半径50 Å～50 μの細孔分布は水銀圧入法Porosimeterにより測定した。両方法による分布の重複部分の一致は良好で、このようにして各試料の全体の細孔分布を測定、表1の諸数値を算出した。図2に半径100 Å以下の細孔の累積分布を示す。

図2 活性炭試料の半径100 Å以下の累積細孔分布 (N₂吸着法)

なお表1においては便宜的に半径20 Åおよび300 Åのところを細孔を区分し、小さい方からそれぞれマイクロ孔、中間細孔、マクロ孔とした。Dubinin²⁾は半径15～16 Å、1,000～2,000 Åのところを区分し、中間細孔(ランジショナル孔)の特性として吸着等温線にヒステレシスをもたらす毛管凝縮性を挙げている。ここではやや製法、賦活度の異なる活性炭をまとめて表すため上記のごとき変則的の区分を用いた。

3. 炭化水素の吸着平衡

3.1 平衡の測定

平衡測定に当たっては約0.5 gの活性炭をエレクトロバ

* 東京大学生産技術研究所 第4部

表1 使用活性炭の物性値

活性炭	種類	表面積 [m ² /g]	みかけ密度 ρ _s [g/cc]	全細孔		半径300Å~30μの細孔 (マクロ孔)			半径20Å~300Å (中間細孔)	半径20Å以下の細孔 (ミクロ孔)		
				V _t [cc/g]	ε _t [-]	V _a [cc/g]	ε _a [-]	r _a [μ]	V _m [cc/g]	V _i [cc/g]	ε _i [-]	r _i [Å]
A	HGW713*	1,290	0.62	1.09	0.68	0.53	0.33	1.0	0.10	0.45	0.28	7.5
B	BPL**	920	0.74	0.84	0.62	0.27	0.20	0.5	0.16	0.42	0.31	9
C	KG***	1,070	0.68	0.95	0.64	0.23	0.16	0.98	0.20	0.53	0.36	11

V: 活性炭単位重量当りの細孔容積, ε: 活性炭単位容位容積当りの細孔容積 (細孔率)
 r: 細孔平均半径, 添字 a: マクロ孔, i: ミクロ孔, m: 中間細孔 (トランジショナル孔)
 * 椰子殻ベース, 溶剤回収用 ** コールベース, ガス吸着用 *** コールベース, 自動車キャニスター用

ランスの試料皿に入れ, 測定系を真空排気した後, ベンゼンなどの炭化水素蒸気を導入した. 試料の吸着あるいは脱着に伴う重量変化, 平衡の到達, 平衡吸着量などはエレクトロバランスの記録計の指示から求め, また気相側のベンゼン蒸気の圧力はMKSバラトロンにより測定した. エレクトロバランスの試料管の部分は水浴に入れクーレックスにより温水あるいは冷水を循環して測定温度を一定に保つようにした. なお試料活性炭は平衡測定に入る前毎回 250℃で約6hr 真空脱気の前処理を行っている.

3.2 結果

ベンゼン, トルエンについての測定結果を図3~図7に示した. これらの図は蒸気圧として10⁻³ mmHg ないしは10⁻² mmHg から10 mmHgの範囲の吸着量を示しているが, 排気中つまり空气中にこれらの溶剤が存在する場合, その吸着量に対する空気の影響は無視できるので, これらの図は排気中での吸着量を示すものと考えて良い. すなわち 5 ppm ~ 10⁴ ppmの濃度における平衡値を示している.

