

平成 30 年 6 月 24 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04174

研究課題名(和文)フイオン存在下に水熱合成したゼオライト膜の創製

研究課題名(英文)Preparation of zeolite membranes in a fluoride containing medium

研究代表者

喜多 英敏(KITA, Hidetoshi)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授(特命)

研究者番号：10177826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライト膜の合成において、フイオンを用いたゲル組成で構造規定剤を用いずにゼオライトを水熱合成できることを見出し、高温での構造規定剤焼成除去プロセスなしで、ゼオライト膜を作製できることを実証した。用いたフイオン源としては、フッ化ナトリウムのほかに、フッ化アンモニウム、フッ化カリウムなどである。作製膜の構造を、XRD、SEM等で確認するとともに、気体透過性及び浸透気化分離性能を評価できた。作製したゼオライト膜(MFI(ZSM-5)、MOR、RHOおよびAEI)は、安定した気体分離性(たとえば二酸化炭素選択透過性)または水/アルコールでの安定した水選択透過性を示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we prepared zeolite membranes such as MFI(ZSM-5), MOR, RHO and AEI using F-containing gels by a single hydrothermal synthesis. The role and location of F ion were also clarified. The membrane prepared from F-containing gel had a high flux and a high separation factor for a gas separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> or for a water/ethanol mixture. Especially the membranes showed good acidic durability and dehydration performance. The membrane prepared from the fluoride-containing precursor gel had a better acid stability and reproducibility than the membrane prepared from non fluoride-containing precursor gel. Long-term acid-stable zeolite membranes for the dehydration process will certainly advance the acceptance of zeolite membranes in industrial processes.

研究分野：化学工学、膜分離

キーワード：ゼオライト膜 水熱合成 気体分離 浸透気化分離

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 化学工業などで製造プラントの大半を占める分離プロセスにおいて、近年、膜分離が省エネルギーで、装置がコンパクト、環境汚染源となる物質を副生しない環境調和型プロセスとして強く期待されている。先行技術に比べ、膜分離は1) 省エネルギー(消費エネルギーコストは1/3程度) 2) 装置がコンパクト(設置面積は1/5以下) 3) 運転操作が容易(全自動可能) 4) 低濃度成分を効率よく分離・濃縮することができる(共沸混合物に適用可能) 5) 環境汚染源となる物質を副生しない環境調和型プロセスである等の優位性を有しているが、従来の分離膜素材である高分子膜は分離性能の限界が指摘され、新しい分離膜として無機分子ふるい膜が注目されていた。分子ふるい膜の膜素材としては、炭素、ゼオライト、シリカなどである。なかでも、ゼオライト膜はサブナノスケールの細孔での分子ふるい性能を有し、これまでの高分子膜では達成できない高い分離性能を発現し、我々は世界で初めてゼオライト膜を有機液体の脱水膜として実用化した(化学工学会技術賞2002年)。

ナノスペースでの分子の分離(分子ふるい)を膜により世界で初めて実用化したことで、その可能性の高さと波及効果の大きさから欧米の材料分野の研究グループによる研究開発が活発化した。(例えば、*Science*, **333**, 1067(2011))。しかし、実用化したA型のゼオライト膜は酸性雰囲気での結晶構造が破壊されて劣化する欠点がある。耐酸性のゼオライト膜が完成すればより耐久性に優れた膜としてさらにその応用範囲が広がる。

(2) 低炭素社会づくりの行動計画及び研究開発戦略において、政府が提唱している温室効果ガス排出量大幅削減に資する革新的技術開発では、化石燃料に頼らないクリーンなエネルギー源を創出する必要がある。バイオマスエネルギーは即効性のエネルギー源であるが、それには省エネルギーな製造システムの確立が必須である。本研究を推進することで、耐久性に優れたゼオライト膜の応用により温室効果ガスの排出量を大幅に削減するための革新技术の開発が実現することとなる。このための高性能な分離膜として、ピンホールのない緻密なゼオライト膜を創製することにより、種々の分子の選択的分離が可能になり高度分離への応用が期待出来る。

(3) これまで、ゼオライト結晶骨格にSi成分が多く耐酸性のあるゼオライト膜の合成には高価な構造規定剤を用いる方法が一般的であった。さらに、構造規定剤は製膜後も膜内に残留するため高温で構造規定剤を分解除去する必要がある。このため、提案者らを含め世界中で数多く報告されているMFI(ZSM-5)やCHAゼオライト膜については、材料コストが高い、製膜プロセスに長時間を必要とする、構造規定剤含有廃液の処理や除

