

《解説》

ゼオライト系吸着剤の排ガス処理への適用

安武昭典，泉 順

三菱重工業株式会社

環境保護の観点から、従来より各種プロセス排ガスの処理が検討されている。この中でも硫黄化合物は、公害源として除去の対象となると共に、各種化学原料としても有用である。

ここでは、発生量が多く、処理の研究が進んでいる硫化水素と二酸化硫黄を取り上げ、ゼオライト系の吸着剤を使用する分離・除去、濃縮方法について筆者らの研究を主に例示し述べたい。

1. 序

環境保護の観点から、各種プロセス排ガスの処理が従来より検討されている。硫黄化合物の硫化水素や二酸化硫黄も公害源として除去の対象となる^{1~3)}が化学原料として重要な物質である。そのため除去技術と併せて濃縮回収技術も必要となる。

これらの除去回収技術には、吸収液を使用する化学吸収法が広く用いられているものの次に示す問題点が残されている。1) 吸収液の劣化に伴う液の補充、2) 使用済の廃液の処理、3) 吸収液による材料の腐食、等。そこでこれらのガスを濃縮する他の手段として比較的高圧で吸着し、低圧で脱着させる圧力スイング法(PSA法)の検討も重要となる。PSA法は、2次公害がない乾式法であるため、操作法やメンテナンスが容易となる。ここでは、硫化水素と二酸化硫黄を対象として吸着剤の評価・選定を中心に実施した。二酸化硫黄については、圧力・温度スイング法についての検討も加えた。

2. 硫化水素

2.1 吸着剤の選定

2.1.1 吸着剤評価装置及び評価条件

硫化水素用吸着時の評価には、図1に示す試験装置を使用し、その試験条件は、表1に示した。図1でカラムに吸着剤を10g充填し、バルブV-1とV-2を開け、硫化水素を1 vol% 含むガスを入口ガス流量 G_0 l/N/minの流量で流した。このときの出口ガス流量を G_1 、硫化水素濃度を C_1 とし計測した。1分間吸着された後、バルブV-1とV-2を閉じ、V-3を開け真空ポンプでカラム内の圧力を減圧した。10秒間で10 Torrに達し、バルブV-4を開け窒素

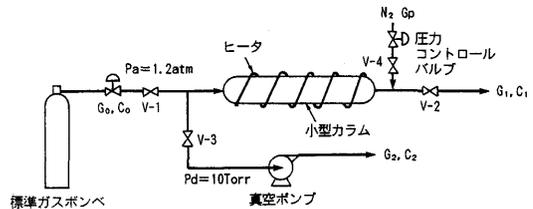


図1 小型カラム試験装置

表1 小型カラム試験評価条件

吸着圧力	1.05~1.2 atm		
脱着圧力	10 Torr		
パーシ率	180 %		
吸着温度	25~500 °C		
ガス流量	1.0 N/min		
入口ガス条件	ケース1	ケース2	
	H ₂ S	1 vol%	1 vol%
	CO ₂	10 vol%	10 vol%
	N ₂	Balance	Balance
	O ₂	—	5 vol%
吸着剤量	10 g		

ガスを入れ向流パーシを行った。圧力は、真空ポンプの排気用量の調節で行った。吸着圧力を P_a 、脱着圧力を P_d とした。パーシガス量 G_p は、次式に示すSkarstrom則に従った。

$$G_p = R \cdot G_0 \cdot \frac{P_d}{P_a} \quad (\text{パーシ率 } R = 1.1 \sim 1.4) \quad (1)$$

ここで、脱着ガス流量を G_2 、硫化水素濃度を C_2 とした。硫化水素吸着剤としてシリカゲル、ペンタ

シルセオライト, γ -アルミナを選んだ。各吸着剤の硫化水素選択性の評価は、プロセス排ガスの一般的条件である硫化水素-二酸化炭素-窒素系と硫化水素-二酸化炭素-窒素-酸素系で室温から400℃の温度範囲で行った。

2.1.2 評価

試験結果は、吸着温度と硫化水素の流下率の関係として図2に示した。硫化水素-二酸化炭素-窒素系では、ペンタシルセオライトと γ -アルミナが良好な結果を示した。100℃以上では、シリカゲルは、吸着性能が低下する。硫化水素の選択性Sは、(2)式

に示すとおり硫化水素と二酸化炭素の濃度関係から求められる。

$$S = \frac{(C_{2, H_2S} / C_{0, H_2S})}{(C_{2, CO_2} / C_{0, CO_2})} \quad (2)$$

