ヤシ殻チャーからの KOH-水蒸気二段階賦活性炭の製造と その吸着特性^{*1}

坂崎太我^{*2}, 吉村一洋^{*2}, 町田 基^{*2,3}

Preparation of KOH and Steam Two-step Activated Carbons from Coconut Shell Char and Their Adsorption Properties^{*1}

Taiga SAKAZAKI^{*2}, Kazuhiro YOSHIMURA^{*2} and Motoi MACHIDA^{*2,3}

Activated carbon (AC) was prepared from coconut shell char by two-step activation using KOH followed by CO₂ or steam. Greater BET surface area and wider pore AC could be obtained by the two-step activation compared with the single step activation by KOH. Steam activation produced greater pore development, especially of meso and macropores, than carbon dioxide activation. For the KOH and steam sequential activation, a BET surface area of 3111 m²/g and a meso and macropore surface area of 1744 m²/g could be achieved with the two-step activation of KOH at 800°C and then steam at 900°C for 60 min each. Adsorption of nitrobenzene and acetaminophen onto prepared ACs was examined in aqueous solution. The amount of nitrobenzene adsorption was proportional to the surface area, the pore volume, and the meso and macropore volume. The AC prepared by the two-step activation described above could have 3 and 2 times greater amounts of adsorption of nitrobenzene and acetaminophen, respectively, than commercially available ACs.

Keywords: activated carbon, two-step activation, adsorption, nitrobenzene, acetaminophen.

ヤシ殻チャーから KOH 賦活性炭を調製し、さらに CO₂ あるいは水蒸気気流中で高温処理した。この二段階賦活で得られた試料は KOH 賦活性炭よりも BET 比表面積が高かった。水蒸気賦活は CO₂ 賦活よりも細孔が発達し易く、特にメソ・マクロ孔が増加した。KOH (800°C, 60 min)-水蒸気 (900°C, 60 min) 二段階賦活において BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積は最大でそれぞれ 3111 m²/g, 1744 m²/g を示した。また、得られた試料と市販の活性炭についてニトロベンゼンとアセトアミノフェンの吸着能を調べた。ニトロベンゼンの吸着-水蒸気二段階賦活性炭は、市販の活性炭に比べ、ニトロベンゼンでは 3 倍、アセトアミノフェンでは 2 倍の吸着量を示した。

1. 緒 言

活性炭とは多孔性炭素質吸着剤であり、高い比表面積を持つこと、扱いが簡便で再生利用可能な点から水処理や気相での有機物除去に広く使われている。

また市販されている活性炭の比表面積は 800-1300 m²/g 程度で、比表面積をさらに発達させて吸着量の増加を図ることや、細孔を拡げることで吸着速度の向上や、これまで活性炭での吸着量が十分ではなかったメチレンブルーやタンニン酸などの比較的大きな分子の物質の吸着に対して、活性炭の吸着性能の向上が求められている。

活性炭の製造方法としてアルカリなどを用いた高温処理 (化学賦活) と賦活ガスを用いた高温処理 (物理賦活) がある。KOH などによる化学賦活では BET 比表面積を主に上げ¹⁻³⁾、CO₂ や水蒸気などによる物理賦活ではマイクロ孔を生成し、さらにマイクロ孔をメソ・マクロ孔へと拡大する効果がある^{4,5)}。これらの反応機構については様々な考察が

^{*1} Received May 27, 2009; accepted November 20, 2009.

^{*2} 千葉大学大学院工学研究科 Graduate School of Engineering, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan

^{*3} 千葉大学総合安全衛生管理機構 Safety and Health Organization, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan

なされている。

KOH 賦活メカニズムについては様々な反応機構が提唱されている^{1, 3, 6-8)}。M. A. Lillo-Ródenas ら¹⁾や Ru-Ling Tseng ら⁷⁾, J. Alcañiz-Monge ら⁸⁾の論文で共通して言われていることは、KOH を作用させると昇温段階から H₂, CO, CO₂ が発生することである。これらの発生ガスの組成から以下の反応式が考えられる。

