

種子有用成分抽出残渣を原料とする活性炭の製造 Production of Activated Carbon from Extraction Residues of Seeds

渡辺藤雄[†], 水野 久^{††}
Fujio WATANABE[†], Hisashi MIZUNO^{††}

Abstract The purpose of the present work is to study the feasibility of production of activated carbon from extraction residues of seeds which are jatropha, coffee and cypress. The extraction residues were at first carbonized and then activated by steam. The effects of activation conditions on the characteristics of the activated carbons obtained were experimentally investigated. The results are as follows. 1) From all the raw materials employed, activated carbons having a relatively high specific area could be produced. 2) especially these of jatropha are rich in micro-pores to diameter 0.5~0.8nm, and from measurements of adsorption equilibrium and adsorption rates these of jatropha were shown to be more effective as the separation material of N₂ and O₂ in air for pressure swing adsorption.

1. 緒言

人類の持続的発展を維持するためには地球規模のエネルギー・資源および環境の問題を解決することが重要かつ喫緊課題となる。この観点から、植物を原料とするバイオマス燃料製造の研究開発が盛んに行われている^{1,2)}。しかし、近年の世界的食料需要の増大を考慮すれば、原料として食用植物を使用することには好ましくない。この観点から、ヤシ種子に優る油分を有する非食用のジャトロファ(ナンヨウアブラギリ)種子を用いるバイオディーゼルオイル(BDF)が着目され、この開発研究が進められている。その一方で、このBDF抽出残渣の処理があらたな課題となっている。

ジャトロファは、東南アジアを中心にやせ地に広く植生している。とくに、ミャンマー国では、国内のほぼ全域で栽培されており、栽培総面積は約320万haを占め種子収穫量は16億t/year以上と推定されている。その種子は油分を多く含むが毒性を有するため非食用扱いとなり一部の抽出油は石鹸などへの利用に限られている。

本研究では、上記の観点から、ジャトロファ種子油分抽出残渣の高付加価値化技術を開発することを最終目的として、これを原料とする活性炭化を試みた。

具体的には、この抽出残渣を原料とする水蒸気賦活法による活性炭製造を行い、この活性炭の収率、比表面積、細孔分布を指標とする性能評価に基づいてその合理的製造基準の実験的検討を行った。つぎに、この活性炭の吸着特性について、n-ブタン吸着平衡特性ならびに、酸素、窒素吸着平衡特性、吸着速度特性の測定を行い、本活性

炭の性能評価を行った。

なお、Fig. 1に示すようにジャトロファ種子からは、過熱水蒸気により30~35%の油分が抽出され、その残渣は原料の70~65wt%を占め、油分抽出残渣を原料とする活性炭はその後の不活性雰囲気下の炭化過程で揮発分50~45wt%を放出し、残余の約20wt%の炭素分が賦活により収率約10wt%の活性炭となる。したがって、ジャトロファ種子貯存量を考慮すれば活性炭の潜在的生産量はきわめて大きい。

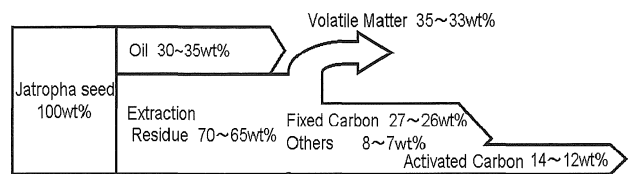


Fig.1 Yield of activated carbon

1. 実験

1.1 原料

種子を500°Cの過熱水蒸気で処理したジャトロファ種子油分抽出残渣、ヒバ種子有用成分抽出残渣、コーヒー種子成分抽出残渣の3種を使用した。ジャトロファ種子油分抽出残渣は破碎状である。その写真をFig. 2(a)に示す。使用に当たってはこれを粉砕し、平均粒子径を500μmとした。ヒバ種子有用成分抽出残渣、コーヒー種子成分抽出残渣は破碎状粒子であり、これらも使用に当たっては平均粒子径を500μmとした。これらの「JIS M 8812 石炭類及びコークス類—工業分析法」による分析結果をTable 1に示す。また、ジャトロファ種子油分抽出残渣については赤外吸収スペクトルの測定を行い、その結果を市販の活性炭との比較でFig. 3に示す。

[†] 愛知工業大学 総合技術研究所 (豊田市)

