

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 8 日現在

機関番号：81101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26450238

研究課題名(和文)メソ孔に立脚した気相用活性炭に関する研究

研究課題名(英文)Study on activated carbon for the vapor phase based on mesopore

研究代表者

廣瀬 孝(Hirose, Takashi)

地方独立行政法人青森県産業技術センター・工業部門・研究管理員

研究者番号：40556982

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、薬品担持率の異なる活性炭の比表面積、ミクロ孔容積等を調べ、悪臭除去試験した結果、以下のような知見を得た。

1) 比表面積およびミクロ孔容積は、担持率が高くなるに従って計算値との差は大きくなることが分かった。  
2) 担持率20%の比表面積およびミクロ孔容積は、アンモニア用に関して前処理温度の違いで値に差は生じなかったが、アセトアルデヒド用は値に差が生じた。3) ミクロ孔およびメソ孔容積分布は、担持率が高くなるに従って分布のピークは小さくなるが、特定の細孔が小さくなる等は確認されなかった。4) 低担持率ではりんご剪定枝活性炭の除去率は高かった。

研究成果の概要(英文)：In this work, a mixture of potassium hydroxide, phosphoric acid and 2-imidazolidinone was used as catalyst for the removal of acetic acid, ammonia and acetaldehyde via loading the reagent on activated carbon. The influence of reagent-loading on the surface area and pore properties of activated carbon was investigated with the expectation to apply them as air purifier or filters. The results show that both the surface area and pore properties vary obviously when the reagent-loading is high. With a reagent-loading of 20%, the specific surface area and micro-pore volume of the activated carbon change with the pretreatment temperature for removing acetaldehyde despite an opposite situation for removing ammonia. The peaks corresponding to micro-pore and meso-pore volumes are smaller with a higher reagent-loading. However, the size decrease of specified micro-pore is not evidenced. Activated carbon from pruned apple branch of rate of reagent-loading had high removal rate.

研究分野：リサイクル工学

キーワード：活性炭 比表面積 細孔分布

1. 研究開始当初の背景

(1) 吸着媒 (活性炭やゼオライト等) とは粒子の内部に多数の空隙 (細孔) をもつ物質 (多孔体)<sup>1)</sup> である。細孔はその直径によって領域が異なり、国際純正・応用化学連合 (International Union of Pure and Applied Chemistry、以下: IUPAC) は直径 2nm 以下をミクロ孔、2~50nm をメソ孔、50nm 以上をマクロ孔<sup>2)</sup> と定めている。それぞれの区分の細孔は役割が異なり、その分布は用途に適応した設計がなされ、一般的に、ミクロ孔域に細孔の分布が集中している活性炭 (以下: ミクロ孔活性炭) は気相用、メソ孔域に細孔が広く分布している活性炭 (以下: メソ孔活性炭) は液相用<sup>3)</sup> と位置づけられている。また、鈴木らは、水酸化カリウム担持量と窒素氧化物吸着物性との関係性を評価し、担持量が多くなると吸着速度が小さくなった理由として、細孔が塞がれて表面積が減少するため<sup>4)</sup> と記述しているが、担持活性炭の具体的な物性解析等は行っておらず、その根拠は推測の域を脱していないのが現状である。

(2) 木材中の微量元素は、シュウ酸塩、炭酸塩またはその他の塩等の微量元素化合物として存在している。申請代表者らは、これが自然の状態では原料に含有していれば、メソ孔を多く発現した活性炭を得られる可能性が高まると予測し、幹の数倍の微量元素を含有している木材の「枝」に着目、その中で国内において最も大量に廃棄されているりんごの果樹園管理のために切られた枝 (以下: りんご剪定枝) およびスギ (幹部) を原料とした活性炭の細孔物性を比較した。その結果、「枝」を原料とすることでメソ孔活性炭の調製が可能であることを見出した<sup>5)</sup>。これは、賦活時の微量元素による触媒効果や微量元素由来の炭酸塩に含まれる CO<sub>2</sub> ガスと炭素質との反応等、ガス化反応が促進した等微量元素がメソ孔の発現に大きく寄与したためと考えられた<sup>6) 7)</sup>。また、りんご剪定枝を原料としたメソ孔活性炭およびミクロ孔活性炭を吸着媒とし、薬品を担持したものをを用いて空気清浄機用フィルタを試作、社団法人日本電気工業会 JEM1467 (「家庭用空気清浄機」) に準じて対象ガス (酢酸、アンモニア、アセトアルデヒド) の吸着速度に関して比較したところ、全てのガスにおいてメソ孔活性炭の方が大きい傾向<sup>8) 9)</sup> を示した。

