

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-504469

(P2017-504469A)

(43) 公表日 平成29年2月9日(2017.2.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 71/76 (2006.01)	BO1D 71/76	4D006
BO1D 53/22 (2006.01)	BO1D 53/22	
BO1D 69/12 (2006.01)	BO1D 69/12	
BO1D 69/10 (2006.01)	BO1D 69/10	
BO1D 71/02 (2006.01)	BO1D 71/02	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2016-534983 (P2016-534983)
 (86) (22) 出願日 平成26年11月26日 (2014.11.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年7月13日 (2016.7.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/067678
 (87) 国際公開番号 W02015/081237
 (87) 国際公開日 平成27年6月4日 (2015.6.4)
 (31) 優先権主張番号 61/910, 152
 (32) 優先日 平成25年11月29日 (2013.11.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 514285966
 キング アブドラ ユニバーシティ オブ
 サイエンス アンド テクノロジー
 サウジアラビア王国 23955-690
 O スワル キング アブドラ ユニバー
 シティ オブ サイエンス アンド テク
 ノロジー 4700
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一
 (74) 代理人 100148596
 弁理士 山口 和弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゼオライト様有機金属骨格膜

(57) 【要約】

有機金属骨格膜は、気体分離用途に用いることができる。

【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゼオライト様有機金属骨格を含む薄膜であって、 H_2 よりも CO_2 に対して選択性を有する薄膜。

【請求項 2】

アニオン性である、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 3】

ゼオライト様トポロジを有する、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 4】

支持体上にある、請求項 1 に記載の薄膜。

10

【請求項 5】

前記支持体が多孔質セラミック基材である、請求項 4 に記載の薄膜。

【請求項 6】

パーミアンスが他の気体よりも CO_2 に対して高い、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 7】

パーミアンスが CH_4 よりも CO_2 に対して高い、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 8】

CO_2 に対し、 CH_4 の少なくとも 3 倍の分離係数を有する、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 9】

パーミアンスが H_2 よりも CO_2 に対して高い、請求項 1 に記載の薄膜。

20

【請求項 10】

CO_2 に対し、 H_2 の少なくとも 4 倍の選択性を有する、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 11】

パーミアンスが N_2 よりも CO_2 に対して高い、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 12】

CO_2 に対し、 N_2 の少なくとも 6 倍の分離係数を有する、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 13】

パーミアンスが O_2 よりも CO_2 に対して高い、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 14】

CO_2 に対し、 O_2 の少なくとも 4 倍の分離係数を有する、請求項 1 に記載の薄膜。

30

【請求項 15】

厚みが $20 \sim 100 \mu m$ の間である、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 16】

高い結晶化度を有する、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 17】

前記ゼオライト様有機金属骨格がリンカー及び金属を含む、請求項 1 に記載の薄膜。

【請求項 18】

前記金属が遷移金属、13族金属又はランタノイド金属を含む、請求項 17 に記載の薄膜。

40

【請求項 19】

前記リンカーがヘテロ芳香族基を含む、請求項 17 に記載の薄膜。

【請求項 20】

ゼオライト様有機金属骨格膜を調製する方法であって、基材をカルボン酸、イミダゾール又はピリミジン、金属塩、及び硝酸の溶液混合物と接触させてゼオライト様有機金属骨格膜を形成させるステップを含む方法。

【請求項 21】

前記ゼオライト様有機金属骨格膜がアニオン性である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記ゼオライト様有機金属骨格膜がソーダライトトポロジを有する、請求項 20 に記載の方法。

50

- 【請求項 23】
前記ゼオライト様有機金属骨格膜が H_2 よりも CO_2 に対して選択性を有する、請求項 20 に記載の方法。
- 【請求項 24】
前記基材を活性化するステップをさらに含む、請求項 20 に記載の方法。
- 【請求項 25】
前記基材と接触させながら、試薬を加熱するステップをさらに含む、請求項 20 に記載の方法。
- 【請求項 26】
前記基材を、試薬と接触させた後でアセトニトリルと接触させるステップをさらに含む、請求項 20 に記載の方法。 10
- 【請求項 27】
アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンとのカチオン交換によって前記ゼオライト様有機金属骨格膜を改質するステップをさらに含む、請求項 20 に記載の方法。
- 【請求項 28】
前記ゼオライト様有機金属骨格がリンカー及び金属を含む、請求項 20 に記載の方法。
- 【請求項 29】
前記金属が遷移金属、13族金属又はランタナイド金属を含む、請求項 20 に記載の方法。
- 【請求項 30】
気体を分離する方法であって、ゼオライト様有機金属骨格を含む薄膜に気体の混合物を通過させるステップを含み、前記薄膜が H_2 よりも CO_2 に対して選択性を有する、方法。 20
- 【請求項 31】
前記薄膜がアニオン性である、請求項 30 に記載の方法。
- 【請求項 32】
前記薄膜がゼオライト様構造を有する、請求項 30 に記載の方法。
- 【請求項 33】
前記薄膜が支持体上にある、請求項 30 に記載の方法。
- 【請求項 34】
前記支持体が多孔質セラミック基材である、請求項 33 に記載の方法。 30
- 【請求項 35】
前記薄膜のパーミアンスが他の気体よりも CO_2 に対して高い、請求項 30 に記載の方法。
- 【請求項 36】
前記薄膜のパーミアンスが CH_4 よりも CO_2 に対して高い、請求項 30 に記載の方法。
- 【請求項 37】
前記薄膜が CO_2 に対し、 CH_4 の少なくとも 3 倍の分離係数を有する、請求項 30 に記載の方法。 40
- 【請求項 38】
前記薄膜のパーミアンスが H_2 よりも CO_2 に対して高い、請求項 30 に記載の方法。
- 【請求項 39】
前記薄膜が CO_2 に対し、 H_2 の少なくとも 4 倍の選択性を有する、請求項 30 に記載の方法。
- 【請求項 40】
前記薄膜のパーミアンスが N_2 よりも CO_2 に対して高い、請求項 30 に記載の方法。
- 【請求項 41】
前記薄膜が CO_2 に対し、 N_2 の少なくとも 6 倍の分離係数を有する、請求項 30 に記載の方法。 50

【請求項 4 2】

前記薄膜のパーミアンスが O_2 よりも CO_2 に対して高い、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記薄膜が CO_2 に対し、 O_2 の少なくとも 4 倍の分離係数を有する、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記 Z M O F のカチオンを交換して改質 Z M O F を形成するステップをさらに含む、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記膜が炭化水素を大きさ又は形状によって分離する、請求項 2 0 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

優先権主張

本出願は、参照により全体が組み込まれる、2013年11月29日出願の米国特許仮出願第 61 / 910152 号の優先権を主張する。

【0002】

技術分野

本発明は、有機金属骨格材料を特徴とする。

【0003】

背景

有機金属骨格材料は、種々の材料特性を有するように構築することができる。

20

【0004】

概要

1 つの態様において、薄膜はゼオライト様有機金属骨格を含むことができ、薄膜は H_2 よりも CO_2 に対して選択性を有する。薄膜はアニオン性であり得る。薄膜はゼオライト様構造、たとえばソーダライトトポロジーを有する構造を有し得る。薄膜は支持体上においてよく、上記支持体は多孔質セラミック基材、たとえば多孔質アルミナ基材であり得る。

【0005】

別の態様において、気体を分離する方法は、ゼオライト様有機金属骨格を含む薄膜に気体の混合物を通過させるステップを含むことができ、上記薄膜は H_2 よりも CO_2 に対して選択性を有する。

30

【0006】

ある実施形態において、薄膜のパーミアンスは他の気体よりも CO_2 に対して高い可能性がある。薄膜のパーミアンスは CH_4 よりも CO_2 に対して高い可能性がある。薄膜の分離係数は CO_2 に対しては CH_4 の少なくとも 3 倍であり得る。薄膜のパーミアンスは H_2 よりも CO_2 に対して高い可能性がある。薄膜の選択性は CO_2 に対しては H_2 の少なくとも 4 倍であり得る。薄膜のパーミアンスは N_2 よりも CO_2 に対して高い可能性がある。薄膜の分離係数は CO_2 に対しては N_2 の少なくとも 6 倍であり得る。薄膜のパーミアンスは O_2 よりも CO_2 に対して高い可能性がある。薄膜の分離係数は CO_2 に対しては O_2 の少なくとも 4 倍であり得る。

40

【0007】

ある実施形態において、薄膜の厚みは 20 ~ 100 μm の間であってよい。薄膜は高い結晶化度を有し得る。ゼオライト様有機金属骨格はリンカー及び金属を含み得る。金属としては、遷移金属、13 族金属又はランタナイド金属、たとえばインジウム、イットリウム、若しくはカドミウム、又はそれらの組み合わせ等の金属が挙げられる。リンカーとしては窒素含有ヘテロ芳香族基等のヘテロ芳香族基、たとえばイミダゾール又はピリミジン部分が挙げられる。

【0008】

50

別の態様において、ゼオライト様有機金属骨格膜を調製する方法は、基材をカルボン酸、イミダゾール、金属塩、及び硝酸の溶液混合物と接触させてゼオライト様有機金属骨格膜を形成させるステップを含み得る。上記方法は、ZMOFのカチオンを交換して改質ZMOFを形成するステップを含み得る。

