空気賦活による多孔性炭素の製造

安部郁夫, 人見充則*, 幾田信生, 立本英機**, 計良善也*

(平成7年11月17日受理)

Production of Microporous Carbon by Air Activation

Ikuo Abe, Mitsunori Hitomi*, Nobuo Ikuta, Hideki Tatsumoto**, Yoshiya Kera*

Osaka Municipal Technical Research Institute : Morinomiya 1-6-50, Joto-ku,
Osaka 536, Japan

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Kinki University, 3-4-1 Kowakae, Higashi-Osaka 577, Japan

**Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of
Chiba, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263, Japan

Microporous carbons were produced by an activation using air from Japanese cypress charcoal. Effects of activation time, activation temperature, and air flow rate on the yield, porosity, and adsorption property of the microporous carbons were examined and the following results were obtained.

- (1) The weight loss increases linearly with activation time.
- (2) The formation efficiency of pore which has an adsorption ability increases with activation temperature.
- (3) When the weight loss is above 95 %, the adsorption ability decreases.
- (4) The activation efficiency increases with decreasing air flow rate.
- (5) As activation temperature and air flow rate are constant, the specific surface area and mean pore diameter increase with activation time.
- (6) As the specific surface area is constant, the mean pore diameter decreases with increasing activation temperature.
- (7) The mean pore diameter increases with weight loss.

KEYWORDS : *Microporous carbon, Activation, Activated carbon, Porosity, Pore-size distribution*

1. 緒 言

代表的な多孔性炭素材料に活性炭や木炭がある。木炭は

木材を空気の少ない雰囲気中で加熱することによって炭化し製造する。この炭化過程において炭化炉中に存在する微量の酸素が木炭の収率や細孔構造に影響を与える¹⁾。活性炭

大阪市立工業研究所：〒536 大阪市城東区森ノ宮1-6-50

* 近畿大学理工学部応用化学科：〒577 東大阪市小若江3-4-1

** 千葉大学工学部応用化学科：〒260 千葉市稲毛区弥生町1-33

はヤシ殻木炭やオガ屑を炭化した素灰などを原料とし、水蒸気賦活によって製造される。このとき水蒸気以外に空気も賦活炉に導入し、空気中の酸素を賦活剤として利用することも行われている。すなわち賦活炉内では炭素と水蒸気との反応、炭素と酸素の反応（燃焼反応）、さらに燃焼反応によって生じた二酸化炭素と炭素の反応などが起きている。

活性炭製造に関して水蒸気賦活や二酸化炭素賦活の研究は多く行われてきたが^{2), 3)}、空気賦活に関する研究はほとんどなされていない。空気のみによる賦活の研究は活性炭の製造だけでなく、木炭の製造にも深く関係しており重要なものになると考えられる。そこで本研究では、ヒノキを窒素ガス気流中で炭化した木炭を用いて空気賦活を行い、得られる多孔性炭素の収率や細孔構造や吸着特性に及ぼす賦活時間、賦活温度、空気流量などの影響を調べた。

2. 実 験

2.1 原料木炭の製造方法

市販されているヒノキ角材を約30×30×140mmに切り、眞陽理化学器械株式会社製の内径115mm、長さ180mmのロータリーキルンに入れ、窒素ガスを0.5ℓ/minの速度で流しながら5℃/minで700℃まで昇温し、この温度で2時間保持したのち放冷し木炭を取り出した。賦活用試料にはこの木炭を破碎し、粒子径1.68～5.66mmにある分けしたものを使用した。

2.2 空気賦活方法

賦活に用いた装置は炭化に用いた装置と同じロータリーキルンである。賦活は原料木炭の仕込量を10gに固定し、賦活温度を750～950℃の範囲で、賦活時間を15～168分の範囲で、空気流速を0.5～1.5ℓ/minの範囲で変えて行った。

2.3 ベンゼン蒸気吸着性能試験法

製造した多孔性炭素の気相における吸着性能を調べるために、日本工業規格JIS K1474 活性炭試験方法に準じて、25℃における1/10飽和度のベンゼン蒸気の吸着量を測定した。吸着時間は3時間で行った。

