アスファルトを原料とする活性炭の製造(XIII)

賦活工程における発生ガス組成および物質収支

— 1976年11月17日受理 —

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

1. 緒 言

一般に水蒸気による炭材の賦活は、炭材中の炭素が高温下で水蒸気と反応して水素および一酸化炭素を発生する水性ガス反応を主反応として進行する。

著者らがアスファルトを発煙硫酸などで前処理して得た炭材は、10～13wt% の硫黄を含むが¹⁾²⁾、全硫黄分のうち 50～60wt% (対炭材 5～8wt% に相当する) は発煙硫酸などによる前処理によって導入され、炭材中に主としてスルホン基として存在する硫黄であり¹⁾、残余が原料アスファルトに由来するものであると推定された。また、これらの硫黄は賦活過程で、それぞれ亜硫酸ガスおよび硫化水素の形で放出されることがほぼ明らかにされた。

本報では、賦活工程における発生ガス組成を明らかにすることを主たる目的として、賦活工程におけるガスの発生量およびガス組成について調べ、さらにこれらの結果を基に賦活工程の物質収支を明らかにすることができたので、これらについて報告する。

2. 実 験

2.1 流動賦活装置

第I報の Fig. 2³⁾または第V報の Fig. 2⁴⁾に示した

外径 40mmφ、長さ 700mm の石英ガラス製反応管を用いた。反応管下端より 250mm の位置にガス分散板(孔径 0.4mmφ、孔数100個)があり、ここで賦活用炭材は流動層を形成する。

2.2 賦活用炭材

第IV報²⁾で得た炭材を 24～32 メッシュに破碎・篩分して用いた。炭材の調製条件は次のとおりである。

前処理剤: 25% 発煙硫酸を対 PDA 2 倍量(重量, 以下同様)

溶 媒: 1,1,2-トリクロロエタンを対 PDA 10 倍量

反応温度: 113～116℃

反応時間: 3 時間

なお、PDA とはプロパン脱圧法 アスファルトを意味する。

2.3 賦 活

前報⁵⁾ 2.3 項と同様に、賦活温度 850℃ で30分間水蒸気賦活した。

2.4 ガス分析

2.4.1 ガスおよび炭化水素類の分析

水素、酸素、窒素一酸化炭素および C₁～C₄ の炭化

Table 1 Conditions for measurements

	Analysis of H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO & CH ₄	Analysis of hydrocarbons C ₁ ～C ₄
Apparatus	HITACHI, K-23 TYPE	HITACHI, 063 TYPE
Packed material	Molecularsieve 5A, 60～80mesh	Porapak-Q, 60～80mesh
Column	(0.1+2.0)m×3mmφ Stainless steel	2m×3mmφ Stainless steel
Column temp.	90℃	95℃
Carrier gas	Ar, 13ml/min	Ar, 35ml/min
Detector	TCD, 85mA	FID,
Amount of sample	0.5ml	0.5ml

* 中央研究所 埼玉県北葛飾郡幸手町権現堂 1134—2

**北海道札幌市豊平区東月寒 41—2

水素類はガスクロマトグラフ法によって分析した。分析条件を Table 1 に示す。

2.4.2 亜硫酸ガスの分析⁶⁾

賦活工程で生成したガスを冷却トラップにとおし、凝縮性物質（主として水分およびタール物質）を除去したのち、塩酸酸性ヨウ化カリウムでん粉溶液入りの 200ml 吸収びん 2 本に通し、それぞれをヨウ素酸カリウム標準溶液で滴定して亜硫酸ガスを定量した。

塩酸酸性ヨウ化カリウムでん粉溶液は、次のようにして調製した。まず、でん粉 4g を蒸留水 15ml に溶かし、沸騰水 150ml を加えて糊状とした。冷却後、ヨウ化カリウム 9g を加え、水で稀釈して 500ml とした。このヨウ化カリウムでん粉溶液 2ml に、塩酸 15ml に蒸留水を加えて 1000ml とした塩酸水溶液 65 ml を加えて調整した。また、ヨウ素酸カリウム標準溶液は、ヨウ素酸カリウム 0.420g を蒸留水に溶かして 1000ml としたものをを用いた。

上記の滴定法により、亜硫酸ガスとして排出される炭材中の硫黄 S (wt%) を式 (1) を用いて算出した。

$$S = \frac{(V - V_0) \times C}{W} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、V：滴定に要したヨウ素酸カリウム標準溶液

の量 (ml)

V_0 ：空試験に要したヨウ素酸カリウム標準溶液の量 (ml)

C：ヨウ素酸カリウム標準溶液 1ml と当量の硫黄量 = 31.4mg/ml

W：試量炭材重量 (mg)

