

ポリオキシメタレートの回収再利用を 可能にする担体固定化法

令和2年10月1日

広島大学大学院先進理工学系科学研究科

教授 定金 正洋

ポリオキシメタレートの回収再利用を 可能にする担体固定化法

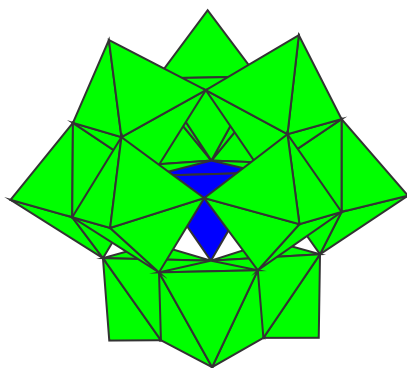


ポリオキシメタレート (POM)

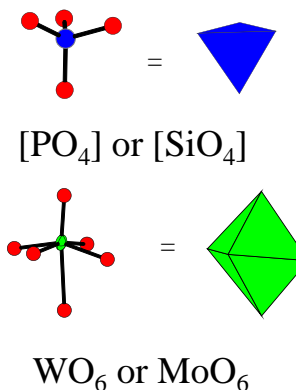
POM : W, Moを主原料とする酸化物分子

ポリ酸 : 対カチオンがプロトンのポリオキシメタレート

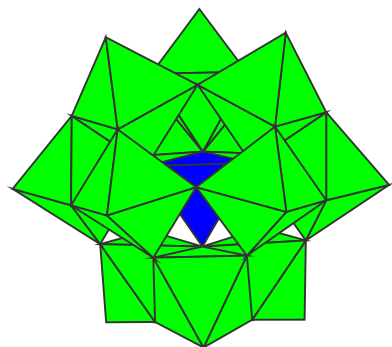
ヘテロポリ酸 : 酸素以外の元素が2つ以上のポリ酸



Keggin型 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$,
 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$



ポリ酸の特徴



Keggin型 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$,
 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$,
 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$,
 $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$

特徴: 強酸。硫酸よりも強酸。

電子を受け取る。 W^{VI} または Mo^{VI} が還元される。

他の金属を取り込める。

Keggin型以外にも多彩な構造が可能。

安定。

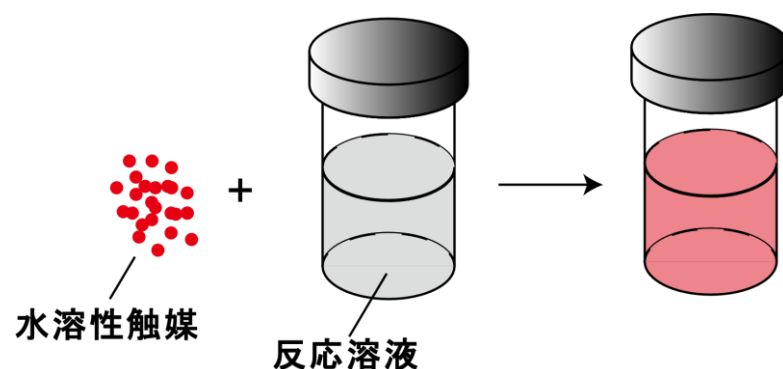
重い。

応用: 酸触媒 (THFの重合、イソブテンの水和など)

酸化触媒 (メタクロレイン → メタクリル酸など)

染色剤 など

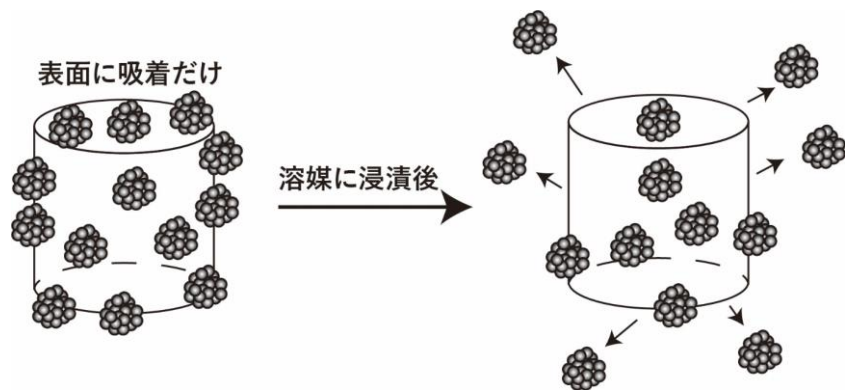
POM触媒使用時の課題



ポリ酸は溶媒に溶けやすく、触媒として使う場合に溶媒との分離回収・再利用が困難。資源・エネルギーの浪費、廃液による重金属汚染

→ ポリ酸の担体への固定化による回収・再利用の促進

POMの担体固定化方法とその問題点



シリカゲル、カチオン性の吸着剤、イオン交換樹脂、ゼオライトなどの担体表面にPOMを固定化

問題点

- ・ 活性 固定化に触媒の活性点（酸点）の一部を使用するため触媒活性が低下する。
- ・ 分散性 担体表面でPOMが凝集する事で触媒活性が低下する。
- ・ 安定性 表面のポリ酸が、徐々に溶媒に溶ける。

