

モレキュラーシープによる空気中の炭酸ガスの除去

河添邦太朗・川井 利長・武口 幸彦

モレキュラーシープによる高圧空気中の炭酸ガスの吸着除去について実験した結果を報告した。固定層吸着塔で測定された破過曲線について述べ、装置の設計に利用できる吸着の諸特性を明らかにし、あわせてモレキュラーシープ 5A については高圧において異なる吸着速度の遅れの現象が生ずることを示した。

1. ま え が き

アンモニア合成用の窒素ガス、あるいは液体酸素などを深冷分離によって製造する場合、原料空気を圧縮した段階においてその中の水分、CO₂などを除去することが一般に行なわれている。これは熱交換器のコイルを閉塞しトラブルの原因となるため除去するもので、CO₂除去法としては従来アルカリ溶液、モノエタノールアミンなどによる吸収法、CO₂をドライアイスにして除去する低温法などが行なわれているが、元来大気中の CO₂ 濃度は 300 ppm と少ないので圧縮後においても CO₂ の分圧は 3~10 mmHg 程度にすぎず、そのためこれらの方法によっては満足すべき除去率は達成されていない。このような理由から、除去率の高い吸着法が腐蝕の心配などが無いことと相まって最近急に注目されるようになり、海外においては、すでに用いられるようになってきている¹⁾。その際吸着剤としてはモレキュラーシープが用いられ、原料空気を 10~30 atm に圧縮後、凝縮水を除いたものがモレキュラーシープを充填した吸着塔に送られている。この方法によれば、吸着塔で CO₂ の除去と同

時に残留水分の除去が行なわれ、精製空気中の CO₂ の濃度はほぼ 0 に近くその露点も -70°C 程度で、前処理として非常に効果的であるとされている。

しかしながら、その装置設計に利用できるようなデータがほとんど発表されていないことから本研究を行なったもので、中間規模の装置を用い工業的に行なわれる操作条件下で CO₂ の吸着を行なわしめ、吸着容量、吸着速度などについて検討を行なった。

2. 実験装置および方法

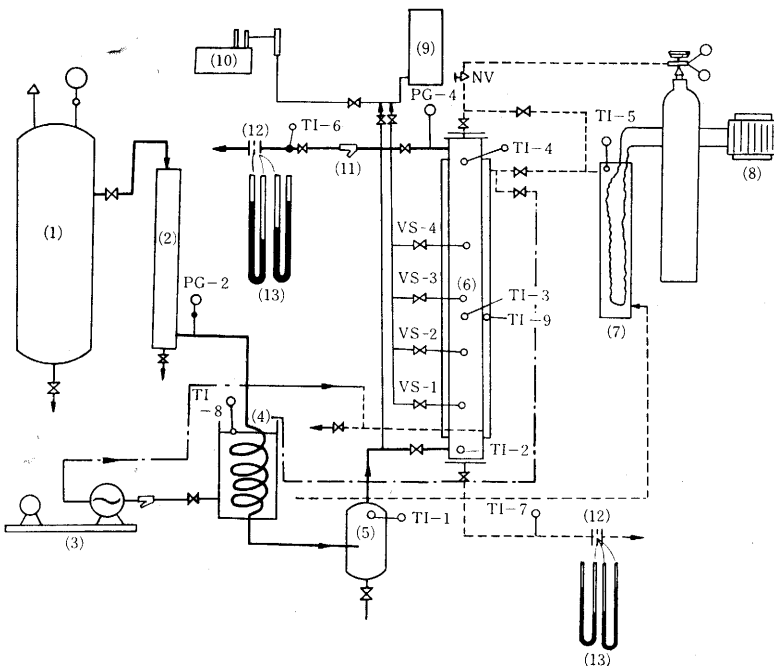
(1) 装 置

測定は図・1の装置を用いて行なった。吸着塔は耐圧で、氷水循環ジャケットおよび5個のサンプル取出口を有し、その諸元は表・1のとおりである。

炭酸ガス濃度の測定には電気化学計器製の溶液電導式ガス濃度計を用いた。測定範囲は 0~400 ppm である。露点湿度計には Consolidated Electroynamics 社製の 26-303 型露点湿度計を用いた。

