

柔らかい多孔性結晶（PCP/MOF）の化学と応用

京都大学物質－細胞統合システム拠点

北川 進

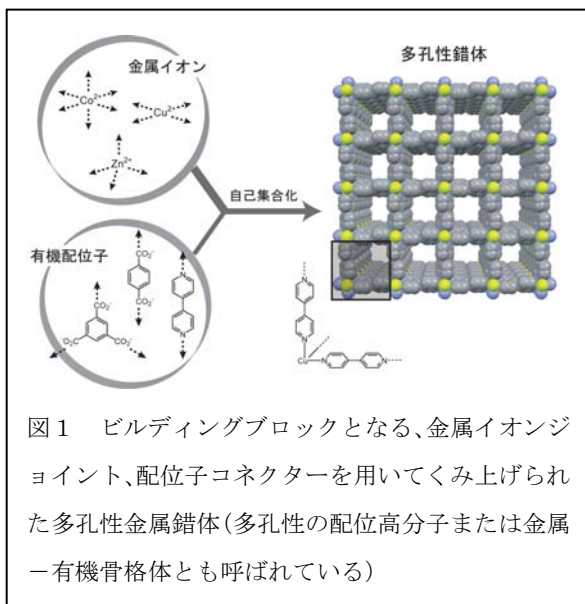
1. 空間構造の形成および機能を発現する上で配位結合が主要な役割を演ずる空間を「配位空間」と捉え、ナノサイズの空間（ナノ空間）を分子レベルで精密制御する新しい化学が出現してきた¹⁾。ナノサイズの空間を提供する物質、たとえば活性炭やゼオライト、カーボンナノチューブなどはナノサイズの特異な微小空間の効果によって機能を発現する事から、基礎科学的、応用的両側面から注目を集めている。これら従来の多孔性材料（ゼオライトなど、活性炭など）に加えて、多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer (PCP))が注目されている。PCPは、年間2000以上に及ぶ報文が発表され、爆発的な広がりをもって著しい発展を遂げつつある²⁾。

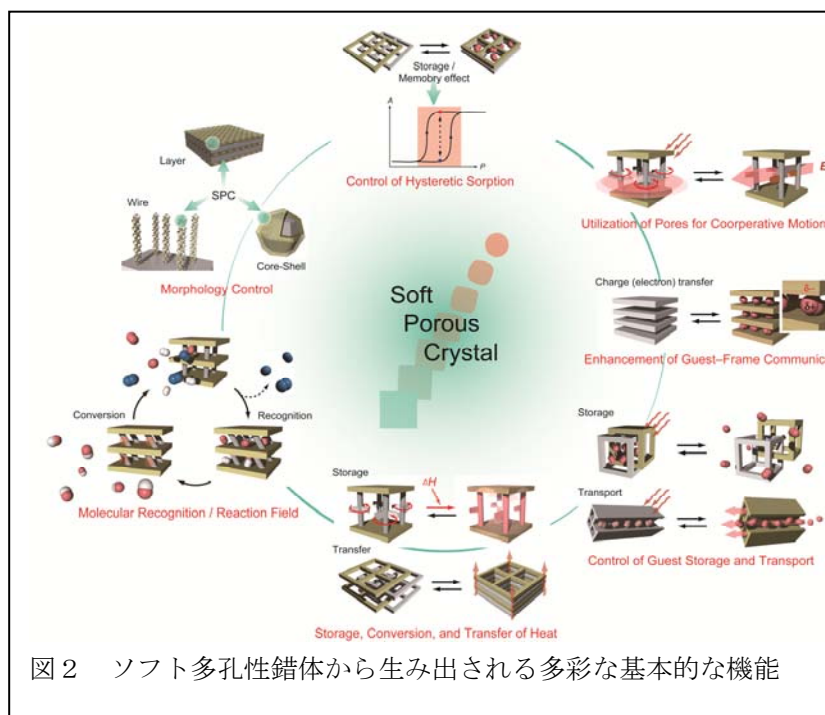
2. ナノサイズの空間物質の重要性が益々増してきているにもかかわらず、その細孔を分子レベルで精密合成する技術はこれまで充分ではなかった。この分子組み上げで非常に有用な手法が、「自己集合」、を活用する化学的合成である。我々は、特にこの化学を進める鍵は「配位結合」にあると考える。配位結合は、共有結合ほど強くはなく、水素結合ほどは弱くはない結合である。構成分子と金属イオンは、この結合を利用してマイルドな条件下で自動的に、多様な構造体に組み上がることができる。本講演では、分子を用いて精密に設計し、随意に組み上げられた「ソフトな空間」を用いて、「未知の分子凝集、分子ストレス、分子活性化の諸現象を発見し、ナノサイズの空間における分子間相互作用、分子－表面の相互作用の法則を解明して、配位空間が展開する新しい化学」を提案し、その将来を述べる。

