

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630396

研究課題名(和文) イオン性液体薄膜を活性種のアンカーに利用したマイクロハニカム状固定化触媒の開発

研究課題名(英文) Synthesis of supported ionic liquid catalysts with microhoneycomb structure

研究代表者

向井 紳 (Mukai, Shin)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70243045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、薄膜イオン液体(IL)固定化触媒開発の第一ステップとして、CO<sub>2</sub>吸着サイトを有するILを直状マクロ孔を有するマイクロハニカム型シリカモリス体(SMH)壁面に薄膜状で固定化することで、低流体抵抗を示しかつ効率的にCO<sub>2</sub>を分離できる材料の開発を目指した。検討の結果、SMHの直状マクロ孔を閉塞させることなく55 wt%ものILを固定化できること、得られた試料は、大気圧下、303 KでCO<sub>2</sub>濃度を33%含む窒素ガスからCO<sub>2</sub>を迅速に分離できること、393 Kの加熱再生処理により少なくとも4回の再利用ができること、さらに流通試験においても効率的にCO<sub>2</sub>を分離できることを確認した。

研究成果の概要(英文)：In this research, as a first step to synthesize supported ionic liquid catalysts, we aimed to prepare CO<sub>2</sub> absorbents by coating the surface of microchannels of silica microhoneycombs (SMHs) with ionic liquid (IL) that bears an amino group. We found that as much as 55 wt % of the IL can be coated on a SMH without clogging its microchannels. The resultant material caused low pressure drop like the original SMH when helium was passed through it and enabled fast CO<sub>2</sub> uptake both in bath and flow absorption systems. The prepared absorbent can be reused at least 4 times without loss in performance by regenerating it by heat treatment at 393 K in flowing nitrogen. Collectively, the results show promising properties of the prepared material for CO<sub>2</sub> separation.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 触媒 CO<sub>2</sub>分離 イオン液体 固定化

### 1. 研究開始当初の背景

イオン液体 (IL) は常温で液体として存在する塩の総称であり、一般に、安定性に優れ、低揮発性、低腐食性である。そのため、反応溶媒や電解液など種々の用途への応用が期待されている。近年、有機金属錯体などの活性種を含む IL を固体粒子表面に薄くコーティングさせ、錯体の高い機能、薄膜化による容易な物質移動能、そして活性種固定化による容易な分離能を兼ね備えた材料として利用することが検討されている。固定化には、通常、粒子状材料が用いられるが、我々は、氷晶を使って合成されるマイクロハニカム型シリカモノリス体 (SMH) を利用することで、流体の流通制御性に優れた材料を開発することができるものと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、活性種固定化の第 1 ステップとして、CO<sub>2</sub> の吸着サイトを有する IL を SMH の規則性マクロ孔壁面にコーティングし、CO<sub>2</sub> 分離剤として利用することを目的とした。IL は、アミン水溶液に変わる CO<sub>2</sub> 吸収液として盛んに研究されている。しかしながら、CO<sub>2</sub> 吸収に伴い粘度が非常に高くなるために吸収速度が遅くなり、またハンドリングが困難になる。SMH への IL 薄膜固定化により、この課題の克服ならびに CO<sub>2</sub> の迅速かつ効率的な分離が達成されることが期待された。

### 3. 研究の方法

参考文献 1 に従い、アミノ基を有する IL (Trihexyl(tetradecyl)phosphonium alanate, [P<sub>66614</sub>][Ala]) を合成した。次に参考文献 2 に従い、氷晶テンプレート法を用いて SMH を合成した。合成した SMH に、その全細孔容積に相当する体積の [P<sub>66614</sub>][Ala] 含有エタノール溶液を滴下、そして乾燥する工程を繰り返すことで [P<sub>66614</sub>][Ala] 固定 SMH (IL-SMH) を作製した。比較のために、球状シリカゲル (SG, 直径 74-600 μm) を [P<sub>66614</sub>][Ala] 含有エタノール溶液中で攪拌し、真空加熱乾燥することで、[P<sub>66614</sub>][Ala] 固定 SG (IL-SG) も作製した。試料の特性評価の一つとして、作製した IL-SMH を熱収縮チューブ中に固定したのもしくは IL-SG 粒子をカラムに充填させたものにヘリウムを通過した際の圧力損失を測定した。また、熱重量分析計を用いた CO<sub>2</sub> 吸収速度測定を入り口 CO<sub>2</sub> 濃度 33%、温度 303 K で行った。さらに、303 K で IL-SMH に CO<sub>2</sub> を飽和吸収させた後、N<sub>2</sub> 気流下 393 K で再生処理するサイクル評価も数回行った。最後に、IL-SMH を熱収縮チューブ中に固定化し、流通

