

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3676416号

(P3676416)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int. Cl.⁷

F I

D O 1 F 9/133

D O 1 F 9/133

C O 1 B 31/02

C O 1 B 31/02 1 O 1 Z

C 3 O B 29/62

C 3 O B 29/62 S

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-64776	(73) 特許権者	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7年2月28日(1995.2.28)	(74) 復代理人	100094178 弁理士 寺田 實
(65) 公開番号	特開平8-231300	(74) 代理人	100070378 弁理士 菊地 精一
(43) 公開日	平成8年9月10日(1996.9.10)	(72) 発明者	西村 邦夫 神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和電 工株式会社生産技術センター内
審査請求日	平成13年9月28日(2001.9.28)	(72) 発明者	森田 利夫 神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和電 工株式会社生産技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気相法炭素繊維の製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応炉の一方から原料等の供給、他方から生成炭素繊維を回収する気相法炭素繊維の製造装置において、反応炉を外側に金属ケースを設けた耐火物で構成し、該ケースの外側から該耐火物の内壁に沿って発熱体内挿保護管を連通し、ケースの外側の保護管端部における保護管外表面とケースとの間を気密構造及び熱膨張吸収構造としてなる装置。

【請求項2】

発熱体と保護管の間に不活性ガスを流通させる請求項1に記載の装置。

【請求項3】

反応炉の長さ方向に対する直角断面が長方形であり、該長方形の長辺側に発熱体内挿保護管が連通している請求項1または2に記載の装置。 10

【請求項4】

反応炉内に炭素繊維掻き取り治具を設ける請求項1～3のいずれかに記載の装置。

【請求項5】

気相法炭素繊維の製造方法において、請求項1～4のいずれかに記載の製造装置を用いることを特徴とする気相法炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は炭素繊維、より詳しくは有機化合物の熱分解による気相法によってウイスキー状 20

の微細炭素繊維を製造する装置に関する。

これらの方法によって得られる気相法炭素繊維は繊維径が $0.01\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 、長さが $1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ 程度の繊維状を形成し、黒鉛網面が繊維軸に沿って発達し内部に中空の穴があるのが特徴である。

【0002】

【従来の技術】

気相法炭素繊維を製造する方法は、加熱炉内で有機化合物を熱分解して炭素繊維を1工程で得ることの出来る優れた方法であるが、工業的な生産性に問題があり改善改良がなされてきた。

例えば初めはセラミックス基板に遷移金属の超微粒子を付着させてから有機化合物を供給し分解させ長時間成長させて比較的太く長い気相法炭素繊維を製造する方法であった。この方法は良好な物性の炭素繊維が得られるが、太くなると反応速度が遅く、工業生産には不十分であった。

その後反応炉（熱分解炉）内に原料有機化合物及び触媒となる遷移金属を生成させる化合物を連続的に供給し、炉内で有機化合物の熱分解及び遷移金属を含む化合物の熱分解を行ない、遷移金属の微粒子（触媒）を生成させ、短時間に微細な炭素繊維を製造する方法が開発された。炭素繊維を太く長くするには長時間を要するが、微細な炭素繊維は反応速度（生成速度）が速いので、生産性が高い。

【0003】

この方法において原料化合物の供給方法や触媒の生成方法として各種の方法が提案されている。例えば原料化合物を気体あるいは液体で供給する方法、触媒を生成させる化合物、例えばフェロセン等を気化させて炉内に供給したり、原料化合物にフェロセン等を溶解させて、炉内に噴霧する方法などである。これらの方法においていずれもキャリアガスとして多量の水素ガスが使用され、前記噴霧する方法では水素ガスを用いてフェロセン等を溶解させた液状の原料化合物を噴霧している。

【0004】

反応炉は通常 $800 \sim 1300$ 程度に加熱され、内部は水素ガスを多量に含むので、材質、加熱方法等はかなり制限される。従来知られている反応炉は一般にセラミックス製で形状は円筒形（管）が多い。加熱はこの管状体の外周に発熱体を配置して行なっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

炭素繊維の製造において生産性を上げるには反応炉（内容積）はできるだけ大きい方がよい。しかし反応炉は気密性が要求されるので、これを満足し、かつ大型で1体もののセラミックス管を製作することは難しく、またコスト的にも問題がある。

また反応炉は有機化合物等を熱分解し、炭素繊維の生成に必要な温度を維持しなければならないので、単純に管径を大きくすると問題が生ずる。

【0006】

原料や触媒化合物は熱分解温度以下で反応炉内に供給され、特に原料化合物に触媒化合物を溶解して供給する場合は、これらの化合物の融点以下で供給される。これを反応炉内で熱分解し、炭素繊維の生成温度にするには顕熱、蒸発熱、熱分解に要する熱等多量の熱量が必要になる。

