

## 《解説》

## ゼオライトによるPSA酸素製造装置

昭和電工(株) 広岡永治

## 1. はじめに

PSA 酸素製造装置は、モレキュラーシーブスのもつ酸素と窒素に対する吸着特性の差を利用し、PSA (Pressure Swing Adsorption) により純度 93% 以上の酸素を容易にかつ安価に製造する装置である。

わが国では昭和電工(株)が米国ユニオンカーバイド社の開発した排水処理プロセスの酸素活性汚泥法とともに技術導入した。1973年に第1号機が設置され、現在まで50基余り(米国では80基余り)の実績があり、能力は0.4~90 t/日にわたり、その用途も排水処理以外に製鋼用電気炉、ごみ焼却炉、キルンの助燃用、発酵用、酸素漂白用など広範な分野で使用されている。

PSAの技術は比較的新しいが最近では、プロセスの改良、装置の信頼性、大型化など、技術面の進歩が著しい。昭和電工はプロセスの改良、モレキュラーシーブスの改良を行い、従来の約半分の電力ですむ省エネルギー型を完成させ、すでに実設備が稼動している。ここでは本プロセスを中心に述べる。

## 2. PSA酸素製造装置の原理

モレキュラーシーブスでの吸着は一般に均一な細孔を通過し空洞に達した分子のみが吸着される。このため分子篩作用をもつ。酸素製造の場合、窒素分子の大きさは $3.0 \times 4.1 \text{ \AA}$ 、一方、酸素分子の大きさは $2.8 \times 3.9 \text{ \AA}$ と若干窒素分子が大きいが、分子の大きさを篩い分ける作用ではなく、空洞内での四重極子をもつ窒素分子が酸素分子よりも選択的に強く吸着することによって分離するのである。

したがって、基本的には窒素分子、酸素分子とも通過できる細孔径をもつ5A(細孔径 $5 \text{ \AA}$ )や13X(細孔径 $10 \text{ \AA}$ )型が使われる。

図1に5A型のモレキュラーシーブスにおける酸素、窒素、アルゴンの平衡等温吸着線図を示したが、明らかなように、窒素の吸着量は酸素に比べて大きい。したがって圧力を上げて窒素を吸着させ、減圧

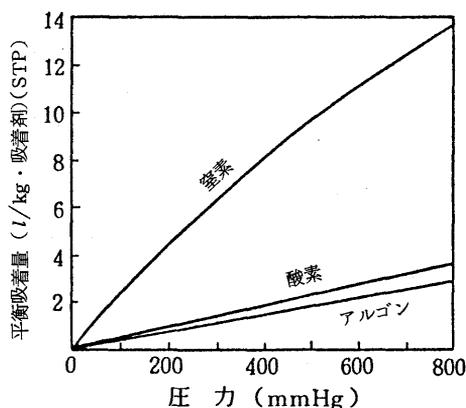


図1 MS 5Aの平衡等温吸着線図(20°C)

吸引および酸素パージにより窒素を脱着し再生させるという操作を繰り返す(すなわちPressure Swing)ことにより連続的に酸素を製造することができる。

TSA (Thermal Swing Adsorption) 法で行うと加温、冷却に要する時間が長く、サイクル数をふやすことができないため吸着剤の量が莫大になる。PSAは圧力の上下のみで短時間であるためサイクル数をふやすことができ、窒素のような吸着容量の少ないガスに対しても比較的少ない吸着剤の量でよい酸素製造には最適である。

図1から、酸素とアルゴンの平衡吸着量はほぼ等しいことがわかる。このため空気中に0.93% (すなわち酸素21%に対して4.4%)存在するアルゴンは製品酸素とともに濃縮した形で取り出され、製品酸素の純度は理論的には95.6%まで可能である。実用的にも93~95%の酸素が得られる。

## 3. PSA酸素製造装置の形式

現在実用化されているPSA酸素製造装置は次のように分類される。

- (1) 加圧型(大気圧減圧、パージ脱着型)
- (2) 真空型(真空脱着または真空パージ脱着型)
- (3) 非定常型(Rapid Cycle PSA)

