

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18261

研究課題名(和文) 金属有機構造体を用いた反応分離膜の開発

研究課題名(英文) Development of MOF-based membrane and membrane reactor

研究代表者

原 伸生 (Hara, Nobuo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号：70613545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属有機構造体(MOF)膜の反応分離プロセスへの拡張を指向した研究に取り組んだ。これに用いるMOF膜には、高い気体透過性が要求されることから、MOFの一種であるzeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8)を用いて、結晶核の形成反応の解析、溶液濃度が分離層の構造および気体透過特性に与える影響の解析、多孔質基材表面における結晶層の形成、気体透過特性解析を行った。MOFの結晶の核発生および結晶成長の様子は、溶液濃度、温度、組成に大きく依存し、得られる膜構造および気体透過特性に影響することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Metal-organic frameworks (MOFs) have been recognized as a new candidate for gas and vapor separation. In this study, the structure and the permeation properties of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) based membranes were analyzed. The seeding procedure is the important step for the preparation of MOF based membranes with thin selective layer with fewer defects. We carefully studied the effect of solution concentration, temperature, etc. in the seeding procedure, and analyzed the structure and gas permeation properties. The selective layer of ZIF-8 membranes are polycrystalline, therefore, there exists several permeation path such as ideal molecular sieve permeation path through micro-pore aperture within MOF particle, Knudsen permeation path and viscous flow path.

研究分野：膜分離工学

キーワード：気体分離膜 MOF膜 反応分離膜 反応分離MOF膜 金属有機構造体 MOF

1. 研究開始当初の背景

各種化学製品の製造において、その多くは触媒反応による物質変換の後に分離操作による精製が行われる。現行技術では、反応と分離の各プロセスが時間的・空間的に分かれていることが多い。しかし、これにより装置の大型化が避けられず、結果としてプロセス全体のエネルギー消費量が増大する根本的な原因となっている。特に貴金属触媒を用いる化学プロセスにおいては、装置の大型化による触媒使用量の増大は製造コストに直結する。

この問題を解決に向けて、触媒反応と分離膜一体化した反応分離プロセスが提案されている。反応器と分離膜を組み合わせた「膜反応器」においては、生成物質を反応系中から除去することによる脱平衡や反応速度上昇の効果がある。分離膜そのものに触媒能を持たせた「触媒膜」においては、膜の表面または内部における物質変換が行われ、生成物質を同時に分離・精製することも可能である。触媒層を膜の表面または内部にのみ形成するため、触媒使用量を低減できる。反応分離膜は、反応分離プロセスの省エネルギー化・コンパクト化に向けて有効な方法である。

反応分離プロセスの適用用途として、有機ヒドライド(メチルシクロヘキサン等)の水素ステーションにおける脱水素化と水素精製のプロセスが、有効と見込まれている。近い将来においては、燃料電池をエネルギー変換装置として用いることが想定されており、この水素化社会の実現に向けて、水素の効率的な輸送・貯蔵・精製技術の開発が必要である。従来から報告されているシリカ膜やパラジウム膜等の水素分離膜を用いる手法では、脱水素反応の後に水素精製を行う形式、脱水素反応触媒を水素分離膜の外部に充填した脱水素膜反応器が報告されているが、いずれの手法においても高効率な脱水素化および水素精製のプロセスは未確立である。現状のプロセスの課題は、平衡限界により脱水素反応の転化率が低いこと、触媒使用量が多いこと、膜モジュール充填密度が低いことである。これらの課題を解決するために分離膜に求められる性能は、高い水素透過性および水素選択性、さらに運転温度において膜性能が低下しないための耐熱性である。

2. 研究の目的

本研究では、分離膜素材として新規多孔性材料である金属有機構造体(MOF: Metal Organic Framework)に注目し、これを用いた金属有機構造体膜(MOF膜)の開発と、さらに反応分離膜への展開の可能性の検討を行った。MOFは、多核金属イオンの周囲に複数の有機分子が配位した規則構造を持つ多孔性物質である。これまで多数のMOFの種類が報告されているが、その多くは2nm以下の大きさの細孔構造を持つ。これらの特長を利用して分離プロセスへの適用が進め

