

2塔式PSA法酸素製造装置の開発

Development of Oxygen Production by Two-bed Pressure Swing Adsorption Method

従来の深冷分離法による酸素製造に比べ、操作性・運用性に優れた2塔式PSA (Pressure Swing Adsorption) 法酸素製造装置を開発した。このプロセスでは窒素の脱着速度を速めるため、製品酸素の一部を注入する操作を導入するとともに、条件の最適化を図ることによって性能を向上することができた。

この開発により、5,000 Nm³-O₂/hの規模での酸素製造では、深冷分離法より電力原単位を低減できることを明らかにした。

山田良吉* Ryōkichi Yamada
 小山俊太郎** Shuntarō Koyama
 芳賀鉄郎* Tetsurō Haga
 山本昭夫*** Akio Yamamoto

1 緒言

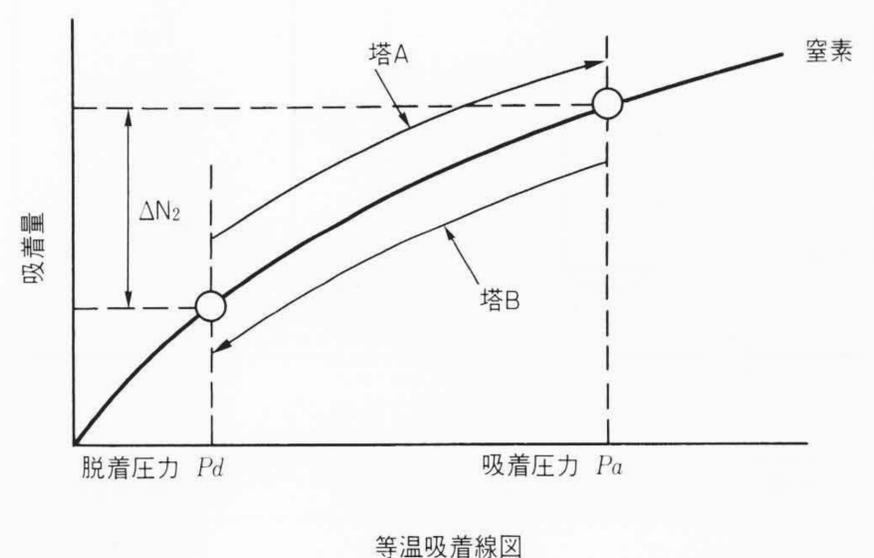
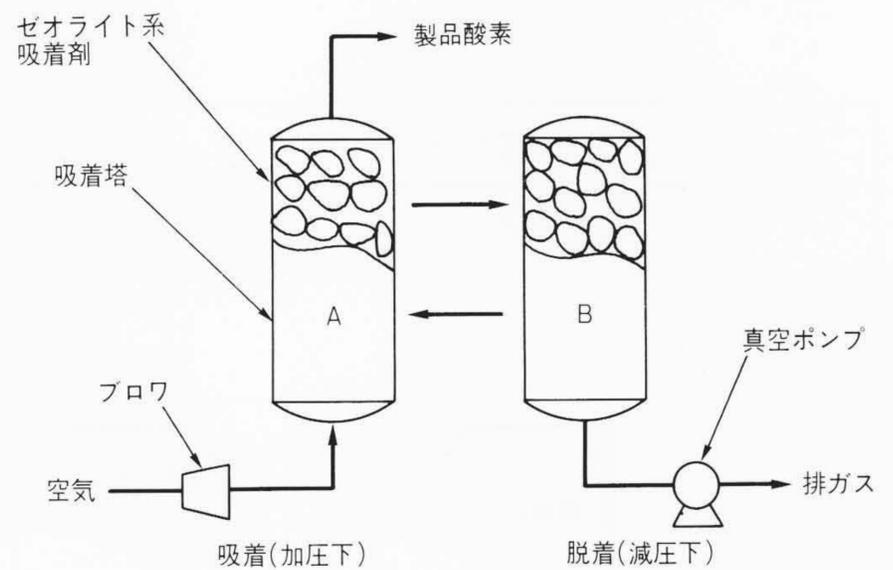
酸素は製鋼用電気炉・ごみ焼却炉・キルン炉の助燃用、発酵用、酸素漂白用など広範な分野で大量に使用されている¹⁾。

従来の酸素製造は深冷分離法が主流であったが、近年ゼオライト系吸着剤を用いて空気中の窒素を選択的に吸着し、酸素を濃縮するPSA (Pressure Swing Adsorption: 圧カスイング吸着) 法が注目されている^{2),3)}。PSA法は深冷分離法に比べ、起動・停止および負荷変動対応時間が短いこと、無人運転が可能なことなど運用性の面で優れている。また、産業用を対象とした約3,000 Nm³-O₂/h以下の中・小規模では、深冷分離法よりもPSA法が有利とされている⁴⁾。しかし、PSA法酸素製造技術で深冷分離法をしのぐためには、プロセスの最適化を図り、製品酸素の収率向上、吸着剤量や所要動力などを低減し、プラントの低コスト化を図ることが重要となる。

