

《 解 説 》

最近の酸素PSA用ゼオライト

吉田 智, 森下 悟

東ソー株式会社

PSA法による酸素製造コストは、プロセスおよび吸着剤の改良により、近年、大幅に低減している。プロセスは、小さな電力原単位の常圧—減圧プロセスが主流になり、吸着剤は、高性能のLiXおよび超高性能のLiLSXが登場し、工業的な利用が始まった。Liイオンは、有効窒素吸着量が大きくなるような適度な分極能を有しており、またLSXは、Xと比較して窒素の吸着サイト（サイトIII(′)）にLiを多く配置することができる。これらを組合せたLiLSX系吸着剤は、従来の汎用型Ca系吸着剤に比べて約1.5倍と大幅にPSA性能がアップする。

1. はじめに

酸素PSA (Pressure Swing Adsorption) 用ゼオライトとしては、従来CaAやCaXが用いられてきたが、'90年代になると酸素製造コストをより低減できるLiXが登場した。また'90年代後半には、LiXよりも更に高性能を示すLiLSX (LSX: Low Silica X, Si/Al = 1.0のX)の工業的な利用も始まった。

本解説では、まず酸素PSAの原理・システム等について概説し、その後、高性能酸素PSA用ゼオライトLiLSXについて、著者らの研究内容を中心に述べる。最後に、著者ら以外のグループによる研究結果を紹介する。

2. PSAによるガス分離

2.1 PSA分離

吸着剤の利用方法には、再生使用するダイナミック的应用と、再生しないで使用するスタティック的应用がある。ダイナミック的应用の再生方法としては、圧力スイング方式 (PSA)、加熱スイング方式 (TSA)、その併用方式 (TPSA)、置換再生方式などがある。近年、着目されている吸着技術の一つにPSAによるガス分離が挙げられる。1952年M.R.Cannon¹⁾が原理について述べているが、実用PSA装置について初めて記載したのはC.W.Skastrom (1959年)^{2,3)}であ

る。その原理は流体組成の吸着選択性と圧力の違いによる吸着量差を利用するもので、基本システムは、加圧吸着工程、減圧脱着工程、パージ工程、昇圧復圧工程からなり、パージ工程を省いたプロセスもある。運転条件には加圧—常圧、常圧—真空及びその混合型があり、又温度も加温、常温、低温と各々分離系に適応して省エネ、省力となる様、種々の組み合わせが考えられている。

PSA技術の特徴として、

- ①TSAの様に再生（加熱／冷却）に長い時間を要しない。即ち短いスイングで運転出来ることから吸着剤量が少量で済み装置を小型化できる。
 - ②エネルギーの損失および吸着剤の劣化が少ない。
 - ③加熱操作を含まないので、自動化に適している。
 - ④操作の融通性、稼働率変動への適応可能である。
- などが挙げられる。これらは多量成分の分離が経済的に出来ることを示し、表1⁴⁾の様に多分野で実用化されている。

2.2 酸素PSA

ローシリカゼオライトへの窒素と酸素の物理吸着は、主に、カチオンの静電場と四重極子モーメントの相互作用に基くものであり、四重極子モーメントの大きい窒素が選択的に吸着される。この選択性を利用して空気中の窒素、酸素を分離するPSAプロセスが開発されている。PSA装置により得られる酸素ガスの最高濃度は深冷分離法の酸素純度より低く約95%で、この時の主な不純物はアルゴンである。

表1 ゼオライトを用いたPSA分離

分野	用途	適用ゼオライト
空気の除湿	計装空気, オゾン酸素用	NaA
酸素の濃縮	水処理用, 支燃用, 製紙用	CaA, CaX, LiX, LiLSX
水素の精製	オフガス	CaA, NaX
COの濃縮	製鉄副生ガス	CaA, NaX, モルアナイト
CH4の濃縮	製鉄副生ガス	CaA, クリノプチロライト
n-パラフィンの分離	炭化水素分離	CaA