^{††} (株)実践環境研究所 (名古屋市)

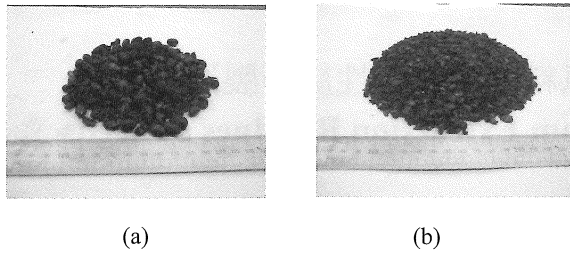


Fig. 2 Raw of extraction residue of jatropha seed(a) and activated carbon (b)

Table 1 より、ジャトロファ種子油分抽出残渣の活性炭基質になる固定炭素は 37.7% であり、この値は他の 2 種に比べてやや小さい。これは含有揮発分の割合が他の 2 種に比べて大きいことによる。また、この値は活性炭原料の瀝青炭化物の値(43%程度)と比べてやや小さい。図 3 の赤外吸収スペクトルを見ると、ジャトロファ種子油分抽出残渣の殻部の吸収は市販の活性炭とほぼ同波数域にあること、種部は波数 $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 域にも吸収があることが分かる。この吸収は残留油分に相当すると考えられ、種子油分抽出残渣をより高温炭化処理することで活性炭原料としうと思われる。

1.2 活性炭製造法

(1) 製造装置および方法

活性炭の製造は水蒸気賦活法を採用した。この試作に使用した装置には Fig. 4 の活性炭製造用賦活炉実験装置を使用した。装置は電気炉、恒温水槽、水溜め、 N_2 ガスシリンダーで構成されている。電気炉は最高 1000°C 使用可能な $1\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温制御型である。炉内には N_2 ガスもしくは水蒸気同伴 N_2 ガス流通型の賦活反応器が挿入され、流通ガスは反応器流通後に外部に放出される。水蒸気は所定温度の恒温槽内に挿入された水溜めに N_2 ガスを流通し、その温度の飽和水蒸気を同伴させ反応器に搬送する。

試料の抽出残渣(平均粒子径 $500\mu\text{m}$) 5g 程度を反応器内のつばに採取し、 N_2 ガスを流通させ 650°C 程度まで加熱した後、所定温度の飽和水蒸気を同伴させつつ、所定の賦活温度に加熱し、その温度で所定時間保持する。その後、 N_2 ガスを流通させた状態で降温し試料温度が 200°C 以下になったところで試料を取り出す。

活性炭試作条件

- ・ 恒温槽温度 ; 70°C
- ・ 賦活温度 ; $700\sim 850^\circ\text{C}$
- ・ 保持時間 : 1~4h

(2) 性能評価法

得られた活性炭については、比表面積細孔分布測定装置(日本ベル製 BELSORP max)による -196°C における N_2 ガス吸着等温線の測定を行い、この結果に基づいて BET 比表面積値を算出した。また、HK 法による細孔分布の計算を行った。一部については、常温における n-ブタンの吸着特性評価および -77°C の酸素、窒素吸着特性評価を行った。

2. 実験結果および考察

Fig. 2(b)に、ジャトロファ種子油分抽出残渣を原料とした場合を例として 800°C 、1h 賦活した試作活性炭の写真を示す。活性炭は原料の形状をほぼ維持していることが分かる。

Table 1 Proximate analysis [%]

Extraction residue	Moisture	Ash	Volatil matter	Fixed carbon
Jatropha	2.8	8.7	50.8	37.7
Cypress	2.1	5.1	33.9	58.9
Coffee	1.7	15.3	27.8	55.2

