

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5021409号
(P5021409)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int. Cl.		F I	
B O 1 J 20/28	(2006.01)	B O 1 J 20/28	Z
B O 1 J 20/20	(2006.01)	B O 1 J 20/20	B
C O 1 B 31/10	(2006.01)	C O 1 B 31/10	

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-251878 (P2007-251878)	(73) 特許権者	505127721
(22) 出願日	平成19年9月27日 (2007.9.27)		公立大学法人大阪府立大学
(65) 公開番号	特開2009-82765 (P2009-82765A)		大阪府堺市中央区学園町1番1号
(43) 公開日	平成21年4月23日 (2009.4.23)	(74) 代理人	100098464
審査請求日	平成22年9月27日 (2010.9.27)		弁理士 河村 洸
		(74) 代理人	100149630
			弁理士 藤森 洋介
		(74) 代理人	100111279
			弁理士 三嶋 真弘
		(74) 代理人	100110984
			弁理士 加藤 敬子
		(72) 発明者	吉田 弘之
			大阪府堺市中央区学園町1番1号 公立大学 法人大阪府立大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタン吸着剤またはその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

木材を、850～950の過熱水蒸気を用いて炭化処理をした炭化物であり、窒素吸着法によって求めたBET比表面積が、900～1500m²/gであるメタン吸着剤。

【請求項2】

メソ孔容積が700～1500mm³/gであり、メソ孔表面積が500～1000m²/gである請求項1に記載のメタン吸着剤。

【請求項3】

マクロ孔容積が5000～10000mm³/gであり、マクロ孔表面積が100～300m²/gである請求項1または2に記載のメタン吸着剤。

【請求項4】

ミクロ孔分布において、ミクロ孔直径0.75nm～0.85nmの範囲に、ミクロ孔直径に対するミクロ孔容積の比の最大値を示すピークがあり、

そのピーク値の値が1.2～2.3の範囲にある請求項1～3のいずれかに記載のメタン吸着剤。

【請求項5】

前記木材が、ヒノキまたはタケである請求項1～4のいずれかに記載のメタン吸着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタン貯蔵用として好適に使用できるメタン吸着剤またはその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メタンは地球上で膨大な蓄積量のある一次エネルギー源である。メタンは、既存の他の原料と比べて二酸化炭素排出量が少ないという点で、地球環境温暖化防止のための次世代エネルギー源として有望視されている。

【0003】

天然ガスを構成する、ガス分子サイズの小さいメタン、エタン、その他の低級炭化水素ガスなどを吸着する吸着剤として、活性炭が用いられている。活性炭は、大規模な冷却、圧縮設備を必要とせず、しかも比較的低压で低級炭化水素ガスを貯蔵できる。このため、自動車のような移動型の貯蔵方式への利用が期待されている。

10

【0004】

活性炭が低級炭化水素ガスを効果的に吸着するためには、一般には比表面積が大きく、ミクロ孔の容積が大きいものが有利とされている（例えば、特許文献1参照）。また、低級炭化水素ガスの吸着効率を向上させるために、活性炭表面を活性化処理が施されている（例えば、特許文献1、2参照）。

【0005】

例えば、特許文献1に記載のメタン吸着剤では、BET比表面積が約 $750\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭にメタンを化学吸着しうる金属単体または金属化合物を担持して得られるメタン吸着剤が開示されている。

20

【0006】

また、特許文献2には、細孔容積が $2.5 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^3\text{ mm}^3/\text{g}$ で、かつ平均細孔半径 $2.1 \sim 4.0\text{ nm}$ で、比表面積が $1600 \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭が提案されている。またこの文献には、この活性炭は、比表面積が少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ の細孔を有する炭素質材料に第8族金属化合物を添加して賦活処理することにより得ることができることが開示されている。

【特許文献1】特開平6-55067号公報

【特許文献2】特開平7-155587号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1に記載のメタン吸着剤は、比表面積 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ のものでは、 200 mg/g を超えるメタン吸着量を示す。しかし、比表面積が高すぎると、タンクなどへの充填性に問題がある。

