

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4087060号
(P4087060)

(45) 発行日 平成20年5月14日(2008.5.14)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 53/02 (2006.01)

B O 1 D 53/02 Z

B O 1 J 20/18 (2006.01)

B O 1 J 20/18 Z

C O 1 B 39/22 (2006.01)

C O 1 B 39/22

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-535440 (P2000-535440)
 (86) (22) 出願日 平成11年3月4日(1999.3.4)
 (65) 公表番号 特表2002-505942 (P2002-505942A)
 (43) 公表日 平成14年2月26日(2002.2.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR1999/000497
 (87) 国際公開番号 WO1999/046031
 (87) 国際公開日 平成11年9月16日(1999.9.16)
 審査請求日 平成15年7月25日(2003.7.25)
 審判番号 不服2005-3860 (P2005-3860/J1)
 審判請求日 平成17年3月4日(2005.3.4)
 (31) 優先権主張番号 98/02819
 (32) 優先日 平成10年3月9日(1998.3.9)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 500092608
 スサ・エス・アー
 フランス国、エフー92800・ピュトー
 、クール・ミシュレー、4/8
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100103920
 弁理士 大崎 勝真
 (74) 代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明
 (72) 発明者 プレ、ドミニク
 フランス国、エフー64140・ロン、ア
 レ・ドユ・マルタン・ベシユール、3
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライト吸着剤を使用して気体流から炭酸ガスを除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

CO₂で汚染された気体流、好ましくは空気から炭酸ガスを除去する方法であって、浄化すべき気体流を吸着ゾーンで少なくとも1種類の吸着剤に接触させる段階から成り、前記吸着剤が本質的に、1～1.15のSi/Al比を有しており、ナトリウムイオンの数と四面体位置のアルミニウム原子の数の比として表される交換率98%以上のナトリウムで交換され、残りの交換容量がカリウムイオンで占められ、結合剤で凝集され、吸着剤の残留不活性結合剤が20重量%以下であるNaLSX型のゼオライトから成ることを特徴とする方法。

【請求項 2】

凝集したゼオライト組成物中の残留不活性結合剤の割合が5重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

圧力変調による吸着(PSA)、好ましくは圧力及び温度の変調による吸着(PTSA)によって実施することを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

ゼオライトXのSi/Al比が1であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

吸着圧力が1～10バールの範囲であり、脱着圧力が0.1～2バールの範囲であるこ

10

20

とを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

(a) 1 種または複数の汚染物質を吸着によって確実に分離する吸着剤床を含む吸着ゾーンに汚染気体流を通す段階と；
 (b) 吸着ゾーンの入口から CO_2 を回収するために、前記吸着ゾーンで圧力勾配を成立させ圧力を次第に降下させることによって吸着 CO_2 を脱着する段階と；
 (c) 吸着ゾーンの出口から清浄気体流を導入することによって前記吸着ゾーンの圧力を再び上昇させる段階を含んでなる処理サイクルを使用することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

吸着剤を 100 ～ 120 の範囲の温度で再生することを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

浄化すべき気体流を吸着ゾーンで、好ましくはアルミナを主成分とする少なくとも 1 種類の乾燥剤及び少なくとも 1 種類の吸着剤に接触させることを特徴とする、 CO_2 及び H_2O で汚染された空気の浄化方法であって、前記吸着剤が、1 ～ 1.15 の Si/Al 比を有しており、ナトリウムイオンの数と四面体位置のアルミニウム原子の数の比として表される交換率 98% 以上のナトリウムで交換され、残りの交換容量がカリウムイオンで占められ、結合剤で凝集され、残留不活性結合剤の割合が 20 重量% 以下であることを特徴とする NaLSX 型のゼオライトから本質的に成ることを特徴とする方法。

【請求項 9】

(a) 乾燥剤床と請求項 1 に記載の吸着剤床とを含む吸着ゾーンに汚染気体流を通す段階と；
 (b) 吸着ゾーンの入口から CO_2 を回収するために、前記吸着ゾーンで圧力勾配を成立させ圧力を次第に降下させることによって吸着 CO_2 を脱着する段階と；
 (c) 脱着ゾーンの出口から清浄気体流を導入することによって前記吸着ゾーンの圧力を再び上昇させる段階とを含んでなる処理サイクルを使用することを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、炭酸ガスで汚染された気体流の浄化、特に N_2/O_2 分離段階に先立つ空気の浄化に関する。

