

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-191840

(P2007-191840A)

(43) 公開日 平成19年8月2日(2007.8.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO 1 F 9/127 (2006.01)	D O 1 F 9/127	4 G 1 4 6
CO 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02 1 O 1 F	4 L O 3 7

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2006-69045 (P2006-69045)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成18年3月14日 (2006.3.14)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	特願2005-369933 (P2005-369933)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成17年12月22日 (2005.12.22)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫
		(72) 発明者	東 寅吉 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和 電工株式会社研究開発センター (川崎) 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気相法炭素繊維およびその製造方法

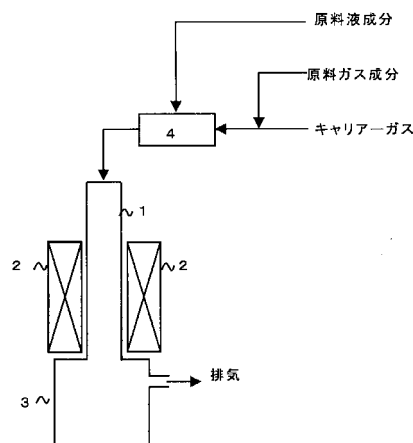
(57) 【要約】

【課題】 気相法炭素繊維の製造方法において、反応装置内に残留物質が存在しないようにし、それによって気相法炭素繊維の連続的な製造を可能にし、結果として炭素繊維を安価に製造できる簡便かつ効果的な方法を提供する。

【解決手段】 炭素源と触媒および/または触媒前駆体化合物とを少なくとも含む原料を加熱帯域1に導入することによって、気相で炭素繊維を製造する、気相法炭素繊維の製造方法であって、原料がさらに、ケトン類およびエーテル類からなる群より選択される酸素含有炭素源化合物を含むことを特徴とする、気相法炭素繊維の製造方法とする。

【選択図】 図2

図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素源と触媒および／または触媒前駆体化合物とを少なくとも含む原料を加熱帯域に導入することによって、気相で炭素繊維を製造する、気相法炭素繊維の製造方法であって、前記原料がさらに、ケトン類およびエーテル類からなる群より選択される酸素含有炭素源化合物を含むことを特徴とする、気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 2】

前記触媒および／または触媒前駆体化合物が、常温および常圧において固体または液体であること、前記酸素含有炭素源化合物が常温および常圧で液体であること、ならびに前記触媒および／または触媒前駆体化合物を、前記酸素含有炭素源化合物に溶解または懸濁して、前記加熱帯域内に導入することを特徴とする、請求項 1 に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

10

【請求項 3】

前記触媒および／または触媒前駆体化合物を溶解または懸濁させた前記酸素含有炭素源化合物を予め気化させてから、前記加熱帯域内に導入することを特徴とする、請求項 2 に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 4】

前記酸素含有炭素源化合物の常圧での沸点が、80 以上であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 5】

前記酸素含有炭素源化合物の常圧での沸点が、115 以上であることを特徴とする、請求項 4 に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

20

【請求項 6】

前記酸素含有炭素源化合物の常圧での沸点が、150 以上であることを特徴とする、請求項 5 に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 7】

前記酸素含有炭素源化合物に対する前記触媒および／または触媒前駆体化合物の 25 での溶解度が、前記酸素含有炭素源化合物 100 g に対して 1 g 以上である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 8】

前記ケトン類が、アセトン、2 - ブタノン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ブタノン、アセチルアセトン、3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 2 - ブタノン、3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、2 - メチル - 3 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、シクロペンタノン、ヒドロキシアセトン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2, 4 - ジメチル - 3 - ペンタノン、4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノン、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、3 - メチルシクロヘキサノン、およびイソホロンである、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

30

【請求項 9】

前記エーテル類が、アニソール、エトキシベンゼン、2 - メトキシトルエン、3 - メトキシトルエン、4 - メトキシトルエン、フラン、テトラヒドロフラン、2, 3 - ジヒドロフラン、2, 5 - ジヒドロフラン、1, 3 - ジオキサラン、ピラン、テトラヒドロピラン、1, 3 - ジオキサン、1, 4 - ジオキサン、ジエチルエーテル、ジ - n - プロピルエーテル、ジ - i - プロピルエーテル、n - ブチルメチルエーテル、s - ブチルメチルエーテル、t - ブチルメチルエーテル、n - ブチルエチルエーテル、t - ブチルエチルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - s - ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、エチレングリコ

40

50

ールモノ - i - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、エチレ
 ングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル
 、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ - n - プロピルエーテル
 、エチレングリコールジ - i - プロピルエーテル、エチレングリコールジ - n - ブチルエ
 ーテル、エチレングリコールジ - s - ブチルエーテル、エチレングリコールジ - i - ブチ
 ルエーテル、エチレングリコールジ - t - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメ
 チルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ -
 n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、プロピレン
 グリコールモノ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - s - ブチルエーテル
 、プロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - t - ブ
 チルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチル
 エーテル、プロピレングリコールジ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールジ -
 i - プロピルエーテル、プロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、プロピレングリ
 コールジ - s - ブチルエーテル、プロピレングリコールジ - i - ブチルエーテル、プロピ
 レングリコールジ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコール
 モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール
 モノ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、ジエ
 チレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - s - ブチルエ
 ーテル、ジエチレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ -
 t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジ
 エチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコー
 ルジ - i - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジエチレ
 ングリコールジ - s - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - i - ブチルエーテル、
 ジエチレングリコールジ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレン
 グリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピ
 レングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i - プロピ
 ルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコー
 ルモノ - s - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、ジプ
 ロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテ
 ル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - プロピ
 ルエーテル、ジプロピレングリコールジ - i - プロピルエーテル、ジプロピレングリコー
 ルジ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - s - ブチルエーテル、ジプロピ
 レングリコールジ - i - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - t - ブチルエーテ
 ル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエ
 ーテル、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール、テ
 トラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、
 エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエ
 ーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリ
 コールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテ
 ート、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートである、請求項 1 ~ 8
 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 10】

前記炭素源が、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタ
 ン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン
 、アセチレン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンからなる群より選ばれる少なくとも一
 種の化合物である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 11】

前記炭素源が一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタ
 ン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、
 およびアセチレンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である、請求項 10 に

10

20

30

40

50

記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 1 2】

前記炭素源が少なくともメタンを含む、請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 1 3】

前記メタンの原料中濃度が 1 5 m o l % 以上 1 0 0 m o l % 未満であり、且つ前記加熱帯域の高温部分の温度が 1 1 0 0 ~ 1 5 0 0 である、請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 1 4】

前記加熱帯域の導入部の温度が 7 0 0 以下である、請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。 10

【請求項 1 5】

前記加熱帯域の高温部分に達する前に、6 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度の前記加熱帯域の低温部分に 0 . 0 5 秒間以上にわたって滞留する、請求項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 1 6】

