

PSA プロセス開発効率化に向けたデジタル技術の活用

Utilization of digital technology for PSA process development

相葉 恵介*
AIBA Keisuke

中川 祥一**
NAKAGAWA Shoichi

1. はじめに

圧力スイング吸着 (Pressure Swing Adsorption, PSA) は、吸着剤へのガス吸着量が圧力に依存する特性を利用し、加圧・減圧操作により吸着、再生などの運転工程を周期的に切り替えて、混合ガスを分離・精製するプロセスである。近年では、CO₂分離回収やバイオガス処理など、カーボンニュートラル分野への適用が拡大している。当社でも、アンモニア分解ガスから燃料電池用水素を精製する多塔式 PSA¹⁾や、10 t/day 規模の CO₂回収 PSA 装置²⁾を開発してきた。

一方で、当社の PSA プロセス開発は、これまで実験設備による試験評価が主軸であり、多くの検討工数およびリードタイムを要していた。シミュレータは保有していたが、特定の条件や塔の一部など、限られた範囲のモデル化に留まっていた。このため、PSA プロセス全体の挙動を把握することや、一つのモデルを別のプロセスや運転条件に再利用することは難しく、プロセス構成や運転条件が変わるたびにモデルを個別に見直す必要があった。

今後、多様なガス系・運転条件を扱う PSA プロセス開発において、実験に先行したシミュレーションベースの検討が可能な環境の整備は、開発効率の向上に不可欠である。PSA プロセス全体を一貫して取り扱えるモデルや、その中核となる汎用性の高い吸着塔モデルを構築し、実験データに基づき同定したパラメータを適用することで、プロセス開発の効率化・知見の再利用が期待できる。

本稿では、多塔式 PSA や VPSA (Vacuum-PSA) を対象とした PSA プロセスのシミュレーションモデルについて、その構成と主要要素である吸着塔モデルの概要を述べる。また、アンモニア分解ガスの水素精製を目的とした二塔式 PSA および四塔式 VPSA への適用例を通じて、吸着塔内の圧力や温度の挙動、製品ガス中の不純物濃度を再現し、本モデルの有用性を示す。

2. PSA プロセスのシミュレーションモデル

2.1 概要

本モデルでは、多塔式 PSA および VPSA を対象として、原料ガス条件、運転工程や切替時間を入力し、吸着塔内の圧力・温度・組成の時間変化と製品ガス中不純物濃度を計算する。

具体的なプロセスの一例として、二塔式 PSA を図 1 に示す。当該プロセスは、吸着塔モデルやバルブモデルから構成される。吸着塔モデルでは、吸着剤を充填した塔内の物質収支やエネルギー収支を解き、軸方向の圧力、温度、組成、吸着量の時間変化を計算する。バルブモデルは、その開閉により、塔の出入口における流量および圧力の境界条件を与える。また、VPSA の場合は真空ポンプによる真空下での再生工程が加わるため、真空ポンプの圧力-流量特性を反映して、真空排気時における塔の出入口流量および圧力を算出する。各モデルを用いた運転工程を通じて、原料ガス中の不純物成分を吸着塔内に吸着除去し、製品ガスを取り出す挙動について計算する。

二塔式 PSA における代表的な運転工程を表 1 に示す。各工程は、バルブの開閉状態の組合せで表現する。シミュレーションでは、工程ごとに吸着塔モデルおよびバルブモデルに基づく連立方程式を解き、プロセス全体の挙動を求める。同一の枠組みにより、二塔式 PSA 以外のプロセスについても、構成や運転

