

# PSA 法による高炉ガスからの炭酸ガス分離技術の開発

## Development of PSA Technology for the Separation of Carbon Dioxide from Blast Furnace Gas

斉間 等 SAIMA Hitoshi JFE スチール スチール研究所 環境プロセス研究部 主任研究員 (部長)・工学博士  
茂木 康弘 MOGI Yasuhiro JFE スチール スチール研究所 環境プロセス研究部 主任研究員 (課長)  
原岡たかし HARAOKA Takashi JFE スチール スチール研究所 環境プロセス研究部 主任研究員 (副課長)

### 要旨

日本の炭酸ガス排出量は 11~13 億トンであり、その 15%にあたる約 2 億トンが製鉄業から排出されている。JFE スチールでは、炭酸ガス排出量を削減するため、その主要因である高炉ガスから炭酸ガスを PSA 法 (圧力スイング吸着法) により分離する技術を開発している。実験室における試験結果を基に、炭酸ガス回収能力 3 t/日のベンチプラント (愛称: ASCOA-3) を西日本製鉄所 (福山地区) に建設し、実ガスを用いて種々の試験を行なった。この試験結果から、従来の数百倍スケールとなる PSA ガス分離技術を構築した。

### Abstract:

Emission of carbon dioxide from steel makers accounts for 15% in Japan. The pressure swing adsorption (PSA) separation technology of blast furnace gas, which is the main origin of carbon dioxide exhaustion, to reduce its exhausting amount is currently under development in JFE Steel. Based on the laboratory experiments, the bench scale plant with 3 tons per day capacity, which is called "ASCOA-3," was constructed in West Japan Works (Fukuyama) and the separation test with actual blast furnace gas was conducted in various conditions. The concept of gas separation technology utilizing PSA with unusually enormous scale was constructed base on these experimental results.

### 1. はじめに

炭酸ガス排出による地球温暖化は、まさに全地球的問題であり、一時期の社会的情勢や気候の寒暖によって、判断が揺るぐことはあってはならない問題である。我が国における炭酸ガスの排出量は、毎年 11~13 億トンで推移している<sup>1)</sup>。この内、15%にあたる約 2 億トンが製鉄業から排出されている。一般社団法人鉄鋼連盟では独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受けて、炭酸ガス排出量を 2050 年までに 30%削減する環境調和型製鉄プロセス技術開発<sup>2)</sup> (略称: COURSE50: CO<sub>2</sub> Ultimate Reduction in Steel-making Process by Innovative Technology for Cool Earth 50) を進めている。JFE スチールでは、その一環として、圧力スイング吸着法 (以下、PSA (Pressure Swing Adsorption) 法) による製鉄所の高炉ガスからの炭酸ガス分離技術の研究開発を行なっている。

PSA 法とは、混合ガス中のあるガスに対して吸着力の高い吸着剤を用いて、加圧した混合ガス中の特定成分を優先的に吸着させ、次いで圧力を低下させることにより、混合ガス中の特定成分を回収する方法である。

PSA 法は、混合ガスより高純度なガスを製造するプロセスとして広く用いられており、JFE グループでも、コークス炉ガスからの水素製造、転炉ガスからの一酸化炭素製造などに適用されている。これらの PSA プロセスは、付加価値の高い高純度なガスを小~中規模で製造する設備である。このようなプロセスで製造されるガスは高価であるため、純度が優先され、分離・回収に関わるコストは、余り大きな課題ではなかった。また製品ガスの需要も限りがあるため、数千 m<sup>3</sup>/h クラスの中規模な設備しか建設されていない。一方、炭酸ガス排出削減という目的に対しては、分離回収する炭酸ガスそのものに大きな価値はなく、できる限りコストを削減する必要がある。また高炉ガスに含まれる炭酸ガスの、たとえば 20%を分離・回収しようとする、原料ガススペースで百万 m<sup>3</sup>/h クラスのガス分離・回収設備が必要となり、世界最大の PSA プラントとなる。

このような多くの課題を踏まえ、高炉ガスから炭酸ガスの PSA 分離技術を開発してきた。本報告では、その開発経緯について述べる。

表 1 吸着剤の評価指標による比較  
Table 1 Evaluation of adsorbent with indexes

	Adsorbent	Index A	Index B
Zeolite	ZEOLUM F-9HA (NaX)	29	8.8
	Mizuka Sieve (NaX)	15	1.6
	HSZ640NAD (Na-Mordenite)	11	0.7
Active carbon	Kurare Coal 2GA	15	1.8
	Turumi Coal HC-6	14	1.6
	NORIT RB4	14	1.7
	Seika Fine CO2X	13	1.6
	NORIT R4	13	1.7
	Kurare Coal 2GG	12	1.8
	DARCOVAPURE	11	1.6
	Turumi Coal 4GM	10	1.7
	Turumi Coal AX	10	2.6
	HYDRODARCO	10	1.8

