

特別講演1 酸素 PSA 用 LiLSX 吸着剤の開発 ～企業での研究開発紹介～

(東ソー) 吉田 智*

1. はじめに

東ソー(株)は、1969年に自社技術によりA型およびX型ゼオライトを基本とする吸着材ゼオラム®(モレキュラーシーブス)を製品化した。また、触媒・吸着材として、Si/Al₂の大きな各種のゼオライトを開発し、1986年にHSZ®(ハイシリカゼオライト)として製品化した。現在、ゼオラム®・HSZ®は、各種分野において幅広く使用されている。

これまで東ソー(株)では、様々な用途に対して研究開発を実施し実用化している。ここでは、富山県にある東ソー(株)の100%子会社の東ソー・ゼオラム(株)で現在製造している酸素PSA用LiLSX吸着剤の開発事例について紹介する。

2. 酸素製造方法

空気から酸素を製造する方法は、沸点の差を利用する深冷分離法が大規模・高純度が必要な用途において広く実用化されている。しかし、中規模・高純度を必要としない用途においては、ゼオライトを用いて静的な吸着量差を利用したPSA法(Pressure Swing Adsorption; 圧力スイング吸着法)が実用化されている。酸素PSA法では、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。窒素と酸素の吸着分離は、主にイオンによる電場の勾配と窒素・酸素の四重極子モーメントとの相互作用による静的な吸着量差に基づいている。

しかし、既存のゼオライト吸着材(CaAなど)では、窒素/酸素の分離が十分ではなく、より高性能な吸着材が求められていた。

3. 高性能酸素PSA材の材料設計

材料設計は、粉末としてのイオン種・ゼオライト種の最適化(静的特性の最適化)、成形体としての細孔構造の最適化(動的特性の最適化)に分かれる。

イオン種の最適化において、ゼオライト種としてLSX(Low Silica X; Si/Al=1.00のFAU)を用いて、窒素・酸素の吸着特性評価を行った。窒素・酸素ともに、イオンの分極能(価数/半径)が大きくなるに従い、吸着量は大きくなる傾向が認められた(図1左)。しかし、PSA

法での利用を想定した、窒素/酸素の分離係数は、適度な分極能を持つLiが最も大きくなった(図1右)。

ゼオライト種の最適化において、Liを用いて、各種FAU(LSX、X、Y; Si/Alはそれぞれ1.00, 1.23, 1.69)の吸着特性評価を行った。窒素吸着量は、Li交換率が高くなると途中から急激に増加し、その閾値はY、X、LSXの順に低くなった(図2左)。窒素吸着量・Li交換率をそれぞれ単位格子当たりの個数で整理すると、LSX、X、Yで閾値は一致した(図2右)。この吸着特性は、FAUのLiサイトの分布で説明できた。構造解析結果との比較から、ソーダライトケージ内のサイトI'、6員環とほぼ同一平面に位置するサイトIIのLiは窒素吸着に有効でなく、4員環に配位しスーパーケージ側に飛び出た位置のサイトIII⁽¹⁾のLiが窒素吸着に有効であることを明らかにした(図3)。LSXは、サイトIII⁽¹⁾にLiを多く配置することができるため、PSA法のLi担体として適している。

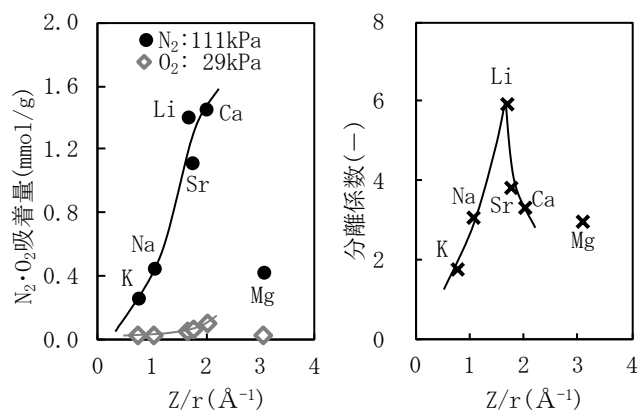


図1 N₂・O₂吸着特性(左:吸着量, 右:分離係数)

