

京都大学	博士 (工学)	氏名	犬伏 康貴
論文題目	Studies on Porous Coordination Polymers for Methane Purification (メタン精製用多孔性配位高分子に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士論文では、メタン精製、特にバイオガスの精製を志向した多孔性配位高分子の合成およびそれら配位高分子を用いたメタン/二酸化炭素の分離について記述している。環境負荷の低減や循環型社会形成に向けて未利用エネルギーの有効利用が注目される中、その一つとして、下水汚泥、生ごみ、家畜糞尿などを嫌気性消化処理する際に発生するバイオガスの利用が求められている。バイオガスは主成分がメタン約 60 %、二酸化炭素約 40 % であり、大量の二酸化炭素を含んでいるため発熱量が低く、そのままでは利用用途が限られる。そのため、バイオガスの主成分であるメタンと二酸化炭素を分離し、メタン濃度を 95 % 以上にまで濃縮することで、天然ガス代替燃料として利用することが検討されている。バイオガスの精製法としては、ウォータースクラバー法、化学吸収法、圧カスイング吸着 (PSA) 法などがあり、既に実用化されている。用途やスケールに応じてこれら各技術を使い分ける必要があるが、依然として新規分離材の開発は重要なテーマである。特に、分子篩炭やゼオライトといった既存の吸着材を用いた PSA 法において、①二酸化炭素選択性が不十分であること、②分離吸着した二酸化炭素の回収に要するエネルギー消費が大きいこと、が課題であり、二酸化炭素分離回収に要するエネルギーを低減できる新規吸着材の開発が強く望まれている。多孔性材料の一つである多孔性配位高分子は、その材料設計の自由度の高さから、ガス分離材としての基礎および応用研究が近年盛んになされている物質群である。多孔性配位高分子の特徴の一つとして、ガス分子の吸着・脱離の際に結晶性を維持しながら構造が大きく変化する構造柔軟性が挙げられる。これまでに、ある一定の圧力まではガスを吸着しないが、ある一定圧を越えるとガス吸着が始まるという特異な吸着挙動を示す構造柔軟性配位高分子が開発されており、ガスの種類によって吸着開始圧が異なることが分かっている。この特異な吸着挙動を PSA 用分離吸着材に応用することができれば、前記課題の解決が期待される。今回、バイオガス精製を念頭に、実用化する上で重要な知見となる構造柔軟性多孔性金属錯体の構造や柔軟性の適正化について検討した。また、材料コストの低減化についても検討した。本研究で得られた成果は、バイオガス精製のみならず、低品位天然ガス精製への展開も期待できる。本博士論文は、本論 6 章から構成されている。</p> <p>第一章の序論では、バイオガス精製が必要とされる背景と現状の各精製技術について述べるとともに、現在使用されている分離吸着材の課題について述べている。加えて、高いガス分離性能が期待される文献公知の構造柔軟性配位高分子について、PSA 法によるバイオガスからの二酸化炭素分離を念頭においた評価を行い、平衡状態で高い分離能を示すだけでは流通系においてメタンを濃縮できないことを明らかにした。そして、これら背景を踏まえた分離材開発のアプローチについて述べている。</p> <p>第二章では、メタン/二酸化炭素分離に向けた相互嵌合型骨格中の柔軟性部位の適正化について述べている。公知の構造柔軟性配位高分子 <math>[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(\text{bpy})]_n</math> (dhbc =</p>			

2,5-dihydroxybenzoate, bpy = 4,4'-bipyridyl)の吸脱着に伴う結晶構造変化を詳細に解析することで得た知見に基づき、類縁体である $[\text{Cu}(\text{dhbpc})_2(\text{bpy})]_n$  (dhbpc = 4,4'-dihydroxybiphenyl-3-carboxylate)を開発した。本多孔性配位高分子は二酸化炭素を段階的に吸着し、脱離に注目すると、大気圧 (0.1 MPa) 以上の圧力において二段階目で吸着した二酸化炭素を脱離する。一方、メタンは1 MPaにおいても全く吸着しない。本多孔性配位高分子を PSA の吸着材として利用する場合、常圧にするだけで再生できるので、従来再生に必要であった真空ポンプが不要となり、ランニングコストの低減に繋がることが期待される。

第三章では、結晶構造はほぼ同じであるが、配位結合の柔軟性が異なる2種類の構造柔軟性配位高分子 $[\text{Zn}(\text{5NO}_2\text{-ip})(\text{bpy})]_n$  (CID-5; 5NO<sub>2</sub>-ip = 5-nitroisophthalate)および $[\text{Zn}(\text{5MeO-ip})(\text{bpy})]_n$  (CID-6; 5MeOip = 5-methoxyisophthalate)を用い、これらを結晶中で均一に混ぜ合わせることによるメタン/二酸化炭素分離性能の適正化について述べている。非常に柔軟性の高いCID-5および剛直な構造であるCID-6では分離性能が不十分であったが、CID-5とCID-6の固溶化により構造の柔軟性を適正化したCID-5/6はPSAの運転環境においても優れた分離性能を発現することを示した。また、CID-5/6はメタンとエタンの分離にも有効であることを明らかにした。

第四章では、水蒸気存在下でも高いメタン/二酸化炭素分離性能を有する柔軟性多孔性配位高分子 $[\text{Cu}(\text{PF}_6)_2(\text{bpp})_2]_n$  (bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane)について述べている。バイオガス中には水蒸気が含まれているが、水蒸気は二酸化炭素よりも極性が高く、吸着され易い。そのため、水蒸気存在下ではゼオライトは二酸化炭素吸着量が大きく低下する。この課題に対し、二酸化炭素に対する親和性を有するPF<sub>6</sub>アニオンと疎水性であるbppを配位子に用いた多孔性配位高分子を設計することで解決を図った。本多孔性配位高分子はその構造柔軟性を活かすことでPSAの運転環境においても優れたメタン/二酸化炭素分離性能を発現するだけでなく、水蒸気存在下においても吸着容量が低下することなく高いメタン/二酸化炭素分離能を維持することを示した。

第五章では、一次元細孔を有する新規アルカリ土類金属系配位高分子 $[\text{Ba}_2\text{TMA}(\text{NO}_3)(\text{DMF})]_n$  (H<sub>3</sub>TMA = trimesic acid)のメタン/二酸化炭素分離性能について評価した結果について述べている。これまで十分に検討されてこなかったアルカリ土類金属イオンとトリカルボキシレートイオンとを組み合わせることで新規多孔性配位高分子を合成でき、該多孔性配位高分子が高いメタン/二酸化炭素分離能を有することを示した。

第六章では、化学的耐久性に優れるランタノイド系多孔性金属錯体の合成とそのメタン/二酸化炭素およびメタン/エタン分離特性について述べている。一次元細孔を有する $[\text{La}(\text{BTB})]_n$  (H<sub>3</sub>BTB = 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene)は高いメタン/二酸化炭素およびメタン/エタン分離性能を示すだけでなく、高い耐水性を有することを確認した。