

《解説》

ゼオライトによるフロンへの吸着

小林 悟，水野光一，櫛山 暁

資源環境技術総合研究所

成層圏オゾン層を破壊するフロンを回収する吸着プロセスに対してゼオライトは有効である。本稿では、金属イオンで置換したフォージサイト型ゼオライトへのフロンへの吸着等温線を Langmuir 吸着式で概括的に解析した。さらに、等温線の詳細な挙動から様々な吸着式についてパラメータを比較した結果、S字曲線を持つ Hill 吸着式または Kieselev 吸着式で整理した。

また、疎水性のフロンを水蒸気の共存した混合ガス中でも選択的に吸着させることを目的として、シリカ/アルミナ比の高い疎水性ゼオライトでの吸着挙動を調べた。さらに、マイクロ波を照射したゼオライト上にフロンだけが選択的に吸着するプロセスについて述べた。

1. はじめに

1995年度のノーベル賞を受賞した Rowland と Molina が 1974年の Nature 誌でフロンによる成層圏オゾン層の破壊を予言してから 20年以上の歳月が流れた。1980年代になると実際に忠鉢と Farman により南極オゾンホールが発見され、その後成層圏オゾン層が全球にわたって破壊されていることが判明した。このため、1988年にはフロンやハロンなど塩素や臭素を含む有機ハロゲン化合物に対する対策を行うことが国際協調のもとに進められ、モントリオール議定書が締結された。1995年12月時点で、議定書の締約国会合においてフロンやハロンの全廃(事実上の製造禁止)が取り決められるとともに、代替フロンの一部(ヒドロクロロフルオロカーボン: HCFCs)や臭化メチルを来世紀に全廃することにまで広がっている(表1)¹⁾。

この対策として開発すべき技術は以下の2種類に分類できる。すなわち、①フロンに代わる代替物質やフロンなどを使用しないで済む代替プロセスに関する技術、並びに②現在も使われて廃棄されるフロン並びに今後使われるであろう代替フロンを回収し再利用を図る、もしくは、安全に処理する技術、である²⁾。1992年に開催された議定書第4回締約国会合(コペンハーゲン)ではオゾン層破壊物

質の回収が推奨されている。

2. フロン回収の必要性

フロン(以下では“CFC”と略記する)の吸着による回収技術は様々な分野で要求されている。例えば、洗浄剤や溶剤として使われる CFC は作業中に気化して大気放出するためこの放散を抑制する必要が生じている。濃度の高い排ガスではそのまま冷却して凝縮させることもできるが、低濃度の排ガスになると室温でも捕集できる吸着が有利となってくる。冷却による液化の効率は CFC の種類にも依るが、CFC-11 を 10% 含有した 1 気圧の排ガスでは CFC-11 を液化するためには -29°C 、CFC-113 が 10% の排ガスでは -5°C を必要とする。しかし、1% まで下がるとそれぞれ -63°C 、 -44°C まで温度を下

表1 代表的なオゾン層破壊物質の全廃スケジュール

コード名または名称	化学式	主な用途	全廃等のスケジュール
CFC-11	CCl_3F	発泡剤	1995年末までに全廃
CFC-12	CCl_2F_2	冷媒	同上
CFC-113	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	洗浄剤	同上
CFC-114	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	ブレンド用	同上
CFC-115	C_2ClF_5	ブレンド用	同上
四塩化炭素	CCl_4	溶剤	同上
1,1,1-トリクロロエタン	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	洗浄剤	同上
ハロン-1211	CBrClF_2	消火剤	1993年末までに全廃
ハロン-1301	CBrF_3	消火剤	同上
ハロン-2402	$\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$	消火剤	同上
HCFC-22等	CHClF_2	冷媒	2020年末までに全廃
臭化メチル	CH_3Br	くん蒸剤	2010年までに全廃

げなければならない。

冷蔵庫や建築物の壁には発泡されたウレタンフォームが充填されている。フォームの中身は細かい気泡(“セル”と呼ばれる)に断熱性の高いCFC-11が詰まっており、セル内のCFCは数十年かかってフォームの外に拡散するとされている。冷蔵庫を廃棄したり建築物を壊す際には断熱材も処理しなければならないが、断熱材を破碎する時にCFC-11が大気に放出する。このため、ドイツではウレタンフォームの破碎を密閉した部屋の中で行い、破碎で排出されるCFC-11を吸着剤で回収する装置が市販され稼働している。わが国でも同様の廃家電処理装置が試作されているが、冷却による凝縮でCFCを回収している。

オゾン層破壊を引き起こす他の有機ハロゲン化合物にも回収が必要な用途がある。例えば、臭化メチルはわが国で約9000トン/年使用されており、畑のくん蒸、輸入果物や穀物のくん蒸などに使われており、かつて吸着による回収技術が試験されたことがある。また、このような吸着回収はトリクロロエチレン、塩化メチルなど、オゾン層破壊には直接関わらないが、有害大気汚染物質として最近関心を集めている発がん性物質の回収にも役立つ。