## 2. 実験室スケールでの検討

### 2.1 吸着剤の選定

PSA 法では、使用する吸着剤の性質が大きなポイントとなる。開発の手始めとして、市場で販売されている吸着剤の内、炭酸ガスを分離するのに有利と思われる吸着剤を 11 種類選んだ。各々の吸着剤に対して、高炉ガスを構成する主要な 4 成分（炭酸ガス、一酸化炭素、窒素、水素）の各々のガスについて、吸着等温線を測定し、次の 2 つの Index を計算し、評価した。Index A は、PSA の吸着工程で吸着する炭酸ガス量と脱着工程で吸着剤に残存する炭酸ガス量の差で定義され、Working capacity と呼ばれる。Index B は、Index A と他のガス（窒素、一酸化炭素、水素）の吸着量の比で、吸着剤の選択性を示す指標である。表 1 に各吸着剤に対する Index の計算結果を示した。表 1 より明らかなように、吸着剤の中で、ゼオラム F-9HA が Index A, B ともに最も適している結果となった。

そこで、このゼオラム F-9HA を用いて、実験室スケールの PSA 試験を行なうこととした。

### 2.2 実験室スケールの PSA 試験

実験室スケールの PSA 試験装置を写真 1 に示した。吸着塔の内径は 40 mm であり、長さは 500 mm である。吸着塔内には、約 400 g の吸着剤を充填し、これに高炉ガスの模擬ガス（炭酸ガス、一酸化炭素、窒素および水素の純ガスを、22%、21%、54%、3% の割合で混合したガス）を供給し、分離試験を行なった。

実験室スケールの PSA 試験では、図 1 に示したように、吸着工程 (Adsorption)、洗浄工程 (Rinse)、脱着工程 (Desorption) の 3 つの工程でガスを分離した。吸着工程では、上記模擬ガスを所定の圧力で流通させて吸着させる。この

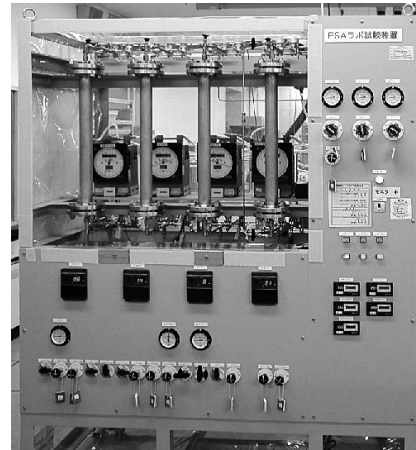


写真 1 実験室の PSA (圧力スイング吸着) 試験装置

Photo 1 Laboratory pressure swing adsorption (PSA) apparatus

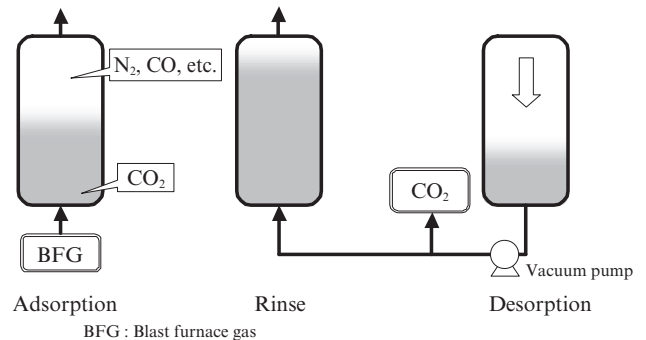


図 1 PSA (圧力スイング吸着) 分離プロセス

Fig. 1 Separation process with pressure swing adsorption (PSA)

