

## 《 解 説 》

ゼオライト・モレキュラーシーブと  
修飾型活性アルミナのハイブリッド吸着剤

## — ユニオン昭和/UOP AZ-300吸着剤 —

石崎英司\*, 木村智也\*, 大満康弘\*, 藤原省悟\*, David L. Smith\*\*

\*ユニオン昭和 株式会社, \*\*UOP LLC

アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物, 即ち $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ 等を活性アルミナ表面に添加し表面特性を改良した修飾型活性アルミナは化学吸着により低濃度の酸性ガス不純物を除去するのに適しており, 現在多くの石油精製・石油化学・化学工業の吸着プロセスに用いられている。

一方, ゼオライト・モレキュラーシーブは極性分子に対して強い吸着力を持ち, また吸着孔サイズによる分子の選択吸着特性により, 上記分野で幅広く使用されていることは周知である。これら2種類の特長のある吸着剤を一つの吸着剤粒子内に配合し, シナジー効果を持つ新しいハイブリッド吸着剤がAZ-300である。AZのAは活性アルミナ(Activated Alumina) またZはゼオライト・モレキュラーシーブ(Zeolite Molecular Sieve)の頭文字を採って命名されたが, AからZまでの種々の不純物を広範囲に一つの吸着剤で除去可能であることを同時に表したものである。

キーワード: ハイブリッド吸着剤, AZ-300, 化学吸着, ゼオライト・モレキュラーシーブ, 修飾型活性アルミナ, プレローディング

## 1. はじめに

最近石油化学や化学工業分野で原料の多様化が盛んに行われ製品コスト削減に寄与している。例えば石油化学工業では近隣の石油精製から産出される流動接触分解(以下FCC)オレフィンを受入れ, 石油化学工業用の純度の高いオレフィン(エチレン, プロピレン等), 即ちポリマー・グレードに精製し合成樹脂原料に使用したり, FCC C<sub>4</sub>オレフィンを利用し, 今後需要の旺盛なプロピレンへ転化する目的のプラントが建設されている<sup>1-3)</sup>。しかしながら石油

精製から産出されるこれらオレフィンや石油化学向けの原料には下流の合成樹脂・ゴム製造で用いられている触媒等を被毒する不純物が多く含まれており, 受け入れ前にこれら不純物を低いレベル(例えば0.5 ppmwt以下)まで除去する必要がある。また最近の高活性の触媒が使用され益々原料精製への要求度は高まっている。

原料精製は蒸留・抽出・膜分離等の化学プロセスが使われるが, 上述原料には多種の不純物—硫黄・窒素・酸素・塩素化合物等が含まれ, これらを同時に効率よく低レベルまで除去するには適していない。

ゼオライト・モレキュラーシーブ(以下ZMS)や修飾型活性アルミナ等吸着剤を用いた吸着プロセスが有効である。吸着プロセスとは1つの吸着塔(図1)の中に充填された粒子状の吸着剤(図2)と原料流体(原料ガス・液)を接触させ, 原料中の不純物を吸着除去する。またもう一方の吸着塔は不活

受理日: 2009年9月24日

\* 〒108-0073 東京都港区三田2-17-20

ユニオン昭和株式会社

e-mail: uskk\_all@uskk.co.jp

\*\*UOP LLC Des Plaines, IL60017-5017 USA

性なガスにより加熱再生を行い次の吸着ステップに備え、2つの吸着塔で吸着と再生ステップを交互に繰り返すことにより連続的に原料を精製するシステムである。

ハイブリッド吸着剤AZ-300を使用する吸着プロセスは、種々の原料流体中の不純物除去に適しているが、特に反応性の高い原料オレフィンの精製にその強みを有する。以下、原料オレフィン精製を主題としてその性能を紹介する。

