PVA/フェノール系粒状 MSC の空気分離特性[†]

丸茂千郷・塩見仁郎・早田英司

鐘紡(株) 開発研究所^{††}

渡辺藤雄・架谷昌信

名古屋大学工学部 化学工学科^{†††}

ポリビニルアルコール(PVA)/フェノール系樹脂粒状成形体を原料とする MSC を製造し、その PSA 空気分離材への適用を計ることを目的として、本 MSC を用いる PSA 操作条件および PSA 分離に及ぼす酸素、窒素のおおの吸着特性について実験的に検討を行った。その結果、以下のことを明らかにした。

- 1) 本 MSC を用いた PSA 空気分離では、窒素の純度が 99.99% 以上に達し、本 MSC の実用の可能性が高い。
- 2) PSA 分離操作において均圧および吸着過程に最適時間が存在し、吸着装置の大型化により窒素の高純度化が促進される。
- 3) 本吸着系では、酸素、窒素の平衡吸着量には大差なく、本 MSC の空気分離能は拡散速度差に大きく依存している。

緒 言

近年、オンサイトの混合気体分離精製法として操作が比較的容易でしかも低コストである圧力スイング吸着(PSA)法が注目されている。特に、分子ふるい炭素(MSC)を分離材とした PSA 空気分離は、工業的レベルで実用化が進展しつつある。

MSC を用いた PSA 法におけるガスの分離精製度は、主として、①分離材である MSC の性能、②PSA 分離装置の構成および操作条件、の二つによって支配される。なかでも、MSC を用いる空気分離で代表される速度分離型 PSA においては②よりもむしろ①が分離効率に大きな影響を与えることが多く、従来より最適な MSC 分離材の設計研究と、それによる PSA 分離性能の評価に関する多くの検討がなされている。

ところで、MSC の性能は、その原料の種類に負うところが大きい。たとえば、石炭⁶⁾、ヤシ殻³⁾などの天然原料や、ポリ塩化ビニリデン系などの高分子材料⁷⁾を出発物質とした数多くの製造研究が報告されているが、これらが必ずしも対象とする気体分離に最適な MSC

とはなっていない。著者らは、先に、ポリビニルアルコール(PVA)/フェノール系の多孔性樹脂成形体を原料とする新形状の構造炭素多孔体を製造し、その吸着分離性能の検討を行った結果、これが低級炭化水素^{11,12)}、低温空気分離²⁾において優れた分子ふるい効果を示すことがわかり、この種の構造炭素多孔体が PSA 分離材として機能しうる可能性を示唆した⁸⁾。

そこで、本研究では、これら一連の研究をさらに一歩進め、新たに PVA/フェノール系樹脂粒状成形体を原料とする MSC を製造し、それを分離材とする PSA 空気分離実験を行い、本 MSC の PSA 分離材としての適用性を検討した。また、併せて PSA 空気分離能に及ぼす酸素および窒素のおおの吸着特性の影響についても考察を加えた。

1. 実 験

1.1 試料

フェノール樹脂(粉末および液状樹脂)、メラミン樹脂、ポリビニルアルコール(PVA)、澱粉を主原料とし、まずこれをよく混練した後押出造粒して粒状成形体を得た。この粒状成形体を、窒素雰囲気中で炭化(炭化温度: 1023K, 保持時間: 1hr, 昇温速度: $0.5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)することにより粒状 MSC を得た。Table 1 に本研究で用いた 3 種の MSC の原料組成、物性を示す。製造された

[†] 1990年2月26日受理; 化学工学会第20回秋季大会(姫路, 1987年10月)にて発表

^{††} 〒534 大阪市都島区友洲町1-5-90

^{†††} 〒464-01 名古屋市千種区不老町

Table 1 Composition of raw materials and properties of MSC produced

Sample		A	B	C
Phenol resin	(powder)	60.2	62.2	67.9
Phenol resin	(solution)	24.1	12.4	—
Melamine resin	(solution)	—	9.3	11.2
Polyvinyl alcohol	(solution)	3.6	3.7	5.3
Starch	(powder)	12.1	12.4	15.6
Carbonized yield	[%]	57.2	54.3	51.0
Bulk density of MSC	[kg·m ⁻³]	932	924	989
Apparent density of MSC	[kg·m ⁻³]	615	621	643
Carbonization condition				
Holding temperature		1023K × 1 h		
Rate of temperature elevation		0.5 K · min ⁻¹

