

酸素PSA用ゼオライトの気体吸着特性と構造

吉 田 智
平 野 茂
白 倉 義 法
神 岡 邦 和
原 田 敦

Zeolites for Oxygen Pressure Swing Adsorption (PSA). Gas Adsorption Performance and Structure

Satoshi YOSHIDA
Shigeru HIRANO
Yoshinori SHIRAKURA
Kunikazu KAMIOKA
Atsushi HARADA

Li, Na, K, Mg, Ca or Sr ion exchanged A-, LSX-, X- and Y-type zeolites have been examined for the oxygen pressure swing adsorption (PSA). The nitrogen adsorption capacity was found to increase with an increase in polarizability of the metal ions and, judging from the effective nitrogen capacity and the separation factor of nitrogen/oxygen, the lithium ion which has moderate polarizability was found to give the best results. Among all zeolites examined, LSX proved to be most preferable; this would probably be due to the lithium ions at site III jut toward the path of gases.

1. はじめに

高濃度酸素の製造方法としては、深冷分離法、PSA法 (Pressure Swing Adsorption)、膜分離法などがある。その中で、近年、吸着剤の高性能化等により更に安価で酸素を製造できるようになったPSA法が特に注目されている。酸素PSA法では、吸着剤を用いて空気中から窒素を選択的に吸着除去し、酸素を回収することにより高濃度酸素を製造する。吸着した窒素は減圧により脱着され、系外へ排気される。現在、吸着は一般に1.4気圧程度 (窒素分圧では830torr程度)、脱着は250torr程度で行われている。酸素PSA法の原理、プロセスの詳細については、竹林らの報告¹⁾に詳しく述べられている。

吸着剤としては、一般にゼオライトに焼結用バインダーを加えて成形した成形体が用いられている。吸着剤としての性能を左右する因子には様々なものがあるが、本稿では、吸着剤の高性能化にとって最重要な因子となっているゼオライト種、イオン種およびイオン交換率の影響について報告する。特にゼオライトとしてLSX (Low Silica X)、イオンとしてLiに焦点を当てて、吸着特性と構造の関係について述べる。

2. 実 験

母ゼオライトとしては、Table 1 に示したNaタイプのA型およびSi/Alの異なるFAU型 (LSX型、X型、Y型) を用いた。Li、K、Mg、Ca、Srへのイオン交換は、それぞれの塩化物塩等の水溶液と母ゼオライト

を所定量ポリカップに入れ、70℃で一晩、振とうさせて行なった。交換後の洗浄は蒸留水で行なった。高イオン交換率のゼオライトを得るときには、これら一連の操作を2回から6回繰り返して行なった。洗浄後のイオン交換ゼオライトは、40℃で乾燥させた。

イオン交換率は、パーキンエルマー社製のOptima 3000を用いた組成分析結果からAlを基準として算出した。LiAとその母ゼオライトのNaAについては、マックスサイエンス社製のMXP³X線回折装置を用いてイオン交換前後の結晶性を比較した。

(Li, Na) LSXの一部の試料については、粉末X線回折のリートベルド法により活性化状態におけるカチオンの位置を求めた。粉末X線回折は、マックスサイエンス社製のMXP³に高温X線ユニットを取りつけたものを用いた。試料を高温X線ユニット中で350℃で1

時間、真空下で活性化したのち放冷し、室温で測定した。解析はプログラムRIETAN94⁴⁾を用いたリートベルド法により行なった。

窒素吸着量は、真空下、350℃で2時間活性化後、容量法により測定した。

3. 結果と考察

[1] イオン種の影響

イオン種を変化させたLSX型ゼオライトについて、25℃における窒素および酸素の吸着等温線をFig. 1に示す。またFig. 1の等温線から読み取った830torr、250torrにおける窒素吸着量を、イオンの価数とイオン半径の比 Z/r (イオンの分極能) に対してプロットしたものをFig. 2(a)に図示する。Fig. 2(a)によると、交換率および他の要因により低くなっているMgを除

