

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289044

研究課題名(和文) ガス濃縮用吸着筒内の水分吸着量を小型NMRコイルで計測する装置と解析モデルの開発

研究課題名(英文) Development of measurement system for water adsorption in the adsorption column for gas concentration with a small NMR coil and the analytic model

研究代表者

小川 邦康 (OGAWA, Kuniyasu)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：50272703

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：圧力スウィング吸着法(PSA)を用いたガス濃縮器では、ゼオライトなどのガス吸着層に水分が吸着することによってガス吸着性能が大幅に低下する。本研究では、筒内水分量の短時間・空間分布計測が可能となり、吸着性能の劣化を時系列的に評価することを目的とする。PSA操作時の小型NMRコイルによるゼオライト吸着筒内の水分分布の時系列計測を行うために、複数の小型NMRコイルを吸着筒内に挿入し、多点のNMR信号を同時に計測できるシステムを構築した。上記の実験結果を理論と比較して検討するために数値解析を行った。この解析によりゼオライト充填層内の酸素・窒素濃度、ガス流速、ガス温度、ゼオライト温度を算出した。

研究成果の概要(英文)：Some gas concentrators work with a "pressure swing adsorption process." If water vapor adsorbs to the gas adsorption column which packed zeolite, the gas adsorption performance will fall substantially. In this research, a small NMR coil is inserted into gas adsorption column. Using small coil can measure spatial water distribution for a short time quantity. Four small NMR coils were inserted in the filling layer, and the NMR signal was acquired. When the small NMR coil was used, it turned out that the low amount of moisture of 0.5 - 1 wt% is also quantitatively measurable. In order to analyze gas flow, oxygen concentration and temperature fields of the gas and zeolite in two zeolite columns at an adsorption-type oxygen concentrator, theoretical analysis was conducted. Time-dependence changes of gas velocity, oxygen concentration, and gas and zeolite temperatures were analyzed numerically.

研究分野：熱流体計測

キーワード：ガス濃縮筒 水分吸着 NMR計測 解析モデル

1. 研究開始当初の背景

「圧力スウィング吸着法」(PSA と呼ぶ)を用いたガス濃縮器では、ゼオライトなどのガス吸着層に水分が吸着することによってガス吸着性能が大幅に低下する。この水分吸着量を抑制・制御できれば、ゼオライトの吸着性能が低下せず、ゼオライトを交換することなしに、長時間稼働させることができる。

本研究では、吸着筒内に吸着した水分量の短時間・空間分布を計測する方法を開発し、吸着性能の劣化を時系列的に評価することを目的とする。計測法として、ゼオライト吸着筒内に水分が吸着されていく様子を小型 NMR コイルと NMR (核磁気共鳴)法を組み合わせた方法を用いる。

さらに、水が吸着・脱着する際の発熱・吸熱量を考慮した PSA 操作時のゼオライト吸着筒内のガス吸脱着モデルを構築する。このモデルを基に PSA 操作でのゼオライト充填層内の酸素・窒素濃度、ガス流速、ガス温度、ゼオライト温度を解析する。

上記の計測と解析を比較することで、ゼオライト吸着筒内の水分・ガス吸着の動特性と劣化挙動を明らかにする。

2. 研究の目的

ガス濃縮器の一つとして小型酸素濃縮器を対象とする。吸着筒にはゼオライト粒子が充てんされている。PSA 操作時にゼオライト吸着筒内には水分が吸着されていく。充てん層内に小型 NMR コイルを配置し、NMR 信号からゼオライトに吸着した水分量を計測する。小型 NMR コイルを用いれば短時間で空間分布の計測が可能となる。本研究では、ゼオライトの水分吸着量と吸着性能の劣化を時系列的に評価することを目的とする。

また、水が吸着・脱着する際の発熱・吸熱量を考慮した PSA 操作時のゼオライト吸着筒内のガス吸脱着モデルを構築する。ゼオライトの水分吸着量を定量的に推算するためには、ゼオライト充填層のエネルギー授受を定量的に把握する必要がある。そこで、酸素・窒素の質量保存式、拡張 Langmuir の吸着式、吸着時の発熱・吸熱を含むゼオライトのエネルギー方程式、流動仕事を含むガスのエネルギー方程式、ガスの流速の式で構成し、これらを連立させ、PSA 操作でのゼオライト充填層内の酸素・窒素濃度、ガス流速、ガス温度、ゼオライト温度を解析する。

上記の計測と解析を比較することで、ゼオライト吸着筒内の水分・ガス吸着の動特性と劣化挙動を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 小型 NMR コイルによる吸着筒内の水分分布計測法の開発

PSA 操作時の小型 NMR コイルによるゼオライト吸着筒内の水分分布の時系列計測を行うために、複数の小型 NMR コイルを吸着筒内に挿入した。コイル形状は細長い楕円型で

