CO₂-PSA 分離濃縮操作に関する理論的検討[†]

汲田幹夫・渡辺藤雄・架谷昌信

名古屋大学大学院工学研究科 エネルギー理工学専攻[‡]

粒状 MSC を吸着分離材とする PSA 法による CO₂/N₂ 系 2 成分混合ガスからの CO₂ 分離濃縮操作について数値モデルによる数値解析を行い、CO₂ 分離濃縮性能に関する既往の実験結果との比較に基づいて本解析法の妥当性を検討するとともに、吸着材充填層内の気相および固相中の CO₂、N₂ 濃度を計算し、両成分の吸・脱着挙動を調べた。また、CO₂ の高濃度分離に関して実験および数値解析の両面から検討を加えた。その結果、1) 本 CO₂-PSA 操作の解析結果は実験結果と概ね一致し、本解析法の妥当性が示され、CO₂ 分離濃縮性能を Langmuir 多成分吸着平衡および単成分拡散係数によって統一的に説明できること、2) 本解析法により、吸着材充填層内における CO₂/N₂ の吸・脱着挙動が定量的に把握できること、3) 本 CO₂-PSA において多段 PSA 処理法あるいは還流操作を加えることにより CO₂ の高濃度分離が可能になること、などが示された。

緒 言

化石燃料の燃焼に伴って排出される莫大な量の二酸化炭素が、地球的規模の環境汚染因子のひとつとして議論されている。著者らは、その分離濃縮法として分子ふるい炭素 (MSC) を利用した圧力スイング吸着 (PSA) 法の適用性について実験的検討を行い、CO₂/N₂ の 2 成分混合ガス系では、二酸化炭素が MSC に選択的に高速吸着し、減圧操作により濃縮回収される結果を得、本法が二酸化炭素分離濃縮技術として適用しうることならびにその分離濃縮性能が PSA 操作の吸着操作時間および排ガス取出量に大きく影響されることを示した^①。

この CO₂-PSA 法による二酸化炭素の分離濃縮操作の最適化を図るためには、その分離濃縮性能に及ぼす影響因子について詳細に検討する必要がある。しかし、その性能は、使用する吸着分離材の基本的吸・脱着特性、PSA 操作条件、実燃焼排ガスに含まれる二酸化炭素以外のガス成分挙動などと複雑に絡み合っており、これらの影響を定量的、統一的に把握するためには CO₂-PSA 操作の理論的検討が不可欠となる。周知のごとく、平衡分離型 PSA 操作^{②,⑤,⑥}、速度分離型 PSA 操作^①ともに数多くの解析例が報告されているが、PSA 操作では吸着材充填層内におけるガス流れおよび吸・脱着挙動が複雑であるために、未だ汎用的な解析法の確立には至っておらず、既往の解析法を本 CO₂-PSA 操作にそのまま適用

することはできない。また、CO₂-PSA 法の解析については、メタン分離^⑦、天然ガス精製^⑧を目的とした報告がある程度で、燃焼排ガスからの二酸化炭素分離濃縮をターゲットとしたものは見当たらない。

これらの点に鑑み本研究では、CO₂-PSA 分離濃縮操作の最適化を図り得る数値解析法を確立するために、前報^①で行った CO₂-PSA 分離濃縮実験に関して数値モデルによる数値解析を実施し、製品ガス組成などの PSA 分離濃縮性能に関する実験結果と比較し、本解析法の妥当性について検討するとともに、主として吸着操作時間の影響に着目した吸着材充填層内の吸・脱着挙動の定量的な把握を行った。さらに、燃焼排ガスからの二酸化炭素分離に要求される重要なファクターのひとつである高濃度二酸化炭素分離回収が多段 PSA 処理操作と還流操作により達成可能であるかを検証するために、これらの操作に関する数値解析を実施し、一部、実験結果と比較して検討を行った。