Fig. 1 Schematic diagram of the PSA apparatus

Table 2 PSA-cycle adopted for this study

Column 1	P.El. (30s)	Ad. (60~120s)	P.Eq. (3~13s)	Re. (90~150s)	P.Eq. (3~13s)
Column 2		Re. (90~150s)	P.Eq. (3~13s)	P.El. (30s)	Ad. (60~120s)
					P.Eq. (3~13s)
P.El.: Pressure Elevation			P.Eq.: Pressure Equalization		
Ad.: Adsorption			Re.: Regeneration		

Table 3 Conditions of PSA experiments

		CASE 1	CASE 2
Adsorber	Inside-Diameter [m]	2.14×10^{-2}	5.35×10^{-2}
	Length [m]	0.50	1.20
Reservoir tank	Inside-Diameter [m]	5.35×10^{-2}	5.35×10^{-2}
	Length [m]	0.50	1.60
Adsorption pressure		[Pa]	5.95×10^5
Regeneration pressure*		[Pa]	3.20×10^3
Amount of adsorbent		[kg]	0.232
			3.48

* after 90s regeneration

MSCの形状は、直径 2.5×10^{-3} m、5~12meshの円柱状ベレットである。

1.2 PSA 空気分離実験

分離実験に用いた2塔式PSA装置の概略をFig. 1に示す。本装置は加圧部、除湿部、2塔の吸着分離部、排気部、および気体濃度分析部などで構成されており、コンプレッサーからフローメーターの間は耐圧 2.06×10^6 Paに設計されている。

PSA操作は、室温(298K)中、基本的にはTable 2に示す昇圧-吸着-均圧(減圧)-再生-均圧(加圧)の5工程よりなるサイクルを電磁弁切換により連続して繰返し行った。なお吸着塔ならびにリザーバタンクには

Table 3に示すCASE 1とCASE 2の2種を使用し、吸着材充填量はおおよそ0.232kg, 3.48kg, また、吸着圧力は 5.95×10^5 Paに一定とした。吸着材の再生工程は、真空ポンプを用いる減圧再生法により実施し、再生時間90sでCASE 1, 2の減圧到達圧力はそれぞれ 3.20×10^3 および 6.00×10^3 Paであった。また、製品ガスの純度は、酸素濃度を基準とし、その測定には、ジルコニア式酸素濃度計(東レ(株)製, LC 800型)を使用した。

1.3 基礎吸着性能測定

酸素、窒素の基礎吸着性能として吸着平衡および吸着速度の測定を室温(298K)で行った。測定装置の概略をFig. 2に示す。本装置は、圧力調整室と試料室とで構成

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus employed for the measurements of adsorption rate and equilibrium

されており両室はバルブを介して接続されている。両室を含むバルブ3から6に至る部分の有効容積は 458 cm^3 である。

吸着速度の測定は、以下の手順で行った。1) 試料室に約3gのMSCを装填した後、系内を真空脱気する。2) バルブ3, 4, 5間に所定圧力の酸素または窒素を導入する。3) バルブ5を開くと同時に圧力センサーにより試料室内の圧力変化を連続測定し、この時の圧力を吸着量換算することにより、吸着量の経時変化を得た。また、圧力変化の認められなくなった時点の吸着量を平衡吸着量とした。なお、本実験では、吸着平衡に達したと見なすことができる時間は、酸素、窒素の場合で異なり、それぞれ約20 minおよび60 minであった。

