

## 水が炭化水素ガスを見分けることを発見

～ガス分離の省エネルギー化に期待～

### ポイント

- ・水分子が共存してもプロピレン／プロパン混合ガスからプロピレンを選択的に分離することに成功。
- ・水分子が新たなプロピレン認識部位として働くことを実験と計算科学により解明。
- ・化成品原料として有用な炭化水素ガス“アルケン”分離の省エネルギー化に貢献。

### 概要

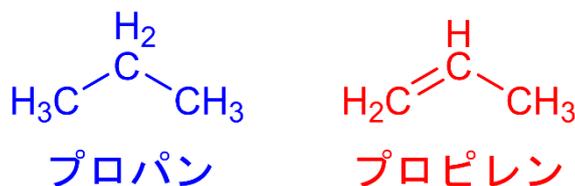
北海道大学大学院地球環境科学研究院の野呂真一郎教授，同電子科学研究所の中村貴義教授，同創成研究機構化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD）の土方 優特任准教授，同触媒科学研究所の清水研一教授，ミュンヘン工科大学化学学科のローランド・フィッシャー教授らの研究グループは，水分子が共存しても炭化水素ガスを分離できることを明らかにしました。

プロピレンやエチレンなど分子内に二重結合をもつ炭化水素ガス（アルケン）は，我々の身の回りで使われているプラスチックや化学繊維など様々な化成品の原料として重要です。このアルケンガスを精製するためには，一緒に含まれているプロパンやエタンなどの性質のよく似た別の炭化水素ガス（アルカン）から分離する必要があります。現状は多くのエネルギーが必要でコストがかかる蒸留法<sup>\*1</sup>により精製されており，多孔性材料を用いた分離法が近年省エネ型分離法として注目されてきました。一方で，通常の大気のように水蒸気が存在すると多孔性材料の分離性能が悪くなると言われてきましたが，それを確認した例はこれまでありませんでした。

本研究では，プロピレンを選択的に分離できる多孔性材料に水を含ませた状態で実験を行い，水が存在していてもプロピレン分離性能がほぼ維持されることを世界で初めて実証しました。また，水分子自体が新たなプロピレン認識部位として働いていることを理論計算によって示しました。本研究成果は，コストがかかる水の分離プロセスを必要としない新たな省エネ型炭化水素ガス分離法としての応用展開が期待されます。

なお，本研究成果は，2020年1月27日（月）公開のACS Applied Materials & Interfaces 誌にオンライン掲載されました。

また，本研究は，文部科学省科学研究費補助金「基盤研究B」（17H03026），「二国間交流事業（ドイツ(DAAD)との共同研究）」，「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」による支援を受けて行われました。



プロパンとプロピレンの構造。プロピレンは二重結合をもつ。

## 【背景】

現在我々は分離プロセスで莫大なエネルギーを消費しており、現状の分離プロセスの高効率化は緊急の課題です。プラスチックや化学繊維など多くの化成品は我々の生活に欠かせないものであり、プロピレンやエチレンなど分子内に二重結合をもつアルケンガスはそれら原料の一つとして重要な分子です (p1.図)。これらを高効率に精製するための方法として多孔性材料を用いた分離法が近年注目されています。中でも、多孔性金属錯体\*2と呼ばれる材料は構造中に含まれる金属イオンとアルケンガスとの相互作用を利用することにより高選択的にアルケン/アルカン混合ガスからアルケンガスを分離することができます。一方で、実際の混合ガス中には水が少なからず存在しており、水分子がアルケンガスに代わって金属イオンと結合することにより分離性能が低下すると言われてきましたが、それを確認した例はありませんでした。

## 【研究手法・研究成果】

本研究では、プロピレンを選択的に分離できる多孔性金属錯体にあらかじめ水分子を導入し、プロピレン/プロパン混合ガスを用いた分離実験を行いました。その結果、水分子が共存してもプロピレン分離性能がほぼ維持されることがわかりました (図 1)。さらに、実験科学のみならず計算科学を用いることにより金属イオンに結合した水分子が金属イオンに代わる新たなプロピレン認識部位として働いていることを明らかにしました (図 2)。

## 【今後への期待】

多孔性材料を用いた分離法は現行の蒸留法に取って代わる新規分離法として期待が持たれています。本研究成果を元にコストがかかる水の分離プロセスを省くことができれば実用化へ向けた検討がより加速されることが期待されます。

## 論文情報

論文名	Coordinated Water as New Binding Sites for the Separation of Light Hydrocarbons in Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites (金属配位サイトをもった多孔性金属錯体における軽質炭化水素分離の新しい結合サイトとしての配位水分子)
著者名	Pia Vervoorts <sup>1,2</sup> , Andreas Schneemann <sup>2</sup> , Inke Hante <sup>2</sup> , Jenny Pirillo <sup>3</sup> , 土方 優 <sup>3</sup> , 鳥屋尾 隆 <sup>4,5</sup> , 今 健一 <sup>4</sup> , 清水研一 <sup>4,5</sup> , 中村貴義 <sup>6</sup> , 野呂真一郎 <sup>7</sup> , Roland A. Fischer <sup>1</sup> ( <sup>1</sup> ミュンヘン工科大学化学科, <sup>2</sup> ルール大学ポーフム化学・生物化学科, <sup>3</sup> 北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD), <sup>4</sup> 北海道大学触媒科学研究所, <sup>5</sup> 京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点, <sup>6</sup> 北海道大学電子科学研究所, <sup>7</sup> 北海道大学大学院地球環境科学研究院)
雑誌名	ACS Applied Materials & Interfaces
DOI	10.1021/acsami.9b21261
公表日	2020年1月27日(月)(オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学大学院地球環境科学研究院 教授 野呂真一郎 (のろしんいちろう)