2.4 細孔構造特性の測定法

製造した多孔性炭素について、日本ベル株式会社製BEL-SORP28-SA型を用いて液体窒素温度における窒素ガスの吸着等温線を測定した。比表面積は相対圧0.01～0.15の範囲でBETプロットを行うことにより求め⁴⁾、細孔径分布曲線はCranston-Inkley法⁵⁾で求めた。

3. 結果および考察

3.1 空気賦活による多孔性炭素の製造

賦活温度や賦活時間や空気流速を変えて空気賦活を行い種々の多孔性炭素を製造した。賦活条件と収率などの結果

をTable 1に示す。

一般に空気中の酸素と炭素の反応は次式で表される⁶⁾。

(1) 式と (2) 式は発熱反応であり一般的な燃焼反応である。また、このほかにも (1) 式で生成した二酸化炭素がさらに炭素と反応する次式も考えられる。

(3) 式は吸熱反応である。

Fig.1に賦活時間と重量減少率の関係を示す。重量減少率は賦活時間の増加とともにほぼ直線的に増加した。直線の傾き（重量減少速度を表している）は賦活温度が高くなるほど、空気流速が速くなるほど大きくなった。**Fig.1**に表された結果は (1), (2), (3) 式で示される反応などが合った結果であり、この結果だけではそれぞれの割合は分からない。**Fig.1**から、賦活温度850℃、空気流速1.5ℓ/minのときの傾きと賦活温度950℃、空気流速1.0ℓ/minのときの傾きがほぼ同じであることがわかるが、この結果は空気流速を0.5ℓ/min増加させたときの効果と賦活温度を100℃上昇させたときの効果とがほぼ同じであったことを示す。

3.2 賦活条件と吸着性能の関係

空気流速を1.0ℓ/minとし、賦活温度を変えたときの重量減少率とベンゼン蒸気吸着性能の関係を**Fig.2**に示す。同じ重量減少率であっても賦活温度が高いほどベンゼン蒸気吸着性能が高くなった。すなわち賦活温度が高いほど効率よく吸着能力を有する細孔を生成したことになる。(3) 式の反応は二酸化炭素賦活の主反応であるが、この反応は850℃以上で進行することが知られている⁷⁾。750℃でもベンゼン蒸気の吸着量が増加することから燃焼反応でも量は少ないが細孔を生成することがわかる。

重量減少率が約95%以上になると吸着性能が低下する傾向が見られた。この原因として過度の賦活による細孔の破壊と灰分含有率の増加が考えられる。

つぎに、賦活温度を850℃とし、空気流速を変えたときの重量減少率とベンゼン蒸気吸着性能の関係を**Fig.3**に示す。空気流速が0.5ℓ/minのときが最も効率よく賦活され、空気流速が速くなるにつれて効率が低下したが、1.0ℓ/minと1.5ℓ/minは同程度であった。空気流速が遅くなるほど賦活効率が上がった理由として、賦活の主反応である (3) の反応速度が遅いことが考えられる⁸⁾。

3.3 賦活条件と細孔構造の関係

空気流速を1.0ℓ/min、賦活時間を60分とし、賦活温度を変えて製造した多孔性炭素の細孔径分布曲線を**Fig.4**に示

Table 1 Activation condition and adsorptive properties of porous carbons.

