

連携記事

物理吸着法によるCO₂分離・回収技術 ～その特徴と活用方法～

Characteristics and Applications of CO₂ Physical
Adsorption for CO₂ Separation

紫垣伸行

Nobuyuki Shigaki

JFEスチール（株）

スチール研究所 環境プロセス研究部

主任研究員

1 はじめに

物理吸着は、その言葉が示す通りに物質が吸着剤に物理的にくっつくという単純な現象だが、この物理吸着を分離プロセスとして用いる場合、意外なほどにこの現象の解釈および応用は難しい。まずは分離を目的とする以上、分離元である原料物質は必然的に混合物であり、その組成と吸着剤の特性が適合していないと期待する吸着効果が得られない。また、各物質の吸着力の差が小さいと、除去したい物質と残存させたい物質の両方が吸着してしまう形となり、分離目的には供することが出来ない。更に、分離プロセスとして吸着剤を繰り返し使用するためには、吸着させた物質を脱着させる必要があるため、「吸着し易さ」と「脱着し易さ」という本質的に相反する特性を要求することになる。「吸着」は「付着」と混同されやすいが、吸着では付着のように物質が他の物質の表面に単純に乗っている状態とは異なり、多孔質材料の細孔内において物質同士の相互作用により分子レベルで保持される状態となる。この保持力によって、物理吸着、静電吸着、化学吸着など幾つかの種類があるが、化学吸着のような共有結合を用いる方法と比べて物理吸着は比較的弱いvan der Waals力を利用するため、脱着という観点ではエネルギー的に有利である。一方で、物理吸着は化学吸着ほど吸着物質の選択性が高くないため、吸着剤の選定やプロセス設計を誤ると大幅な分離効率の低下が生じ得る。

吸着剤の選択吸着性については、古くから活性炭やゼオライトなどの各種吸着剤について調査・研究されて実用化されてきた。活性炭は、疎水性や有機物を吸着する特性を利

用して水や空気などの浄化処理用として幅広く使用されている。ゼオライトは、Si/Al比や置換カチオン種による親水性や選択吸着性の制御に加えて、結晶構造により一定の細孔径を有する分子篩いとしての特性も利用して、ガス分離用吸着剤や高機能触媒として利用されている。吸着剤の再生、即ち、吸着物質を脱着させるための最も簡単な方法は加熱処理である。しかしながら、加熱／冷却には処理時間を要するため、大規模なガス精製プロセスとしては必ずしも効率的ではない。この吸着剤の再生を熱ではなく機械的な圧力スイングにより行う方式として初めて提案されたのが、SkarstromのHeatless dryer^{1,2)}であり、現在の圧力スイング吸着法（Pressure Swing Adsorption：PSA）の起源となっている。以降、均圧処理³⁾、減圧処理⁴⁾、ガス循環による高純度化⁵⁾など様々なプロセス改良を経て、現在では物理吸着法も工業的なガス精製プロセスの1つとして確立されている。

物理吸着の速度は非常に速く可逆的であることから、大規模CO₂分離プロセスへの適用が期待される。国内鉄鋼メーカー各社が参画した国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業「環境調和型プロセス技術開発（COURSE50）」では、このような物理吸着法を高炉ガスからのCO₂分離に適用するため、高炉ガスに適したCO₂吸着剤の選定および吸着特性評価、CO₂分離PSAベンチプラントによる高炉ガスCO₂分離試験を実施してきた。本稿では、この物理吸着CO₂分離プロセスにおいて設計上のポイントとなる「CO₂選択吸着性」、「CO₂吸着速度」、「親水性および耐久性」について、それぞれ特徴および活用方法を概説する。