去のための焼成時の排ガス処理が不可避である、高温での構造規定剤焼成除去時に膜に欠陥が生じやすく分離性能にバラツキが多く製膜の歩留まりが悪いなどの問題点があった。本研究で、構造規定剤を用いるゼオライト膜製膜方法にかわる安価で簡便な耐酸性、耐久性に優れたゼオライト膜の製膜方法が確立できれば、広範囲な化学反応プロセスの効率化と大規模なエネルギー削減が大いに期待でき工業上の優位性が大きい。さらに、適用分野がバイオマスや水素エネルギー関連の日本発の環境ビジネスになり、ゼオライト膜システムは産業競争力のある戦略産業として位置づけることが出来る。

## 2. 研究の目的

国際的にも高い評価を受けているゼオライト膜研究を発展させて、これまでのゼオライト膜による膜分離プロセスをさらに広範囲の化学プロセスに適用するために、Fイオン存在下での耐酸性に優れた新規なゼオライト膜製膜方法を創製し、大規模エネルギー削減に貢献する新規な膜分離システムを構築する。具体的には、これまでの高コストな構造規定剤を用いるゼオライト膜製膜方法にかわる安価で簡便な製膜方法を確立し、Fイオン存在下に水熱合成して製膜した膜の透過物性評価と耐久性を確認し、高含水エタノールや酢酸水溶液に適用可能な耐酸性ゼオライト膜による新規な脱水膜分離システムについての基盤研究を推進する。

## 3. 研究の方法

ゼオライト膜の製膜は、ケイ素源(テトラエトキシシラン、湿式シリカ、コロイダルシリカ等)、アルミ源(硫酸アルミ、塩化アルミ、硝酸アルミ等)、アルカリ源(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)、フッ素源(フッ化アンモニウム、フッ化ナトリウム等)および水を原料として、オートクレーブ中、所定温度で種結晶を塗布した多孔質支持体上に製膜した。膜構造はFESEM、XRD、EPMA、TEM等により解析した。透過物性は真空法気体透過測定装置および浸透気化分離法による透過性能測定装置により評価した。

平成27年度はおもにFイオン存在下に構造規定剤を用いない親水性MFI型およびRHO型ゼオライト膜の最適製膜条件と耐酸性・透過物性評価を、平成28年度はFイオン存在下でのMOR型ゼオライト膜の水熱合成機構と製膜法および耐酸性・透過物性の評価と耐酸性膜のバイオエタノール醗酵プロセス、酢酸脱水プロセスでの評価をおこなった。さらに、最終年度の平成29年度はAEIおよびCHA型ゼオライト膜の水熱合成機構と製膜法および透過物性評価ならびに耐酸性ゼオライト膜分離を高温醗酵と組み合わせた新規な省エネルギーバイオ燃料製造システムの検討を行なった。

#### 4. 研究成果

図1に今回合成したゼオライト膜のSEM写真の一例を示す。合成したゼオライト膜はいずれも支持体上に緻密なゼオライト膜を製膜出来た。膜厚はいずれも数 $\mu\text{m}$ であった。XRD測定でいずれの膜もそれぞれのゼオライト結晶からなることを確認した。図1に示したZSM-5膜はEPMA測定から膜の構成ゼオライトの結晶中のSi/Al比はそれぞれ14であった。また、ZSM-5膜の断面TEM像からは、ゼオライト膜表面から3/4~1/2程度の領域は一樣に緻密な膜で、それより支持体側には細かな無数のナノスリットを内包する非常にユニークな構造を有する膜であることが分かった。