【0008】

特許文献2の活性炭は、表面に付着した金属化合物が細孔の入り口を塞ぐ、潰すという問題がある。このため、メタンなどのガスを吸着することに利用できる細孔の利用効率が低い。

【0009】

40

また、これらの文献に記載の活性炭は、その表面に金属を担持させて賦活処理を必要とする。

【0010】

すなわち、本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、その目的は、メタン吸着能に優れ、タンクなどへの充填性に優れるメタン吸着剤と、これを簡単な製法で製造できる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、メタン吸着剤の表面構造を制御することで、メタン吸着能に優れ、タンクなどへの充填性に優れるメタン吸着剤が得ら

50

れることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0012】

本発明は、窒素吸着法によって求めたBET比表面積が、 $900 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、メタン吸着剤である。

【0013】

また、上記メタン吸着剤は、マクロ孔容積が $5000 \sim 10000 \text{ mm}^3 / \text{g}$ であり、マクロ孔表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるとよい。

【0014】

上記メタン吸着剤は、メソ孔容積が $700 \sim 1500 \text{ mm}^3 / \text{g}$ であり、メソ孔表面積が $500 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるとよい。

10

【0015】

上記メタン吸着剤は、ミクロ孔分布において、ミクロ孔直径 $0.75 \text{ nm} \sim 0.85 \text{ nm}$ の範囲に、ミクロ孔直径に対するミクロ孔容積の比の最大値を示すピークがあり、そのピーク値の値が $1.2 \sim 2.3$ の範囲にあるとよい。

【0016】

本発明のメタン吸着剤は、炭素質材料を、 $850 \sim 950$ の過熱水蒸気を用いて炭化処理をした炭化物である。

【0017】

本発明のメタン吸着剤の製造方法は、炭素質材料を、 $850 \sim 950$ の過熱水蒸気を用いて炭化処理をするものである。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明のメタン吸着剤は、メタン吸着剤の表面構造が制御されている。このようなメタン吸着剤は、所定温度の過熱水蒸気で処理することにより得られる。また、表面の賦活処理を必要としない。得られたメタン吸着剤は、メタン吸着用の既存の活性炭と同等のメタン吸着能を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0020】

[メタン吸着剤]

本発明のメタン吸着剤は、窒素吸着法によって求めたBET比表面積が、 $900 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

30

【0021】

本発明のメタン吸着剤の窒素吸着法によって求めたBET比表面積とは、公知のBET比表面積の測定方法(BET1点法)により測定する。具体的には、試料を試料管(吸着セル)に入れ加熱しながら真空排気し、脱ガス後の試料重量を測定する。再び装置に吸着セルを取りつけセル内に窒素ガスを送り込む。試料表面に窒素ガスが吸着し、吹きこむガスの量を増やしていくと試料表面はガス分子で覆われていく。そしてガス分子が多重に吸着していく様子を圧力の変化に対する吸着量の変化としてプロットする。このグラフから試料表面にだけ吸着したガス分子吸着量をBET吸着等温式より求める。窒素分子はあらかじめ吸着占有面積がわかっているのでガス吸着量より試料の表面積を測定することができる。

40

【0022】

上記メタン吸着剤は、マクロ孔容積が $5000 \sim 10000 \text{ mm}^3 / \text{g}$ であり、マクロ孔表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0023】

まず、水銀圧入法により、マクロ孔径分布を測定する。まず、メタン吸着剤を水銀圧入式ポロシメータを用いて、累積細孔容積を求める。この値から、マクロ孔容積とマクロ孔表面積とを算出する。

50

【0024】

また、上記メタン吸着剤は、メソ孔容積が $700 \sim 1500 \text{ mm}^3 / \text{g}$ であり、メソ孔表面積が $500 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0025】

メソ孔表面積は、 N_2 吸着等温線を測定し、公知のDollimore - heal法を用いて求める。本発明におけるメソ孔表面積の測定は、 77 K の温度下で行う。

【0026】

また、上記メタン吸着剤は、ミクロ孔分布において、ミクロ孔直径 $0.75 \text{ nm} \sim 0.85 \text{ nm}$ の範囲に、ミクロ孔直径に対するミクロ孔容積の比の最大値を示すピークがあり、そのピーク値の値が $1.2 \sim 2.3$ の範囲にある。