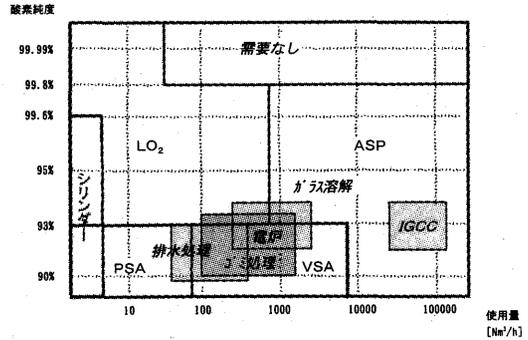


図2 酸素発生装置適用分野

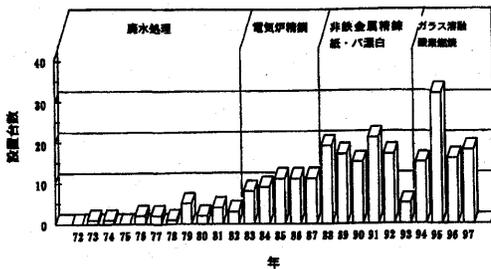


図1 酸素PSA設備の設置動向

これはゼオライトによる酸素，アルゴンの吸着量がほぼ等しいことにより，空気から窒素を吸着除去して酸素を濃縮した場合，アルゴンも酸素と同程度の濃縮を受けることによる。濃縮限界となる95%付近の酸素を発生した場合，回収率が下がるため，一般的には経済性の良い条件である90~93%の酸素を発生させて使用する場合がほとんどである。

応用面では高純度酸素を必要としない分野，例えば1970年代からの酸素バッキ水処理用，1980年代には電気炉製鋼用，1980年代後半以降，非鉄金属炉，パルプ漂白等々，多くの市場が開拓され，今も次々と新しい市場例えば廃棄物ガス化溶融などの高温炉用，ガラス溶融，酸素原料オゾン発生等々が開発され，ますますその発展が期待されている。

その発展ぶりは図1からもうかがえ，その理由は，プロセス・吸着剤の改良によりPSAによる酸素発生のコスト削減がなされ，ここ10年でおよそ50%に低下した点がユーザーサイドのニーズと合致したからに他ならない。

具体的には，深冷分離装置は原料空気圧縮機，水・炭酸ガス除去用吸着器，熱交換器，蒸留塔，酸素圧縮機等からなり，PSAと比べれば設備コストは高い。ま

た高圧ガス保安法の対象となるので運転のための人件費も必要である。従ってある程度の規模がないとガスコストは割高となる。一方液体酸素供給とPSAの対比では，使い勝手では液体酸素を蒸発させて使う方が勝っているが，液体としての寒冷が有効利用されないことや輸送費が必要となる点で，液体酸素価格には下限がある。

それに対し，既存のPSA酸素用途は，いずれも高純度(95%以上)を必要としない用途に限られている。その酸素発生量は1基当たり数百~3,000Nm³/h程度と小さく，深冷分離装置を設置するにはやや規模が小さい所に適用されている。また，昨今，夜間電力の有効利用が叫ばれる中，非連続使用の場合等では深冷分離酸素よりトータルコストは低くなる。さらにはオンサイト装置としてガスの需要家自らが運転操作を行うことから，PSA装置の起動停止の容易さ，速やかに酸素ガスが得られる，あるいは減量運転が比較的自由にできる点は，大きなメリットとして評価されたと思われる。今後も更に市場は拡大し，図2に示すように更に大容量への展開が予想されている。

基本的システムは高い圧力での吸着工程，低い圧力での脱着工程，復圧工程からなり，当初は加圧-常圧プロセスであったが，近年の犬型装置はより小さい電力原単位の常圧-減圧プロセスが主流になっている。