630℃でギブス自由エネルギー ΔG° が -7.6 kJ/mol となる反応式(1)により、K₂CO₃ が発生する^{1, 3)}。さらに反応式(2), (3)により K₂CO₃ が炭素と反応し K₂O を生成する。また(4)により K から K₂O が生成する。

最終的に生成した K₂O は800℃付近で反応式(5)により炭素と反応する³⁾。

CO₂ および H₂O による賦活反応の機構は反応式(6)および(7)のように考えられる⁹⁾。

活性炭の前駆体として木材や農業副産物を利用する研究⁹⁻¹²⁾ がされており、資源の再利用に貢献している。特にヤシの実の殻を炭化したものは、活性炭前駆体の中でも硬質で灰分が少ないため広く使われている¹³⁻¹⁵⁾。

化学賦活の中でもより比表面積を拡大させることが出来る KOH 賦活³⁾ で比表面積を上げた後に水蒸気賦活するといった二段階賦活法は今まで殆ど報告例がなく、BET 比表面積とメソ孔を拡大させるのに有効な賦活法であると考えられる。本研究では、農業副産物であるヤシ殻の炭化物を KOH 賦活と水蒸気や CO₂ 賦活による物理賦活の組み合わせで試料を調製し、その製造条件を変化させ比表面積や細孔に与える影響を評価した。

さらに比表面積や細孔特性が吸着に与える影響について評価するために、得られた試料と市販の活性炭に対する、ニトロベンゼンとアセトアミノフェンの吸着性能を調べた。ニトロベンゼンは水溶液中での吸着実験において溶液の pH に影響されにくいという性質を持つため、活性炭の表面積や細孔の影響を調べるのには有用であり、活性炭によるニトロベンゼンの吸着結果は多く報告されている^{16, 17)}。さらに、ニトロベンゼンより若干嵩高い分子構造を持つ

アセトアミノフェンも水溶液に溶解させ吸着実験に供した。アセトアミノフェンは解熱剤、鎮痛剤として用いられているが、環境中に放出されたときに生態毒性のリスクが疑われており、既に水溶液中において活性炭で吸着除去する研究が報告されている^{18, 19)}。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

2.1.1 一段階目賦活

三菱化学カルゴンのヤシ殻チャー（未賦活）を粉碎した後、篩にかけ粒径0.588-0.760 mm に揃えた。これを12 g と KOH を48 g（重量比1 : 4）それぞれ計り取り、蒸留水100 mL を入れたステンレスカップに加え、40℃程度に加熱しながら1, 2または7時間攪拌した。攪拌後、ステンレス容器に移し110℃のオープンにて一晚乾燥させた。乾燥後なるべく KOH による吸湿が起こらないように速やかにステンレスポットに移し、ステンレス管を用いた管状炉にて300 mL/min の窒素気流中で、昇温速度5あるいは28℃/min で800℃まで昇温させ、そこで1時間保持した。その後、室温まで放冷し、得られた KOH 賦活炭を2 mol/L に調製した塩酸で1時間攪拌洗浄した後、蒸留水で pH 5-6 の間で安定するまで煮沸洗浄し、110℃のオープンで乾燥させた。これを以下 KOH4-*t-r* と表記する。それぞれ KOH4 は KOH/チャーが重量比4, *t* は攪拌時間 (h), *r* は昇温速度 (℃/min) を表す。

また、比較のために一段階目の CO₂ 賦活として次の試料を調製した。粒径を揃えたヤシ殻チャー（未賦活）を1 g 取り、石英管に詰め、石英ウールで試料の前後を固定し、管状炉にて300 mL/min の CO₂ 気流中で900℃まで昇温させ、60分保持した後、室温まで放冷した。さらに、一段階目の水蒸気賦活を次に示す。上記のヤシ殻チャー（未賦活）1 g を CO₂ 賦活と同様に充填し、管状炉にて200 mL/min の窒素気流中で900℃の賦活温度まで昇温させたとこでポンプを用いて蒸留水を14 mL/h で流し、60分保持した後、蒸留水を止め放冷した。