2.4.3 硫化水素の検出

硫化水素用検知管を用いて、定性的に観察した。

3. 結果および考察

3.1 連続昇温によるガス発生状況

賦活温度 850℃ まで、加熱を途中で停止⁵⁾することなく連続昇温する場合の亜硫酸ガスおよび硫化水素の発生状況を、それぞれヨウ素酸カリウム滴定法および検知管法によって調べた。昇温速度は 7℃/min および 14℃/min の 2 の種類とした。

Fig. 1 には、賦活温度と発生亜硫酸ガスの滴定に要したヨウ素酸カリウムの量 (ml/min) の関係を、また、定性的に調べた硫化水素発生状況を示した。

Fig. 1 (1) は、昇温速度 14℃/min の場合の結果である。200℃ 付近から亜硫酸ガスの発生が認められ、温度上昇とともに発生が激しくなり、300～400℃ でピークに達した。以後、急激に発生量が減少し、600～850℃ ではきわめてわずかとなった。

850℃ で系内雰囲気を窒素から水蒸気に変え、賦活反応が始まったが、このとき再度亜硫酸ガスの発生が認められた。しかし、それは 300～400℃ における発生量と比較して著しく少なかった。

Fig. 1 (2) は、昇温速度 7℃/min の場合の結果である。昇温速度がおそいためにガス発生が遅れる、亜硫酸ガスの発生を示すピーク幅が多少広くなることの 2 点以外、Fig. 1 (1) とほぼ同じ傾向を示している。

昇温速度 14℃/min の場合に発生した亜硫酸ガスに対応する硫黄分は、賦活用炭材に対し 6.4wt% でこれは炭材中全硫黄分の約 60wt% に相当する。これはまた、PDA 中のスルホン化によって増加した硫黄分にはほぼ一致する。(Table 5 より算出)したがって、炭材中にスルホン基として存在する硫黄は、300～400℃ の昇温過程で大部分分解し、亜硫酸ガスとして排出されるものと推定される。

一方、硫化水素は、亜硫酸ガスの発生が減少しはじめる 400～500℃ において、一

Fig. 1 Evolution of SO₂ and H₂S

時的にその発生が認められるがやがて発生が止み、その後、賦活反応開始までほとんど発生がない。しかし、賦活反応が始まると再びその発生が顕著になる。硫化水素の発生は、昇温過程では炭材の熱分解に基づくものと考えられるが、賦活過程では還元性雰囲気により炭材中の硫黄が水素化され硫化水素として放出されるものと考えられる。

さきに述べたように、スルホン化によってアスファルト中に導入された硫黄は、大部分が亜硫酸ガスとして放出されるので、硫化水素として放出される硫黄は、原料アスファルトに含まれていた硫黄の一部と考えるのが至当であろう。

3.2 昇温一時停止を行なう場合のガス発生状況

前報⁵⁾において、炭材の熱分解反応が最も激しくなる400℃付近で昇温を30~60分間停止することが活性炭の製造上好ましいことを述べた。そこで本項では、この昇温一時停止の方法が亜硫酸ガスおよび硫化水素の発生にいかなる影響を及ぼすかを調べた。

Fig. 2に、850℃で30分間賦活する過程において、400℃で30分または60分間昇温を一時停止した場合の亜硫酸ガスおよび硫化水素の発生状況を示した。

亜硫酸ガスの発生は、400℃における昇温一時停止

の状態に移行する段階でピークとなり、昇温一時停止中はほとんど発生が見られなかった。昇温再開によって再び亜硫酸ガスが発生し、賦活段階(850℃到達後)においてもわずかながら、発生が認められた。

Fig. 2(1)の亜硫酸ガス発生ピークがFig. 2(2)よりも低温側にあるが、これは実験開始温度が高かったためと考えられる。いずれにしても、亜硫酸ガスの発生は、昇温一時停止時間によって著しく影響されることはないといえよう。

一方、硫化水素の発生を昇温速度14℃/minの場合(Fig. 2(2))で見てみると(7℃/minの場合は観察せず)、前項3.1の場合とほぼ同じ発生状況にあり、昇温一時停止の影響をほとんど受けないようである。400℃付近および850℃到達後の硫化水素の発生は、3.1項の場合と同様に昇温中は炭材の熱分解、賦活過程では水素化反応によるものと考えられる。

3.3 ガスの発生量およびその組成

炭材中の硫黄の大部分が昇温過程、賦活過程で亜硫酸ガスまたは硫化水素として放出されることがわかったので、亜硫酸ガスおよび硫化水素以外の全ガスの発生量と組成について調べた。