1. 理 論

前報^①の 2 塔式 PSA 装置による CO₂-PSA 操作の解析を行うにあたり、以下の仮定を設けた。

- 1) 全てのガスは理想気体である。
- 2) 充填層内流れは栓流である。
- 3) 充填層内半径方向に濃度分布はない。
- 4) 充填層内圧力損失は無視する。
- 5) 本系は等温である。
- 6) 吸着平衡は Langmuir 多成分系吸着等温式に従う。

[†] 受理月日 平成 5 年 11 月 4 日受理; 化学工学会第 58 年会 (鹿児島, 1993 年 3 月) にて発表

[‡] 〒 464-01 名古屋市千種区不老町

7) 粒子内拡散は表面拡散支配とし、吸着速度は吸着量基準の線形推進力で表される。

8) 諸物性値は圧力によらず一定である。

以上の仮定に基づいた吸着材充填層における CO_2 (A) および N_2 (B) の2成分物質収支の基礎方程式は、それぞれ次のように表される⁴⁾。式中、左辺第2, 3項はそれぞれ対流項と吸着項である。

$$\frac{\partial C_A}{\partial \theta} + \frac{\partial(uC_A)}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_A}{\partial \theta} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial \theta} + \frac{\partial(uC_B)}{\partial z} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q_B}{\partial \theta} = 0 \quad (2)$$

これらを A 成分のモル分率基準で整理すると、

$$\frac{\partial y_A}{\partial \theta} = -u \frac{\partial y_A}{\partial z} + \frac{RT\rho_b}{P\varepsilon} \left\{ y_A \left(\frac{\partial q_A}{\partial \theta} + \frac{\partial q_B}{\partial \theta} \right) - \frac{\partial q_A}{\partial \theta} \right\} \quad (3)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial \theta} - \frac{RT\rho_b}{P\varepsilon} \left(\frac{\partial q_A}{\partial \theta} + \frac{\partial q_B}{\partial \theta} \right) \quad (4)$$

となる。

また、吸着速度式は、Eqs. (5), (6) で表され、

$$\frac{\partial q_A}{\partial \theta} = \frac{k_{sA} a_v}{\rho_b} (q_A^* - q_A) \quad (5)$$

$$\frac{\partial q_B}{\partial \theta} = \frac{k_{sB} a_v}{\rho_b} (q_B^* - q_B) \quad (6)$$

$$k_{sA} a_v / \rho_b = \alpha D / r_p^2 \quad (7)$$

$$\alpha = \alpha (D\theta_m / r_p^2) \quad (8)$$

Langmuir 多成分吸着等温線は、

$$q_A^* = q_A^\infty \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (9)$$

$$q_B^* = q_B^\infty \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (10)$$

で与えられる。

初期条件および各操作工程における境界条件は Fig. 1-(a) に模式的に示す PSA サイクルを参照して、以下のように表される。

初期条件

$$\theta = 0, 0 \leq z \leq L : y_i = 0, q_i = 0, P = 0; i = \text{CO}_2, \text{N}_2 \quad (11)$$

境界条件

昇圧工程

$$\begin{aligned} \theta_{pre} > 0, z = 0 : y_i = y_{f,i} \\ z = L : u = 0; P = P(\theta) \end{aligned} \quad (12)$$

吸着工程

$$\begin{aligned} \theta_{ad} > 0, z = 0 : y_i = y_{f,i} \\ z = L : u = u_w; P = P_{ad} \end{aligned} \quad (13)$$

再生工程

$$\theta_{reg} > 0, z = L : y_i = y_{reg,i}, u = 0; P = P(\theta) \quad (14)$$

ここで、 $y_{reg,i}$ には Eq. (3) の右辺第1項を除いた式を満足する値を使用する。

Fig. 1 Schematic diagrams of PSA cycle : (a) three-step, (b) four-step

また、後述する還流操作工程 (Fig. 1-(b)) を考慮に入れた場合の還流工程における境界条件は次のように表される。

還流工程

$$\begin{aligned} \theta_{pu} > 0, z = 0 : y_i = y_{p,i} \\ z = L : u = u_{pu}; P = P_{ad} \end{aligned} \quad (15)$$

