

高速圧力スイング吸着に関する研究の現状と課題

The Current Status and Related Issues of Studies on Rapid Pressure Swing Adsorption

鈴木 貴 紀*・迫 田 章 義*・鈴 木 基 之*

Takanori SUZUKI, Akiyoshi SAKODA and Motoyuki SUZUKI

気体分離の分野において、大容量の PSA 装置の開発が望まれている。しかし、従来からの PSA 装置による大容量処理は困難であり、吸脱着サイクルの高速化のみが、飛躍的な処理容量の向上が可能である。本報では、高速 PSA に関する既往の研究と現状を整理するとともに、今後の課題について考察した。その結果、サイクル速度の高速化は PSA の小規模・大容量化に極めて有効であること、そして高速 PSA の分離特性は、吸着塔の大きな圧力損失により支配されており、吸着塔内のバルクガスの流れと吸着剤の最適化が必要であることが明らかとされた。

1. 緒 言

圧力スイング吸着 (Pressure Swing Adsorption, PSA) は、1959 年に Heatless Drier として提案されて以来¹⁾、広く用いられるようになった吸着現象を利用した気体分離技術の一つである。実際に、天然ガス精製や精油行程における水素や硫化水素の分離、除湿などの工業分野に用いられるだけでなく、医療用酸素供給機など、その利用は広範囲に及ぶ。

さらに近年には、地球温暖化対応技術としても注目されるようになり、さらなる小規模・大容量化が必要とされている。しかし、PSA 装置の大型化や多塔化などの従来からの手法による大容量処理は、吸着剤使用量の増大、吸着塔強度の確保、設置面積の増大、大型電磁バルブの開発、そして装置自体や制御の複雑化などの問題から、現実的でないと考えられている。

そして近年においては、より大容量で選択性の高い吸着剤の開発、低温条件下での PSA²⁾、温度によるスイングも加えた PSA (Pressure Thermal Swing Adsorption, PTSA)、サイクル時間の短い PSA (Rapid Pressure Swing Adsorption, RPSA) などの多くの研究が報告されている³⁾。これらの中でも他の方法に比べて RPSA のサイクル速度の高速化は、飛躍的な処理容量の向上が期待でき、その進展が望まれている。

ここでは、PSA の中でも特に RPSA に注目し、それに関する既往の研究と現状を整理するとともに、今後の課題に

ついて考察した。

2. RPSA の分類

2.1 分類

PSA は分離原理や操作方法などにより、Table 1 に示したように分類されている⁴⁾。平衡分離 PSA は、吸着質と非吸着質の吸着剤の平衡吸着量の差を利用して分離する手法である。それに対して速度分離 PSA は、それらの物質移動速度の差が大きい場合において用いられる。すなわち、吸着除去したい成分のみが吸着し、その他の成分が吸着サイトに到達しない間に取り出すことで、目的成分を分離する手法である。

吸脱着圧力の設定は、分離対象ガスに対する吸着剤の吸着特性によって決定される。一般に、大気圧吸着—減圧脱着プロセスが分離エネルギー的に有利であるとされる。

Table 1 Various PSAs.

分離原理	<ul style="list-style-type: none"> 吸着平衡量差 吸着速度差
吸着塔内圧力分布	<ul style="list-style-type: none"> 等圧 非等圧
吸脱着圧力	<ul style="list-style-type: none"> 加圧吸着—大気圧脱着 加圧吸着—減圧脱着 大気圧吸着—減圧脱着

*東京大学生産技術研究所 第 4 部

以上のように PSA は分離原理とプロセスにより大別される。通常の PSA 装置は、Fig. 1 に示した二塔式 PSA の例のように、原料ガスの供給による昇圧行程から吸着と製品ガスの取出、脱着と再生、そして脱着ガスの回収までの一連の操作を数十分から時間オーダーで運転されている⁵⁾。そして、PSA の内そのサイクル時間を短くし、分から秒オーダーで行われるものを特に RPSA と言われる。

RPSA は 1971 年にはじめて提案されて以来、今日まで様々な検討が行われてきた。RPSA はサイクル時間が短いため、一般的に吸着塔内圧力は非等圧である (Table 1)。その際、発生した圧力分布を利用して分離を効率的に行う手法も提案されており、特に Parametric PSA (Parametric Pressure Swing Adsorption) もしくは Parametric Pumping と分けて呼ばれることがある。

装置構造は様々な形態のものが提案されており、その代表的な提案例を以下に示した。現在までに報告されている RPSA のほとんどは次のタイプの何れかに類する構造をもつ。それらの構造上の特徴と分離特性を簡単にまとめた。

2.2 Periodic Adsorber

Turnock らにより 1971 年に Periodic Adsorber として、RPSA は初めて提案された (Fig. 2)⁶⁾。それは単塔式の小型 PSA 装置であり、吸着塔内に # 42-60 と細かい粒状 5A ゼオライトを充填し、2~20 秒と短いサイクル時間で運転された。また、製品ガス取出口にレギュレータを備え、単塔式の PSA でありながら、連続的に製品ガスを得るものであった。しかし、高い純度の製品ガスを得ることも可能であるが、回収率が極めて低く、実用的な装置とは言えなかった。また、吸着剤微粒子を均一充填することが難しいなど、大型化が困難な面もあり、小型 RPSA に適していると考えられた。