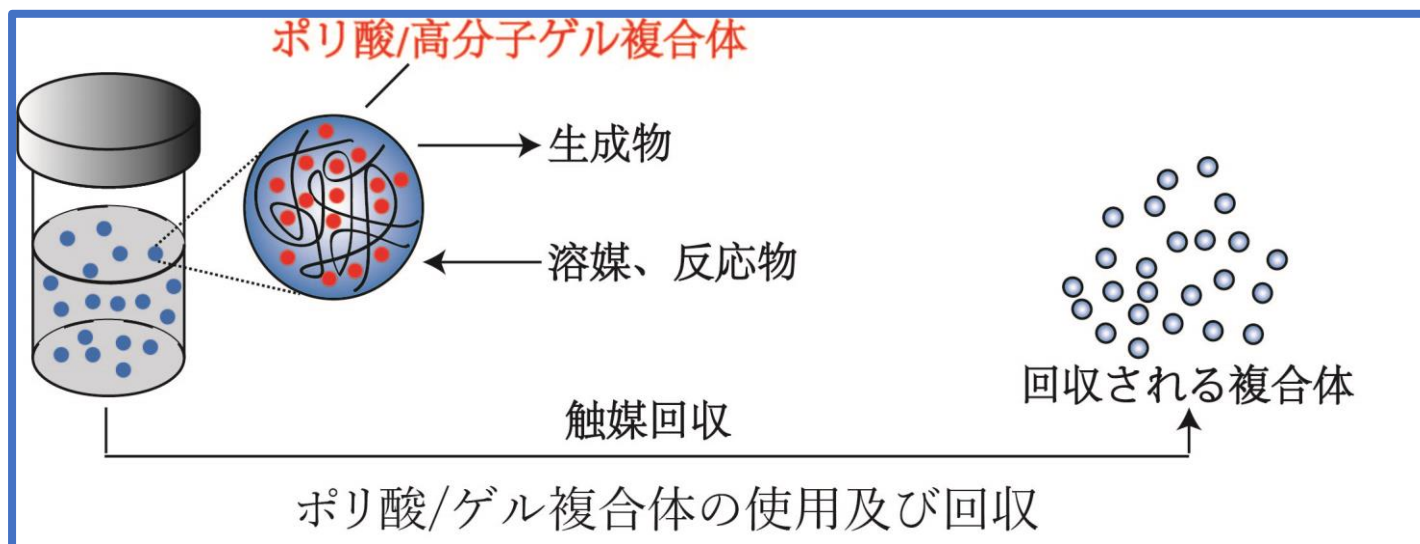
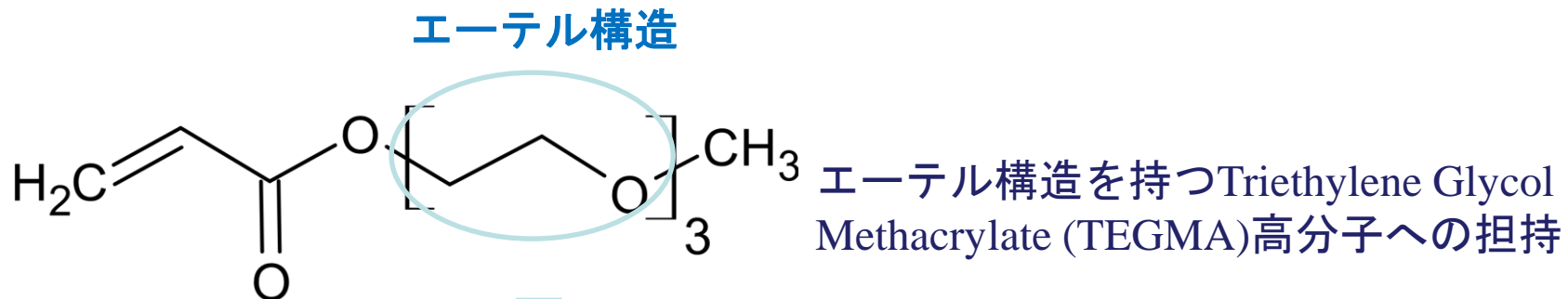
POMの担体固定化方法とその問題点

