

動的吸着特性におけるゼオライト吸着剤の マクロ細孔の影響

平 野 茂

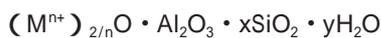
The Effect of Macropore of Zeolite Adsorbents for Dynamic Adsorption Properties

Shigeru Hirano

The effects of macropores upon oxygen pressure swing adsorption (PSA) performance were experimentally investigated through the preparation of Li-exchange LSX zeolite adsorbents with varying macropore characteristics. Basic calculations of intra-pore diffusion coefficients indicated that the mass transfer resistance within the macropores would decrease, particularly at the low pressure region, in an inverse proportion to the increase in the macropore diameter. Therefore, we concluded that the difference in the oxygen PSA performance of those adsorbents was affected by the diffusion resistance in the desorption process taking place within the macropores.

1. はじめに

ゼオライトは多孔質の結晶性アルミノ珪酸塩の総称であり、以下の組成式で表すことができる。



n : カチオンMの価数

x : 2以上の数

y : 0以上の数

ゼオライトは結晶構造に由来するサブナノメートルサイズの均一な細孔を有しており、アルミニウム部分の負電荷を補償するためにカチオン M^{n+} が保持されている。この特異な構造に起因する吸着分離能・イオン交換能・触媒能などを利用して、ゼオライトは様々な分野で利用されている。SiO₂/Al₂O₃比が低いA型ゼオライトあるいはX型ゼオライトは、極性ガスとの強い親和性を利用して脱水あるいはガス分離などの分野で広く使用されており、その中でも空気分離による酸素濃縮は代表的な用途である。

酸素は鉄鋼、パルプ・製紙業、ガラス溶融、ごみ焼却などにおいて重要なガスであり、特にNO_xの発生を低減させるために高濃度化された酸素が使用されている。酸素の工業的製造方法にはPSA (Pressure Swing Adsorption) 法あるいは深冷分離法がある。酸素PSAでは最大で約95%の酸素を発生させることがで

き、コスト面あるいは装置の簡便性などの利点から広く普及している。

酸素PSAは吸着剤を用いて、常温で空気中の窒素と酸素を分離する方法であり、吸着剤にはゼオライトが使用される。ゼオライトによる空気分離の場合、ゼオライト中のカチオンの静電場と窒素の四重極子モーメントとの相互作用により窒素が選択的に吸着され、窒素と酸素の吸着容量の違いによって分離される。このため酸素PSAの性能は運転方法だけでなく、ゼオライトの吸着性能に大きく依存する。1970年代には3塔式あるいは4塔式のPSA装置に、Ca交換されたA型ゼオライト (CaA) が吸着剤として使用され、操作圧力範囲は約3気圧～大気圧であった。1990年代になって、CaAよりも窒素の吸着選択性が高いCa交換X型ゼオライト (CaX) が開発され、これに伴って操作圧力は吸着圧力が約1.5～2.5気圧、脱着圧力が0.25～0.35気圧へと低圧化し、装置も3塔式あるいは2塔式へと変化した¹⁾。90年代の後半には、CaA、CaXよりも窒素の吸着選択性が高い吸着剤として、Li交換X型ゼオライト (LiX) あるいは低シリカX型ゼオライト (LiLSX) が開発され、更に酸素コストが低減された。Li交換ゼオライトにおいて、その構造と窒素の吸着特性に関する検討が行われている²⁾。

LiXあるいはLiLSXが使用されるPSAプロセスでは、

高い窒素の吸着選択性を生かして、吸着塔を小型化して酸素の生産性を高めるために短サイクル時間で運転されることが多い。短サイクル時間での運転では、ガス流速が速くなるため動的な吸着特性が重要な性能要素となる。工業的な吸着プロセスでは、ほとんどが吸着剤粒子内部の物質移動速度（吸着速度）が律速であり、吸着剤の小粒化がよく知られた吸着速度の改善方法であるが、吸着塔の圧力損失が大きくなってエネルギー消費量の増加を招くことがある^{3,4)}。圧力損失を変えないで吸着速度を改善するには吸着剤のマクロ細孔物性を変化させる方法があり、マクロ細孔物性が吸着速度に及ぼす影響が数値計算によって検討されている⁵⁾。しかしながらマクロ細孔物性と酸素PSA性能の関連性を実験的に検証した例はほとんどない。

