

PSA分離による大気中酸素の濃縮

竹 林 忠 夫
森 下 悟

Oxygen Enrichment from Air with Pressure Swing Adsorption

Tadao TAKEBAYASHI
Satoru MORISHITA

The principle of pressure swing adsorption (PSA) is described and the characteristics of the PSA process are compared with those of the thermal swing adsorption process. Typical examples of the oxygen enrichment from air by the PSA process are also given. The properties of adsorbent such as adsorption selectivity, capacity, and rate of adsorption are the most important factors in the PSA process and the dependence of these on the air separation performance is shown graphically. Oxygen obtained by this process is used for secondary sewage treatment and high-temperature combustion furnaces. In near future, PSA oxygen generators may also be utilized for air conditioning as well as medical purposes.

1. はじめに

PSA法 (Pressure Swing Adsorption) は吸着分離プロセスの一種で“圧力振幅吸着”とか“非加熱再生吸着法”などと称され、ガス精製の特に限られたケースで用いられてきた。

工業的な応用例としては、合成ゼオライトまたは活性アルミナによる空気除湿があり、いわゆる“ヒートレスドライヤー”の名で計装用空気の製造を行っている。

また Faujasite 型ゼオライトによる雰囲気炉ガス精製や 5Å 型ゼオライトの分子篩機能を組み合わせた n-パラフィンと iso-パラフィンの分離¹⁾なども PSA 法の数少ない用途例であった。

更にこの数年来、PSA 法による水素回収^{2,3)}と大気中酸素濃縮⁴⁾の実用化が進み、実績が年々増大の傾向を示すにつれ、各方面の注目をあびるようになってきている。

従来、吸着分離法は、主流体中の微量成分あるいは比較的低濃度の不純物などの除去に対して特に有効な手段として認められていた。PSA 法はガスに対してのみ適用されるが、かなり大量の成分、高濃度組成をも分離・濃縮することができる。同程度の存在比を示す成分の分離は“バルク分離 (bulk separation)”と呼ばれ、これ

まで蒸留がその代表的な操作であったが、今後は PSA によるバルク分離のケースがふえると予想される。大気中の酸素の分離・濃縮は PSA という吸着分離プロセスが低温蒸留 (深冷分離) 法と充分競合しうることを示す、典型的な例といえよう。

本稿では、一般的吸着法とは多少性格の異なる PSA プロセスについてその概要を紹介するとともに、大気中酸素の濃縮を対象に吸着剤との関連について述べ、更に PSA 酸素発生機の用途、将来について触れてみたい。

2. PSAの原理

吸着剤を2成分以上からなる混合流体と接触させると流体中の吸着性の強い成分は、選択的に吸着剤に捕捉 (吸着) され、他の成分と分離される。たとえば Na-A 型ゼオライト (東洋曹達工業製“ゼオラム A-4”) の充填層に水分を含む空気を流通すると水蒸気はゼオライトに吸着され、充填層出口より乾燥空気が得られる。しかし、吸着しうる水分量は Fig. 1 に示される平衡関係によって定められ、ある空気流入量に達するとゼオライト充填層は水分で飽和になり空気の乾燥能力を失う。この充填層は、吸着水分を脱離させることによって (再生) 乾燥能力を回復する。