環境汚染物質を吸着回収するための吸着剤には活性炭が多用されている。これは通常のゼオライトでは排ガス中に水分が存在すると水分の方が先に吸着してしまい有機ハロゲン化合物などの親油性物質の吸着が起こりにくいためである。しかし、最近シリカ/アルミナ比の高い疎水性ゼオライトが開発されこれを吸着剤に実用する動きが出てきた。例えば、スウェーデン製回転ローター型濃縮装置ではゼオライトが使われており、活性炭を使用する場合に比べ

て、引火の危険が回避できるという利点がある。

3. ゼオライトによるフロンの吸着

CFC-12を例として様々な吸着剤への吸着性能を調べたが、吸着剤の中でもゼオライトは活性炭に匹敵する吸着能力がある。この他にアルミナ、シリカ、ポラスポリマーも吸着性能を測定したが、ゼオライトや活性炭よりもはるかに悪かった。

3.1 Langmuir 吸着式による検討

気体の固体表面への吸着については過去から様々な吸着式が提案されている。フロンの吸着をLangmuir式で整理すると、

$$\theta = \frac{Q}{Q_0} = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (1)$$

または

$$P = \frac{\theta}{K_L (1 - \theta)} \quad (2)$$

ここに、 Q は気相分圧 P における吸着量、 Q_0 は飽和吸着量であり、 K_L は吸着平衡定数と呼ばれ吸着の強さを表す。後述するように、CFCのゼオライトへの吸着はLangmuir式では必ずしも正確には表現できず、特に低圧(低濃度)における等温線は複雑な様相を示している。しかし、一次近似としてLangmuir式で解析してみる³⁾。

表2にはLangmuir式のパラメータ、すなわち飽和吸着量 Q_0 と吸着平衡定数 K_L をまとめた。表から明らかなように、BET比表面積と吸着容量を示す Q_0 とはよい相関関係がある。ゼオライト表面とCFC分子との相互作用を表す K_L については、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンのそれぞれの系列について原子量が大きくなるほど K_L 値が大きくなり、ゼオライト表面とCFC分子間で相

表2 Y型ゼオライトの組成とCFC-12の吸着パラメータ

ゼオライト	組 成	Langmuirパラメータ ^{a)}		BET表面積 /m ² g ⁻¹
		Q_0 /mmol g ⁻¹	K_L /Torr ⁻¹	
HY	(H ₃₇ Na ₁₇)(Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)	1.83	0.072	451
LiY	(Li ₂₇ Na ₂₉)(Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)	2.56	0.228	561
NaY	(Na ₅₆)(Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)	2.65	0.361	583
KY	(K ₄₉ Na ₅)(Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)	2.66	2.65	577
RbY	(Rb ₃₁ Na ₁₈)(Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)	2.33	2.62	484
CsY	(Cs ₂₈ Na ₂₁)(Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)	1.65	7.6	366
MgY	(Mg ₁₉ Na ₁₈)(Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)	3.23	0.093	508
CaY	(Ca ₂₁ Na ₁₃)(Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)	2.26	0.154	532
SrY	(Sr ₂₄ Na ₈)(Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)	2.29	0.211	458
BaY	(Ba ₂₀ Na ₁₆)(Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)	2.09	1.38	495

a) 0℃におけるCFC-12の吸着

相互作用が強くなることがわかる。

図1は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のイオン半径に対する平衡定数 K_L の関係をプロットしたものである。全ての金属イオンについて金属のイオン半径が大きくなると平衡定数が大きくなることわかる。ここで使われたゼオライトの金属イオン交換率は必ずしも100%ではなく、特にイオン半径の大きなものは交換率が低い。しかし、低い交換率での金属イオンはスーパーケージのSⅢサイトに位

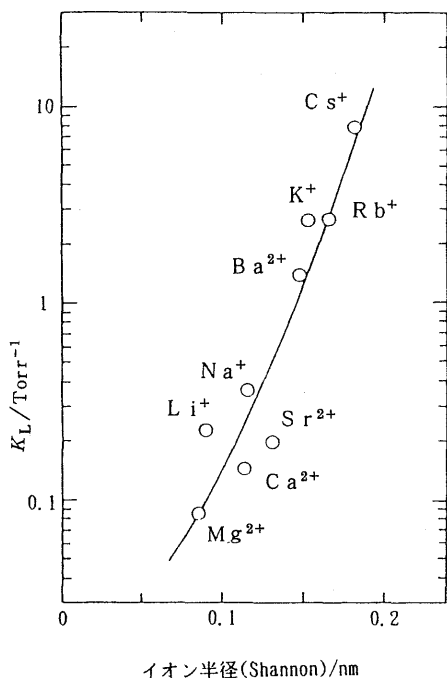


図1 アルカリおよびアルカリ土類金属交換 Y型ゼオライト上での CFC-12 吸着に対する Langmuir 吸着平衡定数 K_L と金属イオン半径の相関

置すると言われている。一方、直径が0.5 nm程の CFC 分子はゼオライトの細孔の中でもソーダライ トケージには侵入することが難しく、直径1.3 nmのスーパーケージに留まっていると想定される。したがって、CFC分子の吸着では、スーパーケージ内における交換金属イオンと CFC 分子との相互作用を議論すればよいであろう。