られているが、MOF膜の作製法の開発と膜透過特性の向上が課題である。

本研究に先立ち、MOF膜の作製においてMOF分離層の結晶粒界を低減できる対向拡散法を報告した。この手法は、MOFが金属イオンと有機配位子の二種類から形成されることを利用して、双方の溶液を多孔質基材の両側から供給して液液界面において分離層を形成する方法である。残存する微少な欠陥においても原料溶液が進入して結晶が形成され、欠陥が全て低減したところでMOFの形成反応が停止する。こうして得られるMOFの分離層は、結晶粒界を低減して高い選択透過特性を示すことを報告した。さらに対向拡散法による欠陥低減MOF膜の開発において、成膜時の溶液の濃度・濃度比・温度・溶媒組成がMOF膜の構造および気体透過特性に与える影響を報告した。

本研究においては、MOF膜を分離膜および反応分離膜へ展開することを目指して、より薄いMOF分離層を形成することを目指して、成膜方法の開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) MOF膜形成時のMOF結晶形成反応の解析

MOFの一種であるzeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8)を用いて、ZIF-8の結晶形成条件の検討を溶液状態において紫外可視分光光度計を用いた濁度測定により行った。反応溶液の濁度を測定することで、ZIF-8の核発生および結晶成長の速度を追跡することができる。反応溶液として、硝酸亜鉛のメタノール溶液および2-メチルイミダゾールのメタノール溶液を調整した。紫外可視分光光度計の測定用セル内に、調整した二種類の溶液を所定の濃度・濃度比・温度で混合して調整し、紫外可視分光光度計にセットして、10・30・50の一定温度に温度調節を行い、濁度の経時変化の測定を行った。

(2) MOF膜形成時の溶液濃度の影響の解明

ZIF-8の緻密層を形成する反応条件として、反応溶液中の金属塩(硝酸亜鉛)と有機配位子(2-メチルイミダゾール)の濃度および濃度比を変えて、対向拡散法による膜形成における影響の検討を行った。膜形成においては、各原料のメタノール溶液を用いて、2-メチルイミダゾール:硝酸亜鉛の溶液濃度比を4に固定して、硝酸亜鉛の濃度を0.1、0.2、0.4、0.8Mと変えて、成膜を行った。得られた膜の断面構造および膜透過特性の解析を行った。

(3) 多孔質基材表面におけるMOF結晶層の形成

多孔質支持体の表面近傍にZIF-8の緻密層を形成するための反応条件の検討を行った。溶液はメタノール溶液を用い、溶液濃度は0.1・0.2・0.4・0.8Mの各濃度の溶液を調整して用いた。ZIF-8の緻密層を形成する反応条件として、反応溶液中の金属塩(硝酸亜鉛)と有機配位子(2-メチルイミダゾール)の濃度、濃度比、反応温度を変えた。各反応条件

において処理を行った後に多孔質支持体の洗浄を行い、走査電子顕微鏡を用いて多孔質支持体の表面構造の観察を行った。

(4) MOF 膜の気体透過特性解析

形成した ZIF-8 膜の気体透過特性の測定を行った。測定ガスとして、ZIF-8 の細孔径による気体分子選択性が顕著に得られることから、透過ガスとしてプロピレンを、非透過ガスとしてプロパンを使用して、差圧法による単成分気体透過特性の測定を行った。測定温度は 25 に固定して、供給圧力を変化させて測定を行った。単成分の気体透過特性試験結果から、気体透過率と遅れ時間が得られ、これらを用いてプロピレン/プロパンの透過率比と遅れ時間の比を解析することができる。

4. 研究成果

(1) MOF 膜形成時の MOF 結晶形成反応の解析

紫外可視分光光度計を用いて反応溶液の濁度の経時変化を測定した結果、溶液濃度が高く、金属塩に対する有機配位子の濃度比が高く、温度が高いほど、ZIF-8 の溶液の白濁の発生が早い傾向が得られ、核発生および結晶成長速度が速いことが明らかになった。