前記加熱帯域において、1 1 0 0 以上の温度での滞留時間が 0 . 0 0 1 秒以上である、請求項 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 1 7】

原料中の前記メタン以外の炭素源に含まれる炭素原子の総量が、メタンに含まれる炭素原子の総量の 6 0 % 以下である、請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。 20

【請求項 1 8】

原料中の前記メタン以外の炭素源に含まれる炭素原子の総量が、メタンに含まれる炭素原子の総量の 1 0 % 以下である、請求項 1 7 に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 1 9】

原料中の触媒となる元素の原子数と、原料中の全ての炭素原子の数との比率が、

$$\left(\text{触媒となる元素の原子数} \right) / \left(\text{全ての炭素原子の数} \right)$$

$$= 0 . 0 0 0 0 0 5 \sim 0 . 0 0 1 5$$

である、請求項 1 ~ 1 8 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。 30

【請求項 2 0】

反応後のガスの全てまたは一部を循環し、再使用する、請求項 1 ~ 1 9 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 2 1】

平均繊維径が 1 0 n m 以上である炭素繊維を製造する、請求項 1 ~ 2 0 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 2 1 のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法により製造された気相法炭素繊維。

【請求項 2 3】

平均繊維長が 1 0 μ m 以上である、請求項 2 2 に記載の気相法炭素繊維。 40

【請求項 2 4】

平均繊維長が 1 3 μ m 以上である、請求項 2 3 に記載の気相法炭素繊維。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、カーボンナノチューブ等の気相成長炭素繊維を効率的に製造する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

気相成長法により得られる炭素繊維（気相法炭素繊維）は、比較的容易に大きいアスペクト比を有することができる。従って、これについては従来盛んに研究されており、製造方法に関する報告も数多い。近年、特に注目を集めているカーボンナノチューブ（すなわち、繊維径がナノメートルオーダーである炭素繊維）も、この気相成長法の応用で合成することが可能である。

【0003】

図1は、気相成長法によって炭素繊維を連続的に製造する反応装置の一例を示す模式図である。一般的な製造方法の一例を挙げると、炭素繊維の原料となる炭素源として、CO、メタン、アセチレン、エチレン、ベンゼン、トルエン等を用いる。炭素源が常温で気体である場合には、ガス状でキャリアーガスと混合して供給する。また炭素源が液体である場合には、気化器4で気化させてからキャリアーガスと混合して供給するか、または液状で加熱帯域1に噴霧する。キャリアーガスとしては不活性ガスである窒素ガスや還元性の水素ガス等が用いられる。真空中に減圧した系内に炭素源を供給する場合もある。

10

【0004】

この気相法炭素繊維製造法における触媒としては、アルミナ等の担体に金属を担持した担持型触媒やフェロセン等の有機金属化合物が使用される。担持型触媒を用いる場合は、担持型触媒を予め加熱帯域1に設置して加熱し、必要な前処理を行った後で、炭素源を供給して反応させる（図1に示す例）。あるいは、前処理した担持型触媒を系外から連続、またはパルスの供給して反応を行う。また、炭素源に容易に溶解するフェロセン等の有機金属化合物を触媒前駆体として採用し、炭素源とともに加熱帯域に連続的、あるいはパルスのフィードして、触媒前駆体化合物の熱分解で発生した金属粒子を触媒として炭素繊維を生成させることもできる。

20

【0005】

図1で示される装置で行われる気相法炭素繊維製造法の生成物は、ヒーター2で加熱されている加熱帯域1の内部やその末端の捕集器3に捕集され、所定時間の反応を終えた後、回収される。

【0006】

気相法による炭素繊維の製造方法を、触媒または該触媒の前駆体化合物の供給方法によって大別すると、以下の3種類となる。

【0007】

（1）触媒またはその前駆体化合物を担持したアルミナや黒鉛からなる基板やポートを加熱帯域に置いて、気相で供給する炭素源のガスと接触させるもの；

30

【0008】

（2）触媒またはその前駆体化合物の粒子を液体状の炭素源等に分散させ、系外から加熱帯域に連続またはパルスの供給して、炭素源と高温で接触させるもの；および

【0009】

（3）液体状の炭素源中に溶解するメタロセンやカルボニル化合物を触媒前駆体化合物として使用し、この触媒前駆体化合物が溶解した炭素源を加熱帯域に供給することにより、触媒と炭化水素等である炭素源とを高温で接触させるもの。

【0010】

上記の（2）および（3）の方法に関し、例えば特許文献1および2では、実施例において、炭素源としてのベンゼンにフェロセンを溶解させて加熱帯域に供給している。また特許文献3では、実施例において、炭素源としてのベンゼン、トルエン、p-キシレンにフェロセンを溶解させて加熱帯域に供給している。

40

【0011】

【特許文献1】特開平6-146117

【特許文献2】特開平9-78360

【特許文献3】特開2004-339676

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、気相法炭素繊維の製造方法において、反応装置内に残留物質が存在しないようにし、それによって気相法炭素繊維の連続的な製造を可能にし、結果として炭素繊維を安価に製造できる簡便かつ効果的な方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本件発明者は上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、気相法炭素繊維を製造する方法において、原料がさらに、特定の化合物を含むようにすることによって、反応装置内に残留物質が存在しないようになることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明は以下の(1)～(24)に関する。

【 0 0 1 5 】

(1)炭素源と触媒および/または触媒前駆体化合物とを少なくとも含む原料を加熱帯域に導入することによって、気相で炭素繊維を製造する、気相法炭素繊維の製造方法であって、

前記原料がさらに、ケトン類およびエーテル類からなる群より選択される酸素含有炭素源化合物を含むことを特徴とする、気相法炭素繊維の製造方法。

【 0 0 1 6 】

(2)前記触媒および/または触媒前駆体化合物が、常温および常圧において固体または液体であること、前記酸素含有炭素源化合物が常温および常圧で液体であること、ならびに前記触媒および/または触媒前駆体化合物を、前記酸素含有炭素源化合物に溶解または懸濁して、前記加熱帯域内に導入することの特徴とする、上記(1)項に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【 0 0 1 7 】

(3)前記触媒および/または触媒前駆体化合物を溶解または懸濁させた前記酸素含有炭素源化合物を予め気化させてから、前記加熱帯域内に導入することの特徴とする、上記(2)項に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【 0 0 1 8 】

(4)前記酸素含有炭素源化合物の常圧での沸点が、80 以上であることを特徴とする、上記(1)～(3)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【 0 0 1 9 】

(5)前記酸素含有炭素源化合物の常圧での沸点が、115 以上であることを特徴とする、上記(4)項に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【 0 0 2 0 】

(6)前記酸素含有炭素源化合物の常圧での沸点が、150 以上であることを特徴とする、上記(5)項に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【 0 0 2 1 】

