

《解説》

ゼオライト系吸着剤の圧カスイング法(PSA)への利用

泉 順
三菱重工業(株)長崎研究所

圧カスイング法(Pressure Swing Adsorption, PSA)は、吸着剤を利用して高压条件で易吸着成分を吸着して難吸着成分を取り出し、低压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。

本研究は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が、その理由の一つとして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その後の大幅な性能向上が貢献している事が挙げられる。

本報では圧カスイング法へのゼオライト系吸着剤の適用について筆者等の開発経験を交えて、酸素、窒素、CO₂、溶剤、SO₂分離を対象として紹介を行う。

1. 序

省資源、省エネルギーの観点から産業界では高効率なガス分離法へのニーズは非常に大きい。

圧カスイング法(Pressure Swing Adsorption, PSA)は吸着剤を利用して高压条件で易吸着成分を吸着して難吸着成分を取出し、低压条件で易吸着成分を離脱回収して再生する乾式の物理処理法である。

本法は、i) 操作が簡単な事、ii) 吸着剤及び回収成分の経年劣化の無い事、iii) 真空再生法の導入で分離エネルギーの大幅な低減が計られている事等により急速に普及が進んでいる。

PSAの技術進展に於いては吸着剤の改良が重要であり、この点で1960年代に工業化された合成ゼオライトの吸着剤としての利用が重要な役割を担ってきた事は特筆される。

PSA及び合成ゼオライトの実用化はともに米国で最初に行われたが、その後のこの二つの技術の進展に我が国も大きく貢献してきた。

この為、本文ではPSAに対するゼオライトの利用の現状と技術課題及び今後の展望について記す。

2. PSA法の原理

2.1 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(Na₂O₃)_l・(SiO₂)_m・(Al₂O₃)_l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為、これを中和する様に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事となる。

この為、図2.1に示す様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(更に四重極子を形成して)、クーロン力を生ずる事となる。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は(2.1)式で表されるので、

$$E = \frac{1}{2} \alpha \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{2} Q \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \quad (2.1)$$

ゼオライトの静電場強度 $\frac{\partial V}{\partial r}$ 、気相成分の分極率 α 、四重極子モーメント Q が判ればある程度予測できるものである。一方、PSA法では吸着した成分

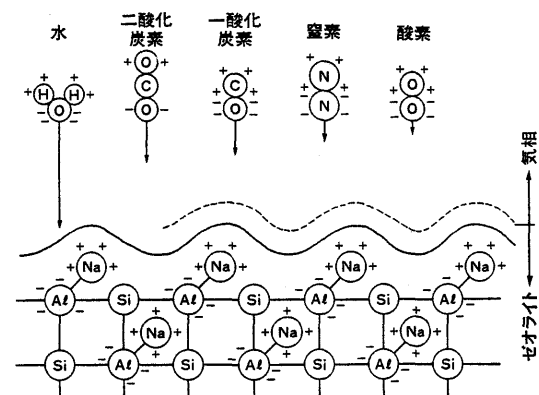


図2.1 ゼオライト表面の帯電モデルと吸着力

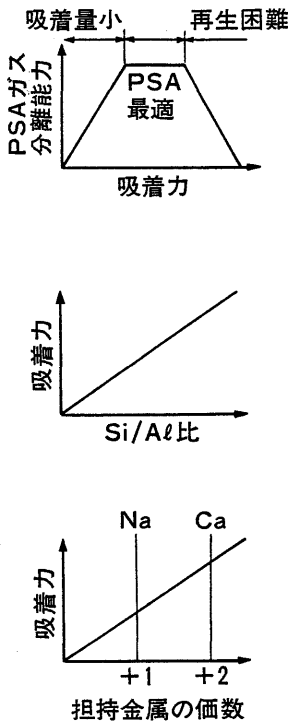


図 2.2 ゼオライトの組成と吸着力

を減圧条件下の分圧差のみで行う為、あまりにも吸着力が強いと吸着した気相成分の離脱が計れない事となり PSA に最適な吸着力が存在するものと考えられる。この様な観点からみるとゼオライトの静電場強度は図 2.2 に示す様に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、カチオンの電気陰性度によって調整し得るので、ゼオライトを PSA 用吸着剤として利用する場合最適化がかなり任意に計られる事となる。

又、ゼオライトは図 2.3 に示す様な結晶性の吸着剤であり、その格子構造は $3\sim 10\text{\AA}$ のガスの透過孔を構成し窓 (Window) ともよばれる。