Carbon No.	Activation temperature (°C)	Air flow rate (ℓ/min)	Activation time (min)	Yield (%)	Weight loss (%)	Specific surface area S (m ² /g)	Pore volume V (ml/g)	Mean pore diameter D (nm)	Benzene adsorption capacity (wt%)
[1]	—	—	—	—	—	369	0.072	0.78	6.5
[2]	750	1.0	30	66.0	34.0	540	0.162	1.20	14.5
[3]	750	1.0	60	43.0	57.0	570	0.161	1.13	15.8
[4]	750	1.0	90	15.8	84.2	578	0.147	1.02	16.2
[5]	750	1.0	96	2.4	97.6	—	—	—	12.1
[6]	850	1.0	15	75.0	25.0	596	0.110	0.74	16.5
[7]	850	1.0	30	57.4	42.6	626	0.158	1.01	21.1
[8]	850	1.0	45	39.7	60.3	895	0.216	0.97	25.6
[9]	850	1.0	60	31.7	68.3	949	0.229	0.97	31.7
[10]	850	1.0	90	12.0	88.0	1212	0.362	1.19	33.4
[11]	850	1.0	96	2.2	97.8	35	0.070	8.00	6.5
[12]	950	1.0	15	70.6	29.4	—	—	—	19.2
[13]	950	1.0	30	51.0	49.0	1022	0.206	0.81	31.9
[14]	950	1.0	45	33.7	66.3	1368	0.401	1.17	40.6
[15]	950	1.0	60	27.5	72.5	1500	0.455	1.21	42.0
[16]	950	1.0	66	9.2	90.8	1814	0.679	1.50	56.5
[17]	950	1.0	69	4.2	95.8	—	—	—	52.2
[18]	850	0.5	30	78.2	21.8	587	0.084	0.57	16.7
[19]	850	0.5	60	62.1	37.9	790	0.214	1.08	23.9
[20]	850	0.5	90	54.0	46.0	998	0.235	0.94	29.6
[21]	850	0.5	120	25.0	75.0	—	—	—	39.5
[22]	850	0.5	135	18.0	82.0	—	—	—	44.2
[23]	850	0.5	150	7.8	92.2	—	—	—	47.6
[24]	850	0.5	168	6.5	93.5	—	—	—	40.0
[25]	850	1.5	15	63.6	36.4	—	—	—	17.8
[26]	850	1.5	30	54.5	45.5	719	0.137	0.76	21.0
[27]	850	1.5	42	37.6	62.4	—	—	—	27.3
[28]	850	1.5	60	15.7	84.3	—	—	—	34.2
[29]	850	1.5	66	4.5	95.5	—	—	—	28.1

す。賦活温度が750℃のとき半径1nm以上の範囲の細孔が増加し1nm以下の細孔が減少した。このことは燃焼反応はメソ孔を生成し、マイクロ孔を減少させることを示している。したがって、Fig.2で見られた750℃賦活性炭へのベンゼン蒸気吸着量の増加はおもにメソ孔への吸着であることがわかる。一方950℃賦活性炭では1nm以下の細孔が大幅に増加しており、二酸化炭素による賦活反応がマイクロ孔の生成に大きく寄与していることがわかる。

Table 1に多孔性炭素の比表面積 S (m²/g)と細孔容積 V (ml/g)の値を示す。また、次式⁹⁾により S と V から計算した平均細孔直径 D (nm)も示す。

$$D = 4000 V/S \quad \dots\dots\dots (4)$$

比表面積および細孔容積の値はベンゼン蒸気吸着性能と同様の傾向を示し、重量減少率の増加に伴い比表面積およ

び細孔容積は増加した。賦活温度が750℃では賦活時間が90分で比表面積が578m²/gと小さいが、950℃では66分でも1814m²/gになった。このように空気賦活法によっても条件がよければ高表面積の活性炭を製造できることがわかる。

比表面積と平均細孔直径の関係をFig.5に示す。ここで、重量減少率が95%以上の多孔性炭素のデータは灰分の影響を大きく受けているため除外した。賦活温度と空気流速が同じであれば、賦活時間が長くなるほど比表面積が大きくなり平均細孔直径が大きくなる傾向が見られた。空気流速が1.0ℓ/minのとき、賦活温度が高くなるほど同じ比表面積であっても平均細孔直径が小さくなった。この結果に対して別の見方を見ると、賦活温度が高くなるほど同じ比表面積を得るために必要な賦活時間は短くなっており、賦活時間が短くなるほど平均細孔直径が小さくなることを表している。この傾向は水蒸気賦活反応と同じであり、賦活時間が

Fig.1 Relationship between activation time and weight loss in several activation conditions;
 □: 750 °C, 1.0 l/min, ◇: 850 °C, 1.0 l/min,
 ○: 950 °C, 1.0 l/min,
 △: 850 °C, 0.5 l/min, ▽: 850 °C, 1.5 l/min.

