

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3553568号
(P3553568)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	
B O 1 J 20/20	B O 1 J 20/20	B
B O 1 D 53/02	B O 1 D 53/02	Z
B O 1 J 20/28	B O 1 J 20/28	Z
B O 1 J 20/34	B O 1 J 20/34	A
C O 1 B 21/04	C O 1 B 21/04	G
請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-522695 (P2003-522695)	(73) 特許権者	000231235
(86) (22) 出願日	平成14年8月29日 (2002.8.29)		日本酸素株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2002/008729		東京都港区西新橋1丁目16番7号
(87) 国際公開番号	W02003/018189	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成15年3月6日 (2003.3.6)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成15年7月15日 (2003.7.15)	(74) 代理人	100108578
(31) 優先権主張番号	特願2001-260345 (P2001-260345)		弁理士 高橋 詔男
(32) 優先日	平成13年8月29日 (2001.8.29)	(74) 代理人	100089037
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 渡邊 隆
早期審査対象出願		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 酸素・窒素混合ガスより窒素分離するための吸着剤とそれを用いた窒素製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素の吸着速度定数が $6.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上であり、かつ酸素と窒素の分離比 α (酸素の吸着速度定数 $K(\text{O}_2)$ と窒素の吸着速度定数 $K(\text{N}_2)$ との比 $K(\text{O}_2)/K(\text{N}_2)$) が 3.5 以上であって、吸着速度特性が、酸素平衡吸着量の 95% を吸着するのに要する時間 t_{95} と酸素平衡吸着量の 50% を吸着するのに要する時間 t_{50} との関係で、以下の関係式を満足する分子篩炭素であることを特徴とする酸素・窒素混合ガスより窒素分離するための吸着剤。

$$(t_{95} / t_{50}) < 0.4 (\alpha - 2.4) \quad \text{ただし、} \alpha \geq 3.5$$

【請求項2】

前記分子篩炭素が、熱分解性炭化水素を 600 ~ 770 で化学蒸着 (CVD) により細孔調整処理されてなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の酸素・窒素混合ガスより窒素分離するための吸着剤。

【請求項3】

前記酸素・窒素混合ガスが、空気であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の酸素・窒素混合ガスより窒素分離するための吸着剤。

【請求項4】

請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の吸着剤に、酸素・窒素混合ガスを加圧して接触せしめて窒素を採取する加圧吸着工程と、該吸着工程後の加圧状態にある吸着剤を減圧して吸着された成分を脱着する減圧脱着工程とで1サイクルとしてなる圧力変

動式吸着法による窒素製造方法であって、前記半サイクル時間が45～240秒、好ましくは60～180秒であることを特徴とする窒素製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素と窒素との混合ガス、例えば空気を原料として、圧力変動式吸着法（P S A : P r e s s u r e S w i n g A d s o r p t i o n、以下「P S A法」という。）により、窒素ガスを分離して採取するための吸着剤として、特に優れた分子篩炭素（M o l e c u l a r S i e v i n g C a r b o n、以下「M S C」という。）と、これを用いた窒素製造方法であって、具体的にはP S A法による窒素製造の性能を向上させるための吸着剤として具備すべき分離性能を有するM S C吸着剤と、該好適な分離特性を有するM S C吸着剤を用いたP S A法による窒素製造方法に関する。

10

【0002】

本明細書は、日本国への特許出願（特願2001-260345号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

【背景技術】

【0003】

近年窒素ガスの製造方法として、酸素と窒素の混合ガス、例えば空気（以下、酸素と窒素の混合ガスとして「空気」を例示する。）から酸素を優先的に吸着する吸着剤を使用して、P S A法により高純度の窒素ガスを発生させる方法が広く用いられている。

20

【0004】

これは、P S A法に基づいた吸着による空気からの窒素分離技術であって、原料空気を適当な圧力に加圧して吸着剤層と接触せしめて、加圧下で酸素分を選択的に吸着させ、かつ、一定時間これを保持する加圧吸着工程と、吸着剤が酸素で飽和したらこの吸着剤層への原料空気の供給を停止して吸着工程を終了し、吸着剤層を減圧して大気圧に低下させ、これにより吸着剤に吸着していた酸素分を脱着させて、吸着剤を再生する減圧再生工程とよりなるものである。

【0005】

M S Cとは、文字通り分子篩作用を有する活性炭であり、一般的な活性炭と比べその平均細孔径が小さくかつ細孔分布がシャープであることが特徴である。M S Cはその細孔径と被吸着質の分子径が非常に接近しているため、吸着剤と被吸着質との組み合わせにおいて特定の組み合わせでの吸着速度が遅くなると言う現象を示すとされている。

30

【0006】

例えば、空気のような酸素と窒素の混合ガスから窒素富化ガスを得ようとする場合には、酸素と窒素との分子径の違いにより酸素の吸着速度に対して窒素の吸着速度が大幅に遅くなるようなM S Cが好適である。

【0007】

このような圧力を変化させて吸脱着を行うP S A法は、1分前後の比較的短い時間のサイクルで圧力を変化させることが可能であるため、単位吸着剤当たりの原料空気処理量を大きくとることができる特徴を有する。このため、従来の窒素製造方法として採用されていた深冷空気分離装置による窒素分離方法に比べて、装置構成が大幅に簡略化され、設備設置のための投下価格の面でも優利であるため、小・中規模の窒素ガスの使用企業では、極めて広く用いられて来ている。