10

【0027】

ミクロ孔は、以下のようにして測定する。まず、 CO_2 吸着等温線を測定し、これから、公知のDubinin - Astakhov式を用いて、細孔吸着容積 $W_0 (\text{cm}^3 / \text{g})$ を求める。次に、ミクロ孔における比表面積 $S_{\text{micr}} (\text{m}^2 / \text{g})$ を、Medek法を用いて求める。また、 CO_2 吸着等温線を用いて、Horvath - Kawazoe法を用いてミクロ孔における細孔分布を求める。

【0028】

本発明のメタン吸着剤の原料である炭素質材料としては、木材（例えば、ヒノキ、タケ）、ノコギリくず、ヤシ殻、胡桃殻等の果実殻、コーヒー滓、茶滓、大豆滓、酒粕、杏種、桃種、とうもろこしの芯、古紙、セルロースその他多糖類などが挙げられる。これらの炭素質材料の形状は、特に限定されず、粒状、粉末状、繊維状その他各種あるが、本発明においてはそれらの何れも原料とすることができる。

20

【0029】

[メタン吸着剤の製造方法]

本発明のメタン吸着剤の製造方法は、炭素質材料を、 $850 \sim 950$ の過熱水蒸気を用いて炭化処理をすることによって得られる。

【0030】

上記炭素質材料を、過熱水蒸気下で炭化処理をする。具体的には、上記炭素質材料を、炉内に入れ、炉内温度が 150 から所定の温度になるまで昇温させる。昇温時間は、適当な時間（例えば、 30 分）でよい。炭化処理に際して用いる加熱装置としては上記温度に加熱できる手段であれば何れも使用される。例えば電気加熱炉、流動層炉、平炉、ブロック炉、その他適宜の加熱装置が用いられる。昇温後所定時間保持して炭化を行う。過熱水蒸気は、以下のように発生させる。あらかじめ適当な温度（例えば、 300 ）に保った水蒸気発生器内に流量 $1 \text{ g} / \text{min}$ で純水を供給して、水蒸気を発生させる。この水蒸気を炭化炉内に流入させて、過熱水蒸気とする。

30

【0031】

このようにして得られたメタン吸着剤は、優れたメタン吸着能を有する。また、メタンに限らず、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、ブタン等の低級炭化水素ガス、水素、これらを含む混合ガス、天然ガスや都市ガス、LPガスを有効に吸着することができる。すなわち、本発明によれば、過熱水蒸気を用いて炭化処理することによって、BET比表面積、メソ孔表面積を制御することができ、これによりメタン吸着用の活性炭と同等以上のメタン吸着剤を容易に得ることができる。

40

【実施例】

【0032】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0033】

[炭素質材料]

$2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の立方体のヒノキを、炭素質材料として用いた。

【0034】

50

(実施例1)

上記立方体のヒノキ約80gをステンレス製300meshの袋に入れて、ロータリーキルン型炭化装置(株式会社タナカテック製)の炭化炉内に入れた。炉内温度が150から、900になるまで、30分かけて昇温した。あらかじめ300に水蒸気発生装置内に、流量1g/minで純水を供給し、水蒸気を発生させた。発生した水蒸気を炭化炉内に流入させて過熱水蒸気とした。900の保持時間は60minとして、実施例1のメタン吸着剤を製造した。

【0035】

(比較例1~3)

昇温温度を600、700、800とした以外は、実施例1と同様にし、比較例1~3のメタン吸着剤を製造した。

【0036】

(比較例4、5)

塩基性ガス用添着活性炭(GAH4-8、(株)キャタラー社製)、メタンガス用ヤシガラ活性炭(OG-C3、大阪ガス(株)製)を用いた。これらの活性炭は、粉碎し、20~28meshで篩にかけたものを用いた。