(2) 吸 着 操 作

圧縮空気をオイルフィルター、冷却コイルおよびドレ



- (1) エアコンプレッサー
- (2) オイルフィルター
- (3) 冷却水循環ポンプ
- (4) 冷却器
- (5) ドレインセパレーター
- (6) 吸着塔
- (7) ヒーター
- (8) 変圧器
- (9) CO₂ 分析器
- (10) 露点湿度計
- (11) フィルター
- (12) オリフィス
- (13) マノメーター

図・1 高圧空気精製装置

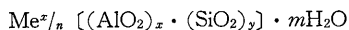
インセパレーターに通して油と水分を除去した後吸着塔へ流す。塔内圧力はほぼ 12 kg/cm² G に、塔内温度は循環冷却水によって約 2°C に維持する。流量の測定は出口側で減圧後に行ない、ガス濃度はサンプルガス採取バルブ S₁~S₅ からそれぞれ約 50 Ncc/min のガス流を取り出して連続的に測定、記録させることによって行なう。

(3) 脱着再生操作

吸着平衡に達した塔内のモレキュラーシーブに加熱空気を送り、吸着剤の上流側の温度を 330°C に保ち、下流側の温度が 210°C になった点をもって脱着を終わりとする。

(4) 吸着剤

使用した吸着剤は、ユニオンカーバイド社製のモレキュラーシーブ 13X および 5A の未使用のものである。モレキュラーシーブスは合成含水アルミノ珪酸塩で、含水物の一般式は



ただし z/n : 原子価 n の置換できる陽イオン数
 m : 結晶水の分子数

で表わされ、13X は Na₈₆[(AlO₂)₁₂ · (SiO₂)₁₀₆] · 276 H₂O、5A は Ca₄₅ Na₃[(AlO₂)₁₂ · (SiO₂)₁₂] · 30H₂O の組成を持つ結晶である。これを脱水して活性化すれば結晶水が消失してその後に空洞が残り、その大きい細孔表面積のためにすぐれた吸着特性を表わす。また、空洞を連絡するマイクロ孔の直径は 5A では 5 Å、13X では 9 Å であって、このために被吸着分子の大きさによる選択吸着性を示す。結晶粒子の大きさは 0.1~100 μ の範囲にあり、ペレットはこの結晶粒子を粘土のようなバインダーを用いて成型したものであって、結晶粒子間に孔直径

表・1 吸着塔の諸元

| | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------|
| 内 径 53.0 mm, 断面積 22.0 cm ² | | |
| サンプルガス取出口, 間隔 | 充填層下部-S ₁ | 70 mm |
| | S ₁ -S ₂ | 200 " |
| | S ₂ -S ₃ | 200 " |
| | S ₃ -S ₄ | 200 " |
| | S ₄ -S ₅ | 520 " |
| 充 填 層 高 | 13X-Run 1 | 1190 mm |
| | " -Run 2~3 | 620 " |
| | 5A-Run 1~5 | 620 " |

表・2 モレキュラーシーブペレットの物性値

| 種類 | サイズ | 平均粒子直径 mm | 平均粒子長さ mm | 代表粒径 (表面積基準) mm | 充填密度 g/cc | 充 填 空間率 |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------------|-----------|---------|
| 13X | 1/16" | 1.65 | 3.70 | 2.74 | 0.642 | 0.42 |
| 5A | 1/16" | 1.585 | 3.97 | 2.74 | 0.697 | 0.42 |
| 5A | 1/8" | 3.275 | 5.30 | 4.76 | 0.682 | 0.42 |