(1)の加圧型は空気圧縮機のみで真空ポンプを使わないため比較的シンプルである。常圧付近での減圧では吸着剤および空隙内に窒素がなお相当量残るためパージによる再生が行われる。ユニオンカーバイド社の3~4塔方式では大気圧から2.8 kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力範囲で操作される<sup>1~3)</sup>。

(2)の真空脱着の場合はパージを行う場合と行わない場合がある。加圧型に比べてパージの効果は小さいが、高純度の製品酸素を得るためには、パージを行った方が有効である。真空側での圧カスイングでは窒素、酸素の共吸着が少ないため、同じ圧カスイング幅であっても酸素回収率は高い。また加圧型に比べて比較的高純度酸素を得やすい。

加圧型、真空型も塔内の圧力損失をできる限り小さくするようにしている。吸着の方法も一定圧力で吸着する定圧吸着法および絶えず吸着圧力が変動する変動吸着法があるが、基本的な性能に及ばず影響

は小さい。一方、(3)のRapid Cycle法<sup>4,5)</sup>であるが、粒子径の小さい(40~80メッシュ)の破細した吸着剤を充填し、高流速で塔内に高い圧力損失を生じさせる。加圧、真空型の約180秒のサイクルに対し3~20秒程度の瞬時サイクルを行う。このため吸着剤容量は加圧、真空型の1/10~1/20となり超小型化が可能である。しかも切換弁の数も大幅に少なくすむ。酸素回収率は20~30%程度と低い。図2にRapid Cycle 3塔式のフローステップを示す。

4. プロセスの説明

ここでは真空型に属する昭和電工プロセスを説明する。図3にフローシートを示す。

4.1 装置を構成する機器

- (1) 空気ブロー(約0.5 kg/cm<sup>2</sup>G, 無給油式ルーツブロー)
- (2) 吸着塔—3塔(吸着剤含む)
- (3) バルブスキッド(自動切換弁および配管群)
- (4) 減圧ポンプ(約-400 mmHg, 湿式ルーツポンプ)
- (5) コントロールシステム(シーケンサー使用)に大別される。

4.2 フローパターン

図4に基本的なステップ、図5は圧力変動パターンを示す。

(1) ステップ1

A~C塔の圧力均等化がおこなわれ、A塔は-400 mmHgから0.2 kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧する。一方、C塔は0.5 kg/cm<sup>2</sup>Gから0.2 kg/cm<sup>2</sup>Gまで減圧する。製品酸素はC塔が発生する。

