分子ふるい炭素の製造とその利用

北 川 浩*

(受付1992年8月28日, 掲載決定1992年10月3日)

Production of Molecular Sieving Carbon and Its Applications

Hiroshi KITAGAWA

(National Institute for Resources and Environment, 16-3 Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki)

(Received August 28, 1992, Accepted October 3, 1992)

1. はじめに

工業的に使用されている吸着剤には、よく知られている活性炭をはじめ、ゼオライト、シリカゲル、活性アルミナ、活性白土、骨炭などがある。このうちゼオライトは孔径が0.3~1.0 nmの均一な細孔を有する点で他の吸着剤と異なっている。このためゼオライトは孔径より小さな分子のみを吸着し、分子をその大きさにより分離することができるので、分子ふるいと呼ばれている。たとえば、孔径が0.5 nmのゼオライトは*n*-パラフィン¹⁾は吸着するが、イソパラフィンは吸着しないので、ナフサ、灯油などからの*n*-パラフィンの分離に使用されている。このような分子ふるい作用のほかに、ゼオライトは極性の大きい物質を多く吸着するという性質があり、極性物質と非極性物質の分離ができるという長所がある反面、これが短所となる場合もある。すなわち、極性物質の中でもとくに水をよく吸着するので、水が存在する系への適用にあたってはあらかじめこれを除去しておく必要がある。一方、活性炭は極性がないので、水分の存在下でも分離操作に用いるという長所がある。また、活性炭は酸化を除いて化学的に不活性で、酸、アルカリなどの耐薬品性に優れている、耐熱性に優れているなどの長所を有する。以上のような観点から、活性炭のように炭素質で、分子ふるい作用を有する吸着剤 (Molecular Sieving Carbon, 以下MSCと略記する) を製造しようとする研究が活発に行われ、実用化に至っている。

本稿では、MSCの製造方法、性状、利用について概説する。

2. MSCの製造方法

1948年にEmmett¹⁾がサランの炭化物が分子ふるい作用を示すことを発見して以来行われてきた、MSCの製造に関する特許、文献を整理すると、MSCの製造方法は次のように分類することができる。

2.1 熱分解法

これは原料を不活性ガス雰囲気中で熱分解、炭化する方法^{2~4)}である。たとえば、ポリ塩化ビニリデンの炭化物の細孔はおよそ0.8 nm以下で、サランの炭化物の細孔はおよそ0.6 nm以下である^{2,3)}。石炭の炭化物もある程度の分子ふるい作用を示すことが知られている⁵⁾。

2.2 熱収縮法

これは炭素多孔体が高温で熱収縮する性質を利用する方法である。サラン炭や活性炭を1200℃以上の高温で、不活性ガス中で熱処理することによって、イソブタンとネオペンタン、ベンゼンとシクロヘキサンに対して分子ふるい作用を示すMSCを製造することができる^{3,6)}。

2.3 賦活法

賦活法は活性炭の製造法と同様、炭化物をガス^{7~9)}または薬品¹⁰⁾で賦活**する方法である。賦活度が小さすぎると、吸着容量が少なくて分子ふるい性が悪く、賦活度が大きすぎると、吸着容量が大きくなるが分子ふるい性がなくなるので、賦活度の厳密な制御が肝要である。

* 資源環境技術総合研究所 (〒305 つくば市小野川16-3)

** 加熱その他の処理により吸着剤の吸着能力を増大させる操作 (化学工学辞典, 丸善)

図1 MSCの製造工程フローシート

2.4 被覆法

被覆法は原料に樹脂、タール、ピッチなどの有機物を加えて、不活性ガス中で熱処理し、有機物の熱分解で生成する炭素で原料の表面を被覆してその細孔径を縮小する方法^{11~14)}である。有機物の種類、添加量、熱処理温度により細孔度に変化する。

2.5 熱分解炭素付着法

これは炭化物あるいは活性炭を加熱しつつ、メタン、エチレン、トルエン、ベンゼンなどの炭化水素を含むガスをそこに流通させて、炭化水素の熱分解によって生ずる炭素を細孔壁に付着することにより、細孔径を調整する方法^{15~17)}である。

