

論文内容の要旨

論文題名 ゼオライト系酸素吸着剤を用いた空気分離の研究
氏名 泉 順

第1章においてまず酸素の使用量と酸素濃度に分けて酸素のニーズの調査を行い、産業上の基礎物質の一つである酸素の安価な製造は、産業構造の改善に直接影響を与えるほど重要であることを確認した。これにつづいて現在の各種酸素製造技術について調査を行い、主要製造プロセスである a) 深冷分離装置、b) PSA-酸素（窒素吸着剤使用）、c) 膜分離について製品酸素濃度と電力原単位（ $1\text{m}^3\text{N}$ の酸素製造に要する消費電力($\text{kWh}/\text{m}^3\text{N-O}_2$)) を評価項目として性能の比較を行った。現在全低圧式深冷分離装置（低濃度酸素製造用）の電力原単位が最も小さい。

($0.32 \text{ kWh}/\text{m}^3\text{N-O}_2$) だが深冷法は技術的に飽和点に近く今後の大幅な電力原単位の低減は予想されておらず、他も技術的な観点から深冷法の性能を凌ぐことは予想しがたい。このような中で酸素選択型吸着剤を使用した PSA では酸素分離係数をパラメータとして電力原単位を予想したところ酸素分離係数の高い吸着剤を使用すれば、 $0.2 \text{ kWh}/\text{m}^3\text{N-O}_2$ 台の高効率な酸素製造が期待された。筆者等は Na-A 型ゼオライトペレット (Na-A) が例外的に酸素を選択的に吸着することを既に見いだしていたため、第2章において先ず $217\sim 298 \text{ K}$ の低温条件下での酸素-窒素2成分系における酸素吸着量と酸素選択性の評価を行ない、温度の低下とともに酸素吸着量、酸素選択性が增大すること、吸着時間の減少とともに酸素選択性が增大することから速度分離型の吸着であることを確認した。(吸着温度 213K 、吸着時間 30 秒での酸素分離係数 $\alpha_{\text{O}_2} 3.2$) 同じく温度の低下に伴い窒素の平衡吸着量も低下し 210 K 以下では平衡条件においても酸素選択性を示すことが判った。この現象はパウダー状の Na-A では見られぬペレット特有のものでありペレット成型工程に起因することが推定され特に①高温、水蒸気雰囲気での熱処理、②ペレット中の K と酸素選択性の間に強い相関が認められた。このため 923K で 1 時間熱処理して成型したペレットに水分を吸着して2回目の熱処理をしたところ水分吸着量 $15\text{w}\%$ 、熱処理温度 993K のペレット (Calcined Na-A) で Na-A を上回る強い酸素選択性が確認された。Calcined Na-A においても吸着温度の低下とともに酸素吸着量、酸素選択性とも増大し、その値は Na-A を上回った。(吸着温度 213K 、吸着時間 30 秒での酸素分離係数 $\alpha_{\text{O}_2} 6.5$) また酸素、窒素の平衡吸着量が同一となる温度は Na-A の 210 K から 240 K へと高温にシフトした。次に Na の一部を K に交換した Na-A をペレット成型した後高温で熱処理をしたところ K 交換率 $7\text{mol}\%$ 、熱処理温度 993K のペレット (Na-K-A) で Na-A、Calcined Na-A を上回る酸素選択性が確認された。(吸着温度 213K 、吸着時間 30 秒での酸素分離係数 $\alpha_{\text{O}_2} 8$) また酸素、窒素の平衡吸着量が同一となる温度は 250 K と更に高温にシフトした。試作した Calcined Na-A、Na-K-A が強い酸素選択性を示したため第3章において酸素選択性の発現機構の解明を試みた。まず Charnell 法で調製した結晶型 70μ の Na-A に熱処理、K イオン交換をほどこした後、単結晶 X 線回折 (SCXD) で結晶を構成する Na、K、Si、Al、O の原子位置を

