気相吸着法を用いた高性能ガス分離装置の開発

Development on High Performance Gas Separation Processes Using Gas Adsorption

技	術	本	部	泉			順*1	安	武	昭	典* ²
				朝	長	成	之* ³	蔦	谷	博	之* ⁴
				岡		伸	樹*3				

圧力スイング法(Pressure Swing Adsorption, PSA)は、吸着剤を利用して高圧条件で易吸着成分を吸着して難吸 着成分を取出し、低圧条件で易吸着成分を離脱回収して再生する乾式のガス分離法である。PSAは1960年代に実用化さ れ酸素、窒素、水素、乾燥空気製造等の分野で急速に普及した。その理由としては、同時代に開発された合成ゼオライ トの吸着剤としての利用及び低消費電力型プロセスである大気圧吸着-真空再生法が大きく関与している。本報ではゼ オライト系吸着剤として開発の進行している高シリカゼオライトを使用し、PSAに適用した新規分離プロセスとして① NO2回収、②オゾン濃縮への適用について述べる。

In pressure swing adsorption (PSA), a dry gas separation process, a strong adsorbate is adsorbed and a weak adsorbate extracted from a mixture gas at higher pressure conditions, while a strong adsorbate in adsorbent can be desorbed and recovered at lower pressure. This process was realized for oxygen, nitrogen, hydrogen, and dry air separation in the early 1960s and spread rapidly. PSA was applied in different industrial fields due to the industrialization of zeolite synthesis and energy saving vacuum type-PSA, we discuss an application of zeolite adsorbents to PSA with development of new gas separation processes such as NO_2 and ozone enrichment.

1. はじめに

省資源、省エネルギーの観点からガス分離法の高効率化に 対するニーズは大きい.従来ガス分離法としては精密蒸留法, 液相吸収法等が主流であったが近年吸着法を採用する例が増 加しつつある.この背景としては温度スイング法(Temperature Swing Adsorption, TSA) に加えて, 圧力スイング法 (Pressure Swing Adsorption, PSA)の技術が確立され各 種ガス成分に適用され始めたことによる⁽¹⁾. PSA は 1960 年代 に実用化され酸素,窒素,水素,水分除去等の分野で急速に 普及したが、その理由としては装置がコンパクトなこと、分 離効率が高いため消費電力が小さいこと、一定温度条件で使 用されるため吸着剤の熱的劣化がないこと等が挙げられるが, 併せてゼオライト、活性炭等の吸着性能が大幅に向上したこ とも大きな要因となっている。本報では耐酸性, 疎水性に優 れ、化学反応性が低い高シリカゼオライトを吸着剤として使 用し、PSA の中で最も電力消費量の少ない減圧再生法によ る,酸性ガスである NO2の濃縮とオゾン濃縮のガス分離につ いて紹介する.

2. PSA 法及び使用する吸着剤

2.1 PSA法の原理

PSA は開発初期の 1960 年代には高圧吸着-大気圧再生の サイクル構成で易吸着成分 A, 難吸着成分 B を分離する方法 が一般的であったが,その後の消費電力低減の強いニーズを 受けて図1に示すような大気圧近傍のガスを原料として大気 圧吸着-真空再生のサイクル構成で分離する方式が普及して



きた.

図1は最も基本的な2塔式の真空再生式 PSA ユニットであ り吸着塔,原料ガス供給用のブロワ,真空再生用の真空ポン プ,バルブ及び配管から構成され,バルブの開閉はシーケン スコントローラによって行われる.吸着塔にA,B2成分か ら成るガスを供給すると図2に示すように吸着塔内に吸着帯 が形成され時間とともに後方に移動する.吸着帯では気相濃 度を実線で吸着剤表面濃度を破線で表すとわずかに気相濃度 が表面濃度を上回るため気相から吸着剤への物質移動(吸着)

三菱重工技報 Vol. 38 No. 5 (2001-9)

