

ゼオライトを用いた吸着分離技術

板 橋 慶 治
井 川 一 成

Adsorption Processes and Technology Using Synthetic Zeolites

Keiji ITABASHI
Kazushige IGAWA

Technology using zeolites as industrial adsorbents for dehydration, purification and separation processes is described. Zeolum (Toyo Molecular Sieves) has got successful results as adsorbent for these processes during the past 15 years. Characteristic adsorption properties of new synthetic zeolites and their promising aspects for purification and separation uses also introduced.

1. はじめに

合成ゼオライトは吸着分離剤として30年前に誕生した工業材料であり、初期においては主に脱水用吸着剤として用いられていたが、その特異的な機能の多様性を利用した技術が逐次確立され、現在ではあらゆる工業分野において欠くことの出来ない材料あるいはプロセスとしてその地位を確固たるものとしている。またゼオライト化学の進歩に伴う新しい特性発現の発見と新しい用途の開拓とが相俟って、その利用技術は拡大の一途をたどっている。さらに合成技術の進歩と共に新しい構造、特性を持つゼオライトが利用可能となるに至り、複雑、多岐にわたるニーズに対する新しい利用法も開発途上にある。

2. 乾燥剤としての利用

〔1〕 ナフサ分解ガスの乾燥

ナフサ分解プロセスには Lummus 法をはじめ Sealus-Braun 法, Stone & Webster 法, Kellog 法などいくつかの方法がある。それぞれ操作条件が異なるがプロセス内最高圧力に着目し, Lummus 法に代表される 高圧法 (36kg/cm²G) と Sealus-Braun 法に代表される 低圧法 (10~15kg/cm²G) に大別できる。いずれも原料ナフサを 800~1000°C の高温でスチームクラッキングし, C₂~C₃ のオレフィンを中心とする分解ガスを得るものである。分解ガスは引き続き急冷, 洗滌, 圧縮した後各成分を蒸留分離するプロセスへ回されるが, 低温蒸留による水分固化を避ける為, 蒸留前に予め 1 ppm 以下に

水分を除去する乾燥工程が設けられる。分解ガスには主成分のオレフィンの他に C₂, C₃ アセチレンの様な重合性の高い成分が共存しているので, これらの成分を共吸着することなく水分のみを除去する目的で, 一般的には 3 Å 型の (K, Na)A ゼオライトが用いられる。このプロセスに用いられるゼオライトは加熱ガスにより再生されて繰返し使用されるが, 再生時に熱水作用を受ける為, 吸脱着サイクル数の増加と共に吸着容量の低下, 強度低下, 破碎等の性能低下がおこる。その原因は複雑であるが, 近年このような欠点は大幅に改良され, 実プラントにおいてその性能が証明されつつある。その代表的特性を Fig. 1 に示す。