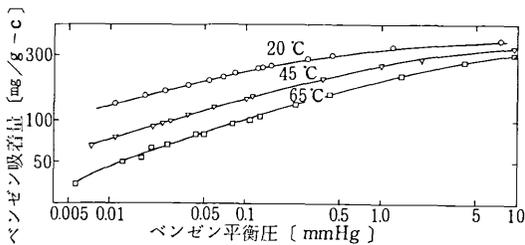


図3 活性炭Aのベンゼン吸着等温線

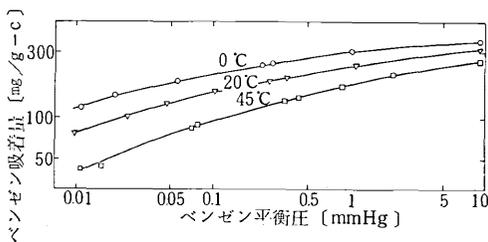


図4 活性炭Bのベンゼン吸着等温線

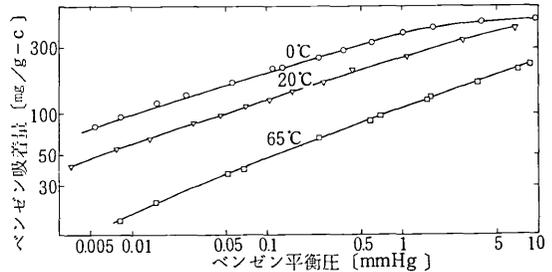


図5 活性炭Cのベンゼン吸着等温線

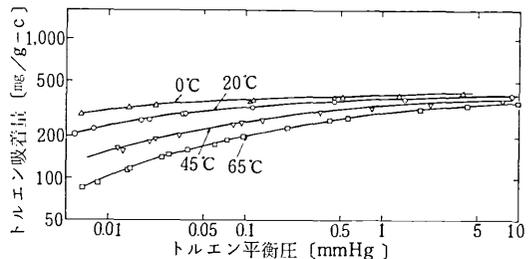


図6 活性炭Aのトルエン吸着等温線

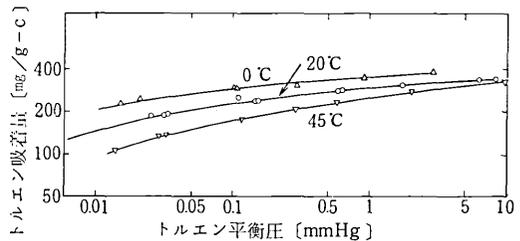


図7 活性炭Bのトルエン吸着等温線

3.3 吸着平衡関係 (等温式) についての考察

活性炭のような多孔性吸着剤に対する吸着等温式としては通常の Langmuir 式や Freundlich 式などよりも細孔での吸着ポテンシャルを考慮する次の Dubinin - Astakhov 式の方が相関が良い³⁾.

$$q = W_0 \rho^* = W_0 \rho^* \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (1)$$

ここに q: 吸着量 [g/g-活性炭], ρ*: 吸着状態での吸着物質の密度 [g/cc-吸着物質], W: 吸着量 [cc-吸着物質/g-活性炭], W₀: ミクロ孔容積あるいは極限吸着量容積 [cc/g-活性炭], A: 吸着によるギブス自

由エネルギーの減少 (吸着ポテンシャル), $A = RT \ln (p_s/p)$, E : 特性エネルギー (kcal/mol), p : 圧力, p_s : 吸着温度における被吸着質の飽和蒸気圧 [atm または mmHg] である。

指数 n は細孔径が一樣であると吸着分子の径と細孔径の比で決まる整数値で, 分子ふるいカーボンにおける吸着のように両者がほぼ等しい場合にはその失われる自由度から $n = 3$, かつ $E \approx \Delta H_0$, 活性炭のマイクロ孔による吸着のごとく両者の比が $1/2 \sim 1/3$ では $n = 2$ かつ $E \approx (1/2) \Delta H_0$, シリカゲルあるいはカーボンブラックでの吸着のように平面吸着と見做される場合には $n = 1$ かつ $E \approx (1/3) \Delta H_0$ と考えられる³⁾。

