

(解説)



サステナブル社会の実現を支える吸着分離・触媒反応技術

藤浦貴保*¹ (博士(工学))

Adsorptive Separation and Catalytic Reaction: Indispensable Technologies for Sustainable Society

Dr. Takayasu FUJIURA

要旨

当社では、1980年代より吸着分離技術および触媒反応技術を練磨し、製鉄・化学工業における特長あるガス分離プロセスの実用化、火力発電所における環境保全などを通じて「グリーン社会への貢献」および「安全・安心なまちづくり・ものづくりへの貢献」を続けてきた。近年、カーボンニュートラルやサーキュラーエコノミーへの動きが加速する中、これまで捨てられていた資源を有効に利用し、環境負荷のより少ない持続可能な社会を実現する上で、「物質を高度に分離する」「物質を価値あるものに変換する」ための両技術はいっそう重要になるものと考えられる。本稿では、両技術への取り組みの変遷を適用例を挙げながら紹介し、将来に向けた展望に触れる。

Abstract

Since the 1980s, Kobe Steel has been refining adsorption separation technology and catalytic reaction technology and has continued to contribute to a "Green society" and "the creation of safe and secure communities and manufacturing" through the practical application of distinctive gas separation processes in the steel and chemical industries, as well as environmental conservation in thermal power plants. In recent years, as movements towards carbon neutrality and a circular economy have accelerated, it is believed that these technologies, which involve highly separating substances" and "transforming substances into valuable entities, will become even more important in realizing a sustainable society with a reduced environmental burden while effectively utilizing previously discarded resources. This article introduces the evolution of both technologies and provides examples of their applications while discussing prospects for the future.

検索用キーワード

ガス分離, 圧カスイング吸着, PSA, CO吸着剤, 脱硝触媒, 寿命予測, 火力発電, CCU, 水電解, 水素製造

まえがき = 各種の工業プロセスや環境浄化プロセスにおいて、多くの成分からなる気体や液体から目的物質を分離し、除去、精製、濃縮、回収などを行うことは必須の操作であり、この操作には吸着剤を利用した吸着分離法が幅広く用いられている。また、化合物の合成（ないし分解）では、効率的に物質変換を行うため、ほとんどの場合で化学反応の活性化エネルギーを低下させ反応速度を速める触媒が用いられる。すなわち、吸着分離、触媒反応とも、各種プロセスの根幹を成す汎用的な技術として幅広く産業や社会で利用されている。

当社グループは、エンジニアリング事業において古くからガス分離装置・プラント事業を手掛ける中で、吸着分離方式のガス精製プロセスの開発・実用化に取り組み、精製ガスの純度や回収率に優れるプロセスとして各種工業用途に採用いただいている。また、化学プラントの設計・建設事業を通じて触媒反応技術に関する知見も豊富に蓄積し、エンジニアリング分野のみならず、高度な環境保全やプロセス機器開発など他領域への応用を進めている。これらの取り組みにおいて、吸着剤や触媒の基礎評価はもとより、ラボ試験やシミュレーションによるプロセス最適化、プラントシステムの設計・制御など、多

岐にわたる技術・ノウハウを要素基盤として構築し、当社ならではの新たな製品・プロセスの開発に活用している。

現行の製品・プロセスに加え、将来のカーボンニュートラル達成に向けた温暖化ガスの発生・拡散抑制やエネルギー転換、環境保全などの領域においても吸着分離技術および触媒反応技術がますます重要となることは論をまたない。当社グループにおいても両技術をいっそう競争力あるコア技術として高度化し、社会に役立つ製品・プロセスを提供し続けることが、マテリアリティとして標ぼうする「グリーン社会への貢献」および「安全・安心なまちづくり・ものづくりへの貢献」において不可欠である。本稿では、当社グループにおける両技術への取り組みの変遷をその応用製品・プロセスとともに紹介し、将来に向けた展望を述べる。

1. ガス分離・精製プロセス

当社が吸着分離技術に注力し始めたのは1980年代にさかのぼる。当時、加古川製鉄所では、転炉底吹きガスとしてアルゴン (Ar) ガスを用いていたが、Arガス価格が高く、コスト低減が課題となっていた。そこで、転