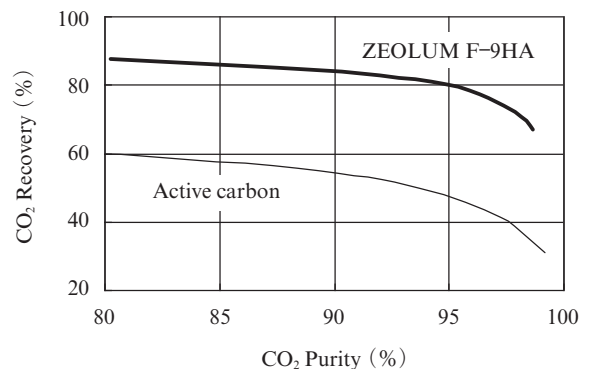


図 2 実験室の PSA (圧力スイング吸着) 装置での分離試験結果

Fig. 2 Results of separation test

段階では、吸着塔内の炭酸ガスは 70% 程度にしか濃縮されない。次の洗浄工程では、圧力を常圧に解放し、高純度の炭酸ガスを流通させる。これにより窒素などの不純物をパーズして、吸着塔内の炭酸ガスを高純度化させる。最後の脱着工程で、吸着塔内を減圧し、高純度の炭酸ガスを回収するとともに、一部を洗浄工程に利用する。

ここで鍵となるのが、吸着工程での圧力、洗浄工程での

洗浄時間、脱着工程での減圧度、および全工程の時間(以下、サイクルタイム)である。吸着圧力 200 kPa、脱着圧力 7 kPa、サイクルタイム 630 秒における実験室スケール PSA 装置でのガス分離試験結果を図 2 に示した。図 2 では、洗浄時間を変更することにより、炭酸ガス回収率および炭酸ガス純度の関係を調査している。なお、炭酸ガス回収率は回収炭酸ガス量を原料ガス中の炭酸ガス量で除した値で定義している。

炭酸ガス回収率 80%以上または炭酸ガス純度 90%以上が、プロジェクトの目標である。ゼオラム F-9HA を用いた実験室の PSA の結果は、いずれの場合においてもこの目標を達成していることが判る。

図 2 では、活性炭での分離試験結果を合わせて示しているが、ゼオラム F-9HA の方が、分離性能が良いことが判る。

実験室スケール PSA 試験の結果から、炭酸ガスが高純度で分離・回収できることが判った。

一方で、炭酸ガス回収コストは、約 4 000 円/t-CO<sub>2</sub>であると推定された。回収コストの目標は 2 000 円/t-CO<sub>2</sub>(経済産業省ガイドライン)である。そこで、この費用を削減するための検討を行なった。

### 2.3 炭酸ガス回収コストの低減検討

現状のサイクルタイム(630 秒)は、99.9%~99.999%といった高純度ガスを得るために長めに設定されていると推定される。今回の目的として、高純度の製品ガスは不必要である。そこで、サイクルタイムの短縮を検討した。図 3 にサイクルタイム 300~720 秒での分離結果を示した。サイクルタイムが 450~720 秒の場合、分離性能に違いがまったく認められない。一方、サイクルタイム 300 秒の場合は、他の結果に比べ、分離性能が僅かに低下している。図 3 では、炭酸ガス純度の最小目盛りが 1%と広げられており、分離性能の差がより強調される形となっており、300 秒での分離性能も、

