

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：27101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18930

研究課題名（和文）特異な層間吸着能を持つ層状シリケートを利用したバイオエタノール濃縮プロセスの開発

研究課題名（英文）Development of bio-ethanol condensation process using layered silicate materials having characteristic interlayer adsorption properties

研究代表者

山本 勝俊（Yamamoto, Katsutoshi）

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：60343042

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：新しい有機-無機ハイブリッド型層状アルミノシリケート物質KCS-27の開発に成功した。KCS-27は特異な層間吸着能を持ち、エタノールのような両親媒的な分子のみを選択的に層間に吸着する。KCS-27は3 wt%という非常に希薄なエタノール水溶液からでもエタノールを層間に抽出するように吸着し、吸着したエタノール分子は室温・大気下で容易に脱離させることができる。この新しい材料を用いることにより、簡単な操作で希薄なエタノール溶液からエタノールを分離・濃縮することが可能であり、低濃度バイオエタノールの全く新しい安価な濃縮プロセスを構築することができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したKCS-27は両親媒的な分子のみを選択的に層間に吸着するという特異な吸着特性を示し、3 wt%という希薄なエタノール溶液からあたかも抽出するかのように入エタノールを分離・濃縮できるというこれまでに無い物性を示す材料である。このような新しい物性・性能を示す新規材料の開発の学術的な意義は大きい。さらにこの新しい材料を利用した新しい発想のアルコール濃縮プロセスは、バイオエタノール生産をこれまでの大規模集約型から地域特有のバイオマス資源を有効活用できる地域分散型プロセスへと大きく転換することができる、経済的にも実現性の高いプロセスとすることができるという点で社会的にも意義深い。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded in synthesizing a novel organic-norganic hybrid layered aluminosilicate material KCS-27. KCS-27 shows a unique interlayer adsorption properties, and it can selectively adsorb amphiphilic molecules such as ethanol into its interlayer. KCS-27 can adsorb ethanol molecules even from dilute 3 wt% aqueous solution, and adsorbed ethanol molecules easily desorb from the interlayer at room temperature under atmospheric conditions. As KCS-27 can "extract" ethanol from dilute ethanol solution, this material is applicable to a novel low-cost condensation process for bio-ethanol.

研究分野：無機材料工学

キーワード：層状物質 有機-無機ハイブリッド 吸着 濃縮 バイオエタノール

1. 研究開始当初の背景

早くから開発・利用されてきた再生可能エネルギーのひとつであるバイオエタノールは、植物由来のバイオマス資源の糖質を発酵させて得られるカーボンニュートラルなエネルギーである。バイオマス資源が入手しやすい東南アジア諸国ではバイオエタノール生産が国策として行われるなど世界各地で実用生産されており、原料の非可食バイオマスへの展開のような研究開発も盛んに行われている。我が国では循環型社会の形成と地域活性化の両面から、例えば山形県新庄市ではコウリヤンを、福岡県北九州市では食品廃棄物を用いるなど、地域独自の様々なバイオマス資源を活用した地域分散型のエタノール生産が実証実験として行われたが、それらはみな継続的な生産には至っていない(資源エネルギー庁「バイオエタノールの導入に関するこれまでの取組と最近の動向」)。その原因のひとつは 10 wt% 程度の低濃度の発酵アルコールを 99.5 wt% 以上の高濃度エタノールに濃縮するプロセスのコストが高いことにある。現在エタノールの濃縮は膜分離または蒸留により行われているが、これらのプロセスは初期導入コストや運転コストが高いため、得られる高濃度エタノールは非常に高価になってしまう。濃縮プロセスを大規模化してスケールメリットを出すことによりコストは低減できるが、そのためには広く分散して存在するバイオマス資源あるいは各地で生産された低濃度バイオエタノールを輸送・集約する必要があり、大規模化するほど輸送のためのエネルギー消費が増大するというジレンマが生じる。つまり、もし小規模でも運用可能な低コストエタノール濃縮プロセスを開発できれば、バイオエタノール生産を高集約型から地域分散型へと大きく転換させることができ、それにより持続的なバイオエタノール生産が実現できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、研究代表者が開発した有機 - 無機ハイブリッド型層状アルミノシリケートの特異な層間吸着能を利用して、低濃度バイオエタノールからエタノールを分離・濃縮する、新しい低コストプロセスを開発することを目的とする。研究代表者は以前の挑戦的萌芽研究 16K14096 の研究成果 (*RSC Adv.* **9**, 2641 (2019); *Micropor. Mesopor. Mater.* **284**, 16 (2019)) を発展させ、新しい有機 - 無機ハイブリッド型層状アルミノシリケート KCS-11 を合成することに成功した (*Mater. Lett.* **288**, 129332 (2021))。この KCS-11 は表面がメチル基で修飾されたアルミノシリケート層が積層した構造 (Fig. 1) を持ち、その層間は水や炭化水素は取り込まず、エタノールのような両親媒的な分子のみを選択的に取り込むという特異な性質を示した。さらによく調べると、KCS-11 をエタノール水溶液に加え攪拌するという簡単な操作で 10 wt% という希薄な濃度のエタノール水溶液からでもエタノール分子だけをあたかも抽出するかのように層間に取り込むことができ (Fig. 2)、層間に取り込まれたエタノールは大気下、常温で放置するだけで気相中に脱離することがわかった。

