破過前のゼオライト充てん層を通過する微量な水分質量の MRI 計測

小川 邦康^{*1}, 稲垣 洋介^{*2}

MRI measurement of a small amount of water which passes a zeolite packed column before a breakthrough

Kuniyasu OGAWA^{*1} and Yosuke INAGAKI^{*2}^{*1, *2} Department of Mechanical Engineering, Keio University
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522, Japan

Received 12 June 2016

Abstract

In order to clarify the mechanism by which water adheres to the oxygen discharge side of the zeolite packed column composing a compact adsorption-type oxygen concentrator, the mass of a small amount of water absorbing to the column was measured by MRI (Magnetic Resonance Imaging). The zeolite particles used were Li-X type molecular sieve OXYSIV-700. The result of the MRI measurement showed that the mass of water adhering to the oxygen discharge side of the zeolite packed column increased almost linearly with the operating time of the oxygen concentrator. The experimental equipment comprised a thin zeolite packed column (inside diameter 8 mm, length 200 mm) and a thick zeolite packed column (inside diameter 30 mm, length 80 mm) connected in series. Even if the zeolite packed column had not reached the breakthrough point, water vapor contained in the gas passed through the thin zeolite packed column in the upper stream, and adhered to the thick zeolite packed column placed downstream. The amount of water absorbing to the thick zeolite packed column was about 1/150 as compared with that adsorbed to the thin zeolite packed column. This research showed clearly that the water adhering to the oxygen discharge side of a zeolite packed column is the water which passed through the column and reached the oxygen discharge side.

Key words : Water measurement, Zeolite packed column, Magnetic resonance imaging, Compact adsorption-type oxygen concentrator, Before breakthrough

1. 緒 言

吸着式小型酸素濃縮器は空気を原料として 90% 以上の高濃度酸素を製造できる。濃縮器は窒素を吸着するゼオライト粒子を充てんした充てん層を二つ持つ。充てん層に加圧空気を供給すると窒素が吸着され、酸素を分離することができる。窒素が吸着した充てん層を大気圧に戻せば、窒素が脱離して再び吸着能力が回復する。このような濃縮器の加圧・減圧操作を PSA (Pressure Swing Adsorption) 操作と呼ぶ。二つの充てん層の一方を加圧し、他方は減圧する操作を交互に繰り返せば、濃縮器は高濃度酸素を連続的に排出できる (Sircar et al., 1995, Sircar and Hanley 1999) (Yang, 1987)。

家庭用の小型酸素濃縮器には低価格化のために空気吸入口に乾燥機が付いておらず、空気供給時には空気に含まれた水も一緒にゼオライト充てん層に供給される。ゼオライトに吸着する強さは水 > 窒素 > 酸素の順に強く、特に水は著しく強い。このため、空気と共にゼオライト充てん層に送られた水は空気供給側のゼオライトに吸着する。ゼオライトに水が吸着すると、窒素吸着能力が低下し、排出酸素濃度が低下する。排出酸素濃度の低下が生じないようにするには、ゼオライト充てん層の吸着水分量を長時間に渡って低く維持する必要がある。しかし、実際には、濃縮器を長時間稼働させると、ゼオライト充てん層の空気供給側と酸素濃縮側の両端に多量の水が吸

着する。特に酸素濃縮側の水分吸着領域は運転時間とともに中央部に向かって拡大していく。この拡大が排出酸素濃度を低下させる主な原因である。

しかし、ゼオライト充てん層の酸素濃縮側に水が付着する原因が分かっていない。空気供給時に空気に含まれた水は空気供給側のゼオライトに吸着するために、酸素濃縮側には湿った空気が直接入る経路がない。水はゼオライト充てん層を一度通過しないと酸素濃縮側に到達することができないために酸素濃縮側に水が入り込む経路が特定できていないのである。この疑問に対し、著者らは「充てん層内をガスが通過する際、破過前であるにも関わらず、微量の水が通過し、もう一方の充てん層の酸素濃縮側に水が吸着する」と考えた。この考えを実証するためにはゼオライト充てん層を通過する微量の水分量を計測する必要がある。

微量の水分を計測する方法としてカールフィッシャー水分計がある。この水分計を用いる際には、ゼオライトを充てん層から取り出して 400°C の加熱炉に入れる必要があり、水分吸着量を時系列的に計測することはできない。また、質量の増減を電子秤で測る方法では水以外のガスの吸着・脱着による質量の増減が大きく、微量の水のみの質量を再現性良く抽出することは困難である。

そこで、本研究では微量の水分量を計測する手法として MRI (Magnetic Resonance Imaging) を用いる。MRI で一段目の細いゼオライト充てん層を通過し、二段目の太い充てん層に吸着した水分量を計測する。本論文では、MRI を用いた微量の水分量の計測法と、破過前の充てん層を通過する水分質量を示す。さらに、吸着した水分質量の計測結果を基に PSA 操作時に充てん層の酸素濃縮側に水分が付着する機構を示す。