40

【0008】

また、M S C吸着剤を使用したP S A法による窒素製造技術での製造プロセスは、主として昇圧工程 - 吸着工程 - 均圧減圧工程 - 減圧工程 - 再生工程 - 均圧加圧工程から構成されている。

【0009】

一方、装置の運転特性については、雑誌「化学装置1983年（昭和58年）第8号 第39頁」等に記載されているように、従来より、多くの検討がなされて来ている（例えば

50

、非特許文献 1 参照)。この間、プロセスの改良、改善により、99.999%に及び高純度窒素の製造が可能になる等の技術の進歩が見られるものの、より安価な窒素ガスの提供や、製造コストの低減化が強く望まれているのが現状である。

【0010】

そして、PSA法における分離処理効率は、分離吸着剤であるMSCの吸着性能及びPSA法のプロセスの如何によるところが大きく、大幅な製造コストの低減にはMSC吸着剤の吸着特性の向上及びPSA法のプロセスの更なる改良が必要不可欠である。

【0011】

PSA法による窒素製造方法でのプロセスの改良については、例えば特開平8-224428号公報に、吸着工程の終了後の均圧工程に先だって、又は均圧工程と同時に、吸着工程時の空気の導入方向と対向方向の向流排出操作を行うことにより、吸着工程で採取する製品窒素の純度を向上せしめることができるとの開示があるが、PSA法の性能としての収率及び生産性の向上は僅かに過ぎない(例えば、特許文献1参照)。

10

【0012】

また、特開平10-192636号公報には、吸着工程が終了した後、吸着剤が充填されている吸着筒の中間箇所から、終了時に筒内に残存する気体を抜き出して、再生工程が終了した別の吸着筒の原料空気導入端より該筒に導入するようにして、ガスを回収することにより、生産性及び収率の両方を向上せしめることができるとしているが、採取する製品窒素中の不純物である酸素濃度が数ppmである超高純度領域での限られた領域における効果であるに過ぎない(例えば、特許文献2参照)。

20

【0013】

一方、MSCの吸着特性については、例えば特開昭59-45914号公報に、PSA法により酸素と窒素とを効率的に分離するためには5mL/g以上の酸素吸着量と20~23以上の酸素/窒素選択性が必要であると開示されている(例えば、特許文献3参照)。しかし、これでは、現在望まれている製造コストの低減化を満足させるには十分ではない。

【0014】

また、特開平3-242649号公報には、細孔の大部分が約4.5ないし8オングストロームの孔径であるようなMSCを出発材料とし、該炭素材料に炭化水素類を2段階の処理方式で熱分解させることにより、吸着特性が改良されたより高い選択性を有するMSC吸着剤が得られると開示されている(例えば、特許文献4参照)。しかしながら、ここで得られたMSC吸着剤については、単に孔径の大半が約4.0オングストロームに狭小化されているとの開示にとどまっているに過ぎない。

30

【0015】

さらに、日本国特許第2623487号の発明には、粒径が0.8~120 μ mの多数の球状粒子が三次元的に不規則に重なり、かつ合体された構造を有し、2.5kgf/cm²の加圧下で単成分吸着を行った際の酸素と窒素との1分後の吸着量の容量比が、3.5~20であるMSC(分子篩炭素)を用いることにより、高純度窒素ガスを低いエネルギー原単位で多量に発生することができるとしている(例えば、特許文献5参照)。そして、MSCとしての好ましい吸着特性についての開示はあるものの、一次粒子が球状であり、酸素平衡吸着量がヤシ殻等の通常用いられている天然原料に比べて大きい球状である特徴を有している特異なMSCに関してのものである。

40

【0016】

また、特開平5-269331号公報には、PSA法の性能は、MSCの酸素/窒素選択性よりも、吸着剤単位容量当たりの酸素吸着量を向上せしめることがより効果的であるとしている(例えば、特許文献6参照)。そして、その単位容量当たりの酸素吸着量として9cc/cc以上の量を持つMSCを使用することにより、従来よりも選択性が15%低くても、同等の性能を引き出させしめることができるとしている。しかしながら、酸素吸着量の向上と引き替えに、選択性が低下されることとなり、それ故、酸素吸着量が増加しているにも拘わらず、PSA法の性能向上は達成されていないのが実状であるという問題

50

があった。

【非特許文献 1】

「化学装置」、1983年(昭和58年)、第8号、p. 39

【特許文献 1】

特開平 8 - 224428 号公報

【特許文献 2】

特開平 10 - 192636 号公報

【特許文献 3】

特開昭 59 - 45914 号公報

【特許文献 4】

特開平 3 - 242649 号公報

【特許文献 5】

特許第 2623487 号

【特許文献 6】

特開平 5 - 269331 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、P S A 法による窒素製造方法において、最適な吸着速度特性を持つ M S C 吸着剤と P S A 法プロセスとを組み合わせることにより、最小の運転コストで窒素を製造し、より一層コンパクト化した窒素製造装置とすることが可能な M S C 吸着剤と P S A 法による窒素製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

上記課題を解決するため、本発明は以下の手段を講ずるものである。

本発明は、酸素の吸着速度定数が $6.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上であり、かつ酸素と窒素の分離比 α (酸素の吸着速度定数 $K(\text{O}_2)$ と窒素の吸着速度定数 $K(\text{N}_2)$ との比 $K(\text{O}_2)/K(\text{N}_2)$) が 3.5 以上であって、吸着速度特性が、酸素平衡吸着量の 95% を吸着するのに要する時間 t_{95} と酸素平衡吸着量の 50% を吸着するのに要する時間 t_{50} との関係で、以下の関係式を満足する分子篩炭素であることを特徴とする酸素・窒素混合ガスより窒素分離するための吸着剤としたものである。

