

1-6 高性能吸着ヒートポンプ用吸着材の開発

架谷昌信、小林敬幸、出口清一、渡辺藤雄、小林 潤、窪田光宏（名古屋大学）

中垣友樹、近藤元博（トヨタ自動車株）

1. 研究の目的と概要

低環境負荷型熱エネルギー利用技術として注目されている吸着ヒートポンプ(AHP)の実用の拡大には高性能化及びコンパクト化が欠かせない。この高性能化の主課題は、1) 使用する吸着材の高性能化、2) AHPを構成する吸着器における吸・脱着の高速化、の2点に集約されると考えられる。このうち2)に関しては、吸着器充填吸着材のモジュール化によっていわば究極の吸・脱着促進がほぼ達成された²⁾⁻⁵⁾。しかし、これまでの検討ならびに一部の実用機ではいずれも既存の吸着材の使用を対象としており、例えば代表的な水蒸気を作動媒体とするAHPではその作動相対蒸気圧範囲 $\phi = 0.1 \sim 0.35$ における吸着量ならびに吸・脱着の可逆性が不十分であるため、装置の大型化が余儀なくされ、ここに1)の高性能化開発が不可避の課題となる。この観点から最近、アルミ添加一次粒子成長抑制法によるシリカゲル合成、新たなメソポーラスシリカの製造¹⁾などが検討されているが、それぞれ、上記の ϕ の範囲での吸着容量の特段の増大は期待できない、従来のシリカゲルの2倍程度の吸着容量を有するが繰り返し水蒸気吸・脱着の耐久性に問題がある、などのことが指摘され、ここに新たなAHP用高性能吸着材の開発が求められる。

そこで、本研究では水蒸気系吸着ヒートポンプを対象とし、その高性能化に関する実験的検討を行った。具体的には、活性炭に着目し、吸着ヒートポンプの操作相対圧範囲（ $\phi = 0.1 \sim 0.35$ ）の水蒸気吸着容量の増大を図るために以下の3項目の検討を行った。

- 1) 活性炭細孔内シリカゲル添着法による高性能化の検討
- 2) プラスチックを原料とする低温精密薬品賦活法による高性能化の検討
- 3) 2)の活性炭の酸処理による高性能化の検討

Literature cited

- 1) Inagaki S., Y. Fukushima; "Adsorption of Water vapor and Hydrophobicity of Ordered Mesoporous Silica, FSM-16" *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 667-672 (1998)
- 2) Ito M, R. Fujisawa, F. Watanabe and M. Hasatani; "Heat Transfer Characteristics of Adsorption Heat Pump using Packed Silica Gel Module," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **26**, 483-485 (2000)
- 3) Ito M., F. Watanabe and M. Hasatani; "Improvement on Both Adsorption Performance of Silica Gel and Heat Transfer Characteristics by Means of Its Direct Heat Exchange Modulation for Heat Pump" *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 163-170 (1996)
- 4) Ito M., F. Watanabe and M. Hasatani; "Transient Behaviour of the Adsorption Heat Pump with the Multiple Adsorbent-Tube Type Adsorber" *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 582-589 (1996)
- 5) Kanamori M, R. Fujisawa, F. Watanabe H. Matsuda, M. Hasatani and M. Hiramatsu; "Numerical Analysis of Heat and Mass Transfer Characteristics of Ethanol Adsorption Heat Pump Composed of Plate Super Activated Carbon (PSAC) and Heat Transfer Sheet," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 845-850 (1998)

2. フェーズ I の成果（研究項目 1）

2-1. 目的及び目標

吸着ヒートポンプ用吸着材の吸着容量に着目すると、使用する吸着材の静的特性、すなわち水蒸気吸着性能不足はその実用化を阻む根本的な要因の一つとなっている。具体的には当該吸着ヒートポンプシステムでは、作動相対水蒸気圧範囲が $P/P_s=0.1\sim 0.35$ にあるので、この範囲で可逆的に大容量吸・脱着する特性を持った吸着材が要求されるが、水蒸気吸着の対象となる通常のシリカゲルや活性炭ではそれぞれ $0 < P/P_s \leq 0.5$ での吸着性に優れるが吸着容量が小さいこと、及び吸着容量は大きい $0 < P/P_s \leq 0.5$ での吸着性が乏しいことが要因となっており、この改善が求められる。一部、シリカゲルへのアルミナ添加による細孔制御¹⁾、ゼオライトの親水性化²⁾、コーヒー殻活性炭のオゾン酸化による親水性の付与³⁾などの吸着材改善の研究があるが、上記システム用吸着材改善としてはいずれも本質的解決とはなっていない。

そこで本研究では、水蒸気系吸着ヒートポンプ用高性能吸着材の開発を目的として、新たに細孔表面シリカ膜形成による活性炭の親水性化法を提案し、本法を適用した材料の試作、性能評価を行う。具体的には、細孔構造の異なる3種の活性炭について次節の設計概念に基づく活性炭細孔内表面シリカ添着炭を種々の条件下で試作し、その水蒸気吸着等温線に基づき吸着ヒートポンプ用吸着材としての性能評価を行った。またこれに加えて、シリカ添着量、細孔径分布、比表面積および細孔容積の測定結果に基づいて親水性発現のメカニズムを検討した。なお、具体的な目標としては、市販のシリカゲルの水蒸気吸着性能 ($P/P_s=0.1\sim 0.35$ の範囲における吸着量差: 0.10 kg/kg) を超えることとした。

2-1-1. 要求される吸着材の平衡特性とその設計概念

一般的な等温線を見ると、1)活性炭、シリカゲルがともに水蒸気を可逆的に吸着すること、2)活性炭はS字型の等温線を示し、疎水性であるため $0.5 < P/P_s < 0.8$ の限られた高相対圧域で水蒸気を大容量吸着すること、3)シリカゲルは親水性を有し低相対圧域 $0.0 < P/P_s < 0.5$ で吸着するが、等温線が上に凸型であるため吸着ヒートポンプの操作相対圧範囲での吸着容量が小さいこと、の3特性が存在することが分かる。また、活性炭の水蒸気吸着特性は細孔構造と密接に関係しており、一般に細孔径が小さくなるに従って低相対圧側での等温線の立ち上がりが確認されている⁴⁾。そこで、活性炭の大容量吸着性とシリカゲルの親水性に着目し、活性炭細孔内表面へのシリカ添着を行えば大容量吸着性を確保しつつ、細孔狭小化と親水性が同時付与でき、開発目標とする低相対圧域吸着性を有する活性炭が開発できると考えられる。

2-2. 実験

2-2-1. 試料

被添着材料として、椰子殻粒状活性炭(活性炭 AC)、及び2種のフェノール樹脂系粒状活性炭(活性炭 AB および BG)を用いた。使用に当たって AC は粒径 1 mm 以下に調整した。AB は粒径約 0.3 mm である。BG は粒径約 $10 \mu\text{m}$ の活性炭を粒径 1 mm に造粒したものである。各活性炭の諸物性値を Table 2-1 に示す。

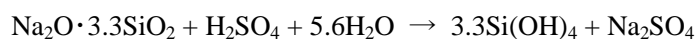
2-2-2. 実験方法

Fig. 2-1 に本研究で用いた活性炭細孔内表面シリカ添着法のフローチャートを示す。実験は、一般的なシリカゲルの製造方法と同様の手法を用いたが、硫酸により中和した時点で低分子状態のケイ酸が可溶化し活性炭より溶出するのを防ぐために、ケイ酸ナトリウムの中和行程はケイ酸ナトリウムの含浸と硫酸による pH 調整の2段に分けて行い、あらかじめケイ酸ナトリウムを十分に含浸後一旦濾過、乾燥させ、その後に硫酸を加える操作を行った。

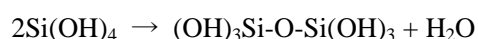
Table 2-1 Experimental conditions and results

material	C [wt%]	ρ [kg·m ⁻³]	$S \times 10^{-3}$ [m ² ·kg ⁻¹]	$V_{total} \times 10^3$ [m ³ ·kg ⁻¹]	amount	Inflection point of adsorption isotherm[-]	$\Delta q_{0.1-0.35}$ [kg·m ⁻³]	amount silica [%]
					adsorbed at $P/P_s=1$ [kg·kg ⁻¹]			
AC	0	765	1390	2.61	0.52	0.68	15.3	0
	0.1	767	1200	1.57	0.45	0.60	38.3	0.27
	1	783	1180	1.30	0.47	0.50	38.3	2.45
	9	862	1060	2.44	0.41	0.61	7.65	12.7
	9+9	937	847	2.57	-	-	-	22.5
AB	0	1150	1080	0.416	0.36	0.59	11.5	0
	0.1	1150	-	-	-	-	-	0.069
	1	1150	606	0.377	0.33	0.42	46.3	0.42
	9	1190	442	0.344	0.29	0.43	47.6	3.49
BG	0	1000	1200	0.589	0.38	0.57	10.0	0
	0.1	1000	851	0.467	0.38	0.47	78.0	0.94
	1+0.1	1000	-	1.25	0.38	0.41	90.0	2.10
	9	-	834	1.26	0.38	0.36	89.8	-
silica gel	-	820	650	0.37	0.37	-	98.3	-

ケイ酸ナトリウムと硫酸は次式で示される反応によりケイ酸モノマーを形成する。



その後の加熱熟成により、



による脱水縮合反応が起き、活性炭細孔内表面上にシリカ層が形成される。

ケイ酸ナトリウム水溶液には 0.1、1、9wt%の異なる 3 種類を使用した。添着行程は同一濃度での 1 回および 2 回の繰り返し、もしくは溶液濃度を 1 回目と 2 回目で変化させた。なお、ケイ酸ナトリウム溶液の含浸は予め活性炭を 350K、2 時間の真空脱気後 45 時間行った。この含浸時間はケイ酸ナトリウム濃度が粒子内一様になると考えられる時間の約 2 倍に相当する⁵⁾。硫酸酸性保持時間についても、その濃度が粒子内で均一になる 24 時間とした。他の時間設定は一般のシリカゲル製造に準じて行った。

2-2-3. 評価方法

原料活性炭およびシリカ添着活性炭の評価法として水蒸気吸着特性を指標とし、市販の全自動ガス吸着装置による水蒸気吸着等温線の測定を行った。表面観察は走査電子顕微鏡によって行った。活性炭に添着したシリカの定量は得られた試料を灰化させ、その灰分質量を測定することによって行った。なお原料活性炭についても同様に灰化し予めブランクテストを行った。

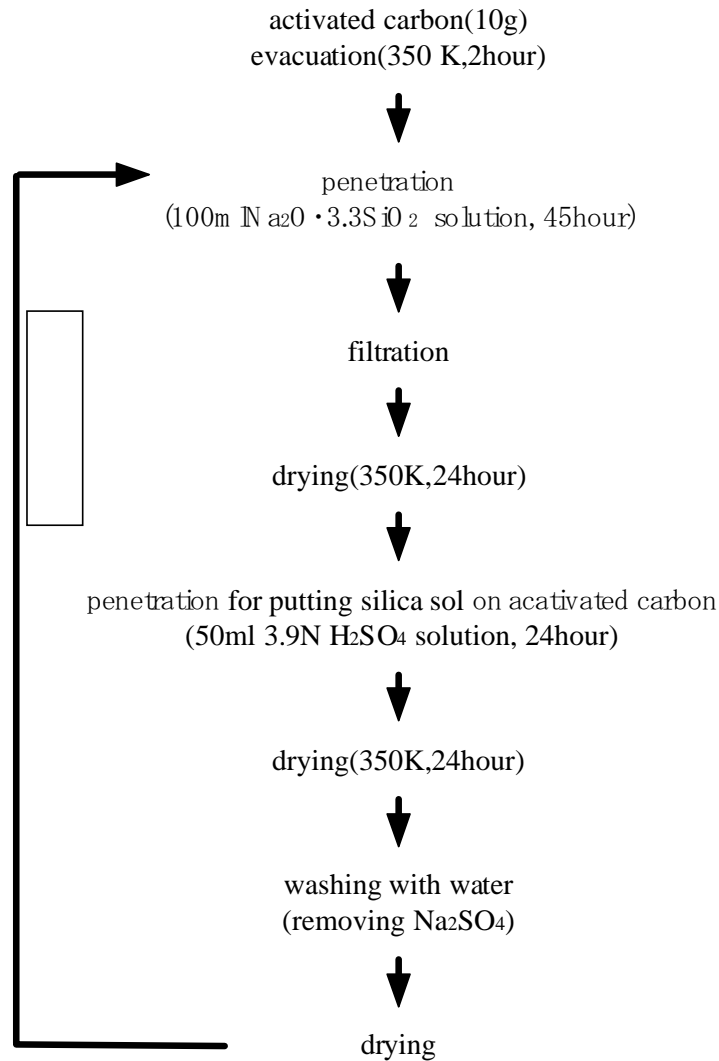


Fig. 2-1 Scheme of adhering hydrophilic silica process

2-3. 実験結果及び考察

2-3-1. 水蒸気吸着特性

Figs. 2-2~4 に、各原料活性炭およびシリカ添着活性炭の 303K における水蒸気吸着等温線を示す。なお、同一実験条件による試作を 3 回行い、各試料の吸着等温線を測定した結果、それらはいずれも大差なく、提案のシリカ添着法による結果の再現性が確認された。