0.3~1.0 μ 程度のマクロ孔を有する。使用したモレキュラーシーブペレットに関する若干の物性値を表・2 に掲げた。

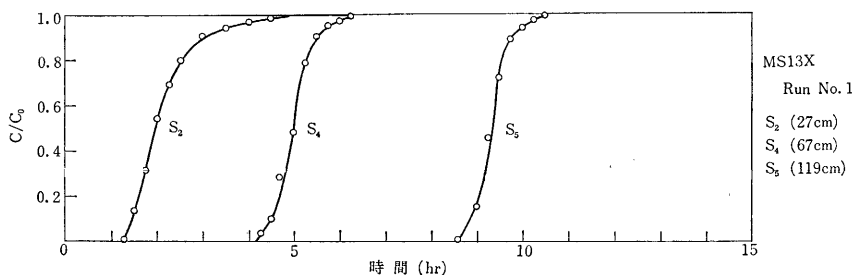
3. 実験結果と考察

(1) 炭酸ガス吸着の破過曲線

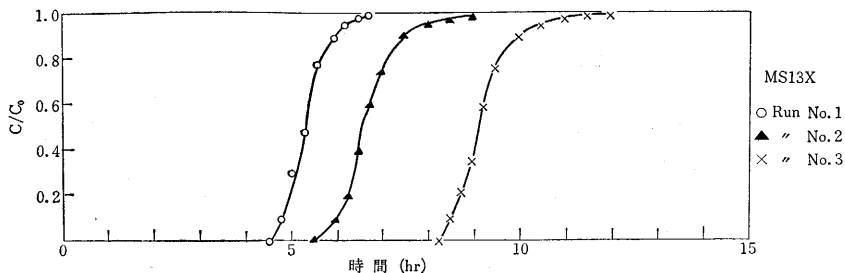
炭酸ガス濃度の測定結果から破過曲線を描くと図・2、図・3、図・4 のとおりである。

図・2 は同一の実験例において、試料ガス取出口を S₂, S₄, S₅ に切りかえて得た破過の状態を示すもので、この図から破過は一定形で進行しており、したがって吸着はすでに非定常の領域を脱していることがわかる。

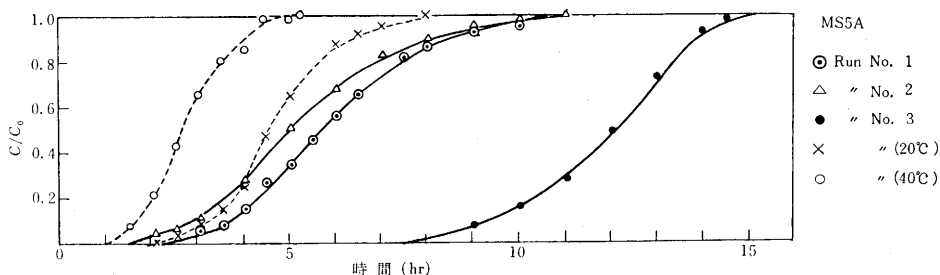
図・3 はモレキュラーシーブ 13X について流量を変化させた場合の S₄ における破過曲線である。Run 1 と



図・2 破過曲線



図・3 破過曲線 (S₄)



図・4 破過曲線, S₄ (入口から 62 cm)

Run 2, 3 とは試料ガス取出口 S₄ までの吸着剤層高が若干異なるので、層高を 62 cm に統一するように補正して示してある。

図・4 はモレキュラーシーブ 5 A を用いて流量および温度を変化させた場合の S₄ における破過曲線である。

空気中の炭酸ガス濃度は測定日より 360~410 ppm の範囲内で変化したが、図・2~図・4 の破過曲線においてはすべて 400 ppm に換算して示した。

破過曲線からわかるように、出口ガスはかなりの長時間濃度計の指示が実質上零を示すまで炭酸ガスを除去することができる。

(2) 平衡吸着量

入口濃度の炭酸ガス分圧における平衡吸着量は破過曲線の描く面積、ガス流量、入口濃度および吸着剤充填量から求められる。得られた平衡吸着量の値を表・3 中に掲げた。平衡吸着量は温度上昇とともに急速に減少し、かつ 13X と 5 A では 5 A のほうがやや大きい値を示す。塔内圧力 (炭酸ガス分圧および共存する空気分圧) の影響はこの実験では調べていない。

得られた平衡吸着量の数値は、純粋な炭酸ガス吸着に関するリンデ社の吸着等温線の資料が示す値よりも小さい。本実験の場合に炭酸ガスの吸着量を少なくしている理由としては、高压空気の吸着、空気中の残留水分の吸着、脱着の不完全性などが考えられる。しかし工業用装置の設計に当っては、これらの実測値を使用しないと危険であることは明らかである。

(3) 破過時間および吸着帯の幅

破過時間 t_B (ここでは仮りに許容濃度を入口濃度の 10% と定め $t_{0.1}$ で示す)、出口ガス濃度が入口濃度の 1/2 に達する時間 t_{50} (破過曲線が対称形であれば平衡吸着量に比例する) および吸着帯の時間幅 $t_{0.9}-t_{0.1}$ はそ

