

《解説》

修飾ゼオライトによるCO分離回収技術

日本鋼管(株)中央研究所

長田 容, 田島 一夫

1. はじめに

反応性に富む一酸化炭素(CO)ガスは、合成化学の原料として古くから用いられてきたが、最近ではC₁化学や農薬、プラスチックなどの合成用の原料として注目されている。現在、このCOの供給源としては、ナフサ、天然ガス、LPG、石炭、重質油などの改質ガスが主として用いられているが、一方で製鉄所や化学工場から発生する副生ガスの利用も検討されつつあり、これらガスからの安価なCO分離精製技術の確立が望まれている。現在、工業化され実施されているCOの分離方法には、深冷分離法、溶液吸収法(COSORB法)、吸着分離法がある。このうち深冷分離法とCOSORB法は、水分などの不純物を前処理で1 ppm以下にする必要があるなど管理が難しく、数千Nm³/h以下程度の中小規模の回収量ではその精製コストは比較的高いものになる。一方、吸着分離法、特に圧力スイング吸着法(Pressure Swing Adsorption; PSA法)は設備が小形で、操作も容易なことから有望なプロセスとして期待されている。現在、実用化レベルにあるCO-PSAには、吸着剤としてCuClを含浸した活性炭を用いる方法¹⁾、以前本稿でも紹介された通常のゼオライトを使用したCOPISAシステム²⁾がある。これらの方法は原料ガス中に共存するCO₂の強い共吸着性のために、前段で主としてCO₂と水分を除去するCO₂-PSA、次いで後段でCOを分離精製するCO-PSAを備えたいわゆる2段階吸着法となっている。これに対して当社では、高いCO選択吸着能と吸着容量を有するゼオライト吸着剤の開発を進めることで、操作性、純度、回収率などに対して優れた1段階法によるCO-PSAプロセスを確立した。ここではその吸着剤とプロセスについて紹介する。

2. CO選択吸着剤の特性

1段階法による経済的なCO-PSAを可能にするための条件として、使用する吸着剤が高いCO選択吸

着能と吸着容量を有し、その性能が長期間安定していることが挙げられる。吸着容量と安定性の目的にはゼオライトは格好の材料であり、またゼオライトが持つイオン交換能はCOの選択吸着能を発現させるための有効な特性である。そこでまずイオン交換能、耐水性、耐酸性、細孔容量、ポアサイズを考慮してSiO₂/Al₂O₃比が5と中程度のNaY型ゼオライト(Na₂O・Al₂O₃・5SiO₂)をベースのゼオライトとして選定した。つぎにNa⁺をCu²⁺でイオン交換処理後、還元し、COと親和性の強いCu⁺型のCu(I)Yとした。なおSiO₂/Al₂O₃比20以上のCu(I)ゼオライトがCO吸着用の吸着剤としてUCCから出願されているが³⁾、イオン交換容量が低いために、バルクのCOを多量に吸着して分離するPSA用の吸着剤としては性能的に十分でない。またSiO₂/Al₂O₃比が2~3の4A型や13X型ではCu⁺の担持量は増加するが、親水性が増すため水分が吸着しやすくなるとともにCOの吸着量も増加するのでやはり適当でない。したがって、実用的なゼオライトのSiO₂/Al₂O₃比は5~10程度が適当である。

図1に、Cu(I)Yに対するCO、CO₂、N₂の吸着等圧線をNaYと比較して示す。なお、CO、CO₂、N₂は製鉄所の転炉ガス(LDG)の主成分であり、その代表的な組成は、CO: 70~85 vol%, CO₂: 8~12 vol%, N₂: 8~15 vol%, H₂: 0.8~1.5 vol%, O₂: <0.05 vol%である。Cu(I)Yに対するCOの吸着量は、Cu⁺との親和性から20℃においてNaYの2.5倍に増加し、また温度を上げて吸着量の低下はわずかであったが、CO₂の吸着量は特に100℃以下で約50%も低下し、50℃以上でCOの選択吸着性が発現した。しかしCO₂を含む原料ガスから1段階でCOを分離するにはCO₂の吸着量がまだ多く、吸着温度を100℃以上に上げる必要がある。そこでより低温でCOの選択吸着性が発現し、実用的な温度範囲でCOの分離が可能となるようにCu(I)Yを改良した。まず、吸着剤に対するCOの吸着量を低