通常の活性炭におけるガス, 有機蒸気類の吸着では大雑把には $n = 2$, $E \approx (1/2) \Delta H_0$ として取り扱って良いが, 詳細には, 図2に示したようにマイクロ細孔の孔径が $1/2 \sim 1/3$ に限られず, それよりも大きい細孔径の表面での吸着が無視できない場合も少なくない。この場合は相関の良い n 値として2以下の値も出てくるわけで, 実際の平衡データを整理してみると n は必ずしも整数ではなく種々の中間の値が適当であることが多い。そのような系では同時に $E/\Delta H_0$ の値も n に比例して変わるようである。

前節の図3~図7のデータについて $D-A$ 式により整理しこれらの定数を求めた。マイクロ孔の平均細孔径の小さい活性炭Aのベンゼン吸着について, $n = 2$ として平衡データの $D-A$ プロットを求めると図8のごとくで, ほぼ直線的な良い相関となる。この場合 ρ^* としては測定温度におけるベンゼンの液体としての密度をとっている。さらに図8から W_0 を定めて $\ln \ln (W_0/W)$ 対

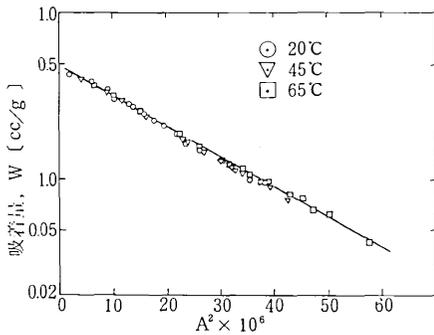


図8 $D-A$ プロット- A^2 対 W - (活性炭Aのベンゼン吸着量)

$\ln A$ の形で整理すると最も相関の良い n 値が球まり⁴⁾, $n = 2.05$. 図9は $\ln W$ 対 $A^{2.05}$ の関係を示し, 図8よりも直線性は良くなる。図の吸着量 W_0/e に対する A 値はこの系の特性エネルギー E に等しく, このようにして $D-A$ 式の W_0 , n , E は決定される。

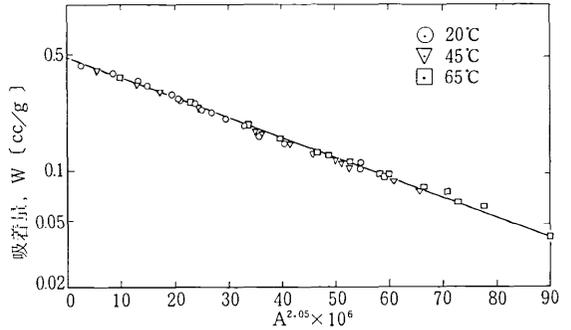


図9 $D-A$ プロット- $A^{2.05}$ 対 W - (活性炭Aのベンゼン吸着量)

同様にして各吸着系の(1)式の定数を求めまとめて表2に示した。またそれぞれの系の等量吸着熱 q_{st} も示したが, その計算は次の Clausius - Clapeyron 式に基づき, 同一吸着量を示す気相圧力から算出した。

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

元来吸着量 W_0/e における q_{st} は $E + \Delta H_0$ に等しく, 吸着量つまり被覆率が小さい状態では q_{st} はこれよりも大きくなるが, その関係は満足されている。

表2によればマイクロ孔平均径が小さく, 孔径分布の狭い活性炭では n 値が大きくまた $E/\Delta H_0$ はほぼ $n/3$ に近いようで, 前述の解釈と一致している。

3.4 高温域の平衡関係の推算

排気中の溶剤を活性炭固定層により吸着除去する場合, 活性炭層がある吸着量に達すると活性炭層からの溶剤のリークが始まる。この破過状態において活性炭層の溶剤を脱着し層を再生する必要があるが, その実用的な方法として図1のごとく加熱再生がある。加熱再生では $150 \sim 300^\circ\text{C}$ に活性炭を昇温, 脱着溶剤を不活性ガスによるバージなどで装置から取り出し凝縮あるいは焼却する。