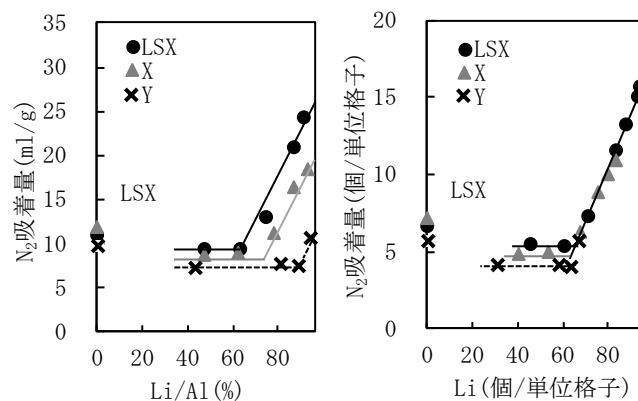


図2 Li-FAUのN₂吸着量(左:Li/Al, 右:Li(個/単位格子))

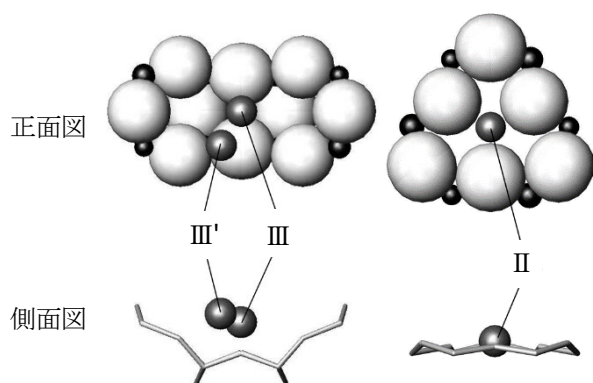


図3 Li-FAUのサイト(左:サイトIII^(I), 右:サイトII)

ゼオライト成形体として、細孔構造による動的特性への影響を検討した。

PSA法では、吸着塔を小型化して酸素の生産性を高めるために短サイクル時間での運転が志向される。短サイクル時間での運転では、ガス流速が速くなるため動的な吸着特性が重要な要素となる。吸着剤の小粒化がよく知られた吸着速度の改善方法であるが、吸着塔の圧力損失が大きくなりエネルギー消費量の増加を招く。圧力損失を変えずに吸着速度を改善するには吸着剤のマクロ細孔物性を変化させる方法があるが、その関連性を実験的に検証した例は殆どなかった。

マクロ細孔物性の異なる4種類のLi交換LSXゼオライト吸着剤(LiLSX)を調製した。全ての吸着剤において、同一結晶径、同一Li交換率のLSXゼオライトを使用し、成形用バインダーの種類と添加量も同じとした。

酸素PSA性能は2塔式のラボ装置で行った。酸素PSA性能は酸素濃度93%における酸素発生量と回収率で評価した。マクロ細孔の平均細孔直径が大きくなるに従い、酸素発生量と回収率は増加した(図4)。この性能改善は、マクロ細孔内でKnudsen拡散プロセスの寄与が小さくなり物質移動抵抗が改善されたためと考えられる。特に、圧力が低く平均自由行程が長くなる脱着工程での影響が大きいと推定される。

4. 高性能酸素PSA材の生産技術の確立

工業的に大量かつ安価に吸着材を製造するには、化学に加え化学工学的な技術の適用が必要である。

LSXゼオライトは古くから知られている。しかし、その方法は、4~12℃に冷却混合し混合後の攪拌が忌避されていたため、工業的な適用性は極めて低かった。また、Li交換においては、Na→Li交換が下に凸の