2 CO₂選択吸着性

高炉ガスは、N₂、CO₂、CO、H₂の4成分からなる混合ガスである。H₂は濃度5 vol%程度と小さく、低压では吸着剤にほとんど吸着しないため、高炉ガスCO₂分離用の吸着剤には、主にN₂およびCOに対するCO₂の選択吸着性が求められる。COURSE50の物理吸着CO₂分離技術開発では、活性炭やゼオライトなど各種CO₂吸着剤を用いたN₂、CO₂、CO平衡吸着量の測定および高炉ガスを想定した混合ガスによるラボPSA実験を行い、最終的に13Xゼオライトを選定した。13Xゼオライトは、骨格構造に12員環から成る比較的大きなマイクロ細孔を有するFaujasite型ゼオライトであり、ガス拡散性に優れたCO₂吸着剤として実用化されている。13Xゼオライトを高炉ガスCO₂分離に適用する上で特に注視したいのは、その混合ガス吸着特性である。図1にCO₂-N₂、図2にCO₂-COの各2成分混合ガスの13Xゼオライトに対する平衡吸着量を示す⁶⁻⁸⁾。本測定は、多成分ガス吸着量測定装置BELSORP-VC (MicrotracBEL) を用いて行ったもので、13Xゼオライト吸着剤 (Zeolum F-9HA, 東ソー) 1gを、温度623 K、4 hrの真空加熱前処理を行った後、温度298 Kに保持しながら常圧101 kPaより高い圧力の混合ガスを吸着剤へ導入して、圧力およびガス組成の変化から吸着量を求めている。本測定装置は定容量法を用いており、吸着平衡到達時の圧力は測定毎に変化するため、図1および図2の各点の平衡吸着量は、101 kPaに近い平衡到達圧となる複数の条件で測定した各ガス成分の平衡吸着量から線形補完にて求めている。グラ

フ中の実線および点線は、IAST (理想吸着相溶液理論: Ideal Adsorbed Solution Theory) モデル⁹⁾ により予測した平衡吸着量 (吸着等温線) である。吸着力が小さいN₂やCOの吸着等温線は、単成分ガスの場合には低压領域でほぼ直線となるが、図1および図2は何れも下に大きく凸な曲線となっており、CO₂分圧20 kPa以上では強吸着成分であるCO₂との競争吸着効果により、弱吸着成分であるN₂やCOはほとんど吸着しなくなることが分かる。高炉ガスのCO₂濃度は20~22 vol%で、常圧程度の圧力でもCO₂分圧は20 kPa以上となるため、下図のような13Xゼオライトの優れたCO₂選択吸着性を有効利用することができる。

3 CO₂吸着速度

物理吸着におけるvan der Waals力は原子間距離の7乗に反比例するため、分子レベルではガス分子が吸着サイトへ到達するまでの拡散速度が吸着速度の支配因子となる。図3に、図1および図2で用いた13Xゼオライト吸着剤のペレット外観写真、SEM画像、および、吸着剤内部のガス拡散イメージを示す^{10,11)}。吸着剤ペレットはSEM画像のように小さな結晶子の凝集体となっており、比較的大きなマクロ細孔を有している。ガス分子の吸着は結晶子内部のマイクロ細孔で生じるため、CO₂吸着速度は、近似的には、ペレット外周部の境膜拡散、マクロ細孔拡散、マイクロ細孔拡散の影響を考慮した総括物質移動容量係数K'を用いて、式(1)のような形で表される。