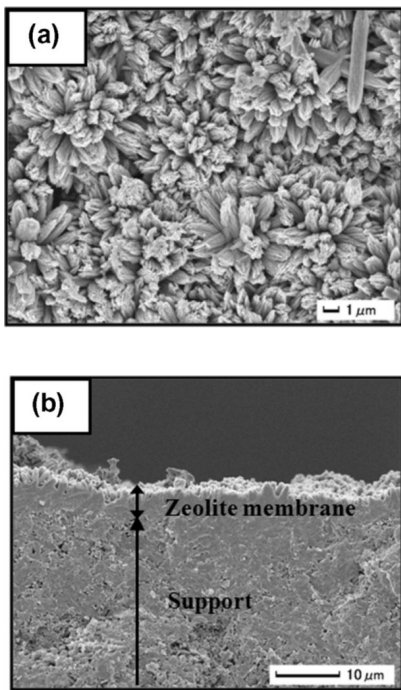


図1 合成したZSM-5膜の表面(a)と断面(b)のSEM写真

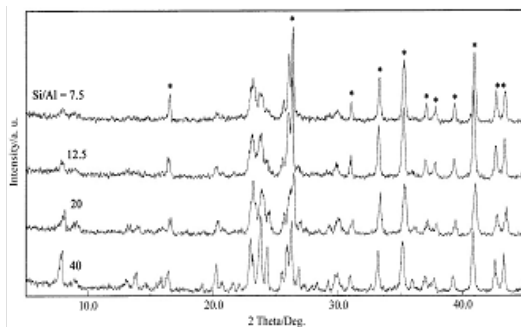


図2 ゲル組成を変えて合成したZSM-5膜のXRD測定結果

図2に原料ゲルのSi/Al比をかえてゲル組成: SiO<sub>2</sub>: xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.201Na<sub>2</sub>O: NaF: 50H<sub>2</sub>Oで180 °C、3日間合成したZSM-5膜のXRD測定結果を示す。いずれの場合もZSM-5ゼオライトの回折ピークが確認された。膜表面のSEM観察結果は、原料ゲルのSi/Al比が

12.5と7.5の場合、結晶は針状晶で、原料ゲルのSi/Al比が大きくなると結晶は板状になった。

表1に合成ゲル組成 1.5 SiO<sub>2</sub>: 0.067 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.2 Na<sub>2</sub>O: NaF: 50 H<sub>2</sub>O、合成温度 180 °C、合成時間 48 時間で製膜した ZSM-5 膜と合成ゲル組成 SiO<sub>2</sub>: 0.08 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.2 Na<sub>2</sub>O: 0.1 NaF: 35 H<sub>2</sub>O、合成温度 170 °C、合成時間 3 時間、マイクロ波加熱法で製膜した MOR 膜の浸透気化分離性能を示した。いずれの膜も水選択透過性を示し、耐酸性が高く、水/酢酸系にも安定であった。図3にZSM-5膜を酢酸とエタノールのエステル化反応液に適用した場合の長期安定性評価結果を示す。膜は100日後も安定した分離性能を示した。

表1 合成したZSM-5膜とMOR膜の浸透気化分離性能(75 °C)

ゼオライト	供給液組成 (H <sub>2</sub> O wt %)	透過流束 [kg/(m <sup>2</sup> ·h)]	$\alpha$ [-]
ZSM-5	H <sub>2</sub> O/EtOH (10)	1.56	4100
	H <sub>2</sub> O/ <i>i</i> -PrOH (10)	2.08	4000
	H <sub>2</sub> O/HAc (50)	2.21	200
MOR	H <sub>2</sub> O/EtOH (10)	2.42	2400
	H <sub>2</sub> O/HAc (50)	2.73	

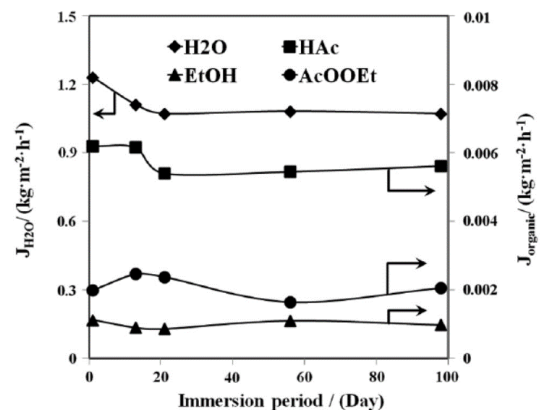


図3 ZSM-5膜を酢酸とエタノールのエステル化反応液に適用した場合の長期安定性評価結果

これまでバイオエタノールの利用が推進されてきたが、製品は殆どが輸入品で、国産化を目指した安価な生産技術の確立が急務である。本研究では、高温発酵技術とゼオライト膜分離技術に基づき、非食用米からの低コストバイオエタノールの省エネルギー生産を目指して、北陸193号などの非食用米の高温発酵で生成した発酵エタノールに対して浸透気化分離法を適用して評価した。表2に各種の非食用米から生成したバイオエタノールを用いたZSM-5膜の浸透気化分離実験

結果を示す。いずれの供給液でも透過液組成は水が 99%以上で安定に脱水濃縮することができた。

表2 ZSM-5 膜の高温醗酵バイオエタノールの浸透気化濃縮結果 (75)