$P/P_5=1$ における吸着量、並びに等温線は全て S 字型となるのでここでは吸着側等温線の変曲点の P/P_5 値を求め、これらおよび比表面積、細孔容積を実験条件と併せて Table 2-1 に示す。また、吸着ヒートポンプ用として要求される $P/P_5=0.1\sim 0.35$ の範囲の吸着量差 $\Delta q_{0.1-0.35}$ を求め、Table 2-1 に併記した。表中の $C=1+0.1$ などの表記は初回に $C=1\text{wt}\%$ 、2 回目に $0.1\text{wt}\%$ のケイ酸濃度で添着を行ったことを示す。この吸着量差は、吸着材の実使用を考慮して高相対圧側、低相対圧側の P/P_5 値に対して吸着側および脱着側の等温線における吸着量を用いて算出した。さらにシリカ添着量について、原料重量に対する割合を併記した。これらの図表から各活性炭について以下のことが分かる。

活性炭 AC ; 原炭に比べシリカ添着活性炭は 1) ケイ酸ナトリウム濃度 C の増大に伴って、 $P/P_5=1$ での吸着量が 13~19% 減少する。2) 変曲点の P/P_5 値が低相対圧側へシフトする。シフトの割合は、 $C=1\text{wt}\%$ で最大となる。3) $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値は $C=1\text{wt}\%$ で最大となり、原炭の 2.5 倍になる。5) 等温線におけるヒステリシ

スの大きさに変化はない。6)原料重量に対するシリカ添着量はCの増大に伴って大きくなる。

活性炭AB；シリカ添着活性炭は、活性炭ACの 1)、2)および 5)、6)と同様の結果のほか、1) Δq_{AIR} 値は $C=1wt\%$ で最大となるものの、原炭の 20%程度増大に滞る。2) $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値は $C=1wt\%$ で原炭の 4 倍になる。3)活性炭ACに比べてシリカ添着量が少ない。

活性炭BG；原炭に比べてシリカ添着活性炭は活性炭ACの 2)、5)、6)と同様の結果のほか、1)ケイ酸ナトリウム濃度Cの増大に伴う $P/P_s=1$ での吸着量の減少は見られない。2) $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値は $C=1wt\%$ で最大となり、原炭の 1.2 倍になる。3) ケイ酸ナトリウム濃度Cの増大に伴いヒステリシスが小さくなる。

以上の結果から、まず、提案した活性炭へのシリカ添着法により大きな吸着容量の減少を伴うことなく、等温線を低相対圧側へシフトさせることが可能であること、すなわち提案の方法が活性炭の親水性化法として有効に機能することが明らかになった。 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値は活性炭ABの $C=1wt\%$ で最大 4 倍程度になり、シリカゲルの $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値を若干下回るものの、ほぼ同程度の性能を有することが明らかとなった。なお、活性炭ABのシリカ添着量が少ないのは原炭がマイクロ孔を主として有する粒子であることによる。

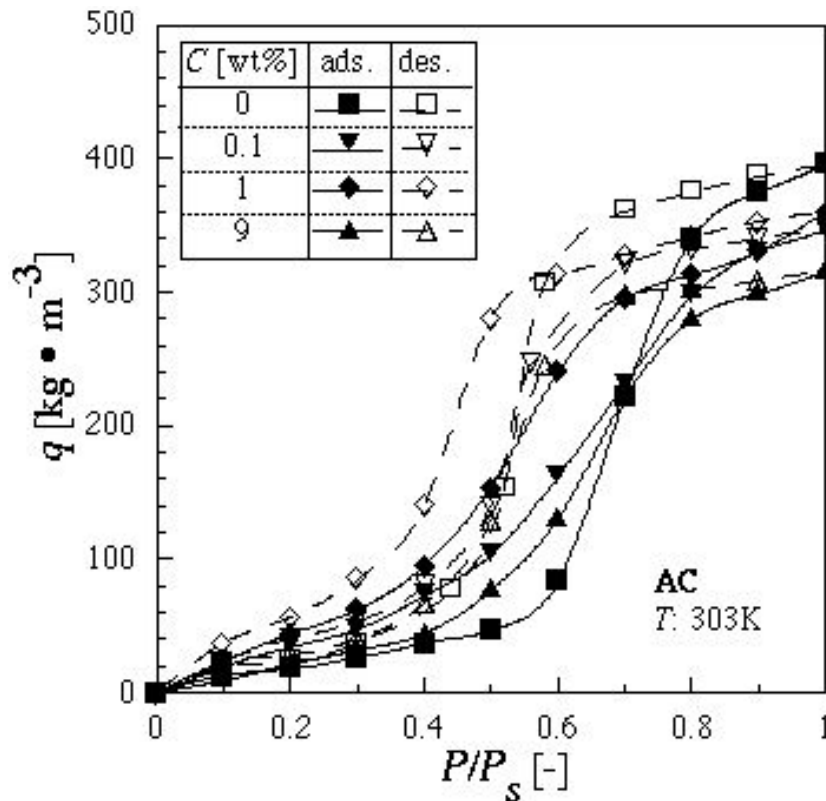


Fig. 2-2 Adsorption isotherms of water vapor for AC at 303 K

2-3-2. 親水性の発現

提案の活性炭細孔内シリカ添着による親水性化法の妥当性を検討するため、親水性発現に及ぼすシリカ添着量と添着による細孔構造特性変化を指標とする考察を行う。Fig. 2-5 は、活性炭ACとシリカゲルを単純混合した系の水蒸気吸着等温線の一例である。図はシリカ添着量の重量分率に合わせて縦軸を吸着材単位重量当たりの吸着量 $Q [kg \cdot kg^{-1}]$ で表示した。比較のために同比の添着炭の等温線を併示した。

Fig. 2-5 を見ると、活性炭：シリカゲル=97.55：2.45 の重量比では、1)単純混合系の等温線は原炭のそれとほとんど変わらない。これに対して 2)添着炭では等温線の変曲点が低相対圧側にある。その比が 77.5：22.5 では 3)単純混合系では $P/P_s < 0.6$ で吸着量が増大するが変曲点の位置は原炭と変わらない。また、4)添着炭では 2)と同様の傾向が観察される。

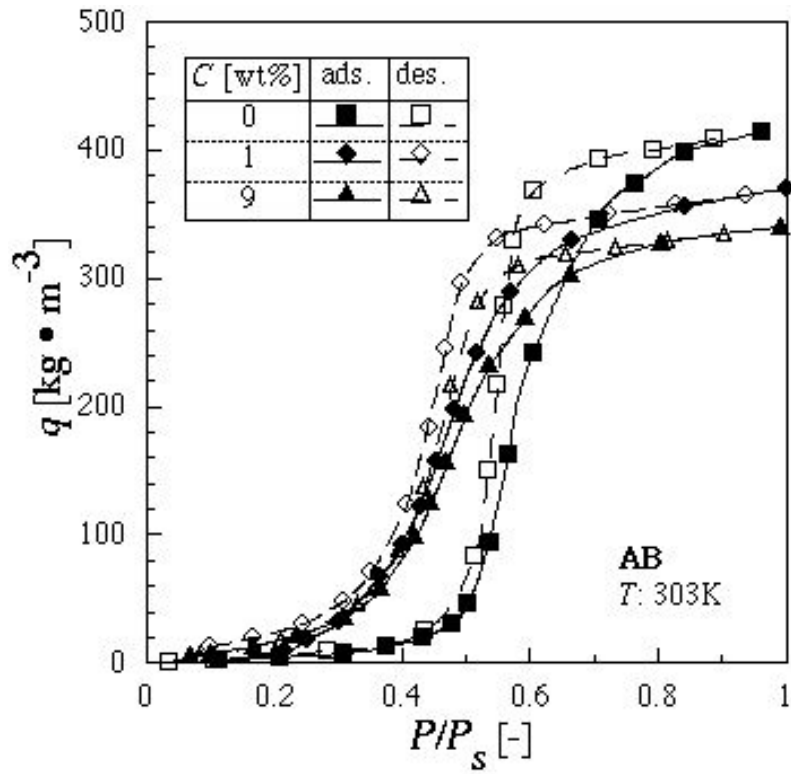


Fig. 2-3 Adsorption isotherms of water vapor for AB at 303 K

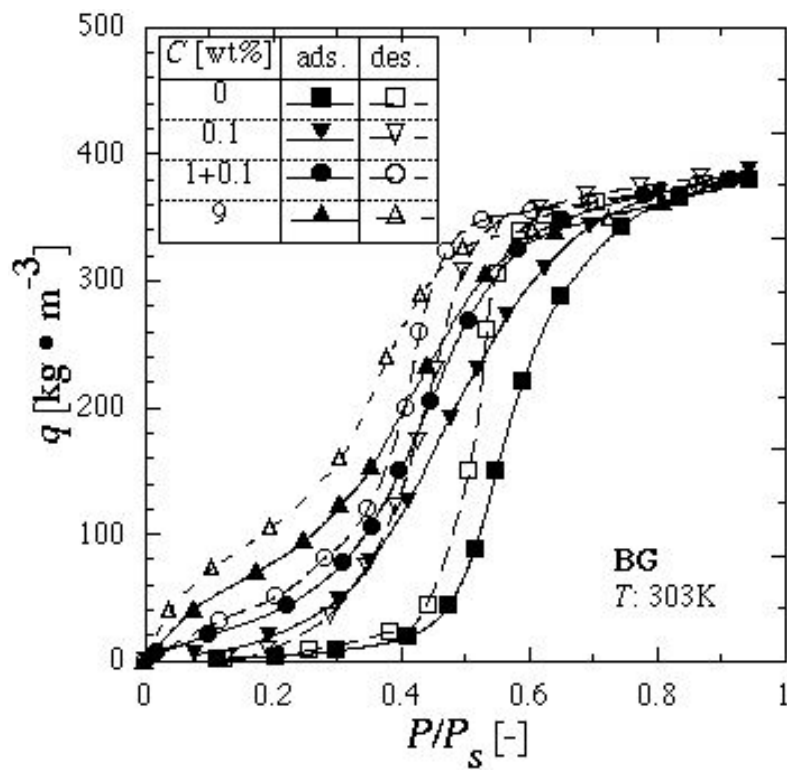


Fig. 2-4 Adsorption isotherms of water vapor for BG at 303K

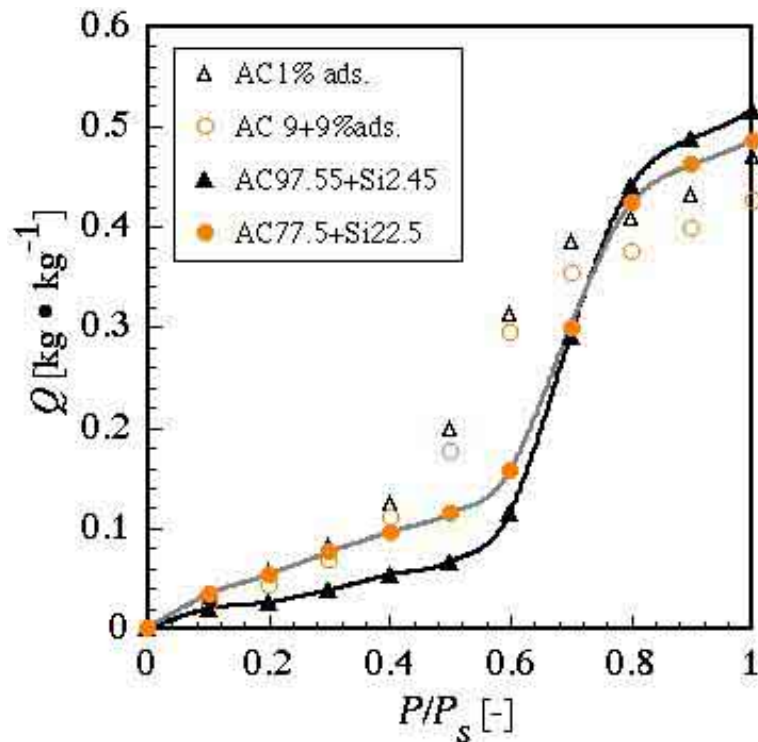


Fig. 2-5 Comparison of water vapor adsorption isotherms for AC at 303K

同様の整理を活性炭 AB、BG について行った結果、いずれも単純混合系ではシリカゲル重量比に関わらず上記 1)と同傾向であること、これに対して添着炭では上記 2)の傾向にあることを確認した。