Table 1 Parent zeolites investigated in this work

sample name	structure type	Si/Al mole ratio	composition
NaA ^{a)}	LTA	1.00	Na ₉₆ Al ₉₆ Si ₉₆ O ₃₈₄
NaLSX ^{b)}	FAU	1.00	Na ₉₆ Al ₉₆ Si ₉₆ O ₃₈₄
NaX ^{c)}	FAU	1.23	Na ₈₆ Al ₈₆ Si ₁₀₆ O ₃₈₄
NaY ^{d)}	FAU	1.69	Na ₇₁ Al ₇₁ Si ₁₂₁ O ₃₈₄

^{a)} commercial NaA (A-4 powder ; Tosoh Corporation)

^{b)} (Na, K)LSX was synthesized by Kuhl's method²⁾. NaLSX was then prepared by Na exchange.

^{c)} commercial NaX(F-9 powder ; Tosoh Corporation)

^{d)} NaY was synthesized by Kasahara's method³⁾.

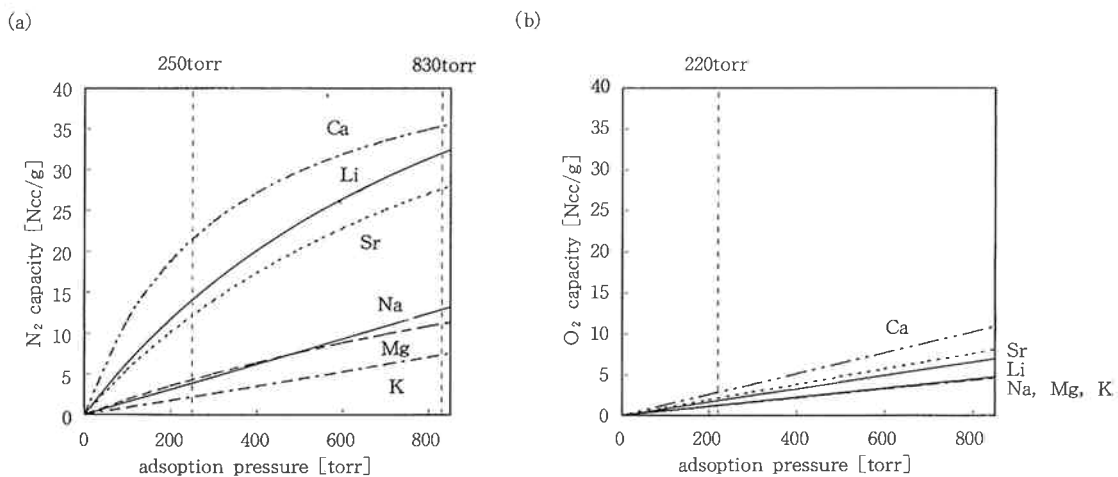


Fig. 1 Adsorption isotherms on ion-exchanged LSX at 298K.

Each exchange level of K, Na, Li, Sr, Ca, and Mg exchanged LSX is 1.00, 1.00, 0.98, 0.97, 0.97, and 0.72

(a) nitrogen capacity

(b) oxygen capacity

いて、圧力に関わらず Z/r が大きいほど窒素吸着量は増加する傾向があることが分かる。これは Z/r が大きいほど、イオンによる電場と窒素の四重極モーメントの相互作用が大きくなり、吸着に有利になっているからである。

しかし、1. はじめにでも示したように、PSA法では吸着-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 Z/r の関係をFig. 2(b)に示す。Liより