$(t_{95}/t_{50}) < 0.4(\alpha - 2.4)$ ただし、 α 3.5

【0019】

本発明は、前記分子篩炭素が、熱分解性炭化水素を 600 ~ 770 で化学蒸着 (CVD) により細孔調整処理されてなることを特徴とする酸素・窒素混合ガスより窒素分離するための吸着剤としたものである。

【0020】

本発明は、前記酸素・窒素混合ガスが、空気であることを特徴とする酸素・窒素混合ガスより窒素分離するための吸着剤としたものである。

【0021】

本発明は、前記吸着剤に、酸素・窒素混合ガスを加圧して接触せしめて窒素を採取する加圧吸着工程と、該吸着工程後の加圧状態にある吸着剤を減圧して吸着された成分を脱着する減圧脱着工程とで 1 サイクルとしてなる圧力変動式吸着法による窒素製造方法であって、前記半サイクル時間が 45 ~ 240 秒、好ましくは 60 ~ 180 秒であることを特徴とする窒素製造方法としたものである。

【発明の効果】

【0022】

以上説明したように、本発明の酸素・窒素混合ガスより窒素分離するための吸着剤は、酸素の吸着速度定数が $6.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上であり、かつ酸素と窒素の分離比 α が 3.5 以上であって、吸着速度特性が、酸素平衡吸着量の 50% を吸着する時間 t_{50} と酸素

10

20

30

40

50

平衡吸着量の95%を吸着する時間 t_{95} の比(t_{95} / t_{50})との関係で、
(t_{95} / t_{50}) < $0.4 \times (\alpha - 24)$ ただし、 $\alpha \geq 35$
の式を満足する条件を有するMSCであり、そして、これを使用して、酸素と窒素の混合ガスよりPSA式で窒素を分離して製造する方法としたので、窒素ガスの製造における、PSA性能を著しく高めることが可能となり、収率を向上せしめて、経済的に極めて優れた窒素製造方法を提供することとなる。

【0023】

具体的には所定の窒素発生量に対して使用する吸着剤の量を減少せしめることができ、これにより装置コストの節減及び装置規模の縮減小型化を可能にすると共に、動力消費量を低減せしめる等の効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

図1は、本発明の窒素ガス製造方法に用いるPSA式窒素製造装置の一例を示す系統図である。このPSA式窒素製造装置は、吸着剤として分子篩炭素(MSC)を充填した2基の吸着筒A、Bと、原料空気を加圧する空気圧縮機11と、原料空気中の水分を除去するエアドライヤー12と、原料空気を貯蔵する原料空気貯槽13と、製品窒素を貯蔵する製品窒素貯槽14と、吸着筒A、吸着筒Bの工程をそれぞれ切り替えるために開閉する入口弁1a、1b、出口弁2a、2b、排気弁3a、3b、パージ弁4、均圧弁5、6と、ガスの流量を所定流量に調節するための流量調節弁7、8、9、10、15、製品窒素取出用弁16で構成されている。

【0025】

このPSA式窒素製造装置は、加圧工程 - 吸着工程 - 減圧均圧工程 - 大気圧までの減圧工程 - 再生工程 - 加圧均圧工程の6つの工程を順次周期的に切り替えて運転される。これを図2のプロセス説明図を参照して説明する。なお、図2では、図1に図示した各弁の中で開弁状態にある弁及び関連する管路のみを図示している。

【0026】

以下、図2で吸着筒Aを中心にして各工程を説明する。なお、吸着筒A、及び吸着筒Bにはそれぞれ吸着剤としてMSCが充填されている。図2(A)は加圧工程を行っているもので、原料空気は空気圧縮機11で所定の圧力、例えば0.65MPa(ゲージ圧力、以下同様)に加圧され、エアドライヤー12で水分を除去して、原料空気貯槽13に供給される。そして、一旦、該原料空気貯槽13に貯留された加圧原料空気は、流量調節弁7、及び弁1aを通して吸着筒Aに圧力上昇速度が0.26~1.9MPa/minとなるよう調整して供給される。

【0027】

なお、この圧力上昇速度は、加圧均圧工程後の圧力から加圧工程終了時の圧力まで昇圧せしめる圧力差を、この圧力差を昇圧せしめるのに要した時間で徐した値である。

【0028】

この時吸着筒Aの出口弁2a、排気弁3a、パージ弁4、均圧弁5、6等の各弁は、それぞれ閉弁状態に保持されており、原料空気によって吸着筒Aは所定圧力に加圧される。一方の吸着筒Bは、この間、排気弁3bより筒内のガスが放出されている。尚、製品窒素取出用弁16は、通常開弁しており、製品窒素貯槽14内の窒素ガスは、流量調節弁15により調節され、一定流量で常時下流側に供給される。

【0029】

吸着筒Aの圧力が製品窒素貯槽14の圧力以上になると、出口弁2aを開いて、図2(B)に図示する吸着工程に切り替える。そして、入口弁1aを介して吸着筒Aに導入された原料空気中の易吸着成分である酸素をMSC吸着剤に吸着させ、難吸着成分である窒素が出口弁2aを介して導出され製品窒素貯槽14に貯蔵される。この間、この吸着工程の適当な時期にパージ弁4を開き、窒素の一部を流量調節弁8で所定の流量に調節して吸着筒Bに導入し、吸着筒Bのパージ操作を行う。この吸着工程は、通常、吸着筒A内のMSC吸着剤が酸素で飽和し、製品窒素の純度が低下し始める直前まで行われる。

