カーボンシーブスの製法と応用

田丸 猛*・太田 幸人*

(受理2000年5月25日, 掲載決定2000年7月1日)

Manufacturing Method and Application of Carbon Sieves

Takeshi TAMARU* and Yukihiro OHTA*

(Kuraray Chemical Co., Ltd. 4342 Tsurumi Bizen City Okayama)

(Received May 25, 2000, Accepted July 1, 2000)

1. はじめに

炭素をベースとした吸着剤としてもっとも一般的なものに活性炭があげられるが, その中で特殊な吸着剤として分子篩炭 (Carbon Molecular Sieves; CMS あるいは Molecular Sieving Carbon; MSC と称される) がある. 分子篩炭は分子サイズレベルの均一な細孔径が発達しており, 分子の大きさや形状の差により異なる吸着性能を示す. この吸着特性の違いを利用し各種の混合物の分離精製を可能としている. 近年, 空気からの窒素分離方法として, PSA (Pressure Swing Adsorption; 圧力スイング吸着) 方式による窒素ガス分離装置が普及してきており分子篩炭が世間に知られるようになった. 以下, その分子篩炭について概要を述べる.

2. 活性炭と分子篩炭

分子篩の吸着剤としてはゼオライト系の吸着剤が一般に知られているが, 分子篩炭は, 炭素をベースとした吸着剤の一種で, 広義には活性炭の範疇に含まれる. しかし, 活性炭とは製法, 機能の面で大きく異なった部分もあり, 活性炭とは区別されることが多い.

活性炭の製法はガス賦活法と薬品賦活法の二つの製造方法に分けることができるが, ガス分離等の用途ではガス賦活法が一般的である. ガス賦活法は一般に椰子殻, 石炭等の原料を炭化し, 800°C~1000°Cの高温下で水蒸気, 炭酸ガス, 空気等の酸化性ガスに接触させることに

より細孔を発達させたものである. 薬品賦活法は塩化亜鉛やりん酸等が一般に使用され, これらの薬品を原料に添加し800°C以下の温度で炭化する方法である.

活性炭の比表面積は800 m²/g以上となり, 大きいものでは2000 m²/gを越えるものも生産されている. これらの活性炭は一般に, より多くの物質を吸着するためにしばしば賦活の程度を進め比表面積や細孔容積を大きくするというような操作がなされる.

分子篩炭の場合はそれとは反対に細孔径を分子サイズレベルまで小さくなるよう制御するような製法がとられている. 分子篩炭は, 細孔径を分子レベルの大ききで最適に調整することにより, その名の示すとおり, 分子の大きさや形状などの違いで, 細孔内に吸着される分子と, 吸着しない, あるいは吸着されにくい分子にふるい分けることができる吸着剤である. ここで吸着のイメージを分かりやすく模式化した図を図1に示す. また, 活性炭と分子篩炭の一般的な特性を表1に示す.

3. 分子篩炭の製造方法

分子篩炭については1948年にEmmetによって, サランの炭化物が分子篩効果を持つことを発見したことが始まりといわれている. そして, 1973年にドイツのBergbau Forschung社が窒素, 酸素分離用の分子篩炭を開発し, PSA法により空気から窒素の製造が可能となったことで分子篩炭の本格的な利用が始まったといえる.

分子篩炭の製造については, 北川¹⁾が次の5つの方法に分類している.

* クラレケミカル株式会社 (岡山県備前市鶴海4342)

図1 分子篩炭吸着イメージ

A. 熱分解法

サラン，ポリ塩化ビニリデン等のプラスチックを不活性ガス雰囲気中で熱分解炭化する方法。

B. 賦活法

活性炭原料となる石炭やプラスチックの炭化品を低度に賦活する方法。

C. 被覆法

炭化物や活性炭に樹脂，ピッチ等を添加し熱処理する方法。

D. 蒸着法

活性炭やコークス等を600～900℃でエチレン，ベンゼン，トルエン，イソプロパノール等の炭化水素を接触させ炭化水素の熱分解によって生じる炭素を細孔壁に蒸着させて細孔径を縮小させる方法。

E. 熱収縮法

活性炭やサラン炭等を1200～1800℃の高温で熱処理し細孔を熱収縮させる方法。

分子篩炭を商業ベースで生産しているメーカーは全世界に数社しかなくその中で日本のメーカーが3社を占めている。しかし，前述の製法に関しては各社ノウハウによる部分が多く，詳しい製法に関しては明らかにはなっていない。

分子篩炭を生産する上での大きなファクターとして2つの項目が挙げられる。その一つは，細孔径を最適な大きさでいかに均一に調整するかである²⁾。分子篩炭の細孔径分布がブロードになっていると，先に述べたよう

表1 吸着剤の一般的性能比較

	単位	活性炭	分子篩炭
1. 充填密度	g/cm ³	0.555	0.690
2. 真密度	g/cm ³	2.08	1.94
3. 粒子密度	g/cm ³	0.865	1.06
4. 空間率	%	35.8	33.9
5. 細孔率	v/v %	59.5	48.0
6. 平均細孔径	Å	12.8	4.0
7. 比表面積	m ² /g	1050	4.4

に，吸着する目的以外の物質も細孔内に吸着しやすくなり，分離性能が低下する。細孔径を目的の物質を分離するため，最適な大きさで，かつ，シャープな細孔径分布に制御できれば，目的以外の分子の吸着を抑えることができ，分離効率は向上する。もう一つのファクターとして吸着容量があげられる。活性炭でも同様であるが，吸着容量を高くすれば1回の吸着操作でより多くのガスを処理できるためPSA装置をコンパクトにすることができ，空気分離用等の分子篩炭では細孔径を目的のサイズまで狭小化し，かつ，吸着容量を高めることは相反する面もあり，吸着容量を可能な限り確保しつつ細孔径の調整を行っている。