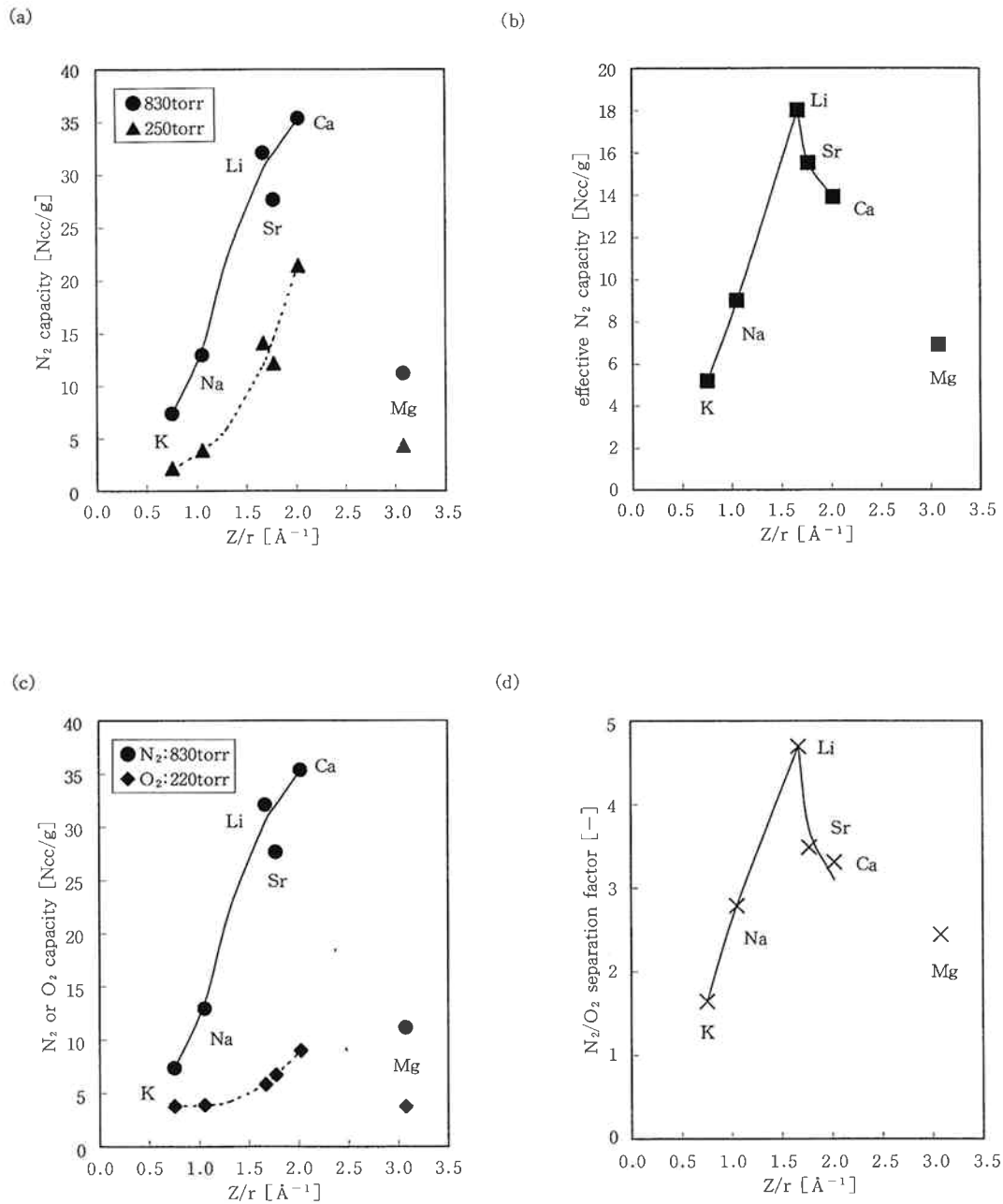


Fig. 2 Adsorption performances on ion-exchanged LSX at 298K. Each exchange level of K, Na, Li, Sr, Ca, and Mg exchanged LSX is 1.00, 1.00, 0.98, 0.97, 0.97, and 0.72

- (a) nitrogen capacity at 830torr or 250torr.
- (b) effective nitrogen capacity between 830torr and 250torr.
- (c) nitrogen capacity at 830torr and oxygen capacity at 220torr.
- (d) separation factor of nitrogen capacity at 830torr and oxygen capacity at 220torr.