従来反応炉は管状体の外側から加熱されているので、炉内のガスは炉壁からの伝熱、輻射、対流等によって加熱される。その場合原料ガス等の炉内での滞留時間は多量の水素ガスを使用する等のため通常かなり短い。原料や水素ガスの供給量を少なくして滞留時間を長くすることは生産性の低下につながる。

【0007】

反応容積を大きくし、かつ原料の供給量をある程度以上維持しようとするとしても炉壁から離れた中央部分は熱量が不足し、温度が炉壁に較べ低くなり、反応率が低下する。これに対して炉壁から離れた中央部分の温度を上げようとして反応炉の内壁面の温度を高くすると炉壁近傍での炭素繊維化が難しくなる。

10

20

30

40

50

本発明の目的は気相法炭素繊維の製造装置において、セラミックス製の大型の反応炉の製作が可能であり、さらに炉内温度の均一化を可能とする装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の事情に鑑み、先ず反応炉を従来のセラミックスの一体成形体から耐火レンガ等の耐火物に換えて構築し、その際の気密性等に配慮し、さらに炉内の均一化には炉内の断面を異方性の反応炉とすることで従来の欠点を解消したものである。

即ち、本発明は反応炉の一方から原料等の供給、他方から生成炭素繊維を回収する気相法炭素繊維の製造装置において、反応炉を外側に金属ケースを設けた耐火物で構成し、該ケースの外側から該耐火物の内壁にそって発熱体内挿保護管を連通し、ケース外側の保護管端部における保護管外表面とケースとの間を気密構造及び熱膨張吸収構造としてなる装置である。この場合望ましくは反応炉の断面を長方形等の異方形とする。

10

【0009】

以下本発明装置の望ましい実施例を図面に基づき具体的に説明する。

図1は本発明装置の断面図で反応炉の長さ方向（反応物質の流れ方向）の断面を示す。図2は図1のA-A断面図、図3は図1のB-B断面図である。反応炉は耐火物層2で構成され、1が反応炉の内部である。図示の耐火物層は Si_3N_4 、 SiC 、アルミナ等の耐火レンガを用い積層しているが、 H_2 気流中で1300の温度で安定な材料であれば、いずれでもよく、またキャスト耐火物で一体に構成することもできる。そして内側をこれらの耐火材、外側を断熱性の耐火材とするのが望ましい。反応炉は水素ガスが使用されるので気密性が要求されるが、耐火レンガ等では気密の保持が難しいので、本発明装置では耐火物層2の外側に鉄板等の金属ケース3を設けた。反応炉の上部もフランジ4により気密性を保つ。

20

【0010】

ベンゼン等の化合物にフェロセン等の触媒となる化合物を溶解した反応原料5及び水素ガス6をフランジ4に気密に取付けた導入管により夫々反応炉内に供給する。7はその際のスプレーノズルで水素ガスを用いて反応物質（原料）を反応炉内に噴霧する。

この装置を用いることにより生成する微細な炭素繊維は主として炉壁面に析出する。析出量がある程度の量になったときこれを掻き取ることが必要になる。そのための治具が8である。この治具は棒状体の下端に長方形のリングが取付けられており、リングを反応炉の内壁に沿って上下させることにより炭素繊維を掻き落とす。棒状体とフランジの部分も気密性が保たれている。掻き落とされた炭素繊維はその回収部9を通して移送装置（図示せず）により運ばれる。排ガスも反応炉の下部を通してその処理装置に移される。

30

【0011】

反応炉内1は図2に示すように炉の長さ方向（反応原料の流れ方向）に対する直角断面は長方形である。また、図の反応炉は内壁面から加熱されるので中央部分が内壁面に較べ温度が下がるので、壁面から中央部分迄の距離はできるだけ短い方がよい。しかし工業化のためにスケールアップし、生産量を多くするには必然的に反応炉の断面積を大きくする必要があり、この両者の条件を満足するには反応炉の短辺側の長さを限界範囲に固定し、長辺側を長くすることにより断面積を大きくすればよい。即ち、反応炉内面における断面の長辺と短辺の長さの異なる異方性（長方形）の反応炉としたものである。この場合反応炉内部の短辺の長さ（対向する長辺間の距離）は500mm以下、好ましくは300mm以下である。反応炉の長辺側は必要な断面積に応じて長くすることができるが、市販されている発熱体の長さ、または製作可能な長さから考えると2000mmが限界であり、実質反応炉内長さは1600mm程度である。しかし極端に長辺側を長くし、短辺側を短くすると炭素繊維の析出空間にも問題が生ずるので、短辺長さは少なくとも30mm以上が必要である。これらのことから反応炉断面の長方形はその長辺と短辺の長さの比は3～50であることが好ましい。