上述した通り、空気清浄機等の気相を対象とする場合、吸着媒としてミクロ孔活性炭を用いることが一般的であり、それ故に気相を対象とした担持活性炭の研究において、ミクロ孔活性炭が何の疑いもなく用いられてきた。しかし申請代表者らのこれまでの研究および本申請内容であるメソ孔に立脚した薬品担持活性炭の細孔物性と吸着速度との関係の究明によって、高い能力を有するメソ孔に立脚した気相用活性炭が創製できるのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究はメソ孔に立脚した気相用活性炭に関する研究に関するものである。研究代表者らは、既往の研究においてメソ孔域に細孔が広く分布しているりんご剪定枝活性炭およびミクロ孔活性炭に薬品を担持し、空気清浄機用活性炭としての評価を行った。その結果、全ての測定対象ガス (酢酸、アンモニア、アセトアルデヒド) に対してメソ孔域に細孔が広く分布している活性炭の方が大きい吸着速度を示す可能性が示唆された。

そこでメソ孔に立脚した薬品担持活性炭の細孔物性と吸着速度との関係性を調べることで最適な条件を見出し、空気清浄機用等活性炭の開発を目的とする、これまでの気相用活性炭とは異なる新たなアプローチを行う。

3. 研究の方法

(1) 吸着媒としてメソ孔活性炭 (クラレケミカル社製、クラレコール GLC10/30) を電動ふるい (伊藤製作所社製) で分級した粒径範囲 0.5~1mm のものおよびミクロ孔活性炭 (クラレケミカル社製、クラレコール 2GG) ペレット状のりんご剪定枝活性炭を用いた。担持薬剤は酢酸用として水酸化カリウム (関東化学社製、試薬特級)、アンモニア用としてリン酸 (関東化学社製、試薬特級)、アセトアルデヒド用としてエチレン尿素 (関東化学社製、試薬鹿 1 級) とリン酸 (関東化学社製、試薬特級) を用い、まず表 1 に示した通り、それぞれの担持薬品の水溶液を調製した。次に活性炭 30g をポットミキサー (AS ONE 社製) に投入、Hi にて回転しながら、表 1 に示した担持率 5%、10%、15%、20% となるよう水溶液を噴霧した。その後、5 分回転し、ステンレス製のバットに広げ、105℃、24 時間乾燥したものを担持活性炭とし、メソ孔活性炭の担持率が小さな順に A1、A2、A3、A4、りんご剪定枝活性炭が B1、B2、B3、B4 とした。

表 1 担持活性炭の調製条件

対象ガス	薬剤	割合	水と薬品との割合	担持率 (wt%)
酢酸	水酸化カリウム	-	1:2	5 10 15 20
アンモニア	リン酸	-	1:1	5 10 15 20
アセトアルデヒド	エチレン尿素 リン酸	3 1	1:1.7	5 10 15 20

(2) 前処理温度の検討はメソ孔活性炭を用いて行った。活性炭の比表面積、細孔容積および分布は、比表面積/細孔分布測定装置 (ミクロトラックベル社製、BELSORP-mini) を用いて表 2 のような温度にて、減圧しながら 5 時間前処理し、-196℃での窒素吸脱着等温線を測定、BET 法により比表面積: S (m<sup>2</sup>/g)、MP 法によりミクロ孔容積: V<sub>micro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)、BJH 法によりメソ孔容積: V<sub>meso</sub> (cm<sup>3</sup>/g)、t-プロット法により外表面積: ES (m<sup>2</sup>/g) を算出し

た。無担持、250 ・5 時間前処理した活性炭を Blank とした。また MP 法によりミクロ孔分布およびBJH 法によりメソ孔容積分布を算出した。更に前処理温度の異なる担持率 20% 活性炭の比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積、外表面積 n=3 の平均値に関して有意差検定 (P<0.05) を行った。