解析を行うにあたり、吸着材充填層を軸方向 50 区間に等分割し、上記の偏微分方程式を無次元化した後、陰解法を用いて差分近似を行い、得られた代数方程式を解くことにより、充填層内軸方向の気相モル分率分布、吸着量分布ならびに製品ガス組成、排ガス組成などを求めた。計算に用いた諸物性値、実験条件などは Table 1 に一括して示す。ここで、Eq. (7) の拡散係数 D および Eqs. (8), (9) の飽和吸着量 q^∞ 、平衡定数 K は単成分吸着平衡、吸着速度実験結果から得られた値をそれ

Table 1 Experimental conditions and physical parameters used in the calculation

Feed gas (CO₂/N₂):

$$y_{i,A} = 0.1 - 0.4$$

Adsorbent bed:

$$L = 0.5 \text{ m}$$

$$d = 0.021 \text{ m}$$

$$\varepsilon = 0.4$$

$$\rho_b = 684 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$P_{ad} = 1.72 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T = 293 \text{ K}$$

$$Q_w = 1.18 \times 10^{-3} - 4.68 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Adsorbent (MSC):

$$K_A = 3.06 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

$$K_B = 3.22 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$$

$$q_A^\infty = 5.56 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$q_B^\infty = 5.40 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(D/r_p^2)_A = 1.25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$(D/r_p^2)_B = 2.87 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Cycle:

$$\theta_{pre} = 30 \text{ s}$$

$$\theta_{ad} = 90 - 570 \text{ s}$$

$$\theta_{reg} = 110 - 600 \text{ s}$$

$$\theta_{ps} = 10 \text{ s}$$

Table 2 α values used in the calculation

θ_m [s]	α_A [-]	α_B [-]
120	13.6	64.0
240	11.3	51.0
360	10.6	42.5
480	10.2	36.6
600	10.0	33.8

それぞれ採用した。Eq. (7) の補正係数 α は既報^{4,8,10)}と同様にサイクル時間の関数とし、Kapoor らの報告⁴⁾に基づいて算出した。Table 2 に代表的なサイクル時間に対応する α の値を列挙する。また、PSA 操作開始時の吸着材充填層は真空状態で、吸着材中に吸着物質は存在しないと、その後は各操作工程の繰返しのため、各々の操作工程における計算の初期値には、その前工程終了時の値を使用した。なお、昇圧および再生工程における充填層内の圧力変化は、Fig. 2 に示されるような実測値を複数区間に分割し、それぞれを直線近似することによって時間の関数として与えた。

2. 結果および考察

2.1 CO₂-PSA分離濃縮

CO₂/N₂ 2 成分混合ガス系の CO₂-PSA 分離濃縮操作の循環定常時の各操作工程 (昇圧・吸着・再生) 終了時における CO₂ および N₂ の吸着材充填層内軸方向の気相

Fig. 2 Pressure change in the adsorption bed ($\theta_{ad} = 90 \text{ s}$, $Q_w = 1.18 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 3 Concentration profiles of CO₂ and N₂ in gas and solid phases in the axial direction of the adsorbent bed at the end of each step ($\theta_{ad} = 90 \text{ s}$, $Q_w = 1.18 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

モル分率 y_i ならびに吸着量 q_i 分布の解析結果を、吸着操作時間 $\theta_{ad} = 90 \text{ s}$ および 450 s の場合を例として Figs. 3, 4 に示す。また、これらの解析結果に基づいて算出される製品ガス CO₂ モル分率 $\bar{y}_{p,A}$ および CO₂ 収率 x を実験結果と比較して Fig. 5 に示す。本図は、CO₂-PSA 操作条件として θ_{ad} および吸着塔頂部からの排ガス取出量