2. 結果および考察

2.1 PSA 空気分離

PSA 吸着分離操作では、一般に製品ガス濃度の平準化を促すためにリザーバタンクを用いることが多いがここでは、まず、基本的なPSA 吸着分離特性を検討するため製品濃度変化に及ぼすリザーバタンクの有無の影響について検討を行った。Fig. 3に、一例として、試料C, CASE1の条件下のPSA 操作開始後の製品ガス酸素濃度の経時変化を示す。なお、製品ガス取出流量はリザーバタンクの有無にかかわらず、 $1.2\text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$ とした。また、PSA サイクル条件は、昇圧、吸着、均圧時間をそれぞれ30, 90, および10sとした。

製品ガスの酸素濃度は、リザーバタンクを用いた場合、滑らかな減少曲線を描き、実験開始後60 min以降では、徐々に傾きが緩やかになり、およそ150 minで定常濃度に到達する。一方、リザーバタンクを用いない場

Fig. 3 Change of fraction of oxygen in product gas in the initial stage of PSA operation

合は、PSA サイクルと同一周期で製品ガス酸素濃度は階段状に低下するが、その周期ごとに瞬間的に高濃度を記録した。この現象は定常状態においても依然として出現した。また、酸素濃度の低下はリザーバタンクを用いた場合の1/3、およそ50 minで定常濃度に到達している。定常状態での酸素濃度はリザーバタンクの有無にかかわらず0.095%となった。これらの結果より、本研究の実験範囲内では、リザーバタンクの有無にかかわらず、平衡状態での製品窒素ガス濃度は一定であり、リザーバタンクの存在が、製品の酸素濃度の平準化に大きく寄与し、製品窒素ガス中の酸素濃度を明確に特定しやすいということが明らかとなった。以上の点を考慮して、以下、PSA 分離実験は、リザーバタンクを用いた結果について考察を行う。なお、リザーバタンクを用いない場合に酸素濃度が周期ごとに瞬間的に高濃度を記録するのは、PSA 操作の吸脱着切換時において、十分に酸素濃度の低下していない製品ガスが短時間に漏出するのが原因と思われる。

1) PSA 分離能に及ぼすMSCの物性の影響 Fig. 4にCASE1の条件下で試料A, B, CのPSA 空気分離実験を行った場合の製品ガス取出流量と定常状態での製品ガス酸素濃度の関係を示す。また、Fig. 5にはFig. 4から計算される製品ガスの窒素収率と製品窒素ガス純度の関係を示す。ここで製品ガスの窒素収率および製品窒素ガス純度は次のEqs. (1), (2)で定義される。

Fig. 4 Relation between fraction of oxygen in product gas and product gas flow

Fig. 5 Relation between fraction of nitrogen in product gas and yield of nitrogen

$$\text{窒素収率} [\%] = \frac{\text{製品ガス中の窒素量}}{\text{原料ガス中の窒素量}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{窒素純度} [\%] = 100 - \text{製品ガス酸素濃度} \quad (2)$$

ただし、製品ガス中の窒素量はPSA操作1サイクルあたりの取出製品ガス中の窒素量（1サイクルあたりの取出量×製品窒素ガス純度）[l/サイクル]、原料ガス中の窒素量は、PSA操作1サイクルあたりの吸込空気中の窒素量（1サイクルあたりの吸込量×原料空気窒素純度（79%））[l/サイクル]とした。

Fig. 4を見ると、本実験のPSA操作範囲で得られる製品ガスの酸素濃度範囲は試料A, B, Cについて、それぞれ0.5～2.5%, 0.18～1.0%, 0.095～1.0%であり、製品ガス酸素濃度は、試料A, B, Cの順に低下した。また、Fig. 5より各試料とも収率の減少に伴って窒素濃度が増

Fig. 6 Relation between fraction of oxygen in product gas and product gas flow

Fig. 7 Relation between fraction of nitrogen in product gas and yield of nitrogen