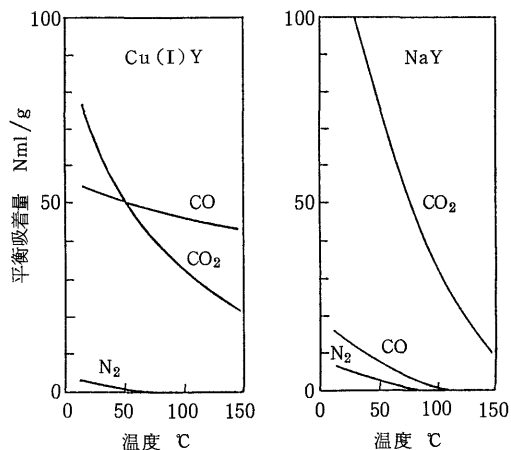


図1 Cu(I)YとNaYに対するCO, CO₂, N₂の平衡吸着等圧線

下して、COの吸着量を増加させるために、イオン交換したCuYに銅化合物を含浸担持した。銅化合物にはハロゲン化物を選び、これを熱処理、還元処理して最終的にCu(I)Y + CuClとした吸着剤を得た。図2にCu(I)Y + CuClの平衡吸着量を示す。CuClの含浸担持によって比表面積が低下し、CO₂の吸着量は30~40%低下したが、COの吸着量は比表面積の低下にもかかわらずかえって20%程度増加した。こうして、常温ですでにCOの吸着量がCO₂

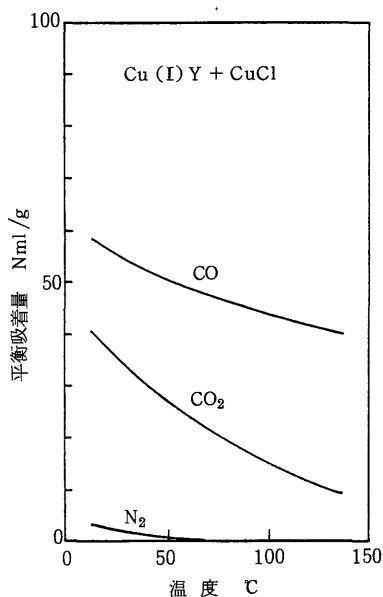


図2 Cu(I)Y + CuClに対するCO, CO₂, N₂の平衡吸着等圧線

のそれを上回る優れた吸着剤が得られた。

このCu(I)Y + CuClの吸着安定性を調べるために、転炉実ガスを用いて、吸着と脱着を5分ごとに繰り返すPSA条件下で、長期間、吸着剤の寿命試験を実施した。転炉実ガス中には常温以下の露点を有する水分と微量の酸素が含まれているにもかかわらず、COの選択吸着性と吸着容量は共に変化せず、極めて安定していた。

3. CO-PSAの構成と性能

PSAの基本原理については本誌においても報告が多いので省略する。ただし、CO-PSAは吸着したCOを回収するPSAであるため、通常非吸着性のガスを回収するH₂-PSAなどとは操作工程が若干異なる。すなわち、製品COガス純度の向上のために、脱着工程の前に吸着塔のデッドスペースや共吸着した微量の不純ガスの除去を目的としたバージ工程、あるいは吸着後の塔を減圧下にある他の塔に切換えて不純ガスの多くを他の塔に移行させる予備精製工程を組み入れている点である。また、COを高濃度に含むバージ後のガスなどを他の塔の加圧工程に利用し、系外へのCOの放出量を極力少なくすることで、CO回収率の向上が図られている。当社のCO-PSAプロセスの基本工程サイクルにおいても、(加圧)→(吸着)→(製品ガスバージ)→(減圧回収)から構成している。そしてこれらの各工程を3~4本の吸着塔に割り付け、原料ガスの供給と製品ガスの回収が連続して行なえるように位相を換えて行なっている。本稿では高純度かつ高回収率の製品COガスが連続して得られる4塔式のPSAシステムについて説明する。

