アスファルトを原料とする活性炭の製造(V) スルホン化剤の選定と最適前処理条件

— 1976 年 8 月 5 日 受理 —

丸 善 石 油 (株) 工藤一至, 寺田 清, 横川 晃
三戸岡憲之, 山本洋次郎
北海道工業開発試験所 石橋 一二

1. 結 言

アスファルトを原料として活性炭を製造するための固体炭材(以下、炭材と略称)を得る目的で、濃硫酸、発煙硫酸、無水硫酸などのスルホン化剤を用いて行なったアスファルトの前処理については、既に詳細に報告した^{2)~4)}。

これまでの実験結果から、アスファルトに対して同重量のスルホン化剤を用いたときの炭材の収率は、濃硫酸、25%-発煙硫酸、無水硫酸、60%-発煙硫酸の順に増加すること、またスルホン化剤との反応をハロゲン化炭化水素溶媒中に行なうと、炭材収率はさらに10 wt. % 程度増加することが明らかにされた。

炭材収率は、スルホン化剤中の無水硫酸の濃度に影響される。しかしながら、アスファルトに対して同重量のスルホン化剤を用いる場合には、無水硫酸よりもむしろ60%-発煙硫酸を用いるほうが炭材収率は高くなった⁴⁾。それゆえ、スルホン化剤中の無水硫酸濃度が高いほど常に好ましいとはいいきれず、アスファルトの前処理に最適な無水硫酸濃度が存在するように思われた。

そこで、本報では、無水硫酸濃度が炭材収率に対していかなる影響を及ぼすかを検討し、炭材が最も高収率で得られる無水硫酸濃度を見だし、併せて最も効果的なスルホン化剤を選択しようと考えた。

最適スルホン化剤を決定し得たならば、さらにこれを用いての炭材の最適製造条件をは握するために、スルホン化剤使用量、溶媒の種類と使用量、反応の温度と時間、スルホン化剤の滴下開始温度と滴下時間、溶媒の蒸留による回収時間などが炭材の収率、さらには炭材の賦活結果に及ぼす影響についても検討することとした。

2. スルホン化剤の選定

2.1 前処理装置

前報⁴⁾の Fig.7(2)と同様の装置を使用した。

2.2 試料および試薬

既報^{1)~4)}で用いたものと同質の PDA (プロパン脱歴法アスファルト)を用いた。硫酸および発煙硫酸は、それぞれ試薬1級相当品を用いた。なお、発煙硫酸中の無水硫酸の濃度は60wt. % 以上とした。

溶媒としては、特級1,1,2-トリクロルエタン (b.p. 113.5℃, 純度 91.7 wt. %) を使用した。

2.3 PDA のスルホン化と後処理

2.3.1 PDA のスルホン化

破碎した PDA 50g を反応器に秤取し、これに 500 g の1,1,2-トリクロルエタンを加え、十分に攪拌して均一な溶液とした。これにさらに、濃硫酸 (96.8 wt. %) の計算量 (後述の SO₃ の最終濃度から逆算した量) を添加した。

一方、無水硫酸発生用フラスコに 60%-発煙硫酸を約 500g 秤取し、50~60℃ に加熱して γ 型無水硫酸 (沸点 44.8℃) を留出させ、これを凝縮させて得た液状無水硫酸を連続的に反応器中へ滴下した。無水硫酸の滴下は室温で開始し、滴下速度が一定になるように発煙硫酸の留出状態を調節した。添加した無水硫酸の絶対量は、蒸留前後の発煙硫酸量から求めた。

添加する硫酸および無水硫酸量は、スルホン化剤中の無水硫酸量が PDA とほぼ等量になるように予め計算してきめた。

なお、これらの混合操作によって得られるスルホン化剤中の遊離無水硫酸含有率は、式(1)によって計算した。

遊離無水硫酸含有率

$$= \left\{ \frac{A - \left(B \times 0.03 \times \frac{SO_3}{H_2O} \right)}{A + B} \right\} \times 100 (\text{wt. } \%) \cdots (1)$$

ここで、A : 滴下無水硫酸量 (g)

B : 滴下硫酸量 (g)

SO₃, H₂O : 分子量 (g/mol)