本稿は、産業用を対象として低コスト化が図れる2塔式PSA法酸素製造プロセスの確立について述べたものである。

2 PSA法酸素製造の基本原則

PSA法酸素製造の基本原則を図1に示す。同図中の上段に示した吸着塔A, Bに酸素に比べ窒素の吸着容量が大きいゼオライト系吸着剤を充填する。塔Aではブロワによって原料空気を供給し加圧下で窒素を吸着して、酸素の濃縮された製品酸素を得る吸着工程を実施する。この間、塔Bでは真空ポンプによって吸着した窒素を減圧・脱離する脱着工程にある。これらの操作を同図中の下段に示した等温吸着線図で示すと、脱着工程を終了した塔Aではまず吸着圧力まで加圧した後、 ΔN_2 の窒素量を吸着する。一方、すでに吸着工程を終了した塔Bでは減圧して ΔN_2 の窒素量を脱着・排出する。このように、PSAでは塔A, Bで吸・脱着サイクルを繰り返し酸素を連続的



注：略語説明 PSA [Pressure Swing Adsorption (圧カスイング吸着)]

図1 PSA法酸素製造の基本原則 PSA法酸素製造は、ゼオライト系吸着剤を充填した塔A, Bで交互に吸・脱着操作を繰り返し、連続的に酸素を濃縮・製造する方法である。

* 日立製作所 日立研究所 ** 日立製作所 日立研究所 工学博士 *** 日立製作所 笠戸工場

に製造する方法であり、サイクル時間は通常数分とし、吸・脱着操作切り替えはシーケンサによって行うのが一般的である。

3 2塔式PSA法酸素製造プロセスの確立

3.1 2塔式プロセスの工程概要

日立製作所では、従来深冷分離法によって酸素を製造していた。一方、PSA法酸素製造に関しては1塔で吸着工程、他の1塔で脱着工程、さらに他の1塔で酸素加圧工程を繰り返し実施する3塔式プロセスをこれまで検討してきた。この3塔式プロセスの性能は、供給する原料空気中の酸素量に対する製品として回収される酸素量の比で表される酸素収率は38%、単位酸素製造量あたりに必要な吸着剤使用量は70 kg/Nm³-O₂/hおよび電力(ブロワ+真空ポンプ動力)原単位は0.43 kWh/Nm³-O₂である。今回、深冷分離法に比べ、よりいっそうの低コスト化を図るため吸着塔数低減化の2塔式PSA法酸素製造プロセスを提案した。2塔式プロセスの運転・操作の

