

Ⅲ2.1.2 メタン精製材料開発

(1) 本研究開発の目的

本研究開発では、バイオガスやランドフィルガス由来のメタンを燃料として有効活用するために用いる、メタン精製材料の開発を目的とする。具体的には、メタン中に含まれる CO₂ を選択的に吸着する多孔性金属錯体（以下、**Porous Coordination Polymers**; PCP と略記）を開発し、その実用化に必要な基盤技術の開発を行う。

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、食品工場廃棄物、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。

バイオガス事業は、地域での資源循環を通じ、多様な価値を生み出すことが可能である。例えば、環境的な側面としては再生可能エネルギー生産による CO₂ 排出量の削減が挙げられる。また、経済的な側面としては廃棄物処理費用の軽減やバイオマスから生成される堆肥、電気などの販売による収入、バイオマスを通じた地域活性化による経済的波及効果などが挙げられる。さらに、社会的な側面としては地域コミュニティの絆の維持・強化などが挙げられる。このように、バイオガス事業はサステナビリティ（持続可能性）という考え方に合致し、地域の持続可能な社会の形成に大きく貢献すると考えられる。

しかしながら、バイオガスの一部は消化槽の加温やガス発電、焼却炉の補助燃料などとして有効利用されているが、バイオガスは主成分がメタン約 60%、CO₂ 約 40% であり、大量の CO₂ 含んでいるため発熱量が低く、その利用用途も限られてしまうため、全国のバイオガス発生量のうち約 30% が未利用分として焼却処分されている。そのため、未利用エネルギーの有効利用の観点から、バイオガスの主成分であるメタンと CO₂ の分離が求められている。例えば、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できる。

バイオガス中の CO₂ を除去する方法としては、吸着法、吸収法（物理吸収法・化学吸収法）、膜分離法、深冷分離法があり、これらのうち吸着法と吸収法が実用化されている。

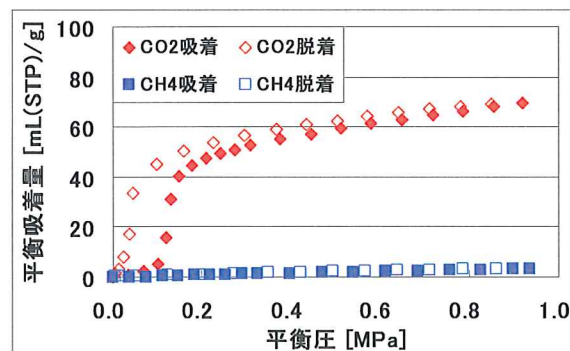
吸着法については、分子篩炭やゼオライトを用いて既に実用化されているが、後述のように解決すべき課題を抱えており、バイオガスの有効利用促進のためにも革新的な分離吸着材の開発が望まれている。そこで、近年、新規多孔性材料として注目を集めている PCP を用いたメタン精製材料の開発を行うことにした。

(2) 本研究開発の概要

分子篩炭を用いた圧力スイング吸着法(以下、**P**ressure **S**wing **A**dsorption; PSA と略記)によるバイオガス精製を考えた場合、分子篩炭は平衡状態におけるメタンと CO₂ の選択性が低いことから、メタンと CO₂ の吸着速度差を利用して分離することになる。しかしながら、吸着速度の差によってメタンと CO₂ を分離する場合、製品メタン純度と製品メタン回収率の間にはトレードオフの関係がある。メタン PSA の場合、原料であるバイオガスの有効利用の観点に加え、可燃性であり、且つ温暖化係数が CO₂ の 21 倍であるメタンをオフガスとして放出することは好ましくない。本トレードオフの関係は分子篩炭の分離機構に起因するため、PSA の運転条件変更では解決できない。このような背景のもと、平衡状態でも高いメタン/CO₂ 分離性能を発現する PCP の開発を目指すこととした。

また、分子篩炭は真空から大気圧までの圧力領域における CO₂ 吸着量が多く、脱離させるには再度真空近くまでの減圧が必要であるため、かなりのエネルギーを消費することになる。そのため、高いメタン/CO₂ 分離性能を発現するのみならず、大気圧以上で多量の CO₂ の吸着と脱離の両方が可能な PCP の開発が重要となる。

さて、活性炭(分子篩炭)やゼオライトなどの既存材料にはない PCP 独自の特徴として、ガス分子の吸着・脱離によって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。京都大学は構造柔軟 PCP の開発で世界を先導しており、様々な知見を有している。これまでに京都大学において、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(以下、ゲート・オープン型の吸着挙動と表記)を示す構造柔軟 PCP 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。一例として、亜鉛イオンと 5-ニトロイソフタル酸(5-NO₂-ip)と 4,4'-ビピリジル(bpy)とからなる構造柔軟 PCP [Zn(NO₂-ip)(bpy)]_n の CO₂ とメタンの吸脱着等温線を示す(図Ⅲ2.1.2-1)。



図Ⅲ2.1.2-1 [Zn(NO₂-ip)(bpy)]_n の CO₂ とメタンの吸脱着等温線

図Ⅲ2.1.2-1 より、構造柔軟 PCP $[Zn(NO_2-ip)(bpy)]_n$ は CO_2 を選択的に吸着し、メタンは吸着しないことが分かる。この特異な吸着挙動をメタン 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ので、構造柔軟 PCP に特化して開発を行うことにした。

(3) 開発目標の設定

分離システムとして PSA を選択し、下記開発目標を達成できる構造柔軟 PCP の開発を行うこととした。

《開発目標（平成 23 年度）》

① 高分離度の達成

製品メタン純度とメタン回収率の両立を念頭に、下記数値目標を設定した。

- ・分離度 150 以上
- ・吸着ガスに占める CO_2 の濃度 95%以上

② 脱離の低エネルギー化

常圧での再生を可能とし、PSA のランニングコストに占める割合の多い真空ポンプをなくすことを念頭に、下記数値目標を設定した。

- ・0.1~1.0MPa の圧力範囲における CO_2 の有効吸着量 60mL/g 以上
- ・ CO_2 の吸着エネルギー 40kJ/mol 以下

(4) 開発スケジュール

PCPの性能としての数値目標の達成に向けた検討と並行して、実用化に際して必要となるPCPを使いこなす技術の開発も行うことにした。

平成21~22年度上期

検討課題：

- ①PCP設計指針の抽出及び体系化
- ②評価系の構築

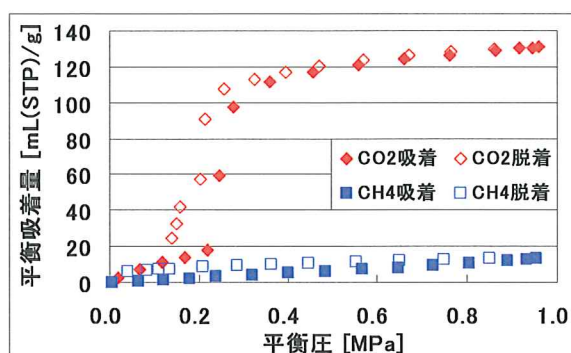
平成22年度下期~23年度

検討課題：

- ①好適構造絞込み（金属イオン・配位子）
- ②スケールアップ可能なPCP合成法の検討
- ③形態付与検討
- ④ラボ PSA 試験装置の開発とそれを用いた評価

(5) 研究開発内容と成果

既知 PCP をベースに中心金属、配位子を変えた PCP を合成し、メタン及び CO₂ の単成分での吸脱着等温線の比較を中心に、高分離度が期待される PCP のスクリーニングを行い、構造化学的観点、計算化学的観点からのアプローチも加えながら骨格探索を進め、PCP の構造とガス吸着性能との相関に関する知見を得ることに注力した。また、評価系に関しては、PSA での使用を考えた場合、静的吸着特性のみならず動的吸着特性を把握することが重要であることから、流通系ガス分離性能評価装置を構築し、PSA を意識した条件でのメタン/CO₂ 分離能評価を行った。種々検討した結果、候補 PCP を 1 種類に絞り込んだ(以下、COORDIFLEX K-11 と呼称)。COORDIFLEX K-11 の CO₂ とメタンの吸脱着等温線を図Ⅲ2.1.2-2 に示す。



図Ⅲ2.1.2-2 COORDIFLEX K-11 の CO₂ とメタンの吸脱着等温線

今回開発した COORDIFLEX K-11 の開発目標に対する達成度について評価した結果を以下に示す。

① 高分離度の達成

容量比でメタン:CO₂=60:40 からなるメタンと CO₂ の混合ガスの分離を全圧 0.8MPa で分離すると仮定した場合、

CO₂ 吸着量 107.0mL(STP)/g@0.32MPa

メタン吸着量 6.0mL(STP)/g@0.48MPa

であり、吸着ガスに占める CO₂ の割合は 95%となり、平成 23 年度の開発目標を達成した。

続いて、容量比でメタン:CO₂=60:40 からなるメタンと CO₂ の混合ガスを用いて全圧 0.8MPa で実施した破過試験の結果、

入口ガス組成 メタン:CO₂=60.4:39.6

出口ガス組成 メタン:CO₂=99.9:0.1

であり、分離度は 655 となり、平成 23 年度の開発目標を達成した。

②脱離の低エネルギー化

容量比でメタン:CO₂=60:40 からなるメタンと CO₂ の混合ガスの分離を全圧 0.8MPa で分離すると仮定した場合、

0.10~0.32MPa に圧力範囲における CO₂ の有効吸着量 97mL(STP)/g であり、平成 23 年度の開発目標を達成した。

続いて、273K、283K、293K における吸着等温線を測定し、各温度における吸着開始圧力の値を Clausius-Clapeyron 式に代入し、計算した結果、CO₂ の吸着エネルギーは 28.6kJ/mol となり、平成 23 年度の開発目標を達成した。

