PSA 法によるゼオライトの比表面積の推定[†]

高 坂 彬 夫* 松 田 良 弘**

Estimation of Specific Surface Area for Zeolites
by Pressure Swing Adsorption Method

by

Ayao TAKASAKA* and Yoshihiro MATSUDA**

The specific surface area of several kinds of zeolite, *ie.*, Moleculite 515, Moleculite 4P-30S, Zeoharb 501, Zeoharb 502 and Itaya zeolite was estimated on the basis of the PSA (Pressure Swing Adsorption) method. PSA is accompanied by the evolution of heat and its adsorption in the zeolite bed with a corresponding recorder deflection.

The results were compared with the data obtained by other adsorption methods utilizing nitrogen. This PSA method seems useful for estimation of specific surface area of zeolite as well as life estimation of zeolite adsorbent in a dynamic adsorption process.

Key words : Zeolite, Specific surface area, Pressure swing adsorption method

1 緒 言

天然ゼオライトおよび合成ゼオライトによる気体の吸着および分子ふるい特性は、工業的に広く利用されている。筆者らは、我が国の代表的な天然ゼオライトの一つである山形県板谷産ゼオライトの諸特性^{1)~5)}を明らかにするとともに、これを用いた真空凍結乾燥⁶⁾、陽イオンを含む排水処理⁷⁾、PSA (Pressure Swing Adsorption) 法による空気中の酸素の濃縮⁸⁾、水蒸気の吸着および除去などに関する一連の研究を行ってきた。

これらのプロセスの諸性能は、ゼオライトの表面および細孔の性質と密接な関係がある。特に、ゼオライトの表面および細孔の水蒸気に起因する酸素-窒素の分離性能の劣化は、PSA 法による空気中の酸素の濃縮性能に著しく悪影響をおよぼす^{10), 11)}ため、解明しなければならない重要な課題になっている。この水蒸気によるゼオライトの劣化の程度は、水に対する浸漬熱を測

定することによって推定することができる。このため、さきに、温度に対して発振周波数特性が極めて良好な水晶温度センサを使用した浸漬熱測定装置を試作し、天然および合成ゼオライトの浸漬熱を測定する基礎研究を行い、ゼオライトの比表面積を推定した¹²⁾。

多孔質材料の比表面積の測定法は、従来低温で窒素吸着を利用した BET 法が広く使用されている^{13), 14)}。筆者らは、天然ゼオライトが常温、加圧下で空気中の窒素を選択的に吸着し、常圧で吸着した窒素の一部を脱着する PSA 法に着目し、その吸脱着による温度変化を標準試料と比較することによって多孔質材料の一つであるゼオライトの比表面積を推定する方法について検討した。

2 試 料

実験には、Table I に示すような 3A, 4A および 5A 型の合成ゼオライトと板谷産天然ゼオライトを使用した。

Table I. State of synthetic and natural zeolite samples.

Sample No.	Sample name	Supplier	Type
1	Moleculite 515	Kurita	Pellet 1.5 mmφ
2	Moleculite 4P-30S	〃	〃 3 mmφ
3	Zeolum 3A	Toyo soda	Beed 4~8 mesh
4	Zeoharb 501	Osaka oxygen industries	Pellet 1/8 inch φ
5	Zeoharb 502	〃	〃 1/16 inch φ
6	Itaya zeolite (1)	Zeeklite	〃 2 mmφ
7	Itaya zeolite (2)	〃	〃 4 mmφ
8	Itaya zeolite (3)	〃	〃 0.6~1.0 mmφ

† 原稿受理 平成 3 年 2 月 28 日 Received Feb. 28, 1991

* 正 会 員 山形大学工学部 米沢市城南, Faculty of Engineering, Yamagata University, Jonan, Yonezawa

** 山形大学工学部 米沢市城南, Faculty of Engineering, Yamagata University, Jonan, Yonezawa

3A 型の合成ゼオライトとしては Zeolum 3A, 4A 型としては Moleculite 4P-30S, 5A 型としては Moleculite 515, Zeoharb 501 および 502 を使用した。天然ゼオライトとしては、板谷産のゼオライト 3 種類を造粒して用いた。板谷産のゼオライトは、Clinoptilolite, Mordenite および造岩鉱物の混合物で、^{6), 15), 16)} その物理化学的性質については、すでに報告した。

3 実験装置および実験方法

3・1 実験装置

実験に使用した装置は試作したもので、その概略を Fig. 1 に示す。

装置は小型コンプレッサー、ゼオライト充てん筒、バッファタンク、電子回路（電磁弁、IC タイマーなど）、オリフィスブロック、流量計、圧力計、消音器、デジタル温度計、直流増幅器、ペンレコーダ、マイクロコンピュータ、プリンタなどにより構成されている。Table II に各部品の主なる仕様、測定器などの形式を示す。