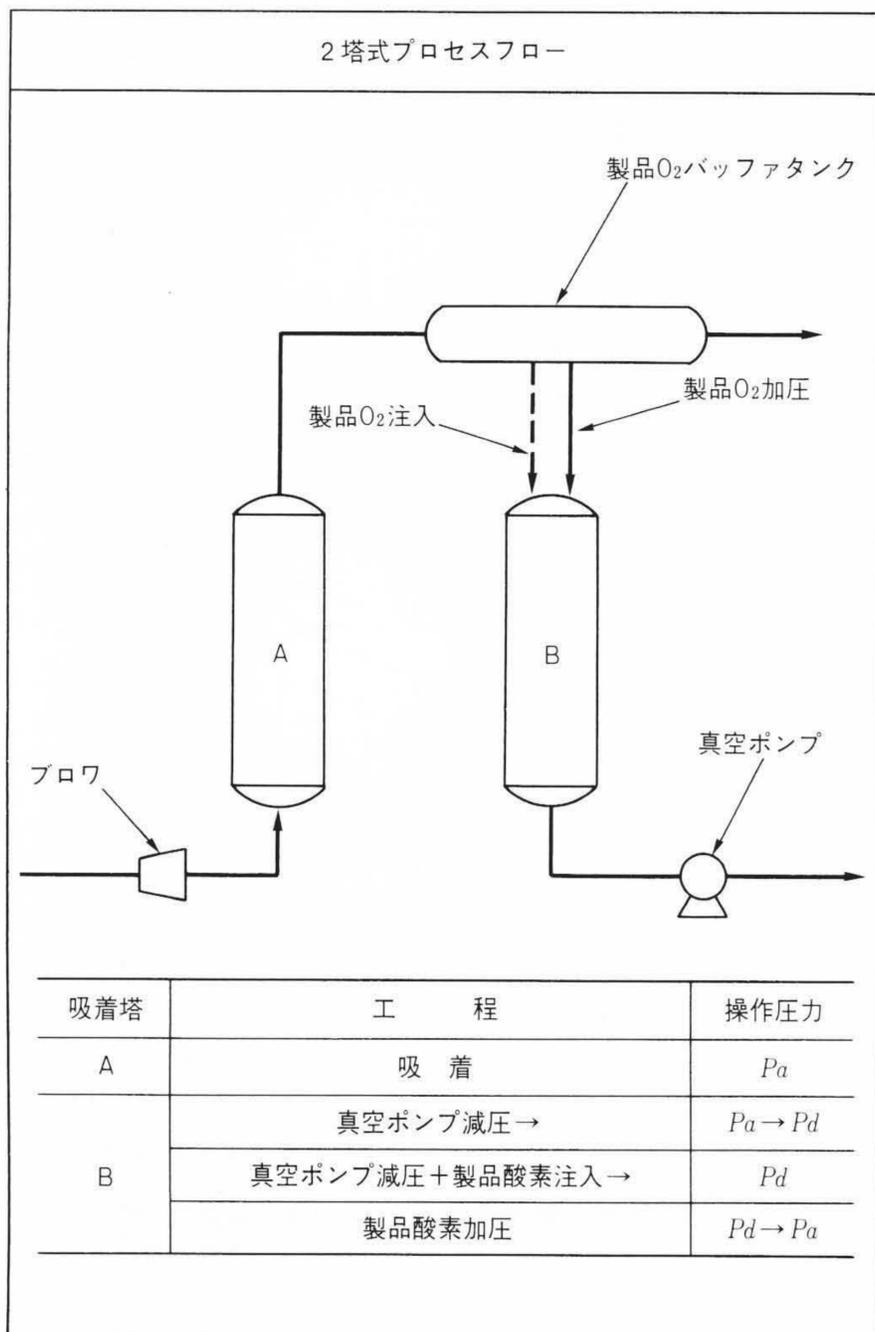


図2 2塔式プロセスフローおよび工程の概略 塔Aで吸着工程を実施し酸素を製造する間、塔Bで(1)真空ポンプ減圧・脱着→(2)真空ポンプ減圧+製品酸素注入脱着→(3)製品酸素加圧の3工程を実施する。

詳細については後述する。工程の概略を図2に示す。塔Aは圧力 P_a で吸着工程を実施する。その間、塔Bではまず真空ポンプで減圧して吸着している窒素を脱着するが、さらに脱着圧力 P_d 一定で製品酸素の一部を注入し窒素の脱着を促進する。すなわち、新たに取り入れた真空ポンプ減圧+酸素注入操作を同時に行う脱着工程を経る。この後、製品酸素の一部で吸着圧力 P_a まで昇圧する酸素加圧工程に入る。このようにして、脱着から吸着開始までの3工程を1塔で実施するが、酸素注入法は減圧下で高濃度製品酸素と窒素の分圧差を利用して、窒素の脱着促進を図る操作で酸素収率の向上、所要動力の低減が図れると考えて取り入れたものである。

ここで、酸素注入法について述べる。この方法の原理模式図を図3に示す。同図中の上段に示した模式図で、塔Aが吸着工程にあるとき塔Bは脱着工程にあり、まず塔内を真空ポンプで減圧する。この後、真空ポンプで減圧しながら脱着圧力が