再生の方法は、大別すれば昇温再生 (TSA) と減圧再

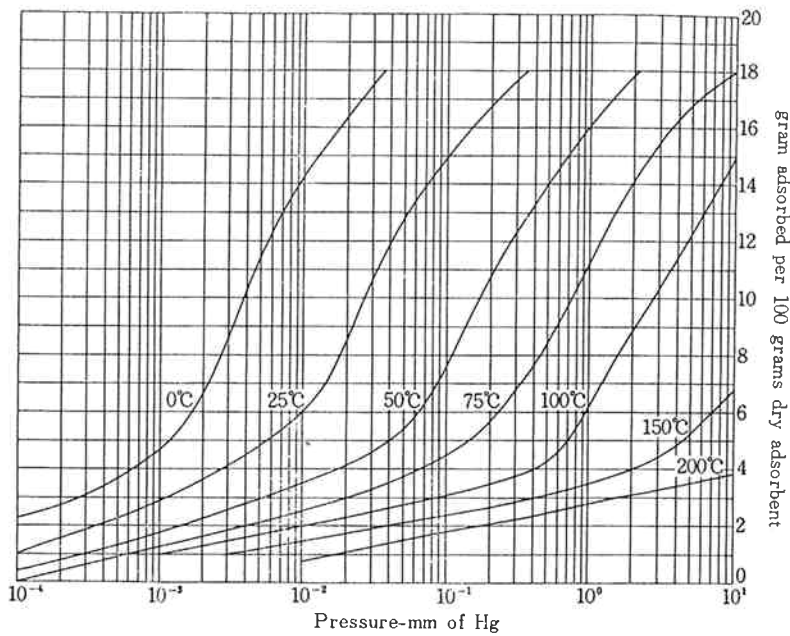


Fig. 1 Isotherm equilibrium of H₂O on Na-A zeolite pellet

生 (PSA) の 2 種があり、いずれも吸着平衡において、吸着量を減じる方向に条件を変化させる操作である。PSA では Fig. 2 のごとく吸着剤温度を一定に保ったままで (同一吸着等温線上で) 成分の分圧を低下させるとそれに対応して吸着容量も低下し、吸着剤からの成分の脱離 (脱着) が進む。このほか吸着性の弱いガスで吸着剤をパージ (洗浄) する方法もあるが成分分圧を低下させる効果をねらったもので原理的には同じく減圧再生法の一つとみなすことができる。

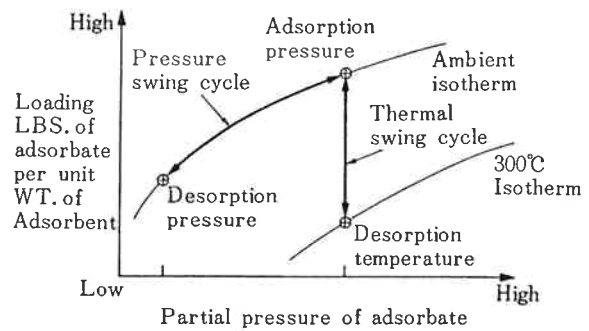


Fig. 2 Comparison of a pure pressure swing cycle with a pure thermal swing cycle

Table 1 Process characteristics of PSA and TSA

	PSA	TSA
Fluid	Gas	Gas and liquid
Installation	Piping and valve sequences are very complex	Simple but regeneration supply is required
Adsorbent life	Semi-permanent	2~7 years
Product recovery	Less than 80% generally	90% <
Product purity	The some level	

一方、成分濃度あるいは圧力を特に変化させずとも、吸着剤を加熱昇温させれば、やはり成分の脱着を行うことができ、熱的な振幅によって行う吸着分離ということから Thermal Swing Adsorption (TSA) と称される。

PSA と TSA の特徴を Table 1 に掲げる。PSA は、圧力変動を主体とした再生方法をとるので、熱的操作を要する TSA に比してはるかに短時間で再生が終了

Table 2 Comparison between PSA and TSA (air dryer)

Process	PSA	TSA
Type of adsorbent	ZEOLUM A-4 1.5 mm φ pellet	ZEOLUM A-4 1.5 mm φ pellet
Weight of adsorbent	900kg/bed × 2 tower	30 ton/bed × 2 tower
Cycle time	10 min/bed	24 hrs
Flow rate	3,300 Nm ³ /hr	3,300 Nm ³ /hr
Feed pressure	6.7 kg/cm ² G	6.7 kg/cm ² G
Product dewpoint	-50°C	-60°C >
Regeneration temperature	—	250°C

し、従って切替時間も同時に短くなる。吸着塔規模は、基本的には (1) 式で定められることから、切替時間 θ の

$$W = \frac{Q \times C \times \theta}{q_{eff}} \quad (1)$$

小さい PSA では、有効吸着量 q_{eff} の小さい成分あるいは、吸着成分濃度 C が大きい場合でも、規模（吸着剤量） W はさほど大きくならないことがわかる。

空気の除湿の場合の両者の規模比較を Table 2 に示す。

3. プロセス

1950年代後半にはすでにル・エル・リキッド（フランス）⁵⁾、エッソ（USA）⁶⁾などが PSA の基本プロセスを開発し、その後種々の改良が加えられ、これまで国内でも非常に多くの特許が登録されている。