翌年の 1972 年に Kowler らが制御シーケンスの最適化の

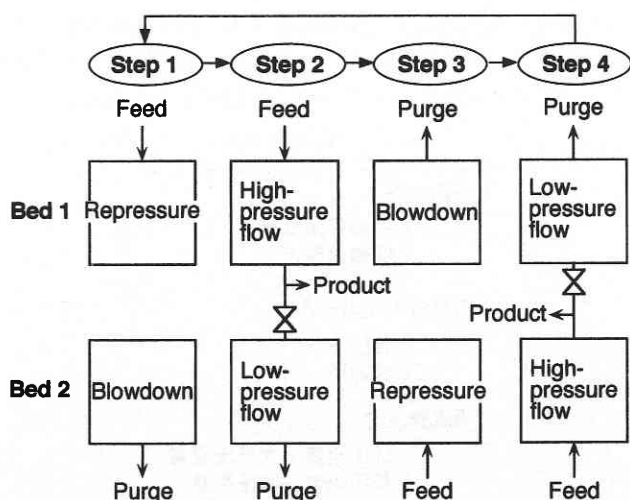


Fig. 1 Principal steps in a pressure swing adsorption⁵⁾.

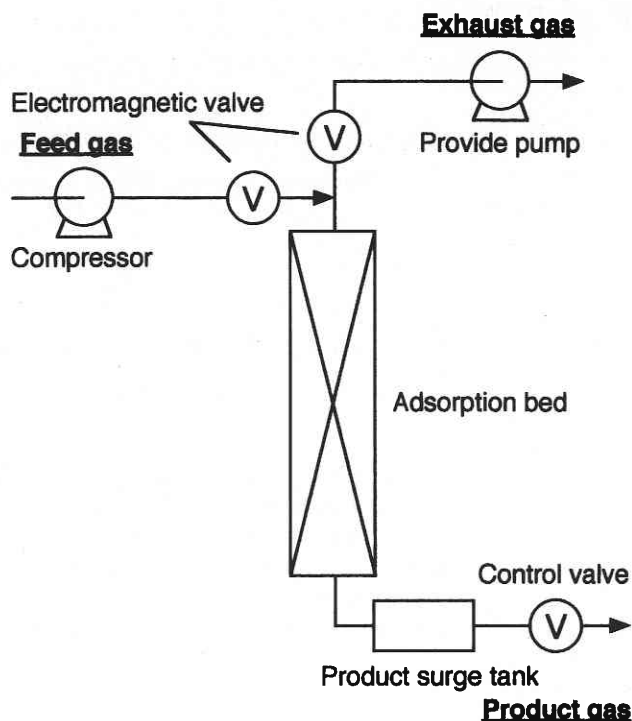


Fig. 2 Schematic diagram of pressure-swing parametric pumping⁸⁾.

検討を行い、回収率などの改善がはかられた⁷⁾。その後、RPSA の研究における関心事は、製品ガス濃度、回収率などの向上と回収エネルギーの低減となり、進展して行くことになる。

2.3 Parametric PSA (Parametric Pumping)

Jones らは、1980 年に Periodic Adsorber の制御シーケンスに改良を施した Pressure-Swing Parametric Pumping を提案した^{8, 9, 10)}。装置は Fig. 2 と同様であり、吸着剤も # 40-80 の粒状吸着剤を用いている。制御シーケンスの行程では、新たに原料ガス導入口および排気口を閉じて放置する遅延行程 (delay step) を導入し、吸着塔出入口における圧力の逆転による製品ガスの逆流によるパージ効果を狙ったものである。これにより単塔式 PSA でありながら、多塔式 PSA にしなくても製品ガスを用いたパージ行程を導入することができ、製品ガス濃度と回収率を改善することができた。

1986 年に Pritchard らは、医療用小型酸素供給 RPSA としての同 RPSA の応用に関しての検討を行っている¹¹⁾。その際、先の Turnock と Kowler らがサイクル時間と原料供給圧力に注目していたのに対し、特に吸着塔長さや粒子径による影響に関しても検討を加えている。その他にも、同様の単塔式 RPSA に関する研究がいくつか報告されている^{12, 13, 14)}。

2.4 Molecular Gate

1982年に Keller らは、Molecular gate なる RPSA を提案した^{15, 16, 17)}。それは前述の RPSA と同じ単塔式の RPSA であるが、原料ガス導入用のコンプレッサー以外に、二つのピストンを組み合わせた Fig. 3 に示したような形態をしている。この RPSA 装置は、ガスの供給口を吸着塔中央部に設置し、両端をそれぞれ製品ガスと排気ガスの取出口としている。そして、それらの出口にストロークの異なる二つのピストンが連結され、1つのモーターにより駆動している。原料ガス導入圧力は、レギュレータにより常に2気圧で維持され、二つのピストンの動作により吸着塔内の圧力スイングを生みだしてガスを分離する。その際、それぞれのピストンストロークや位相が異なり、吸着塔内をガスが往復することにより、吸着-脱着-パージの各行程を連続的に繰り返す。サイクル時間は1, 2秒程度と非常に高速で運転される。