【0002】

(従来の技術)

純粋な気体、特に N_2 及び O_2 を大気から生産することは大規模で行われている工業的処理であり、極低温法または吸着法が使用されている。吸着法は、圧力変調による吸着 (PSA) の原理、温度変調による吸着 (TSA) の原理もしくは双方の変調による吸着 (PTSA) の原理などに基づく。更に、工業的処理から生じる多くの気体は大量の炭酸ガスを含有するので、通常は浄化されるのが望ましい。

【0003】

空気から N_2 または O_2 を生産するためには、本来の分離段階に先立って浄化を行う必要がある。何故なら、原料空気中に存在する水または炭酸ガスは、極低温法を使用する場合には処理がこれらの不純物の凝固点よりもはるかに低い温度で実施されるので装置を閉塞するからである。吸着法を使用する場合には水及び炭酸ガスが窒素よりも強力に吸着されるので、長い期間の経過後には吸着剤が被毒し最終的にはその使用寿命が短縮される。

【0004】

これらの方法では、炭酸ガスを除去するためにフォージャサイト (faujasite) 型のゼオライト (13X , 1.2 よりも大きい Si/Al 比をもつ) が常用されており、水は、通常は分子ふるい床の上流に配置されたアルミナ床で分離 (trapping) さ

10

20

30

40

50

れる。再生はP S T A型で行う。即ち、約150 までの若干の温度上昇と圧力低下とを併用する。これらの手段によって、酸素に類似の吸着挙動をもつアルゴンを約1容量%の量で含む以外はN₂とO₂とだけから構成される気体が分子ふるい床に到着する。

【0005】

ゼオライトXがシリカゲルまたは活性炭よりも優れた炭酸ガスの吸着剤であることは以前から知られていた(米国特許第2,882,244号)。該特許はまた、種々の吸着質に対する選択性が温度及び圧力に伴って変化することを教示している。

【0006】

米国特許第3,885,927号(27.05.75)は、90%以上の交換率でバリウムで交換されたゼオライトXによるCO₂の吸着を教示している。これらの条件下で気体のCO₂含量は1000ppm以下であり、温度は-40 ~ 50 の範囲でよい。

【0007】

欧州特許出願No.88107209.4(05.05.88)は、ストロンチウムで交換されたゼオライトXも浄化に有効であることを教示している。

【0008】

ゼオライトの交換可能なカチオンの数がCO₂の吸着に与える影響は、Barreraらの論文“Molecular Sieves”(Soc.Chim.Ind.,London,1968),p233及びCoughlanらの論文“J.C.S.Faraday”,1,1975,71,1809で検討されている。これらの論文は、ゼオライトのCO₂吸着能力は、Si/Al比が極限值1.2まで減少するに伴って増加することを示す。それ以下の範囲に関する試験はない。

【0009】

1.25に近いSi/Al比を有している常用のゼオライトXは極めて高度にCO₂選択性であり、温度が低いほどより高度に選択性である。室温に近い温度では、はるかに高いモル比で存在する窒素と競合するのでその効率が著しく低下する。環境空気(CO₂は~300/400vpm)中のN₂/CO₂比は約3,000である。従って、大量の吸着熱が発生してかなりの温度上昇(数十)が生じることもあるので、吸着による温度上昇を防止するために炭酸ガス除去には冷却システムを配備するのが必須であると一般には考えられている。

【0010】

米国特許第5,531,808号(02.07.96)は、1.15未満のSi/Al比を有するX型ゼオライトを使用してCO₂を極めて有効に吸着できるという教示を開示している。“標準”ゼオライトXに比した利点は、該ゼオライトが50 までは窒素に比べてCO₂に対して高い選択性を維持するという能力を有しているので炭酸ガス除去段階で冷却装置による温度低下が不要なことである。