れぞれ破過曲線から直接読みとることができる。

その結果によれば、 t_{50} は流速 (空塔速度) にほぼ反比例しており、 $t_{0.9}-t_{0.1}$ は 5 A については流速変化による有意の差がみられず一定であり、13X については流速の増加とともに減少の傾向を示している。

吸着帯の幅 Z_a は次式²⁾によって時間幅 $t_{0.9}-t_{0.1}$ から求められる。

$$Z_a = \frac{u}{\beta \gamma} (t_{0.9} - t_{0.1}) \quad (1)$$

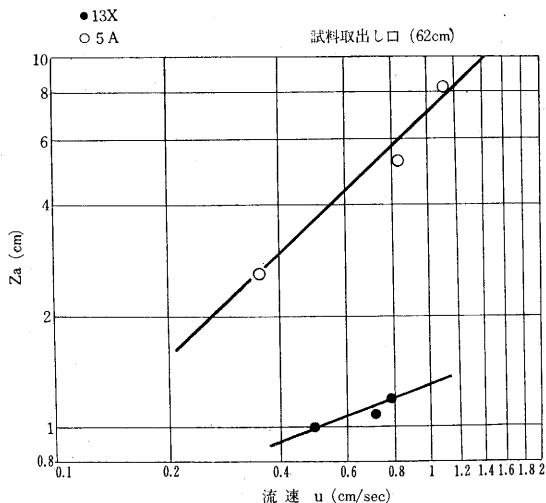
β = 吸着係数 (= q/c)

γ = 充填密度

u = 流速

得られた吸着帯と流速との関係を図・5 に示す。

以上の結果は吸着速度機構が 5 A については流速の影響を受けないこと、換言すれば粒内抵抗律速であること



図・5 吸着帯の幅と流速の関係

表・3 平 衡 吸 着 量

| Run | 13X-1 | 13X-2 | 13X-3 | 5A-1 | 5A-2 | A5-3 | 5A-4 | 5A-5 |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|
| 圧 力 (kg/cm ₂ abs) | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 12.8 | 12.8 |
| 温 度 (°C) | 1.8~2.2 | 2.0~3.0 | 2.0~3.0 | 1.5~3.5 | 2.5~3.2 | 2.5~4.0 | 21~23 | 38~40 |
| 入 口 濃 度 (ppm) | 380 | 390 | 390 | 380 | 420 | 420 | 410 | 400 |
| 流 量 (Nl/min) | 140 | 135 | 85 | 147 | 200 | 63 | 110 | 105 |
| 平 衡 吸 着 量 (wt%) | 3.52 | 3.58 | 3.93 | 3.88 | 4.66 | 3.59 | 2.20 | 0.86 |

を示している。これに反して 13X の場合は粒外抵抗の影響が認められる。

また図・5 のデータから、吸着剤単位重量当りの有効吸着量と、流速および層高との関係を容易に導くことができる。その結果によれば、著しく高い層高ないし著しく低い流速の場合を除いては、一般に 13X を使用する方が有利である。

(4) 物質移動容量係数

次式²⁾によって吸着帯の時間幅から総括の物質移動容量係数 K_{Fa} を求めた。

$$t_{0.9} - t_{0.1} = \frac{\beta\gamma}{K_{Fa}a} \int_{0.1c-c^*}^{0.9c-c^*} \frac{dc}{c-c^*} \quad (2)$$

c = 被吸着質濃度

c^* = 吸着量 (q) と平衡する濃度

移動単位数

$$N_{OF} = \int_{0.1c-c^*}^{0.9c-c^*} \frac{dc}{c-c^*}$$

は吸着等温線から求められる。しかし本実験の条件における平衡関係のデータがないので、ここでは吸着等温線が公表されている前記の標準的な曲線と相似の形にあるものと仮定して移動単位数を計算した。(2)の項で述べた理由によって平衡吸着量のみならず吸着等温線の形状も標準曲線との相似形からずれる可能性がある。たとえば一般に混合吸着では平衡関係は linear に近づく傾向がある。したがって上記の推算は厳密なものではないが、概略の比較を行なうことはできると考えられる。