〔2〕 冷媒の乾燥

冷蔵庫, 冷凍機, ショーケース, クーラー, エアコン等フロン系冷媒を用いる冷凍機においては, フロンの断熱膨張時の水分凍結防止や水分による酸やスラッジ発生

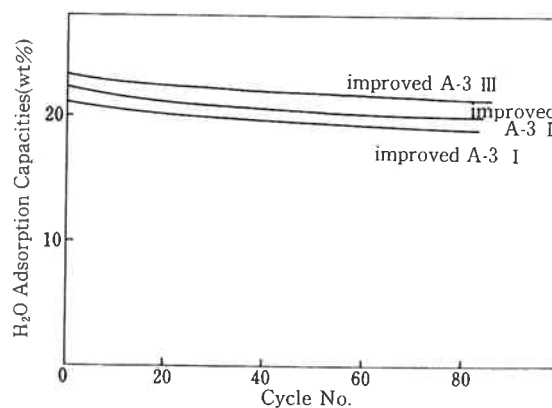


Fig. 1 Degradation curves of Zeolum A-3

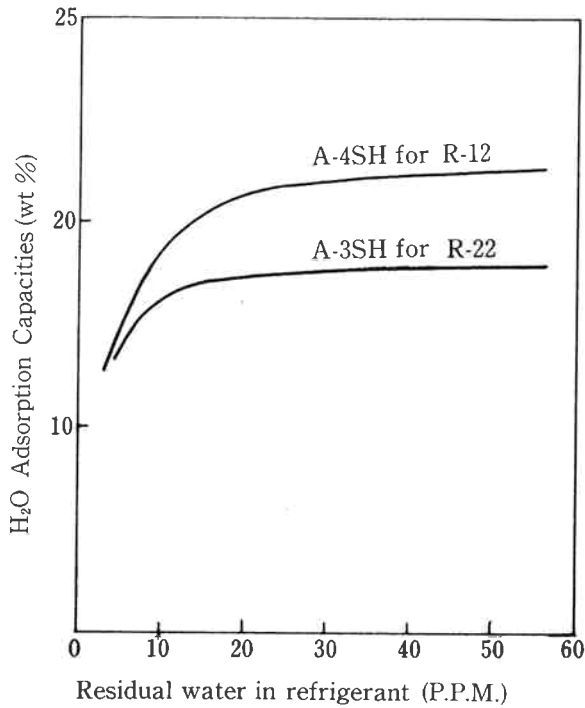
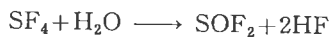
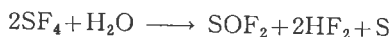


Fig. 2 H₂O Adsorption isotherms of Zeolum for refrigerant drying(40°C)

防止の為、系内に乾燥剤が封入される。通常、カークーラー、冷蔵庫などにはフロン-12 (CCl₂F₂)、大型冷凍機、エアコンなどにはフロン-22 (CHClF₂) が使用されており、いずれの場合も数 wtppm 以下まで水分を除去する必要がある。この用途においては吸着容量が大きいことと同時に冷媒の分解を極力低減させる為、フロン分子径より小さい細孔径を有するゼオライトが選定される。Fig. 2 にそれぞれの冷媒に対する吸着剤の吸着特性を示す。またカークーラー用乾燥剤は常時振動状態にある事、また液化フロン中では乾燥剤の機械的強度が低下する事などから耐圧強度が高く、耐摩耗性の優れた成形品が開発されている。これらの吸着剤の物性の一部を Table 1 に示す。

〔3〕 六フッ化イオウ (SF₆) の乾燥

高電圧用遮断器、開閉器に絶縁ガスとして SF₆ が充填されている。SF₆ は化学的に安定であるが作動時のアーク放電により分解反応がおこり、SF₂、SF₄ 等のガスが発生し、更に水分の存在によって次のような加水分解反応が進行する。



このようにして生成するフッ酸は装置内機器の腐食や絶縁性低下の原因となるので、ゼオライト吸着剤によって水分及び分解生成物の除去を行っている。

充填される吸着剤は水分吸着容量の大きいNaX型(ゼ

Table 1 Typical properties of Zeolum for refrigerant drying

Typical properties	A-3 SH 4×8 Mesh Beads	A-4 SH 4×8 Mesh Beads
Chemical Formula	(K, Na) ₂ O· Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
Nominal Pore Diameter	3 Å	4 Å
Packed Density	830 grs/l	850 grs/l
Particle Diameter	3.4mm to 4.8mm	3.4mm to 4.8 mm
Crush Strength	10 kgs(av.)	15 kgs (av.)
Attrition Lose*	1 % (Max)	1 % (Max)
Equilibrium H ₂ O Capacity(RH80)	20 wt%	22 wt%
Water content	1.5 wt%	1.5 wt%

*ball mill method

オラム F-9) が一般に使用されているが、一部には(Ca, Na)A型 (ゼオラム A-5) も用いられている。細孔径 5Å の (Ca, Na)A には分子径 5.6Å の SF₆ ガスは吸着されないの、充填量が少なくて済む利点がある。細孔径 4Å の NaA 型 (ゼオラム A-4) は SF₆ を吸着しないが、SOF₂ などの分解生成物に対する吸着容量が小さいので単独では使用できない。Fig. 3 に分解生成物の吸着等温線を示す。