本検討の目的は、Li交換ゼオライトのマクロ細孔物性と酸素PSA性能の関連性を実験的に明らかにすることである。本検討ではマクロ細孔物性が異なる吸着剤を調製し、酸素PSA性能ならびにマクロ細孔内の有効拡散係数を評価した。さらに、酸素PSAの吸着あるいは脱着工程における細孔内拡散プロセスの違いを考察した。

2. 実験方法

[1] 試料調製

マクロ細孔物性の異なる4種類のLi交換LSXゼオライト吸着剤(LiLSX)を調製した。吸着剤の形状は球状(直径約1.5mm)とした。マクロ細孔物性は造粒方法で制御した⁶⁾。全ての吸着剤において、同一結晶粒子径(5 μ m)のLSXゼオライトを使用し、成形する時に使用するバインダーの種類と添加量は同じとした。また4種類の吸着剤でLi交換率も同じとした。

[2] 物性評価

窒素、酸素、アルゴンの吸着等温線は定容法で測定した。前処理は350 $^{\circ}$ C、2時間の真空活性化処理を行った。吸着等温線からClausius-Clapeyron式を用いて吸着熱を算出した。吸着剤のマクロ細孔物性は水銀圧入法で評価した。

[3] 性能評価

酸素PSA性能は2塔式装置で行った(図1)。酸素PSAプロセスは吸着工程、脱着工程、復圧工程の3工程とし、各工程の時間は吸着60秒、脱着30秒、復圧30秒とし、吸着圧力142kPa、脱着圧力33.3kPaで行った。吸着塔温度は25 $^{\circ}$ Cに制御した。酸素濃度はジルコニア式酸素センサーでモニターし、濃縮酸素ガス量と排気ガス量は乾式ガスメーターで測定した。

吸着破過曲線の評価は真空ジャケットで断熱されたカラムを用いた。入口ガスはマスフローコントローラーで21%酸素-79%窒素に調整し、空塔線速度0.16m/sでカラムに導入した。吸着圧力は大気圧とした。出口ガス濃度はジルコニア式酸素センサーで測定し、得られた破過曲線から破過帯長さを算出した⁷⁾。

3. 結果と考察

[1] 細孔内拡散係数の圧力依存性(モデル計算)

細孔内の拡散において、径が大きい細孔では分子同士の衝突(分子拡散)が支配的となる。これに対して、径が小さい細孔では分子と細孔壁の衝突が分子同士の衝突よりも支配的となり、これはKnudsen拡散として知られている。細孔内の拡散では、細孔径と分子の平均自由行程の比によって、分子拡散とKnudsen拡散のどちらが支配的であるかが決まる。経験的には、細孔径が分子の平均自由行程より10倍以上大きい場合は分

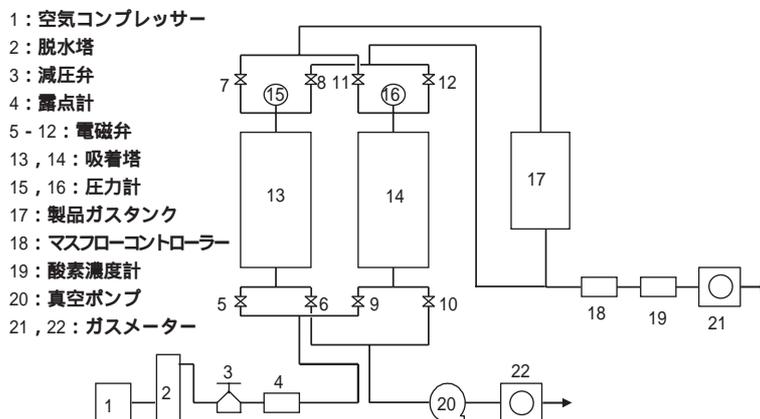


Fig. 1 The schematic diagram of O₂-PSA apparatus

分子拡散、細孔径が分子の平均自由行程の0.1倍以下の場合はKnudsen拡散が支配的になることが知られている。その中間領域では、分子拡散とKnudsen拡散の両方が寄与する(図2)。