3・2 実験方法

Fig. 1 のゼオライト充てん筒中の任意の位置（左右

対象）に熱電対を挿入し、装置を始動させる。PSA 操作によって大気中の主として窒素が吸脱着する際のゼオライト層内の温度の経時変化をペンレコーダによって記録する。マイクロコンピュータによってこの吸脱着曲線を解析し、標準試料と比較して比表面積を推定する。なお、GP-IB または RS-232C 通信回路を使用してマイクロコンピュータとのオンライン測定が可能である。（ガスクロ用のデータ解析装置、例えば島津製 C-RA4 CHROMATOPAC も利用できる。）

4 実験結果および考察

4・1 ゼオライト充てん筒内部の温度変動

PSA 操作によってゼオライトが空気（主として窒素）を吸着すると気体の吸着熱のために充てん層内部の温度は上昇し、また空気を脱着すると温度は降下する。PSA 操作の際にゼオライト層の半径方向、垂直方向の温度の経時変化を測定した。Fig. 2 にゼオライト層の中心部の温度の経時変化の一例を示す。横軸は経過時間、縦軸は温度 °C である。Fig. 2 の斜線部分は空気の吸着に伴う温度上昇部分、その他の曲線の内部は空気の脱着に伴う温度降下部分である。本測定例

Fig. 1. Apparatus for specific surface area determination by the PSA method.

Table II. Specification of parts and type of instruments.

Parts	Specification	Instruments	Type
Air compressor	35 l/min	Thermo-couple	Cu-constantan
Zeolite cylinder	125 mm ϕ $\times$ 700 mm ℓ	DC Stabilizer	Iwatsu DAP 1
Buffer tank	170 mm ϕ $\times$ 220 mm ℓ	DC Amplifier	Iwatsu DA 1
Solenoid valve	0~10 kg/cm ² gauge	Digital thermometer	YEW 2809
Orifice block	1.0 mm ϕ , 0.8 mm ϕ	Micro computer	NEW PC 8801
Flow meter	0~10 l/min	Pen recorder	Hitachi QPD 73
Pressure gauge	0~4 kg/cm ² gauge	Printer	EPSON MP F/T

Fig. 2. Recorded temperature curve of PSA by cyclic steady state operation.

の1サイクルは約80秒である。測定結果には空気中の窒素、酸素および水蒸気などの吸脱着熱などの影響が含まれるが、充てん筒内部の温度変動の主因は、窒素のゼオライトへの吸脱着熱である。

4・2 ゼオライトの比表面積の推定

Fig. 1のゼオライト充てん筒Aに標準試料（合成ゼオライトの場合は Zeoharb 501, 天然ゼオライトの場合は板谷ゼオライト(3)とする）を5000 g 充てんする。充てん筒Bには標準試料と等量の測定試料を充てんする。Fig. 1の測定装置のコンプレッサーを駆動させシーケンス制御により PSA 操作を行い, Fig. 2に示したような空気の吸脱着にともなうゼオライト層の中心部の温度変動曲線を得る。試料の吸着脱着(A+D)または吸着(A)の面積 S_a は、ゼオライトの表面および細孔に吸脱着または吸着した空気の吸着熱に比例するものと考えられる。吸脱着熱はゼオライトの比表面積に比例するから、これと比表面積既知な標準試料の面積 S_0 との比は、試料の比表面積 Σ_s と標準試料の比表面積 Σ_0 との比 Σ_s/Σ_0 に等しいことになる。したがって S_a/S_0 を測定することにより $\Sigma_s = \Sigma_0 S_a/S_0$ から試料の比表面積を推定することができる。

Table III はこのようにして求めた、各種ゼオライトの比表面積の推定値である。

本法の A+D 法および A 法で求めた比表面積と、従来の BET 法で求めた比表面積の実測値を比較すると A 法で求めた比表面積の推定法が良好であった。

5 結 言

ゼオライトの比表面積の測定法としては、従来低温で窒素を吸着させる方法が用いられてきた。しかし、PSA 用吸着剤の性能やその寿命を判定する場合は、使用条件に近い動的比表面積の経時変化の測定が望ましいと考えられる。

本研究は、天然ゼオライトおよび合成ゼオライトが常温加圧下で空気中の窒素を酸素に比べて選択的に吸着する際、吸着熱のために充てん層内部の温度が上昇

①: Zeolite cylinder.
②: Buffer tank.
③: Air compressor.

Fig. 3. Small-size oxygen generator by the PSA method.

Table III. Estimation of specific surface area for zeolites [m^2/g].

Sample number	Sample name	A+D method*	A method**	BET method***
1	Moleculite 515	461.0	498.0	457.1
2	Moleculite 4P-30S	28.0	47.9	10.9
3	Zeolum 3A	—	—	34.0
4	Zeoharb 501	440	440	440
5	Zeoharb 502	442.3	489.9	440
6	Itaya zeolite (1)	82.5	84.7	68.1
7	Itaya zeolite (2)	58.8	53.2	67.3
8	Itaya zeolite (3)	54.7	54.7	54.7

* Comparison of A (Adsorption)+D (Desorption) area of Fig. II.