【0037】

(実験例1)メタン吸着剤の細孔容積、細孔面積の検討

実施例1、比較例1~3のメタン吸着剤について、BET比表面積、マクロ孔容積、マクロ孔表面積、メソ孔容積、メソ孔表面積、ミクロ孔容積、ミクロ孔表面積を求めた。

【0038】

マクロ孔径分布の測定は、水銀ポロシメータPASCAL 240(株式会社アムコ)を用いて、BET比表面積は、マイクロトラックベータソープ自動表面計(4200型、日機装(株))を用いて、メソ広域の細孔分布は、N₂吸着等温線をベルソープ18((株)日本ベル製)を使用して測定し(77K)、Dollimore-Healを用いて、ミクロ孔の細孔分布は、CO₂吸着等温線をベルソープ18((株)日本ベル製)を使用して測定して求めた。結果を表1に示す。

10

20

【表 1】

サンプル	マクロ孔容積(Hg) $V_{macro}(Hg)$ [mm ³ /g]	マクロ孔表面積(Hg) $S_{macro}(Hg)$ [m ² /g]	BET比表面積(N ₂) $S_{BET}(N_2)$ [m ² /g]	メソ孔容積(N ₂) $V_{meso}(N_2)$ [mm ³ /g]	メソ孔表面積(N ₂) $S_{meso}(N_2)$ [m ² /g]	ミクロ孔容積(CO ₂) $V_{micro}(CO_2)$ [mm ³ /g]	ミクロ孔表面積(CO ₂) $S_{micro}(CO_2)$ [m ² /g]
600°C	2919	13.0	473	26.5	45.9	181	506
700°C	3082	15.0	565	152	174	191	537
800°C	3994	35.0	847	353	399	229	636
900°C	8807	195.9	1387	1053	876	222	605

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

表 1 は、各処理温度におけるマクロ孔容積、マクロ孔表面積、B E T比表面積、メソ孔容積、メソ孔表面積、ミクロ孔容積、ミクロ孔表面積の測定結果を示す表である。表 1 から、9 0 0 で処理をした、実施例 1 のメタン吸着剤は、6 0 0、7 0 0、8 0 0 において処理した比較例 1 ~ 3 のメタン吸着剤に比べて、マクロ孔容積、マクロ孔表面積、B E T比表面積、メソ孔容積、メソ孔表面積の値が、増加していることがわかる。マクロ孔容積は、8 8 0 7 mm^3 / g と、比較例 1 ~ 3 のメタン吸着剤のマクロ孔容積 (2 9 1 9、3 0 8 2、3 9 9 4 mm^3 / g) に比べて大きく増加している。マクロ孔表面積は、1 9 5 . 9 m^2 / g と、比較例 1 ~ 3 のメタン吸着剤のマクロ孔表面積 (1 3 . 0、1 5 . 0、3 5 . 0 m^2 / g) に比べて大きく増加している。B E T比表面積は、1 3 8 7 m^2 / g と、比較例 1 ~ 3 のメタン吸着剤の B E T比表面積 (4 7 3、5 6 5、8 4 7 m^2 / g) に比べて大きく増加している。メソ孔容積は、1 0 5 3 mm^3 / g と、比較例 1 ~ 3 のメタン吸着剤のメソ孔容積 (2 6 . 5、1 5 2、3 5 3 mm^3 / g) に比べて大きく増加している。メソ孔表面積は、8 7 6 m^2 / g と、比較例 1 ~ 3 のメタン吸着剤のメソ孔表面積 (4 5 . 9、1 7 4、3 9 9 m^2 / g) に比べて大きく増加している。

10

【 0 0 4 0 】

また、図 1 は、7 0 0 と、9 0 0 の過熱水蒸気により処理をして得られたメタン吸着剤のミクロ孔分布を示す図である。図からあきらかなように、ミクロ孔直径 (図中、横軸「細孔径」を示す) 0 . 7 5 nm ~ 0 . 8 5 nm の範囲に、ミクロ孔直径に対するミクロ孔容積の比 (図中、縦軸「 dV_p / dD_p 」を示す) の最大値を示すピーク (約 0 . 8 nm) があり、そのピーク値の値が 1 . 2 ~ 2 . 3 の範囲にあることがわかる。なお、図 1 において、7 0 0 (1)、7 0 0 (2)、9 0 0 (1)、9 0 0 (2) において、(1)、(2) は、同一の条件で作成した、異なるメタン吸着剤を意味する。