次に粒外の物質移動容量係数 k_{Fa} を計算した。吸着剤表面積 a は吸着剤粒子の平均直径および長さと充填密度および見掛密度から求めた。流体境膜容量係数は次の chu ³⁾ の式から計算した。

$$\frac{k_F(\frac{\mu}{\rho D})^{2/3}}{u} = 1.77 \left[\frac{D_p \mu \rho}{\mu(1-\epsilon)} \right]^{-0.44}, \quad \frac{D_p \mu \rho}{\mu(1-\epsilon)} > 30 \quad (3)$$

μ = 流体粘度

ρ = 流体密度

D = 拡散係数

D_p = 吸着剤粒子代表直径

ϵ = 充填空間率

得られた総括および粒外の物質移動容量係数の値を表・4 に掲げた。

表・4 MS 13X および 5A による炭酸ガス吸着の容量係数

| Run | r (g/cc) | N_{OF} | β (cc/g) | K_{Fa} (sec ⁻¹) | k_{Fa} (sec ⁻¹) |
|-------|------------|----------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 13X-1 | 0.642 | 11.6 | 3.76×10^3 | 7.78 | 21.6 |
| 13X-2 | " | " | 3.84 | 9.60 | 20.5 |
| 13X-3 | " | " | 4.10 | 6.78 | 15.0 |
| 5A-1 | 0.697 | 3.03 | 4.12 | 0.54 | 23.2 |
| 5A-2 | " | " | 4.95 | 0.60 | 28.3 |
| 5A-3 | " | " | 3.81 | 0.52 | 14.7 |
| 5A-4 | " | 3.06 | 2.18 | 0.40 | 20.6 |
| 5A-5 | " | 2.86 | 0.82 | 0.19 | 20.6 |

この結果から 5A の場合総括容量係数は 13X に比べて著しく小さいことが明らかで、これは粒内抵抗に基因するものである。

また総括容量係数は塔内温度の上昇とともに減少する傾向を示している。

(5) 空気中の残留水分の影響

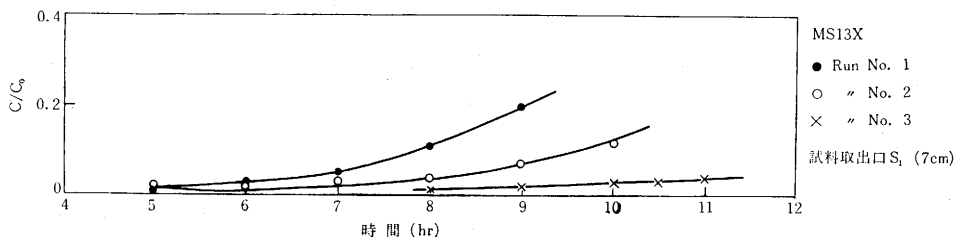
入口空気中には冷却温度における飽和水蒸気圧にはほぼ相当する水分量を含んでいるとみられる。本実験では、whole bed モレキュラーシーブを用いて、この残留水分と炭酸ガスとの同時吸着を行なったわけである。水蒸気の破過の状態を露点湿度計を用いて測定した結果を図・6 に示す。試料ガス取出口は S_1 (層高 7 cm) である。このように低い層高でも、図に示すとおり破過時間は十分長く、水に対するモレキュラーシーブの吸着量がきわめて大きいことを示している。したがって炭酸ガス吸着の測定結果に対する水分の影響は実質上重要ではない。

(6) 脱着再生について

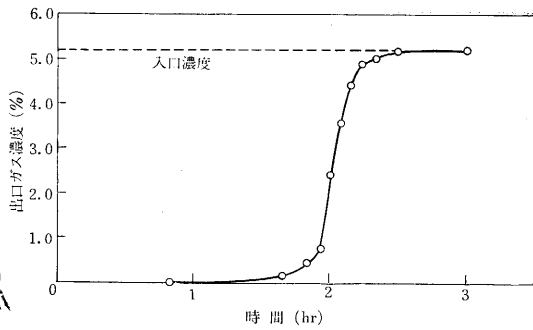
モレキュラーシーブの再生には、先に述べたように 300°C 以上の高温を必要とし、350°C 以上ではかえって吸着剤の劣化を生ずるとされている。本実験においては、350°C の熱風を風量約 60~70 l/min (流速 40~50 cm/sec) で約 6 時間流すことにより、吸着剤層の下端が 210°C に達し所望の再生を得ることができた。ただし本実験のような小規模の装置では、外部での熱放散の割合が大きくなるのが避けられないので、工業的装置においてはより短時間に再生を行なうことが、可能であると考えられる。