この圧力均等化によりステップ1の前ステップに

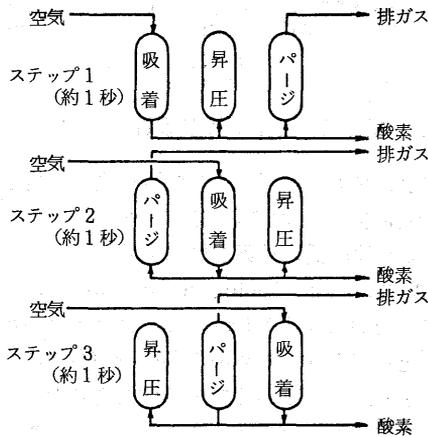


図2 RPSA 3塔式ステップ

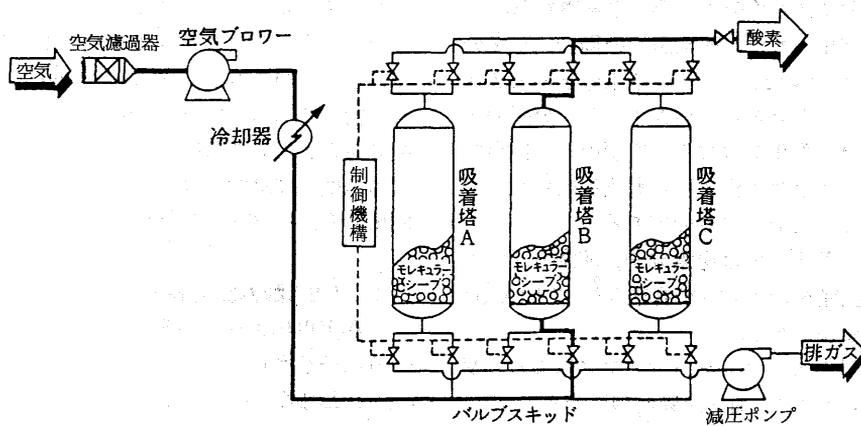


図3 PSA酸素製造装置フローシート

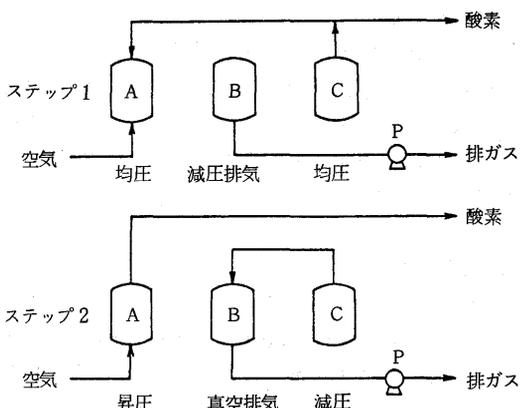


図4 PSA酸素製造装置基本ステップ

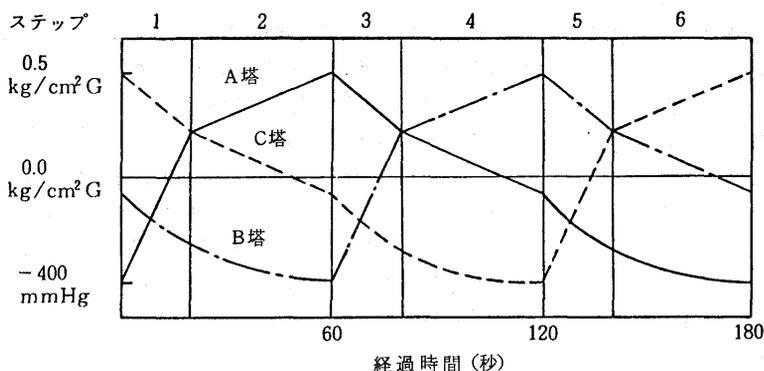


図5 圧力変動パターン

おけるA塔の窒素吸着前線は非常にシャープにされる。つまりC塔の純度の高い酸素を塔頂から導入することにより、塔頂の窒素分圧を下げ、脱着した窒素は順に塔の下部へと移動する。

B塔は前ステップで窒素の吸着前線は破過寸前であるが、ステップ1で-50mmHgから-350mmHgまで真空減圧することにより窒素を脱着する。

C塔は圧力均等化により圧力が低下するため、圧力均等化の最終で窒素の吸着前線は吸着塔の1/2のところまで塔頂に向かって移動する。

(2) ステップ2

A塔は原料空気により昇圧される。圧力の上昇とともに窒素の吸着量もふえるため、窒素の吸着前線の移動は緩やかである。製品酸素はA塔から発生する。

B塔はC塔の酸素の一部によってパーズされ、窒素の分圧が下がり、より多くの窒素が脱着される。圧力-300~-400mmHgで減圧吸引しながらパーズを行う。パーズ中に塔底から排出されるガスの酸

素純度は8~10%である。

ステップ1,2の基本的なステップが各塔に対して連続的に行われて元の状態に戻り、1サイクルが完了する。ステップ1から2までが約60秒、1サイクルで約180秒となるよう設計されている。

5. モレキュラーシーブスの特性

PSA酸素製造設備に要求されるモレキュラーシーブスの特性について列挙すると、

5.1 選択吸着性

窒素に対する選択吸着性が高いとともに吸着容量が大きいものを選ぶ。平衡吸着量から判断するだけでなく、実際にPSA装置にかけて確認する必要がある。すなわち、吸着剤によって共吸着の影響が異なるため、PSAにより性能を確認し、最適圧力変動範囲を選ぶことが望ましい。

5.2 吸着剤の改良

図6は圧力変動範囲(-400mmHg~0.5kg/cm²G)に対する各種モレキュラーシーブス改良品についてその性能を見たものである。横軸は吸着塔に充填されたモレキュラーシーブスに対して原料空気量を変化させたものである。空気量を上げていけば酸素回収率は徐々に低下する。この理由はサイクルタイムが短くなり、脱着、再生が不十分になることと、サイクル数の増加につれて、空隙ガス中の酸素が損失することによる。No.5改良品は従来の5A型に比べて酸素回収率で約20%も向上している。現在こ