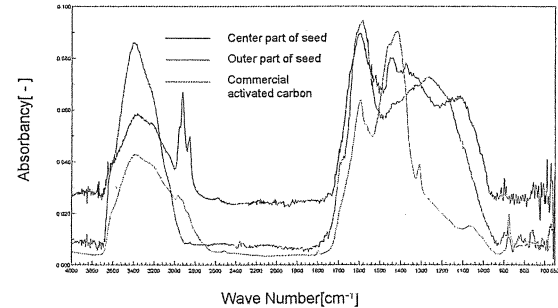


Fig. 3 Infrared spectra of extraction residue of Jatropha seed

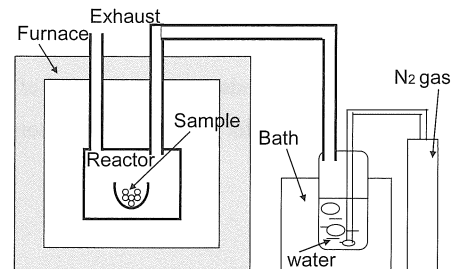


Fig. 4 Experimental furnace for production of activated carbon using steam

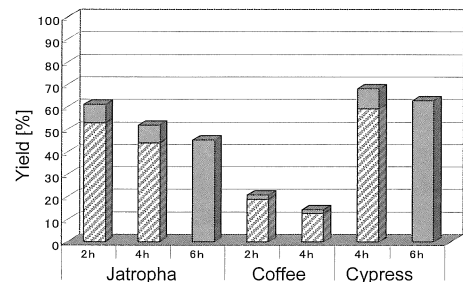


Fig. 5 Yield of activated carbon (activation: 750°C)

2.1 収率

Fig. 5 に、一例として賦活温度 750°C の賦活時間と収率の関係を示す。図中の斜線部は脱灰処理後を基準とする収率である。なお、脱灰は 1%-HCl 水溶液に 24h 浸漬させる方法で処理した。収率は原料により異なり、ジャトロファとヒバ種では 50~60% 程度あるのに対してコーヒーでは 20% 未満と小さい。また、脱灰処理により収率は約 1 割~2 割程度減少する。さらに、収率は賦活温度と収率によっても異なったのでその値を一括して Table 2 に示す。

ジャトロファ種子の収率は 800°C 、2h 賦活の脱灰炭で 32.6% となっており、この値は石炭を原料とする活性炭³⁾と同程度である。ヒバ種子の収率はジャトロファより大きいこと、コーヒー種子のそれは前 2 種に比べて小さいことについては後述のこれらの比表面積値との比較で、次節で考察する。

Table 2 Yield of activated carbon

Law Material	Activation temp.	750°C		800°C		850°C
	Activation time [h]	Activated carbon	Deashing	Activated carbon	Deashing	Activated carbon
Jatorpha	2	61.2	52.9	46.6	37.6	43.5
	4	52.1	44.1	40.3	32.6	19.9
	6	45.4	—	—	—	—
Cypress	4	68.2	59.3	—	—	—
	6	62.8	52.8	—	—	—
Coffee	2	20.8	18.9	20.8	16.7	15.6
	4	14.3	12.8	12.1	9.7	5.7

Table 3 Specific surface area (m²/g)

Raw material	Activation temp.	750°C		800°C		900°C
	Activatin time [h]	Activated carbon	Deashing	Activated carbon	Deashing	Activated carbon
Jatropha	2	152	200	640	808	—
	4	433	468	764	845	875
	6	486	—	—	—	—
Cypress	4	249	300	—	—	—
	6	309	—	—	—	—
Coffee	2	192	338	967	873	—
	4	675	762	1121	1310	—

2.2 比表面積および細孔分布

(1) 比表面積

得られた賦活炭については-196°Cにおける N₂ ガス吸着等温線の測定を行った。この結果に基づいて算出された BET 比表面積の値を Table 3 に示す。比表面積は賦活温度の上昇および賦活時間の増大に伴って大きくなる。本実験範囲内ではコーヒー種子の 800°C、4h 賦活の脱灰炭で最大の比表面積値 1310m²/g を得た。一方、ジャトロファ種子では 800°C、4h 賦活の脱灰炭で 845 m²/g となり、石炭を原料とする活性炭など^{3,4)}の 1.4 倍程度となる。またこの値は本実験の同条件で得たヤシ殻活性炭の比表面積(1033 m²/g)の 0.82 倍となる。なお、ヒバ種子ではジャトロファと比較して同一賦活温度、賦活時間での賦活炭の比表面積は 0.6 倍程度であり、賦活の進行が緩慢であることが示唆される。コーヒー種子では 750°C、4h 賦活炭の比表面積値がジャトロファ種子の 800°C、2h 賦活炭のそれと同程度となり賦活が容易であると示唆されるが、その収率が 3 分の 1 以下となる。