以上のように、分子ふるい炭素の製造法には各種の方法があるが、ドイツの Bergbau Forschung (BF) 社の製造法以外、各メーカーがどのような方法で MSC を製造しているかは公表されていない。BF の MSC 製造法を図1¹⁸⁾に示す。瀝青炭を粉碎、空気酸化、成形、炭化の工程を経て、低度の水蒸気賦活を行うことにより、水素精製などの用途に使用される MSC が製造される。高度の水蒸気賦活を行えば、活性炭が得られる。一方、水蒸気賦活の替わりに熱分解炭素の付着処理を行うことにより、より細孔の小さい、空気分離用の MSC が製造される。

3. MSC の性状

活性炭が幅広く分布した細孔分布を持ち、比表面積も通常1000 m²/g 以上と大きいものに対して、MSC は細孔

表1 MSCの物性

	4A	5A	6A	7A
ミクロ孔寸法 (nm)	0.4	0.5	0.6	0.7
充填密度 (g/ml)	0.64	0.52	0.51	0.50
粒子密度 (g/ml)	1.1	0.90	0.88	0.86
真密度 (g/ml)	1.8	1.8	1.8	1.8
マクロ孔容積 (ml/g)	0.21	0.38	0.38	0.38
ミクロ孔容積 (ml/g)	0.13	0.18	0.21	0.23
全細孔容積 (ml/g)	0.34	0.56	0.59	0.61

径がおよそ0.4~0.7 nm のミクロ孔を主として持ち、トランジショナル孔（細孔径がおよそ3~100 nm）をほとんど持たない。MSC のような分子と同程度のミクロ孔を持つ吸着剤の場合、表面積の測定はあまり意味がないが、常法で測定すれば通常500 m²/g 以下の値が得られ、活性炭の1/2 以下である。各種の MSC の物性を表1¹⁹⁾に示す。

はじめに述べたように、MSC とゼオライトのもっとも大きな違いはゼオライトが極性吸着剤であるのに対して、MSC が非極性吸着剤であることである。このため、ゼオライトは極性物質の代表である水をもっともよく吸着する。一方、MSC は相対圧が0.5 以下では水をあまり吸着しない。したがって、水分が共存する系においても、ゼオライトを使用する場合のような厳しい脱水操作が必要ではない。

現在のところ、直径が3 nm 以下の、いわゆるミクロ孔の細孔分布を測定できる方法はない。そこで、分子ふるいの場合、大きさの異なる各種のガスを用いて吸着試験を行い、その吸着量の差から細孔分布を推定することになる。この方法はモレキュラー・プローブ法といわれるもので、吸着剤の細孔の物理的な寸法を測定できる方法ではないが、有効細孔径を推定できるために、ミクロ孔吸着剤にしばしば適用される。

$$W = W_0 \exp \left[- (A/E)^n \right] \quad (1)$$

$$A = RT \ln (p_0/p)$$

ここで、 W は吸着空間の容積で、吸着量を吸着ガスの液体密度で割った値である。 W_0 は吸着空間の極限容積で、ミクロ孔の容積に相当する。 p , p_0 はそれぞれ吸着圧力、飽和蒸気圧、 T は吸着温度、 R は気体定数、 E は特性エネルギー、 n は吸着剤固有の定数である。各種のガスの吸着等温線を(1)式で整理することによって、 W_0 を決定することができる。MSC5A に対する吸着等温線を(1)式で整理した一例を図2に示す。図から分かるように、MSC については n の値を2 とすることによってよい相関が得られる。縦軸の切片から W_0 を求める

図2 吸着等温線のD-A式による整理
W: (ml/g), A: (cal/mol)