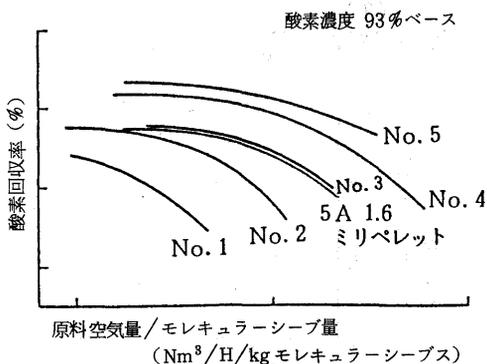


図6 各種モレキュラーシーブスにおける酸素回収率

の改良品を実設備で使っている。

### 5.3 拡散速度

工業的に用いられるモレキュラーシーブスは結晶(1~10μm)に結合剤としてクレイバインダーを約20%を加えて造粒成形したものである。結晶間にはマクロ孔と呼ばれる $10^3 \sim 10^4 \text{ \AA}$ の空隙をもち、マクロ孔は吸着容量にはほとんど寄与しないが、吸着分子の拡散路の役割をもち、ガス拡散速度に大きな影響を与える。短時間で吸脱着を繰返すPSAはこの影響を無視できない。この影響はバインダーの性質、造粒成形の条件によって異なる。

### 5.4 吸脱着温度

PSAでは吸着時の吸着熱により昇温した製品ガスが流出し、他方では脱着時、脱着熱がうばわれ、低温の排ガスが流出する。特に塔径の大きい吸着塔の場合は断熱条件を生じ、塔の底部で低温になり、塔内で大きな温度分布を生じる。低温化により窒素の脱着が難しくなり、本来の性能がでない場合もあるので、特に設計時には熱移動について配慮しなければならないとともに、モレキュラーシーブスの温度特性を確認しておくことが望ましい。

### 5.5 残留水分

モレキュラーシーブス中の残留水分はPSA酸素製造装置の場合、性能に大きな影響を与える。図7に初期充填時の残留水分と性能との関係を示す。モレキュラーシーブスと水との吸着力は非常に強く、残留水分が2%程度以下の場合には連続運転しても運転中に残留水分が下がり性能が回復することは不可能である。したがって、品質管理を厳しくし、また吸着塔への充填作業は晴天時に行うといった配慮が必要である。当然、水分を蓄積するようなPSAプロセスは論外である。

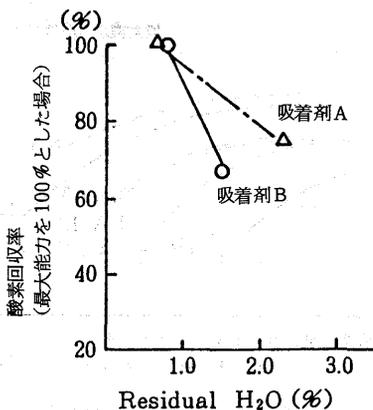


図7 モレキュラーシーブス中の残留水分の影響

### 5.6 その他

粒径は小さいほど、若干酸素回収率は上がるが、破壊強度は低下し、かつ塔内圧力損失がふえるので、適当な粒径を選ぶ必要がある。

半永久的に使用するので衝撃に強く、耐摩耗性に優れていることが必要である。

### 6. 電力原単位

昭和電工プロセスの場合、電力原単位は0.5 kWh/Sm<sup>3</sup>(35℃, 1 atm, 100%純度換算)となっている。ただしこれは製品酸素圧力を9.5 kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇圧するケースで、酸素圧縮機の電力が含まれる。従来の加圧型4塔方式<sup>3)</sup>の0.76~0.80 kWh/Sm<sup>3</sup>と比べると、40%の電力削減となっている。

製品圧力を高くする必要のない場合、例えば酸素活性汚泥法(排水処理システム)では、酸素圧縮機分を除いた電力原単位0.35~0.40 kWh/Sm<sup>3</sup>(0.28~0.32 kWh/kg 酸素)となる。