図3に各吸着剤の吸着温度と硫化水素の選択性との関係を示した。ペンタシルセオライトでは、二酸化炭素の共吸着量が多いため選択性が低い。硫化水素-二酸化炭素-窒素-酸素系では、吸着温度が上昇すると(3)式に示すklaus反応類似の現象が起き硫化水素の分離操作に支障ができる。

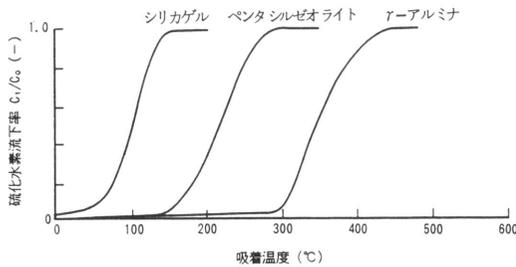
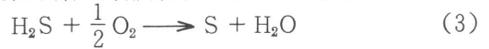


図2 吸着温度と硫化水素流下率の関係

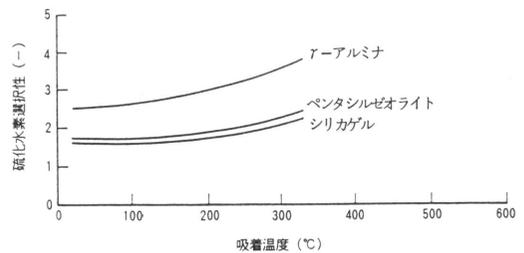


図3 吸着温度と硫化水素選択性

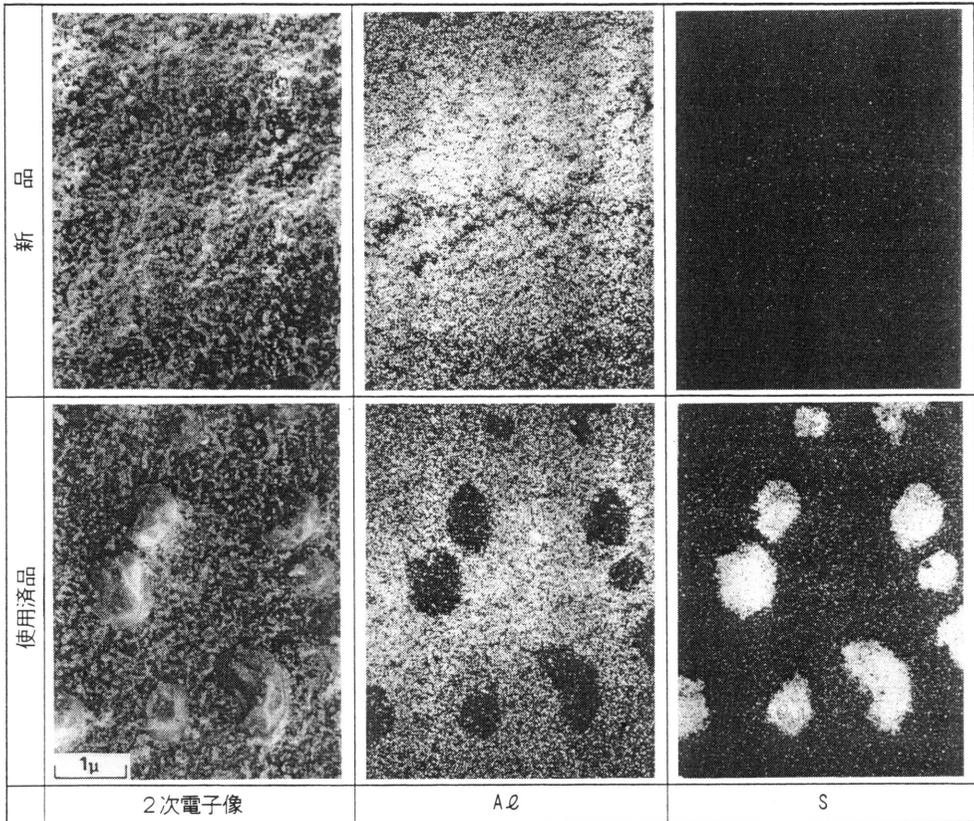


写真1 硫黄の析出状態のXMA分析

写真1にKlaus反応類似の現象で吸着剤表面に単体硫黄が析出した状態を電顕で観察した結果を示した。 γ -アルミナとシリカゲルは50℃、ペンタシルゼオライトは100℃で単体硫黄の析出が認められる。ペ