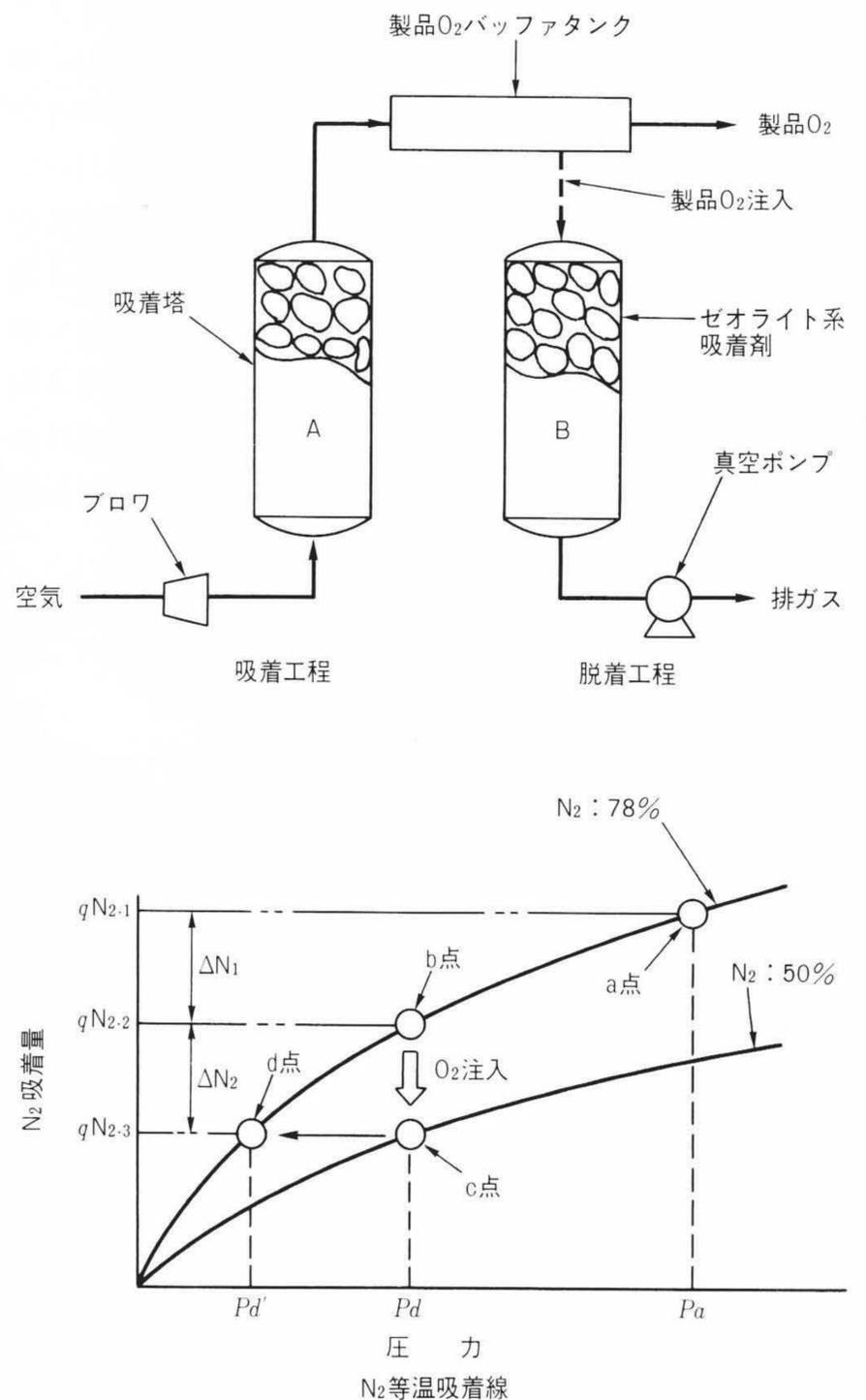


図3 製品酸素注入法の原理 吸着工程(塔B)時に酸素と窒素の分圧差を利用して、窒素の脱着速度を速める操作である。低真空下(大気圧に近い)でも、高真空下と同様の脱着効果がある。

一定になるように、塔頂から製品酸素の一部を注入するという真空ポンプ減圧+酸素注入操作を取り入れることによって、酸素と窒素の分圧差を利用して剤中の窒素の脱着を促進する。

上記操作時の状態を図3中の下段に示した窒素の等温吸着線で説明する。吸着工程終了時には圧力 P_a で、例えば窒素濃度78%の等温線上のa点となり、窒素吸着量は $q_{N_2.1}$ となる。この時点から、脱着圧力 P_d まで真空ポンプで減圧するとa点からb点になり、窒素吸着量は $q_{N_2.2}$ となり ΔN_1 の窒素量が脱着する。ここで、脱着圧力 P_d が一定になるように製品酸素を注入し窒素を脱着すると、吸着剤中の窒素量は、例えば窒素濃度50%の等温線上のc点となり、窒素吸着量は $q_{N_2.3}$ となる。このことは、窒素濃度78%の等温線上でb点からd点に状態が変化したことと同じ効果を示し、低真空下(大気圧に近い) P_d で高真空下 P_d' で剤を再生したのと同様に、剤中から ΔN_2 の窒素量が脱着できることを表す。したがって、吸着工程時には ΔN_2 の窒素脱着量に見合った空気を供給・処理でき、製品酸素の取り出し量を大きくできるため酸素収率の向上、吸着剤使用量の低減が期待できる。さらに、低真空下 P_d で高真空下 P_d' と同様の状態に吸着剤を再生できるので、真空ポンプの動力低減も期待できる。運転性能を向上するためには、注入時の製品酸素を塔底から漏出させないで、効率よく窒素の脱着を促進することが重要となる。

3.2 2塔式プロセスの最適化

2塔式でも3塔式と同一の操作条件で、同一量の酸素が製造可能ならば、単位酸素製造量に必要な吸着剤使用量は低減できることになる。さらに、塔数を減らすことによって切換弁数が低減でき、プラントの低コスト化が図れることになる。しかし、塔数低減化プロセスで高濃度酸素を製造するためには、脱着時により多くの窒素を除去し、さらに加圧時に製品酸素で昇圧するのが好ましい。2塔式プロセスでは、前述の3工程(真空ポンプ減圧工程、真空ポンプ減圧+酸素注入脱着工程、酸素加圧工程)を他の1塔が吸着工程にある間に1塔で連続的に操作して完結しなければならず、サイクル時間の短縮が難しくなる。このため、3塔式に比べ単位サイクル当たりの酸素製造量が減少する問題点が生じる。この問題点を解決するためには、最大限吸着剤の性能を引き出せるように運転・操作をくふうし、プラントの性能向上を図ることが必要である。そのためには、プロセスの改良およびその操作条件の最適化が重要となる。このプロセスでは、新たに取り入れた酸素注入操作の最適化によってプラントの性能向上を図った。

3.3 パイロットテスト

上述の2塔式プロセスおよびその操作条件の最適化は、図4に示した酸素発生量 $40 \text{ Nm}^3\text{-O}_2/\text{h}$ 規模のパイロットプラントによって検討した。

このプロセスの運転フローおよび吸着塔内圧力変動パター



図4 酸素PSAパイロットプラント 基本構成は4塔式プロセスであり、2塔式および3塔式プロセスの検討も可能である。酸素発生量 $40 \text{ Nm}^3\text{-O}_2/\text{h}$ 規模装置である。

ンを図5に示す。塔Aが吸着工程にあるとき、塔Bでは第1ステップとして真空ポンプ減圧による脱着工程(時間 t_1)で吸着圧力 P_a から脱着圧力 P_d まで減圧する。第2ステップでは、脱着圧力 P_d が一定になるように製品酸素の一部を注入する真空ポンプ減圧+製品酸素注入操作によって、窒素の脱着を促進させる脱着工程(時間 t_2)を実施する。この後、第3ステップで真空ポンプラインから切り離し、製品酸素によって脱着圧力 P_d から吸着圧力 P_a まで昇圧する酸素加圧工程(時間 t_3)を実施する。塔Bが第1ステップから第3ステップを実施する間、塔Aでは吸着工程を実施し第4ステップで塔A、Bが切り替わり、塔Bが吸着工程、塔Aが脱着工程に入る。おのおのの時間切替はシーケンサによって行った。