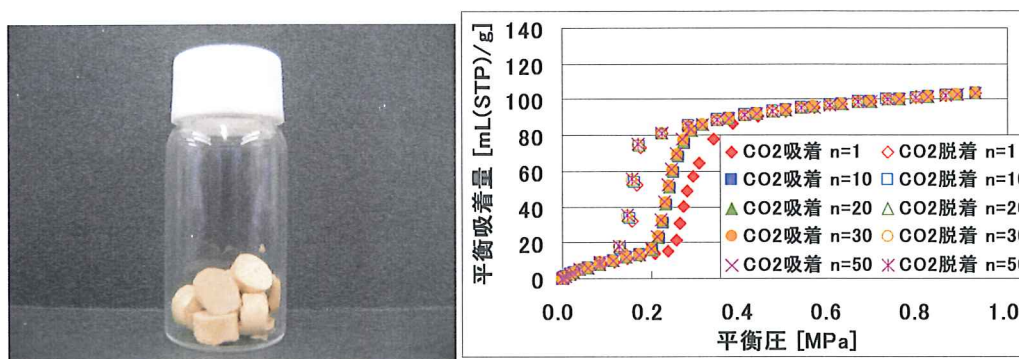
得られた成果について表Ⅲ2.1.2-1 にまとめる。

表Ⅲ2.1.2-1 開発目標達成度

開発目標		成果	達成度
高分離度の達成	①吸着ガス中のCO ₂ 濃度 95%以上	95%	○
	②分離度 150以上	655	◎
脱離の低エネルギー化	①0.1~1MPaにおけるCO ₂ 有効吸着量 60mL/g以上	97mL/g (@0.1~0.32MPa)	◎
	②CO ₂ 吸着エネルギー 40kJ/mol以下	28.6kJ/mol	◎

◎大幅達成 ○達成

メタン PSA 用分離吸着材として COORDIFLEX K-11 の有用性が確認できたので、次に、実用化に際して必要となる形態付与技術の開発を分担研にて実施した。バインダーや成形条件について種々検討した結果、50 回の繰り返し吸着試験後も性能を維持し、かつ、粉末の脱落が無い処方を見出した (図Ⅲ2.1.2-3)。引き続き、ペレット化条件の好適化を進める。

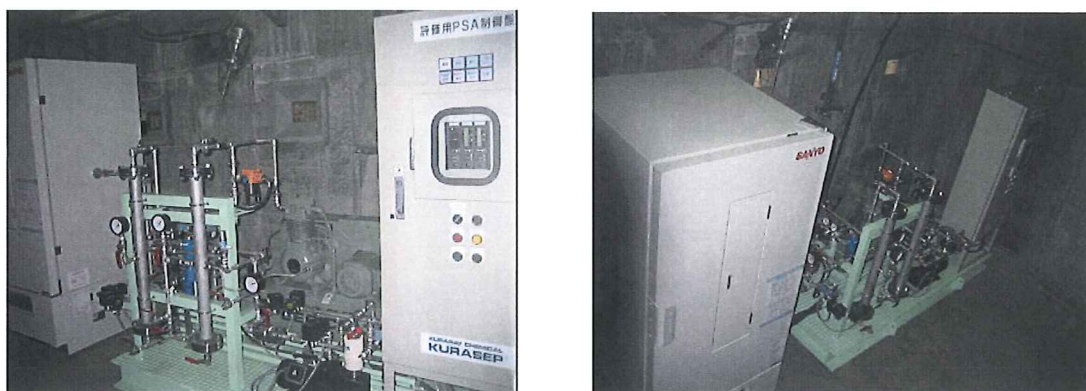


図Ⅲ2.1.2-3 ペレットの写真(左)と繰り返し吸着試験結果(右)

Ⅲ2.1.2 メタン精製用 PCP 開発の成果(公開版)

並行して、上記の形態付与検討用の材料確保を兼ね、PCP の反応条件の適正化とプロセス検討のための基礎データの取得を行い、12kg/バッチのスケールアップ合成を実施した。引き続き、加速費で購入したフロー式粒子像解析装置（粒径分布や粒子形状の解析を行う装置）等を用いて反応温度や濃度といった合成条件が PCP の粒子形状や性能に与える影響についても確認するなど、製造プロセス設計のための基礎検討を進める予定である。

更に、PSA 基盤技術開発を進めるために、クラレケミカル(株)と共同で、ラボ PSA 試験装置を設計・試作した。装置外観を図Ⅲ2.1.2-4 に示す。これまでに分子篩炭を搭載して運転を行い、発生メタン量と製品メタン純度に関するデータを取得した。引き続き、PCP を用いた際のメリットを明確にしていくと共に、PCP を PSA 用分離吸着材として使用する上での課題抽出を行い、PSA 基盤技術開発を進めていく予定である。



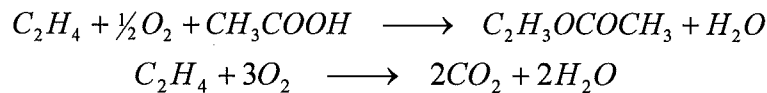
図Ⅲ2.1.2-4 ラボ PSA 試験装置の外観

Ⅲ2.1.3 CO₂/エチレン分離用 PCP 開発

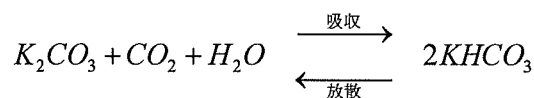
(1) はじめに

本研究は世界中で注目を集めている日本発の高機能材料である PCP (**P**orous **C**oordination **P**olymer/多孔性金属錯体) の工業的実用化技術を確立し、多大なポテンシャルを秘めている PCP の実用化研究を促進することを目指している。具体的には適度な規模の実用化の成功事例を築くため、当社大分コンビナートで複数保有している酸化反応プロセスの省エネルギー化と資源リサイクルに繋がる高効率 CO₂ 分離プロセスの実現を可能にする PCP をベースとする吸着剤を開発し、実用化技術を確立することを目的としている。

PCP を用いた CO₂ 分離プロセス実用化に向けて、酸化反応プロセスである酢酸ビニル製造プロセスをターゲットとして設定している。酢酸ビニルの生成反応は下式による。主な副反応はエチレンの燃焼反応である。

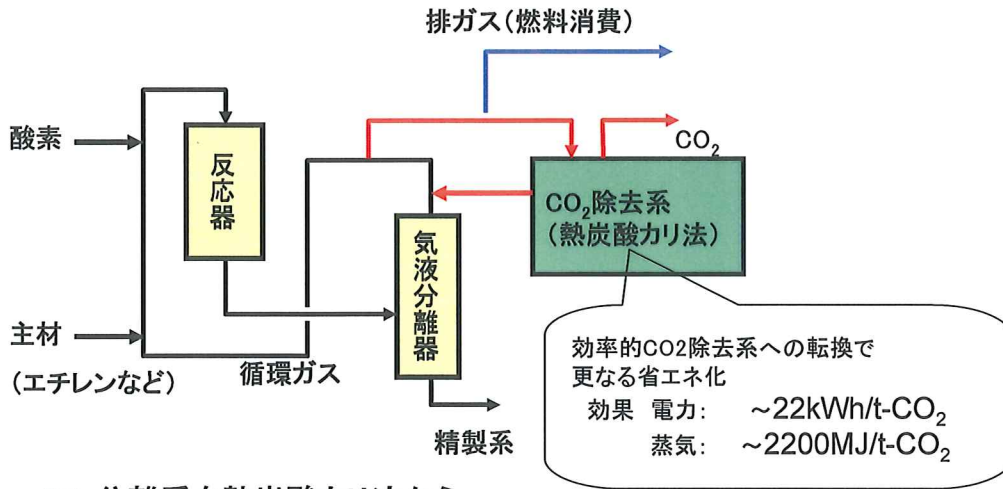


反応器を出た生成物は冷却され気液分離器にて酢酸ビニルを含む凝縮液を分離し、残ったガスは未反応の原料エチレンを含むため循環ガスとしてリサイクルされている。しかし、単純にリサイクルを繰り返すだけでは副反応で生成した CO₂ が蓄積して循環ガス中のエチレン濃度を所定濃度に維持できなくなるため、循環ガスの一部を CO₂ 吸収系に送り、CO₂ の除去と系外への拔出しを行いリサイクルラインに再び戻す操作を行っている。この酸化反応プロセスの CO₂ 除去系には現在熱炭酸カリ法を採用しており、その原理は下式による。



CO₂ を取り除かれたガスは再び反応系に戻されるが、エタン（原料のエチレンに不純物として含まれる）の過度の蓄積を防ぐために一部は系外に拔出される。

酸化反応プロセスのCO₂除去系省エネ化



CO₂分離系を熱炭酸カリ法から
吸着法(PSA法)プロセスに代替して省エネルギー化する

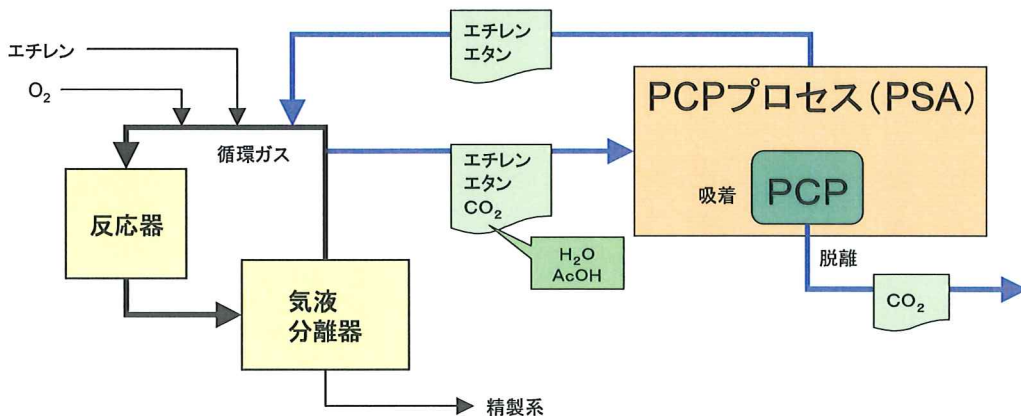
図Ⅲ2.1.3-1 酸化反応プロセスのCO₂除去系の省エネルギー化

この熱炭酸カリ法の吸収液の再生には相当量のスチームを使用しており、この熱エネルギーを削減して更に省エネルギー化を進めたい。高効率の吸着法(PSA法)プロセスを導入できれば熱炭酸カリ法のCO₂放散に使う熱エネルギー(スチーム)を削減することが可能になる。図Ⅲ2.1.3-1に示すように循環ガスは比較的CO₂濃度が高く、また、0.6MPaGと高圧なので、吸着法(PSA法)プロセスに適する条件を備えている。