あり、長軸方向の内径は 9 mm、短軸方向の内径は 1.2 mm である。コイルは線径 50 μm の導線を 13 回巻いて製作した。充填層は内径 30 mm の円筒形アクリル容器の中にゼオライト (OXYSIV-700、ユニオン昭和株式会社) を充填して製作した。図 1 に示すように、充填層の長さは 160 mm である。4 つの小型 NMR コイルを図の位置に設置した。

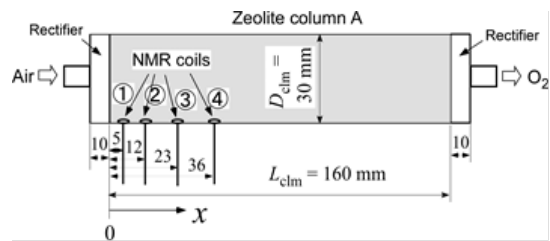


図 1 小型 NMR コイルを挿入したゼオライト吸着筒

4 個の小型 NMR コイルは 8 CH パラレル NMR 計測システム (株式会社エム・アール・テクノロジー社製) に接続した。これにより、多点の NMR 信号を同時に計測できるシステムを構築した。

NMR 計測パラメータとして CPMG 法の 90 度-180 度励起パルスの間隔は 300 μs 、励起パルス幅は 90 度が 10 μs 、180 度が 20 μs とした。ADC のサンプリング間隔は 10 μs 、フィルター帯域 LPF は ± 20 kHz、積算回数は 64 回、計測時間は 15 分間であった。

また、筒内に熱電対を挿入し、PSA 操作時の温度計測も行った。

(2) ゼオライト吸着筒内のガス吸脱着モデルの開発

PSA 操作を 4 つの操作に簡略化する。ゼオライト充てん層内の物理量は x 軸方向 (流れ方向) に一次元的な空間分布を持つとし、充てん層が短いために全圧 $P_1 (= P_{O_2} + P_{N_2})$ は層内で一様と仮定する

基礎式は拡張 Langmuir の吸着等温式、温度依存性を考慮した吸着平衡定数 K_s の式、LDF モデル (Linear Driving Force model) を適用したガスの吸着速度の式、ガスの質量保存式、流動仕事を含むガスのエネルギー方程式、吸着時の発熱・吸熱を含むゼオライトのエネルギー方程式、ガスの流速の式および理想気体の状態式から構成されるとした。

本研究では、充てん層内の全圧は一様とし、ガス流速の式を変形して流速 u を求めた。さらに、充てん層内を流動する際のガスの軸方向有効拡散係数 $Deff, ax$ は若尾らの式 (N. Wakao et al., Chem. Eng. Sci., vol.33, P.1375, (1978)) ガスの有効熱伝導率 $keff, ax$ は若尾らの式を用いた。(5) B. Kulkarni et al., Recent Trends in Chemical Reaction Engineering, Wiley Eastern Ltd., New Delhi, vol.1, P.254, (1987))

解析条件は、窒素と酸素の二成分で解析した。供給空気の圧力は 270 kPa、温度は 294 K、ゼオライトの初期温度は 294 K、チューブ温度は 294 K とした。空気吸込流量は 15 L/min、

酸素取り出し流量は 0.5 L/min で解析した。

4. 研究成果

(1) 小型 NMR コイルによる吸着筒内の水分分布計測法の計測結果

ゼオライトに加湿空気を供給し、ゼオライトの質量増加から吸着水分量を求めた。所定の水分量をゼオライトに吸着させて NMR 計測を行った。その吸着水分量と 2 番目のエコー信号強度との関係性を求めた。これを校正曲線として用いて、NMR 信号強度から吸着水分量を換算した。

4 つの小型 NMR コイルで計測されたゼオライトの吸着水分量を図 2 (a), (b) に示す。

空気供給側に最も近い CH1 ($x = 5 \text{ mm}$) での吸着水分量は 10 時間程度で 20 wt% にまで達した。その後はそれ以上に増えることはなく、20 ~ 23 wt% のほぼ一定値で推移した。

CH2 ($x = 12 \text{ mm}$) の吸着水分量は約 20 日で 20 wt% にまで達するが、長い周期で激しく増減を繰り返した。この変動は、吸着水分量が急激に変わる境目にコイルが置かれており、境目がゆっくりと移動したために生じたと推測される。

CH3, 4 ($x = 23, 36 \text{ mm}$) の吸着水分量は CH1, 2 に比べて非常に少なかった。そこで、図 6 (b) に CH3, 4 の拡大図を示した。CH3, 4 の吸着水分量は徐々に増加してはいるが、150 日経過した後でもその値は 1 ~ 1.5 wt% 程度と非常に低い値であった。