図1はビルディングブロックを用いて主要な空間モチーフを組み上げる道筋を示した。金属イオン（コネクター）と多座配位子（リンカー）の溶液を混合することで、無限骨格を持つ配位高分子結晶が合成できる。このビルディングブロックの構造を制御することで、数個から数十個の金属イオンと配位子が構築する空間

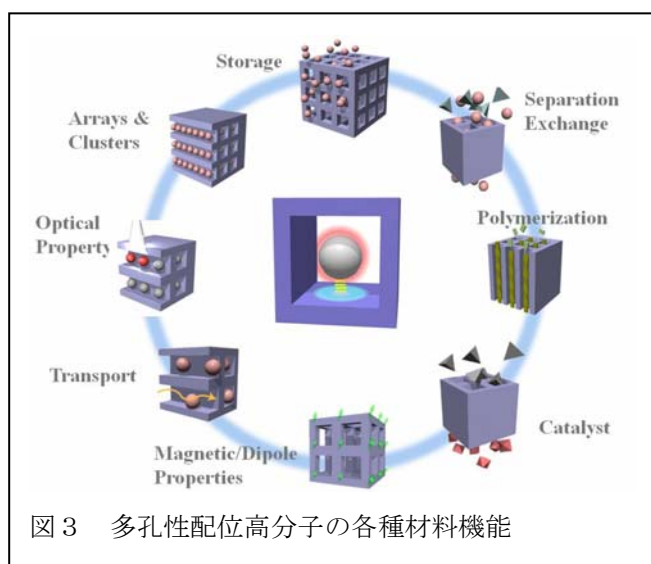
も実現可能である。この合成技術に加えてナノ空間を、「ポテンシャル傾斜と配置」や「エネルギーの蓄積やフロー」の視点から構築することで、電荷輸送、プロトン輸送などの化学的、物理的に重要な機能を自在に創成することが可能となる。また空間に取り込まれる分子集団の量子効果に基づく物性が見いだされうる。

「配位空間の化学」は全く新しい視点の「空間のナノサイエンス・テクノロジー」であり、これから創出される配位空間物質は、実際、環境、エネルギー、バイオ課題にかかわる気体分子（ H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , NO_x , SO_x などを自在に捕獲、貯蔵、変換、ひいては材料化する基盤技術の創成が期待される³⁻⁵⁾。





とらえることが可能となる。PCP は、このような対象分子に会わせてとらえる構造の柔らかさを有し、且つゲスト分子との相互作用を制御できる物質群である。これをソフトな多孔性結晶 (Soft Porous Crystal, SPC) と名付けた⁶⁾。図2にはこの材料が生み出す新しい機能についてまとめた。SPC は従来にない選択吸着、分離能を実現することができる ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2$ ⁴⁾、排ガスから CO_2 , NO/O_2 ⁷⁾等)。この SPC はまた、結晶サイズや形状の制御も自在にできるため多様な応用も期待されている⁸⁾。



多孔性金属錯体の細孔には新しい科学が非常に多く存在する、“ナノ空間場”であり、小分子のみならず高分子の関わる物性⁹⁾、光応答および光制御¹⁰⁻¹²⁾、イオン輸送、伝導¹³⁾など多様な機能を生み出している。

1) S.Kitagawa and R.Matsuda, *Coord.Chem.Reviews*, **2007**, 251, 1 (Special Issue of Coordination Space).