循環ガス中からエチレンをロスすること無く、CO₂を除去する必要がある、これを吸着法で実現するためにはCO₂の高効率分離を可能にする新規材料の開発と実用化が必須要件である。(図Ⅲ2.1.3-2)。

CO₂の選択的吸着分離

循環ガスからCO₂を吸着回収して、CO₂を分離する

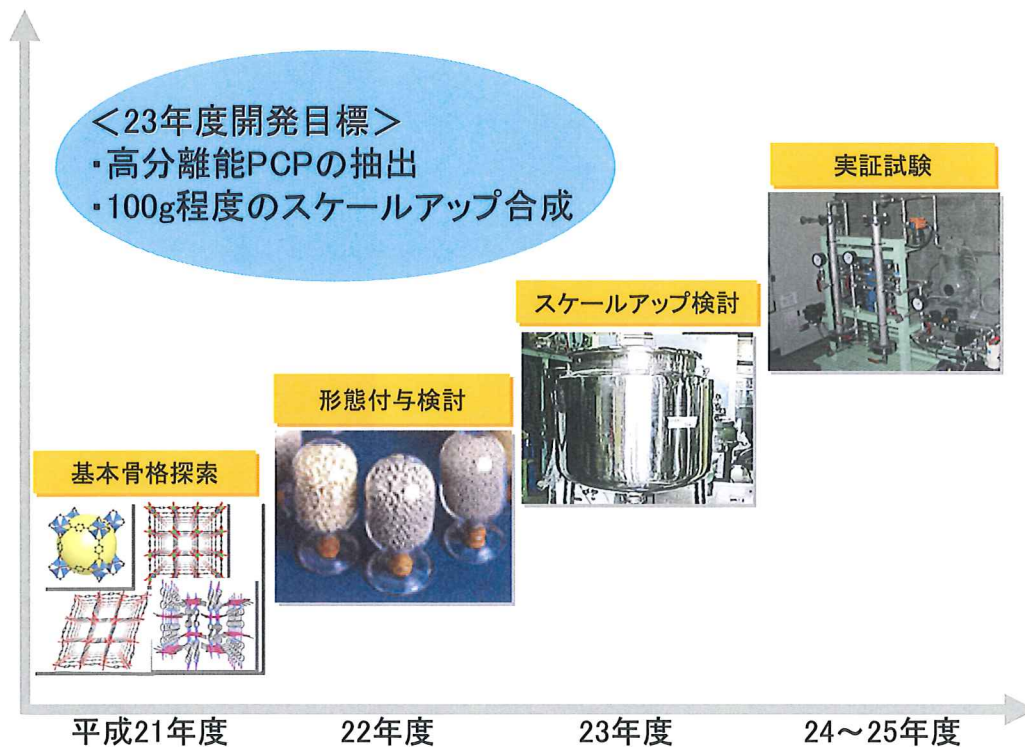


図Ⅲ2.1.3-2 研究の目的

早期に PCP の実用化例を構築するため、できる限り検討を前倒して、平成 31～35 年度での実用化を目指したいと考えている。平成 24 年度から小型設備を用いた実証試験に着手し、平成 26 年度以降はさらなるスケールアップや大型実証試験を経て、実ガス組成での耐久性やコスト等を明確にしながらか本プラントでの実用化につなげたい。そこで、本プロジェクト最初の 3 年間は、高い CO₂/エチレン分離能を有する候補 PCP の開発（基本骨格探索）を目標とし、得られた候補 PCP に関しては、実用化に向けた形態付与検討およびスケールアップ検討に着手し問題点の抽出を行うこととした。

開発目標：

- 1) CO₂あるいはエチレンを選択的に吸着し、目標性能を有する候補 PCP を 1 種以上抽出する。
- 2) 100g 程度のスケールアップ合成を行い、実用化の可能性確認を得る。

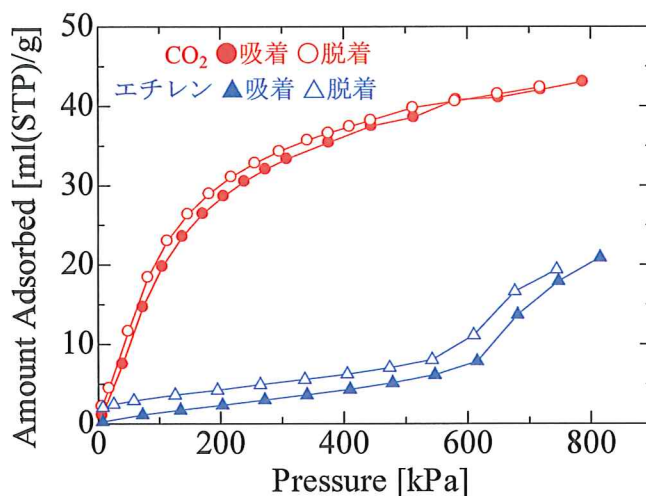


図Ⅲ2.1.3-3 研究開発のスケジュールおよび目標値

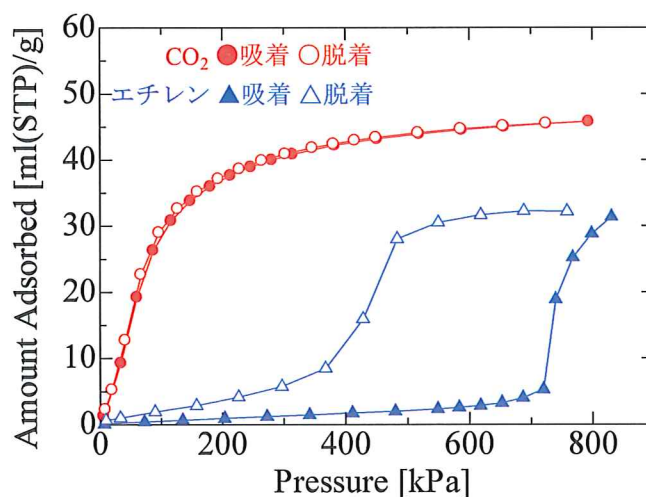
これまで、京都大学集中研において、実用化候補 PCP の開発（＝基本骨格探索）に取り組んできた。検討を開始するにあたり、まず、ガス分離目的の PCP に関する既存技術を調査し、PCP を用いた分離技術の現状把握を行った。得られた調査結果を元に、CO₂/エチレン分離用 PCP 開発に関して、3 つの開発アプローチを設定した。設定したアプローチに従って、既存 PCP の中から検討する PCP を選定し、少量合成および吸着特性評価によるスクリーニングを実施した。スクリーニングの結果は、PCP 選定に反映させ、既存 PCP だけでなく、新規 PCP の検討も合わせて行った。結果、高い CO₂/

エチレン分離能を有する候補 PCP5 種の抽出に至った (図Ⅲ2.1.3-4、図Ⅲ2.1.3-5)。

上記の検討で見出した候補 PCP に関し、単成分ガスの吸着特性評価だけでなく、混合ガスを用いた分離特性の評価に着手した。数グラム程度のサンプル量でも評価できるよう、専用の評価装置を立ち上げた。設置した装置を用い、CO₂ を選択的に吸着する PCP を充填したサンプル管に CO₂/エチレン混合ガス (混合比 30 : 70) を流通させたところ、CO₂ を選択的に吸着し、エチレンを高濃度に濃縮できることを確認した。現在、動的吸着量を測定に向けて、定量的な吸着量・ガス選択性の評価をできるように、評価装置の改造を進めている。



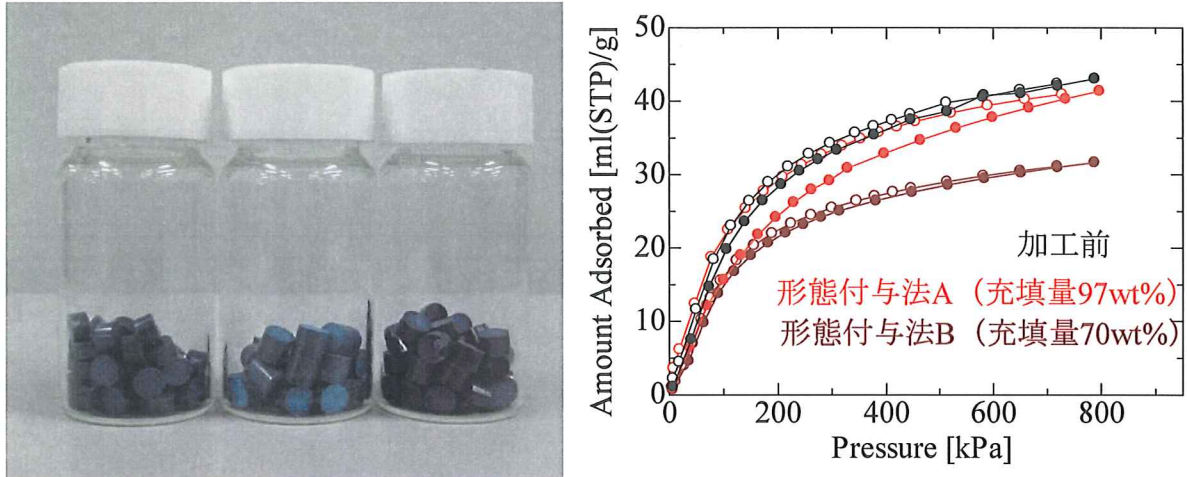
図Ⅲ2.1.3-4 候補 PCP (COORDIFLEX® SD-28) の吸着等温線 (298K)



図Ⅲ2.1.3-5 候補 PCP (COORDIFLEX® SD-65) の吸着等温線 (298K)

集中研において基本骨格の開発を進める一方、分担研において、実用化に向けた各種検討も開始した。スケールアップに向けた合成条件検討では、100g/バッチスケール合成での検証を実施した。併せて更なるスケールアップの際に予測される課題を抽出

し、加速費によって対策を実施、キログラムスケールでの合成実験を検討可能な環境を整備した。また、形態付与検討にも着手し、打錠成型によるペレット化を実施、吸着特性、耐久性等の評価が可能な一定レベルの圧壊強度を有するペレットが得られる状態になった(図Ⅲ2.1.3-6)。得られた候補 PCP を用い、さまざまな条件で成型することで、形態付与が PCP の吸着特性に与える影響を確認することができた。



図Ⅲ2.1.3-6 形態付与した PCP (左) およびその吸着挙動例 (右)