【0009】

ある実施形態において、ゼオライト様有機金属骨格膜はアニオン性であり得る。ゼオライト様有機金属骨格膜はソーダライトトポロジーを有し得る。ゼオライト様有機金属骨格膜は H_2 、 N_2 、 O_2 、又は CH_4 よりも CO_2 に対して選択性を有し得る。ある実施形態において、膜は炭化水素を大きさ又は形状によって分離することができる。

【0010】

ある実施形態において、上記方法は基材を活性化するステップを含み得る。上記方法は、基材と接触させながら試薬を加熱するステップを含み得る。上記方法は基材を試薬と接触させた後でアセトニトリルと接触させるステップを含み得る。上記方法は、たとえば Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、又は Mg^{2+} 等のアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンとのカチオン交換によってゼオライト様有機金属骨格膜を改質するステップを含み得る。

【0011】

ある実施形態において、ゼオライト様有機金属骨格はリンカー及び金属を含み得る。金属としては、遷移金属、13族金属、たとえばインジウム、イットリウム、若しくはカドミウム、又はそれらの組み合わせが挙げられる。

【0012】

その他の態様、実施形態、及び特徴は、以下の説明、図面、及び特許請求の範囲から明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】六員ウィンドウに沿ったsod-ZMOFの結晶構造を示す図である。炭素（灰色）、インジウム（緑色）、窒素（青色）及び酸素（赤色）。明確にするため、水素は除いた。

【図2】計算したsod-ZMOF（赤色）及びsod-ZMOF膜（黒色）のXRDパターンを示す図である。

【図3】Rubotherm重量密度測定装置の概略図である。

【図4】定容可変圧ガスクロマトグラフィー装置の概略図である。

【図5】可変圧連続透過組成分析手法の概略図である。

【図6】87Kにおけるsod-ZMOF結晶のアルゴン吸着等温線を示すグラフである。

【図7】アルミナ基材上に支持されたsod-ZMOF膜のSEM画像（上面視（A）及び断面（B））を示す図である。

【図8】典型的なタイムラグ実験の実施例を示すグラフである。

【図9A】 CO_2 、 N_2 、 H_2 及び C_2H_6 ガスのタイムラグ挙動を示す、308Kにおける代表的な単一気体透過グラフである。

【図9B】sod-ZMOF膜上、308KにおけるHe、 H_2 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 C_2H_4 及び C_2H_6 の単一気体透過性とLennard-Jones直径を示す図である。

【図10】供給圧3.4bar、308KにおいてVP-連続透過組成分析手法を用いて試験した CO_2/CH_4 ：50/50混合物の透過を示すグラフである。

【図11】供給圧3.4bar、308KにおいてVP-連続透過組成分析手法を用いて試験した CO_2/N_2 ：10/90混合物の透過を示す図である。

【図12】供給圧3.4bar、308KにおいてVP-連続透過組成分析手法を用いて試験した CO_2/H_2 ：30/70混合物の透過を示す図である。

【図13】供給圧3.4bar、268KにおいてVP-連続透過組成分析手法を用いて試験した CO_2/H_2 ：30/70混合物の透過を示す図である。

10

20

30

40

50

【図14】供給圧3.4 bar、353 KにおいてVP-連続透過組成分析手法を用いて試験したCO₂/H₂:30/70混合物の透過を示す図である。

【図15】sod-ZMOFについてのCO₂の収着データを示すグラフである。(a)完全に可逆的な、温度を変化させたCO₂等温線、(b)対応する等温線から計算したCO₂のQ_{st}。

【図16A】298 Kにおけるsod-ZMOFへのCO₂、N₂、O₂、CH₄及びH₂の吸着を示すグラフである。

【図16B】CO₂/N₂:10/90、CO₂/O₂:5/95、CO₂/CH₄:5/95、CO₂/H₂:30/70混合物の吸着選択性(下)のIAST予測を示すグラフである。

【図17A】拡散係数(D)とLennard-Jones直径を示すグラフである。

【図17B】溶解性係数(S)(収着データから)と2 barにおけるCV/VP手法で決定された標準沸点を示すグラフである。

【0014】

詳細な説明

H₂、CH₄及びO₂等の種々の汎用品からのCO₂の除去のためのCO₂選択膜の開発は、精油所、天然ガス生産サイト、並びに発電所におけるCO₂除去用途において増大する需要を満たすために重要である。これまでのところ、報告された有機金属骨格膜は、特にH₂との混合物においてCO₂の透過選択性が低い。

【0015】

純粋相のソーダライトポロジエーを有する、欠陥のないゼオライト様有機金属骨格(ZMOF)薄膜は、多孔質であってよいアルミナ基板上のソルボサーマルインサイチュ結晶化法によって作製することができる。クラック/欠陥がないことは、気体についての定容/可変圧透過試験の間のタイムラグの観察によって確認することができる。このZMOF膜のもう1つの重要な特徴は、そのカチオン交換特性にあり、これにより気体の吸着特性及び拡散特性を、したがって工業的に関係のある種々の気体のパーミアンス及び透過選択性の考え得る調節を、様々な方法で変化させることができる。骨格外のカチオンの物理化学的特性、性質(有機又は無機)及び位置に応じて、ZMOF膜は、これだけに限らないが、CO₂の捕捉、オレフィンとパラフィン、軽質炭化水素の分離、n-パラフィンとイソパラフィン、環状パラフィンと芳香族等の、種々の分離用途を目標として用いることができる。sod-ZMOFの特性は、種々の寸法及び機能性を有する種々の有機リンカーの置換によって調節することができる。

【0016】

純粋の供給気体及び混合された供給気体の両方について、ZMOF膜は、H₂、N₂及びCH₄等の関連する工業用気体よりも二酸化炭素に、吸着によって推進される、吸着推進選択性を示し得る。さらに、ZMOFはCO₂選択膜を用いることによって、膜の表面モジュールを低減するという課題に対処することができる。たとえば、30%のCO₂及び大量の分率(70%)のH₂を含む合成ガスを精製するためにCO₂から(大量の組成の)H₂を選択的に分離するZIF-8膜には、膜表面に関して厳しく複雑な要求がある。しかしZMOF膜は(分率が最小の)CO₂を(分率が最大の)H₂の7倍の選択性で速く透過させることができ、それによりモジュールを小型化し、技術を大幅に単純化することができる。ZMOF膜のこの高い選択性は、二酸化炭素の捕捉に適し得る。

【0017】

薄膜はゼオライト様有機金属骨格を含み、薄膜はH₂よりもCO₂に選択性を有する。ゼオライト様有機金属骨格膜を調製するため、基材をカルボン酸、イミダゾール、金属塩、及び硝酸と接触させ、ゼオライト様有機金属骨格膜を形成させることができる。

【0018】

ZMOFはトポロジエー的にゼオライトと同形の有機金属骨格の一種である。ゼオライトは全ての酸素原子を共有することによって相互に連結された四面体から構築された3D骨格構造を有し、規則的な結晶内空間及び分子寸法のチャンネルを形成している。ゼオライト

10

20

30

40

50

を定義する特徴は、その骨格が四面体を形成する4配位の原子からなっていることである。これらの四面体はその隅において相互に連結され、様々な構造を形成している。骨格構造には連結されたケージ、空間及びチャネルが含まれ、これらは十分に大きいので小分子が入り込むことができる。ゼオライト様骨格は四面体ノードに基づく構造である。

【0019】

多孔質ZMOFはMOFのユニークなサブセットであり、これらは無機ゼオライトとトポロジー的に関連している。これらのアニオン性ZMOFは、単一金属イオン系MBB手法を用いて構成される。この手法により、角度のあるダイトピックな有機リンカーによる6~8配位の単一金属イオンのヘテロキレーションに基づく、硬く方向性のある四面体構築単位(TBU)の生成が可能になる。リンカーは従来のゼオライトにおけるO2ブリッジに取って代わる働きがある一方、四面体の位置を同様の角度に維持し(平均M-L-Mは145°)、天然のゼオライトネットのトポロジーを修飾し、拡張する。ゼオライト様有機金属骨格は、たとえば米国特許第8415493号に記載されており、これは参照により全体として組み込まれる。

10

【0020】

有機金属骨格(MOF)は、特にH₂、N₂及びCH₄を含む気体からの、主として平衡及び動力学に基づく吸着技術を用いた二酸化炭素の分離において、大きな可能性を示してきた。たとえばS. Xiang, Y. He, Z. Zhang, H. Wu, W. Zhou, R. Krishna, B. Chen, Nat. Commun. 2012, 3, 954; P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, Nature 2013を参照されたい。これらのそれぞれは参照により全体として組み込まれる。MOFは、微結晶粉末材料の形態で、大量のゲスト分子を収容できる大きな空間と、比較的嵩高な分子の通過を選択的に制御できる小さな細孔ウィンドウとにより、気体の保存、気体の分離、触媒及び薬剤の送達等の多くの用途に活用されてきた。たとえばR. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fang, J. R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Q. Yuan, D. Zhao, W. J. Zhuang, H. C. Zhou, Coord. Chem. Rev. 2009, 253, 3042-3066; J. R. S. Li, Julian; Zhou, Hong Cai, Chem. Rev. 2012, 112, 869-932を参照されたい。これらのそれぞれは参照により全体として組み込まれる。