2. ゼオライト充てん層と PSA 行程

2・1 ゼオライト充てん層の形状と構造

用いたゼオライトは Li-X 型のモレキュラーシーブ OXYSIV-700 (ユニオン昭和株式会社) である。ゼオライト粒子の写真を図 1 (a) に示す。粒子の直径は $0.4\sim 0.5\text{ mm}$ 、真密度は 1200 kg/m^3 である。

ゼオライトを充てんした層内の空隙寸法を水銀圧入法 (細孔分布計測装置オートポア 9520 形、マイクロメリティックス) で計測した。計測結果を図 1 (b) に示す。この結果から細孔分布には二つのピークが存在することが分かる。一つ目のピークはゼオライト粒子同士の間のできる隙間の平均直径であり、それは $163\text{ }\mu\text{m}$ である。二つ目のピークはゼオライト粒子の表面にある細孔の平均直径であり、それは $0.41\text{ }\mu\text{m}$ である。ゼオライト粒子は多孔質であり、粒子の表面や内部にはガスを導入するための細孔が多数ある。

ゼオライト充てん層は内径 33 mm のアクリル円筒容器内にゼオライト粒子を詰めて製作した。図 2 に示すように、充てん層の入口・出口部には長さ 7 mm のガス整流部がある。整流部はバネでゼオライト側に押されており、これによってゼオライト粒子は動かぬように固定されている。ゼオライト充てん部の長さは 160 mm である。ゼオライト充てん層の見かけの密度は約 600 kg/m^3 である。

Fig. 1 (a) Photograph of the Li-X zeolite particles used in this work. (b) The micro-size pore distribution on the zeolite particle surface measured by mercury porosimetry.

2・2 PSA 行程

PSA 行程は4つの行程で構成される。以下に各行程でのガスの動きを説明する。バルブの開閉は図2の右表を参照されたい。本実験では供給空気を予めバブラーに通し、供給する空気に含まれる水分量を増加させてから充てん層に供給した。この方法で水分吸着の加速試験を行った。

行程①：二つの充てん層 A, B は始め大気圧の状態にある。V2 を開けて充てん層 A に加湿空気を供給する。充てん層 A の内部圧力はゲージ圧で 130 kPa まで徐々に上昇する。流入した窒素と水のほとんどは充てん層 A 内の空気供給側の入口から中央部で吸着する。一方、残った酸素は下流に流れて酸素排出側で酸素濃度が上昇する。充てん層 A の圧力がゲージ圧で 30 kPa 以上になると CV を通して高濃度酸素の一部が酸素タンクに移動して排出される。残りの高濃度酸素は TV を通して充てん層 B に移動する。この行程の継続時間は約 4 秒間である。

行程②：V6 が開き、充てん層 A 内にある高圧の高濃度酸素が充てん層 B に移動する。この行程の操作時間は約 0.25 秒間である。

行程③：充てん層 A の空気供給側にある高濃度窒素を充てん層 B に V5 を開けて移動させる。この行程の操作時間は約 0.25 秒間である。この行程によって充てん層 B 内の圧力が上昇し、コンプレッサーの消費動力が減少する。

行程④：V1 が開き、充てん層 A を大気に開放して窒素を脱着させ、排出する。これと同時に、充てん層 B には V3 を通して加湿空気を供給する。充てん層 B では、行程①と同様に、窒素と水の吸着と酸素濃度の上昇が起きる。ただし、高濃度酸素の一部は TV を通して充てん層 A に移動する。これによって充てん層 A の窒素を外部に排出させる。この行程の操作時間は約 4 秒間である。

Fig. 2 The construction of the compact adsorption-type oxygen concentrator.

Fig. 3 Time change of the pressure of the zeolite packs A and B which constitute the compact adsorption-type oxygen concentrator.

以降の行程では、充てん層 A と B を読み替えて、上述の行程②～④を繰り返す。

ゼオライト充てん層 A, B の出口に 2 つの圧力計 (ISE40-01-22-M-X5, SMC) が設置されている。圧力計からの出力値はデータロガー (midi LOGGER GL220, グラフテック) で取得し、0.25 秒間隔で記録した。計測された圧力 P の典型例を図 3 に示す。本装置での PSA 操作の周期は約 9 秒であった。また、行程③の終了時に充てん層内の圧力はほぼ大気圧となり、行程④での脱着操作は短時間のうちに終了することが分かる。