単純混合系が原炭と同一等温線を示すことは、活性炭に比べてシリカゲル量が少ないことによる。これに対して単純混合系と同量のシリカ少量添着活性炭で等温線が低相対圧側にシフトすることは本実験操作によって活性炭の細孔内にシリカが添着したため、細孔径の狭小化とシリカ成分の存在による親水性の増大が図られたことによると考えられる。なお、本実験ではケイ酸ナトリウムが水に溶解性のため、ケイ酸ナトリウム含浸のみの活性炭の吸着等温線の測定ができず、細孔径の狭小化とシリカ成分の存在による親水性の増大の効果を分離して考察することは困難であったが、次節でこの狭小化に関して細孔構造変化を指標とする考察を行う。

Fig. 2-6は活性炭 BG を例とする原炭と添着炭の破断面の SEM (Fig. 2-6 (a), (b))および EDX (Fig. 2-6 (c), (d))の測定結果である。SEM では両試料に大きな変化は観察されないが、その EDX の結果では白点で示されるシリカが粒子内にはほぼ均一分布していることが観察され、ここでも活性炭粒子内にシリカが添着していることが裏付けられる。

2-4. まとめ

水蒸気吸着用高性能吸着材の開発を目的として活性炭細孔内のシリカ添着法による検討を行った結果、本実験範囲内で以下の結論を得た。

- 1) シリカ添着炭は原炭と比べ、 $P/P_s=1$ における吸着容量の大きな減少を伴うことなく水蒸気吸着等温線の変曲点の位置が低相対圧側へ移動する。
- 2) $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値の結果より、本法によりシリカゲルとほぼ同程度の水蒸気吸着特性を有する材料が得られることが明らかとなった。また本実験範囲内では $C=1\text{wt}\%$ もしくは $C=1+1.0\text{wt}\%$ 添加の活性炭が最も有効な性能を持つ。

以上より、本法が活性炭の親水性化に対して有効に機能することが明らかとなった。

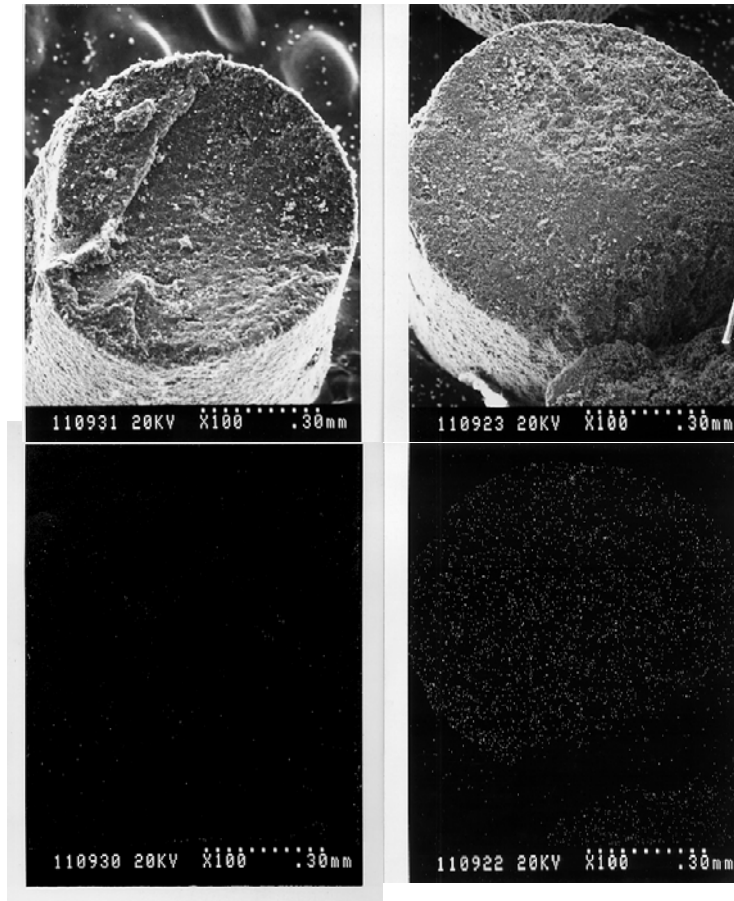


Fig. 2-6 SEM photos (a and b) and EDX photos (c and d)

Nomenclature

C	=	concentration of sodium silicate	[wt%]
P	=	pressure	[Pa]
Q	=	adsorbed amount per unit mass of adsorbent	[kg · kg ⁻¹]
q	=	adsorbed amount per unit volume of adsorbent	[kg · m ⁻³]
Δq	=	differential adsorbed amount	[kg · kg ⁻¹]
S	=	surface area	[m ² · kg ⁻¹]
T	=	adsorption temperature	[K]
V	=	volume	[ml · g ⁻¹]
ϕ	=	relative pressure	[-]
ρ	=	density of adsorbent	[kg · m ⁻³]

<Subscripts>

0.1-0.35	=	relative pressure region from $\phi=0.1$ to $\phi=0.35$
s	=	saturation
total	=	all pores

Literature cited

- 1) Ito, M., F. Watanabe and M. Hasatani; "Improvement of Both Adsorption Performance of Silica Gel and Heat Transfer Characteristics by Means of Heat Exchange Modulation for a Heat Pump," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 163-170 (1996)
- 2) Tajima N., T. Takesugu and K. Hirao; "Theoretical study on adsorption and proton exchange reaction of H₂O on H-form zeolite," *Chemical Physics*, **218**, 257-265 (1997)
- 3) Tsunoda R., T. Ozawa and J. Ando; "Ozone Treatment of Coal-and Coffee Grounds-Based Active Carbons: Water Vapor Adsorption and Surface Fractal Micropores," *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 265-270 (1998)
- 4) Watanabe F., T. Sugiura, M. Hasatani and C. Marumo; "Operating Limits of Heat Pump Using Adsorption of Structural Active Carbon/Water Vapour," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 38-43 (1989a)
- 5) Crank J.; *Mathematics of Diffusion*, p84-87, Oxford University Press, London, UK (1956)

3. フェーズⅡの成果（研究項目2）

3-1. 目的および目標

フェーズⅡ（研究項目2）では、プラスチックを原料とした低温薬品賦活法によるAHP用活性炭製造法を提案し、試作した活性炭の水蒸気吸着特性に基づくAHP用活性炭としての性能評価を行った結果について述べる。提案の方法は、プラスチックを原料とする活性炭が比較的小孔径の細孔がシャープに分布すること^{2,3)}、水酸化カリウムの低温賦活がプラスチックのカーボン基質を損なうことなく小孔径の細孔を増大させようと考えられること、の2点に着目するもので、本法によってAHP用水蒸気吸着活性炭として要求される従来性能以上の低相対圧域での水蒸気の大容量可逆吸着性が付与できることが期待される。そこで具体的には以下の検討を行った。

まず、プラスチック原料に8種の熱可塑性樹脂、3種の熱硬化性樹脂を用い、まずこれらの熱分解残留炭素の生成を確認し、残留炭素分の多い樹脂について種々の条件下で水酸化カリウム（KOH）賦活を行って活性炭を得た。ついで得られた活性炭について水蒸気吸着の平衡特性および速度特性を明らかにするとともにこれらを既存の吸着材の結果と比較して本法で得られた活性炭の有効性の評価を行った。

次に、材料と混合する薬品の種類と量、賦活時間、賦活温度に達するまでの昇温速度、賦活温度に達した後の保持時間等の条件を変化させて活性炭を製造し、これらの条件が生成活性炭の細孔構造特性および水蒸気吸着特性に及ぼす影響について検討を行った。アルカリ薬品としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウムを用い、原料プラスチックとしてはポリカーボネート（PC）を用いた。これらの結果に基づき、高性能活性炭の生成条件について検討を行った。

なお、具体的な目標としては、従来のシリカゲルに比して2倍の $\Delta q_{0.1-0.35}$ [kg/kg]を有する活性炭を得ること、ならびにその製造条件を明らかにすることとした。

3-2. KOH 賦活による各種プラスチックからの活性炭製造

3-2-1. 実験

I) 試料

実験に用いた試料の形状はポリエステル(PET)、ポリアクリロニトリル(PAN)は直径がそれぞれ約 0.1 mm、0.2 mm の繊維であり、ポリイミド(PI)は直径 1.5 mm の中空糸、そのほかは粒状である。平均粒径はポリカーボネート(PC)、ナイロン(NY)、ポリエチレン(PETY)、ポリアセタール(PAC)、ABS、ポリスチレン(PS)、メラミン樹脂(ME)、フェノール樹脂(PH)、の順に 1.2 mm、2.3 mm、3.4 mm、2.8 mm、2.6 mm、1.0 mm、1.5 mm、80 μ m である。

II) 熱重量分析

熱分解残留炭素の存在の有無を確認するため、各試料の熱重量分析を行った。実験には熱重量分析装置を使用し、約 10 mg の試料を窒素気流中、昇温速度 2 K/min で加熱し熱重量分析を行った。

III) 水酸化カリウム賦活

熱重量分析で炭素の残留を確認したプラスチックについて水酸化カリウム賦活を行った。KOH 賦活に使用した実験装置の概略を Fig. 3-1 に示す。装置は内径 55 mm のステンレス管を電気炉内に設置したもので、管内にガスを導入することができる。

実験に用いたプラスチック試料は熱重量分析で使用したのと同じものである。プラスチックを一定量(2 g)秤量し、これに水酸化カリウムの飽和水溶液を混合し、十分乾燥させた試料をステンレス製ポートに入れて賦活炉に挿入し、昇温速度 2 K/min、賦活温度に 60 分間保持の条件で賦活した。昇温を開始してから炉内が室温まで冷却されるまで管内には窒素を流した。得られた炭化物を蒸留水でpHが7となるまで洗浄し、乾燥して活性炭を得た。KOH飽和水溶液添加量はKOH/原料プラスチック比 (R) を 0.8

～4 の範囲で、また賦活温度 (T_a) は 673～873 K の範囲で変化させ、各々の試料に対し数種類の活性炭の製造を行った。

IV) 細孔構造評価

生成活性炭の 77K における窒素吸着等温線を市販の比表面積及び細孔分布測定装置により測定した。得られた窒素吸着等温線から BET 法により比表面積を計算した。

V) 水蒸気吸着特性評価

製造した活性炭の 303K における水蒸気吸着平衡と水蒸気吸着速度を全自動ガス吸着測定装置により容量法で測定した。水蒸気導入後の水蒸気圧の変化とその変化が認められなくなった時点の水蒸気圧を測定し前者の変化を吸着速度データ、後者を吸着平衡データとした。