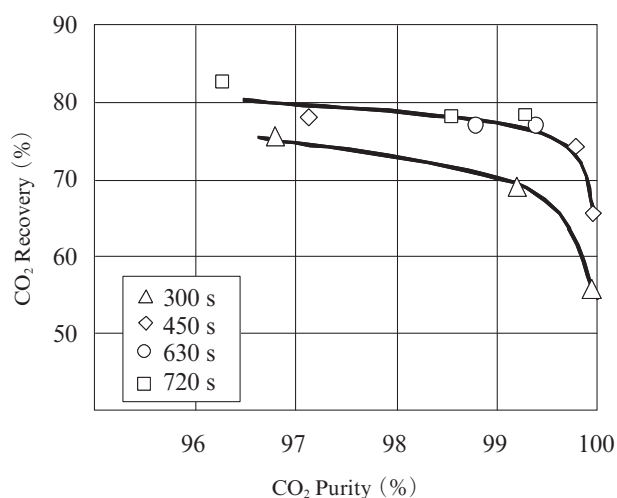


図 3 サイクルタイムの影響

Fig. 3 Effect of cycle time

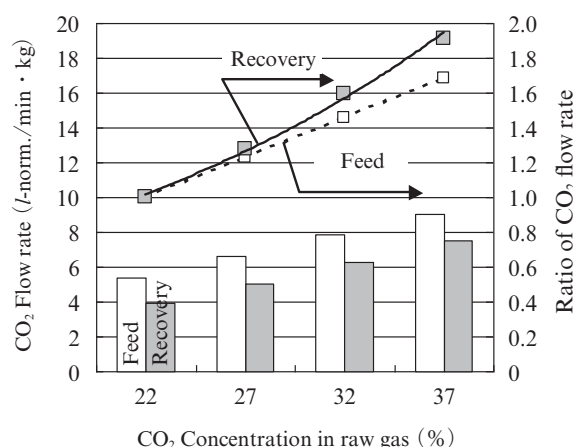


図 4 原料ガス中の炭酸ガス濃度の効果

Fig. 4 Effect of CO<sub>2</sub> concentration

他の結果と大きな差異はないと考えられる。一方、サイクルタイムが 630 秒から 300 秒に短縮されることにより、同じ設備で 2 倍以上のガスを分離できることとなる。その結果、他の影響がなければ、炭酸ガス回収量当りの建設費は半分以下に低減できることとなる。

ここまで、高炉ガス中の炭酸ガス濃度は 22%として試験を行ってきた。しかしながら、本技術が適用される 2050 年ころには、炭酸ガス濃度は上昇すると予測される。そこで炭酸ガス濃度の影響を調査した。図 4 に試験結果を示した。原料ガスの総供給量を一定にしているため、炭酸ガスの濃度が上昇すると炭酸ガスの供給量は増加する。これに伴って炭酸ガスの回収量も増加している。図 4 の右軸には、炭酸ガス濃度 22%の時に炭酸ガス供給量および回収量を 1 とした時の、各炭酸ガス濃度での炭酸ガス供給量および回収量を示している。たとえば、原料ガス中の炭酸ガス濃度が 32%の場合、炭酸ガスの供給量は 1.4 倍強となり、炭酸ガスの回収量は約 1.6 倍となる。原料ガス中の炭酸ガス濃度が 37%まで上昇した場合は、炭酸ガス回収量は約 2 倍にまで上昇することがわかる。

これらの結果を基に、炭酸ガスの回収コストを計算した結果、目標までかなり近づいてきたことが判明した。そこで、ベンチ・スケールプラントを建設し、さらなる検討を行なうこととした。

## 3. 「ASCOA-3」での検討

### 3.1 「ASCOA-3」の概要

大型装置がイメージできるベンチ・スケール装置として、3t/日の炭酸ガス回収能力を持つ「ASCOA-3 (Advanced Separation System by Carbon Oxides Adsorption 3 Tons/Day)」を西日本製鉄所(福山地区)内に建設した。「ASCOA-3」の外観を写真 2 に、フロー図を図 5 に示した。「ASCOA-3」に導入された実高炉ガスは、圧縮機で加圧された後、ガス



写真2 「ASCOA-3」 外観

Photo 2 Bird view of "ASCOA-3"

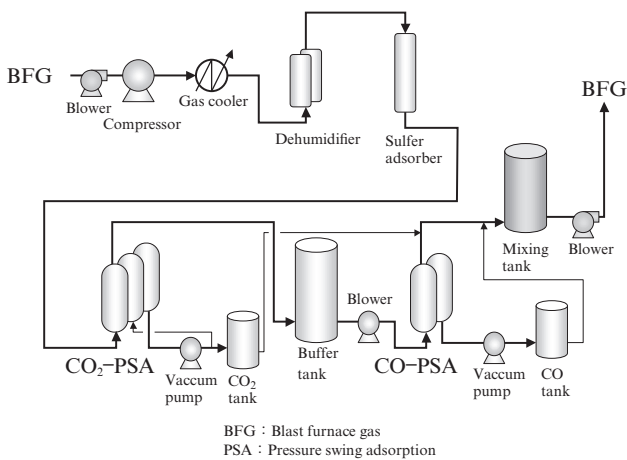


図5 「ASCOA-3」 概略フロー

Fig. 5 Flow diagram of "ASCOA-3"



写真3 「ASCOA-3」 吸着塔外観

Photo 3 Adsorption Towers of "ASCOA-3"

冷却機で冷却されて水分を低減し、さらにシリカゲルとアルミナゲルが充填された除湿機で露点 $-60^{\circ}\text{C}$ までガスを乾燥可能となっている。この乾燥ガスが、心臓部となる炭酸ガス吸着塔に導入される。炭酸ガス吸着塔(写真3)は、内径 $750\text{ mm}$ ×高さ $1200\text{ mm}$ が3塔で、それぞれが吸着、洗浄、脱着を各々が順繰りに繰り返す形式である。吸着工程お