(2) MOF 膜形成時の溶液濃度の影響の解明

溶液濃度を変えて対向拡散法による ZIF-8 膜の形成を行った結果、SEM による表面および内外表面の観察において、溶液濃度が低い場合には多孔質基材の外部表面の近傍に分離層が形成されるが、溶液濃度が高い場合には多孔質基材の内部表面にも結晶が形成された。溶液濃度が高濃度の場合には、溶液の相互拡散の速度も速いため、両溶液の混合領域が厚くなり、形成される分離層の厚みが厚くなると考えられる。さらに、溶液濃度が高濃度の場合には、気体透過特性測定において透過率が低下し、さらに選択性も低下する傾向が得られた。以上より、溶液濃度が膜構造および得られた膜の気体透過特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

(3) 多孔質基材表面における MOF 結晶層の形成

金属塩に対する有機配位子の濃度比については、特定の濃度範囲において結晶形成の密度が高くなった。高濃度比では核発生頻度が高くなり多孔質支持体の表面における結晶形成密度が高くなるが、さらに濃度比が高くなると、溶液中における均一核発生が優勢となり、多孔質支持体の表面における結晶形成密度は低下する。反応溶液中の金属塩に対する有機配位子の濃度比が高い条件においては、不均一核発生によって溶液中における ZIF-8 の生成が優勢となり、多孔質支持体上においては ZIF-8 の結晶は形成されなかった。一方、反応溶液中の金属塩に対する有機配位子の濃度比が低い条件においては、ZIF-8 の不均一核発生が抑制され、多孔質支持体上における ZIF-8 の結晶形成が確認された。形成された ZIF-8 の結晶径は 2-5 ミクロ

ン程度であった。

(4) MOF 膜の気体透過特性解析

多孔質基材表面において結晶層を形成した膜について、プロピレンとプロパンを使用して単成分の気体透過特性解析を行った。この結果、供給分圧が 0.2atm から 1atm へ増加するとプロピレン透過率が低下する結果となり、プロピレンの吸着飽和によって透過率が減少したものと考えられる。一方、プロパンの透過は供給圧力によらずほぼ一定の値を示した。これは、プロパンのマイクロ孔の透過は極めて少なく、結晶粒界におけるクヌッセン流による透過が起こったためと考えられる。さらに供給圧力が高圧になると、プロパン透過率の増大が見られたため、粘性流による透過も存在する。以上から、MOF 膜に形成した多結晶の分離層においては、マイクロ孔透過、クヌッセン流、粘性流がそれぞれ存在する(図1)。分離層の微細構造がこれらの透過流の寄与の割合を決定するため、分離層の構造制御が重要であるとの知見が得られた。

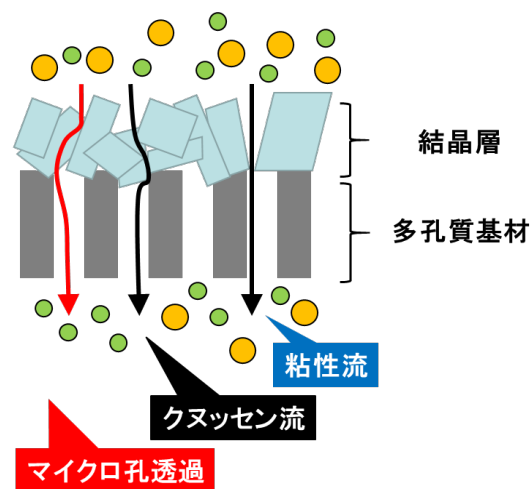


図1. 金属有機構造体膜 (MOF 膜) における分離層と気体透過のモデル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

原伸生、対向拡散法による金属有機構造体膜の開発、MEMBRANE、査読無し、41-4、178-182、2016年7月

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、Effect of solution concentration on structure and permeation properties of ZIF-8 membranes for propylene/propane separation、JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN、査読有、49-2、2016、97-103

<http://doi.org/10.1252/jcej.15we038>

原伸生、金属有機構造体を用いた気体分離膜の開発、ADSORPTION NEWS、査読無し、29-1、10-16、2015年5月

〔学会発表〕(計16件)