基本的なプロセスを Fig. 3 に掲げる。これはエッソプロセスとも呼ばれ、2塔の吸着塔と圧縮機により構成されるごく簡単な装置で、現在もなお“ヒートレス・ドライヤー”として汎用されている。このプロセスの特徴は再生工程で単に塔内圧力を大気付近まで低下させるだけでなく吸着成分の脱着を促進させるために、製品ガスの一部を用いて、パージを行っている点である。

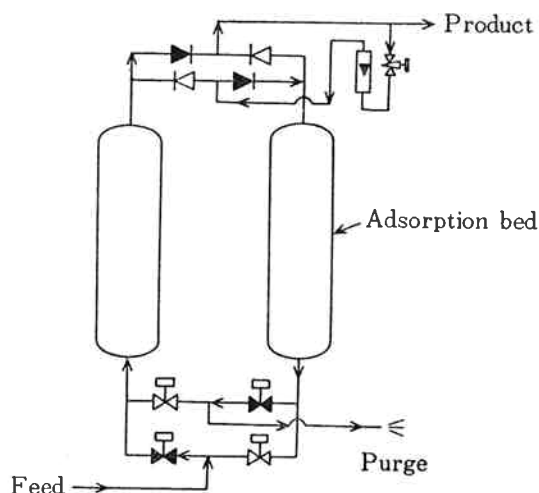


Fig. 3 Basic PSA system (Esso process)

一方、ル・エル・リキッドのプロセスでは、パージを行わずに減圧のみで再生を行っており、製品ガスのロスには少ないが、高い精製度を得るために再生時には真空側まで減圧する必要があり、真空ポンプなどの付加的な設備と動力を要する。

これらの基本プロセスは更に UCC をはじめエッソ、バイエル、BOC などによって改良を加えられ、精製度および回収率の高いプロセスが多数発表されている。特に UCC の「並流圧抜工程⁷⁾」の付加は、精製度の飛躍的な向上をもたらし、PSA によるバルク分離を一気に

実用化レベルへ引き上げたものとして評価される。Fig. 4 には、3塔式の酸素発生装置とその動作を掲げる。用いられる吸着剤は Ca-A 型ゼオライトペレットであり、 $2.8 \sim 3.5 \text{ kg/cm}^2$ G に加圧された空気が送入される。1塔が原料空気を受入れる時間はわずか40秒であり、2分間で全3塔の動作が一巡する。このプロセスによって得られる製品ガスの酸素濃度は最高95%であり5%のアルゴンを同伴する。90% O_2 の製品を得る場合、所要動力は $0.6 \text{ kWh/m}^3\text{-O}_2$ といわれ、約50%の酸素回収率と評価されている。

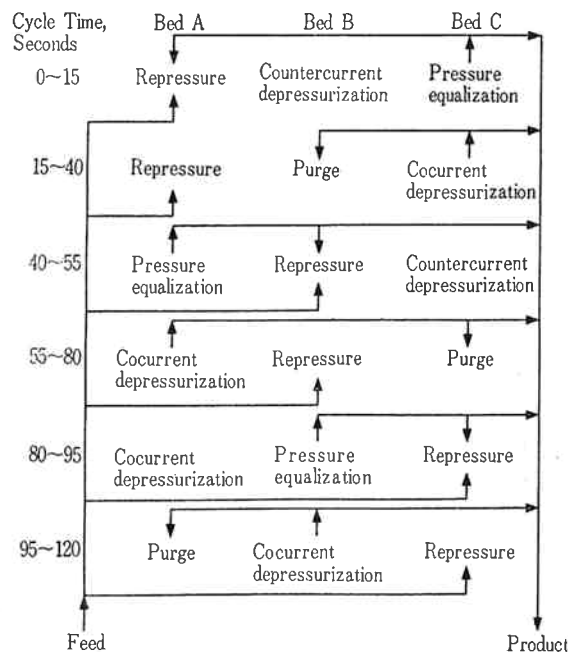
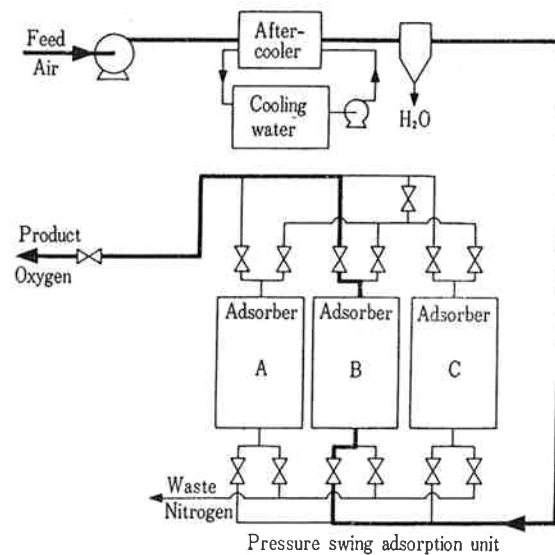