ことができる。一方、ゼオライトの場合は n の値は3である²¹⁾。なお、活性炭の場合はトランジショナル孔の存在のために、圧力の高いところのデータが(1)式で整理できない。(1)式が成立することは、ある温度における吸着等温線から他の任意の温度における吸着等温線を推算できることを意味しており、実用上きわめて便利である。MSC5Aとゼオライト5Aの各種のガスに対する吸着空間の容積を表2に示す。ゼオライト5Aがほぼ均一な0.5 nmの細孔を有するのに対して、MSC5Aは直径が0.6 nm以下のミクロ孔の領域において、ある程度の分布を有し、細孔の均一性の点ではゼオライトに劣ることが分かる。これはMSCの製法上やむをえないことであるが、より均一な細孔を有するMSCの製法が検討された例²²⁾もあり、今後の技術開発が期待される。

細孔の構造の点でもゼオライトとMSCは図3に示したように大きく異なる。ゼオライトは結晶構造を有し、細孔の入り口は円形に近い。一方、MSCは活性炭と同じ乱層構造を有し、黒鉛類似の微結晶がランダムに積層し、微結晶間の間隙が細孔を形成すると考えられている。したがって、細孔の開口部はスリット状である。このために、ゼオライト5Aでは分離できない平板状の分子のベンゼン(0.37×0.70 nm)とシクロヘキサン(0.48×0.68 nm)をMSC5Aを用いて分離することができる。ベンゼンとシクロヘキサンの混合ガスを吸着塔に流通させたときの破過曲線*を図4²³⁾に示す。MSC5A

表2 吸着空間の容積

分子	分子径 (nm)	吸着空間の容積 (ml/g)	
		MSC5A	ゼオライト 5A
二酸化炭素	0.33	0.191	0.186
メタン	0.40	0.188	—
エタン	0.40	0.188	—
ブタン	0.43	0.175	0.174
イソブタン	0.50	0.110	0.012
ネオペンタン	0.62	0.007	0

図3 ゼオライトとMSCの細孔開口部

図4 ベンゼンとシクロヘキサンの分離

の場合、ブタンとイソブタン、ベンゼンとシクロヘキサンの分離ができることから、図3の L, W は $L > 0.70$ nm, $W > 0.43$ nmのように推定できる。

4. MSCの利用

4.1 空気分離

窒素は空気を圧縮、冷却して液化してから蒸餾する深

* 吸着塔から出てくる吸着質の濃度と時間の関係(化学大辞典、共立出版)

図5 MSC に対する窒素，酸素の吸着等温線

図6 MSC への酸素と窒素の吸着速度

冷分離法で製造できるが、MSC を用いる簡便な常温分離法が開発され、 $10 \sim 300 \text{ m}^3/\text{hr}$ の規模の窒素製造装置が普及している。空気分離には孔径が約 0.4 nm の MSC が適している²⁴⁻²⁶⁾。MSC の酸素、窒素の吸着等温線および吸着速度を図 5²⁷⁾、図 6²⁸⁾ に示す。吸着速度は、時間 t における吸着量 q と平衡吸着量 q_0 の比の経時変化で表してある。MSC の酸素、窒素の平衡吸着量に大差がないのに、両者を分離することができるのは、MSC の微少な細孔内への拡散速度が大きく異なるからである。MSC による空気分離は拡散速度の差を利用する点が、平衡吸着量の差、すなわち選択吸着性を利用する通常分離操作と大きく異なっている。窒素製造装置のフローシートの一例を図 7²⁹⁾ に示す。MSC を充填した吸着塔に 0.4 MPa 程度に加圧した空気を送入すると、酸素のほうが窒素よりも早く吸着されるので、窒素が MSC の細孔内に入らない内に吸着塔を切り替えることにより、連続的に窒素を取り出すことができる。なお、アルゴンは分離できず、窒素中に含まれてくるが、不活

図7 窒素製造装置フローシート

性ガスであるから、使用上問題とはならない。脱着は目的とする製品ガス（窒素＋アルゴン）の純度によって、常圧で行う方法と真空ポンプで排気する方法がある。製品ガスの純度は常圧脱着の場合が 99% で、真空脱着の場合が 99.9% である。アルゴンの濃度は製品ガス純度 99.9% の場合で、およそ 1% である。

