

規則性ナノ空間の化学

研究代表者 松方 正彦
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題

エネルギー・化学関連の産業における省エネルギー化は極めて重要な課題である。化学産業において、もっとも多くエネルギーを消費するプロセスである蒸留分離は、様々な省エネルギー化技術が検討されているが、その省エネルギー効果については現行の技術では大きな改善は難しい。本研究では、分離工程の大規模な省エネルギー化を図るため、規則性ミクロ多孔体材料（ゼオライト）がもつ規則性ナノ空間の物理的・化学的特性を活かした、分子レベルの分離を可能とする分離膜と、それを用いた膜分離技術の研究開発を行うことを目的とした。様々な分離対象に適したゼオライト種を選定し、高透過率・安定性を併せ持つゼオライト膜の開発を行う。当該研究期間においては、様々な細孔構造と組成を有するゼオライト種の合成方法と合成された膜構造と透過分離性能の評価方法に関する学理の構築を目指す。

2. 主な研究成果

これまでに様々なゼオライト種について膜の合成方法および膜構造解析手法を検討してきた。今回は、その中でも新規ゼオライト膜として CHA 型アルミノフォスフェートの膜化についての検討、および Silicalite-1 膜への炭化水素による細孔修飾について報告する。

2. 1 金属ドーパアルミノフォスフェート (MAPO) の合成と膜化検討

アルミノフォスフェート ($\text{AlPO}_4 \cdot n$) は Al と P が O を介して結合することにより骨格を構成している。一般的なゼオライトであるアルミノシリケートでは合成報告例がない（あるいは合成が難しい）構造も多く、規則性ミクロ多孔体分離膜の棚ぞろえを充実させるために重要な材料である。これまでに我々は $\text{AlPO}_4 \cdot 18$ (AEI 型) や $\text{AlPO}_4 \cdot 34$ (CHA 型) の薄膜化を行い、 CO_2 や H_2O 等の小分子混合物分離へ応用してきた。本年度は、新たに金属をドーパしたアルミノフォスフェート (Metal AlminoPhosphate = MAPO) の合成に着手した。アルミノフォスフェートへヘテロ金属をドーパし、分離対象と強く相互作用する場を作り出すことができれば、親和性の差を利用した分離膜として機能することが期待できる。また、金属添加により、触媒機能等を付与することも可能であり、触媒膜としての応用も期待される。

表 1 の条件で、各種金属酸化物あるいは硝酸塩を添加し、 $\text{AlPO}_4 \cdot 18$ 膜の調製を試みた。その結果、図 1 に示すとおり、全ての金属種で $\text{AlPO}_4 \cdot 18$ 膜が製膜されていることを確認した。得られた膜を空気分離に応用した結果を表 2 に示す。いずれの膜も酸素選択性を示し、特に透過度は既往の高分子膜や無機膜に比べ高い値を示した。今後、製膜法をブラッシュアップすることで、選択性を向上させることが課題である。

表 1 各種 MAPO-18 膜の調製条件

MeAPO-18	Me	Metal source	Composition	Membrane weight / g m ⁻²
AlPO ₄ -18	-	-	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	32.6
MgAPO-18	Mg	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1MgO : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	23.5
CaAPO-18	Ca	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1CaO : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	19.0
VAPO-18	V	V ₂ O ₅	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.05V₂O₅ : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	40.4
CrAPO-18	Cr	Cr ₂ O ₃	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.05Cr₂O₃ : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	40.3
FeAPO-18	Fe	Fe(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.05Fe₂O₃ : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	39.6
CoAPO-18	Co	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1CoO : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	28.2
NiAPO-18	Ni	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1NiO : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	21.3
CuAPO-18	Cu	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1CuO : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	26.3
ZnAPO-18	Zn	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1ZnO : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	26.6
GaAPO-18	Ga	Ga(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.05Ga₂O₃ : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	43.9
GeAPO-18	Ge	GeO ₂	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1GeO₂ : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	42.9
YAPO-18	Y	Y ₂ O ₃	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1Y₂O₃ : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	38.9
NbAPO-18	Nb	Nb ₂ O ₅	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.05Nb₂O₅ : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	39.1
MoAPO-18	Mo	MoO ₃	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1MoO₃ : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	37.5
SnAPO-18	Sn	Sn(CH ₃ COO) ₂	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1SnO₂ : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	40.2
PbAPO-18	Pb	Pb(NO ₃) ₂	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.1PbO : 2.8DIPEA: 180H ₂ O	31.5