Fig. 4 UCC's 3 tower oxygen generator¹⁵⁾

他方、製品ガスによるパージを行わない真空減圧再生プロセスも3塔システムの採用で高い酸素回収率を得て

いる。Fig. 5 は BOC による酸素発生プロセスで 100~150 torr までの減圧再生と、それに先立つ他塔との均圧で送入された酸素の保存回収をはかっている。各吸着塔入口側は活性アルミナが充填され、大気中の水分除去を行う。酸素回収率は60%以上であり、Fig. 4 の UCC プロセスより高い値を示す。ただし減圧工程で用いる真空ポンプの動力費が含まれるので原単位としてはほぼ同程度と見積られるようである。

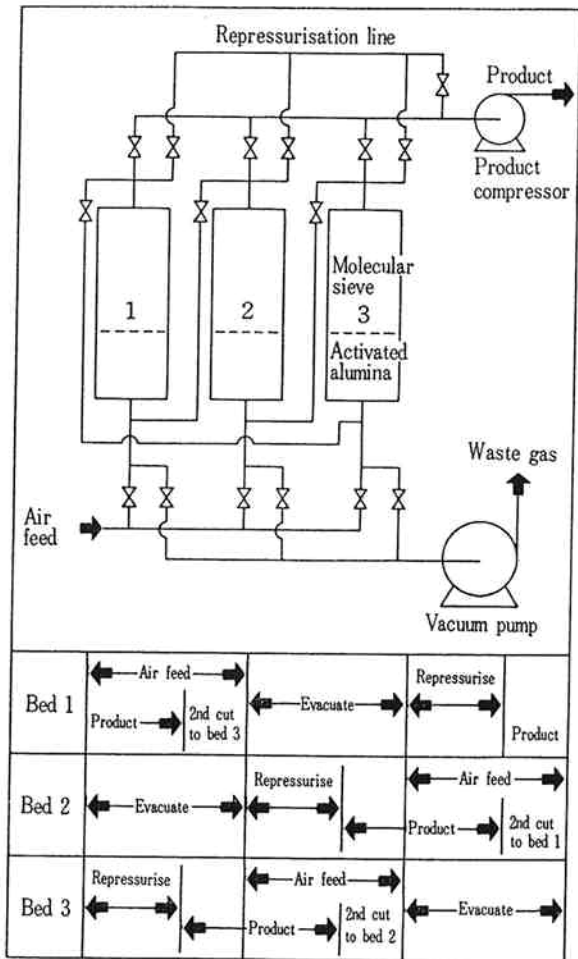


Fig. 5 BOC's oxygen generation system¹⁷⁾

大気中の酸素の濃縮においては、製品ガスコストに占める動力費の割合が比較的高いことから、塔数を増加し中間工程(中間的な昇圧、降圧など)を追加したり、ページ用のガスを使用前に予めわずかに加温して製品ガス消費の節減をはかるなど、いずれも酸素回収率の向上を考えた技術改良が主体であった。プロセス的には概ね限界に近い改善が加えられたとみられており、現状では酸素の日産量30トン前後にひとつのコスト的な境界領域があるとされている。すなわち PSA による酸素単価はこれより小さい発生規模でのみ深冷分離法に勝るとされている。これを打破するには、効率の高いコンプレッサ

