

植物種子有用成分抽出残渣を原料とする活性炭の製造 Production of Active Carbon from Extraction Residues of a Seed Plant

渡辺藤雄[†], 架谷昌信^{††}
Fujio WATANABE[†], Masanobu HASATANI^{††}

Abstract The purpose of the present work is to study the feasibility of production of active carbon from extraction residues of a seed plant such as jatropha curcas, coffee, etc. The extraction residues were at first carbonized and then activated by steam. The effects of activation conditions on the characteristics of the active carbons obtained were experimentally investigated. From all the raw material employed, active carbons having a relatively high specific area could be produced, and these are rich in micro-pores to diameter 0.5–0.8nm. From these results, it seems that the waste of solid state medium like the extraction residue of seed plant can be reutilized as the raw material of active carbon.

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、廃棄物の高度再利用技術の確立が求められている。植物由来の廃棄物に着目すると、とくに植物種子の有用成分抽出残渣は一部堆肥、家畜補食材に利用されている。しかし、大半は焼却処分されている。なお、植物残渣を原料とする活性炭製造の試みは既に報告されている¹⁾が、種子残渣を原料とする製造研究は十分とはいえない。

本研究では、植物種子の有用成分抽出残渣を対象とする高度再利用技術の確立に向けた検討を行う。具体的には、バイオ燃料油成分を多量に含むジャトロファ種子に着目し、この油分抽出残渣の炭化物を原料とする活性炭の製造を試みた。実験では、活性炭化の手法として水蒸気賦活法を採用し、種々の賦活温度、賦活時間条件下で得られた活性炭の比表面積、細孔分布および低級炭化水素の吸着特性の測定結果に基づく本活性炭の性能評価を行った。比較のため、ヒバ種子、コーヒー種子の有用成分抽出残渣の炭化物についても同様の評価を行った。なお、ジャトロファ種子は、主要産出国のミャンマー国を例にとれば、ジャトロファは4,000,000 ha強の栽培

[†] 愛知工業大学 総合技術研究所 (豊田市)

^{††} 愛知工業大学 工学部 機械学科 (豊田市)

面積を有し、約 5t/ha の種子を産する。種子は 46wt%程度の油分を含む。また非食用である。この種子の物質精算を図1に示す。油分抽出残渣 65~70wt%であり、その後の炭化により 35wt%程度の炭化物が得られ、これを賦活することにより 12~14wt%の活性炭の生産が想定される。

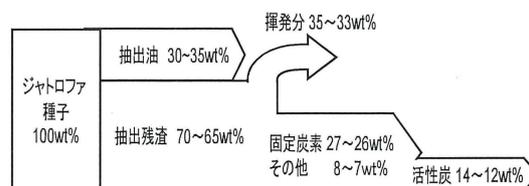


図1 ジャトロファ種子の物質精算

2. 実験

2.1 試料

3種の植物種子有用成分抽出残渣を使用した。この試料の「JIS M 8812 石炭類及びコークス類-工業分析法」に準拠した

表1 残渣の工業分析値(wt%)

成分抽出残渣	水分	灰分	揮発分	固定炭素
ジャトロファ種子	2.8	8.7	50.8	37.7
ヒバ種子	2.1	5.1	33.9	58.9
コーヒー種子	1.7	15.3	27.8	55.2

分析結果, 概観写真それぞれ表 1 および図 2 に示す. ジャトロファ油分抽出残渣には 37wt%程度の固定炭素が存在し, 活性炭化が可能であると思われる.

2.2 実験方法

活性炭の製造では水蒸気賦活法を採用した. この賦活に使用した実験装置の概略を図 3 に示す. 装置は電気炉内の賦活反応器とここに導入する高温水槽で温度調整された水蒸気の発生器で構成される. 製造実験では, 図 2 の試料をあらかじめ破碎し粒径 1.5~2mm にふるい分けした残渣試料(5g 程度)を反応器に装填し, 反応器内を窒素ガス雰囲気とし, 650°Cまで昇温し, その後水蒸気発生器より 70°Cの飽和水蒸気を流通させ温度 700~850°C, 保持時間 1~6h の条件下で 賦活反応を行わせた. 得られた活性炭試料については, 比表面積細孔分布測定装置(日本ベル製 BELSORP max)による-195°Cにおける窒素ガス吸着等温線の測定を行い, この結果に基づいて比表面積および細孔分布を求めた. 一部については, 常温化の n-ブタンの吸着特性評価ならびに酸素, 窒素の吸着特性評価を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 収率, 比表面積, 細孔分布

図 4 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 20~60%程度あるのに対してコーヒーでは 15%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表 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.