40-80 の 13X ゼオライトを用いた空気分離において、原料空気を窒素 99.9%、酸素 95.0% の濃度、回収率それぞれ 98.5%、99.8% とほぼ完全にそれぞれのガスを分離でき、これまで低かった RPSA の回収率が飛躍的に改善された。

3. RPSA の研究開発の動向

3.1 処理容量

従来からの PSA と RPSA の処理容量の比較を Fig. 4 に示した。ここで、PSA として広く用いられる 5A ゼオライトを用いた空気からの酸素濃縮の場合について比較した。また、処理容量は以下のように定義した。

$$\text{Production Capacity} \left[\text{Nm}^3 - \text{product gas} / (\text{m}^3 - \text{bed} \cdot \text{h}) \right] = \frac{G_{\text{product}}}{V_{\text{bed}}} \cdot (1)$$

F_{product} , V_{bed} は、製品ガス流量 [Nm^3/h] と吸着塔容積 [m^3] をそれぞれ表す。これより、RPSA の単位吸着塔容積あたりの処理容量は、これまでの PSA に比べて一桁以上大きくなっていることがわかる。処理容量が桁のオーダーで変

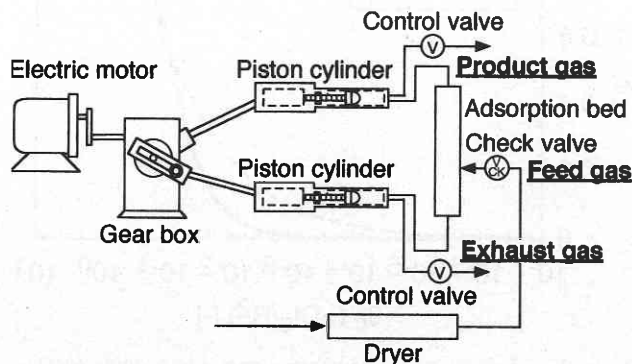


Fig. 3 Schematic diagram of the "molecular gate"¹⁵⁾.

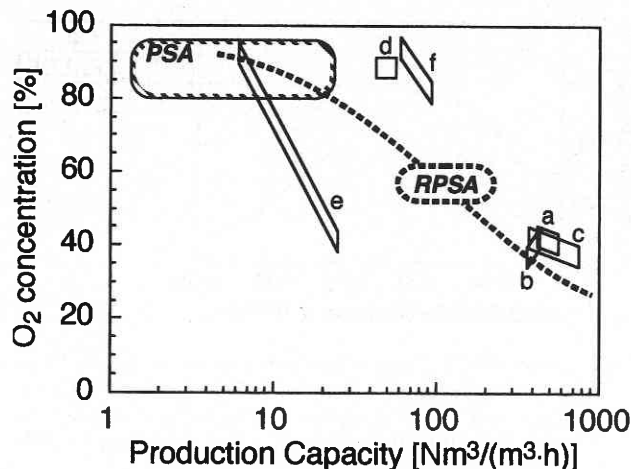


Fig. 4 Comparison of production capacity between PSA and RPSA: a~c¹⁸⁾, d¹⁹⁾, e²⁰⁾, f⁸⁾

化しているのに対して、製品ガス酸素濃度はそれほど低下していないことから、これまでにない領域における大容量処理が可能であり、小型・大容量処理の PSA 装置として、極めて有望なものであると言える。

3.2 吸着塔の圧力損失の影響

A. 分離特性への影響

従来からの PSA では導入ガスの線流速は大きくなく、それに伴い発生する圧力損失は無視できる程度であった^{21, 22)}。しかしながら、PSA の加圧および減圧行程時における急激な圧力変化に伴う物質移動に関して、これまでいくつか報告されている^{23, 24, 25, 26)}。いずれもサイクル時間と各行程における時間の配分の決定などにおいて、吸着塔の圧力損失の考慮が必要であることを示している。また、吸着行程においても、圧力損失により破過時間の短縮とテーリングの拡大などの影響があることが指摘されている^{24, 27, 28, 29)}。この他、平衡分離 PSA のみでなく速度分離 PSA においても、吸着剤の充填密度分布が存在する場合、圧力損失の変化により発生する不均一な透過速度による悪影響が大きいことなどが報告されている³⁰⁾。

一方、RPSA はサイクル速度が大きく、吸着塔内における線流速が大きくなりやすく、いずれも小さな粒径の吸着剤を使用していることから、吸着塔内に充填された吸着剤の圧力損失は無視できない^{28, 31)}。すなわち、吸着塔内において圧力分布が生じるため、RPSA の分離特性における吸着塔の圧力損失の影響が大きい。そのため RPSA の分離性能には、粒径に対して Fig. 5 のような最適値が存在することが指摘されている³¹⁾。粒径が小さい場合、塔内の圧力スイングする領域は小さくなり、製品ガス中の酸素濃度は低下する。一方、粒径が大きくなると塔内の圧力スイングは大きくなり、酸素濃度が増加するが、酸素濃度は極大値を迎え低下しはじめる。これは、粒径の増大による吸着速

