

●ゼオライト細孔径の精密制御による CH₄/N₂ 分離

無機材料研究所 ゼオライトグループ

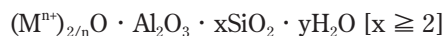
城之尾裕樹
岡庭 宏

1. 緒言

近年、化石燃料の使用に伴う CO₂ 排出による温暖化や、NO_x・SO_x による大気汚染の対策として、石油・石炭と比較して、環境負荷の低いエネルギー源である液化天然ガス（以下 LNG）の需要が高まっており、LNG が日本の全発電電力量の 3 割を担っている¹⁾。

LNG を製造、輸送、または貯蔵する際に、タンク内では外部からの熱によりメタンの一部が気化しボイルオフガス（以下 BOG）が発生する。この BOG はメタンと窒素を主成分とする混合ガスであり、一部は圧縮機を通じて再度液化しタンクへと戻されるが、熱量の高い LNG ガスを得るためには、BOG 中の窒素を除去し、メタンを濃縮する技術が望まれている。本技術は、PSA（Pressure Swing Adsorption）によるメタン/窒素分離技術に関し、ゼオライトを基材とした吸着分離剤の開発を目標とするものである。

ゼオライトはシリカとアルミナからなる結晶固体で、サブナノサイズの細孔構造を有することの特徴としている。ゼオライトが有する主な機能として、細孔構造に由来する分子ふるい作用、固体酸性、イオン交換能が挙げられ、石油化学工業における触媒やガス吸着分離剤など、広く工業利用がなされている。ゼオライトは一般的に下記の組成式で表され、結晶中で四配位構造をとるアルミニウムの負電荷をカチオン（M⁺）が補償している。



ゼオライトの分子ふるい作用を用いた吸着分離においては、分離したいガス種の分子動径に対して、適切な細孔径を持つゼオライトを選択する必要がある。筆者らはメタンと窒素の吸着分離を行うために、ゼオライトの一種であるクリノプチロライトに注目した。

クリノプチロライトは天然にも鉱物として存在しており、IZA（International Zeolite Association：国際ゼオライト学会）の定義する構造コードでは HEU 型として知られている。

メタンと窒素は分子径が非常に近く（分子径²⁾：メ

タン 0.38 nm、窒素 0.36 nm）、一般に分離することは困難とされている。本稿はクリノプチロライトを用いたメタン/窒素吸着分離剤の開発検討、及びその成果を報告するものである。なお、本技術の開発目的は、BOG として排出されている温暖化係数が高いメタンを回収し、気候変動対策に関する技術の一つとして社会貢献することを目指す。

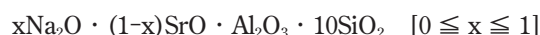
2. 実験

[1] Na-Sr 型クリノプチロライトの調製

基材となるクリノプチロライトは、水熱合成法により得られた、シリカアルミナモル比 10（SiO₂/Al₂O₃ = 10）の合成クリノプチロライトを使用した。

得られたクリノプチロライトは塩化ナトリウム水溶液、および塩化ストロンチウム水溶液を用いて、バッチ法によるイオン交換を行った。これにより Na⁺ と Sr²⁺ のイオン交換量を種々に変えた Na-Sr 型クリノプチロライトを得た。

すなわち、クリノプチロライトの組成は x を 0 ~ 1 の変数として下記で表される。



[2] ペレット成形体の作製

合成したクリノプチロライトの形状は粉末状であり、そのままではガス吸着分離剤として扱うことが困難なため、直径 1.5 mm 円柱状のペレットに成型した。成型は次の手順で行った。原材料のクリノプチロライト、粘土バインダー、添加剤を混合し、水を加えながら混練した。混練物を金型で直径 1.5 mm の柱状に押出成形し、乾燥後、粉碎、焼成することによりペレット状の成形体を得た。