表 3 に賦活炭の比表面積値を示す. 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



図 2 ジャトロファ種子油分抽出残渣の概観

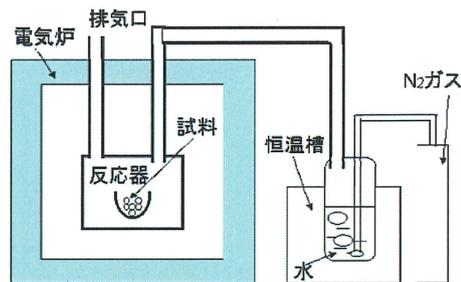


図 3 賦活に使用した実験装置の概略

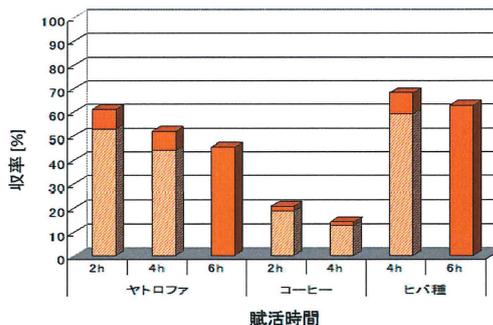


図 4 賦活温度 750°Cの収率

表 2 賦活時間, 賦活温度と収率

原料	賦活温度 賦活時間 [h]	収率[%]				
		750°C		800°C		
		賦活炭	脱灰炭	賦活炭	脱灰炭	賦活炭
ジャトロファ 種子	2	61.2	52.9	46.6	37.6	
	4	52.1	44.1	40.3	32.6	19.9
	6	45.4				
ヒバ種子	4	68.2	59.3			
	6	62.8				
コーヒー 種子	2	20.8	18.9	20.8	16.7	
	4	14.3	14.3	12.1	9.7	

表 3 賦活時間, 賦活温度と収率

原料	賦活温度 賦活時間 [h]	比表面積[m ² /g]				
		750°C		800°C		
		賦活炭	脱灰炭	賦活炭	脱灰炭	賦活炭
ジャトロファ 種子	2	125	200	640	808	
	4	433	468	764	845	875
	6	486				
ヒバ種子	4	249	300			
	6	309				
コーヒー 種子	2	192	338	967	873	
	4	675	762	1121	1310	

バ種子ではジャトロファと比較して同一賦活温度、賦活時間での賦活性炭の比表面積は 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 賦活性炭の比表面積値がジャトロファ種子の 800°C、2h 賦活性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性炭は収率、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性炭に限定した検討を行う。

図 5, 6 にジャトロファ種子の賦活性炭の累積細孔分布を示す。図より、直径約 0.5nm 以上の細孔容積が賦活温度の上昇、賦活時間の増大に伴って増加している。750°C、2h 賦活性炭は 0.5~0.7nm の細孔のみが形成されており、それ以上の細孔径領域ではほとんど細孔が存在しないことが分かる。つまり、細孔径 0.5~0.7nm の単分散賦活性炭となる。賦活温度 750°C の条件で賦活時間を増大すると 0.5~0.8nm の細孔容積が 2h の場合の 2~3 倍に増大し、かつ 0.7nm 以上の細孔が形成される。800°C、2h 賦活性炭でも 0.5~0.8nm の細孔のみが形成されており、それ以上細孔径領域ではほとんど細孔が存在しないことが分かる。つまり、細孔径 0.5~0.8nm の単分散賦活性炭となる。賦活温度 800°C の条件で賦活時間を増大すると 0.5~0.8nm の細孔容積が 2h の場合の 2 倍以上に増大し、同時に 0.8nm 以上の細孔が形成される。