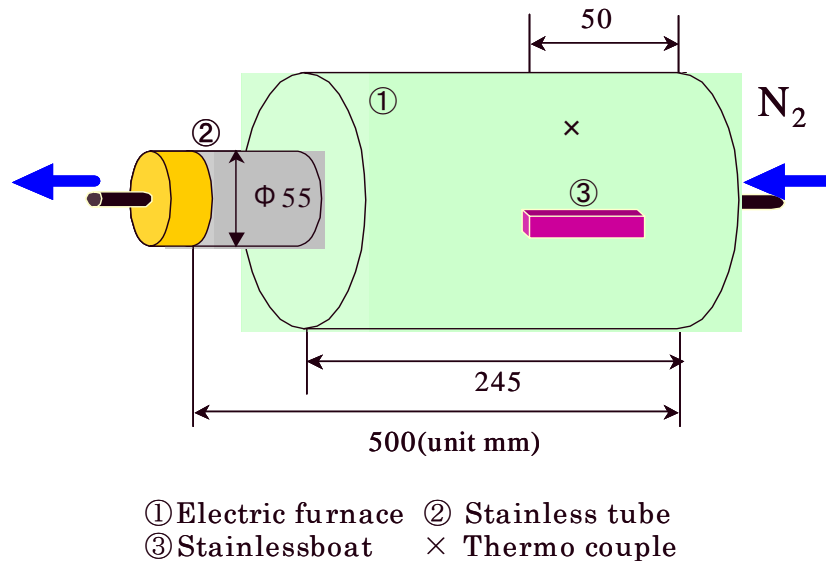


Fig.3-1 Schematic drawing of the experimental apparatus

3-2-2. 結果および考察

I) 熱分解残留炭素

Fig. 3-2 および 3-3 に各プラスチック原料の熱重量分析の結果を示す。Fig. 3-2 は熱可塑性樹脂、Fig. 3-3 は熱硬化性樹脂についての結果である。Fig. 3-2 より、PANは 550 K付近で熱分解が始まり 700 K以降で緩やかに重量が減少する。他はいずれも 600～700 Kで分解が始まり、700～750 Kでほぼ終了する。Fig. 3-3 より、PHは 673 K、PI、MEは 373 K付近から重量減少が開始し、緩やかに進行する。上記以外の 5 種の熱可塑性樹脂は 773 K以下でいずれもほぼ完全に熱分解し、残留炭素は確認されなかった。本実験で使用したプラスチックの熱分解挙動および収率は既往の結果¹⁾と比較的よく一致している。

Table 3-1 に熱可塑性、熱硬化性樹脂の各々について 850 Kおよび 1073 Kにおける収率を示す。またFig. 3-4 に炭素残留が確認された熱分解物質の水蒸気吸着平衡を示す。図中の $\phi=0.1$ 、 0.35 の破線で囲まれた領域は、水蒸気を作動媒体とするAHPの操作が高温熱源温度 348 K、環境温度 303 K、低温熱源温度 286 Kで行われることを想定した場合の吸着等温線基準の操作範囲である。この間の吸着量差 $\Delta q_{0.1-0.35}$ に作動媒体である水の蒸発潜熱を乗じた値がAHPの汲み上げ熱量であり、吸着材のヒートポンプ性能を表す。したがってFig. 3-4 から得られるこの値を収率とともにTable 3-1 に示した。

炭素収率は熱可塑性樹脂のPANで 50%以上を示すが、他は 25%以下と低い値となった。また、熱硬化性樹脂ではMEを除いて 60%以上の収率を示すことが明らかとなった。水蒸気吸着等温線の形状は原

料プラスチックの種類によって異なりPAN、MEは低相対圧域($\phi \leq 0.25$)、PI、PHは中相対圧域($0.25 \leq \phi \leq 0.6$)、他は高相対圧域($\phi > 0.6$)での吸着性を示す。しかし $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値はいずれも極めて小さく、AHP用としては不十分である。そこで以下では炭素残留を確認したプラスチックについて低温KOH賦活を試みた。

Table 3-1 Yield and water vapor adsorption ability

Raw material	$\Delta q_{0.1-0.35}$ [kg·kg ⁻¹]	Y[%]
Thermoplastics resin		
Polyethylene	-	0
Polyester	0.003	15
ABS	-	0
Polyacetal	-	0
Nylon (NY)	-	0
Polystyrene	-	0
Polyacrylonitrile (PAN)	0.033	54
Polycarbonate (PC)	0.003	26
Thermosetting resin		
Phenol resin (PH)	0.006	59
Polyimide (PI)	0.10	60
Melamine resin (ME)	0.03	15

II) 賦活性炭素

①水蒸気吸着特性

熱重量分析で残留炭素が存在した3種の熱可塑性樹脂と3種の熱硬化性樹脂について、KOH/原料の比 R を3.2、賦活温度773Kの条件でKOH賦活を行って得られた活性炭の水蒸気吸着平衡をFig. 3-5および3-6に示す。比較のため熱分解残留炭素が確認できなかったナイロン(NY)についても同条件で賦活を行った結果および市販のシリカゲルの結果を併示した。また、Table 3-1と同様に薬品賦活により得られた活性炭の収率および $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値を賦活条件と併せてTable 3-2に示す。

Table 3-2 Properties of activated carbons

Sample	T_a [K]	R [-]	$\Delta q_{0.1-0.35}$ [kg·kg ⁻¹]	Y [%]	S [m ² ·g ⁻¹]
Polyester	673	4	0.05	25	-
	773	0.8	0.06	5	120
	773	1.6	0.05	15	500
	773	3.2	0.20	42	941
	773	4	0.12	22	685
	873	4	0.05	19	872
Polycarbonate	773	3.2	0.21	60	-
Polyacrylonitrile	773	3.2	0.09	10	-
Nylon	773	3.2	0.12	6	-
Polyimide	773	3.2	0.17	40	-
Phenol resin	773	3.2	0.18	45	-
Silica gel			0.10		650

PANおよびNYを原料とする活性炭を除く全ての活性炭は、いずれも類似の水蒸気吸着等温線を示し、 $\phi=0.5$ までの間は相対圧の増大に伴い吸着量が直線的に増加し、 $\phi=0.5$ 近傍でその傾きが小さくなり以降相対圧の増大に伴い緩やかに吸着量が増加することが明らかとなった。また、これら4種の活性炭の水蒸気吸着量は、薬品賦活を施していない熱分解炭素の吸着量を全相対圧領域において上回っており、 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値は最大でシリカゲルの約2倍となること、収率が40%以上と比較的高いこと、熱硬化性樹脂に比べて熱可塑性樹脂の $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値は1割程度大きいことが確認された。また、特に優れた水蒸気吸着特性を示したPEおよびPCの見かけ密度の評価を行い、AHPの小型化を図る上で極めて重要な特性である体積基準の吸着量差($\Delta q_{0.1-0.35} \times \rho_a$)をシリカゲルと比較した結果、PET活性炭は約3/4となるがPC活性炭はシリカゲルの約2倍であることがTable 3-3より明らかとなった。したがって本実験範囲内ではこれら4種のプラスチックはKOH賦活によりAHP用高性能活性炭となると考えられる。

Table3-3 Capability of activated carbons for silica gel

Sample	$\Delta q_{0.1-0.35}$ [kg·kg ⁻¹]	ρ_a [kg·m ⁻³]	$\Delta q_{0.1-0.35} \times \rho_a$ [kg·m ⁻³]
Polyester	0.20	290	59
Polycarbonate	0.21	700	150
Silica gel	0.10	770	77

上記4種の原料試料は、PE、PI、PHについては1基、PCについては2基のフェニル基をモノマー内に含んでいる。これに対しPAN、NYにはフェニル基が存在せず、さらにフェニル基の数と収率との間に比例関係が見られることから、フェニル基の存在が収率に大きく関与するものと考えられるが、生成活性炭の化学結合種や結晶状態などの固体物性については、十分な解析を行っておらず、収率のみならず活性炭の性能との関連性についてもさらなる検討を要す。また、PAN、NYは収率、 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値とも小さいことから活性炭原料およびAHP用吸着材として不適當であると考えられる。

上記の結果を踏まえて、以下ではプラスチックを原料とするAHP用活性炭の合理的製造法を確立するため、優れた $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値を示し近年ペットボトルのリサイクル等で着目されているPETを例として製造条件の検討を行った。

②KOH添加量の影響

Fig. 3-7に $T_a=778$ Kのもとで R を変化させて得られた活性炭の水蒸気吸着平衡の測定結果を示す。また、 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値、収率並びにBET比表面積をTable3-2に示した。

Fig. 3-7より、吸着等温線の形状は R 値により変化し、 $R \leq 3.2$ ではシリカゲルの水蒸気吸着等温線と同様の形状を示し、 R の増大に伴って $0.1 < \phi < 0.4$ の領域で吸着量が増大した。一方、 $R > 3.2$ とした場合、一般的な活性炭の水蒸気吸着に特有のV型の等温線形状となった。これらの $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値および Y 値は等温線の形状に対応し、 $R=3.2$ で最大となる。比表面積については、 $R \geq 3.2$ の条件下においてシリカゲルよりも大きくなり、また賦活温度の上昇に伴い大きくなる傾向を示した。

iii) 賦活温度の影響

Fig. 3-8は $R=4$ とし T_a を675~875 Kまで変化させて得られた活性炭の水蒸気吸着平衡の測定結果である。 T_a の上昇に伴い等温線の形状は顕著なV型となり、 $T_a=875$ Kでは十分な $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値が得られないことがわかる。