を意味する。

無水硫酸の滴下終了時には、発熱反応のために反応容器内は約 60℃ に達する。滴下を開始してから 60 分間、そのまま 60℃ に保って反応を終了させた。

反応に伴って発生する亜硫酸ガス、未反応の無水硫酸などの酸性ガスは、水酸化ナトリウム水溶液に吸収させ、反応終了後、滴定によって酸量を求め、これを分解酸量および未反応酸量として取り扱った。

2.3.2 炭材の後処理

所定の反応時間が経過した後、反応器の温度を 110～116℃ に昇温し、溶媒 1,1,2-トリクロエタンを約 120 分間蒸留して回収した。溶媒留去後、反応器を室温まで冷却し、反応器の内容物を十分に水洗したのち、ろ過、乾燥して炭材を得た。回収した溶媒および炭材の洗液について中和滴定を行ない、それぞれに含まれる酸量を求めた。

2.4 考察

2.4.1 スルホン化剤の PDA 処理能力の定量化

スルホン化剤を比較すると、濃硫酸、25% 発煙硫酸、無水硫酸、60%-発煙硫酸の順に生成炭材の収率が增大する傾向にあることは、既にのべたが^{2)~4)}、この炭材収率はスルホン化剤の使用量によっても影響を受けるから、同量の酸を用いて処理した場合の結果を比較したほうが一層正確である。しかしながら、最適スルホン化剤を選択するにあたり、酸の使用量に関係なく、酸の種類が炭材収率に及ぼす影響を普遍的かつ定量的に表わす方式を見いだし得るならばきわめて有効であろうと考えた。

いま、反応の程度による差は一応考慮外として、硫酸、発煙硫酸あるいは無水硫酸いずれの場合にも反応に与かる化学種は同じと考え、また同様の反応機構に

よって PDA が処理され、炭材が生成するものと仮定する。そして、反応に関与する化学種が無水硫酸であるとすれば、酸量の違いはスルホン化剤中の無水硫酸の含有量の違いにほかならず、含有量が多いほど PDA はよく処理され、生成炭材の収率は増大すると考えてよい。とすれば、任意のスルホン化剤について生成炭材の収率とスルホン化剤中の無水硫酸量との関係を求め、そこに相関性を見いだし得るならば、それはスルホン化剤が有する PDA の処理能力を示す一つの指標と見なすことができよう。

Table 1 に、使用したスルホン化剤中の無水硫酸量と生成炭材の収率（実際には、炭材収率-100wt.%）との関係を求め、その他の関係データとともに一括して示した。表中の k は、スルホン化剤中の全無水硫酸が炭材の収率向上に及ぼす効果を示すもので、これは式(2)によって算出した。

$$k = \frac{\text{炭材収率} - 100}{\text{スルホン化剤中の全 SO}_3 \text{ (重量比, 対 PDA)}} \cdots (2)$$

すなわち、 k の値は PDA 単位重量あたりに使用したスルホン化剤中の SO_3 に対する炭材の生成量（収量増加分）を意味している。

k の値を比較すると、スルホン化剤の種類ごとに、ほぼ同じ値になることがわかる。すなわち、スルホン化剤の種類、換言すればスルホン化剤中の無水硫酸含有率がきまれば、 k の値は反応に使用した遊離無水硫酸の絶対量とはほぼ無関係に定まってくる。したがって、スルホン化剤の PDA 処理能力は、この k の値でおおよそ握できるものと考えられる。

2.4.2 各種スルホン化剤の PDA 処理能力

実験結果をもとに、式(2)を用いて k の値を算出し、これをスルホン化剤の遊離無水硫酸含有率に対してプ

Table 1 The influence of the pretreatment reagent on the yield of char

Pretreatment reagent (P.R.)	Quantity of P.R. (wt. ratio to PDA)			free SO_3 (wt.%)	$\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3$ (—)	Solvent (wt. ratio to PDA)	Yield of char (wt.%)	k-value (See equation(2))
	SO_3 (—)	pure H_2SO_4 (—)	SO_3 in P.R. (—)					
96.8%- H_2SO_4	—	0.97	0.79	-13	0.23	10	109	11
	—	2.91	2.38	-13	0.23	10	115	6
25%-Oleum	0.25	0.75	0.86	25	0.16	10	120	23
	0.50	1.50	1.72	25	0.16	10	131	18
60%-Oleum	0.60	0.40	0.93	60	0.08	10	136	39
	1.80	1.20	2.79	60	0.08	10	198	35
Sulfuric (G) anhydride (L)	0.75	—	0.75	100	0	10	118	24
	1.53	—	1.53	100	0	10	130	20

