

I. 事業の位置づけ・必要性について

I.1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

I.1.1 NEDO が関与することの意義

(1)化学産業と GSC（グリーン・サステイナブルケミストリー）

化学産業は、その他全産業に何らかの形で貢献している基幹産業である。我が国の化学産業は、高い技術力と競争力を有しており、2007 年の出荷額ではアメリカ、中国、ドイツに次ぐ世界第 4 位である（米国化学工学協会）。また、国内の製造業で比較すると、同じく 2007 年の出荷額・付加価値額共に第 2 位となっており、我が国の経済においても非常に重要な産業である（日本化学工業協会）。一方、化学産業は「エネルギー多消費」、「産業廃棄物大量排出」型であることも事実である。実際、二酸化炭素排出量は製造業全体の 20%を排出しており 2 番目に多く（2006 年、産業構造審議会）、産業廃棄物排出量も 12.5%で 3 番目となっている（2005 年、環境省）。

この様な背景の中、化学産業界は日本レスポンシブル・ケア協議会を 1995 年に設立し、これらの課題に取り組んでいる。また、化学系の学会・団体および国立研究所により、2000 年 3 月に GSC ネットワークが設立され、製品設計、原料選択、製造方法、使用方法、リサイクルなど製品の全ライフサイクルを見通した技術革新により、「人と環境の健康・安全」、「省資源・省エネルギー」などを実現する化学技術である「グリーン・サステイナブルケミストリー（GSC）」活動を効果的かつ強力に推進している。GSCN には、オブザーバーとして経済産業省、NEDO も関与している。

(2)本事業に関連する経済産業政策

経済産業省が実施している研究開発プロジェクトは 7 つの政策目標のもとにまとめられ、市場化に必要な関連施策（規制改革、標準化等）と一体となった施策パッケージである[イノベーションプログラム]（平成 20 年 4 月 1 日制定）として推進されている。

平成 21 年度開始の本事業は、同プログラムの [2. ナノテク・部材イノベーションプログラム] の [IV. エネルギー・資源・環境領域] に [グリーン・サステイナブルケミカルプロセス技術] の一つとして位置付けられている。

参考に、[イノベーションプログラムの概要] 及び [2. ナノテク・部材イノベーションプログラム] を次頁に示す。

イノベーションプログラムの概要

1. 「イノベーションプログラム」の中での体系的推進 (Inside Management & Accountability)
 - 経済産業省の全ての研究開発プロジェクトは、政策目標毎に7つの「イノベーションプログラム」の下で体系的に推進。
 - 各プログラムの中で、政策目標に向けたプロジェクトの位置付けと目標の明確化、市場化に必要な関連施策(規制改革、標準化等)との一体化を図り、イノベーション実現に向け各プロジェクトを効果的に推進。
2. 「技術戦略マップ」に基づく戦略的企画立案 (Outside Communication & Networking)
 - 先端産業技術動向を把握し、国が取り組むべき技術課題とイノベーションの道筋を明確化するため、産学官で協働するロードマッピング手法を導入(『技術戦略マップ 2005/2006/2007/2008』)。
 - 研究開発プロジェクトの選定に当たっては、イノベーションプログラムにおける政策目標を基に技術戦略マップに位置付けられた重要技術課題を抽出し戦略的に企画立案。

イノベーションプログラム(IPG)の21年度予算額 (総額: 1,966億円※1)

IT IPG ①ITコア技術の革新 94億円 ②省エネ革新 42億円 ③情報爆発への対応 44億円 ④情報システムの安全性等 63億円 21年度予算 244億円	ナノテク・部材 IPG ①ナノテク加速化領域 36億円 ②情報通信領域 28億円 ③ライフサイエンス・健康・医療領域 16億円 ④エネルギー・資源・環境領域 78億円 ⑤材料・部材領域 27億円 ⑥共通領域 4億円 21年度予算案 188億円	ロボット・新機械 IPG ①ロボット関連技術開発 38億円 ②MEMS関連技術開発 12億円 21年度予算 50億円	健康安心 IPG ①創薬・診断技術開発 102億円 ②診断・治療機器・再生医療等の技術開発 28億円 21年度予算 130億円
エネルギー IPG ①総合エネルギー効率の向上 707億円 ②運輸部門の燃料多様化 278億円 ③新エネルギー等の開発・導入促進 369億円 ④原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保 268億円 ⑤化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用 479億円 21年度予算 1,281億円※2	環境安心 IPG ①地球温暖化防止新技術 60億円 ②3R 33億円 ③環境調和産業バイオ 57億円 ④化学物質総合評価 11億円 ⑤共通領域 4億円 21年度予算案 165億円	航空機・宇宙産業 IPG ①航空機産業の基盤技術力の維持・向上 233億円 ②宇宙産業の国際競争力強化 87億円 21年度予算案 320億円	

※1 各イノベーションプログラムにおけるプロジェクトの重複を排除した額 ※2 各サブプログラムで重複があるため小計と一致しない

2. ナノテク・部材イノベーションプログラム

【平成21年度予算額：188億円】

※各プロジェクト毎の予算額は21年度予算(20年度予算)【20年度補正予算】

○あらゆる分野に対して高度化・不連続な革新をもたらすナノテクノロジー・革新的部材技術を確立する。
 ○我が国産業の国際競争力の維持・強化や解決困難な社会的課題の克服を可能とする。

I. ナノテクノロジーの加速化領域

- 世界最先端デバイスの先導開発 -
- 三次元光子デバイス 3.3(3.6)
- 低損失フォトニカル新機能部材 3.5(4.4)
- ITの省エネ化を支える基盤技術 -
- ナノエレクトロニクス(炭化水素化合物半導体基盤) 3.7(5.0)【3.6】

II. 情報通信領域

- 世界最先端デバイスの先導開発 -
- ナノエレクトロニクス(新材料新構造技術) 6.0(5.0)【1.0】
- スピントロニクス(不揮発性機能性材料) 5.2(5.2)
- 半導体材料評価技術 -
- 半導体保護膜材料 0.5(新規)
- 高度薄膜基盤技術 0.5(新規)
- 省エネ型ディスプレイ開発 -
- 超フレキシブルディスプレイ部材 5.4(6.2)

III. ライフサイエンス・健康・医療領域

- ナノテクノロジーを駆使した新しい医療技術 -
- 次世代DDS薬 4.3(4.6)
- 個別化医療実現のための分子イメージング機器 8.3(9.6)
- 毒性評価治療システム 3.4(3.4)

IV. エネルギー・資源・環境領域

- i) エネルギー制約を乗り越える!
- 革新的な省エネ部材 -
- サステナブルハイコンダクタ 6.4(3.2)
- CNTハイブリッド材料 3.3(4.0)
- 革新的な省エネプロセス -
- 革新的省エネセラミクス製造技術 2.4(新規)
- 革新的ガス分離プロセス技術 4.0(3.5)
- 革新的な燃料電池部材 -
- セラミックリアクター 3.5(4.5)
- ii) 資源制約を乗り越える!
- 希少金属の代替・使用量削減技術の確立 -
- 希少金属代替材料開発 15.5(10.0)【5.0】
- iii) 環境制約を乗り越える!
- 環境に優しい部材開発 -
- 環境に優しい部材開発 4.7(5.2)
- 環境の安全を守る部材開発 -
- 高感度環境次世代環境機能性センサ部材 1.5(2.0)
- ガスセンサ 1.0(1.0)

V. 材料・部材領域

- 広範な産業に波及する基盤的革新材料 -
- 炭素材料革新的製造・高機能化 5.0(10.0)【5.0】
- 超ハイブリッド材料 6.2(6.2)
- 高性能炭素繊維(ナノファイバー技術) 6.6(7.1)
- 次世代光波導材料・素子化 2.9(2.9)
- 高機能複合化金属材料 3.4(3.4)
- マグネシウム製造部材 2.6(2.7)

IPGの目標

- ナノテクによる非連続技術革新 -
- 世界に先駆けてナノテクノロジーを活用した不連続な技術革新を実現する。
- 世界最強部材産業による価値創出 -
- 我が国部材産業の強みを更に強化することで、他国の追随を許さない競争優位を確保するとともに、部材産業の付加価値の増大を図る。
- 広範な産業分野での付加価値増大 -
- ナノテクノロジーや高機能部材の革新を先導することで、これら部材を活用した情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなどの幅広い産業の付加価値の増大を図る。
- エネルギー制約・資源制約などの課題解決 -
- 希少金属などの資源制約の打破、圧倒的な省エネルギーの実現など、解決困難な社会的課題の克服を目指す。

● 一般会計 ● 特別会計

I. 事業の位置づけ・必要性について

(3)NEDO が関与することの意義

NEDO では、平成 21 年度から GSC プロジェクトを実施している。本事業では、化学プロセス等の生産プロセスから発生する二酸化炭素等の副生ガスを、マイルドな条件で効率よく吸着、脱離することで、高濃度に濃縮された副生ガスを、高純度、低コスト、低エネルギーで精製できる革新的な吸着材料（多孔性金属錯体、以下、PCP と略す）を開発し、濃縮された副生ガスを有用な化学品に転換できるグリーンなプロセスを確立するための基盤技術を開発している。本事業により、我が国の化学産業等の GSC プロセス化への大きな貢献が期待される。

しかしながら、本事業の基盤技術である PCP の開発は、アカデミック分野においては世界を先導している実力を有するものの、産業への応用に関しては欧米にやや遅れをとっており、また未だ実用化例がないため単独企業ではリスクが高く、困難な課題の克服に向けた「産」「学」「官」連携の取り組みが必要である。そのため、NEDO が関与することにより、基盤技術を有する「学」と、実際に実用化を行う「産」の連携を推進し、また「集中研」方式の採用により、「課題」、「得意分野を生かした解決方法」の迅速な共有化を行うことによって、開発期間の短縮を図っている。