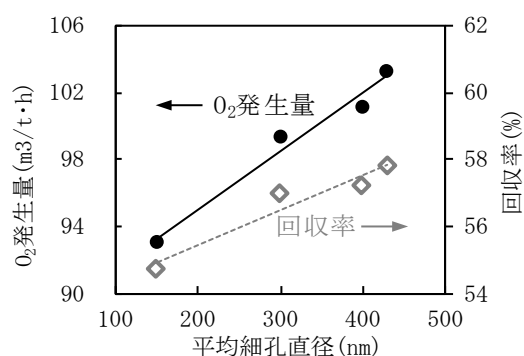


図4 酸素PSA性能への細孔直径の影響

アンチラングミュア型であることから、高Li交換率のLSXを得るには、多量のLiが必要であった。

東ソー(株)では各種詳細な検討を行い、高純度LSXゼオライト、およびLi使用量の少ないLi交換の生産技術を確立した。

また、Li交換による格子収縮、LiLSXの低熱安定性などの技術的な各種考慮事項に加え、固定費、変動費のコストを鑑みて全体プロセスを決定し、生産技術として確立した。

5. 特許

物質・製法・用途に関する特許を多数出願し、海外を含めて権利化を図った。

6. 開発結果

開発したLiLSX系吸着材を、既存のゼオライト吸着材と性能比較を行った。2塔式のラボ装置では、LiLSX系は、CaA系などと比べ、1.5倍以上のPSA性能を示した。

7. おわりに

開発したLiLSX系吸着材は、多くの酸素PSAプラントに継続的に採用されている。鉄鋼、パルプ・製紙業をはじめとする燃焼プラントにおける高効率(低CO₂発生)・低NO_x燃焼用の酸素製造に主に応用されており、エネルギーの高効率利用と環境保全の一翼を担うものとなっている。

- [1]吉田智ら, ゼオライト, 17, 149 (2000)
- [2]S.Yoshida et al., Adsorption, 5, 57 (1999)
- [3]S.Hirano et al., Fundamentals of Adsorption 7, 872 (2000)
- [4]原田敦, 資源・素材学会誌, 116, 726 (2000)
- [5]吉田智ら, 化学工学論文集, 30, 461 (2004)

吉田智 e-mail:satoshi-yoshida-fh@tosoh.co.jp
よしださとし

特別講演2

多孔体研究における無機合成化学の役割

(早大理工・早大材研) 黒田一幸

1. 緒言

無機合成化学は、本会会員諸氏にとっては手段として位置づけられることが多く、合成化学そのものに興味・関心が向く頻度は相対的には低いかもしれない。しかし新多孔体の発見はじめ学術の発展や変革に貢献する合成化学の役割は大きい。構造規定剤の意義・役割をはじめゼオライト合成を論じる資格は演者にはないので、本講演では多孔体合成における無機合成化学の多様性や可能性を演者らが経験してきた事例から紹介し、会員諸氏に議論頂く材料を少しでも提供できればと考えている。多孔体としては、ミクロ〜メソ多孔体を取り扱いたい。

2. 40 年以上演者が興味を持ち続けた考え方のひとつ

ゼオライト構造を理解する上で構造単位を用いることは有効である。構造単位は実際のゼオライト合成におけるビルディングブロックとは一致しないが、敢えてそれらをビルディングブロックとみなし、積み木細工のように組み上げてゼオライトあるいは関連物質を合成する試みは独自の有効性があると考えている。このアプローチは水熱合成¹⁾によるゼオライトとは異なる構造、欠陥、表面構造等を導く可能性もある。

演者が二重四員環(d4r)ケイ酸塩構造に興味をもったのは修士課程在籍時に D. Hoebbel らの論文²⁾を知ったことに遡る。テトラメチルアンモニウムイオン(TMA)オン存在下で二重四員環ケイ酸塩が高収率で得られることを知り、それをトリメチルシリル(TMS)化誘導体の分析等により明らかにしたこの文献は、ゼオライトのビルディングブロックを合成化学的に扱えると思わせるに十分なインパクトがあり、その後長きにわたって演者が種々の誘導体合成に関わった動機の根本がそこにある。テトラメチルアンモニウムイオンをテトラエチルー、テトラブチルーと変化させることにより、二重三員環や二重五員環の構造も得られ、骨格構造の制御性もあるように思われ、あたかも有機合成で行うように規則的三次元骨格構築を成功させたいと考えた。錯体化学などを除けば、酸化物合成において有機合成化学に比して分子レベルで合成ルートを考える機会は少ない。無機合成化学の有効性や将来展開を考えるうえでも、規則性多孔体合成は無機合成化学の適切な目標の一つであると思われる³⁾。