*¹ 技術開発本部 機械研究所

炉副生ガス（LDG）中に多量に存在する安価な一酸化炭素（以下、CO）を高純度化して使用すべく、湿式法（気-液吸収）によりCOを分離回収する「COSORBプロセス」を技術導入し、1985年にプラント運転を開始した¹⁾。その後、同プロセスの薬液成分を応用してCOを選択吸着する独自組成の吸着剤（以下、CO吸着剤）を関西熱化学（株）と共同で開発した。そして同吸着剤を用いた乾式法（気-固吸着）によりCOを高度分離・精製する「CO-PSAプロセス」を1989年に完成させ、加古川製鉄所にプラントを建設したのが、吸着分離をコアとしたプロセスプラント事業の始まりである²⁾。

1990年代以降は、CO-PSAプラント事業を継続しつつ、吸着分離に関する試験評価インフラや解析技術の拡充を図り、環境浄化用途や産業分野向けの新たなプロセスの開発に取り組んだ。とくに、2000年代後半からは、将来の水素社会の到来を見据えた水素精製プロセスや、石油化学工業においてエチレンなどの化合物を有効利用するためのオレフィンPSAなど、環境負荷低減や持続可能社会の実現に貢献する吸着分離プロセスの開発・実用化を進めている。

1.1 CO-PSAプロセス

上述の通り、本法は独自組成のCO吸着剤を用いてCOを高度に分離精製するプロセスである。本プロセスの基本フローシートを図1に示す³⁾。吸脱着の方式は圧力スイング法（Pressure Swing Adsorption；PSA）であり、CO吸着剤が充填された四つの吸着塔で昇圧→吸着→減圧→洗浄→脱着の操作を切り替えながら運転することで、純度99%以上のCOを80%以上という高い回収

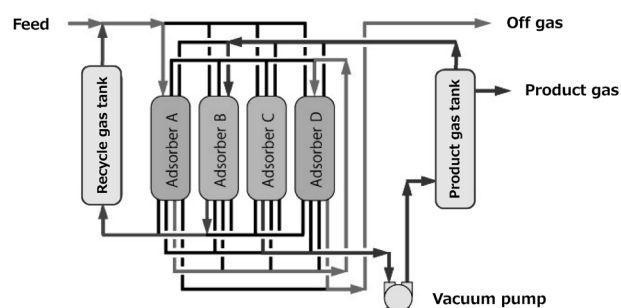


図1 PSAプロセスの基本フローシート
Fig.1 Process flow sheet of pressure swing adsorption



図2 加古川製鉄所に建設された当社商用第一号のCO-PSAプラント
Fig.2 Commercial CO-PSA plant installed in KOBE STEEL Kakogawa works

率で連続的に得ることができる⁴⁾。CO回収・精製の多くは深冷分離法や湿式吸収法で行われているのに対し、本法は業界唯一の乾式によるCO精製プロセスであり、乾式であるが故、比較的設備が簡単で操業・管理が容易であることも大きな特長である。図2に、1989年に転炉副生ガスからのCO精製用として加古川製鉄所に建設した商用1号機のプラント外観を示す。1990年代以降、加古川製鉄所での増設や、化成品製造プロセス中のCOガス分離精製用など、累計で8件のプラントを納入し、各設備とも順調に運転を継続している。現在は（株）コベルコE&Mが事業所管して設計・製作・建設を行い、2019年、2023年にもプラントを建設している。

1.2 プロセスを支える要素・基盤技術

吸着分離技術を利用したガス精製プロセスの開発・設計では、吸着剤の基本性能を正確に評価する技術はもとより、その性能を引き出す吸着操作を適正化するプロセス評価技術、さらに想定要件（原ガス組成・ガス量、製品ガスに求められる純度、スループットなど）に適うプラントとして実機化するプロセス設計技術が不可欠である。

当社では、吸着剤性能評価や小スケールのプロセス評価を行う要素技術および試験評価インフラを備え、プロセス開発に役立てている。以下、上述したCO吸着剤およびCO-PSAを例に、性能評価および基本プロセス設計の実際を述べる。