吸着や触媒反応で論点となるゼオライトの特徴は細孔と静電場である。図の相関は、イオン半径の大きな金属イオンほどスーパーケージが狭められるため分子と細孔壁との相互作用が高められたとする細孔説で理解できる。静電場的な作用についても検討し、荷電子数をイオン半径で除した値に対する K_L 値をプロットしたところ、アルカリ金属とアルカリ土類金属では別々の相関が現れるため、現段階では静電場で整理することはできなかった。

分子中の塩素原子をフッ素原子に置き換えた一連の CFC 分子群、 CCl_4 , CCl_3F , CCl_2F_2 , CClF_3 , CF_4 について Langmuir 式のパラメータを求めた。飽和吸着量 Q_0 は CFC 分子の大きさを反映して、フッ素原子数の多い CFC ほど大きくなる。また、平衡定数 K_L については、フッ素原子を塩素原子に置換して行くと単調に増大する。静電場説に立てば、 CCl_4 や CF_4 分子は双極子モーメントを持たないので他の CFC 分子よりも平衡定数が小さくなることが予想される。しかし、 CCl_4 の平衡定数が最も大きな実測値を得た事実から、細孔説の方を支持できる。

3.2 拡張 Langmuir 吸着式への展開

図2には、CFC-12を0℃でNaYに吸着した実験データをいくつかの吸着等温式によりMarquardt法でカーブフィッティングした結果である。表3には試みた吸着等温式を示す。図3はCFC-12の吸

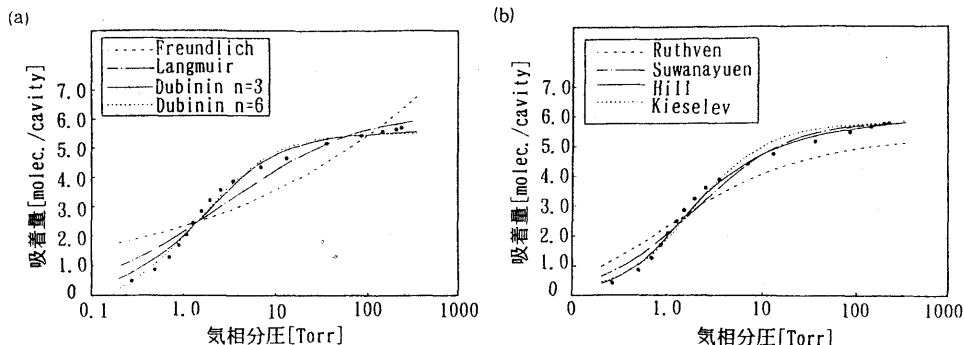


図2 CFC-12を0℃でNaYに吸着した実験データ(●印)に対する吸着式によるカーブフィッティング

表3 吸着等温式と等量微分吸着熱

名称	吸着等温式	等量微分吸着熱 q_{iso}	吸着量増加による 吸着熱の増減
Fleundlich	$Q = K_F P^{1/n}$	$nRT^2 \left\{ \frac{\partial \ln K_F}{\partial T} \right\}$	変化せず
Langmuir	$P = \frac{\theta}{K_L (1-\theta)}$	$-RT^2 \left\{ \frac{\partial \ln K_L}{\partial T} \right\}$	変化せず
Dubinin-Astakhov	$\theta = \exp \left\{ - \left(\frac{RT}{E} \ln \frac{Ps}{P} \right)^n \right\}$	$RT^2 \left\{ \frac{\partial \ln Ps}{\partial T} \right\} + E \left[\ln \left(\frac{1}{\theta} \right) \right]^{1/n}$	減少
Ruthven ⁵⁾	$Q = \frac{K_R P + \sum_{m=2}^{\infty} \{ (K_R P (1-m/b))^m / (m-1)! \}}{1 + K_R P + \sum_{m=2}^{\infty} \{ (K_R P (1-m/b))^m / m! \}}$	—	—
Suwanayuen ⁶⁾	$P = \frac{\theta}{K_S (1-\theta)} \exp \left\{ - \frac{2W}{RT} \theta \right\}$	$-RT^2 \left\{ \frac{\partial \ln K_S}{\partial T} \right\} + 2W\theta$	増加
Hill ⁷⁾	$P = \frac{\theta}{K_{1H} (1-\theta)} \exp \left\{ \frac{\theta}{1-\theta} - K_{2H} \theta \right\}$	$-RT^2 \left\{ \frac{\partial \ln K_{1H}}{\partial T} \right\} - RT^2 \theta \left\{ \frac{\partial K_{2H}}{\partial T} \right\}$	増加
Kieselev ⁸⁾	$P = \frac{\theta}{K_{1K} (1-\theta) (1 + K_{2K} \theta)}$	$-RT^2 \left\{ \frac{\partial \ln K_{1K}}{\partial T} \right\} - RT^2 \frac{\theta}{1 + K_{2K} \theta} \left\{ \frac{\partial K_{2K}}{\partial T} \right\}$	増加

