

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 泉 順

空気からの酸素製造は産業における根幹要素の一つであり、酸素製造における効率の改善は種々の面へ大きな波及効果を有している。近年、主として小型の酸素製造においては吸着分離プロセスが主流となり、徐々に大型プロセスにおいてもその占める比重は大きくなってきている。この原因は吸着剤の吸着特性の改善、プロセスの運転方式の改良などによるところが大きい。本論文は、圧カスイング吸着 (PSA) において用いられるゼオライト系の吸着剤に関して、その酸素吸着特性を著しく改善する手法について新しい知見を見出し、この吸着剤を用いる酸素製造プロセスについて検討を加えた研究をまとめたものであり、6章より構成される。

まず、第1章では酸素の産業面における需要の調査を行い、つづいて酸素製造プロセスとして a) 深冷分離、b) PSA-酸素 (窒素吸着剤使用)、c) 膜分離の性能比較を行っている。現状では全低圧式深冷分離装置の電力原単位 ($0.32 \text{ kWh/m}^3\text{N-O}_2$) が最小であるが、高性能な酸素吸着剤を使用した PSA では、 $0.2 \text{ kWh/m}^3\text{N-O}_2$ 台の高効率な酸素製造が期待されることを示している。

第2章においては、先ず従来型の Na-A 型ゼオライトペレット (Na-A) 吸着剤の酸素吸着性について評価を行い、低温領域で酸素吸着量、酸素選択性が増大し、これは速度分離型吸着が支配となることを確認している。この Na-A を高温で熱処理した後、水分を吸着させてさらに熱処理を行って得た熱処理 Na-A は Na-A を上回る強い酸素選択性を示した。さらに Na の一部を K に交換した後高温で熱処理をした Na-K-A は上記の Na-A、熱処理 Na-A を一層上回る酸素選択性を有することが示され、酸素製造プロセスへの適用の有効性が確認されている。因みに酸素分離係数 α_{O_2} は Na-A が 3.2、熱処理 Na-A は 6.5 であるのに比して熱処理 Na-K-A は 8 を与えている。

第3章では熱処理 Na-K-A が強い酸素選択性を与える理由について検討を行っている。まず単結

晶 X 線回折 (SCXD) で熱処理 Na-A、Na-K-A 結晶の構成原子位置を決定した。次に固体 NMR により Na-A 及び Na-K-A の ^{23}Na 等を計測したが、A 型ゼオライトの有するケージ間の 8 員環部に交換されている Na は熱処理により非対称なまま固定化されていることが確認された。次に Na-A、Na-K-A の構成原子位置を用いて分子動力学シミュレーション計算を実施し、①K イオン交換による Na-A の耐熱性の向上、②温度の低下による窒素の結晶内移動量の低下が確認され、この為結果として熱処理 Na-K-A が酸素を選択的に透過する性能を有することを示唆している。

第 4 章においては、熱処理 Na-K-A を酸素吸着剤として用いた酸素富化空気製造ベンチスケール試験装置 (酸素吸着剤充填量 1kg/塔×2 塔) の運転により、回収酸素濃度 52vol%、電力原単位 0.25kWh/ m³N-O₂ と深冷法を超える低電力原単位での酸素富化空気製造の可能なことを示している。

第 5 章においてはこの熱処理 Na-K-A の酸素、窒素吸着平衡定数、吸着速度定数を入力条件とした酸素富化空気製造シミュレーション計算を実施し、ベンチスケール試験との良好な一致を確認している。

第 6 章は本論文のまとめであり、PSA-酸素富化空気製造 (酸素吸着剤使用) の実用化への課題を抽出している。PSA-酸素富化空気製造の後段に従来型の PSA-酸素 (窒素吸着剤使用) を追設することで高純度酸素 (99.2vol%以上) 製造の可能なことを確認している。

以上要するに、本論文は新しい酸素吸着剤として、熱処理をした Na-K-A ゼオライトが有効であることを見出し、この新規吸着剤の酸素吸着特性に関して吸着剤の結晶マイクロ構造から説明を行い、またこの吸着剤の酸素製造プロセスでの利用の可能性を提示しており、工学的な価値の極めて高いものである。

よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。