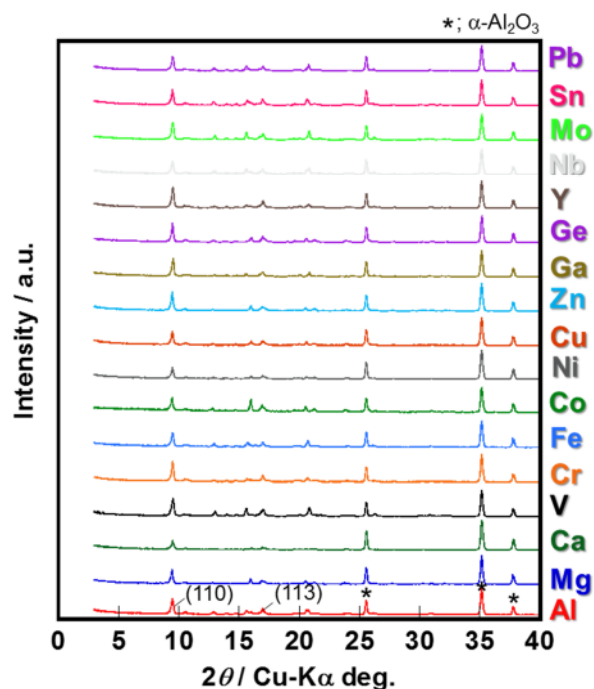


図 1 各種 MAPO-18 膜の XRD 測定結果

表 2 MAPO-18 膜による空気分離試験結果

Membrane	Permeance / $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$		S.F. / -
	O ₂	N ₂	
VAPO-18	1.61	1.05	1.52
FeAPO-18	1.62	1.04	1.54
GaPO-18	2.11	1.48	1.41
NbAPO-18	1.71	1.31	1.49
MoAPO-18	1.69	1.10	1.51
Knudsen diffusion*	-	-	0.94

2. 2 炭素修飾による細孔制御と細孔構造評価手法開発

MFI 型ゼオライトである Silicalite-1 は、高い耐熱性・化学的安定性を有しており、炭化水素分離膜の素材として期待できる。MFI 型のゼオライトは細孔径が **0.55 nm** であり、細孔入口付近を炭素により修飾し細孔径を制御することができれば、より小さな分画領域を有する分子ふるい膜としての適用が期待できる。これまでに我々は、熱分解炭素が膜の透過分離性能に与える影響を検討し、原料炭化水素種、供給濃度、熱分解時間などを精査することにより、炭素を細孔入口付近に析出させ分離性能を向上させることに成功している。本年度は、この炭素修飾ゼオライトのマイクロ孔構造を解析するための手法として、ゼオライトからの窒素の脱離挙動測定を試みた。

測定フローを図 2 に示す。あらかじめ所定の条件で窒素を吸着させたゼオライトの周囲を真空引きし、その際の脱離挙動を環境の圧力変化から観察した。その結果を図 3 に示す。ゼオライト粉末無しの際は速やかに真空度が增加する（圧力が低下する）が、ゼオライト粉末がある場合は圧力が徐々に低下していく挙動が見て取れた。これは、ゼオライト粉末からの窒素脱離が比較的遅いためであり、この圧力低下速度よりマイクロ細孔内の窒素の拡散・脱離