** Comparison of A (Adsorption) area of Fig. II.

*** Sample number 1~5: measurement of Accusorb 2100-01.

Sample number 6~8: measurement of Accusorb 2200.

し、常圧にもどすことにより吸着した窒素（酸素を含む）が脱着し温度が降下することに着目したものである。もし、吸着剤の形状、比熱、熱伝導率、吸着特性などが標準試料に近い場合は、測定試料のPSA操作による充てん層の温度変動曲線から標準試料との面積を比較することにより、吸着剤の動的比表面積を推定することが可能のように思われる。

本研究に使用したゼオライトの充てん量は、PSA装置の関係で一筒あたり約5000、2500および500gの3種類とした。比表面積の測定のみを対象として考えれば、従来のBET法の試料の1g程度と比べれば極めて多く、少量で測定できるように改良すべきであると考えられる。

しかし、本法は、PSA実装置を運転しながらその動的比表面積を常温で推定可能なこと、測定、計算に要する時間が数分で可能なことにメリットがある。

Fig. 3は筆者らが開発したPSA装置の一例であり、充てん筒の温度センサを挿入して計測することにより、この目的が達成される。

本研究を遂行するにあたり、吸着剤を提供された栗田工業、東ソー、大阪酸素、ジーコライト、比表面積の測定に協力された島津製作所、PSA装置の試作に協力された東北精機KK、研究費を援助された米沢工業会に心からお礼申し上げる。

書 評

“エネルギーと材料”

日本材料科学会（編）

（1991年、裳華房発行、A5判、355ページ、5300円）

宇宙船地球号に存在する化石燃料には限りがあり、化石燃料は燃やすと環境問題を引き起こし、CO₂は地球温暖化のもとになると言われている。CO₂の発生量を削減するためには非化石エネルギーに頼らなければならない。しかし、太陽エネルギーなどの自然エネルギーは低密度である。したがって、今後は原子力が主役にならざるをえない。本書は、このような観点に立ち、原子炉や新エネルギーといわれる分野の技術とエネルギーを生み出すための材料について詳しい説明を行っている。

本書の構成は、

1. 原子炉と材料、2. 核融合炉と材料、3. 水素エネルギーと材料、4. 地熱エネルギーと材料、5. 海洋エネルギーと材料

の5章から成っている。そして、内容的に少し詳しく難しい所もあるが、専門外の人にも理解できるように、各章の前半は各エネルギーを生み出すための機構、原理が説明してある。そして、各種材料の使用部位に応じた耐放射線性、耐蝕性、耐腐食性、高温クリープ特性などが多くの図あるいは表を用いて解説されている。しかし、解説されている材料は、鋼やステンレス鋼、各種合金など金属材料が中心であった。

このため、新素材といわれるプラスチックや複合材料、炭素材料、セラミックス材料などが、エネルギー用の材料としてどのように用いられようとしているのか、と興味を持っていた筆者にとっては、それらの材料についての説明が極めて少ないことで、若干の失望を覚えるものであった。

しかし、高速増殖炉（FRB）や超伝導線、水素吸蔵合金などの新技術、新材料についての説明は門外漢にも興味深いものであり、十分参考になった。材料研究に携わっている方、エネルギー問題に興味を持っておられる方に御一読を勧める。

（大阪工業技術試験所 中西洋一郎）

（平成2年11月2日 第28回粉体に関する討論会にて講演）

参 考 文 献

- 1) 高坂彬夫, 菊池正志, 長谷川二男, 材料, **23**, 515 (1974).
- 2) 高坂彬夫, 粉碎, **20**, 127 (1975).
- 3) 高坂彬夫, 粉碎, **24**, 120 (1979).
- 4) 高坂彬夫, 粉碎, **31**, 90 (1987).
- 5) 高坂彬夫, 松田良弘, 材料, **26**, 823 (1977).
- 6) 高坂彬夫, 松田良弘, 伊藤晴夫, 中川文吉, 日本化学会誌, 614 (1989).
- 7) 高坂彬夫, 佐藤 実, 奥山 崇, 松田良弘, 材料, **27**, 628 (1978).
- 8) 高坂彬夫, 松田良弘, 材料, **28**, 794 (1979).
- 9) 高坂彬夫, 松田良弘, 材料, **30**, 852 (1981).
- 10) 高坂彬夫, 松田良弘, 粉碎, **26**, 12 (1982).
- 11) 高坂彬夫, 菱沼一弘, 松田良弘, 材料, **32**, 977 (1983).
- 12) 高坂彬夫, 遠藤正美, 松田良弘, 材料, **29**, 868 (1980).
- 13) 高坂彬夫, 粉碎, **28**, 58 (1984).
- 14) 高坂彬夫, 粉碎, **32**, 54 (1988).
- 15) 高坂彬夫, 根本秀行, 河野裕彦, 松田良弘, 材料, **39**, 996 (1990).
- 16) 高坂彬夫, 松田良弘, 河野裕彦, 材料, **39**, 1496 (1990).