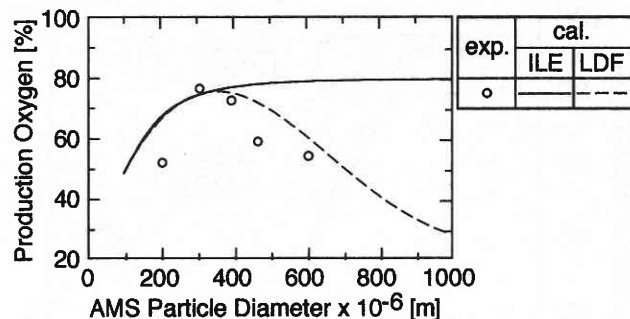


Fig. 5 Dependency of oxygen concentration on Arithmetic Mean Sieve (AMS) particle diameter³¹⁾: Feed pressure: 1.86 atm, Cycle time: 3.0 s, Adsorption time: 1.5 s, Product gas: $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, ILE: Instantaneous Local Equilibrium, LDF: Linear Driving Force

度の低下が原因であると考えられ、吸着剤における圧力損失のほかに、物質移動も考慮する必要があることを示している。

また大きな圧力損失により、吸着剤の有効利用率が小さいと考えられ、単位吸着塔容積あたりの処理量を低下させている可能性がある。ただし、Parametric PSA については少々異なり、むしろ分離性能の向上に利用していると言える。

このように、RPSA の分離性能向上の手段としては、吸着塔の圧力損失を積極的に利用する方法と、圧力損失をできるだけ低減し有効吸着剤利用率を向上させる方法の二種類が考えられる。

B. 圧力損失の低減

このように RPSA においては、吸着剤の圧力損失を低減することが重要であると考えられた。その手法としては、以下のように二つの方向で検討されている。

- 1) 吸着塔の出入口を直接結ぶパスをつくる方法
- 2) ガス透過断面積を大きくする方法

1) の方法では、従来から自動車排ガス処理の触媒やローター回転式 TSA (Thermal Swing Adsorption) などに使用されているハニカム吸着剤³²⁾や、Ruthven らによる Parallel Passage Adsorbent Contactor^{33, 34)} などがある。後者の吸着塔は、フェルト状に成型した繊維状活性炭 (Activated Carbon Fibre, ACF) を層状に充填したものである。

一方、2) の方法では、環状充填吸着塔が挙げられる。Rota らは、同吸着剤を使用した Radial Flow PSA を提案している³⁵⁾。その後 Heggs らや Chiang らは、特に吸着塔内における圧力スイングに関して検討を加えており、RPSA への応用が可能であると報告している^{36, 37)}。

Ruthven らの Parallel Passage Adsorbent やハニカム吸着剤に代表される 1) の方法は、吸着速度を変化させずに吸着塔の圧力損失を制御できることなどを特徴とし、Rota らの環状充填吸着塔は、吸着剤の圧損が大きい場合でも、塔

内の圧力分布が均一に近いことから、結晶微粒子の利用も可能であることなどを特徴としている。

ただし、吸着塔への吸着剤の充填の容易さを考慮した場合、ハニカム吸着剤に代表される単一構造の成型吸着剤が、実用において有利であるとも考えられる。

3.3 吸着剤の吸着速度の影響

前章において RPSA の分離性能には、吸着塔の圧力損失に対して最適値が存在することを指摘した。粒内物質移動速度を考慮した場合と吸着速度は無限大であるとした場合の計算機シミュレーションの結果の比較を Fig. 5 に示した³¹⁾。この図より粒径の大きい領域では、物質移動速度による製品ガス中の酸素濃度低下が著しいことがわかる。

また、吸着剤粒径が大きい場合の分離速度の低下には、塔内ガスの流れ方だけではなく、吸着速度の不足もその要因であると考えられる。Sircar ら³⁸⁾ は、単粒子吸着剤における吸着量変化から、PSA 分離におけるその速度的な限界を示している (Fig. 6, Appendix A-1 参照)。ここで N と N^* は、それぞれ正味の物質移動量 [mol/kg] と物質移動抵抗がない場合の動的定常状態での物質移動量 [mol/kg] を表す。 D と t_c はそれぞれ拡散係数 [m^2/s] と半サイクル時間 [s] である。 Ω と θ_c は、それぞれサイクル速度の高速化に伴う補正係数³⁹⁾ [-] (4.3 章参照) と無次元半サイクル時間 [s] である。Fig. 6 が示すように、一定の無次元半サイクル時間以下では、急速に物質移動量は低下する。すなわち吸着剤の粒径は、サイクル時間と拡散速度から決定される速度的限界より小さくしなければならない。このように、RPSA の分離性能は吸着塔の圧力損失にのみに依存しているのではなく、吸着剤の吸着速度も同様に重要であると考えられた。

また、前述のように速度分離 PSA では、吸着質毎のミクロ孔拡散速度の差を利用して分離している。速度分離 PSA における吸着剤への物質移動過程は、Fig. 7 に示した

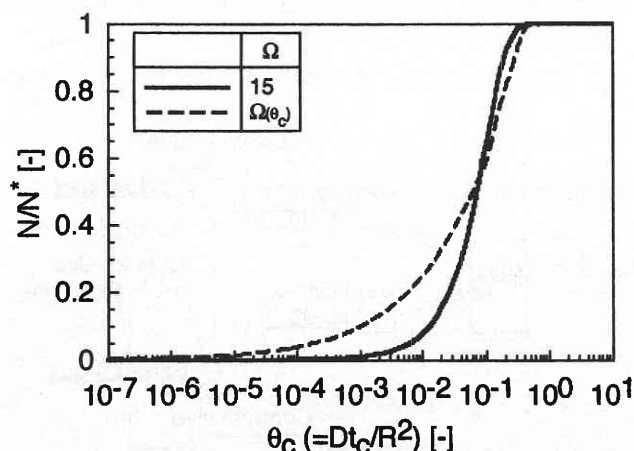


Fig. 6 Limiting net rate of adsorbate removal by a single particle by PSA concept^{38, 39)}.