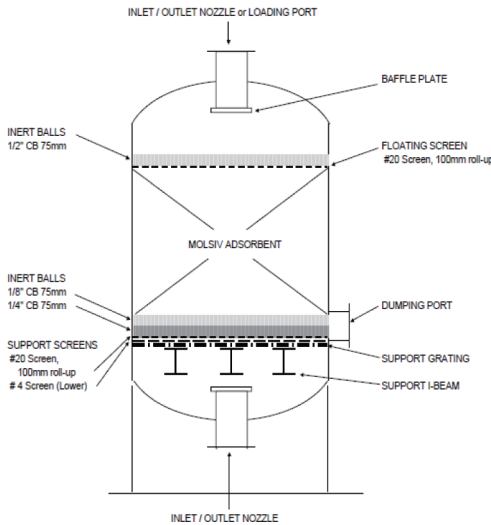


図1 工業用吸着塔

### 2. AZ-300の製造法と製品・吸着特性

AZ-300の製造フローを図3に示した。粒子径数ミクロンの活性アルミナ粉末とZMS（フォージサイト型）結晶粉末を配合した回転造粒機の中に添加物として、例えば酢酸塩溶液の形でアルカリ金属を表面に均一に添加（ドープ）し球形に造粒後、pH調整、キュアリング・乾燥、活性化のプロセスを経て製品となる。製品乾燥ベース重量比でおおよそ活性アルミナ：ZMS：（アルカリ・アルカリ土類金属の酸化物；例Na<sub>2</sub>O）=64：33：3である。

- ・粒形サイズ：#5×8（2.4～4.0 mm φ）  
#7×14（1.4～2.8 mm φ）  
（2種類のサイズ）図2参照
- ・充填密度：670 Kg/m<sup>3</sup>（両サイズ共通）
- ・破砕強度：3 Kgf（約2.4mm φの吸着剤粒子対

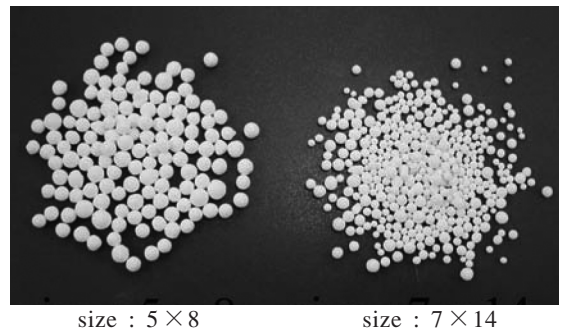


図2 AZ-300吸着剤

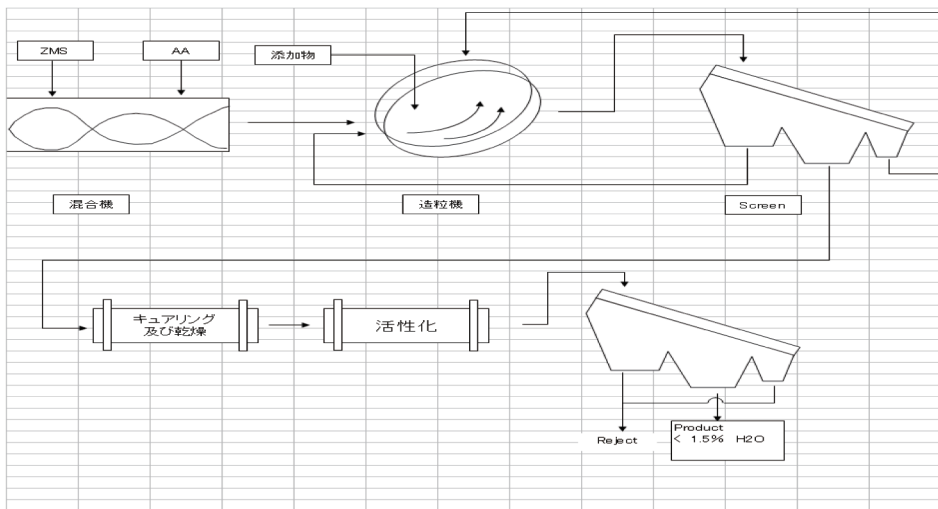


図3 AZ-300製造フロー

応の値)