例えば，図3(a)に示す様に吸着終了時，他塔と上下で均圧にして速やかに塔内酸素を回収し，次いで吸着している残ガス(主に窒素)を真空引きし窒素の脱着効果を高めるために微量の酸素を流す，一方均圧後の他塔は復圧するという3ステップ方式や，図3(b)の吸着終了時，吸着に入る塔と併流均圧し，

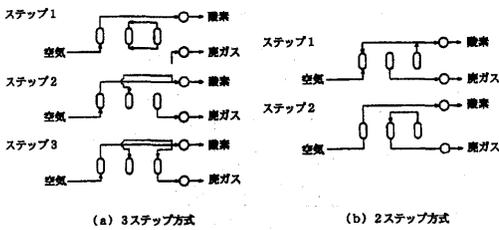


図3 酸素PSAのプロセス (3塔式)

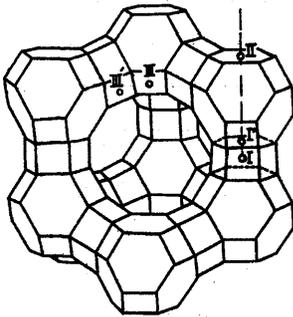


図4 LSXの構造

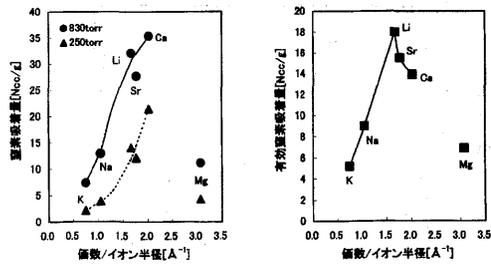
次いで真空引き中の塔へ酸素を回収すると共に残ガスを真空引きするという2ステップ方式があり、両者は電力原単位とイニシャルコストが異なる⁶⁾。また吸着塔数は3塔から2塔に減少し、近年は1塔式も出ている。

プロセスの改良とともにPSA用ゼオライトの品質、すなわち窒素の有効吸着量、窒素/酸素の分離係数、脱着速度、等々が著しく向上した。中でも最近LiX (LSX) 系が脚光を浴びており、従来のCaA系、CaX系に置き換わりつつある。

3. 酸素PSA用ゼオライト

3.1 酸素PSA用ゼオライトLiLSX

高性能酸素PSA用ゼオライトの構成要素としては、Liイオンと、LSXゼオライトの二つに分けられる。Liイオン交換ゼオライトを窒素/酸素分離に用いることを提唱したのは、McKeeらの1964年の米国特許⁷⁾にさかのぼる。彼らは、LiX (およびLiLSX) は窒素/酸素分離特性に優れていると報告している。その他、Li交換ゼオライトとしては、チャバサイト^{8,9)}、EMT (FAUとの連晶)^{10,11)}などが窒素/酸素分離に有効との報告があるが、分離性能はLiLSXと比べて同等以下である。



(a)830torrおよび250torrの窒素吸着量 (b)有効窒素吸着量
 $\Delta q_{N_2} = q_{N_2}(830\text{torr}) - q_{N_2}(250\text{torr})$

図5 イオン交換LSXの窒素吸着特性 (25℃)

交換率は、K: 100%, Na: 100%, Li: 98%, Sr: 97%, Ca: 97%, Mg: 72%

もう一つの構成要素であるLSXは、Si/Al=1.0のX (図4に構造を示す) であり、Wolfらにより1960年代に初めて合成された¹²⁾。LSXの合成は、カリウムを添加して行なわれるのが特徴で、系統的な合成検討を行なったKuhlの報告によると、Na/(Na+K)=0.75付近で高純度のLSXが得られている¹³⁾。但しKuhlの方法は、熟成・結晶化時に攪拌しないことが必須のため、伝熱効率の面から工業的には不向きなプロセスであった。しかし近年になり、合成条件を最適化することにより、攪拌下でも高純度のLSXが生成できる技術が開発された¹⁴⁾。