I.1.2 実施の効果（費用対効果）

(1)事業費

事業費の推移を以下に示す。

（単位：百万円）

	平成 21 年度	平成 22 年度	平成 23 年度	総額
当初予算	180	152	159	491
実績（見込）	241	476	159	876

平成 21 年度、22 年度に加速資金の投入を行い、実用化の促進を目指している。

(2)効果

基盤技術開発としての定性的効果を中心に記す。

①二酸化炭素削減効果（省エネルギー効果）

分離エネルギーの低減により、化学吸収法や PSA 法等に比べて、大幅な二酸化炭素削減を図る。

②二酸化炭素の化学品原料化

ギ酸、シュウ酸等の生成の検討により基盤技術に目処を立てる。

基盤技術確立により、二酸化炭素の本格的原料化への検討に繋げていく。

③PCP 技術の発展による波及効果

低品位混合ガスの分離・精製による有効利用の拡大

PCP 複合触媒による高効率反応プロセスの開発

I.2. 事業の背景・目的・位置づけ

我が国の化学品製造産業は、国際的に高い技術力と競争力を有し、経済社会の発展を支えているが、地球温暖化問題、資源枯渇問題が現実化しつつある中で様々な課題を抱えてもいる。製造に際しては、有害な添加物(ハロゲン、重金属等)の利用、過度の高機能化追求にともなうプロセスの多段化等によるエネルギー消費の増大、中間工程における廃棄物の大量排出、リサイクルに不向きな製品の大量廃棄(廃棄処分場の不足等)などが問題となっている。一方、生産に必要な多くの原材料等は限られた産出国からの輸入に頼らざるを得ない状況にあり、今後、将来にわたって安定的に化学品が製造できるか危惧されている。さらに、欧州では RoHS 指令、REACH 規制の導入や中国などでの自主的な化学物質排出規制の制定など、化学品の製造に関連する環境対策が世界的に強化されている。

このような背景の下、わが国の全産業の基幹となる化学品を持続的に生産、供給していくためには、これまでの大量消費・廃棄型生産プロセスから脱却して、持続的な生産が可能なプロセスによる供給体制の構築が急がれる。そこで、これら資源、エネルギー、環境の制約問題を克服し、高機能な化学品の持続的製造を可能とする基盤技術の確立を目指し、『部材分野の技術戦略マップを活用し、将来の部材の基盤技術の方向性を見定め、材料関係者だけでなく多様な連携による基盤技術開発の支援で、部材分野の技術革新を促進すること』を目的とした「ナノテク・部材イノベーションプログラム」に位置付けて本事業を実施する。また、資源生産性向上を目指すことを提言した「新経済成長戦略のフォローアップと改訂」(平成 20 年 9 月 19 日閣議決定)においても「地球温暖化、世界的な資源の需給逼迫に対応して、抜本的な省エネ、省資源技術の確立を目指すべく、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発を推進する。」こととされている。

これを受けて NEDO では、化学品の製造プロセスにおけるシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、さらに、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等を実現し、産業競争力強化、国際規制の先取りを図って、将来にわたっても持続的に化学品を製造するために必要な新規なグリーン・サステイナブルケミカルプロセス(以下「GSC プロセス」という)の研究開発を行っている。想定している研究開発課題としては、i)有害な化学物質を削減できる、又は使わない、ii)廃棄物、副生成物を削減できる、iii)資源生産性を向上できる、等による独創的で革新的な化学プロセスを通じた化学品の開発であり、これら研究開発を通じてプロセスイノベーションやマテリアルイノベーションを早期に実現することを目的とする。これにより、わが国全体の産業競争力強化と環境負荷低減を飛躍的に促進することができ、新産業創造戦略及び世界全体をリードしたサステイナブルな産業構造への貢献が期待できる。

本事業では、特に、「iii)資源生産性を向上できる」革新的な化学プロセスの開発を目指して、化学産業の中でもエネルギーを大量に消費する石油化学プラントの抜本的な省エネルギー・省資源化技術を開発する。個別な背景・目的を以下に記載する。

I. 事業の位置づけ・必要性について

現在、産業分野から排出される 3.2 億 t-CO₂/年のうち、約 20%が化学工業から排出されている。化学プロセスでは、加熱や蒸留に伴う燃料消費での CO₂ 発生がある一方で、化学反応に伴う低濃度の副生ガスとしての CO₂ 発生がある。いずれの場合においても、希薄、低温、低圧レベルで発生するため、CO₂ の分離は化学吸着、物理吸着、膜分離等により技術的に回収することが可能であっても、従来技術では経済性の観点から困難を極めている。同様に他の化学プロセスでも低濃度の副生ガスとして N₂、N₂O、CH₄、C₂H₆、NO_x、SO_x 等が発生している場合があり、これらの低濃度の副生ガスを取り除くために大量のエネルギーが消費されている。これらの低濃度の副生ガスは、分離、濃縮されれば、汎用の基礎化学品へ転換、CO₂ 削減と資源制約からの脱却という我が国の抱える 2 つの課題を同時に解決することが期待できる。

本研究開発では、多孔性金属錯体などのような革新的な材料を用いて、燃焼や化学反応に伴う低濃度の副生ガスを、低温、低圧で効率よく吸着、脱離する技術を開発し、高濃度に濃縮された副生ガスにより有用な化学品をグリーンに生産するための基盤技術の確立を行う。

II. 研究開発マネジメントについて

II.1. 事業の目標

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発では、既存の化学品等の製造において、これまでにないシンプル化(高い原子効率)、クリーン化、原材料・資源の多様化・有効利用が実現できる新規プロセスや既存の化学品に比べて、使用から廃棄にわたるライフサイクルにおいて、大幅な省エネ効果、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等が実現できる新規な化学品の製造等、今後、持続的に製造可能となるプロセスイノベーション、マテリアルイノベーションに資する革新的な研究開発を行う。研究開発目標は下記の通りである。

【GSC 基盤技術開発 研究開発目標】

- i) 有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発：
 - ・ハザードの大きな溶媒、化合物等の使用に対して大幅な削減が見込めること。
 - ・ライフサイクルに亘り大幅な省エネ効果、安全性、軽量化、長寿命化等に大幅な改善が見込めること。
- ii) 廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発：
 - ・e-ファクター(副生成物量(=産業廃棄物量)/目的生成物量)の大幅な低減、廃棄物、排水量等に対して大幅な削減が見込めること。
 - ・ライフサイクルに亘り大幅なりサイクル率(カスケードリサイクル含む)向上、軽量化、長寿命化等の大幅な改善が見込めること。
- iii) 資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発：
 - ・石油化学品、機能性化学品合成、生成物分離、副生ガス分離など、大量エネルギー消費に関わる単位操作のプロセスにおいて大幅な消費エネルギー削減が見込めること。
 - ・ライフサイクルに亘り大幅なりサイクル率(カスケードリサイクル含む)、安全性、軽量化、長寿命化等の大幅な改善が見込めること。
- iv) 化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発：
 - ・化学品に使用される石油由来原料について、気体原料や植物由来原料等への大幅な転換・多様化が見込めること。
 - ・ライフサイクルに亘り大幅な二酸化炭素の排出の抑制が見込めること。

なお、本事業は、上記iii) に該当する。

II.2. 事業の計画内容

II.2.1 研究開発の内容

本研究開発は、社会状況、「グリーン・サステイナブルケミストリー技術戦略ロードマップ」を勘案して独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、「NEDO」という。）及び経済産業省が協議して政策的に重要と判断した研究開発テーマを優先的に実施する。具体的には、化学品等の製造プロセスの中でシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等の観点から、i) 有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発、ii) 廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発、iii) 資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発、iv) 化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発を委託により実施している。i) ～iv) の研究開発項目を以下に記す。

【GSC 基盤技術開発 研究開発項目】

i) 有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発：

ハザードの大きな溶媒等を削減又は使わないクリーンプロセス及び有害物質を含まない化学品を開発するために必要な水溶性触媒、無溶媒、親水性溶媒、相間移動触媒、有機合成の触媒化等を利用した革新的な技術を開発する。

・「水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術」

ii) 廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発：

副原材料、廃棄物を大幅に削減できるクリーンプロセス又はシンプルプロセスを利用した化学品を開発するために必要な酸化反応、エステル化等に利用できる新規触媒による革新的な技術を開発する。

・「新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術」

・「高選択酸化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術」

iii) 資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発：

石油化学品、機能性化学品合成、生成物分離、副生ガス分離等に対して大幅な消費エネルギー削減が可能となるクリーンプロセスを開発するために必要な触媒、膜材料、分離材料、吸着剤、選択加熱法による革新的な技術を開発する。

・「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」

・「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」

・「副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発」

iv) 化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発

気体原料を高効率に有効利用する技術や植物由来原料から有用な化合物を合成するプロセス及びこれらのプロセスから得られる化合物や既存の非化石由来原料から得られる化合物から高機能化部材を製造するプロセスの開発を行い、全体システムとして高度化・多様化する革新的な技術を開発する。

II. 研究開発マネジメントについて

- ・「気体原料の高効率利用技術の開発」
- ・「植物由来原料から化合物を合成するプロセスの開発」
- ・「高機能化部材製造プロセスの開発」

本事業は、iii) の内「副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発」に関するもので、その内容は以下の通りである。

副生ガスの回収は、化学吸着、物理吸着、膜分離等により技術的に可能であるものの、現在使用されている化学吸着材料では、脱離プロセスで高温エネルギーが必要であったり、物理吸着材料や膜分離材料では、吸着量が小さかったり、分子透過に伴う膜設計が困難であったりと、現状では、基礎基盤的な開発段階にある。

本研究開発では、化学プロセス、石油化学プロセス等の生産プロセスから発生する副生ガス(主としてCO₂)を、マイルドな条件で効率よく吸着、脱離することで、高濃度に濃縮された副生ガスを、高純度、低コスト、低エネルギーで精製できる革新的な材料を開発し、濃縮された副生ガスを原料として有用な化学品をグリーンに生産できるプロセスに繋げる。