上記配合及び添加物により、AZ-300は特にオレフィン等に対する反応性が極めて小さくなる特性を示す(詳細第3節参照)。

AZ-300吸着剤粒子内の活性アルミナは添加されたアルカリ・アルカリ土類金属により表面を改良・修飾された広い吸着孔径1~100 nmの分布を持つ修飾型活性アルミナとなる。また同時にZMS結晶粉末粒子を接合する役目も果たしている。この修飾型活性アルミナは、カイ(chi)、カッパー(kappa)、ガンマ(gamma)等の結晶相と非晶質との混晶で成り立っており、高い比表面積(BET 300 m<sup>2</sup>/g以上)を有す遷移相のアルミナ多孔質吸着剤である。

一方、ZMSは約0.9 nmのところに特有の均一な吸着孔分布を示すため、ハイブリッド吸着剤AZ-300の吸着孔分布は図4に示すようになる<sup>4)</sup>。

分子量の比較的小さい酸性ガス分子(H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, COS等)は、修飾型活性アルミナに添加されたアルカリ・アルカリ土類金属の配位により、その表面に弱い化学反応を伴う化学吸着をする。

修飾されない活性アルミナの場合、吸着は弱い分

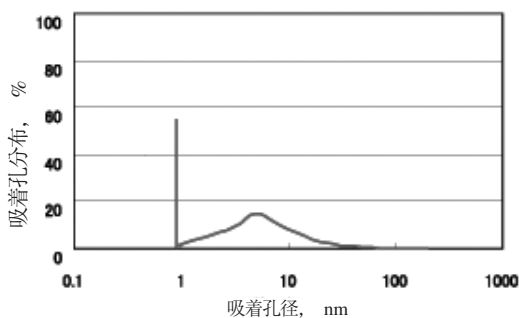


図4 AZ-300吸着孔分布

子間力に依存し、低濃度の上記酸性ガス分子の吸着にはほとんど有効ではないが、アルカリ・アルカリ土類金属により表面が修飾・改良された場合は、これらが弱塩基として働き、化学吸着特性が強くなり、ZMSでも達成することが難しい極めて低い濃度まで、上記、酸性ガス分子を吸着除去可能となる。

また化学吸着の特性として、除去すべき不純物の濃度や吸着温度にもあまり左右されず低濃度不純物に対して高い吸着容量を維持できる。化学吸着により除去した不純物は、吸着プロセス中の加熱再生ステップで脱着させることが可能なのである。ハイブリッド吸着剤中のZMSは、吸着孔径0.9 nmのフォーサイト型(例:X型)として有効径1 nm未満の分子を吸着する。アルカリ・アルカリ土類金属のアルミノケイ酸塩で造られるZMS吸着剤は、均一な結晶構造を持ち、結晶構造に含まれる金属カチオンがシリカ・アルミナ構造の負電荷と均衡を保っている。またこの金属カチオンは表面に強い電界を作り出すため、極性分子や電界により分極化する分極性分子と強い親和性を生じる。水が最も良く知られている極性分子で、ZMSに最も強く吸着される。極性分子や分極性分子を強く吸着できることから、これら分子をオレフィン原料流体中からでも極めて低い濃度まで除去可能である。

表1にZMSに強く吸着される分子順に並べ、参照用にそれぞれの分子の有効径と吸・脱着熱[kJ/mol, kcal/kg]を示した。

### 3. AZ-300の低い反応性

原料オレフィン等を吸着プロセスにより精製する場合、原料のオレフィンやその中に微量含まれるジエン類が吸着プロセス中の特に加熱・再生ステップ

表1 ゼオライト・モレキュラーシーブ(ZMS)の吸着順位と吸・脱着熱

吸着順位	吸着分子 / 不純物	分子有効径[nm]	吸・脱着熱 [±kJ/mol]	吸・脱着熱 [±kcal/kg]
強く吸着	水 (H <sub>2</sub> O)	0.26	75	1,000
	メタノール (CH <sub>3</sub> OH)	0.36	60	450
	硫化水素 (H <sub>2</sub> S)	0.36	44	310
	二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> )	0.33	36	190
	プロピレン (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	0.45	43	240
弱く吸着	エチレン (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0.39	33	280