再生の設計に当たっては脱着溶剤の分圧, 濃度を求めるために再生温度における平衡関係のデータが必要と

表2 $D-A$ 式の定数と等量吸着熱 q_{st}

	ベンゼン					トルエン					
	W_0 [cc/g]	n [-]	E [kcal/mol]	$E/\Delta H_0$ [-]	q_{st} [kcal/mol]	W_0 [cc/g]	n [-]	E [kcal/mol]	$E/\Delta H_0$ [-]	q_{st} [kcal/mol]	\bar{r}_i [Å]
A	0.485	2.05	4.87	0.66	13.6	0.450	2.55	5.97	0.75	14.1	7.5
B	0.400	1.85	4.27	0.58	12.8	0.408	1.97	4.97	0.62	12.2	9
C	0.600	1.44	3.10	0.42	12.0	-	-	-	-	-	11

ΔH_0 : 標準沸点における吸着物質の蒸発潜熱, ベンゼン: 7.35 kcal/mol, トルエン: 8.00 kcal/mol を使用, q_{st} : 吸着量 100 mg/g における等量吸着熱を示した。

なるので、図3のごとき常温付近の平衡関係からD-A式およびC-C式に基づき高温域の平衡関係を推算した。

活性炭A-ベンゼン系についての結果を図10に示す。既知の平衡関係から150℃~300℃の等温線を推算したもので、Dubinin-Astakhov式の適用に当たっては表2の定数を用い、臨界温度以上の ρ^* 、 μ_c の値にはそれぞれ従来使用されている計算式³⁾を用いた。また(2)式のClausius-Clapeyron式の適用に当たっては q_{st} としてはそれぞれの吸着量に対する q_{st} を用い、65℃の等温線から高温域の等温線を推算した。

図10には次節の活性炭層による吸着のデータも図示した。推算値とデータの一致は良好でとくにC-C式の方が良いように見受けられる。しかしながらこの式の適用には常温付近での低吸着量のデータが必要であるから図のごとく両式の併用が望ましい。

時点で吸着と同一温度あるいは昇温してN₂ガスのみをカラムに通し脱着を行なった。吸着、脱着のいずれの場合も層からの流出ガスは常に一定時間間隔ごとにサンプラーによりガスクロに通し、ベンゼン濃度を測定、出口の濃度の時間的变化を求めた。

実験条件

- 入口ベンゼン濃度 50 ~ 500 ppm
- 吸着温度 120 ~ 200 °C
- 脱着温度 150 ~ 300 °C
- 吸着時のガス流量 0.5 ~ 2 ℓ (室温)/min
- 脱着時のN₂流量 0.1 ~ 0.5 ℓ (室温)/min
- ガスクロ: 検出器 FID
- 充填物 SE 30
- 槽温度 175 °C
- 活性炭充填層高 10 cmまたは 20 cm
- 活性炭充填量
活性炭A 2.79 g (10 cm層高)