Fig. 1 The correlation between the content of free SO₃ and k-value

ロットした結果を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 から、スルホン化剤中の遊離無水硫酸含有率が增大するとともに、 k の値は大きくなるが、60~80 wt. % 付近で最大となり、それよりもさらに無水硫酸含有率の高いスルホン化剤では逆に k の値は小さくなることからわかる。 k の値がこのような変化を示すことの明確な理由付けはできないが、この傾向をスルホン化剤中の水の含有率とともに考えるならば、水分が全く存在しない場合よりも多少存在した方が PDA の前処理には好ましいように思われる。少量の水素イオンが反応の促進に関与していることが考えられる。

以上の結果から、60~80wt. % 発煙硫酸をスルホン化剤として用いるならば、最少量のスルホン化剤で効果的に炭材を製造し得ることがわかる。きわめて定性的であるが、遊離無水硫酸の含有率が 60~80wt. % の範囲では、無水硫酸含有率が高くなるほど、生成炭材は粉状となりがちで、粒状炭の生成が少なくなる。さらに、60~80wt. % の範囲において 1 つの無水硫酸濃度を選定するとすれば、無水硫酸含有率 60 wt. % 付近が最も好ましいといえる。しかも、この濃度であれば、酸は室温でも液状であるので取り扱いが容易という利点がある。

3. アスファルトの前処理条件

3.1 前処理装置

前報⁴⁾の Fig. 1 と同様の装置を用いた。

3.2 賦活装置⁵⁾

Fig. 2 に流動賦活装置の概略を示した、反応管は、外径 40mmφ、長さ 700mm の石英ガラス製である。反応管の下端より 250mm の位置にガス分散板(孔径 0.4mmφ、孔数100個)を取り付けた。ここで炭材は

Fig. 2 Experimental apparatus for activation

流動層を形成する。

3.3 試料および試薬

3.3.1 アスファルト

2.2 記載のアスファルトと同様である。

3.3.2 発煙硫酸

2.2 記載の 60%-発煙硫酸を使用した。

3.3.3 溶媒

溶媒として次のハロゲン化炭化水素を用いた。

- 1) ジクロロメタン 試薬 1 級
- 2) クロロホルム 試薬特級
- 3) 1,1,1-トリクロロエタン 試薬特級
- 4) 1,1,2-トリクロロエタン 試薬特級
- 5) パークロロエチレン 試薬特級

3.3.4 賦活用炭材

各種炭材製造条件下で得た炭材を破碎し、粒子径 24~32mesh に調整したものを試料した。

3.4 PDA の前処理と生成炭材の後処理

3.4.1 PDA の前処理

破碎した PDA 50g を反応器に秤取し、これに對 PDA 2 倍 (重量) の溶媒を加えてよくかきまぜ、均一な溶液とした。所定の酸滴下温度 (室温~90℃) に反応器を加熱し、攪拌しながら PDA に対し 0.3~2.0

倍 (重量) の 60%-発煙硫酸を徐々に滴下した。酸の滴下開始後、まもなく反応器の温度は上昇するが、反応器を所定の酸滴下温度に保ち、5~30分で酸の全量の滴下を終了した。酸の滴下終了後所定の反応温度 (40~100℃) まで昇温し、10~30分間反応させた。

反応に伴って発生する亜硫酸ガスや未反応無水硫酸などの酸性ガスは水酸化ナトリウム水溶液に吸収させ、反応終了後、滴定して酸量を求めた。これを分解酸量および未反応酸量として扱った。

3.4.2 生成炭材と溶媒および酸の分離

所定の反応時間を経過した後、反応器を溶媒の沸点まで昇温し、60~180分間 (長時間の場合は溶媒の還流を行なう) にわたって蒸留し、溶媒を回収した。次いで、反応器を室温まで冷却し、反応器の内容物すべてを水洗した。固体部分を十分に水洗、ろ過、乾燥して炭材 (スルホン化物) を得た。回収した溶媒および炭材の洗液について中和滴定を行ない、それぞれに含まれる酸量を求めた。

3.5 炭材の賦活

粒子径 24~32mesh の炭材約 20g を秤取し、流動賦活装置の反応管上部から投入した。一方、炉の下部から約 10cm/s の流速で窒素ガスを流し、昇温を始め、所定の 850℃ に達したとき、窒素ガスを水蒸気に切り換え、30分間賦活した。所定の賦活時間を経過した後、系内を窒素ガスに置き換え、室温まで冷却した。