大しているが、同一収率では、試料A, B, Cの順に窒素濃度が向上したことが認められる。この傾向は、主としてTable 1に示した原料成分組成の影響と考えられる。特に、樹脂成分のうち液状フェノール樹脂を減らし、液状メラミン樹脂およびPVA溶液の含有量を多くした試料Cにおいて高純度および高収率の窒素（製品ガス取出流量約 $1.3 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ で、純度99.9%）を得ることができる分離材となっている。そこで以下では、試料Cを用いて、PSA分離性能に及ぼす操作条件の影響について実験的検討を行った。

2) 吸着時間の影響 CASE1でPSAサイクル条件を、均圧時間は10sとし、吸着時間を60, 90, 120sと変化した場合の製品ガス取出量と酸素濃度の関係をFig. 6に示す。Fig. 7には製品ガスの窒素収率と窒素ガス純度の関係について、先のFig. 5と同様の整理を行った結果を併示した。これらの図より、本系では、吸着時間にかかわらず、製品ガス取出量の増大に伴って酸素濃度は増大する傾向にあることがわかる。また、吸着時間を60, 90, 120sと増大するに従い、たとえば、製品ガス取出量

Fig. 8 Relation between fraction of oxygen in product gas and length of pressure equalization

$1.2 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ の点では、酸素濃度がおおの 0.2, 0.12, 0.095% と低下しているのに対して、 $3.8 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ では、それぞれ、0.37, 0.40, 0.60% と逆転している。この傾向は以下の如く説明できる。本実験範囲内では、製品ガス取出量が少ない場合には、吸着時間が長いほど製品ガスの窒素純度が向上しているが、製品ガス取出量が多くなると、少ない場合に比較して、吸着塔内へのガス供給量が増加し単位時間当たりの吸着ガス量が増大するため、吸着時間を長くすると製品純度が低下するものと思われる。また、製品ガスの窒素収率と窒素ガス純度の関係に着目すると、Fig. 7 に示す如く製品ガスの窒素収率の増大に伴い製品ガス窒素純度の低下傾向として表され、収率 43% 付近を境界として、それ以下では吸着時間の増大に伴って窒素の高純度化が促進され、それ以上ではその傾向が逆転することがわかる。

3) 均圧時間の影響 CASE 1 において吸着時間を 120s、製品ガス取出量を $1.6 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ とし、均圧時間を 3 ~ 13s と変化した場合の均圧時間の変化に対する製品ガス酸素濃度の関係を Fig. 8 に示す。この結果を見ると、本実験の範囲内では均圧時間を変化させると製品ガス酸素濃度の変動が 0.085 ~ 0.23% の範囲にあり、均圧時間 6 ~ 10s で最小となっていることがわかる。

4) 分離能に及ぼす PSA 装置の大型化の影響 Fig. 9 にスケールアップした PSA 実験装置 CASE 2 において吸着時間を変化した場合の製品ガス酸素濃度と取出量の関係を示す。図より、この実験範囲では、製品ガス取出流量、20 ~ $130 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ において製品ガス酸素濃度は 0.005 ~ 1.6% の範囲にある。製品ガス酸素濃度変化の傾向は CASE 1 の Fig. 6 で述べた点のほかに、装置の大型化に伴って取出流量が増大していること、および、製品ガス酸素濃度の最低値つまり製品ガス窒素の到達純度が向上していることが認められる。CASE 1 と CASE 2 とでは吸着塔サイズ、リザーバタンク容積などの装置条件

Fig. 9 Relation between fraction of oxygen in product gas and product gas flow

が異なるため、直接の比較はできないが、上記の結果を吸着材の単位重量当たりの製品ガス取出量で比較してみると、Figs. 6, 9 の、酸素濃度 0.1% の位置を基準にした場合、その値は、CASE 1 で $6.16 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、CASE 2 で $27.1 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ となり、本実験の範囲内では装置の大型化が、単位吸着材あたりの製品ガス取出量の増大に寄与していることがわかる。