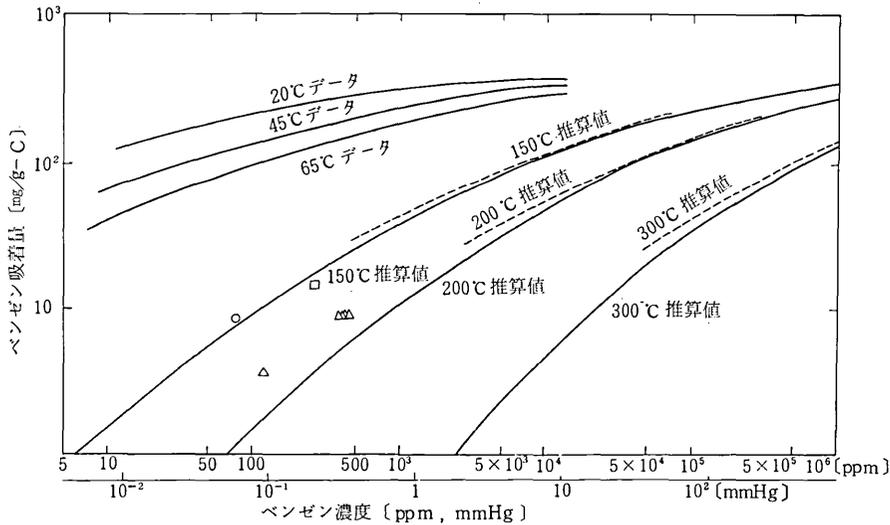


図10 活性炭Aにおけるベンゼン吸着量の推算結果
 1. 実測値 { エレクトロバランスによるデータ: 20℃, 45℃, 65℃ (図3より)
 活性炭層によるデータ: ○ 150℃, □ 155℃, △ 200℃
 2. 150℃, 200℃, 300℃の吸着平衡の推算値
 —: (1) 式による推算, - - -: (2) 式による推算

4. 活性炭層による低濃度炭化水素の吸着

平衡測定と同一試料の活性炭の充填層によりN₂ガス中のベンゼンの吸着を行ない、ベンゼンの破過状況を調べると共に、平衡値、粒内拡散係数についても検討を加えた。

4.1 実験方法

試料の粒状活性炭を破砕、粒度8~10メッシュに篩分してこれを内径10mmのステンレスカラムに充填、実験に使用した。N₂ガスにより恒温水槽内の容器中のベンゼンを蒸発・混合し、さらにN₂ガスにより希釈して所定の濃度とし、これを熱風循環の恒温槽内の上記活性炭固定層に通して吸着を行なった。また固定層が入口濃度に対し平衡となり、入口、出口の濃度差が認められなくなった

- 活性炭A 5.49 g (20 cm層高)
- 活性炭C 3.59 g (11 cm層高)
- 充填密度
活性炭A 0.36 g/cm³
活性炭C 0.41 g/cm³

4.2 結果と考察

図11に吸着における出口濃度の変化つまり吸着破過曲線のデータ例を示した。図では200℃での吸着、ガスの接触時間が室温の流量で約1 sec という条件で破過時間が10 min 程度となっている。これが吸着温度が120℃になると、接触時間が0.25 sec で破過時間30 min, 1 sec のときは150~180 min であり、しかも破過に達するまでの処理ガス中のベンゼン濃度は数ppm 以下で、実用上

十分な値となっている。

次に 120~150℃で吸着を終了した活性炭カラムを用い、昇温して 270℃あるいは 300℃で N₂ ガスによりページ脱着を行なった結果を図12に示す。N₂ の流量は落して 0.1 ℓ (室温)/min で行なっているが、10~20min 程度で脱着は終了する。図の中に脱着初期の濃度 C₀ がそれぞれ記されているが、1~3%程度のベンゼン濃度で容易に凝縮しうる濃度となっている。

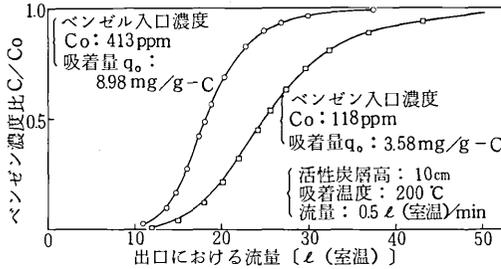


図11 吸着破過曲線と入口濃度の関係 (活性炭Aにおけるベンゼン吸着, キャリヤガスN₂)