ーや漏れの少ない大口径自動弁の開発もさることながら、酸素と窒素の分離の最も中心的機能を果たす、吸着剤の性能向上が欠かせぬ要件であろう。

4. 酸素濃縮用ゼオライト

大気中の酸素を濃縮分離するための吸着剤としては現在ゼオライトあるいは活性炭¹⁸⁾が用いられ、ゼオライトでは主に Ca-A 型およびモルデナイト型が多い。濃縮の原理はいわゆる分子寸法の差異に着目した“分子篩作用”ではなく、酸素と窒素の間の吸着親和性の差によるものである。

ゼオライトによる吸着はシリカゲル、活性アルミナなどの表面吸着と異なり、 $-Si-O-Al-O-$ の骨組で形作られるかご型キャビティー空間への容積充填型⁸⁾の吸着である。この空間内はアルカリイオンあるいはアルカリ土類イオンの存在の影響も加わり、極めて強い吸着エネルギー場となっている。

吸着エネルギー ϕ は分散エネルギー ϕ_D 、反撓エネルギー ϕ_R 、分極エネルギー ϕ_P 、および静電場における吸着分子の四重極子(もしくは双極子)による相互作用 ϕ_{FQ} 等の和で表され⁹⁾、窒素吸着においては特にカチオ

$$\phi = \phi_D + \phi_R + \phi_P + \phi_{FQ} \quad (2)$$

ン静電場と窒素分子の四重極子モーメント¹⁰⁾による ϕ_{FQ} の寄与が大きい。

Table 3 Quadrupole moment of some gases¹⁰⁾

Molecule	Quadrupole moment (Q/e), A ²
Ar	0.0
N ₂	0.27
O ₂	<0.09
H ₂	<0.10
CO	0.34
NO	0.28
CO ₂	0.65

カチオンの種類が⁸⁾ ϕ_{FQ} に影響を与えることは Faujasite 型(X型)ゼオライトについて認められ¹¹⁾、また、A型ゼオライトでの窒素吸着能への寄与も報告されている。さらにイオン交換のレベルと吸着容量の関係については、A型ゼオライトにおける Ca イオン導入量(交換率)と窒素の有効吸着量の相関として確認された¹²⁾。その結果を Fig. 6 に掲げる。

酸素と窒素の間の選択係数は、窒素に対する吸着容量と同程度あるいはそれ以上に酸素濃縮において重要な評価の対象となる。吸着の選択係数 α は(3)式で定義さ

$$\alpha = \frac{q_{N_2}}{p_{N_2}} \times \frac{p_{O_2}}{q_{O_2}} \quad (3)$$

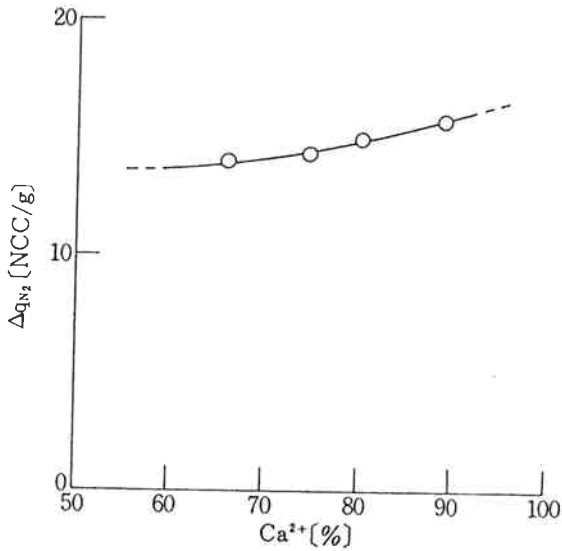


Fig. 6 Ca²⁺ ion content and effective adsorption capacity of nitrogen (25°C, A-type zeolite pellet)¹²⁾

れ、それぞれ純成分吸着平衡の吸着量 q と平衡圧 p を用いて算出され、大きな α を示すものが優れている。ゼオライト間の窒素、酸素についての選択係数値を Table 4 に示す。

Ca-A 型ゼオライトを用いた酸素濃縮では、吸着の選

Table 4 Adsorption selectivity of nitrogen and oxygen for some zeolite adsorbents