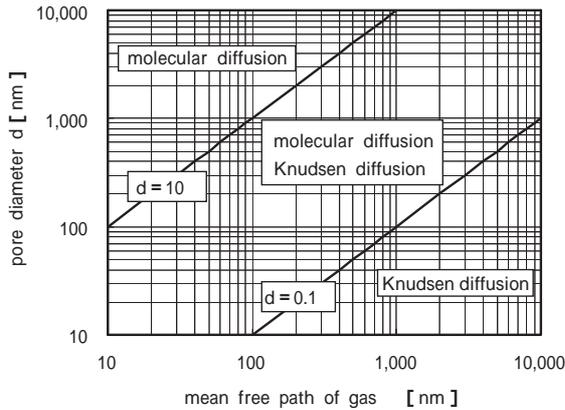


Fig. 2 Dominant diffusion process in single pore

分子の平均自由行程は圧力に反比例する。酸素PSAプロセスでは吸着工程と脱着工程で圧力が上下するので分子の平均自由行程は変化し、そのために拡散プロセスにおける分子拡散とKnudsen拡散の寄与が変わることが予想される。例えば、吸着工程の条件(25、142kPa)では窒素の平均自由行程は48nmであるのに対して、脱着工程の条件(33.3kPa)では平均自由行程は205nmとなる。図2で示したように、吸着工程では分子拡散が支配的であるが、脱着工程ではKnudsen拡散がかなり影響を及ぼすようになる。

細孔内の拡散係数Dは分子拡散係数 D_M とKnudsen拡散係数 D_K を用いた式(1)~(3)で計算できる。なお D_M は圧力と温度の関数、 D_K は細孔直径と温度の関数である。

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_M} + \frac{1}{D_K} \quad (1)$$

$$D_M = \frac{0.002628 \{ T^3 (M_1 + M_2) / 2M_1M_2 \}^{0.5}}{P \cdot 12^2 \cdot D} \quad (2)$$

$$D_K = \frac{d}{3} \left(\frac{8RT}{M} \right)^{0.5} \quad (3)$$

$$D_p = \left(\frac{P}{P_0} \right) D \quad (4)$$

細孔径を変化させて、細孔内拡散係数Dの圧力依存性を計算した(図3)。それぞれの細孔径における細孔内拡散係数の差は、圧力が低くなるに従い大きくなる。また細孔内拡散係数DとKnudsen拡散係数 D_K の比(D/D_K)の圧力依存性を計算した(図4)。低圧になるほど D/D_K は増加しており、低圧

ほど分子の平均自由行程が長くなり分子と細孔壁の衝突頻度が増加していることを表している。細孔径が大きくなると D/D_K は減少し、細孔径の増加が細孔壁と分子の衝突頻度を減少させることを表している。これらの計算結果から、細孔径の増大によって細孔内の拡散プロセスにおいてKnudsen拡散の寄与を小さくでき、低圧領域では細孔径が物質移動抵抗に重要な影響を及ぼすことが推測される。

