

空気分離装置前処理吸着器の最近の進歩

Recent Advances in Pre-Purification Adsorber for Air Separation Unit

中村 守光*

NAKAMURA Morimitsu

この10年間に、数々の空気分離装置前処理吸着器に関する技術が開発されてきた。本報告では、前処理吸着器の操作条件最適化を可能としたダイナミックシミュレーション、空気分離装置の安定操業に関わる極微量不純物除去法、触媒劣化のない水素および一酸化酸素の新除去システム等、いくつかの主要技術について紹介する。

A lot of new technologies related to pre-purification adsorber unit for air separation unit have been developed in these 10 years. Dynamic simulation enabled the optimization of the operation parameter of pre-purification unit. Removal of the small quantity impurities such as N_2O and hydrocarbons have contributed to stable operation of the unit. New catalyst realized ultra high purification system for removing H_2 and CO without the catalyst deterioration. In this paper, these several key technologies were introduced.

1. はじめに

空気分離装置では、分離部に導入前の原料空気から水分や二酸化炭素などの不純物を除去する前処理と呼ばれる工程がある。古くは熱交換器方式（リバーシング熱交換器）で行われていた時代もあるが、現在は吸着法が用いられており、加熱再生方式（以下 TSA）による前処理が主流になっている。当社も TSA を採用し、継続して改良開発を行ってきた。

本報では、2000年以降に大きな進歩を遂げ実用化された技術として、

- ・前処理吸着器の操作条件最適化検討を可能としたダイナミックシミュレーション
- ・空気分離装置の安定操業に関わる極微量不純物である亜酸化窒素と炭化水素類の除去技術
- ・半導体向け高純度窒素の製造で除去が必要な水素および一酸化炭素の新規除去システム

について報告する。

2. シミュレーションによる操作条件の最適化

前処理吸着器の運転状況を高い精度で予測可能なダイナミックシミュレーション（以下、シミュレーション）の開発経緯および実機における操作条件の検討例等について紹介する。

吸着剤の評価指標として、吸着等温線に代表される平衡関係と物質移動帯（Mass Transfer Zone：以下、MTZ）に関する吸着速度（物質移動）特性がある。

従来、吸着剤は純成分の吸着等温線と多成分系での破過吸着量で評価されることが一般的であった。当社においても、吸着等温線と破過吸着量の測定で吸着剤の評価が行われることが多かった。

前処理吸着器の操業では、空気分離装置の操業条件変更に伴って前処理吸着器の操作条件を変更する必要があるが、条件が変われば吸着剤の平衡関係や吸着速度特性も変化する。従来はこれらの変化を的確に予想することができず、空気分離装置の操業条件変更に伴う前処理吸着器の操作条件変更や、環境大気条件の変動への対応は、実績や経験をもとに行われていた。

しかし、空気主成分である窒素の吸着が微量成分である二酸化炭素等の吸着に大きな影響を及ぼすため、条件変動に対する吸着剤性能の変化を経験的に推定し適合する操作条件を決める従来の方法には限界があった。

そこで、吸着条件の変化に対して多成分系における平衡関係や吸着速度特性を精度良く推算できる計算モデルを考案し、これを組み入れたシミュレーションの開発を行った¹⁾。

二酸化炭素の吸着塔内濃度変化について、実装置における実測値と本シミュレーションによる予測値の比

* 開発・エンジニアリング本部山梨研究所吸着技術研究室

較を Fig. 1 に示す。吸着工程における二酸化炭素の破過挙動を、良好に予測できることがわかる。

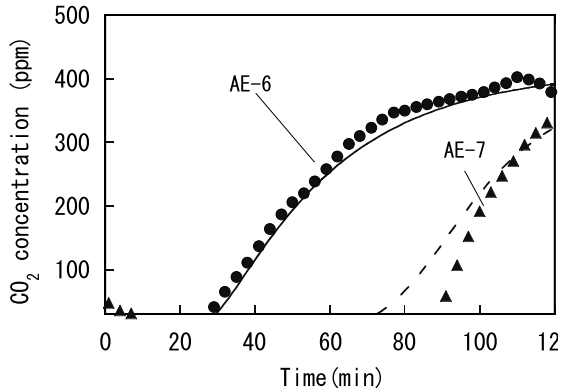


Fig. 1 CO₂ concentration variation with time during adsorption step. AE-6 : lower position of zeolite layer, AE-7 : middle position of zeolite. (Symbols : experimental data, Line : calculation)