加圧下で吸着を行い、圧力を下げて吸着剤の再生を行うので、このような方式を圧力スイング吸着 (Pressure Swing Adsorption, PSA) と言う。PSA のサイクルは基本的には加圧吸着と減圧脱着を繰り返すことであるが、吸着が終了した塔の中には加圧空気があり、これを放出して減圧、脱着するのは回収率の低下につながる。そこで、吸着が終了した塔と脱着が終了した塔をつないで 2 塔間の圧力を同じにすることによって、塔内の加圧空気を回収する操作が行われる。これを均圧化と呼んでいる。したがって、空気分離の場合の分離サイクルは通常、吸着、均圧化、脱着の工程からなり、サイクル時間は 1～2 分という短時間である。

4.2 水素精製

MSC を用いる PSA 法により、エチレンプラントのオフガス、コークス炉ガス (Coke Oven Gas, COG) などから水素を回収することができる。たとえば、コークス炉ガスには、吸着性の悪い順に、水素、窒素、一酸化炭素、メタン、二酸化炭素が含まれている。したがって、MSC を充填した吸着塔に COG を流通させると、吸着

図8 水素回収プロセスフローシート

塔からは水素が最初に漏出してくるので、水素を回収することができるのである。プロセスのフローシートを図8¹⁸⁾に示す。吸着塔は4塔あって、PSAプロセスは吸着、減圧、洗浄、昇圧の4段階を順次サイクリックに行う。減圧および昇圧は2段階で行われ、初期段階では空気分離の場合と同様に均圧化が行われる。洗浄は回収した水素の一部を還流して吸着塔に流通させる操作で、吸着塔内(MSC粒子間)の原料ガスおよびMSCに吸着している成分を取り除くために行われる。各段階の時間、各塔の圧力変化などの詳細は文献¹⁸⁾を参照していただきたい。COGの場合、不純物として微量の炭化水素、タール、硫黄などの脱着性が悪く、MSCを劣化させる成分が含まれているので、MSC-PSAにかける前に、活性炭フィルターでこれらを吸着除去する。

4.3 二酸化炭素とメタンの分離

ごみの埋め立て地から発生するランドフィルガスはその主成分がメタンと二酸化炭素であり、これらの温室効果ガスを分離回収して有効利用することは、資源の再利用、環境問題などの観点から有意義なことと考えられ

表3 メタンと二酸化炭素の破過時間
吸着条件：30℃、充填量10 g、空塔流速 1 cm/sec

吸着剤	破過時間 (min)	
	メタン	二酸化炭素
活性炭 (原料：ヤシガラ)	8.0	28.3
活性炭 (原料：石油ビッチ)	8.0	24.6
市販 MSC5A	8.6	36.0
石炭からの MSC ビッチ添加量 2.2 wt%	3.9	31.4
石炭からの MSC ビッチ添加量 6.5 wt%	2.6	31.8
石炭からの MSC ビッチ添加量 8.7 wt%	0	26.4
石炭からの MSC ビッチ添加量 17.2 wt%	0	24.2

る。吸着法によるランドフィルガスの分離のメリットは高純度のガスが得られることで、ゼオライトを用いる方法³⁰⁾とMSCを用いる方法³¹⁾の2つが実用化されている。吸着プロセスとしてはいずれもPSAが適用される。

被覆法で製造したMSCについて、メタンと二酸化炭素の混合ガスの吸着試験を行った結果を表3³²⁾に示す。活性炭、市販のMSCとも二酸化炭素に比べてメタンの吸着量は少ないので、吸着塔からはまずメタンが流出してくる。ただ、メタンもある程度吸着されるので、メタンの破過時間は0にならない。これに対して、被覆法で細孔の小さいMSCを製造すれば、メタンの破過時間がほとんど0になることが分かる。