(7) 常圧における 5A の炭酸ガス吸着

上記の実験との比較のためにモレキュラーシーブ 5A



図・6 水蒸気についての破過曲線



1/8" ペレット, 層高/m, 入口濃度 5.2%, 塔内温度 16°C
 ガス流速 10.5 cm/sec

図・7 常圧におけるモレキュラシーブ 5 A の炭酸ガス吸着の破過曲線

Aについて、常圧において破過曲線の測定を行なった。炭酸ガス濃度は理研式干渉計で測定した。計器の特性上入口炭酸ガス濃度を高くして 5.2% にとった。共存ガスは窒素のみであり、層高は 1 m, 吸着塔の冷却は水 (16°C) で行なった。

得られた破過曲線を図・7 に、測定結果からの計算値を表・5 に示した。

この場合ペレットサイズが大きく粒内のマクロ孔の抵抗は増大しているにもかかわらず、総括の物質移動容量係数はかえって表・4 の高压における値よりも大きい。

4. 結 び

以上の実験結果から空気分離における前処理としてモ

表・5 常圧の破過曲線からの計算結果

| | | | |
|---------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| 平衡吸着量 | 13 wt% | N_{OF} | 2.84 |
| β | 1.27×10^3 cc/g | K_{Fav} | 1.95 sec^{-1} |
| $t_{0.9} - t_{0.1}$ | 21 min | k_{Fav} | 52.6 sec^{-1} |

レキュラシーブ 13 X を用いて炭酸ガスを除去する方法は、ほとんど完全に除去できる点から従来法に比較してすぐれていると思われる。

なお塔内圧力の影響の詳細を明らかにするためには、同一の実験条件下でさらに測定を重ねることが必要であり、現在実験を継続中である。また高压においてモレキュラシーブ 5 A の粒内抵抗が著しく増大することはきわめて興味ある現象であり、マイクロ孔の小さい 5 A については、高压においてはさきに吸着した共存ガスと炭酸ガスとの置換のために吸着速度が減少するものと推定される。

付 記 本実験を行なうに当たり、丸谷化工機ならびに巴工業株式会社より協力を受けた。厚く謝意を表する。

(1966年 5月 6日受理)

文 献

- 1) 柏原: ケミカルエンジニアリング, 10, 1, 25 (1965)
- 2) 河添: 吸着 (新化学工業講座 VI-36), (1957)
- 3) Chu, J.C. et al: Chem. Eng. Progr, 49, 141 (1953)

次 号 予 告 (8月号)

研究解説

| | | |
|-----------------------|----|--------|
| 沸騰の際の熱伝達 | 橋 | 藤 雄 |
| 2相サーボモータのシミュレーション | 澤原 | 井島 善三郎 |
| 写真パタンの統計的処理による最適露光の決定 | 齐藤 | 森 生治丸 |
| | 大横 | 川田 和 |

研究速報

| | | |
|---|----|-----------|
| 極超音速における鈍頭回転体の抵抗係数測定 | 玉籬 | 木田 章元 夫紀 |
| 神経細胞モデル IMICTRON とその応用 | 合 | 田 周 平 |
| MOS 型 FET を用いた電圧保持回路 | 森高 | 脇羽 義禎 雄雄実 |
| | 高木 | 下 英 |
| ガス・レーザの周波数安定化 | 藤野 | 井野 陽 一昭 |
| | 菅 | 陽 嘉 |
| カオリン鉱物のカセイソーダ処理による A 型ゼオライトの生成 (II) | 高西 | 橋村 陽 浩一 |
| Linear Free-Energy Relations (LFER) の不可逆過程熱力学による取扱い | 鈴木 | 木尾 喬 武学郎 |
| | 山 | 辺 武 |
| シアニン系写真増感色素のイオン化エネルギーと電子親和力の計算 | 菊谷 | 池 真忠 一昭 |