2) S.Kitagawa, *et.al.*, *Angew.Chem.Int.Ed.(Review)*, **2004**, 43, 2334.

3) R.Kitaura, *et.al.*, *Science*, **2002**, 298, 2358.

4) R.Matsuda, *et.al.*, *Nature*, **2005**, 436, 238. 5)

S.Kitagawa, *Nature*, **441**, 584 (2006). 6) S.Horike

et.al., *Nature Chem. (Review)*, **2009**, 1, 695. 7) S.Shimomura, *et.al.*, *Nature Chem.* **2010**, 2, 633. 8) D.Tanaka,

et.al., *Nature Chem.* **2010**, 2, 410-416. 9) T.Uemura, *et.al.*, *Nature Commun.* **2010**, 1, 83. 10) H. Sato, *et.al.*, *Nature*

Mater. **2010**, 9, 661-666. 11) Y.Takashima, *et.al.*, *Nature Commun.* 2011, 168, 1-8. 12) N.Yanai *et.al.*, *Nature Mater.*

in press. 13) S. Bureekaew, *et.al.*, *Nature Mater.*, **2009**, 8, 831.

バインダーレスゼオライト成形体の創成とエタノールアミン製造への応用

(日本触媒) ○常木英昭

1.はじめに エタノールアミン類(EAs)を工業的に生産する方法として、酸化エチレン(EO)とアンモニア水とを反応させる方法が主に行われている。アンモニア水法では溶媒の水あるいは生成したEAs自身が触媒となるので他に触媒は必要としないが逐次反応の制御はできないためジエタノールアミン(DEA)を選択的に製造することは困難である。アンモニア原料として液体アンモニアを用いる場合、無触媒ではアンモニアとEOの反応速度は極めて小さく触媒が必要である。日本触媒は高活性かつDEAの選択性が高い触媒として希土類元素修飾ペンタシル型ゼオライトを見出した¹⁾。通常のゼオライト成形体製造に用いられるバインダーが製品品質に悪影響を与えるため、これを用いないバインダーレスゼオライト成形体の製造法²⁾を開発した。また耐熱性がありDEA選択率が高いという特性を有効に利用してEAsの生産比率の変更に対応できる柔軟なプロセスを構築し、更にゼオライト触媒の劣化を克服する再生法³⁾も確立して2003年商業運転に成功した。

2.形状選択性の発現 逐次反応の中間生成物であるDEAを選択的に製造するためには最終生成物のトリエタノールアミン(TEA)の生成を抑制する必要がある。そのアイデアとして、分子の大きさ(最小分子径)がMEA,DEAで0.47 nm, TEAで1 nmと異なるのでゼオライトなどのマイクロ孔反応場を利用することが考えられる。Figure 1にEAsとZSM-5の細孔模型を示した。図から明らかのように細長いMEA, DEAは細孔内に入りそうだが分岐しているTEAは入れないと予想される。