3.2 LiLSXの結晶構造と吸着サイト

3.2.1 なぜLiか¹⁵⁾

イオン種を変化させたLSX型ゼオライトの窒素吸着量 (25℃) を図5(a)に示す。イオンの価数とイオン半径の比Z/r (イオンの分極能) を横軸とし、酸素PSAの窒素吸着分圧および脱着分圧の一例である830, 250 torrにおける窒素吸着量を示している。図5(a)によると、他の要因により低くなっているMgを除いて、圧力に関わらずイオンの分極能が大きいほど窒素吸着量は大きくなる傾向がある。これはイオンの分極能が大きいほど、イオンによる静電場と窒素の四重極子モーメントの相互作用が大きくなるからである。

しかし、PSAでは吸着-脱着の組合せにより窒素が系外へ排気されるため、これら圧力における吸着量の差、いわゆる有効窒素吸着量を考える必要がある。有効窒素吸着量とイオンの分極能の関係を図5(b)に示す。Liより分極能が大きくても小さくても

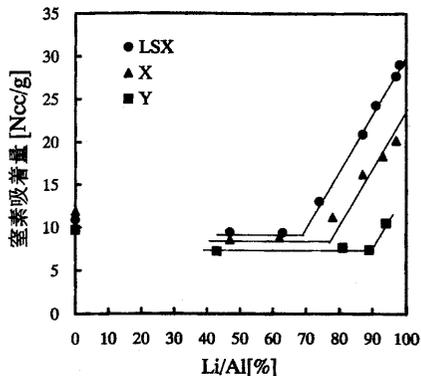


図6 (Li, Na) FAUの窒素吸着量 (700 torr, 25 °C)
横軸: イオン交換率 (%), 縦軸: 吸着量 (Ncc/g)

有効窒素吸着量は小さくなり, Liが酸素PSA法にとって最適なイオンであることが示されている。

Caなど分極能が大きすぎると, 吸着圧では主吸着サイト(サイトII Ca: 28~31個/uc^{16,17}), つまり2.1~2.3 mmol/gでの吸着が飽和に近づいているため, 吸着量(約35 Ncc/g, つまり約1.6 mmol/g)は頭打ちになる。その結果, 有効窒素吸着量は大きくならない。Liは分極能が適度であり, 吸着量は脱着圧で小さく吸着圧で大きいため, 有効窒素吸着量は大きくなる。

なお, 以上の議論はLSXについての結果であり, ゼオライト種が変わると変化する場合がある。それは, 吸着量がイオンの位置に大きく依存するからである。また酸素PSAは, 経済的な面から室温および大気圧付近で運転されているが, 温度, 圧力等が変化すれば, 最適なイオンは変わってくる。

3.2.2 なぜLSXか^{15,17,18}

LSX (Si/Al=1.0) の他に, Si/Alの異なるFAU (X: Si/Al=1.23, Y: Si/Al=1.69, 以下LSX, X, YをまとめてFAUと表記) について, Liイオン交換率を変化させたときの窒素吸着量 (25 °C, 700 torr) を図6に示す。横軸はLi交換率, 縦軸はゼオライト1gあたりに吸着した窒素容積で示している。(Li, Na) FAUの窒素吸着量は, 交換率が高くなると途中から急激に増加しており, その閾値はY, X, LSXの順に低くなっている。また外挿した交換率100%と比較すると, LiLSXはLiXの約1.3倍の吸着量を有している。これは単純なユニットセル当たりのLi数の比 (96/86≐1.1) より, かなり大きくな