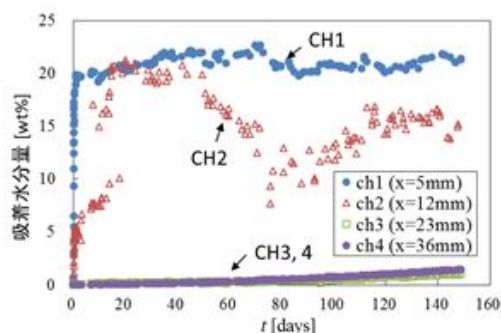


図 2 (a) 小型 NMR コイル CH1 ~ 4 で計測されたゼオライトの吸着水分量

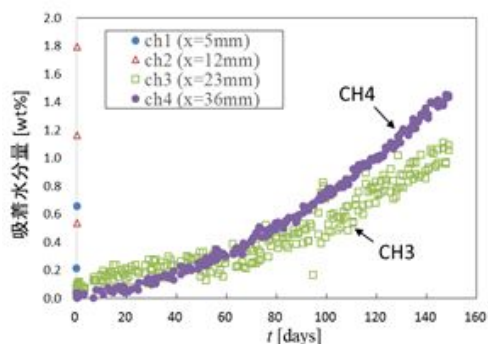


図 2 (b) 小型 NMR コイル CH3, 4 で計測されたゼオライトの吸着水分量 (拡大)

排出酸素濃度は 120 日頃から低下し、150 日では約 70% まで低下した。

(2) ゼオライト吸着筒内のガス吸脱着モデルの解析結果

PSA 操作開始から 7313 秒後 (812 周期) が経過し、加圧過程での充てん層内のガス流速 u と全圧 P_t の空間分布を図 3 (a), (b) に示す。加圧初期ではゼオライトに窒素が多量に吸着するため、充てん層入口付近でガス流速が大きく、ゼオライト部で急激に流速が減少す

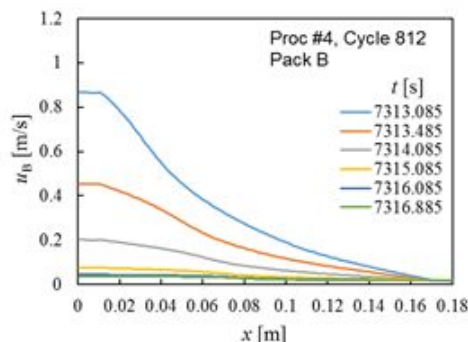


図 3 (a) 充てん層内のガス流速分布

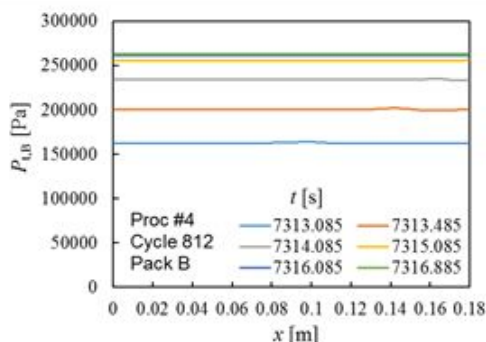


図 3 (b) 充てん層内の圧力分布

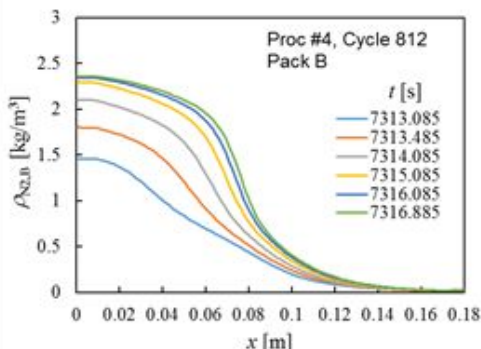


図 4 (a) 充てん層内の窒素濃度分布

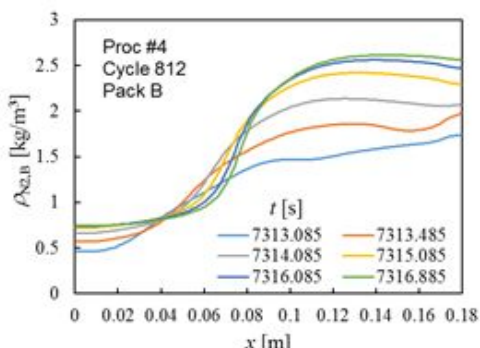


図 4 (b) 充てん層内の窒素濃度分布

る。時間の経過と共に全圧が上昇し、それと共にガス流速も低下する。この間、全圧の空間分布はほぼ一様を保つ。後述するように、7313秒ではPSA操作の一周期でガスとゼオライト温度はほぼ同じ温度分布が繰り返され、定常状態にある。