当社の4塔式CO-PSAのプロセスフローを図3に示す。また操作条件を表1に示す。

原料ガス中に硫黄化合物が含まれる場合には前処理工程として活性炭を充填した脱硫塔を設ける必要がある。この塔では、当社の吸着剤の活性成分であるCu⁺の永久被毒成分である硫黄化合物を除去できるとともに微量のダストも除去できる。また、原料ガス中の水分濃度が高い場合は、前述したように吸着剤への影響は少ないが、脱着した製品ガス中に混入してくるので、必要に応じて前処理工程あるいは後処理工程で除湿装置を設置する。

原料ガスの供給圧力は、当社の吸着剤がCu⁺とCOの親和性を利用したものであるため、従来のPSAのように高圧は必要なく、排風機程度の供給圧力で

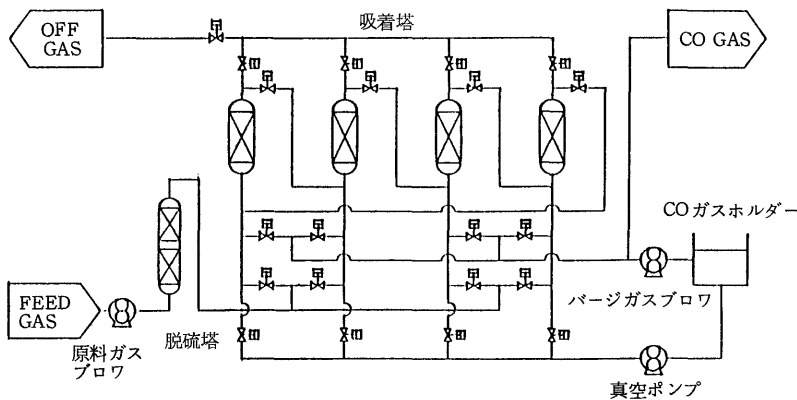


図3 CO-PSAのプロセスフロー

表1 CO-PSAの操作条件

ガス供給温度	50~80 ℃
ガス供給圧力	0~0.5 kg/cm ² G
減圧回収圧力	50~100 mmHg
サイクルタイム	12~20 min
バージ比 *	0.3~0.7

* バージガス量 / 脱着ガス量

十分である。また、高圧であるとかえってCO₂の共吸着量が増加して好ましくない。吸着温度は、COの選択吸着性と脱着性を考慮して、常温よりやや高め50℃以上としている。バージ工程では、脱着回収した製品COガスをガスホルダーに溜め、その一部を吸着工程終了後の塔に供給している。バージ工程での出口ガスは、吸着中の塔および脱着後の減圧下にある塔に供給してCOの回収率を上げている。減圧回収工程では、吸着圧力が0.5 kg/cm²G程度とあまり高くないので、真空度は高いほど脱着量は増

加するが、経済的な真空ポンプの能力には限界があるため、通常は50~100 mmHgとしている。したがって、当プロセスの処理能力は真空ポンプの能力とサイクルタイムによって決定される。原料ガス処理能力240 Nl/hのベンチ試験装置を用い、当社福山製鉄所の転炉実ガスを原料ガスとして、Cu(I)Y + CuClを充填したCO-PSAのCO分離性能を試験した。さらに当社京浜製鉄所において、転炉ガス処理能力30 Nm³/hのパイロットプラントによる実証試験を実施した。図4に、ベンチ実験におけるCO-PSAのガスバランスを示した。また図5には、1週間の連続運転の濃度変化を示したが、その影響も受けずに、製品COガスの回収率80%以上を確保しつつ、純度99.95%以上の製品COガスを安定して得ることができた。また、パイロットプラントの実験では、吸着塔のデッドスペースの割合が低