Fig. 4 Concentration profiles of CO₂ and N₂ in gas and solid phases in the axial direction of the adsorbent bed at the end of each step ($\theta_{ad} = 450$ s, $Q_w = 1.18 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Q_w を変化させた場合の結果であるが、本操作条件範囲内では実験結果と解析結果は傾向的に一致を示している。すなわち、CO₂-PSA分離濃縮操作に関する本数値解析は概ね妥当であり、本系のCO₂分離濃縮性能が単成分吸着平衡を拡張したLangmuir多成分吸着等温線、単成分粒内拡散係数などの関数として表されるものと考えられる。

このことを踏まえ、以下では、本CO₂-PSAの吸着材充填層内におけるCO₂およびN₂の吸・脱着挙動、CO₂-PSA分離濃縮性能に関して考察を行う。なお、数値解析は、実験結果との比較を行うためにTable 1に示すPSA操作条件の範囲で行った。

1) 充填層内気相モル分率および吸着量分布 本系はCO₂/N₂の2成分混合ガス系であることから、吸着材充填層内軸方向のCO₂とN₂の気相モル分率 y_A , y_B は互いに対称な分布形状を示す。そこで、Figs. 3, 4の気相モル分率分布については y_A を基準にして比較を行うと次のことが観察される。1) 昇圧工程において、 y_A , q_A の値は θ_{ad} によらず充填層入口近傍で急激に減少し、軸方向無次元距離 $z/L = 0.1 \sim 0.25$ でほぼ0となる。また、 q_B は層全域にわたり θ_{ad} の増大に伴って減少し、充

Fig. 5 Effect of conditions of PSA operation on CO₂ concentration in product gas and CO₂ yield

填層出口に近づくとともに $\theta_{ad} = 90, 450$ sでそれぞれ0.93および0.86 mol $\cdot$ kg⁻¹の一定値となる。2) 吸着工程では、 θ_{ad} によらず y_A , q_A は昇圧工程におけるそれらの値に比べて大きく、 y_A は θ_{ad} の増大に伴い充填層入口近傍においてその供給モル分率値0.15程度まで増大し、その先端は定形モル分率分布を描く。また、 q_A , q_B の分布は y_A , y_B に類似し、 q_B は $\theta_{ad} = 90, 450$ sでそれぞれ1.03, 1.07 mol $\cdot$ kg⁻¹の一定値に近づく。3) 再生工程では、 y_A 値が θ_{ad} の増大に伴って減少し、 $\theta_{ad} = 90$ sの場合は吸着工程のそれよりも大きく、 $\theta_{ad} = 450$ sの場合では昇圧工程のそれよりも小さい。 y_A , q_A の両値は、 θ_{ad} によらず充填層入口近傍において z/L の増大に伴い減少するが、 q_B はその昇圧・吸着工程の分布形状に対応して増大する。また、 q_A , q_B 値は θ_{ad} に関わらず昇圧工程のそれより小さい。

これらの結果から次のことが推論される。本CO₂-PSA操作の昇圧工程で観察された充填層入口近傍におけるCO₂の速やかな吸着とこれに対応する気相CO₂モル分率の急激な低下は、主として両成分の拡散係数値の相違によるものと考えられ、N₂に比べてCO₂の (D/r_p^2) 値が二桁大きいことと符合する。このことは、充填層入口近傍におけるN₂の吸着があまり進行しないこと表れている。吸着工程では、時間の経過とともに気相

CO₂ モル分率が充填層入口よりその供給値程度まで増大し、これに呼応して吸着量が変化の様子が把握される。また、本工程中における CO₂ 吸着量の増加が N₂ のそれに比べて大きいことは、前述の拡散係数値の相違によるものと考えられる。再生工程においては、その操作時間が吸着操作時間の増大に伴って増大するために、時間が短い場合では充填層入口において CO₂ が残留するが、時間の経過とともに CO₂ の脱着が進行し、気相側は脱着速度が小さい N₂ で占められる結果となる。