20

【 0 0 4 1 】

(実験例 1) メタン吸着能の評価

実施例 1 のメタン吸着剤、比較例 1 ~ 3 のメタン吸着剤、比較例 4、5 の活性炭を用いて、メタン吸着能を評価した。

【 0 0 4 2 】

磁気浮遊天秤装置 (日本ベル (株) 製) を用いて、1 Mpa までのメタンの吸着を評価した。ステンレスメッシュ製の袋に、それぞれ実施例 1 のメタン吸着剤、比較例 1 ~ 3 のメタン吸着剤、比較例 4、5 の活性炭を入れて、装置全体を真空 (0 . 0 1 Pa 以下) にするとともに、サンプルを真空乾燥させた。真空度を上げるために、真空ポンプ (U L V A C、G C D - 0 5 1 X) と、油拡散ポンプとを併用した。メタンガスボンベに用いている圧力調整弁を用いて、段階的に圧力を変える微分式吸着法を行い、磁気浮遊天秤装置を用いて、重量法によりメタン吸着量の経時変化と、平衡関係を求めた。得られたメタンの吸着等温線から、1 MPa から 0 . 1 MPa までの吸着量の差である重量基準の吸着貯蔵量を求めた。結果を表 2 に示す。表 2 は、実施例 1 のメタン吸着剤 (サンプル炭化温度 9 0 0)、比較例 1 ~ 3 のメタン吸着剤 (サンプル炭化温度 6 0 0、7 0 0、8 0 0)、比較例 4、5 の活性炭 (G A 4 - 8、O G - C 3) の B E T比表面積、メソ孔表面積、ミクロ孔表面積、質量基準のメタン貯蔵量を示す表である。

30

40

【表 2】

サンプル	BET比表面積 (N ₂) S _{BET} (N ₂) [m ² /g]	メソ孔表面積 (N ₂) S _{meso} (N ₂) [m ² /g]	マイクロ孔表面積 (CO ₂) S _{micro} (CO ₂) [m ² /g]	質量基準のメタン貯蔵量 [m ³ /kg]
炭化温度 600°C	473	46	506	22.1
炭化温度 700°C	565	174	537	28.1
炭化温度 800°C	847	399	636	44.3
炭化温度 900°C	1387	876	605	61.2
GA4-8	983	80	723	56.5
OG-C3	924	126	-	64.03

【0043】

表 2 から、本実施例 1 のメタン吸着剤の質量基準のメタン貯蔵量は、61.2 m³/kg と、市販の活性炭 (GA4-8、OG-C3) のメタン貯蔵量である 56.5 m³/kg、64.03 m³/kg と同等程度以上であることがわかる。また、本実施例 1 のメタン吸着剤は、比較例 1-3 のメタン吸着剤の質量基準のメタン貯蔵量 (22.1、28.1、44.3 m³/kg) に比べ、多くのメタンが吸着されることがわかる。本実施例 1

10

20

30

40

50

のメタン吸着剤のBET比表面積は、 $1387 \text{ m}^2 / \text{g}$ と、市販の活性炭(GA4-8、OG-C3)のBET比表面積(983 、 $925 \text{ m}^2 / \text{g}$)に比べて大きい。また、本実施例1のメタン吸着剤のメソ孔表面積は、 $876 \text{ m}^2 / \text{g}$ と、市販の活性炭(GA4-8、OG-C3)のメソ孔表面積(80 、 $126 \text{ m}^2 / \text{g}$)に比べて大きい。一方、ミクロ孔表面積では、市販の活性炭(GA4-8)にほうが大きい。

【0044】

(実施例2)

ヒノキの代わりに、タケ(直径3mm×縦2mm)を、炭化温度700 で、昇温時間30分、保持時間60時間で処理した以外は実施例1と同様にした。これと、上記比較例2のメタン吸着剤とのミクロ孔分布を図2に示す。図2から、原料にタケを用いたものであっても、ミクロ孔直径(図中、横軸「細孔径」を示す) $0.75 \text{ nm} \sim 0.85 \text{ nm}$ の範囲に、ミクロ孔直径に対するミクロ孔容積の比(図中、縦軸「 dV_p / dD_p 」を示す)の最大値を示すピーク(約 0.8 nm)があり、そのピーク値の値が $1.2 \sim 2.3$ の範囲にあることがわかる。