前処理吸着器は加熱ガスによる再生が行われるが、吸着条件の変更に合わせて再生条件も変更する必要がある。吸着剤が再生されたか否かは、吸着剤が所定の温度に加熱されたかどうかで判断するため、再生工程における吸着塔内温度変化を的確に把握することが必要となる。

Fig. 2 に再生工程における吸着塔内各部の温度変化の実測値とシミュレーション予測値の比較を示す。塔上部より徐々に温度が上昇していく温度変化の様子や各層高での最大温度をよく再現していることがわかる。

当社の窒素ガス製造装置では、原料空気冷却にフロン冷凍機を用いない前処理プロセスを採用している。「フロンを使わないことから環境にやさしく、冷凍機トラブルによる空気分離装置の停止がない」などのセールスポイントを持ち、既に 100 機を越える実績がある。空気圧縮機のアフタークーラーで冷却された約 40℃ の空気を直接前処理吸着器に導入しているが、天候や気候の影響で原料空気温度が変化することがあ

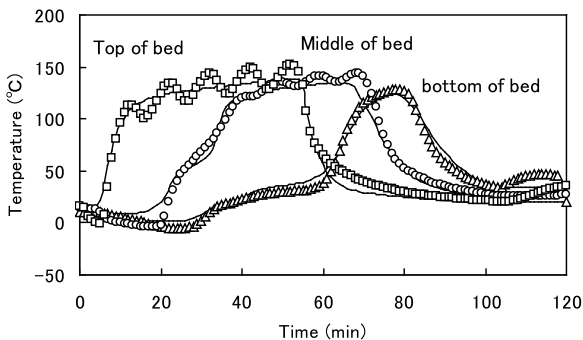


Fig. 2 Temperature variation with time during regeneration step. (Symbols : experimental data, Line : calculation)

る。このような変化に対応する操作条件の検討を本シミュレーションにより行った。

吸着工程時間(切り替え時間)を一定として原料空気温度のみを変化させた時の、水分と二酸化炭素の除去に必要な各吸着剤層の高さ(以下層高)を求めた結果を Fig. 3 に示す。

原料空気温度が上昇するとともに原料空気に含まれる水分が増加するため、水分除去に必要な層高は急激に増加するが、二酸化炭素では層高の増加は小さい。また、42℃を境に水分除去に必要な層高と二酸化炭素除去に必要な層高が逆転することがわかる。これは、実機で原料空気温度が上昇した場合、42℃以上においては水分負荷変化のみに着目して操作条件を選定しても、二酸化炭素は破過しないことを意味する。

実装置では吸着剤の充填量に変更できないが、吸着時間や処理空気量の変更は可能である。吸着時間を例にすると、時間を短縮すれば一工程当たりの水分負荷を減らすことができる。そこで吸着工程における水分負荷量が同等になるように切り替え時間を変更することで、二酸化炭素除去が可能か実装置を例に検討を行った。Fig. 4 に示すように、水分の破過が起こらない吸着時間(図中の数値)で吸着工程を終了すれば、二酸化炭素の MTZ 先端は必ず層高より低い位置に留まり、破過しないことが確認できる。原料空気温度の上昇に対しては、水分負荷のみに着目して判断すれば良いとの指針を得ることができた^{2,3)}。

この他にも前処理吸着器が緊急停止した後の再起動方法など、以前は検討することが困難であった問題に対しても、本シミュレーションにより合理的な判断が可能となった^{2,4)}。これらの結果は、原料空気温度の上昇への対応手順や停止状況に応じた再起動手順など、実機での操作手順として活用されている。