現時点での達成状況を表Ⅲ2.1.3-1 に示す。基本骨格探索においては、高い CO₂/エチレン分離能を有する PCP の開発に成功している。スケールアップ合成に関しては、23 年度目標である 100g/バッチスケールでの実証合成を実施し、キロスケールでの合成への目処をつけた。形態付与検討に関しても、基礎的な検討を通して、形態付与が PCP に与える影響を把握することができた。

表Ⅲ2.1.3-1 目標の達成度と今後の課題

	目標	成果	達成度	今後の課題
1) 基本骨格探索	高分離能 PCP 基本骨格の抽出	目標性能を有する PCP に目処	△ H24 年 2 月 達成見込	既設装置の改造により測定予定。
2) スケールアップ検討	100g 程度のスケールアップ合成	<ul style="list-style-type: none"> 100 g/バッチスケールでの実証合成 1 kg/バッチスケールの合成環境整備 	◎	1 kg/バッチスケールでの実証
3) 形態付与検討	実用化に必要な形態を付与する	成型による吸着性能への影響の把握	○	好適な形態付与方法の決定と具体的な成型方法の確立

◎：超過達成、○：達成、△：達成見込み、×未達

Ⅲ2.1.4 PCPによる微量ガス分離材開発

(1) 事業の目的

本研究開発では、バイオガス中に含まれる低濃度ガス、主にシロキサン D4 の分離材の開発を目的とする。CO₂を分離する際に用いられるバイオガス中には、メタン(約60%)とCO₂(約40%)の他に、水、硫化水素、シロキサン(5ppm程度)等の様々な低濃度ガスが含有される。これらの低濃度ガスは、表Ⅲ2.1.4-1に記載したような問題があることから、除去する必要がある物質である。

表Ⅲ2.1.4-1 バイオガス中の不純物と除去が必要な理由

不純物	除去が必要な理由
水分	CO ₂ と共吸着し、吸着量の低下を招く。 脱離に要するエネルギーが大きい。
硫化水素	設備の腐食の原因となる。
シロキサン	リンス、シャンプー、化粧品などに含まれるシリコンオイルに由来。 燃焼によりSiO ₂ が生成し、発電機、ボイラなどの内部に付着し、不具合の原因となる。

メタンやCO₂等の高濃度ガスの分離は、CO₂用に設計した分離材で可能だが、低濃度のガスを同時に分離することは困難であり、CO₂濃縮後もこれらの低濃度ガスを含有することが問題となっている。メタンとCO₂を通過させ、それ以外の低濃度ガスを吸着除去する手法としては、CO₂とメタンはほとんど吸着しない常温(293~298K)・常圧(0.1MPa)での吸着が理想であるが、汎用の安価な活性炭では水分や硫化水素(硫化水素は酸化鉄などの脱硫剤で除去)以外のシロキサンは選択吸着できないため、十分な除去ができない。特殊吸着材を用いることで除去性能の向上を達成した例はあるが、吸着材再生に要する熱量を得るためにガス量が多く必要であり、省エネルギー化の観点からも別のシステムを開発する意義は大きい。

東洋紡績(株)はVOC(揮発性有機化合物)などの吸着回収装置・システムを事業化しており、そのシステムでは吸着材再生に水蒸気を利用するため、省エネルギー化を実現している。そこで、東洋紡績(株)保有の微量ガス吸着分離技術と、設計により疎水化や細孔径制御が可能な多孔性金属錯体PCPとを用いた、シロキサン吸着除去装置・システムを開発し、実用化することで、高選択分離と省エネルギー化を達成する。さらには、他の微量ガス除去用途への水平展開も期待できる。

具体的には、シロキサンD4の分子サイズや物性に合わせて多孔性金属錯体等の分子設計を行い、約60%のメタンガスと約40%のCO₂ガスからなるバイオガス中のシロキサン、特にシロキサンD4濃度を0.01ppm以下に分離する材料を開発する。

(2) 事業の目標

本研究開発の目標は次の2段階であり、3年後の中間目標と5年後の最終目標は以下の通りである。

平成23年度中間目標：

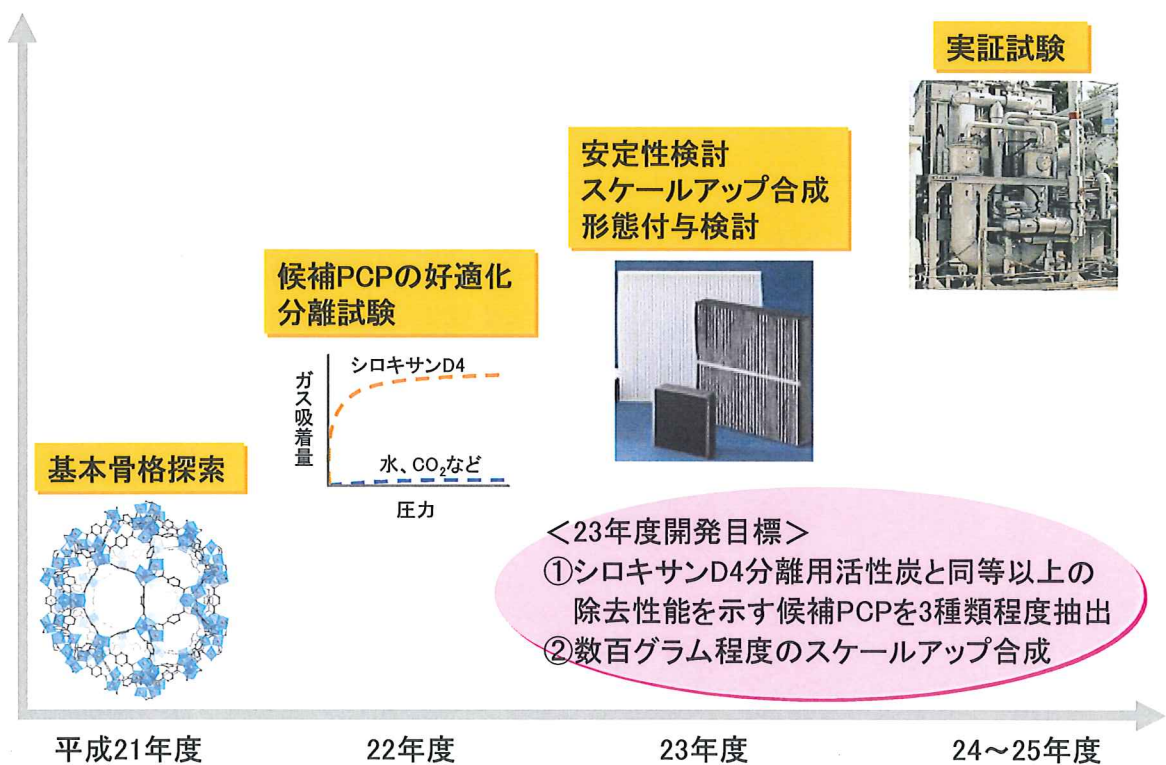
- ①シロキサンD4分離用活性炭Bと同等以上の除去性能を有するPCP候補を3種類程度抽出する。
- ②数百グラム程度のスケールアップ合成を行う。

平成25年度最終目標：

- ①シロキサンD4分離用活性炭Bの2倍以上の除去性能を達成する。
- ②実用化が可能な耐久性、コストであること。

(3) 開発スケジュール

図Ⅲ2.1.4-1に5年間の開発スケジュールを示す。平成21年度から23年度は、シロキサンD4を吸着するPCP骨格の探索を中心に行い、順次、分離性能や安定性、繰り返し性を検討してゆく。また、実用化に必須である形態付与は平成22年度後半より開始し、形態付与検討に必要な量を得るためのスケールアップ検討も同時期に開始する。PCPの好適化、形態付与、スケールアップ検討を基に、平成24年度からプロセス実証試験を開始する。



図Ⅲ2.1.4-1 開発スケジュール

(4) 研究開発内容と成果

1) 基本骨格探索

PCP 基本骨格の探索として、以下の①～③を繰り返し行い、PCP の好適化を図った。

① (a) 既知 PCP からの選定、(b) 新規 PCP、(c) シロキサン D4 吸着 PCP の配位子や中心金属の交換、を検討し合成する。

②シロキサン D4 簡易吸着性能評価によるスクリーニングを行う。

③実使用条件に近い流通系でのシロキサン D4 吸着性能評価を行う。

a) PCP の選定および合成

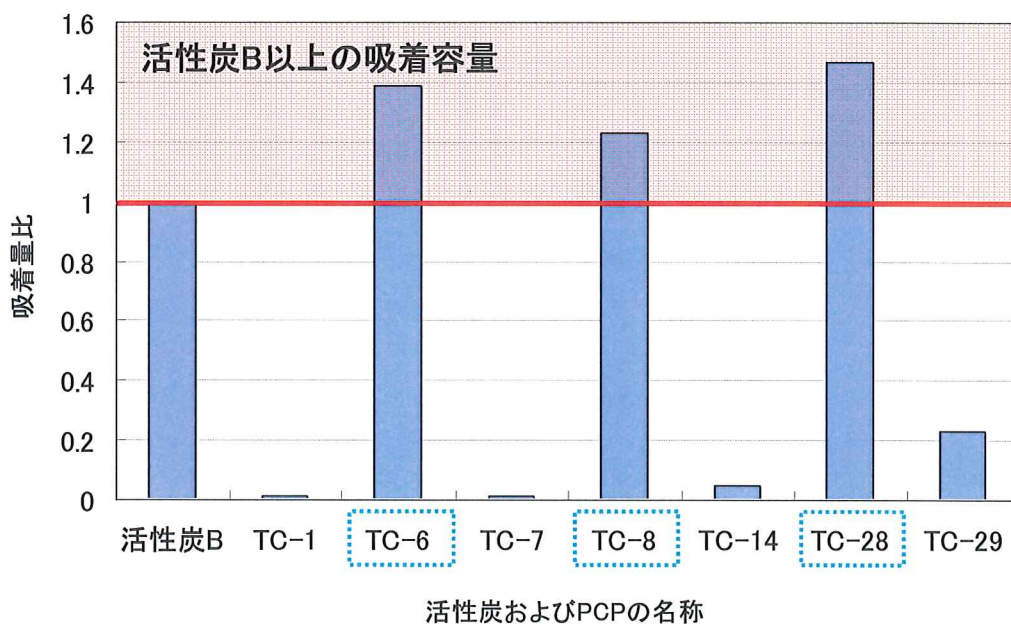
シロキサン D4 を選択的に吸着する PCP をまずは既存の PCP から選定し、合成を行った。次いで既存 PCP からの選定を継続すると共に、シロキサン D4 吸着 PCP をベースに改良を重ね、合計三十数種類の PCP の合成を行った。

b) シロキサン D4 簡易吸着性能評価

合成した PCP について、シロキサン D4 簡易吸着性能評価により、スクリーニングを行った。その結果、9 種類の PCP がシロキサン D4 を吸着することが明らかとなり、候補 PCP を見出すことができた。

c) シロキサン D4 流通系吸着性能評価

簡易評価では、平衡吸着量を測定している。しかしながら、実使用条件を考慮に入れると、速度論的解析が必要不可欠である。そこで、スクリーニングにより抽出した PCP については、実用化に則した評価として流通系での吸着性能評価を行った。