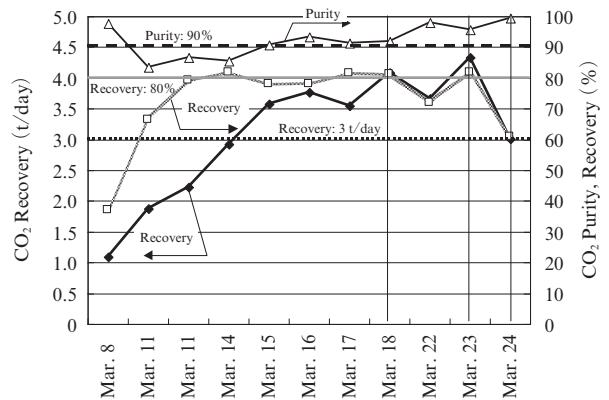


図6 「ASCOA-3」 総合試運転結果

Fig. 6 Test operation results of "ASCOA-3"

び洗浄工程のオフガス(吸着塔から排出されるガス)は、中間タンクに貯蔵され、可燃ガスを回収する目的で建設された一酸化炭素吸着塔に送られる。一方、脱着工程で回収された炭酸ガスは、炭酸ガスタンクにて、回収量、純度を測定する。分離されたガスは混合タンクで再度混合され、高炉ガス本管へ返送される。炭酸ガス吸着塔の内、1塔(A塔)には、写真3で見られるように測温抵抗体が11本組み込まれており、詳細な温度分布とそのスイング状況を把握できる構造となっている。

### 3.2 「ASCOA-3」の総合試運転状況

「ASCOA-3」は2011年2月に完成し、約1ヶ月間の試運転を行なった。試運転状況を図6に示した。炭酸ガス回収量、炭酸ガス回収率、炭酸ガス純度ともに順調に推移し、いずれも目標を達成し、「ASCOA-3」が十分な能力を持つ設備であることが実証された。

### 3.3 「ASCOA-3」での分離条件検討

PSAにおいては、変動費の多くの部分は電力によって占められている。特に、脱着工程において真空ポンプを使用する炭酸ガスPSAにおいては、真空ポンプの電力原単位が全体コストに影響する。そこで、「ASCOA-3」において、真空ポンプに電力計を設置し、種々の分離条件において、真空ポンプの電力原単位を調査した。結果を図7に示した。図7にはさまざまな条件での結果が含まれているが、炭酸ガス回収量が多い条件において、真空ポンプの原単位が下がることが明らかとなった。図7中で▲で示したプロットは吸着圧力が $50\text{ kPa}$ と低い条件ではあるが、この場合も炭酸ガス回収量を高くすることにより、真空ポンプ原単位が低く抑えられることが判る。吸着圧力を $50\text{ kPa}$ に下げた場合、原料ガスの昇圧装置として低消費電力のプロアーを用いることが可能となる。これによりコストをさらに押し下げることが可能と推定される。