2.2 吸着特性

本実験の PSA による窒素濃縮の効果の影響因子を明らかにするため、酸素、窒素単成分の吸着平衡および吸着速度の測定を行いその結果について検討を加えた。

1) 吸着平衡 299 K における酸素、窒素単成分吸着平衡の測定結果を Fig. 10 に示す。MSC の吸着平衡に関してはすでにいくつかの関係式が報告されているが^{9,10)}、図より、本系の吸着等温線は、大略、次式の Langmuir 式で整理することができ、

$$q_E = K q_{\infty} P / (1 + K P) \quad (3)$$

その平衡定数を Fig. 10 に併記した。平衡定数の値は、既報⁷⁾の結果と大差はないが、 q_{∞} はやや大きい値となることが認められる。このことは、本実験において、高分子材料の適切な選定が平衡吸着量の大きな MSC の製造を可能にしたことを示すものと思われる。また、本系では、圧力の変化にかかわらず酸素および窒素の平衡吸着量差が小さいことがわかる。したがって本系の PSA 分離能は平衡吸着量差に依存するとは考えにくい。

2) 吸着速度 本 MSC は、微粉末の成形体であるため、分離に直接寄与する超マイクロ孔と微粒子間隙の二元細孔構造をとるが、ここでは、総括の吸着速度が粒

Fig. 10 Adsorption isotherms of O₂ and N₂

Fig. 11 Comparison between experimental and calculated adsorption rates for O₂ and N₂ of sample C

子内の物質移動に支配されるものとし、本MSCを平均粒径 r の球形粒子、Eq. (3)の吸着平衡関係の仮定のもとで、既報^{9,10)}の方法により本吸着系の拡散係数 D/r^2 を決定した。

吸着速度の計算結果と実測値の比較の一例をFig. 11に示す。本実験の範囲内では窒素、酸素とも実測値と計算値は比較的良好一致させることができた。このようにして得られた D/r^2 値を初期圧力に対して点綴し、Fig. 12に示した。図より、 D/r^2 値は、初期圧力の増大に伴って大きくなり、また、窒素に比べて酸素の D/r^2 値が大きい。したがって、その相違を拡散係数比 $(O_2/N_2)_{Diff.}$ として表示すると、この値は1より大きくなるほど両者の相違が大きいことを意味する。Table 4に本実験の圧力範囲内での拡散係数比 $(O_2/N_2)_{Diff.}$ を併記した。

これらの結果と先述のPSA空気分離および吸着平衡の測定結果とを関連させて分離特性に及ぼす吸着速度の影響を考察すると、本系においてもすでに指摘されている拡散係数の圧力依存性¹⁾が認められるが、圧力の上昇

Fig. 12 Relationship between D/r^2 and initial pressure, P

Table 4 Estimated values of Diffusivity

$P \times 10^{-5}$ [Pa]	D/r^2 [s ⁻¹]		$(O_2/N_2)_{Diff.}$
	O ₂	N ₂	
5.50	5.76×10^{-3}	2.11×10^{-4}	27.3
3.50	5.56×10^{-3}	1.15×10^{-4}	48.3
1.20	4.80×10^{-3}	5.44×10^{-5}	88.2

に伴う窒素の D/r^2 の増加は酸素に比べて大きく、その結果 $(O_2/N_2)_{Diff.}$ の値は圧力上昇に伴って小さくなる傾向を示した。また、先の、酸素、窒素の平衡吸着量の差が、小さいことも併せて考えると、この拡散係数比 $(O_2/N_2)_{Diff.}$ つまり、酸素と窒素の超ミクロ孔内での拡散速度の差がPSA空気分離の要因となっているものと推測される。

結 言

PVAとフェノール樹脂を主成分とする粒状成形体を炭化して製造したMSCを用い、PSA装置による空気分離実験に基づく本MSCのPSA分離能評価を行った。また、酸素、窒素のおおの吸着平衡と吸着速度について検討した結果、

1) 本実験のPSA空気分離では、PVA/フェノール系MSC原料成分として液状メラミン樹脂を含むMSCにおいて、窒素純度が99.99%以上に到達し、本MSCの実用の可能性がきわめて高い。