図Ⅲ2.1.4-2 各種 PCP の活性炭 B に対する吸着容量比

評価結果を図Ⅲ2.1.4-2に示す。シロキサン D4 分離用活性炭 B と比較したところ、候補 PCP のうち、TC-6、TC-8、TC-28 という 3 種の PCP が活性炭 B と同等もしくはそれ以上の吸着性能を有することが明らかとなった。中間目標である候補 PCP を 3 種見出すという目標を達成した。

2) 水分吸着量測定

吸着性能向上と水蒸気脱離時の乾燥時間短縮化のために疎水化が望まれる。そこで、候補 PCP の水分吸着性能を評価した。

PCP は活性炭に比べて水分を吸着しやすい物が多いが、TC-8 は活性炭の 4 分の 1 程度の水分吸着率であり、非常に疎水性が高い他に類のない PCP を見出すことができた。

3) 分離試験

前述のように、実用化には CO₂ やメタン等の混合ガスからシロキサン D4 を分離することが必要となる。そこで、各種ガスに対する吸着挙動を把握するため、まず単ガスでの分離試験を実施した。流通系吸着性能評価により見出した 3 種の PCP の TC-6、TC-8、TC-28 について、25℃で CO₂ とメタンの吸着性能を評価した結果、いずれの PCP も CO₂ やメタンに比べ、シロキサン D4 を 10~100 倍量吸着することが明らかとなった。今後、実ガスでの評価が必要であるが、CO₂、メタン共存下でシロキサン D4 吸着阻害が生じる可能性は極めて低いことが示唆される結果が得られた。

4) スケールアップ検討

実用化には無論であるが、形態付与検討を行うためにもスケールアップが不可欠である。そこで、加速費により高圧オートクレーブを導入し、スケールアップを検討できる体制を構築中で、23 年度末には完成する見込みである。その前にまずフラスコスケールでのスケールアップ検討に着手し、ラボスケールよりもマイルドな条件で合成できそうな合成条件が得られつつある。また、一部の PCP については特殊な反応系であることから、当面は、外注にてスケールアップを行っていく。

5) 形態付与検討

PCP は粉末で得られるため、実用化には成形が必須となる。成形するためには PCP のサンプル量は 100g 以上必要であるため、まずは市販の PCP を用い、PCP の成形性を検討した。具体的には、圧縮成形と押出成形の検討を行った。

上記の成形では加圧や混練を行うため、成形後の PCP の構造変化が懸念される。そこで、PCP の結晶構造を確認するため、XRD 測定を行った。得られた XRD パターンから、いずれも PCP の結晶構造を保持しており、いずれの成形条件でも構造変化が起こっていないことが明らかとなった。

次に吸着性能変化について確認を行った。一般に、成形すると粉体よりも嵩密度が高くなるため、ガスが内部まで浸透し難くなり、吸着性能の低下が懸念される。

そこで、成形前後での吸着性能変化について、窒素ガスを用いて評価を行った。その結果、圧縮成形により窒素吸着量は半減し、押出成形後は、窒素吸着量が20%減少することが明らかとなった。性能低下を最小限に抑えることができる処方を見出すべく、成形条件検討を推進している。

(5) まとめと成果の意義

(5)-1 まとめ

以下の成果を達成し、計画通りに研究開発を進捗することができた(表Ⅲ2.1.4-2)。

- ・ シロキサン D4 分離用活性炭 B と同等以上の除去性能を有する PCP 候補を 3 種類見出し、中間目標を達成した。
- ・ 水分吸着量測定の結果、高疎水性の PCP を見出すことができた。
- ・ 検討中の吸着条件では、CO₂ やメタンの吸着量は極めて低く、シロキサン D4 が吸着阻害をほとんど受けることなく分離可能であることが示唆された。
- ・ スケールアップ用にオートクレーブを導入し、数百グラムスケールでの合成を検討できる体制を構築した。平成 23 年度末までに目標達成の見込みである。
- ・ 実用化に必須である形態付与検討を行い、構造変化なく成形できることを明らかにした。吸着性能を維持できる処方を検討することが今後の課題である。

表Ⅲ2.1.4-2 成果のまとめと今後の課題

開発項目	目標	成果	達成度	今後の課題
PCPによる微量ガス分離材の開発	シロキサンD4分離用活性炭Bと同等以上の除去性能を有するPCP候補を3種類程度抽出する	目標性能を満たすPCPを3種見出した	○	現状の2倍の除去性能のPCPを開発する
	数百グラム程度のスケールアップ合成を行う	スケールアップ用オートクレーブを導入し、数百グラムスケールでの合成を検討できる体制を構築した	△ (H24年2月達成予定)	数百グラムスケールでの合成を行う

◎大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

(5)-2 成果の意義

得られた成果の意義は以下である。

シロキサン除去 PCP の開発は世界初である。また、高疎水性 PCP を用いることで世界最高レベルの吸着材を提供できる可能性を見出した。同様の検討により、シ

ロキサン D4 以外の微量ガス分離材へも展開が可能である。

(6) 最終目標達成の見通し

中間目標はほぼ達成しており、最終目標である除去性能については達成の見通しが得られている(表Ⅲ2.1.4-3)。今後、高耐久化に対する要件を見極め、構造最適化を進めていくことで、高温高湿度条件における耐久性についても最終目標の達成は可能である。同時に安価な材料による高除去性能、高耐久化を検討することで、最終目標コストの達成を目指して研究開発を実施する予定である。

表Ⅲ2.1.4-3 最終目標と達成見通し

研究課題	最終目標(平成25年度末)	達成見通し
除去性能	シロキサンD4分離用活性炭Bの2倍以上の除去性能を達成する	吸着メカニズムを検証し、設計指針を明確化することで達成可能
耐久性 コスト	実用化が可能な耐久性、コストであること	安価な材料による高除去性能、高耐久化を検討することで達成可能

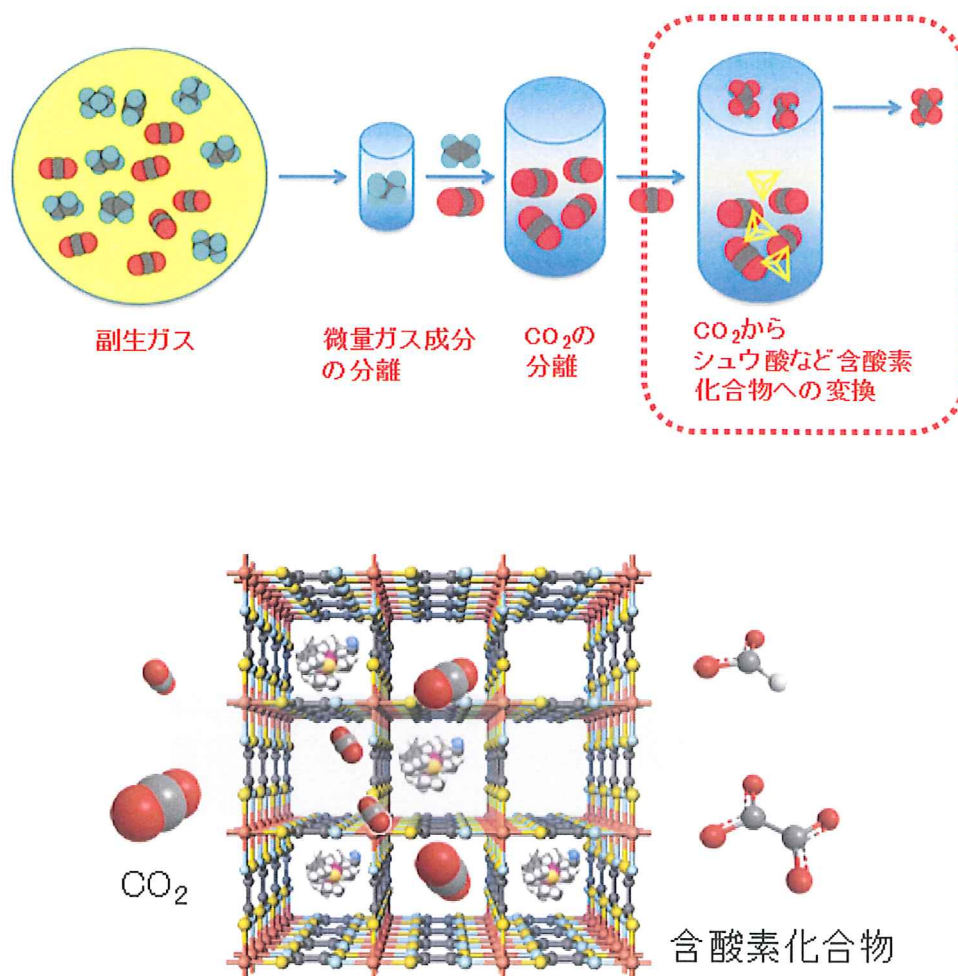
Ⅲ2.2 回収 CO₂によるグリーンプロセス基盤技術開発の成果

Ⅲ2-2-1 PCP-複合触媒基盤技術開発

(1) はじめに

PCP 複合触媒では、触媒近傍に原料である CO₂ ガスを確保するために、反応効率が格段に向上することが期待される。我々が開発する PCP 系複合触媒では、合目的、合理的な構築手法により、種々の触媒開発研究に広く応用利用可能である。