[3] メタン、窒素吸着特性評価

Na、および Sr 交換量によるメタン、窒素の吸着挙動を評価するために、粉末の Na-Sr 型クリノプチロライトを試料として吸着等温線、吸着速度の測定を行った。

吸着等温線の測定は Belsorp Mini-X（Microtrac BEL 社製）を用いて、次の条件で行った。サンプル

0.2 g を 350℃ で 2 時間以上真空脱気して前処理とし、25℃ で 0 ～ 100 kPa の範囲の平衡吸着量を定容量法で測定した。

吸着速度の測定は Belsorp MAX II (Microtrac BEL 社製) を用い、吸着等温線測定同様の前処理ののち、平衡吸着圧が 60 kPa (± 5 kPa) となる点で測定し、圧力変化が 500 秒間 40 Pa 以下のとき吸着平衡と判断した。

[4] 動的吸着分離試験

所定の Na-Sr 交換量で調製したペレット状のクリノプチロライト成形体を用いてメタン、窒素混合ガスの動的分離試験を実施した。

吸着装置は Dyna Sorb BT 110V (旧 Quantachrome Instruments Japan 社製)、検出部は質量分析装置の Omni Star GSD320 (PFEIFFER VACUUM 社製) を用いた。

実験の詳細は次の通りである。Φ 30 mm、110 mL のカラムに成形体サンプル約 70 g を充填した。He ガスを常圧で 150 mL/min 流通しながら、300℃ で 2 時間加熱後、25℃ まで空冷し前処理とした。前処理後、He を流通したままカラム内部を 6.0 bar まで昇圧し

て、組成比メタン：窒素＝9：1 の混合ガスを、流量 733 mL(STP)/min (SV = 400(STP)/hr) で導入した。

3. 結果

[1] クリノプチロライトのメタン、窒素吸着特性

25℃ における吸着等温線の測定結果を Fig. 1 に示す。Na-Sr 交換量によって吸着量に若干の差異が見られるが、メタン 90 kPa、窒素 10 kPa それぞれの平衡吸着量は、概ねメタン：窒素＝3：1 であり、吸着容量の差を利用してメタンを濃縮、あるいは窒素を吸着除去する平衡分離は困難であると考えられる。

次に、25℃ 平衡吸着圧力 60 kPa における吸着速度の測定結果を Fig. 2 に示す。メタンは吸着速度が遅く、Na 交換量増加に伴い吸着速度はさらに低下していることが分かる。一方、窒素の吸着速度は非常に速く、数秒のうちに吸着量は平衡吸着量の約 7 割に達する。ただし、窒素の平衡吸着量は、Na 交換量増加に伴って徐々に低下する。