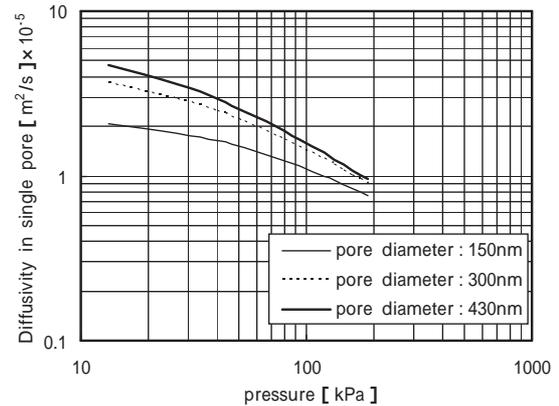


Fig. 3 Pressure Dependency of diffusivity in single pore

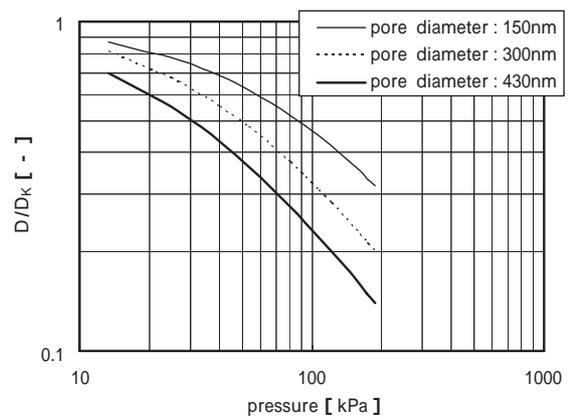


Fig. 4 Pressure Dependency of D/D_K

ゼオライト吸着剤には、ゼオライト結晶内のミクロ細孔とゼオライト結晶粒子間に形成されるマクロ細孔の2種類が存在する。検討したゼオライト吸着剤には、全て同一結晶粒子径のLSXゼオライトを使用していることからミクロ細孔内の物質移動抵抗の影響は無視できるため、本稿の細孔とはマクロ細孔を表す。

[2] 吸着等温線とマクロ細孔物性の評価

調製した吸着剤のマクロ細孔物性、吸着剤の平均粒子径、充填密度を表1に示す。4種の吸着剤でマクロ細孔の平均細孔直径が大きく異なっており、気孔率は

おおよそ同じ範囲である。充填密度は平均細孔直径が増加すると小さくなる傾向にあった。吸着剤の粒子径は約1.5mmで、粒度分布範囲は1.2-2.0mmであったことから、酸素PSA性能へ及ぼす粒子径の影響は無視できる。これらの結果から、4種類の吸着剤ではマクロ細孔の平均細孔直径だけが大きく変化していることがわかる。

マクロ細孔直径が異なる4種のLiLSX吸着剤の吸着等温線を測定し(図5)、吸着等温線から窒素、酸素、アルゴンの吸着熱を計算した(図6)、これらの結果から、全ての吸着剤で吸着容量、吸着選択性、吸着親和性は同じであることがわかる。

[3] 酸素PSA性能と破過曲線の評価

4種類のLiLSX吸着剤における酸素PSA性能の結果を図7に示す。酸素PSA性能は酸素濃度93%における酸素発生量($\text{m}^3(\text{STP})/\text{ton}/\text{hr}$)と回収率で評価した。酸素PSA性能は、マクロ細孔の平均細孔直径が大きくなるに従って酸素発生量と回収率は増加した。図3と図4に示したとおり、細孔直径の増加とともに細孔内拡散係数Dは大きくなり、 D/D_K は減少することから、

Table 1 Property of four adsorbents

adsorbents	1	2	3	4
mean pore diameter [nm]	150	300	400	430
porosity [%]	27	28	28	31
mean particle diameter [mm]	1.5	1.4	1.5	1.5
bulk density [kg/m^3]	680	670	690	660

この酸素PSA性能の改善はマクロ細孔内でKnudsen拡散プロセスの寄与が小さくなって物質移動抵抗が改善されたためと考えられる。更に、平均細孔直径が大きくなることによってマクロ細孔は直線的な形状になると予想され、式(4)の屈曲係数が小さくなる効果も考えられる。吸着剤の細孔内拡散係数 D_p には気孔率 ϵ_p も関連するが、本検討に用いた吸着剤の気孔率はおおよそ同じ範囲にあることから、気孔率の影響は小さいと考えられる。

マクロ細孔内の物質移動抵抗を減少させるためには、式(1)~(4)に示すように、細孔直径あるいは気孔率を大きくする必要があることがわかる。しかしながら、径の小さい細孔を増やして気孔率を大きくし