ように、マクロ孔拡散速度よりも遅いミクロ孔拡散支配である。ここで、ミクロ孔拡散係数の値は Ruthven らによる測定結果を使用している^{40, 41)}。Fig. 7 より、半サイクル時間が (a) 100 s, (b) 1.0 s, (c) 0.01 s と小さくなるに従い、4A ゼオライトの吸着剤利用率 (N/N^*) が急速に低下していることがわかる。これより、従来の速度分離 PSA におけるサイクル速度の速度的限界は一般に小さく、RPSA には適さないと言える^{41, 42, 43, 44, 45, 46)}。ただし、適切なサイクル時間の調整やミクロ孔径の制御による拡散速度の最適化などにより、平衡分離に基づく RPSA ではなく、これまでにないサイクル速度における速度分離的要素付加型の RPSA の可能性も推察される。

一方、Fig. 7 に示したように、4A ゼオライトのミクロ孔拡散速度をはじめとし、サイクル速度の増加に伴い総括物質移動係数が大きくなる。これは、補正係数 Ω の増大によるものである。このことは Fig. 6 においても示したように、無次元サイクル時間を小さくするに従い、単純な拡散係数からの予測よりも速度的限界を延ばし、より大きな処理容量が得られることを示唆する。

4. 数 理 モ デ ル

RPSA の操作シーケンスは通常の PSA よりも単純であるが、サイクル時間が短く、粒径の小さい吸着剤を用いるこ

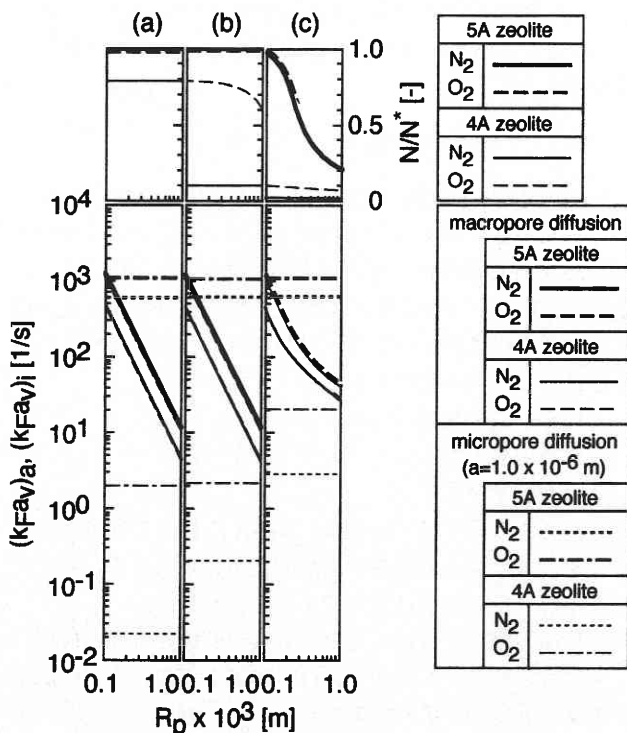


Fig. 7 Comparison between mass transfer coefficients controlled by macropore and micropore diffusion^{40, 41)}: (a) t_c : 10^2 s, (b) t_c : 10^0 s, (c) t_c : 10^{-2} s

となどから、吸着塔内における物質移動を把握するのが困難である。そのため、計算機シミュレーションによる解析が、広く用いられている。

4.1 吸着塔バルクガス内の物質移動

RPSA はサイクル速度が大きいことから、熱伝達速度よりも物質移動速度の方が大きいと考えられることなどから、それらのシミュレーションに用いられる数理モデルは、熱収支を考慮せず、物質収支のみにより構築されている。また数理モデルの構造は、PSA において用いられる数理モデルと基本的に同様である。用いられている仮定についても、理想気体やプラグフローであることなど、基本的に同様である。

吸着塔内における物質収支式は、以下の式で表される。

$$u \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \gamma \frac{\partial q}{\partial t} = E_z \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 c , t , z はそれぞれ対象成分濃度 [mol/m^3]、時間 [s]、吸着塔軸方向の距離 [m] を表す。 u , q , γ はそれぞれ空塔線流速 [m/s]、吸着量 [mol/kg]、充填密度 [kg/m^3] を示す。そして、 E_z は軸方向拡散係数 [m^2/s] である。しかし通常の PSA では、軸方向混合の寄与は小さく、無視されることが多い。RPSA においても、同様に無視できると考えられる。ただし、RPSA の場合は、圧力損失が著しく大きく、製品ガス取出流量が小さい条件においては、吸着塔製品ガス取出口付近で線流速が著しく低下することがある。Sundaram はそのような場合には、特に軸方向拡散の寄与も考慮に入れる必要があると指摘している⁴⁷⁾。