本項目では、次世代グリーン・サステイナブル・ケミストリー(GSC)技術開発の基盤技術となり得る、多くの基盤技術の開発に総合的に取り組むことを主眼としており、その総合モデルとしてCO₂からシュウ酸等の含酸素化合物を高効率に合成するPCP複合触媒の研究・開発を行うことである(図Ⅲ2.2.1-1)。



図Ⅲ2.2.1-1 CO₂からシュウ酸等の含酸素化合物を高効率に合成するPCP複合触媒の研究・開発

(2) 目標

本研究開発の目標は次の2段階であり、3年後の中間目標と5年後の最終目標は以下の通りである。

平成23年度中間目標：

- ① CO₂からの選択率(電流効率)60%以上で合成できるPCP複合触媒を2種類程度調製する。

平成25年度最終目標：

- ② PCPと触媒を担体に構築する方法論の確立
- ③ 触媒をPCPで包摂する方法論の確立
- ④ CO₂からの選択率(電流効率)80%以上で合成できるPCP複合触媒を調製する。

(3) 開発スケジュール

表Ⅲ2.2.1-1 に5年間の開発スケジュールを示す。

表Ⅲ2.2.1-1 プロジェクト申請時点での5年間の開発スケジュール

検討項目	21年度	22年度	23年度	24年度	25年度
PCP基本骨格探索	候補PCPの探索				
		基質吸着評価によるPCPの好適化			
PCPと触媒及び 活性金属種との 複合化検討			PCP複合触媒の固定化法		
			触媒をPCPで包摂する手法		
			PCP複合触媒の好適化		

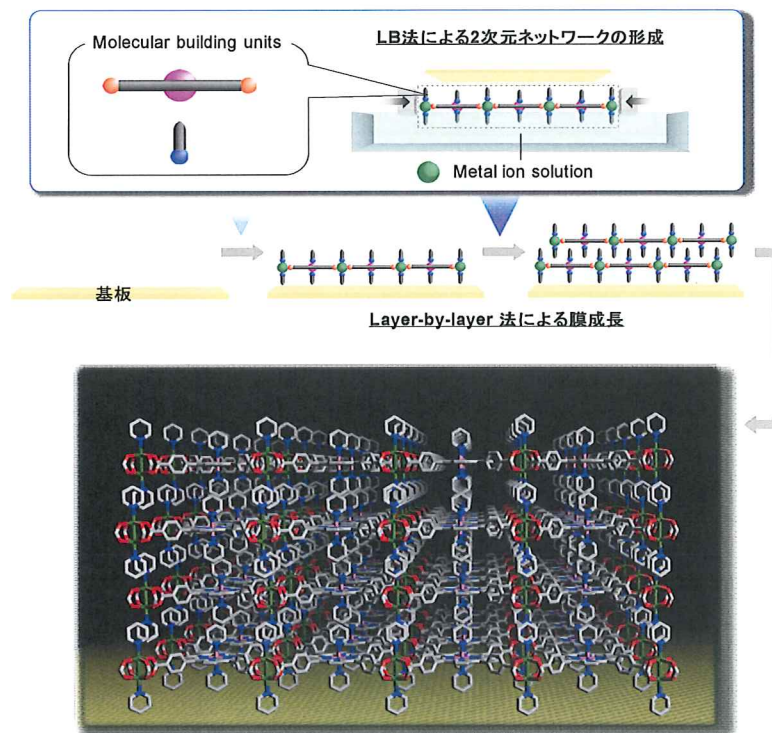
(4) 研究開発内容と成果

(4)-1 PCPを基板上に構築する方法論の確立

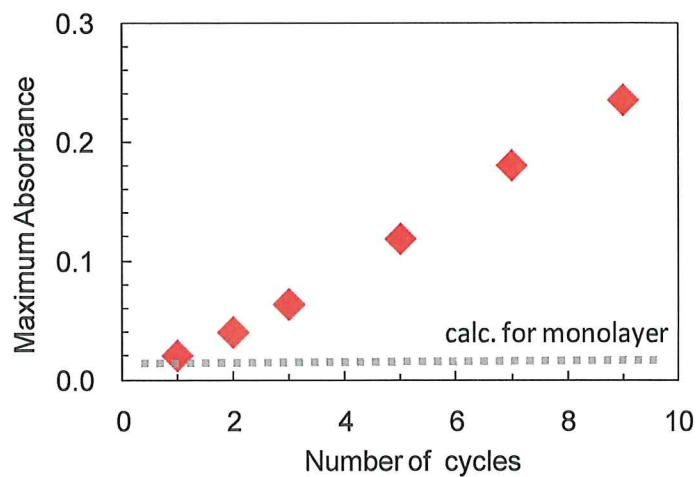
2次元ネットワーク(面内周期構造)を形成するのに優れたLangmuir-Blodgett(LB)法と、分子の積層および逐次成長(面外周期構造)させるのに優れたlayer-by-layer法を巧みに組み合わせた新規手法の開発により、世界で初めて面内、面外ともに結晶性で且つナノスケールで膜厚と構造が制御された多孔性配位高分子薄膜の作製に成功した。

構成要素として、安定性が高いポルフィリン分子を選択した。具体的には、図Ⅲ2.2.1-2に示すように、中心部分にコバルトイオンが配位し、周辺部にカルボキシル基を有する5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato-cobalt(II)(CoTCPP)およびピリジン(py)を塩化銅水溶液上に展開し、CoTCPPが銅イオンで架橋された2次元ネットワーク(CoTCPP-py-Cu)を作製した(Process 1)。塩化銅水溶液上に形成されたCoTCPP-py-Cu単分子膜を、水平浸漬法により石英もしくは単結晶シリコン基板に移しとった(Process 2)。

その後、薄膜が形成された基板を溶媒中に浸漬させ乾燥を行った (Process 3)。Process 1~3 を1サイクルとし、このサイクルを繰り返すことにより薄膜の layer-by-layer 成長を行った。各サイクルにおける吸収スペクトルを図III.2.2.1-3 に示す。ポルフィリン分子に特徴的な Soret 帯と呼ばれる吸収がサイクル数に応じて増加していることを確認した。サイクル数に対して吸光度が直線的に増加していることから、各サイクルでほぼ同じ量の薄膜が積層されていることがわかる。また、1サイクルにおける吸光度(実測値)が CoTCPP の吸光係数と2次元ネットワークにおける CoTCPP 分子の配列を考慮して算出した1層分の値と良い一致を示すことから、基板上に理想的な単分子膜が形成されていることが考えられる。

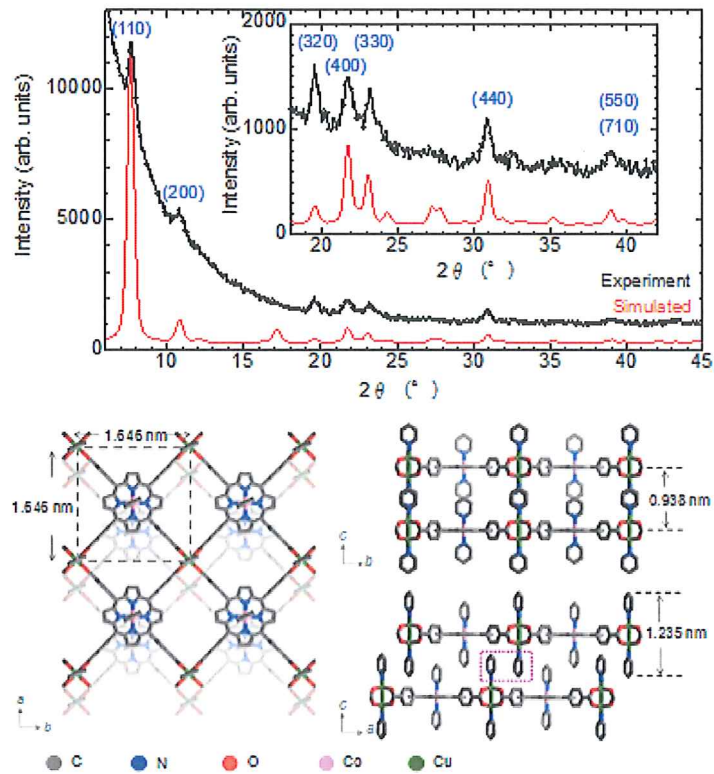


図III.2.2.1-2 ナノ薄膜の新規作製手法

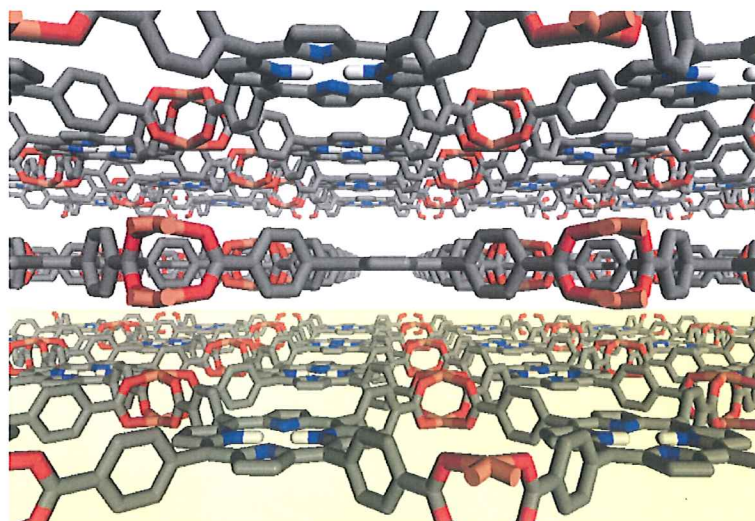


図III.2.2.1-3 吸収スペクトルによる薄膜成長過程の確

SPring-8 における放射光 XRD 手法を用いてその構造の詳細を調べた。PCP ナノ薄膜の XRD 回折パターンにおいて out-of-plane、in-plane 配置共にピークが観測されたことから、薄膜面内、面外共に結晶性であることがわかった(図Ⅲ2.2.1-4)。また、out-of-plane と in-plane