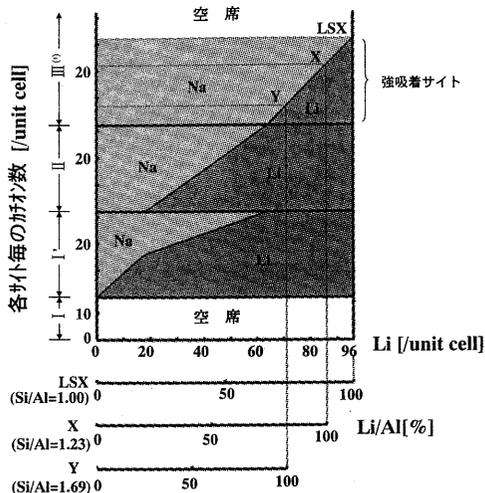


図7 活性化 (Li, Na) FAUのカチオンの位置 (仮説)

っている。

著者らは, これらの吸着現象がイオンの位置に基づくものと考え, 著者らの結果及び文献の解析結果¹⁹⁻²² から (Li, Na) FAUのイオンの位置について図7に示す仮説を立てた^{15,17,18}。横軸はユニットセル当たりのLi数とLSX, X, Y毎のLi交換率, 縦軸は各サイトにおけるユニットセル当たりのLi数とNa数で示している。この仮説では, Si/Alに関わらずユニットセル当たり64個以上のLiで, LiはサイトIII'を占め始めるとしている。

次に窒素吸着量とLi,Naの位置との関係を明らかにするため, 図6の結果を単位変換した。横軸を図7と同じユニットセル当たりのLi数とLSX, X, Y毎のLi交換率, 縦軸をユニットセル当たりの窒素吸着分子数で示したものを図8に示す。窒素吸着分子数は, LSX, X, Yで良く一致しており, ユニットセル当たりのLiが64個以上で急激に増加している。これはサイトIII'のLiが窒素の吸着サイトであることを示し, 図7の仮説を支持している。

サイトIII'は図4に示したように, 4員環という小さい環に位置し, 窒素の通り道であるスーパーケージの方へ突き出ている。この特異的な位置が原因でサイトIII'のLiは, 窒素吸着に特に有効になっているのだと考えられる。これに対し, サイトIおよびI'はスーパーケージに面していない。またサイトIIは, スーパーケージに面してはいるが, 6員環に位置しているため, イオン半径の小さなLiは突き

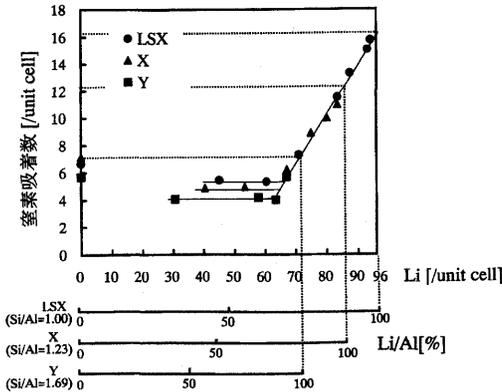


図8 (Li, Na) FAUの窒素吸着量 (700 torr, 25 °C)
横軸: Li (ユニットセル), 縦軸: 吸着数 (ユニットセル)

出ておらず、サイト III(′)と比べて窒素吸着にはあまり有効ではない。

LiLSX は、このサイト III(′)のLi数がX、Yと比べて特に多いため、窒素吸着量が多く、ひいては酸素PSA用ゼオライトとしての性能が優れていると考えられる。

3.3 LiLSXのPSA性能

現在、世界的には数社がLiLSX (X) 系吸着剤を製造しているが、日本では東ソー (株) のみである²³⁾。東ソー (株) 製のLiLSX系吸着剤 (商品名NSA-100) と汎用型のCaA系吸着剤およびCaX系吸着剤について、PSA性能の一つの指標である酸素取出量の相対値を図9に示す。評価条件等の要因により、数値の単純な比較はできないが、LiLSX系吸着剤は、汎用型吸着剤に比べて約1.5倍と大幅に性能がアップしている。