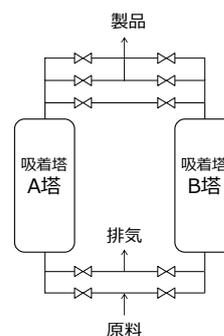


図 1 二塔式 PSA のフロー概要

* 技術開発ユニット 開発企画統括部 開発業務部 デジタル解析課

** 技術開発ユニット 山梨ソリューションセンター ガス分離開発部 吸着開発課

表 1 二塔式 PSA の運転工程

	工程 1	工程 2	工程 3	工程 4
A 塔	吸着	均圧	再生	均圧
B 塔	再生	均圧	吸着	均圧

条件の違いを考慮することで、シミュレーションを行うことが可能である。

以下、PSA プロセスの主要要素である吸着塔モデルと、その構成要素である吸着速度モデル、平衡吸着量モデルおよび圧力損失の概要を述べる。

2.2 吸着塔モデル

吸着塔は、塔内の半径方向分布を無視した一次元流れを仮定した多孔質充填層としてモデル化する。本モデルでは、ガス相および固相の物質収支式およびエネルギー収支式のほか、吸着速度、平衡吸着量および圧力損失の各式を連立して解く。エネルギー収支では、吸着熱や塔壁を介した外部との熱交換を考慮する。これらの支配方程式は、塔軸方向に空間離散化し、常微分方程式系として定式化する。時間変化の計算には、工程切り替え時の急激な圧力変化に対しても数値的に安定して解けるよう、陰解法ベースの時間積分手法を用いる。

2.3 吸着速度モデル

吸着速度は、固相における現在の吸着量と局所の平衡吸着量の差に比例すると仮定し、線形駆動力 (Linear Driving Force, LDF) モデルで表現する。成分 i における固相吸着量 q_i は次式で表される。

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(q_i^{eq} - q_i) \quad (1)$$

ここで、 q_i^{eq} は成分 i の局所の平衡吸着量、 k_i は速度係数である。 k_i は、パラメータ $k_{0,i}$ や活性化エネルギー $E_{a,i}$ を含む $k_i = k_{0,i} \exp(-E_{a,i}/RT)$ により温度依存性を表現する。なお、 $k_{0,i}$ および $E_{a,i}$ は実験データに基づき同定する。

2.4 平衡吸着量モデル

多成分系の平衡吸着量 q_i^{eq} は、固体表面上に吸着エネルギー等の性質が異なる 2 種類の吸着サイトがあると仮定した Dual Site Langmuir (DSL) 式 (式(2)) を用いる。

$$q_i^{eq} = \sum_{\alpha} \frac{m_{\alpha} K_{i,\alpha} p_i}{1 + \sum_j K_{j,\alpha} p_j} \quad (2)$$

ここで、 m_{α} は飽和吸着量パラメータ、 p_i は成分 i の分圧である。また、 $K_{i,\alpha}$ は吸着平衡定数であり、パラ

メータ K_0 や吸着熱 $Q_{i,\alpha}$ を用いた $K_{i,\alpha} = K_{0,i,\alpha} \exp(Q_{i,\alpha}/RT)$ として温度依存性を考慮する。各パラメータは吸着等温線データに基づき同定する。式(2)から得られる q_i^{eq} は、式(1)に用いる。

2.5 圧力損失

吸着塔内の圧力分布は、充填層における圧力損失を考慮して算出する。圧力損失の算出は、式(3)の通り、粘性抵抗と慣性抵抗を含む Ergun 方程式を用いる。要素内の圧力降下 Δp は次式で表される。

$$\Delta p = \frac{150\mu u \Delta l (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} + \frac{1.75 \rho_g u^2 \Delta l (1 - \varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} \quad (3)$$

ここで、 Δl は吸着塔の要素長さ、 ρ_g はガス密度、 ε は充填層の空隙率、 d_p は吸着剤の粒子径、 u は空塔速度、 μ は粘性係数である。塔軸方向に離散化した各要素について、式(3)により圧力降下 Δp を計算し、入口圧力から積算することで塔全長の圧力分布を求める。この圧力は、温度とともに状態方程式から総モル濃度 C を与え、組成から分圧 p_i を定める。