これまで二重四員環を含む環状シロキサン化合物に関する論文を数多く発表してきたが、最近では周期

構造形成や独特の環状構造形成が可能であることなどの進展があり^{4,5)}、今後の更なる展開が期待できる。蛇足だが、ケイ酸塩の TMS 化は 1964 年に最初の論文が発表されていた⁶⁾。大学院生時代にこの論文を知り、ケイ酸塩の TMS 化体が有機溶媒可溶で、ガスクロマトグラフィーでオリゴマー分離ができることなど、有機合成的に扱えたことを契機に TMS 化はケイ酸塩研究に大きく役立った。

3. 組成、構造、形態、次元の制御

ゼオライトの世界ではアルミノケイ酸塩を中心に組成の拡張は広く展開され、数多くの元素の三次元骨格内への導入が達成されている。有機基の導入も進み、組成の多様性は見覚ましい。新規構造の報告も着実に増加しており、今後も多くの新ゼオライトが合成されるものと思われる。

組成・構造に加え、次元の考え方は重要である。構造の次元性と空間の次元性は、分けて考える必要があり、構造設計上もこれは重要である。三次元骨格構造内に空間は一次元、二次元あるいは三次元に展開され得る。高分子合成は基本的には単量体(ゼロ次元)からの重合反応による一次元高分子形成として単純化でき、架橋による二次元、三次元への展開も整理しやすい。一方、多孔体合成では例えば層状物質を出発物質として、一次元、二次元、三次元空間構造を生じさせ得る。剥離した二次元ナノシートからのナノスクロール形成は、構造と空間の一次元化であるとみなすこともできる。以前盛んに研究されたピラー化層状物質は二次元層間にピラーを侵入させて形成された三次元骨格と、元の二次元空間とは異なる新たな二次元空間を創製していることになる。ゼロ次元のピラー化剤(Pillaring agent)や二次元物質の種類を種々変化させ得るので、特異な空間の利用も含め改めて注目する価値がある。最近二次元ゼオライト(2D zeolites)が盛んに研究されているが、形態制御に伴う触媒能の変化なども多く報告されており、上記パラメータ制御の重要性は増している。

次元に関して、二次元層状物質の三次元化は様々な可能性があり、無機合成化学にとって興味深いテーマの一つと捉えている。層状粘土鉱物とは異なり、層の構成単位が SiO₄ 四面体の連結からなる kenyaite、magadiite、layered octosilicate、kanemite などのアルカリ金属層状ケイ酸塩は、層間に陽イオンを含みつつ結晶

性のシリケートナノシートが積層している。例外はあるものの層間陽イオンはイオン交換可能である。層表面にシラノレート(SiO^-)基/シラノール(SiOH)基が規則的に配列していることに本物質群の特徴がある。 SiO^-/SiOH 基は、層内/層間縮合・有機誘導体化反応(シリル化、エステル化など)などが可能で、反応生成物も官能基配列の規則性を反映して結晶性を有する^{7,8)}。また、 SiO^- 基は酸処理により、層表面をすべて SiOH 基へと転換できる。層間縮合によるゼオライト化やシランカップリング剤との反応による有機機能付与・層間架橋による多孔体の形成など、層状ケイ酸塩特有の物質群が合成可能である。

kanemiteからのメソポーラスシリカ合成は、1988年に化学会春季年会での発表が最初だが、2000年に発表した論文⁹⁾では、有機アンモニウム kanemite 層間化合物の酸処理と続いての熱処理により形成される KSW-2 が得られた。KSW-2 では直方晶系に近いメソ孔形成と層の三次元化が TEM 像で明確に示すことができた。シリル化剤による層表面修飾により骨格構造を固定することにより、シリカ層の周期性保持も可能となっている¹⁰⁾。