まず、酸素注入法最適化による性能向上の効果を製品酸素収率の観点から検討するため、酸素収率と酸素注入量との関係を図6に示した。酸素注入量は注入速度を一定にして時間を変化させる操作とし、単位吸着剤重量当たりで表した。ま

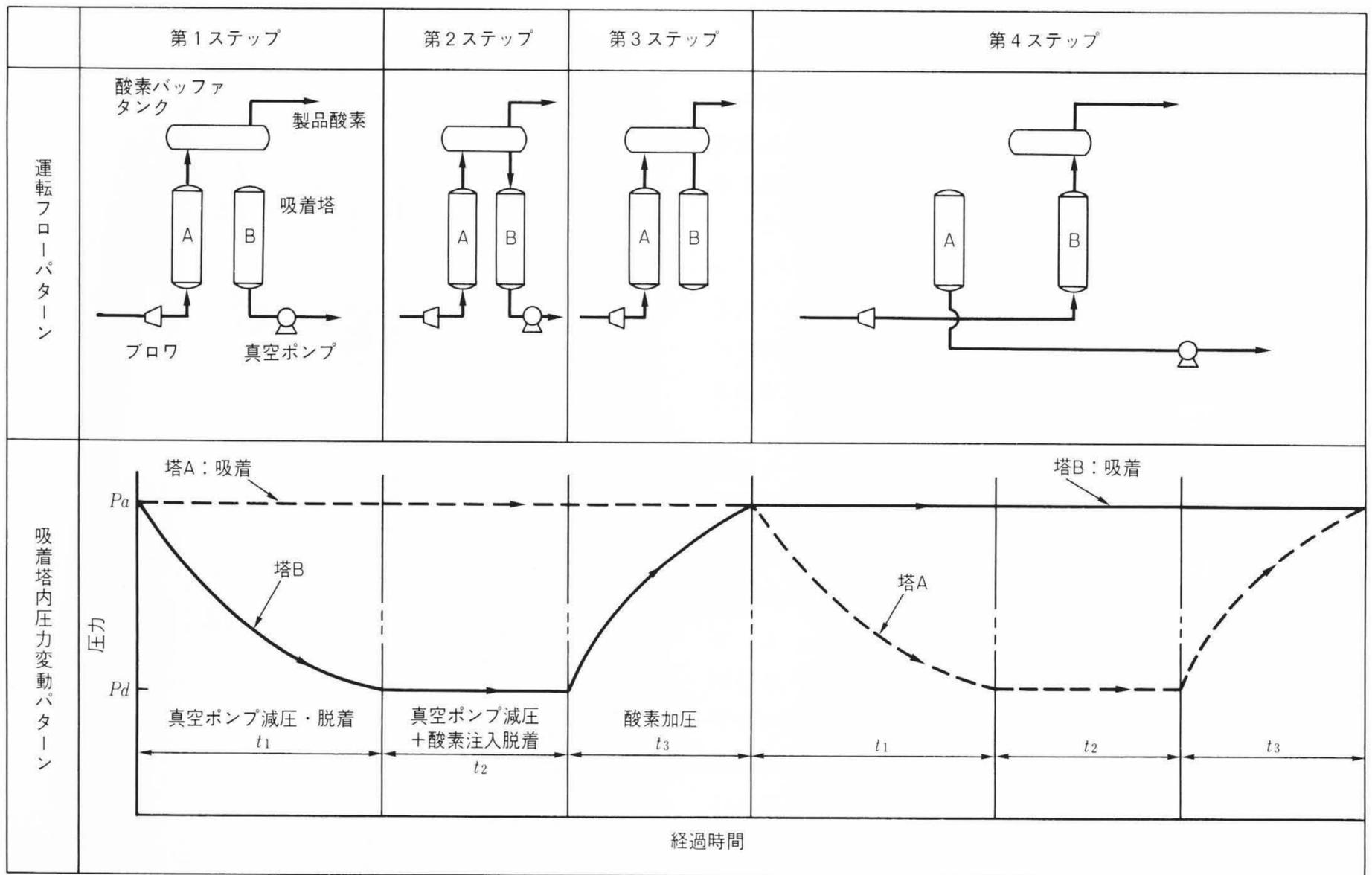


図5 2塔式プロセスの運転フローおよび吸着塔内圧力変動パターン 第1ステップから第4ステップを順次繰り返して酸素を製造する。塔Bは第1から第3ステップで脱着→加圧工程を実施する。第4ステップで塔A, Bが切り替わり、塔Bが吸着工程を実施する。