(7)前記酸素含有炭素源化合物に対する前記触媒および/または触媒前駆体化合物の25 での溶解度が、前記酸素含有炭素源化合物100gに対して1g以上である、上記(1)～(6)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【 0 0 2 2 】

(8)前記ケトン類が、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、アセチルアセトン、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-メチル-3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロペンタノン、ヒドロキシアセトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、3-メチルシクロヘキサノン、およびイソホロンである、上記(1)～(7)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

(9) 前記エーテル類が、アニソール、エトキシベンゼン、2 - メトキシトルエン、3 - メトキシトルエン、4 - メトキシトルエン、フラン、テトラヒドロフラン、2 , 3 - ジヒドロフラン、2 , 5 - ジヒドロフラン、1 , 3 - ジオキサラン、ピラン、テトラヒドロピラン、1 , 3 - ジオキサン、1 , 4 - ジオキサン、ジエチルエーテル、ジ - n - プロピルエーテル、ジ - i - プロピルエーテル、n - ブチルメチルエーテル、s - ブチルメチルエーテル、t - ブチルメチルエーテル、n - ブチルエチルエーテル、t - ブチルエチルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - s - ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールジ - i - プロピルエーテル、エチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジ - s - ブチルエーテル、エチレングリコールジ - i - ブチルエーテル、エチレングリコールジ - t - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールジ - i - プロピルエーテル、プロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールジ - s - ブチルエーテル、プロピレングリコールジ - i - ブチルエーテル、プロピレングリコールジ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - i - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - s - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - i - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ - i - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - s - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - i - ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル

アセテート、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートである、上記(1)～(8)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【0024】

(10) 前記炭素源が、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、およびキシレンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である、上記(1)～(9)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【0025】

(11) 前記炭素源が一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、およびアセチレンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である、上記(10)項に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

10

【0026】

(12) 前記炭素源が少なくともメタンを含む、上記(1)～(11)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【0027】

(13) 前記メタンの原料中濃度が15mol%以上100mol%未満であり、且つ前記加熱帯域の高温部分の温度が1100～1500である、上記(1)～(12)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

20

【0028】

(14) 前記加熱帯域の導入部の温度が700以下である、上記(1)～(13)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【0029】

(15) 前記加熱帯域の高温部分に達する前に、600～1000の温度の前記加熱帯域の低温部分に0.05秒間以上にわたって滞留する、上記(1)～(14)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【0030】

(16) 前記加熱帯域において、1100以上の温度での滞留時間が0.001秒以上である、上記(1)～(15)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

30

【0031】

(17) 原料中の前記メタン以外の炭素源に含まれる炭素原子の総量が、メタンに含まれる炭素原子の総量の60%以下である、上記(1)～(16)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【0032】

(18) 原料中の前記メタン以外の炭素源に含まれる炭素原子の総量が、メタンに含まれる炭素原子の総量の10%以下である、上記(17)項に記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【0033】

(19) 原料中の触媒となる元素の原子数と、原料中の全ての炭素原子の数との比率が

40

$$\left(\text{触媒となる元素の原子数} \right) / \left(\text{全ての炭素原子の数} \right)$$

$$= 0.000005 \sim 0.0015$$

である、上記(1)～(18)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【0034】

(20) 反応後のガスの全てまたは一部を循環し、再使用する、上記(1)～(19)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

【0035】

(21) 平均繊維径が10nm以上である炭素繊維を製造する、上記(1)～(20)項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法。

50

【 0 0 3 6 】

(2 2) 上記 (1) ~ (2 1) 項のいずれかに記載の気相法炭素繊維の製造方法により製造された気相法炭素繊維。

【 0 0 3 7 】

(2 3) 平均繊維長が 1 0 μ m 以上である、上記 (2 2) 項に記載の気相法炭素繊維。

【 0 0 3 8 】

(2 4) 平均繊維長が 1 3 μ m 以上である、上記 (2 3) 項に記載の気相法炭素繊維。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 9 】

本発明によれば、気相法炭素繊維の製造方法において、原料が、特定の酸素含有炭素源化合物を含むことによって、反応装置内に残留物質が存在しないようになり、結果として気相法炭素繊維の連続的な製造が可能になる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 4 0 】

本発明の気相法炭素繊維製造法は、原料が、炭素源と触媒および / または触媒前駆体化合物に加えてさらに、酸素含有炭素源化合物を含むことを特徴とする方法である。

【 0 0 4 1 】

以下では、本発明の構成要素について更に具体的に説明する。

【 0 0 4 2 】

(酸素含有炭素源化合物)

本発明の炭素繊維製造法で用いる酸素含有炭素源化合物としては、ケトン類およびエーテル類からなる群より選択される酸素含有炭素源化合物または酸素含有炭化水素化合物を用いることができる。このような酸素含有炭素源化合物を気相法炭素繊維製造法の原料に加えると、反応装置内における残留物を減少させるまたは実質的になくすることができる。これは、酸素含有炭素源化合物中の酸素原子が、反応装置内における炭素残留物と反応し、この炭素残留物を反応装置から除去することによると考えられる。尚、この酸素含有炭素源化合物の炭素原子は、後述する炭素源にも含まれる。

【 0 0 4 3 】

本発明の気相法炭素繊維製造法で用いる触媒および / または触媒前駆体化合物が、常温および常圧において固体または液体である場合、この触媒および / または触媒前駆体化合物を、常温および常圧で液体である酸素含有炭素源化合物に溶解または懸濁して、加熱帯域内に導入することが好ましい。また本発明において酸素含有炭素源化合物として用いるエーテル類およびケトン類、より特にエーテル類は化学的に安定であるので、メタロセン、特にフェロセンのような触媒および / または触媒前駆体化合物を、これらの酸素含有炭素源化合物に溶解または分散させて供給することが可能になる。

【 0 0 4 4 】

酸素含有炭素源化合物としては、常圧での沸点が高く、かつ / または触媒および / または触媒前駆体化合物の溶解度が高いものがよい。例えば酸素含有炭素源化合物は、好ましくは常圧での沸点が 8 0 以上、1 1 5 以上、さらに好ましくは 1 5 0 以上である。また、この酸素含有炭素源化合物は、この化合物 1 0 0 g に対する触媒および / または触媒前駆体化合物の 2 5 における溶解度が、好ましくは 1 g 以上、より好ましくは 5 g 以上、更に好ましくは 1 0 g 以上である。

【 0 0 4 5 】

特にこの酸素含有炭素源化合物としては、常圧での沸点が 1 1 5 以上であり、かつこの化合物 1 0 0 g に対する触媒および / または触媒前駆体化合物の 2 5 における溶解度が、1 g 以上であるものが好ましい。また、この酸素含有炭素源化合物としては、常圧での沸点が 1 5 0 以上であり、かつこの化合物 1 0 0 g に対する触媒および / または触媒前駆体化合物の 2 5 における溶解度が、1 g 以上であるものがより好ましい。