3. 微量水分量を計測するための MRI 計測法

ゼオライトは大気圧下でゼオライトの質量の約 1 wt% に相当する窒素を吸着する。窒素の脱着・吸着によるゼオライト充てん層の質量変化が大きいためゼオライトに吸着した微量の水分量をゼオライト充てん層の質量の増減から算出しても、適切に求められない。そこで、本研究ではゼオライトが吸着した微量の水分量を計測する手法として MRI を用いた。本研究で用いた MRI 装置と微量の水分量を計測するための計測シーケンスを示す。

3・1 MRI 計測装置

本研究で用いた MRI 計測装置の構成を図 4 に示す。永久磁石は静磁場強度が 1 T、磁石間隔が 110 mm の磁石 (株式会社 NEOMAX エンジニアリング製) である。変調・復調器、アンプ、パルス制御装置などを構成する送受信機は株式会社エム・アール・テクノロジーによって設計・製作された。

核磁化の励起と NMR 信号の検出器として RF プロブが磁石の中に挿入されている。ゼオライト充てん層は RF プロブの中に挿入して MRI 計測を行う。RF プロブは内径 50 mm、長さが 120 mm のソレノイドコイルを用いた 3C 形のタンクサーキットで構成した。RF プロブはゼオライト充てん層を高感度で計測することを目的として当研究室で設計・製作された。本計測ではこれらを組み合わせた MRI 計測装置を用いてゼオライト充てん層に付着した微量水分量を計測した。

Fig. 4 Schematic block diagram of the MRI measurement system.

3・2 MRI 計測シーケンスと計測パラメータ

ゼオライトに飽和水蒸気濃度の空気を供給して加湿すると、10 分間程度でゼオライトに吸着した水分質量は 20 wt% 程度になる。水分が吸着したゼオライト (室温) を MRI 計測装置で計測すると、 T_1 緩和時定数は 14~350 ms, CPMG 法で計測した T_2 緩和時定数は 3~4 ms であった。液体の水を多く含む試料の T_2 緩和時定数は 100 ms 以上であるが、ゼオライトに吸着した水では T_2 緩和時定数が非常に短くなる。

T_2 緩和時定数が 0.1 ms 程度の試料に適応した代表的な計測法として SPI 法(Prado et al., 1999)がある。しかし、SPI 法は信号強度が静磁場不均一性に強く依存して変化するため、スピンエコー法に比べて水分量を定量的に再現性良く計測することが困難である。そこで、本研究ではスピンエコー法を用いた。その際、信号強度を大きく取得するために 90 度励起パルスからエコー信号を取得するまでのエコー時間 TE を T_2 緩和時定数と同程度まで短くする必要がある。

そこで、エコー時間 TE を短くするために、スライス選択励起をせず、投影画像を取得することとした。これによりスライス選択励起に必要な 1 ms の時間を 40 μ s に短縮できた。さらに、Phase 方向と Readout 方向の勾配磁場強度を増加させ、エコー取得時の AD 変換機のサンプリング周期を 10 μ s とした。この結果、エコー時間 TE を 3.5 ms まで短縮することができた。

以上をまとめると MRI 計測で用いたシーケンスとパラメータは以下の通りである。計測シーケンスは単純スピンエコー法を用いた。MR 画像は Readout 方向を充てん層の軸方向 (図 2 中の x 軸方向)、Phase 方向を充てん層の半径方向 (図 2 中の y 軸方向) とし、 z 軸方向にはスライス選択をしない投影画像とした。90 度励起パルスの繰り返し時間 TR は 0.5 秒、エコー時間 TE は 3.5 ms とした。MR 画像は 128 $\times$ 128 ピクセル、画像取得範囲は 100 mm $\times$ 100 mm とした。共鳴周波数は 44.10 MHz、ローパスフィルターの周波数幅は ± 40 kHz とした。積算回数は 8 回とし、計測時間は約 8 分 30 秒であった。

3・3 ゼオライトの吸着水分量と MR 画像の信号強度の関係

MR 画像中の信号強度をゼオライトの吸着水分量と関係付ける必要がある。乾燥したゼオライト粒子 (質量 $m_{\text{zeo, dry}}$) を容器に入れて加湿空気を供給し、ゼオライトを振って混ぜながら水分を吸着させた。ゼオライトの質量は電子天秤 (METTLER TOLEDO AB204-S, 分解能は 0.1 mg) で計測した。加湿前後の質量の増加分をゼオライトに吸着した水分質量 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ とみなした。ここでは吸着水分量の質量割合を $m_{\text{H}_2\text{O}} / m_{\text{zeo, dry}}$ と定義する。

容器外側にはシリコンゴム (2 $\times$ 15 $\times$ 5mm³) を貼り付けて信号強度の標準試料とした。ゼオライトを充てんした容器を RF プローブに挿入し、MR 画像を取得した。得られた MR 画像中のゼオライト領域内の信号強度を S_{zeo} 、シリコンゴム領域内の信号強度を S_{silicon} として、規格化した信号強度 $S_{\text{zeo}} / S_{\text{silicon}}$ を求めた。MR 画像から信号強度を算出する際にはノイズ信号強度を引いた。吸着水分量の質量割合 $m_{\text{H}_2\text{O}} / m_{\text{zeo, dry}}$ と規格化した信号強度 $S_{\text{zeo}} / S_{\text{silicon}}$ の関係を図 5 に示す。

Fig. 5 Relationship between signal intensity of MR image of water and weight ratio of adsorbed water on zeolite particles.