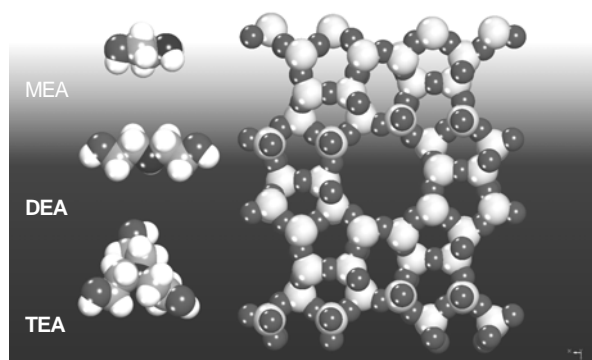


Fig.1 ZSM-5 frame work structure and molecular structure of ethanolamines

この予想を検証するために各種ゼオライトを用いて、水溶液中からのMEA,TEAの飽和吸着量を測定し、

ゼオライトの細孔の分子識別力を検討した。分子レベルの細孔を持たないイオン交換樹脂ではMEAとTEAの飽和吸着量はほとんど同じでイオン交換当量に相当している。各種ゼオライトでMEAとTEAの飽和吸着量の比を見てみると、モルデナイトやL型で1より若干大きい程度に対し、ZSM-5は6以上とはっきりとした飽和吸着量の差があり、分子の大きさの違いが識別されている。しかしZSM-5の触媒性能を評価すると活性が低く、選択性の指標となる反応速度定数比 γ (=DEA生成速度定数/TEA生成速度定数)が1.2とDEA選択性が現れていない。これは活性が低いと選択性のない自己触媒反応に本来の形状選択性が隠れてしまったと考えられる。希土類元素でイオン交換することによって活性が向上することは別に見出しており、これをZSM-5に適用したところ活性が大幅に向上し、 $\gamma=3.6$ とDEA選択性も発現した。固相でのイオン交換を用いてイオン交換率を0.36まで上げると初期の γ は50以上と極めて高い選択性が発現した。

3.バインダーレスゼオライト成形体 ゼオライト粉体は可塑性が無く、単独で成形体を得るのは困難である。通常はバインダーとして30mass%程度のアルミナを使用して強度の高い成形体を得ている。本反応にアルミナバインダーで成形した触媒を用いると、バインダー上でEAsの水酸基が更にEOに付加した副反応が起き製品品質上好ましくないためバインダーを用いない成形体が求められた。また、高圧液相反応であるため触媒粒径が大きくなると拡散の影響がでてしまう。そのため触媒粒径は1 mm程度以下の必要があり通常の押出成形では製造困難である。ゼオライトの固相合成については松方ら⁴⁾や水上ら⁵⁾によって報告されている。我々は、あらかじめ成形したシリカ担体にAl, アルカリ, Structure Directing Agent (SDA)溶液を担持し乾燥後、オートクレーブ中で高温・高圧の水蒸気と接触させることで結晶化させる方法を開発して実用に耐える強度の小粒径球状バインダーレスゼオライト成形体を得ることに成功した。あらかじめ種々の形のシリカ成形体を用意すればこの形を保ったまま結晶化して全体がゼオライトになる。Figure 2にはこのゼオライト成形体のXRDパターンをFigure 3には²⁷Al, ²⁹Si固体NMRスペクトルを示した。XRDから結晶性が良いこと、NMRから格子外Alもほとんど無いことが分かる。

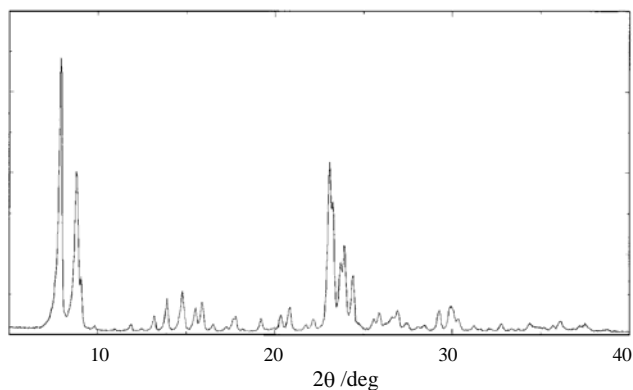


Fig.2 XRD pattern of NSC zeolite (ZSM-5)

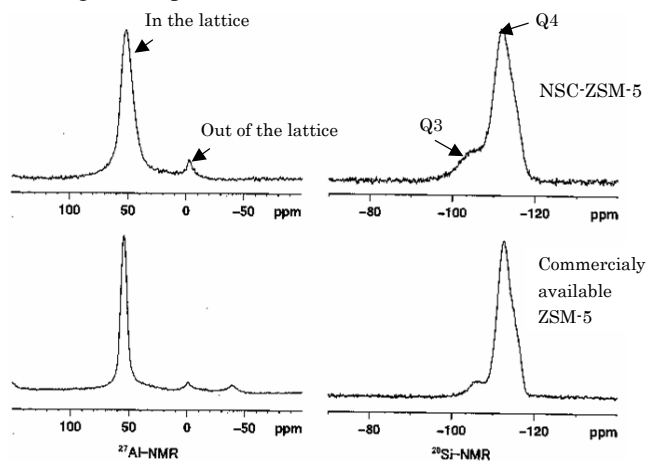


Fig.3 ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR spectra of NSC zeolite (ZSM-5)