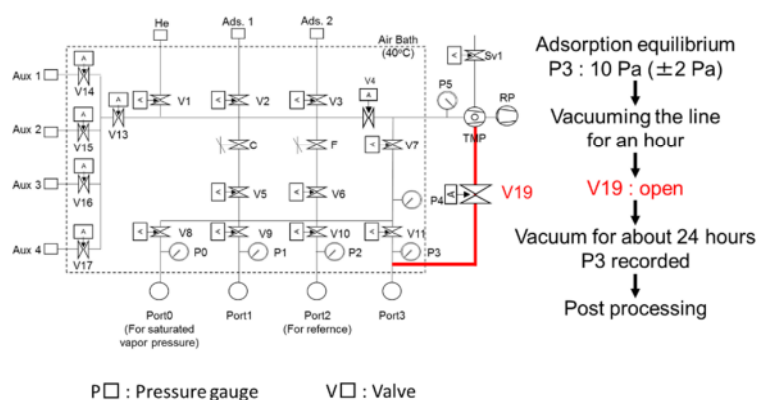


図 2 窒素脱離挙動測定装置図と測定フロー

挙動を推察することが可能である。今後は、炭素修飾等によってミクロ孔構造が変化したと考えられるサンプルに対しこれらの測定を行い、ミクロ孔構造の評価に繋げていく予定である。

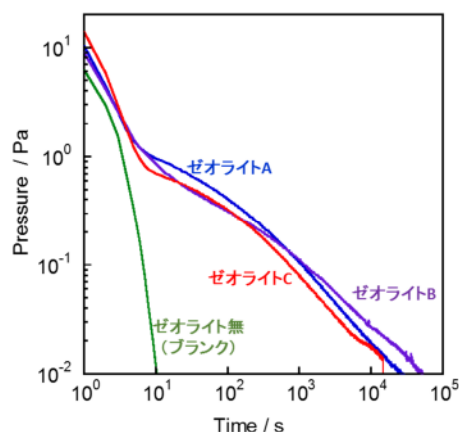


図 3 窒素の脱離挙動測定結果

2. 3 Pt と Fe を交換したゼオライトによるプロパン脱水素

ゼオライトは細孔内にイオン交換サイトを有しており、金属イオンを交換することでゼオライト自身とは異なる触媒特性を発揮することが可能である。当研究室では図 4 に示すように 12 員環細孔を有する*BEA、MOR、LTL、EMT、FAU 型のそれぞれの構造のゼオライト内に、イオン交換された Pt と Fe 種が共存することで、プロパン脱水素に対して優れた触媒活性を示すことを見出した。また、この PtFe 交換ゼオライトは活性・選択性・耐久性に優れた脱水素触媒で知られている Pt-Sn 合金触媒よりもさらに高い触媒性能を示し、これまでに Pt と Fe とゼオライトを組み合わせた脱水素触媒は報告例がなく、非常に興味深い。今後は Pt と Fe の共存による脱水素活性向上の要因について検討していく。

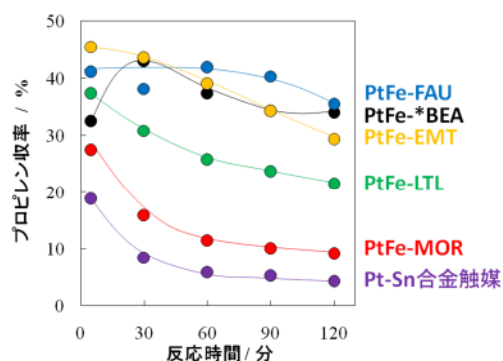


図 4 プロパン脱水素に対する PtFe 交換ゼオライトと Pt-Sn 合金触媒の活性試験結果

3. 共同研究者

酒井 求 (ナノ・ライフ創新研究機構 次席研究員)
瀬下 雅博 (公益財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE))

4. 研究業績

4.1 学術論文

- 4.2 Hu, Y., Wu, Y., Devendran, C., Wei, J., Liang, Y., Matsukata, M., Shen, W., Neild, A., Huang, H., Wang, H. Preparation of nanoporous graphene oxide by nanocrystal-masked etching: Toward a nacre-mimetic metal-organic framework molecular sieving membrane, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(11), 16255-16262(2017)