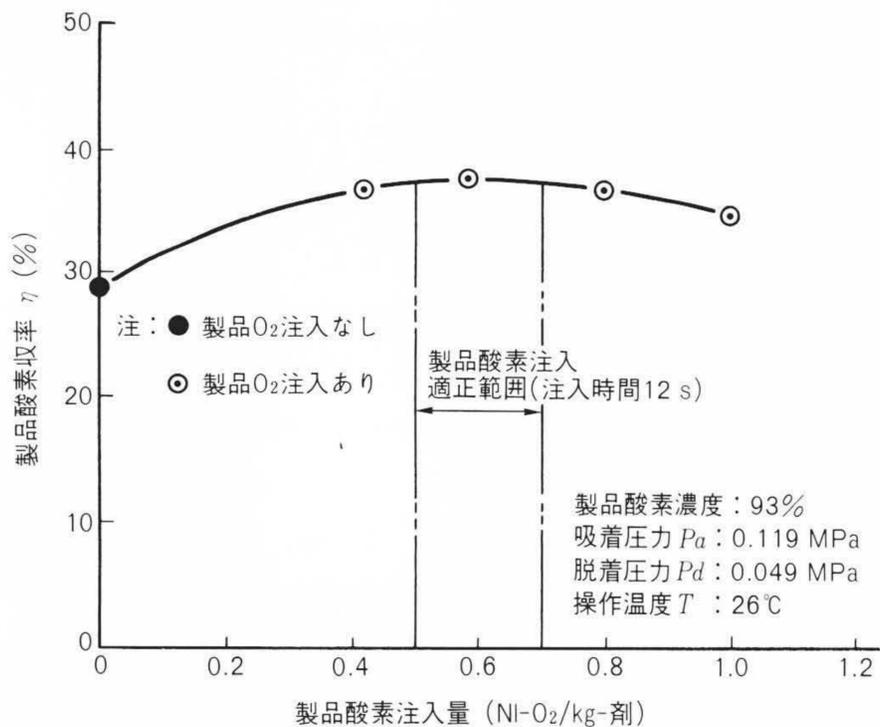


図6 製品酸素注入による性能向上 酸素注入操作によって酸素回収率を9%向上でき、性能向上が図れる。酸素注入量の最適範囲は、0.5ないし0.7 NI-O₂/kg-剤(注入時間12秒)となる。

た、吸着圧力 P_a は0.119 MPa、脱着圧力 P_d は0.049 MPa、温度は26℃の操作条件で濃度93%の製品酸素を得るように運転した。

酸素回収率 η は次式で定義した。

$$\eta = (GO_2 \times O_{2out}) / (Gair \times O_{2in}) \times 100(\%)$$

ここに GO_2 ：製品酸素量(Nm³/h)

O_{2out} ：製品酸素濃度(%)

$Gair$ ：空気供給量(Nm³/h)

O_{2in} ：供給空気中の酸素濃度(%)

η は酸素を注入しない場合28%(●印)となる。これに対し酸素注入操作による η (◎印)は、注入量が0.5ないし0.7 NI-O₂/kg-剤の範囲で37%と最も大きくなり、注入操作なしの場合に比べて η を9%向上できる。この結果、酸素注入操作では注入量0.5ないし0.7 NI-O₂/kg-剤が最適範囲となり、そのときの所要注入時間は12秒となることがわかった。最適酸素注入量範囲が存在するのは、注入酸素量が少なくなると窒素の脱着促進効果が低下し、多過ぎると塔底から注入酸素が漏出するためである。

次に、酸素注入操作による真空ポンプ動力低減効果を図7に示す。製品酸素注入なしで性能向上を図るには、脱着圧力

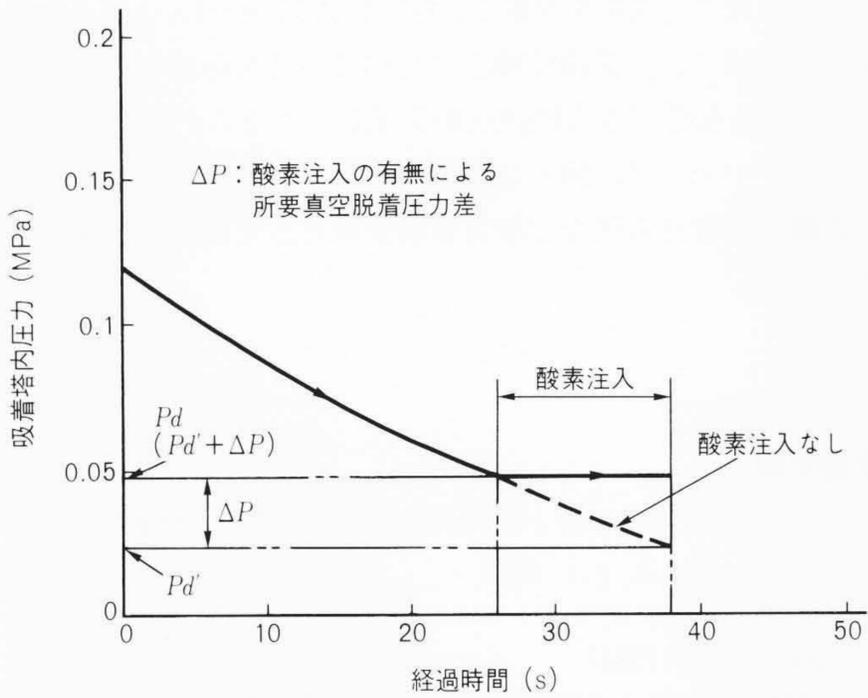


図7 製品酸素注入法による電力原単位低減効果 酸素注入操作によって低真空下(大気圧に近い)でも窒素の脱着促進が図ることができ、真空ポンプの動力低減が可能である。

を $Pd' = 0.022$ MPaまで減圧(同図中の鎖線)する必要があった。これに対し酸素注入操作では、真空ポンプ脱着時の圧力が Pd' 高い $Pd = Pd' + \Delta P = 0.049$ MPa減圧するだけで(同図中の太い実線)、性能向上が図れることがわかった。この結果、酸素注入操作によって脱着圧力を ΔP だけよけいに減圧する必要がなく、真空ポンプの動力低減および減圧時間を短縮できる。