吸着速度の測定結果 (Fig. 2) から吸着量が 10 mL/g となるに要する時間を吸着速度の指標として、

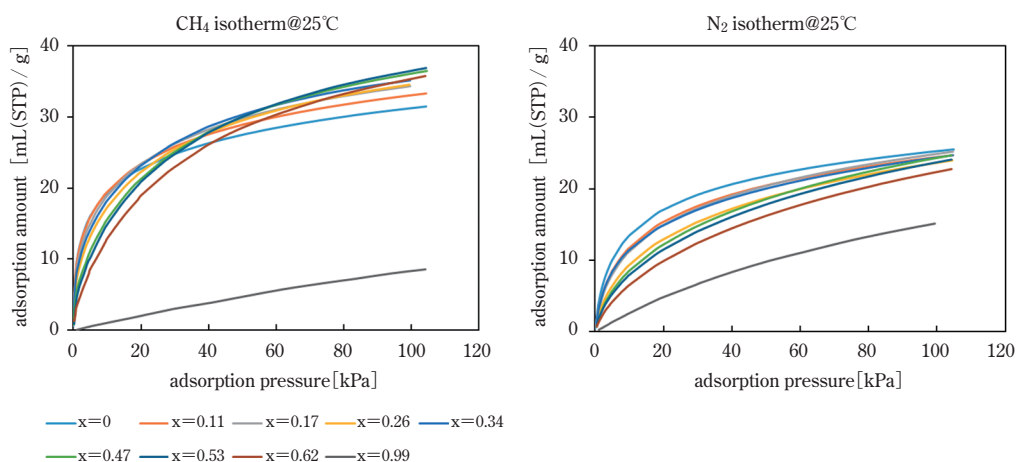


Fig. 1 Adsorption isotherm of CH₄ and N₂

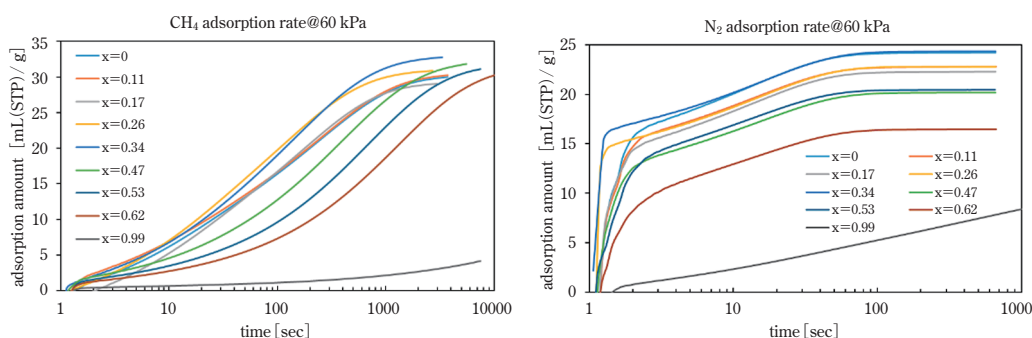


Fig. 2 Adsorption rate of CH₄ and N₂

これを Na 交換量に対しプロットした、吸着速度の Na 交換量依存性を Fig. 3 に示す。メタンの吸着速度は、Na 交換量が 40% ($x = 0.4$) となるまでは、Na 交換量に影響されないが、Na 交換量が 40% 以上 ($x \geq 0.4$) となると、Na 交換量増加に伴い顕著に低下していることが分かる。

以上から、クリノプチロライトの Na 交換量を制御することで、吸着速度差によるメタン/窒素分離が可能であることが示唆された。

[2] メタン/窒素動的分離試験

吸着速度の差を利用した PSA によるガス分離法の例として、モレキュラーシーブカーボンを用いた空気中の窒素の濃縮が知られる³⁾。これは、窒素に対して酸素の吸着速度が速いことを利用して、酸素を優先的に吸着し、窒素を取り出すことに成功している。

筆者らは、メタンに対して窒素の吸着速度が速いことを利用して、窒素ガスを優先的に吸着し、メタンを分離回収することを試みた。

ペレット状に成型したクリノプチロライトを、[1]の吸着速度評価の結果から、メタン、窒素の吸着速度差が大きく、かつ、窒素吸着量が高い Na-Sr 組成にイオン交換した Na-Sr 型クリノプチロライト成形体の

メタン、窒素吸着速度を Fig. 4 に示す。粉末試験同様、試作成形体においても十分時間が経過した平衡状態における吸着量はメタン>窒素であるのに対し、数十秒～数百秒の過渡状態においては窒素が優先的に吸着している。したがって、この時間スケールで吸着剤と混合ガスを接触させれば、窒素を吸着分離してメタンを回収することが可能であると考えられる。

試作した Na-Sr 型クリノプチロライト成形体のメタン/窒素動的分離試験の結果を Fig. 5 に示す。図に示す曲線は出口ガスの MS 分析結果であり、メタン、窒素ガス濃度の相対強度を表している。ガスの導入開始時点を原点とし、検出強度が大きくなった時点で破過したものとする。カラムにメタン、窒素を吸着しないジルコニアビーズを充填したブランク測定（破線）においては、メタン、窒素は同時に破過する。一方で、クリノプチロライト成形体を充填した系（実線）においては先にメタンが破過した後、遅れて窒素が破過していることが分かる。すなわち、吸着速度の差を利用することでメタン、窒素混合ガスを分離し、メタンを取り出せることが検証された。

4. 考察

HEU 型のクリノプチロライトは Fig. 6 のように、c 軸方向に 8 員環細孔 (8MR) と 10 員環細孔 (10MR)、a 軸方向に 8 員環細孔を有しており、この中でメタン分子が拡散可能なのは c 軸の 10 員環細孔のみである。