3.6 考察

3.6.1 溶媒の種類

濃硫酸をスルホン化剤としたとき溶媒としてハロゲン化炭化水素を用いることが好ましく、それらのうちでも反応温度との関係から 1,1,2-トリクロルエタンが最も適当であることは前述のとおりである⁹⁾。しかしながら、1,1,2-トリクロルエタンの工業的生産はほとんど行なわれず、1,1,1-トリクロルエタンおよびパークロルエチレンの製造過程で少量副生するにすぎない。

そこで、60%-発煙硫酸を取り扱うにあたり、コストの一層低いハロゲン化炭化水素溶媒を選定したいと考え、沸点を異にする 5 種類の溶媒——ジクロルメタン (b.p. 41℃)、クロロホルム (b.p. 61.2℃)、1,1,1-トリクロルエタン (b.p. 74.1℃)、1,1,2-トリクロルエタン (b.p. 113.5℃) およびパークロルエチレン (b.p. 120.8℃)——の適性を比較検討した。

実験結果を総合的に考察すると、反応温度が溶媒の沸点によって制限されるために、沸点の高い溶媒を用

いた場合に比較的炭材の収率が高くなる傾向が認められ、この点からはパークロルエチレンが最も適当な溶媒であることがわかった。ジクロルメタン、クロロホルム、1,1,1-トリクロルエチレンなどの低沸点溶媒の場合でも、反応の遂行は可能である。しかしながら、生成する炭材粒子の形状あるいは硬さは不十分であって、粉化し易いかまたはきわめて弱い塊状炭材が生成される傾向が認められた。この点に関しては、1,1,2-トリクロルエタンがすぐれ、一方、パークロルエチレンは炭材の粒状化という点でやや難点があるが、炭材の収率が高いという長所がある。よって、この 2 種類の溶媒につきさらに詳しく比較実験を行なった。

3.6.2 酸量の影響

PDA に対して 0.2~2.0 倍 (重量) の 60%-発煙硫酸を用いて PDA を処理し、炭材の収率、賦活収率などを調べた。

炭材の収率に及ぼす酸量の影響は顕著である。Fig. 3 に示されるように、酸の使用量の増加とともに炭材の収率はほぼ直線的に増加する。

生成した炭材が賦活可能か否かも、反応に用いた酸量によって影響を受ける。Fig. 3 から明らかなように、酸量が 0.7 倍 (重量) 以下であるときは、生成炭材は流動賦活炉内で、熱軟化、溶融、固化を起こし、賦活は不可能となる。一方、1.0 倍 (重量) 以上の酸

Solvent / PDA = 10.0 by wt.
Production of char — 70°C, 70 min.
Activation of char — 850°C, 30 min.

Fig. 3 The influence of 60%-oleum on the yield of char or activated carbon

量を用いれば、生成炭材は流動賦活が可能であり、この場合には酸量の増加に伴って賦活収率も増大する傾向が認められた。

上述の傾向は、1,1,2-トリクロロエタン、パークロロエチレンいずれの場合にも同様に認められた。かくて、賦活可能な炭材を得るには、少なくとも PDA に対し1.0倍 (重量) 以上の 60%-発煙硫酸を用いてスルホン化処理を行なうことが必要と結論される。なお、製品活性炭の比表面積は、1.5 倍 (重量) の酸量を用いて得た炭材の場合にやや大きな値を示した。このように、スルホン化剤としての酸量を多くすることによって炭材収率の向上が計られ、物性面でも良質の活性炭を収率よく製造することができるが、製造コストに占める酸の割合を考えると、収率および性能の面から一応満足できる活性炭を得るために適当かつ最少の酸量は、PDA に対し1.0~1.5 倍 (重量) であるといえる。

3.6.3 溶媒量の影響

パークロロエチレンについては対 PDA 2~10 倍 (重量)、また1,1,2-トリクロロエタンについては同じく 5~10 倍 (重量) の溶媒量を用いて、炭材収率あるいは賦活収率に及ぼす溶媒量の影響を調べたが、その結果を Fig.4 に示した。

溶媒使用量が多くなると炭材収率はやや高くなる傾向を示している。特に、1,1,2-トリクロロエタンの場合には、炭材収率のみでなく、粒状炭材の生成が顕著となり、しかも生成物の硬度が大きいう得点がある。