10

【0045】

また、表3は、タケ炭と比較例2のメタン吸着剤のミクロ孔容積とミクロ孔表面積を比較した表である。表3から、タケ炭と比較例2のメタン吸着剤は、ミクロ孔容積(204.2 、 $207.7 \text{ mm}^3 / \text{g}$)とミクロ孔表面積(575.0 、 $583.2 \text{ m}^2 / \text{g}$)がほぼ同じ値を示すことがわかる。

【表3】

20

サンプル	ミクロ孔容積 [mm ³ /g]	ミクロ孔表面積 [m ² /g]
ヒノキ炭 700°C	204.2	575.0
竹炭 700°C	207.7	583.2

30

【0046】

タケ炭と比較例2のメタン吸着剤のメタン吸着量を比較した。結果を図3に示す。図3から、タケ炭と比較例2のメタン吸着剤のメタン吸着曲線は重なり、メタン吸着量はほぼ等しいことが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

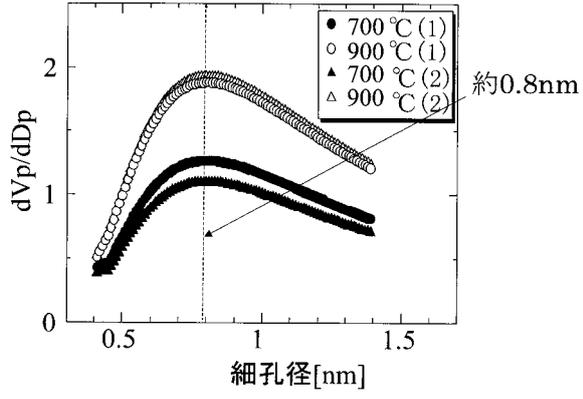
40

【図1】図1は、700 と、900 の過熱水蒸気により処理をして得られたメタン吸着剤のミクロ孔分布を示す図である。

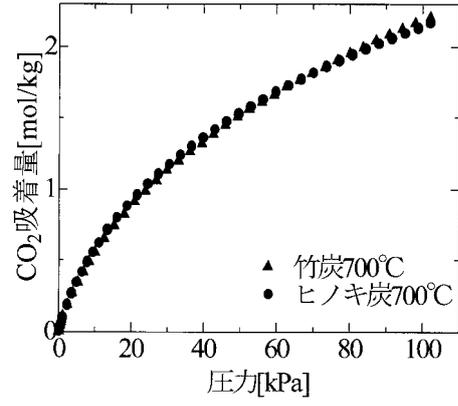
【図2】図2は、タケ炭と比較例2のメタン吸着剤のミクロ孔分布を示す図である。

【図3】図3は、タケ炭と比較例2のメタン吸着剤のメタン吸着量を比較した図である。

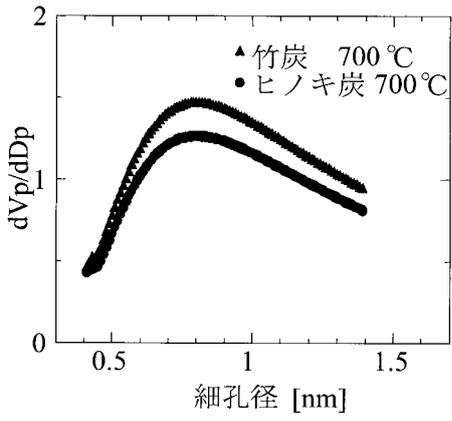
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

審査官 北村 龍平

- (56)参考文献 特開2007-186403(JP,A)
特開2007-229707(JP,A)
特開2007-100962(JP,A)
特開2006-315903(JP,A)
特開2001-316103(JP,A)
特開2001-192670(JP,A)
特開平01-122913(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 20/00 - 20/34