上記の結果は、低温、短時間賦ジャトロファ種子賦活性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。

3.2 吸着特性

図 6 に得られた賦活性炭の吸着特性評価の一例として n-ブタンの 40 度の吸着等温線の測定結果を示す。図には、比較のため市販の粒状ヤシ殻活性炭(比表面積; 1700m²/g)の結果を併示した。図より、ジャトロファ賦活性炭の相対圧 0.2 基準の吸着量は 800°C、4h 賦活性炭 > 750°C、4h 賦活性炭 > 炭化物の順であり、その吸着量はそれぞれ 110, 55 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性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。

つぎに、ジャトロファ賦活性炭 750°C、2h を例とする -79°C における酸素、窒素の吸着等温線の測定結果を図 7 に示す。窒素に比べて酸素を選択的に吸着することがわかる。この傾向は他の条件下の賦活性炭でも観察されたが、賦活時間により

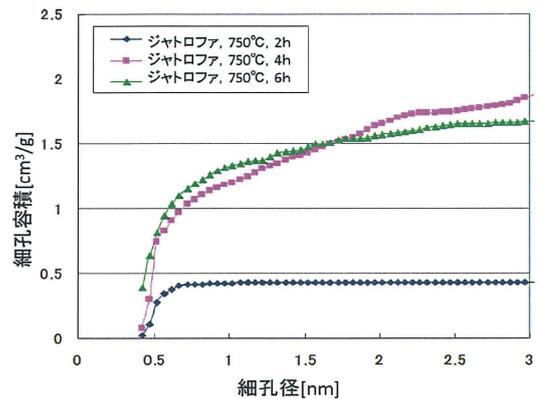


図 5 750°C 賦活性炭の累積細孔分布

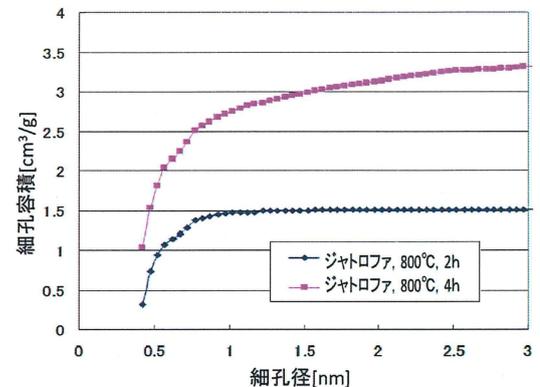


図 5 800°C 賦活性炭の累積細孔分布

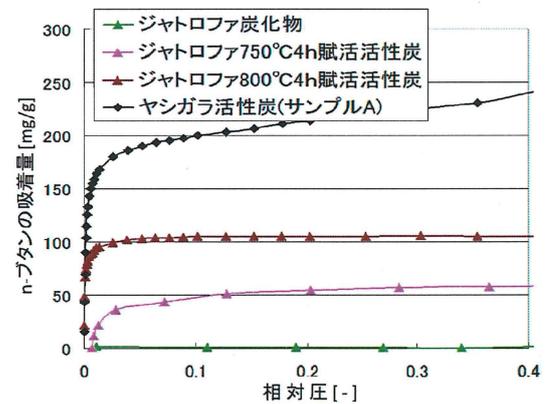


図 6 賦活性炭の n-ブタン吸着平衡 (40°C)

吸着量に相異があることを認めた。そこで、相対圧 $P/P_a=1.0$ における酸素、窒素の吸着量 q_{O_2} 、 q_{N_2} を読み取り、この比 R_s を、次式で定義し、

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

この値を表 4 に示した。表 4 には、市販の分子ふるいカーボン(MSC)について同様の酸素、窒素の吸着等温線の測定を行った結果を併記した。ジャトロファ種子の炭化物では、酸素、

窒素の吸着量は他に比べて最大 1/3 程度と小さいこと, R_s 値は賦活性炭の 4~5 倍であり市販の MSC とほぼ比肩できること, がわかる.