20

30

【0021】

MOFを気体の検出、分離及びスマート膜等の種々の用途に統合するニーズは増大しつつあり、過去10年間にますます注目を集めてきた。たとえばO. Shekha, J. Liu, R. A. Fischer, C. Woell, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 1081-1106; J. - R. Li, R. J. Kuppler, H. - C. Zhou, Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1477-1504; A. Be-tard, R. A. Fischer, Chem. Rev. 2012, 112, 1055-1083; M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, H. - K. Jeong, Ind. & Eng. Chem. Res. 2012, 51, 2179-2199を参照されたい。これらのそれぞれは参照により全体として組み込まれる。これは主として他の多孔質材料と比べたMOFのユニークな特性、たとえば多孔性が永続すること、細孔ウィンドウ及びケージの大きさが調節可能なことに加え、最近証明された化学的及び熱的な安定性によるものである。たとえばM. Eddaoudi, H. L. Li, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1391-1397; G. Ferey, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 191-214; S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2334-2375を参照されたい。これらのそれぞれは参照により全体として組み込まれる。今日では、膜に基づく手法等の、エネルギー消費の少ないCO₂除去のための代替手段の開発に強いニーズがあり、これは気

40

50

体分離のための新規かつ効果的な手法の1つとして考えられている。従来の分離プロセスに対するこの新規な技術の主な利点は、エネルギーコストが低いこと、設置面積が小さいこと及びモジュール設計が可能なことである。たとえばM. Freemantle, Chem. Eng. News 2005, 83, 3; T. - S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, Prog. Poly. Sci. 2007, 32, 483 - 507; W. Koros, G. Fleming, J. Memb. Sci. 1993, 83, 1 - 80を参照されたい。これらのそれぞれは参照により全体として組み込まれる。

【0022】

気体の精製及び分離のための膜としてのMOFの使用は、MOFの連続的な薄膜が作製できるかによるので、やり甲斐のある課題である。MOF膜の作製において集中的な仕事が行なわれているにも関わらず、この仕事はまだ始まったばかりであり、支持体への接着性が良好である、堅固で連続的な、欠陥のない薄膜を成長させること等の、多くの障害を克服するための大きな努力が必要である。薄膜として成長させた、又は気体分離のための混合マトリックス膜におけるフィラーとして用いられるMOFについては僅かな報告しかない。

10

【0023】

MOFのサブファミリーであるゼオライト-イミダゾレート骨格(ZIF)から作製した膜は、Knudsenメカニズム挙動の限界を超える気体透過選択性を有する良好な分離性能を示すことが報告された。たとえばY. S. Li, H. Bux, A. Feldhoff, G. L. Li, W. S. Yang, J. Caro, Adv. Mater. 2010, 22, 3322 - 3324; H. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, M. Wiebcke, Y. - S. Li, J. Caro, Chem. Mater. 2011, 23, 2262 - 2269を参照されたい。これらのそれぞれは参照により全体として組み込まれる。ZIF-7、ZIF-8及びZIF-22膜は、特に高温においてそれぞれ13.6、4.5及び8.5の H_2/CO_2 透過選択性を示した。たとえばY. Li, F. Liang, H. Bux, W. Yang, J. Caro, J. Membr. Sci. 2010, 354, 48 - 54を参照されたい。たとえばH. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, M. Wiebcke, Y. - S. Li, J. Caro, Chem. Mater. 2011, 23, 2262 - 2269; A. Huang, H. Bux, F. Steinbach, J. Caro, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 4958 - 4961を参照されたい。これらのそれぞれは参照により全体として組み込まれる。ZIF-90膜を用いて H_2/CO_2 選択性7.3のモレキュラーシーブ性能が報告され、このモレキュラーシーブ性能は、ZIF-90膜を遊離のアルデヒド基で後官能化することによって62.3倍に増大されることが報告された。たとえばA. Huang, N. Wang, C. Kong, J. Caro, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 10551 - 10555を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。

20

30

【0024】

燃焼前後の捕捉及び天然ガスの改善への応用の重要性にも関わらず、MOF膜を用いる CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 及び CO_2/H_2 気体系の分離においては、これまでのところ極めて限られた数の研究しか報告されていない。主として H_2 、 N_2 及び CH_4 を含む気体からの CO_2 の捕捉のための実用的な膜は、 CH_4 及び H_2 等の価値のある汎用気体を濃縮するために、他の気体に比べて CO_2 に対して高いパーミアンスを示す必要がある。 CO_2 に有利な分離透過選択性は、MOF膜については殆ど報告されておらず、 $[Cu_2(bza)_4(puz)]_n$ 単結晶MOF膜について報告されているのみである。たとえばS. Takamizawa, Y. Takasaki, R. Miyake, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 2862 - 2863を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。

40

【0025】

50

ゼオライト様有機金属骨格 (ZMOF) 膜は、ソーダライトトポロジー (sod-ZMOF) によって調製することができる。ZMOF は、純粹の無機ゼオライトにトポロジ的に関連する MOF のサブセットを代表し、同様の特性、即ち (i) 接近可能な巨大な空間、(ii) 化学的安定性、(iii) 特定のゲスト分子に対する相互作用を強化するために骨格外のカチオンを制御し調節することを可能にするイオン交換能、並びに (iv) 細孔径及び/又は有機官能性を容易に変化させることができる調節可能な無機及び有機の成分を示す。たとえば Y. L. Liu, V. C. Kravtsov, R. Larsen, M. Eddaoudi, Chem. Commun. 2006, 1488-1490 を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。Sod-ZMOF (In(C₅N₂O₄H₂)₂(C₃N₂H₅)) は、大きな空間並びに 4 員及び 6 員の小さなウィンドウを有する。4 員のウィンドウの直径は無視可能であり、6 員のウィンドウの直径は 4.1 である (図 1)。

10

【0026】

薄膜は、有機リンカー及び金属を含むゼオライト様有機金属骨格を含み得る。金属は、これだけに限らないが、インジウム、イットリウム、又はカドミウムを含み得る。リンカーは、これだけに限らないが、窒素含有ヘテロ芳香族、たとえばイミダゾール又はピリミジン系リンカー等のヘテロ芳香族基を含み得る。一例において、薄膜は In(C₅N₂O₄H₂)₂(C₃N₂H₅) を含み得る。

【0027】

sod-ZMOF 膜は、結晶の相互成長を促進することを主な目的とする単結晶成長のための対応する合成法に比べて改良されたソルボサーマル反応条件によって作製することができる。たとえば Y. L. Liu, V. C. Kravtsov, R. Larsen, M. Eddaoudi, Chem. Commun. 2006, 1488-1490 を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。

20

【0028】

欠陥のない薄膜 ZMOF 膜は、ソルボサーマル結晶化法を用いるソーダライトトポロジーによって調製することができる。結晶の相互成長は反応混合物中に均一な核形成を誘起することによって達成でき、膜の連続性は研究した全ての気体についての観察されたタイムラグ挙動によって、並びに O₂ 及び N₂ の競争的透過 (主として O₂ が優位) を調べることによって確認することができる。四重極 CO₂ と相互作用しやすい sod-ZMOF 膜の特定のアニオン性及び小さな細孔径 (4.1) により、この膜は CO₂ を捕捉する用途に適している。sod-ZMOF 膜は、CO₂/H₂ については 5.2 の選択性を、また CO₂/CH₄ 及び CO₂/N₂ の混合物についてはそれぞれ CO₂ に対して 4~6.4 及び 10.5 の高い選択性を示すことができる。低温 (268 K) において CO₂/H₂ の選択性が 12 に増大すること、及び高温 (373 K) において 2.5 に低下することは、H₂ との混合物における CO₂ に対する透過選択性において吸着が優勢であることを示すことができる。多結晶 MOF 膜についてのこの新たに報告された CO₂ に有利な吸着によって推進される透過挙動は、溶液拡散モデルによる拡散及び吸着挙動の解析によって裏付けられ、CO₂ の捕捉及び分離を目標とする MOF 膜の合理的な設計のための画期的な発見であり得る。sod-ZMOF は、多様な分離用途のための調節可能な MOF 薄膜の作製を目標とする好適な基盤となり得る。sod-ZMOF 結晶及び膜は、多様な原子特性及び寸法特性を有する Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 等のカチオン交換によって改質することができる。

30

40

【0029】

交換されたカチオンを、CO₂ 吸着剤としての ZMOF バルク材料について検討し、調製したままの ZMOF バルク材料と比較して改善された CO₂ 吸着性能を有していることが分かった。この発見に続いて、Li、Na 及び K カチオンで部分的に及び完全に交換された sod-ZMOF 膜について分子シミュレーション試験を行ない、CO₂-CH₄ の二元系混合物を用いた場合に、CH₄ の吸着よりも CO₂ の吸着が極めて優勢であることが結論された。これらの結果に照らすと、カチオン交換による ZMOF の吸着特性及び拡