ここまでの試験では高炉ガスをそのままの組成で用いて

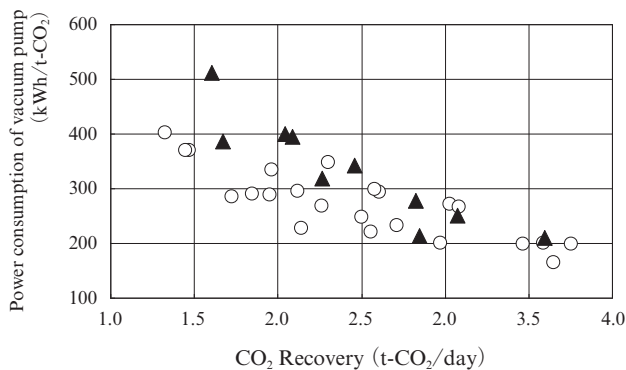


図7 真空ポンプの電力原単位

Fig. 7 Power consumption of vacuum pump

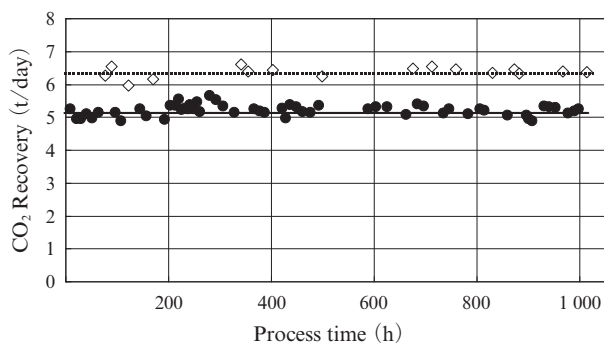


図9 吸着剤寿命試験

Fig. 9 Life time test

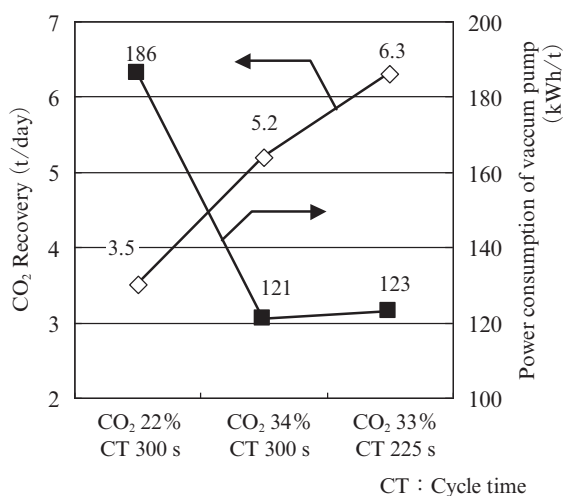


図8 炭酸ガス回収量と真空ポンプ電力原単位

Fig. 8 CO<sub>2</sub> Recovery and power consumption

きた。既述のように、高炉ガス中の炭酸ガス濃度は将来的に高まることと推定される。そこで、回収した炭酸ガスを原料高炉ガスに循環・混合して、炭酸ガス濃度を33~35%に高めた高炉ガスによる分離試験を行なった。結果を図8に示した。炭酸ガス濃度が33%まで増加すると、炭酸ガス回収量は5.2 t/日まで増加し、真空ポンプの電力原単位は従来の180 kWh/t-CO<sub>2</sub>から120 kWh/t-CO<sub>2</sub>まで大きく低下した。ここでサイクルタイムを225秒まで短縮すると、真空ポンプの電力原単位はほぼ同じであるが、炭酸ガス回収量が6.3 t/日にまで増加することが明らかとなった。

### 3.4 「ASCOA-3」最適条件での寿命試験

「ASCOA-3」では、原料である高炉ガスの露点を-60℃まで除湿している。これは使用しているゼオライト吸着剤が水に弱い性質を持つためである。事前の実験室での試験で、原料ガス露点が0℃以下であれば、24時間程度の短時間では吸着剤の性能が劣化しないことが明らかとなっていた。そこで、「ASCOA-3」にて原料ガス露点を-30℃まで上昇させ、1000時間の寿命試験を行なった。この時の条件としては、

高炉ガス中の炭酸ガス濃度を33~35%に調整し、吸着圧力は50 kPaで固定し、サイクルタイムは300秒(5 t/日条件)と225秒(6 t/日条件)の2条件を交互に実施した。結果を図9に示した。この図より明らかなように、炭酸ガス回収量は、両条件共に安定しており、1000時間の寿命試験を達成できた。

## 4. 実機イメージの構築

### 4.1 吸着塔の設計

「ASCOA-3」で得られた結果から、実機イメージを構築することとした。3.1節で述べたように「ASCOA-3」には、吸着塔内の温度分布を計測する測温抵抗体が多く設置されている。これらの測温抵抗体の内、水平方向の温度は、図10に示したようにほぼ一致していることが明らかとなっている。吸着塔内の温度は、炭酸ガスの吸着・脱着の挙動を示している。水平方向の温度が同じということは、水平面においては、炭酸ガスの吸着・脱着の挙動が同じであることを示している。すなわち、吸着塔を水平方向に大きくスケールアップしても、同一の炭酸ガス吸着・脱着挙動を示し、性能が一定に保たれることを意味している。そこで、実機吸着

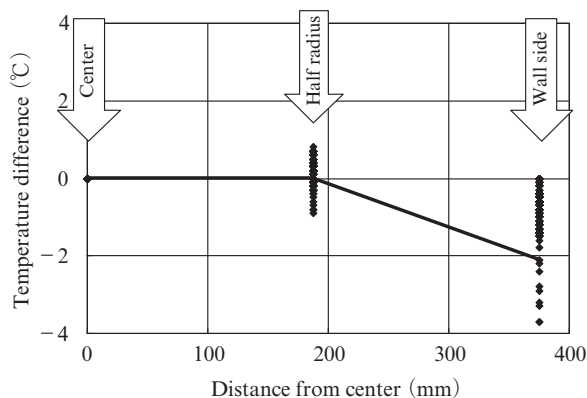


図10 温度スイング状況

Fig. 10 Temperature difference