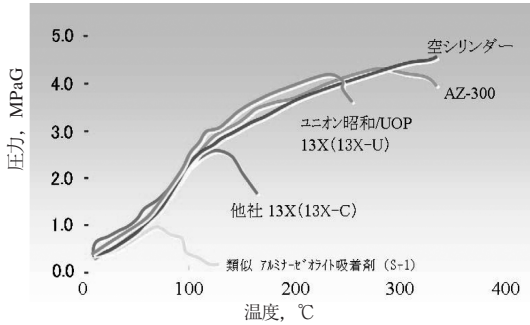


図5 イソブテン反応性テスト

で吸着剤の活性点上で重合し、重合物が吸着剤の吸着サイトやマイクロ及びマクロ細孔に付着し吸着阻害を引き起こすことが知られている。この場合除去すべき不純物(吸着質)の吸着容量が減少するばかりでなく、吸着パスの閉塞により動的な吸着性能が著しく損なわれることになる<sup>5)</sup>。

原料オレフィン精製用途に使用される吸着剤はオレフィン・ジエン類に対する反応性を極力抑えた、即ちオレフィン等に対する反応性が低いことが要求される。

以下、他吸着剤との比較で、AZ-300のオレフィンに対する低い反応性を確認したUOP評価テストデータを示す<sup>6)</sup>。

### 3.1 イソブテンの反応性テスト (オートクレーブ使用)

本テストではオートクレーブ・シリンダー中にAZ-300他 類似アルミナーゼオライト吸着剤 (S-1)、ユニオン昭和/UOP 13X (13X-U)、他社 13X (13X-C) をそれぞれイソブテンと封入し、圧力をチェックしながら温度が上げられた。吸着剤が存在しない空シリンダーでは圧力は、図5に示す様に温度上昇と共に上昇する。それぞれの吸着剤を入れたシリンダーでの、途中の圧力低下はシリンダー内でイソブテンがオリゴマーを生成する化学反応を起こしていることを示唆するものである。図5から、S-1では60℃位で、13X-Cでは120℃でまた13X-Uでは230℃でシリンダー内部圧力の低下が観察される。即ち吸着剤表面でのオリゴマー生成反応が起こっていると考えられる。一方AZ-300では250℃で反応性を示さなかったことが判る。

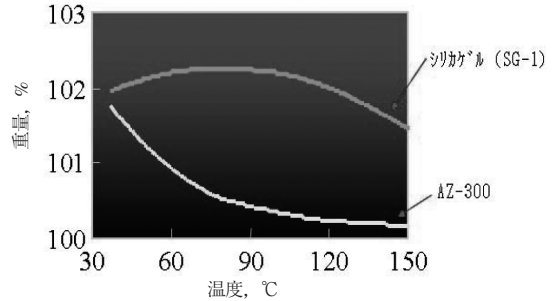


図6 プロピレン反応性テスト (TG マイクロバランス)

### 3.2 プロピレン反応性テスト

(TG マイクロバランス使用)

25 mg 程度の粉碎したサンプル (シリカゲルSG-1 ; AZ-300) をサンプル加熱可能なTG (Thermogravimetric) マイクロバランス中のバスケットに置き、1 vol% のプロピレンを含むヘリウムを流しながら、徐々にサンプル温度を30℃から150℃まで上げた (図6参照)。

AZ-300では重量は温度上昇と共に減少する。これはAZ-300に吸着しているプロピレンの脱着によると考えることができる。一方SG-1では重量は80℃位まで増加し150℃に達しても1.5 wt% 程度高い値を保持している。これはSG-1表面上でプロピレンの一部がオリゴマーへ転化し、吸着剤表面に残存することが原因と考えられる。これらから、AZ-300表面では吸着したプロピレンはほとんど重合せずに温度上昇と共に脱着していると考えられる。