2) CO₂-PSA 分離濃縮性能 Fig. 5 の結果から、吸着操作時間 θ_{ad} の増大に伴って製品ガス CO₂ モル分率 $\bar{y}_{p,A}$ は上昇し、CO₂ 収率 x は減少することがわかる。同様に、排ガス取出量 Q_w の増大によっても $\bar{y}_{p,A}$ の上昇と x の減少がもたらされ、 θ_{ad} が小さい領域においては $\bar{y}_{p,A}$ の上昇が、 θ_{ad} が大きい領域では $\bar{y}_{p,A}$ の上昇と x の著しい減少が観察される。これは、吸着操作時間によらず排ガス取出量の増大が CO₂ 供給量の増加をもたすために層内における CO₂ 吸着量が増加し、製品ガス CO₂ モル分率が上昇すると考えられ、吸着操作時間が長い場合には、CO₂ 供給量の増加によって充填層が破過に近づき、未吸着の CO₂ が層出口から流出するために CO₂ 収率が減少するものと解釈される。このことから、本 CO₂-PSA 操作の最大分離濃縮性能は与実験条件範囲内に存在すると考えられ、 $\bar{y}_{p,A}$ および x の両値は CO₂ 分離濃縮性能を判断するための主要因子といえる。

なお、本解析結果と実験結果の間に多少の差異が見受けられるが、これは主に、CO₂、N₂ それぞれの拡散係数値について昇圧工程と再生工程で同じ値を使用して計算を行ったことと充填層内の吸・脱着に伴う発・吸熱の影響を考慮しなかったことによるものと考えられ、これらの点に関してはさらに検討が必要である。

2.2 CO₂ 高濃度分離

燃焼排ガス中の CO₂ 濃度は 10~20 vol. % と比較的希薄である。本研究では、多段 PSA 操作および置換パージに相当する還流操作を想定し、本 PSA 操作における CO₂ の高濃度分離回収性能に及ぼす供給ガス CO₂ モル分率および還流比の影響について検討した。

1) 供給ガス CO₂ モル分率の影響 Fig. 6 に、 $Q_w = 1.18 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\theta_{ad} = 90 \text{ s}$ の場合を例として $\bar{y}_{p,A}$ 、 x に及ぼす供給ガス CO₂ モル分率 $y_{f,A}$ の影響についての実験および解析結果の比較を示す。一部、 Q_w および θ_{ad} を変化させた場合の解析結果も併示した。本図においても、解析結果と実験結果は良好に一致し、本解析法の妥当性が示された。また、図より、 $y_{f,A}$ の増大に伴って x は減少するが、 $\bar{y}_{p,A}$ は増大することが認められる。本解析結果をもとに、2 段 PSA 処理操作を $Q_w = 1.18 \times$

Fig. 6 Effect of CO₂ concentration in feed gas on CO₂ concentration in product gas and CO₂ yield

$10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\theta_{ad} = 90 \text{ s}$ の条件下で行うと想定した場合、初期濃度 10 vol. % の CO₂ は 1 段目で 32 vol. %, 2 段目で 68 vol. % 程度に濃縮されることが推測され、2 段処理後の CO₂ 収率も 0.97 以上とかなり高い値が得られるものと予想される。また、 Q_w および θ_{ad} を変化させた場合においても $y_{f,A}$ に対する $\bar{y}_{p,A}$ 、 x は同様の傾向を示すことから、 Q_w あるいは θ_{ad} に関わらず、多段処理操作すなわち分離回収後の製品ガスを次段での供給ガスとする PSA 操作が CO₂ の高濃度分離に効果的であることが示唆される。

2) 還流操作 CO₂ が N₂ に比べ MSC に対して強い吸着性を示すことから、吸着工程終了後に CO₂ に富んだ製品ガスの一部を吸着塔入口より再供給する還流工程を考えた³⁾。この昇圧-吸着-還流-再生の 4 工程からなる PSA サイクル操作による CO₂ 分離濃縮について数値解析を行った結果を Figs. 7, 8 に示す。なお、両図中の還流比 r は、製品ガス量に対する還流ガス量の体積比を表わす。