【詳細な開発項目】

- ①副生ガスの分離・精製材料の開発
 - ①-a CO₂ガスの分離・精製材料の開発
 - ①-b メタン精製用多孔性金属錯体の開発
 - ①-c CO₂/エチレン分離用多孔性金属錯体の開発
 - ①-d 多孔性金属錯体による微量ガス分離材の開発
- ②副生ガスによるグリーンプロセス技術の開発
 - ②-a 気相法による多孔性金属錯体複合触媒の開発
 - ②-b 液相法による多孔性金属錯体複合触媒の開発

【事業目標】

中間目標 (平成 23 年度末)

- ①副生ガスの分離・精製材料の開発
 - ・副生ガスの分子サイズに合わせた多孔性金属錯体等の分子設計を行い、副生ガスとしてのCO₂等を高濃度(95%以上)に濃縮でき、かつ高選択に分離する材料を開発する。具体的には、現在実用されているゼオライト、活性炭等の分離材料に比べて低い操作エネルギーで高選択的に副生ガス(CO₂等)を吸着・脱離できる新規材料(副生ガスの吸着エネルギーが40kJ/mol以下、分離度(吸着相と気相における目的成分のモル分率比)が150以上である材料)を開発する。
- ②副生ガスによるグリーンプロセス技術の開発
 - ・95%以上に濃縮された副生ガスを原料として、目的生成物の選択率が60%以上となる化学

II. 研究開発マネジメントについて

プロセスに関する試設計を行う。

II.2.2 研究開発の実施体制

(1)実施者の選定

研究開発項目 i) 及び ii) は、経済産業省により、企業、大学等（委託先から再委託された研究開発実施者を含む。）から公募によって研究開発実施者が選定され、共同研究契約等を締結する研究体が構築され、平成 20 年度より委託により実施されている。平成 21 年度より NEDO が本研究開発を運営・管理するに当たっては、平成 20 年度の進捗状況を踏まえた研究開発内容・計画及び実施体制の妥当性について、外部有識者による審議を含めた評価を行った上で最適な研究開発体制を構築し、委託して実施する。さらに、研究開発項目 iii) 及び iv) については、平成 21 年度より NEDO が、単独ないし複数の原則、本邦の企業、大学等の研究機関（原則、本邦の企業等で日本国内に研究開発拠点を有していること。なお、国外の企業等（大学、研究機関を含む）の特別の研究開発能力、研究施設等の活用または国際標準獲得の観点から国外企業等との連携が必要な部分を、国外企業等との連携により実施することができる。）から公募によって研究開発実施者を選定後、共同研究契約等を締結する研究体を構築し、委託して実施する。

本事業「副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発」に関しては、平成 21 年度の公募に対し 1 件の応募があり、外部有識者からなる採択審査委員会を経て 1 件の事業を採択した。

(2)プロジェクトリーダー

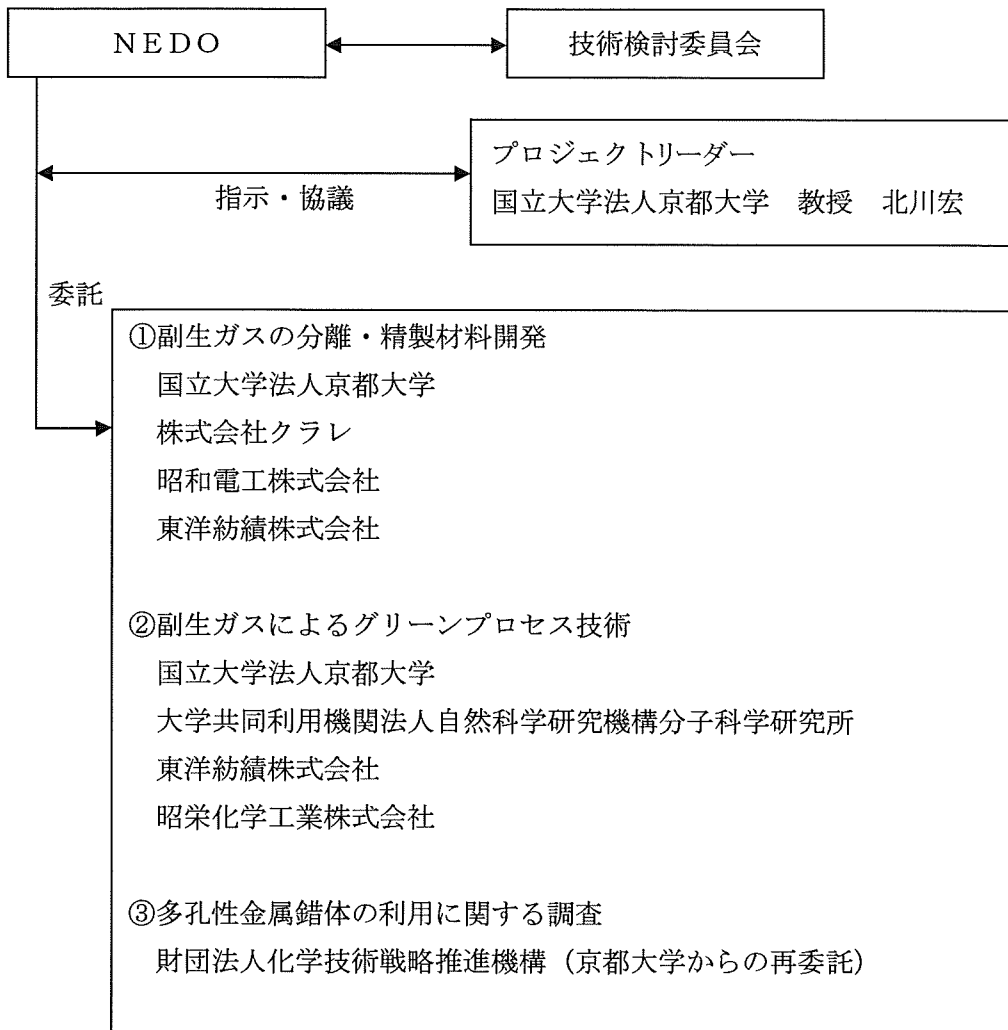
共同研究開発に参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルを最大限に活用することにより効率的に研究開発推進を図る観点から、委託先決定後に NEDO が指名する研究開発責任者（プロジェクトリーダー）を研究体に置き、その下に研究者を可能な限り結集して効率的な研究開発を実施する。

本事業では、よりの確な指示・判断、マネジメントが遂行されるよう、実施者の中から国立大学法人京都大学大学院理学研究科 教授 北川宏をプロジェクトリーダーとして委嘱した。

II. 研究開発マネジメントについて

(3)実施体制

実施体制図を以下に示す。



II.2.3 研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有する NEDO は、研究体毎にプロジェクトリーダーを設置し、担当範囲を明確にする。また、NEDO は、経済産業省及びプロジェクトリーダー等と密接な関係を維持し、更には、国内外の類似する技術開発の把握に努め、本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行う。具体的には、プロジェクトリーダー、委託先機関等からのヒアリングにより、開発目標に対する成果状況などの報告を受けるほか、自ら当該分野の国内外における技術開発動向の調査や技術マップの調査・更新を行い、次年度の業務委託の可否や、実施内容、予算規模の見直しを図る。優れた研究成果を上げている研究体に対しては、研究加速についても弾力的に対処するなど予算の効果的配分に努める。また、成果の早期達成が可能と認められた研究体については、期間内であっても研究を完了させ、実用化へ向けた実質的な研究成果の確保と普及に努める。

II. 研究開発マネジメントについて

具体的には、本事業では NEDO により研究開発内容や開発計画の検討・修正・アドバイスを
を行うための有識者 5 名からなる技術検討委員会を設置している。

委員のリストを以下に示す。

委員名	所属等
戸嶋 直樹 (委員長)	山口東京理科大学 教授
指宿 堯嗣	産業環境管理協会 常務理事
北島 昌夫	早稲田大学 客員教授
染宮 昭義	神鋼リサーチ 主席研究員
室井 高城	アイシーラボ 代表

委員会は年 2 回開催とし、このうち 1 回は研究開発場所にて実施し、装置等も確認しながら
研究者らとの意見交換やアドバイスも行っている。

(技術検討委員会開催履歴)

<平成 21 年度>

第 1 回 平成 22 年 2 月 12 日 於 NEDO 日比谷オフィス

参加法人 NEDO、METI、京都大学、分子科学研究所、クラレ、昭和電工、東洋紡績、
昭栄化学工業、化学技術戦略推進機構

<平成 22 年度>

第 2 回 平成 22 年 9 月 24 日 於生産開発科学研究所 (集中研)

参加法人 NEDO、京都大学、分子科学研究所、クラレ、昭和電工、東洋紡績、
昭栄化学工業、化学技術戦略推進機構

第 3 回 平成 23 年 3 月 25 日 於 NEDO 日比谷オフィス

参加法人 NEDO、METI、京都大学、分子科学研究所、クラレ、昭和電工、東洋紡績、
昭栄化学工業、化学技術戦略推進機構

また、プロジェクト実施者側でも 3 名の外部有識者を招いた検討会を年 2～3 回ペースで
実施し、研究開発及び事業化に向けたアドバイス等を得ている。

II.2.4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

本事業では、開発初期は基盤技術開発的要素が大きかったため、集中研を中心として情報
及び成果の共有化を図り、プロジェクトリーダー及びサブリーダーを交えた討議を頻繁に実
施することにより、短期間で成果を上げてきている。また、月 1 回開催の進捗報告会等には
NEDO も極力出席して状況の把握に努め、それに基づいて加速資金の投入等の判断を行った。

また、平成 22 年度後半からは、各企業の分担研での実用化に向けた開発も強化されてき
た。そのため平成 23 年 3 月開催の技術検討委員会のアドバイスも踏まえて、実施者と検討
した結果、分担研で発生した課題及び成果に対して、共有化すべき部分と個別対応すべき部