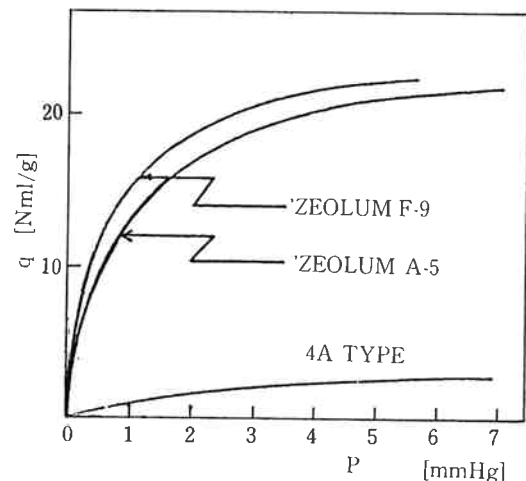


Fig. 3 Adsorption isotherms of SOF₂ at 25°C

〔4〕 複層ガラスの層間乾燥

複層ガラスは北米、欧州を中心に省エネルギーの目的の為に開発され実用化されてきた。現在我が国においても、その断熱性のみならず遮音効果も注目され、東北、北海道だけでなく全国的に省エネ住宅、ビル、学校、病

院な
複
ラス
たも
蒸気
ら蒸
吸着
状粒
イト
こと

ノ
て
収
生
通
共
止
下
ゼ
C
吸
て
る
ト

上
加
も
り

院などで使用され始めている。

複層ガラスの構造は Fig. 4 に示すように、二層のガラスをアルミニウムスペーサーを挟んで接着剤で固定したものであり、層間の水分、あるいは接着剤からの溶剤蒸気などが寒冷時に“クモリ”を発生させるので、これら凝縮成分を除去する目的でスペーサー内にゼオライト吸着剤が充填される。この吸着剤には 0.5—2 mm の球状粒子を用いるのが一般的であるが、1—10 μ のゼオライト微粉末を練り込んだ合成ゴムを接着剤として用いることによって吸着剤の充填を省略する場合もある。

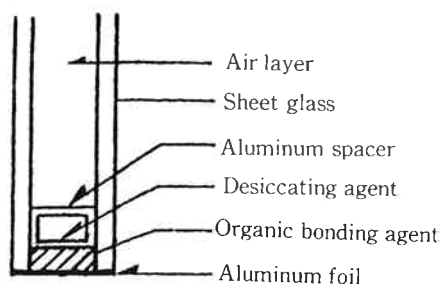


Fig. 4 The structure of pair glass panel

3. 分離精製剤としての利用

[1] 天然ガスの精製

天然ガスの主成分は石油炭化水素類のうち低分子量のノルマル及びイソパラフィンであるが、通常不純物として CO₂, N₂, H₂S 及び水分を含有するので炭化水素回収に先立ってこれらの不純物の除去が必要となる。

水分除去の最大の目的はガスハイドレート（固体）の生成を抑制してパイプラインの閉塞事故を防ぐ点にあり、通常 0.1g/m³ まで脱湿する。また H₂S 及び CO₂ は水共存下で酸または酸性溶液を生成するので装置の腐食防止の為に除去を行う。一方、H₂S と CO₂ の共存下では下記の反応により COS が生成する。



ゼオライトは触媒的に作用して COS の生成を促進する。COS はゼオライトへの吸着容量が低くまたアミンにも吸収されにくい事からその除去は一般に難かしいとされているが、TSK では COS の生成を極微量に低減出来る (Ca, Na)A 型ゼオライトを開発し、現在実プラントにおいてその性能が実証されつつある。

精製は連続的に行う必要があり、精製プラント 2 塔以上の吸着塔を備えている。再生は一般に精製ガスによる加熱再生であり、更に再生オフガスからの有用成分回収も行われる。吸着塔数は不純物濃度、処理ガス量等により 6—8 塔を循環使用する場合もある。

[2] 空気精製（深冷分離の前処理）

空気の低温蒸留による O₂ と N₂ の分離製造は、—140°C 以下の加圧状態（7 または 15kg/cm²G）で行われる。原料となる大気は水分、炭酸ガスなど低温で固化する成分を有しているため、蒸留塔入口側の熱交換器における凝結、閉塞を防ぐ為にこれらの除去を行う。大型の深冷分離装置では冷凍機による凍結法が採用されることもあるが、一般的には NaX 型ゼオライト（ゼオラム F-9）を用いた水、炭酸ガスの同時吸着法が採用されている。