CO吸着剤の外観を図3に示す。同剤は、CO吸着に適した細孔構造を有する多孔質アルミナ担体の表面に銅化合物（CuCl）を担持した組成であり、Cu⁺とCOが錯体を形成することでCOを選択的に捕捉する化学吸着剤の一種である。図4には、ゼオライトなどの物理吸着剤と比較した吸着機構の模式図を、図5には吸着物性測定装置にて実測評価したCO吸着剤の特性を示す⁵⁾。CO吸着剤は、PSAの実用操作圧の範囲において、ゼオライトなどの物理吸着剤に比較し3倍以上のCO吸着容量を有する。また、一般に物理吸着剤は選択吸着性に乏しくCO以外の物質も共吸着するのに対し、CO吸着剤はN₂やCO₂の共存下でもCOに対して高い選択吸着性を示す。

吸着剤の性能を把握した上で、プラントの設計諸元を決定するためのプロセス設計を行う。当社では、汎用的な単塔式の吸着装置のみならず、図6に示す4塔式のラボスケールPSA試験装置を活用し、シミュレーション

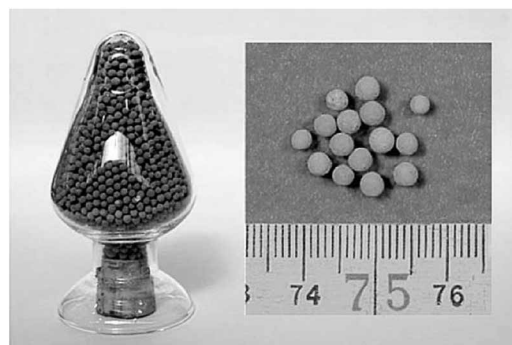


図3 独自開発のCO吸着剤
Fig.3 Original CO adsorbent

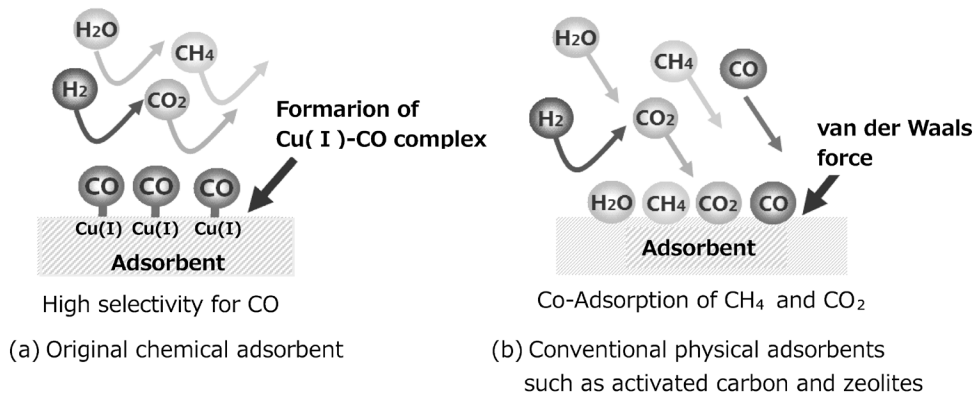


図 4 CO に対する吸着機構の模式図
Fig.4 Illustrative scheme of adsorption mechanism for CO

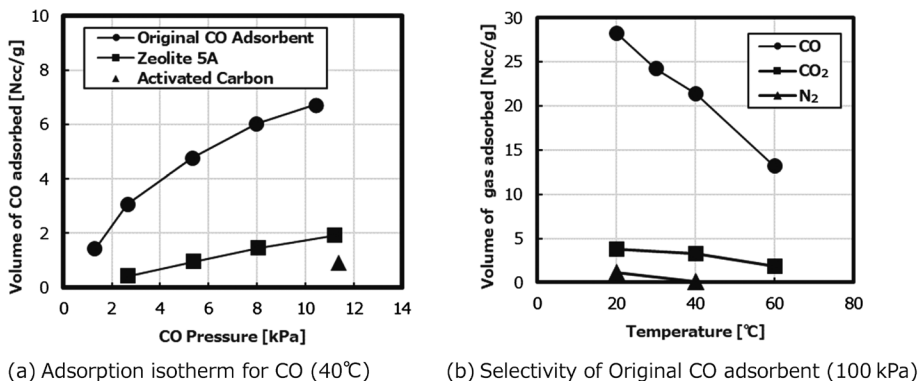


図 5 CO 吸着剤の代表特性
Fig.5 Adsorption characteristics of original CO adsorbent

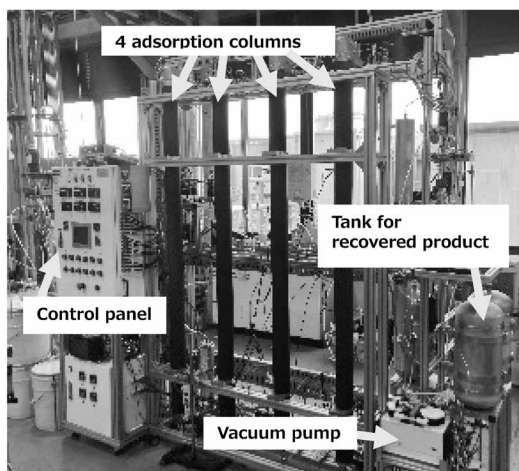


図 6 4 塔式 PSA 試験評価装置
Fig.6 4-column PSA test apparatus

も併用して PSA プロセス特有の設計技術・運転ノウハウを蓄積している。すなわち、実機に即した昇圧→吸着→減圧→洗浄→脱着のサイクル試験を通じて吸着塔のサイジングや運転条件を最適化し、吸着後の系内に滞留する CO 以外の微量成分を効率的に排除するなど、当装置による試験・実証が全体プロセスの構築に大きな役割を果たし、元来トレードオフの関係にある製品ガスの高純度化と高回収率の両立を実現している。また、連続運転評価から吸着剤容量の経時変化を把握し設計に織り込むなど、当装置から得られるデータやノウハウがプロセスの長期信頼性担保にもつながっている。