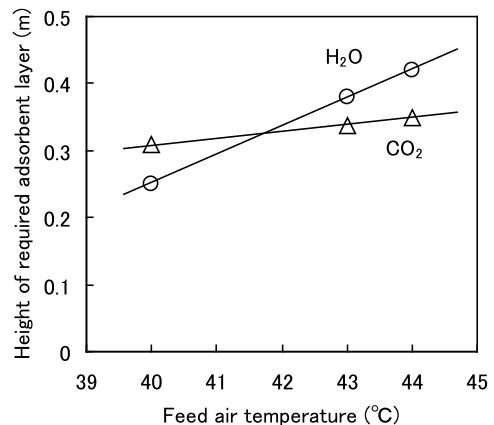


Fig. 3 Relations of feed air temperature and height of required adsorbent layer. (○: Position of the tip of H₂O mass transfer zone in activated alumina layer, △: Position of the tip of CO₂ mass transfer zone in zeolite layer)

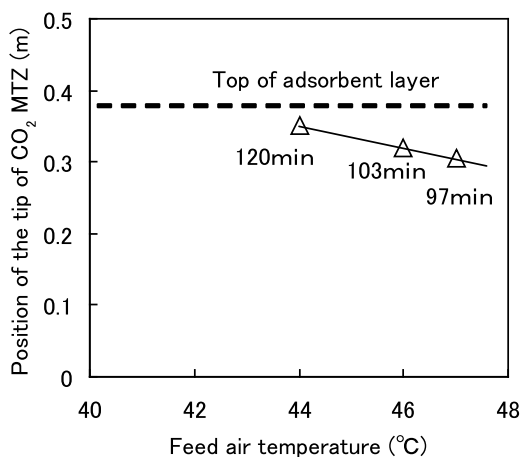


Fig. 4 Relations of feed air temperature and tip position of the CO₂ mass transfer zone in zeolite layer.

Adsorption time (120min,103min,97min) : As for each adsorption time, water load becomes same

3. 空気分離装置の安定操業に関わる極微量不純物の除去

3.1 亜酸化窒素

空気中に極微量存在する成分に亜酸化窒素(0.3ppm)があり、温暖化の観点からその増加が注目されている。空気分離装置の空気分離部(極低温部)で固化し閉塞を引き起こす成分は水分と二酸化炭素とされるが、亜酸化窒素も液化酸素や液化空气中で濃縮固化し、熱交換器等を閉塞させる可能性がある。近年、熱交換効率の良い機器や製品採取率の高い分離プロセスの開発に伴って、前処理装置による亜酸化窒素の除去率向上が求められ始めた。

二酸化炭素除去用吸着剤として従来使用されてきたNaX型ゼオライトで亜酸化窒素を完全に除去するためには、大量に吸着剤を増し積みする必要がある。増し積みを行うことで必要な再生ガス量が増大すれば、製品採取率が低下し空気分離プロセスに大きな影響を及ぼすことから、高性能な吸着剤の開発が重要なポイントになる。

そこで、X型ゼオライトの陽イオンに着目し、陽イオンと亜酸化窒素の吸着性能との関係について検討を行った。

Fig. 5に各種陽イオンを持つX型ゼオライトの亜酸化窒素吸着等温線を示す。従来より前処理で二酸化炭素吸着剤として使用されてきたNaX型ゼオライト(以下ゼオライトの表記については単にNaXと記す場合がある)や同様に一価のカチオンを持つLiXと比較して、二価のカチオンを持つX型ゼオライト(CaXとMgX)は高い吸着量を持つことが分かる。その中でMgXは吸着量が最も多く、高い濃度(分圧)領域まで使用できる、極めて優れた亜酸化窒素の除去剤である。

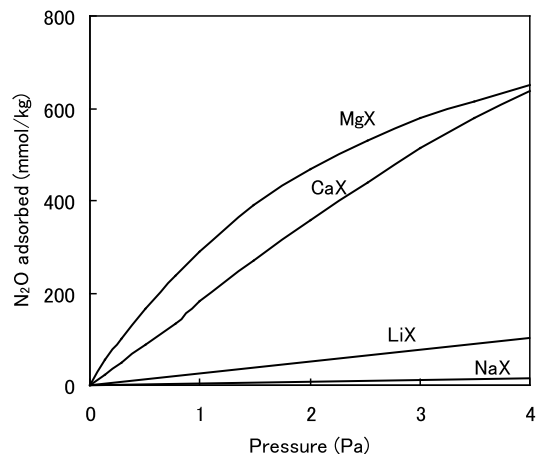


Fig. 5 N₂O isotherms on various zeolites at 25°C .