炭材の賦活条件はTable 2に一括して示した。

Table 2 Activation conditions

Heating rate	850/60 °C/min	
Heating method	Continuous	
Activation temp.	850°C	
Activation period	30min	
Char* (24~32mesh)	20g	
Atmos- phere	{Temp. raising step	N ₂
	{Activation step	Steam

* Carbonaceous product prior to activation

Fig. 2 Evolution of SO₂ and H₂S

賦活過程の発生ガスは、亜硫酸ガス、硫化水素および炭酸ガスを除いて、Table 3のような組成をもつ。850℃で流動化ガスを窒素から水蒸気に切り換える時点までの昇点段階では、メタンないしC₄までの各種炭化水素類の生成が見られ、炭材の熱分解反応が主として進行していることが推定された。この段階でのガスの主成分窒素は、もちろん流動化ガスに由来するものである。なお、昇温および賦活の段階における酸素、ならびに賦活段階における窒素は、

Table 3 Composition of gas in activation process (vol %)

Gas*	Temperature raising step			Activation step		
	Temp. of fluidized bed (°C)			Temp. of fluidized bed (°C)		
	305	565	800	850	850	850
	Heating period** (min)			Activation period*** (min)		
	15	35	55	10	20	30
H ₂	0.01	0.01	2.30	53.90	48.60	48.42
O ₂	0.60	2.43	1.56	1.91	2.01	2.10
N ₂	98.89	97.53	95.95	7.11	7.67	8.10
CO	0.28	trace	0.12	35.70	40.69	40.31
CH ₄	0.12	0.02	0.07	1.19	1.23	1.06
C ₂ H ₆	0.03	—	—	0.09	—	—
C ₂ H ₄	0.02	—	—	0.02	—	0.01
C ₃ H ₈	0.01	—	—	0.06	—	—
C ₃ H ₆	0.02	—	—	0.02	—	—
C ₄ -gas	0.02	—	—	—	—	—

* Exclusive of CO₂, SO₂ and H₂S

** The time required since heating was started

*** The time required since activation reaction at 850°C was started

主として試料ガス採取時の混入によるものと考えられる。

賦活過程のガス組成を見ると、賦活温度に近い昇温段階 (800~850°C) では、水素発生量が増加し、一方、炭化水素としては、メタン以外のものはほとんど含まれず、脱水素反応が盛んなことがうかがわれる。

850°C 到達以後の賦活段階では、ガス中の水素および一酸化炭素の濃度から、水性ガス反応の進行が顕著であることが判定された。

3.4 賦活工程の物質収支

これまでに得られた実験値から、賦活用炭材収率 131wt% (対 PDA)、850°C 熱処理炭材の収率 55wt%⁵⁾ (対炭材) および活性炭収率 30wt% (対炭材) を設定し、これら生成物の元素分析結果 (Table 4)、さらに賦活工程の全発生ガス量、亜硫酸ガス量などから、賦活工程の物質収支を計算した。その結果を Table 5 に示す。なお、PDA に含まれる窒素などの微量元素はすべて酸素の中に含めた。

炭材 20g は、昇温段階でその 45wt% (9g) を失う。このとき発生するガス量は 20.5l (25°C, 1 atm 以下同じ) であった (炭材流動化のために用いた窒素は除外した)。消耗した炭材中の硫黄、発生した亜硫酸ガスから逆算して求めた亜硫酸ガスに転化した硫黄などから、硫化水素に転化した硫黄の量を求めること

Table 4 Ultimate analysis of PDA, char and activated products (wt %)

	PDA*	Char**	Activation process	
			I ***	II ***
C	82.9	60.1	89.9	94.0
H	9.2	4.9	1.1	0.8
S	5.6	10.6	5.3	2.3
O	2.3	24.4	3.7	2.9

* Propane-deasphalted asphalt

** Carbonaceous product prior to activation

*** I Temperature raising step (850°C, 0 min)

II Activation step (850°C, 30min)

ができる。

すなわち、昇温段階では、亜硫酸ガスおよび硫化水素がそれぞれ 0.7l および 0.3l 発生し、炭化水素ガス、炭酸ガスなどを含むその他のガスは 19.5l (発生ガスの約 95vol% に相当する) 存在したことになる。

一方、賦活段階では、活性炭が 6g (対炭材 30wt%) 得られたから、5g の炭材を消費したことになり、このときのガス量は 15.0l であった。発生ガスについて、昇温段階と同じ手順で各成分の発生量を求めると、主として水素および一酸化炭素からなる、炭化水