この窓は表 1 に示す様に A 型ゼオライトではカチオンの交換で 3\AA , 4\AA , 5\AA と変化する為、分子篩として多用されている。最近ゼオライトの表面をシランで表面修飾して 0.1\AA オーダで微細に調整する事も可能となっている¹⁾。又、筆者等も Na-A 型ゼオライトに Fe (III) 塩を析出させて熱処理する事で窓径を微細に縮小し得る事を確認し、窓径を分子直径の大きな窒素と小さな酸素の中間 (3.8\AA) に調整して酸素選択性を出現させ、空気からの酸素吸着をモレキュラーシーブスカーボン同様に吸着速度の差によって行っている²⁾ (図 2.4)。

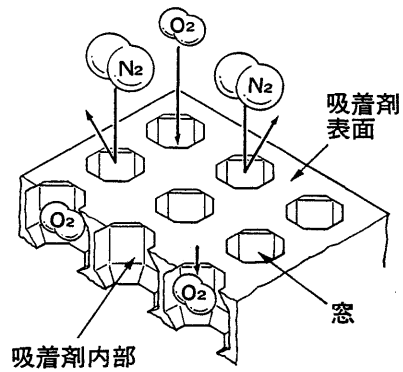


図 2.3 ゼオライトの吸着機構

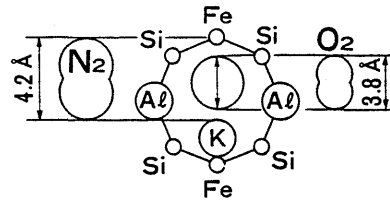


図 2.4 ゼオライト系酸素吸着剤の窓径

2.2 圧カスイング法 (PSA) の最近の展開

圧カスイング法については、最近の技術水準を詳述した成書³⁾も出されており、又、JIS⁴⁾の規格化もなされているので参考にされるとして、ここでは PSA 普及の原動力となっている大気圧吸着-真空再生方式 (VPSA) の新しい展開について略記する。

a) 低濃度気相成分の分離

低濃度の気相成分の分離の為の VPSA のフローシートを図 2.5 に示す。1 塔は吸着工程にあり易吸着成分の吸着が進行しており、難吸着成分が塔頂から取出される。他塔は再生工程にあり真空ポンプにより減圧に導かれているが、低濃度の場合には減圧に排気するだけでは不十分であり減圧弁を介して難吸着成分を向流にバージする方法が取られる。

この時のバージ量 G_p は、加圧吸着-大気圧再生方式で Skarstrom によって提案された (2.2) 式が VPSA でも有効である。

$$G_p = k \cdot G_0 \cdot \frac{P_d}{P_a} \quad (k=1.2\sim 1.5) \quad (2.2)$$

(G_0 ; 入口ガス量, P_a ; 吸着圧力, P_d ; 再生圧力, k ; 実験係数)

向流バージを行う事により塔内の易吸着成分の分圧は塔頂部から急速に減少し、吸着帯は前方に移動

して再生が完了する。

b) 高濃度成分の分離

高濃度気相成分を 99 vol% 以上に濃縮する為の VPSA のフローシートを図 2.6 に示す。第 1 塔は昇圧工程にあり、所定の吸着圧力に達すると第 2 塔に示す様に吸着工程で易吸着成分の吸着が進行する。第 3 塔はパーズ工程にあり、製品の一部分を塔入口か

ら並流にパーズすると難吸着成分は塔頂から高度に除去され、第 4 塔に示す様に減圧に導く事で高純度に濃縮して回収する事ができる。本方法は原料ガス中の易吸着成分の濃度が 40 vol% 以上であれば、本方法(並流パーズ)を採用する事で 99 vol% 以上への濃縮が可能であり、原料ガス中の濃度が 80 vol% 以上であれば 99.99 vol% への濃縮も行える。