そこで、酸素注入時間を12秒と一定にし前述の3工程(真空ポンプ減圧工程、真空ポンプ減圧+酸素注入脱着工程、酸素加圧工程)の最適操作時間を検討した。その結果、真空ポンプ減圧時間26秒、真空ポンプ減圧+製品酸素注入脱着時間12秒、製品酸素加圧時間20秒、すなわち、切替時間58秒、サイクル時間としては116秒で運転・操作時間が最適となることがわかった。これにより、酸素注入しない場合に比べてサイクル時間を短縮でき、単位吸着剤量当たりの酸素製造量の増加が図れた。

3.4 酸素製造プロセスの性能比較

これまで2塔式プロセスを中心に性能向上による低コスト化の検討をしてきた。ここでは、検討結果のまとめとしてこの提案の2塔式、従来開発の3塔式PSA法および現在稼働中の深冷分離法との性能比較を行った。まず、2塔式および3塔式の性能比較を図8に示す。なお、性能としては前式で示した製品酸素収率、単位酸素製造量当たりに必要な吸着剤使用量および電力原単位を指標とした。2塔式では製品酸素収率が37%、吸着剤使用量が $65 \text{ kg-剤/Nm}^3\text{-O}_2/\text{h}$ 、電力原単位が $0.43 \text{ kWh/Nm}^3\text{-O}_2$ となった。前述の3塔式の性能に比べ、酸素収率および電力原単位はほぼ同等となり、吸着剤使用量は約7%低減でき設置面積が少なくプラントコストも安