3. PSA プロセスへの適用例

3.1 二塔式 PSA への適用

はじめに、図 1 に示す二塔式水素精製 PSA への適用例について述べる。二つの水素回収率における製品ガス中の不純物濃度や、塔内の圧力・温度挙動を算出し、実験結果と比較した。本プロセスについて、原料ガスは、水素 75%、窒素 25% のアンモニア分解ガスである。また、表 1 に示す工程に応じて、A 塔または B 塔の一方に原料ガスを導入し、もう一方の塔では、同時に減圧再生または均圧工程を行うサイクルで構成される。シミュレーションでは、塔寸法、原料ガスの流量および塔入口圧力などの主要な運転条件は、実験と同一の条件とした。なお、平衡吸着量や吸着速度モデルのパラメータは、二塔式 PSA に関する既知の実験データを用いて同定した。

図 2 (a) および (b) に、周期定常状態に到達したサイクルにおける吸着塔内の圧力および温度の挙動を示す。実線は実験結果、点線はシミュレーション結果であり、それぞれ A 塔および B 塔の挙動を示す。なお、圧力および温度は代表値を基準に正規化した値とした。図 2 の通り、塔内圧力について、両者は全体を通して良好な一致を示す。特に、均圧工程の開始・終了時や、再生工程への移行時に、バルブの開閉に起因して塔内圧力は急激に変化するが、数値発散を生じることなく安定に挙動を再現している。塔内温度についても、吸着に伴う温度上昇、再

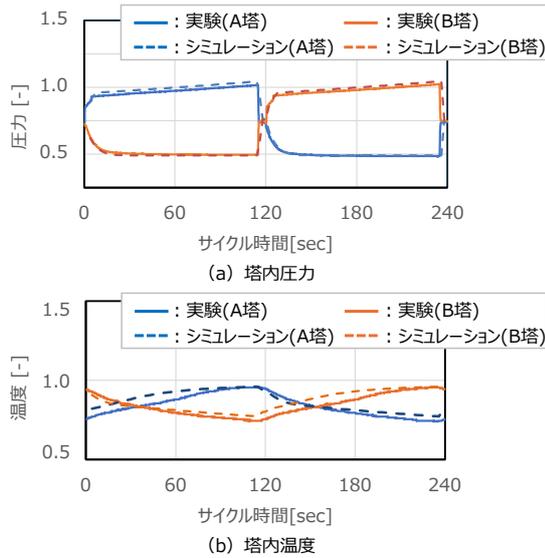


図2 二塔式 PSA の圧力・温度の比較（縦軸は代表値を基準に正規化表示している）



図3 二塔式 PSA の製品ガス中窒素濃度の比較

生工程での脱着に伴う温度低下といった挙動を、実験結果と同程度に再現しており、本モデルは吸着熱および塔壁との熱交換を含む主要な熱現象を適切に表現できている。

本稿では、水素回収率を、原料ガス中の水素量に対する製品ガス中の水素量の割合として定義した。二塔式 PSA では、製品ガスの一部を再生工程のパージガスとして利用するため、水素回収率を高めるとパージ量が相対的に減少し、塔内に残留する窒素が増加する。この結果、水素回収率の向上に伴い製品ガス中窒素濃度が上昇し、水素純度が低下するというトレードオフが生じる。図3に、運転条件ごとの水素回収率と製品ガス中窒素濃度（vol%）の関係について、実験結果とシミュレーション結果の比較を示す。これより、両者が概ね一致することを確認した。シミュレーションの結果は、実用上許容し得る範囲に収まっており、本シミュレーションが二塔式 PSA における定量的な評価手段として有効であることを確認した。

3.2 四塔式 VPSA への応用

二塔式 PSA に続き、塔数や運転工程が異なる四塔式水素精製 VPSA への適用例を述べる。図4に四塔式 VPSA のフロー概要を示す。本シミュレーションでは、二塔式 PSA と同一の吸着塔モデルを用いる。平衡吸着量や吸着速度に関するパラメータは、二塔式 PSA と同一の吸着剤を用いることを前提に、四塔式 VPSA に関する既知の実験データに基づき同定した。また、真空ポンプによる排気を表現するため、真空ポンプモデルを新たに組み込んだ。このモデルを用いて、実験と同一の塔寸法、原料ガス条件および主要な運転条件で非定常計算を実施した。なお、四基の吸着塔は、表2に示す工程で周期運転を行う。