2) PSA空気分離の操作条件について検討した結果、均圧時間、吸着時間の最適化、吸着装置の大型化により高純度窒素が効率よく生産できる。

3) 本系では、酸素、窒素の平衡吸着量には大きな差がない。これに対し、拡散係数比 $(O_2/N_2)_{Diff.}$ は、27.3

～88.2 と大きな値を示すことから本 MSC の空気分離能は拡散速度差に大きく依存している。
ことが明らかになった。

Nomenclature

C_N	= fraction of nitrogen	[%]
C_o	= fraction of oxygen	[%]
D	= diffusivity	[m ² ·s ⁻¹]
K	= equilibrium constant	[-]
P	= pressure	[Pa]
q_E	= amount adsorbed at equilibrium	[kg·kg ⁻¹]
q_∞	= amount adsorbed at saturation	[kg·kg ⁻¹]
r	= particle size of adsorbent	[m]
T	= temperature	[K]

Literature cited

- 1) Chihara, K., M. Suzuki and K. Kawazoe: *AIChEJ.*, **24**, 237 (1978)
- 2) Hasatani, M., F. Watanabe and C. Marumo: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 79 (1988)
- 3) Japanese Laid-Open Patent Application No. 45914 (1984)
- 4) Kawazoe, K., T. Kawai, Y. Eguchi and K. Itoga: *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 158 (1974)
- 5) Kawazoe, K., V.A. Astakov, T. Kawai and Y. Eguchi: *Kagaku Kogaku*, **35**, 1006 (1971)
- 6) Kitagawa, H. and N. Yuki: *Nenryo Kyokaishi*, **60**, 859 (1981)
- 7) idem: *Nihon Kagaku Kaishi* 1894 (1980)
- 8) Marumo, C., E. Hayata, N. Shiomi, F. Watanabe and M. Hasatani: Abstracts of International Symp. on Adsorption, 153 (1988)
- 9) Moore, S.V. and D.L. Trimm: *Carbon*, **3**, 59 (1965)
- 10) Watanabe, F. and M. Hasatani: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 685 (1982)
- 11) Watanabe, F., M. Hasatani, N. Kamiya, T. Kato and C. Marumo: *ibid.*, **11**, 481 (1985)
- 12) Watanabe, F., N. Kamiya and M. Hasatani: *ibid.*, **10**, 574 (1984)

Air Separation Characteristics of Granular Molecular Sieving Carbon Produced from PVA/Phenolic Resin

Chisato Marumo, Niro Shiomi and Eiji Hayata

Kanebo, Ltd., Osaka 534

Fujio Watanabe and Masanobu Hasatani

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464-01

Key Words : Adsorption, Adsorption Isotherm, Nitrogen, Separation, Molecular Sieving Carbon, Pressure Swing Adsorption, Diffusivity, Adsorption Equilibrium

The object of this study is to examine the feasibility of producing granular molecular sieving carbon (MSC) from polyvinyl alcohol (PVA)/phenolic resin and the possibility of its practical use for air separation by a pressure swing adsorption (PSA) method. In the present work, laboratory-scale air separation experiments with a PSA apparatus were carried out. As the basic property of MSC, the diffusivity ratio of oxygen and nitrogen was estimated from experimental data of adsorption equilibrium and adsorption rate in a single-component system. From these experiments, the following results were obtained. 1) The fraction of nitrogen in product gas obtained in PSA air separation using granular MSC was more than 99.99%, and the possibility of industrial use of this MSC is strongly suggested. 2) In PSA air separation, the purification of nitrogen was promoted by choosing the most suitable length for pressure equalization and adsorption, and by enlarging the PSA apparatus. 3) Since no significant difference in amount of oxygen and nitrogen adsorbed at equilibrium was found, the separation properties of the granular MSC in this work is suggested to be due to the difference in diffusion rate between oxygen and nitrogen.