両者の関係はおおよそ線形関係にあるが、直線からは少しずれる。その理由は、本計測では $T_1 < TR$, $T_2 \approx TE$ の関係にあり、 T_1 と T_2 が吸着水分量に依存して長短するためである。このデータを基に校正曲線を作成して信号強度を吸着水分量の質量割合に換算した。複数回の計測を行った結果、吸着水分量の質量割合と規格化した信号強度の計測の不確かさは $\pm 12\%$ であった。

3・4 ポリウレタン製チューブを用いた際のゼオライト充てん層内の吸着水分量の空間分布

小型酸素濃縮器（医器研製、研究用の特注装置）を稼働させてゼオライト充てん層を MRI 計測した。作動条件は空気供給流量 Q_{Air} を 3.75 L/min、酸素排出流量 Q_{O_2} を 0.34 L/min とし、濃縮器のガス配管はすべてポリウレタン製チューブで構成した。典型例として 18 日目に MRI 計測した結果を図 6 に示す。

図(a)には計測した充てん層の位置を、図(b)には MR 画像を、図(c)には図 5 の校正曲線を基にして換算した吸着水分量の質量割合を示した。図(b)の MR 画像では信号強度が強い領域を白色で、弱い領域を黒で示した。これらの図から空気供給側と酸素排出側の両端に 22~23 wt% の水分が吸着し、充てん層の中央部にはほとんど水が付着していないことが分かる。さらに、吸着水分量の空間分布は y 軸方向にはほぼ一様で、x 軸方向に一次元的であることが分かる。

充てん層を時系列で計測すると、空気供給側に吸着した水の領域の先端は数日の内に $x = 10 \sim 15 \text{ mm}$ に達し、その位置で止まってそれ以上伸長しない。これは窒素を脱着・排気させる行程で水も同時に脱着・排気されており、空気供給時に付着する水と、脱着・排気する水がバランスするためである。

一方、酸素排出側に吸着した水の領域は時間の経過とともに中央部に線形的に伸長する。二か月間に渡る計測をした結果、酸素排出側の吸着水分領域が中央部まで伸長することで、ゼオライト充てん層の窒素吸着能力が低下し、排出酸素濃度が 70% 以下になることが分かった。

Fig. 6 (a) The form of the used zeolite pack. (b) The MR images obtained 18 days after starting the PSA operation. (c) The spatial distribution of the weight ratio of water absorbed on the zeolite particles.

4. ステンレス製チューブを用いた際のゼオライト充てん層内に吸着する水分量の計測

4・1 ゼオライト充てん層内の吸着水分量の空間分布

ゼオライト充てん層の酸素排出側の配管をすべてステンレス製チューブで構成し、3.4 節の作動条件と同様の条件で酸素濃縮器を稼働させた。典型例として 18 日間稼働させて MRI 計測した結果を図 7 に示す。図(b)に MR 画像を、図(c)に吸着水分量の質量割合を示した。

図からゼオライト充てん層の空気供給側と酸素排出側の両側に吸着した水分が存在することが分かる。空気供給側に付着した水分量は図 6 のポリウレタン製チューブを用いた場合とほぼ等しい。一方、酸素排出側に吸着した水分量は、図 6 に比較して、とても少ない。図 6 と図 7 の比較から、以下のことが言える。

ポリウレタン製チューブで配管をした場合、チューブ周囲に存在する室内の空気に含まれる水分が厚さ 1 mm 弱のポリウレタン製チューブを透過して酸素排出側の配管内に入り込む。この配管内に入り込んだ水が酸素排出側のゼオライト充てん層に吸着して、吸着水分領域が伸長していく。ポリウレタン製チューブを用いた場合に酸素排出側に吸着水分領域ができる主な原因はポリウレタンチューブを透過する水である。

Fig. 7 (a) The form of the used zeolite pack. (b) The MR images obtained 18 days after starting the PSA operation. (c) The spatial distribution of the weight ratio of water absorbed on the zeolite particles.