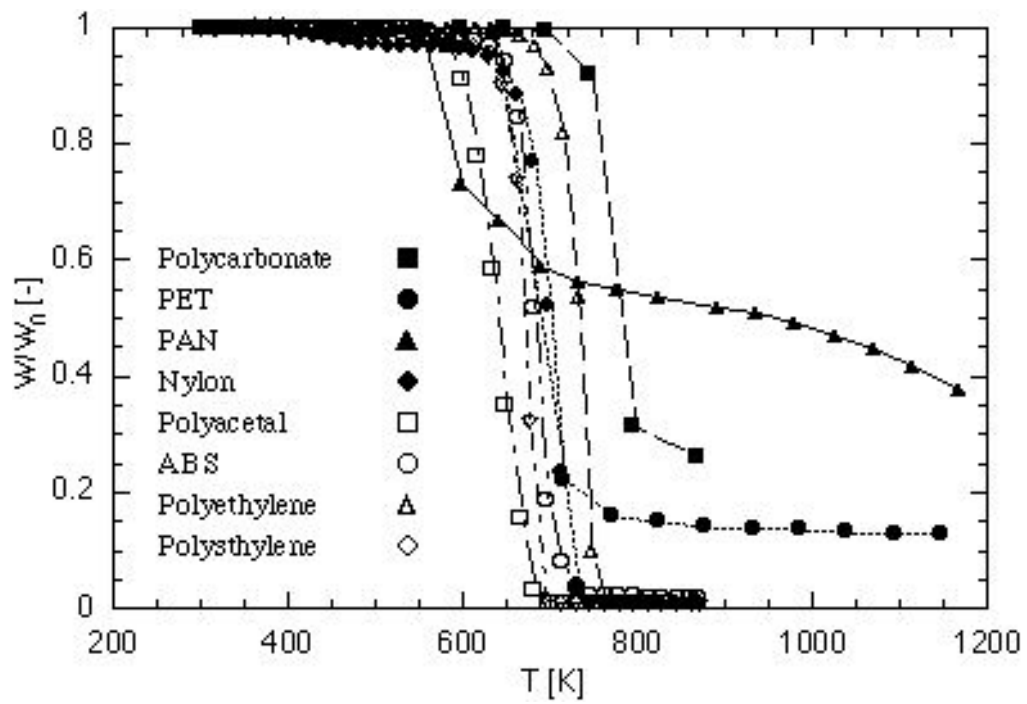


Fig. 3-2 Thermogravimetric curves for thermoplastic resins

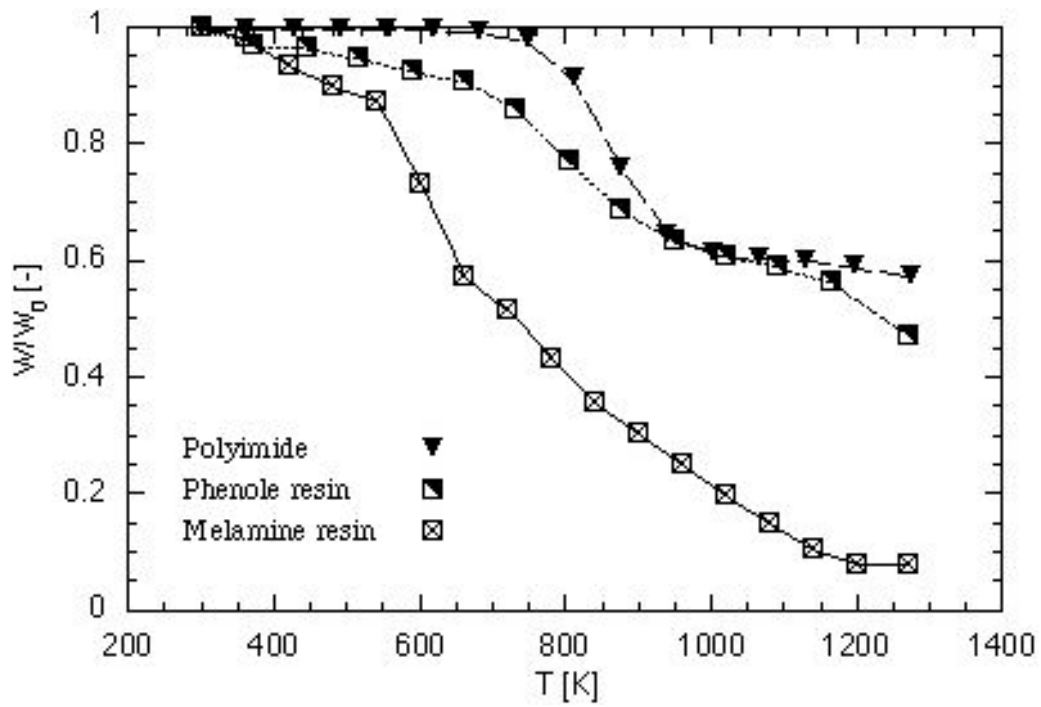


Fig. 3-3 Thermogravimetric curves for thermosetting resins

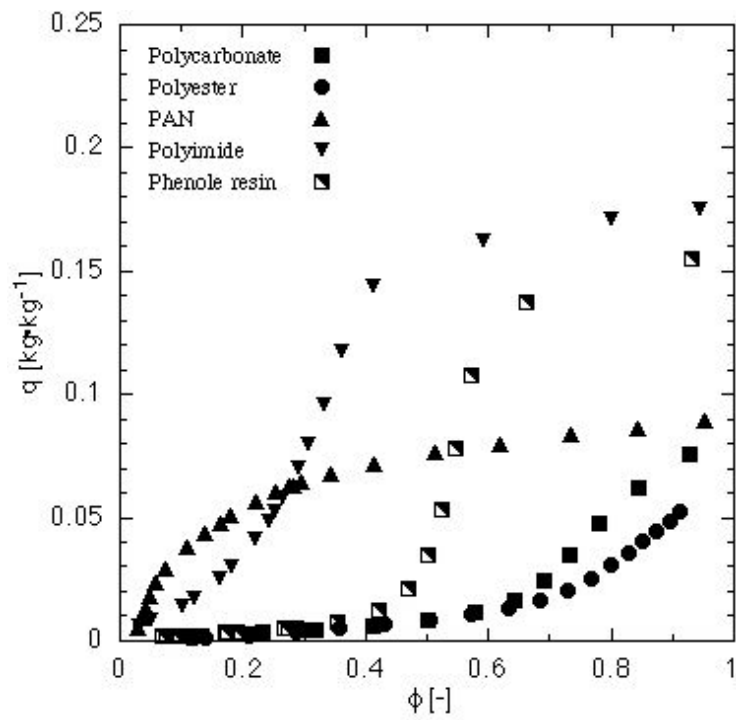


Fig. 3-4 Water vapor adsorption isotherms for carbonized plastics at 303 K (Polycarbonate: 30 min at 873 K, PET: 30 min at 773 K, PAN: 60 min at 873 K, Polyimide: 60 min at 1073 K, Phenol resin: 60 min at 1073 K)

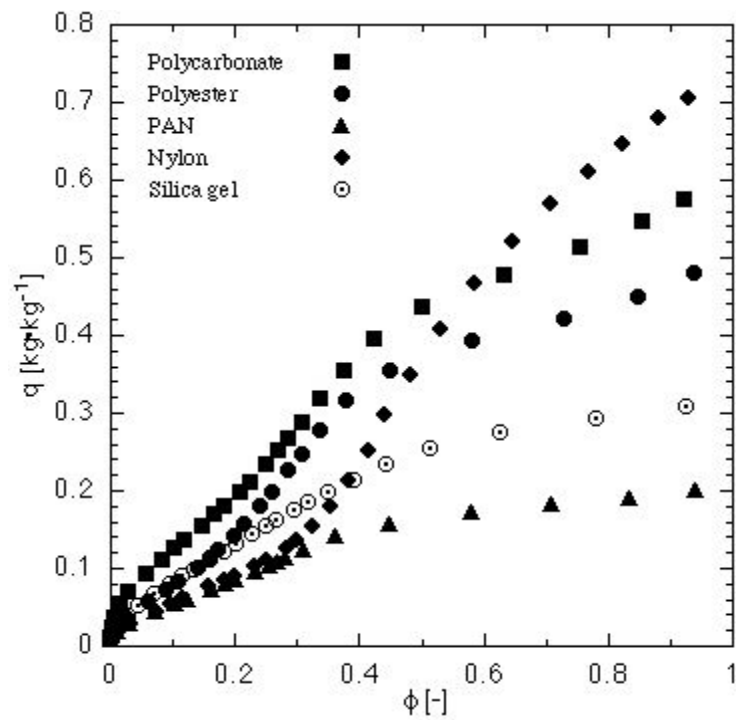


Fig. 3-5 Water vapor adsorption isotherms for activated thermoplastic resins at 303 K (Activation condition: $R=3.2$, $T_a=773$ [K])

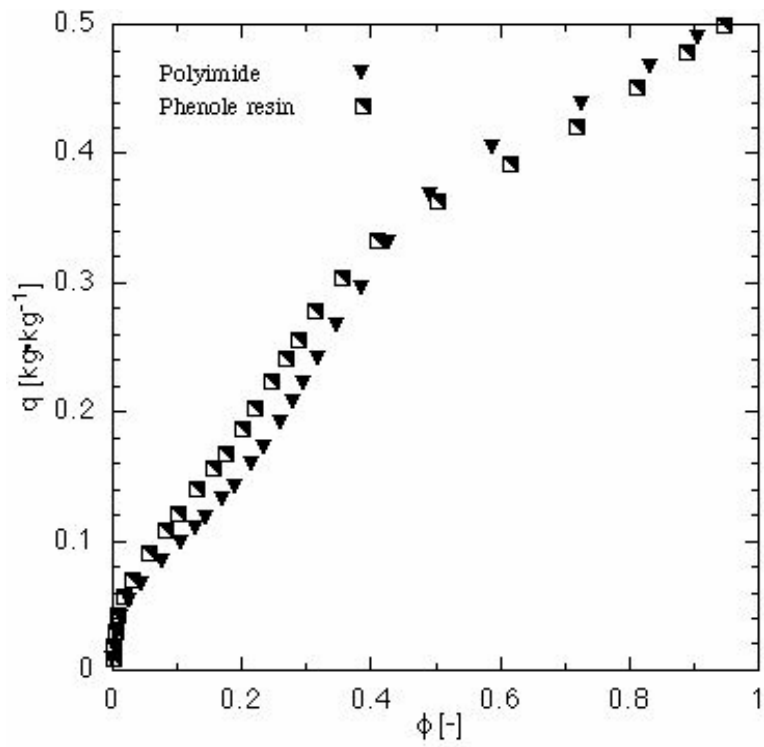


Fig. 3-6 Water vapor adsorption isotherms for activated thermosetting resins at 303 K (Activation condition: $R=3.2, T_a=773$ [K])

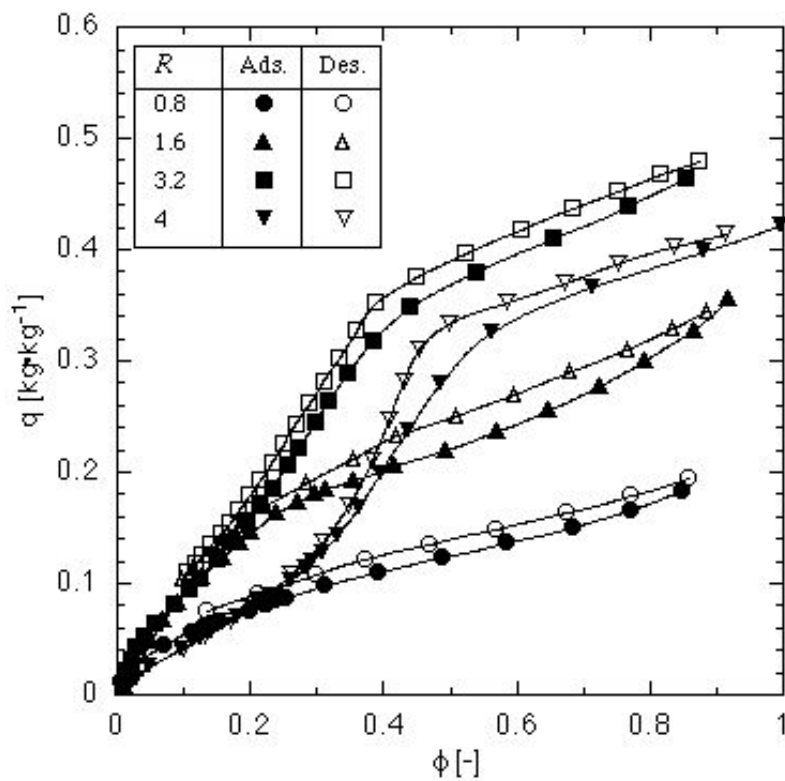


Fig. 3-7 Water vapor adsorption isotherms for activated PET at 303 K ($T_a=773$ [K])

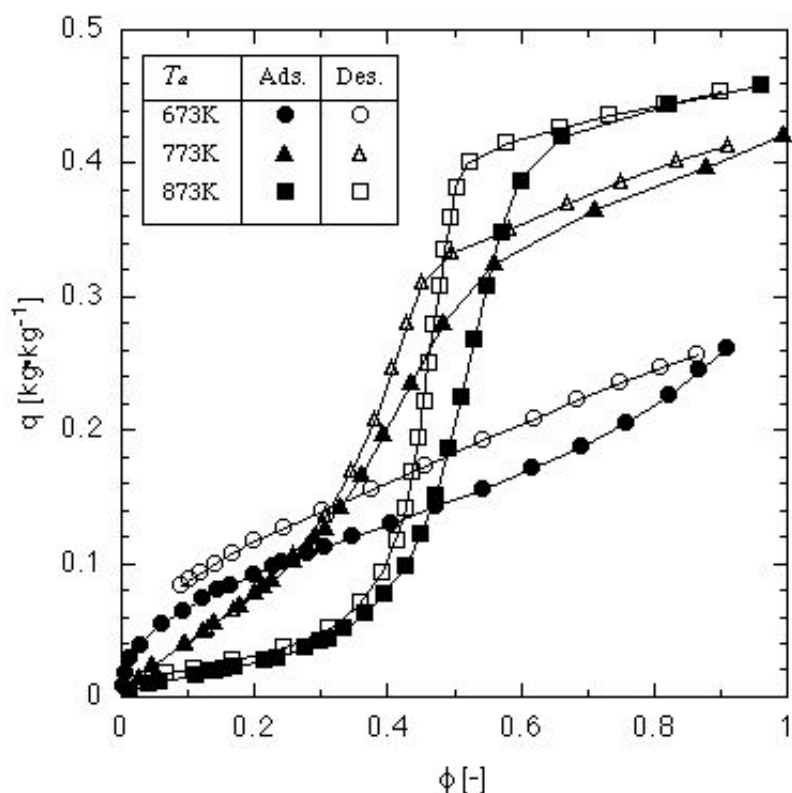


Fig. 3-8 Water vapor adsorption isotherms for activated PET at 303 K ($R=4$)

3-3. KOH 賦活と NaOH 賦活との比較

3-3-1. 実験

I) 薬品賦活

実験に用いたプラスチック試料は熱可塑性樹脂のポリカーボネート 3 種 (S-1000, S-2000, S-3000) である。これらは重合度が異なり、 $S-1000 > S-2000 > S-3000$ の順に重合度が大きくなっている。薬品賦活は前述と同様 Fig. 3-1 に示した装置を用いて行った。実験はポリカーボネート 2 g を $30 \times 55 \times 20$ mm のステンレス容器に入れ、薬品 (水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウム) /プラスチック重量比 R を調整したアルカリ水溶液と混合し、約 373 K のオーブンで 1 時間乾燥させ水分を蒸発させた。その後電気炉に入れ不活性ガスとして窒素を 1 l/min で流しながら昇温速度 2 K/min、賦活温度 T_a 、賦活時間 t_a をそれぞれ設定し賦活させた。賦活後窒素ガスを流したまま室温まで冷却し、取り出した試料を pH 7 になるまで水洗・ろ過し、電気炉にて 373 K で 1 時間乾燥させて活性炭を得た。