Z/rが大きくても小さくても有効窒素吸着量はLiより低下し、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Z/rが大きすぎると、電場が強いため脱着圧(250torr)においても吸着量が大きく、また吸着圧(830torr)では吸着サイトが飽和に近づいているため吸着量は頭打ちになり(Fig. 1(a)参照)、その結果、有効窒素吸着量は大きくなる。逆にNaなどZ/rが小さいときは、電場が弱く吸着圧における吸着量は小さい。よって、有効窒素吸着量も小さくなる。LiはZ/rが適度な大きさであり、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。これらの議論は窒素・酸素の分離係数についても同様のことが言える。イオンの分極能Z/rに対する酸素吸着量および分離係数の結果のみをFig. 2(c)(d)に示す。

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ります。それは〔2〕ゼオライト種の影響で説明するように、吸着量はイオンが気体を吸着できる位置にどれだけ存在するか大きく依存するからである。

〔2〕ゼオライト種の影響

(1) A 型

NaAをLi交換した(Li, Na)Aについて、Liイオン交換率に対する窒素吸着量(700torr)の変化をFig. 3に示す。窒素吸着量はLi交換率80%程度まではほぼ一定であるが、100%に近づくと急速に低下している。これは、〔1〕イオン種の影響で述べたLSXにおけ

るリチウムの挙動とは異なっている。原因として、高Li交換により結晶が崩壊していることが考えられたため、Li100%Aと母ゼオライトのNaAについて、粉末X線回折を測定した。結果をFig. 4に示す。Li100%Aの回折強度はNaAの回折強度と比べて、低下は認められない。よってLi交換により結晶性は低下しておらず、他の要因により窒素吸着量が小さくなっていることが推定された。

F. Porcher⁵⁾らは活性化状態のLi100%Aについて構造解析を試み、Liの一部はLi₂Oの状態では8員環を塞いでいる、とするモデルを提唱している(Fig. 5(a)のA型構造図参照)。このモデルに従えば、窒素は

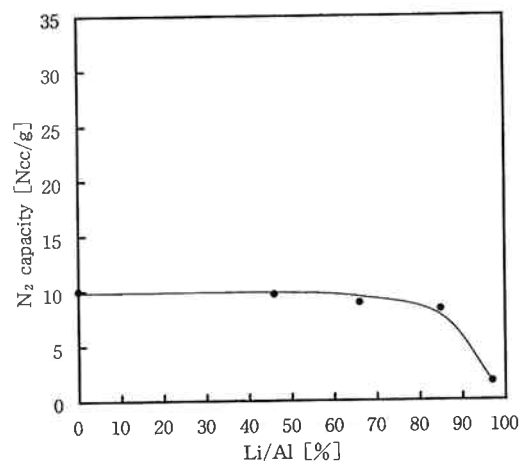


Fig. 3 N₂ capacity on (Li, Na)A at 700torr, 298K.

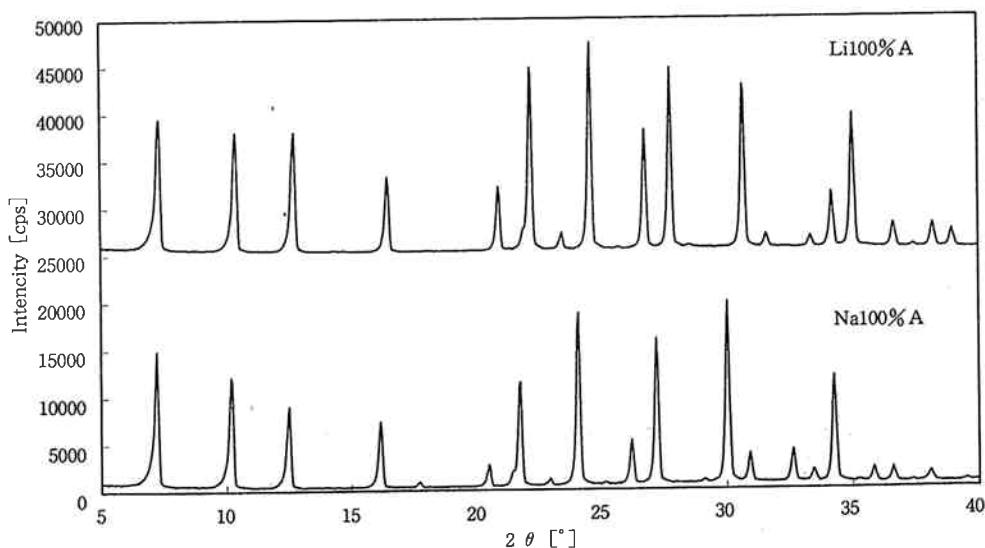


Fig. 4 XRD diffraction pattern of hydrated Li100%A and Na100%A.