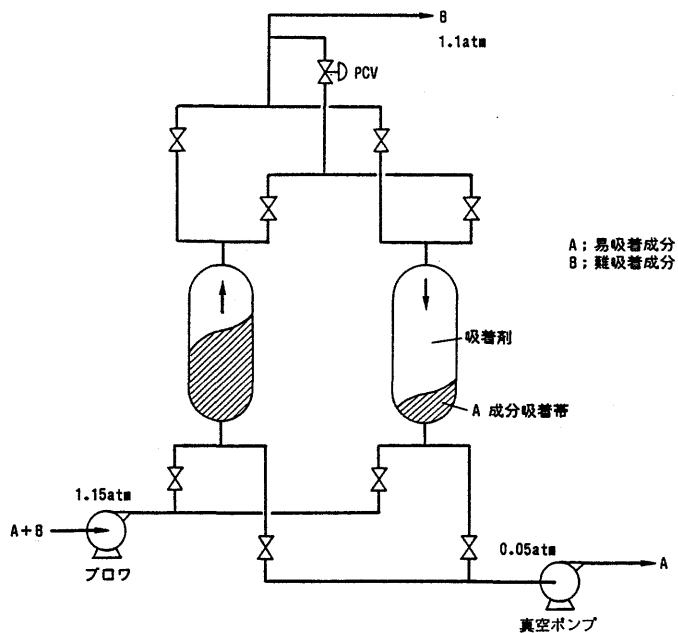


図 2.5 低濃度成分の分離

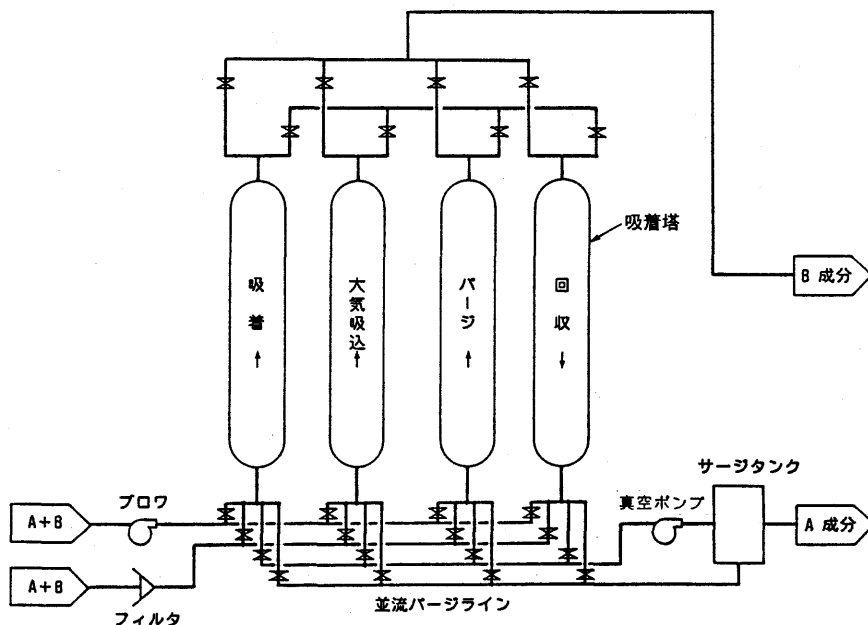


図 2.6 高濃度成分の分離

3. ゼオライトのPSA用吸着剤としての利用

3.1 PSA-O₂, N₂への適用

ゼオライトを窒素吸着剤として使用し、PSA法による空気からの酸素製造の実用化が1960年代ユニオンカーバイド(米)により行われた。

当時PSA-O₂は加圧吸着、大気圧条件で操作された為、比較的消費電力が重要視されない小容量製造装置として、コンパクトで操作の容易な点が歓迎されて普及した。しかし、飛躍的に普及したのは1980年代前半、製鉄化学(現在の住友精化)による大気圧吸着、真空再生条件での消費電力の低減が実証されて以降である。吸着剤としてはCa-A型ゼオライトが用いられてきたが、Ca交換率、バインダ選定、造粒成形法、焼成条件等の最適化により、N₂-O₂2成分系での窒素選択性、窒素吸着量は大幅に改善されている様である。窒素吸着剤としてはA型ゼオライト以外にX型ゼオライトも有効である。図3.1は筆者等のN₂-O₂2成分系でのX型ゼオライトによる窒素選択性及び窒素吸着量の温度依存性の評価結果を示したものである。温度低下に伴ない一般的な現象として窒素吸着量が増大するが、窒素選択性に関しては低SiO₂/Al₂O₃比のNa-X型ゼオライトのみが特異的に向上していることが判る⁵⁾。

図3.2はNa-X型ゼオライトの低温特性を利用したPSA-O₂のフローシートである。-15℃の低温条件での運転により、吸着剤量の大幅な削減と1Nm³の酸素製造時の消費電力が0.4～