表 2 担持活性炭の調製条件

対象ガス	前処理温度(°C)			
酢酸	-	-	-	250
アンモニア	105	140	160	250
アセトアルデヒド	105	120	140	250

(3)除去性能は、日本電機工業会規格 JEM1467 に準じて測定し、式(1)より除去率：Rt (%) を算出した。試験は、各活性炭を表 3 の割合にて合計 14g をフィルタに投入、空気清浄機にセットし、1m<sup>3</sup>のアクリルボックス内でタバコ 5 本に火をつけ、8 分後の初期ガス濃度 Gf (ppm) および空気清浄をスタートした 10 分、20 分、30 分後の残存ガス濃度 Gm (ppm) を検知管 (ガステック社製、酢酸用 81L、アンモニア用 3L、アセトアルデヒド用 92L) にて測定、式(1)より求めた。

$$Rt = 100 - Gm / Gf \times 100 \quad (1)$$

表 3 フィルタの作製条件

対象ガス	条件1	条件2	条件3	条件4
酢酸	6	5	4	3
アンモニア	3	3.5	4	4.5
アセトアルデヒド	1	1.5	2	2.5

#### 4. 研究成果

(1)図 1、図 2 に異なる温度で前処理した活性炭の担持率と比表面積、ミクロ孔容積との関係を示した。計算値とは薬品を担持せず、250 で減圧しながら 5 時間前処理した活性炭の値を基として、それぞれの細孔物性から担持率分を差し引いて計算した値である。酢酸用において、比表面積およびミクロ孔容積は、担持率が高くなるに従って計算値との差が大きくなり、担持率 20% で計算値と比較して、比表面積 250m<sup>2</sup>/g 程度、ミクロ孔容積 0.15cm<sup>3</sup>/g 程度小さいことが分かった。一方、アンモニア用において、前処理温度が異なっても、それぞれの担持率で値に大きな差は確認されなかった。また担持率が高くなるに従って計算値との差が大きくなり、その差は酢酸用と同程度であることが分かった。アセトアルデヒド用において、前処理温度 140 以上では計算値に近い値を示したが、120 以

下では計算値との差が大きく、その差は酢酸用、アンモニア用と同程度であることが分かった。一方、メソ孔容積および外部表面積は、前処理温度や担持率の違いによって計算値と大きな差はなく、また酢酸用と同程度であることが分かった。これらの結果より、比表面積およびミクロ孔容積は前処理温度によって計算値との間に差を有するが、メソ孔容積および外部表面積に大きな差はないことが分かった。

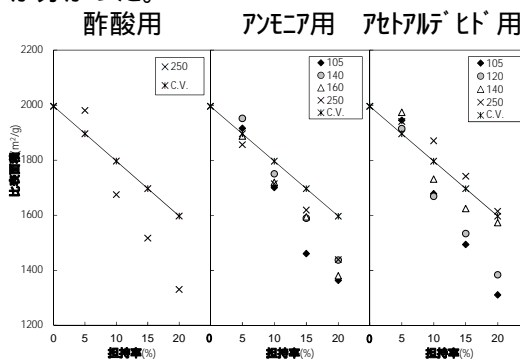


図 1 担持率の比表面積との関係

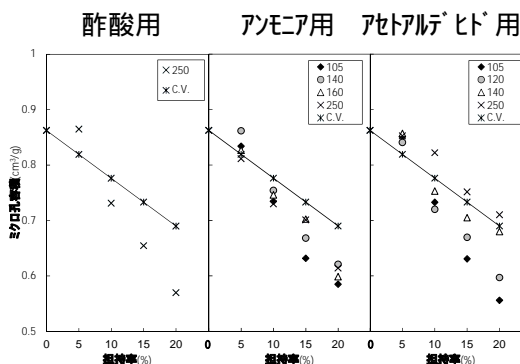


図 2 担持率のミクロ孔容積との関係

(2)上述の異なる温度で前処理した活性炭の細孔物性に関して詳しく検討した。具体的には、アンモニア用およびアセトアルデヒド用の担持率 20% 活性炭において、異なる前処理温度と比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積、外部表面積を求め、その値に対して有意差検定を行った。