II. 研究開発マネジメントについて

分それぞれに応じた取り組みが図れるよう、プロジェクト内に、企業での経験が豊富で大学の経験もある有識者をアドバイザーとして設置することとした。アドバイザーは、プロジェクトリーダーを補佐し、実用化に向けた検討の促進を図る。

II.3. 情勢変化への対応

プロジェクトの成果が顕著であり、また海外での実用化の動きにも対抗すべく、3度に渡り加速財源を投入した。

時期	金額 (百万円)	目的及び概要	主な成果
平成22年 2月	61	開発サイクル高効率化のため、加速により集中研に反応装置及び評価装置を導入	世界で初めて気相法による多孔性金属錯体の合成に成功
平成22年 6月	69	実用化時の課題検討着手のため、加速により成形装置、評価装置等を導入	成形体による実用性評価に前倒しで着手
平成22年 11月	255	早期実用化のため、中量合成装置及び実ガス想定の評価装置等を導入	実ガス想定の評価装置立ち上げ中

II.4. 評価に関する事項

本事業に関しては、GSC 基盤技術開発のiii) 資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発として、平成20年度に当時の環境技術開発部、ナノテクノロジー・材料技術開発部にて事前評価を実施し、NEDOの実施する事業として適切であると判断した。

事前評価書は添付資料に示す。

また、NEDOは、技術的及び産業技術政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、研究開発テーマ（研究開発項目 i、ii、iii-1、iii-2、iii-3）毎に中間評価を事業開始3年目に、事後評価を終了年度の次年度にそれぞれ外部有識者により実施する。それに従い、本事業の中間評価は平成23年度に実施する。

Ⅲ. 研究開発成果について

Ⅲ.1. 事業全体の成果

(1) 中間目標達成状況

副生ガスの分離・精製材料開発及び副生ガスによるグリーンプロセスの開発について、何れも中間目標を達成した。分離・精製材料開発に関しては、理論解析を取り入れながら、中間目標に掲げた性能を凌駕するPCPを開発し、実用化に向けた課題に前倒しで取り組んでいる。また、副生ガスによるグリーンプロセスの開発に関しても、触媒及び複合化手法の開発により、PCP複合触媒として目標とする選択率（電流効率）を達成した。

開発テーマ	中間目標	達成状況	達成度
①副生ガスの分離・精製材料開発	副生ガスとしてのCO ₂ 等を高濃度（95%以上）に濃縮でき、かつ高選択に分離する材料を開発する。 ・吸着エネルギー40kJ/mol以下 ・分離度（吸着相と気相における目的成分のモル分率比）150以上	以下の性能を有するPCPを開発 CO ₂ 濃度98% 吸着エネルギー35kJ/mol 分離度200	◎
②副生ガスによるグリーンプロセスの開発	95%以上に濃縮された副生ガスを原料として、目的生成物の選択率が60%以上となる化学プロセスに関する試設計を行う。	選択率（電流効率）60%以上	○

達成度（◎：大幅達成、○：達成、△：達成見込み、×：未達）

各開発テーマにおける個別開発項目毎の達成状況についても、以下に記す。

①副生ガスの分離・精製材料開発

個別開発項目	目標	達成状況	達成度
CO ₂ ガスの分離・精製材料の開発	以下の性能を有するPCPの開発（CO ₂ 濃度 \geq 95%、吸着エネルギー \leq 40 kJ/mol 分離度 \geq 150）	目標を上回るPCPを開発（CO ₂ 濃度98%、吸着エネルギー35kJ/mol、分離度200）	◎
メタン精製用PCPの開発	高分離度の達成 脱離の低エネルギー化	分離度、脱離エネルギーの目標値を達成 スケールアップ合成、形態付与、評価装置検討に前倒しで着手	◎
CO ₂ /エチレン分離用PCPの開発	基本骨格の探索（候補PCP抽出） スケールアップ合成 実施	目標性能を有するPCPに目処 目標以上のスケールでの合成を実施し、形態付与も前倒しで着手	○
PCPによる微量ガス分離材の開発	活性炭同等以上の候補PCP抽出 スケールアップ合成 実施	目標性能を満たすPCPを抽出 スケールアップ合成の装置導入し、形態付与にも前倒しで着手	○

達成度（◎：大幅達成、○：達成、△：達成見込み、×：未達）

Ⅲ. 研究開発成果について

②副生ガスによるグリーンプロセスの開発

個別開発項目	目標	達成状況	達成度
触媒基盤技術開発	P C P 複合触媒により CO ₂ からシュウ酸等含酸素化合物の合成において電流効率 60%以上の達成	電気化学的安定性の高いP C P を抽出 P C P と触媒の複合化手法に目処 電流効率 60%以上でギ酸生成に成功	○
液相法によるP C P 複合触媒の開発	P C P 複合触媒の調製 試設計プロセスの要件検討	液相法によるP C P と触媒の複合化に成功し、触媒単体より大幅に性能を改善 試設計プロセスに関わる要件を抽出	○
気相法によるP C P 複合触媒の開発	P C P 複合触媒の調製 試設計プロセスの要件検討	気相法によるP C P の合成に世界初で成功し、量産化技術の基盤に同法によりP C P 複合触媒調製も実施し評価中	○

達成度 (◎：大幅達成、○：達成、△：達成見込み、×：未達)

(2) 成果の意義

①副生ガスの分離・精製材料開発

- ・分離・精製材料として世界最高水準の性能を有するP C P の開発に成功した
- ・実験結果と理論解析の突き合わせにより、今後の開発への理論的指針を得た

※基盤技術開発として、前倒し且つ目標を上回る成果を得たため、実用化に向けた形態付与技術、スケールアップ合成、実ガス類似条件での分離性能評価等の課題に前倒しで着手できた

②副生ガスによるグリーンプロセス技術の開発

- ・P C P 複合触媒の調製法に目処を得た
- ・触媒とP C P の複合化により、電流効率及び反応電位に大幅な効果が得られた

※評価法の確立も進展しており、今後更なる好適化を図っていく

(3) 知的財産権の取得、(4) 成果の普及

特許出願は18件 (平成23年5月末時点)。また一部新聞等にも大きく取り上げられた。

区分 年度	特許出願	論文	研究発表 講演等	新聞等 掲載
平成21年度	5	2		
平成22年度	11	3	3	5
平成23年度	2	4		

また、開発したP C P の商標登録を行っており、成果の普及に活用を図っていく。

(登録第5380717号 コーディフレックス 及び 登録第5380718号 COORDIFLEX)

(2011年5月末現在)

Ⅲ. 研究開発成果について

(5) 成果の最終目標の達成可能性

副生ガスの分離・精製材料開発及び副生ガスによるグリーンプロセスの開発について、何れも最終目標は達成できる見込み。

開発テーマ	最終目標	達成見通し
①副生ガスの分離・精製材料開発	副生ガスとしての CO ₂ 等を高濃度 (99.9% 以上) に濃縮でき、かつ高選択分離する材料を開発する。現在実用されているゼオライト、活性炭等の分離材料に比べて低い操作エネルギーで高選択的に副生ガスを吸着、脱離できる新規材料を開発する。 (副生ガスの吸着エネルギー 30kJ/mol 以下、分離度 300 以上)	<ul style="list-style-type: none"> ・数値目標に関しては、今までの知見及び理論的支持によるファインチューニングで達成可能 ・個別の開発項目についても、改良指針が明確になりつつあり、達成可能な見込み
②副生ガスによるグリーンプロセスの開発	99.9%以上に濃縮された副生ガスを原料として、目的生成物の選択率が 80% 以上となる化学プロセスに関する試設計を行う。	<ul style="list-style-type: none"> ・複合触媒の調製法の最適化等により達成可能な見込み

最終的に実用化を図る上では、性能とコストとのバランスが重要になるため、上記の達成見通しに限定されることなく各社にて必要な工業化技術の検討も進め、今後新たに発生するであろう技術的な課題はアカデミア側にもフィードバックし、一体となって開発を推進していく。

各社とも最終目標を達成した上で、社会状況等も勘案しながら、平成 30～35 年頃の実用化に向け開発を継続していく意向である。

Ⅲ. 2. 研究開発項目毎の成果

Ⅲ2. 1 副生ガス分離・精製用 PCP 基盤技術開発の成果

Ⅲ2. 1. 1 CO₂/窒素分離・精製用 PCP 基盤技術開発

(1) はじめに

CO₂/窒素分離・精製の PCP の開発においては、PCP の高い構造設計性を利用することにより、既存のガス分離材と比較していくつか優位な点を付与した新たな分離材の合成が期待される。特に共同研究企業が様々な混合ガスからの CO₂ 分離材を研究開発を行うため、大学としては基盤となる高い CO₂ 分離能を持つ PCP の構造・特性を見出し、それらの CO₂ 分離能の基礎評価を行うとともに、得られた候補 PCP の合成・構造最適化およびガス分離能の定量的評価法の確立、そして共同研究企業のニーズに合わせた PCP のさらなる設計を担当した。

H23 年度目標（中間目標）の値は、以下を設定しており、本文中で達成度について言及している。

- 吸着ガス中の CO₂ 濃度（単成分ガス吸着測定における吸着量を元に算出）：95%以上
- 分離度（混合ガス流通系における CO₂ 濃縮度を元に算出）：150 以上
- 吸着エネルギー（クラウジウスークラペイロン式を元に算出）：40 kJ/mol 以下

【開発研究課題項目】

- (2)-1 CO₂ を選択的に吸着する PCP 化合物の基盤化合物の探索
- (2)-2 CO₂/窒素混合ガスのガス流通系下における CO₂ 分離能の評価システムの構築
- (2)-3 CO₂/メタン混合ガスからの CO₂ 分離に適した PCP 化合物の探索
- (2)-4 CO₂ 吸着開始圧力の精密制御法の開発
- (2)-5 ラボ PSA 試験装置の設計と開発