4.3 総説・著書

Motomu Sakai, Masahiro Seshimo, Masahiko Matsukata, 9. Membranes with zeolites and MOFs: how, where, and why. "Zeolites and Metal-Organic Frameworks – From lab to industry, Ed. By V. Blay, L.F. Bobadilla, A. Cabrera, Atlantis Press-Amsterdam University Press", in press

瀬下雅博、吉田大輝、松方正彦、ゼオライト膜を用いたメタノール合成用膜反応器、*ペトロテック*、40(9), 751 - 757 (2017)

松方正彦、2. 1章 石油化学プロセスと脱水プロセス、化学工学の進歩シリーズ「化学プロセス強化 (PI) の最新技術」(2017)

M. Sakai, K. Yoshihara, M. Seshimo, M. Matsukata, 9. Zeolite membrane for gas separation "Advanced Materials in Membrane Fabrication and Modification, Ed. S. Gray, L.W. Jye, T. Tsuru, Y. Cohen, CRC Press Taylor & Francis", in press.

4.4 招待講演

松方正彦、化学産業原料多様化、炭素循環の必要性について、ボトルネック課題研究会 公開ワークショップ「CO₂ からの化学製品生産~ボトルネックと展望~」、東京、2018.2.14

松方正彦、酒井求、NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム成果報告：ガス分離膜技術の展望、化学工学会第 83 年会、大阪、2018.3.13

酒井求、松方正彦、親和性の違いに基づくゼオライト膜による炭化水素分離、化学工学会第 83 年会、大阪、2018.3.13

松方正彦、原料多様化時代の革新的化学プロセスの展望、化学工学会第 49 回秋季大会、名古屋大学、2017.09.20-22

松方正彦、ガス分離膜による CO₂ 等の分離・回収の技術の現状と将来展望、一般社団法人日本産業機械工業会、環境装置部会環境ビジネス委員会、東京、2017.9.25

松方正彦、蒸留、膜、吸着操作の ハイブリット化への期待、分離技術会第 45 回「夏季研究討論会」、静岡、2017.8.25 - 26

Masahiko Matsukata, Grand Design of Future Chemical Industry for Carbon Recycling Society, The 8th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, The Melbourne Convention and Exhibition Centre, Melbourne, Australia, 2017.07.23-26

4.5 受賞・表彰

4.6 学会および社会的活動

2015 年 4 月～2018 年 3 月	化学工学会エネルギー部会 部会長
2016 年 6 月～	International Zeolite Association (IZA), Council Member
2016 年 4 月～	日本ゼオライト学会会長
2011 年 5 月～	GSCN (グリーンサステイナブルケミストリーネットワーク) 運営委員会委員長
2012 年 5 月～	公益法人石油学会理事
2015 年 5 月～	日本膜学会理事
2017 年 4 月～	公益法人化学工学会理事・部会 CT 長
	経済産業省
	総合資源エネルギー調査会石油・天然ガス小委員会委員
	産業構造審議会地球環境小委員会化学・非鉄金属WG委員
	ISO TC28/SC7 (液体バイオ燃料分科会) 国内委員会委員長
	一般財団法人石油エネルギー技術センター
	技術企画委員会技術開発推進会議委員
	自動車及び燃料研究委員会 (JATOP II) 委員
	一般財団法人国際石油交流センター (JCCP) 事業検討分科会委員長
	国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST)
	SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) 「エネルギーキャリア」運営・評価委員

5. 研究活動の課題と展望

新規金属ドーパルミノフォスフェート (MAPO) の合成と膜化検討においては、いずれの膜も酸素選択性を示し、特に透過度は既往の高分子膜や無機膜に比べ高い値を示した。今後、製膜法をブラッシュアップすることで、選択性向上させることが課題である。また、炭素修飾による細孔制御と細孔構造評価手法開発においては、今後は、炭素修飾等によってマイクロ孔構造が変化したと考えられるサンプルに対しこれらの測定を行い、マイクロ孔構造の評価に繋げていく予定である。

プロパン脱水素触媒に関しては、Pt と Fe を交換したゼオライトによるプロパン脱水素今後は Pt と Fe の共存による脱水素活性向上の要因について検討していく。