RPSA の特徴である吸着塔の圧力損失と吸着速度に関する表記は、PSA のそれらとは異なる。また圧力損失により、吸着塔内の線流速に分布が生じると考えられる。そこで u は定数ではなく、 z の関数であるとされる。

$$\left(\frac{\partial (uc)}{\partial z} \right)_t + \varepsilon \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z + \gamma \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = 0 \dots \dots \dots (3)$$

4.2 吸着塔の圧力損失

通常の PSA では、吸着塔の圧力損失は無視できる程度である。よって、計算機シミュレーションに用いられるモデルも、加圧および減圧行程における圧力変化を無視したフローズンモデルが広く用いられているが^{48, 49, 50)}、加圧・減圧行程における圧損を考慮したモデルも報告されている^{23, 24, 25, 26)}。何れも層流条件である仮定しており、定常状態における圧力損失を近似した Darcy 式もしくは Ergun 式を用いられる⁵¹⁾。

Darcy 式：

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{\mu}{\kappa} u \quad \dots\dots\dots (4)$$

Ergun 式：

$$\frac{dP}{dz} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu u}{\varepsilon^3 \phi_c^2 d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon) \rho u^2}{\varepsilon^3 \phi_c d_p} \quad \dots\dots\dots (5)$$

P , μ , ρ はそれぞれ全圧 [Pa], 流体粘度 [Pa·s], 流体密度 [kg/m³] を示す. κ , ϕ_c は透過率 [m²] と Carman 表面係数 [-] を表し, それぞれ充填剤により決定される係数である. 層流では定数となる. また, d_p は粒径 [m] を表す.

しかしながら, RPSA における軸方向の圧力勾配は大きく, かつ非定常であることから, 本来は流体力学に基づく解析が必要となる. ただし, それには複雑な計算と長い解析時間を必要とし, 極めて実用的ではない. そこで一般的に, 圧力損失を伴うガスの流れは, Darcy 式か Ergun 式による表現が用いられているが^{7, 8, 9, 10)}, これらの式の適用は不完全であり, 実験による補正の必要性が指摘されている²⁵⁾.

4.3 吸着剤粒子内の物質移動

RPSA における吸着剤粒子内での吸着質の拡散機構は, マクロ孔拡散支配として扱われている^{7, 8, 9, 10)}. そのため粒内拡散係数は (D_p [m²/s]), マクロ孔拡散係数 (D_a [m²/s]) に等しく, Knudsen 拡散 (D_k [m²/s]) と分子拡散 (D_m [m²/s]) の並列拡散として以下の近似式から算出される. (Appendix A-2 参照)

$$D_p = D_a = \frac{\varepsilon_a}{k^2} D_0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{1}{D_0} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで, ε_a と k^2 はそれぞれマクロ孔空隙率 [-] と屈曲率 [-] である.

また Lu らは, サイクル速度が極めて速い操作条件においては, マクロ孔内空隙における対流が発生することにより, 拡散速度が増加することを数値計算により示し, 粒子内 Peclet 数の導入を提案した⁵²⁾.

吸着剤への物質移動量の算出には, 厳密な拡散の方程式に基づく方法とそれを粒内物質移動係数を用いた Linear Driving Force (LDF) 法により簡略化する方法がある. 一般的には簡便な LDF モデルが用いられることが多い. 総括物質移動係数 ($K_p a_v$ [1/s]) は粒内拡散係数から推算される.

粒内拡散モデル：

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \dots\dots\dots (8)$$

LDF モデル：

$$\gamma \frac{dq}{dt} = K_F a_v (c - c^*) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$K_F a_v = \frac{\Omega D_p (1 - \varepsilon)}{R_p^2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで, Ω は Nakao らにより提案された補正係数 [-] である^{39, 53, 54, 55)}. この係数は無次元半サイクル時間, θ_c [-], の関数であり, サイクル速度による厳密な拡散モデルとのズレを修正する. 一般に PSA では, $\Omega = 15$ が用いられてきた.

$$\theta_c = \frac{D_p t_c}{R^2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで, t_c は半サイクル時間 [s] を表す.

物質移動の driving force とされる気体と吸着剤における吸着平衡関係は, Henry 式, Freundlich 式, Langmuir 式などが用いられる. 取り扱う系により, これらの式から適合するものが選択されている. 多成分系における平衡関係では, 拡張 Langmuir 式が用いられることが多い. しかしながら, 簡便化のために多成分系吸着平衡式を用いず, 各成分独立などの仮定により, 単成分吸着平衡式が用いられる場合もある⁶⁾.

5. 結 言

RPSA が提案されて以来, これまでに様々な検討がなされてきた. それら PSA や RPSA に関する報告から, RPSA は, PSA の大容量化に極めて有望であることが示された. そして, RPSA の分離特性は概ね, 吸着剤の大きな圧力損失により決定されていることが明らかにされた. 現状において以下のような問題点が考察された.