II) 水蒸気吸着特性評価

水蒸気吸着特性の評価については、上述の 3-2 と同様の手法により行った。

3-3-2. 結果および考察

3 種のポリカーボネート (S1000, S2000, S3000) を水酸化カリウム、水酸化ナトリウムで賦活して得られた活性炭の 303 K における水蒸気吸・脱着等温線の測定を行った。Table 3-4, 3-5 に各賦活条件 (t_a : 賦活時間、 T_a : 賦活温度、 R : 薬品重量/ポリカーボネート重量) で製造した活性炭の吸着ヒートポンプ作動相対圧域 ($\phi_{AHP} = 0.1 \sim 0.35$) における吸着量差 $\Delta q_{0.1-0.35}$ と収率 Y (=製造活性炭重量/原料ポリカーボネート重量 $\times 100$) を示した。以下より材料と混合する薬品の種類と量、賦活温度、賦活温度に達した後の賦活時間をパラメータとし考察する。

Table 3-4 Properties of activated carbon from polycarbonate activated by KOH

sample	t_a [hr]	T_a [K]	R [-]	Heating rate [K/min]	$\Delta q_{0.1-0.35}$ [kg/kg]	Y [%]
S2000	1	450	3.2	2	0.11	70.2
S2000	1	773	3.2	2	0.14	69.3
S2000	1	773	6.0	2	0.16	41.8
S2000	6	773	3.2	2	0.21	63.3
S2000	1	873	3.2	2	0.16	52.1
S2000	1	973	3.2	2	0.06	41.2
S2000	1	1073	3.2	2	0.03	42.7
S2000	1	1173	3.2	2	0.01	41.0
S1000	1	773	3.2	2	0.15	68.2
S1000	1	973	3.2	2	0.04	51.5
S3000	1	773	3.2	2	0.11	54.1
S3000	1	773	6.0	2	0.16	32.8
S3000	1	973	3.2	2	0.04	27.3
Silica gel					0.10	

Table 3-5 Properties of activated carbons from polycarbonate activated by NaOH

sample	t_a [hr]	T_a [K]	R [-]	Heating rate [K/min]	$\Delta q_{0.1-0.35}$ [kg/kg]	Y [%]
S2000	1	773	3.2	2	0.15	61.3
S2000	3	773	3.2	2	0.19	60.9
S2000	4	773	3.2	2	0.09	52.2
S2000	6	773	3.2	2	0.11	51.5
S2000	6	873	3.2	2	0.01	36.5
S2000	6	773	4.0	2	0.11	52.3
S2000	10	773	3.2	2	0.11	48.9
S3000	6	773	3.2	2	0.11	53.2
S1000	6	773	3.2	2	0.11	53.9
Silica gel					0.10	

I) 材料の重合度の違いによる影響

活性炭製造の材料としてポリカーボネートを用いることとしたが、ポリカーボネート材料にはポリマーの長さ、すなわち重合度の違うものが存在する。重合度が変わることにより融点・硬さなどの特性が変わること、また立体障害、末端水素数が違うことなどが薬品と反応し細孔形成する際に影響する可能性がある。本セクションでは重合度の異なるS1000、S2000、S3000を材料とする活性炭を製造し、水蒸気吸着に及ぼす影響を調べた。製造した活性炭の303 Kにおける吸着等温線をFig. 3-9～3-12に、 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値、収率 Y について水酸化カリウム賦活性炭をTable 3-4に、水酸化ナトリウム賦活性炭をTable 3-5に示した。

Fig. 3-9 は賦活条件 $R=3.2$ 、賦活温度 $T_a=773$ K、昇温速度 2 K/min、賦活時間 $t_a=1$ 時間で水酸化カリウム賦活を行ったS1000、S2000、S3000 由来の活性炭の水蒸気吸着等温線の測定結果である。いずれの活性炭も I 型の吸着等温線を示している。S1000、S2000 由来の活性炭はほぼ同じ形状の吸着等温線を示しており、収率 Y もほぼ同じとなった。しかし重合度が最も低いS3000 炭は吸着等温線の立ち上がりが鈍く、 $\phi=1$ における吸着量で他の2つより15%、 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値で25%低い。また収率 Y の低下がみられる。

S3000 由来の活性炭の吸着量低下は薬品との反応が進まなかったため細孔形成が不十分となり起こったと仮定し、薬品過剰である $R=6$ として賦活を行い 30 °Cにおける吸着等温線を測定した。その結果を Fig. 3-10 に示した。 $R=6$ の活性炭は吸着量が増加し $\Delta q_{0.1-0.35}$ 、 $\phi=1$ における吸着量のいずれもS1000、S2000 と同等となった。しかし収率 Y はさらに低い 32.8% となった。比較のためS2000 由来の活性炭の $R=3.2, 6$ の吸着等温線を測定した結果、S2000 由来の活性炭は R 値の違いによる等温線、収率の変化は認められなかった。よって本賦活条件によるS3000 由来の活性炭は薬品量を多量に必要とし、収率が低いため工業的に不利となる。

次に賦活温度を高温に設定し、S1000、S2000、S3000 を $R=3.2$ 、賦活温度 $T_a=973$ K、昇温速度 2 K/min、賦活時間 $t_a=1$ 時間で水酸化カリウム賦活した。303 Kにおける吸着等温線をFig. 3-11 に示す。いずれの等温線も V 型となり $\phi > 0.4$ の相対圧域で大きな吸着量を持つ。S1000、S3000 由来の活性炭の吸着等温線は立ち上がりの位置、吸着量がほぼ同じとなった。しかしS2000 由来の活性炭は吸着量が少なく、 $\phi=1$ での吸着量が他の2つより20%ほど低い。また等温線の立ち上がりが低相対圧側へシフトしている。収率はS1000、S2000、S3000 の順に低くなる。ヒートポンプ用吸着材への適用性は3つの活性炭ともに $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値はほぼ同じで、シリカゲルの半分程度となっている。

以上水酸化カリウム賦活法を用いてきたが、以下からは水酸化ナトリウム賦活法による活性炭について考察する。Fig. 3-12 に賦活条件 $R=3.2$ 、賦活温度 $T_a=773$ K、昇温速度 2 K/min、賦活時間 $t_a=6$ 時間で水酸化ナトリウム賦活を行ったS1000、S2000、S3000 由来の活性炭の水蒸気吸着等温線の測定結果を示した。等温線は3者とも V 型である。等温線の立ち上がりはほぼ同じ位置に現れている。 $\phi=1$ における吸着量はS2000、S3000、S1000 の順に小さくなっておりその差はS1000 由来の活性炭はS2000 由来の活性炭より15%低い。収率 Y は3者ともほぼ同じで約5割である。 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値は 0.11 kg/kgとシリカゲルと同程度である。しかし $\phi=0.3$ 、 $\phi=0.6$ における吸・脱着等温線間のヒステリシスが大きく改善の余地がある。

以上重合度の異なるポリカーボネートを材料とした活性炭の水蒸気吸・脱着特性について述べた。当初、重合度が変わることにより融点・硬さなどの特性が変わること、また立体障害、末端水素数が違うことなどが薬品と反応し細孔形成する際に影響する可能性があると考えた。しかしそれらは S3000 由来の活性炭収率が低いという点を除いて、設定した賦活薬品、賦活条件のそれぞれにおいて異なった傾向を示しており重合度の大小による吸着特性の法則付けはできなかった。実際の活性炭の工業的生産プロセスにおいて重合度の選別を行うことは効率的ではない。よってこれ以降の実験は平均的なポリカーボネート材料として S2000 を用いることとする。

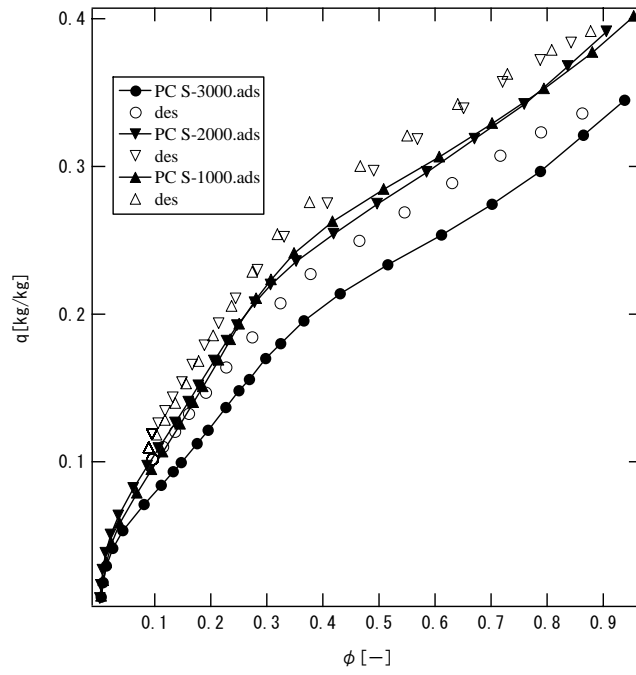


Fig. 3-9 Adsorption isotherms of water vapor at 303 K on carbons activated with KOH from polycarbonate ($R=3.2$, $T_a=773$ K, $t_a=1$ hr)

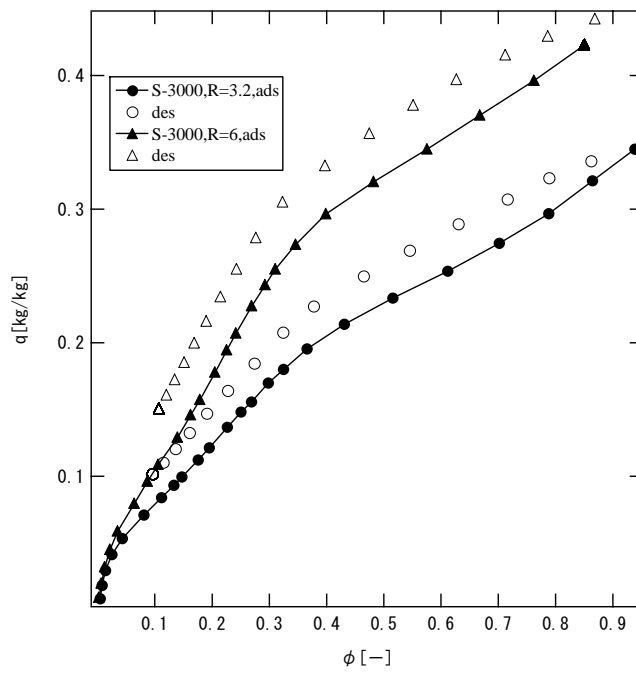


Fig. 3-10 Adsorption isotherms of water vapor at 303 K on carbons activated with KOH from S3000 ($T_a=773$ K, $t_a=1$ hr)

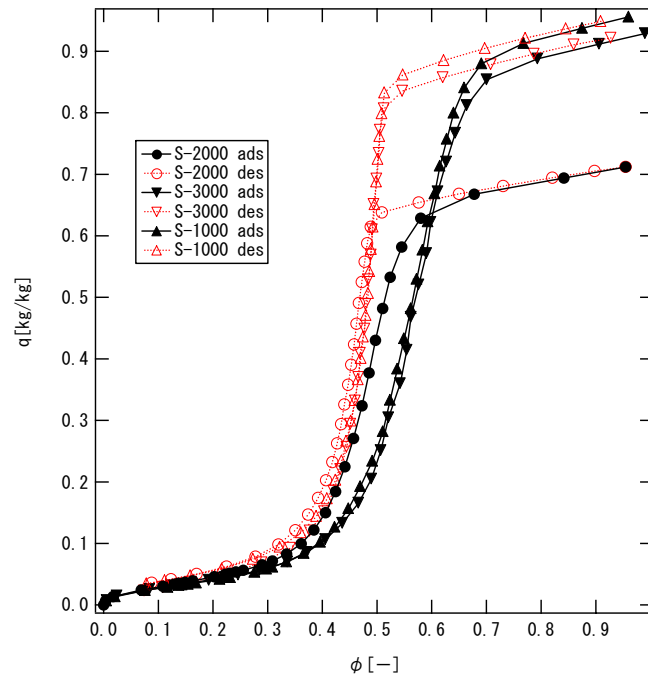


Fig. 3-11 Adsorption isotherms of water vapor at 303 K on carbons activated with KOH from polycarbonate ($R=3.2$, $T_a=973$ K, $t_a=1$ hr)