T E L 011-706-2272 F A X 011-706-2272 メール noro@ees.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/noro/index.html>

## 配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

## 【参考図】

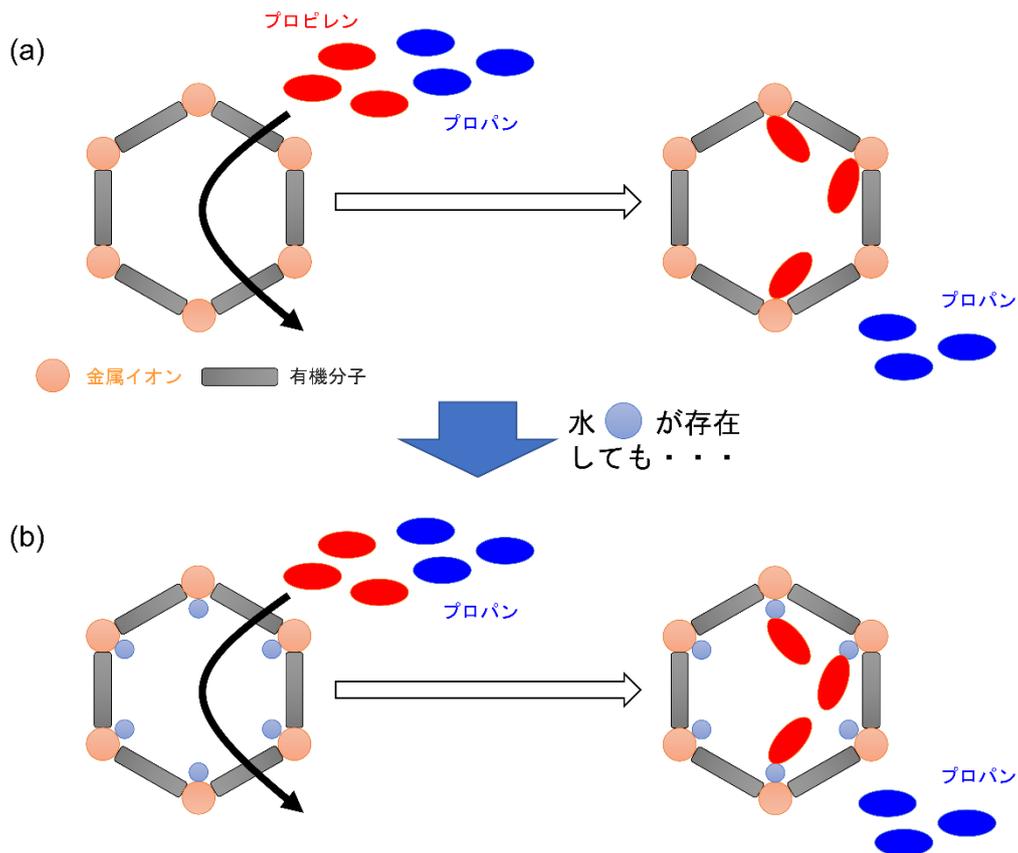


図 1. 水がない状態 (a) とある状態 (b) での多孔性金属錯体のプロピレン/プロパン分離の模式図。水がない状態では、金属イオンとプロピレンが結合することによってプロピレンを分離。一方、水がある状態では、水が金属イオンと結合するが、結合した水が新たなプロピレン認識部位として働くことによりプロピレンを分離。

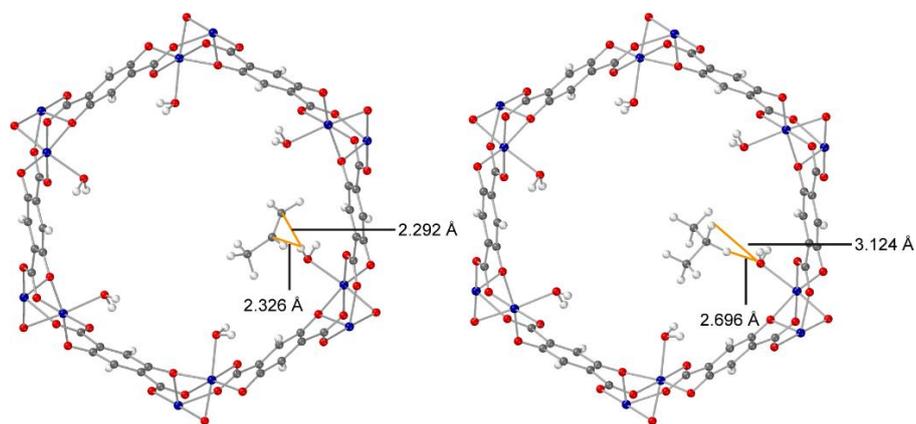


図 2. 計算科学で明らかにした水とプロピレン及び水とプロパンとの相互作用の様子。水ープロピレン間距離（左）が水ープロパン間距離（右）よりも短く、水とプロピレンの結合が相対的に強い。

### 【用語解説】

- \*1 蒸留法 … 沸点の違いを利用してガスを分離する方法のこと。
- \*2 多孔性金属錯体 … 金属イオンと有機分子から構成される多孔性物質のこと。