Fig.2 Relationship between weight loss and amount of benzene adsorbed for specimens activated at an air flow rate of 1.0 l/min and several activation temperatures;
 □: 750 °C, ◇: 850 °C, ○: 950 °C.

Fig.3 Relationship between weight loss and amount of benzene adsorbed for specimens activated at 850 °C and several air flow rates;
 □: 0.5 l/min, ◇: 1.0 l/min, ○: 1.5 l/min.

Fig.4 Pore-size distribution calculated from adsorption isotherm of nitrogen for specimens activated for 60 min at an air flow rate of 1.0 l/min and several activation temperatures;
 □: Raw material, ◇: 750 °C, ○: 850 °C,
 △: 950 °C.

長くなると生成するマイクロ孔の数が増加し、隣接するマイクロ孔との間隔が狭くなり、さらに賦活が進むとマイクロ孔同士の合一が起こりだし細孔径が大きくなる。

重量減少率と平均細孔直径の関係をFig.6に示す。大ま

かであるが、重量減少率が増加すると平均細孔直径も増加する傾向を示した。なお、賦活温度750 °Cでは逆に減少する傾向が見られたが、この原因は明らかでない。

Fig. 5 Relationship between specific surface area and mean pore diameter in several activation conditions;

□ : 750 °C, 1.0 l/min, ◇ : 850 °C, 1.0 l/min,
○ : 950 °C, 1.0 l/min,
△ : 850 °C, 0.5 l/min, ▽ : 850 °C, 1.5 l/min.

Fig. 6 Relationship between weight loss and mean pore diameter in several activation conditions;

□ : 750 °C, 1.0 l/min, ◇ : 850 °C, 1.0 l/min,
○ : 950 °C, 1.0 l/min,
△ : 850 °C, 0.5 l/min, ▽ : 850 °C, 1.5 l/min.

4. まとめ

ヒノキ木炭を原料にして空気賦活を行い、得られる多孔性炭素の収率、細孔構造、吸着特性に及ぼす賦活時間、賦活温度、空気流量などの影響を調べ、以下の知見を得た。

- (1) 重量減少率は賦活時間の増加とともにほぼ直線的に増加する。
- (2) 賦活温度が高くなるほど効率よく吸着能力を有する細孔を生成する。
- (3) 重量減少率が約95%以上になると吸着性能が低下する傾向が見られる。
- (4) 空気流速が遅くなるほど効率よく賦活される。
- (5) 賦活温度と空気流速が同じであれば、賦活時間が長くなるほど比表面積が大きくなり平均細孔直径が大きくなる。
- (6) 同じ比表面積であっても賦活温度が高くなるほど平均細孔直径が小さくなる。
- (7) 重量減少率が増加すると平均細孔直径は増加する。

文 献

- 1) 安部郁夫, 人見充則, 幾田信生, 川舟功朗, 計良善也, 炭素 1996 [No.171] 18-23.
- 2) J. W. Hassler, *Activated Carbon*, p.174, Chemical Publishing Company, New York (1963).
- 3) 北川睦夫, 柳井 弘, 江口良友, 国部 進, 活性炭工業, p.24, 重化学工業通信社 (1974).
- 4) 安部郁夫, *Chem. Express* 7 (1982) 97-100.
- 5) R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Adv. in Catalysis* 9 (1957) 143-154.
- 6) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫, “新版 活性炭—基礎と応用—”, p.49, 講談社 (1992).
- 7) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫, “新版 活性炭—基礎と応用—”, p.48, 講談社 (1992).
- 8) P. L. Walker, Jr., F. Rusinko, Jr. and L. G. Austin, *Advances in Catalysis*, Vol.11, Academic Press (1959).
- 9) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press (1967).