	従来の固定化法
合成	◎
活性	△
分散性	△
安定性	○
回収	△
再生利用	△
反応コントロール	△

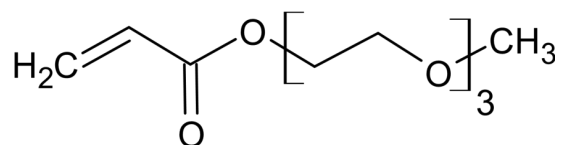
新技術の特徴

	従来の固定化法	TEGMAゲル法
合成	◎	◎
活性	△	◎
分散性	△	◎
安定性	○	◎
回収	△	◎
再生利用	△	◎
反応コントロール	△	○

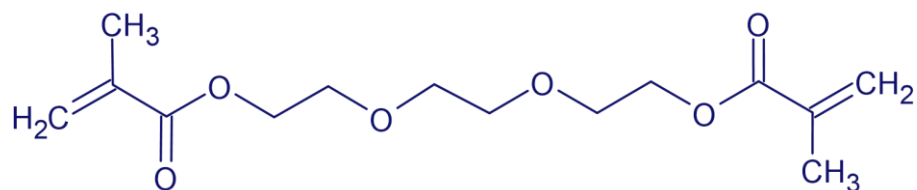
Key Point



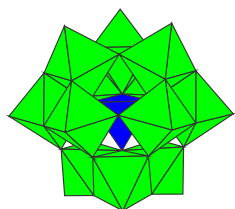
新たなPOMの担体 -TEGMAゲル-



モノマー：TEGMA

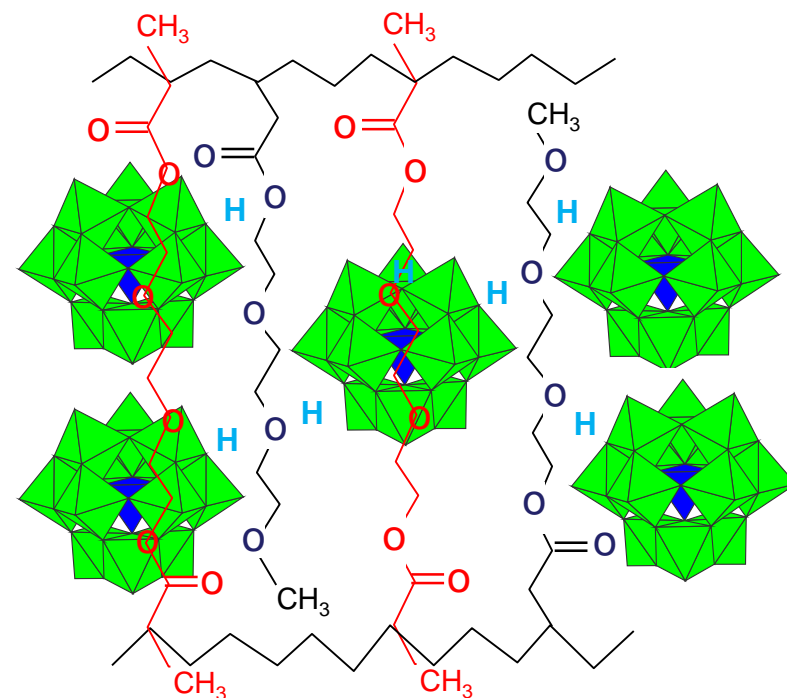


架橋剤



Phosphotungstic acid (PTA)

重合



乾燥状態

PTA担持量による複合体の屈折率の変化

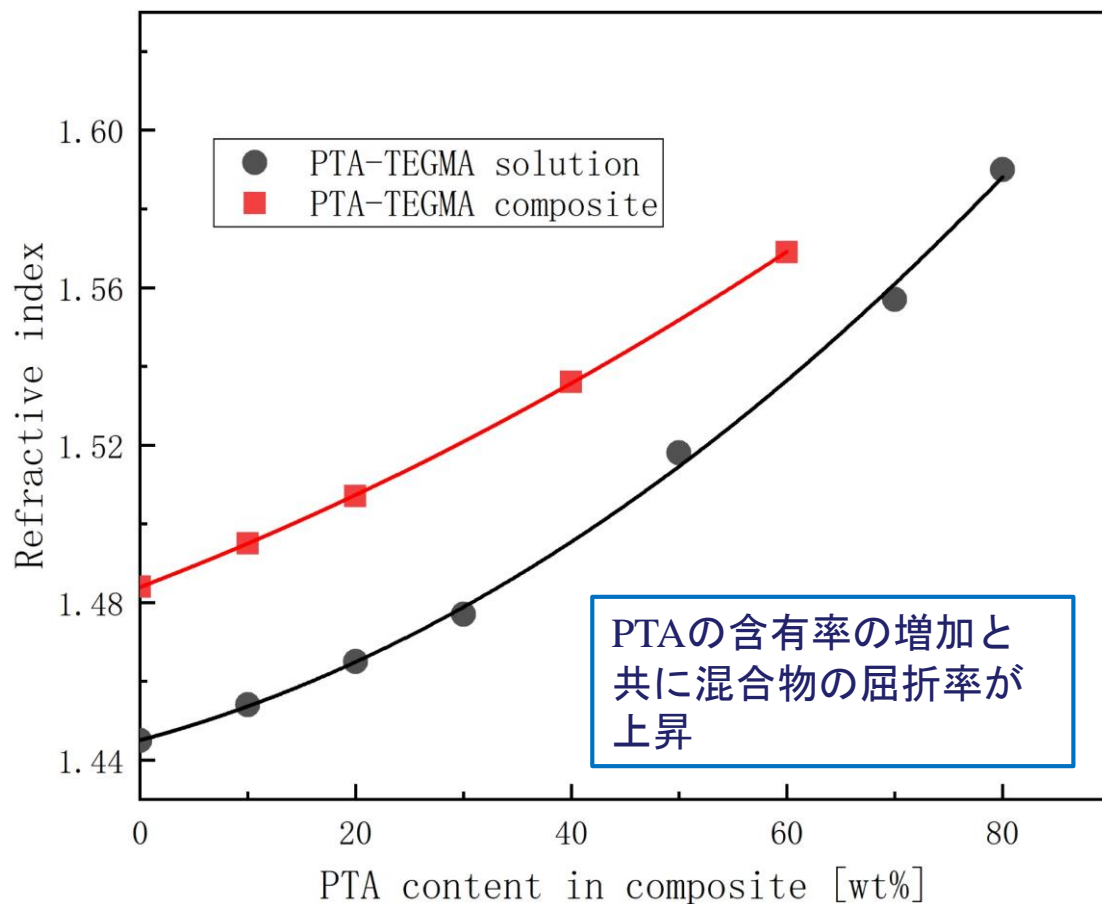
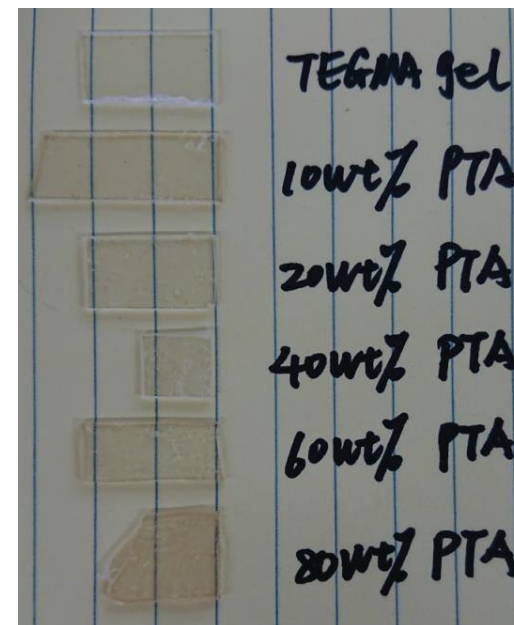