4・2 ゼオライト充てん層の酸素排出側に吸着した水分の時間変化

ゼオライト充てん層の酸素排出側の配管をすべてステンレス製チューブで構成しても少量ではあるがゼオライト充てん層の酸素排出側に水分の吸着が見られる。

PSA 操作を開始してから稼働時間 $t = 4104, 8575, 17230, 21642, 26616$ 分で MRI 計測を行った。得られた MR 画像を基にして各時間での酸素排出側に吸着した水分質量の総量 $m_{H_2O, abs}$ を算出した。その結果を図 7 (d) の縦軸に示す。横軸は片側の充てん層の酸素排出側から流入する酸素の総量 $V_{O_2, total}$ であり、それは以下に示す方法によって充てん層 A から B に移動する酸素流量 $Q_{O_2, AB}$ (図 7 (d) の右図参照) を推算し、稼働時間 t を掛けて算出した。

ここで表現する酸素流量 $Q_{O_2, AB}$ は充てん層 A が高圧側の時に、低圧側の充てん層 B に酸素排出側から流入する、半サイクルの間で時間平均された酸素流量を示している。その値は充てん層 A, B の圧力が逆転して、酸素の流れの方向が逆転した時の酸素流量 $Q_{O_2, BA}$ と同じ値である。両者のガスの流れは逆方向であるが、両者が相殺して移動する酸素流量がゼロになるとは考えることは正しくない。酸素流量 $Q_{O_2, AB}$ を見積もる理由は、低圧側の充てん層に酸素排出側から流入する酸素流量を求めたいからである。

前述の 3.4 節に記載したように、酸素濃縮器のコンプレッサーがゼオライト充てん層に吐出している空気供給流量 Q_{Air} は 3.75 L/min (装置付属の流量計による計測値) と設定しており、片側の充てん層 A に供給される流量 $Q_{Air, A}$ は半分の 1.875 L/min である。この空気のうち、酸素濃度を 21 % とすると、充てん層 A から排出される酸素

流量 $Q_{O_2, A, out}$ は 0.394 L/min である。一方、酸素タンクから排出される酸素排出流量 Q_{O_2} は 0.34 L/min (装置付属の流量計による計測値) と設定しており、片側の充てん層 A の CV を通って排出される酸素排出流量 $Q_{O_2, CV, A}$ は 0.17 L/min である。酸素流量の差 ($Q_{O_2, A, out} - Q_{O_2, CV, A} = 0.224$ L/min) が行程① (実質は④, 混乱を避けるために①と表記) と②で V6 と TV を通って充てん層 A から B に移行する酸素流量 $Q_{O_2, AB}$ と、行程③と④によって充てん層 A を脱着する際に排出される酸素流量 $Q_{O_2, A, des}$ の二つに分かれる。ここで表現する酸素流量 $Q_{O_2, A, des}$ は充てん層 A の中で分離された酸素流量 $Q_{O_2, A, out}$ のうちの一部であって、次の半サイクルで充てん層 B が高圧側になった際に V6 と TV を通って充てん層 A に流入してくる酸素流量を含んでいない。酸素流量 $Q_{O_2, AB}$ と酸素流量 $Q_{O_2, A, des}$ の比は計測が難しく、不明である。

そこで、酸素排出側に取り付けられた圧力計の計測値を基に両者の比を概算する。図 3 の圧力の時間変化を見ると、充てん層の圧力が行程②と③によって低下し、大気圧近くまで戻るのに要する時間は 0.5~0.7 秒程度である。行程②と③の操作時間は両者とも 0.25 秒であるから、二つの操作でおおよそ同じ流量のガスが流れると考えられる。そこで、酸素流量 $Q_{O_2, AB}$ と $Q_{O_2, A, des}$ が等しいと仮定し、 $Q_{O_2, AB} = Q_{O_2, A, des} = 0.112$ L/min とする。さらに酸素の総量 $V_{O_2, total}$ は酸素流量 $Q_{O_2, AB}$ と稼働時間 t の積とした。図 7 (d) には、上記のようにして求めた $V_{O_2, total}$ と $m_{H_2O, abs}$ の関係をプロットした。酸素排出側に吸着した水分質量の総量 $m_{H_2O, abs}$ (プロット点) は酸素排出側に流入する酸素の総量 $V_{O_2, total}$ の増加とともに線形的に増加していくことが分かる。

図 7 (d) の結果は、バブラーによって水が常に供給される空気供給側とは反対側のゼオライト充てん層の酸素排出側にも水が継続的に供給されていることを示している。しかし、配管はステンレス製配管で構成されており、ステンレス管を水が透過しているとは考え難い。また、酸素タンクから CV を通して空気が逆流することも考え難い。これらの考えから、酸素排出側に水が達するにはゼオライト充てん層を通過するしかない。そこで、次に酸素排出側に水分を供給する源を特定するための実験を行った。

Fig. 7 (d) The total oxygen gas volume which flows into another zeolite pack vs weight of water absorbed on the zeolite particles at the oxygen discharge side.