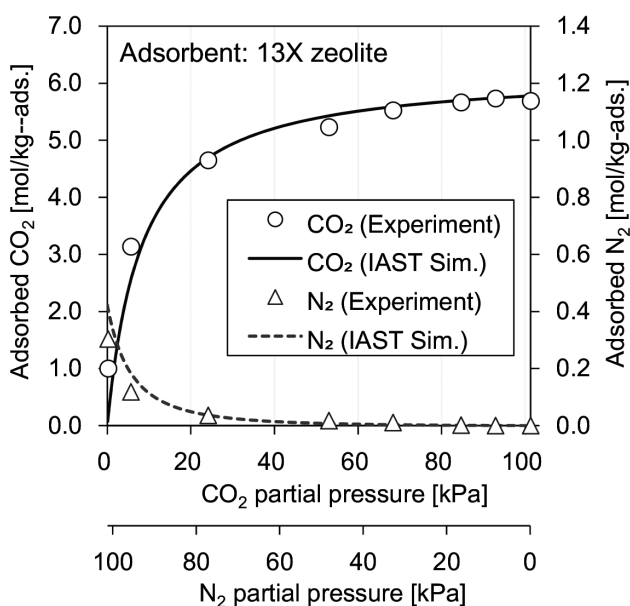


図1 CO₂-N₂混合ガス平衡吸着量 (298K, 101 kPa)⁸⁾

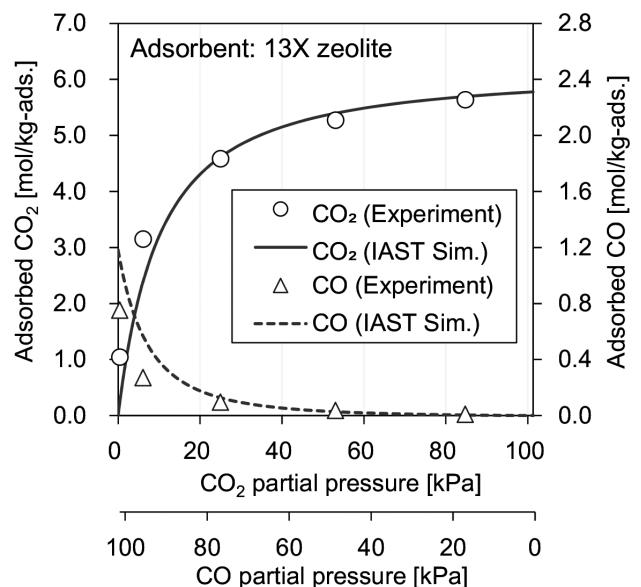


図2 CO₂-CO混合ガス平衡吸着量 (298K, 101 kPa)⁸⁾

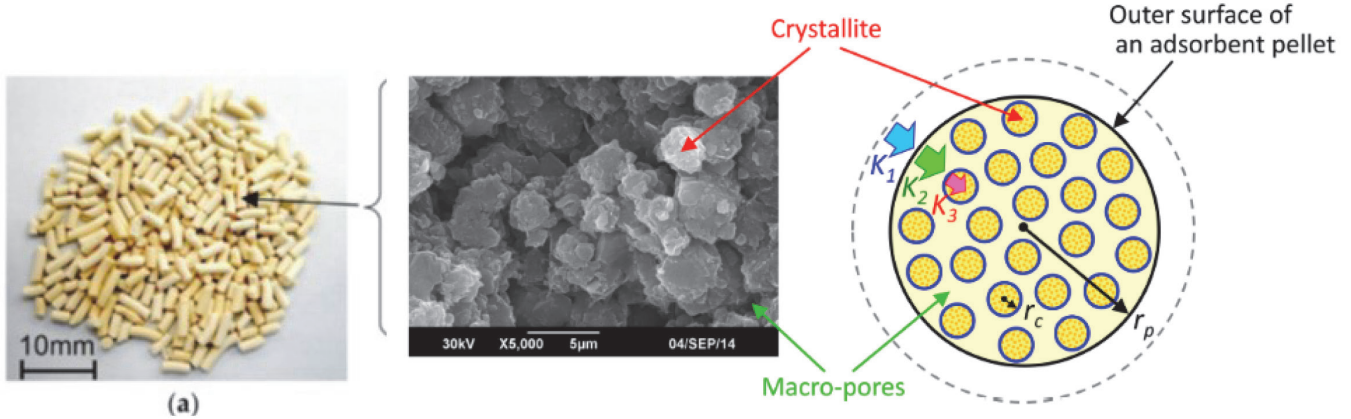


図3 13Xゼオライト吸着剤の粒子内ガス拡散¹⁰⁾ (Online version in color.)

$$\gamma \frac{\partial q}{\partial t} = K_F a_V (c - c^*) = K' (c - c^*) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{1}{K'} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_3}$$

q：ガス吸着量 t：時間 K_F ：総括物質移動係数
 a_V ：単位体積当り表面積 γ ：吸着剤充填密度
 c：ガス濃度 c^* ：ガス平衡濃度 K' ：総括物質移動容量係数
 K_i ：物質移動容量係数