Table 5 Material balance in activation process

	PDA 15.3g	Char* 20.0g	Temperature raising step			Activation step		
			Residual char 11.0g	Decomposed char 9.0g	Evolved gas**** 20.5l	Activated carbon 6.0g**	Consumed char 5.0g	Evolved gas**** 15.0l
C	12.68 g	12.02 g	9.89 g	2.13 g	Hydrocarbon gas, etc. 19.5l	5.65 g	4.24 g	H ₂ , CO, etc. 14.6l
H	1.41 g	0.98 g	0.12 g	0.86 g		0.05 g	0.07 g	
S	0.86 g	2.12 g	0.58 g	*** 1.54 g	$\left\{ \begin{array}{l} \text{to SO}_2 \\ 1.06 \text{ g} \\ \text{to H}_2\text{S} \\ 0.48 \text{ g} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2 : 0.7l \\ \text{H}_2\text{S} : 0.3l \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{to SO}_2 \\ 0.22 \text{ g} \\ \text{to H}_2\text{S} \\ 0.22 \text{ g} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2 : 0.2l \\ \text{H}_2\text{S} : 0.2l \end{array} \right.$
O	0.35 g	4.88 g	0.41 g	4.47 g	—	0.16 g	0.25 g	—

* Yield of char : 131wt%

****25°C, 1 atm

** Yield of activated carbon based on char : 30wt%

***Sulfur converted to SO₂ : 1.28 g (60.4wt%).....6.4wt%Sulfur converted to H₂S : 0.70 g (33.0wt%).....3.5wt%

Residued sulfur : 0.14 g (6.6wt%).....0.7wt%

Total sulfur in char : 2.12 g (100.0wt%).....10.6wt% (See Table 4)

素を含むガスは 14.6l (発生ガスの約 97vol % に相当する) 発生したことがわかる。ただし、Table 3 から明らかなように、水性ガス反応に基づく水素の発生があるので、14.6l のガスは炭材 4.56g (消耗した炭材 5g から硫黄分 0.44g を除いた残り) に相当するものではない。

硫黄の収支についてさらに詳しく検討すると、Table 5 の註記のように、炭材中の硫黄は、約 93wt% が亜硫酸ガス (約 60wt%) および硫化水素 (約 33wt%) として放出され、活性炭中に残留する硫黄は約 7wt% であることがわかった。

4. 結 言

賦活工程における発生ガスの組成および物質収支について述べた。

すなわち、賦活用炭材に含まれる硫黄のうち、スルホン化反応によって PDA 中に導入されたものは、大部分が昇温段階において、窒素雰囲気中、300~400°C で亜硫酸ガスとして放出され、一方、元来 PDA 中に

含まれていた硫黄の約 50wt% は 300~500°C の昇温段階において、また、約 25wt% は賦活段階において硫化水素として放出されることがわかった。

昇温段階の 400~600°C では、炭材の熱分解によって、亜硫酸ガスおよび硫化水素のほかに炭化水素ガスの発生も顕著であるが、これに対し、賦活段階では、発生ガスの約 90vol% が水性ガス反応による水素および一酸化炭素であった。

さらに、発生ガス量および組成ならびに PDA、炭材および活性炭の元素分析値から、賦活工程における物質収支を計算することができた。

文 献

- 1) 工藤他, 燃協誌, **55**, (593), 756 (1976)
- 2) " " , **55**, (594), 849 (1976)
- 3) " " , **55**, (593), 749 (1976)
- 4) " " , **55**, (595), 899 (1976)
- 5) " " , **56**, (599), 167 (1977)
- 6) ASTM, D 1552 (1975)

Manufacturing Process of Activated Carbon from Asphalt (XIII)

Composition of Evolved Gas and Material Balance of Activation Process

by Kazuyoshi Kudo, Kiyoshi Terada, Akira Yokogawa

Mitsuyuki Mitooka and Katsuji Ishibashi*

(Maruzen Oil Co., Ltd. *Government Industrial Development
Laboratory, Hokkaido)

SYNOPSIS:—This report describes the composition of evolved gas and the material balance of the activation process of char.

It was assumed that the activation process consisted of two stages; the thermal decomposition and the activation of char.

Most part of the sulfur, which was introduced into char by sulfonation, was released as SO_2 during the thermal decomposition of char at around $300\sim 400^\circ\text{C}$. while, about 50% of the original sulfur contained in raw asphalt was released as H_2S during the thermal decomposition of char at around $300\sim 500^\circ\text{C}$., and about 25% of the original sulfur as H_2S during the activation stage.

The formation of hydrocarbons was observed evidently in addition to SO_2 and H_2S during the thermal decomposition at around $400\sim 600^\circ\text{C}$., while H_2 and CO formed through water gas reaction occupied 90% of the total gas generated during the activation stage.

The material balance of the activation stage was calculated from the total volume and composition of evolved gas as well as the ultimate analysis of asphalt, char and activated carbon.