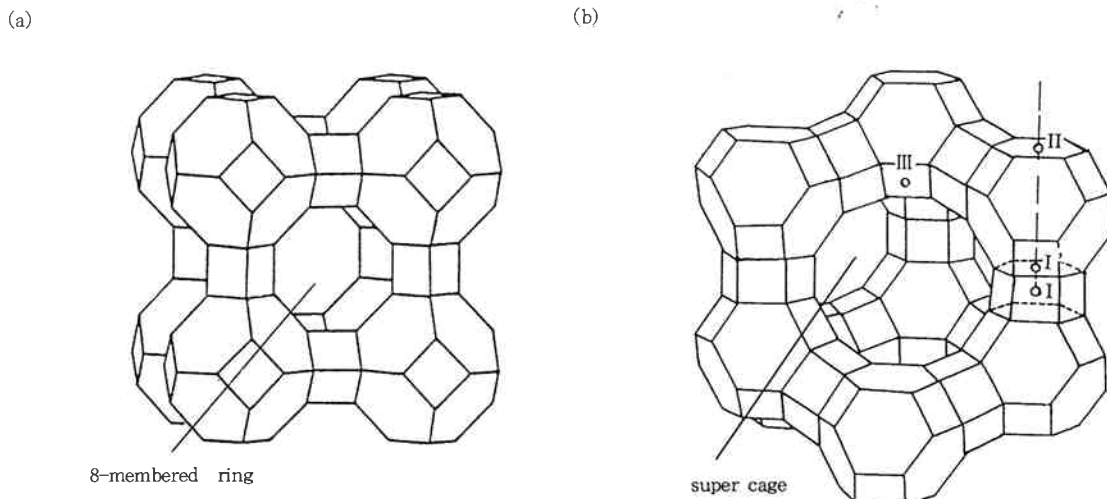


Fig. 5 Sites I, I', II, and III are possible positions of exchanged ions in FAU.

(a) Structure of Zeolite A.
 (b) Structure of Zeolite FAU (LSX, X, Y).

ゼオライト細孔内に侵入できず、窒素吸着量は極めて小さくなることが予想される。構造の詳細については今後の解析を持つ必要があるが、少なくともリチウムの位置が窒素吸着に有効な位置に存在していないため、LiAの窒素吸着量が極めて小さくなっていると考えられる。

(2) LSX型、X型、Y型⁶⁾

LSX型、X型、Y型 (以下まとめてFAU型とする) はTable 1 に示したように、Si/Alは異なるが、Fig. 5 (b)に示した同一構造をしている。Li交換率を変化させた (Li, Na) FAUの窒素吸着量 (700torr) をFig. 6 に示す。横軸はLi交換率、縦軸はゼオライト 1 g 当たり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倍の吸着量をしている。これは単純なLi数の比 (96/86 \div 1.1) より、かなり大きくなっている。

Table 2 にX線回折のリートベルド法により解析した (Li, Na) LSXのイオンの位置を示す。(Li97%, Na) LSXでは、Li総数は化学分析値より31個も過剰に検出されており、定量的には議論できない結果になっている。これはLiのX線散乱因子が極めて小さいため、誤差が大きくなったと考えられる。なおTable 2 には、文献から引用した他の組成の (Li, Na) FAUの結果も同時に示している。

Table 2 を見ると、LiとNaはFig. 5 (b)に示すサイト I、I'、II、IIIに位置していることが分かる。またTable 2 には2つの重要な傾向が読み取れる。一つは、Si/Alが小さくなる、つまり表の [] で示す総イオン数が大きくなるに従って、サイトIIIに占めるイオンの数は増加している。もう一つは、LiとNaを比較すると、Liがサイト I' やIIを好む傾向があることが分かる。