吸着塔は 8—12 時間で切換えられ、深冷分離において得られる窒素あるいは製品空気の一部が、約 300°C 前後まで加熱され再生ガスとして用いられる。重成分がなく、また結晶を緩慢に崩壊させる水分の吸着塔への流入割合が小さいことから、吸脱着サイクル繰返しによる性能低下は僅かで寿命は 7—10 年に及ぶ。従って粒子の機械的耐久性の良いものが必要であり、特に耐摩耗性の高い球状品が用られる。また、圧縮動力軽減の為に流通圧損の少ない比較的大粒径（4×8 メッシュ）ビーズが使用される。

[3] 水素の精製

C₁ 化学の新たな展開に伴う水素の需要、あるいは半導体、冶金工業さらにはクリーンエネルギー用など水素需要は拡大の一途をたどっている。従来、水素源としては各種水素含有オフガス等が用いられてきたが、最近では製鉄所副生ガス（Table 2）の有効利用が検討されるようになり、コークス炉ガスから高純度水素を得ている例もある。

Table 2 Off-Gasses from ironworks and the compositions

	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	CmHn	N ₂	O ₂
BFG	23.0	3.0	0.0	20.0	0.0	54.0	0.0
COF	7.0	55.5	27.0	2.4	3.1	5.0	—
LDG	66.0	2.0	0.0	16.0	0.0	15.9	0.1
EFG	73.0	5.0	0.0	20.0	0.0	1.8	0.2

これらの水素含有ガスの水素の分離、精製には種々の方法があるが、(Ca, Na)A 型ゼオライトを用いた PSA 吸着分離法が広く用いられている。この方法は通常、原料ガスの組成に応じて活性アルミナ、活性炭、ゼオライトを積層状に充填した塔を 4—10 基備えた装置を連続的に運転して、H₂O, CO₂, CH₄, C₂H₆, N₂, CO などを吸着除去するものである。Fig. 5 にその装置例を示す。原料ガスは通常 15—40kg/cm²G 程度の圧力で吸着塔に供給され、ほとんどフィードガスと同圧で 99.999% 以上の水素が高回収率で得られる¹⁾。