X 線構造解析により、Sr 交換クリノプチロライト中の Sr^{2+} は a 軸方向の 8 員環に、Na 交換クリノプチロライト中の Na^+ は Fig. 7 に示すように、c 軸方向の 8 員環細孔 (Na^+ 収容数 2) と 10 員環細孔 (Na^+ 収容数 4) に存在していることが分かった。したがって、8 員環細孔に存在する Sr^{2+} と Na^+ はメタン分子の拡散に影響せず、10 員環細孔に存在する Na^+ がメタン分子の

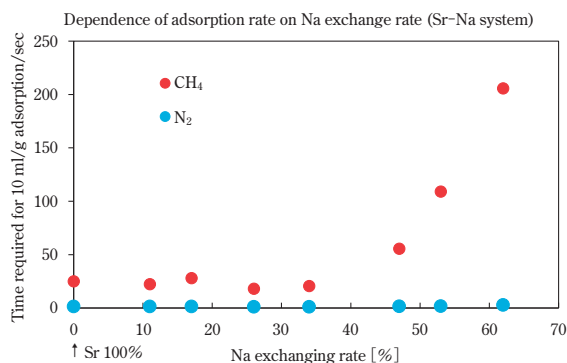


Fig. 3 Dependence of adsorption rate on Na exchange rate

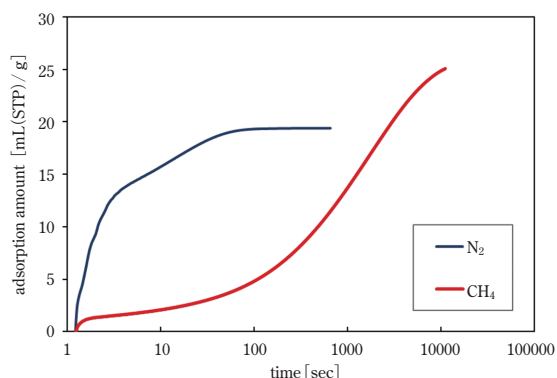


Fig. 4 Adsorption rate of CH_4 and N_2 on extruded body

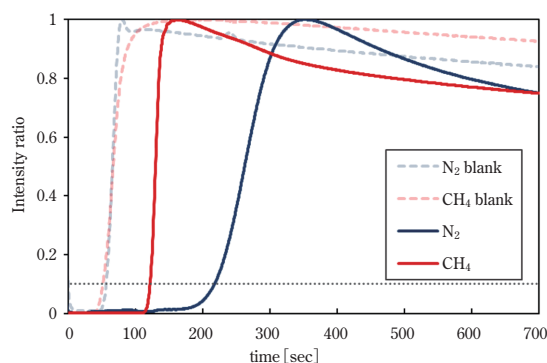


Fig. 5 Dynamic separation of CH_4/N_2

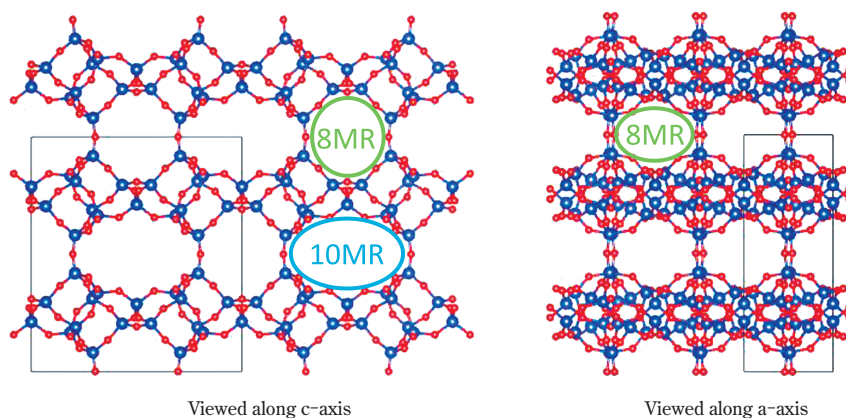


Fig. 6 Pore structure of HEU-type zeolite
Blue ball stands for silicon or aluminum atoms, red for oxygen atoms