これらの結果を考慮して、(Li, Na) FAUのイオンの位置についてFig. 7 に示す仮説を立てた。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

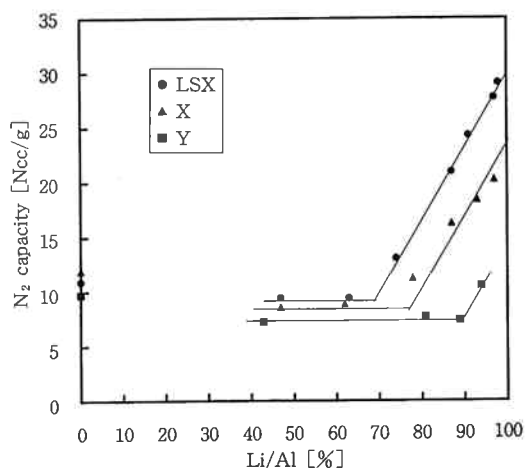


Fig. 6 N₂ capacity on (Li, Na)FAU at 700torr, 298K.

Table 2 Positions of cations in dehydrated (Li, Na) FAU

Sample	Si/Al	Li/Al	I	I'	II	III ⁽¹⁾	missing(excess)	reference
Li ₉₃ Na ₃ [96]*	1.00	97%	4Li	30Li	27Li	63Li	31Li(excess) 3 Na	this study
Li ₈₁ H ₅ [86]	1.23	94%		26Li	32Li	22Li	5 H	7)
Li ₆₅ H ₁₀ Na ₁₁ [86]	1.23	75%		32Li	32Li		1 Li 10H, 11Na	8)
Li ₆₂ Na ₃₀ [92]	1.09	67%		25Li	16Li		21Li	9)
Li ₄₆ H ₆ Na ₅ [57]	2.37	81%		5 Na	11Na	9 Na	5 Na	7)
Li ₃₉ H ₄ Na ₁₃ [56]	2.43	70%		24Li	21Li		6 H, 5 Na	8)
Li ₉₆ [96]	1.00	0		32Li	7 Li		4 H	
Na ₉₆ [96]	1.00	0			13Na			
Na ₈₅ [85]	1.25	0	1Na	27Na	28Na	42Na	1 Na(excess)	this study
				26Na	31Na	27Na		this study

*[X]:Al_XSi_{192-X}O₃₈₄. ex.[86]:Al₈₆Si₁₀₆O₃₈₄. X shows the total number of cations.

Li数とNa数で示している。例えば (Li50%, Na) Xで見ると、Liはユニットセル当たり合計43個あり、サイトI'に25個のLiと7個のNaが、サイトIIに18個のLiと14個のNaが、サイトIIIに22個のNaが存在することが予想されている。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、LはサイトIIIを占め始めるとしている。サイトIIIに占めるLi数は、Si/AlおよびLi交換率(%)を変数とすると、式(1)により算出される。

$$\text{サイトIIIのLi数} = \frac{192}{(1 + \text{Si/Al}) \times \text{Li交換率}(\%)} \times 100 - 64 \quad (1)$$

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、Fig. 6の結果を単位変換した。横軸をFig. 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、縦軸にユニットセル当たりの窒素吸着分子数で示したものをFig. 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が吸着サイトであることを示し、Fig. 7の仮説を支持している。

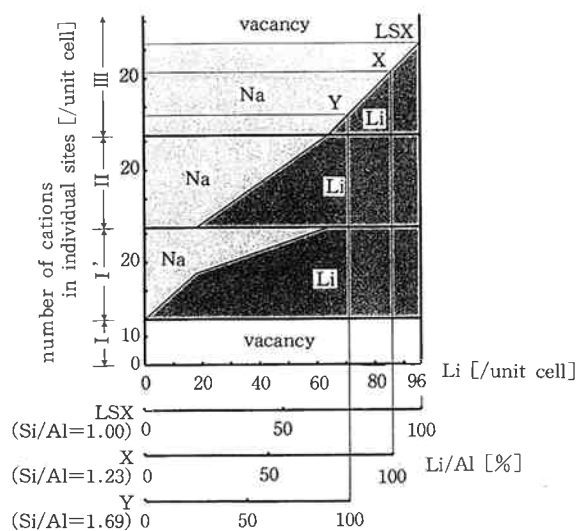


Fig. 7 Positions of cations in dehydrated (Li, Na)FAU (hypothesis).