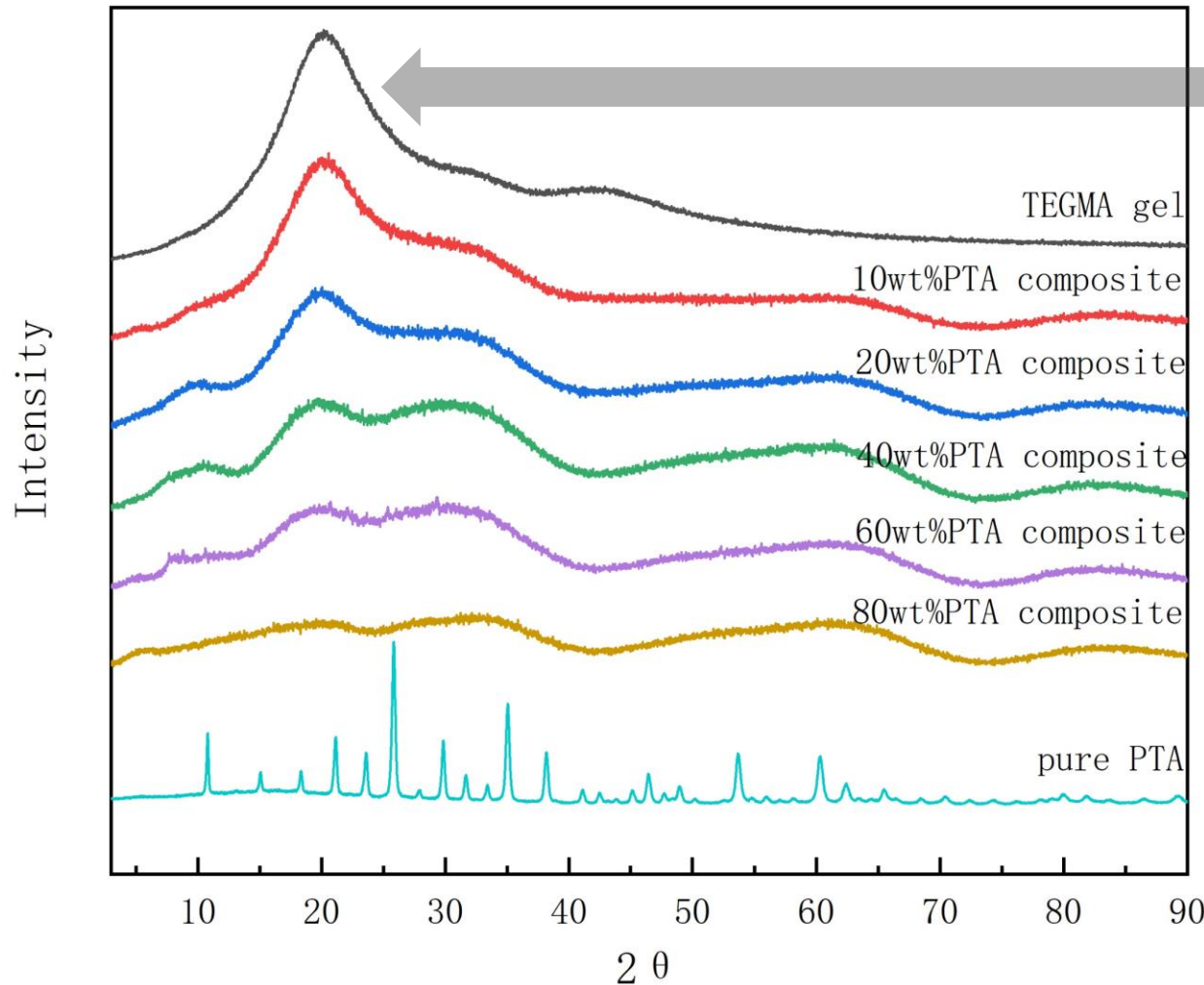
Fig. Refractive index changes of PTA-TEGMA solutions and composites with different PTA content