【0011】

ゼオライトNaLSXのCO₂吸着能力はナトリウム交換率の上昇に伴って増加することが観察される。しかしながらまた、約90%の交換率に到達すると能力増加の平坦域が出現し、95%以上まで交換率を上昇させることには全く利点はないことが明らかである。この観察はCO₂分圧が比較的高い場合に限って得られることも最近になって判明した。ナトリウム交換率(ナトリウムイオンと正四面体位置のアルミニウム原子とのモル比として定義される、残りはカリウムである)が少なくとも98%であるようなゼオライトLSXを使用して約2ミリバールという低いCO₂分圧の炭酸ガス除去処理を行うとき、極めて顕著な能力増加が得られる。

【0012】

(発明の開示)

従って、本発明は、気体流、特に空気から炭酸ガスを除去する方法に関する。方法は、気体流をNaLSX型のゼオライト吸着剤に接触させる段階から成り、吸着剤は、1~1.15のSi/Al比を有しており、ナトリウム交換率が少なくとも98%であり、残りの交換容量がカリウムイオンで占められ、結合剤で凝集され、吸着剤の残留不活性結合剤が

10

20

30

40

50

20重量%未満、好ましくは5重量%以下であるNaLSX型のゼオライトから成る。

【0013】

工業用設備では、凝集塊の形態のゼオライト吸着剤の使用は粉末の使用よりも明らかに有利である。何故なら、例えば吸着剤床を入れたり出したりする段階で粉末を取扱うときに微粉材料がかなり失われることを防止するのは、特に粉末が揮発性であるという理由から極めて難しいからである。これは工業生産者にとってあまり経済的ではない。

【0014】

これに反して、顆粒、ビーズ、小円板、などのような粉末の凝集塊はこのような欠点を有していない。

【0015】

5重量%を上回る結合剤含量をもつゼオライト凝集塊は、結晶質ゼオライト粉末を水及び結合剤（通常は粉末形態）と混合し、次いでこの混合物を凝集シードとして作用するゼオライト凝集塊に噴霧する慣用の方法によって得られる。噴霧中に、ゼオライト凝集塊は、例えば回転軸を備えた反応装置内で“雪ダルマ”式に連続自転する。このようにして得られた凝集塊はビーズの形態を有している。

【0016】

いったん形成された後、凝集塊を、一般には500～700、好ましくは600に近い温度で硬化処理する。結合剤の例としてはカオリン、シリカ及びアルミナが挙げられる。

【0017】

好ましい凝集塊は5重量%未満の結合剤を含有する。低結合剤含量のこのような凝集塊を得る1つの方法では、上述の凝集塊の結合剤をゼオライト相に変換する。このために、ゼオライトLSX粉末をゼオライト化可能な結合剤（例えばカオリンまたはメタカオリン）によって先ず凝集させ、次いで例えばフランス特許出願No. 97/09283に記載の方法によるアルカリ性浸漬によってゼオライト化し、次いでゼオライト化した顆粒のナトリウム交換を行う。本発明によればこのようにして、顆粒の少なくとも95%が交換率98%のゼオライトから成る極めて高い能力をもつ顆粒が容易に得られる。

【0018】

（発明の実施態様）

本発明の炭酸ガス除去方法は、並列に組み合わせるかまたは吸着段階と脱着段階（吸着剤の再生を目的とする）をサイクル的に連結し得る1つまたは複数の吸着剤床に気体流を通すことによって実施され得る。工業的段階では、圧力変調による吸着法（PSA）、好ましくは圧力及び温度の変調による吸着法（PTSA）を用いて方法を実施するのが有利である。PSA法及びPTSA法では圧力サイクルを使用する。第一段階では吸着剤床が吸着によって汚染物質を分離し、第二段階では圧力を降下させて吸着剤を再生する。新しいサイクル毎に吸着剤を等しいかまたは実質的に等しい再生状態に戻すように、新しいサイクル毎に汚染物質をできるだけ完全に且つ効率的に脱着することが必須である。

【0019】

気体流中に存在するCO₂の分圧は一般には25ミリバール以下であり、好ましくは10ミリバール未満である。

【0020】

空気のような気体流を連続的に浄化するために、複数の吸着剤床をほぼ平行に配置し、圧縮による吸着及び圧縮解除（decompression）による脱着から成るサイクルを各吸着剤床に交互に与える。PSA法及びPTSA法では、各床に与えられる処理サイクルが以下の段階から成る：