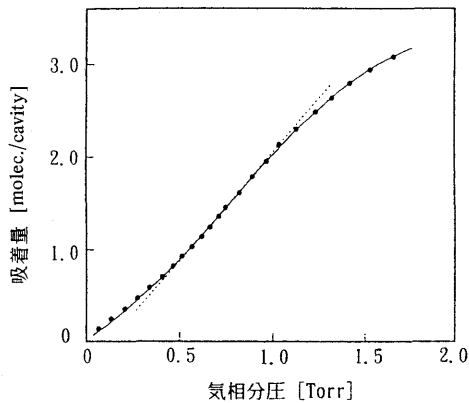


図3 図2の実験における低压部分(●印)と Hill 式によるシミュレーション(実線)

着を低压部分に焦点を当てて見たものであり, Langmuir 式では表せない S 字の等温線となることが判る⁴⁾。この変曲点は沸点の高い分子ほど顕著となり, 概ね 1-2 分子/キャビティ付近に現れる。各吸着式のカーブフィッティングを図3の低压部分で行い, 全ての吸着領域について実測値と計算値との偏差二乗和(SS)並びに吸着パラメータを求めた結果を表4に示した。SSから判断すると, Hill 式⁷⁾と Kieselev 式⁸⁾が実験値をよく表しており,

$$P = \frac{\theta}{K_{1H} (1-\theta)} \exp \left[\frac{\theta}{1-\theta} - K_{2H} \theta \right] \quad (3)$$

$$P = \frac{\theta}{K_{1K} (1-\theta) (1 + K_{2K} \theta)} \quad (4)$$

Dubinin-Astakhov ($n=3$)式, Freundlich 式などが続く。しかし, Dubinin ($n=3$) 式では飽和吸着量 Q_0 が 25 molec./cell という実験値をはるかに越す値となる。また, S 字曲線を与える式は Hill 式と Kieselev 式であり, フォーゼサイト型ゼオライトへの CFC の吸着はこの両式で表すのが妥当であろう。

表3には Clausius-Clapeyron 式から求められる等量微分吸着熱 q_{iso} の挙動も掲げた。上記の2つの吸着等温式は, 吸着熱の挙動について他の式にはない特徴を持っている。すなわち, Langmuir 式や Freundlich 式では吸着量が変化しても q_{iso} は一定値となり, Dubinin-Astakhov 式では吸着量の増加で q_{iso} が減少する。これに対して, Hill 式と Kieselev 式では吸着量の増加とともに q_{iso} が増加することがわかる。

実験的には, 所定の吸着量における異なる温度での吸着等温線から Clausius-Clapeyron 式により,

$$q_{iso} = -R \left\{ \frac{\ln P_1 - \ln P_2}{1/T_1 - 1/T_2} \right\} \quad (5)$$

微分吸着熱 q_{iso} を算出することができる。図4は数種類の CFC について q_{iso} を吸着量に対してプロットしたものである。吸着量の増加とともに q_{iso} が増加することが判る。直感的には, 初期の吸着に比べ

て吸着分子を増やしてゆくと表面との親和性が増して行くことを示している。微分吸着熱 q_{iso} の挙動について実測と吸着式の特徴を比較した結果からも、CFCの吸着はHill式またはKieselev式が妥当であると言える。

表5はアルカリ金属を変えたゼオライトへのCFC-12の吸着について、Hill式とKieselev式で再計算を行った結果である。 K_{1H} 及び K_{1K} は両式ともに表面とCFC分子との相互作用を表すため、 Na^+ から Cs^+ に変えると K_{1H} 及び K_{1K} の値が大きくなる。他方、 K_{2H} 及び K_{2K} は吸着するCFC分子間の相互作用を表し、固体表面とは関わりのない項であるため金属イオンの種類が異なってもこの値が変化しないとされ、実際に得られたパラメータにも大きな違いが認められない。この表のSSの値からHill式はKieselev式よりも適合性が優れていると思われる。また、Kieselev式から得られる Q_0 は実測値よりも小さい。

表6はNaYゼオライトについてCFC分子を変えた場合のHill式の吸着パラメータを求めたものである。Langmuir式による解析と同様に、Hill式では大きなCFC分子となるにつれて飽和吸着量 Q_0 が小さくなり、全ての計算値が実測値とほぼ一致する。また、Langmuir式の平衡定数に相当する K_{1H} は吸着分子の沸点を反映し、温度依存性をもつ。吸着分子同士の相互作用である K_{2H} は次式に示すように、van der Waals定数に相当する a' と b' を含む定数である。式から分かるように、 $1/T$ に比例し、高温ほど小さな値となり、表6の結果と一致する。

$$K_{2H} = \frac{2a'}{b' kT} \quad (6)$$

このような吸着実験データに基づいて、最近モンテカルロ法によるシミュレーション計算を試み、ゼオライト結晶とCFC分子との吸着過程についてさらに詳細に解析が進められた。これによると、ゼオライトへの吸着は初期の強い吸着と後続する吸着と