MSCによる分離と他法の比較を表4³¹⁾に示す。まったく同一の操作条件での分離結果ではないが、MSCの場合が製品ガスの回収率、純度の点で優れている。

4.4 二酸化炭素回収

地球温暖化との関連で発電所排ガスからの二酸化炭素の回収が注目されている。発電所排ガスからの二酸化炭素の回収もPSAによる方法が検討されている³³⁾。図

表4 メタンと二酸化炭素の分離

	MSC-PSA	ゼオライト 5A-PSA	膜分離法
原料組成 CH ₄ /CO ₂	50/50	50/50	55/45
ガス圧力 psia	54.7	44.7	415
脱着圧 psia	4.4	5.0	—
回収メタン純度 %	93.33	91.27	70.00
メタン回収率 %	93.40	93.23	80.50
回収二酸化炭素濃度 %	93.39	—	>95.00
二酸化炭素回収率 %	93.32	—	92.00

1 psia=1/14.7 atm=6.89 kPa

9³⁴⁾に二酸化炭素の吸着等温線 (25°C, 0.1 MPa) を示す。横軸の濃度は容積%で、希釈ガスはヘリウムである。MSCは通常のガス吸着用活性炭よりも二酸化炭素の吸着量が多い。表面積が小さいMSCが表面積の大きい活性炭よりも吸着量が多いのは、一見奇異に思われるが、この理由はMSCのほうが活性炭よりも細孔が小さいことに起因する。図10³⁵⁾に大きい細孔と小さい細孔の吸着モデルを示す。大きい細孔の場合は平面上の吸着と同様に、吸着された分子は一方の側の細孔壁からのみ力を受けるが、小さい細孔の場合には周囲の細孔壁から力を受けることになる。したがって、低相対圧では、大きい細孔のほうがいったん吸着した分子が再び気相に飛び出す確率が大きいと考えられる。圧力が高くなれば、多分子層吸着、毛管凝縮などが起こるので、逆に細孔構造の発

達した表面積の大きい活性炭のほうがMSCよりも二酸化炭素の吸着量が多くなる。一般に、表面積は多分子層吸着モデルに基づくBET式で算出されるが、BET式は通常相対圧が0.05~0.25の範囲で成立する。発電所排ガス中の二酸化炭素濃度は使用燃料によって異なるが、8~15%である。25°Cの場合、二酸化炭素の飽和蒸気圧は48200 mmHg(6.426 MPa)であるから、相対圧は0.0012~0.0023で、BET式が成立する範囲をはるかに下まわる。低相対圧における吸着では表面積は吸着能力の判断基準にならないのである。

PSAによる排ガスからの二酸化炭素の回収では、現状では二酸化炭素の濃度が20~25%以上でないとコスト的に採算が合わないと言われている³³⁾。もともと二酸化炭素濃度が25%以上であるか、あるいは可燃成分を含んでいて燃焼処理して二酸化炭素濃度を25%以上にできる排ガスからの二酸化炭素のPSAによる回収(ゼオライトあるいは活性炭を使用)はすでに実施されている^{36,37)}。発電所排ガスからの二酸化炭素回収が実用化されるためには、低コストでより有効吸着量の大きいMSCの開発、大型真空ポンプの開発などが必要とされる³⁸⁾。

5. おわりに

MSCの需要は現在のところ活性炭に比べると非常に少ないが、将来的には用途の多様化とともに飛躍的な需要増加が期待されている。そのためには、さらに細孔が均一で、細孔容積の大きいMSCの製造技術の開発が望まれる。また、MSCは微細孔を多く有するので、本稿で述べた二酸化炭素以外の低濃度の有害ガスの除去に対しても活性炭よりも除去性能が優れているが³⁹⁾、ガス浄化の分野で活性炭に替わって使用されるためには、製造コストの低減が必要である。