電力コストを20円/kWhとすると、製品圧力9.5 kg/cm<sup>2</sup>Gの時は10円/Sm<sup>3</sup>、製品圧力0.2 kg/cm<sup>2</sup>Gの時は、7円/Sm<sup>3</sup>となる。設備の償却費、金利などを含めても、概略15~25円/Sm<sup>3</sup>の安価な酸素を得ることができる。

### 7. PSA酸素製造装置の特長

PSA酸素製造装置は、従来からの液体酸素に比べ以下の優れた特長をもっている。

1) 非常に安価な酸素が得られる。

酸素の使用量がおおよそ1~90 t/日の規模に適しており、輸送費のかかる液体酸素とは比較にならないほど安価な酸素を得ることができる。

2) 維持・管理が簡単

運転はすべて自動化され、専任の運転要員を必要としない。構成機器が非常にシンプルで、メンテナンスは簡便である。

3) 吸着剤は半永久

わが国では50基以上の実績があり、最長のものは13年間稼働し、現在も順調に稼働している。

4) 法規の制約を受けない。

運転温度は常温であり、圧力も0.5 kg/cm<sup>2</sup>Gと低いいため、高圧ガス取締法の適用を受けない。したがって設置場所の制限を受けないし、法定点検の実施、有資格者の配員などの必要がない。

5) 安全で高い信頼性

モレキュラーシーブスの性能を半永久的に持続す

るための安全保護装置が備えられている。特に原料空気への水の大量混入、パーズ不完全による水分吸着が生じると著しく性能は低下する。また、自動切換弁のシート摩耗による許容値以上のリークがあると性能低下が生じる。いずれのケースでも製品純度でモニターし、警報およびシャットダウン機構が設けられている。

#### 6) 柔軟な運転性

ターンダウン機構によって製品酸素の使用量に応じて消費動力を削減できる省エネルギータイプとなっている。

#### 7) コンパクトな設計, 小さな所要スペース

### 8. PSAの実施例

PSA 酸素製造装置は、開発当初は排水処理用の手軽な酸素源として使用されてきたが、エネルギーコストの上昇にともない、輸送による液体酸素を使用している他の分野で続々と置き換えられつつある。

#### 8.1 排水処理用(酸素活性汚泥法)

酸素により直接ばっ気する酸素活性汚泥法(ユノックス法)が開発され、その効率的な処理性能が買われて下水、産業排水、し尿処理等に数多く採用されている。そのための手軽な酸素源として PSA が設置されており、日本ではすでに 40 数基が稼動している。

#### 8.2 製鋼用電気炉

スクラップを電気炉で溶解し普通鋼を製造する平電炉業界では炉内でのスクラップ切断(カッティング)、昇温、鋼中の炭素含有量調整(脱炭)などに従

来液体酸素を使用してきたが、PSA による 93% 以上の純度でも全く支障がないことが実証され、コスト削減がはかられている。国内では 20 社余りが PSA 酸素を使用している。

#### 8.3 マグネシアクリンカー焼成キルン

耐火材であるマグネシアクリンカーを焼成するキルンで、焼成温度の上昇により、製品品質の向上および省エネルギーを目的として酸素富化空気を用いている。

#### 8.4 溶融・熱分解方式廃棄物処理

都市ごみ焼却処理の一方法である溶融・熱分解方式の焼却炉に PSA が使用されている。

#### 8.5 その他

発酵工業、パルプ酸素漂白などに PSA 酸素が使われ始め、今後大いに期待できる市場と考えられる。

### 9. おわりに

吸着剤の改良、新しいプロセスの開発により、電力原単位は大幅に改善された。今後は 0.5 kWh/Sm<sup>3</sup> 以下の開発競争になると思われる。このため更に良い吸着剤の開発が不可欠である。今後ますます PSA 法による酸素ガスの利用が増加するものと思われる。

### 文 献

- 1) 広岡, 竹倉, 斉藤, 分離技術, **10**, No.3(1980)
- 2) 竹倉, 広岡, 配管技術, **23**, No.8(1981)
- 3) 広岡, 高橋, 斉藤, 配管技術, **25**, No.8(1983)
- 4) 特公昭 57-44361
- 5) 特公昭 57-52090