以上の結果より、ジャトロファ種子原料の賦活炭は収率、比表面積を指標とすれば本研究で検討した種子残渣の中では実用的に有望な活性炭となることが分かる。このことから以降はジャトロファ種子の賦活炭に限定した検討を行う。

(2) 細孔分布

ジャトロファ種子原料の賦活炭について、N₂ ガス吸着等温線に基づいて HK 法により算出した累積細孔分布の結果の一例を Fig. 6 (a)、(b)に示す。

図より、直径約 0.5nm 以上の細孔が賦活温度の上昇、賦活時間の増大に伴って増加している。750°C、2h 賦活炭より、直径約 0.5nm 以上の細孔が賦活温度の上昇、賦活時間の増大に伴って増加している。750°C、2h 賦活炭は 0.5~0.8nm の細孔のみが形成されており、それ以上の領域ではほとんど細孔が存在しないことが分かる。また、800°C、2h 賦活炭ではそれぞれ 0.5~0.8nm および 0.5~1.2nm 範囲のみの単分散細孔の賦活炭となっていること

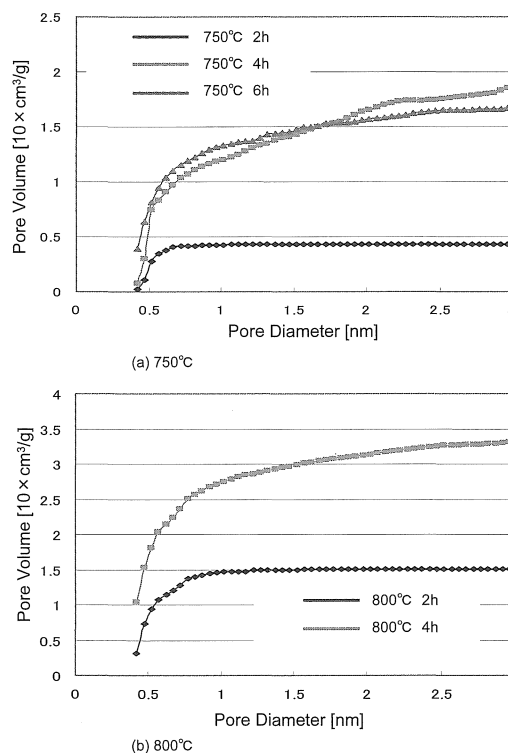


Fig. 6 Cumulative pore distributions of activated carbon Activation temperature; (a)750°C, (b)800°C

が分かる。一方、これ以上に賦活温度、賦活時間を増大させた賦活炭では 1.0nm 以上の細孔も同時に増大することが分かる。

上記の結果は、低温、短時間賦活のジャトロファ種子賦活炭は単分散細孔を利用する分子ふるいカーボンとして機能することが示唆される。一方、高温、長時間賦活のそれは通常の活性炭として機能すると考えられる。これらについては後節の吸着特性評価でさらに検討を加え

る。

2.3 n-ブタン吸着特性

Fig. 7 に、ジャトロファ種子油分抽出残渣を原料とする賦活炭(脱灰炭)の、25°Cにおけるn-ブタン吸着等温線の測定結果を示す。図中には、市販のヤシ殻活性炭(1700m²/g)の測定結果を併記した。

図より、相対圧 0.2 基準の吸着量は 800°C、4h 賦活活性炭 > 750°C、4h 賦活活性炭 > 炭化物の順であり、その吸着量はそれぞれ 110、55mg/g およびほぼゼロとなっている。つまり、n-ブタン吸着量は比表面積値とほぼ比例関係にある。この比例関係はヤシ殻活性炭にも当てはまる。これらより、ジャトロファ種子油分抽出残渣を原料とする賦活炭はヤシ殻活性炭と類似の n-ブタン吸着性を有していると考えられる。

2.4 酸素、窒素の吸着特性

(1) 吸着平衡特性

Fig. 8 に、ジャトロファ種子油分抽出残渣を原料とする賦活炭(脱灰炭)の-196°Cにおける酸素、窒素の吸着等温線の測定結果(a)を示す。比較のため、空気分離PSA(Pressure Swing Adsorption)用に使用されている市販の分子ふるいカーボン(MSC)における酸素、窒素の同温度条件下の吸着等温線の測定結果(b)を示す。