ンタシルゼオライトで単体硫黄の析出が比較的阻害されているのは、反応活性点となる水酸基が少ないからと考えられる。一方、析出した硫黄は、220℃以上で分解することから、熱処理による再生か、比較的高い温度でのPSA操作により影響を低減できると考えている。

2.2 ベンチスケール試験

2.2.1 装置と試験条件

硫化水素の除去性能の評価に用いたベンチスケール試験装置のフローシートを図4に示した。また試験条件を表2に示した。試験装置では、吸着剤を吸着塔当たり10kg充填した。バルブV-10、V-11を開け、1 vol%の硫化水素を2.5 m³N/h導入した。2.5分間の吸着の後、バルブV-12を開け真空ポンプで塔内の圧力を減圧した。圧力が0.05~0.2 atmに達したら、バルブV-13を開け小型カラム試験と同様に窒素ガスを向流にパージガスとして流すと可逆的に脱着再生できる。

2.2.2 結果と考察

図5に同一ガス条件でパージ率と硫化水素の流下率との関係を示した。図6には同一ガス条件でパージ率と硫化水素の濃縮率との関係を示した。入口濃度1 vol%で出口濃度50 ppm以下と吸収法と同様の高い除去率を示した。パージ率を増加させると流下率は減少した。一方、パージに使用した窒素は脱着した硫化水素を希釈するためパージ率Rは1.2に最適値がある。Skarstrom則に従うパージガス流量G_pで低流下率を維持できる。脱着圧力が高くなるとパージガス流量が増加し、脱着硫化水素が希釈され濃度が低下する。脱着ガス流量を減少させ、高濃縮率を得るためには高真空条件が必要となる。

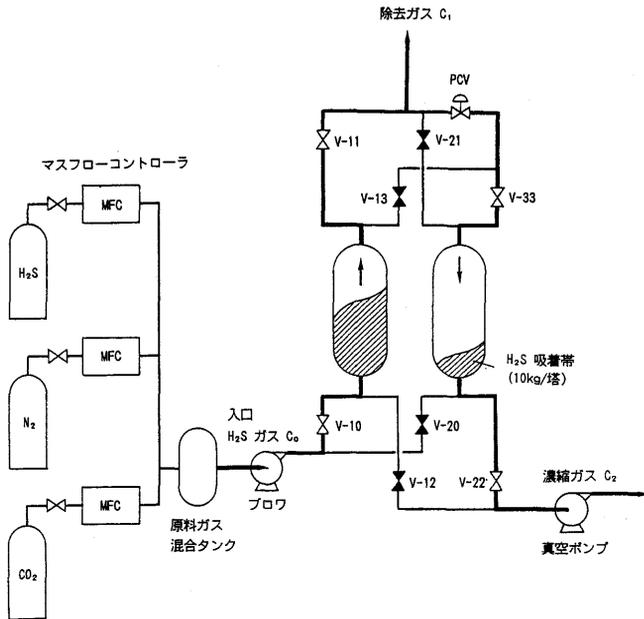


図4 ベンチスケール試験装置フロー図

表2 ベンチスケール試験条件

吸着圧力	1.05~1.5 atm
脱着圧力	0.05~0.3 atm
パージ率	80~150 %
吸着温度	10~50 ℃
入口ガス流量	3 m ³ N/h
入口ガス条件	H ₂ S 1~10 vol% CO ₂ 10 vol% N ₂ Balance

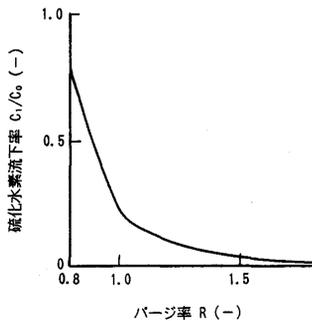


図5 パージ率と硫化水素流下率の関係

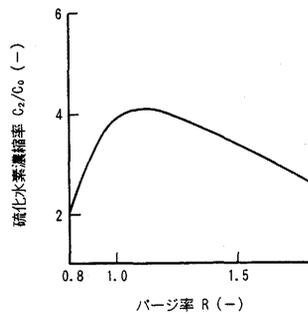


図6 パージ率と硫化水素濃縮率の関係

3. 二酸化硫黄

3.1 吸着剤の選定

3.1.1 吸着剤評価装置及び評価条件

吸着剤評価には硫化水素の評価で使用した小型カラム評価装置と同様のものを用いた。SO₂ 1 vol % (窒素バランス)の標準ガスは、吸着圧力1.1 atmにて小型カラム(10φ, 250 l)に入口流量G₀, 1 lN/cycleで供給される。小型カラムには耐酸性吸着剤のスクリーニング候補として i) γ-アルミナ, ii) ペンタシルゼオライト, iii) シリカゲルが10 g充填された。