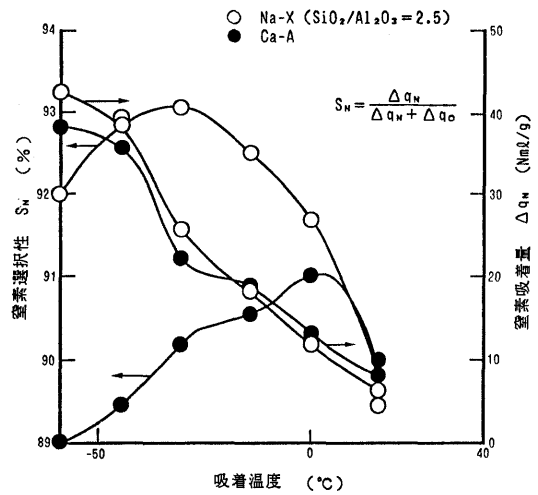


図 3.1 吸着温度と窒素選択性及び窒素吸着量

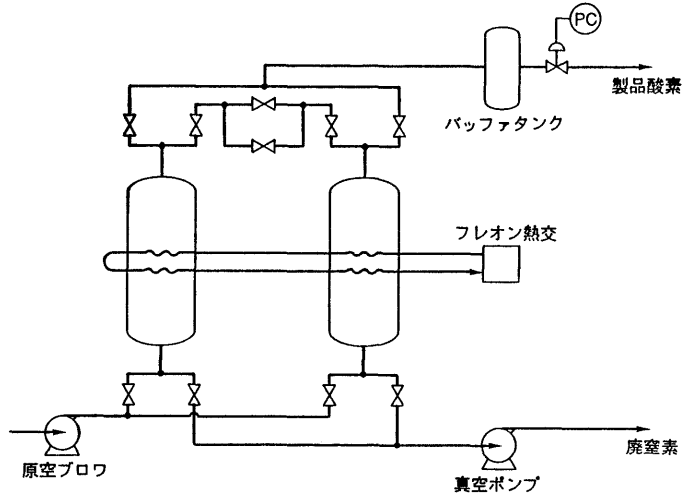


図 3.2 PSA-O₂ フローシート

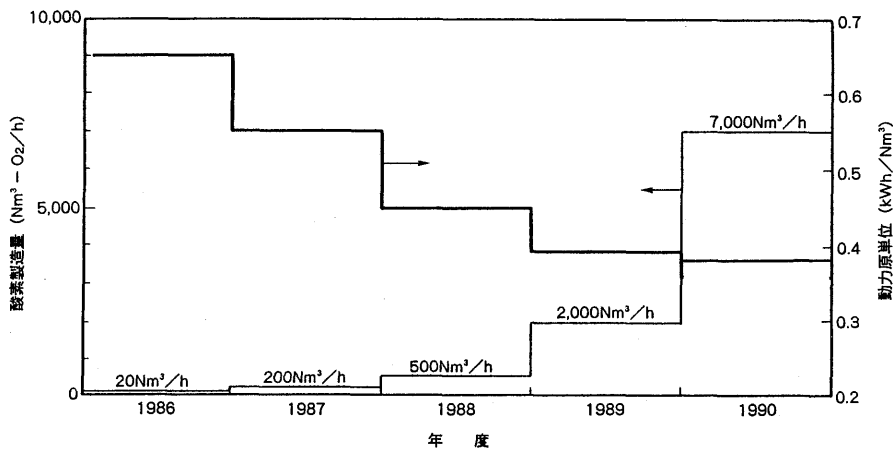


図 3.3 MHI PSA-O₂ の製品酸素容量と動力原単位の経緯

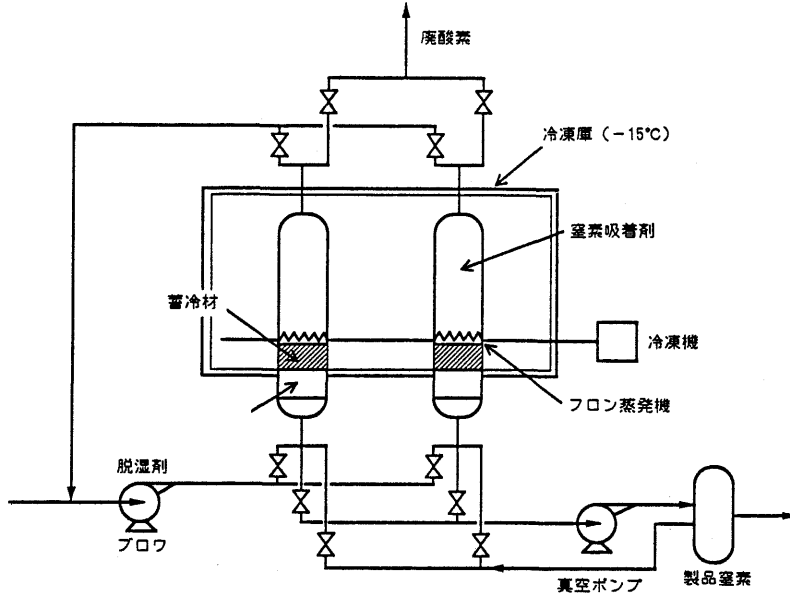


図 3.4 PSA-N₂ フローシート

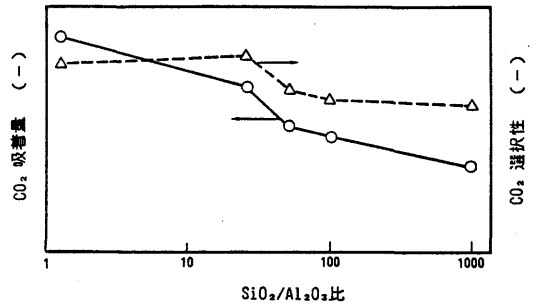
0.5 kWh と深冷法に匹敵する低減が達成され、図 3.3 に示す様な大容量化が進行中である。窒素吸着剤を利用した窒素製造装置の構成も又可能であり、図 3.4 に示す様に吸着工程に続いて製品窒素の一部を塔入口から並流に流すと、残留酸素と窒素の置換により塔内窒素純度は著しく高められ最高 99.99 vol% の窒素が得られる。99 vol% 窒素製造時の消費電力は 1 Nm³ の製造時に 0.25 kWh と低く、1000~3000 Nm³/h 級の装置へのスケールアップが進行している。