Adsorbent	α (N ² /O ₂)
MS 5A	2.75
MS 13X	2.36
Mordenite	2.70

択係数と、吸着容量が濃縮成績に大きく寄与するが、更に吸着速度の影響も考慮する必要がある。

吸着剤充填層での物質移動に対する総括抵抗の内訳は粒内マクロ孔抵抗、結晶内拡散抵抗、粒子-流体間境界膜抵抗および、軸方向混合などである。これらは吸着剤の粒子物性に依存しており、粒子径、マクロ孔空隙率、マクロ孔平均孔径、結晶粒度、充填層空隙率等の種々の因子が各々の拡散に影響を及ぼす。

PSA 運転条件に基づいて移動過程の解析を行った結果、粒子径、マクロ孔容積の影響が比較的大きいことを見出した¹⁴⁾。Fig. 7 には、シングルカラムへの空気流通による濃度分布曲線の粒径依存性を、また Fig. 8 には、2塔式 PSA 酸素発生機に充填した運転成績へのマクロ孔容積の寄与を示す。

以上の吸着平衡および吸着速度に関する諸因子の寄与

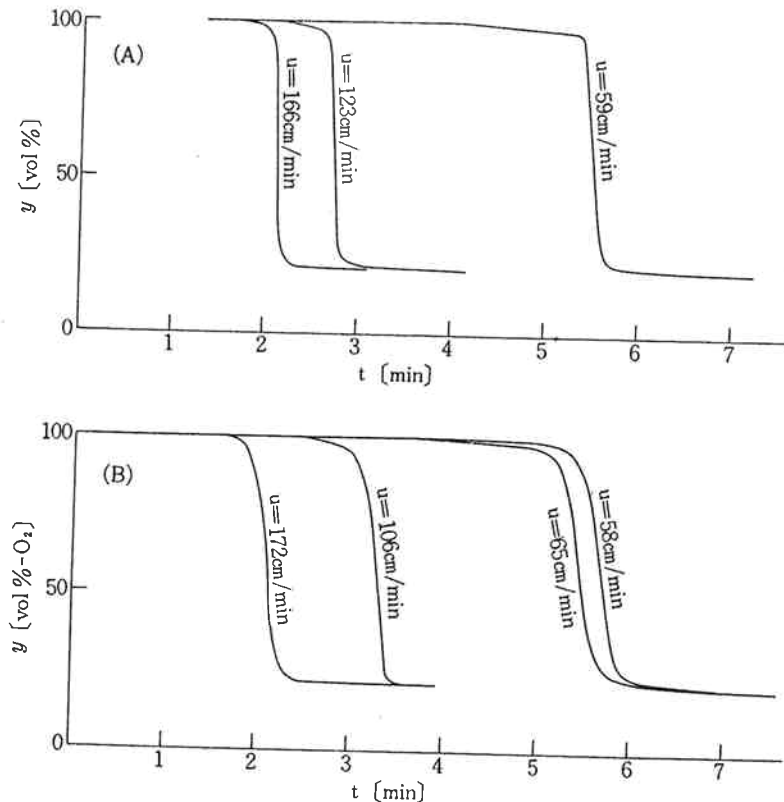


Fig. 7 Nitrogen elution curve (330 g Ca-A zeolite)

A: 1.5 mm ϕ pellet

B: 3.0 mm ϕ pellet

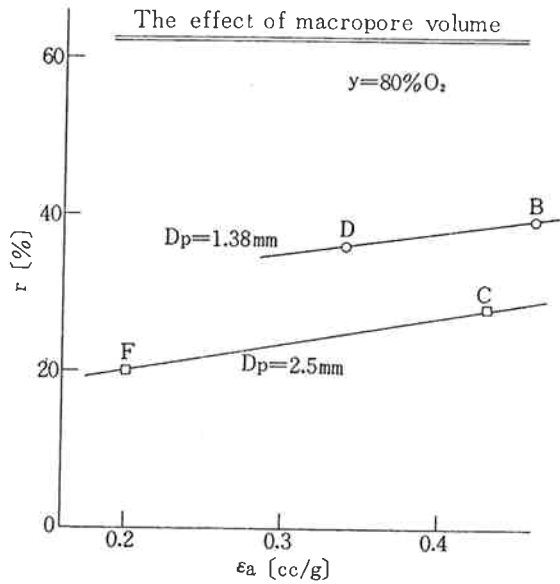


Fig. 8 The effect of macro-pore volume of adsorbent on oxygen recovery in miniature PSA plant.