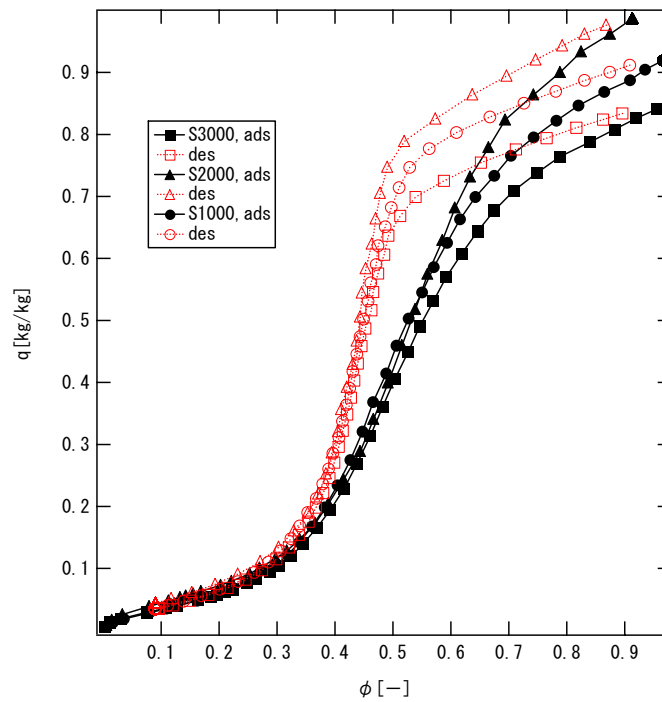


Fig. 3-12 Adsorption isotherms of water vapor at 303 K on carbons activated with NaOH from polycarbonate ($R=3.2$, $T_a=773$ K, $t_a=6$ hr)

II) 賦活温度の影響

Fig. 3-13 に賦活条件 $R=3.2$ 、賦活温度 $T_a=773\sim 1173\text{ K}$ 、昇温速度 2 K/min 、賦活時間 $t_a=1\text{ 時間}$ で水酸化カリウム賦活した活性炭の 303 K における水蒸気吸着等温線を示した。

$T_a=773\text{ K}$ で賦活した活性炭はI型の等温線を示しており、高温になるにつれV型へ移行している。等温線の立ち上がり位置は賦活温度の上昇とともに高相対圧側へシフトしていき、吸・脱着等温線間のヒステリシスが増大する。これは細孔の拡大により毛管凝縮が大きくなるためであると考えられる。また吸着量が増加していき、 $\phi=1$ における 1173 K 賦活炭の吸着量は $T_a=773\text{ K}$ 賦活炭の吸着量の約2倍である。収率 Y 値は賦活温度の上昇とともに低くなるが、 $T_a\geq 973\text{ K}$ では約41%で安定している。 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値は $T_a=773\text{ K}$ 賦活炭で 0.16 kg/kg と最大になる。これらは吸・脱着のヒステリシスも少なくヒートポンプ用活性炭として適切である。

Fig. 3-14 に賦活条件 $R=3.2$ 、賦活温度 $T_a=773\text{ K}$ 、 873 K 、昇温速度 2 K/min 、賦活時間 $t_a=6\text{ 時間}$ で水酸化ナトリウム賦活した活性炭の 303 K における水蒸気吸着等温線を示した。こちらも賦活温度 T_a の上昇とともに等温線の立ち上がりは高相対圧側にシフトしている。また吸着量は $\phi=1$ で10%ほど増加した。

以上賦活温度が吸着等温線に及ぼす影響について調べてきた。低温で賦活するとS字型等温線は低相対圧側で立ち上がり、温度の上昇とともに高相対圧側へシフトし、吸着量も増加していくことが分かった。これは高温ほど賦活の反応速度が速く細孔が拡大していることを示しており、また等温線の立ち上がり位置は賦活温度に大きく依存していることが分かった。

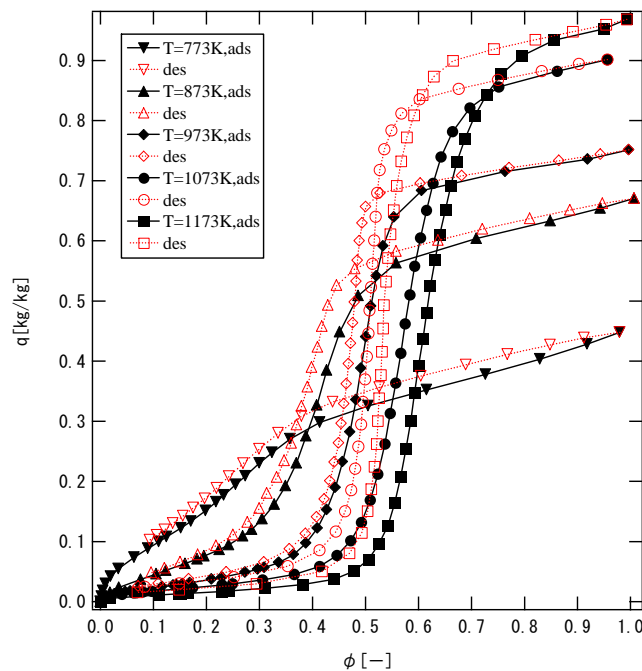


Fig. 3-13 Adsorption isotherms of water vapor on carbons activated with KOH from polycarbonate ($R=3.2$, $t_a=1\text{ hr}$)

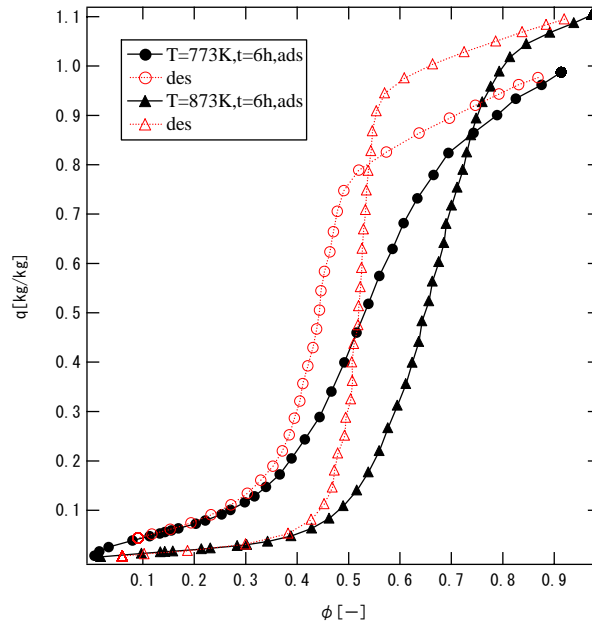


Fig. 3-14 Adsorption isotherms of water vapor on carbons activated with NaOH from polycarbonate ($R=3.2$, $t_a=6$ hr)

3-4. まとめ

各種プラスチックの低温薬品賦活性炭の製造を試み、これらの水蒸気吸着ヒートポンプ用材料としての評価を行い、以下の結果を得た。

- 1) 熱重量分析の結果、今回適用した 11 種類の樹脂のうち、熱可塑性樹脂ではポリカーボネート、ポリエステルおよびポリアクリロニトリル、熱硬化性樹脂では今回適用した全ての材料で残留炭素が確認された。しかし、残留炭素の水蒸気吸着能力は低い。
- 2) 上記 6 種類の樹脂を原料として得られた KOH 賦活性炭は、熱可塑性樹脂ではポリエステルおよびポリカーボネート、熱硬化性樹脂ではフェノール樹脂およびポリイミドを原料に用いた場合、優れた水蒸気吸着平衡特性を示し、いずれも従来のシリカゲルの 2 倍程度の汲み上げ熱量を有する。
- 3) 今回の実験範囲では、AHP 用として最大の吸着平衡特性を付与するには原料/KOH の比を 3.2、賦活温度を 773K 程度にすることが有効であり、AHP 用活性炭の製造条件に最適値が存在する。
- 4) ポリカーボネート (S2000) を原料に用いた場合、吸着量差 $\Delta q_{0.1-0.35}$ は KOH 賦活性炭で最大 0.21kg/kg、NaOH 賦活性炭で最大 0.19kg/kg となり、シリカゲルの約 2 倍の性能となった。

以上の結果より、本研究により AHP 用としてシリカゲルの約 2 倍の能力を有する活性炭の製造法が明らかにされた。

Nomenclature

P	=	pressure	[kPa]
q	=	adsorbed amount	[kg · kg ⁻¹]
Δq	=	differential adsorbed amount	[kg · kg ⁻¹]
R	=	weight ratio of KOH or NaOH to raw material	[-]
T	=	temperature	[K]
T_a	=	activation temperature	[K]

t_a	=	holding time at T_a	[hr]
W/W_0	=	weight ratio of carbonized material to raw material	[-]
Y	=	yield	[%]
ϕ	=	relative water vapor pressure	[-]
θ	=	time	[s]
ρ_a	=	appearance density	[kg·m ⁻³]
<Subscript>			
0.1-0.35	=	relative pressure region from $\phi=0.1$ to $\phi=0.35$	
e	=	equilibrium	
w	=	water vapor	

Literature cited

- 1) Kasaoka S., Y. Sakata, A. Miura and H. Yamato; "Preparation of Activated Carbon from Various Plastics," *Nippon Kagaku Kaishi*, **10**, 1631-1640(1976)
- 2) Watanabe F., T. Sugiura, M. Hasatani and C.Marumo; "Operating Limits of Heat Pump Using Adsorption of Structural Active Carbon/Water Vapor," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 38-43 (1989)
- 3) Watanabe F., N. Kamiya and M. Hasatani; "Production of Structural Active Carbon from Polyvinylformal Form," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **10**, 574-580(1984)

4. フェーズⅡの成果（研究項目3）

4-1. 活性炭細孔表面の親水性付与による高性能化

これまでの検討では、主に吸着材の細孔径制御による水蒸気吸着特性制御に着眼して研究開発を展開していたが、研究項目3では細孔壁面での吸着質接触角制御に基づく吸着材の親水性化に着目した検討を行った。具体的には、活性炭細孔壁表面を硝酸により酸化する^{1),2),3)}ことで、水蒸気の細孔壁面への接触角を大きくすることにより、活性炭の水蒸気吸着特性の向上を図るものである。なお、具体的な目標としては、従来のシリカゲルに比して3倍の $\Delta q_{0.1-0.35}$ [kg/kg]を有する活性炭を得ること、ならびにその処理条件を明らかにすることとした。

4-2. 実験

4-2-1. 賦活性炭試料の調整

試料には賦活条件NaOH/プラスチック重量比 $R=3.2$ 、賦活温度 $T_a=773$ K、昇温速度 2 K/min、賦活時間 $t_a=6$ または 10 時間でNaOH賦活を行った活性炭を用いた。NaOH賦活性炭はKOH賦活性炭に比べ吸着ヒートポンプ作動相対圧域よりわずかに高相対域で水蒸気吸着等温線が大きな立ち上がりをもつため、親水処理することによりこの立ち上がり位置を低相対圧側にシフトさせることが期待できる。

4-2-2. 硝酸酸化法

上記で製造したポリカーボネートを原料とした水酸化ナトリウム賦活性炭 0.8 gと、濃度をそれぞれ調整した酸化剤 100 mlを三角フラスコに入れ、マグネットスターラーで攪拌しながら 298 Kで $t_o=24$ 時間酸化させた。用いた酸化剤は濃度 $C=13$ mol/lの硝酸である。酸化処理終了後、試料をpH7になるまで水洗・ろ過し、電気炉にて 373 Kで 1 時間乾燥させて表面酸化活性炭を得た。

4-2-3. 水蒸気吸着特性の測定

上記と同様の手法を用い、得られた活性炭の 303 Kにおける水蒸気吸着等温線を測定した。

4-3. 結果及び考察

研究項目2において作成した水酸化ナトリウム賦活性炭、およびそれらに硝酸処理を施した活性炭の 303 Kにおける吸着等温線をFigs. 4-1~4-5に示した。実験条件および $\phi_{AHP}=0.1\sim 0.35$ における吸着量差 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値はTable 4-1に示した。

Fig. 4-1は賦活条件 $R=3.2$ 、 $T_a=773$ K、 $t_a=6$ 時間、昇温速度 2 K/minで水酸化ナトリウム賦活を行った活性炭と、それを室温下、濃度 $C=1, 13$ mol/lの硝酸で $t_o=24$ 時間酸化処理をした活性炭の 303 Kにおける水蒸気吸着等温線の測定結果である。またFig. 4-2に $C=13$ mol/lの硝酸において処理時間を変化させた活性炭の水蒸気吸着等温線を示した。硝酸処理を行うことにより等温線が低相対圧へシフトし、高相対圧での吸着量が減少する傾向が見られる。シフトの割合は $C=13$ mol/lで最大となる。また C の増加にともない $\phi=1$ での吸着量が減少している。硝酸処理時間は $t_o=24$ 時間のほうがシフトが大きい。原料活性炭と $C=13$ mol/l、 24 時間処理炭の吸・脱着等温線を比べると、硝酸処理を行うことによりヒステリシスが小さくなる傾向がみられる。 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値は $C=13$ mol/l、 $t_o=24$ 時間のとき最大となり 0.27 kg/kgである。これはシリカゲルの吸着量差の 2.7 倍で、かつAHP操作範囲において吸・脱着等温線間でヒステリシスがほとんどない。