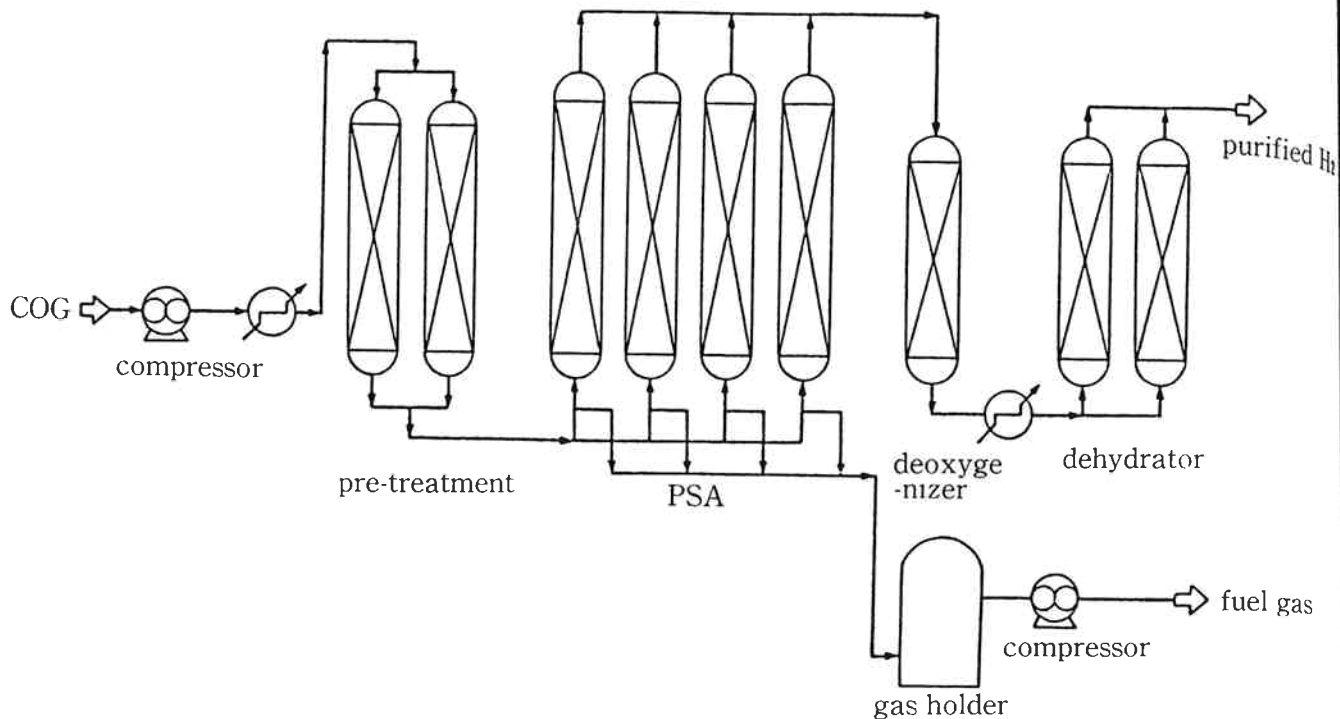


Fig. 5 Hydrogen purification process from COG

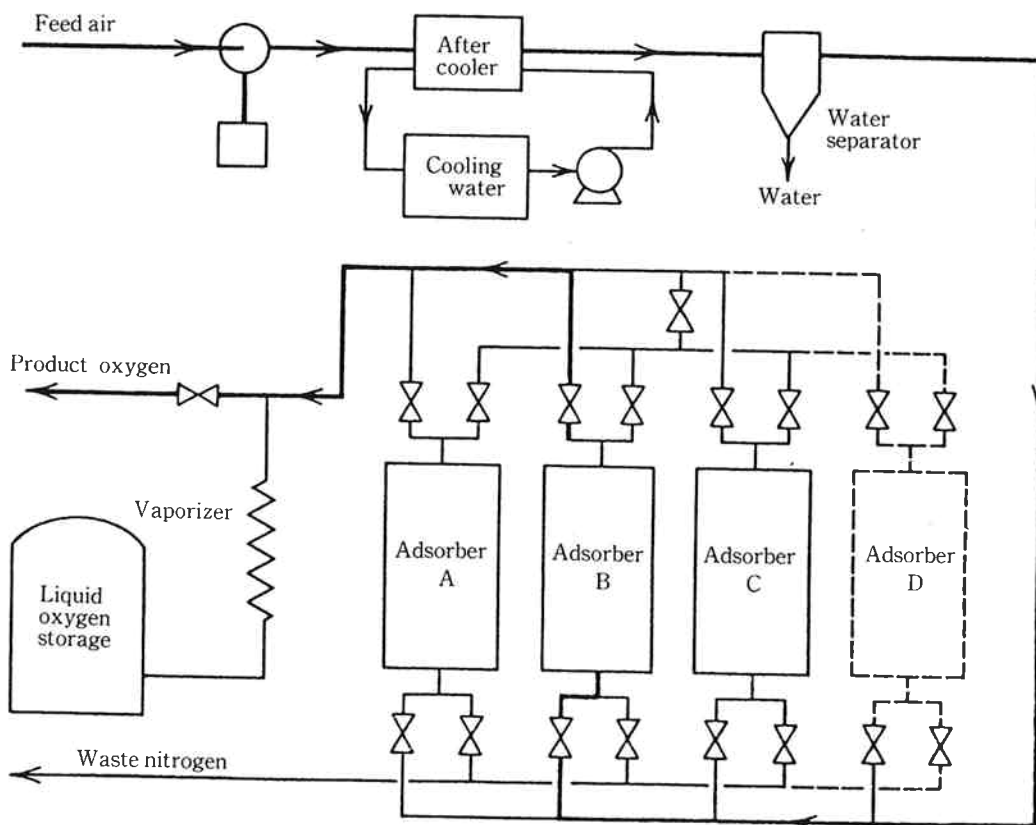


Fig. 6 Schematic diagram of a four-bed PSA system for air separation.