5. 透過する水分量の計測法と計測結果

ゼオライト充てん層が破過する前であっても、ガス流に乗って微量の水分が吸着されずに充てん層を透過する可能性がある。ゼオライト充てん層内のガス流速が速いと微量の水が通り抜け、流速が遅くなると充てん層に水が吸着する。我々はこのように考え、上流に内径が細い充てん層を、下流に太い充てん層を直列に接続して、下流の低流速側の充てん層に付着する水分質量を MRI で計測すれば、高速側の充てん層を透過する微量の水分量を定量化できると考えた。以下に使用した装置と計測法および計測結果を示す。

5・1 異なる内径の充てん層を直列に接続した装置

本研究で用いた装置の概略図を図 8 に示した。装置は、高流速でガスを流すために内径 8 mm (外径 40 mm, 長さ 200 mm) の円筒形アクリル容器と、低流速でガスを流すための内径 30 mm (外径 40 mm, 長さ 80 mm) の

円筒形ガラス容器の二つから構成される。両容器内部には前述のゼオライト（モレキュラーシーブ OXYSIV-700）を充てんした。以下では、二つの充てん層をそれぞれ「細い充てん層」と「太い充てん層」と呼ぶ。内径から計算される両層内を通過するガス流速の比は 14 : 1 である。

細い充てん層に詰められたゼオライトの質量は約 5.5～5.8 g, 太い充てん層のそれは約 8.5～15.2 g であった。充てんしたゼオライトの質量に範囲があるのは実験ごとに新品のゼオライトに入れ替えたため、封入質量がばらついたためである。実験中の二つの充てん層は室温（22℃）にあった。

ゼオライト充てん層に流すガスはアルゴンを用いた。アルゴンガスは室温のバブラーを通して加湿される。アルゴンガスはバブラー直後のニードルバルブを通して二つの充てん層を通過し、出口に取り付けた流量計でガス流量を計測した。アルゴンガスの流量はニードルバルブの絞り量で調整した。

細い充てん層の入口・出口に 2 つの圧力計（ISE40-01-22-M-X5, SMC）を設置した。実験中のバブラー内のガス圧は 260 kPa(Gauge)に維持し、バブラー内の水の温度は室温（22℃）に維持した。バブラー内の圧力と温度を一定に保つことで細い充てん層に供給するアルゴンガスに含まれる水蒸気濃度を常に一定に保った。

太い充てん層に吸着した水分量は、電子天秤（METTLER TOLEDO AB204-S. 分解能は 0.1 mg）による実験前後の質量増加量から算出する方法と、MRI 計測により得た MR 画像から校正曲線を経て水分質量に換算する方法の二つから求めた。

本実験でアルゴンガスを用いた理由は、アルゴンガスは常温のゼオライトにほとんど吸着しないために、アルゴンガスの吸着質量が微量の水分質量の計測に及ぼす影響を最小限に抑えることができるためである。試験的に、窒素ガスを用いて同様の計測を行ったが、ゼオライトに吸着する窒素の質量が大きく、さらに、室内の気圧の変動によって窒素の吸着量が増減し、太い充てん層に吸着した僅かな水分の質量を再現性良く計測することができなかった。この結果から本研究ではアルゴンガスを用いた。

配管を透過して水分が配管内部に入り込むことを防ぐために配管はすべてステンレス製チューブを用いた。さらに、細い充てん層の亚克力容器を透過する水分の有無を検証するために、細い充てん層を円筒容器（内径 54 mm, 外径 62 mm）の中に入れ、隙間にシリカゲルを詰めて容器内に乾燥窒素ガスを流した。その状態で水分吸着量の計測を行った。また、覆いを取り外した状態でも水分吸着量を計測した。しかし、両者の結果に有意な相違は見られたなかった。この結果から、細い充てん層の亚克力容器を通して外部から水分が透過することはないと言える。

Fig. 8 Schematic of the experimental apparatus for MRI measurement of small amount of water which passes through the thin zeolite packed column before a breakthrough.

5・2 実験手順

図 8 の装置を用いて行った実験手順を以下に示す。

- (1) ゼオライト充てん層の実験前処理 ゼオライトに吸着している窒素を脱着させるために、ボンベから出たアルゴンガスはバブラーを通さずに無加湿の状態で細い充てん層と太い充てん層の両方に流した。流した時

間は 20～30 分間であった。容器の質量変化の計測から、この程度の時間が経過すれば質量変化は電子天秤の計測分解能を下回り、窒素は十分にゼオライトから脱着したとみなせる。

その後、二つの充てん層の開閉バルブを閉めて、開閉バルブを付けたままガスラインから二つの充てん層を外した。開閉バルブを付けたまま充てん層の初期の質量を電子天秤で計測した。計測後は二つの充てん層をガスラインに戻した。