1.3 新たな用途展開

1.3.1 水素精製 PSA システム

2000 年代には、将来の水素社会の到来を見据え、CO 吸着剤を応用した燃料電池用水素向けの水素精製 PSA システム (H₂-PSA) の開発に取り組んだ^{5)~7)}。石油由来の改質反応ガスから燃料電池用水素を精製する場合、電池の被毒成分である不純物 CO を高度に分離除去する必要がある。CO 吸着剤は H₂ 雰囲気下でも CO に対する高い吸着選択性があり、いったん捕捉した CO の拡散も極めて低い。このため、水素供給設備の DSS (Daily Start & Stop; 日間起動停止) 運転において、起動後のガス組成安定化のためのアイドリングが不要であり、運転開始直後から ISO 規格 (CO 濃度 ≤ 0.2 ppm) を満たす水素の供給が可能である。また、汎用的な吸着剤を用いる PSA と比べ吸着剤量を減らせることで吸着塔をコンパクト化でき、高い水素回収率が得られることも特長である。当 PSA システムは、今後本格普及が想定される燃料電池向けや、CCU (Carbon Capture and Utilization) プロセスにおける CO₂ の水素還元など、水素が必要となる機器・プロセスへの用途展開を見込んでいる。

1.3.2 オレフィン PSA プロセス

CO 吸着剤は、プラスチックや樹脂の原料となる低級オレフィン類 (二重結合を有するエチレン、プロピレンなど) も選択的に吸着できる^{8), 9)}。当社と (株) コベルコ E&M は、CO-PSA プロセスの技術知見・ノウハウを基に、石油化学プラントの各種反応オフガス中の残留オレフィンを高純度・高効率 (純度 99% 以上、回収率

80%以上)で回収可能なオレフィンPSAプロセスを開発した。従来燃焼処理されていた混合ガスから付加価値の高い高純度オレフィンを回収でき、環境負荷の低減にも大きく貢献できる。また、FT反応によるオレフィン合成など、将来のCCU関連プロセスでの活用も期待できる。

2. 触媒寿命予測技術

触媒反応技術に関しては、1970年代以降の化学プラントEPC事業にて触媒反応プロセスが含まれる案件を多数手掛け、一部はお客様と共同での工業化も行う中で多くの知見を蓄積してきた。その後プラントエンジニアリング事業は縮小したものの、触媒反応に関する要素・基盤技術を主に技術開発本部で担保しつつ、火力発電所における環境保全技術や、新たな水電解プロセス機器の開発など、エンジニアリング事業以外の領域に应用の幅を広げている。