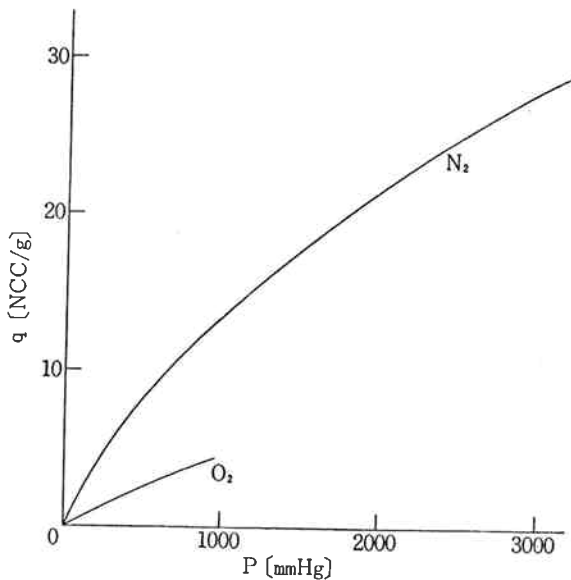


Fig. 9 Nitrogen and oxygen adsorption isotherm adsorbent: Ca-A type zeolite pellet prepared in authors laboratory temperature: 298°K

Table 5 Some properties of Ca-A zeolite pellet

Shape and size	1.5 mm φ
Particle density	1.1 g/cc
Specific surface area	21.1 cm ² /cc
Packed density	0.56 cc/cc
Macro pore volume	0.46 cc/g
Water adsorption capacity (25°C RH 80%)	27.5 wt%

を考慮して筆者らが試作した酸素濃縮用 Ca-A 型ゼオライトの性能と物性を Fig. 9 と Table 5 に掲げる。最も大きな特徴は既存の吸着剤に比して選択係数が大きいことである。

また, Fig. 10 にはこの試作剤を前述のミニチュアプラントに充填して得た運転成績を掲げる。

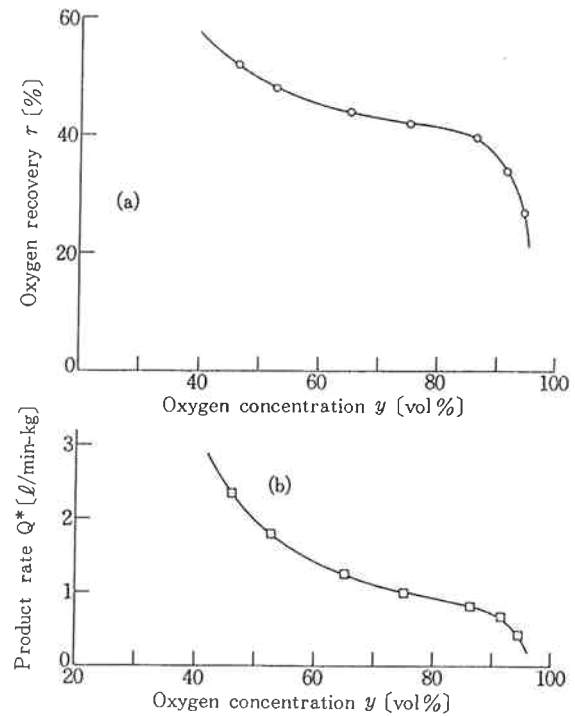


Fig. 10 Results with miniature plant operation

5. 酸素発生装置の用途について

PSA による酸素発生装置は、分離の原理上の制約で最高濃度 95% - O₂ であり、実用的には 90-92% - O₂ が製品品位であるため、その用途は従来ごく限られたものであった。代表的な用途には、活性汚泥槽のばう気、高温燃焼炉の助燃料などがある。いずれも空気使用と比較して効率を向上できる点に着目されたものである。

活性汚泥槽ばう気は、生活廃水の処理を目的に地方自治体での採用が徐々に進んでおり、また、産業廃水処理としてはコンビナート内廃水の一括処理、製紙会社でのパルプ廃液等の処理に使用されている。従来の空気吹込に比して敷地面積が 1/3 で済むというメリット、完全窓閉タイプであるので周囲への臭いの問題を解消できること等から更に需要は拡大の方向にある。