【0030】

吸着工程が終了すると、吸着筒 A の入口弁 1 a 及び出口弁 2 a を閉じて、均圧弁 5、6 を開き、図 2 (C) に図示する均圧工程に切り替える。この均圧工程では、吸着筒 A 内のガスを、流量調節弁 9、10 で所定流量に調節して吸着筒 B に導入する。これにより、吸着工程を終了した吸着筒 A 内の窒素に富むガスは、再生工程が終了した吸着筒 B に回収される。この時、吸着筒 A は減圧均圧工程となり、吸着筒 B は加圧均圧工程となる。

【0031】

均圧工程が終了すると、均圧弁 5、6 を閉じて、排気弁 3 a を開き、図 2 (D) に図示する減圧工程に切り替える。この減圧工程では、吸着筒 A 内のガスを排気弁 3 a から大気に放出し、吸着筒 A 内を大気圧まで減圧する。この間、吸着筒 B では、入口弁 1 b を開いて、加圧工程が行われる。

10

【0032】

続いて、出口弁 2 b を開いて吸着筒 B を吸着工程に切り替えた後に、パージ弁 4 を開いて、吸着筒 A を図 2 (E) に図示する再生工程に切り替える。この再生工程では、吸着筒 A の出口側を流量調節弁 8、パージ弁 4 を介して吸着筒 B と連結し、吸着筒 B より製品窒素の一部を吸着筒 A 内に導入して、窒素で吸着工程で吸着した成分を吸着剤から脱着して吸着筒 A より排出することにより、M S C 吸着剤を再生する。この時、必要に応じて吸着筒 A 内を真空ポンプで減圧排気すると、より効果的である。

【0033】

再生工程が終了すると、排気弁 3 a 及びパージ弁 4 を閉じて、均圧弁 5、6 を開いて、図 2 (F) に図示する如く、吸着筒 A は加圧均圧工程に切り替えられる。そして、吸着工程後の減圧均圧工程にある吸着筒 B 内より、窒素に富むガスが吸着筒 A に回収される。この加圧均圧工程が終了すると、吸着筒 A は図 2 (A) に図示する最初の加圧工程に戻り、以後、上記した各工程に順次切り替えて、この工程サイクルを繰り返して運転される。

20

【0034】

このようにして運転される各工程操作で、加圧工程 - 吸着工程 - 減圧均圧工程との工程を合わせた運転操作時間は、その後の減圧工程 - 再生工程 - 加圧均圧工程との工程を合わせた運転操作時間に等しく、これを、P S A 式窒素製造方法の運転サイクルの半サイクル時間とされ、その半サイクル時間は 90 ~ 135 秒である。

【0035】

本発明は上記した、工程プロセスで行われる P S A 式窒素製造方法に好適な吸着特性を有する M S C 吸着剤を得るため、以下の M S C 吸着剤を調整して作製し、それらの性能を検証した。

30

【0036】

< M S C の調整作製 >

M S C 吸着剤の調整作製を以下の如き仕様諸元で行った。

・原料：ヤシ殻

・基材の作製：原料ヤシ殻を粉砕、造粒、乾留した後、活性化処理を行って基材とした。

・細孔の調整：トルエン、ベンゼン等の熱分解性炭化水素を使用して、これを熱分解せしめて（化学蒸着（C V D））上記基材を細孔調整処理した。そして、使用する熱分解性炭化水素と熱分解処理温度の差異により、以下の 5 種類の細孔調整処理の異なる M S C 吸着剤を作製した。

40

【0037】

（1）熱分解性炭化水素としてトルエンを使用して、熱分解処理温度 600 で細孔調整処理を行って、「M S C - 5」（試料番号、以下同じ）の吸着剤を得た。

【0038】

（2）熱分解性炭化水素としてトルエンを使用して、熱分解処理温度 620 で細孔調整処理を行って、「M S C - 6」の吸着剤を得た。

【0039】

（3）熱分解性炭化水素としてベンゼンを使用して、熱分解処理温度 750 で細孔調整

50

処理を行って、「MSC-8」の吸着剤を得た。

【0040】

(4) 熱分解性炭化水素としてベンゼンを使用して、熱分解処理温度770 で細孔調整処理を行って、「MSC-9」の吸着剤を得た。

【0041】

(5) 熱分解性炭化水素としてベンゼンを使用して、熱分解処理温度730 で細孔調整処理を行って、「MSC-10」の吸着剤を得た。

【0042】

<各種吸着性能の測定>

上記調整作製した5種類のMSC吸着剤、MSC-5、6、8、9、10の吸着性能について、現在市販されているMSC吸着剤、MSC-1、2、3、4の吸着性能と共に測定した。

【0043】

測定した吸着性能は以下の性能についてである。

- ・酸素平衡吸着量 (mL / g)。
- ・酸素と窒素の分離比 α = 酸素の吸着速度定数 $K(O_2)$ / 窒素の吸着速度定数 $K(N_2)$ 。
- ・酸素の平衡吸着量の50%を吸着するのに要する時間 t_{50} と、酸素の平衡吸着量の95%を吸着するのに要する時間 t_{95} との比 t_{95} / t_{50} 。
- ・窒素純度99.9%の製品窒素採取の収率 (%)。
- ・窒素純度99.9%の製品窒素の発生量 (Nm³ / h / トン)。