図 3 に異なる前処理温度における比表面積を示した。アンモニア用では異なる温度でそれぞれの値に対して有意な差は確認されなかった。また計算値よりも低く、酢酸用と同程度の値を示した。それに対してアセトアルデヒド用では 105 と 250、120 と 250 との間に有意な差が確認された。また 105 と 120 は計算値よりも低く、酢酸と同等であるのに対して、140 と 250 は計算値とほぼ同等の値を示した。図 4 に異なる前処理温度におけるミクロ孔容積を示した。アンモニア用では比表面積と同様、異なる温度でそれぞれの値に対して有意な差は確認されなかった。また計算値よりも低く、酢酸用と同程度の値を示した。一方、アセトアルデヒド用

では 105 と 120、105 と 250、120 と 250 との間に有意な差が確認された。また比表面積と同様に 140 と 250 は計算値とほぼ同等の値を示した。一方、メソ孔容積および外部表面積は異なる温度においてそれぞれの値に有意な差は確認されなかった。また計算値や酢酸用とほぼ同等の値を示した。アセトアルデヒド用に関して比表面積は 105 および 120 との間に有意な差はなかったが、ミクロ孔容積において 105 と 120 の間に有意差があった。これらの結果より、平均値よりも低く、酢酸用と同等の値のものを適切な前処理温度と考え、本研究においては 105 を前処理温度として設定し、細孔分布を求めることとした。

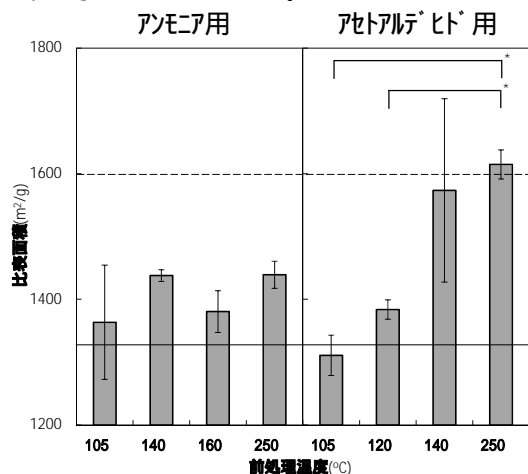


図3 各前処理温度における比表面積

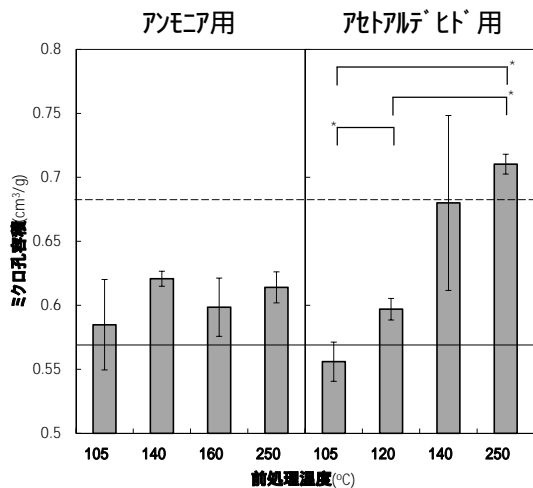


図4 各前処理温度におけるミクロ孔容積

(3) 酢酸用、アンモニア用、アセトアルデヒド用活性炭の分布はほぼ同様の結果となったため、一例としてアンモニア用活性炭にて議論することとした。図5に各担持率のミクロ孔分布を示した。担持率が高くなるに従って分布のピークは小さくなるが、特定の細孔が小さくなる等は確認されなかった。図6に各担持率のメソ孔容積分布を示した。ミクロ孔と同じく特定の細孔の位置が小さくなる等は確認されなかった。

リン酸の脱水温度は 150<sup>10)</sup>、アミンの融点は 135 (例: 尿素<sup>11)</sup>) である。アンモニア用において、前処理温度 105 および 140 ではリン酸、160 および 250 では脱水後の縮合リン酸<sup>10)</sup>が細孔内に存在することで図5に示した通り、ミクロ孔の減少だけではなく、ミクロ孔自体が塞さがれ、測定時における窒素吸着ができない箇所を生じる等の理由によって、図3および図4の結果となったと推察された。一方、アセトアルデヒド用において、前処理温度 105 および 120 ではアンモニア用と同様の挙動を示すのに対して、140 以上でエチレン尿素が融解する等変化し、細孔が塞がれ、窒素吸着ができない箇所等も少ないため、計算値に近い値となったと考えられた。また計算値とほぼ同等の値であったメソ孔容積や外部表面積は、図6に示した通り、メソ孔の減少はあるものの、それが塞がれ、測定時における窒素吸着ができない箇所が多くは生じなかったためと推察された。