溶媒量が少ない場合の炭材は、塊状であったり、極度に粉末であることが多く、たとえ粒状を呈する場合

Fig. 4 The influence of solvent on the yield of char or activated carbon

でも著しくぜい弱であって、賦活用炭材となり得ないものであった。

以上によって、炭材の製造に必要な溶媒量は少なくとも PDA に対し7~10倍 (重量) であろうと判断した。

3.6.4 反応温度および時間の影響

溶媒としてパークロロエチレンもしくは1,1,2-トリクロロエタンを用い所定量のスルホン化剤を滴下したものの、70~100°C の範囲内にある所定温度に約70分間保って反応を行なわせ、炭材の収率および賦活収率に及ぼす反応温度の影響を調べた。それらの結果を Fig.5 に示した。

反応温度が高くなるにつれて、上記のいずれの溶媒を用いた場合にも、炭材の収率はわずかながら高まる傾向を示した。しかしながら、この傾向は実験範囲では PDA の前処理温度として最適な温度を指定できるほど有意ではなく、いずれの温度を採用しても、炭材は PDA に対しておよそ 115~120wt.% の収率で生成することがわかった。

次に、パークロロエチレンを溶媒として、炭材の収率および賦活収率に及ぼす PDA スルホン化時間の影響を調べ、その結果を Fig.6 に示した。

所定のスルホン化時間が経過した後、引き続き溶媒

Fig. 5 The influence of pretreatment temperature on the yield of char or activated carbon

60% oleum / PDA = 1.0 by wt.
Solvent / PDA = 10.0 by wt.
Production of char — 70°C
Activation of char — 850°C, 30 min.

Fig. 6 The influence of the pretreatment period on the yield of char or activated carbon

を蒸留するため、約90分間反応器を溶媒の沸点に加熱した。蒸留操作へ移行するときに反応が完結しているわけではなく、溶媒の蒸留中も反応の進行が考えられる。Fig. 6 は、留出開始までの溶媒が一定量存在すると思われる時間をスルホン化時間として、収率の変化を追跡したものである。

炭材収率は、スルホン化時間60～80分ではほぼ最大の115wt.% (対 PDA) を示し、一方賦活収率は一定値30wt.% を示している。スルホン化時間は、スルホン化反応の直接的な推進因子ではないので、スルホン化温度ほどに重要な意味をもたないかも知れないが、生成炭材の粒状化に与える影響は大きいと思われる。経験的に、炭材の粒状化がほどよく進行するには60～90分間を必要とすることが知られた。1,1,2-トリクロルエタンを溶媒とした場合も同様であった。

3.6.5 酸滴下開始温度および時間の影響

60%-発煙硫酸の滴下開始温度 (室温, 50, 70 および 90°C) が炭材の収率にどのような影響を及ぼすかを調べ、その結果を Fig. 7 に示した。

室温下で酸を滴下した場合の炭材収率は約 120wt.% であり、滴下開始温度が高くなるとそれよりも 5 wt.% ほど収率が低くなることがわかった。その理由は明らかではないが、操作の容易な点からいっても酸の滴下は室温が好ましく思われる。

酸滴下を室温下で行なうことにして、その滴下時間

60%-oleum / PDA = 1.0 by wt.
Solvent / PDA = 10.0 by wt.
Production of char — 70°C, 70 min.
Period of addition of acid — 20 min.

Fig. 7 The influence of the starting temperature for pretreatment of PDA on the yield of char

60%-oleum / PDA = 1.0 by wt.
Solvent / PDA = 10.0 by wt.
Production of char — 70°C, 70 min.
Activation of char — 850°C, 30 min.

Fig. 8 The influence of the adding period of 60%-oleum on the yield of char or activated carbon

が炭材収率に及ぼす影響について検討した。Fig. 8 にはパークロルエチレンを溶媒として室温で PDA に対し 1 倍 (重量) の 60%-発煙硫酸を滴下する場合の時

60% oleum / PDA = 1.0 by wt.
Solvent / PDA = 10.0 by wt.
Production of char — 70°C, 70 min.