◆ $H_3PW_{12}O_{40}$ -TEGMA複合体の透明度が高くかつ、同じサンプルの複数箇所
の屈折率が一致した。

⇒PTAが複合体内部に良く分散している。

PTAの結晶性及び分散性 -1-



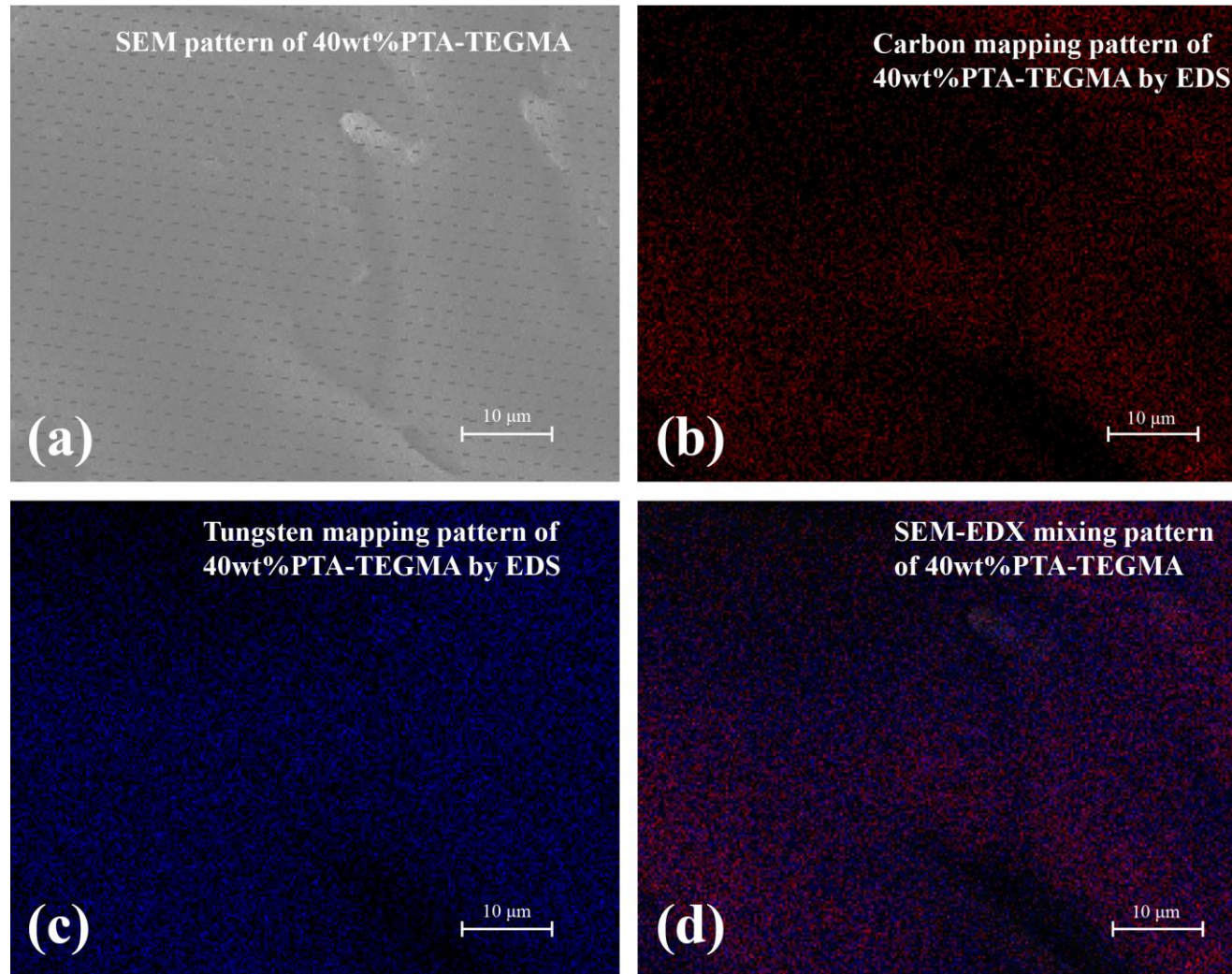
PTAの含有率の増加と共に20 = 21.6° のTEGMAゲルの無配向散乱ピークが小さくなる

◆ 0wt% ~ 80wt%のPTA-TEGMA複合体のXRD曲線には、PTA結晶の鋭い回折ピークが見られなかった。

Fig. XRD pattern of TEGMA gel, pure PTA and PTA-TEGMA composites

⇒ PTAが非結晶状態で複合体内部に良く分散している。

PTAの結晶性及び分散性 -2-



タングステンの分布が炭素の分布と一致した、これはポリ酸が高分子ゲルに均一に分布していることを示している。

Fig. SEM-EDS pattern of 40wt% PTA-TEGMA composites. (a) SEM pattern; (b) Carbon mapping pattern; (c) Tungsten mapping pattern; (d) SEM-EDS combination pattern

担体の違いによるPTA担持安定性への影響

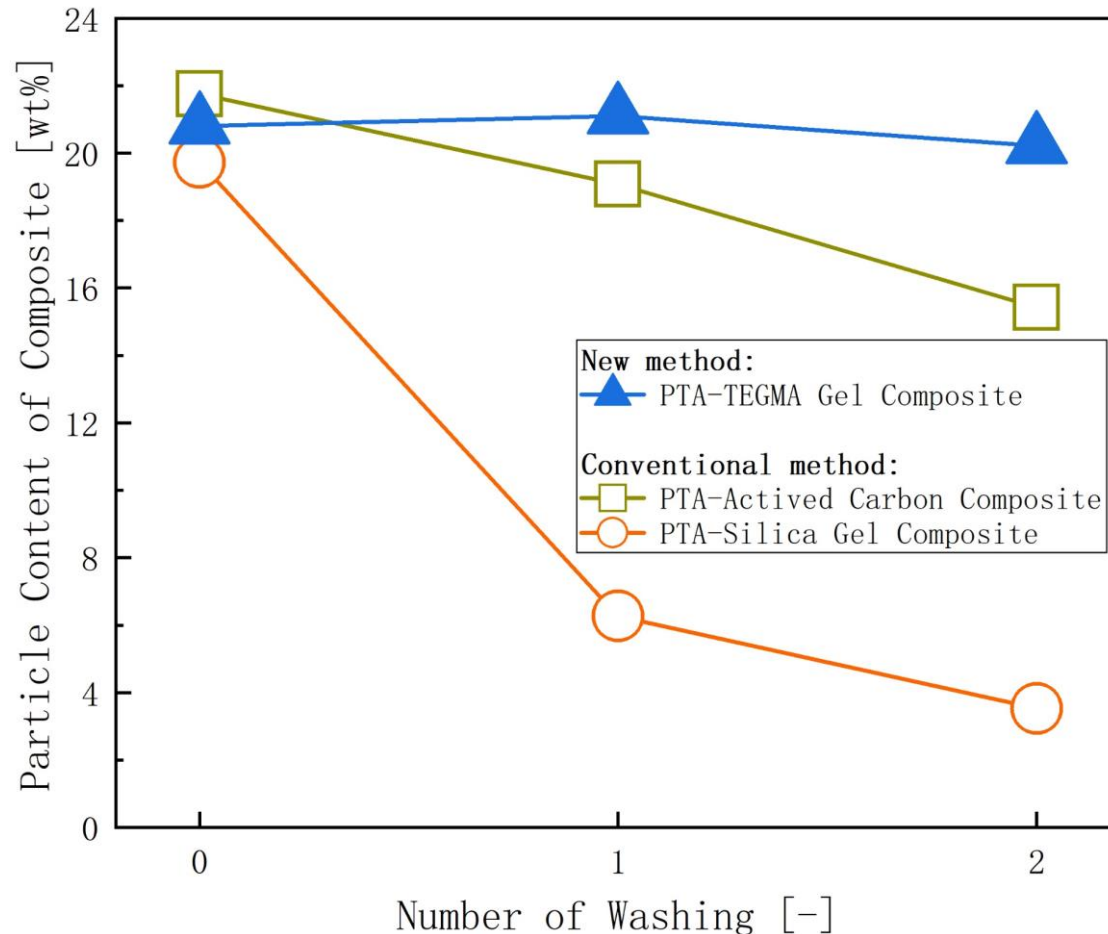


Fig. Particle content changes in different PTA composites with washing times increasing