【 0 0 4 6 】

酸素含有炭素源化合物として、常圧での沸点が高く、かつ / または触媒および / または

10

20

30

40

50

触媒前駆体化合物の溶解度が高いものが好ましい理由は、下記のようなものである。

【 0 0 4 7 】

気相法炭素繊維の製造に最低限必要な触媒および／または触媒前駆体化合物は、原料ガス中の炭素量に対して極微量でよい。また、触媒および／または触媒前駆体化合物は、常温および常圧で固体または液体であるものが多い。しかしながら、少量の触媒および／または触媒前駆体化合物を安定して加熱帯域への供給することは、液体または固体の状態ではきわめて難しい。

【 0 0 4 8 】

従って、酸素含有炭素源化合物が常温および常圧で液体である場合、この化合物に触媒および／または触媒前駆体化合物を溶解または分散させると、加熱帯域に安定的に供給することができる。これは、主たる炭素源が、気体、例えばメタンである場合、触媒および／または触媒前駆体化合物に対する溶解度が低い場合に特に好ましい。

10

【 0 0 4 9 】

また、触媒および／または触媒前駆体化合物を、酸素含有炭素源化合物に溶解または分散させる場合、酸素含有炭素源化合物の沸点が低い（すなわち蒸気圧が高い）と、触媒および／または触媒前駆体化合物が十分ガス化する前に酸素含有炭素源化合物が蒸発し、触媒および／または触媒前駆体化合物が析出してしまうので、触媒および／または触媒前駆体化合物を安定して加熱帯域へ供給することができない。従って、このように触媒および／または触媒前駆体化合物を、酸素含有炭素源化合物に溶解させる場合、酸素含有炭素源化合物は高沸点を有することが好ましい。

20

【 0 0 5 0 】

また、触媒および／または触媒前駆体化合物を酸素含有炭素源化合物中に安定に保持するためには、酸素含有炭素源化合物に対する触媒および／または触媒前駆体化合物の溶解度が大きいことが好ましい。

【 0 0 5 1 】

酸素含有炭素源化合物として用いることができるケトン類としては、アセトン、2 - ブタノン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ブタノン、アセチルアセトン、3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 2 - ブタノン、3 , 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、2 - メチル - 3 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、シクロペンタノン、ヒドロキシアセトン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 , 4 - ジメチル - 3 - ペンタノン、4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノン、2 , 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、3 - メチルシクロヘキサノン、およびイソホロンを挙げることができる。

30

【 0 0 5 2 】

酸素含有炭素源化合物として用いることができる好ましいケトン類は、常圧での沸点が 80 以上のケトン類である。このような好ましいケトン類としては、2 - ブタノン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ブタノン、3 , 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、2 - メチル - 3 - ペンタノン、アセチルアセトン、3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 2 - ブタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、シクロペンタノン、ヒドロキシアセトン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 , 4 - ジメチル - 3 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - ヘプタノン、4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノン、2 , 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、3 - メチルシクロヘキサノン、およびイソホロンを挙げることができる。

40

【 0 0 5 3 】

酸素含有炭素源化合物として用いることができる更に好ましいケトン類は、常圧での沸点が 115 以上のケトン類である。このような更に好ましいケトン類としては、アセチルアセトン、3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 2 - ブタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、シクロペンタノン、ヒドロキシアセトン、3 - ヘプ

50

タノン、4 - ヘプタノン、2, 4 - ジメチル - 3 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - ヘプタノン、4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノン、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、3 - メチルシクロヘキサノン、およびイソホロンを挙げることができる。

【0054】

酸素含有炭素源化合物として用いることができる特に好ましいケトン類は、常圧での沸点が150 以上のケトン類である。このような特に好ましいケトン類としては、3 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - ヘプタノン、4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノン、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、3 - メチルシクロヘキサノン、およびイソホロンを挙げることができる。

10

【0055】

酸素含有炭素源化合物として用いることができるエーテル類としては、アニソール、エトキシベンゼン、2 - メトキシトルエン、3 - メトキシトルエン、4 - メトキシトルエン、フラン、テトラヒドロフラン、2, 3 - ジヒドロフラン、2, 5 - ジヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、ピラン、テトラヒドロピラン、1, 3 - ジオキサン、1, 4 - ジオキサン、ジエチルエーテル、ジ - n - プロピルエーテル、ジ - i - プロピルエーテル、n - ブチルメチルエーテル、s - ブチルメチルエーテル、t - ブチルメチルエーテル、n - ブチルエチルエーテル、t - ブチルエチルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - s - ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールジ - i - プロピルエーテル、エチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジ - s - ブチルエーテル、エチレングリコールジ - i - ブチルエーテル、エチレングリコールジ - t - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールジ - i - プロピルエーテル、プロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールジ - s - ブチルエーテル、プロピレングリコールジ - i - ブチルエーテル、プロピレングリコールジ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - i - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - s - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - i - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、ジプロ

20

30

40

50

ピレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ - i - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - s - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - i - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - t - ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0056】

酸素含有炭素源化合物として用いることができる好ましいエーテル類は、常圧での沸点が80以上のエーテル類である。このような好ましいエーテル類としては、テトラヒドロピラン、1,3 - ジオキサン、1,4 - ジオキサン、ジ - n - プロピルエーテル、n - ブチルエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - s - ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アニソール、エトキシベンゼン、2 - メトキシトルエン、3 - メトキシトルエン、4 - メトキシトルエン、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - i - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - s - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - i - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ - i - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - s - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - i - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - t - ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール、テト

ラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートを挙げることができる。

【0057】

酸素含有炭素源化合物として用いることができる更に好ましいエーテル類は、常圧での沸点が115以上のエーテル類である。このような更に好ましいエーテル類としては、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-s-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i-プロピルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アニソール、エトキシベンゼン、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-s-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-i-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-s-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-s-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-i-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-s-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-t-ブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-s-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ-i-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-s-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-i-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-t-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートを挙げることができる。

【0058】

酸素含有炭素源化合物として用いることができる特に好ましいエーテル類は、常圧での沸点が150以上のエーテル類である。このような特に好ましいエーテル類としては、アニソール、エトキシベンゼン、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-s-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-i-ブチルエーテル、エチレングリ

コールモノ - t - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - i - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - s - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - i - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ - i - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - s - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ - i - ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートを挙げることができる。

【0059】

本発明で用いる酸素含有炭素源化合物は、炭素源中の炭素のモル数に対して、酸素含有炭素源化合物中の酸素のモル数が、100 ~ 100,000 ppm、特に1,000 ~ 3,000 ppmになるようにして用いることができる。

【0060】

(炭素源)