- (2) ガス透過実験 ガス流量はニードルバルブの絞り量を調整することで予め 0.1～4.6 L/min の範囲に調整した。流したガス流量は表 1 の通りであった。実験中のガス流量は一定であった。その際に計測された細い充てん層の入口と出口の圧力はそれぞれ 12～139 kPa(Gauge), 1～49 kPa(Gauge)であった。表中には細い充てん層の隙間を通過する際のガス流速も記した。

ガスの積算流量が所定の値 (約 0.03, 0.06, 0.09, 0.16 m³) となったところで計測のためにアルゴンガスを一旦止めた。二つの充てん層に付けられた開閉バルブを閉めて、開閉バルブを付けたままガスラインから二つの充てん層を外した。

- (3) 計測 開閉バルブを付けたまま二つの充てん層の質量を電子秤で計測し、その後、MRI 計測を行った。

計測後は二つの充てん層をガスラインに接続し、(2)に戻ってアルゴンガスを流した。ガスの積算流量が所定の値に達するまでガスを流し、(3)の計測を行った。これを繰り返した。

Table 1 Experimental flow conditions.

Q_{Ar} [L/min]	P_{in} [kPa]	P_{out} [kPa]	$v_{Ar, thin}$ [m/s]
4.6	139	49	2.26
3.6	120	31	1.94
1.6	104	16	0.95
0.50	12	1	0.44
0.25	12	1	0.22
0.10	-	-	0.095

5・3 通過水分質量の計測結果

アルゴンガス流量 Q_{Ar} が 0.50 L/min で、積算流量 $V_{Ar, total} (= Q_{Ar} \times \text{経過時間 } t)$ が 0.0276, 0.0552, 0.0828, 0.1656 m³ となった時の計測結果を図 9 に示す。図(a)には細い充てん層の MR 画像を、図(b)に電子秤によって計測した細い充てん層の質量増加量 $m_{H_2O, weight}$ を、図(c)に電子秤によって計測した太い充てん層の質量増加量 $m_{H_2O, weight}$ を、図(d)に MR 画像から計測した太い充てん層に付着した水分質量 $m_{H_2O, MRI}$ を示した。

図(a)に示した MR 画像は一度で計測できる範囲を超えた場合は位置をずらして複数回に分けて取得した。積算流量が増加するに従い、水分が吸着している領域 (白い領域) が下流に伸長していく様子が分かる。さらに、本実験で行った最大の積算流量 ($V_{Ar, total} = 0.1656$ m³) であってもゼオライト充てん層は破過していない。破過していない下流領域の信号強度はノイズレベルに等しく、水分の吸着は確認できなかった。

図(b)に示した細い充てん層の質量増加量 $m_{H_2O, weight}$ は積算流量に対してほぼ線形的に増加している。この傾向は図(a)の MR 画像の結果と良く一致している。これに対し、図(c)に示した太い充てん層の質量増加量 $m_{H_2O, weight}$ は積算流量が増加しても線形的に増加しない。他の流量条件の実験でも同様に線形的に増加せず、場合によっては水分質量の増加が見られない結果もあった。この結果から、電子秤による質量増加分から吸着した水分質量を算出する方法ではゼオライト充てん層の微量な水分質量を適切に、再現性良く計測することは難しいと言える。

図(d)には、太い充てん層の上流側で計測された MR 画像と、MR 画像の信号強度から校正曲線を経て換算した太い充てん層に付着した水分質量 $m_{H_2O, MRI}$ を示した。MR 画像から信号強度を算出する際にはノイズ信号強度を除いてから校正曲線を適用した。この図から、細い充てん層を透過し、太い充てん層に付着する水分質量が積算流量に対して線形的に増加することが分かる。図(b)の細い充てん層の水分量も線形的に増加していることから、MR 計測によって太い充てん層に付着した微量の水分量を適切に計測できていると言える。また、太い充て

ん層に吸着する水分量は細い充てん層のそれに比較して約 150 分の 1 と非常に小さいことが分かった。同一条件で計測した水分質量から計測のばらつきを評価した。その結果、ばらつきは 0.34 mg であった。

ガス流量を変えた際の太い充てん層に吸着する水分質量を図 10 に示す。流量が 0.10 ～ 4.6 L/min の時、細い充てん層内の隙間を流れる流速 $V_{Ar, thin}$ に換算（空隙率を 0.35, 層内圧力によるガス圧縮を考慮）すると 0.095 ～ 2.26 m/s に対応する。実験を行ったガス流速の範囲では、低流速である方が吸着する水分質量が僅かに大きく、高流速である方が吸着する水分質量は僅かに小さくなる傾向がみられた。しかし、その差はあまり大きくない。

吸着する水分質量がガス流速に対して強く依存しないことから全てのデータを基にして、充てん層を通過する積算流量 $V_{Ar, total}$ と吸着水分質量 $m_{H_2O, MRI}$ の関係式を求めた。その結果、次式となった。

$$m_{H_2O, MRI} = 5.0 \times 10^{-5} V_{Ar, total} \quad [mg] \quad (1)$$

この関係式を図 10 に直線で示した。

Fig. 9 (a) The MR images of the thin zeolite pack obtained 55.2, 110, 166, 331 minutes.