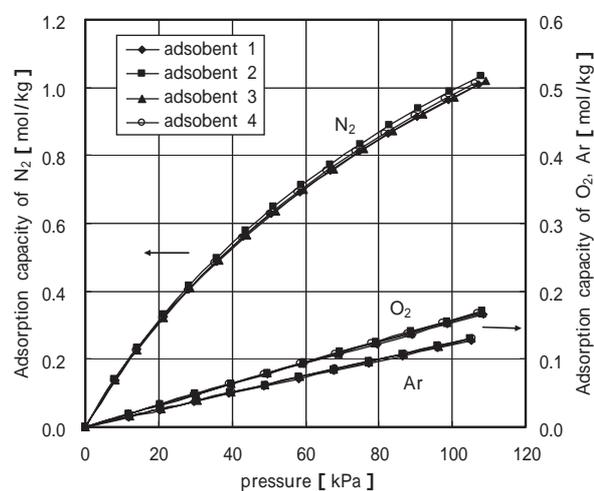


Fig. 5 Adsorption isotherm on LiLSX adsorbents at 298K

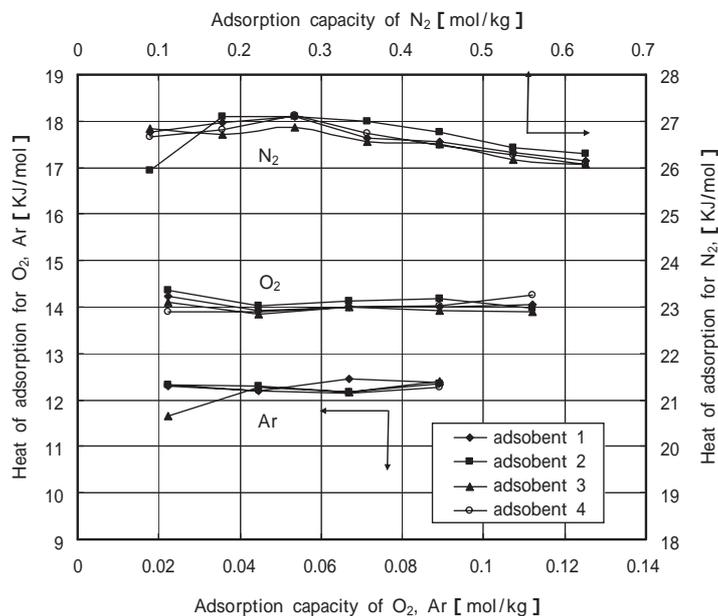


Fig. 6 Heats of adsorption on LiLSX adsorbents

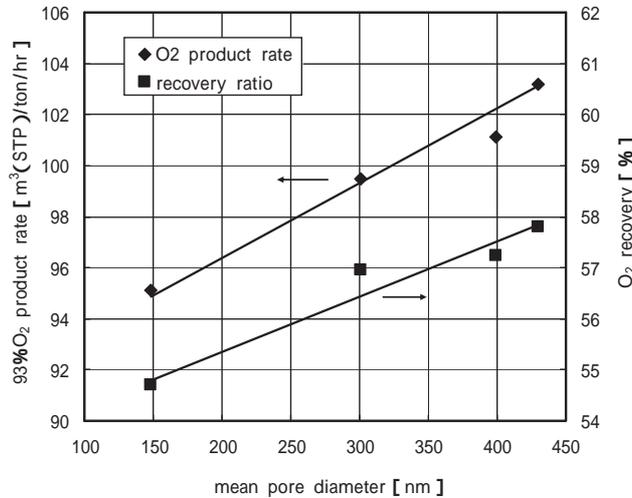


Fig. 7 Effect of mean pore diameter on O₂-PSA performance

た場合、脱着工程のKnudsen拡散の寄与が大きいため酸素PSA性能の改善は難しいと考えられる。酸素PSAの吸着剤としては、大きな径で直線的なマクロ細孔を有するものが好ましいと考えられる。

吸着剤1と4に関して、破過曲線の測定を行った。図8に破過曲線を、表2にマクロ細孔内の有効拡散係数を示す。破過帯長さは $N_2(\text{out})/N_2(\text{in})=0.1\sim 0.9$ の範囲で計算した。吸着剤4の破過時間が吸着剤1よりも短いのは吸着剤の充填量が少なかったためである。吸着剤4の有効拡散係数は吸着剤1のそれよりも大きい、その差はあまり大きいものではなかった。有効拡散係数の差が小さかったのは、破過曲線の測定が大気