4. 分子篩炭の応用

分子篩炭はPSA装置で使用される場合がほとんどである。PSAとは，前述のようにPressure Swing Adsorptionの略であり，吸着が高圧で大きく低圧で少ないという特性を利用し，加圧下で吸着ガスを吸着させ，減圧下でそのガスを脱着（再生）を行い，それを繰り返すことで目的のガスを分離する方法である。

ここでは，その用途として代表的な窒素PSAとメタンPSAについて紹介する。

4.1 窒素PSA

分子篩炭を効果的に応用し，もっとも普及しているものに空気から窒素を製造する窒素PSAがあげられる。酸素，窒素は活性炭ではほとんど同程度の吸着を示す。従って，活性炭を充填したPSA装置では，空気から窒素を分離することはできない。分子篩炭では細孔を調整することにより酸素の吸着に比べ窒素の吸着速度を遅くすることができる。酸素と窒素の最小分子径はそれぞれ2.8 Å，3.0 Åであり，窒素の方がわずかに分子のサイズが大きい。このわずかな分子の大きさの差により吸着速度差が生じている。図2に分子篩炭の酸素と窒素の吸着速度を示す。ただし，図に示すように時間を長くかけると活性炭と同様に最終的には窒素と酸素は同程度の吸着

図2 分子篩炭吸着速度 (O₂, N₂)

図3 窒素 PSA フロー

量に達するため、このような長時間の吸着操作では分離ができなくなってくる。このため実用的には吸着(脱着)時間は60～150秒となっている。

窒素 PSA はこの吸着速度差を利用する。窒素 PSA は一般的には吸着槽は2槽で構成され、そのうちの1槽へ圧縮空気を送り込むと、吸着速度の速い酸素は優先的に吸着除去され、吸着槽出口には酸素が除去された空気、すなわち窒素及びアルゴンが出てくる。そして短時間で吸着工程を終了し、もう一つの吸着槽に切り替え、同様に吸着操作を行う。吸着の終わった吸着槽は大気圧、あるいは大気圧以下に減圧させ、吸着した酸素を脱着し次の吸着に備える。このことを繰り返すことで連続的に空気から窒素を取り出すことが可能となる。一般的な窒素 PSA を図3に示す。

窒素 PSA は各社装置の大きさ(イニシャルコスト)、空気原単位(ランニングコスト)の向上を目指し開発、製品化が進められているが、その PSA の性能には吸着剤自体の性能が大きなポイントとなる。また、PSA の性能については、製品流量、吸着圧力等の操作条件によって大きく変わり、温度等の周囲の条件によっても影響

図4 製品流量と酸素濃度の関係

図5 吸着圧力特性

を受ける。製品流量、吸着圧力、温度の影響を図4、5、6に示す。

次に窒素 PSA の一般的な仕様を挙げる。

操作圧力 0.6～0.8 MPa

規模 1～3000 Nm³/h

窒素濃度 99～99.99% (但しアルゴンを含む)

用途 防爆用

酸化防止用

熱処理用

食品薬品パージ用

窒素リフロー炉用

その他

特徴

窒素の安価な自家発生が可能

高圧ガス取締法適用外で設置が容易

全自動無人運転

簡単なシステムでメンテナンスが容易

図6 温度特性

図7 分子篩炭吸着速度 (CO₂, CH₄)

4.2 メタン—炭酸ガス PSA

メタン—炭酸ガス系は酸素—窒素の場合に比べさらに効率よく分離が可能となる。メタン、炭酸ガスは、嫌気性の発酵ガスや、ナフサ、LPG、メタノール等を原料とした改質ガスなどから炭酸ガスを除去する場合に適用できる。

炭酸ガス、メタンの分子径はそれぞれ、2.8 Å, 4.0 Å であり、酸素、窒素の場合より分子径の差は大きくなっ

図8 メタン PSA フロー

ている。メタンと炭酸ガスの分子篩炭への吸着例を図7に示した。適切に調整された分子篩炭ではメタンはほとんど吸着していかないことがわかる。しかし、通常の活性炭では1 atm では炭酸ガスの吸着量に対しメタンの吸着量は約半分であり、分子の大きさの差による分子ふるい効果がはっきりと現れている。

具体的な PSA 装置としては、窒素の場合とほぼ同様な装置が使用できる。フローを図8に示す。ただし、酸素に比べ炭酸ガスの吸着は大きく、再生には減圧が必要となる。

実際 PSA では、吸脱着圧力、分子篩炭の細孔径の調整等によって結果は大幅に差が出るが、メタン60%、炭酸ガス40%の原料ガスから、メタン純度90~95%では90%以上の回収率が得られる条件もある。

5. 終わりに

このように通常の活性炭では分離ができない、あるいは分離の効率が悪い場合でも分子の大きさや形状の差に注目することで吸着速度に差が生じ、効率よく分離できる場合がある。分離する分子によって適した細孔径にある程度、調整することも可能であり、今後新たな分離への応用も期待される。

〔文 献〕

- 1) 鈴木健一郎, 北川 浩, 圧力スイングサイクルシステム, 講談社サイエンティフィック (1983)
- 2) 中野義男, 清田佳美, 鈴木克典, 浜田武史, 化学工学会研究発表講演要旨集 (1990)