表4 NaY上へのCFC-12の吸着(低圧部:図3)に対する各種吸着式の偏差二乗和

吸着式	偏差二乗和 (SS)	パラメータ
Freundlich	9.70×10^{-2}	$K_F = 1.9, n = 0.97$
Langmuir	2.08×10^{-1}	$Q_0 = 21, K_L = 0.10$
Dubinin- (n=3)	5.09×10^{-2}	$Q_0 = 25, E = 3.1$
Astakhov (n=6)	1.39×10^{-1}	$Q_0 = 6.9, E = 4.1$
Ruthven	3.46×10^{-0}	$K_R = 5.4$
Suwanayuen	6.37×10^{-1}	$Q_0 = 17, K_S = 0.14, W = 0.15$
Hill	2.15×10^{-3}	$Q_0 = 6.9, K_{1H} = 0.26, K_{2H} = 2.8$
Kieselev	7.72×10^{-3}	$Q_0 = 6.0, K_{1K} = 0.14, K_{2K} = 3.4$

単位: SS; [(molec./cavity)²], Q_0 ; [molec./cavity], $K_F, K_L, K_R, K_S, K_{1H}, K_{1K}$; [1/Torr], K_{2H}, K_{2K} ; [-], E ; [cal/mol]

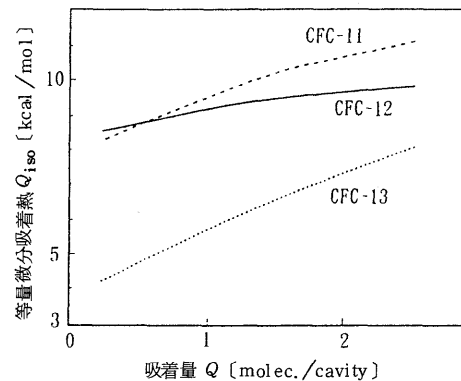


図4 NaY上へのCFC吸着に対する等量微分吸着熱の実測値

表5 NaY, KYおよびCsYへの0℃におけるCFC-12の吸着に対するHill式とKieselev式のシミュレーション

	Hill				Kieselev			
	Q_0	K_{1H}	K_{2H}	SS	Q_0	K_{1K}	K_{2K}	SS
NaY 6.5 ^{a)}	6.3	0.22	3.8	8.52×10^{-4}	5.5	0.24	3.6	7.03×10^{-3}
KY 5.5 ^{a)}	6.3	1.5	3.7	7.80×10^{-3}	5.0	1.6	3.7	3.88×10^{-1}
CsY 4.8 ^{a)}	4.5	5.9	3.7	8.33×10^{-3}	3.6	6.1	4.0	5.28×10^{-2}

単位: Q_0 ; [molec./cavity], K_1 ; [1/Torr], K_2 ; [-], SS; [(molec./cavity)²]

a) 飽和吸着量の実験値

の2段が重なったステップ状の吸着であることが判明してきた。詳細は原報を参照されたい⁹⁾。

3.3 吸着速度と脱離速度

CFCの吸着速度や脱離速度に関する研究例はあまり多くない。ゼオライトを充填した吸着相にCFC

表6 NaY上に吸着した各種CFCの
Hill式によるシミュレーション

	Q ₀ [°C]	Q ₀ [molec./cavity]	K _{1H} [1/Torr]	K _{2H} [-]
CFC-113	0	4.1 (4.1)	11.3	5.6
	25	3.8 (4.0)	6.2	4.8
CFC-11	0	5.3 (5.5)	2.4	5.4
	25	5.3 (5.0)	0.72	4.2
CFC-12	0	6.5 (6.5)	0.22	3.8
	25	6.4 (6.5)	0.063	3.2
CFC-13	0	8.0 (-)	0.011	2.9

カッコ内は実験値

を含有した気体を流通すると、はじめはCFCが吸着するために流出気体にCFCは含まれないが、吸着が進むとCFCも流出してくる。通気時間に対する流出気体中のCFC濃度を表す破過曲線(図5)を測定して吸着速度を見積もることができる。この曲線においてCFCの流出が開始した時点、すなわち破過時間 t_B は次式の関係を持ち、総括物質移動係数 $K_F a_P$ を求めることができる。

$$t_B = \frac{\rho_B Q_0}{u c_0} \left(Z - \frac{u}{2K_F a_P} \int_{c_B}^{c_0} \frac{dc}{c-c^*} \right) \quad (7)$$