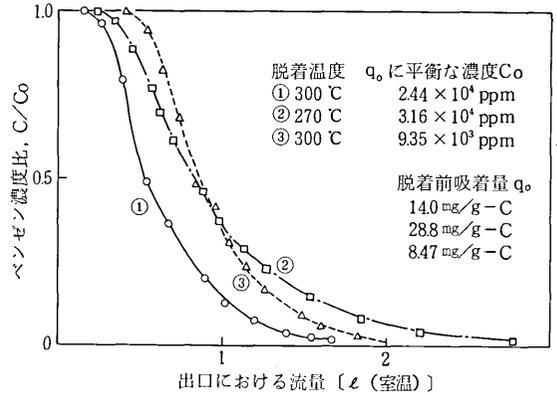


図12 吸着ベンゼンのN₂ガスによる脱着曲線 (活性炭A, 層高: 10cm, N₂ 流量: 0.1 ℓ (室温)/min)

粒内拡散係数 D_i (気相濃度基準) が求められる⁵⁾. D_i の値を表3に示した。

吸着に際しての溶剤分子の N₂ 気流から活性炭への移動は、活性炭の粒子表面の境膜拡散を経て粒子内の細孔を拡散し最終的に細孔壁に吸着するという境膜拡散と粒内拡散との直列の形で進行する。さらに粒内の細孔における拡散は、気相の拡散 (以下単に細孔拡散) と細

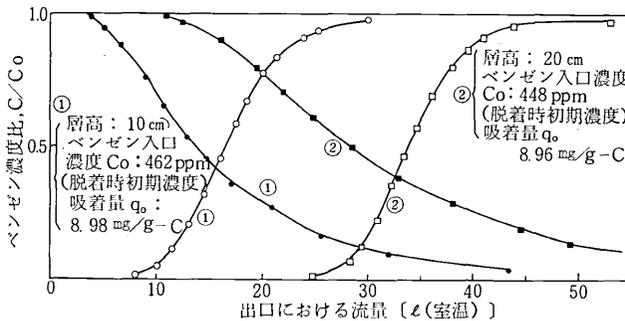


図13 吸着破過曲線と層高の関係 (活性炭Aにおけるベンゼン吸着および脱着) 温度: 200℃ { 流量: 0.5 ℓ (室温)/min }

表3 ベンゼンの吸着破過曲線から得られた粒内拡散係数 (気相濃度基準) D_i

活性炭 A					活性炭 C				
吸着温度 [°C]	ベンゼン入口濃度 [ppm]	D _i [cm ² /sec]	D _p [cm ² /sec]	D _i /D _p [-]	吸着温度 [°C]	ベンゼン入口濃度 [ppm]	D _i [cm ² /sec]	D _p [cm ² /sec]	D _i /D _p [-]
		×10 ⁻²	×10 ⁻²				×10 ⁻²	×10 ⁻²	
200	118	2.66	1.70	1.6	200	111	1.92	0.88	2.2
200	448	3.10	1.70	1.8	200	376	2.12	0.88	2.4
150	74	5.79	1.40	4.1	152	304	5.60	0.72	7.8
155	250	11.3	1.44	7.9	-	-	-	-	-

D_p: 粒内細孔拡散係数, D_p = (ε_a/k²) · D_{AB}, また k² = 4 とした⁶⁾
 D_{AB}: ベンゼンの N₂ 中の拡散係数, D_{AB} = 0.206 cm²/sec (200℃), 0.170 cm²/sec (150℃)

図13には同一温度, 同一ガス流速での吸着・脱着曲線を、層高の異なるものについて示した。吸着の破過曲線が定形に達していることが認められる。

このような定形の吸着破過曲線から平衡吸着量と共に

孔壁における吸着状態での拡散 (以下単に表面拡散) とに区別でき、両拡散が平行して生じるが、常温付近での溶剤の活性炭吸着⁵⁾ではミクロ孔の表面拡散量が極めて大きく、表面拡散が圧倒的に速度を支配する。しかしな