式で CO<sub>2</sub> 吸収試験を行った。温度及び入り口 CO<sub>2</sub> 濃度は CO<sub>2</sub> 吸収速度評価の場合と同じ条件で行った。

### 4. 研究成果

合成した SMH は径約 1 cm であり (図 1a)、断面の SEM 観察から直径約 15-25 μm の直状流路を有することが分かった (図 2)。窒素吸着測定から求めた SMH のミクロ・メソ全細孔容積は 0.38 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> であるが、SMH は 10 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> 程度の直状マクロ孔を有するため、大量の IL を薄膜で固定化できることが予想された。実際に 50 wt % の IL を固定化した IL-SMH の外観は SMH と変わらず、液の染み出しも見られなかった (図 1(b))。一方、SMH よりも若干大きなミクロ・メソ細孔容積 (0.56 g cm<sup>-3</sup>) を有する SG では、44 wt % の IL を加えるとジェル状となり、IL を薄膜で固定化できないことがわかった (図 1(d))。

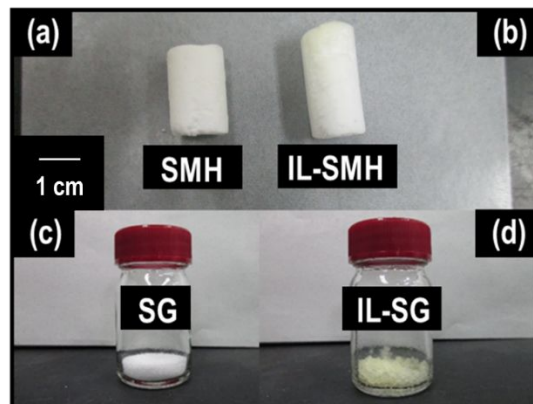


図 1. 試料外観図

(a) SMH, (b) IL-SMH, (c) SG, (d) IL-SG

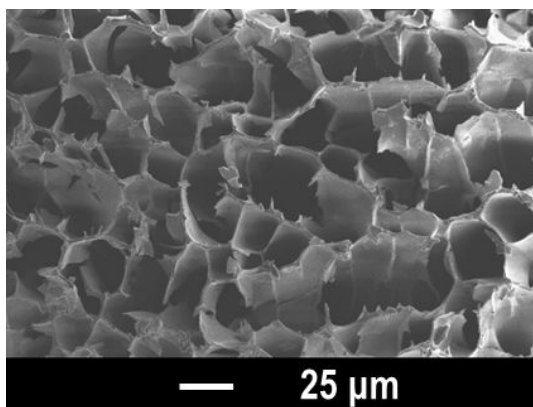


図 2. SMH の断面 SEM 像

SMH にヘリウムを通過した際に生じる圧力損失データ(図3)にHagen-Poiseuille式を適用して算出した径は 20  $\mu\text{m}$  となり、これは SEM 分析から求めたマクロ孔直径 (15-25  $\mu\text{m}$ ) と同程度になった。このことから、SMH はマルチキャピラリーとみなすことができると考えられる。一方、IL-SMH の圧力損失は SMH のわずか 1.4 倍程度であり(図 3)、マクロ孔の閉塞がほぼないことが確認された。SMH 表面への均一な IL のコーティングを仮定した場合、IL の密度ならびに SMH の細孔容積から、コーティング厚みは約 1  $\mu\text{m}$  と求まり、圧力損失データの結果と矛盾しないことが確認された。一方、SG に 44 wt % の IL を固定した IL-SG を充填カラムに生じる圧力損失は、SG のみの場合の約 200 倍と非常に大きくなった(図 3)。これは、SG 粒子の間隙が IL で閉塞されたためであると考えられる。IL-SMH の圧力損失は IL-SG の約 1/25 であり、IL-SMH が IL-SG に比べて低い圧力損失で  $\text{CO}_2$  分離が可能であることが示唆された。