3.4 その他の研究

以下に著者ら以外のグループによって行われた研究結果を紹介する。

Naに対するLiの優位性については、密度汎関数法を用いたシミュレーションにより考察されている²⁴⁾。LiLSX (およびLiX) の構造については、著者らの発表の他に、中性子線回折²⁵⁻²⁸⁾、NMR^{27,29,30)}、シミュレーション^{31,32)}と多数報告されている。結果は概ね、図4の仮説と一致している。

窒素の吸着サイトについては、間接的 (構造と吸着量の相関³⁰⁾) および直接的 (窒素吸着状態での

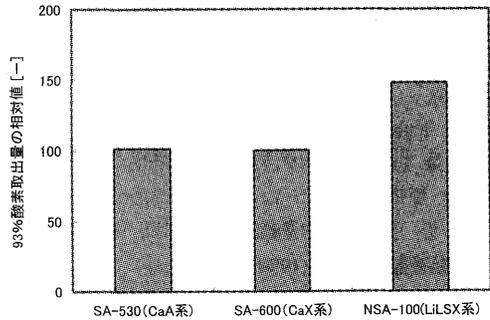


図9 LiLSX系吸着剤のPSA性能 (25 °C)
SA-530(CaA系) を100とする93%酸素取出量の相対値

NMR³³⁾ にサイト III(′)であることが示されている。またLiLSXの静電場強度は、IR測定から算出されている^{34,35)}。さらに窒素吸着量等については、実験³⁶⁾およびシミュレーションの結果^{37,38,39)}が報告されている。

4. おわりに

一昨年ボルチモアで行われた第12回IZCでは、LiX (LSX) およびLSX関連の発表は7件にも上った。ローシリカゼオライトによる空気成分ガスの物理吸着現象は、古くから研究対象とされてきたものである。しかし産業界からの要望により、近年、再度研究が活発になってきたように思われる。今後、日本でもより活発に研究が進むことを期待する。

文 献

- 1) M. R. Cannon., *Oil Gas J*, **51**, 268 (1952).
- 2) C. W. Skastrom, *Ann N. Y. Acad. Sci.*, **72**, 751 (1959).
- 3) C. W. Skastrom, USP 2944627 (1960).
- 4) 森下 悟, 分離技術の新しい展開と先端産業への対応, 化学工学協会関西支部編, (1985).
- 5) 川井雅人, 化学工学関東支部編, 最近の化学工学, 50, 過 “吸着” (1998).
- 6) M. Kawai, Kaneko, *Gas Separation & Purification Mar.*, **13** (1989).
- 7) D. W. McKee, USP 3140933 (1964).
- 8) C. G. Coe, T. R. Gaffney, and R. S. Srinivasan, USP 4925460 (1989).
- 9) C. G. Coe, T. R. Gaffney, R. S. Srinivasan, and T. Naheiri, *Separation Technology*, 267 (1994).
- 10) C. G. Coe, T. R. Gaffney, H. X. Li, Y. Xiong, J. A. Martens, and P. A. Jacobs, USP 5562756 (1996).
- 11) S. J. Weigel, J. E. MacDougall, C. G. Coe, Y. L.