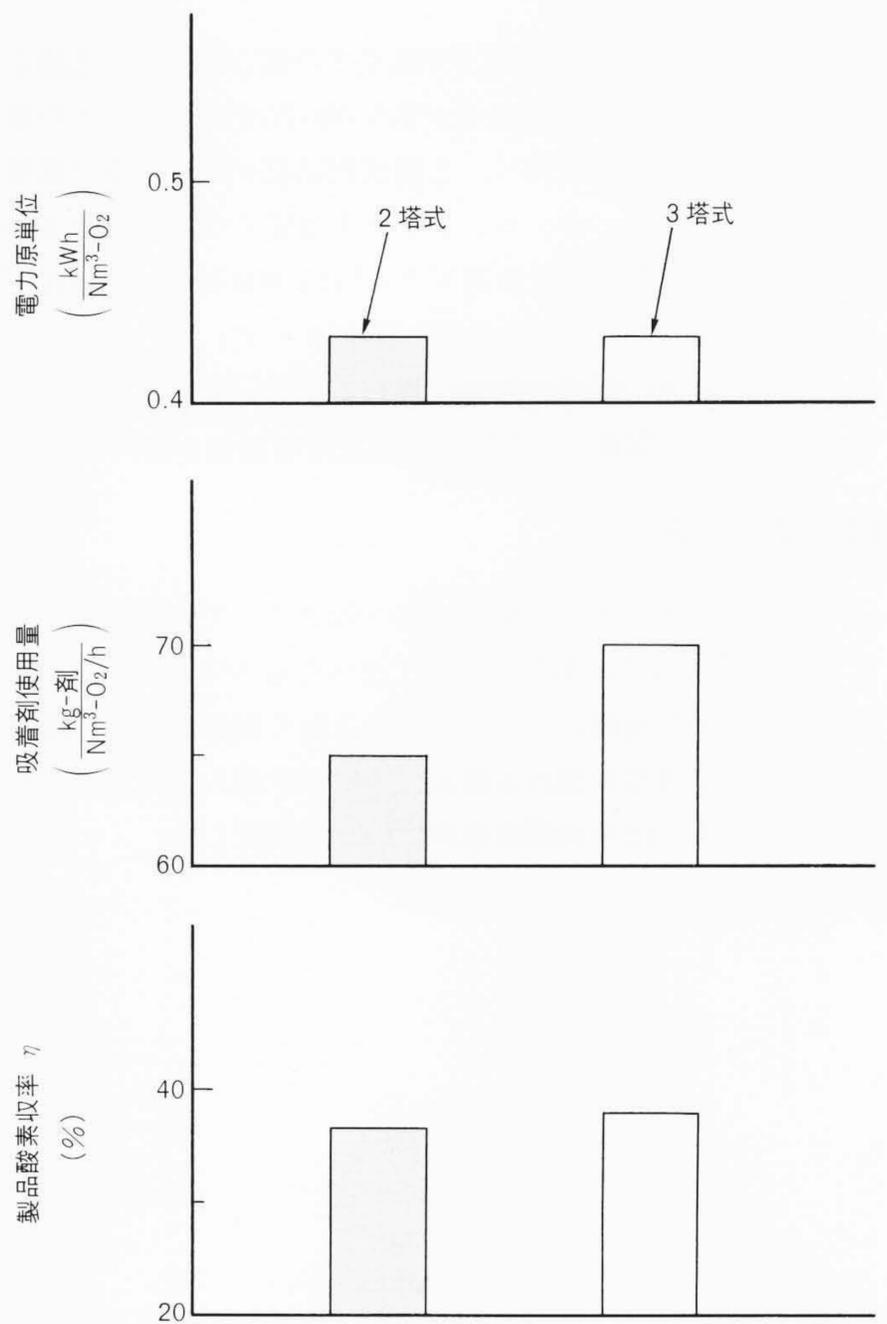


図8 2塔式および3塔式プロセスの性能比較 2塔式プロセスでは、酸素収率、電力原単位は3塔式プロセスと同等となる。吸着剤使用量は2塔式によって7%低減でき、プラントの低コスト化が可能となる。

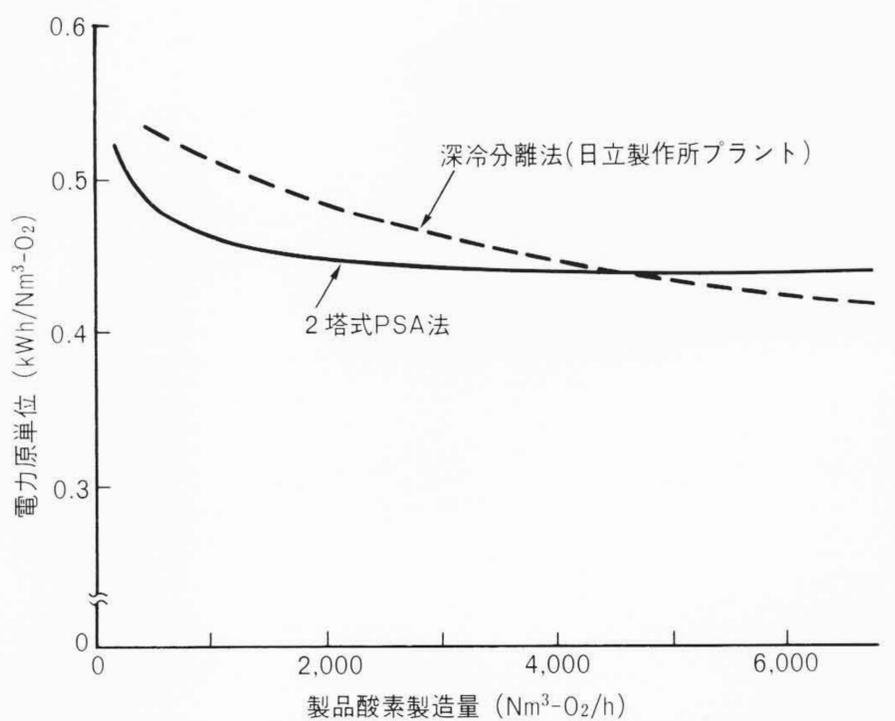


図9 2塔式PSA法プロセスと深冷分離法の電力原単位比較 産業用を対象とした $5,000 \text{ Nm}^3\text{-O}_2/\text{h}$ 以下の酸素製造規模で、PSA法による酸素の製造コストは深冷分離法の90%程度となる。

価になることがわかる。

一方、2塔式PSA法と深冷分離法での電力原単位の比較を図9に示す。製品酸素製造量が約5,000 Nm³-O₂/h以下の場合には、深冷分離法に比べ、2塔式PSA法のほうが電力原単位は約10%小さく、ランニングコストは安くなることがわかった。現在、産業用酸素製造プラントは5,000 Nm³-O₂/h以下の規模の需要が増加しつつある。したがって、この規模のプラントでは従来の深冷分離法に代わる新しい酸素製造プロセスとして、この開発した2塔式PSA法酸素製造が有利となる。

4 結 言

本稿は、従来の深冷分離法に比べ低コストで酸素製造ができる2塔式PSA法の開発に関して述べたものである。このプロセスの技術的特徴は、窒素の脱着工程で製品酸素の一部を注入し、脱着速度を速める酸素注入操作を導入したことにより、この研究ではその最適条件について検討した。

この開発で産業用を対象とした約5,000 Nm³-O₂/h以下の酸素製造規模では、深冷分離法に比べて約10%低減の電力原単位で酸素を製造できるPSA法酸素製造プロセスが確立できた。

このプロセスは、例えば製鋼用電気炉、焼却炉、工業用炉への酸素吹き込み用など酸素製造装置として広範囲に適用できる。

参考文献

- 1) 広岡：ゼオライトによるPSA法酸素製造装置，ゼオライト，Vol.3, No.3, p.7(1986)
- 2) 茅原：吸着ルポルタージュ，Adsorption News, Vol.2, No.2, p.5(1988)
- 3) 川井：圧カスイング吸着によるガス分離，高圧ガス，Vol.23, No.8(1986)
- 4) 広岡，外：ゼオライトによる省エネルギー型PSA酸素製造，セラミックス，Vol.20, No.3, p.179(1985)