原料米	供給 EtOH [wt%]	流束 [kg/( m <sup>2</sup> h)]	透過 EtOH [wt% ]	分離 係数
Hokuriku 193	17.1	1.52	0.4	60
	40.5	1.65	0.38	180
Hinohikari	19.3	1.62	0.49	80
	58.5	1.52	0.74	200
Hoshiaoba	14.2	1.56	0.35	50
	65.0	1.73	0.43	430
Tanahikari	16.0	1.78	0.43	50
	31.8	1.94	0.21	200

これまでゼオライト膜の耐久性から、膜分離に適用するエタノール含水率が約 20 wt% 以下に限定されていたバイオエタノールの脱水を、本研究で推進した耐酸性ゼオライト膜を高温醗酵システムで生成する含水率 50% 程度のエタノール実液に適用して有用性を実証できた。世界的にバイオエタノールの生産が急速に拡大し、アメリカ合衆国でのバイオエタノールの年間生産量が日本の 1 年間のガソリン消費量に匹敵するまでになっている。我々が世界に先駆けて開発したゼオライト膜は省エネルギーで高効率なエタノール製造法の先導的候補として大きな意義がある

我々を含め世界中で数多く報告されているゼオライト膜については、材料コストが高い、製膜プロセスに長時間を必要とする、構造規定剤含有廃液の処理や除去のための焼成時の排ガス処理が不可避である、高温での構造規定剤焼成除去時に膜に欠陥が生じやすく分離性能にバラツキが多く製膜の歩留まりが悪いなどの問題点があった。本研究で、構造規定剤を用いるゼオライト膜製膜方法にかわる安価で簡便な耐酸性、耐久性に優れたゼオライト膜の製膜方法が確立でき、ゼオライト膜のさらなる実用化が期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

Ting Wu, Kazuhiro Tanaka, Xiangshu Chen, Izumi Kumakiri, Hidetoshi Kita, Synthesis and Gas Permeation Properties of AEI Zeolite Membranes by DIPEA as a Template, Membrane, 査読有, 43 巻, pp67-73, 2018.

<http://maku-jp.org/>

L. Qiu, I. Kumakiri, K. Tanaka, X. Chen, H. Kita, Effect of Seed Crystal Size on the Properties of Silicalite-1 Membranes Synthesized in a Fluoride Containing Medium, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, 41 巻, pp1-6, 2017.

[http://www.scej.org/index\\_rev.html](http://www.scej.org/index_rev.html)

B.Liu, I. Kumakiri, K. Tanaka, X. Chen, H. Kita, Preparation of Rho zeolite membranes on tubular supports, Membrane, 査読有, 41 巻, pp81-86, 2016.  
<http://maku-jp.org/>

[学会発表](計5件)

吳 婷, 熊切泉, 田中一宏, 喜多英敏, Preparation and permeation properties of AlPO-18 membrane, 化学工学会第 83 年会, 2018, 2018 年 03 月 14 日, 関西大学(吹田市)

喜多英敏, 吳 婷, 柳 波, 陳祥樹, 熊切泉, 田中一宏, CHA, AEI などの小細孔ゼオライト膜の製膜と透過物性, 膜シンポジウム 2017, 2017 年 11 月 14 日, 富山大学(富山市)

柳波, 熊切泉, 田中一宏, 喜多英敏, RHO ゼオライト膜の製膜と透過物性(II), 化学工学会第 82 年会, N218, 2017, 2017 年 03 月 07 日, 芝浦工業大学(東京都)

山本智貴, 山本琢也, 喜多英敏, 熊切泉, 田中一宏, F イオン存在下に水熱合成したゼオライト膜の透過物性, 化学工学会第 48 回秋季大会, IP209, 2016, 2016 年 09 月 07 日, 徳島大学(徳島市)

柳 波, 熊切泉, 田中一宏, 喜多英敏, Preparation and permeation properties of RHO zeolite membrane, 化学工学会第 81 年会, 2016, 2016 年 03 月 13 日, 関西大学(吹田市)

[図書](計1件)

Hidetoshi Kita, Zeolite Membranes for Pervaporation, in Advanced Materials for Membrane Fabrication and Modification, CRC press, 2018 in press.

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

なし

#### 6. 研究組織

( 1 ) 研究代表者

喜多 英敏 ( KITA Hidetoshi )  
山口大学・大学院創成科学研究科・教授( 特命 )  
研究者番号 : 10177826

( 2 ) 研究分担者

田中 一宏 ( TANAKA Kazuhiro )  
山口大学・大学院創成科学研究科・准教授  
研究者番号 : 30188289

( 3 ) 研究分担者

熊切 泉 ( KUMAKIRI Izumi )  
山口大学・大学院創成科学研究科・准教授  
研究者番号 : 20618805