### 3.3 1-ヘキセン、ヘプテン反応性テスト (GC 分析 計付のガス流通型チューブ反応容器使用)

#### 3.3.1 1-ヘキセン

約200mgのサンプル (S-1, AZ-300) をチューブ反応容器の中に充填し、その中に一定量の1-ヘキセンを含むヘリウムを流しながらサンプル温度を上昇させる。出口ガス中の1-ヘキセンの異性体をGC (Gas chromatography) で分析し、これを1-ヘキセンの各温度の転化率として表示したグラフが図7である。類似アルミナーゼオライト吸着剤 (S-1) では50℃位から異性化反応が始まり、150℃で転化率が上昇を始め、300℃では1-ヘキセンの転化率は80%を超えている。AZ-300では300℃まではこの異性化反応はほとんど観察されず、400℃で30%、

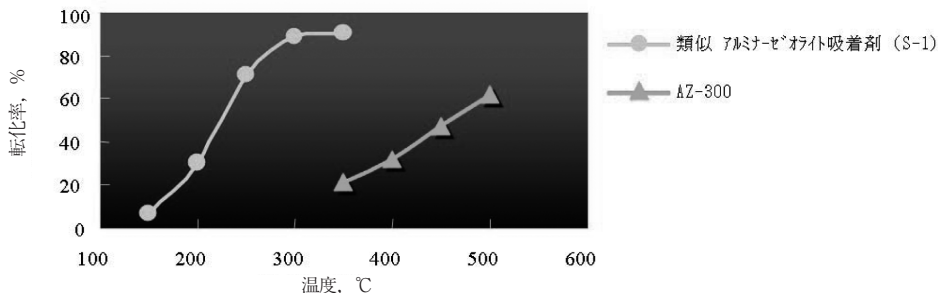


図7 1-ヘキセンの反応性テスト (GC分析計付のガス流通型チューブ反応容器使用).

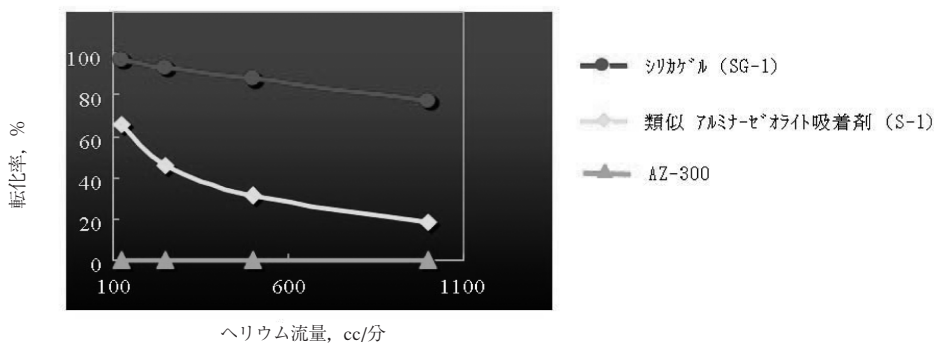


図8 ヘプテン反応性テスト (GC分析計付のガス流通型チューブ反応容器使用).

表2 プロピレン精製実例.

<u>原料プロピレン(液体)</u>		
流量, Kg/hr	35,000	
温度, °C	50	
圧力, MPa. A	2.17	
<u>不純物組成 [ppmwt]</u>	<u>吸着塔入口濃度</u>	<u>→ 出口濃度</u>
水 (H <sub>2</sub> O)	20	< 0.1
硫化カルボニル (COS)	5	< 0.5
メタノール (CH <sub>3</sub> OH)	15	< 0.1
その他酸素含有炭化水素 (例: アセトン, DME, アセトアルデヒド*)	total 30	< 1.0
<u>吸着時間, 日 (Days)</u>		
○ AZ-300	6	(プレローディング操作不要)
● 3A EPG + SG-731*	3	(プレローディング操作不要)
● 13X PG + SG-731*	6	(プレローディング操作必要)
吸着塔ディメンション(2塔) ; 2.4 mID×7.43 mH for AZ-300 7x14		
吸着剤量 ; 33.6 m <sup>3</sup> /塔×2塔=67.2 m <sup>3</sup> (○, ●共通)		
Notes 1 ○実機で稼動中(再生ガス:メタン, 水素) ●ユニオン昭和/UOPデザイン		
2 SG-731*はユニオン昭和/UOP製の修飾型活性アルミナ		