(2) 研究成果内容

(2)-1 CO₂ を選択的に吸着する PCP 化合物の基盤化合物の探索

PCP は金属イオンと有機配位子の組み合わせによって数多くの種類の多孔性骨格を合成でき、これまでも数千の多孔性骨格が報告されている。しかし CO₂ を混合ガス、特に本プロジェクトでターゲットとする窒素やメタン中から選択的に分離・回収できる PCP はその合成指針が確立していなかった。すなわち PCP の報告の多くはより大きな細孔径の合成あるいは高い BET 表面積に特化したものが多く、CO₂ の分離においてこれら報告は効果的で

はない。CO₂ の分離を念頭におくと、CO₂ の物理的特性を考慮に入れる必要がある。特に CO₂ の有する弱い酸・塩基点の存在あるいは吸着質として有する熱力学的半径 (0.33 nm) といった特性を利用することにより、新たに CO₂ を分離できる PCP の探索・合成を行った。CO₂ 分離を行うにあたり、戦略としては

- (1) ガス分子のサイズの大小を利用したサイズ選択性の利用
- (2) ガス分子と PCP の持つ細孔壁との化学的相互作用を利用した分離

の二点が大きく検討できる。ここではこれらを念頭に置き、金属イオンと有機配位子を様々な組み合わせで反応させることにより PCP 合成をスクリーニングし、得られた PCP 化合物の構造とガス吸着特性を評価することによって CO₂ 分離に好適な構造プラットフォームの取得に注力した。特に金属イオンは二価の第一遷移金属イオン、そして有機配位子としてはジカルボン酸系配位子およびジピリジル系配位子を特に選定し、これら組み合わせを各種検討した。

各種有機溶媒、反応温度、反応時間等を調節することにより、数十の新規 PCP の合成に成功した。これら得られた新規 PCP において結晶構造解析、熱重量測定 (TGA)、粉末 X 線測定、赤外分光法 (IR) 等を用いて得られた PCP の熱安定性および結晶性を評価した。またそれぞれの試料について CO₂ ガスおよび窒素ガスの吸着特性をガス吸着装置によって評価した結果、合成したいくつかの PCP の中で特に選択的に CO₂ を吸着するものを見出した。そのひとつが [Zn(5-NO₂ip)(bpy)] (5-NO₂ip = 5-ニトロイソフタレート、bpy = 4,4'-ビピリジル、以後 COORDIFLEX-5 と呼ぶ (図 III.2.1.1-1)) である。

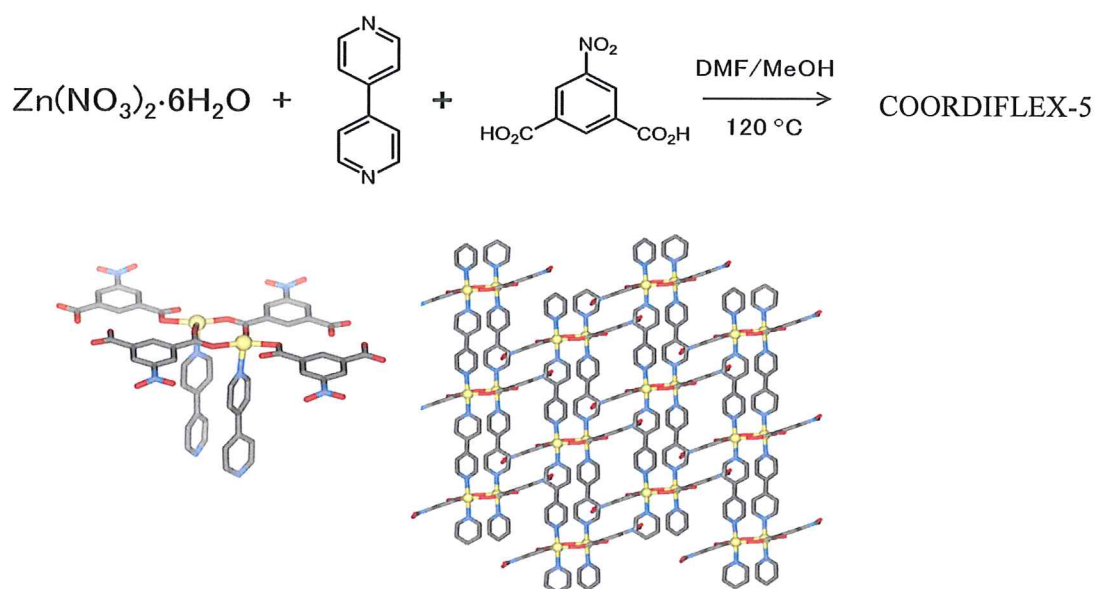
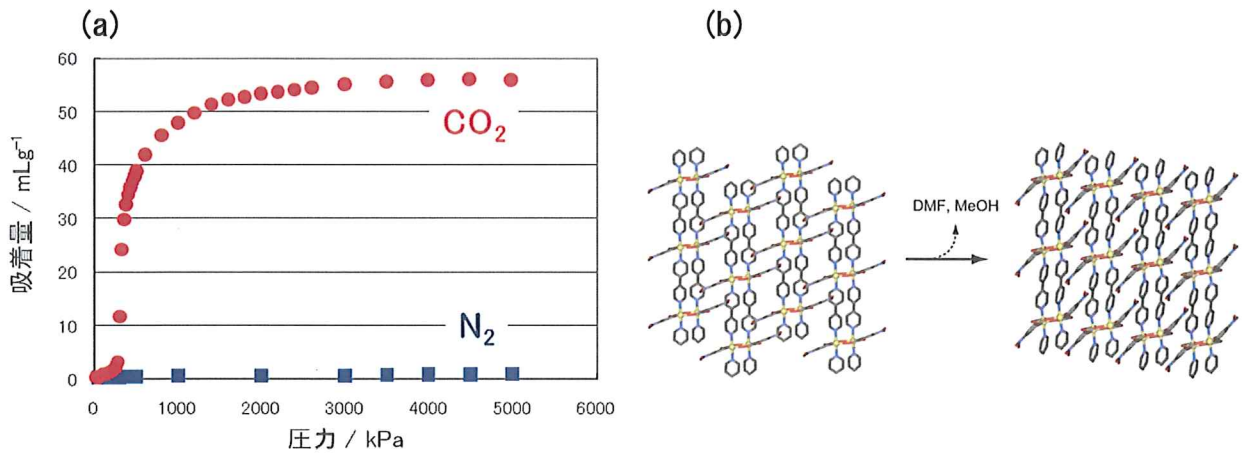


図 III.2.1.1-1 [Zn(5-NO₂ip)(bpy)] (COORDIFLEX-5) の合成スキームおよび結晶構造



図Ⅲ2.1.1-2 (a)COORDIFLEX-5 の室温における CO₂ および窒素ガス吸着等温線および (b) ガス吸着前後の結晶構造変化

この COORDIFLEX-5 は図Ⅲ2.1.1-2 に示すように CO₂ においては上記測定下において 60 mLg⁻¹ の CO₂ 吸着量を示すのに対し、窒素は測定条件下においては吸着を示さない（吸着量が 3mLg⁻¹ 以下）ことがわかった。また特徴的な点として、CO₂ の吸着等温線が極低圧から開始するのではなく、比較的高いガス圧力 (0.3 MPa) で急激に開始することが挙げられる。すなわち得られた COORDIFLEX-5 は既存のマイクロ孔多孔体（ゼオライトや活性炭の一部）とは異なる吸着メカニズムを有することがわかった。この挙動はある圧力で細孔が開吸着を開始することから、「ゲートオープン型」吸着と呼んでいる。COORDIFLEX-5 の単結晶 X 線解析を行ったところ、亜鉛イオンに対してジカルボン酸配位子およびジピリジル配位子がそれぞれ配位することによりできる二次元レイヤー構造がお互いに積層することで構築される多孔性構造を有している。そしてその層間に合成時の溶媒分子が入っていることがわかった。またこの溶媒分子を熱処理により取り除いた結晶について同様の単結晶 X 線測定を行った結果、二次元レイヤー構造自体は不変である一方、レイヤー間の距離が減少した、すなわちより密にパッキングした結晶構造に変化していることが明らかとなった（図Ⅲ2.1.1-2）。このゲストフリーの結晶構造はマイクロ孔を有しておらず、いわゆる非多孔体であった。この結晶解析の結果より、COORDIFLEX-5 は非多孔体状態からガス導入に伴い、ある一定のガス圧力が印加されたときに結晶構造が変化し、それに伴い急激にガス吸着を開始する動的な PCP であることがわかった。CO₂ ガスにおいては 0.3 MPa 印加したときに吸着を開始するのに対し、窒素は COORDIFLEX-5 の構造との相互作用が CO₂ に対して弱く、5 MPa 印加しても構造の変化が起きず、吸着が起こらない。すなわち「柔軟な」構造を有する PCP をスクリーニングによって見出すことにより、CO₂ と窒素において CO₂ を選択的に分離・吸着できるプラットフォームを得ることに成功した。

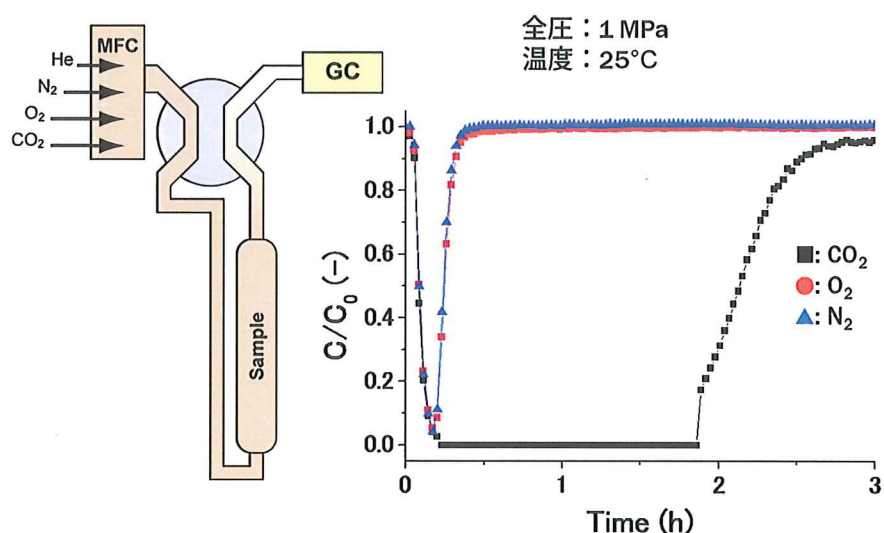
図Ⅲ2.1.1-2 に示すように、常温・高圧ガス吸着測定により、平衡状態における CO₂、窒素それぞれの吸着量から、中間目標のひとつである単ガス吸着量比 95% を達成することを確認した。この柔軟な PCP は上記のように構造の変化（非多孔体から多孔体）をトリガー