【0044】

そして、これらの吸着性能の測定は、上記した操作工程の半サイクル時間を90秒、105秒、及び135秒の3通りについて、それぞれ行い、そのうちの最も高い値の性能を表1に表示した。

【0045】

【表1】

10

20

試料	O ₂ 平衡 吸着量 (mL/g)	K(O ₂) (s ⁻¹)	K(N ₂) (s ⁻¹)	α	t ₉₅ /t ₅₀	99.9%N ₂ 収率 (%)	N ₂ 発生量 (Nm ³ /h/t)	半サイクル 時間 (S)
MSC-1	7.9	7.29Ex10 ⁻²	1.87Ex10 ⁻³	39.0	8.8	41.5	174	105
MSC-2	7.9	7.70Ex10 ⁻²	1.99Ex10 ⁻³	38.7	8.7	42.3	169	105
MSC-3	8.0	5.68 ×10 ⁻²	1.32Ex10 ⁻³	43.0	8.6	43.2	163	135
MSC-4	7.9	5.26Ex10 ⁻²	1.30Ex10 ⁻³	40.5	8.6	41.0	146	135
MSC-5	7.8	7.00Ex10 ⁻²	1.65Ex10 ⁻³	42.5	5.8	46.6	203	105
MSC-6	7.9	7.27Ex10 ⁻²	1.88Ex10 ⁻³	38.7	5.0	45.5	213	90
MSC-8	8.0	6.64Ex10 ⁻²	1.52Ex10 ⁻³	43.7	7.2	44.5	205	90
MSC-9	8.2	6.98Ex10 ⁻²	1.90Ex10 ⁻³	36.8	6.4	41.6	194	90
MSC-10	8.0	8.50Ex10 ⁻²	1.93Ex10 ⁻³	44.4	6.2	46.7	211	105

【 0 0 4 6 】

なお、上記した、測定吸着性能のうち、酸素と窒素の分離比 $\alpha = \text{酸素の吸着速度定数 } K(\text{O}_2) / \text{窒素の吸着速度定数 } K(\text{N}_2)$ の、酸素の吸着速度定数 $K(\text{O}_2)$ と窒素の吸着速度定数 $K(\text{N}_2)$ の測定は次のようにして行った。

【 0 0 4 7 】

市販の定容法測定装置（日本ベル（株）社製、商品名「ベルソープ 28」）を使用して、定容積容器中での吸着による圧力の経時変化を測定した。

【0048】

各試料の前処理は、試料約1gを正確に計量し、試料管に収容して真空下30分で100に昇温後これを2時間保持した。

【0049】

測定は、温度約25で、導入圧約200Torr(26.7kPa)で行った。吸着平衡圧はいずれの試料も94~98Torr(12.5~13.1kPa)であり、約100Torr(13.3kPa)以下であった。

【0050】

そして、図3に図示する如く、測定で得られた圧力変化データを基に、経時による圧力変化曲線を作成し、これにLDF吸着速度モデル(Linear Driving Force Modelの略、講談社発行「Adsorption Engineering、第253ページ」参照)から得られる理論圧力変化曲線が、平衡吸着量の50%の吸着量で一致するように吸着速度定数Kの値を決定した。

【0051】

ここで、LDF吸着速度モデル(Linear Driving Force Model)を基にした圧力変化を示す理論式は、次の[数1]で表される。

【0052】

【数1】

$$\frac{P-P_{\infty 2}}{P_0-P_{\infty 2}} = 1 - \left(\frac{P_0-P_{\infty 1}}{P_0-P_{\infty 2}} \right) \left(\frac{1}{\alpha+1} \right) \left(1 - \exp \left[-K \left(\frac{\alpha+1}{\alpha} \right) t \right] \right) \quad (1)$$

$$\text{ただし} \quad \alpha = \frac{V}{WH} \quad H = \frac{q_{\infty 2} - q_{\infty 1}}{P_{\infty 2} - P_{\infty 1}}$$

K:吸着速度定数[S⁻¹]、V:ガス容積[mL]、W:吸着剤量[g]、H:平衡定数

【0053】

これを、図4の吸着等温線・回分式吸着操作線のグラフを参照して説明する。図4のグラフで、横軸に圧力(P)を、縦軸に吸着量(q)を示すものである。該図4で、ある定常状態(圧力P_{∞1}、吸着量q_{∞1})から圧力をP₀に変更した時の、t秒後の圧力P、吸着後の平衡圧力をP_{∞2}、その時の平衡吸着量をq_{∞2}とすると、測定範囲において圧力と吸着量との間にヘンリー(Henry)の法則が成り立つと仮定すると、吸着による圧力の変化は前記[数1]で表せることとなる。

【0054】

<測定結果についての検討・評価>

次に、上記した各MSC試料で、窒素純度99.9%の製品窒素を製造した時の窒素発生量(Nm³/h/トン)と収率(%)の関係を、PSA性能として図5に図示する。なお、それぞれの各試料の図示の値は、前記各半サイクル時間(90秒、105秒、135秒)のうち、最も良い結果を得た半サイクル時間の結果の値を図示した。ただし、MSC-1とMSC-5の各試料については、参考のために前記3つの半サイクル時間についての性能を図示した。