PSA運転時の原料ガス流通条件では境膜拡散 K_1 の影響は小さいため、実質的にはマクロ細孔拡散 K_2 とミクロ細孔拡散 K_3 により吸着速度が決まる。図4は、図1および図2と同じBELSORP-VCおよびペレット粒径のみ異なる ϕ 1.5mmと ϕ 3.0mmの2種類の13Xゼオライト吸着剤を用いて、吸着剤1gを入れたサンプル管へ50% CO_2 －50% N_2 混合ガスを導入した際の圧力変化から近似的に K' を計算した結果である¹⁰⁾。図4より、吸着初期10 sec程度はペレット粒径に依存するマクロ細孔拡散の影響が大きい、10 sec以降ではペレット粒径の依存性は無く、結晶子内拡散の影響が大きいことが分かる。COURSE50で開発した高炉ガス CO_2 分離PSAの吸着工程は100 secであり結晶子内拡散が支配的であるため、ペレット粒径の影響は小さい。一方で、ペレット粒径が大きくなると、吸着剤充填層が大型化した際の圧力損失は大幅に低減される。即ち、ペレット内部のガス拡散性を維持したまま充填層内の圧力損失が低減されるため、吸着塔全体としては分離性能が向上する。このような特性を考慮して、高炉ガス CO_2 分離PSAベンチプラント試験における吸着剤ペレット粒径を ϕ 1.5mmから ϕ 3.0mmに変更した試験を実施した。その結果、約15%の真空ポンプ動力削減効果が得られた^{12,13)}。

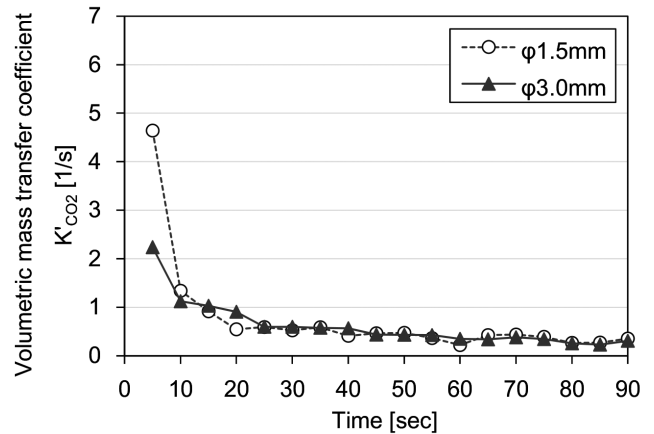
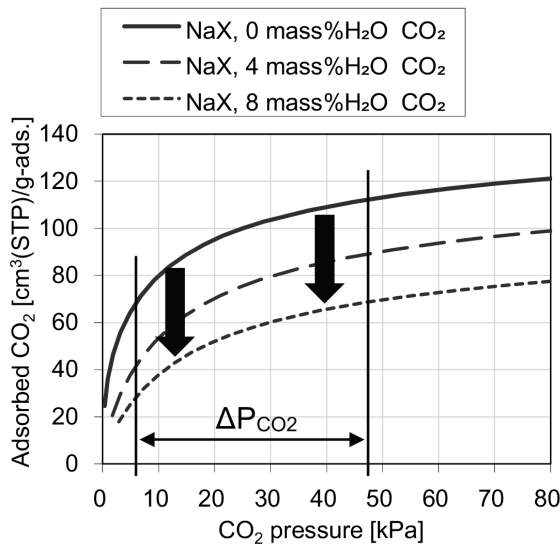
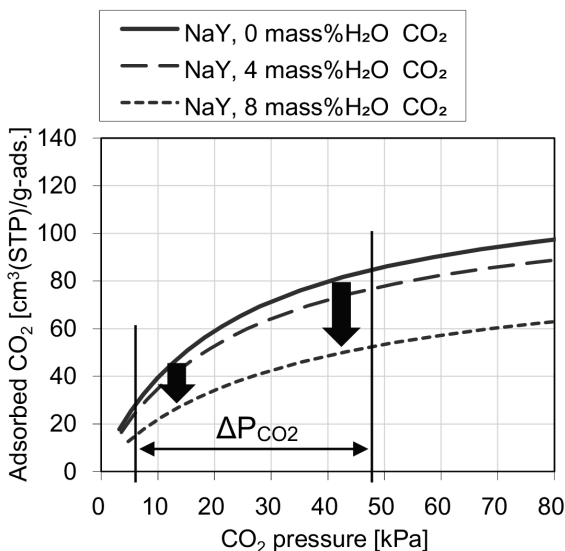