として CO₂ 分離能を示すため、CO₂ の選択的吸着挙動において多孔性構造と CO₂ 分子の間に強い化学的相互作用を利用していない。そのため分離した CO₂ を回収する際に必要なエネルギーを小さくすることが可能であることが示唆され、既存の材料とは一線を画す分離材として評価することが必要である。

(2)-2 CO₂/窒素混合ガスのガス流通系下における CO₂ 分離能の評価システムの構築

上記のように、PCP のスクリーニングにより、柔軟な構造を有する PCP の一部が CO₂/窒素において高い分離能を示すことが示されたため、同形の構造を有する PCP を各種合成した。そのなかで配位子にナフタレン部位を有する [Zn(2,7-ndc)(bpy)] (2,7-ndc = 2,7-ナフタレンジカルボキシレート、COORDIFLEX-3) においては、単成分ガスの吸着特性を測定したところ、全圧 1 MPa の条件下において CO₂ = 38 mLg⁻¹、窒素 = 8 mLg⁻¹、酸素 = 6 mLg⁻¹ の吸着量を持つことを確認し、その高い CO₂ 選択性が確認された。

一方で PCP を用いた分離手法の候補の一つである圧力スイング法 (Pressure Swing Adsorption, PSA 法) への応用を念頭に置くと、混合ガスを平衡吸着ではなく、混合ガス流通条件下での CO₂ の選択性の評価も必須である。そこで PCP の粉末試料に対し、ターゲットの混合ガスを流通させた状態で分離能を評価する装置の開発を行った。サンプルとして [Zn(2,7-ndc)(bpy)] (COORDIFLEX-3) を装置内部に充填し、混合ガスとしては CO₂: 窒素: 酸素 = 1:78:21 (体積比) の組成を用いた。特にここでは CO₂ の体積パーセントが 1% と微量の混合ガスを用い、流通系における分離能評価を行った。図Ⅲ2.1.1-3 に示すのが本測定によって得られる破過曲線である。下部においてガス種を検出し始める時間をゼロとおき、それぞれのガス種の濃度を時間軸と共に追っていったグラフであるが、CO₂ は 1.5 時間を超えても全く検出していないことが分かる。一方で窒素および酸素はすぐに検出される。すなわち本測定条件下において COORDIFLEX-3 の粉末を密に充填することにより、微量の CO₂ を含む混合ガスの流通系において CO₂ のみを選択的に分離吸着できることがわかった。また CO₂ の吸着量が飽和を迎え、検出を開始する 1.6 時間後 (すなわち破過点) 以降、検出される CO₂ は速やかに導入量と同じ比率に回復する。これは PCP が充填されたカラム中を通過する CO₂ (吸着している CO₂ 含む) が破過とともに速やかに放出されることを意味している。この利点も柔軟な構造変化を主な分離機構としていることに由来していると考えられる。一般的な PSA 法による CO₂ と窒素の分離は常温付近、数気圧下で繰り返されることから、様々な候補 PCP において、CO₂ の分圧を変えた混合ガスを用いたガス分離評価の検討を進めている。

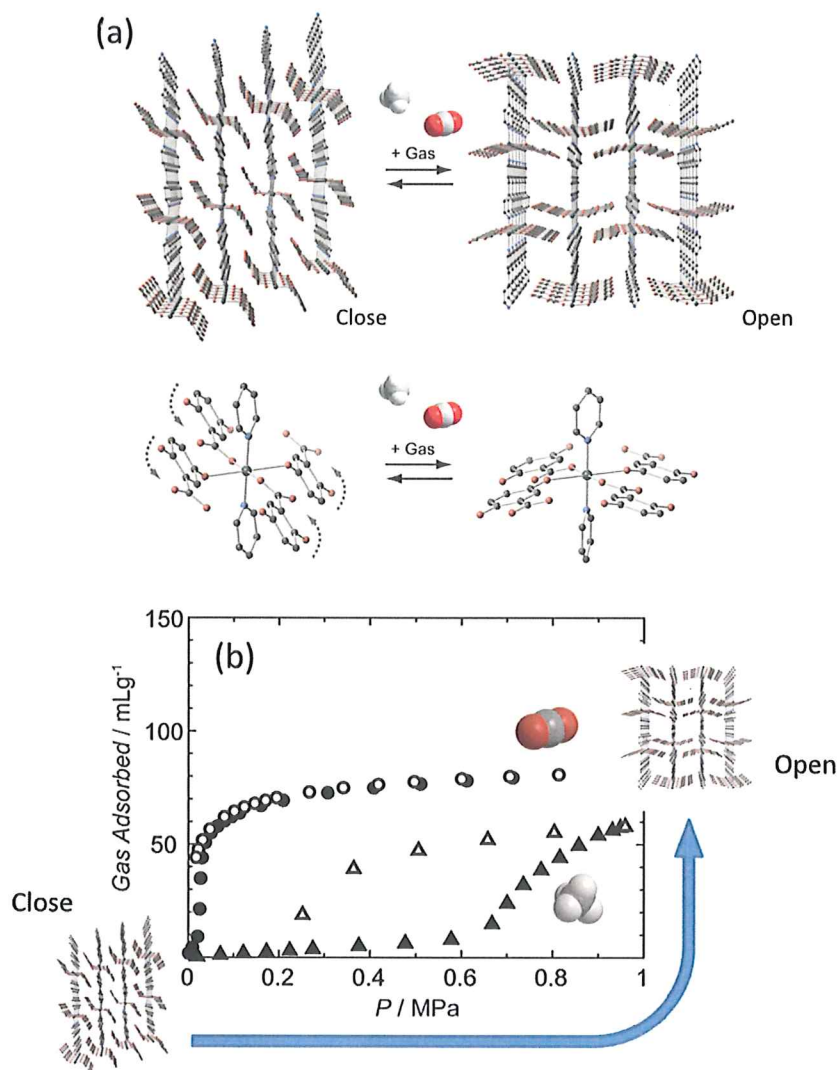


図III.2.1.1-3 室温、1 MPa (全圧) 下における[Zn(2,7-ndc)(bpy)] (COORDIFLEX-3) のCO₂: 窒素 : 酸素=1:78:21 (体積比) 混合ガスの流通系ガス破過曲線

また得られた破過曲線から、測定条件 (CO₂ 1wt%) の混合ガス中において、ガスクロマトグラフィーにおいても感知できないほどの濃度にまで低減させられることがわかったため、CO₂ ガス分離度 (破過試験結果における出口ガス組成比/入口ガス組成比) が 200 であり、目標値である 150 以上であることが示された。

(2)-3 CO₂/メタン混合ガスからの CO₂ 分離に適した PCP 化合物の探索

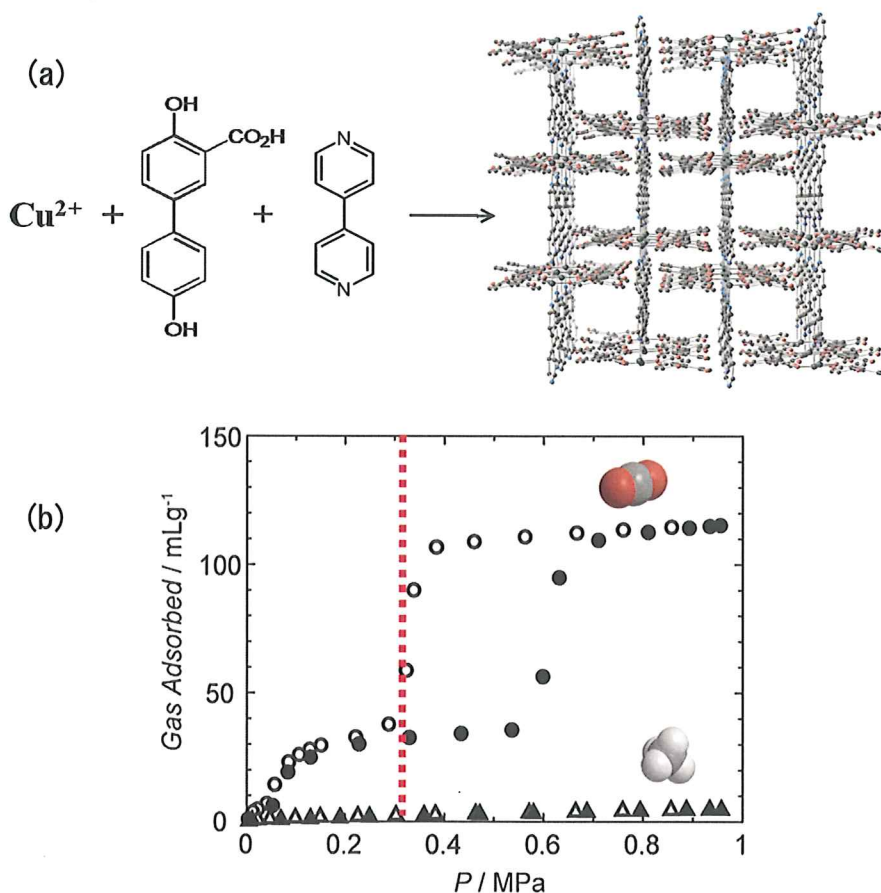
CO₂/メタンの分離において、より精密に、また幅広い測定条件下において CO₂ ガスを分離可能な PCP について合成的知見より改良を検討した。分離特性においては、より幅広いガス分圧、そして作動温度領域において高い分離能を保持できる多孔性材料が求められる。この目的のため、柔軟な構造を持つ PCP においてそれらを構築する有機配位子を修飾することによって PCP の柔軟性を制御し、それに伴う分離能の向上を行った。二次元レイヤー型 PCP の一つである[Cu(dhbc)₂(bpy)] (dhbc = 2,5-ジヒドロキシベンゾエート、図III.2.1.1-4a) は COORDIFLEX-5 と同様、非多孔体から多孔体への構造変化に伴うゲートオープン型吸着挙動を示す。しかし比較的柔軟性が高いため、以下の二点の改良が必要であった。すなわち(1)CO₂は極低圧で吸着を開始するため、吸着した CO₂を回収するためには1気圧以下への減圧処理が必要となり、回収エネルギーの負担が大きい(2)一方柔軟性が高いことはメタンの吸着開始にもつながり、図III.2.1.1-4b に示すように 273 K においては 0.6 MPa においてメタンの吸着も引き起こす。そのため当該圧力付近においては CO₂とメタンの共吸着が起こることから、急激なガス分離能の低下が懸念される。