【0055】

図5において、横軸の窒素発生量(Nm³/h/トン)は、時間当たりの窒素発生量を吸着筒1筒に充填したMSC重量で割った値である。

【 0 0 5 6 】

そして、図 5 で明らかなように、良好な吸着性能を示したのは白抜き表示した M S C であり、これらはいずれも本発明で調整作製した M S C - 5、6、8、10 であった。

【 0 0 5 7 】

そこで、上記した、図 5 で良好な吸着性能を示した M S C - 5、6、8、10 についての吸着特性を表 1 を参照して検討してみると、酸素の吸着速度定数 $K(O_2)$ がいずれも、 $6.0 \times 10^{-2} s^{-1}$ 以上であった。このことは、吸着速度が速い吸着剤の方が良好な P S A 吸着性能が得られるものと考えられる。しかし、表 1 において、従来の M S C - 1、M S C - 2 の吸着剤と本発明で調整作製した M S C 吸着剤を比較すると、これらは、酸素の平衡吸着量、酸素の吸着速度定数 $K(O_2)$ 、及び分離比 α の点でほぼ同じ性能を示しているが、図 5 に図示された P S A 性能については、これらに大きな差異が認められ M S C - 6 の性能が著しく優れていることが判明した。このことから、P S A 性能に大きな影響を与えるものとして、従来、重要な因子であると考えられていた、酸素平衡吸着量、酸素の吸着速度定数（吸着速度） $K(O_2)$ 、及び分離比 α 以外にも、P S A 性能に大きな影響を与える因子が存在するものと予想された。

10

【 0 0 5 8 】

図 6 に市販の M S C - 1 の酸素吸着時の経時による圧力変化曲線（●印）と、本発明で調整作製した M S C - 6 の酸素吸着時の経時による圧力変化曲線（×印）とを理論線と共に図示した。

【 0 0 5 9 】

図 6 で明らかなように、上記した高い P S A 性能が得られた本発明で作製した M S C - 6 の吸着剤は、酸素の平衡吸着量の 95% 以上を吸着した状態においても理論線からのズレは小さく、吸着速度は変化していない。これに対して、P S A 性能が低かった M S C - 1 の吸着剤は、酸素の平衡吸着量の 75% 程度まで吸着した状態になると、理論線からのズレが生じ始め、平衡吸着量の 95% を吸着した状態では明らかに吸着速度が小さくなることが確認された。

20

【 0 0 6 0 】

図 7 に、同じく M S C - 1 と M S C - 6 の酸素吸着時および窒素吸着時それぞれの経時による圧力変化から求めた吸着量変化曲線を図示した。P S A 性能が低かった M S C - 1 の吸着剤は、窒素においても酸素ほど明瞭ではないものの、平衡吸着量に近付くと吸着速度が小さくなっていることが分かる。また、この図から M S C - 1 の吸着剤と M S C - 6 の吸着剤が、平衡吸着量の半分程度までの吸着速度は酸素においても窒素においてもほとんど同じであることが明らかであり、もっとも大きな相違は吸着量が平衡吸着量に近付いたときの酸素の吸着速度であると言える。

30

【 0 0 6 1 】

以上の知見より、本発明では、理論線からの遅れを表す指標として、酸素平衡吸着量の 50% を吸着する時間 t_{50} と酸素平衡吸着量の 95% を吸着する時 t_{95} の比（ t_{95} / t_{50} ）を導入することとした。表 1 で、酸素平衡吸着量の 50% を吸着する時間 t_{50} と酸素平衡吸着量の 95% を吸着する時間 t_{95} の比（ t_{95} / t_{50} ）の値を見ると、図 5 の P S A 性能の劣る従来の M S C - 1、2、3、4 では 8.6 ~ 8.8 であるのに対し、P S A 性能の優れた本発明の M S C - 5、6、8、10 は 5.0 ~ 7.2 であって、その値が上記従来の M S C - 1、2、3、4 の値より低いことが確認できる。

40

【 0 0 6 2 】

そこで、P S A 性能に与える酸素と窒素の分離比 α と前記比（ t_{95} / t_{50} ）の影響について前記表 1 の測定結果を基にしてさらに検討した。

【 0 0 6 3 】

その結果、図 8 に図示する如き、前記した各 M S C - 1、2、3、4、5、6、8、9、及び 10 について、分離比 α と（ t_{95} / t_{50} ）比の関係のグラフを得た。なお、図 8 では、図 5 と同様に、先に良好な P S A 性能を示したと評価された M S C を白抜き印で示し、低い P S A 性能であると評価された M S C を黒塗り印で示し、これらの中間位置に優

50

劣を判断する優劣指標仮想線 Z を引いた。

【 0 0 6 4 】

図 8 から明らかなように、酸素と窒素の分離比 α が 3.9 の場合、 $(t_{9.5} / t_{5.0})$ の値は 6 以下で、望ましい P S A 性能を有する M S C 吸着剤が得られ、又、分離比 α が 4.4 の場合は、 $(t_{9.5} / t_{5.0})$ の値が 8 以下であると、望ましい P S A 性能を有する M S C 吸着剤がえられると評価することができる。