特

集



着状態を示す. Concentration distribution of adsorbate at adsorption step

が進行する.吸着塔出口のA成分濃度が上昇する直前でガス の供給を止めるとA成分は完全に吸着されるので出口ガスに は全くA成分は含まれない.ここでR塔は再生工程にあるが A成分濃度が比較的低濃度のため単純な減圧では吸着剤から の効率的な離脱が行われず,向流パージといわれる方法が採 用されている.このB成分ガスを減圧条件下,塔の後方から 減圧弁を介して向流に供給すると吸着剤から気相へのA成分 の移動(脱着)が起り,吸着帯は吸着塔の後方から前方へと 移動し最終的には吸着工程の開始時に戻る.ここで向流パー ジに必要なガス量 G_p が分かると本 PSA の物質収支を推算す ることができる.パージガス量については PSA の提唱者であ る Skarstrom⁽²⁾が提案しておりA成分が低濃度の場合,必要 パージ量は式(1)で表される.

$$G_{\rm p} = {\rm k} \cdot G_0 \cdot P_{\rm d} / P_{\rm a} \ ({\rm k} = 1.2 \sim 1.5)$$
 (1

これらの式から脱着圧力が低いほどパージガス量 G_pは少な いため B 成分の回収量は多くなり,また脱着ガスの A 成分濃 度が上昇することが分かる.

2.2 ゼオライト系吸着剤

Na をカチオンとするゼオライトを化学式で表記すると (Na₂ O₃)_m・ (Al₂O₃)_m・ (SiO₂)_nで表される. Al-O-Si, Si-O



-Siのネットワーク構造は Alのサイトで電子過剰となるため、これを中和するように Na 等のカチオンが結合し気相側に対し強い正の電場を形成することとなる。このため、図3に示すようにゼオライトに付随した気相成分はゼオライトの強い電場の影響を受けて分極し(さらに四重極子を形成して)、 クーロン力を生ずることとなる。ゼオライトの静電場と気相成分の間に生ずる吸着エネルギー Eは式(2)で表されるので、 ゼオライトの静電場強度 $\partial V / \partial r$ 、気相成分の分極率 α 、四重 極子モーメント Qが分かればある程度予測できるものである。

$$E = \frac{1}{2} \alpha \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{2} Q \frac{\partial^2 V}{\partial r^2}$$
(2)

このため PSA に用いられるゼオライト系吸着剤は SiO₂/Al₂ O₃比,カチオンの電気陰性度によって、その吸着強度を調整 でき吸ー脱着の容易な吸着条件をかなり任意に選定できる. 表1に気相吸着法に用いられるゼオライト系吸着剤を示す. 特に SiO₂/Al₂O₃比の上昇に伴いゼオライトの水分吸着量は減 少するが、酸性ガス等の強吸着成分の吸着量の減少はわずか

結晶	A 型			フォージャサイト		ペンタシル		エルデナイト	メソポーラフ
吸着剤名	3A	4A	5A	Х	Y(含む USY)	ZSM-5	シリカライト	モルア / 4下 (含む USM)	シリケート
化学式	$\begin{array}{c} {\rm K_{12}} \left({\rm A1O_2} \right. \\ \left {\rm SiO_2} \right)_{12} \end{array}$	$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		$O_2)_m (SiO_2)_n$ m>10)	$Na_{8}(A1O_{2})_{8}$ (SiO ₂) ₄₀	-			
結晶構造	立方晶			立方晶		斜方晶		斜方晶	非晶質
格子定数 (Å)	12.3			12.5	12.35	13.4~100		7.5~100	12~100
Si/A1 式 (-)	0.9~1.0			1.0~1.5	$1.5 \sim 100$	$10\sim \infty$		$5 \sim 100$	4~∞
真密度 (-)	1.69	1.52	1.48	1.54	$1.54 \sim 1.42$	1.76		1.70	1.70
窓径 (Å)	3.0	3.8	4.3	8.1	8.1	5.4×5.6, 5.1×5.5		6.7×7.0	10~90
吸着ガス	NH3, H2, H2O	CO ₂ , Ar, O ₂ , N ₂ , Kr, Xe, CH ₄	C ₃ H ₆ , CF ₂ Cl ₂ , CF ₄ , i-butane	N ₂ , O ₂ , 酸性ガス, オ	, O ₂ , Kr, Xe, ガス, 有機溶剤ガス		N ₂ , O ₂ , Kr, Xe, 酸性ガス, 有機溶剤ガス		N ₂ , O ₂ , Kr, Xe, 酸性ガス, 有機溶剤ガス