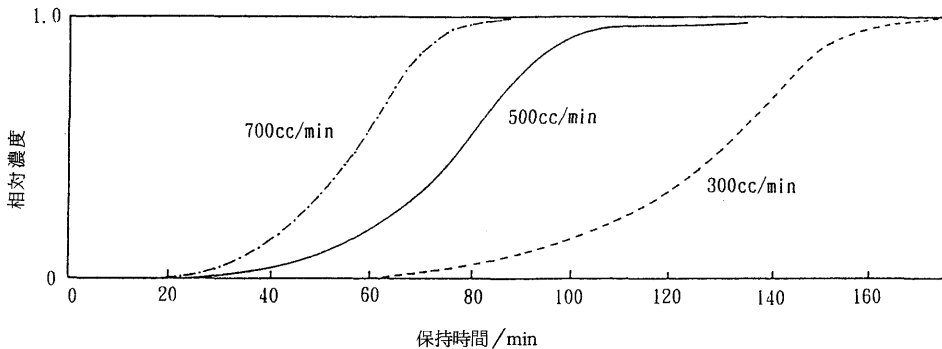


図5 0°CにおけるNaY上へのCFC-12の破過曲線

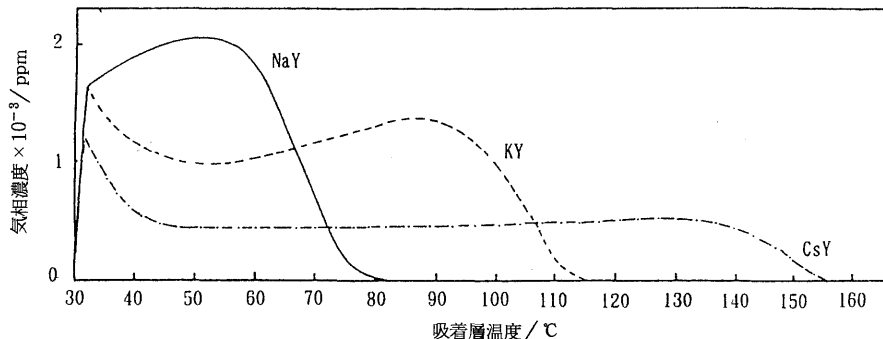


図6 CFC-11のNaY, KYおよびCsYからの昇温脱離

図5では流速の違いによるNaY型ゼオライト上へのCFC-12の吸着を示したが、流速が大きくなるほど総括物質移動係数 $K_F a_P$ が大きくなる。Y型ゼオライトの金属イオンを変えた場合には $K_F a_P$ 値が $Na^+ > K^+ > Cs^+$ の序列となり細孔の影響が反映する。また、粒径の小さなゼオライトほど $K_F a_P$ 値が大きくなる。総括物質移動係数は境膜拡散と細孔内拡散を含むものであるが、ゼオライトの細孔が吸着速度をコントロールしていることが分かる¹⁰⁾。

一方、吸着したCFCの脱離については昇温脱離法(TPD)による解析が容易である。これはいったんCFCで飽和吸着させたゼオライトを一定速度で昇温し、不活性気流下で流出するCFCの挙動を解析するものである。図6は、NaY, KY, CsYゼオライトについて1°C/minの昇温速度でCFC-11を脱離させた時のTPDである¹¹⁾。ピークが2つ存在するが、低温での第1ピークは室温付近にありどのゼオライトでも同じ位置に現れることから、細孔の外にあったCFCであろう。第2のピークは $Na < K < Cs$ の順番で高温側にシフトし、ゼオライトの吸着力を示しており、先の吸着等温線の解析結果と符合する。脱離前のCFC吸着濃度を下げてゆくと、

第1ピークが消失して第2ピークだけが生き残る。CFCの種類を変えたTPD実験でも第2ピークの位置は、CFC-12 < CFC-11 < CFC-113の序列で高温側にシフトすることが観察されており、吸着力の違いを反映している。

4. 共存物質の影響 — 水蒸気を例として —

図7は、NaY型ゼオライトと活性炭(二村化学(株)製: CG-10)にCFC-113を1060 ppmと水蒸気0.86%を含んだ窒素気流下でCFCと水蒸気の破過曲線を比較したものである¹⁸⁾。図のaとbでは上段がCFC-113の、下段が水蒸気の破過曲線を表す。CG-10ではCFC-113の破過時間が遅く吸着が進んでいるのに対して、NaYでは破過時間が早くCFCが吸着しない。対照的に、水蒸気の破過時間は両試料で逆の傾向となる。水蒸気を存在させないでCFCのみを流通させるとNaYもCG-10と同程度の吸着が起こるが、水蒸気のみを吸着を比較するとNaYの方がCG-10よりもはるかに高い能力がある。このように、共存する水蒸気がCFCの吸着を阻害することが、ゼオライトを活性炭よりも使いにくくする所以の一つである。

親水性物質が共存する排ガス雰囲気では親油性のCFCなどをゼオライトで吸着するプロセスには以下の3種類が考えられる。

- (1) プレカットフィルターを用いて共存物質を予め除去する方法
- (2) ゼオライト自体を疎水性に改質してCFCへの吸着選択性を高める方法
- (3) マイクロ波等の励起プロセスにより共存物質の吸着を抑制する方法