50

散特性の変化が次にZMOF膜の特性を変化させることになる。sod-ZMOF膜を改質させるために、アルカリ金属手法によるカチオン交換を用いた。

【0030】

MOF膜は透過選択特性を調節し、CO₂親和性はカチオン交換によって調節することができる。本研究の注目すべき結果は以下の通りである。膜の連続性に対する影響は観察されなかった。これはO₂/N₂の選択性が高いこと及び単一ガス透過におけるタイムラグ挙動によって確認された。膜を無機カチオン(Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)によって交換すると、透過性の増大が観察された。有機カチオンとして4-メチルイミダゾリウムを用いた後、CO₂/H₂の単一ガス透過選択性はCO₂が優勢なままであることも観察された。さらに、無機カチオン(Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)交換膜において、混合物における選択性がCO₂優位なままであったとしても、気体混合物成分の間の競合によって選択性の逆転が得られる。他のカチオン交換膜と比較して、Na⁺交換sod-ZMOF膜は2bar及び308Kにおいて最高のCO₂/CH₄混合物の選択性である49を示した。交換カチオンを有していても、sod-ZMOFはその収着によって推進される選択性を維持し、骨格を中和する種々のカチオンによって生成される電場により、高い四重極を有する気体分子への高い親和性を保持していた。カチオン交換されたsod-ZMOF膜は、特にLi⁺及びNa⁺カチオンで交換したsod-ZMOF膜における透過性並びに2つの重要な選択性、CO₂/N₂及びCO₂/CH₄(表1)の両方を並行して増大させることによって、2つのユニークな特性を提供することができる。O₂/N₂の選択性の増大は、拡散透過における改善を示すことができる。また、もともと陰電荷を有するZMOFは、膜に対するカチオン交換の手法を研究するための優れた基盤であることができ、これにより膜の透過選択性の調節を容易にするための新規な手段を提供することができる。

【表1】

表1

気体混合物	選択性									
	Sod-親		Li-Sod		Na-Sod		K-Sod		Mg-Sod	
	実験	理想	実験	理想	実験	理想	実験	理想	実験	理想
CO ₂ /H ₂ :30/70	5.2	2.5	12.2	0.4	8.7	0.4	2.8	0.5	2.5	0.5
CO ₂ /N ₂ :10/90	10.5	9.3	6.3	13.3	13.2	12.2	10.0	5.7	9	8.2
CO ₂ /CH ₄ :50/50	6.4	4.7	10.0	10.5	49.0	28.2	19.0	6	17.0	8.6

【0031】

カチオン交換されたZMOF膜は、H₂、CH₄及びN₂を含む気体からCO₂を分離するための改良された選択性及び透過性を有していた。同様の分離性能が、CO₂/O₂混合物について期待される。さらに、嵩高い有機及び無機のカチオンを用いることによって、ZMOFは分岐パラフィンから直鎖パラフィンを、二分岐パラフィンから単分岐パラフィンを、環状パラフィンから直鎖パラフィンを、並びに環状パラフィンから単分岐及び二分岐パラフィンを分離するために調節することができる。

【実施例】

【0032】

ZMOFの調製

連続的なsod-ZMOF薄膜を作製するためには、反応条件の最適化が必須であった。クローズドで連続的なsod-ZMOF薄膜の作製のための好適な条件を得て、多孔質の/活性化されたアルミナ支持体の上にsod-ZMOF結晶を付着させ、相互成長させることができる。この相互成長は、ソルボサーマル反応のスケールアップ、超音波処理及び反応混合物全体にわたって均一な核形成を誘起するための加熱を組み合わせることによって達成できた。その後、ジメチルホルムアミド(DMF)を低沸点溶媒(アセトニトリル)に置き換え、乾燥しつつ溶媒を蒸発させる間に亀裂が生じないように、大気中、室温の条件下で乾燥した。sod-ZMOF膜の粉末X線回折(PXRD)パターン(図2)は、高い結晶化度を有する純粋相のsod-ZMOFの生成を示している。

【0033】

アルミナ基板を研磨し、硝酸アンモニウム溶液(0.5 M)中、85 °Cで2時間、活性化し、十分に洗浄し、脱イオン水に浸漬し、使用前に150 °Cで完全に乾燥した。sod-ZMOFを調製するため、4,5-イミダゾールジカルボン酸(65 mg、0.417 mmol)、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 mg、0.15 mmol)、DMF(6.0 mL)、 CH_3CN (1.5 mL)、イミダゾール(0.6 mL、DMF中1.5 M)、及び HNO_3 (0.9 mL、DMF中3.5 M)を50 mLのバイアルに加えた。透明な溶液が得られるまで混合物を約1時間超音波処理し、次いで反応溶液に基板を加えた。試料を85 °Cで12時間及び105 °Cで30時間加熱し、得られた試料を溶液から取り出し、アセトニトリルで洗浄し、乾燥し、材料から全てのDMFを除去するために溶媒を交換しながらアセトニトリルに3日間浸漬し、大気条件中で乾燥した。調製した膜を透過セルに取り付け、2本のシリコンリングで両側からシールした。全ての透過試験は定容積/可変圧操作モードで実施した。適切な活性化の後、308 K及び2 barの上流圧で、 N_2 、He、 O_2 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 及び CO_2 の透過性を測定した。

10

【0034】

粉末XRD

XRPDデータは、Panalytical X'Pert Pro回折計を用い、 Cu_K (1.540 Å)、45 kV、40 mAで、スキャン速度0.071112(°/s)、ステップサイズ0.0167113°とし、室温で記録した。FEIのデスクトップPhenomを用いて走査電子顕微鏡(SEM)画像を取得した。

20

【0035】

アルミナ基板の作製

既製の多孔質アルミナ基板(直径22 mm、厚み2 mm)は、Cobra Technologies BVより購入した。

【0036】

低圧吸着測定

低圧吸着測定は、全自動マイクロポアガスアナライザーAutosorb-1C(Quantachrome Instruments)を用い、相対圧1気圧までで実施した。 CO_2 の等比体積吸着熱(Q_{st})の決定は、258 K、273 K及び298 Kで測定した等温線を用いてClausius-Clapeyron式を適用することによって推定した。典型的な実験においては、sod-ZMOFは、合成したままの結晶をDMFで洗浄し、次いでアセトニトリルで7日間、溶媒交換することによって活性化した。次いで活性化した試料45~60 mgを6 mmの試料セルに移し、室温で46時間(ターボ分子真空ポンプを用いて)脱気し、次いで12時間で160 °Cに徐々に加熱し、室温に冷却した。

30

【0037】

高圧吸着測定

純粋な気体の吸着平衡の測定は、磁気懸垂式天秤(MSB)とバルブ、質量流量計並びに温度及び圧力センサーのネットワークとから主になるRubotherm重量・密度装置(Bochum, Germany)(図3)を用いて実施した。MSBは高精度のマイクロ天秤を試料及び測定雰囲気から分離することによって他の市販の重量測定装置の欠点を克服しており、広い圧力範囲、即ち0~20 MPaにわたって吸着測定を実施することができる。吸着温度も、77 K~423 Kの範囲内で制御することができる。典型的な吸着実験においては、吸着剤を正確に秤量し、電磁石を通して永久磁石に懸垂されたバスケットの中に設置する。次いでバスケットを収容したセルを閉じ、真空又は高圧を印加する。重量測定法によって、吸着された気体の減少量の直接測定が可能となる。式1を用いて過剰の吸着量を決定するために、浮力効果の補正が必要である。ここで $V_{\text{吸着剤}}$ 及び V_s は、それぞれ吸着剤の体積及び懸垂システムの体積を意味する。

40

【0038】

50

これらの体積は、ヘリウムは吸着されることなく材料の全ての開口した細孔に浸透するものと仮定して、ヘリウム等温線法によって決定する。気体の密度は $R e f p r o p$ 状態方程式 (EOS) データベースを用いて決定し、体積を校正したチタン製シリンダーを用いて実験的に確認する。気体雰囲気中でこの校正された体積を秤量することによって、気体の局所密度も決定する。したがって吸着容量及び気体相密度を圧力と温度の関数として同時に測定することが可能である。過剰の取り込み量が実験的に利用できる唯一の量であり、取り込みの絶対量を決定する信頼できる実験方法は存在しない。このため、本研究では過剰量のみを考慮する。

【数 1】

$$\Omega = m_{\text{過剰}} - \rho_{\text{気体}} (V_{\text{吸着剤}} + V_{SS}) \quad (1)$$

10

【0039】

圧力は、それぞれ 0.5 ~ 3.4 bar 及び 1 ~ 200 bar の範囲の 2 つの $D r u c k s$ 高圧トランスミッター、並びに 0 ~ 1 bar の範囲の 1 つの低圧トランスミッターを用いて測定する。それぞれの吸着実験に先立ち、約 100 mg ~ 300 mg の試料を 160、残圧 10^{-4} mbar で脱気する。吸着測定の間温度は、温度を調節した循環流体を用いて一定に保つ。

【0040】

純粋気体の透過測定

定容 / 可変圧装置を用いて、タイムラグ解析により、薄膜の純粋気体透過性、拡散及び吸着係数を決定した。特製のセルを用いてフィルムを取り付け、リークしないよう、両表面に Oリングを圧着してシールした。それぞれのランの前に、全ての透過気体について、オフガスによるいかなる「リーク速度」も定常状態における圧上昇速度の 1% 未満になるまで、系全体を 35、高真空で脱気する。全ての純粋気体実験は、供給圧を 2 bar として行なった。透過中の下流の圧上昇を 10 Torr の MKS Baratron トランスデューサーで監視し、定常状態を確保するため 10 回のタイムラグが経過した後で実験を停止した。純粋気体の透過性は