図Ⅲ2.1.1-4 二次元レイヤー型 PCP[Cu(dhbc)₂(bpy)]における(a)ガス吸着前後の結晶構造および(b)273 KにおけるメタンおよびCO₂のガス吸脱着等温線

そこで本 PCP を構成する有機配位子 dhbc を変更することにより、二次元レイヤー由来の構造柔軟性を低下させ、より幅広い条件下での CO₂ 分離能の向上を行った。具体的にはサイズを延長した配位子 dhbpc = 4,4'-ジヒドロキシビフェニル-3-カルボキシレートを用い同様の合成を行ったところ、[Cu(dhbpc)₂(bpy)]の組成を持つ二次元レイヤー積層型 PCP (図Ⅲ2.1.1-5a) の合成に成功した (COORDIFLEX-11)。[Cu(dhbc)₂(bpy)]と異なる点として、配位子への嵩高さの導入により、二次元レイヤー間の柔軟性が低下することが期待される。COORDIFLEX-11 について CO₂ およびメタンのガス吸着等温線を図Ⅲ2.1.1-5b に示すが、CO₂ においては二段階のステップ型吸着等温線を示す一方、メタンに関しては測定範囲 (273 K、~1 MPa) において全く吸着を示さない事がわかった。CO₂ に関しては 0.55 MPa 付近より二段階目の吸着が起り 0.35 MPa 付近の脱着を示すことから、CO₂ 回収プロセスにおいて減圧処理の必要がなく、一方でメタンの共吸着の可能性もないことから、有機配

位子を修飾することにより柔軟性を調整し、PCP の持つ CO₂ ガス分離能を大きく向上できることが示された。



図Ⅲ2.1.1-5 二次元レイヤー型 PCP [Cu(dhbpca)₂(bpy)] (COORDIFLEX-11) における (a) 合成スキームおよび結晶構造 (b) 273 K におけるメタンおよび CO₂ のガス吸脱着等温線

(2)-4 CO₂ 吸着開始圧力の精密制御法の開発

上記のように PSA 法によるガス分離プロセスにおいても対象とする混合ガスは様々であり、含まれている CO₂ の分圧や温度も多岐に渡る。柔軟型 PCP の大きな利点はその柔軟性により様々な条件下における CO₂ に対応出来る分離能を付与できることと考えられる。しかしながらこれまでの研究では、PCP の持つ柔軟性は金属イオンと有機配位子の組み合わせから得られる集積構造を作ってみないと分からないことがほとんどであり、精密に制御する手法が強く必要とされていた。この PCP の持つ構造柔軟性を高度かつ人為的に制御するためには、既存の PCP スクリーニング手法から見出す方法のみならず、異なったアプローチが必要となる。そこでここでは異なる特性を有する複数の PCP を任意の割合で結晶中に混ぜ合わせるにより、その柔軟性を精密に制御することを行った。具体的には高い構造柔軟性を有する PCP である上記 COORDIFLEX-5 と、一方で同様の多孔性構造を有しながらも構造柔軟性を持ち合わせない [Zn(5-MeOip)(bpy)] (5-MeOip = 5-メトキシイソフタレート、以後 COORDIFLEX-6) の二種類の PCP を合成段階で混ぜあわせることにより

PCP 同士を固溶化し、柔軟性を制御する試みを行った (図 III.2.1.1-6a)。これら二種類の PCP はイソフタル酸誘導体の配位子が異なるため、固溶化するためにこれら配位子の割合を変化させながら合成時に同時に導入し、亜鉛イオンと 4,4'-ビピリジルと反応させた。結晶構造が似通っていることに起因し、COORDIFLEX-5 と COORDIFLEX-6 が均一に単一相に混ざり合った固溶体 $[\text{Zn}(5\text{-MeOip})_x(5\text{-NO}_2\text{ip})_{1-x}(\text{bpy})]$ (COORDIFLEX-5/6, x は 5-MeOip の割合) を系統的に得た。均一に二種類の PCP が固溶していることは粉末 X 線回折、元素分析、単結晶 X 線構造解析等により同定した。特に単結晶 X 線構造解析は上記固溶体において $x = 0.5$ の試料について行い、二種類の配位子が共存した結晶相を形成していることを確認した。また粉末 X 線回折においてル・ベール解析を行い、すべての得られた固溶体粉末は配位子の割合を変えながら単一結晶相を有していることを確認した (図 III.2.1.1-6b)。

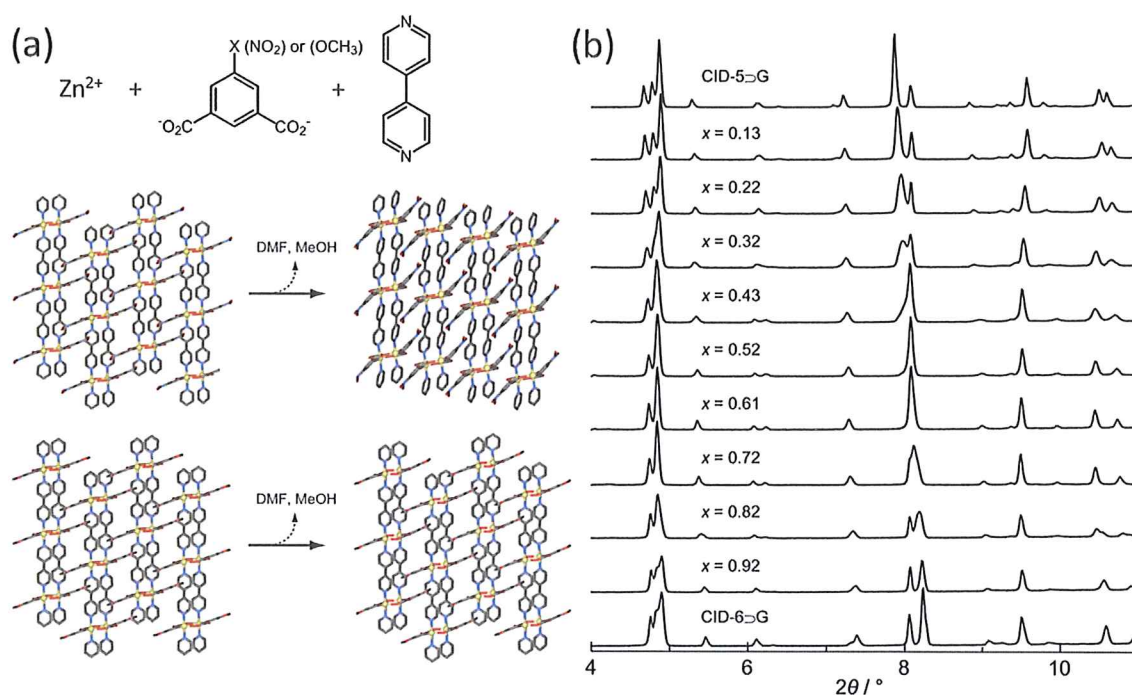


図 III.2.1.1-6 (a) 固溶化を行うための二次元レイヤー型 PCP 二種類。それぞれガス吸着前後の構造が柔軟な $[\text{Zn}(5\text{NO}_2\text{ip})(\text{bpy})]$ (COORDIFLEX-5) および剛直な $[\text{Zn}(5\text{-MeOip})(\text{bpy})]$ (COORDIFLEX-6) の結晶構造。(b) 配位子を混合して得られる PCP 固溶体 $[\text{Zn}(5\text{-MeOip})_x(5\text{-NO}_2\text{ip})_{1-x}(\text{bpy})]$ (COORDIFLEX-5/6) の粉末 X 線回折。 x は固溶体の組成における 5-MeOip 配位子の割合を指す

すなわち、この手法により柔軟な COORDIFLEX-5 の構造内部に剛直な構造を持つ COORDIFLEX-6 の成分を任意の割合で導入できるようになる。図 III.2.1.1-7 には 298 K における水の吸着等温線および 195 K における CO₂ の吸着等温線を示している。COORDIFLEX-5 のみは高い柔軟性を有している一方、吸着前は非多孔体であることから吸着を開始させるために必要なガス圧力は高い (ゲートオープン型吸着)。反対に COORDIFLEX-6 のみの場合にはゼオライトのように剛直な多孔体であるため、極低圧よりガス吸着が進行する。一方これらを混ぜあわせた固溶体 COORDIFLEX-5/6 においては、剛直