これらの図より、次のことが観察される。1) ジャトロファ種子油分抽出残渣は窒素に比べて酸素を選択的に吸着する。一方、2) その賦活炭では、酸素に比べて窒素の吸着量はやや小さいが酸素と窒素をともに吸着する。3) 比較材料の市販の MSC では 1) と同様に窒素に比べて酸素を選択的に吸着する。

これらの結果に基づいて、酸素、窒素の選択吸着性の指標として吸着量比 $R_s[-]$ を下記の式(1)で定義すれば、 R_s 値が大きいほど酸素の選択吸着性に富む指標となる。

$$R_s = \frac{q_{O_2}}{q_{N_2}} \quad (1)$$

そこで、相対圧 $P/Pa=1.0$ (P, Pa はそれぞれ吸着圧[Pa] および酸素、窒素の沸点での飽和蒸気圧[Pa])における吸着量(q_{O_2}, q_{N_2})を読み取り、Table 4 に整理して示す。ここで q は吸着量[mg/g]である。

炭化物の R_s の値は賦活炭の約 4.6 倍となる。またこの値は市販の MSC の 0.75 倍程度であり、ジャトロファ種子油分抽出残渣そのものが酸素、窒素(空気)の PSA 分離材としての機能を有することが示唆される。なお、炭化物の酸素、窒素吸着量が市販の分子ふるいカーボン(MSC)のその 4 分の 1 程度である。この点については今後の課題となる。

(2) 吸着速度特性

PSA 空気分離機能のもう一つの指標として酸素、窒素の吸着速度が挙げられる。この吸着速度は、単一成分吸着においては、吸着材細孔内の吸着質の拡散速度と拡散した吸着質の真の吸着速度により支配される。一般には、後者の真の吸着速度は極めて速いとみなされるので、総括の吸着速度は吸着材細孔内の吸着質の拡散支配として取り扱われる。そこでこの拡散が表面拡散によると仮定すれば、吸着材単粒子における単一成分の拡散方程式は、球状粒子、粒子表面での吸着量がバルク圧力と平衡、温度一定の仮定の下で、次の式(2)で表される。

$$\frac{\partial q}{\partial \theta} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2)$$

境界条件

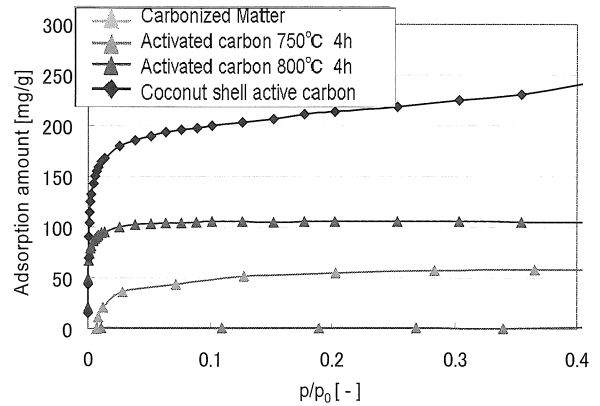
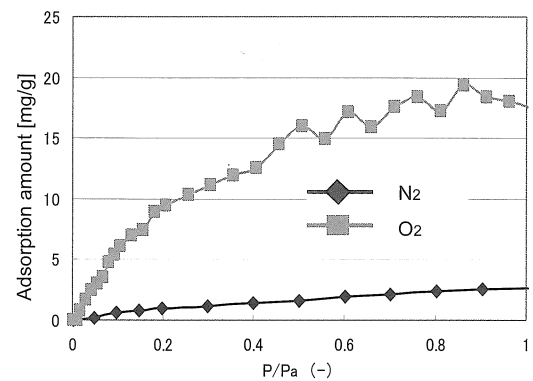
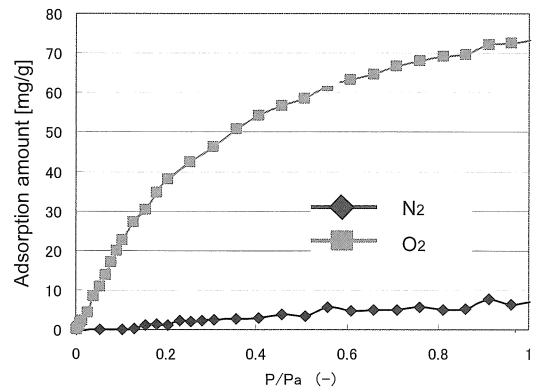