3.2 PSA-CO₂

燃焼器排ガス、化学プラントプロセスガス等からの CO₂ 回収については、従来熱アルカリ吸収法等の液相吸収法が用いられてきたがゼオライトを CO₂ 吸着剤として使用した PSA 法による CO₂ 回収も実用化されている。

ゼオライトの CO₂ 吸着剤としての利用はスチームリフォーマからの CO₂、CO、H₂O etc. の除去を主目的とする PSA-H₂ に始まる。

図 3.5 は筆者等の CO₂-N₂ 系におけるゼオライトの SiO₂/Al₂O₃ と CO₂ 選択性、CO₂ 吸着量の関係の評価結果を示したものであり、SiO₂/Al₂O₃ 比 2~3 近傍に最適条件のある事が判る。PSA-CO₂ は新日鉄、住友精化等メーカー数社から実用化されているが、ゼオライト系では A 型、X 型が用いられている様なので図 3.5 はこれに符合する。



小型カラム試験結果 (X 型ゼオライト: SiO₂/Al₂O₃ 比依存性)

図 3.5 ゼオライトの SiO₂/Al₂O₃ 比と CO₂ 吸着特性

図 3.6 は CO₂ 濃度 15 vol% 程度の燃焼器オフガスから 99 vol% の CO₂ を PSA 法で回収する時のフローシートである。消費電力、吸着剤の低減の合理化の観点からカスケード式の 2 段 PSA で構成され、第 2 段の出口に流過する CO₂ は第 1 段入口に還流して CO₂ 回収率の向上が計られる。

第 1 段の PSA では、所定の真空度に達すると塔後方から向流に窒素が減圧にパージされて比較的真空での CO₂ 回収が達成される。この時の CO₂ 濃度は 60 vol% に停まる為第 2 段では 3.1 項で紹介した PSA-N₂ の様に、製品 CO₂ の一部を並流に流過して CO₂ 濃度を向上させて 99 vol% 以上で回収し得る。PSA 用吸着剤の選定にあたっては吸着量の増大も

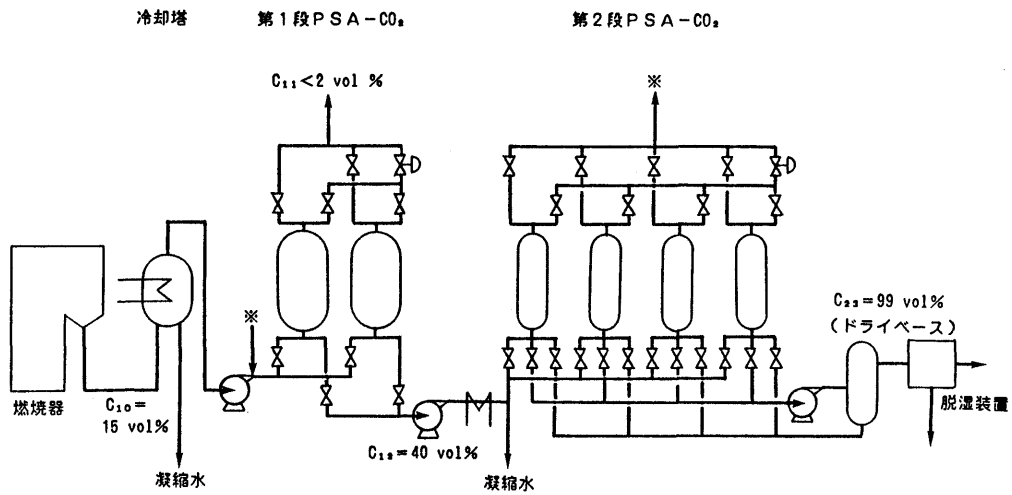


図 3.6 PSA-CO₂ フローシート

重要であるが、それにもまして脱着の容易な事が重要となる。CO₂は酸素、窒素に比し吸着量が多く、又、H₂O、SO₂の様に吸着力が強くないので、PSA法の設計及び吸着剤の選定は容易である。PSA法は乾式、物理操作というガス分離法としては評価し得る特長を有しているので、将来的には温室効果対策用の大容量処理装置への適用も期待される。現在、火力発電所排ガスからのCO₂回収の検証を目的として入口ガス量 1000~1800Nm³/h の PSA テストプラントが稼動中である。