小型カラムで二酸化硫黄が吸着された後、カラム出口流量G₁, 二酸化硫黄濃度C₁が計測される。1.5分の吸着に続いてカラムを真空ポンプを減圧に導いて、10 Torrに達すると減圧弁を介して窒素がバージガスG_pとして供給される。このとき、バージ率は(1)式と同様Skarstrom則により定義される(4)式にてR=1.8すなわち、G_p 23 mlN/cycleとした。また吸着圧力をP_a, 脱着圧力をP_dとした。

$$G_p = R \cdot G_0 \cdot \frac{P_d}{P_a} \quad (4)$$

小型カラムは恒温槽内に設置されており、室温から600℃の温度設定が可能である。1.5分吸着、1.5分再生にてPSA操作を続けて出口二酸化硫黄濃度C₁が定常に達すると各点の物質収支測定を行った。

3.1.2 評価

図7に評価吸着剤の二酸化硫黄流下率C₁/C₀(-)の温度依存性を示す。

γ-アルミナは室温から500℃迄の非常に広い温度域で低い二酸化硫黄流下率を示す。これはγ-アルミナが二酸化硫黄の様な極性分子に対してA型、X型ゼオライトに続く吸着力を有している為と思われる。この為、二酸化硫黄の吸着はLangmuir型の吸着を示し、変曲点を越えたところに二酸化硫黄分圧がある場合、温度の上昇に対しても二酸化硫黄吸着量がそれ程変化しない為であろう。

ペンタシルゼオライトは耐酸性吸着剤として期待されるが、非常にシリカ/アルミナ比が高くこの為ゼオライト吸着活性点となるアルミニウムが殆ど無く、吸着力はアルミナに比し弱くなり150℃以上の高温での使用は難しい。しかし二酸化硫黄と酸素の共存下での三酸化硫黄への転換(水分が共存する

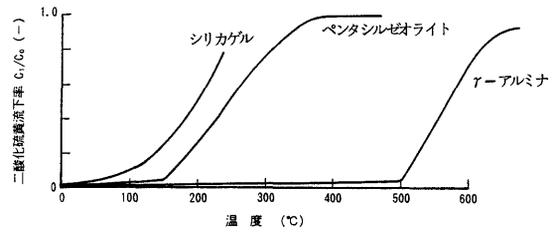


図7 二酸化硫黄流下率の温度依存性

と硫酸が生成する)についての触媒能が非常に弱く又前述の様に耐酸性に優れている為、吸着温度条件を限定しての使用は可能と思われる。シリカゲルは候補吸着剤中吸着力が最も弱く、γ-アルミナ、ペンタシルゼオライトに比較し適用に問題がある。

3.2 ベンチスケール試験

3.2.1 試験装置と操作方法

本装置のフローシートを図8に示す。試験装置は二酸化硫黄吸着塔を2段に設けたカスケード式のPSA装置であり、第1段で原料ガス中の二酸化硫黄を粗濃縮し、第2段で更に高濃度に濃縮する方法を採用した。表3に装置仕様を示す。第1段吸着塔では入口二酸化硫黄濃度が低い事からSkarstrom式の塔後方からの二酸化硫黄フリーガスによる減圧条件下での向流バージを行う。

第2段吸着塔では入口二酸化硫黄濃度が上昇している為、製品二酸化硫黄濃度の向上には回収した二酸化硫黄の一部を塔入口から並流に流下して残存する弱吸着成分である二酸化炭素、窒素を系外にバージし、その後減圧に導いて回収する並流バージが有効である。以上の装置及び操作方法でベンチスケール試験を行った。