次に賦活条件 $R=3.2$ 、 $T_a=773$ K、 $t_a=10$ 時間、昇温速度 2 K/minで水酸化ナトリウム賦活を行った活性炭を $C=13$ mol/lの硝酸で室温下 24 時間処理した。研究項目2における検討結果より、 $t_a=10$ 時間として賦活した活性炭は等温線の立ち上がり位置が $t_a=6$ 時間と同じで細孔径が保たれたままで、細孔容積も非常に大きいことが明らかとなっている。Fig. 4-3に硝酸処理前と処理後の活性炭の 303 Kにおける水

蒸気吸着等温線の測定結果を示した。処理を行うことにより等温線の立ち上がりは低相対圧側へシフトした。また吸・脱着等温線ヒステリシスは処理前と比べると減少しているが $\phi > 0.3$ の領域で大きくなっている。なお、 $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値は 0.30 kg/kg となった。いずれもヒステリシスがやや大きく改善の余地があるが $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値はシリカゲルの3倍となり現状において最高性能である。

本活性炭について硝酸処理回数を2回行い、さらなるシフトが見られるか検討した。Fig. 4-4は1回処理および2回処理を行った活性炭の吸着等温線である。またFig. 2-7に $\phi < 0.4$ の範囲を拡大したグラフを示した。硝酸処理の回数を増やすと等温線の立ち上がり位置はほとんど変わらないが $\phi > 0.4$ における吸着量が大幅に減少する。またFig. 4-5より $\phi < 0.4$ の範囲では $\phi = 0.33$ を境に2回処理活性炭は1回処理活性炭に比べ吸着量が低相対圧側で多く、高相対圧側で少ない。これは親水基の付加が進み親水化されるとともに、付加した親水基による細孔容積の減少が起こったためであると考えられる。

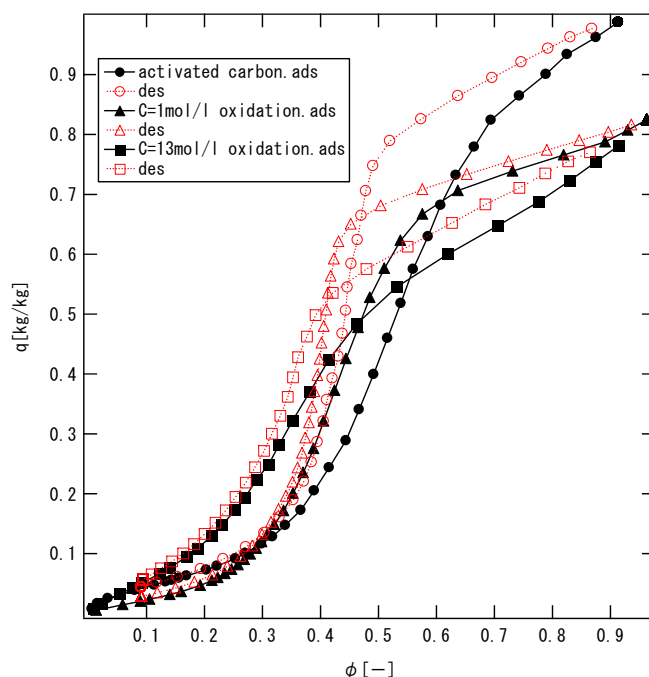


Fig. 4-1 Adsorption isotherms of water vapor on activated carbons oxidized with HNO_3 (303K)

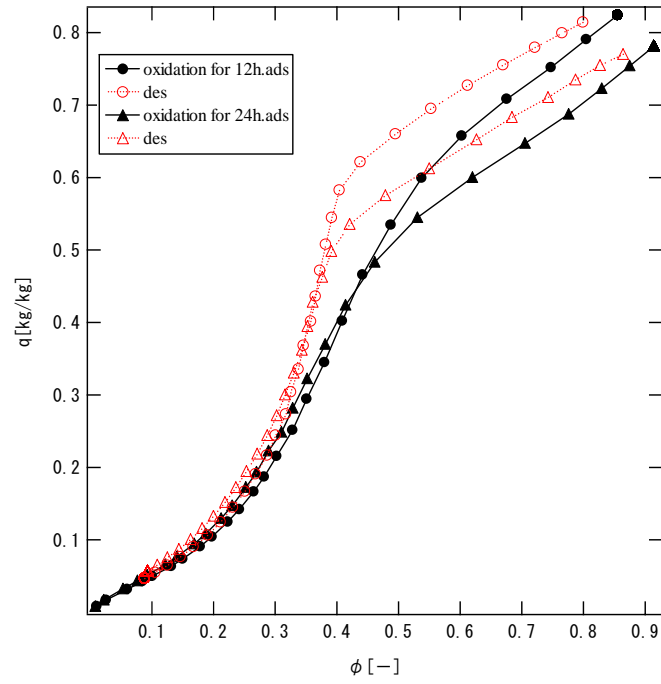


Fig. 4-2 Adsorption isotherms of water vapor on activated carbons oxidized with HNO₃ (303K)

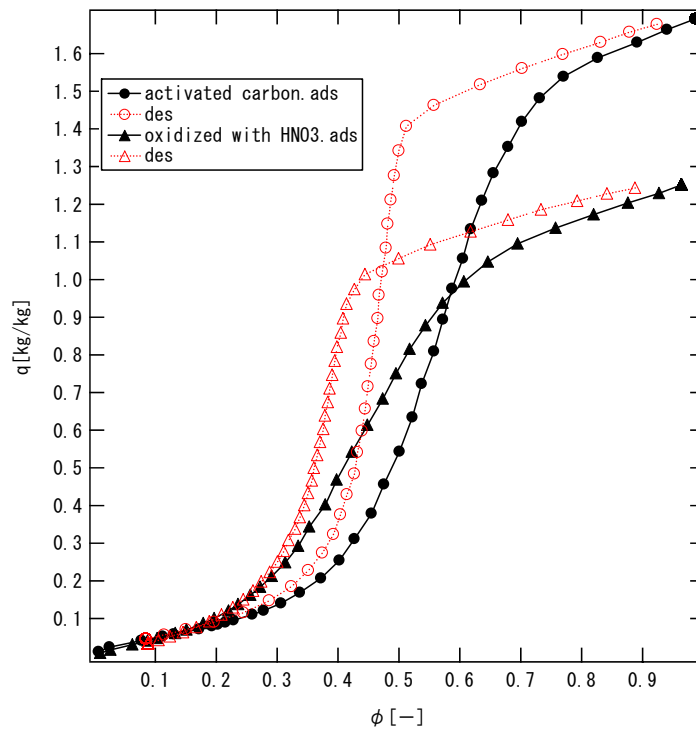


Fig. 4-3 Adsorption isotherms of water vapor on activated carbon and that oxidized with HNO₃ (303K)

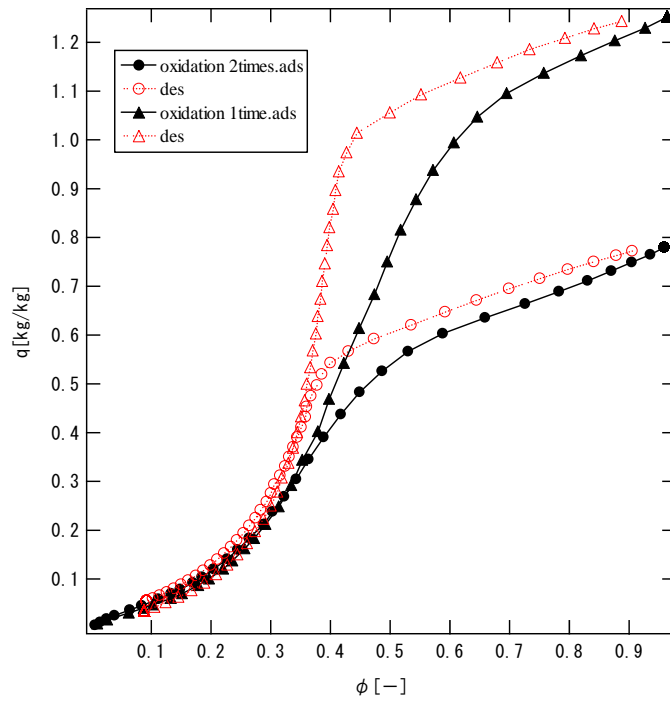


Fig. 4-4 Adsorption isotherms of water vapor on activated carbons oxidized with HNO_3 (303K)

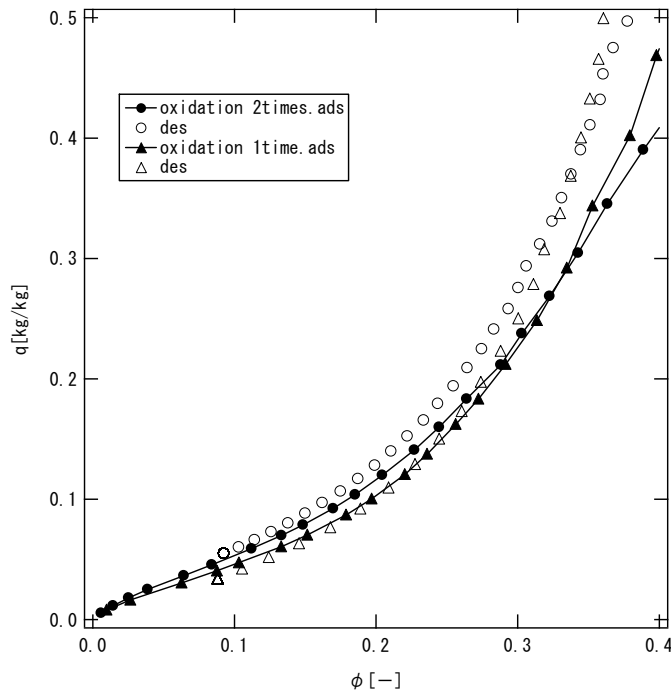


Fig. 4-5 Adsorption equilibria of water vapor at 303 K on activated carbons oxidized with HNO_3
Zoomed at lower relative pressure range of Fig. 4-4

Table 4-1 Properties of activated carbon oxidized

Sample:	t_o	C	$\Delta q_{0.1-0.35}$
HNO ₃ oxidation	[h]	[mol/l]	[kg/kg]
NaOH activation: 6h	—	—	0.11
NaOH activation: 6h	12	13	0.24
NaOH activation: 6h	24	1	0.18
NaOH activation: 6h	24	13	0.27
NaOH activation: 10h	—	—	0.11
NaOH activation: 10h	24	13	0.30
Silica gel	-	-	0.10

4-4. まとめ

NaOH 賦活法により得られた活性炭に対し表面酸化処理を施すことにより、AHP 適用範囲における水蒸気吸着特性の向上を図ることを目的として検討した結果、以下の知見を得た。

- $t_a=10$ の活性炭に 13mol/l の硝酸で室温下 24 時間処理した活性炭は $\Delta q_{0.1-0.35}$ 値が 0.30kg/kg でシリカゲルの約 3 倍となり現時点で最高性能をもつ活性炭の製造に成功した。
- 硝酸処理は濃度が濃く、処理時間が長いほど等温線が低相対圧側へ移動した。しかし処理を複数回行うと全体の吸着量が減少する。

Nomenclature

C	=	concentration of nitric acid	[mol·l ⁻¹]
q	=	adsorbed amount	[kg·kg ⁻¹]
Δq	=	differential adsorbed amount	[kg·kg ⁻¹]
R	=	weight ratio of KOH or NaOH to raw material	[-]
T_a	=	activation temperature	[K]
t_a	=	holding time at T_a	[hr]
t_o	=	time for oxidation treatment	[hr]
ϕ	=	relative water vapor pressure	[-]
<Subscript>			
0.1-0.35	=	relative pressure region from $\phi=0.1$ to $\phi=0.35$	

Literature cited

- 1) Hajime Tamon and Morio Okazaki ; *Carbon*, **Vol.34**, No.6, 741 (1996)
- 2) A.Hamwi ; *J.Phys.Chem Solids*, **Vol.57**, Nos6-8, p867-872 (1996)
- 3) C.Moreno-Castilla *et al.* ; *Carbon*, **Vol.38**, 1995-2001 (2000)