3.3 PSA-溶剤回収

工場オフガスからのフロン、トルエン、アセトン等の溶剤回収については、活性炭を吸着剤として用い蒸気で再生する温度スイング法(TSA)が用いられてきたが、最近ゼオライトを溶剤用吸着剤として用いたPSA法による溶剤回収も普及しつつある。

図 3.7 は筆者等のCH₂Cl₂(塩化メチレン)-N₂系に於けるゼオライトのSiO₂/Al₂O₃比とCH₂Cl₂流過率の関係性を評価したものであり、SiO₂/Al₂O₃比 100以上のペンタシル型ゼオライト(ZSM-5、シリカライト)が最適と思われる。

トソーから PSA 法では無いが TSA 法による溶剤回収で活性炭から高シリカゼオライトへの転換が計られている様なので、再生時の溶剤変質の抑制、吸着剤の疎水性の特性を有するペンタシル型ゼオライトは有機

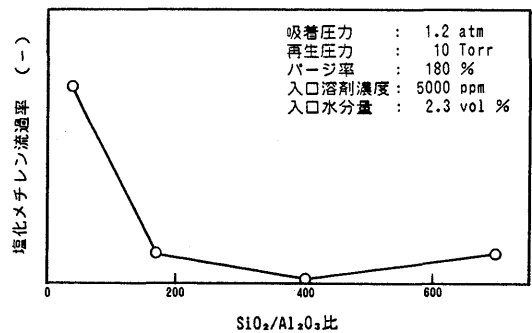


図 3.7 CH₂Cl₂ 流過率と SiO₂/Al₂O₃ 比

溶剤の吸着に対して良好な性能を示すであろう。

図 3.8 は CH₂Cl₂ 濃度 5000 ppm の工場オフガスからの CH₂Cl₂ の PSA 法による回収のフローシートである。不凝結塩化メチレンを入口に戻す方法が採用されており、脱着側で 20 vol% 以上濃縮された CH₂Cl₂ は 5℃ 程度で冷却されて液化回収される。CH₂Cl₂ は 70℃ 以上で吸着剤の触媒作用により加水

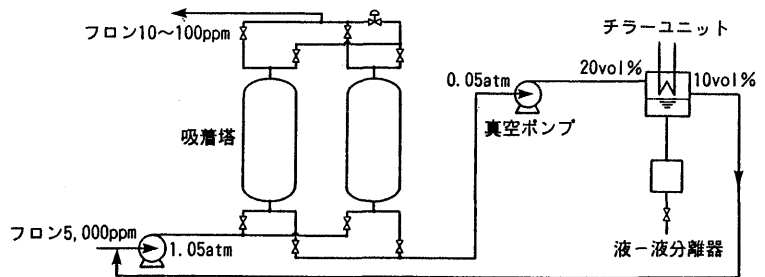


図 3.8 VSA-溶剤回収フローシート

分解して HCl を生成する。この点吸着-回収サイクルが全て室温で完結する PSA 法は、この様な分解性を有する溶剤の回収に対しては最適と思われる。

PSA 法の溶剤回収への適用時の利点としては、

- i) 操作が室温で行われる為、溶剤及び吸着剤の劣化が抑制される。特に高シリカゼオライトでは触媒性の抑制が著しい。
- ii) 高シリカゼオライトの疎水性の為、回収溶剤への水分の随伴が減少し、排水処理等の二次処理が軽減される。
- iii) 1000~5000 ppm 以上の高濃度溶剤の回収にあたっては、TSA 法に比し PSA 法の低消費電力となる。

が挙げられる。この為、フロン、メチルエテルケトン、シクロヘキサノン等の熱的に不安定な溶剤に対しての適用は特に有利となろう。

3.4 PSA-SO₂

高純度 SO₂ の製造には硫黄燃焼ガス中の SO₂ を濃硫酸に吸収させ、これを昇温条件下で回収する液相吸収法が用いられてきたが、ゼオライトを SO₂ 吸着剤として用いた PSA 法による SO₂ 濃縮も可能である⁷⁾。

図 3.9 は筆者等の SO₂-N₂ 系における各種吸着剤の SO₂ 回収率の温度依存性を評価したものであり、シリカライトは比較的低温域で優れた性能を示す。アルミナとの優劣については特に高温域で SO₂,

酸素の共存下で進行する SO₂ への転換反応がシリカライトにおいて抑制される点に有る。

図 3.10 は硫黄燃焼生成物として得られる 15 vol% の SO₂ をカスケード式の 2 段 PSA 法で 99 vol% に濃縮するものである。

SO₂ は高温域で O₂ と反応して SO₃ ガスを生成し、水分の共存下で H₂SO₄ として凝縮して材料腐食の深刻な原因となるが、本プロセスでは 3.3 項に述べた乾式法の特長によりこれ等の問題を回避する事ができる。