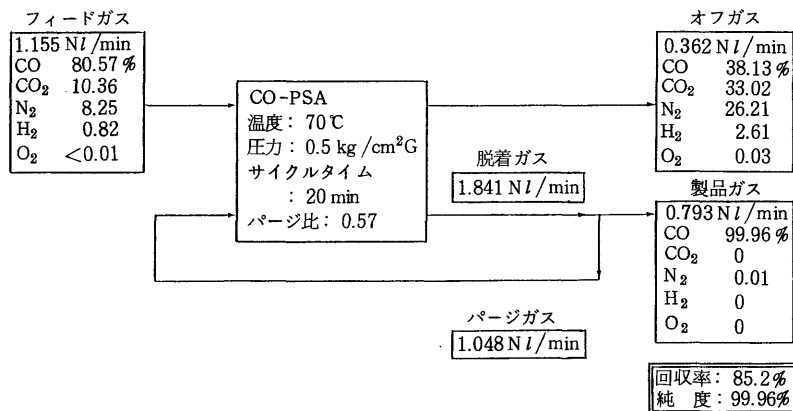


図4 CO-PSAのガスバランス(一例)

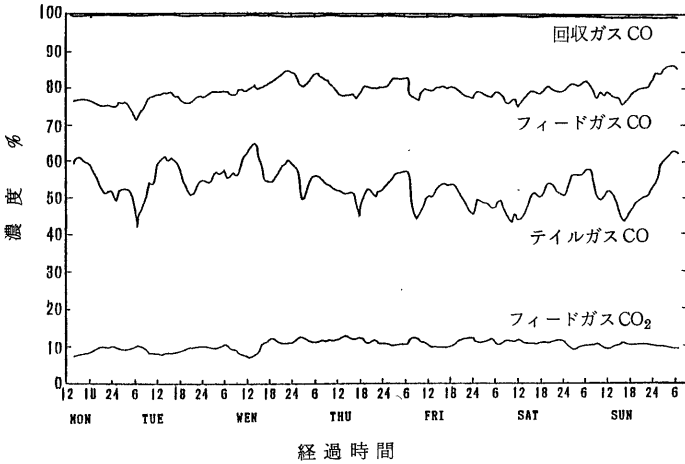


図5 CO-PSA連続運転結果

表2 製品COガスの純度と回収量に影響を及ぼす要因とその効果

要因	操作	効果	
		純度	回収量
ガス供給温度	高	高	増
ガス供給圧力	高	やや低	やや増
ページ比	高	高	減
サイクルタイム	長	高	減

減することによって、さらに容易に高純度の製品COガスが得られることが確認できた。

表2に製品COガスの純度と回収量に影響する操作要因とその効果についてまとめて示す。

この表において、製品ガスの純度に大きく影響する要因は、原料ガスの温度とページ比（ページガス量/脱着ガス量）およびサイクルタイムである。吸着温度を上げるかページ量を増加すると、不純物であるCO₂やN₂などの共吸着成分の脱着が容易になり、CO純度が向上する。

一方、原料ガスの供給温度を上げ、ページ比とサイクルタイムを減少すると、製品ガスの回収量を増加することができる。吸着温度を上げるとCOの平衡吸着量は減少するがその割合は小さく、またかえって脱着が容易になるために回収量は増加することになる。また同時にページ量も少なく済むため製品ガスの回収量を増加することができる。

これらの操作条件は容易に変更できるため、無理なく短時間で所望の純度と回収量に設定することができる。この特長は、実装置においてしばしば要求される運転負荷の変更、すなわち、製品ガスの純度