TEGMAゲルに担持したPTAの含有率は低下しないが、活性炭やシリカゲルに担持すると蒸留水の洗浄と共にPTAの含有率が徐々に低くなる。

⇒TEGMAゲル複合体は高い担持安定性を示した。

PTAの構造安定性 -1-

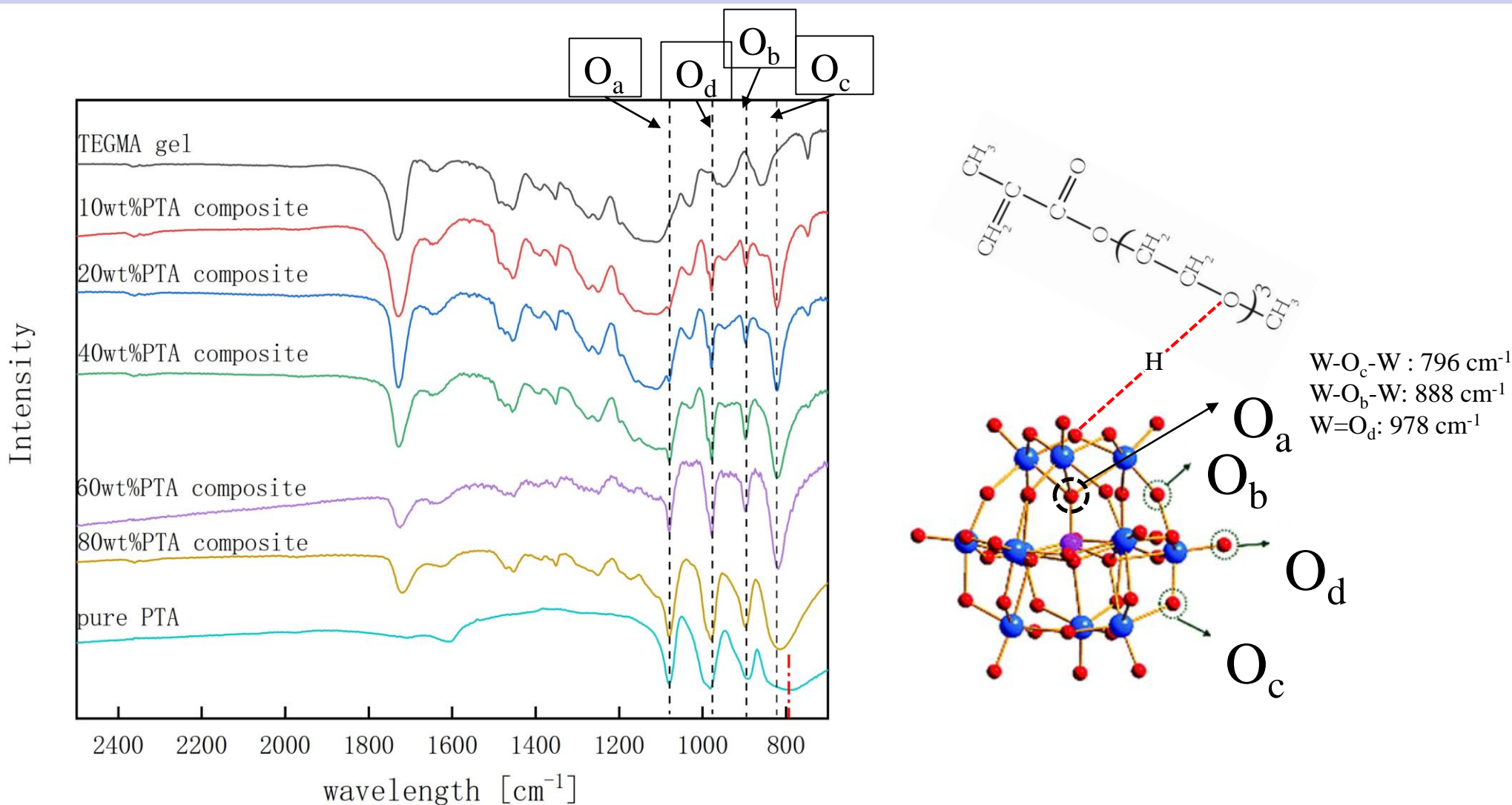
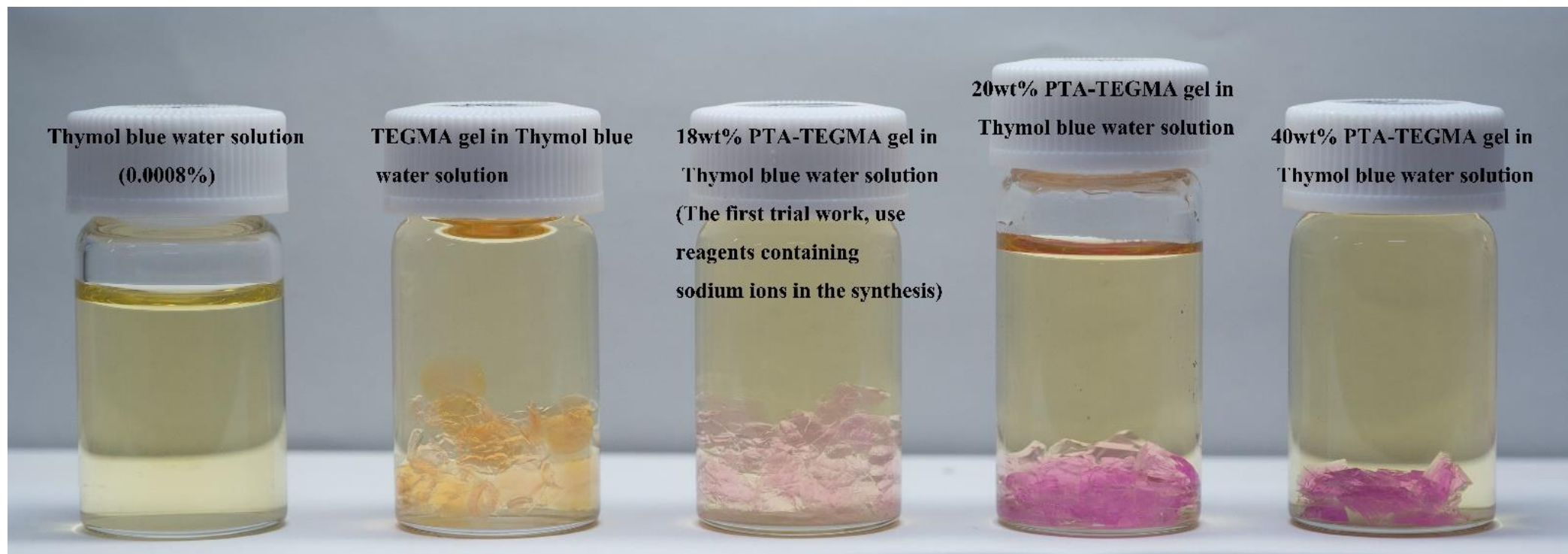