様々な組成・構造のメソ多孔体が生まれ、その多くはソフト・ハード鋳型存在下で合成されている。メソポーラスシリカの形態制御も進歩しており、出発物質も合成ルートも多岐にわたっている。メソポーラス薄膜¹¹⁾、ナノ粒子¹²⁾など種々の形態制御に関わる展開では、薄膜内のメソチャネルの配向制御やコロイド状ナノ粒子の合成においても粒径制御、コロイド分散性、中空構造ほか制御性が大きく進歩し、バイオメディカル分野をはじめ数多くの研究が展開されている。

4. 分子設計による多孔体合成

長鎖アルキルトリアルコキシシランを出発物質としてアルコキシ基に更にトリアルコキシ基を結合させるなどして合成した有機オリゴシロキサン分子は、加水分解により自己集合して規則性構造体が形成する。焼成により多孔体化し、孔径はアルキル鎖長により変化させることができる。有機基やオリゴシロキサン部の変化により種々の構造変化が可能で、前駆体設計の妙味がある^{3,13)}。

PCP/MOF や COF にみられる設計の自由度には程遠いが、様々なビルディングブロックを新たに合成することで多様な無機構造体構築のプロセスが可能になると予想される。ビルディングブロックの捉え方は、もっと柔軟でも良いように思われ、ナノ粒子などもブロックとして扱うことができ、今後もオリゴマー・ポリマーレベルの多様な無機物質合成の知見集積が望まれる。

5. 結言：合成化学の役割／無機合成の精密化

ゼオライト中の不純物、シラノールネスト、表面ほか各種欠陥の存在は、理想構造で議論できる部分と欠陥を前提とした議論を峻別する必要性を示している。欠陥の多くは各種分析法を駆使してキャラクタライズされているが、合成化学からの貢献も考える価値がある。ゼオライト表面の構造が TEM や AFM によって詳細に検討されており、より精緻に議論する上で、構造の精密制御とそれを支える無機合成化学の進展が必須である。

メソ多孔性はゼオライト、MOF、COF ほか様々な多孔性物質中に存在させ得るので、無機合成の設計性を高める上で、これらの物質群における知識集積も積極的に取り入れて、今後の多孔体合成を自由度高く推進する必要があると考える。今後の物質系データ科学、インフォマティクスを活用した展開、無機合成においても逆合成解析法の考案、ロボット化学者を活用した合成なども活用した新時代の無機合成化学研究と多孔体科学の進展を期待したい。

多孔体研究には様々な可能性があり、顕在化していない面も多々あると考える。全体像を構想する、既知物質にこだわらない、など発想の柔軟性に基づく種々の展開が花開き、この分野が益々大きく発展するものと確信している。

謝辞

本講演内容の多くは演者らの研究室から生まれたものであり、全ての共同研究者に深く感謝する。また研究の多くは JSPS、JST などの公的研究費の支援を受けて実施したものであり、ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 例えば R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, London and New York, 1982. 2) D. Hoebbel, W. Wicker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, 384, 43-52. 3) K. Kuroda, *et al.*, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 211-220. 4) N. Sato, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 17033-17038. 5) S. Saito, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 14686-14691. 6) C. W. Lentz, *Inorg. Chem.*, **1964**, 4, 574-579. 7) N. Takahashi, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 14336-14353. 8) 朝倉ら, *触媒*, **2015**, 57, 380-386. 9) T. Kimura, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 112, 4013. 10) T. Kimura, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 201-209. 11) H. Miyata, *et al.*, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1609-1614. 12) E. Yamamoto, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, 89, 501-539. 13) A. Shimojima, *et al.*, *Chem. Rec.*, **2006**, 6, 53-63.

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp, FAX: 03-5286-3199
くろだかずゆき