Fig. 7 の還流操作時間 $\theta_{pv} = 10 \text{ s}$ 、 $Q_w = 1.18 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\theta_{ad} = 90 \text{ s}$ の場合の循環定常時の還流工程終了時における充填層内気相モル分率分布の結果をみると、 y_A は z/L の増大に伴って減少し、 r の増大に伴って増加することがわかる。これは、還流比の増大による吸着塔

Fig. 7 Profiles of CO₂ mole fraction in the adsorbent bed at the end of purge step

への CO₂ 流入量の増加, つまり N₂ と置換吸着する CO₂ 量の増加が, 還流操作後の気相 CO₂ 濃度を増大させることによるものと考えられる. また, 上記条件下の循環定常時における $\bar{y}_{p,A}$ に及ぼす r の影響を示した Fig. 8 より, $\bar{y}_{p,A}$ が r の増大に伴い緩やかな S 字カーブを描き増大することがわかる. 例えば, $r = 0.5$ の場合では還流操作を行わない場合に比べて $\bar{y}_{p,A}$ 値が約 1.5 倍となり明らかな CO₂ 濃縮性能の向上が認められる. なお, 本図の PSA 操作条件下では吸着材充填層出口からの未吸着 CO₂ の流出はなく CO₂ 収率はほぼ 1 であることを確認した.

これらの結果から, 還流操作が CO₂-PSA の高濃度分離を促進することが示唆された. しかしながら, r 値の増大は製品ガス取出量の減少につながるため, この点に関してはさらに検討を行う必要があるものと思われる.

結 言

MSC を吸着材とする PSA 法による CO₂ 分離濃縮操作の最適化を図ることを目的に, CO₂/N₂ の 2 成分混合ガス系における吸着材充填層内の吸・脱着挙動ならびに CO₂ 分離濃縮性能に関して数値解析を行った. さらに, CO₂ の高濃度分離に関して実験および数値解析の両面から検討を行った. その結果, 以下の結論を得た.

1) 本 CO₂-PSA 操作の解析結果は実験結果と概ね一致し, その妥当性が示され, CO₂-PSA 分離濃縮性能が単成分吸着平衡を拡張した Langmuir 多成分吸着平衡および単成分拡散係数などによって統一的に表されることがわかった.

Fig. 8 Effect of volumetric ratio of purge to product on CO₂ concentration in product gas

2) 本数値解析法により, 吸着材充填層内の CO₂ および N₂ の吸・脱着挙動を定量的に把握できることが明らかとなった.

3) 本 CO₂-PSA 操作において, 多段処理操作あるいは還流操作を加えることにより, CO₂ の高濃度分離が可能になることが示された.

Nomenclature

C_i	= concentration of i component	[mol·m ⁻³]
D	= diffusivity	[m ² ·s ⁻¹]
d	= diameter of adsorbent bed	[m]
K	= adsorption equilibrium constant	[Pa ⁻¹]
k_{s,a_v}	= particle mass transfer coefficient	[kg·m ⁻³ ·s ⁻¹]
L	= length of adsorbent bed	[m]
P	= total pressure in the bed	[Pa]
p	= partial pressure	[Pa]
Q	= gas flow rate at atmospheric pressure	[m ³ ·s ⁻¹]
q	= amount adsorbed	[mol·kg ⁻¹]
q^∞	= saturation constant	[mol·kg ⁻¹]
q^*	= amount adsorbed at equilibrium	[mol·kg ⁻¹]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
r	= volumetric ratio of purge to product	[-]
r_p	= radius of adsorbent particle	[m]
T	= temperature	[K]
u	= interstitial velocity	[m·s ⁻¹]
x	= yield of carbon dioxide	[-]

y	=mole fraction in the gas phase	[—]
z	=distance along the bed	[m]
α	=constant used in Eq. (7)	[—]
ε	=voidage	[—]
ρ_b	=bulk density	[kg·m ⁻³]
θ	=time	[s]
θ_m	=half-cycle time	[s]
<Subscripts>		
A	=carbon dioxide	
ad	=adsorption	
B	=nitrogen	
f	=feed	
i	=component	
p	=product	
pre	=pressurization	
pu	=purge	
reg	=regeneration	
w	=waste	
—	=average	