から表 3 も示すように温度が高くなり細孔壁の吸着量が減ると共に粒内拡散係数は小さくなり次第に細孔拡散係数 D_p に近づく。250℃付近になればまず D_i は D_p にはほぼ等しいと考えて良いであろう。つまり加熱再生操作の設計に当たっては問題となる D_i は活性炭物性から容易に推算しうることが結論される。また粒内拡散抵抗が大きく境膜抵抗は無視できるという点も見落してはならないであろう。さらに吸着平衡関係は高温になると直線に近づくので、これらの諸条件から脱着における濃度曲線は容易に推算しうるものとなる。

なお、粒内拡散係数 D_i と活性炭の細孔特性との関連は表 3 も示すようにマイクロ孔細孔径の小さい活性炭の方が D_i は大きい。表面拡散の寄与による当然の結果とも言える。

5. ま と め

本稿では図 1 の方式の中で、(1) 50 ~ 200 ppm 程度のベンゼン、トルエンなどの炭化水素を含む排気を 50℃ ~ 120℃ 程度の温度域で吸着塔内の活性炭層に通し、排気の浄化を行なう (吸着サイクル)。 (2) 150℃ ~ 300℃ の温度の不活性ガスにより吸着塔内の活性炭の脱着、再生を行ない、同時に不活性ガスに伴って留出してくる高濃度の炭化水素を凝縮・回収する (再生サイクル)。 という吸着・再生のサイクルを 2 個以上の吸着塔で交互に繰り返すような処理方式を想定し、その設計に必要な下記諸データを示した。

- i) 5 ppm ~ 10⁴ ppm の濃度範囲の吸着平衡の測定値
- ii) 高温域における吸着平衡の推算値
- iii) 高温域における N₂ ガス中のベンゼンの吸着量の実測値
- iv) 高温域における粒内拡散係数の測定値

これらの実験結果の考察から得られた主なる結論を挙げると次のようである。

1) 炭化水素類の吸着平衡データは(1)式により良く相関され、その定数はマイクロ孔の細孔径に関係することが明らかになった。

2) 高温域の吸着平衡の推算は(1)式または(2)式により充分可能である。

3) 吸着濃縮の観点からすると、吸着サイクルと再生サイクルの温度差として 100℃ をとると 10² 倍程度の濃縮、温度差として 150℃ をとると 10³ 倍程度の濃縮が可能で、排気濃度により所要温度差が変わってくる。

4) 粒内拡散速度に関しては、常温では表面拡散支配であるが高温域では表面拡散の寄与が減少、しだいに細孔拡散のみとなり、250℃ 以上では D_i はほぼ D_p に等しいと見做せる。

以上炭化水素の排出防止の見地から吸着平衡、吸着速度に関するデータをまとめたが、さらに実際の設計に当たっては、これらの諸データに基づき排気条件に応じた操作・装置の経済的な設計が必要となろう。参考にしていただければ幸いである。 (1977年9月28日受理)

参 考 文 献

- 1) Mattia, M. M. : Chem, Eng. Progr., 66, No. 12, 74 (1970)
- 2) Dubin, M. M. : in "Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 2," 51, M. Dekker, N. Y. (1967)
- 3) 河添邦太郎, V. A. Astakhov, 川井利長, 江口良友: 化学工学, 35, 1006 (1971)
河添邦太郎, V. A. Astakhov, 川井利長: 生産研究, 22, 373, 491 (1970)
- 4) Kawazoe, K., T. Kawai, Y. Eguchi and K. Itoga; J. Chem. Eng. Japan, 7, 158 (1974)
- 5) 河添邦太郎, 福田義民: 化学工学, 29, 374 (1965)
- 6) 河添邦太郎, 杉山衣世子, 福田義民: 化学工学, 30, 1007 (1966)

正 誤 表 (10 月 号)

頁	段	行	種 別	正	誤
504	右	↑ 15	本 文	世界 6 位	脱 落
507	"	↓ 26	"	40~60mm φ × 2	"
508	左	↑ 19	"	抽 気	注 気
510	"	↓ 1	"	2 自由度系	2 自由度巻