結晶化後の SEM 写真からはサブミクロンの微結晶になっており結晶性もよいことが分かった。この方法で種々の SDA を用いれば Table 1 に示すように異なった結晶系のゼオライトを得ることができる。本法はスケールアップも比較的容易で、数トンオーダーの触媒の工業化も達成した。

Table 1 Various precursors and crystallization products

SDA	Si/SDA molar ratio	Si/Al atomic ratio	condition	Product
NPr_4OH	30	-	453 K, 8 h	Silicate-1
NPr_4OH	20	16	453 K, 8 h	ZSM-5
NBu_4OH	10	24	443 K, 32 h	ZSM-11
MeNEt_3OH	10	36	453 K, 48 h	ZSM-12
NEt_4OH	5	30	443 K, 20 h	β
NMe_4OH	5	-	443 K, 144 h	NU-1

4.触媒の劣化と再生 反応器内の温度分布を詳細に調べると入口部から活性が低下していることが伺える。これはゼオライト触媒の宿命としての細孔閉塞による活性低下であろう。活性の低下に伴い選択性

が低下するのは、活性が低下した触媒層の部分では選択性のない無触媒反応が起きているためと考えられる。ゼオライトを用いたプロセスの実用化には触媒の活性劣化を回復させる再生法の開発がきわめて重要なポイントである。断熱反応器を用いるため、触媒の劣化がない初期は触媒層入口で反応が終了し、触媒層温度がごく入口で上昇する。反応時間の経過と共に入口部から触媒が劣化していき、その部分の反応速度が低下するため触媒層の温度が上がりにくくなり全体的に温度分布が触媒層の後半へずれていく。ある一定時間以上になると EO 転化率や DEA 選択率を維持できなくなるので触媒を再生する必要がある。幸いなことに反応温度が比較的低いことから、細孔が閉塞してもいわゆるコーキングまでには至らず、高温での燃焼分解といった手段に依らずとも再生が可能である。細孔内を閉塞している物質は、反応温度よりある程度温度を上げてやれば徐々に拡散して細孔外に出てくる。出てきた物質を何らかの媒体で取り除いてやれば、性能は回復する。媒体の選定が重要であり窒素などの不活性ガスを流通させても高温ではコーキングが起こってしまい再生できない。液体やそれに準ずる媒体が好ましいが、プロセス的には余分な物質を系内に持ち込むことは好ましくない。系内にすでに存在する物質のなかで安定な NH_3 を用いる再生法を検討した。反応温度より高い温度となると、 NH_3 は気体となるが、反応圧と同程度に加圧すれば高密度となり、液体で洗浄するように閉塞物質を取り除くことが可能であった。

5.おわりに ゼオライト触媒の形状選択性そのものはよく知られた概念であるが、本触媒系ではそれを有効に利用することができた。さらに企業化に至るには、バインダーレスゼオライト成形体製法などのブレークスルーが必要であった。ゼオライト触媒を実用化するには多く障壁があるが、それらを乗り越えて化成品製造に使われるようになることを期待している。

1)特許 3154984(2001), Tsuneki et al., *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **80**, (2007), 1075–1090.

2)奥智治, 常木英昭; 第 86 回触媒討論会予稿集 4E19(2000), 特許 3442348(2003)

3)特開 2001-314771(2001)

4)Matsukata et al., *Microporous Mater.*, **7**, 109 (1996)

5)Mizukami et al., *Chem.Lett.* **25**, 403 (1996)

*常木英昭, e-mail:hideaki_tsuneki@shokubai.co.jp, Fax : 06-6317-2992, つねきひであき