2.1.2 二段階目賦活

(a) CO₂ 賦活

得られた KOH4-7-5 を1 g, 上記の CO₂ 賦活と同様に、300, 400または500 mL/min の CO₂ 気流中で900℃まで昇温させ、30分あるいは60分保持した。これを以下 TCO_{*t*_a}-*r₁* と表記する。それぞれ, *T* は賦活温度 (℃) の100分の1の値, CO は CO₂ 賦活, *t_a* は賦活時間 (min), *r₁* は CO₂ 流量 (mL/min) を

表す。例えば、9CO30-500は、賦活温度900℃、CO₂流量500 mL/min で30分間賦活したことを示している。

(b) 水蒸気賦活

上記の KOH 賦活炭 1 g を水蒸気賦活と同様に、200 mL/min の窒素気流中で800、850または900℃の賦活温度まで昇温させ、賦活温度に達したところでポンプを用いて蒸留水を14 mL/h で流し、10、20、30、40または60分保持した。これを以下 TS- t_a と表記する。それぞれ T は賦活温度 (℃) の100分の1の値、 S は水蒸気賦活、 t_a は賦活時間 (min) を表す。例えば、8S-30は、賦活温度800℃、水蒸気で30分間賦活したことを示している。

2.2 比表面積測定

得られた試料を110℃のオーブンで乾燥させた後、BET 比表面積測定装置 (ベックマンコールター社製、Beckman Coulter SA3100) を用いて77 K での窒素吸着等温線を測定し、BET 法²⁰⁾ により比表面積を、最大窒素吸着量より全細孔容積を、 t -プロット法²¹⁾ によりマイクロ孔表面積を求め、BET 比表面積とマイクロ孔表面積の差からメソ・マクロ孔表面積を求めた。平均細孔直径 D (nm) は細孔構造が円筒型であると仮定して、比表面積 S (m²/g) と細孔容積 V (mL/g) から式(8)により算出した。

$$D = 4000 \times V/S \quad (8)$$

2.3 吸着量測定

得られた試料と2種の市販の活性炭、BAC (クレハ化学工業製、BAC: Bead-shaped activated carbon)、F400 (三菱化学カルゴン製、F400: Filtrasorb-400) それぞれ0.02 g を100 mL 共栓付きフラスコに計り取り、1000 mg/L に調製したニトロベンゼン水溶液を各50 mL ずつ加え、25℃の恒温層にて振とう速度100 rpm で60時間振とうさせた。振とう後のニトロベンゼンの残留平衡濃度を紫外・可視分光光度計で測定波長270 nm、測定限界濃度30 mg/L にて測定した。吸着量 Q_e (mmol/g) は初期濃度 C_0 (mg/L) から残留平衡濃度 C_e (mg/

L) を差し引いた値と、溶剂量 V (L)、吸着物質質量 M 、活性炭量 W (g) から式(9)により算出した。

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V / (M \times W) \quad (9)$$

また、1000 mg/L に調製したアセトアミノフェンについても振とう時間90時間、測定波長244 nm にて同様に吸着量を測定した。アセトアミノフェンの構造式を Fig. 1 に示す。

3. 結果と考察

3.1 一段階目賦活

KOH 賦活によって得られた試料の収率と BET 表面積と細孔特性を Table 1 に示す。昇温速度を28℃/min から5℃/min へと変化させることで BET 比表面積はわずかに増加した。さらに攪拌時間を延長させるにつれ BET 比表面積は増加していくことが分かった。これは前駆体内部まで KOH が浸みこむことで内部からの賦活が起こるためと思われる。攪拌時間7時間、昇温速度5℃/min において、BET 比表面積、メソ・マクロ孔表面積は最大でそれぞれ2503、424 m²/g であった。昇温速度を遅くすることで表面積が拡大するという結果は D. Lozano-Castelló らの論文でも報告されており²⁾、今回の実験で得られた結果と一致している。

KOH 賦活と比べ、ヤシ殻チャー (未賦活) を KOH による前賦活をせずに一段階目に CO₂ 賦活、水蒸気賦活のみを施した場合は、CO₂ 賦活で BET

Fig. 1. Chemical structure of acetaminophen (N-(4-hydroxyphenyl)acetamide).