炭素源として使用できる化合物は、炭素原子を含有しているものであれば特に制限はない。有用性の高い炭素化合物の一例を挙げると、一酸化炭素、二酸化炭素等の無機ガス類、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカン類；エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン等のアルケン類；アセチレン等のアルキン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等の単環式芳香族炭化水素；インデン、ナフタリン、アントラセン、フェナントレン等の縮合環を有する多環式化合物；シクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロパラフィン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン等のシクロオレフィン類；ステロイド等の縮合環を有する脂環式炭化水素化合物などが挙げられる。これらは条件を満たすものであれば、酸素含有炭素源化合物としても使用することが可能である。

【0061】

更に、これらの炭素源に酸素、窒素、イオウ、リン、ハロゲン等が含まれた化合物も使用することができる。これらの混合物を用いることももちろん可能である。特に、ここで例示した含イオウ化合物は炭素源であると同時に後述のイオウ源としても作用する。

【0062】

酸素含有炭素源化合物に触媒およびまたは触媒前駆体化合物を溶解または分散させて用

いる場合、炭素繊維生成能、コストの点から更に好ましい炭素源として、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびこれらの混合物が挙げられる。特に好ましい炭素源としてはメタンを挙げることができる。

【0063】

またこの場合、炭素化合物として常温で気体の化合物を用いることが容易になる。このような常温で気体の炭素源としては、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、アセチレン、特にメタンおよびこれらの混合物を挙げることができる。

10

【0064】

本発明において触媒および/または触媒前駆体化合物を酸素含有炭素源化合物に溶解または分散させて加熱帯域に供給することは、炭素源の全てまたは大部分、および随意にキャリアーガス等のそれ以外の成分が、常温および常圧で気体である場合、および/または炭素源の全てまたは大部分、および随意にキャリアーガス等のそれ以外の成分が、常温および常圧で液体であるが触媒および/または触媒前駆体化合物の25での溶解度がないまたはほとんどない場合に特に有効である。

【0065】

炭素源としてメタンを用いる場合、供給原料中のメタン濃度は、15mol%以上100mol%未満が好ましく、30mol%~95mol%がより好ましく、45mol%~90mol%がさらに好ましい。原料中のメタン濃度が低すぎると、炭素繊維の生産性が低くなる。メタン濃度が高いと、非繊維状の生成物が生じることがある。ここで言う供給原料とは、炭素源、酸素含有炭素源化合物、触媒および/または触媒前駆体化合物、キャリアーガス等を含めた組成物、すなわち加熱帯域に供給する全ての成分を含む組成物を意味する。

20

【0066】

炭素源としてメタンを用いる場合、同時に使用するメタン以外の炭素源は、使用量が多いとメタンの特性を阻害するので、多すぎるのは好ましくない。メタン以外の炭素源は、それらの含有する炭素原子の総量が、メタンの含有する炭素原子の総量の好ましくは60%以下、より好ましくは40%以下、更により好ましくは20%以下、また更により好ましくは10%以下、最も好ましくは5%以下になる量で用いる。メタン以外の炭素源の使用量が過剰であると、非繊維状の固形物の生成量が急激に増加する。ただし、この場合には一酸化炭素および二酸化炭素は、それら以外の炭素源とは異なる挙動を示すので、炭素源には含めない。

30

【0067】

(触媒)

本発明における触媒は、炭素繊維の成長を促進する物質である限り、特に制限されない。この触媒としては、例えば、IUPACが1990年に勧告した18族型元素周期表でいう3~12族からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属、特にそれらの微粒子が挙げられる。更には3、5、6、8、9、10族からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が好ましく、鉄、ニッケル、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金および希土類元素が特に好ましい。

40

【0068】

(触媒前駆体化合物)

「触媒前駆体化合物」は、加熱することにより熱分解し、場合によっては更に還元されて、上記触媒を与える化合物を意味する。触媒前駆体化合物としては、有機金属化合物、金属塩等が挙げられる。例えば、触媒前駆体化合物としてのメタロセンは加熱することにより熱分解して、触媒として作用する金属微粒子を生成する。特にフェロセンは、加熱することにより熱分解して、鉄微粒子を生成する。よって、触媒前駆体化合物としては上記

50

のような金属を与える化合物が好適に使用可能である。より具体的には例えば、触媒前駆体化合物として、3～12族からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む金属化合物、更には3、5、6、8、9、10族からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物が好ましく、鉄、ニッケル、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金および希土類元素を含む化合物が最も好ましい。

【0069】

また、これら主成分に1～17族からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む金属化合物を触媒の修飾成分（いわゆる助触媒）として加えて、主成分である金属の触媒性能を修飾することも可能である。

【0070】

（担体）

上記した触媒および/または触媒前駆体化合物を、必要に応じて担体に担持して用いることも可能である。これらの担体としては、加熱帯域で安定な化合物が好ましく、これらの化合物の一例として、アルミナ、シリカ、ゼオライト、マグネシア、チタニア、ジルコニア、グラファイト、活性炭、炭素繊維などが挙げられる。ただし、これらは反応炉内にあらかじめ仕込んでおくのではなく、加熱された炉内に炭素源などと共に導入する必要がある。

【0071】

（触媒等の使用量）

触媒あるいは触媒前駆体化合物の使用量は、触媒となる元素（例えばFe）の原子の数と炭素源中の炭素原子の数との比率として0.000005～0.0015が好ましく、0.00001～0.001がより好ましく、0.00002～0.0005が更に好ましく、0.00004～0.0004が最適である。0.000005より少ないと、触媒が不足して繊維数が減少したり、繊維径が増大することがある。またこの比が0.0015より大きいと、経済的でないばかりか、触媒として機能しない粗大化した触媒粒子が繊維に混在することがある。原料中の炭素源の炭素原子の総数は、触媒前駆体化合物が炭素を含有していれば、その炭素原子も含まれ、すなわち供給原料中の一酸化炭素および二酸化炭素の含有する炭素を除く全ての炭素原子の総量である。

【0072】

（原料の供給方法）

原料の供給方法は、特に制限されない。炭素源、ならびに触媒および/または触媒前駆体化合物を溶解または懸濁した酸素含有炭素源化合物は、気化してからガス状で供給してもよく、それらの一部または全てを液状で供給してもよい。炭素繊維生成を効率よく行うためには、炭素繊維の生成が開始する前にこれらの原料を気化してから供給することが好ましい。触媒および/または触媒前駆体化合物を含有する溶液または懸濁液を気化し、炭素源と十分に混合した後で、得られた混合物を供給することが特に好ましい。

【0073】

（キャリアーガス）

本発明の気相法炭素繊維の製造においては、これら組成物に加えて、キャリアーガスを使用することが推奨される。キャリアーガスとしては水素、窒素、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、またはこれらの混合ガスを用いることができる。しかし、空気等の酸素分子（すなわち、分子状態の酸素： O_2 ）を含有するガスは適さない。本発明で用いる触媒前駆体化合物は酸化状態にある場合があり、こうした場合にはキャリアーガスとして水素を含有するガスを用いることが好ましい。したがって、好ましいキャリアーガスは、水素を1vol%以上、更には30vol%以上、最も好ましくは85vol%以上含んだガスであり、例えば100vol%水素や水素を窒素で希釈したガスである。ここに示した水素ガス濃度は、炭素源やガス化した触媒および/または触媒前駆体化合物などは含まず、キャリアーガスのみを考慮したときの濃度である。