- 1) 有効吸着剤利用率が小さい
- 2) 吸着剤の吸着速度が上げられない
- 3) 回収率が小さい

これらを改善するにあたり, RPSA における吸着塔内のバルクガスの流れと吸着剤の最適化が必要であると考えられた. 特に以下の点は重要であると思われる.

- 1) 圧力損失を低減した上での接触面積と時間の確保
- 2) 短いサイクル時間における確実なガスの流れの制御が可能な RPSA 装置の提案

また現状の報告において, 実際の応用に対する検討例が乏しく, 現実的な RPSA の有用性の評価が, 実験的にもなされていない. よって, 今後の展開を含めたより現実的な

面からの検討が必要とされている。

そしてこれらの点を踏まえ、PSA のさらなる小型・大容量化を可能とすると考えられる超高速サイクル化による処理性能への効果を検討することにより、RPSA の問題点と可能性がより鮮明にされ、気体分離装置である PSA の処理能力向上に大きく貢献するものと思われた。

Appendix

A-1: 単粒子吸着剤モデルによる有効吸着量

Sircar ら³⁸⁾により、単一粒子吸着剤における PSA 操作による物質移動量は、以下の式で表される。

$$N = n_{ad} - n_{de} \quad \text{..... (A1)}$$

$$N^* = -n_{ad}^* - n_{de}^* \quad \text{..... (A2)}$$

物質移動速度を LDF 近似した場合、吸着時間と脱着時間が等しい 2-step PSA において、有効吸着量は半サイクル時間、 t_c [s]、の関数となる。

$$\frac{N}{N^*} = \frac{1 - \exp(-kt_c)}{1 + \exp(-kt_c)} \quad \text{..... (A3)}$$

ここで、Sircar らは総括物質移動係数、 k [1/s]、を定数としているが、(10) および (11) 式に示したサイクル速度の高速化による補正係数、 Ω [-]、を導入すると³⁹⁾、無次元半サイクル時間、 θ_c [-]、の関数として、(A3) 式は以下のように表される。

$$k = \frac{\Omega D}{R^2} \quad \text{..... (A4)}$$

$$\frac{N}{N^*} = \frac{1 - \exp(-\Omega \theta_c)}{1 + \exp(-\Omega \theta_c)} \quad \text{..... (A5)}$$

A-2: 二元細孔モデルにおける物質収支式

粒内物質移動において、ミクロ孔内拡散が無視できない場合、(8) および (9) 式は以下のように表される⁵⁶⁾。

粒内拡散モデル：

(2) 式における吸着速度は、次式で表される。

$$\gamma \frac{\partial q}{\partial t} = N_a = 3(1 - \epsilon) \frac{D_a}{R} \frac{\partial c_p}{\partial r} \bigg|_{r=R} \quad \text{..... (A6)}$$

(8) 式は、マクロ孔とミクロ孔における物質収支式により表される。マクロ孔内において、

$$D_a \left(\frac{\partial^2 c_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_p}{\partial r} \right) = \epsilon_a \frac{\partial c_p}{\partial t} + N_i \quad \text{..... (A7)}$$

ミクロ孔内において、

$$D_i \left(\frac{\partial^2 c_{pi}}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial c_{pi}}{\partial r_i} \right) = \rho_i \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad \text{..... (A8)}$$

$$N_i = \frac{3\rho_p}{\rho_i} \frac{D_i}{a} \frac{\partial c_{pi}}{\partial r_i} \bigg|_{r_i=a} \quad \text{..... (A9)}$$

ここで、 N_a と N_i はそれぞれマクロ粒子とミクロ粒子における物質移動速度 [mol/(m³·s)] を表す。 D_a と D_i はそれぞれマクロ孔とミクロ孔拡散係数 [m²/s] である。 c_p と c_{pi} はそれぞれマクロ孔とミクロ孔内濃度 [mol/m³] である。 a , r_i , q_i はそれぞれミクロ粒子の半径 [m]、半径方向距離 [m]、吸着量 [mol/kg] である。 ϵ_a , ρ_p , ρ_i はそれぞれマクロ孔空隙率 [-]、粒子密度とミクロ粒子密度 [kg/m³] を表す。

LDF モデル：

(10) 式の総括物質移動係数は、以下のように表される。

$$\frac{1}{K_F a_v} = \frac{R^2}{\Omega D_a (1 - \epsilon)} + \frac{a^2}{\Omega D_i (1 - \epsilon)(1 - \epsilon_a)} \quad \text{..... (A10)}$$

(1998 年 3 月 13 日受理)