4. 分離剤としての利用

[1] 大気中の酸素濃縮

酸素は化学工業、金属精錬を中心に幅広い分野で使用

されており、従来空気を低温で液化、蒸留して分離するいわゆる深冷分離装置で大規模に製造されてきた。一方ゼオライト吸着剤を用いた PSA 方式による酸素発生装置は従来比較的小規模用途に向けられていたが、省エネ

P:
Pr
Ad
Fe
Ac
Re
D
ル
の
家
F
室
(
4
kg,
去
炭
後,
に
を
素
/n
回
転
ル
酸
ガ
が
に
型
イ
孔
利
て
ン
フ
る
コ

Table 3 Separation processes of n-paraffine by zeolite

Process name	IsoSiv		Molex		TSF	BP	Ensoorb
Process owner	UCC		UOP		Texaco	BP	Fxxon
Adsorbent	5 A		5 A		5 A	5A	5A
Feed	N	K & G	N	K & G	K & G	K & G	K & G
Adsorption phase	G	G	L	L	G	G	G
Regeneration method	Vacuum	n-C ₆	n-C ₄	n-C ₈	low mol weight n-paraffine	n-C ₅	NH ₃

N: Naphtha, K: Kerosene, Go: Gas Oil, G: Gas, L: Liquid

ルギー化が進むに従って酸素ガスの低コスト、運転管理の無人化などの利点が見直され、電炉業者等の大口需要家の PSA 方式への転換が進んでいる。

PSA 方式による分離の原理は吸着剤に対する酸素と窒素の吸着親和性の差を利用しており、窒素吸着型の (Ca, Na)A を用いる方法が一般的である²⁾。Fig. 6 に 4 塔式の酸素発生装置の例を示す。この例では 2.8~3.5 kg/cm² に加圧された空気がミス、ドレインなどを除去した後、吸着塔の一基に供給される。吸着塔で水分、炭酸ガス、窒素を吸着させて酸素を回収する。一定時間後、供給を他の塔に切換えると共にこの塔の圧力を常圧にもどして、吸着物を脱着させると共に製品酸素の一部を用いて脱着ガスをパージして再生を促進する。92% 酸素を回収率 40~50% で得る場合の所用動力は約 0.6 kWh/m³-O₂ といわれている。

しかしながら、最近では所要動力 0.5 kWh/m³-O₂ を下回るプロセスも開発されている³⁾。製品酸素の純度は運転条件を変えることにより、ある範囲内でのコントロールは可能であるが、大気中に 0.93% 存在するアルゴンが酸素中に同伴するので最高 95% までである。一方、製品ガスによるパージを行わない常圧吸着減圧再生プロセスが採用される場合もある。この方法では製品ガスコストに占める動力費の割合は比較的低いといわれている。

〔2〕 n-パラフィン、p-キシレンの分離⁴⁾

ゼオライトの分子篩特性を利用した吸着分離の最も典型的な例が n-パラフィンの分離である。NaA 型ゼオライト中の Na イオンを Ca イオンに交換すると、有効細孔径が 4 Å から 5 Å へと変化する (Fig. 7)。この性質を利用して イソパラフィンと n-パラフィンの分離が可能である。主にガソリンのオクタン価向上の為に、ガソリン留分中の n-パラフィンを除去する方法として工業的プロセスが開発された。この方法は吸着工程は容易であるが脱着操作が困難であり、その工夫によって数種のプロセスが確立された。その特徴を Table 3 に示す。

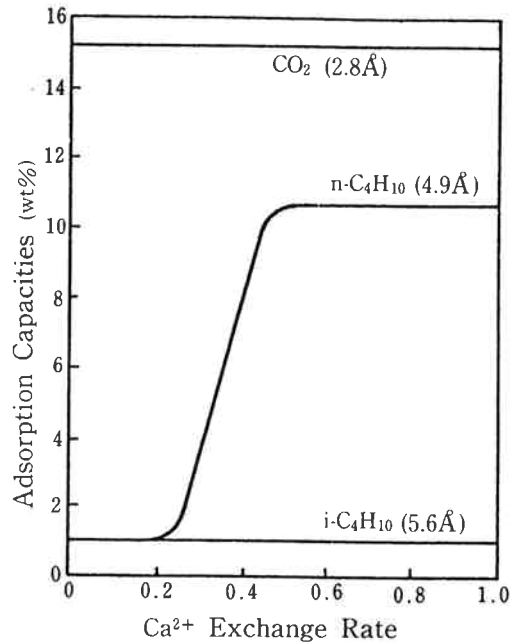


Fig. 7 Change of the adsorption properties of NaA by Ca²⁺ ion exchange.