一方、高温燃焼では製鉄関係で電気炉用、マグネシアクリンカーのキルン、ゴミ焼却炉等、用途は多様化しつつあり、規模も拡大の一途をたどっている。

現在、酸素発生装置規模は日産30トン酸素がユニットの上限とされ、吸着剤充填量約90トン/基である。国内

の吸着剤市場が年間約2,000~2,500トンの規模であるから PSA 酸素発生装置は吸着剤需要の点からも大きな市場になりつつあるといえよう。

さて、大型の酸素発生装置は、上記用途のほか、化学、薬品などが酸化反応への利用なども考えられており、ユニットの大規模化が進めば、深冷分離装置によって供給を受けている消費分野への進出も可能となろう。

酸素の単価の比較によれば、消費規模のごく小さい範囲、すなわち 800 Nm³/日以下では、液体酸素輸送、あるいはポンプ酸素の運搬に頼ることが有利とされている。PSA 式酸素発生機では、酸素コストに装置償却費が含まれるため、コストの単純比較のみでは小規模な酸素発生機は明らかに不利となるが、取扱いの簡便さ（運転が全自動であり、高圧ガスの対象にならない）、供給の安定性（配管のみ、運搬・輸送の必要がない）などの特徴を生かすことができれば、今後、小型の酸素装置の市場が新たに形成されることが充分予想される。

各種魚貝類の養殖用、活魚運搬時の吹込用、疲労回復体調整備など人体生理用などのほか、劇場、地下街、デパートなどでの空調などが新たな応用分野であり、装置に対する信頼性が向上すれば、病院での酸素テント用などにも利用されうると思われる。また米国などでは既に実用化段階を迎えているが呼吸器系患者の自宅療養に数ℓ/分程度の90%酸素発生機が使われており、呼吸器系障害の増加しつつある我が国でも近い将来、その使用の検討が具体化するものと思われる。

6. おわりに

以上、空気中の PSA 法による濃縮について、若干のデータをまじえながら、その概要を紹介した。PSA プロセスはこれまで種々の工程操作の組み合わせが試みられ、最適化が進められてきている。今後は更に個々の素材改良が必要とされる。特に吸着剤性能はプロセスそのものを左右する中心機能であり、より優れた性能・物

性が吸着剤に求められよう。本稿にて触れた試作剤はこれらの要求に充分応えうるものであり、更に、最近脚光を浴びつつある石炭液化技術関連の水素、一酸化炭素等のガス処理への応用も可能であることを最後に付言したい。

文 献

- 1) R. C. Ewing; *Oil Gas J.*, Apr., 13 (1970).
- 2) F. Corr, F. Dropp, E. Rudelstorfer; *Hydrocarbon Process.*, 3, 119 (1979).
- 3) S. Sanwal; *Chem. Age India*, 31, (7), 763 (1980).
- 4) 広岡, 竹倉, 斉藤; “分離技術”, 10, (3), 162 (1980).
- 5) *Fr. Pat.*, 1, 223, 261.
- 6) *Br. Pat.*, 850, 443.
- 7) *U. S. Pat.*, 3, 636, 679.
- 8) M. M. Dubinin; *J. Colloid Interface Sci.*, 23, 487 (1967).
- 9) R. M. Barrer; *ibid*, 21, 415 (1966).
- 10) L. E. Drain; *Trans. Faraday Soc.*, 49, 650 (1953).
- 11) R. M. Barrer, W. I. Stuart; *Proc. R. Soc.*, A249, 464 (1959).
- 12) 竹林, 森下; “東洋曹達社内技術報告”, (1980).
- 13) K. Knoublauch, J. Reichenberger, H. Jüntgen; *Sonderdruck aus “gwf” Gas/erdgas*, 113, 382 (1975).
- 14) 竹林, 森下; “化学工学協会宇都宮大会要旨集”, SB-3, (1981).
- 15) J. C. Davis; *Chem. Eng.*, Oct. 16, 88 (1972).
- 16) D. Domine, L. Häj; *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., London, 214 (1968).
- 17) J. W. Armond; *The Properties and Applications of Zeolite*, Chem. Soc., London, 92 (1979).