決定した。この測定結果によると分子ふるい作用を決定する窓を構成する酸素 8 員環サイトには本来はいるべき K はなくこれは 6 員環サイトを占有していた。これは熱処理により移動したものと思われた。もし K が 8 員環サイトを占有すると窓は 3 Å に縮小して酸素も窒素も吸着しなくなることとなり Na-K-A の酸素選択性の発現は説明できなくなるところだったが K の 6 員環サイトへの移動が確認されたことで 3 Å への閉塞の可能性は否定された。また 8 員環にはなんらのカチオンも見いだされなかったが、これは熱処理により窓部の Na の存在位置が不規則となり SCXD の計測下限界を下回ったためと思われた。次に固体 NMR により熱処理温度の違う Na-A 及び Na-K-A の ^{23}Na 、 ^{27}Si 、 ^{29}Si を計測したが熱処理温度の上昇に伴い 8 員環サイトの Na の対象性が失われていることが確認された。Veeman 等の in-situ 高温計測により Na-A、Na-K-A の 8 員環サイトの Na の対象性が温度の上昇とともに失われることは確認されているが、降温とともに可逆的に対象性が発現すると報告されている。一方本研究では高温で熱処理した Na-A、Na-K-A を室温で計測しても過酷な熱処理により 8 員環サイトの Na は非対称なまま凍結されたことが確認された。これらの計測から窓部 Na の不規則な位置の占有が酸素選択性の発現と関連しているものと推定された。これを確認するため SCXD で得られた Na-A、Na-K-A の構成原子位置を入力条件として分子動力学シミュレーション (MD) により高温での構成原子のトラジェクトリーを計算したところ K の部分交換により Na-A の 4、6、8 員環サイトの Na の熱振動が低下し K イオン交換による Na-A の耐熱性の向上が再確認された。次に低温条件での Na-A、Na-K-A の結晶内の酸素、窒素移動性を推算したが、温度の低下とともに窒素の結晶内移動量が低下ししかも Na-K-A においてより顕著であり酸素-窒素 2 成分系吸着実験の結果とも一致した。第 4 章において Na-K-A を酸素吸着剤として酸素富化空気ベンチスケール試験装置 (酸素吸着剤充填量 1kg/塔、2 塔式、入口空気量 16 IN/batch Max、吸着温度-60°CMin) により操作条件 (吸着圧力、再生圧力等) を変更し酸素富化空気製造の性能 (回収酸素濃度、吸着剤使用量、電力原単位(2,000 $\text{m}^3\text{N-O}_2/\text{h}$ 級換算)) との関係把握した。低温、大気圧吸着-真空再生操作において回収酸素濃度 52vol%、吸着剤使用量 40 $\text{m}^3\text{N-O}_2/\text{h/ton}$ 、電力原単位 0.25kWh/ $\text{m}^3\text{N-O}_2$ と深冷法を下回る低電力原単位の酸素富化空気製造の可能なことが予想された。第 5 章においては吸着塔内での動的な酸素吸着挙動の詳細な理解に有効な手法である吸着平衡定数、吸着速度定数を入力条件とした酸素吸着剤による酸素富化空気製造シミュレーションを実施した。所定の操作条件 (吸着圧力、再生圧力等) における回収酸素濃度、吸着剤使用量を推算しベンチスケール試験との良好な一致を確認した。第 6 章では PSA-酸素富化空気製造 (酸素吸着剤) の実用化への課題を抽出した。本吸着剤は窒素同様に Ar を殆ど吸着しないため、酸素富化空気に Ar が殆ど含まれておらず PSA-酸素富化空気製造の後段に PSA-酸素 (窒素吸着剤) を追設することで高濃度酸素製造が可能である。本研究では小規模試験を実施し酸素濃度 99.2vol%以上、酸素製造量 4 $\text{m}^3\text{N-O}_2$ の性能を確認した。以上本研究で検討した酸素吸着剤を使用した酸素富化空気製造、PSA-酸素 (窒素吸着剤) を追設した高純度酸素製造(99vol%)において現行深冷法を凌ぐ高効率な酸素製造の創出が期待された。