表1 ゼオライト系吸着剤の諸元 Properties of zeolite

三菱重工技報 Vol. 38 No. 5 (2001-9)

であり、結果として水分共存下での酸性ガスの選択的吸着が 可能となる。ゼオライトは酸性ガスの吸着に伴い結晶構造を 構成する Si-O-Al のネットワークの Al が酸性ガスと反応し て、結晶格子から離脱して吸着性能が激減することが知られ ている。高シリカゼオライトは酸性ガスのアタックを受けや すい Al をほとんど有していないため非常に強い耐酸性を示 す。またゼオライトは高性能の触媒としても知られている。 吸着剤として利用する場合には、硝酸の生成、オゾン分解が 進行することは避けなければならない。この点で高シリカゼ オライトは副反応を抑止できる点でほかにはない特長がある。 高シリカゼオライトとして使用実績のあるものは、シリカラ イト, USY (Ultra Stable Y-type zeolite), メソポーラス シリカ (MPS) 等である.シリカライトは SiO₂/Al₂O₃比 100 以上のペンタシルゼオライトである。USY は Y 型ゼオライト をアンモニア含有蒸気中で脱アルミニウム化を行って得られ る最高 SiO₂/Al₂O₃比 200 程度の高シリカゼオイライトであ り、シリカライトが吸着できない5Å以上の巨大分子の吸着 に対して有効である。メソポーラスシリカは比表面積1600 m² /g程度のシリカ系多孔質体である. ミクロ孔が非常に大きく かつ比表面積が非常に大きいため巨大分子の吸着に対して有 効である。ただミクロ孔が大きいだけに分子径の小さなガス に対する吸着強度はシリカライト, USY 等に比べて弱く吸着 ガスごとの使い分けが必要となる.

3. PSA法を利用したガス分離

3.1 NO₂の濃縮

高シリカゼオライトを適用先として PSA-NO₂の検討例を示す.

硝酸プラント等化学プラントのオフガスには高濃度の NOx が含有されており、現在はアルカリ水による水洗除去等の処 理が行われている。この方法では① NO₂の低濃度域での除去 効率が低いこと、② 吸収液の処理、③ 機器の接液部の腐食等

3.2 オゾンの濃縮

オゾンは最も強力な酸化剤の一つであり残留オゾンは安全



図4 各種高シリカゼオライトの吸着等温線(吸着温度 298 K, NO₂可逆吸着量) 各種高シリカゼイライトに対し同 一温度で NO₂濃度とその吸着量を測定した. NO₂ absorption isotherm of zeolite



表 2	PSA オゾン諸元(1 kg-O₃/h 級)
	Performance of PSA-O ₃

吸着圧力	120 kPa		
再生圧力	5 kPa		
吸着温度	240 K		
サイクルタイム	5 min		
オゾン濃縮率	Max 12 倍		
設定最高オゾン濃度	20 wt %		
吸着剤使用量	20 kg(10 kg×2 塔)		
吸着剤	シリカライト		
電力原単位	0.5 kWh/kg-O ₃		

三菱重工技報 Vol. 38 No. 5 (2001-9)