ここでは、水蒸気の共存するCFC含有ガスを例として上記のうち(2)と(3)の研究例を述べる。

4.1 ゼオライトの疎水化

ゼオライトはシリカ/アルミナ比を高くしてゆくと疎水性が現れることが知られている。水蒸気共存下で四塩化炭素の吸着を行った結果を図8(a)に示す。縦軸は四塩化炭素の入り口濃度(2000 ppm)に対する出口濃度の比を、また横軸は流通開始からの経過時間をそれぞれ表す。湿度0%の場合は前述と同様の破過曲線を描くが、湿度を40%と80%にすると破過に達した後さらに流出ガス濃度が相対比で1を越え、しばらくすると入り口濃度に等しい相対濃度1に復帰する¹⁸⁾。これは四塩化炭素が吸着したあと、より吸着力の強い水蒸気によって置換され四塩化炭素が追い出されてゆくものと解釈される。ゼオライトに残存した四塩化炭素の吸着量は図の相対濃度が1以下の面積と1以上の面積の差として求めることができる。吸着終了後の試料を昇温脱離して四塩化炭素の残留量を求めると、図8(b)のように湿度0%、40%、80%の順に減少することがわかる。

シリカ/アルミナ比の異なるY型ゼオライト上に吸着した四塩化炭素または水蒸気の最終脱離温度を取ると、図9のグラフが得られる¹⁸⁾。これは組成の異なるゼオライトについて四塩化炭素または水蒸気の親和力を指標化したことに相当する。この図によると、シリカ/アルミナ比が大きくなると四塩化炭素及び水蒸気の親和力がともに低下するが、特に水蒸気に対する親和力の下がり方が大きく、シリカ/アルミナ比が80付近を境に四塩化炭素の親和力の方が水蒸気のそれを越える。すなわち、シリカ/アルミナ比が80を越えると水蒸気よりも四塩化炭素

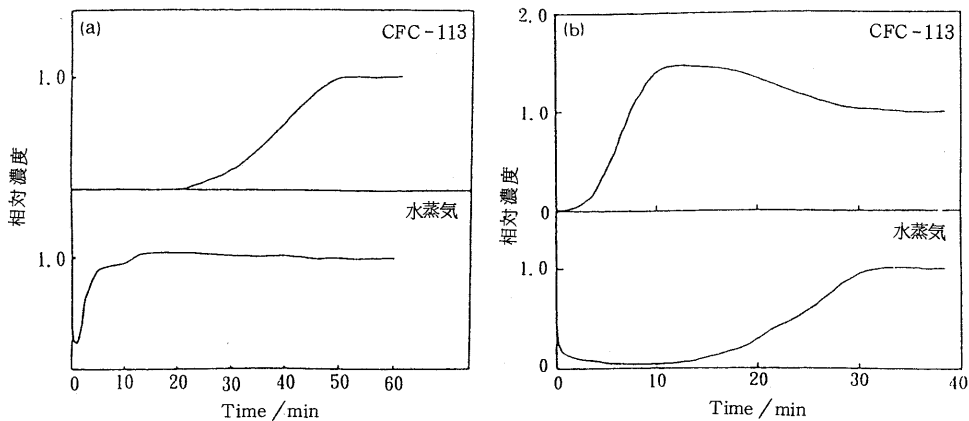


図7 活性炭(a)およびNaY(b)におけるCFC-113と水蒸気混合ガスの吸着破過曲線

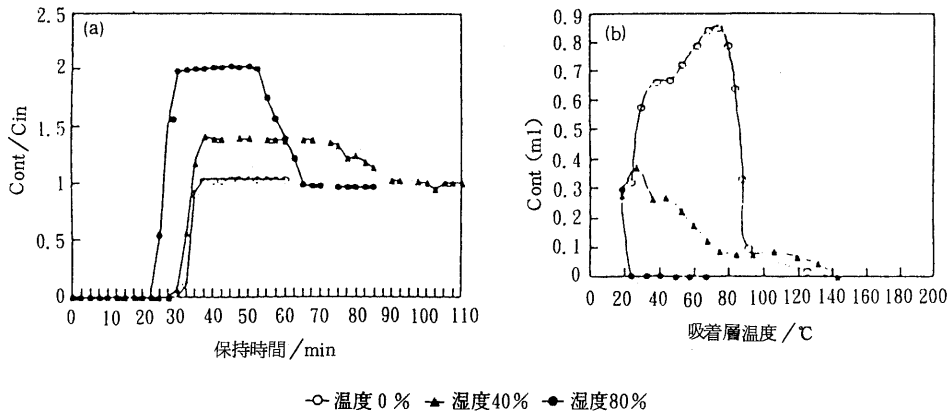


図8 疎水性Y型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$) による四塩化炭素/水蒸気混合ガスの20℃における四塩化炭素吸着の破過曲線(a)と吸着した四塩化炭素の昇温脱離曲線(b)

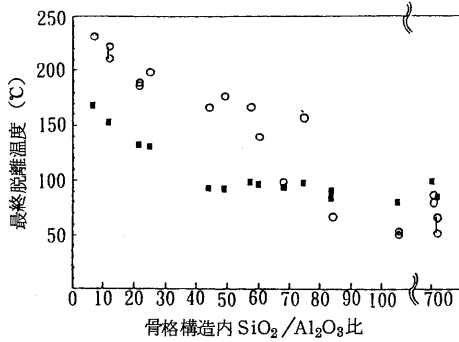


図9 各種Y型ゼオライトの最終脱離温度
(○: H_2O ■: CCl_4)

