

戦略的創造研究推進事業 ACCEL

研究開発課題「PCP ナノ空間による分子制御科学と応用展開」

研究開発終了報告書

研究代表者 氏名 _____ 北川 進

プログラムマネージャー 氏名 _____ 山本 高郁

1. 研究開発成果

1-1. 実施概要

新しいナノ空間材料である多孔性配位高分子(PCP)は、優れた気体分離機能を有することがこれまでの研究で明らかになっている。ACCEL研究では、一酸化炭素分離に関して最も高い分離能を示す「シーズPCP」およびその類縁体を中心として、吸脱着メカニズムの解明、分離性の向上検討、PCPの効率的製造方法の開発を行った。メカニズム解明を通じて、安価化＝ユビキタス化を図る。研究開発期間の後半では、実環境を模擬したベンチ設備を使った実用性の証明と共に、一酸化炭素の研究開発で得られた知見を酸素や他のガスに応用して行くことを目指す。

具体的には、(1)PCP構造とガス吸・脱着機構解明によるナノ空間の創生、(2)ハイスループット評価システム開発、(3)実使用環境下での基本特性の把握、(4)PCPを活用したインパクトある実用先の調査等が必須である。それぞれサイエンスベース/応用ベース/商業ベースで、独自かつ相補的アプローチで上記項目に取り組んでいる。

(1)に関して、シーズ PCP 類縁体の網羅的合成および、吸着特性を解明していくことにより、ゲート型 CO 吸着特性の発現法則を明らかにし、この知見を基にして特殊元素を含まない安価配位子でのゲート型 CO 吸着を発現させることに成功した。また、量産可能な合成法開発にも取り組み、プロジェクト開発当初、3mg/バッチ、反応時間＝数週間で合成していたシーズ PCP の合成法を改良し、室温、反応時間数時間で多量に安定的に合成できる改良合成法を開発し、2.6 Kg/バッチでの製造に成功し、数トン/年の製造に目処を付けた。この成果により、プロジェクト全メンバーに潤沢にシーズ PCP が供給され、メカニズム検討のための測定、賦形法開発、賦形体を用いた PSA 測定が実施可能となった。

(2)に関して、熱重量分析を用いた PCP のハイスループットシステムの構築を行い、従来に加えて少量(1/10以下)のサンプルで、短時間(従来比 1/10 以下)でのガス分離特性の評価を可能とした。また、吸着ラマン装置を開発し、メカニズム解明を加速した。

(3)に関して、シーズ PCP とその類縁体の CO/N₂ 吸着基礎特性の詳細な検討を行い、メカニズム解明に貢献した。シーズ PCP を用いて多様な材料耐久性評価を実施した。特に以下の 3 点の過酷な試験(1)大気暴露(3年)、(2)耐水試験(150℃沸騰水、7日)、(3)高温高压(70℃、9気圧)でも劣化が認められず、シーズ PCP の耐久性が極めて高いことが立証された。また、シーズ PCP の容易な回収再利用法を開発し、劣化した場合廃棄となる既存材に対して、PCP は廃棄物をミニマム化できる点で環境に優しい材料であることを明らかにした。

吸脱着に伴う体積変化による構造崩壊という特有の現象故、柔軟性 PCP の賦形は困難とされていたが、吸脱着後も賦形体の形態を維持できる新規なバインダー4種の開発に成功した(出願2件。1件準備中)。新規開発バインダーを用いて、工業生産に使用されている連続打錠機実機にて打錠を行い、製造速度 3.7Kg/h で効率よく PCP 賦形体の製造ができる事を実証した。開発した賦形体を用いた 1 塔式 PSA 評価試験により、破過曲線等の動的なガス分離特性を評価し、従来の静的評価(吸着等温線)から推定された「ゲート型 PCP の優位性(容易なガス回収)」を、より実用条件に近い動的条件に於いても確認した(明確なゲート型の吸着を示す PCP では世界最初の成果)。さらに、実機と同等の構成である 3 塔式 PSA 装置を設計・製造し、PCP の実用的ガス分離特性を評価し、「ゲート型 PCP の優位性(容易なガス回収)」が、実機同様のガス洗浄工程を有する装置でも発現することを明らかにした。開発した PCP ペレットは試験中における繰り返し吸脱着(常温、～9気圧、2000 サイクル)後も崩壊、吸着特性低下等を起こさず、ペレットの優れた安定性が確かめられた。