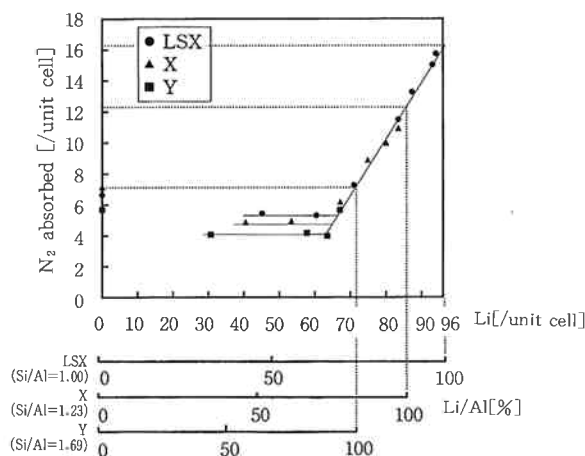


Fig. 8 N₂ adsorbed on (Li, Na)FAU at 700 torr, 298K (Li/u.c. vs. N₂/u.c.).

サイトIIIはFig. 5(b)で示したように、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飛び出ている。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。これに対して、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は飛び出しておらず、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、ひいては酸素PSA剤としての性能が優れていると考えられる。

4. まとめ

酸素PSA用ゼオライトとして、Li、Na、K、Mg、Ca、Srにイオン交換したA型、LSX型、X型、Y型を検討した。イオンでは、分極能 Z/r が適度な大きさのLiが最適であった。またゼオライトではLSXで最適であり、それは気体の通り道の方へ飛び出した所に位置するサイトIIIのLiに起因していると推定した。

参考文献

- 1) 竹林忠夫、森下 悟、東ソー研究報告、26、1、9 (1982)
- 2) G. H. Kuhl, *ZEOLITES*, 7, 451 (1987)
- 3) S. Kasahara, K. Itabashi, and K. Igawa, *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference*, 185 (1986)
- 4) F. Izumi, *The Rietveld Method*, 236 (1993)
- 5) F. Porcher, M. Souhassou, Y. Dusausoy, and C. Lecomte, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1, 11, 701 (1998)
- 6) S. Yoshida, N. Ogawa, K. Kamioka, S. Hirano, and T. Mori, *Adsorption*, 5, 57 (1999)
- 7) C. Forano, R. C. T. Slade, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, and E. Prince, *Journal of Solid State Chemistry*, 82, 95 (1989)
- 8) H. Herden, W. -D. Einicke, R. Schollner, W. J. Mortier, L. R. Gellens, and J. B. Uytterhoeven, *ZEOLITES*, 2, 131 (1982)
- 9) Y. F. Shepelev, *ZEOLITES*, 10, 61 (1990)



著 者

氏名 吉 田 智

Satoshi YOSHIDA

入社 平成4年4月1日

所属 南陽研究所

ゼオライトグループ

副主任研究員



著 者

氏名 平 野 茂

Shigeru HIRANO

入社 平成5年4月1日

所属 南陽研究所

ゼオライトグループ

副主任研究員



著 者

氏名 白 倉 義 法

Yoshinori SHIRAKURA

入社 平成元年3月16日

所属 南陽研究所

ゼオライトグループ



著 者

氏名 神 岡 邦 和

Kunikazu KAMIOKA

入社 昭和62年4月1日

所属 南陽研究所

解析研究室

主任研究員



著 者

氏名 原 田 敦

Atsushi HARADA

入社 昭和61年4月1日

所属 南陽研究所

ゼオライトグループ

主任研究員