さらに, 図 7 の吸着平衡測定は定容法により測定された結果であり, この測定と同時に短い時間間隔ごとに吸着過程の吸着容器内圧力が同時記録されるので, たとえば $P/P_a = 0.2$ (P, Pa は蒸気圧力, $-79^\circ C$ の飽和蒸気圧) 付近のデータに着目し, この時の短い時間範囲の吸着器内の濃度 $(C-C_e)/(C_0-C_e)$ ($C; \theta=\theta$ における濃度, $C_0; \theta=0$ における濃度, C_e ; 平衡濃度) と時間 θ の値を得て, これをプロットすれば窒素吸着に対して図 8 の吸着速度に相当する実測の濃度変化を得る. 実測の濃度は時間とともに減少している. この減少量から吸着材単位質量あたりの吸着量 q [kg/kg] を算出し, 本系の吸着に吸着材粒子の球形, 吸着速度の表面拡散律速の仮定を行った吸着速度式より, 拡散係数 D [m^2/s] をパラメータとする実測の濃度変化に最適な計算結果を得れば, 図 8 に示す濃度変化計算結果を得る. このような方法で得られた酸素, 窒素の拡散係数値 D_{O_2}, D_{N_2} および次式で定義する拡散係数比 R_D 値を表 5 に示した.

$$R_D = D_{O_2} / D_{N_2} \quad (2)$$

表 5 より, ジャトロファの R_D 値は 1 以上の値となり, 窒素に比べて酸素の吸着速度が速く, その炭化物で最大約 7 倍となる. この値はまた市販の MSC が 1 以下の小さな値であることと対照的に異なる. つまり, ジャトロファの炭化物, 賦活物を使用する圧力スイング吸着空気分離に適用した場合には, 速度分離型吸着材として機能する可能性が示唆される.

4. 結言

ジャトロファ種子油分抽出残渣を原料とする活性炭の製造を行い, その吸着特性評価を行った. その結果, 本活性炭は比表面積, n-ブタン吸着平衡基準で市販の活性炭と同程度の性能を有することを認めた. また, 窒素, 酸素の吸着平衡及び吸着速度特性評価より本活性炭が速度分離型の圧力スイング空気分離吸着材として適用できる可能性を示唆した.

謝辞

本研究は(株)実践環境研究所の協力を得て行われた.

参考文献

- [1] 渡辺藤雄他, 化学工学論文集, 11, 609-612(1985)
- [2] Bevia, F. R., et. al., Ind. Eng. Chem., 23, 269-276(1984)

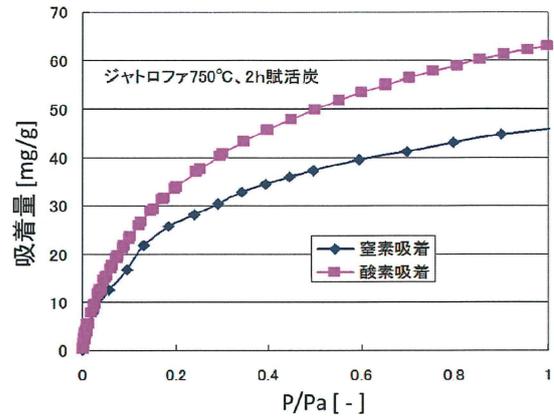


図 7 酸素, 窒素の吸着平衡 ($-79^\circ C$)

表 4 酸素, 窒素の吸着量

試料		q_{O_2} [mg/g]	q_{N_2} [mg/g]	R_s [-]
ジャトロファ 種子	炭化物	18	3	6
	2h賦活性炭	62	43	1.4
	4h賦活性炭	65	54	1.2
市販のMSC		72	9	8

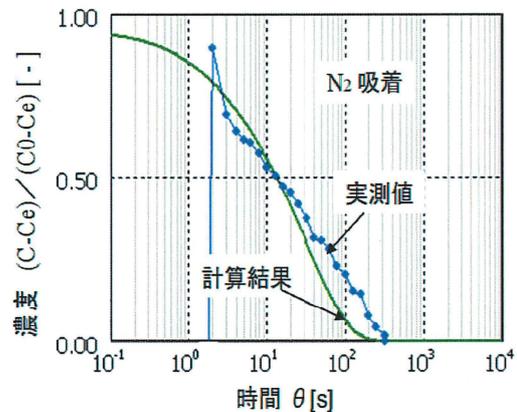


図 8 賦活性炭の窒素吸着速度

表 5 酸素, 窒素の拡散速度

試料		D_{O_2} [$10^{-6} m^2/s$]	D_{N_2} [$10^{-6} m^2/s$]	R_D [-]
ジャトロファ 種子	炭化物	0.24	0.035	6.9
	2h賦活性炭	0.48	0.21	2.3
	4h賦活性炭	1.5	0.89	1.7
市販のMSC		0.19	0.98	0.19