これらの実験事実に基づき、新たに開発した特異な層間吸着特性を持つ材料を利用して、液相に溶け込んだ少量成分をあたかも抽出するかのように選択的に層間に取り込むという新しい分離手法を確立し、さらにその手法を用いて新しい低コストエタノール濃縮プロセスを創出することを本研究の目的とした。この新しい材料を利用した新しい発想のアルコール濃縮プロセスは、バイオエタノール生産をこれまでの大規模集約型から地域特有のバイオマス資源を有効活用できる地域分散型へと転換し、経済的に実現性の高いプロセスとすることができるといふ点で実現の意義は大きい。

3. 研究の方法

有機 - 無機ハイブリッド型層状アルミノシリケート KCS-11 は既報に従い methyltrimethoxysilane をケイ素源に用いて調製した前駆体を 100 °C で 7 日間、静置下で水熱合成することにより得た。より高いエタノール分離性能を示す材料の開発を目指し、様々な有機アルコキシシランをケイ素源として KCS-11 と同様に水熱合成を行った。このようにして得られた層状アルミノシリケート物質を希薄エタノールに加え、室温で 2~24 時間攪拌してエタノールを層間吸着させた。処理後のサンプルに対して速やかに吸引ろ過、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を

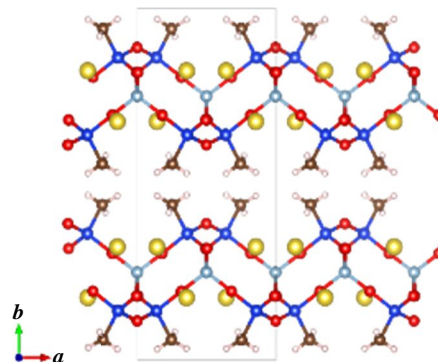


Fig. 1 KCS-11 の結晶構造。

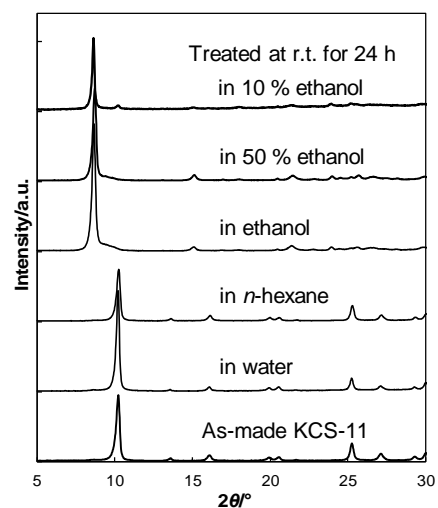


Fig. 2 様々な分散媒中で処理した KCS-11 の XRD パターン。

行い、回折ピーク位置の低角度側へのシフトの有無によりエタノール層間吸着の有無を判断した。また、エタノールを層間吸着させたサンプルは室温・大気下で 2~24 時間放置し、同様に XRD の回折ピーク位置の変化により脱離挙動を評価した。

4. 研究成果

まず、希薄エタノール水溶液から KCS-11 層間へのエタノール吸着挙動をより詳しく調べた。KCS-11 がエタノール濃度 10 wt% の水溶液からでもエタノールを層間に吸着できることをすでに明らかにしているが、8 wt% エタノール水溶液中で処理したところ、室温では X 線回折ピークのシフトはほとんど見られず、エタノールを層間吸着しないことがわかった。アルコール発酵の廃熱利用を念頭に、吸着温度を 50°C まで変化させながら吸着させたところ、吸着温度と吸着時間の増加に伴い層間吸着は進行したものの、24 時間までに層間吸着は完了しないことが明らかになった (Fig. 3 左)。さらに、エタノール濃度 5 wt% では吸着温度を 50°C で上昇させてもエタノールを層間吸着しないことが明らかになった (Fig. 3 右)。