図 6 PSA-オゾンフローシート 実機想定の PSA-O₃の構成とフローシートを示す. Schematic diagram of PSA-O₃

な酸素に分解するところからその用途は増大している. また, オゾン処理効率の向上の観点から高濃度のオゾンの発生が望 まれるようになっている。現在高濃度オゾンの発生において は、最もよく使われる無声放電式のオゾン発生装置では放電 電極のエネルギー密度を上げることによりオゾン濃度の上昇 を図るのが一般的であるが、オゾン濃度の上昇に伴いその消 費電力が増大する課題があり、またその上限は現在 20 wt %程 度である(3)(4).他の方法としては無声放電で作られたオゾンを 100 K 程度の低温に冷却液化して酸素と分離し、高純度オゾン を発生する方法が提案されている。一方、気相吸着法による オゾン濃縮も可能であり、オゾン吸着剤としてシリカゲルを 利用し-60℃以下の低温でオゾンを吸着して酸素と分離し, オゾンを吸着した吸着剤を室温に上昇して高濃度オゾンとし て離脱回収する温度スイング法(TSA)が試みられてき た⁽⁵⁾⁽⁶⁾.しかしこの方法ではオゾン吸着剤の低温吸着-加熱再 生にかなりの冷却を必要とし、またサイクルタイムも1時間 を超えることから吸着塔もかなり大容量となり、高濃度オゾ ン発生法としては一般的なものとはなっていない。現在のと ころ実績はないが、気相分離法の他の方法として圧力スイン グ法(PSA)も考えられる。シリカゲルに比べて本報で使用 したシリカライト等の SiO₂/Al₂O₂比の大きな高シリカゼオラ イトはオゾンの吸着量も大きくまたその分解速度も小さい。 ここで検討した装置のフローシートを図6に、その装置諸元 を表2に示す。オゾン濃縮装置の性能(濃縮率,電力原単位, 吸着剤使用量等)は(a)再生圧力,(b)吸着温度等により変化 するので、ここでは代表的に吸着温度とオゾン吸着剤負荷(1 tの吸着剤で処理可能な原料オゾンガス量)の関係を図7に示 す.吸着温度の低下に伴いオゾン吸着負荷が増大し、オゾン の分解率が低下するが、冷却の負荷が増大するため現在は吸 着温度を255Kとしている。無声放電式オゾン発生装置の電 力原単位は現在オゾン濃度5 wt %において約 15 kWh/kg-O3 (オゾン発生装置 7.5 kWh/kg-O₃, PSA-酸素 7.5 kWh/kg-



ン 康和平と 吸 有 重 を 小 り . Performance on PSA-O₃

表3 PSA オゾンによる電力原単位の低減 (kWh/kg-O₃) Low electric consumption for PSA-O₃

		*
	従来法	オゾン濃縮
オゾナイザ	7.5	7.5
$PSA-O_2$	7.5	2.5
PSA-O ₃	-	0.5
合計	15	10.5
製品オゾン濃度	5 wt %	20 wt %

 O_3)程度と評価されている.ここでオゾン濃縮装置の吸着塔 から流過する廃酸素をオゾン発生装置の入口に還流すると酸 素の有効利用率が向上し原料酸素の供給を大幅に削減するこ とができる.オゾンを5 wt %から20 wt %に濃縮するのに要 するオゾン濃縮装置の電力原単位として0.5 kWh/kg- O_3 を要 するが、PSA-酸素の電力原単位が現在の1/3 以下に削減可能 であるのでトータルの電力原単位は10.5 kWh/kgへと大幅な 低減が期待できる.今後オゾン吸着剤の高温吸着特性の改善, アルゴン吸着剤の導入による酸素回収率の向上で引続き気相 吸着法によるオゾン濃縮法の性能の向上が期待される(**表 3** 参照).

参考文献

- (1) 川井利長, 圧力スイング法集成 (1986)
- (2) Skarstrom, C. w., US Patent 2944627 (1960)
- (3) 辻幸男, オゾン酸化による水処理(2), PPM(1997/1)
- (4) バキュームプロダクツ,高濃度オゾン発生供給装置,JITA NEWS, No.11 (1998)
- (5)前田,一定濃度のオゾンを供給する方法,特開昭50-116389
- (6)田畑ほか,酸素リサイクルオゾン発生装置,特開昭 53-64690

特

集