の方が優先的に吸着されることになる。

4.2 マイクロ波による吸着制御

もう一つの方法として、水蒸気共存下でマイクロ波を照射する方法を述べる。図10は、NaYゼオライトに1094 ppmのCFC-113と0.855%の水蒸気を供給しながら2.45GHzのマイクロ波を入力1kW以下で照射した時の破過曲線である¹⁴⁾。図の上半分は流出するCFC-113の相対濃度で、下半分は水蒸気の相対濃度を表す。CFC-113と水蒸気を流通して定常状態(この時、水蒸気がほぼ100%吸着している)になったsの時点でマイクロ波を照射すると、CFC-113の濃度が低下し吸着することがわかる。同時に水蒸気濃度が上昇しマイクロ波によって吸着水が励起して脱離する。CFCの濃度が回復したeの時点でマイクロ波照射を中止すると、再びCFCが吸着するが、fの時点を超えて脱離が始まる。e時点からは水蒸気も吸着しており、吸着したCFCが

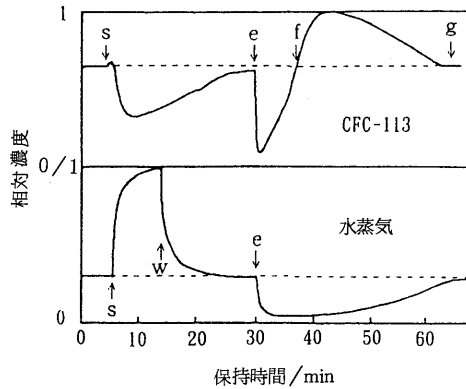


図10 NaYへのCFC-113と水蒸気混合ガス吸着におけるマイクロ波(2.45GHz)照射効果
s時点: マイクロ波照射開始
e時点: マイクロ波照射停止

水蒸気によって置換される。e時点からf時点までに現れたCFCの吸着促進については、マイクロ波による励起がCFC(CFC分子の励起による吸着阻害)またはゼオライト(温度の上昇による吸着阻害)に及んでいる2つの可能性があるので、詳細は今後検討したい。

このプロセスでは、マイクロ波を照射することによりCFCを選択的に吸着し、照射を止めることで共存する水蒸気の強い吸着力を利用して吸着したCFCを脱離・濃縮できる可能性がある。

5. おわりに

本稿では、ゼオライトについてフロン吸着に関する基礎的知見を述べた。ゼオライトはフロンを分

解する触媒としても働くが、紙数の関係で省略した。

成層圏オゾン層/フロン問題は各国の協調下で対策が進んでおり、多くの地球環境問題の中でも「優等生」ではある。しかし、1995年秋の南極オゾンホールがまたも最大記録を更新したように、問題は依然として深刻であるため、研究開発面でも一層の進展が必要であろう。

文 献

- 1) 第4回モントリオール議定書締約国会合, 1992年11月/UNEP/OzL.Pro.4/15など. なお, 本文の内容は1995年12月の第7回会合の決定を含むが, 議事録が未到着のため確認していない.
- 2) 例えば, 地球環境工学ハンドブック編集委員会編, 「地球環境工学ハンドブック」, オーム社(1991), p. 589.
- 3) 田島政弘ら, 未発表.
- 4) S. Kobayashi et al., *Ind. Eng. Chem., Res.*, **30**, 2340 (1991); 小林 悟ら, 日本化学会誌, **1994**, 828.
- 5) D. M. Ruthven, *AIChE J.*, **22**, 753 (1976).
- 6) S. Suwanayuen and R. P. Dammer, *ibid.*, **26**, 68 (1980).
- 7) L. T. Hill, *J. Chem. Phys.*, **14**, 441 (1946).
- 8) A. V. Kiselev, *Kolloidn. Zh.*, **20**, 338 (1958).
- 9) 小林 悟, 水上浩一, 宮本 明ら, 日本吸着学会第9回研究発表会講演要旨集, 講演番号32及び33, (1995).
- 10) 小林 悟, 櫛山 暁ら, 未発表.
- 11) 大塚 徹, 小林 悟ら, 日本化学会第63春季年会, 講演番号1F542, (1992).
- 12) 小林 悟ら, 公害, **26**, 317 (1991).
- 13) 櫛山 暁ら, 環境化学, **5**, 486 (1995).
- 14) 小林 悟, 北川 浩, 水野光一, 化学工学会第60年会講演予稿集 (1995).

Adsorption of Chlorofluorocarbons on Zeolites

Satoru KOBAYASHI, Koichi MIZUNO and Satoshi KUSHIYAMA
National Institute for Resources and Environment

Zeolites effectively adsorb chlorofluorocarbons (CFCs) that deplete the stratospheric ozone layer. In the present paper, the adsorption of CFCs on metal-ion exchanged faujasite zeolites is roughly characterized by Langmuir equation. Based on the comparison of several adsorption equations, the experimental adsorption curves are evaluated by Hill equation and Kiselev equation, both having s-shape curves.

Hydrophobic zeolites with high Si/Al ratios selectively adsorb CFCs in the presence of water vapor. In addition, in a microwave irradiation CFCs in a CFCs-water mixture are selectively adsorbed on NaY zeolite.