図Ⅲ2.2.1-4 (a) PCP ナノ薄膜の in-plane XRD パターン (b) 構造モデル構築による薄膜結晶構造解析



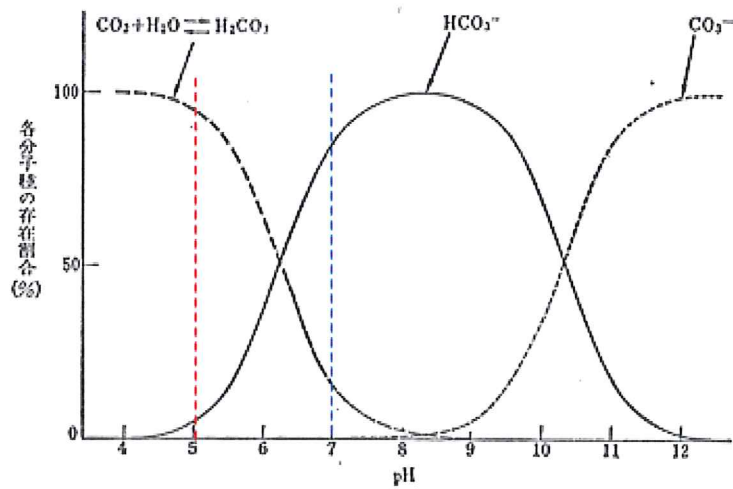
図Ⅲ2.2.1-5 結晶配向性 PCP ナノ薄膜の構築とその構造制御

のピーク位置が完全に異なることから、結晶成長方向が完全に制御されていることが明らかとなった。さらに PCP ナノ薄膜の結晶構造を調べるために、バルクで報告されている類似結晶を基に構造モデルを構築し (図Ⅲ2.2.1-4)、その in-plane XRD パターンのシュミレーションを行った。その結果、測定により得られたパターンを良く再現し、構造の詳細を説明することに成功した。さらに、置換基を変えることにより、結晶配向性 PCP ナノ薄膜の構築とその構造制御に成功した(図Ⅲ2.2.1-5)。基板上に構築した PCP に触媒を固定化する方法を検討する予定である。

(4)-2 PCP 複合体として用いる PCP の選定

二酸化炭素は、一旦生成すると反応性が低く安定なガスであるため固定化に必要なエネルギーが大きい。そのため、電気化学的に二酸化炭素を還元させる場合、有機溶媒中で-2.0 V より負側の電位を必要とする。その際、不対スピンは中心炭素に多く存在するため、炭素-炭素のカップリング反応でシュウ酸が生成する。一方、触媒を用いた場合、-2.0 V より正側での定電位電解により、CO₂ から含酸素化合物に変換することができる。そこで、PCP 複合触媒に用いる候補 PCP として、触媒が作動する電位で分解することなく、PCP の骨格を保持できる電気化学的安定性の高いものが要求される。そこで、種々の PCP を合成し、電気化学測定により候補となる PCP の選定を行った。電気化学測定前後での PCP の構造変化の有無を確認できたことから、該手法により電気化学的安定性を評価できることが明らかとなった。そこで、数種の PCP について評価を行い、候補となる電気化学的安定性の高い PCP を数種類抽出した。

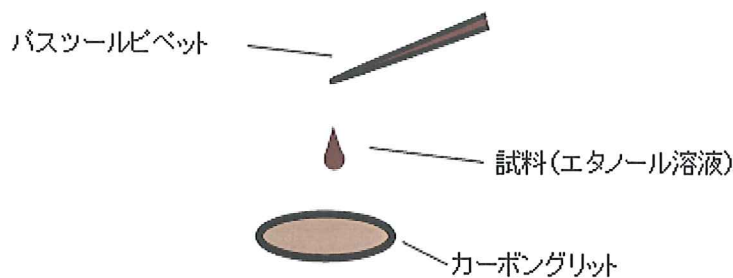
CO₂ 還元による含酸素化合物の生成は溶液の CO₂ 濃度に比例する。そこで、図Ⅲ2.2.1-6 に示すように pH が異なる溶液中での電気化学的安定性についても検討した。バッファー溶液を用いて水溶液の pH を調整した電解液を用いて、同様な測定手法を行い、抽出された PCP は酸性溶液中でも電気化学的安定性を保持していることを確認した。



図Ⅲ2.2.1-6 水中での CO₂ 存在割合の pH 依存

(4)-3 PCP 複合体の触媒分散状態

PCP と触媒の複合体の分散状態について調べるため透過型電子顕微鏡観察を行った。構造解析には透過型電子顕微鏡(TEM)観察および高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF STEM-EDX)を用いたエネルギー分散型 X 線分光測定を行った。TEM 観察用試料は、カーボン支持膜の上に PCP 複合体の分散液をパスツールピペットで数滴落とし、乾燥させ調製した(図Ⅲ2.2.1-7)。



図Ⅲ2.2.1-7 カーボングリッドへの試料の担持方法

エネルギー分散型 X 線分光測定結果から PCP の構成元素と触媒の構成元素の両元素は局所的にそれぞれ独立して集まって存在しているのではなく、全体にわたって両元素が均一に分布していることがわかった。これらの結果により、得られた複合触媒は PCP に触媒が均一に分散していることが明らかとなった。この PCP 複合体の触媒評価を行ったところ開発目標値を凌ぐ CO₂ 変換効率を達成した。

(5) まとめ

以下の成果を達成し、計画通りに研究開発を進捗することに成功した。

- 電気化学的安定性の高い PCP の抽出
- 開発目標値(電流効率 60%以上)を凌ぐ CO₂ 変換効率を達成
- PCP を基板上に構築する方法論の確立

(6) 最終目標達成の見通し

中間目標はほぼ達成しており、電流効率については最終目標達成の見通しが得られている。今後、触媒担持法を検討し、PCP 複合触媒の好適化を行うことで最終目標の達成は可能である。

Ⅲ2.2.2 CO₂還元反応触媒基盤技術開発の成果

工業化社会の到来は化石燃料・天然資源の加速度的な消費の増大をもたらし、その結果として必然的に地球規模での資源の枯渇、大気温度の上昇、環境破壊を引き起こしている。人類がこれまで経験したことの無い、これらの難問の解決は現代人に課せられた最重要課題となっている。再生過程がなく天然資源の消費のみで成立している現代工業社会を再生可能な社会に変えるには、唯一の持続性エネルギー源であるが、貯蔵不可能な自然エネルギーから得られる電気エネルギーを固定・貯蔵し、必要に応じてエネルギーを供給できるシステムの構築が必要不可欠である。現在、電気エネルギーの貯蔵は無機イオンの酸化還元反応（蓄電池）と水素生成が最有力とされているが、エネルギー密度（重量当たり）と長距離輸送（海洋を越えて）を含めて考慮すると軽量・安定な有機化合物の化学（結合）エネルギーとして貯蔵する方が圧倒的に有利である。電気・光化学的二酸化炭素還元による有機物の再生・新規燃料形成は理想的な化学エネルギーの固定方法であり、再生可能な社会形成にとって極めて大きな役割を果たすことが期待されている。一方、電気エネルギーを化学エネルギーとして固定・貯蔵することの難しさは還元に必要な分子間での電子移動が1電子過程で起こるのに対して、物質変換に伴う結合生成や結合開裂には少なくとも2電子が必要なことに起因する。たとえば、無機あるいは有機小分子への1電子移動は大きな活性化エネルギーを必要とし、しかも反応性の大きな不対スピンを有するラジカル性の分子が生成し、その結果、望まない副反応が起こり易く反応の制御が困難となる。具体的には、二酸化炭素の1電子還元反応には非常に大きな負の電位が必要であるのに対して、プロトン移動と共役した二酸化炭素還元反応では電子数が2,4,6に増えるにつれて、その生成（平衡）電位は大きく正側にシフトし、エネルギー消費は著しく減少する（表Ⅲ2.2.2-1）。熱力学的に不利な二酸化炭素還元反応を実用レベルで行うにはエネルギー消費の極小化は最重要課題である。最も優れた省エネルギーの二酸化炭素還元反応とは、pH 7付近の水中でその平衡電位近傍で二酸化炭素還元反応を可能にする触媒反応であり、同系の構築である。

表Ⅲ2.2.2-1 pH 7.0でのCO₂還元反応の熱力学的平衡電位 (E⁰ V vs. Ag/AgCl)

CO ₂	+	e ⁻	→	CO ₂ ^{•-}	-2.1 V		
CO ₂	+	2e ⁻	+	2H ⁺	→	HCOOH	-0.81
CO ₂	+	2e ⁻	+	2H ⁺	→	CO + H ₂ O	-0.72
CO ₂	+	4e ⁻	+	4H ⁺	→	H ₂ CO + H ₂ O	-0.68
		2e ⁻	+	2H ⁺	→	H ₂	-0.62
CO ₂	+	6e ⁻	+	6H ⁺	→	CH ₃ OH + H ₂ O	-0.58
CO ₂	+	8e ⁻	+	8H ⁺	→	CH ₄ + 2H ₂ O	-0.44

Ⅲ2.2.2 CO₂還元複合触媒の基盤技術開発の成果(公開版)

水中での二酸化炭素還元の難しさは、(i) 有機溶媒に比べて水への二酸化炭素の溶解度が低いこと、(ii) 熱力学的には水の2電子還元(水素発生)が二酸化炭素の2電子還元反応よりも起こり易いこと、(iii) 水中でルイス酸である二酸化炭素を選択的に還元する方法論の欠如が挙げられる。これまで、これらの条件を満たす反応系が知られていなかったことから、単純に溶液中の二酸化炭素濃度上昇とプロトン濃度減少を意図して、高価な有機溶媒に少量の水を添加して二酸化炭素還元反応は行われていた。換言すれば pH 7.0 の水中、活性化エネルギーが極端に少ない熱力学的平衡電位近傍で二酸化炭素を高効率で還元しうる触媒がなかったことが、電気エネルギーの貯蔵と新規炭素資源開発として二酸化炭素還元反応が考慮されなかったと考えられる。