Fig. 7 Adsorption isotherms of n-butane



(a) Jatropha 750°C, 2h



(b) Commercial molecular sieving Carbon(MSC)

Fig. 8 Adsorption isotherms of O₂ and N₂ at -196°C

Table 4 Adsorption amount ratio of O₂ and N₂

Sample		q_{O_2} [mg/g]	q_{N_2} [mg/g]	R_s [-]
Jatropha	Carbonized material	18	3	6.0
	2h-activation	62	43	1.4
	4h-activation	65	54	1.2
Commercial MSC		72	9	8.0

$$r = R, \quad q = q_0 \quad (3)$$

吸着平衡関係は Henry 式で表されるとすれば、

$$q = HP \quad (4)$$

また、回分式吸着の操作式は次式で表され、

$$W(q - q_0) = V(P - P_0) \quad (5)$$

式(2)、(4)、および(5)を連立して解くと、

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \frac{1}{\alpha + 1} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha + 1)\exp(-q_n^2/\tau)}{9 + 9\alpha + q_n^2\alpha^2} \right\} \quad (6)$$

となる。ここで、 D_s [m²/s]は拡散係数、 R 、 r [m]は球の半径および半径方向の距離、 H [kg/(kg·Pa)]はHenry定数、 W [kg]、 V [m³]は球の質量および体積である。また、ここで

$$\alpha = 3V / 4\pi R^2 \quad (7)$$

$$\tau = D_s \theta / R^2 \quad (8)$$

式(6)の圧力 P を $P = CRT$ (C [mol/m³]は気体の濃度、 R [J/(K·mol)]は気体定数、 T [K]は温度)を用いて、濃度基準の式にすれば、

$$\frac{C - C_e}{C_0 - C_e} = 1 - \left(\frac{C_0 - C_{e,n-1}}{C_0 - C_e} \right) \left(\frac{1}{\alpha + 1} \right) \times \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha + 1)\exp(-q_n^2\tau)}{9 + 9\alpha + q_n^2\alpha^2} \right\} \quad (9)$$

ここで、 C 、 C_e [mol/m³]はバルク濃度および平衡濃度である。

本研究では、吸着速度の実測値と式(9)で D_s を変化させた計算結果のヒッティングにより、拡散係数 D_s の値を求めた。具体的には、たとえばジャトロファ種子油抽出残渣の2h賦活炭の酸素、窒素の濃度変化はFig. 9(a)、(b)のように得られたので、この変化の2分の1の点を基準として、この変化にもっともよく合致する計算結果より D_s 値を決定した。このようにして決定された拡散係数の値、ならびに次式で定義される拡散係数比 R_D [-]の値を一括して表5に示す。

$$R_D = \frac{D_{s,O_2}}{D_{s,N_2}} \quad (10)$$

なお、 R_D の値は、 N_2 生成空気分離 PSA を対象とすれば、この値が大きいほど吸着速度的に酸素が速やかに活性炭に捕捉されることを意味し、反対に空気本体流れの窒素が濃縮されるため本 PSA 操作では好ましいこととなる。このようにして決定された拡散係数の値、ならびに次式で定義される拡散係数比 R_D [-]の値を一括して Table 5 に示す。

表より次のことが分かる。1) ジャトロファ種子油抽出

出残渣の R_D 値は炭化物 > 2h 賦活炭 > 4h 賦活炭の順である。2) とくに炭化物の R_D 値は市販の MSC の値の約 1.8 倍を示しており、先述の吸着量比の値と併せて考えるとこの炭化物が N_2 生成空気分離 PSA 用吸着材として十分に機能すると思われる。

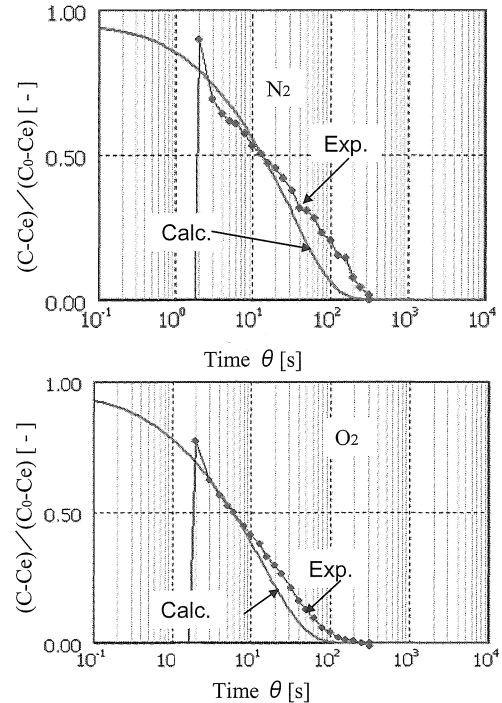


Fig. 9 Adsorption rates on O₂ and N₂ for activated carbon(activation; 750°C, 2h)