パラキシレンはポリエステル繊維の中間原料であるテレフタル酸の素原料として用いられ、従来は融点差を利用して冷却することにより混合キシレンから p-キシレンのみを晶析分離する方法が採用されていたが、ゼオライトのキシレンに対する選択吸着特性を利用した固定床連続分離プロセスが開発されている。これらの方法においてはいずれもフォーザサイト型ゼオライトが用いられ、交換イオン種の組合せ、イオン交換方法などに特徴があり、パレックス法、アロマックス法、旭法などがある。

5. 新しい吸着剤による分離と精製

〔1〕 製鉄所副生ガスの有効利用

製鉄所で発生する副生ガスには Table 2 に示したような組成のガスがあり、その有効利用の 1 つとして COG からの水素の回収・精製法は前記した通り既に確

立されている。これらの副生ガスの中で COG を高カロリーの燃料として使用する為には CO, N₂, CO₂ の除去が必要となる。これをゼオライトを用いて吸着分離しようとする場合、これらのガスの吸着親和性は CO₂ > CO > CH₄ > N₂ の順となるので選択吸着による一段分離は困難である。しかしながらこれらのガスの中で CH₄ は一番大きな分子径を持っているので、分子篩による吸着分離ならば可能性はある。既に特定産地の天然クリノプロライトは CH₄ よりも N₂ を選択的に吸着する特性を有する事が報告されており (Fig. 8)⁹⁾、この天然クリノプロライトを基材とした吸着剤の吸着特性及びプロセスの最適化が検討されている。

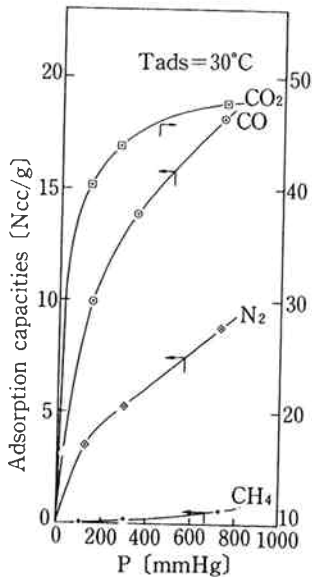


Fig. 8 Adsorption capacities of some gasses on natural clinoptilolite

LDG, EFG 中の CO は酢酸, シウ酸, ギ酸などの有機合成化学原料としてその分離・濃縮が検討されており, モルデナイト型ゼオライトを用いたプロセス^{7,8)}が提案されているが, CO の有効利用は将来の C₁ 化学にもつながるものであり, より効率的な吸着剤とそれを用いたプロセスの開発が望まれている。

[2] Ar の精製

希ガスの中でも特に Ar は空気中に約 0.9vol% 含まれており, 空気の深冷分離により比較的大量に製造することができるので, ステンレスの製造や熔接用雰囲気ガスなどとして多量に使用されており, また高度に精製された Ar はシリコン単結晶製造工程の雰囲気ガスとしても用いられている。従来は使い捨てで使用されてきたが, 近年の電子・通信工業の飛躍的發展に伴い高純度 Ar の効率精製方法及び経済性のある回収方法の確立が望まれていた。モルデナイトは N₂ に対して親和性が強く吸着容量が高いことは知られているが, N₂ の低分圧領域にお