20

【数 2】

$$P = DS = 10^{10} \left(\frac{dp_d^{SS}}{dt} - \frac{dp_d^{LR}}{dt} \right) \frac{V_d l}{(p_{up} - p_d) ART} \quad (2)$$

30

によって与えられる。

ここで P は $B a r r e r (10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg}))$ で表わした透過係数、 dp_d / dt^{SS} は透過圧上昇の定常状態速度 (cmHg / s)、 dp_d / dt^{LR} は下流「リーク速度」 (cmHg / s)、 V_d は下流体積 (cm^3)、 l は活性層厚み (cm)、 p_{up} は上流圧 (cmHg)、 A は膜面積 (cm^2)、 R は気体定数 ($0.278 \text{ cm}^3 \text{ cmHg} / (\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ K})$)、 T は測定温度 (K) である。見掛けの拡散係数 $D (\text{cm}^2 / \text{s})$ は、 $D = l^2 / 6$ として、タイムラグ (s) から計算される。透過は溶液拡散機構によって起こると仮定して、溶解度係数 $S (\text{cm}^3 (\text{STP}) / (\text{cm}^3 \text{ cmHg}))$ は $S = P / D$ によって与えられる。

40

【0041】

混合気体の透過測定

定容 / 可変圧ガスクロマトグラフィー手法 (CV / VP)

アルミナ支持体上における ZMOF 薄膜の混合気体透過特性を、文献に記載された装置を用いて 35 で測定した。たとえば $H. C z i c h o s, T. S a i t o, L. S m i t h, S p r i n g e r \text{ handbook of materials measurement methods}, 978$ 巻, $S p r i n g e r 2006$ を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。モル比 1 : 1 の $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 供給気体混合

50

物を 4 bar の供給圧で流し、透過分圧を純粋気体ランにおけるものと比較できるようにした。ステージカット、即ち透過流量と供給流量との比を 1 % 未満に保ち、残留組成が供給混合物のそれと基本的に同一になるようにした。4 つのカラムと熱伝導度検出器を備えた Agilent 3000A Micro GC を、それぞれの気体の対についていくつかの校正混合物を用いて対象の組成範囲にわたって校正した。透過性及び透過組成が時間とともに変化しなくなれば、ランを停止した。気体 i の混合気体透過係数は、

【数 3】

$$P_i = 10^{10} \left(\frac{dp_d^{SS}}{dt} - \frac{dp_d^{LR}}{dt} \right) \frac{y_i V_d l}{(x_i p_{up} - y_i p_d) ART} \quad (3)$$

10

(式中、 y 及び x はそれぞれ、透過物及び供給物中のモル分率であり、圧上昇速度は透過気体混合物について測定された全速度である) によって決定した。下流圧が上流圧に対して無視できる場合には、気体の対 (i / j) についての分離係数は

【数 4】

$$\alpha_j^i = \frac{P_i}{P_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \quad (4)$$

20

によって計算される。

【0042】

マススペクトロメトリーを用いた可変圧 - 連続透過組成解析手法 (VP - 連続透過組成解析)

VP - 連続透過組成解析手法は、利用に殆ど近い条件で膜を試験するために用いられる単純な方法である。透過気体の組成を、定常状態が生じるまで連続的に監視する。sod - ZMOF 膜についての典型的な実験においては、透過側における気体組成を監視しながらヘリウムを上流に供給する。この準備ステップの間のヘリウムの流束は、ベースラインが確立するまで 5 ~ 10 cc / 分に保つ (ヘリウムのみ存在)。次いで、透過組成物の下流において組成 $a_{下流}$ 及び $b_{下流}$ を監視しながら、対象の $a_{上流}$ 及び $b_{上流}$ の組成を有する二元気体混合物を、40 ~ 50 cc / 分に保たれた流速で上流に適用する。MS の信号の変化が観察されなければ、系は定常状態にあると考えられる。透過選択性は下記の式 (5) を用いて計算される。

30

【数 5】

$$\alpha = \frac{a_{上流} / b_{上流}}{a_{下流} / b_{下流}}$$

40

【0043】

ZMOF の気体選択性

sod - ZMOF のアセトニトリル交換試料について行なったアルゴン吸着試験は、ミクロ多孔質材料に代表的な可逆的 I 型等温線を示す (図 6)。sod - ZMOF 結晶の見掛けの BET 及び Langmuir 比表面積並びに細孔容積は、それぞれ $474 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $590 \text{ m}^2 / \text{g}$ 並びに $0.18 \text{ cm}^3 / \text{g}$ と決定した。sod - ZMOF 細孔ウィンドウのサイズが小さいので、大分子に比べて小分子の通過を相対的に容易にする選択的な拡散推進力を提供することが期待される。これに加えて、sod - ZMOF の

50

アニオンの性質により、吸着/拡散特性が、またそれによって気体分離用途における特定の気体の透過特性も変化すると考えられる。

【0044】

厚み35~40 μm (図7のSEM画像から決定される)の分離層を有する、得られたsod-ZMOF薄膜を特製の透過セルに取り付け、リークタイトな気体透過試験のために両側からシリコンリングでシールした。定容/可変圧(CV/VP)透過手法(図4)を用いて、sod-ZMOF膜についてHe、H₂、CO₂、N₂、O₂、CH₄、C₂H₄及びC₂H₆(>99.99%)の単一気体透過を行なった。たとえばH. C. Zichos, T. Saito, L. Smith, Springer handbook of materials measurement methods, 978巻、Springer, 2006を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。残留ゲスト分子(主としてアセトニトリル)を全て除去するために、インサイチュで、308Kで脱気することによって追加の活性化を行なった。タイトネス試験の間の下流の圧力上昇が1%未満の場合には、膜は完全に脱気されたと考えられた。2barの上流圧を印加することにより、純粋な単一気体の透過試験を行なった。引き続き、10 Torrのトランスデューサーを用い、それぞれの単一気体透過ラン(He、H₂、CO₂、N₂、O₂、CH₄、C₂H₄及びC₂H₆)について、下流の圧力上昇を監視した。圧力上昇に変動が観察されなければ、即ちタイムラグの後、7~10倍の時間が経過すれば、気体透過は定常状態にあると仮定した(図8)。試験した全ての気体についてタイムラグ挙動が観察され(図9A)、フィルムに欠陥がないことが示された。O₂/N₂選択性が1.7と高いことは、フィルムの連続性をさらに確認するものである。単一透過実験によって、試験した他の全ての気体に比べてCO₂の透過性が鋭い最大値を示す(表1)。したがって図9Bに示すように、sod-ZMOF膜は他の気体に比べ、CO₂について理想的な高い選択性を示す。得られたCO₂の分離係数は、N₂、O₂及びCH₄に対してそれぞれ8.7(CO₂/N₂)、5.1(CO₂/O₂)及び3.6(CO₂/CH₄)であった(表2参照)。特にH₂と比較したCO₂の選択性は、MOF系膜を用いてこれまでに報告された中で最高である(表3参照)。

【表2】

表1:純粋気体透過特性

気体	Lennard Jones 直径 [Å]	標準沸点[K]	透過性 [Barrer]*	パーミアンス [mol/(s m ² Pa)]	拡散係数 [cm ² /s]	溶解度係数[cm ³ (気体)/(cm ³ (MOF) cmHg)]
He	2.55	4.2	29.4	2.0E-10	-	-
H ₂	2.83	20	36.5	2.4E-10	1.8E-07	2.0E-02
N ₂	3.8	77	10.8	7.3E-10	1.5E-08	7.0E-02
O ₂	3.47	90	18.5	1.2E-10	2.6E-08	7.3E-02
CH ₄	3.76	111	26.5	1.8E-10	1.5E-08	1.7E-01
CO ₂	3.94	217	94.1	6.3E-10	2.6E-08	3.6E-01
C ₂ H ₄	4.16	170	39.8	2.7E-10	1.3E-08	3.0E-01
C ₂ H ₆	4.44	185	26.4	1.8E-10	8.7E-09	3.1E-01

*Barrer[=]10⁻¹⁰cm³(STP)cm/(cm² s cmHg)溶解度係数はRubotherm装置を用いて平衡吸着から独立に測定した。透過係数は透過実験から独立に測定した。拡散係数は溶液拡散理論からD=P/Sとして逆算した。

【表 3】

表2:sod-ZMOF膜における理想的選択性

気体混合物	理想的選択性
CO ₂ /He	3.2
CO ₂ /H ₂	2.6
CO ₂ /N ₂	8.7
CO ₂ /O ₂	5.1
CO ₂ /CH ₄	3.6
H ₂ /N ₂	3.4
H ₂ /O ₂	2.0
H ₂ /CH ₄	1.4
O ₂ /N ₂	1.7

10

【表 4】

表3:種々のMOF膜及び報告された選択性

MOF薄膜	トポロジ	細孔径/ウインドウ径	気体系	選択性	条件	参考文献
ZIF-7	Sod		H ₂ /CO ₂	13.6	220°C, 1 bar	[1]
ZIF-22	LTA	3/	H ₂ /CO ₂	7.2	50°C, 0.5 bar	[2]
ZIF-90	Sod	3.5	H ₂ /CO ₂	7.3	200°C, 1 bar	[3]
ZIF-90官能化後	Sod	<3.5	H ₂ /CO ₂	62.3		[4]
ZIF-8	Sod	3.4	CO ₂ /CH ₄	4 ~ 7	295K 及び 139.5 KP a	[5]
SIM-1	Sod	8	CO ₂ /N ₂	1.1		[6]