【 0 0 6 5 】

即ち、酸素と窒素の分離比 α と $(t_{9.5} / t_{5.0})$ とは補完的であって、分離比 α が大きく、 $(t_{9.5} / t_{5.0})$ が小さいほど望ましい P S A 性能を有するが、分離比 α が大きくなれば $(t_{9.5} / t_{5.0})$ は比較的大きな値まで許容されることとなる。このようなこと 10
から、本発明の P S A 式窒素製造方法で効率よく効果的に窒素を分離採取し得る、P S A 性能の優れた M S C 吸着剤として、図 8 の優劣指標仮想線 Z を数式で表示することにより、以下の下の条件を満足することが必要であるとしたものである。

$$(t_{9.5} / t_{5.0}) < 0.4 \times (\alpha - 2.4) \quad \text{ただし、} \alpha \geq 3.5$$

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 6 】

【図 1】本発明の窒素ガス製造方法に用いる P S A 式窒素製造装置の一例を示す系統図である。

【図 2】本発明の窒素ガス製造方法のプロセス説明図である。

【図 3】M S C 吸着剤の吸着時の経時による圧力変化曲線を示す図である。 20

【図 4】M S C 吸着剤の吸着等温線 - 回分式吸着操作線のグラフを示す図である。

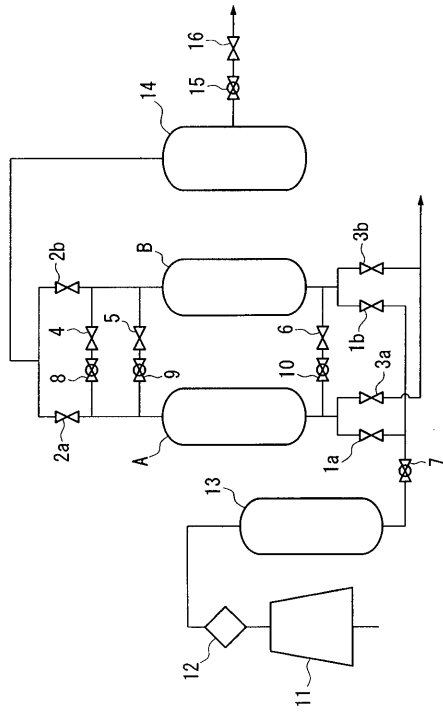
【図 5】各 M S C 試料での、窒素純度 99.9% の製品窒素を製造した時の窒素発生量 ($\text{Nm}^3 / \text{h} / \text{トン}$) と収率 (%) の関係で示した P S A 性能図である。

【図 6】M S C - 1 と M S C - 6 の各吸着剤の吸着時の経時による圧力変化曲線を示す図である。

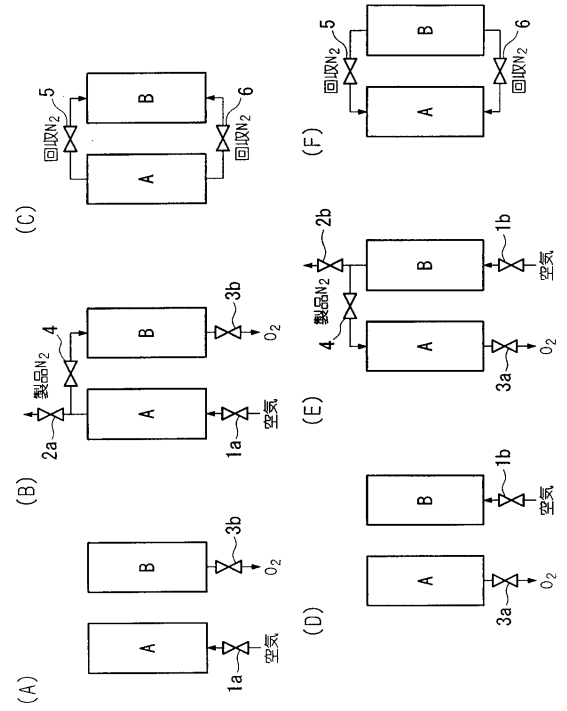
【図 7】M S C - 1 と M S C - 6 の酸素吸着時および窒素吸着時それぞれの経時による圧力変化から求めた吸着量変化曲線を示す図である。