Table 1. Yield and physical properties of KOH activated carbons.

samples	yield (%)	BET surface area (m ² /g)	micropore area (m ² /g)	meso & macropore area (m ² /g)	pore volume (ml/g)	pore diameter (nm)
KOH4-1-28	30.0	2205	1857	348	1.067	1.94
KOH4-1-5	41.1	2324	1862	462	1.132	1.95
KOH4-2-5	27.8	2432	2091	341	0.999	1.64
KOH4-7-5	38.2	2503	2079	424	1.214	1.94

KOH4- t r : KOH4, KOH/char weight ratio of 4; t , soaking time (h) in KOH solution; r , heating rate (℃/min) on activation at 800℃.

比表面積, メソ・マクロ孔表面積はそれぞれ, 1634, 316 m^2/g , 水蒸気賦活で BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積はそれぞれ, 1184, 173 m^2/g であり, 一段階賦活としては, KOH 賦活に及ばなかった。このことにより, 二段階目の賦活には, KOH による前処理を施した試料を使用した。

3.2 二段階目賦活

3.2.1 CO_2 賦活

CO_2 賦活後の試料の BET 表面積とメソ・マクロ孔表面積を Fig. 2 に示す。保持時間30分において, CO_2 流量を300 mL/min から500 mL/min まで増加させたにもかかわらず, 収率は50%前後で BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積はそれぞれ2393, 521 m^2/g (9CO30-300), 2560, 531 m^2/g (9CO30-500) と BET 比表面積がわずかに増加しただけでメソ・マクロ孔表面積はほとんど拡大しなかった。また, CO_2 流量500 mL/min において, 賦活時間を30分から60分へと延長させても収率は52% (9CO30-500) から25% (9CO60-500) へと減少したにもかかわらず, BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積はそれぞれ2560, 531 m^2/g (9CO30-500), 2710, 587 m^2/g (9CO60-500) と, 共にわずかに拡大しただけであった。これらの結果から, CO_2 は細孔の発達よりも物理的に炭素外表面を削る効果が大いと考えられる。

3.2.2 水蒸気賦活

水蒸気賦活後の試料の BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積と賦活温度との関係を Fig. 3 に, 賦活

時間との関係を Fig. 4 に示す。Fig. 3 に示すように, 賦活温度を800°C から900°C へと上昇させることで, BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積はそれぞれ 2672, 669 m^2/g (8S-30) から, 2924, 1225 m^2/g (9S-30) まで拡大した。また, Fig. 4 に示すように, 賦活時間を10分から60分へと延長させることで BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積は, それぞれ 2791, 712 m^2/g (9S-10) から 3111, 1744 m^2/g (9S-60) に拡大した。水蒸気賦活では, 賦活温度 900°C, 賦活時間60分において収率は20%程度で試料粒子の物理強度がもろくなり粉末状となるもの

Fig. 3. Influence of steam activation temperature on surface area and AC yield for KOH at 800°C and steam activation. $TS-t_a$: T ; value of the activation temperature ($^{\circ}\text{C}$) divided by 100, S; steam activation, t_a ; activation time (min).

Fig. 2. Surface area and AC yield for KOH and CO_2 two-step activation. $TCO-t_a-r_f$: T ; value of the activation temperature ($^{\circ}\text{C}$) divided by 100, CO; CO_2 activation, t_a ; activation time (min), and r_f ; CO_2 flow rate (mL/min).

Fig. 4. Influence of steam activation time on surface area and AC yield for KOH at 800°C and steam activation at 900°C. $TS-t_a$: T ; value of the activation temperature ($^{\circ}\text{C}$) divided by 100, S; steam activation, and t_a ; activation time (min).

の, BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積は最大でそれぞれ3111, 1744 m^2/g に達した。

賦活処理に用いた CO_2 および H_2O の時間あたりの供給量をモルに換算して比較すると, CO_2 は CO_2 流量300 mL/min のとき13.3 mmol/min , H_2O は12.9 mmol/min と近い値となる。このことをふまえ 9CO30-300 と 9S-30 を比較すると, CO_2 賦活では BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積がそれぞれ 2393, 521 m^2/g とほとんど変化しなかったのに対し, 水蒸気賦活では BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積がそれぞれ2924, 1225 m^2/g まで拡大した。このように CO_2 賦活に比べ水蒸気賦活で比表面積, とくにメソ・マクロ孔表面積が拡大したのは, CO_2 分子と H_2O 分子の大きさの違いから説明できる可能性がある。Juan F. González ら⁴⁾ は, CO_2 は H_2O より反応性が低いとしている。また, T. Wigmans²²⁾ によれば, CO_2 分子は H_2O 分子よりも分子の大きいことが, CO_2 分子の細孔への拡散抑制をもたらし, 細孔発達度の低さの原因の一つになっていると述べている。これは今回の実験で得られた CO_2 賦活において, BET 比表面積や細孔が発達せずに収率のみが減少したという現象と, CO_2 賦活に比べ低流量の水蒸気賦活の方が比表面積, メソ・マクロ孔表面積が拡大したという現象を矛盾なく説明し得る。また, S. Román ら⁵⁾ は, H_2O 分子は燃焼消費率が40%付近に達した後マイクロ孔の生成に寄与しなくなり, マイクロ孔をメソ・マクロ孔へと広げる効果のみを持つと述べている。これは収率が50%を下回るとマイクロ孔は減少し, メソ・マクロ孔が増加した現象 (Fig. 4) を矛盾なく説明し得る。

3.3 吸着量への影響

ニトロベンゼンの吸着量と BET 比表面積との関係を Fig. 5 に, 全細孔容積との関係を Fig. 6 に示す。吸着量は BET 比表面積と全細孔容積に比例し, 市販の活性炭 (BET 比表面積が1000 m^2/g 程度) の吸着量の, 最大で3倍近い量のニトロベンゼンを吸着した。これらの結果から KOH-水蒸気二段階賦活で拡大した比表面積, 全細孔容積に伴いニトロベンゼンの吸着量が増加したと考えられる。一方, アセトアミノフェンでは, Fig. 7 に示すように BET 比表面積との相関は見られず, 全細孔容積, メソ・マクロ孔容積とも相関は見られなかった。それでも, 比表面積が1000 m^2/g 程度の市販の活性炭に比べ, 最大で2倍近い量のアセトアミノフェンを吸着した。

4. ま と め

KOH 賦活において, ヤシ殻チャーに KOH をよ

Fig. 5. Relationship between nitrobenzene adsorption and BET surface area of ACs. $\text{TCO}t_a-r_f$: T ; value of the activation temperature ($^{\circ}\text{C}$) divided by 100, CO ; CO_2 activation, t_a ; activation time (min), and r_f ; CO_2 flow rate (mL/min). $\text{TS}-t_a$: S is steam activation.

Fig. 6. Relationship between nitrobenzene adsorption and total pore volume of ACs. $\text{TCO}t_a-r_f$: T ; value of the activation temperature ($^{\circ}\text{C}$) divided by 100, CO ; CO_2 activation, t_a ; activation time (min), and r_f ; CO_2 flow rate (mL/min). $\text{TS}-t_a$: S is steam activation.

く含浸させる, または昇温速度を遅くすることで BET 比表面積が拡大した。

KOH 処理後の賦活炭を水蒸気賦活することで, BET 比表面積, メソ・マクロ孔表面積は拡大し,

Fig. 7. Relationship between acetaminophen adsorption and BET surface area of ACs. $TS-t_a$: T ; value of the activation temperature ($^{\circ}\text{C}$) divided by 100, S ; steam activation, and t_a ; activation time (min).