Table 1にNaXのみで二酸化炭素と亜酸化窒素の除去を行った場合と、亜酸化窒素除去用にMgXを使用した場合(亜酸化窒素除去に必要なMgXを二酸化炭素除去用のNaXに増し積み)の比較を示す。

新たに開発したMgXを使用することによって、層高の増加を大幅に抑えることができ、従来の前処理吸着器と同程度の再生ガス量で成立する亜酸化窒素除去用前処理プロセスが可能となった⁵⁾。

本プロセスは、主として高収率タイプの窒素ガス製造装置で実用化されている。

Table 1 Comparison of adsorbent for N₂O removal.

Adsorbent	Conventional (not remove)	NaX	MgX
Height of layer (-)	1.0	2.4	1.2
Regeneration flow rate (-)	1.0	1.7	1.1

Values are shown as the ratio for the value of conventional adsorbent.

3.2 炭化水素

空気分離装置の安全性に関わる空気中の極微量不純物(ppmレベル)として、液化酸素中に濃縮する炭化水素類がある。商業機では少量の液化酸素を抜き出すことで、その濃度を低く保つことが法的に定められている。

前処理吸着器における低級炭化水素類の除去に関しては、プロパンや不飽和炭化水素についての報告例があり定量的な除去率も示されている⁶⁾が、使用するゼオライトに関して詳細なデータを実際に測定することは重要である。

種々の炭化水素類と二酸化炭素の破過吸着測定結果をFig. 6に示す。図では製造したメーカーが異なるNaXをNaX AおよびNaX Bとして示した。

いずれも、アセチレンはほぼ完全に除去されているが、プロパン及びエタンは二酸化炭素よりも早く流出する。二酸化炭素の流出が始まった時点で各炭化水素

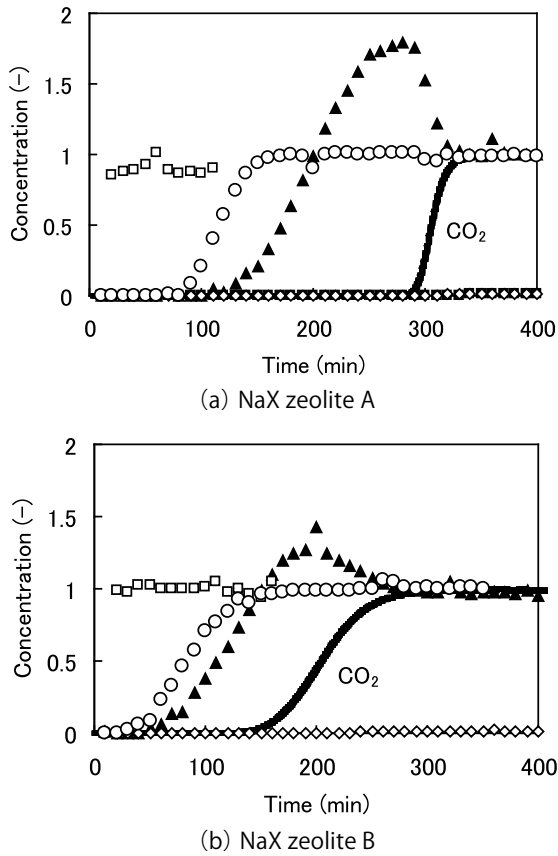


Fig. 6 The breakthrough curves for various hydrocarbons on NaX zeolites. (10°C, 550kPa)

■ : C₂H₂, ▲ : C₂H₄, □ : C₂H₆, ◇ : C₃H₆, ○ : C₃H₈, - : CO₂

の物質収支(導入力-流出量)を取り、算出した除去率の一覧を Table 2 に示した。剤メーカーによって吸着性能が異なり、炭化水素類の除去率が異なっていることが分かる。これは、炭化水素が吸着平衡関係だけでなく二酸化炭素の MTZ, すなわち吸着速度に大きく影響されているためであり、同じ NaX であってもメーカーによって吸着速度特性に違いがあるものと思われる。

Table 2 The removal rate of hydrocarbons.