試験条件を表4に示す。

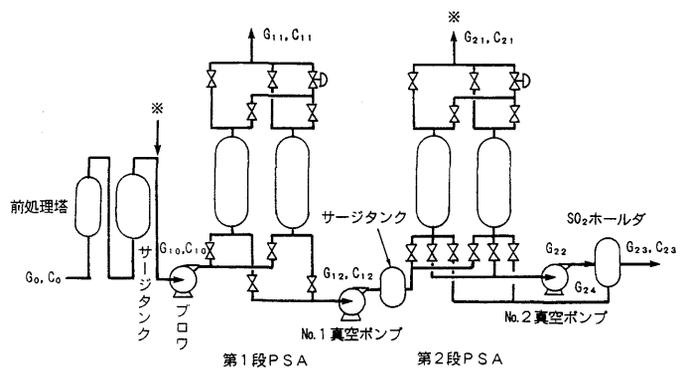


図8 ベンチスケール試験装置フローシート

表3 PSA-二酸化硫黄ベンチスケール試験装置仕様

項目		仕様
入口ガス処理量		1.4 m ³ N/h
第1段	吸着剤	γ-アルミナ又はペンタシルゼオライト
	吸着剤量	1.5 kg/塔
	吸着圧力	1.2 atm
	再生パーヅ圧力	10~152 Torr
	吸着温度	25~150 °C
第2段	吸着剤	γ-アルミナ又はペンタシルゼオライト
	吸着剤量	1.0 kg/塔
	吸着圧力	1.2 atm
	再生圧力	0.2 atm
	吸着温度	25 °C
並流パーヅ率		80 %
サイクルタイム		250 sec

表4 試験条件

入口二酸化硫黄濃度	400ppm, 1vol%, 8vol%
入口ガス流量	3.6 m ³ N/half-cycle
パーヅガス圧力	0.1, 0.15, 0.2 atm
パーヅガス流量	6.0, 11.0, 14.0 m ³ N/half-cycle
吸着塔温度	常温, 75, 150 °C

3.2.2 結果及び考察

図9に第1段PSAの再生パーヅ圧力と濃縮率の関係を示す。Skarstrom則によるパーヅガス量 G_p が(1)式により与えられるので二酸化硫黄吸着量 q_{SO_2} 、共吸着窒素量 q_{N_2} の吸着比を $\beta = q_{SO_2}/q_{N_2}$ とすると濃縮率 C_{12}/C_{10} は(5)式で与えられる。

$$C_{12}/C_{10} = \frac{1}{C_{10} \left[1 + (1/\beta) + \left(\frac{\alpha}{C_{10}} \cdot \frac{P_d}{P_a} \right) \right]} \quad (5)$$

ここで α はパーヅ率 R 。(5)式から判る様に吸着比 β が大きい程、パーヅ圧力が低い程高濃縮率が得られる。今回の試験では再生圧力を0.05 atmから0.2 atmの間で変更したが(5)式に従い高真空となる程濃縮率は上昇した。又流下率に関してSkarstrom則に従ってパーヅ率を確保する限り再生は良好に進行し出口の二酸化硫黄濃度は入口二酸化硫黄濃度の 10^{-4} 程度が達成されている。