【0074】

（イオウ化合物）

10

20

30

40

50

本発明の気相法炭素繊維の製造においては、炭素繊維径制御に効果があるとされているイオウ化合物を併用してもよい。本発明において用いることができるイオウ化合物としては、イオウ；チオフェン；硫化水素；硫化炭素；メチルメルカプタン、ターシャリーブチルメルカプタン等のメルカプタン類；ジメチルスルフィド等のスルフィド類；およびジメチルジスルフィド等のジスルフィド類等の化合物が挙げられる。またこのイオウ化合物は好ましくは、チオフェン、二硫化炭素、ジメチルスルフィドおよびジメチルジスルフィドを挙げることができ、さらに好ましくは、ジメチルスルフィドまたはジメチルジスルフィドを挙げることができる。

【0075】

これらのイオウ化合物は、ガス状で供給することまたは溶媒に溶解させて供給することができる。供給するイオウの総モル数は触媒となる元素のモル数の100倍以下、好ましくは10倍以下、更に好ましくは2倍以下であることが望ましい。供給するイオウの量が多すぎると経済的でないばかりか、炭素繊維の成長を妨げる原因となるため好ましくない。

【0076】

(炭素繊維の合成)

気相法炭素繊維の合成は、これまで説明した原料および必要に応じてキャリアーガスを加熱帯域に供給して、加熱下で接触させることにより達成される。反応器(加熱帯域)としては、所定の滞留時間、加熱温度が得られるものであれば特に限定されないが、縦型あるいは横型の管状炉が、原料供給、滞留時間制御の面で好ましい。

【0077】

加熱帯域の温度が低すぎると炭素繊維ばかりでなく、固体の生成物が全く生成しないか、生成する量が極端に少なくなる。また、加熱帯域の温度が高すぎると、炭素繊維が成長しなかったり、あるいは太い繊維しか得られなかったりする。そこで、特に炭素源としてメタンを用いる場合、加熱帯域の高温部分の温度は1100 以上1500 以下であることが望ましく、更に望ましくは1150 以上1350 以下である。

【0078】

炭素源として主としてメタンを用いる場合、反応後のガス中の炭素化合物はメタンが主成分であり、このメタンは炭素源となりうる化合物である。そこで、この反応後のガスはその全てまたは一部をそのまま、または炭素源および/またはキャリアーガス等を追加して、再び過熱帯域へ供給することにより、循環、再使用できる。

【0079】

反応装置の一例を示すと、図2のようになる。ここでは、加熱帯域として機能する石英製反応管1は、ヒーター2を備え、上部にキャリアーガス、メタン等の炭素源、ならびに触媒および/または触媒前駆体化合物を含有する原料液成分を混合して供給する供給ラインを有する。この供給ラインには、気化器4が配置されている。また、反応管1の下部には、生成した炭素繊維を捕集する受け器3がある。このような装置を用い、ヒーター2を1100 以上の所定温度にし、導入ライン4から原料を導入して反応させる。

【0080】

炭素源としてメタンを用いる場合、本発明のメカニズムの基本は主に、1000 以下の低温におけるメタンと触媒との接触で生成した炭素繊維を、1000 以上の高温において、メタンや、メタンの分解生成物であるエチレン、プロピレン等の脂肪族炭化水素、および/またはベンゼン等の芳香族炭化水素等を炭素源として、径方向に効果的に太らせる点にある。

【0081】

原料をいきなり高温部へ導入すると炭素源が急激に分解し、炭素繊維生成に寄与する前に非繊維状の固形分に変化してしまう。それを避けるには、反応管、すなわち加熱帯域への原料導入部の温度は、加熱帯域の高温部分よりも低温に保持する必要がある。特に炭素源としてメタンを用いる場合、この原料導入部の温度としては、700 以下が好ましく、600 以下がより好ましく、400 以下がさらに好ましい。原料を低温域に導入す

10

20

30

40

50

ることにより、1000 以下での滞留時間がある程度保持することが必要である。特に600 ~ 1000 での滞留時間が重要であり、その温度範囲に0.05秒以上、特に0.5秒以上、より特に1.0秒~30秒間にわたって滞留するようにすることが望ましい。

【0082】

このような領域における実際のガス温度を測定することは困難である。したがって、ここで示す温度は例えば1000 以上の温度も測定可能な白金-白金・13%ロジウム合金熱電対を加熱帯域に挿入し、示される値である。この測定値は正しくは輻射の影響を受け、ガス温度とは必ずしも一致しないが、本発明の望ましい条件を規定するには十分な指標と成りえる。

10

【0083】

600 ~ 1000 の温度範囲での滞留時間は、反応装置入り口側において上記のようにして測定された温度が600 から1000 に上昇するまでの領域を、原料ガスが通過する時間である。ここでは、この領域において原料ガスが押出流れ(プラグフロー)であり、上記のようにして測定された温度に原料ガスが昇温されていると仮定して、滞留時間を算出する。また、加熱帯域上流端の温度または加熱帯域に比べて例えば5分の1よりも細い内径を持つ配管で加熱帯域に挿入されたノズル等の噴出部の温度が600 を超えている場合には、滞留時間は加熱帯域上流端またはノズル等の噴出部から1000 に上昇するまでの領域での滞留時間である。ここでは、この領域において原料ガスが押出流れであり、上記のようにして測定された温度に原料ガスが昇温されていると仮定して、滞

20

【0084】

また1100 以上の温度における滞留時間は、600 ~ 1000 の温度範囲での滞留時間と同様にして求めることができ、例えば0.001秒以上、特に0.01秒以上、より特に0.1~30秒である。ただしこの1100 以上の温度における滞留時間は、所望とされる繊維太さ、原料濃度、高温部分の温度等に依存して任意に決定することができる。

【0085】

(炭素繊維の形状等)

炭素源としてメタンを用いる場合、本発明で製造する炭素繊維は、1100 以上の高温を用いることにより、太い繊維となる。したがって、シングルウォールやデュアルウォールといった非常に外径の小さな炭素繊維の製造によりも、比較的太い繊維の製法に非常に適している。すなわち、繊維の平均外径が10nm以上、さらには50nm以上、80nm以上、最も好ましくは100nm以上の炭素繊維の製造方法として最適である。ここで言う炭素繊維の外径は例えば、SEMの写真から100本程度の繊維の外径を測定することによって求めることができる。