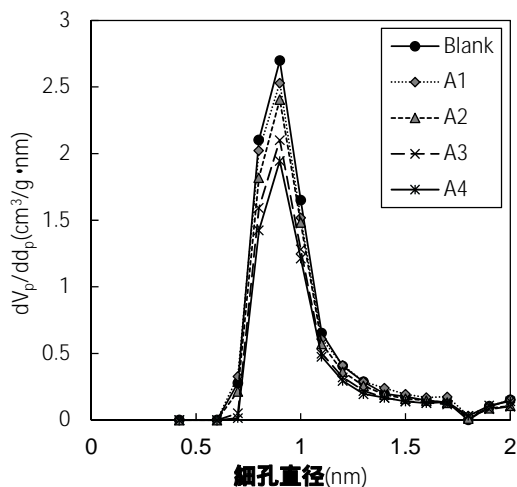


図5 メソ孔活性炭のミクロ孔分布

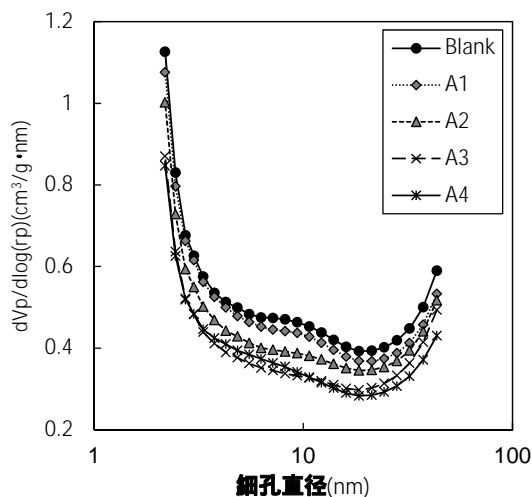


図6 メソ孔活性炭のメソ孔分布

図7、図8にりんご剪定枝活性炭のミクロ孔、メソ孔分布を示した。メソ孔活性炭と異なり、担持率の違いによってミクロ孔分布は異なった。一方、メソ孔分布はメソ孔活性炭と同様に一部が異なる等はなかったが、分布の形は異なった。

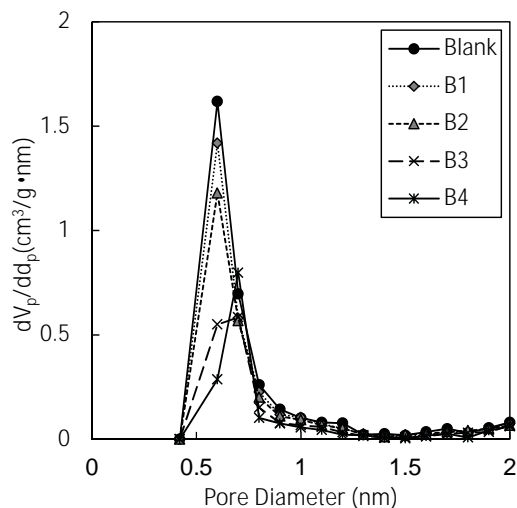


図7 りんご剪定枝活性炭のミクロ孔分布

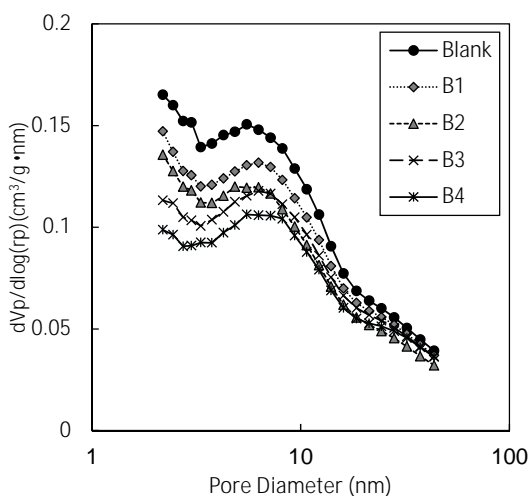


図8 りんご剪定枝活性炭のメソ孔分布

(4)図9、図10に担持率の異なる各フィルタの除去率を示した。担持率が低い場合、メソ孔活性炭よりもりんご剪定枝の方が除去率は大きかった。一方、担持率が高い場合、メソ孔活性炭の方が除去率は大きかった。これはりんご剪定枝の方が担持率が低いと外部表面積が小さく、相対的に4~10nmの細孔が多い(図6、図8)ため拡散しやすいこと、小さな範囲のミクロ孔が多く(図5、図7)吸着しやすいこと等が原因として考えられた。