本プロジェクトでは中性の水中、熱力学的平衡電位近傍での二酸化炭素還元の実現を目指して検討を行っている。

以上

Ⅲ2.2.3 液相法による PCP 複合触媒の開発

(1) 事業の目的

本研究開発は濃縮 CO₂ を高効率に化学品に変換するための触媒開発を要素技術として検討し、様々な触媒開発に結び付けていくことを目的とする。

CO₂ を炭素資源として有効活用することは、CO₂ の削減だけでなく、資源制約からの脱却にも繋がる。CO₂ の有効活用としては、CO₂ と水素の触媒反応や超臨界 CO₂ の利用等による化学品への変換技術が検討されているが、現行のエネルギーシステムを大きく変更することなく、炭素資源として高効率に再生できる例は少ない。数少ない例の一つとして、CO₂ の還元反応によるシュウ酸合成が挙げられる。この反応で用いられる触媒は、室温で電気化学的に CO₂ を還元することができる画期的な触媒である。また、夜間の膨大な余剰電力や自然エネルギーのような不安定な電力をエネルギー源として使用することが可能であるため、現行のエネルギーシステムを大きく変えることなくエネルギーを確保できる。

しかしながら、室温ではシュウ酸生成速度が遅いため、高い CO₂ 貯蔵能を有する PCP 近傍に触媒を配置させることで、CO₂ を高効率に変換できる PCP 複合触媒を開発する。得られた PCP 複合触媒を用いた CO₂ 高効率変換システムの実用化を目指す。

さらに東洋紡績(株)は VOC 分解触媒を担持させた VOC 燃焼処理装置・システムや触媒脱臭フィルターを事業化している。PCP と複合化させることで、触媒量低減による低コスト化、低温度領域での触媒活性向上による省エネ化、触媒固定化による高耐久化とリサイクル性付与を期待しており、VOC 分解触媒用途への水平展開を検討し、実用化を目指す。

(2) 事業の目標

本研究開発の目標は次の 2 段階であり、3 年後の中間目標と 5 年後の最終目標は以下の通りである。

平成 23 年度中間目標：

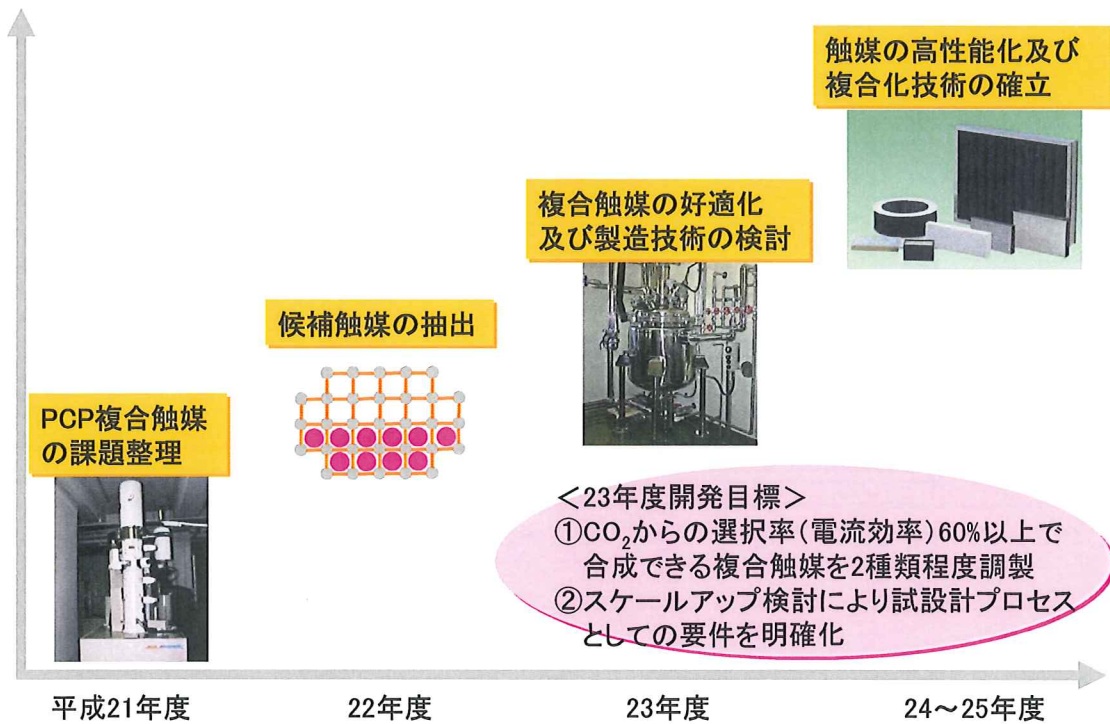
- ①CO₂ からの選択率（電流効率）60%以上で合成できる PCP 複合触媒を 2 種類程度調製する。
- ②スケールアップ検討を行い、PCP 複合触媒によるプロセスに関する試設計プロセスとしての要件を明らかにする。

平成 25 年度最終目標：

- ①CO₂ からの選択率（電流効率）80%以上で合成できる PCP 複合触媒を調製する。
- ②スケールアップの可能性を検討する。

(3) 開発スケジュール

図Ⅲ2.2.3-1 に 5 年間の開発スケジュールを示す。平成 21 年度から 23 年度は、触媒と複合化する PCP 骨格の探索と並行して触媒との複合化、触媒活性評価を検討することで PCP 複合触媒の好適化を進める。平成 24 年度以降、反応メカニズムの解析を行いながら、実用化検討としてスケールアップの可能性を検討する予定である。



図Ⅲ2.2.3-1 開発スケジュール

(4) 研究開発内容と成果

1) 基本骨格探索

複合化するPCPの分子設計概念として、電気化学的安定性（触媒が作用する電位に対する構造安定性）、CO₂吸着性能（基質であるCO₂を室温で捕捉するため）を挙げた。PCPの分子設計概念の中でも必須の性質である電気化学的安定性に主眼を置き、PCPを数十種類選出した。PCPの性能評価は京都大学と分担して行い、電気化学的安定性評価は京都大学が、CO₂吸着性能については東洋紡績が実施した（電気化学的安定性評価および結果については、Ⅲ2.2.1を参照）。

電気化学的に安定であることが明らかとなったPCP数種について25℃でCO₂吸着性能評価を行ったところ、いずれのPCPも室温でCO₂吸着性能を有することが明らかとなった。

2) PCPと触媒との複合化および性能評価

上記により選定した数種のPCPを用い、触媒との複合化を検討した。複合化がもたらす効果を早急に確認するため、まずは比較的簡便に調製できる手法として、溶液中での混合による複合化を検討した。

a) PCPと触媒の複合化と構造解析

Ⅲ2.2.3 液相法による PCP 複合触媒開発の成果(公開版)

PCP と触媒を溶液中で複合化した。触媒が PCP 細孔内または表面のいずれに存在するか確認するため、IR や XRD 測定により構造解析を試みた。結果、XRD で触媒のパターンがほとんど観測されないことから、高分散状態にあると推察される。また、IR でのピークシフトは PCP と触媒の相互作用に由来すると推察されることから、複合化できていると考えられている。しかしながら、触媒の存在状態は明確でないため、詳細な構造解析を透過型電子顕微鏡(TEM)観察や高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析(HAADF STEM-EDX)により試みた (Ⅲ2.2.1 参照)。

b) PCP と触媒の複合体の触媒性能評価

a) で調製した触媒を用いて、電解反応を行った。生成物をキャピラリー電気泳動装置にて分析した結果、PCP 非存在下での収率との優位差は見られず、複合による収率への効果は少なかった。また電解反応液中に触媒が溶出するという課題を抽出した。これに対して、複合化法や反応条件の検討、また PCP 共存の意味を見出すため、以降の検討を進めた。

c) 電解反応条件の検討

PCP と触媒を溶液中で混合し、PCP 複合触媒を調製した。反応溶媒を変更し、同様の電解反応を実施した。その結果、PCP と触媒の複合体では、中間目標を凌ぐ電流効率を達成した。

d) 電解反応後の PCP 構造確認

電解反応後に PCP 構造を保持しているか確認するため、XRD、IR 測定および走査型透過電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置(STEM-EDX)を用い元素マッピングを実施した。

上記測定の解析結果から、電解前後でも分散状態は変わらず、均一に存在していることが明らかとなった。

以上の検討により、CO₂からの選択率(電流効率)60%以上で合成できる PCP 複合触媒を1種見出すことができた。

3) スケールアップ検討による試設計プロセスの要件の抽出

PCP と触媒の複合化により大幅な性能向上が確認されたが、スケールアップを考えると、下記の2つの課題が挙げられる。

- ①触媒を電極に固定化すること
- ②電流効率(収率)を上げること

(5) まとめと成果の意義

(5)-1 まとめ

以下の成果を達成し、計画通りに研究開発を進捗することができた(表Ⅲ2.2.3-1)。

Ⅲ2.2.3 液相法による PCP 複合触媒開発の成果(公開版)

- ・ 電気化学的に安定な PCP を数種見出すことができた。
- ・ PCP 複合触媒を用い、CO₂からの選択率（電流効率）は、中間目標値である 60%以上を達成した。
- ・ 電解反応後の PCP 複合触媒の構造保持が示唆された。
- ・ スケールアップ検討による試設計プロセスの要件を 2 点抽出した。

表Ⅲ2.2.3-1 成果のまとめと今後の課題

開発項目	目標	成果	達成度	今後の課題
液相法によるPCP複合触媒の開発	CO ₂ からの選択率（電流効率）60%以上で合成できるPCP複合触媒を2種類程度調製する	目標性能を満たすPCP複合触媒を1種見出した	○	選択率80%以上で合成できるPCP複合触媒を開発する
	スケールアップ検討を行い、PCP複合触媒によるプロセスに関する試設計プロセスとしての要件を明らかにする	要件を2点見出した	○	スケールアップの可能性を検討する

◎大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

(5)-2 成果の意義

得られた成果の意義は以下である。

PCP 複合触媒を用いることで、中間目標を達成。この成果は世界最高レベル。加えて、本技術は、他の触媒反応へも展開が可能である。

(6) 最終目標達成の見通し

中間目標はほぼ達成しており、電流効率については最終目標達成の見通しが得られている（表Ⅲ2.2.3-2）。今後、複合化処方検討やスケールアップ検討を進めていくことで、最終目標の達成は可能である。

表Ⅲ2.2.3-2 最終目標と達成見通し

研究課題	最終目標(平成25年度末)	達成見通し
CO ₂ 選択率	CO ₂ からの選択率(電流効率)80%以上で合成できるPCP複合触媒を調製する	PCPの効果を検証し、評価条件を最適化することで達成可能
スケールアップ	スケールアップの可能性を検討する	要件2点を検討することで達成可能