参 考 文 献

- 1) Skarstrom, C. W., Recent Developments in Separation Science, Vol. 2, N. N. Li, (ed.), 95, CRC Press, 1975.
- 2) Sakoda, A. *et al.*, Sep. Technol., 1, 73, 1991.
- 3) Ruthven, D. M., *et al.*, Pressure Swing Adsorption, VCH Publishers, 1994.
- 4) 川井利長, 圧力スイング吸着技術集成, 工業技術会, 1986.
- 5) Suzuki, M., Adsorption Engineering, Kodansha, 1990.
- 6) Turnock, P. H., *et al.*, AIChE J., 17, 335, 1971.
- 7) Kowler, D. E., *et al.*, AIChE J., 18, 1207, 1972.
- 8) Jones, R. L., *et al.*, U. S. Patent No. 4, 194, 892, 1980.
- 9) Keller, II, G. E., *et al.*, ACS symp. Ser., 135, 275, 1980.
- 10) Jones, R. L., *et al.*, J. Separ. Proc. Technol., 2, 17, 1981.
- 11) Pritchard, C. L., *et al.*, Chem. Eng. Res. Des., 64, 467, 1986.
- 12) Hart, J., *et al.*, Gas Sep. Purif., 5, 125, 1991.
- 13) Guan, J., *et al.*, Fundamentals of Adsorption, Proceeding Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption, Kyoto, Kodansha, 243, 1993. *
- 14) Chou, C.-T., *et al.*, Stud. Surf. Sci. Catal., Zeolite and Related Microporous Materials, 84, 1255, 1994.
- 15) Keller, II, G. E., *et al.*, U. S. Patent, 4, 354, 859, 1982.
- 16) Yang, R. T., Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths Publishers, 1987.
- 17) Keller, II, *et al.*, New Directions in Sorption Technology, Butterworths Publishers, 1989.
- 18) 鈴木謙一郎ら, 圧力スイングサイクルシステム新しいガス分離技術, 講談社, 1989.
- 19) Matz, M. J., *et al.*, AIChE J., 34, 1486, 1988.
- 20) Chou, C.-T., *et al.*, Sep. Technol., 4, 93, 1994.
- 21) Rota, R., *et al.*, AIChE J., 36, 1299, 1990.

- 22) Knaebel, K. S., For Your Next Separation, Chemical Engineering (N. Y.), 102, 92, 1995.
- 23) Sundaram, N., *et al.*, Chem. Eng. Sci., 43, 123, 1988.
- 24) Kikkinides, E. S., *et al.*, Chem. Eng. Sci., 48, 1545, 1993.
- 25) Crittenden, B. D., *et al.*, Chem. Eng. Sci., 49, 2657, 1994.
- 26) Shirley, A. I. *et al.*, Fundamentals of Adsorption, Proceeding Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption, San Diego, 837, 1996.
- 27) Zwiebel, I., I. and Ec. Fundamentals, 8, 803, 1969.
- 28) Doong, S. J., *et al.*, AIChE Symp. Ser., Adsorption and Ion Exchange, 264, 145, 1988.
- 29) Scott, D. S., Chem. Eng. Sci., 48, 3001, 1993.
- 30) Shirley, A. I., *et al.*, AIChE J., 41, 1389, 1995.
- 31) Alpay, E., *et al.*, Chem. Eng. Sci., 49, 3059, 1994.
- 32) Kumar, T., *et al.*, J. Chem. Eng. Japan, 29, 376, 1996.
- 33) Tharon, C., *et al.*, Fundamentals of Adsorption, Proceeding Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption, San Diego, 0, 1995.
- 34) Ruthven, D. M., *et al.*, Gas Sep. Purif., 10, 63, 1996.
- 35) Rota, R., *et al.*, Proceeding Adsorption Processes for gas separation, Nancy, F. Menunier and M. D. LeVan, (Eds.), 143, 1991.
- 36) Hegg, P. J., *et al.*, Gas Sep. Purif., 9, 171, 1995.
- 37) Chiang, A. S. T., *et al.*, Adsorption, 1, 153, 1995.
- 38) Sircar, S., *et al.*, Adsorption, 1, 313, 1995.
- 39) Nakao, S., *et al.*, J. Chem. Eng. Japan, 16, 114, 1983.
- 40) Ruthven, D. M., *et al.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 71, 2031, 1972.
- 41) Ruthven, D. M., *et al.*, Chem. Eng. Sci., 48, 3307, 1993.
- 42) Yucel, H., *et al.*, J. Chem. Soc., Faraday I, 76, 60, 1980 a.
- 43) Yucel, H., *et al.*, J. Chem. Soc., Faraday I, 76, 71, 1980 b.
- 44) Ruthven, D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, A Wiley-Interscience Publication, 1984.
- 45) Ruthven, D. M., Chem. Eng. Sci., 47, 4305, 1992.
- 46) Farooq, S., Gas Sep. Purif., 9, 205, 1995.
- 47) Sundaram, N., Chem. Eng. Comm., 133, 207, 1995.
- 48) Kumar, R., Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1677, 1989.
- 49) Kumar, R., *et al.*, Chem. Eng. Sci., 49, 3115, 1994.
- 50) Kvamsdal, H. M., *et al.*, Chem. Eng. Sci., 50, 1203, 1995.
- 51) Ergun, S., Chem. Eng. Prog., 48, 89, 1952.
- 52) Lu, Z. P., *et al.*, AIChE J., 38, 857, 1992.
- 53) Raghavan, N. S., *et al.*, Chem. Eng. Sci., 41, 2787, 1986.
- 54) Farooq, S., *et al.*, Chem. Eng. Sci., 44, 2809, 1989.
- 55) Ackley, M. W., *et al.*, AIChE J., 36, 1229, 1990.
- 56) Kawazoe, K., *et al.*, J. Chem. Eng. Japan, 7, 431, 1974.