図9 二酸化炭素の吸着等温線 (25°C, 0.1 MPa)
AC1, AC2: 活性炭

A) 平面もしくは大きい細孔壁への吸着

B) ミクロ孔壁への吸着

図10 低圧における細孔へのガスの吸着状態

〔文 献〕

- 1) P. H. Emmett: Chem. Rev. **43** (1948) 69.
- 2) J. R. Dacey, D. G. Thomas: Trans. Faraday Soc. **50** (1954) 740.
- 3) T. G. Lamond, J. E. Metcalfe, III and P. L. Walker, Jr.: Fuel **42** (1963) 233.
- 4) D. S. Lafyatis, J. Tung and H. C. Foley: Ind. Eng. Chem. Res. **30** (1991) 865.
- 5) R. L. Bond, F. A. P. Maggs: Fuel **28** (1949) 172.
- 6) M. M. Dubinin: Proc. 5th Conf. Carbon **1** (1961) 81.
- 7) J. E. Metcalfe, III, M. Kawahata and P. L. Walker, Jr.: Fuel **42** (1963) 233.
- 8) T. G. Plachenov, L. B. Severyugov, S. A. Persinin and T. K. Ovanesian: J. Appl. Chem. USSR **52** (1971) 115.
- 9) R. L. Patel, S. P. Nandi and P. L. Walker, Jr.: Fuel **51** (1972) 47.
- 10) A. M. EL-Wakil, A. M. Youssef and K. A. Tollan: Sep. Sci. & Tech. **26** (1991) 445.
- 11) P. L. Walker, Jr., T. G. Lamond and J. E. Metcalfe, III: 2nd Conf. Ind. Carbon and Graphite (1966) 7.
- 12) 結城仲治, 北川 浩: 燃協誌, **60** (1981) 46., 354.
- 13) 結城仲治, 北川 浩: 日本化学会誌 (1981) 438.
- 14) Y. Nakano, T. Kato and K. Suzuki: J. Chem. Eng. Japan **24** (1991) 476.
- 15) S. V. Moore, D. L. Trimm: Carbon **17** (1977) 399.
- 16) 特開昭56-130226.
- 17) S. K. Verma: Carbon **29** (1991) 793.
- 18) H. Juntgen, K. Knoblaugh and K. Harder: Fuel **60** (1981) 817.
- 19) 川井利長: 神奈川大学工学研究所所報, 第1号 (1978) 38.
- 20) V. A. Aatakhov, M. M. Dubinin and P. G. Romankov: Theor. Osn. Khim. Tekhn. **3** (1969) 292.
- 21) 結城仲治, 北川 浩: 公害資源研究所報告, 第23号 (1982) 20.
- 22) 特開昭63-139009.
- 23) 北川 浩, 結城仲治: 公害 **18** (1983) 45.
- 24) 北川 浩, 結城仲治: 日本化学会誌 (1980) 1894.
- 25) 北川 浩, 結城仲治: 燃協誌 **60** (1981) 859.
- 26) 北川 浩, 結城仲治: 燃協誌 **61** (1982) 52.
- 27) 北川 浩, 結城仲治: 公害 **16** (1981) 153.
- 28) H. Juntgen, K. Knoblaugh, H. Munzner and W. Peters: Chem. Ing. Tech. **45** (1973) 533.
- 29) U. S. Patent 4,264,339 (1981).
- 30) R. Kumar, J. K. Van Sloun: Chem. Eng. Prog. **85**, No. 1 (1989) 34.
- 31) A. Kapoor, R. T. Yang: Chem. Eng. Sci. **44** (1989) 1723.
- 32) 北川 浩: 公害**24** (1989) 429.
- 33) 川井利長, 鈴木謙一郎: 化学装置 **31** (1989) 54.
- 34) 北川 浩: 粉体工学会1991年度秋期研究発表会講演要旨集 (1991) 138.
- 35) S. J. Gregg, K. S. W. Sing: "Adsorption, Surface Area and Porosity" (Academic Press, 1967) 197.
- 36) 高橋隆昌, 丹下久仁彦: 省エネルギー **44**, No. 4 (1992) 104.
- 37) 新日鉄(株)カタログ.
- 38) 地球環境問題に係わる新エネルギー技術シーズ調査, NEDO-P-8914 (1990) 108.
- 39) 北川 浩: 公害 **26** (1991) 309.