圧下のため、マクロ細孔内で分子拡散の寄与が大きいためと考えられる。これは図3に示すとおり、細孔内の拡散係数に対する細孔径の影響は圧力が増加するに従い小さくなっている傾向と一致している。これらの結果から、酸素PSAの性能差は酸素PSAプロセスの吸着工程よりも、Knudsen拡散の影響が大きくなる脱着工程におけるマクロ細孔内の物質移動抵抗の差によって生じていると考えられる。

4.まとめ

吸着剤の粒子径が同じ場合、酸素PSAプロセスはマクロ細孔内の物質移動抵抗が律速であり、マクロ細孔の細孔直径を大きくすることが酸素PSA性能の改善には有効である。破過曲線の測定から算出した細孔内の有効拡散係数は、細孔直径が大きい吸着剤で大きくなった。細孔内の拡散係数の基礎的な計算から、低圧領域において細孔直径が大きくなるに従いKnudsen拡散の寄与が小さくなりマクロ細孔内の物質移動抵抗も小さくなることが明らかとなった。同一粒子径の吸着剤の場合、酸素PSAの性能は、高い圧力の吸着工程よりも低い圧力で行われる脱着工程でマクロ細孔内の物質移動抵抗が大きく影響すると思った。

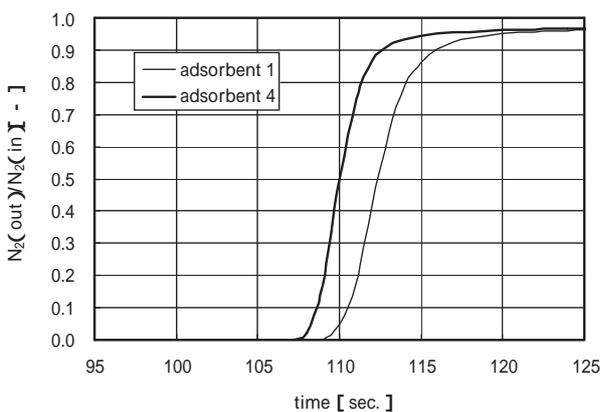


Fig. 8 Breakthrough curves on adsorbent 1 and 4 system

Table 2 The results of breakthrough test

adsorbents	1	4
effective diffusivity × 10 ⁻⁷ [m ² /s]	7.1	8.4
weight of adsorbent [g]	523	501

5.謝辞

本検討を行うにあたり、多大なご指導をいただいた明治大学応用化学科 古谷英二教授に深謝いたします。

記号

D	単一細孔内の拡散係数 [m ² /s]
D _K	Knudsen 拡散係数 [m ² /s]
D _M	分子拡散係数 [m ² /s]
D _p	細孔内拡散係数 [m ² /s]
d	細孔直径 [m]
M	分子量 [mol/kg]
N ₂ (out)	出口ガスの窒素濃度 [%]
N ₂ (in)	入口ガスの窒素濃度 [%]
P	圧力 [Pa]
R	気体定数 [J/mol/K]
T	温度 [K]
P	気孔率 [-]
12	衝突直径 [m]
D	衝突積分 [-]
	屈曲係数 [-]

参考文献

- 1) D.M.Ruthven, S.Farooq, K.S.Knaebel, Pressure Swing Adsorption, WILEY-VCH, U.S.A, (1993)
- 2) S.Yoshida, N.Ogawa, K.Kamioka, S.Hirano, T.Mori, Adsorption, 5, 57-61, (1999)
- 3) D.E.Earls, G.N.Long, United States Patent No.4, 194, 891 (1980)
- 4) R.L.Jones, G.E.Keller, R.C.Wells, United States Patent No.4,194,892 (1980)
- 5) S.Moreau, C.Barbe, United States Patent No.5, 672, 195 (1997)
- 6) S.Hirano, T.Kawamoto, T.Nishimura, K.Yoshimura, United States Patent No.6, 171, 370 (2001)
- 7) M.Suzuki, Adsorption Engineering, KODANSHA LTD., Tokyo, 1990
- 8) R.T.Yang, Gas Separation by Adsorption Processes, Imperial College Press, London, 1997

著 者

氏名 平野 茂

Shigeru HIRANO

入社 平成5年4月1日

所属 南陽研究所

無機研究分野

ゼオライトグループ

主任研究員