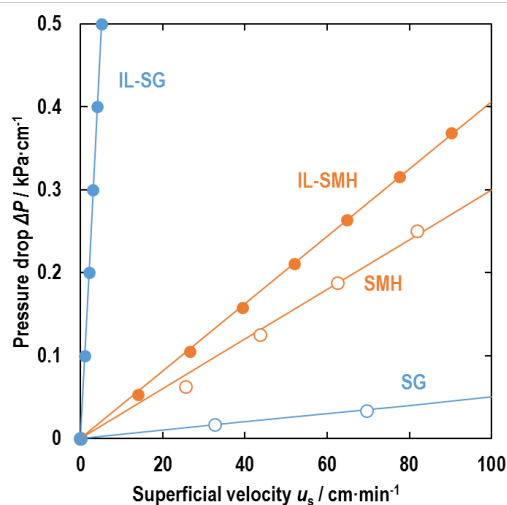


図 3. 各試料の圧力損失測定結果

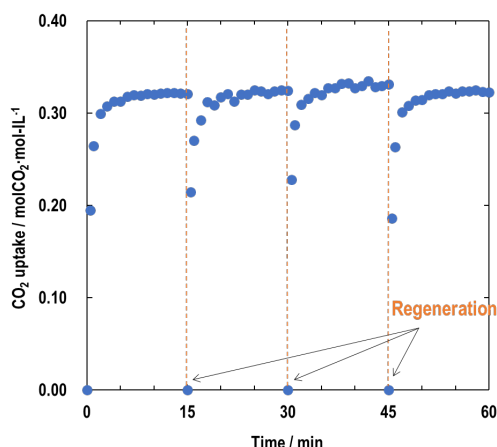


図 4. IL-SMH への  $\text{CO}_2$  吸収速度ならびに IL-SMH の再生・再使用評価

IL-SMH の  $\text{CO}_2$  吸収速度を熱重量分析装置を用いて測定したところ、IL 単体の場合の数十倍の速度を示し、IL を薄層固定化した効果が示唆された。さらに、 $\text{CO}_2$  で吸収・飽和させた IL-SMH を窒素雰囲気下 393 K, 1 h 加熱処理することで吸収された  $\text{CO}_2$  を容易に除去でき、最低 4 回 IL-SMH を再利用が可能であることが分かった(図 4)。

また、IL-SMH の  $\text{CO}_2$  吸収試験を流通式で行ったところ、理想的なシグモイド型の破過曲線が得られた(図 5)。また、その  $\text{CO}_2$  吸収容量は  $\text{CO}_2$  吸収速度測定で得られた結果とおおむね一致した。このことから、IL-SMH が流通式でもその性能を失わずに利用可能であることが示唆された。

以上の結果より、IL-SMH を用いることで、低い圧力損失での効率的な  $\text{CO}_2$  の連続分離が可能であることを示した。

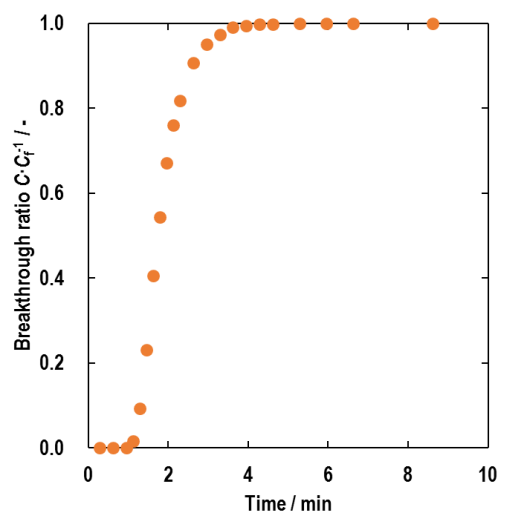


図 5. 流通式  $\text{CO}_2$  吸収試験

#### <引用文献>

Brett F. Goodrich, Juan C. de la Fuente, Burcu E. Gurkan, David J. Zadigian, Erica A. Price, Yong Huang, and Joan F. Brennecke *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 111-118 (2011).  
Shin R. Mukai, Hiroto Nishihara, Hajime Tamon: *Chem. Commun.*, 874-875 (2004).

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

Isao Ogino, Yukei Suzuki, Shin R. Mukai: "Tuning the Pore Structure and Surface Properties of Carbon-Based Acid Catalysts for Liquid-Phase Reactions" *ACS Catalysis* 5, 4951-4958 (2015), DOI: 10.1021/acscatal.5b01022 査読有

Shin R. Mukai, Yoshinao Kimura, Seiichiro Yoshida, Isao Ogino: "Development of a Novel Cesium

Adsorbent which Causes Minimal Hydraulic Resistance through the Immobilization of Prussian Blue Analogues in a Monolithic Silica-Alumina Microhoneycomb” Chem. Eng. Trans. 42, 181-186 (2014), DOI: 10.3303/CET1442031, 査読有  
Isao Ogino, Kazuki Sakai, Shin R. Mukai: “Marked Increase in Hydrophobicity of Monolithic Carbon Cryogels via HCl Aging of Precursor Resorcinol-Formaldehyde Hydrogels: Application to 1-Butanol Recovery from Dilute Aqueous Solutions” J. Phys. Chem. C 118, 6866-6872 (2014), DOI: 10.1021/jp412781d, 査読有

[学会発表](計15件)

吉田 誠一郎, 岩村 振一郎, 荻野 勲, 向井 紳: “マイクロハニカム構造を有するカーボンクライオゲルを用いたフェノールの連続分離” 第25回化学工学・粉体研究発表会 (2016/1/30), 室蘭市, 室蘭市中小企業センター