20

30

たとえば[1]Y.Li,F.Liang,H.Bux,W. Yang,J.Caro,J.Memb.Sci.2010,354,48-54;[2]A.Huang,H.Bux,F.Steinbach,J.Caro,Angew.Chem.Int.Ed.2010,49,4958-4961;[3]A.Huang,W.Dou,J.Caro,J.Am.Chem.Soc.2010,132,15562-15564;[4]A.Huang,J.Caro,Angew.Chem.Int.Ed.2011,50,4979-4982;[5]S.R.Venna,M.A.Carreon,J.Am.Chem.Soc.2009,132,76-78;[6]S.Aguado,C.-H.Nicolas,V.Moizan-Basle,C.Nieto,H.Amorouche,N.Bats,N.Audebrand,D.Farrusseng,N.J.Chem.2011,35,41-44を参照されたい。これらのそれぞれは参照により全体として組み込まれる。

【0045】

CO₂に有利なこの選択的透過をさらに確認するため、2つの透過系、即ち最新技術のCV/VPガスクロマトグラフィー手法(図4)及び連続気体分析装置と組み合わせた混合気体透過(図5)を用いて、CO₂/CH₄:50/50及びCO₂/N₂:10:90の気体混合物透過実験を行なった。両方の実験から、2つの気体系についてそれぞれ4~6.4及び10.5のCO₂に対する(3.4barにおける)選択性が明らかになり、2barにおける純粋気体の透過試験から得られた、CO₂/CH₄に対して3.6、CO₂/N₂に対して8.7の、理想的な選択性とよく一致していた。CO₂-H₂の対の気体系については、CO₂の透過性はH₂よりも高く、CO₂/H₂の理想的な選択性は2.6であった。

40

【表 5】

表4:CV/VPガスクロマトグラフィーを用いたCO₂/CH₄混合気体の透過結果

二元混合物 (50:50)	透過性 CO ₂ [Barrer]	パーミアンス CO ₂ [mol/(m ² .s.Pa)]	透過性 CH ₄ [Barrer]	パーミアンス CH ₄ [mol/(m ² .s.Pa)]	分離係数
CO ₂ /CH ₄ (4bar)	72.8	4.87x10 ⁻¹⁰	18.4	1.23x10 ⁻¹⁰	4.0

【0046】

多結晶MOF系膜について観察された逆選択性は、透過-連続気体分析装置(図5)を用いてCO₂/H₂:30/70混合気体透過(図12)を行なうことによって確認された。308K及び3.4barにおいて得られたCO₂に有利なCO₂/H₂選択性5.2は、CO₂/H₂混合透過においてCO₂の吸着がH₂より優勢であることに起因すると思われる。この吸着によって推進される挙動を確認するため、268K及び353Kで透過試験を行なった。CO₂/H₂選択性が低温(268K)において1.2に増大されたこと(図13)及び高温(353K)において2.5に縮小されたこと(図14)はそれぞれ、CO₂/H₂の気体透過が主として吸着によって支配されていることをさらに裏付けた。中性であるZIFと対照的に、sod-ZMOFのアニオン性骨格がCO₂/H₂の選択性の逆転に主として関与している。たとえばJ.F.Eubank, H.Moutaki, A.J.Cairns, Y.Belmabkhout, L.Wojtas, R.Luebke, M.H.Alkordi, M.Eddaoudi, J.Am.Chem Soc. 2011, 133, 14204-14207を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。シフト反応によって得られた合成ガス(H₂/CO₂混合物)の経済的に実施可能な処理には主分画でない方の分画、即ちCO₂に対して選択的な膜が必要であるので、この知見は重要である。

10

20

30

40

【0047】

CO₂の選択的吸着をさらに確認するため、大気圧以下の低い圧及び種々の温度におけるsod-ZMOF結晶のCO₂吸着特性を検討し(図15A)、吸着熱(等比体積熱Q_{st})の発生を測定した。低負荷におけるCO₂のQ_{st}は29kJ/molであることが見出された(図15B)。これは主としてCO₂の四重極モーメントと荷電した骨格との相互作用と細孔径の効果との組み合わせに起因する。N₂、O₂、CH₄及びH₂の吸着データ(図16A)は、室温においてCO₂に比べてずっと低い吸着取り込みを示した。即ちこれらの条件において、特にH₂に比べて高いCO₂に対する吸着選択性が得られることが予想される。したがって、工業用気体と類似の気体混合物中における、理想吸着溶液理論(IAST)を用いるCO₂/N₂、CO₂/O₂、CO₂/CH₄及びCO₂/H₂の吸着選択性の予測(図16B参照)は、sod-ZMOFがCH₄、N₂及びO₂に比べて、H₂に対比して高いCO₂選択性を示すことを示している。たとえばH.Chen, D.S.Sholl, Langmuir 2007, 23, 6431-6437; A.L.Myers, J.M.Prausnitz, AIChE 1965, 11, 121-127を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。吸着選択性の順序はCO₂/H₂>>>CO₂/N₂>CO₂/O₂>CO₂/CH₄であった。

40

【0048】

公称細孔径が10nm未満の構造に適用可能な溶液拡散モデルを用いて、単一気体透過データと吸着データをさらに解析した。たとえばR.Baker, Membrane technology and applications, Wiley, 2012を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。このモデルにおいて、密な又はミクロ多孔質の骨格を通る気体の透過は、拡散効果と溶解性効果の積である。拡散は、拡散係数Dによって特徴付けられる。拡散係数Dは、膜(薄膜)を通る気体の輸送の動力学の尺度であり、気体分子の大きさの尺度とよく相関させることができる。Dは実験的な透過タイムラグから計算でき、又は吸着及び透過のデータから逆算することができる。溶解性は吸着係数Sによって特徴付けられ、これは骨格と気体との相互作用を含み、その凝縮性と

50

よく相関させることができる。SはP及びDの知見を通して溶液拡散モデルから間接的に、又は材料の密度が既知の場合には平衡吸着等温線から直接的に得られる。

【0049】

この場合には、それぞれ気体の透過及び吸着の等温線を用いたP及びSの両方の独立した測定が利用可能であったので、Dを $D = P / S$ として、より正確に計算した。たとえば Y . P . Y a m p o l s k i i , I . P i n n a u , B . D . F r e e m a n , M a t e r i a l s s c i e n c e o f m e m b r a n e s f o r g a s a n d v a p o r s e p a r a t i o n , W i l e y O n l i n e L i b r a r y , 2 0 0 6 を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。図17Aは、気体分子が大きいほど、sod-ZMOF骨格を通る拡散に対して大きい抵抗を受け、大きさ(ここではLennard Jones直径として用いる)とともに拡散係数が全体的に低下することを示している。たとえば J . R . L i , R . J . K u p p l e r , H . C . Z h o u , C h e m . S o c . R e v . 2 0 0 9 , 3 8 , 1 4 7 7 - 1 5 0 4 を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。プローブ分子が結晶構造データから推定される細孔開口径である4.1に近づくとともに、拡散はより制限される。H₂(2.8)からCO₂及びC₂H₆(>4)へと、D係数の20分の1の低下が起こる。平衡における吸着に関しては、図17Bにおいて沸点が上昇するとともに溶解度係数Sの増大が観察されるように、凝縮性の気体は一般に輸送媒体とのより強い相互作用を示す。しかし、溶液拡散モデルにおいては気体の透過における律速ステップは、典型的にはフィルムの厚みを横切るFickian拡散である。即ち、ZIF-8においてしばしば見られるように、透過係数は拡散係数と同様に透過物の大きさとともに低下する傾向があることが予想され得るであろう。たとえば H . B u x , F . L i a n g , Y . L i , J . C r a v i l l o n , M . W i e b c k e , J . C a r o , J . A m . C h e m . S o c . 2 0 0 9 , 1 3 1 , 1 6 0 0 0 - 1 6 0 0 1 を参照されたい。これは参照により全体として組み込まれる。そうではなく、sod-ZMOFは、気体の凝縮性とともにいくらか変動する傾向がある、吸着によって推進される透過を示す。これは、大きさが開口径に最も近いので強い拡散抵抗を受けている可能性があるC₂H₆を除く、より凝縮性の高い気体の場合には透過性の増大をもたらす収着係数と同様である。しかし重要な観察結果は、硬く比較的小さな細孔開口によってCO₂の拡散が制限されているにも関わらず、sod-ZMOFのCO₂への親和性によって、試験した全ての気体の中で最大の、吸着によって推進されるCO₂の透過性が可能になるということである。