賦活温度 900°C 、賦活時間60分においてそれぞれ最大で 3111 、 $1744\text{ m}^2/\text{g}$ の試料が得られた。

ニトロベンゼンの吸着量はBET比表面積と全細孔容積に比例した。KOH-水蒸気二段階賦活炭でのニトロベンゼンの吸着量は、市販の活性炭と比べ最大で3倍近い値となった。アセトアミノフェンの吸着量は市販の活性炭と比べ最大で2倍程度に留まった。本実験の二段階賦活法は、高比表面積、高メソ・マクロ孔率の生成物を与えるので、吸着速度が大きく、分子量の比較的大きな物質を多く吸着するような活性炭の製造に有効であると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会・科学技術研究費補助金・基盤研究C「炭素の表面化学と水質汚染物質の吸着・分解メカニズムの解明 (No. 20510072)」の助成を受けたものです。また、本研究を進めるにあたり、多岐にわたるご支援をいただきました千葉大学総合安全衛生管理機構の長尾啓一機構長(教授、医学博士)に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. A.: *Carbon* **41** (2), 267-275 (2003).
- 2) Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. A.:

Carbon **39**(5), 741-749 (2001).

- 3) Raymundo-Piñero, E., Azaïs, P., Cacciaguerra, T., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Béguin, F.: *Carbon* **43** (4), 786-795 (2005).
- 4) González, J. F., Encinar, J. M., González-García, C. M., Sabio, E., Ramiro, A., Canito, J. L., Gañán, J.: *Appl. Surf. Sci.* **252**(17), 5999-6004 (2006).
- 5) Román, S., González, J.F., González-García, C. M., Zamora, F.: *Fuel Process. Technol.* **89** (8), 715-720 (2008).
- 6) El Qada, E. N., Allen, S. J., Walker, G. M.: *Chem. Eng. J.* **142**(1), 1-13 (2008).
- 7) Tseng, R.-L., Tseng, S.-K., Wu, F.-C., Hu, C.-C., Wang, C.-C.: *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **39** (1), 37-47 (2008).
- 8) Alcañiz-Monge, J., Illán-Gómez, M. J.: *J. Colloid Interface Sci.* **318**(1), 35-41 (2008).
- 9) Aworn, A., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **82** (2), 279-285 (2008).
- 10) Ubago-Pérez, R., Carrasco-Marín, F., Fairén-Jiménez, D., Moreno-Castilla, C.: *Microporous Mesoporous Mater.* **92**(1-3), 64-70 (2006).
- 11) Şentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarhoğlu, M. G., Artok, L., Sarıcı, Ç.: *Microporous Mesoporous Mater.* **88**(1-3), 126-134 (2006).
- 12) Yang, T., Lua, A. C.: *J. Colloid Interface Sci.* **267**(2), 408-417 (2003).
- 13) Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H.: *J. Hazard. Mater.* **153**(1-2), 709-717 (2008).
- 14) Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S., Xia, H.: *Ind. Crops and Prod.* **28**(2), 190-198 (2008).
- 15) Azevedo, D. C. S., Araújo, J. C. S., Bastos-Neto, M., Torres, A. E. B., Jaguaribe, E. F., Cavalcante, C. L.: *Microporous Mesoporous Mater.* **100**(1-3), 361-364 (2007).
- 16) Kato, Y., Machida, M., Tatsumoto, H.: *J. Colloid Interface Sci.* **322**(2), 394-398 (2008).
- 17) Cotoruelo, L. M., Marqués, M. D., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**(14), 4982-4990 (2007).
- 18) Nakamura, T., Oida, Y., Matsumoto, K., Kawasaki, N., Tanada, S.: *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **37**(5), 905-912 (2002).

-
- 19) Hoegberg, L. C. G., Angelo, H. R., Christophersen, A. B., Christensen, H. R.: *Clin. Toxicol.* **40**(1), 59-67 (2001).
- 20) Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **60**(2), 309-319 (1938).
- 21) Lippens, B. C., de Boer, J. H.: *J. Catal.* **4**(3), 319-323 (1965).
- 22) Wigmans, T.: *Carbon* **27**(1), 13-22 (1989).