【図 8】各 M S C 吸着剤の試料についての分離比 α と $(t_{9.5} / t_{5.0})$ 比の関係のグラフを示す図である。

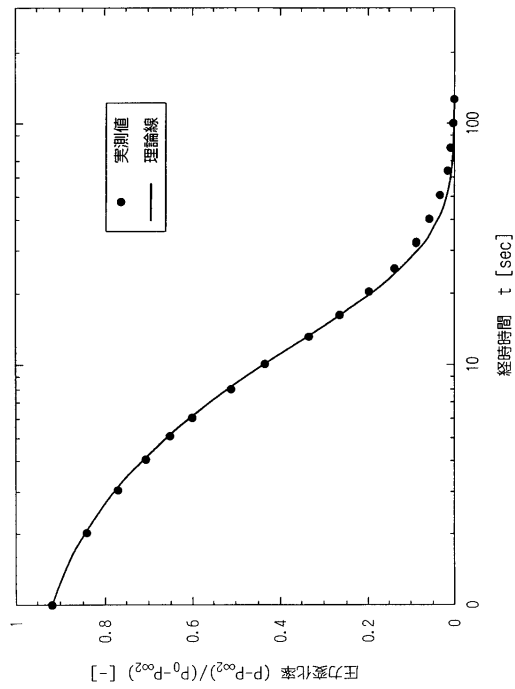
【図 1】



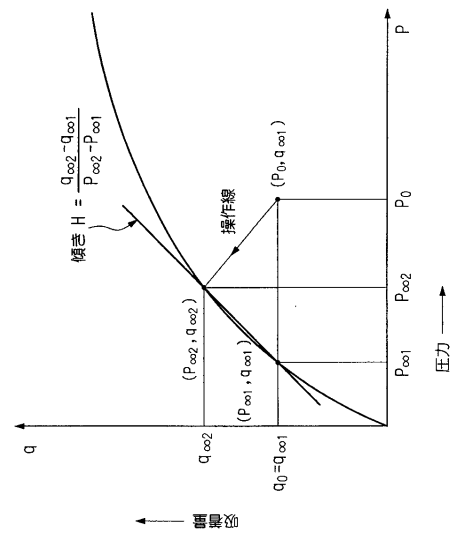
【図 2】



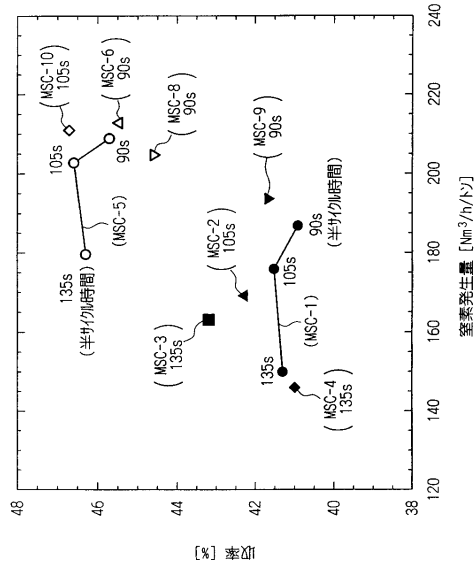
【図 3】



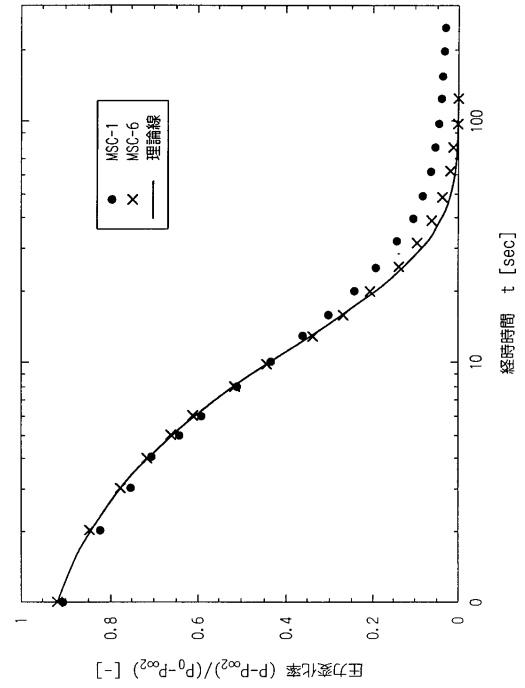
【図 4】



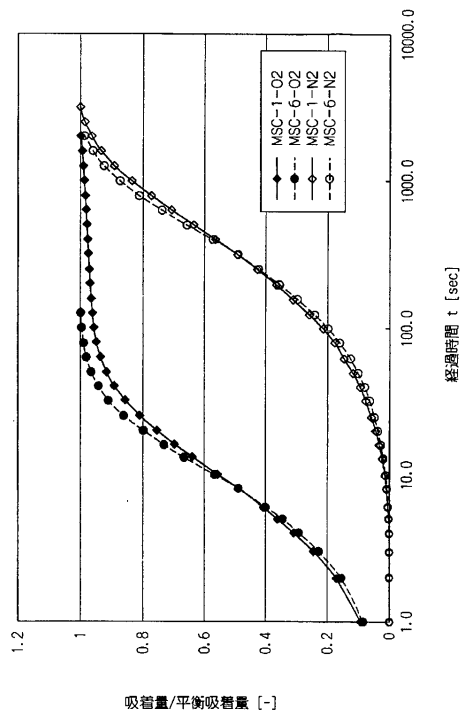
【図 5】



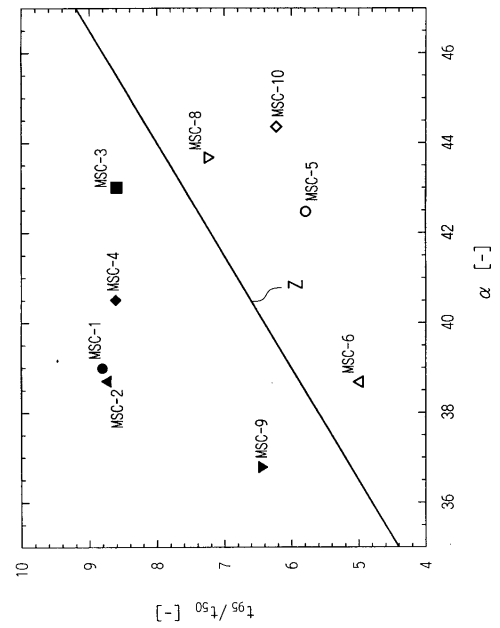
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	
C 0 1 B 31/08	C 0 1 B 21/04	K
	C 0 1 B 31/08	Z

(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 中村 章寛
日本国東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

(72)発明者 川井 雅人
日本国東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

(72)発明者 林田 政嘉
日本国東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

(72)発明者 渡辺 良紀
日本国東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

(72)発明者 丸茂 信一
日本国東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 国際公開第96/033801(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B01J 20/00~34