2.1 神戸発電所における高度脱硝・触媒寿命予測

当社の神戸発電所では、大気汚染防止の取り組みとして世界最高レベルの排ガス処理システムを稼働させている^{10),11)}。石炭燃焼ガスに含まれる窒素酸化物(NO_x)は、脱硝触媒を充填した排煙脱硝装置において、外部から供給するアンモニア(NH₃)と触媒上で高温反応させ、無害なN₂とH₂Oに変換する(選択的接触還元法; Selective Catalytic Reduction)。図7に脱硝工程を含む火力発電所の排ガス処理フローを示す。脱硝性能や触媒の劣化進行度は、発電に使用する原料石炭の性状変動をはじめ当発電所固有の操業諸条件に左右される。そこで、当社では脱硝触媒の性能や劣化特性を評価する独自

技術を開発して高精度の触媒寿命予測を可能とし、安定した高度脱硝運転を継続している。

2.2 プロセスを支える要素・基盤技術

触媒反応の評価やプロセス設計は、吸着分離の場合と同様、触媒の基本性能・特性を評価した上で、ラボスケールでの反応プロセス評価、さらにスケールアップでの性能検証を経て実機設計というステップが必須となる。表1に、当社が保有する触媒反応関連の評価技術および試験インフラを示す。上述した脱硝触媒の性能評価用試験装置に加え、ペンシルスケール(数グラムの触媒使用量)にて高温高圧下における各種反応を評価する試験装置や、触媒を用いた電解プロセスの効率を評価する試験装置などを揃え、触媒性能把握やプロセスの基本設計に活用している。

図8に、脱硝触媒評価装置の外観を示す。当装置は、

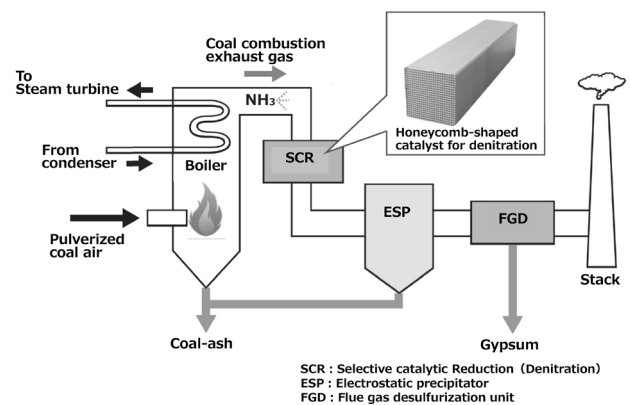


図7 神戸発電所の排ガス処理フロー

Fig.7 Process flow of exhaust gas treatment in Kobe Power Plant

表1 当社が保有する触媒反応関連の評価技術および試験インフラ

Table 1 Evaluation technologies and testing apparatus on catalyst reaction owned by Kobe Steel

Category	Evaluation/Analysis	Apparatus	Application
Catalytic reaction analysis	-Evaluation of low-concentration DeNO _x reaction -Modelling of catalyst lifetime Prediction	-Lab-scale test equipment for selective catalytic reduction -4-column PSA test apparatus	DeNO _x for powerplants and industries •Analysis on effect of types of coal •Catalyst performance
	-Evaluation of conversion and synthetic Reaction - CO ₂ conversion - Hydrogen generation	-high temperature/high pressure catalyst test equipment	CCU (Carbon capture & Utilization) •Methanation •Reverse water gas shift reaction
Electrochemical reaction analysis	-Evaluation of electrolysis process efficiency - I-V characteristic - I-R characteristic	-Electrolytic process evaluation equipment	Water electrolysis process •PEM (Polymer electrolyte membrane) electrolysis •AEM (Anion exchange membrane) electrolysis