500℃でも60%程度であることが確認できた。GCの分析で低い転化率での主要生成物は2-ヘキセンと3-ヘキセンであった。一方、分岐メチル異性体やクラッキング生成物は高い転化率で観察された。

### 3.3.2 ヘプテン

次にサンプル(SG-1, S-1, AZ-300)の温度を425℃に保持し、一定量のヘプテンを含むヘリウムの流量を図8に示すように100~1,100cc/分まで変化させ、4点の流量、即ち異なる4点のガスの吸着剤接触時間毎に、サンプル・チューブ出口の組成をGCで分析した。その転化率を図8に示す。シリカゲル(SG-1)や類似アルミナ-ゼオライト吸着剤(S-1)に比しAZ-300ではヘプテンの異性化反応はほとんど観察されなかった。

以上、図7及び図8より1-ヘキセン及びヘプテンに対してもAZ-300の反応性は他吸着剤に比べ極めて低く小さいことが分かる。

また、ジエン・オレフィン共存下での硫黄化合物除去用途でのハイブリッド吸着剤AZ-300の吸着性能低下が小さいことを示した報告書<sup>7)</sup>があるので参照されたい。

オレフィン原料精製用途では吸着剤のオレフィンからオリゴマー生成等の反応性を極力小さくすることが必須条件であるが、これは単に再生劣化を抑え、その高い吸着性能を維持させるのに必要なだけでなく、大きい反応熱を出すオリゴマー生成反応は吸着プロセスの暴走につながる危険があるからでもある。

また、吸着剤上での副生反応物の吸着塔出口への流出による予期しない製品の汚染を防止できる。

## 4. AZ-300のプロピレン精製への応用

もし、従来の吸着剤ZMS 3A型(3A EPGペレット)、13X型(13X PGペレット)及び修飾型活性アルミナ(SG-731)の組合せだけでプロピレン(液相)から微量の不純物である水分、硫化カルボニル(COS)、メタノール、他酸素含有炭化水素(Oxygenates)を除去するとした場合、一番効率の良い組合せは13X-PGとSG-731である。なぜならZMS 13X-PGは水分、メタノール、酸素含有炭化水素の除去に適しているし、SG-731はその化学吸着の特長を生かしてCOS除去に適しているからである。ただし13X-PGを充填した吸着塔にいきなりプロピレンを導入すると、その吸着熱で13X-PG吸着

剤層で温度上昇を生じ、フィード・プロピレンの重合が13X-PG上で生ずる危険がある。この様な吸着プロセスの暴走を避けるために、オレフィンに13X等吸着孔径の大きいZMSの充填層を導入する場合は、一般にプレローディング(PRELOADING)という操作を実施しなければならない。プレローディングは再生(加熱・冷却)ステップの終了後、オレフィン10 wt%程度を含む不活性なガス(例:窒素、水素、メタン)で除熱しながら、吸着ステップで導入されるオレフィンを予めZMS上に吸着させて、吸着熱による上記問題を取り除く操作である。このプレローディング・ステップは吸着塔内部の温度を見ながらのガス組成の制御が必要となり、かなり厄介な操作である。ハイブリッド吸着剤AZ-300は吸着孔径の大きいフォージサイト型ZMSを含むが、第2節で述べた配合と表面の改良・修飾によりオレフィンの吸着熱をZMS上の吸着熱(表1参照)の50%以下に抑えることが可能である。

よってハイブリッド吸着剤AZ-300を使用する場合は、上記のプレローディング操作は不要とすることができる。表2にAZ-300を使用したプロピレンの精製の実例と、比較の意味で、3A EPG + SG-731の組合せ吸着層と13X-PG + SG-731の組合せ吸着層を用いた場合をデザインして表2に示した。AZ-300のみ充填した吸着塔では、プレローディング操作なしで吸着時間も6日間を保持し、2年以上の吸着プロセスの継続運転が可能であった<sup>8)</sup>。