原伸生(依頼) 金属有機構造体を用いた気体分離膜の開発、化学工学会関西支部・和歌山地区共催セミナー、2017年1月19日、ダイワロイネットホテル(和歌山県・和歌山市)

原伸生(招待)、Metal-Organic Framework-based Gas Separation Membranes、KICHe Fall Meeting、2016年10月20日、Daejeon Convention Center(韓国・大田市)

原伸生・吉宗美紀・山木雄大・長谷川泰久・根岸秀之、多孔質基材表面におけるZIF-8結晶層の形成、化学工学会第48回秋季大会、2016年9月8日、徳島大学(徳島県・徳島市)

原伸生、金属有機構造体を用いた気体分離膜の開発、AIST-eF/TUS研究交流会、2016年8月31日、東京理科大学森戸記念館(東京都・新宿区)

原伸生(依頼)、Preparation of MOF-based gas separation membranes、筆頭・登壇、7th International Symposium on Inorganic Membranes、2016年7月30日、芝浦工業大学(東京都・江東区)

原伸生・吉宗美紀・根岸秀之・原谷賢治・原重樹・山口猛央、Development of ZIF-8 Membrane by Counter Diffusion Method、AMS10、2016年7月27日、奈良春日野国際フォーラム(奈良県・奈良市)

原伸生・吉宗美紀・根岸秀之・原谷賢治・原重樹・山口猛央、金属有機構造体を用いた分離膜の形成と気体透過特性、膜学会38年会、2016年5月10日、早稲田大学(東京都・新宿区)

原伸生、金属有機構造体を用いた気体分離膜の作製と透過機構に関する研究、化学工学会第81年会、2016年3月13日、関西大学(大阪府・吹田市)

原伸生(依頼) 金属有機構造体(MOF)を用いた分離膜の現状と展望、第32回ニューメンブレテクノロジーシンポジウム、2015年11月17日、三田NNホール(東京都・港区)

原伸生(依頼) 対向拡散法を用いたMOF膜の作製と気体透過特性、反応分離講習会2015、2015年10月16日、地球環境産業技術研究機構(京都市・木津川市)

原伸生、気体分離膜の新展開～金属有機構造体(MOF)を用いて～、CSJ化学フェスタ2015、2015年10月14日、東京国際フォーラム(東京都・千代田区)

原伸生、金属有機構造体を用いた分離膜の開発、第6回無機膜懇話会、2015年9月11日、定山溪温泉(北海道・札幌市)

原伸生、金属有機構造体を用いた新規分離膜の開発、GIC第43回研修セミナー、2015年9月7日、産総研つくば中央(茨城県・つくば市)

原伸生(招待)・吉宗美紀・根岸秀之・

原谷賢治・原重樹・山口猛央、Development of ZIF-8 Membrane for Propylene/Propane Separation、International Conference on Membranes(ICM-2015)、2015年8月22日、The PGS Vedanta(インド・コチ市)

原伸生(依頼)、Development of MOF-based Gas Separation Membranes、Internal seminar at CSIR-NIIST、2015年8月20日、インド国立研究所CSIR-NIIST(インド・トリバンドラム市)
原伸生・吉宗美紀・根岸秀之・原谷賢治・原重樹・山口猛央、Preparation of ZIF-8 Membranes Using Miscible and Immiscible Liquid-Liquid Interfaces、International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2015(ZMPC2015)、2015年6月29日、札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)

〔図書〕(計3件)

原伸生・山口猛央、平成28年度物資・デバイス領域共同研究拠点成果報告書、金属有機構造体膜に関する研究、物質・デバイス領域共同研究拠点本部、2017年3月

原伸生・山口猛央、平成27年度物資・デバイス領域共同研究拠点成果報告書、金属有機構造体膜に関する研究、物質・デバイス領域共同研究拠点本部、2016年3月

原伸生、Encyclopedia of Membranes、ZIF-8 membrane、Springer Reference、2016年2月

〔その他〕

ホームページ

https://unit.aist.go.jp/cpt/ja/groups/036_cpt-msp.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原伸生(HARA, Nobuo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所

化学プロセス研究部門 主任研究員

研究者番号：70613545