Adsorbent	NaX zeolite A	NaX zeolite B
Temperature	10°C	10°C
C ₂ H ₂	100%	100%
C ₂ H ₄	40%	66%
C ₃ H ₆	100%	100%
C ₃ H ₈	40%	53%

二酸化炭素および炭化水素類の破過吸着測定データの解析から、種々の運転条件における二酸化炭素の吸着速度特性と炭化水素類の除去率の関係を得ることができた。この関係を基にして空気分離装置に導入される炭化水素類の量を定量的に把握することが可能となり、新規に開発された空気分離プロセスの安全性検討や、製作する空気分離装置の適正な液化酸素抜き出し

量の事前検討に利用されている。

今後、地域によっては温暖化物質の排出とともに炭化水素類の大気中濃度の上昇も懸念されている。X 型ゼオライトの吸着性能が低い飽和炭化水素に対しては、分子形状と細孔構造の関係が吸着量に及ぼす影響などを検討することで、より除去効率の高い剤の開発も進めている⁷⁾。

4. 超高純度窒素ガス製造装置における水素と一酸化炭素の除去

空气中に存在する極微量の不純物には、既に述べた炭化水素類や亜酸化窒素に加えて一酸化炭素と水素がある(共に ppm レベル)。一酸化炭素の沸点は窒素に非常に近いため、低温精留で分離を行うと装置が大型化する。また、水素は窒素ガス中への濃縮が避けられない。そこで超高純度の窒素が求められる半導体向けの窒素ガス製造装置では、前処理装置でこれらを ppb レベルまで除去することが行われる。

Fig. 7 に、従来の水素および一酸化炭素の除去システムを示す。原料空気は熱交換器と電気ヒーター等により 150°C 以上まで加熱され、貴金属触媒が充填された触媒塔に導入される。ここで空气中的酸素と反応して、水素は水分に一酸化炭素は二酸化炭素になる。これらは空气中に存在する水分や二酸化炭素と共に、通常の前処理吸着器で除去される。この方法は熱回収を行う等システムが複雑であり、原料空気の加熱に要するエネルギーや費用は、空気処理量の増加に伴って増大する。また、触媒塔に導入される原料空気(大気)には、触媒を劣化させる被毒物質が含まれているため、この方法ではしばしば触媒の交換が必要となる等のデメリットがあった。

半導体工場や液晶工場の大規模化に伴い、高純度窒素製造装置の大型化と同時に、より低コストのシステムが求められていた。そこで、原料空気加熱や触媒交換が必要ない新しいシステムの検討を行った。

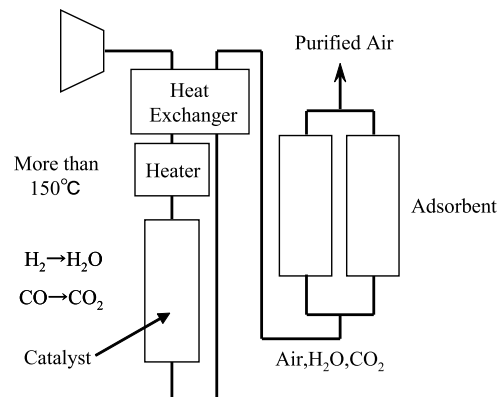


Fig. 7 Conventional system for H₂ and CO removal.

新たに開発した触媒の構造とその機能を Fig. 8 に示す^{8, 9)}。開発した触媒はゼオライトを基体として、その表面が貴金属を担持させたアルミナ層でコートされている。空気中の水素および一酸化炭素を表面の触媒層で酸化し、その酸化物である水分及び二酸化炭素を基体のゼオライトで吸着除去する。このような2つの作用を同時に行う二元機能を持った、これまでにない触媒である。

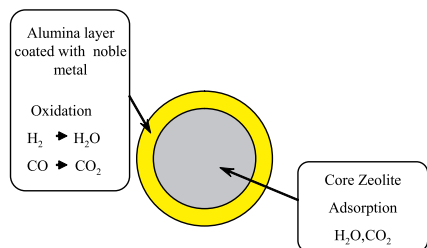


Fig. 8 The image of dual function catalyst.