図10にパーヅ率と濃縮率の関係を図11に流下率

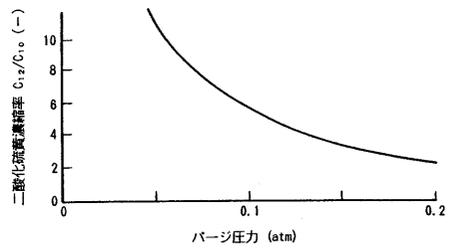


図9 パーヅ圧力と二酸化硫黄濃縮率

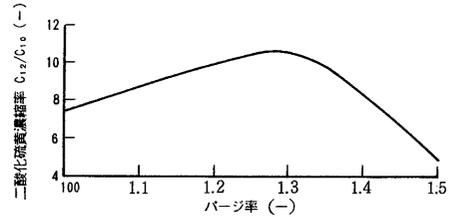


図10 パーヅ率と二酸化硫黄濃縮率

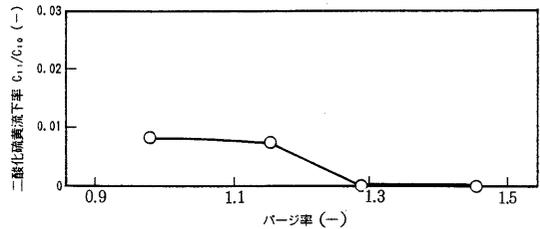


図11 パーヅ率と二酸化硫黄流下率

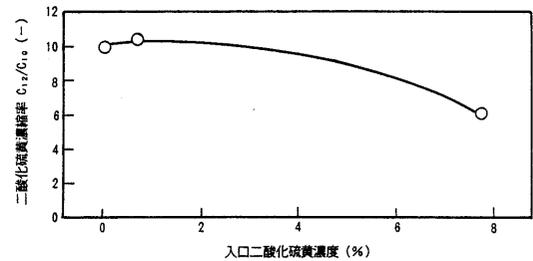


図12 入口二酸化硫黄濃度と二酸化硫黄濃縮率

の関係を示す。

Skarstrom則によるとパーヅ率は1.2程度とされるが今回の試験によるとパーヅ率1.3近傍で最大の濃縮を与えた。又流下率についても 10^{-4} への低減については、1.3以上のパーヅの必要な事が判った。

図12に入口二酸化硫黄濃度と濃縮率の関係を示すが、広い濃度域ではほぼ一定の濃縮率が与えられており、Skarstrom則が広い範囲で成立する事が確認された。図13に第1段吸着塔の温度と濃縮率の

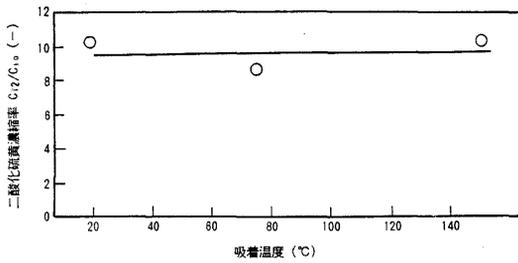


図 13 吸着温度と二酸化硫黄濃縮率

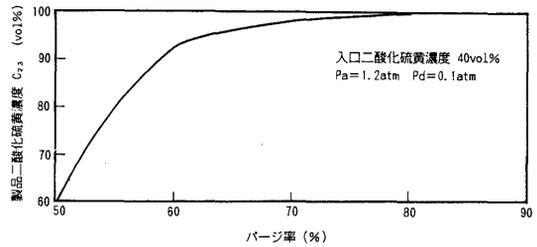


図 14 並流パーcentage率と製品二酸化硫黄濃度

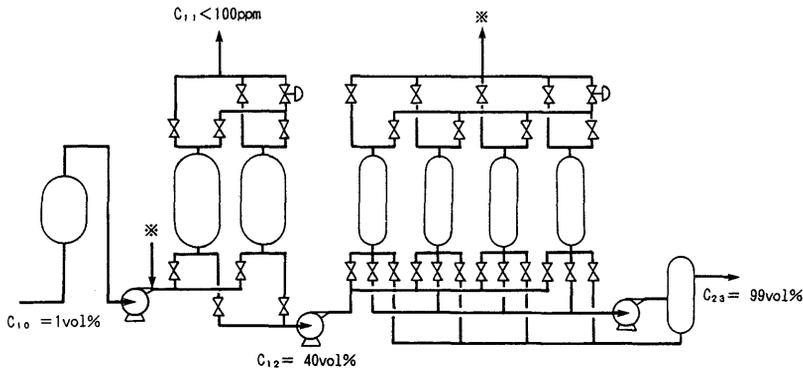


図 15 PSA - 二酸化硫黄フローシート

関係を示す。小型カラム試験で γ -アルミナが非常に広い温度域で安定して二酸化硫黄を吸着する事が予想されたが、ペンタシルゼオライトも150°C以下ではほぼ同程度の性能を示した。ベンチスケールによりこれらがほぼ検証される事となった。

第2段PSAについては回収された二酸化硫黄ガス G_{22} の中 G_{24} を並流パーcentageガスとして吸着塔に掃気して塔内に残留する二酸化炭素、窒素を系外にパーcentageした。

並流パーcentage率 K は G_{24}/G_{22} で定義されている。

今回の試験では図14に示すように第2段PSAではパラメータ変更は行っていないが、吸着圧が1.2 atm、再生圧力0.1 atm、パーcentage率80%にて所定の濃縮率を得ている。

3.3 プロセス評価

ベンチスケール試験結果に基づいて硫酸製造装置オフガスからの二酸化硫黄の回収の経済性を評価した。原料ガス中の二酸化硫黄濃度が1 vol%からの2段のカスケード濃縮による99 vol%の二酸化硫黄を製造する場合のフローシートを図15に、仕様を表5に示す。1 m³ Nの二酸化硫黄を回収するのに0.89 kWh程度が予想され、これは従来の液化蒸留法に