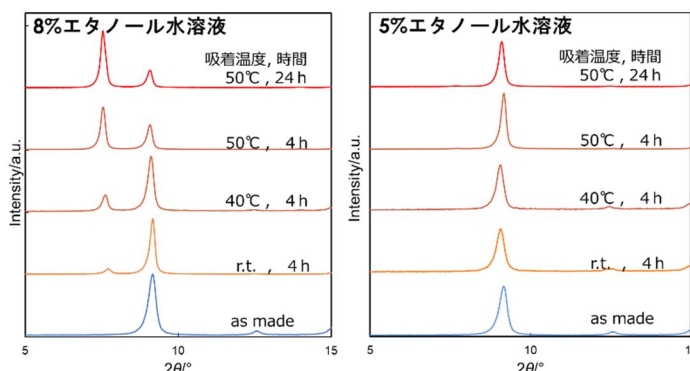


Fig. 3 希薄エタノール水溶液中で処理した KCS-11 の XRD パターン。

バイオエタノールは 10 wt% 未満の濃度で得られることも多いため、新しい濃縮プロセスの開発のためには KCS-11 を超えるエタノール吸着性能を示す材料が必要と考えられた。そこで、様々な有機シランを原料に用いて層状アルミノシリケート材料を合成し、そのエタノール吸着能を評価した。多くの場合で KCS-11 と同様の条件で結晶性の良い層状物質が得られ、生成物の結晶性が低い場合にも H₂O/Si 比あるいは OH⁻/Si 比を調整することにより結晶性の良い層状物質が得られた。これらのエタノール層間吸着性能を評価したところ、いくつかの物質で良好な層間吸着性能が見られ、特にビニル基で修飾された有機シランから合成された層状シリケート物質である KCS-27 (Fig. 4) が高い層間吸着能を示した。KCS-11 がほとんど層間吸着を示さなかった 8 wt% エタノール中に KCS-27 を加えた場合でも室温で 4 時間処理した後の X 線回折ピークは低角度側にシフトしており、エタノールの層間吸着が完全に進行したことが示唆された。さらにエタノール濃度と吸着時間を変化させながら吸着能を評価したところ、一般的なバイオエタノールよりはるかに低濃度の 3 wt% という非常に希薄なエタノール水溶液からでも室温で 2 時間以内にエタノールの層間吸着が完了することを見出した (Fig. 5 左)。KCS-27 層間に吸着したエタノールの脱離も速やかに進行し、室温・大気下に放置したサンプルの X 線回折ピークは 2 時間後には吸着前のもとの位置にほぼ戻っており、4 時間後には完全に脱離が完了し、層間距離がもとに戻ることを明らかにした (Fig. 5 右)。

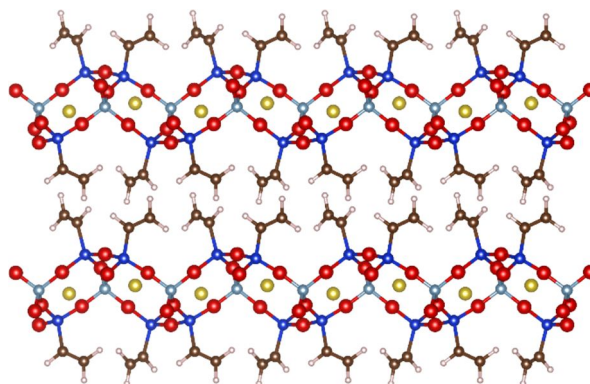


Fig. 4 KCS-27 の結晶構造。

前述のように KCS-27 の層間には水分子は吸着しないが、アルミノシリケート層には親水的な吸着サイトがあるため水分子も吸着可能である。しかし、層間に吸着したエタノールは空気気流中で 30°C までにほぼ脱離するのに対し、アルミノシリケート層に吸着した水分子は 30°C から 65°C の領域で徐々に脱離することが熱重量分析から明らかになり、30°C 付近で脱離操作を行うことによりエタノールを選択的に回収できると期待される。

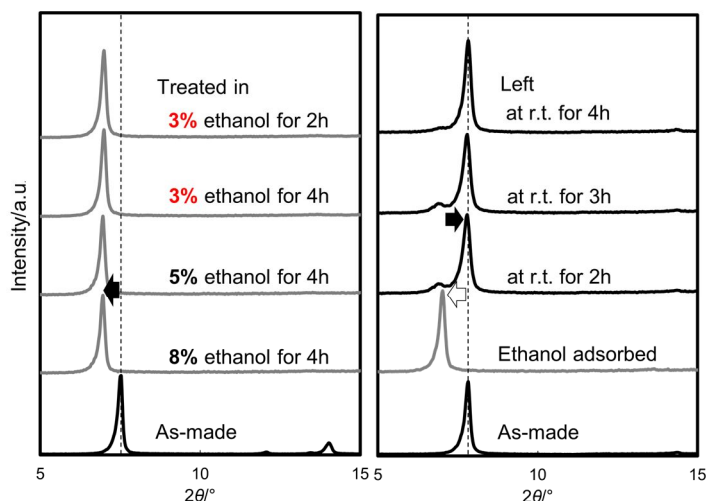


Fig. 5 (左)希薄エタノール水溶液中で処理した KCS-27 の XRD パターン、(右)エタノール吸着後、室温・大気下に放置した KCS-27 の XRD パターン。