10

20

30

【0050】

その他の実施形態は、以下の特許請求の範囲の範囲内である。

【 図 1 】

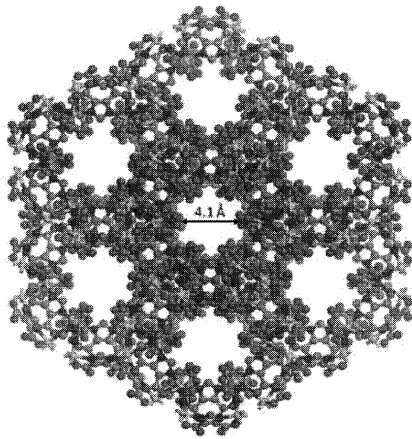


FIG. 1

【 図 2 】

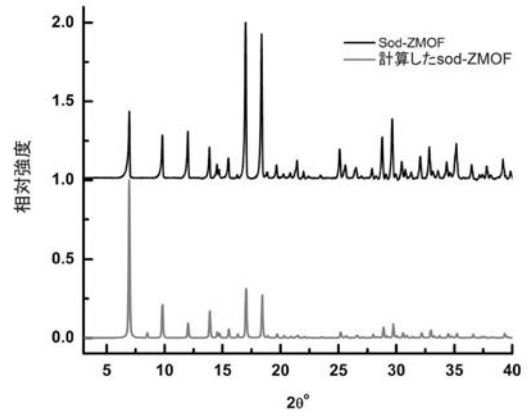


FIG. 2

【 図 3 】

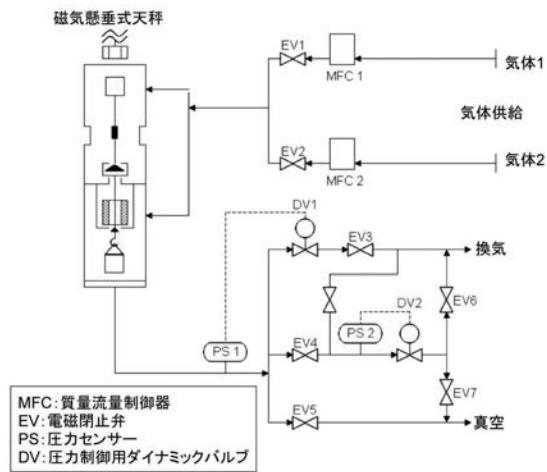


FIG. 3

【 図 4 】

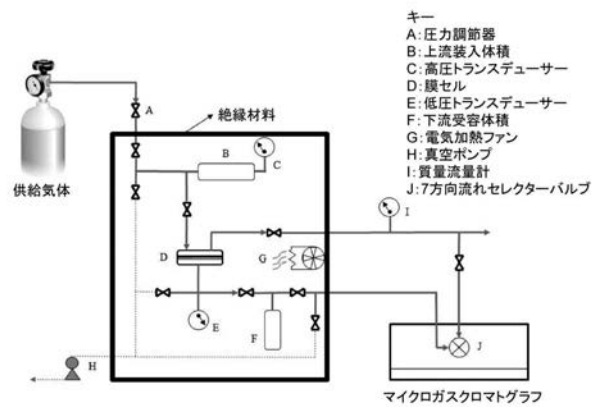


FIG. 4

【 図 5 】

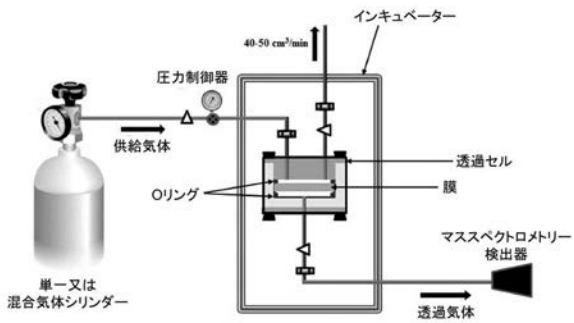


FIG. 5

【 図 6 】

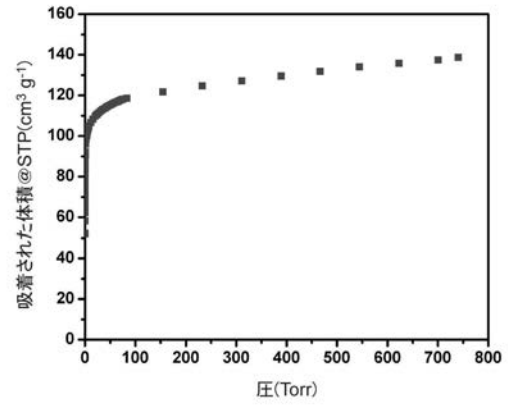


FIG. 6

【 図 7 】

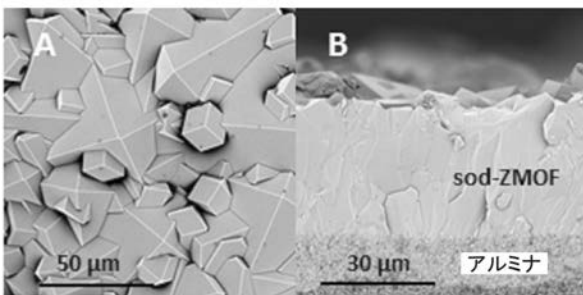


FIG. 7

【 図 8 】

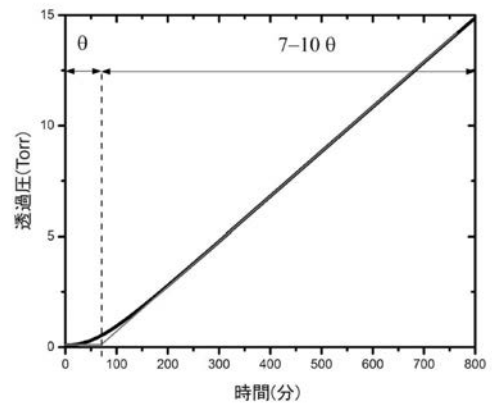
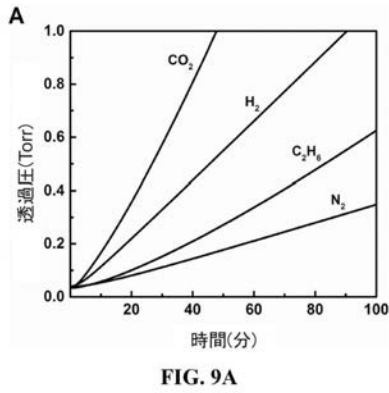
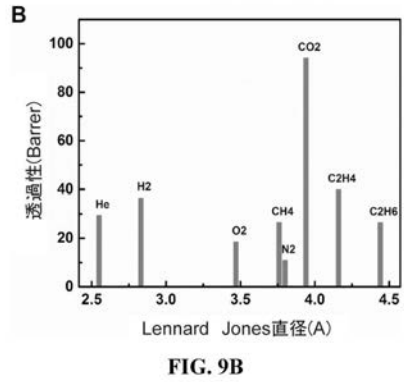