Literature cited

- 1) Chihara, K. and M. Kamegaya: "Zeoraito niyoru Sanso Noshuku PSA to Shimiyureshon (Experimental Study and Simulation of a PSA for Oxygen Enrichment with Zeolite)", Preprints of the 23rd Autumn Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, Kanazawa, No. 5, p. 163 (1990)
- 2) Chihara, K. and M. Suzuki: "Simulation of Non-isothermal Pressure Swing Adsorption", *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 53–61 (1983)
- 3) Kanamaru, T. and C. Nishino: "PSA-ho Koseino Tansangasu Bunri Purosesu no Kaihatsu (Development of High Performance PSA Process for Separation of Carbon Dioxide)", *Chem. Eng.*, **35**, 746–751 (1990)
- 4) Kapoor, A. and R.T. Yang: "Kinetic Separation of Methane-Carbon Dioxide Mixture by Adsorption on Molecular Sieve Carbon", *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1723–1733 (1989)
- 5) Knaebel, K.S. and F.B. Hill: "Pressure Swing Adsorption: Development of an Equilibrium Theory for Gas Separations", *ibid.*, **40**, 2351–2360 (1985)
- 6) Kumita, M., F. Watanabe and M. Hasatani: "Separation of Carbon Dioxide by Pressure Swing Adsorption Using Granular Molecular Sieving Carbon", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 374–380 (1993)
- 7) Mutasim, Z.Z. and J.H. Bowen: "Pressure Swing Adsorption in Non-Isothermal, Non-Equilibrium Conditions—Single Adsorbate", *Chem. Eng. Res. Des.*, **69**, 108–118 (1991)
- 8) Nakao, S. and M. Suzuki: "Mass Transfer Coefficient in Cyclic Adsorption and Desorption", *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 114–119 (1983)
- 9) Raghavan, N.S., M.M. Hassan and D.M. Ruthven: "Numerical Simulation of a PSA System—I. Isothermal Trace Component System with Linear Equilibrium and Finite Mass Transfer Resistance", *AIChE J.*, **31**, 385–392 (1985)
- 10) Raghavan, N.S., M.M. Hassan and D.M. Ruthven: "Numerical Simulation of a PSA System Using a Pore Diffusion Model", *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2787–2793 (1986)

Numerical Analysis of Carbon Dioxide Separation by Pressure Swing Adsorption

Mikio Kumita, Fujio Watanabe and Masanobu Hasatani

Dept. of Energy Eng. & Sci., Nagoya Univ., Nagoya 464-01

Key Words: Adsorption, Numerical Analysis, Pressure Swing Adsorption, Carbon Dioxide, Separation, Molecular Sieving Carbon, Purge

Numerical analysis of CO₂ separation from CO₂/N₂ mixtures by a pressure swing adsorption (PSA) method using a granular molecular sieving carbon (MSC) was carried out employing a mathematical model to evaluate the performance of the CO₂-PSA separation. The possibility of obtaining the highly concentrated CO₂ by the PSA method was discussed on the basis of both experimental and calculated results.

Since the calculated results agreed roughly with the experimental results on the

CO₂-PSA separation, the validity of the numerical analysis was proved. The performance of the CO₂-PSA separation could be estimated by using the Langmuir multi-component isotherm and diffusivity for each component of the MSC. By this numerical analysis, the concentration profiles of CO₂ and N₂ in both gas and solid phases in the adsorbent bed were predicted. Furthermore, it was found that the highly concentrated CO₂ can be obtained by conducting multistage PSA operations and/or purge operations in the PSA cycle.