- Xiong, J. A. Martens, P. A. Jacobs, and P. A. Webley USP 5779766 (1998).
- 12) F. Wolf, H. Furtig, and E. Lemintz, *DDR Pat.* 43221 (1966).
 - 13) G. H. Kuhl, *Zeolites*, **7**, 451 (1987).
 - 14) 船越 肇, 白倉義法, ハツ波俊祐, 山本和明, 小川展弘, 毛利 隆, 原田 敦 (東ソー), 特開平10-310422.
 - 15) 吉田 智, 平野 茂, 白倉義法, 神岡邦和, 原田 敦, 東ソ-研究報告, **43**, 51 (1999).
 - 16) G. Vitale, L. M. Bull, R. E. Morris, A. K. Cheetham, B. H. Toby, C. G. Coe, and J. E. MacDougall, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16087 (1995).
 - 17) S. Yoshida, N. Ogawa, K. Kamioka, S. Hirano, and T. Mori, *Adsorption*, **5**, 57 (1999).
(Proceedings of the Pacific Basin Workshop on Adsorption Science and Technology 1997).
 - 18) 吉田 智, 神岡邦和, 平野茂, 毛利隆, 第13回ゼオライト研究発表会講演予稿集 (1997).
 - 19) C. Forano, R. C. T. Slade, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, and E. Prince, *Journal of Solid State Chemistry*, **82**, 95 (1989).
 - 20) H. Herden, W.-D. Einicke, R. Schollner, W. J. Mortier, L. R. Gellens, and J. B. Uytterhoeven, *ZEOLITES*, **2**, 131 (1982).
 - 21) Y. F. Shepelev, *ZEOLITES*, **10**, 61 (1990).
 - 22) H. Herden, W.-D. Einiche, R. Schollner, and A. Dyer, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **43**, 2533 (1981).
 - 23) ガスレビュー増刊 “工業ガス分離装置の市場と技術” (1999).
 - 24) I. Papai, A. Goursot, F. Fauja, D. Plee, and J. Weber, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12925 (1995).
 - 25) J. Plevert, F. D. Renzo, F. Fauja, and G. Chiari, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10340 (1997).
 - 26) J. Plevert, F. D. Renzo, F. Fauja, and G. Chiari, *Materials Science Forum*, **803** (1998).
 - 27) M. Feuerstein and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **10**, 2197 (1998).
 - 28) 池田卓史, 小平哲也, 神山 崇, 泉富士夫, 第15回ゼオライト研究発表会講演予稿集 (1999).
 - 29) J. Plevert, L. C. Menorval, F. Renzo, and F. Fajula, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3412 (1998).
 - 30) M. Feuerstein, G. Engelhardt, P. L. McDaniel, J. E. MacDougall, and T. R. Gaffney, *Microporous and Mesoporous Materials*, **26**, 27 (1998).
 - 31) C. F. Mellot and A. K. Cheetham, *Solid State Chemistry and crystal chemistry*, 737 (1998).
 - 32) C. F. Mellot and A. K. Cheetham, *Proceedings of the 12th IZC*, 2767 (1999).
 - 33) M. Feuerstein and R. F. Lobo, *Chem. Commun.*, 1647 (1998).
 - 34) 田中倫生, 齊藤宏秋, 山崎達也, 日本化学会第78春季年会予稿集 (2000).
 - 35) K. M. Bulanin, R. F. Lobo, and M. O. Bulanin, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1269 (2000).
 - 36) I. G. Bajusz and J. G. Goodwin, *Langmuir*, **13**, 6550 (1997).
 - 37) A. J. Richards, K. Watanabe, N. Austin, and M. R. Stapleton, *Journal of Porous Materials*, **2**, 43 (1995).
 - 38) J. Lignieres and P. Pullumbi, *Proceedings of the Sixth International Conference of Fundamentals of Adsorption*, 719 (1998).
 - 39) S. R. Jale, M. Bulow, F. R. Fitsh, N. Perelman, and D. Shen, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5272 (2000).

Recent Zeolites for Oxygen-PSA

Satoshi Yoshida and Satoru Morishita
Tosoh Corporation

The production cost of oxygen by pressure swing adsorption is decreasing through the improvements of process and adsorbents. The process of atmospheric pressure adsorption and vacuum desorption became mainly used. High performance adsorbent LiX and super high performance adsorbent LiLSX are begun to use in industry. Lithium ion has moderate polarizability and LSX has much more nitrogen adsorption site (lithium ions at site III(')) than X. LiLSX has 1.5 times larger performance than conventional Ca-exchanged adsorbents.

Keywords: Adsorption, Lithium, LSX, Air Separation, PSA