40

【0012】

反応炉の加熱は炉の壁面の内部に配置した発熱体により行なう。反応炉内が水素雰囲気

50

あるため直接発熱体を雰囲気に曝すことはできないので、保護管内に発熱体を間隔を設けて挿入した。従って、発熱体としてはSiC、タンゲステン、モリブデン、白金等が使用できる。図において10がSiC等の発熱体で両端が電源に接続される。11がその保護管、例えばSiC、Si₃N₄である。発熱体は炉のケースの外側から反応炉の内壁面を通っているが、発熱部分は炉内に位置する部分であるようにする。

【0013】

炭素繊維は炉の内壁に析出するので、この掻き取りに支障のないよう保護管は炉の内壁面に凹溝12を設け、その中に保護管の表面が壁面よりわずかに内部に位置するように保護管を配置する。この状態を図1のB-B断面図である図3に示す。発熱体や保護管の太さは反応炉の容量等に応じて選ばれるが、例えば発熱体がSiCの場合で直径8~50mm、保護管の内径は10~60mm程度が適当である。保護管は図示の長方形の炉では長辺側に多数配置されている。発熱体の本数は炉の長さ、発熱量、温度の均一性、目標温度によって決める。これらの保護管の配列間隔は内壁面の温度の均一化には狭い程よいが、一方間隔が狭く、即ち保護管の数が多くなるほど繁雑となり、設備費も嵩む。

10

【0014】

図示の反応炉は断面長方形であるが、断面積が比較的小さな炉では断面が異方性でなくても炉壁と中心部の距離はあまり大きくならないので、断面が例えば正方形の反応炉も可能である。この場合には発熱体内挿保護管は図示の場合より間隔を大きくして周囲全体に設けるのが好ましい。

【0015】

反応炉内は水素雰囲気であるので、そのシールが重要であり、また炉体や保護管の熱膨張を考慮する必要がある。本発明の具体例を図4に示す。この図は図1におけるケース外側の発熱体及び保護管の端部の拡大図である。ケース3の保護管挿入口に金属性のフレキシブルチューブからなる接続部材13を固定し、その先端をフランジ構造とする。このフランジにフレキシブルチューブ14の先端のフランジ18を接合する。保護管の先端にはフレキシブルチューブ固定部材15を取付ける。この部材15は保護管とは気密に固定されており、先端側がフランジ、他端は断面鍵型の構造をなしている。そしてこのフレキシブルチューブ固定部材15の鍵型内にフレキシブルチューブ14の断面鍵状の他端が嵌合シール19される。これらのフレキシブルチューブその他の部材に用いられる各材料は気密性のものにしてかつ必要な耐熱性材料で構成される。保護管の先端はフレキシブルチューブ固定部材15のフランジに別のフランジ16を接合することにより密閉される。この場合フランジ16には発熱体10が挿通されており、保護管との熱膨張の差を考慮して発熱体10とフランジ16とは摺動可能に絶縁材20でシールされる。

20

30

【0016】

保護管はSiC質等の緻密なものであるが、長時間使用していると水素ガスが浸透して管内に水素ガスが含まれるおそれがある。そこで安全のためにセラミックス管内に窒素、アルゴン等の不活性ガス17を流すことが好ましい。こうすれば万一セラミックス管が破損しても外に水素が漏れることを防ぐことができる。以上のように構成することにより水素ガスは炉外に漏れることはなく、また炉体や保護管に熱膨張(あるいは収縮)に差があってもフレキシブルチューブ構造で吸収できるので、支障なく運転することができる。

40

【0017】

[本発明装置の使用例]

図に示す反応炉はSiC質レンガを積み重ねて反応炉の内壁部分を作り、その外周は断熱材で遮蔽し、最外殻は鉄板ケースで囲繞した。その反応炉内の断面の形状は、短辺20cm、長辺100cmの長方形で長さは200cmである。ヒーターを隔離保護するセラミック管は、内径が4cm、長さ200cmのSiC管を用いた。また、発熱体は太さ3cmで、炉内の発熱部分となるところがSiC質のものを用いた。この発熱体を内装したセラミック管を図のように長辺側に夫々9本配置した。