図5に、運転条件ごとの水素回収率と製品ガス中窒素濃度の関係について、実験結果とシミュレーション結果の比較を示す。四塔式 VPSA の製品ガスの窒素濃度（volppm）は、二塔式 PSA の場合よりもさらに低濃度帯となるが、両者は概ね一致している。二塔式 PSA から塔数や運転工程を変更したプロセスにおいても、同じ枠組みによるシミュレーションを可能とした。

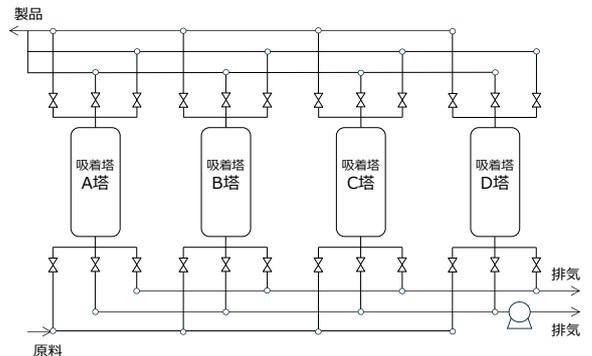


図4. 四塔式 VPSA のフロー概要

表2 四塔式 VPSA の運転工程

	工程1	工程2	工程3	工程4
A塔	吸着	脱圧	真空排気	充圧
B塔	充圧	吸着	脱圧	真空排気
C塔	真空排気	充圧	吸着	脱圧
D塔	均圧	真空排気	充圧	吸着

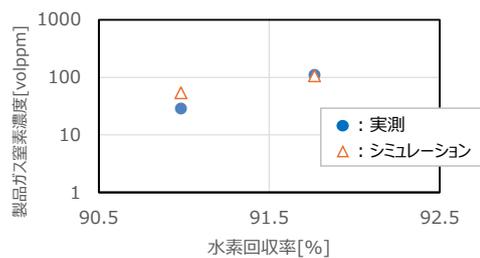


図5 四塔式 VPSA の製品ガス中窒素濃度の比較

4. おわりに

PSA プロセス開発の効率化と知見の再利用を目的として、シミュレーションモデルを構築した。本稿では、その構成と、主要要素である吸着塔モデルの概要を述べた。水素精製を目的とした二塔式 PSA および四塔式 VPSA への適用を通じて、塔内挙動や製品ガス中の不純物濃度が実験結果と概ね整合することを確認した。さらに、塔数の増大や運転工程の変更、真空排気の考慮に対しても安定に計算可能であることを示した。

本シミュレーションモデルでは、プロセス構成や運転条件を任意に設定でき、実験データに基づき同定したパラメータをシミュレーションモデルに適用することで、ガス系や構成が異なる PSA プロセスにも展開可能である。また、本シミュレーションモデルを計算プラットフォームへ実装し、検討に利用可能な環境を整備することで、設計条件のスクリーニングや装置のスケールアップ、サイクル検討を実験に先行して実施可能である。これにより、試験計画の手戻り低減および検討リードタイム短縮が図られ、開発効率向上と知見再利用の両面でデジタル技術の効果が期待される。

今後は、本シミュレーションモデルを CO₂ の分離・回収やバイオガス処理など、他のカーボンニュートラル関連の PSA プロセスへ適用範囲を拡大し、PSA 開発の高度化と効率化に一層貢献していく。

参考文献

- 1) 足立貴義. アンモニア分解ガスの FCV 向け高純度水素精製技術. 大陽日酸技報. No.37, 2018.
- 2) 山元一生. 10ton/日規模 CO₂回収 PSA 装置. 大陽日酸技報. No.42, 2023.