吉田 誠一郎, 岩村 振一郎, 荻野 勲, 向井 紳: “マイクロハニカム構造を有するカーボンクライオゲルによるフェノールと色素の連続分離” 化学工学会第81年会 (2016/3/15), 関西大学, 吹田市

Shin R. Mukai: “Development of Monolithic Micro Honeycombs with Various Functions Using the Ice Templating Method” 7th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST-7) (2015/9/25), Asia Gulf Hotel, Xiamen, China

Seiichiro Yoshida, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino, Shin R. Mukai: “Adsorption of Phenol in a Continuous flow System using Carbon Micro Honeycombs” 7th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST-7) (2015/9/26), Asia Gulf Hotel, Xiamen, China

吉田 誠一郎, 岩村 振一郎, 荻野 勲, 向井 紳: “カーボンゲルマイクロハニカムを用いたフェノールの連続分離” 化学工学会 第47回秋季大会 (2015/9/9), 北海道大学, 札幌市

向井 紳: “マイクロハニカム状機能性材料の製造と応用” 化学工学会 第47回秋季大会 (2015/9/10), 北海道大学, 札幌市

鈴木 佑啓, 荻野 勲, 向井 紳: “表面特性と細孔構造を制御したマイクロハニカム状炭素系固体酸触媒の液相反応への利用” 化学工学会 第47回秋季大会 (2015/9/9), 北海道大学, 札幌市

Kasama Urkasame, Seiichiro Yoshida, Shinichiro Iwamura, Isao Ogino, Shin R.

Mukai: “An Improved Method for the Synthesis of  $TiO_2$ - $SiO_2$  Microhoneycomb Photocatalysts” 化学工学会 第47回秋季大会 (2015/9/9), 北海道大学, 札幌市

Urkasame Kasama, Taihei Takanohashi, Seiichiro Yoshida, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino, Shin R. Mukai: “Performance Evaluation of Titania-Silica Microhoneycomb Photocatalyst” 分離技術会年会 2015 (2015/2/29), 明治大学生田キャンパス, 川崎市

Seiichiro Yoshida, Yoshinao Kimura, Isao Ogino, Shin R. Mukai: “Continuous Cesium Separation Using a Silica Microhoneycomb Supporting Ammonium Molybdophosphate” 2014 AIChE Annual Meeting (2014/11/18), Atlanta Marriott Marquis & Hilton, Atlanta, USA

Shinichiroh Iwamura, Kohei Kitano, Isao Ogino, Shin R. Mukai: “Preparation of Carbon Microhoneycombs having Large Mesopore Volumes using Dextran” 10th International Conference on Separation Science and Technology (2014/11/1), Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan

Shunpei Takahashi, Yoshitaka Satoh, Isao Ogino, Shin R. Mukai: “Analysis of the Residence Time Distribution of Substrate in Monolithic Carbons Having Honeycomb Structure Synthesized Using Ice Templating Method” The 23rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 23), Centara Grand & Bangkok Convention Centre (BCC) at Central World, Bangkok, Thailand

Shinichiroh Iwamura, Kohei Kitano, Isao Ogino, Shin R. Mukai: “A New Method to Increase the Mesopore Volume of Carbon Microhoneycombs Obtained through the Ice Templating Method Using Dextran” Carbon2014 (2014/7/3) International Conference Center Jeju, Jeju, Korea

高橋 峻平, 岩村 振一郎, 荻野 勲, 向井 紳: “マイクロハニカム状カーボンへの白金高分散担持” 第114回触媒討論会, 広島大学・東広島キャンパス, 東広島市  
Shin R. Mukai: “Introduction of Ordered Macropores into Carbon Gels and Controlling the Structure of the Established Hierarchical Pore System of Micro-Meso-Macropores” Carbon2014 (2014/7/3) International Conference Center Jeju, Jeju, Korea

〔図書〕(計3件)

向井 紳(分担執筆), 技術情報協会, 吸着・分離材料の設計/性能評価と新しい応用,(第2章第3節:マイクロハニカム状多孔質材料の創製とその応用) 2015, 総ページ数 524, 分担ページ 63-71

荻野 勲(分担執筆),シーエムシー出版, 高機能ゼオライトの最新技術, 2015, 総ページ数 207, 分担ページ 121-127

荻野 勲, 向井 紳(分担執筆), NTS, ゲルテクノロジー(第2章第2節:水晶テンプレート法-多孔体,ファイバー-), 2014, 総ページ数 908, 分担ページ 370-374

6. 研究組織

(1)研究代表者

向井 紳 (MUKAI, Shin R.)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 70243045

(2)研究分担者

荻野 勲 (OGINO, Isao)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 60625581

(3) 研究分担者

岩村 振一郎 (IWAMURA, Shinichiro)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 10706873