本研究によってアンモニア用、アセトアルデヒド用の担持活性炭の前処理温度や細孔物性に関する知見を得ることができた。また、担持活性炭を用いた空気清浄機によるタバコ臭除去試験を行い、担持活性炭の比表面積や細孔分布等と除去性能との関係に関して明らかにすることができた。「きれいになる

のを実感」できるよう、臭速度が高い等の機能を有した空気清浄機の開発を進める予定である。

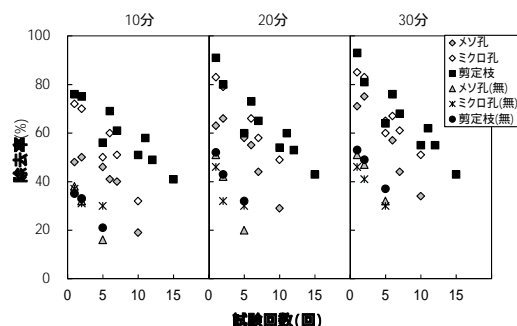


図9 タバコ臭除去試験(担持率5%)

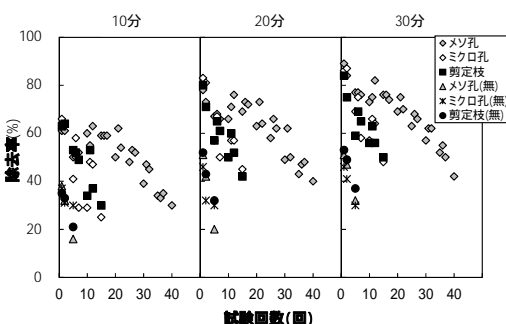


図10 タバコ臭除去試験(担持率20%)

<引用文献>

- 1)小野嘉夫、鈴木 勲:吸着の科学と応用、第2版、講談社サイエンティフィック、pp.1-2 (2005)
- 2)吉田弘之:多孔質吸着材ハンドブック、初版、フジ・テクノシステム、p20 (2005)
- 3)真田雄三、鈴木基之、藤元 薫:新版活性炭 基礎と応用、第8版、講談社サイエンティフィック、p21 (1997)
- 4)鈴木良延、梶間智明:気体吸着ケミカルフィルタの現況、空気清浄、Vol.31、No.3、pp.147-157(1993)
- 5)廣瀬 孝、菊地 徹、櫛引正剛:酸洗浄したりんご剪定枝由来活性炭の物性、木材学会誌、Vol.58、No.2、pp.63-68(2012)
- 6)廣瀬 孝、角田世治、櫛引正剛:りんご剪定枝由来活性炭の細孔物性に関する研究、素材物性学雑誌、Vol.25、(No1/2)、pp.1-4(2013)
- 7)廣瀬 孝、櫛引正剛:りんご剪定枝から調製した炭素化物の吸湿物性に及ぼす炭素化温度の影響、木材学会誌、Vol.57、No.3、pp.136-142(2011)
- 8)廣瀬 孝、櫛引正剛:担持活性炭の製造方法、担持活性炭、およびそれを用いたフィルタ(特願2012-189521)
- 9)廣瀬 孝、櫛引正剛:りんご剪定枝由来活性炭を用いた脱臭用フィルタの物性、木材学会誌、Vol.59、No.6、pp.391-397(2013)
- 10)ラサ工業株式会社:製品安全シート、<http://www.naitoh.co.jp/msds/msds-092020.html>(2017)

1 1 ) 長倉三郎他：“理化学辞典”、p1009  
(1998)

5 . 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に  
は下線)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：活性炭製造方法  
発明者：廣瀬 孝  
権利者：地方独立行政法人青森県産業技術  
センター  
種類：特許  
番号：特願 2017-040024 号  
出願年月日：平成 29 年 3 月 3 日  
国内外の別：国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

廣瀬 孝 (HIROSE, Takashi)  
地方独立行政法人青森県産業技術  
センター 工業総合研究所 研究管理員  
研究者番号：40556982