## 5. おわりに

ハイブリッド吸着剤AZ-300の特性をまとめると以下の様になる。

1. AZ-300はZMSの持つ極性分子に対する強い吸着特性と修飾型活性アルミナの特におレフィン原料に特有の酸性ガス不純物(H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, COS等)に対する化学吸着特性の両方を兼ね備えたハイブリッド吸着剤である。
2. AZ-300は、その表面の改良・修飾により、オレフィンに対する反応性が極めて低いため、原料オレフィンの精製用途でプレローディングの操作が不要となるシナジー効果を有する。また、吸着プロセスでの吸着・再生の繰り返しでも高い吸着性能を保持できる。
3. ハイブリッド吸着剤AZ-300は1及び2の特長によ

り原料オレフィンの精製に特に適している。現在多くの石油精製・石油化学工業の吸着プロセスに実績を持つに至り、期待通りの吸着性能を発揮している。尚、ユニオン昭和/UOPは原料流体中の微量の水銀 (Hg), アルシン (AsH<sub>3</sub>), ホスフィン (PH<sub>3</sub>) を吸着塔に充填して取り除くガード型吸着剤GBタイプ (非再生) も上市しており, AZ-300 との組合せで原料流体の精製に重要な役割を果たしている。

## 文 献

- 1) 高井康之, 門馬正明, "鹿島地区「分解オフガス高度回収統合精製技術開発」", 化学経済 7月号 (2006).
- 2) 大本治康, "RING 事業と今後のコンビナート連携のあり方について", 化学経済 3月号 (2009).
- 3) 松岡秀行, "プロピレン; 需給バランス緩和", 化学経済 3月臨時増刊号 (2009).
- 4) Vladislav I. Kanazirev, US Patent US6,632,766 B2, October, 14 (2003).
- 5) J. D. Sherman, "Synthetic Zeolites and Other Microporous Oxide Molecular Sieves", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 3471 (1999).
- 6) Vladislav I. Kanazirev, David L. Smith, "Adsorbent Reactivity ; An Important Factor in Contaminant Removal", prepared for presentation at AICHE 2004 Ethylene Producer's Conference (2004).
- 7) 早坂友秀, 中川貴史, 長尾幸子, 寺本正志, "分解C<sub>4</sub>留分中の硫黄不純物除去技術の開発", 石油学会 東京大会 予稿集, p.158 (2008).
- 8) Eiji Ishizaki, Shuichi Nakada, Shigemi Wakasawa, Tomoya Kimura, "Union Showa K.K. / UOP AZ-300 HYBRID ADSORBENT Zeolite Molecular Sieves and Modified Activated Aluminas", ZMPC2006 July 30-August 2, 2006 in Yonago, pp1030 (2006).

---

+ Union Showa / UOP Hybrid Adsorbent "AZ-300"

Eiji Ishizaki\*, Tomoya Kimura\*,

Shogo Fujiwara\*, Yasuhiro Daima\*, and David L. Smith\*\*

\*Union Showa K. K., \*\*UOP LLC

The combination of high selectivity and high capacity for light acid gases with their low reactivity and heat of adsorption make modified activated alumina especially suitable for the purification of olefin streams. Alternatively, molecular sieves have a high capacity for polar molecules. Ideally, one adsorbent would exhibit the properties of both modified activated alumina and zeolitic adsorbents. Such an adsorbent is Union Showa / UOP's AZ-300, hybrid adsorbent, a homogenous combination of modified activated alumina and Zeolite Molecular Sieve (ZMS) adsorbents that takes advantage of the complementary performance characteristics of both materials. It has reduced reactivity and high capacity for light acid gases as well as a broad range of polar molecules.

Though the AZ-300 hybrid adsorbent contains ZMS, it does not require a "preloading step" when processing olefin streams. The elimination of the "preloading step" without sacrificing of the effective removal of polar compounds provides the olefins producer and polymer manufacturer with tremendous process and competitive advantages. The unique AZ-300 hybrid adsorbent enables the processor to consider using a single product for the adsorptive removal of a broad range of contaminants. The broad capability of the AZ-300 hybrid adsorbent is of particular benefit during periods of intermittent and fluctuating levels of unanticipated contaminants.

Keywords: hybrid adsorbent, AZ-300, zeolite molecular sieve (ZMS), modified activated alumina, chemisorption, preloading