表 5 大容量PSA - 二酸化硫黄の仕様

第1段入口二酸化硫黄濃度	1 vol%		
第1段出口二酸化硫黄濃度	100 ppm		
第1段回収二酸化硫黄濃度	40 vol%		
第2段回収二酸化硫黄濃度	99 vol%		
吸着圧力	第1段 1.05 atm	第2段 1.05 atm	
再生圧力	10 Torr	0.1 atm	
動力原単位	0.49 kWh/m ³ N	0.4 kWh/m ³ N	合計 0.89 kWh/m ³ N

よる二酸化硫黄精製の1/2程度の原単位となる。

表5で判る様に40 vol%程度の低濃度であれば第1段のみで可能であり、1 m³ Nの二酸化硫黄を回収するのに大容量領域で0.49 kWh/m³ Nの電力消費量と予想された。オフガス中の二酸化硫黄を回収して原料として使用する経済的条件は0.5~1 kWh/m³ Nの原単位と考えられるのでこれを今回の評価は満足する。但し原料ガス中二酸化硫黄濃度が低下すると図16に示す様に原単位が上昇してPSAは経済性を失う。この場合には真空再生と熱再生法を併用するPTSA法が有利となる。入口二酸化硫黄濃度が0.5 vol%以下ではTSAも又有望であるが、高温再生時の二酸化硫黄の三酸化硫黄への酸化、吸着剤の熱衝撃による劣化等の問題があり、消費電力も最小

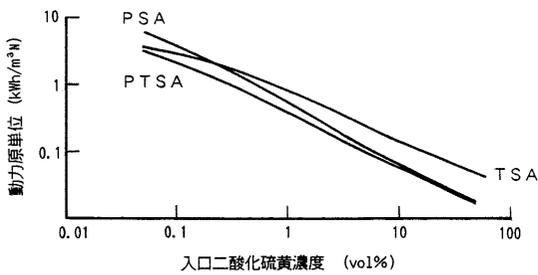


図 16 PSA, PTSA, TSAの
予想動力原単位の比較

値を与えるPTSA法が有利となり今後の開発が期待される。

4. まとめ

ゼオライト系を含む無機系吸着剤を使用し物理吸着法で硫化水素と二酸化硫黄の吸着除去・回収技術の検討を実施し、次の結果を得た。

- 1) 硫化水素について γ -アルミナとペンタシルゼ

オライトは良好な吸着特性を示すことが判った。

- 2) 二酸化硫黄についても同様の結果であった。
- 3) 硫化水素の吸着でKlaus反応の抑制のためペンタシルゼオライトの使用が望ましいが二酸化炭素の共吸着の抑制が望まれる。
- 4) 二酸化硫黄についても酸化反応の抑制及び耐酸性の点からペンタシルゼオライトが有利であるがさらに吸着量の増加が望まれる。

最近の高比表面積素材の開発を含め本成果をベースとする除去・回収技術の発展が期待される。

引用文献

- 1) J. Izumi, T. Morimoto, H. Tsutaya, K. Araki, IVth International Conference on Fundamentals of Adsorption, 1992
- 2) 蔦谷博之, 森本 敬, 泉 順, 荒木公一, 東 勝, 八巻徹夫, 平林 備, 硫酸協会第43回技術委員会, 1993
- 3) J. Izumi, T. Morimoto, H. Tsutaya, A. Yasutake, K. Araki, American Institute of Chemical Engineers, 1992. Annual Meeting, 1992

Application of Zeolite Adsorbents for Exhaust Gas Treatment

Akinori YASUTAKE and Jun IZUMI

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Technical Headquarters
Nagasaki Research & Development Center Chemical Laboratory
5-717-1, Fukahori-machi, Nagasaki 851-03, Japan

Treatment processes for various process exhaust gases are being increasingly considered from the standpoint of environmental preservation. In particular, sulfur compounds are a major target for removal because of their role as pollutants, but are also useful as chemical raw materials.

In this report, the authors consider hydrogen sulfide and sulfur dioxide, which are commonly produced and the treatment of which is well-researched, summarizing the results of investigations into separation, removal, and concentration methods with zeolite adsorbents.

Key words: Adsorbent, Hydrogen sulfide, Sulfur dioxide, Gas removal, Exhaust gas.