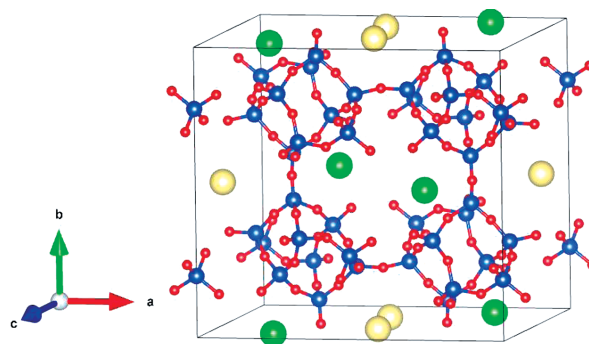


Fig. 7 Na exchange sites in Clinoptilolite
4-sites (yellow ball) in 8-membered ring channel
→ Two sites are too close together and only 1 Na of 2 can present.
4-sites (green ball) in 10-membered ring channel

拡散を阻害する。Na 交換量が多くなるにしたがって、メタンの吸着速度が低下するのは、10 員環細孔に存在する Na^+ 量が増加し、メタン分子の拡散を阻害する効果が大きくなったことによるものと考えられる。

Fig. 3 の横軸をクリノプチロライトの単位格子内の Na^+ イオン数に変換して Fig. 8 に示す。クリノプチロ

ライトの単位格子は 36 個の T 原子 (Si または Al) から構成されており⁴⁾、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ の組成においては平均して、単位格子当り 6 個の Al 原子が存在する。すなわち、単位格子中に 6 つ負電荷が存在しており、電気的中性条件を満たすように Na^+ 、 Sr^{2+} が存在している。

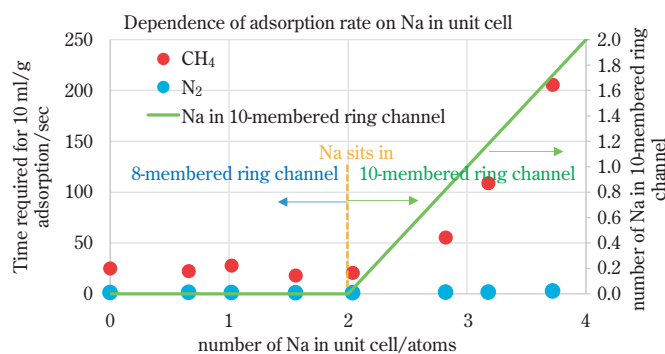


Fig. 8 Dependence of adsorption rate on the number of Na in the unit cell

ここで、 Na^+ は上述の c 軸方向の 8 員環細孔 (Na^+ 収容数 2) に優先的に導入されると仮定すると、単位格子中の Na^+ が 2 個以下 ($\text{Na}/\text{Al} \leq 0.33$) のとき、 Na^+ は 10 員環細孔中には存在しておらず、単位格子中の Na^+ が 2 個を超えると Na^+ は 10 員環細孔中にも配置され、メタンの拡散阻害効果が発生する。Fig. 7 の縦軸はガス吸着量が 10 mL/g に到達するまでの時間を示しており、単位格子中の Na^+ イオン数が 2 を超えるとメタンの吸着速度が低下しており、 Na^+ が c 軸方向の 8 員環細孔に優先的に導入されたとする仮説が支持された。

5. まとめ

本研究ではクリノプチロライトのイオン種、イオン交換量を制御することにより、細孔径を精密制御し、メタン / 窒素の分離を実現、BOG として排出されている温暖化係数が高いメタンを回収することが可能となった。

PSA による中小規模のガス分離システムは、深冷分離や蒸溜といった分離技術に比較してエネルギー効率が優れており、省エネ社会の実現のため、今後さらに開発が進められると考えられる。エタン / エチレン、プロパン / プロピレンなど、分子径が近いガスの分離において、吸着剤としてのゼオライトが貢献できることを期待する。

謝辞

本報告にかかる解析では(株)東ソー分析センターに多大な協力を頂いた。この場を借りて感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 環境エネルギー政策研究所、2022 年の自然エネルギー電力の割合 (2023)
- 2) Donald W. Breck, Zeolite molecular sieves (1973)
- 3) 住友化学、2005-II、59-66 (2005)
- 4) Ch. Baerlocher, L.B.McCusker, D.H.Olson, Atlas of Zeolite Framework Types (2007)