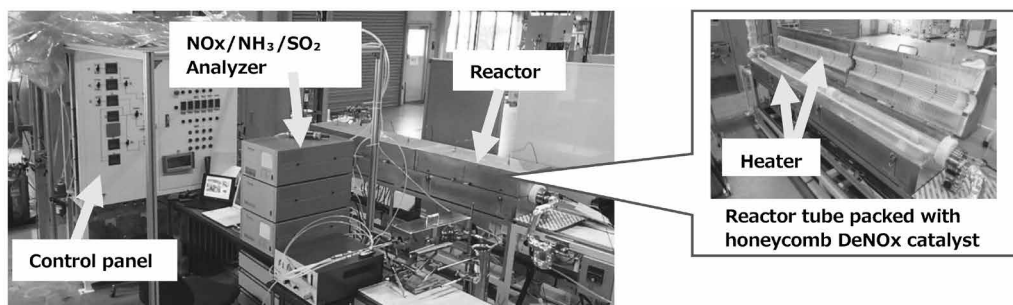


図8 脱硝触媒反応評価装置

Fig.8 Test apparatus for DeNO_x catalyst reaction

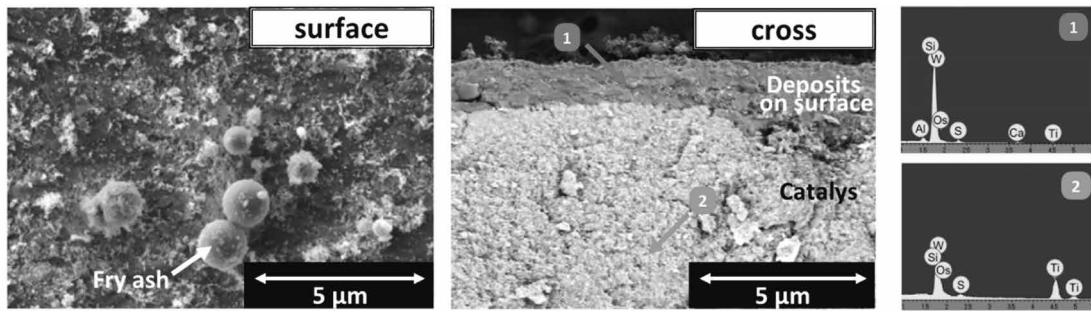


図9 使用した脱硝触媒表面のSEM観察およびEDX分析例
 Fig.9 Example of SEM images and EDX analysis on surface of degraded DeNOx catalyst

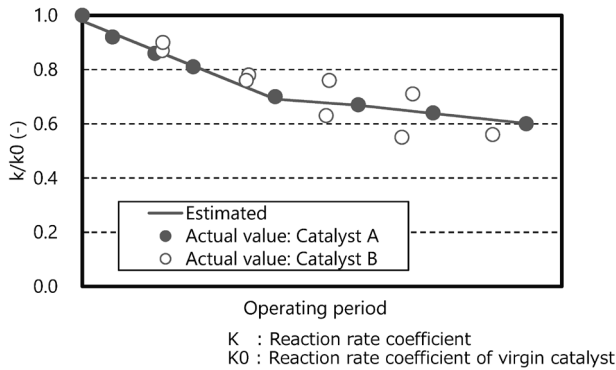


図10 脱硝触媒の使用期間に伴う反応速度定数の変化
 Fig.10 Change of reaction rate coefficient of DeNOx catalyst with operating period

ハニカム型触媒の評価に特化した当社オリジナルの試験装置であり、実際の脱硝触媒と同じ全長の試料を装填した評価が可能である。また、高精度のガス分析装置を設けることで当社特有の極低NOx濃度域における触媒性能を評価でき、実機操業条件の適正化に役立っている。

触媒反応プロセスの多くは高温条件であることや、実際のプロセスガスには触媒を劣化（反応活性を低下）させる被毒成分が含まれる場合も多いことなどから、触媒評価においてはプロセスに供した触媒の分光分析や表面観察により性状変化を把握し、劣化要因を解析・特定することも極めて重要となる。図9に、火力発電所の排煙脱硝装置にて一定期間使用し性能低下した脱硝触媒のSEM観察およびEDX分析例を示す¹²⁾。触媒表面は石炭燃焼ガス由来のSiO₂を主成分とする付着物で被膜状に覆われている。性能低下の主要因がこの被膜による触媒表面から内部へのガス拡散の障害であるものと特定し、継時的な付着物堆積の進行と性能低下の関係から性能予測モデルを構築した。図10に、触媒の使用期間（時間数は不記載）に対する反応速度定数変化の予測値と実測値を示す¹²⁾。予測値は実測値とよく一致しており、このモデルから触媒の寿命（性能下限に至る使用年数）を予測することができる。当社の神戸発電所ではこれを実適用して適切な触媒交換時期を決定し、脱硝装置の安定稼働と操業コスト低減の両立を実現している。