Fig. FT-IR pattern of TEGMA gel, pure PTA and PTA-TEGMA composites

⇒本複合体は高い触媒構造安定性を示した。

PTAの構造安定性 -2-

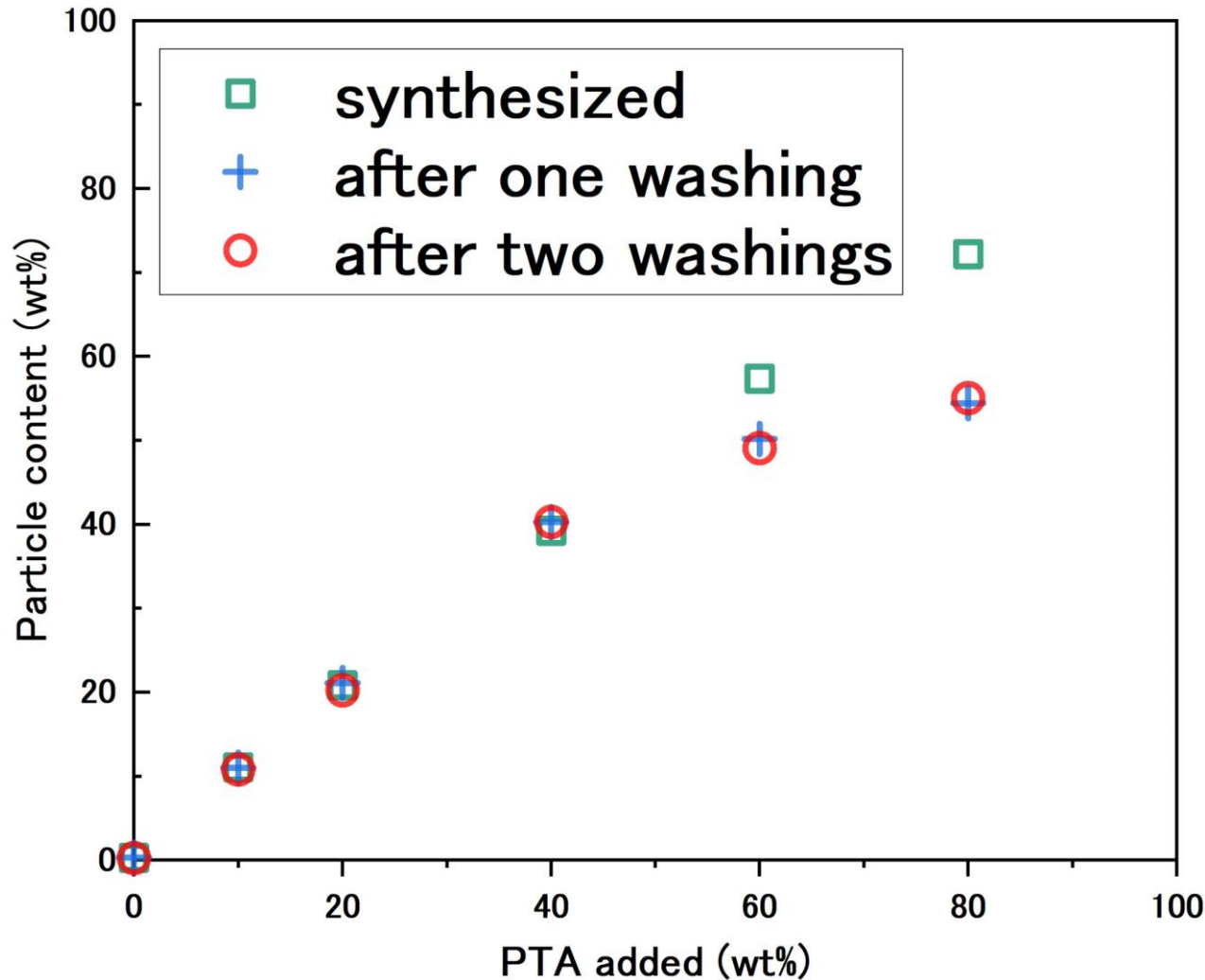


チモールブルー(TB)試薬による複合体内部pH



⇒PTA-TEGMA複合体中でPTAが酸性を維持している。

担持量によるPTA担持安定性の影響

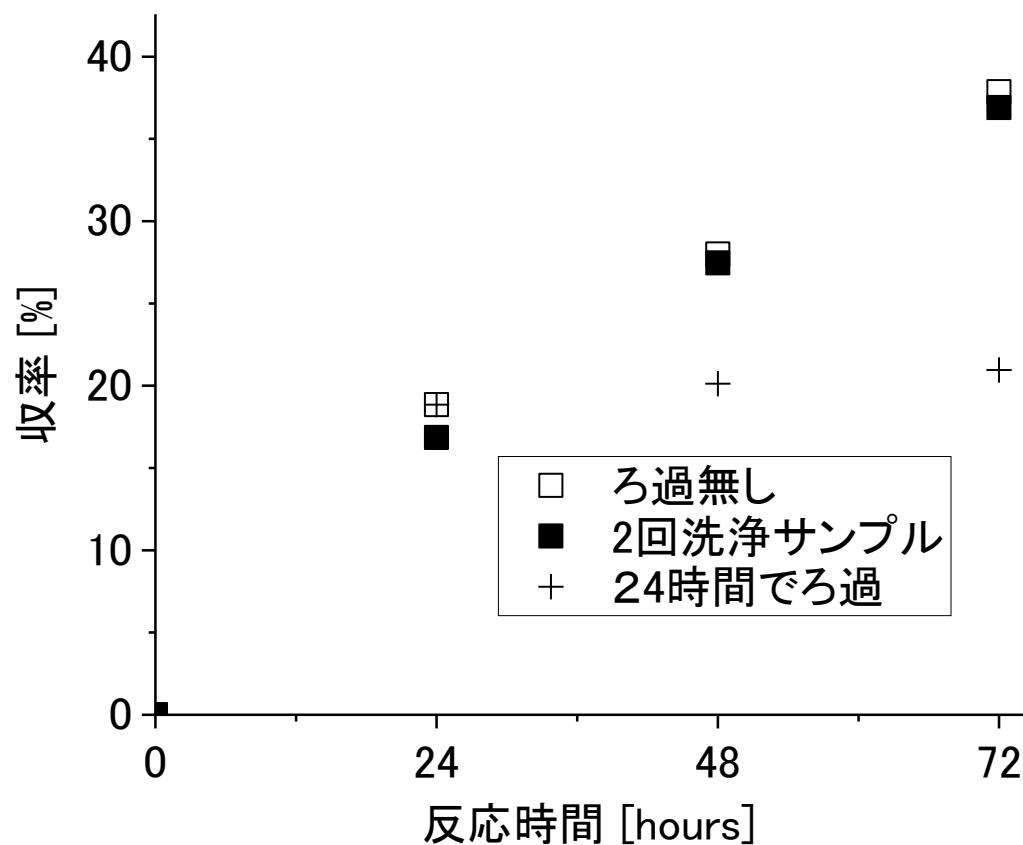
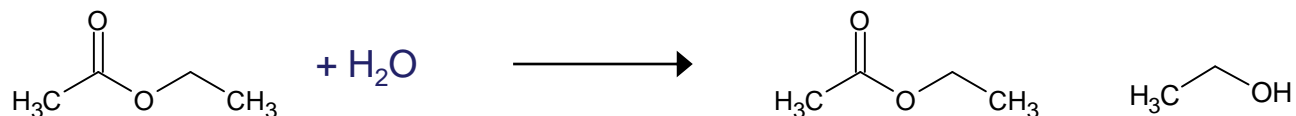


PTA-TEGMA複合体のPTA
初期含有率が40wt%まで
は大量の水で洗っても初
期含有率を維持できる。

Fig. Particle content changes in different PTA-TEGMA composites with washing times increasing

複合体の酸触媒活性

モデル反応：酢酸エチルの加水分解



⇒ 再生利用可能、反応コントロール可能

想定される用途

- POMを、架橋高分子に固定化したことで、不均一系触媒として取り扱うことができる。
- 高分子に固定化したことで、成型が容易になり、屈折率変換シート（レンズ、液晶表示装置）、機能性薄膜、吸着剤としての応用が期待できる。

実用化に向けた課題

- 現在、水中での触媒反応について均一触媒よりも高い活性を示すところまで開発済み。しかし、高温での安定性の点が未解決である。