反応炉の熱膨張を吸収するため図4に示すように金属性のフレキシブルチューブを用い、これを接続部材により一端を鉄板ケースに、他端をフランジに固定した。フランジが発熱

50

体に接する部分は、発熱体の熱膨張を考慮して摺動可能なシール構造とした。

【0018】

炉壁に生成する気相法炭素繊維を掻き取る装置は、反応断面の壁より2mm小さい長方形の金属棒の治具でこれを2本の軸で支持し一定間隔で上下させた。反応炉にベンゼン96.9重量%、フェロセン3重量%、硫黄0.1重量%からなる原料400g/sec、水素ガス400リットル/secの割合で供給し反応させた。セラミック管内にはアルゴンガスを1本当たり1リットル/minの流量で流し、不活性雰囲気を維持した。

反応炉表面に生成した気相法炭素繊維は、間欠的に上記治具で掻き落として回収した。得られたVGCfの平均径は0.21 μ m、長さ10~30 μ mであり反応率は70%であった。ここで反応率は原料に含まれる炭素量に対する生成炭素繊維の重量比率である。

10

【0019】

【発明の効果】

本発明の気相法炭素繊維の製造装置は反応炉が耐火レンガ等の耐火物で構成されているので、大型化も、また断面長方形等の異方形の炉も製作可能である。従来のセラミック製一体管では大きなものであってとくに断面長方形等の異方形のものは製作が困難であった。

また従来の一体管は一部破損すれば全体を取替えなければならないが、本発明の反応炉は耐火物で構成されているので、一部破損の場合、その部分のみを修復することも可能である。

加熱方法においても本発明の装置は炉の内壁面に発熱体があり、炉内に効率よく熱を伝えることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の気相法炭素繊維の製造装置の縦断面図。

【図2】図1のA-A断面図。

【図3】図1のB-B断面図。

【図4】図1におけるケース外側の発熱体内挿保護管端部の拡大断面図。

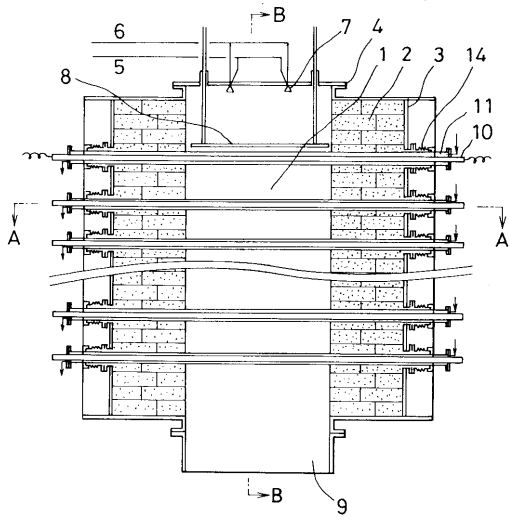
【符号の説明】

- 1 反応炉の内部
- 2 耐火物層
- 3 金属ケース
- 4 フランジ
- 5 原料
- 6 水素ガス
- 7 スプレーノズル
- 8 掻き取り治具
- 9 回収部
- 10 発熱体
- 11 保護管
- 12 凹溝
- 13 フレキシブルチューブ接続部材
- 14 フレキシブルチューブ
- 15 フレキシブルチューブ固定部材
- 16 フランジ
- 17 不活性ガス
- 18 フランジ
- 19 シール部
- 20 絶縁材

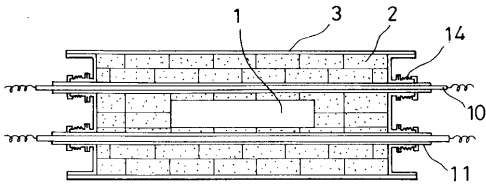
30

40

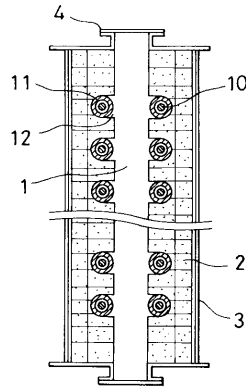
【 図 1 】



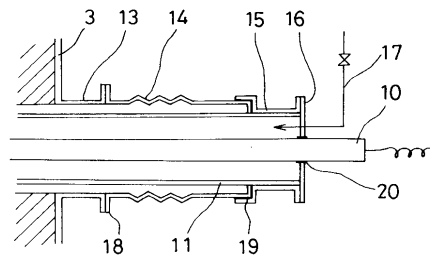
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 須藤 彰孝

神奈川県川崎市川崎区大川町5 - 1昭和電工株式会社生産技術センター内

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 実開平02 - 078573 (JP, U)

特開平05 - 051206 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C30B 29/62

C01B 31/08