KCS-27 の優れたエタノール吸着特性はエタノール水溶液への高い分散性に因るものだと考えられる。KCS-11 を 5 wt% エタノールに加えるとその表面疎水性のために液面に浮かぶが、KCS-27 は 5 wt% エタノール水溶液にもよく分散した (Fig. 6)。これは、KCS-27 のアルミノシリケート層表面を修飾するビニル基が一部開裂してシラノール基となり、それによりシリケート層表面がより親水的になったためだと考えられる。この高い分散性のため、KCS-27 では固液接触面積を広くとることができ、希薄な水溶液からでもエタノールを層間吸着できるのだと示唆された。

KCS-27 の結晶構造はエタノールの吸着・脱離操作を 10 回繰り返した後も劣化せず維持されており (Fig. 7)、この新しい層状アルミノシリケート物質を用いることによりバイオエタノールのような希薄エタノール水溶液の濃縮が実施可能であることを示すことができた。しかし、ここまでに行ってきたラボスケールでの実験では脱離したエタノール気体の回収過程でのロスが大きく、液体として回収し、分析することはできなかった。一方で、KCS-11、KCS-27 とともに当初の 10 倍のバッチサイズでも結晶性良く合成できることが確認できており、今後のスケールアップした材料合成および吸着脱離実験の実施により新しい濃縮プロセスの実証は十分に期待できる。

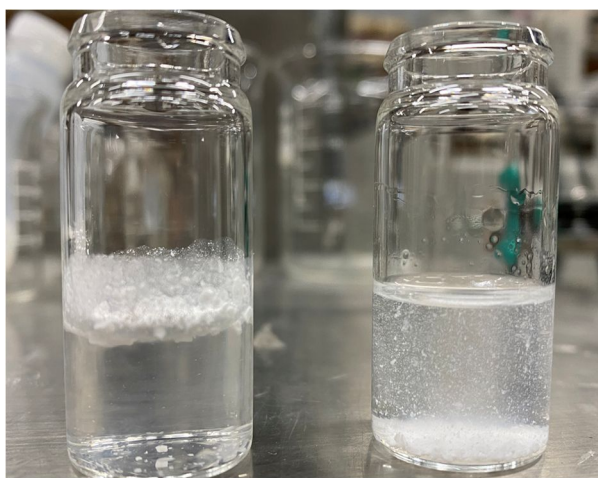


Fig. 6 5 wt% エタノール水溶液中に分散させた KCS-11 (左) および KCS-27 (右)。

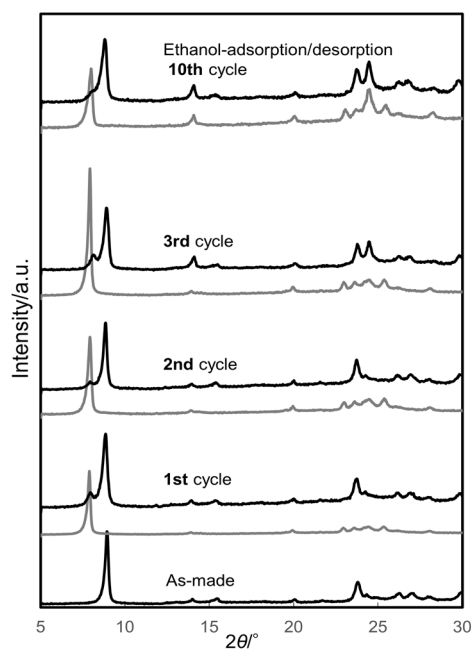


Fig. 7 エタノール吸着脱離を繰り返した KCS-27 の XRD パターン。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山本勝俊
2. 発表標題 有機-無機ハイブリッド型結晶性層状シリケートの開発と利用
3. 学会等名 石油学会九州・沖縄支部第48回講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Qing Ma, Takuji Ikeda, Katsutoshi Yamamoto
2. 発表標題 Development of a novel organic-inorganic hybrid layered aluminosilicate applicable to bioethanol condensation
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 馬卿, 山本勝俊, 池田拓史
2. 発表標題 バイオエタノール濃縮に利用可能な新規有機-無機ハイブリッド型層状シリケートの開発
3. 学会等名 石油学会第71回研究発表会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 層状アルミノシリケート、層状アルミノシリケートの製造方法、両親媒性低分子化合物の回収方法、両親媒性低分子化合物の濃縮装置、および両親媒性低分子化合物の濃度の低減方法	発明者 山本勝俊、馬卿	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-084490	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	池田 拓史 (Ikeda Takuji)	国立研究開発法人産業技術総合研究所	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関