30

【0086】

さらに本発明の特徴は、生産性の高い製造法でありながら、繊維長の長い炭素繊維を製造することである。すなわち、繊維長の平均が10μm以上、さらには13μm以上、最も好ましくは15μm以上の炭素繊維の製造方法として最適である。ここで言う炭素繊維の長さは例えば外径同様にSEMの写真から100本程度の繊維の外径を測定することによって求めることができる。

40

【0087】

本発明によれば、触媒もしくは触媒前駆体の利用効率を著しく向上することができる。すなわち、少ない触媒量でも効率よく炭素繊維を得ることができる。通常の方法で製造された炭素繊維には一般に、50,000質量ppm程度の触媒(鉄など)が残留している。したがって製造された炭素繊維は物性の向上のため、焼成(1,500 前後)や不活性ガス下での黒鉛化処理(2,000~3,000)がなされる。この処理によって、触媒である鉄などの一部が気化、蒸散するため、黒鉛化処理後の炭素繊維では触媒残量は減少する。一方、本発明の製造方法によれば、炭素繊維中に含まれる触媒の含有量を、焼

50

成、黒鉛化等の処理をしない状態でも極端に少なくできる。例えば焼成、黒鉛化等の処理がなされない状態で、触媒の含有量が5,000ppm以下、好ましい条件下では500ppm以下の炭素繊維を得ることができ、従って用途によっては黒鉛化処理が不要となる。

【0088】

また、本発明の方法では、メタンのような炭素源に対する触媒および/または触媒前駆体化合物の比率を変えることによって、得られる繊維の平均外径が変化する傾向が認められる。つまり、触媒および/または触媒前駆体化合物の比率を増やすと繊維径は小さくなり、逆に比率を減らすと繊維径が大きくなる。このことは反応装置や条件を細かく変更することなく、単に原料の炭素源と触媒の組成を変えるだけで、得られる炭素繊維の平均外径を制御できることを示している。例えば繊維外径が80~150nmの範囲の炭素繊維を、非常に簡単に製造することが可能となる。

10

【実施例】

【0089】

以下、実施例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0090】

以下の実施例・比較例で使用した試薬等は、次の通りである。

〔試薬類〕

1. 炭素源

20

メタン：高千穂商事（株）

2. 触媒前駆体化合物

フェロセン：日本ゼオン（株）

3. 触媒前駆体化合物の溶解および導入用の溶媒（常温および常圧で液体である化合物）

ベンゼン：和光純薬工業（株）

テトラヒドロピラン：和光純薬工業（株）

トルエン：和光純薬工業（株）

p-キシレン：和光純薬工業（株）

シクロヘキサノン：和光純薬工業（株）

30

ジエチレングリコールジメチルエーテル：東京化成工業（株）

テトラヒドロフラン：和光純薬工業（株）

アセトン：和光純薬工業（株）

4. その他成分

チオフェン：和光純薬工業（株）

【0091】

〔炭素繊維の合成〕

< 比較例 1 >

図2に示した石英製反応管の加熱帯域1（内径31mm、外径36mm、加熱帯域の長さ約400mm）を備えた縦型炉にて、N₂気流中で加熱帯域1を1200℃に昇温し、その後、N₂の供給を絶ち、代わって、加熱帯域1内に1NL/minでキャリアーガスとしてH₂を流した。温度が安定した後に、フェロセンおよびジメチルジスルフィドをベンゼン（常温および常圧で液体である化合物；常圧での沸点は80℃）に溶解混合し、その液を小型ポンプを用いて、それぞれの成分が表1に示した導入量になるようにして、200℃に加熱された気化器4に導入・気化し、H₂に同伴させた。この状態では、固体の生成物は生成しなかった。その後、H₂の流量を0.5NL/minに下げ、メタンを0.5NL/minの流量で水素に混合した。このようにして、全ての化合物をガス状態で反応管内に供給した。ここで単位「NL」は、標準状態（0℃、1気圧）での体積（リットル）を示している。

40

【0092】

50

滞留時間を求めるために1 N L / m i n の H e 気流中で1 2 0 0 に昇温し、温度が安定したところで、白金 - 白金・1 3 % ロジウム合金熱電対を用いて石英管の内部温度を測定した。その結果、石英管上端から2 4 c m のところが6 0 0 であり、2 9 c m のところが1 0 0 0 であった。その間の滞留時間を求めたところ、0 . 5 9 秒であった。また、石英管上端から3 3 c m のところで1 1 0 0 を超え、6 0 c m のところで1 1 0 0 を下回った。その間の滞留時間を求めたところ、2 . 2 5 秒であった。

【0 0 9 3】

反応の結果、反応管底部から捕集器3の間に、灰色を帯びた蜘蛛の巣状の堆積物が生成した。降温後、この堆積物を回収し、回収量を当初使用した炭素源に含まれる炭素量で除して炭素回収率を求めたところ、4 4 % であった。実験の条件および結果を表1および表2に示す。

10

【0 0 9 4】

尚、表1のメタンの濃度 (m o l %) は、以下の式より求めた：

メタンの濃度 (m o l %) = メタンの導入力 (m m o l / m i n) ÷ 供給原料の導入力 (m m o l / m i n) × 1 0 0

{ 供給原料の導入力 (m m o l / m i n) = メタンの導入力 (m m o l / m i n) + キャリアーガスの導入力 (m m o l / m i n) + メタン以外の炭素源の導入力 (m m o l / m i n) + フェロセンの導入力 (m m o l / m i n) + イオウ化合物の導入力 (m m o l / m i n) }

【0 0 9 5】

20

また、表1の炉内残存率 (%) は、以下の式より求めた：

炉内残存率 (%) = 炉内残存物質質量 (g) / (炉内残存物質質量 (g) + 炉外回収物質質量 (g))

【0 0 9 6】

また実験の条件に関して、供給原料中のメタンに含まれる炭素原子の総量に対する供給原料中のメタン以外の炭素源に含まれる炭素原子の総量の比率 (%) を以下の式から求め、表2に示した：

供給原料中のメタンに含まれる炭素原子の総量に対する供給原料中のメタン以外の炭素源に含まれる炭素原子の総量の比率 (%) =

[キャリアーガス中の炭素原子数 (m m o l / m i n) + メタン以外の炭素源中の炭素原子数 (m m o l / m i n) + フェロセン中の炭素原子数 (m m o l / m i n) + イオウ化合物中の炭素数 (m m o l / m i n)] ÷ [メタン中の炭素原子数 (m m o l / m i n)] × 1 0 0

30

【0 0 9 7】

また、走査型電子顕微鏡で蜘蛛の巣状の生成物を観察した。その中で、1 0 0 本程度の生成物の平均外径を調べたところ、2 0 0 n m の繊維状物であった。

【0 0 9 8】

< 比較例 2 >

常温および常圧で液体である化合物としてベンゼンの代わりにトルエンを用い、その導入力を表1に示した量にした以外は、比較例1の方法にしたがって反応を行った。実験の条件および結果を表1および表2に示す。炭素回収率は3 7 % であり、生成物は、平均外径2 0 0 n m の繊維状物であった。