Table 5 Diffusion coefficients of O₂ and N₂

Sample		D_{s,O_2} [m ² /s]	D_{s,N_2} [m ² /s]	R_D [-]
Jatropha	Carbonized material	0.24	0.035	6.9
	2h-activation	0.48	0.21	2.3
	4h-activation	1.5	0.89	1.7
Commercial MSC		0.19	0.98	0.19

3. 結 言

ジャトロファ種子油抽出残渣と他の種子成分抽出残渣を原料とする活性炭の製造実験を行い、製造された活性炭の収率、比表面積、細孔分布、*n*-ブタンおよび酸素、窒素の吸着特性評価を行った。その結果、以下の成果を得た。

- 3種の種子の賦活による収率は賦活温度の上昇、賦活時間の増大によって減少し、ジャトロファ種子、ヒバ種子、コーヒー種子それぞれで61.2~45.4%、68.2~62.8%および20.8~14.3%であった。
- 3種の種子の賦活炭の比表面積は賦活温度の上昇、賦活時間の増大によって大きくなり、ジャトロファ種子、ヒバ種子、コーヒー種子でそれぞれ152~875m²/g、249~309 m²/gおよび192~1310 m²/gを得た。また、ジャトロファ種子の賦活炭の最大比表面積値は同条件での石炭、ヤシ殻を原料とする賦活炭のそれぞれ1.4倍および0.6倍程度であり、工業用活性炭として実用可能である。
- ジャトロファ種子の賦活物はいずれも細孔径 0.5~

1.0nm の単分散細孔を形成する。とくに低温賦活のそれは細孔径 0.5~0.8nm の狭い領域の単分散細孔を形成する。

- 4) ジャトロファ種子の賦活物はヤシ殻活性炭と類似の n-ブタンの吸着性を有する。その吸着量は比表面積の増大にほぼ比例している。
- 5) ジャトロファ種子の賦活物は酸素、窒素の吸着に対して、吸着平衡論的には、酸素を選択的に吸着することが示された。
- 6) とくにジャトロファ種子の炭化物は酸素吸着量/窒素吸着量の比が 6.0 程度となる。この値は、市販の分子ふるいカーボンの 8.0 程度の値と比肩できる。なお、この値は賦活時間の増大に伴って小さくなる。
- 7) ジャトロファ種子の炭化物の酸素吸着量は市販の分子ふるいカーボンのその 3 分の 1 程度とやや小さい。
- 8) ジャトロファ種子の炭化物、賦活物の酸素、窒素の吸着速度をそれぞれの細孔内拡散係数値で比較したところ、いずれも窒素に比べて酸素の拡散係数は大きく、酸素の拡散係数/窒素の拡散係数の比は炭化物で 6.9、賦活物で 2.3~1.7 であった。この比はまた市販の分子ふるいカーボンのその約 36 倍となり、この

炭化物が窒素生成の空気分離 PSA 材料として機能することが示唆された。

謝辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構平成 23 年度 提案公募型開発支援研究協力事業 研究課題「非食用植物を原料とするバイオマス燃料製造装置の研究開発」(平成 23 年度新エネ国際第 0829002号)の分担研究として行われた。紙面を借りて謝意を表す。

文献

- 1) <http://www.nedo.go.jp/content/100107447.pdf>
- 2) <http://www.nedo.go.jp/content/100086280.pdf>
- 3) 渡辺藤雄, 柳ヶ瀬繁, 杉山幸男, “石炭を原料とする回分式流動賦活による球形活性炭の製造”, 日本化学会誌, **1972**, No.12, pp.2313-2317(1972)
- 4) 渡辺藤雄, 架谷昌信, “麩麴抽出残渣を原料とする活性炭の製造”, 化学工学論文集, **11** 巻, pp.609-612(1985)