FIG. 8

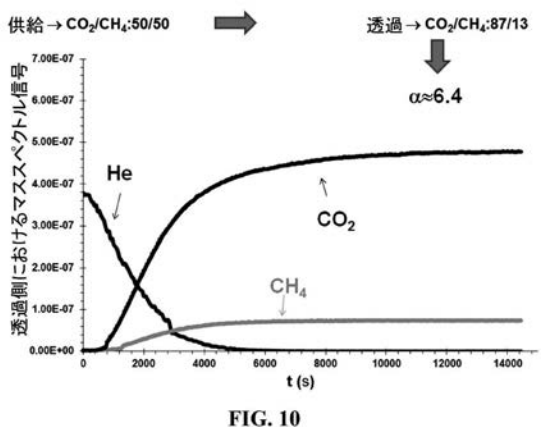
【 図 9 A 】



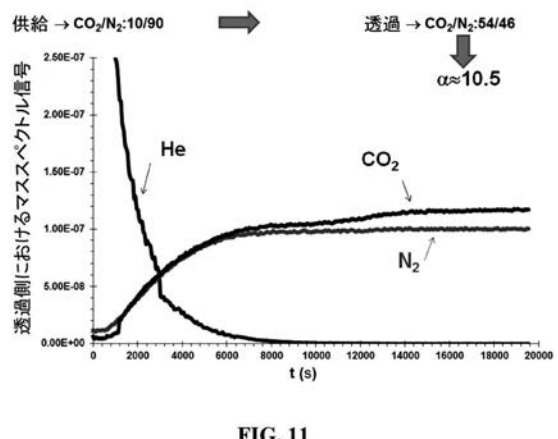
【 図 9 B 】



【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】

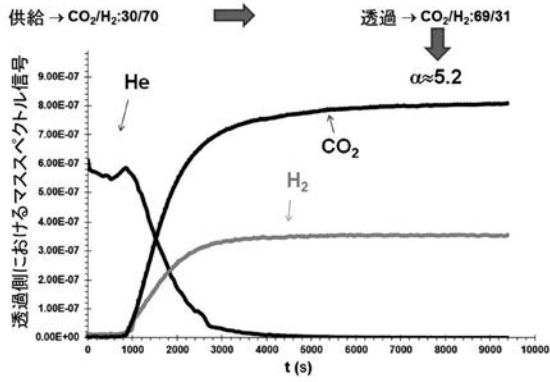


FIG. 12

【 図 1 3 】

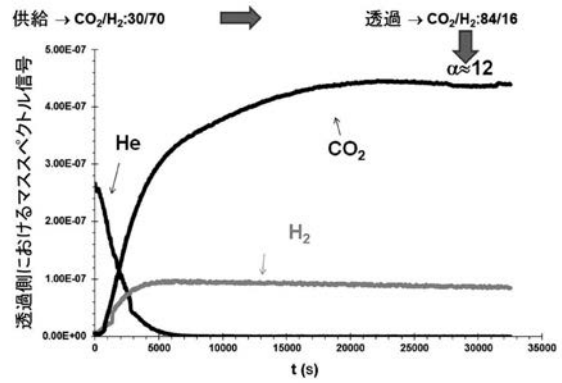


FIG. 13

【 図 1 4 】

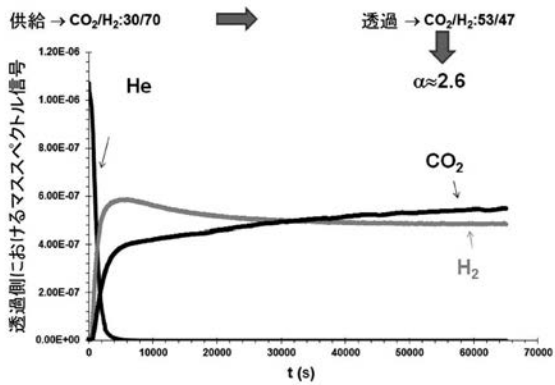


FIG. 14

【 図 1 5 A 】

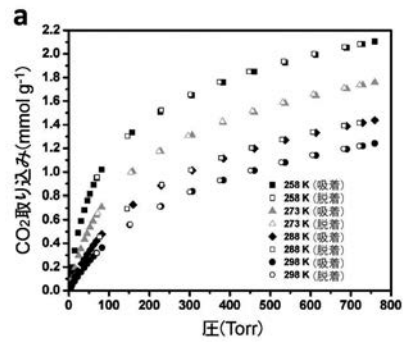
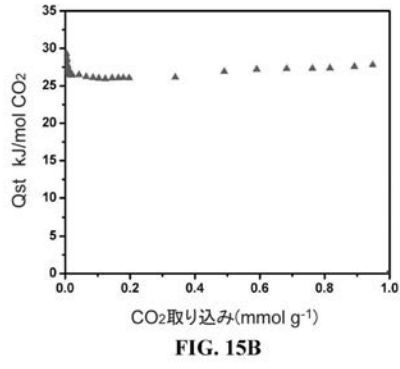
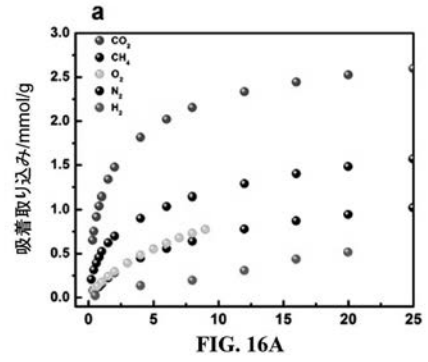


FIG. 15A

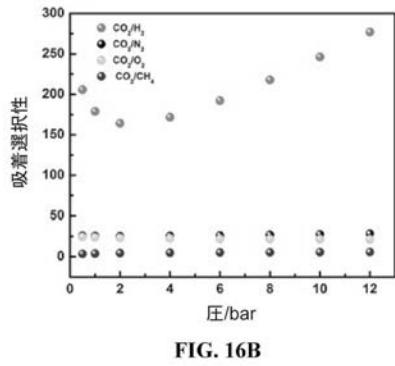
【 図 1 5 B 】



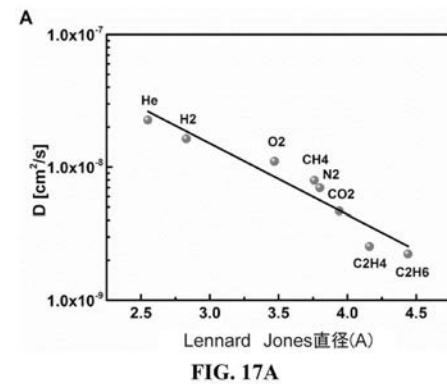
【 図 1 6 A 】



【 図 1 6 B 】



【 図 1 7 A 】



【 図 17 B 】

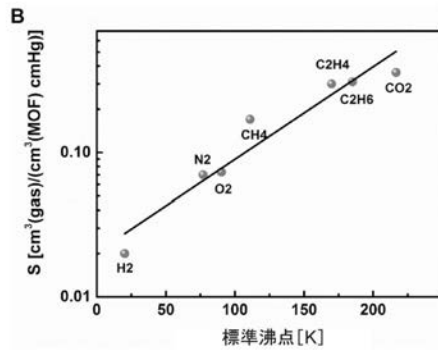


FIG. 17B

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US14/67678
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - B01D 53/22, 69/02; C08K 3/08 (2015.01) CPC - B01D 53/228, 69/148; C08K 3/08 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) -***-Continued Within the Next Supplemental Box-***- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatSeer (US, EP, WO, JP, DE, GB, CN, FR, KR, ES, AU, IN, CA, INPADOC Data); Google Scholar; ProQuest; IP.com; thin film, membrane, zeolite-like, metal-organic, framework, selectivity, CO2, H2, porous, ceramic, support, anionic, thickness		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2009/0155464 A1 (LIU, C et al.) 18 June 2009; paragraphs [0009]-[0011], [0029], [0033], [0040], [0051], [0057]	1-10, 13-15, 30-38, 42-43
Y	WO 2005/113121 A1 (THE UNIVERSITY OF MANCHESTER, et al.) 1 December 2005; page 1, first paragraph; page 8, first paragraph; page 47, Tables 2-3; page 48, first paragraph; page 51, first paragraph; page 53	1-9, 11-19, 30-38, 40-43
Y	WO 2012/122233 A2 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 13 September 2012; paragraphs [0022], [0029]-[0030], [00116]	1, 10, 30, 39
Y	US 2011/0138999 A1 (WILLIS, RR) 16 June 2011; paragraphs [0009], [0011], [0014], [0018], [0021]-[0022]	1, 11-12, 16-19, 30, 40-41
Y	US 2013/0047843 A1 (MATTEUCCI, ST et al.) 28 February 2013; paragraphs [0010], [0013], [0040]	2, 31
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 January 2015 (21.01.2015)		Date of mailing of the international search report 25 MAR 2015
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US14/67678

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: Claims 1-19 and 30-43 are directed toward a thin film membrane that has a selectivity for CO₂ over H₂.

Group II: Claims 20-29 and 44-45 are directed toward preparing a membrane with a solution mixture of carboxylic acid, an imidazole or a pyrimidine, a metal salt, and a nitric acid.

-Continued Within the Next Supplemental Box-

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-19, 30-43

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US14/67678

-***-Continued from Box B. FIELDS SEARCHED -***-

IPC(8): B01D 53/00, 53/22, 57/00, 63/00, 65/00, 67/00, 69/00, 69/02, 69/12, 71/06, 71/76; B01J 20/00, 20/02, 20/22, 20/28; C01B 3/50, 3/56, 31/20; C08K 3/00, 3/08 (2015.01);

CPC: B01D 53/00, 53/22, 53/228, 63/00, 65/00, 67/00, 67/079, 69/00, 69/02, 69/12, 69/141, 69/148, 71/06, 71/76, 2253/204, 2257/504; B01J 20/00, 20/02, 20/22, 20/223, 20/28; C01B 3/50, 3/56, 2210/00, 2210/001, 2210/0012, 2210/0051; C08K 3/00, 3/08;

USPC: 95/45, 285; 252/373; 423/210, 220, 230, 248; 522/71, 83

-***-Continued from Box No. III: Observations where unity of invention is lacking-***-

The inventions listed as Groups I-II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: the special technical features of Group I a thin film membrane that has a selectivity for CO₂ over H₂, which are not present in Group II; and the special technical features of Group II include preparing a membrane comprising contacting a substrate with a solution mixture of carboxylic acid, an imidazole or a pyrimidine, a metal salt, and a nitric acid to form a zeolite-like metal-organic framework membrane, which are not present in Group I.

The common technical feature of Groups I-II is a membrane comprising a zeolite-like metal-organic framework.

This common feature is disclosed by US 2011/0138999 A1 (WILLIS). Willis discloses a membrane comprising a zeolite-like metal-organic framework (MMMs, mixed metal membranes, incorporate the MOF fillers possessing micro- or meso-pores into a continuous polymer matrix, having highly porous crystalline zeolite-like structure; paragraph [0009]).

Since the common technical features are previously disclosed by Willis, these common features are not special and so Groups I-II lack unity.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 エダオウディ, モハメド
サウジアラビア王国, 23955 6900, スワル, キング アブドラ ユニバーシティ
オブ サイエンス, アンド テクノロジー 4700

(72)発明者 アルメイサロニー, バセム, エー.
サウジアラビア王国, 23955 6900, スワル, キング アブドラ ユニバーシティ
オブ サイエンス, アンド テクノロジー 4700

(72)発明者 シェカー, オサマ
サウジアラビア王国, 23955 6900, スワル, キング アブドラ ユニバーシティ
オブ サイエンス, アンド テクノロジー 4700

(72)発明者 ベルマブコウト, ユーセフ
サウジアラビア王国, 23955 6900, スワル, キング アブドラ ユニバーシティ
オブ サイエンス, アンド テクノロジー 4700

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA31 MB04 MC03 MC03X MC09X NA50 NA62 NA64 PA01
PB62 PB63 PB64 PB65 PB68