40

【0 0 9 9】

< 比較例 3 >

常温および常圧で液体である化合物としてベンゼンの代わりにp - キシレンを用い、その導入力を表1に示した量にした以外は、比較例1の方法にしたがって反応を行った。実験の条件および結果を表1および表2に示す。炭素回収率は5 0 % であり、生成物は、平均外径1 5 0 n m の繊維状物であった。

【0 1 0 0】

< 実施例 1 >

50

常温および常圧で液体である化合物としてベンゼンの代わりにアセトンを用い、その導入量を表 1 に示した量にした以外は、比較例 1 の方法にしたがって反応を行った。実験の条件および結果を表 1 および表 2 に示す。炭素回収率は 28% であり、生成物は、平均外径 200 nm の繊維状物であった。

【0101】

< 実施例 2 >

常温および常圧で液体である化合物としてベンゼンの代わりにテトラヒドロフランを用い、その導入量を表 1 に示した量にした以外は、比較例 1 の方法にしたがって反応を行った。実験の条件および結果を表 1 および表 2 に示す。炭素回収率は 32% であり、生成物は、平均径 170 nm の球状物と平均外径 200 nm の繊維状物が同程度存在する混合物

10

【0102】

< 実施例 3 >

常温および常圧で液体である化合物としてベンゼンの代わりにテトラヒドロピランを用い、その導入量を表 1 に示した量にした以外は、比較例 1 の方法にしたがって反応を行った。実験の条件および結果を表 1 および表 2 に示す。炭素回収率は 31% であり、生成物は、平均外径 200 nm の繊維状物であった。

【0103】

< 実施例 4 >

常温および常圧で液体である化合物としてベンゼンの代わりにシクロヘキサノンを用い、その導入量を表 1 に示した量にした以外は、比較例 1 の方法にしたがって反応を行った。実験の条件および結果を表 1 および表 2 に示す。炭素回収率は 32% であり、生成物は、平均外径 170 nm の繊維状物であった。

20

【0104】

< 実施例 5 >

常温および常圧で液体である化合物としてベンゼンの代わりにジエチレングリコールジメチルエーテルを用い、その導入量を表 1 に示した量にした以外は、比較例 1 の方法にしたがって反応を行った。実験の条件および結果を表 1 および表 2 に示す。炭素回収率は 32% であり、生成物は、平均外径 200 nm の繊維状物であった。

【0105】

30

【表 1】

表 1. 実験の条件および結果

	マシ の濃度 (mol %)	マシ 導入力 (mmol/min)	添加炭化水素化合物			フェニ 導入力 (mmol/min)	ジメチル 導入力 (mmol/min)	炭素 回収率	生成炭素固形分の形状	炉内 残存率
				常圧での沸点 (°C)	導入力 (mmol/min)					
比較例 1	50	22	ベンゼン	80	0.012	0.0005	0.0002	44%	繊維径200nm程度の繊維状物	38%
比較例 2	50	22	トルエン	110	0.010	0.0005	0.0002	37%	繊維径200nm程度の繊維状物	72%
比較例 3	50	22	p-キシレン	138	0.009	0.0005	0.0002	50%	繊維径150nm程度の繊維状物	87%
実施例 1	50	22	アセトン	56	0.015	0.0005	0.0002	28%	球状物が主成分の 繊維状物との混合物	0%
実施例 2	50	22	テトラヒドローファン	67	0.013	0.0005	0.0002	32%	繊維状物と球状物の混合物	0%
実施例 3	50	22	テトラヒドローファン	88	0.011	0.0005	0.0002	31%	繊維径200nm程度の繊維状物	0%
実施例 4	50	22	シクロヘキサン	155	0.010	0.0005	0.0002	32%	繊維径170nm程度の繊維状物	0%
実施例 5	50	22	ジエチルグリコール ジメチルエーテル	162	0.008	0.0005	0.0002	32%	繊維径200nm程度の繊維状物	0%

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2. 実験の条件

	原料中のメソ以外の炭素源に含まれる炭素原子の総量の、メソに含まれる炭素原子の総量に対する割合 (%)
比較例 1	0.35
比較例 2	0.35
比較例 3	0.35
実施例 1	0.35
実施例 2	0.35
実施例 3	0.35
実施例 4	0.35
実施例 5	0.35

10

【図面の簡単な説明】

【0107】

【図 1】気相法炭素繊維を製造するための横型反応装置の一般例を示す模式図である。

20

【図 2】気相法炭素繊維を製造するための縦型反応装置の一例を示す模式図である。

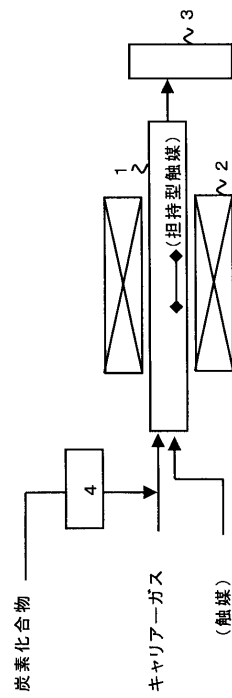
【符号の説明】

【0108】

- 1 石英製反応管
- 2 ヒーター
- 3 捕集器
- 4 気化器

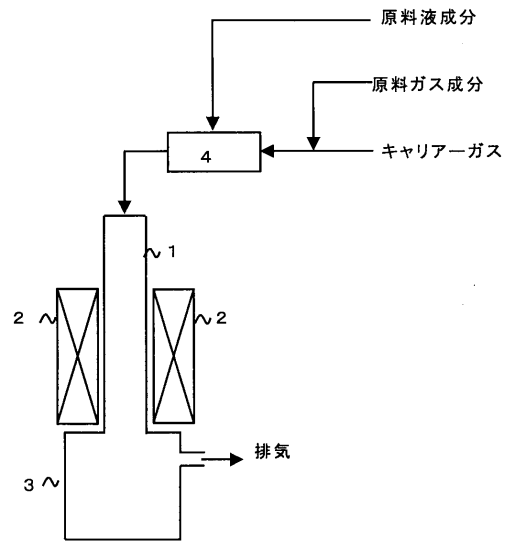
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 神原 英二

神奈川県川崎市川崎区大川町 5 番 1 号 昭和電工株式会社研究開発センター (川崎) 内

(72)発明者 辻 勝行

神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社研究開発センター (川崎) 内

(72)発明者 青木 隆典

神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社研究開発センター (川崎) 内

F ターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AC03A AC03B BA08 BA09 BA11 BA12 BA40 BA48

BA49 BC08 BC23 BC25 BC33A BC33B BC34A BC34B BC42 BC44

4L037 CS03 FA02 FA04 FA20 PA09 PA12 PA13 PA17