3. 将来に向けた展望

カーボンニュートラル（CN）やサーキュラーエコノミー（CE）の動きが加速する中、吸着分離技術や触媒反応技術の重要性が今後ますます高まることは間違いな

い。

当社においても、これまでに重ねた実績や両技術の要素・基盤を応用し、CNやCEに貢献しうる当社ならではの製品・プロセスの創出や用途展開を目指している。なかでも、国内外で技術開発が進むCCUでは、CO₂の還元によるC1化合物（CO、メタン、メタノール）やオレフィンの合成プロセスにおいて、目的成分を効率よく分離回収することが全体効率や経済性を左右する重要な要素であり、回収ガスの高純度と高取率を特長とする当社PSAの適用が広がることが期待される。また、水素インフラ関連では、(株)神鋼環境ソリューションが1990年代に商品化し水電解水素製造装置として国内トップの実績を有する「HHOG（High-purity Hydrogen Oxygen Generator）」について、触媒反応評価技術などを活かしながら水素製造効率の向上や大容量化に取り組んでおり、ニーズが顕在化している再生可能エネルギーを利用した水電解による「グリーン水素」の普及に努めようとしている^{13)~15)}。

上述の例に限らず、これまで培った吸着分離および触媒反応の技術基盤を今後いっそう強化しながら、CNやCEの進展に伴う需要拡大をビジネスチャンスとして捕捉していく。

むすび=当社グループは、1980年代から吸着分離技術および触媒反応技術をコアとした製品・プロセスを開発・実用化してきた。事業再編も含めた様々な変遷もありつつ、現在に至るまで多くのお客様にご評価いただける製品・プロセスを生み出してきた取り組みの一端を本稿にてご理解いただければ幸いです。

われわれの日々の生活が地球規模でのCO₂排出削減や資源循環の動きと不可分になる中、両技術はこれらにまつわる課題を解決し、安全・安心で持続可能な社会の実現にいっそう資するものでなければならない。今後も両技術を深耕しながら、将来にわたって時代の要請に応える製品・事業の創出を目指す。

参考文献

- 1) 小堺和泉ほか. R&D神戸製鋼技報. 1986, Vol.36, No.2 (1986), p.61-64.
- 2) 青方 卓ほか. R&D神戸製鋼技報. 1989, Vol.39, No.3 (1989), p.45-48.
- 3) コベルコE&M ホームページ.
<https://www.kobelco-em.jp/product/plant/copsa.html>
 (参照: 2023-06-09).

- 4) 清水邦彦ほか. 新訂三版 最新吸着技術便覧. エヌ・ティー・エス, (2020), p.107-112.
- 5) 神戸製鋼所 ホームページ.
https://www.kobelco.co.jp/products/hydrogen_station/related_technologies/psa/index.html (参照: 2023-06-09).
- 6) 半谷広史ほか. 化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集. Vol.48th (2016), p.E204.
- 7) 半谷広史ほか. 日本機械学会九州支部講演論文集. 2017, Vol.70th, p.53-54.
- 8) 松岡 亮ほか. 日本エネルギー学会大会講演要旨集. 2010, Vol.19, p.334-335.
- 9) 松岡 亮ほか. 化学工学会年会研究発表講演要旨集. 2011, Vol.76th, p.F118.
- 10) 青方 卓ほか. R&D神戸製鋼技報. 1997, Vol.47, No.3, p.9-12.
- 11) 木田 真ほか. R&D神戸製鋼技報. 2003, Vol.53, No.2, p.2-7.
- 12) 岡 高憲. 日本機械学会関西支部第19回秋季技術交流フォーラム エネルギー技術懇話会資料. (2018)
- 13) 中尾末貴ほか. 神鋼環境ソリューション技報. 2016, Vol.13, No.1, p.35-42.
- 14) 石井 豊ほか. 神鋼環境ソリューション技報. 2018, Vol.15, No.1, p.2-9.
- 15) 石井 豊ほか. R&D神戸製鋼技報. 2020, Vol.70, No.1, p.13-19.