Fig. 9 (b) The mass of water absorbed on the zeolite particles in the thin zeolite pack measured by electronic balance.

(c) The mass of water absorbed on the zeolite particles in the thick zeolite pack measured by electronic balance.

Fig. 9 (d) The mass of water absorbed on the zeolite particles in the thick zeolite pack measured by MRI.

Fig. 10 The mass of water absorbed on the zeolite particles in the thick zeolite pack measured by MRI vs gas volume flowing through the zeolite pack.

6. 充てん層の酸素濃縮側に水分が付着する機構

ガスが充てん層を通過する際に微量の水分が透過する結果を基にして、酸素濃縮器が PSA 操作で稼働するとき、ゼオライト充てん層の酸素排出側に水が付着する機構を考える。

式(1)の積算流量 $V_{Ar, total}$ を第 4 章で記載した充てん層 A から B に移行する酸素流量 $Q_{O_2, AB}$ と読み替えて、酸素排出側に吸着した水分質量の総量 $m_{H_2O, abs}$ を計算した。その結果を図 7 (d)中に直線として示した。直線とデータ点を比較すると、直線の方が二倍ほど大きい、両者はほぼ同じ程度であると言える。両者の差の原因は $Q_{O_2, AB}$ の推測値にあると考えている。PSA 操作は間欠的で急峻にガス速度が変化するため、実機を用いて酸素ガス流速を実測することは難しく、それを積算して $Q_{O_2, AB}$ を正確に求めることはできていない。このため、現段階ではその推算精度を向上させることはできない。

以上の結果から、充てん層の酸素濃縮側に水分が付着する機構は次のように考えている。水分を含んだ空気がゼオライト充てん層 A 内を通過する際、ほとんどの水分はゼオライトに吸着する。しかし、ゼオライトが破過前であっても微量の水分が充てん層 A 内を透過して酸素排出側に達する。その後、酸素は酸素タンクともう一方の充てん層 B に移動する酸素へと二つに別れる。分岐した酸素は低流速となって充てん層 B の酸素濃縮側から流入し、酸素中に含まれる微量の水分が充てん層 B の酸素濃縮側に付着する。空気供給が充てん層 B に代わると、同様の機構によって水分が充てん層 A の酸素濃縮側に付着する。PSA 操作を繰り返し行うことによって、二つのゼオライト充てん層 A, B の酸素濃縮側に水分が付着し、その付着水分質量が時間とともに線形的に増加する。

7. 結 言

小型酸素濃縮機のゼオライト充てん層の酸素排出側に水が付着する機構を解明するためにゼオライト (Li-X 型のモレキュラーシーブ OXYSIV-700) に付着した微量の水分質量を MRI により計測した。以下にまとめを記す。

- (1) 上流に細いゼオライト充てん層 (内径 8 mm, 長さ 200 mm) を、下流に太い充てん層 (内径 30 mm, 長さ 80 mm) を直列に接続させて水蒸気を含むアルゴンガスを流したとき、破過前であってもガス中に含まれる水分は細いゼオライト充てん層を透過して太い充てん層に付着する。実験を行った流量の範囲 (0.10~4.6 L/min) で、太い充てん層に吸着した水分質量は細い充てん層のそれに比較して約 150 分の 1 であった。
- (2) 小型酸素濃縮機のゼオライト充てん層の酸素排出側に付着した水は時間に対してほぼ直線的に増加した。ステンレス製チューブで配管した際に充てん層の酸素排出側に付着した水はゼオライト充てん層を透過して酸素排出側に達した水であることが分かった。

謝 辞

本研究は科学研究費補助金 (基盤研究 (B), 課題番号 24300086) の助成を受けた。ここにお礼申し上げる。

References

- Prado, P. J., Balcom, B. J. and Jama, M., Single-point magnetic resonance imaging study of water adsorption in pellets of zeolite 4A, *Journal of Magnetic Resonance*, Vol.137 (1999), pp.59-66.
- Sircar, S., Rao, M. B. and Golden, T. C., Fractionation of air by zeolites. In *adsorption and its applications in industry and environmental protection*, A. Dabrowski Ed, Elsevier: New York, Vol.120, Part1 (1999), pp.395-423.
- Sircar, S. and Hanley, B. F., Production of oxygen enriched air by rapid pressure swing adsorption, *Adsorption*, Vol.1 (1995), p. 313.
- Yang, R. T., *Gas separation by adsorption processes*, Butterworth: Boston, MA (1987).