SO₂ の回収は非鉄製錬プロセスからの SO₂ による硫酸製造にとっても極めて重要であり、又、火力発電所排ガスの乾式脱硫法としても期待できる。

但し、プロセス選定にあたって PSA 法と TSA 法を比較する場合、低濃度域では吸着剤の再生に多量の熱エネルギーを必要としない TSA 法が有利であるが、処理ガス濃度の上昇に伴ない吸着剤量が増大する事から熱エネルギーの増大する TSA 法は不利となる(図 3.11)。この為、最近 PSA 法の再生用真

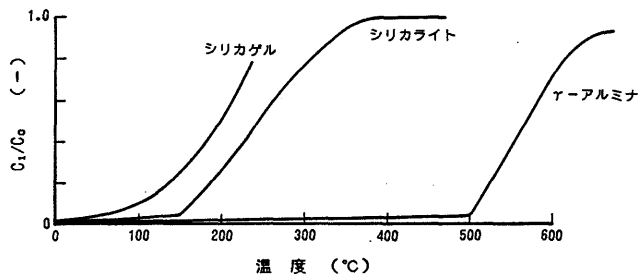


図 3.9 流過率の温度依存性

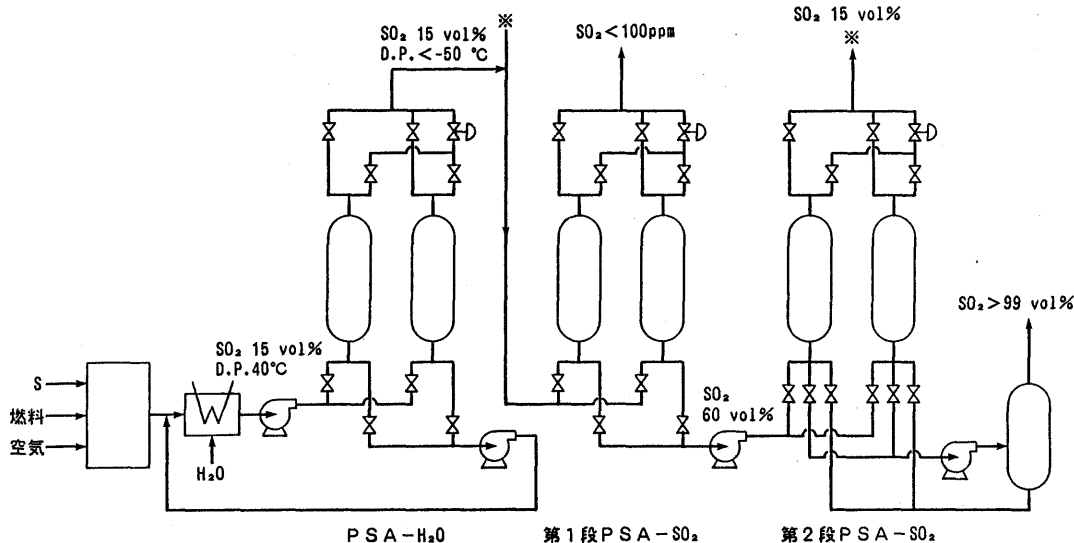


図 3.10 高純度 SO₂ 製造法

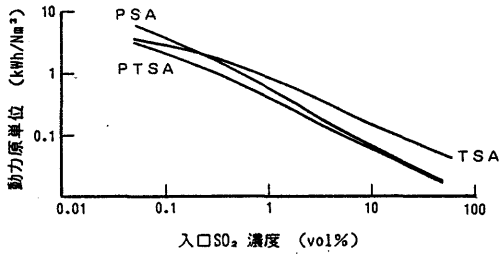


図 3.11 PSA, PTSA, TSA の動力原単位の比較

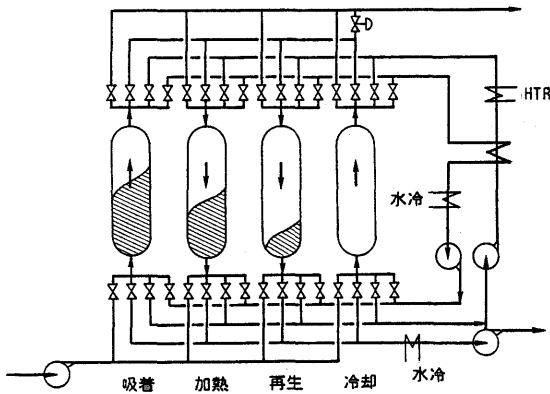


図 3.12 圧力温度スイング法(PTSA)のフローシート

空エネルギー、TSA法の再生用の熱エネルギーの各々の節減の為、再生工程で図3.12に示す様な圧力温度スイング法(PTSA法)も提案されている。

4. 今後の展望

PSA法及び合成ゼオライトは1960年代に相前後してアメリカで実用化が計られた技術である。その後の展開を見ると、ゼオライトの改良に伴ってPSA法の性能向上が計られていったといっても過言ではない。特に1980年代になってからは、省エネルギー化の要請の最も強かった我が国で必然的に大気圧吸着-真空再生法(VPSA)が実用化され⁸⁾、これに続いて酸性ガス、溶剤回収、放射性オフガス処理等の広範な分野への適用が進行している。ゼオライト系吸着剤での今後期待される進展の1例としては、A型ゼオライトの湿式又は乾式コーティングによるサブオングストロームオーダーの窓径制御による非常に精密な分子篩吸着剤の自由な調整が考えられる。

又、他の展開としては非アルミノシリケート系ゼオライト、大口径ゼオライトの出現による耐酸性、耐熱性の向上及び飛躍的な吸着量の増大が挙げられる。

今日の産業界では省資源、省エネルギーの観点から、より効果的なガス分離法が強く求められており、吸着剤の改良を基礎とするPSA法の性能向上、スケールアップ、対象用途の拡大への期待は極めて大きい。

表 1 各種ゼオライトの結晶構造

鉱物名	A型ゼオライト			フォジャサイト		ペンタシル		モルデナイト
	3A	4A	5A	X	Y	ZSM-5	シリカライト	
吸着剤名	3A	4A	5A	X	Y	ZSM-5	シリカライト	モルデナイト
化学式	$K_{12}(AlO_2)_{12} \cdot SiO_2$	$Na_{12}(AlO_2)_{12} \cdot SiO_2$	$Ca_6(AlO_2)_{12} \cdot SiO_2$	$Na_{86}(AlO_2)_{86} (SiO_2)_{106}$	$Na_{86}(AlO_2)_{86} (SiO_2)_{136}$	$Na_n(AlO_2)_n(SiO_2)_m$ ($m/n > 10$)		$Na_8(AlO_2)_8 (SiO_2)_{40}$
結晶形	立方晶形			立方晶形		斜方晶形		斜方晶形
格子定数 (Å)	12.3			12.5	12.35	13.4~20.1		7.5~20.5
Si/Al比 (-)	0.9~1.0			1.0~1.5	1.5~3.0	10~∞		5
結晶比重 (-)	1.69	1.52	1.48	1.54	1.54~1.42	1.76		1.70