ける吸着容量は Na 型では不十分である。これに対しアルカリ土類金属イオン交換体は高い吸着容量を持つこと

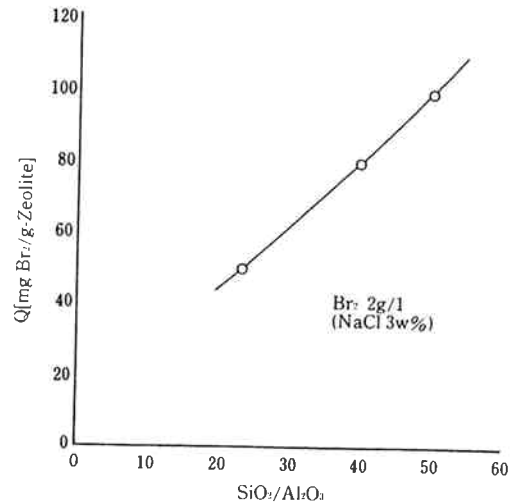


Fig. 9 Adsorption isotherms of N₂ at -50°C on some mordenites

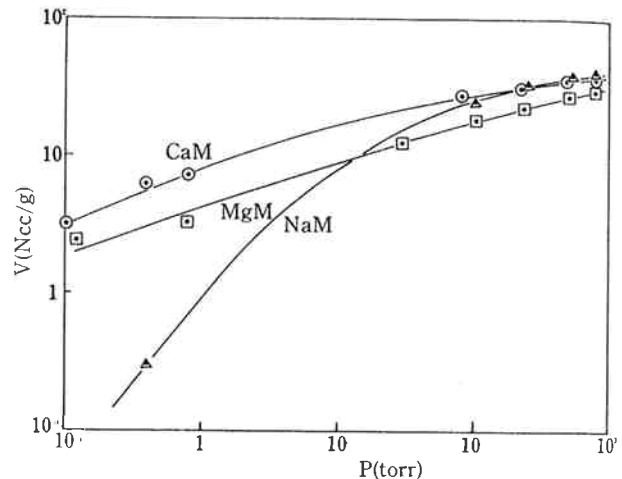


Fig. 10 Adsorption capacities of Br₂ on ZSM-5

が見出され (Fig. 9), これを用いた超高純度 Ar 精製プロセスが開発され, 既に実用化段階へ入った。このプロセスによれば 1000ppm の N₂ を含む Ar から, シックスナイン純度の Ar が90%以上の回収率で得られる⁹⁾。

[3] 臭素の吸着分離¹⁰⁾

海水から臭素を回収する場合には, 海水に塩素ガスを入れて臭素を遊離させた後, 空気を吹込んで臭素を空气中に追出し, これをアルカリ水溶液に吸収させる。そして更にこれを中和して臭素水を得るといふ, 複雑な工程を経るのが一般的な製造法である。これに対し, SiO₂/Al₂O₃ モル比の高いモルデナイトや ZSM-5を用いれば, 遊離臭素を含む水溶液または気体をゼオライト吸着塔に通すことで吸着分離され, ついで加熱することによって容易に臭素を回収することが出来る。省エネルギー型の臭素製造法として期待できる。Fig. 10に ZSM-5 の Br₂

吸着特性を示す。

[4] その他の新しい応用

SiO₂/Al₂O₃ 比の高い ZSM-5 (Silicalite) の疎水性を利用して、アルコール水溶液からのアルコールの濃縮や水溶液中からの有機物の除去が可能である^{11,12)}。

また ZSM-5型ゼオライトの特異的形狀選択性を利用した吸着分解法も多数提案されている^{13,14)}。

引用文献

- 1) 西田清二, 化学装置, No. 3, 67 (1984)
- 2) 竹林, 森下, “東洋曹達研究報告” 26, No. 1, 9 (1982)
- 3) 化工日報 60年, 1. 29
- 4) 原, 高橋, ゼオライト—基礎と応用 (1974)
- 5) 竹内, 稲田, 分離技術 13, 1, 8 (1983)
- 6) 本田, 尾谷, 荒木, 北海道立工業試験場報告, 278, 161 (1979), 281, 203 (1982)
- 7) 特開昭 60-819
- 8) 特開昭 60-5, 012
- 9) 特開昭 59-223, 203
- 10) 特開昭 59-147, 639
- 11) 特開昭 57-30, 546
- 12) N. B. Milesone, D. M. Bibby, J. Chem. Tech. Biotechnol, 31, 732 (1981)
- 13) 特開昭 56-95, 125
- 14) 特開昭 58-27, 789