Fig. 9 The influence of the recovering period of solvent on the yield of char

Table 2 Optimum conditions for char production

	Perchloroethylene	1,1,2-Trichloroethane
Wt. ratio of solv. vs. PDA	7~10	7~10
Acid	60%-oleum	60%-oleum
Wt. ratio of acid vs. PDA	1.0~1.5	1.0~1.5
Starting temp. for pretreatment of PDA	Room temp.	Room temp.
Period of addition of acid	20~30 min. / 50g	20~30 min. / 50g
Pretreatment temp. of PDA	70~100 °C	70~100 °C
Pretreatment period of PDA	60~90 min.	60~90 min.
Recovering temp. of solvent	120~130 °C	115~125 °C
Recovering period of solvent	60~90 min.	60~90 min.

間と炭材収率の関係を示した。

滴下時間の炭材収率への影響はきわめて小さいと見ることができる。しかしながら、発煙硫酸の滴下時間を極度に短くすることは、反応器内で局部的に反応が進行するなど、不利な影響をもたらす場合もあると考え、むしろ比較的徐々に反応を進めるのに適当な酸滴下時間として20~30分を選定した。

3.6.6 溶媒回収時間の影響

所定のスルホン化時間を経過した後、さらに溶媒を回収するに要する時間が炭材収率に影響を及ぼすか

否かを調べ、その結果を Fig. 9 に示した。

蒸留による溶媒の回収時間が長くなると、炭材の収率は多少低下するようである。ことに溶媒回収時間が180分の場合には、炭材収率の著しい低下が認められた。したがって、120分以内の、比較的短時間のうちに溶媒を回収することが望ましく、回収率—回収時間の関係から判断して60~90分が適当と考えられた。

3.6.7 炭材の最適製造条件

以上、炭材収率および賦活収率に及ぼす炭材製造時の諸因子の影響を検討し、考察した結果、PDA に60%-発煙硫酸を作用させて容易に賦活できる粒状炭材を収率約120~130wt.%(対PDA)で得るための最適条件として Table 2 のような一連の組合せ条件を得た。

4. 結 言

アスファルト前処理剤としての発煙硫酸中の無水硫酸濃度が炭材収率に及ぼす影響を及ぼすかを検討し、60%-発煙硫酸が前処理剤として適当であることを明らかにした。すなわち、アスファルト前処理剤中の無水硫酸濃度が炭材収率に及ぼす影響を示す尺度として、無水硫酸単位重量当たりの収率の伸び率を算出した。その結果、無水硫酸濃度が増大するに従って炭材収率は高まり、無水硫酸濃度60~80wt. %付近で最大となることが分った。したがって、アスファルトの前処理に効果的なのは60~80wt. % 発煙硫酸ということになるが、炭材収率のみならず、炭材の形状および硬さ、発煙硫酸の凝固点(したがって取り扱い性)などをも併せ考慮すれば、60%-発煙硫酸がもっとも適当と考えられた。

次に、60%-発煙硫酸による賦活可能炭材の製造において、炭材の収率ならびに賦活収率に及ぼすアスファルト前処理条件の影響を検討し、炭材製造のための最適条件を総括した。

文 献

- 1) 工藤一至ほか, 燃協誌, **55** (593) 749 (1976)
- 2) " " **55** (593) 756 (1976)
- 3) " " **55** (593) 760 (1976)
- 4) " " **55** (594) 849 (1976)
- 5) 三井茂夫ほか, 北海道工業開発試験所報告 No. 8 (1973)

Manufacturing Process of Activated Carbon from Asphalt (V) Selection of Sulfonation Reagents and Optimum Condition for Sulfonation of Asphalt

by Kazuyoshi Kudo, Kiyoshi Terada, Akira Yokogawa, Mitsuyuki Mitooka, Yojiro Yamamoto and Katsuji Ishibashi* (Maruzen Oil Co., Ltd., *Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)

SYNOPSIS;—This paper describes the selection of sulfonation reagents and the optimum condition for sulfonation of asphalt.

The influence of the content of SO_3 , which was contained in sulfonation reagents, on the yield of char was investigated with the increasing rate of yield of char per unit weight of SO_3 .

It was recognized that the yield of char increased gradually with the content of SO_3 and reached the maximum value at about 60~80wt. % SO_3 .

It was found that the utilization of 60wt. %-oleum was more effective for sulfonation after general consideration of the yield of char, its shapes, its hardness, freezing point of sulfonation reagents etc. Furthermore, the optimum condition to produce non-caking char by 60wt. %-oleum became evident after the detailed consideration of various conditions for sulfonation of asphalt which influenced on the yield of char or activated carbon.