（a）汚染気体流を吸着剤床を含む吸着ゾーンに通し、吸着剤床が吸着によって（1つまたは複数の）汚染物質（この場合CO₂）を確実に分離する段階；

（b）吸着ゾーンの入口からCO₂を回収するために、吸着ゾーンに圧力勾配を成立させ圧力を次第に降下させることによって吸着CO₂を脱着する段階；

（c）吸着ゾーンの出口から清浄気体流を導入することによって吸着ゾーンの圧力を再び

10

20

30

40

50

上昇させる段階。

【0021】

従って、各床を、清浄気体を生産する第一段階と、圧縮解除させる第二段階と、再圧縮する第三段階とから成る処理サイクルで処理する。

【0022】

気体流から除去すべき汚染物質が CO_2 だけである場合、上記に定義のようなゼオライト NaLSX の凝集塊から本質的に構成された吸着剤床を1つだけ吸着ゾーンに配置する。

【0023】

複数の除去すべき汚染物質が存在する場合、吸着ゾーンは複数の望ましくない不純物または汚染物質を吸着し得る複数の吸着剤床を含み得る。例えば、空気中に含まれている炭酸ガスと水とを除去するためには、水を吸着するためのアルミナまたはシリカゲルのような乾燥剤と本発明の吸着剤とを併用する。

10

【0024】

PSA 法及び PTSA 法を最適に実施するために、種々の吸着剤床の圧縮解除段階及び圧縮段階を同期化する。一方が圧縮解除段階にあり他方が再圧縮段階にある2つの吸着剤床の間の圧力を平衡させる段階を導入するのが特に有利であることが判明した。

【0025】

本発明方法を実施する間、吸着圧力は一般に0.2～20バール、好ましくは1～10バールの範囲であり、脱着圧力は一般に0.02～5バール、好ましくは0.1～2バールの範囲である。

20

【0026】

従来技術の炭酸ガス除去方法の場合と同様に、吸着ゾーンの温度は一般に20～80、好ましくは30～60の範囲である。従来技術の炭酸ガス除去方法の場合、吸着剤を十分に再生させるために必要な再生温度は典型的には約130～170であり、このためには吸着剤の加熱が必要で工業設備のコストも上がる。

【0027】

本発明は再生後に同じ能力の吸着剤を得るために使用すべき再生温度が100～120であり、従来技術で使用された温度よりもはるかに低いので、従来技術に比較して吸着剤の再生に関しても有意な付加的利点が得られる。

【0028】

30

実施例

以下の実施例では、ゼオライトは以下の実験方法で得られた Si/Al 比=1のゼオライト LSX である。

(a) ゼオライト LSX の調製

以下の溶液を混合することによって Si/Al 比=1のフォージャサイト LSX 型のゼオライトを合成する。

溶液A:

136gの水酸化ナトリウムと(純物質として表して)73gの水酸化カリウムとを280gの水に溶解させる。溶液を100～115の沸点まで加熱し、次に78gのアルミナを溶解させる。完全に溶解後、溶液を放冷し、水の蒸発量を考慮して水を補充して570gとする。

40

溶液B:

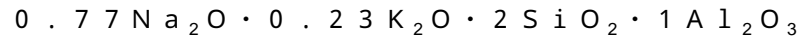
300gの水と235.3gのケイ酸ナトリウム(25.5% SiO_2 ; 7.75% Na_2O)とを穏やかに攪拌しながら混合する。ケイ酸塩溶液をアルミン酸溶液に2500rpmで回転する Rayneri 型解膠性ターボミキサー(周辺速度=3.7m/秒)を使用して激しく攪拌しながら約2分間で添加し、形成されたゲルを攪拌しないで60で24時間静置する。この期間後、結晶化プロセスの特徴であるかなりのデカンテーションが観察される。ここで濾過し、次いで固体1gあたり約15mlの水で洗浄する。次に固体を80の炉で乾燥する。合成ゲルの組成は:

$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.3\text{K}_2\text{O} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 91\text{H}_2\text{O}$

50

である。

合成によって得られた固体を化学分析すると以下の組成：



が示される。

【0029】

X線回折分析では、形成された粉末が、推定含量2%未満の微量のゼオライトAを伴う実質的に純粋なフォージャサイトから成ることが確認される。不活性雰囲気下で550℃で2時間焼成後のトルエン吸着能力を測定する。25℃、分圧0.5で観察された吸着能力は22.5%である。

【0030】

1リットルあたり1モルのNaClを含む濃度の塩化ナトリウム溶液を使用し、10ml/gの液体/固体(L/S)比でナトリウム交換試験を複数の連続的交換として90℃で3時間実施した。各交換後に1回または複数回の中間洗浄を行う。真空下で300℃で16時間ガス抜き後のCO₂吸着能力を測定する。

【0031】

実施例1

使用した吸着剤は、上述のLSX粉末から以下の手順で得られた顆粒である。(焼成当量で表して)42.5gと、(焼成当量で表して)7.5gの繊維性クレーと、1gのカルボキシメチルセルロースと、直径1.6mm及び長さ約4mmの押出物の形態で押出するために十分な量の水とを混合する。押出物を80℃で乾燥し、次いで不活性雰囲気下で550℃で2時間焼成する。

表1は、15%の結合剤で凝集された種々のナトリウム交換度をもつゼオライトNaLSX顆粒について得られた結果を、25℃及び種々のCO₂圧力下のCO₂吸着能力(cm³/g)として表す。これらの結果は、低分圧下の炭酸ガス除去の場合には高いナトリウム交換率をもつNaLSX吸着剤が有利であることをはっきりと示す。

【0032】

【表1】

表 1

ナトリウム交換率	圧 力		
	2mbar	5mbar	10mbar
94.5%	25	37.2	45.5
97.5%	29.2	40.3	47.8
99.5%	32.5	42	49

高圧の場合よりも低圧の場合のほうが相対的な能力増加が大きいことが明らかである。

【0033】

実施例2

使用した吸着剤は、上述のゼオライトLSX粉末から以下の手順で調製した(ゼオライト化)顆粒である。

実施例1のゼオライトLSX粉末を、モンモリロナイト型クレー(15%)、カオリン型クレー(85%)、少量のカルボキシメチルセルロース及び水との混合物で凝集させることによって使用する。押出の完了後、水蒸気非含有の不活性雰囲気下で80℃で乾燥し500℃で2時間焼成する。

この凝集塊10gを濃度220g/リットルの水酸化ナトリウム溶液17mlに95℃で3時間浸漬させる。次に凝集塊を20ml/gの割合の水に浸漬させることによって連続的に4回洗浄する。

前述の条件下でトルエン吸着能力を測定すると以下の値が得られる：

10

20

30

40

凝集LSX（未処理）20.2%

凝集LSX（NaOH処理）22.4%。

【0034】

このトルエン吸着値は、吸着剤物質が95%を上回るゼオライトから成ることを示している。従って結果は、本発明のゼオライト物質の優れた効率を示しており、また、水酸化ナトリウムでゼオライト化することによって得られたLSXの高い結晶化度を示している。シリコンの高分解能NMRスペクトルは、結晶格子中のSi/Al比が1.01に等しいことを示している。

【0035】

表2は、5%のゼオライト化結合剤を含み種々のナトリウム交換率をもつゼオライトNaLSX顆粒について得られた結果を、種々のCO₂分圧下のCO₂吸着能力（cm³/g）として表す。

【0036】

【表2】

表 2

ナトリウム交換率	圧 力		
	2mbar	5mbar	10mbar
94.5%	30	43.4	53.5
97.5%	35	47	56
99.5%	38.5	49	58

フロントページの続き

合議体

審判長 大黒 浩之

審判官 斎藤 克也

審判官 中村 敬子

- (56)参考文献 特開平 8 - 2 5 2 4 1 9 (J P , A)
特開平 5 - 1 6 3 0 1 5 (J P , A)
特公昭 5 1 - 2 3 9 5 5 (J P , B 2)