な PCP である COORDIFLEX-6 の割合を増やしてゆくことにより、ゲートオープンを示す圧力の低下が観測された。特に CO₂ においては COORDIFLEX-6 の系統的な増加に伴い、ガス吸着開始圧力の低下が連続的に起こり、ある x の値からほぼ COORDIFLEX-6 と同様のミクロ孔由来の一型吸着等温線を持つことが確認された。このことから、PCP を二種類（あるいは複数種類）混ぜあわせる固溶化の手法を柔軟型 PCP に適用することにより、多孔性構造の柔軟性を連続的に制御し、ガスの吸着を開始する圧力を連続的に制御できることがわかった。この固溶体 COORDIFLEX-5/6 を用い、273 K、1 気圧の条件において CO₂/メタン=1:1 (体積比) の混合ガスからの分離能の最適化を行ったところ、図 III.2.1.1-8 に示すように $x=0.12$ のときに特に高い分離能を付与できることがわかった。すなわち CO₂ の吸着量は 40 mLg⁻¹ と比較的高い値を維持しつつ、メタンに対しては柔軟性が応答せずほとんど吸着しない PCP の調整に成功した。固溶体の母体 PCP である COORDIFLEX-5、COORDIFLEX-6 はいずれも図 III.2.1.1-8 に示すように非常に低い吸着量あるいはガス選択性を持ち分離能は十分でないため、固溶化手法が CO₂ ガス分離に有用であることが示された。

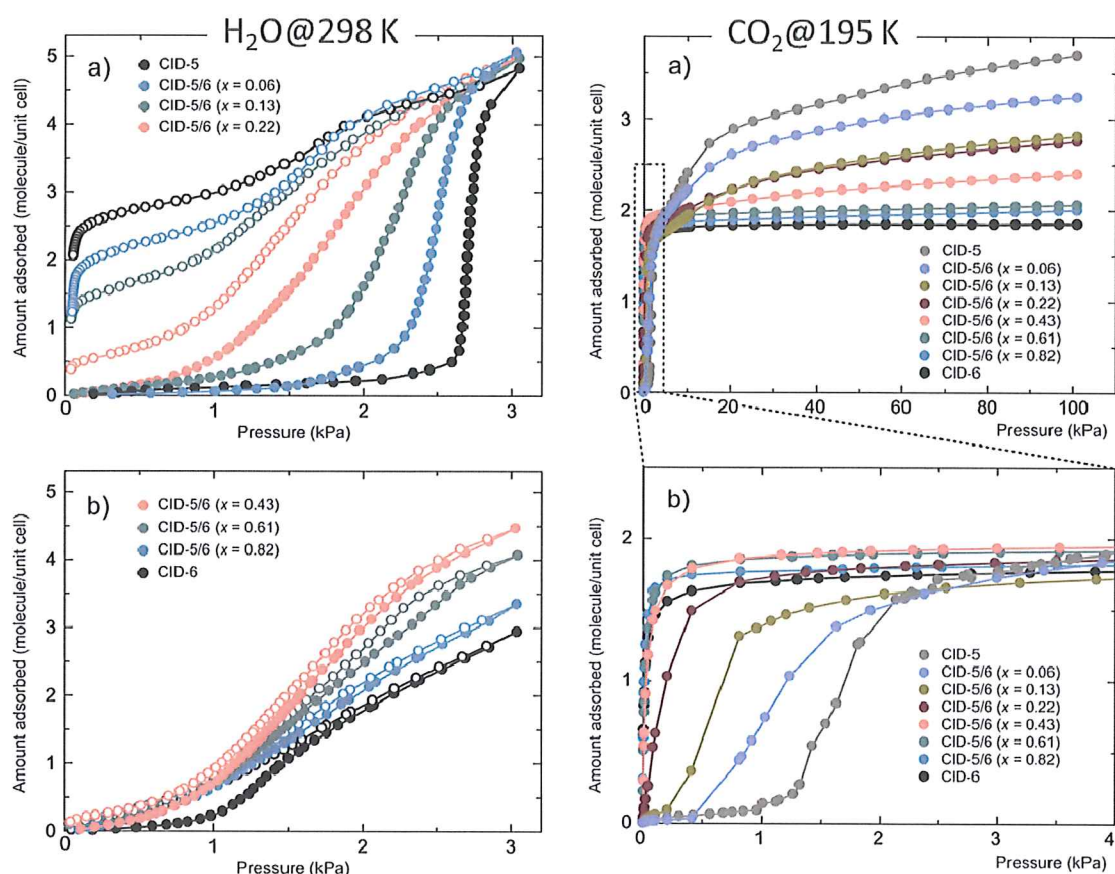
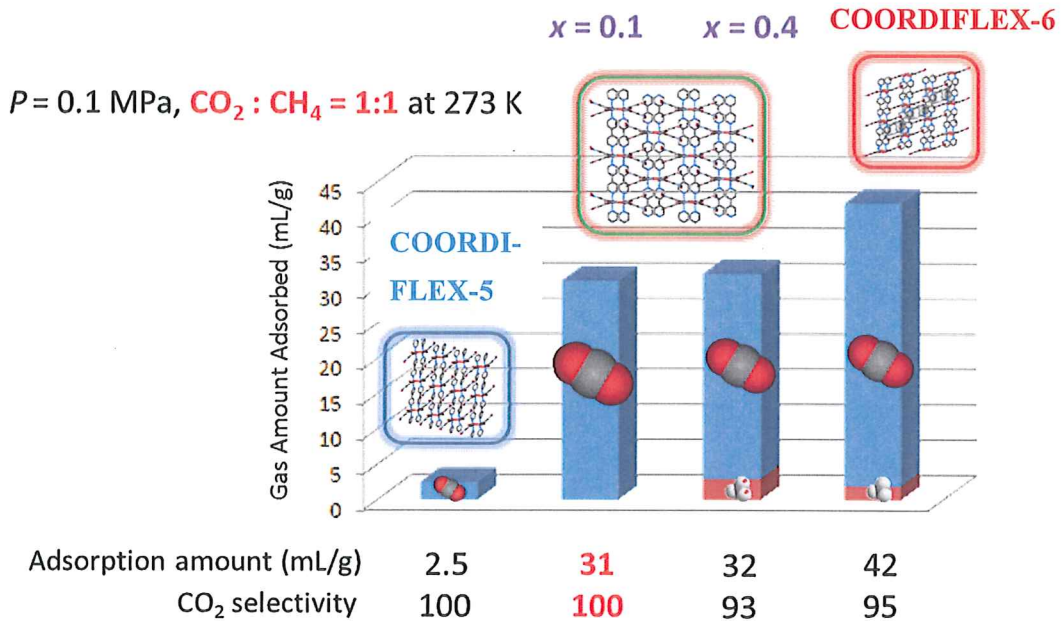


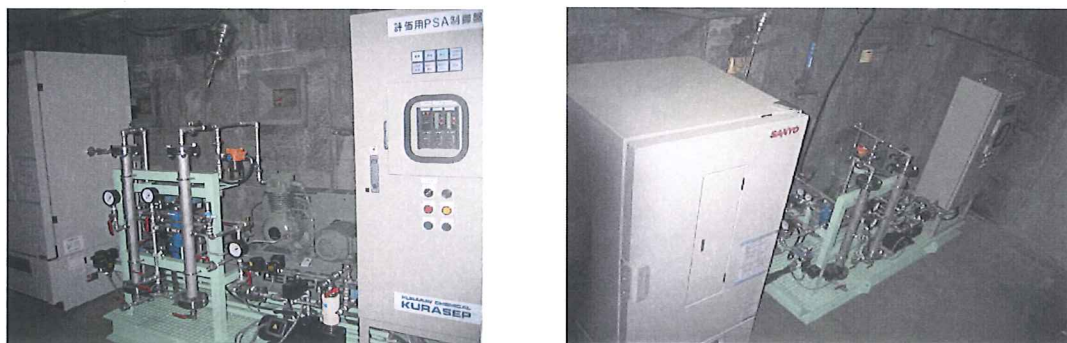
図 III.2.1.1-7 x の値を系統的に変化させた固溶体型二次元レイヤー PCP、 $[\text{Zn}(5\text{-MeOip})_x(5\text{-NO}_2\text{ip})_{1-x}(\text{bpy})]$ (COORDIFLEX-5/6) における水吸脱着等温線 (左、298 K) および CO₂ 吸脱着等温線 (右、195 K)



図Ⅲ2.1.1-8 全圧 0.1 MPa の CO₂/メタン = 1 : 1 混合ガスにおける COORDIFLEX-5, COORDIFLEX-6 およびそれらの固溶体 COORDIFLEX-5/6 ($x = 0.1, 0.4$) の各ガス吸着量

(2)-5 ラボ PSA 試験装置の設計と開発

今後、PCP の PSA 装置での利用を考えた場合、吸着測定装置と小型 PSA 装置をつなぐ、可燃ガス用のラボスケールの PSA 装置を使った種々の実用性及び詳細な装置設計を行うための基礎実験が必要である。例えば、PCP ペレットの大きさや形状との関係など、PCP に適したものがあると思われる。そこで、㈱クラレ、昭和電工㈱、京都大学が協力して上記 PCP 用の PSA ラボスケール装置の仕様を種々議論しまとめ、クラレケミカル㈱と共同で、「ラボ PSA 試験装置」を設計・試作した(図Ⅲ2.1.1-9)。引き続き、本装置を用いて PSA 基盤技術の開発を進めていく予定である。なお、この装置を使って、㈱クラレが CO₂/メタン系を中心とした基礎実験を現在進めている。次年度以降、昭和電工㈱に移設し、CO₂/エチレン系での実験を進めていく予定である。



図Ⅲ2.1.1-19 PCP ガス分離評価用ラボ PSA 試験装置の概観(左・右)

(3) まとめと目標の達成度

目標値に対して、以下の成果を得た（表Ⅲ2.1.1-1）。

表Ⅲ2.1.1-1 目標の達成度

	目標	成果	達成度
1.	吸着ガス中の CO ₂ 濃度 : 95%以上	CO ₂ 濃度 : 97.9%	○
2.	分離度 : 150 以上	分離度 : 200	◎
3.	吸着熱 : 40 kJ/mol 以下	35.0 kJ/mol	○

◎大幅達成 ○達成

以 上