と回収量のいずれかを一定に保ったまま一方を変化させるなどの要求に対して、重要な要因となるが、当社プロセスは1段法で構成されているため、これに容易に対処することができる。

たとえば、与えられた仕様の設備のなかで、製品COガスの回収量を低く抑えて、高純度ガスを得るには、ページ量を増やすだけで対応でき、また逆に、高純度を要せずに回収量を増加したい場合は、ページ量を低くするか、サイクルタイムを短くすることによって得ることができる。また、現状のCO純度を維持しつつ、製品ガス量を低く抑えたい場合は、サイクルタイムを長

くするとともに、原料ガスの供給温度を下げることによって対応することができる。

4. 各種原料ガスへの適用

当社のCO-PSAの特性について、主としてCO、CO₂、N₂から成る転炉副生ガスを例にして述べてきたが、CO選択吸着剤、Cu(I)Y + CuClは他のガス成分に対しても十分な選択性を有するため、転炉ガス以外の各種原料ガスにも容易に適用することができる。

Cu(I)Y + CuClに対する吸着量が常温でCOの吸着量を上回らない成分には、H₂、N₂、CO₂およびCH₄、C₂H₆、C₃H₈などの軽アルカンなどがある。したがって、天然ガスやLPGなどの改質ガスなどには問題なく適用できる。またC₂H₄、C₃H₆などのオレフィン類はCOに類似の吸着特性を示すが、通常これらの成分の含有量はCOのそれよりも低い場合が多いので問題になることは少ない。

そこで、当吸着剤を充填したベンチスケールのCO-PSA試験装置を用いて、上記改質ガスを想定したCO、H₂を主成分としN₂、CO₂、CH₄を少量含む混合ガスからのCO分離特性を試験した。これら成分のうち、COに次いで吸着量の多い成分はCO₂であるがその含有量は1%程度であったため、転炉ガスよりも容易に高純度のCOガスを分離することができた。そこでさらに3塔式のPSAに組み替えて実施したところ、純度、回収率ともにその低下率は少なく、経済的なCO-PSAプロセスとして構成できることがわかった。

このように、当社のCO-PSAの各種原料ガスへ

の適用性は、CO 選択吸着剤に対する各含有成分の吸着量と破過吸着特性、さらにCOによるパージ特性などを求めることであらかじめ予測することができる。

5. むすび

ゼオライトを修飾して得たCO 選択吸着剤、Cu (I) + CuClを用いる当社のCO-PSAプロセスの特長を以下にまとめて示す。

- (1) 使用する吸着剤のCO 選択吸着能が高いので1段法プロセスを構成することができる。
- (2) 1段法プロセスであるため、設備費が安い。
- (3) 1段法プロセスであるため、操作が簡単で、運転負荷の変更に対して容易に対応できる。
- (4) 高純度、高回収率(CO純度99.95%以上に対してCO回収率80%以上)の製品ガスを容易に安定して得ることができる。
- (5) 使用する吸着剤のCO 選択吸着能が他のガス成分に対して優れているので、各種原料ガスへの適応性が高い。

従来、COガスは合成ガスとしてH₂との混合ガスで用いられることが多かったが、一方で高純度COガスの用途も開けつつある。たとえば、製鉄所の転炉で行なわれている複合吹錬用の底吹きガスには、高価なArと腐蝕性のあるCO₂が用いられているが、これをCOに代替しようとする試みが検討されており、一部で実用化されている。当社ではさらに、製鉄副生ガスを利用した化学事業の展開を進めている。その一例として、ポリウレタンの原料であるMDIを、従来の猛毒で有害なホスゲンを用いずに直接カルボニル化する合成プロセスを開発した。ここにもこの方法による転炉ガスからの安価な高純度COの利用を予定している。

引用文献

- 1) 特開昭61-21906ほか(三菱化工機)
- 2) 松井, 林, 桜谷, 藤井, 本誌, 1, (4), 15 (1984)
- 3) USP 4,019,879 (UCC)