結晶構造	ソーダライトを4員環で結ぶ			ソーダライトを6員環で結ぶ		ペンタシルユニットを10員環で結ぶ		2次元細孔構造
吸着窓径 (Å)	3.0	3.8	4.3	8.1	8.1	5.4×5.6, 5.1×5.5		6.7×7.0
吸着ガス	NH_3, H_2O, H_2	$CO_2, Ar, O_2, N_2, Kr, Xe, CH_4$	$C_3H_6, CF_2Cl_2, CF_4, i-butane$	$(C_4H_9)_3N, (C_4F_9)N$		$SF_6, CCl_4, C_6H_6, Neopentane$		同左

文 献

- 1) 丹羽, 片田, 村上: 触媒 Vol.32 No.2 (1990)
- 2) 泉, 安武, 岩間, 船山: 触媒 Vol.32 No.6 (1989)
- 3) 川井編: 圧力スイング吸着技術集成, 工業技術会 (1986)
- 4) JIS規格計画中
- 5) Izumi, J., Ohshima, K., Iwama, N., Funayama, Y.: AIChE 1989 Annual Meeting in San Francisco (1989)
- 6) Izumi, J., Maehara, K.: The Second Korea-Japan Symposium on Separation Technology (1991)
- 7) 泉, 荒木, 谷口, 東: 硫酸協会報(投稿中)(1990)
- 8) Suzuki, M.: AIChE Spring Meeting, New Orleans, March (1988)

Application of Zeolite Adsorbents to Pressure Swing Adsorption

Jun Izumi

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Nagasaki R & D Center

Pressure swing adsorption (PSA) is a kind of dry gas separation process. In PSA a strong adsorbed gas can be adsorbed and a weak adsorbed gas can be recovered from the mixture gas at higher pressure condition and a strong adsorbed gas in adsorbent can be desorbed and recovered at lower pressure condition.

This process was realized for oxygen, nitrogen, hydrogen and dry air separation for the first time in 1960's and prevailed very rapidly.

One of reasons why PSA was accepted to various kinds of industrial field was closely related to the success of industrialization of zeolite synthesis.

In this paper, an application of zeolite adsorbents to PSA is introduced with author's experiences of research and development on oxygen, nitrogen, CO₂, solvent and SO₂ separation.