加圧過程での充てん層 B 内の窒素密度 ρ_{N_2} と酸素密度 ρ_{O_2} の空間分布を図4 (a), (b)に示す。空気供給側から入った窒素はゼオライトに吸着し、下流に行くに従って窒素密度はほぼゼロとなる。反対に、酸素密度は充てん層中央付近から急激に上昇し、下流部に高酸素濃度領域が形成される。この下流部の高濃度酸素が酸素タンクに排出される。

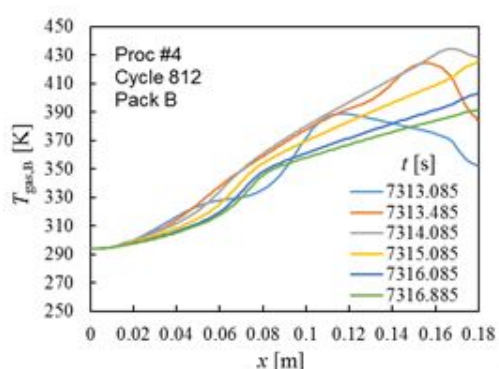


図5 (a) 充てん層内のガス温度分布

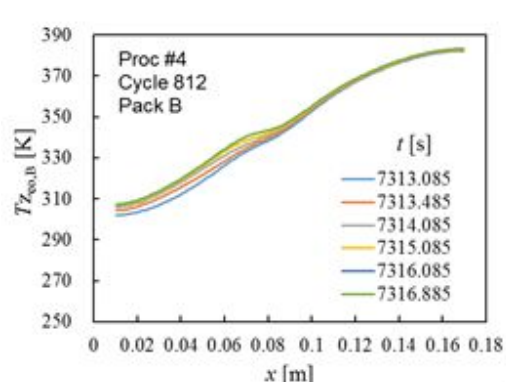


図5 (b) 充てん層のゼオライト温度分布

加圧過程でのガス温度とゼオライト温度を図5 (a), (b)に示す。空気供給側から 294 Kの空気が流入し、加圧によってガス温度が上昇し、下流に流される。圧力が上昇すると逆止弁が開き、高温ガスが排出される。この高温ガスによって下流部のゼオライトが加熱され、下流に行くにしたがってゼオライト温度は上昇する。

この解析により、ガスのエネルギー方程式では移流項とガス付着の際のエンタルピー移行が大きく、ゼオライトのエネルギー方程式ではガスの付着による吸着熱が最も大きいことが分かった。また、ゼオライト温度は下流ほど高く、10000 時間程度で定常状態に近づくことが分かった。

本解析では、ガスを窒素と酸素のみとした。本来は水蒸気を第三番目の成分として解析すべきであるが、水蒸気の吸着等温線が不明

確であったため使用しなかった。今後、水蒸気も含めた解析を行い、実験結果と比較を行う計画である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計7件)

小川邦康、小型酸素濃縮器用ゼオライト充てん層内の温度・濃度分布の解析 物質・エネルギー拡散項の考慮、第53回日本伝熱シンポジウム講演論文集、G123、2016年5月24日、グランキューブ大阪(大阪府・大阪市)

小川邦康、小林浩紀、小型 NMR コイルを用いた小型酸素濃縮器用ゼオライト充填層内の吸着水分量計測、第31回ゼオライト研究発表会要旨集、C17、2015年11月27日、とりぎん会館(鳥取県・鳥取市)

稲垣洋介、小川邦康、MRI による小型酸素濃縮器用ゼオライト充填層の吸着水分分布計測、第19回NMRマイクロイメージング研究会講演要旨集、PS15、2015年8月12日、慶應義塾大学(神奈川県・横浜市)

小川邦康、小林浩紀、小型 NMR コイルを用いた小型酸素濃縮器用ゼオライト充填層内の吸着水分量計測、第19回NMRマイクロイメージング研究会講演要旨集、OP14、2015年8月12日、慶應義塾大学(神奈川県・横浜市)

小川邦康、吸着式酸素濃縮器用ゼオライト充填層内の酸素・窒素濃度および温度分布の解析、第52回日本伝熱シンポジウム講演論文集、I114、2015年6月3日、福岡国際会議場(福岡県・福岡市)

小川邦康、吸着式酸素濃縮器用ゼオライト充填層の酸素濃度と温度分布の数値解析、日本機械学会熱工学コンファレンス2014講演論文集、F214、2014年11月9日、芝浦工業大学(東京都・江東区)

小川邦康、稲垣洋介、吸着式酸素濃縮器で用いられるゼオライト充填層内の水分吸着量の推算 熱電対で計測した層内温度分布から推算する方法、第51回日本伝熱シンポジウム講演論文集、I122、2014年5月21日、アクティシティ浜松・コンgresセンター(静岡県・浜松市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.ogawa.mech.keio.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 邦康 (OGAWA, Kuniyasu)
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号: 50272703