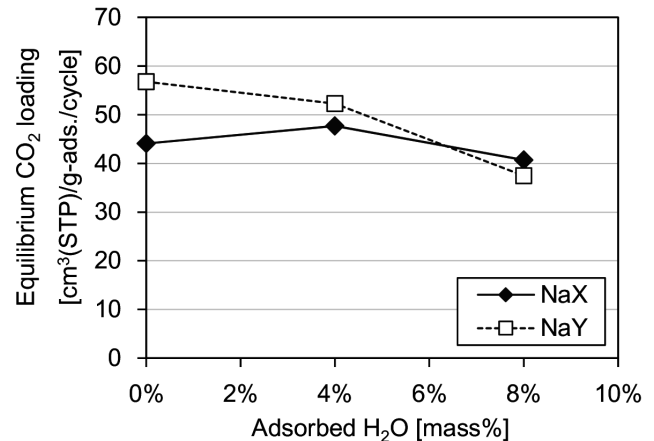
図4 CO_2 吸着時の総括物質移動容量係数¹⁰⁾

4 親水性および耐久性

13Xゼオライトは親水性ゼオライトであり、 H_2O 吸着により CO_2 吸着量が低下する。湿式除塵処理後の高炉ガスは水分を多く含有する湿ガスであり、 CO_2 分離に13Xゼオライトを用いる際には事前に脱湿処理が必要であるが、商用PSA並みの露点温度－60℃程度まで脱湿処理を行うと除湿コストが増加する。一方で、 CO_2 -PSAのような真空ポンプを用いる吸引型PSA (VSAとも言う) では、比較的弱い吸着サイトに吸着する H_2O は脱着工程で CO_2 と共に脱着されるため、定常運転時は H_2O の吸着と脱着を繰り返しながら原料ガスと脱着ガスが水分バランスを維持した状態で運転される。 CO_2 -PSA運転中に吸着剤に吸着したまま残存する水分量は、吸着剤の親水性により変化する^{14,15)}。図5および図6は、異なる親水性を有する2種類の吸着剤 (NaX (13X) ゼオライト, NaYゼオライト) を用いて、事前に加湿処理と真空加熱処理の組み合わせで H_2O 吸着量を0, 4, 8 mass%に調整した吸着

図5 加湿NaX吸着剤のCO₂吸着等温線 (298K)¹⁵⁾図6 加湿NaY吸着剤のCO₂吸着等温線 (298K)¹⁵⁾

剤を用いて、それぞれCO₂吸着等温線 (298K) を測定した結果である^{14,15)}。何れもH₂O吸着量の増加によりCO₂吸着量は低下しているが、PSA運転時のCO₂分圧スイング範囲 ΔP_{CO_2} で比較すると、低Si/Alで親水性が高いNaXは平行シフトする形で変化するのに対して、高Si/Alで親水性が低いNaYは若干傾きが低減する形で変化している。図7に、H₂O吸着量と圧力スイング時のCO₂有効吸着量 (平衡吸着量の変化) の関係を示す。NaYは4mass%以上のH₂O吸着によりCO₂有効吸着量が顕著に低下しているのに対して、NaXはH₂O吸着によるCO₂有効吸着量の変化が小さい。以上の結果より、水分吸着による13XゼオライトのCO₂分離性能への影響は限定的