将来への展望として、PSA評価試験の結果、当初想定 of 操業条件に対して材料に合わせたシステム改善が必要な事が判明し、さらに高効率なPCP-PSA装置開発の方向性(例: 高压特性改善のための流量制御、放圧

工程の代わりに均圧工程が必要、他)を見いだした。3塔式PSA測定結果を基に、PCPを用いたPSA装置(150Nm³/h規模)の設計を行い、既存PSAと同等のコストで設備新造が可能であることを確認した。

2. 社会実装／実用化に向けた取組

2-1. 実施概要

(1) 研究開発の加速

目標の製造工程がシンプルで、極低温や高圧が不要な『室温、正圧(プラス圧)』で機能するCOガス分離柔軟性シーズPCP創生を達成できたので、実機適用に向け実用化のための開発を加速する施策を提案、実行した。

特に社会実装して行くためには、ランニングコストが従来の吸着材量を凌駕していくことが必要で、そのためのユビキタス化研究を加速すべく、予算増戴いた。その結果、性能的には更なる改善が望まれるが、コスト試算の結果、従来材に対抗しうる有望なユビキタスPCPを創生できた。

また、社会実装のためには、PCP自体は微小であるため賦形化技術が、また実用的不純ガス分離技術が不可欠で、期中に賦形化研究のため、北海道大学・野呂教授(バインダー方式)、大阪府立大学・松岡教授(構造体への付与)、実用的不純ガス分離研究のため名古屋大学・松田教授の参入を実現し、POC達成に大きく貢献戴いた。

(2) 実用化(POC 実現)の加速

・インパクトある実用先検討

一つは、COガス分離柔軟性シーズPCPのC1化学への適用検討に関して、H27年度新たにハイケム社の参画を実現した。ハイケム社と協力して、市場の創案と規模調査、第1次、第2次適用試算を実施し、実用化の可能性を示すことができた。中国企業とのコンタクトを継続している。

次に、CO分離に引き続き新たなガス種としてO₂/Arガスに着目して、H27年度新たにエアリキッドラボラトリーズ社(ALL)の参画を実現した。ALLは、現有設備への適用を前提にO₂/Arガス分離柔軟PCPの見極め研究を行っている。有望なPCPは見つかっているが、現在のところ、まだ室温レベルには至っていない。

・スケールアップ技術

当初計画の最終年度中規模(Kgオーダー)アップスケール試験は、研究レベルサイズを勘案すると、スケールアップオーダーが非常に大きいことと、早期に実用化時に必要なシーズPCP(賦形体含む)の機能要件を明確にするには時期的に遅すぎるものと、PMが判断し、事前に50gサイズの1塔式PSA評価試験機をPMが提案、主導し、H27年度に製作完了、試験開始した。

この試験機、及び試験により、PCP自体、及び賦形化の必要条件(分離能、耐久性、形体、強度等)を把握して開発の方向性、及び実用化検討(FS等)を効率的に明確化できる。

さらに、この1塔式PSA評価試験機試験を通じた改善、検討により、50gサイズ×3塔の3塔式PSA評価試験機においては、試験データに基づいて実機設計が可能なが判明したので、H28年度制作、H29年度実施し、そのデータからPSAにおける本ACCELのゲート型PCPの素晴らしい性能が、世界で初めて確認でき、POC達成に結実した。

(3) 知財戦略

社会実装のためには、知財戦略が不可欠である。技術調査の結果、現在の所、本技術が非常に先進であり、

『室温、正圧』で機能を発揮するPCPを本ACCEL以外で創生できていないので、問題となる特許はない。このため、我々の特許戦略は、基本となる物質特許とエンジニアリングとしての大量合成、賦形化の基本特許を海外出願し、ノウハウは秘匿することを根幹とした。