本触媒を使用した新システムを Fig. 9 に、吸着塔の模式図を Fig. 10 に示す。二元機能触媒は塔内の最後段に充填される。上流に充填されたアルミナ層とゼオライト層で空気中の水分と二酸化炭素を除去した後、水素及び一酸化炭素の酸化と、その酸化物である水分及び二酸化炭素の吸着除去を同時に行う。

新システムでは、大気中の水と二酸化炭素を除去する前処理吸着塔内に本触媒を充填したことにより、再生操作を行うことで、基体のゼオライトに吸着した水分と二酸化炭素が脱着されると同時に、触媒表面に吸着した一酸化炭素も脱着される。その結果、従来 150℃以上必要であった酸化反応を、常温で行うことが可能となった。

空気中の水分と二酸化炭素を除去した後に触媒で酸化反応を行うこと、触媒で生成した二酸化炭素と水分を即座に基体のゼオライトで吸着除去すること、さらに貴金属を極表面のコート層に集中させる構造としたこと等が相まって触媒反応が促進される結果となった。これにより、触媒を約 50% と大幅に削減でき、前処理装置の大幅なコンパクト化とコストダウンが実現した。

また、上流側に活性アルミナとゼオライトを充填したことで、触媒を劣化させる有害物質を前段で除去することができ、触媒能力の長期間維持も可能となった。

本技術は超高純度窒素ガス製造装置として実用化されている。

5. おわりに

本報告で紹介したそれぞれの新技術は、長年にわたり培った基礎技術とそれまでに完成された開発成果が

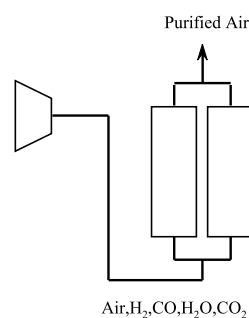


Fig. 9 New system for H₂ and CO removal.

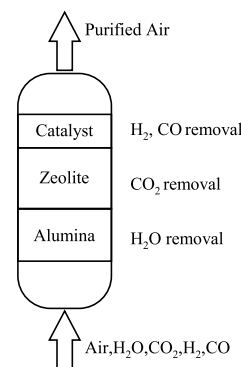


Fig. 10 Pre-purification adsorber for high purity N₂ generator.

基になり生まれた技術である。つまり、商品開発とともに地道に基礎的な研究開発を継続したからこそ、成し得た成果と言える。前処理吸着の技術は成熟しつつあるとも言えるが、今後も大きなブレークスルーを目指し、研究開発を継続していく所存である。

参考文献

- 1) 浦上達司, 長坂徹, 中村守光. 深冷空気分離装置の前処理 TSA 装置のシミュレータ開発. 日本酸素技報. 2003, (22), p.1-7.
- 2) 中村守光. シミュレーションによる深冷空気分離装置用前処理吸着器の操作条件の最適化. 大陽日酸技報. 2004, (23), p.31-36.
- 3) 大陽日酸. 空気分離装置における原料空気の精製方法. 特開 2006-258302. 2006-09-28.
- 4) 大陽日酸. 原料空気精製装置の再起動方法. 特許 3778915. 2006-05-24.
- 5) 大陽日酸. 空気液化分離用空気の精製装置および方法. 特許 3545377. 2004-07-21.
- 6) Kumar, R.; Huggahalli, M.; Deng, S.; Andreovich, M. Trance impurity from air. Adsorption. 2003, 9, p.243-250.
- 7) TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION. Pre-treating purifier of air liquefaction separation apparatus and, for use therein, hydrocarbon adsorbent and method of pre-treating raw air. WO2005/094986. 2005-10-13.
- 8) エヌ・イーケムキャット, 大陽日酸. ガス処理剤及びその製造方法並びにガス精製方法, ガス精製器及びガス精製装置. 特許 3782288. 2006-06-07.
- 9) 川井雅人, 中村守光. 高純度窒素製造のための水素および一酸化炭素の除去. 日本酸素技報. 2002, (21), p.44-45.