- 今後、気相での反応について実験データを取得し、気相反応に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、触媒含有率を80wt.%まで向上できるような技術を確立する必要もあり。

企業との協働

- 担体の改良による高温安定性の克服。
- 高分子ゲル大量生産の技術を持つ企業、POMを開発中の企業との共同研究を希望。
- また、酸触媒を利用した化成品製造を実施中の企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ポリオキシメタレート／高分子複合体、ポリオキシメタレート／高分子複合体の製造方法、及び、触媒
- 出願番号 : 特願2020-148044
- 出願人 : 国立大学法人広島大学
- 発明者 : 定金正洋、後藤健彦

産学連携の経歴

定金正洋

- 2011年-2012年 JST 研究成果最適化プログラムに採択
- 2010年-2013年 JST 戦略的創造研究推進事業に採択
- 2019年-2023年 JSPS 研究拠点形成事業に採択

後藤健彦

- 2017年-2018年 JST SCORE事業に採択
- 2017年-2018年 JST、地域産学バリュープログラムに採択
- 2017年-2018年 広島産業振興機構・新技術研究会に採択
- 2019年-
大学発ベンチャー
(株) ゲルテクノリサーチ 設立

お問い合わせ先

広島大学 産学連携推進部 産学連携部門
乃美 亮太 (のみ りょうた)

T E L 082-424-4305

F A X 082-424-6189

e-mail nomiryo@hiroshima-u.ac.jp