図7 吸着剤の加湿量とCO₂有効吸着量 (298K)¹⁵⁾

であり、減圧再生を繰り返すPSA運転条件下であれば高炉ガスのCO₂分離に適用可能であると考えられる。実際の高炉ガスを用いたCO₂分離PSAベンチプラントでは、13Xゼオライト吸着剤を使用して、原料ガス露点を-60℃から-30℃まで緩和した条件で累積1000 hrのPSA運転を行い、水分バランス後も運転開始初期と同様のCO₂分離性能が維持されることが実証された^{12,13)}。このように、原料ガスの露点調整とPSA運転時の減圧操作を組み合わせることで、親水性ゼオライトでも湿ガス中のCO₂を定常的に分離することが可能となる。

5 おわりに

分離プロセスとして物理吸着法を選定する際には、原料ガスと吸着剤の特性を上手くマッチングさせることで、より効率的なガス分離を行うことができる。大規模化という点では、圧力損失やガス流れの均一性などエンジニアリング的な観点での設計も重要となるため、ラボスケールからベンチスケールまで幅広い試験を実施して最適なプロセス設計条件を見極める必要がある。CO₂吸着剤の種類は様々で、既に商用化されているゼオライトや活性炭のみでなく、近年では金属有機構造体 (MOF)¹⁶⁾ などの新規吸着剤も開発されており、分離プロセスへの適用も検討されている。物理吸着法の原理は極めてシンプルだが、その応用範囲については未開拓の分野もあり、将来的な展開が期待される。

謝辞

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務「環境調和型プロセス技術の開発/水素還元等プロセス技術の開発 (フェーズII - STEP1)」(日本鉄鋼連盟 COURSE50) の結果得られたものである。

参考文献

- 1) C.W.Skarstrom : U.S. Patent, 2, 944, 627, 1960.
- 2) C.W.Skarstrom : Recent Developments in Separation Science, Vol.2, CRC Press, Cleveland, Ohio, (1972), 95.
- 3) W.D.Marsh, R.C.Hoke, F.S.Pramuk and C.W.Skorstrom : Pressure Equalization Depressuring in Heatless Adsorption, (1964) .
- 4) M.P.G.De and D.Daniel : Process for Separating a Binary Gaseous Mixture by Adsorption, (1964) .
- 5) D.Basmadjian and A.L.Pogorski : U.S. Patent, 3, 279, 153, 1966.
- 6) 紫垣伸行, 茂木康弘, 原岡たかし, 鷺見郁宏 : 第29回日本吸着学会研究発表会, 講演要旨集, (2015), 28.
- 7) 紫垣伸行, 茂木康弘, 原岡たかし, 鷺見郁宏 : CAMP-ISIJ, 30 (2017), 759, CD-ROM.
- 8) N.Shigaki, Y.Mogi, T.Haraoka and E.Furuya : SN Applied Sciences, 2 (2020), 488.
- 9) A.L.Myers and J.M.Prausnitz : AIChE J, 11 (1965), 121.
- 10) N.Shigaki, Y.Mogi, T.Haraoka and I.Sumii : Energies, 11 (2018), 900.
- 11) 紫垣伸行, 茂木康弘, 原岡たかし, 鷺見郁宏 : CAMP-ISIJ, 31 (2018), 659.
- 12) 紫垣伸行, 茂木康弘, 原岡たかし : 新訂三版 最新吸着技術便覧 プロセス・材料・設計 (エヌ・ティー・エス), (2020), 第2章, 第4節.
- 13) N.Shigaki, Y.Mogi, T.Haraoka and I.Sumii : EMECR 2017 Proceedings, ISIJ, Tokyo, (2017), 438.
- 14) 紫垣伸行, 茂木康弘, 原岡たかし, 鷺見郁宏 : 第30回日本吸着学会研究発表会, 講演要旨集, (2016), 38.
- 15) 紫垣伸行 : 大規模 PSA システムを目指した高炉ガスからの CO₂ 分離回収技術開発, 第55回 化学工学の進歩講習会「脱炭素への工学」講習会資料, (2021).
- 16) 原口知之, 北川宏 : 表面技術, 70 (2019) 7, 359.

(2022年6月7日受付)