

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18278

研究課題名(和文)高耐圧性イオン液体膜の開発とメタノール合成膜反応器への展開

研究課題名(英文)Development of highly stable ionic liquid membranes and their application to methanol membrane reactor

研究代表者

廣田 雄一郎(Hirota, Yuichiro)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：60632437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：多孔質アルミナ支持体上にシリル化イオン液体由来のオルガノシリカ膜を作製した。この膜のメタノール/水素およびメタノール/水蒸気/水素/二酸化炭素系における透過分離性能を評価した。メタノール/水素2成分系では分離係数12から71の値が得られた。また開発した膜は、4成分系において高い水蒸気/水素分離性能を示し、かつ、水蒸気と二酸化炭素の共存下においてもメタノール透過性には変化がなかった。開発したイオン液体オルガノシリカ膜はメタノール合成ガスからメタノールと水蒸気を同時回収する分離膜として高い可能性をもつことを明らかにした。

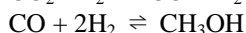
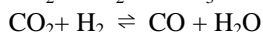
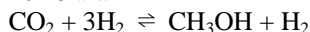
研究成果の概要(英文)：A silylated ionic liquid-derived organosilica membrane was prepared on the outer surface of a porous alumina substrate. Its separation properties for binary methanol/H₂ and H₂O/H₂ mixtures, and a methanol/H₂O/H₂/CO₂ quaternary mixture were studied. The separation factors for methanol/H₂ in the binary system were 12-71. The membrane also showed high H₂O/H₂ separation performances in the quaternary system, and the presence of H₂O and CO₂ in the feed stream did not affect the methanol permeation performance. The silylated ionic liquid-derived organosilica membrane showed an excellent potential for the simultaneous separation of methanol and H₂O from methanol synthesis gas.

研究分野：膜分離工学

キーワード：オルガノシリカ膜 イオン液体 メタノール分離 ガス蒸気分離 透過分離メカニズム

1. 研究開始当初の背景

メタノールはホルムアルデヒドや酢酸などの原料として使用される重要な化学基礎品である。また、メタノールから低級オレフィンあるいはガソリンを直接合成する Methanol to Olefin (MTO) や Methanol to Gasoline (MTG) プロセスも盛んに研究されている。現在のメタノール合成は次の 3 つの化学反応で表される。



メタノール合成反応は平衡反応であり、その熱力学的平衡により単流収率が低く、現在の製造プロセスは 50-100 気圧、250°C という高温高压条件で行われている。この単流収率の低さを解決するアプローチとして、メタノール合成反応器に分離膜を組み合わせた膜反応器が提案されている [1]。これは分離膜により生成物であるメタノールおよび水蒸気を反応系から回収することで、平衡を生成物側へシフトさせ、メタノール収率を向上させる、あるいは反応の低温低压化が可能になる手法である。ナフィオン膜を利用した Struis らの報告例 [1] 以降、シリコンゴム膜 [2] やゼオライト膜 [3,4] などの検討が進められてきた。しかしながら、高温・高压条件下において、メタノールと水の両方を水素などから分離する膜は未だ実用化されておらず、その研究開発が期待されている。

本研究課題では、新規分離膜としてイオン液体膜に着目した。イオン液体は極めて低い蒸気圧、高耐熱性を示す液体材料であり、CO₂ に対し高い親和性を示すことから、CO₂ 分離膜研究が盛んに行われている。しかしながら、イオン液体は水蒸気やアルコールに対し、CO₂ よりも高い親和性を示すことが報告されており [5]、メタノール膜合成膜反応器において高いメタノール、水蒸気選択透過性が期待できる。一方、イオン液体膜の課題として、どのようにしてイオン液体の漏出を抑制するかという安定性がある。この課題に対し、申請者はイオン液体構造を側鎖にもつシリル化イオン液体に着目し、これらを重縮合させ、無機多孔質支持体と複合化させたイオン液体の特性を示す新規オルガノシリカ膜 (図 1, Silylated Ionic Liquid-derived Organosilica 膜) の研究開発を進めている [6]。この膜では、イオン液体がシリカネットワークおよび多孔質支持体に化学固定されているためイオン液体の漏出がなくなることが期待できる。

イオン液体膜のメタノール合成膜反応器へ適用のみならず、メタノール合成系でのイオン液体膜の透過分離性能はこれまで検討されていない。そのため、イオン液体膜の有用性評価は、メタノール合成膜反応器の実用化へ向けた進展の他、イオン液体膜の新たな系への展開に繋がると期待できる。

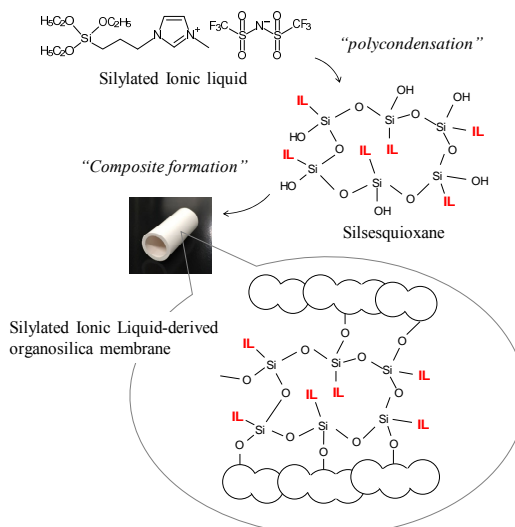


図 1 Silylated Ionic Liquid-derived Organosilica 膜のコンセプト

2. 研究の目的

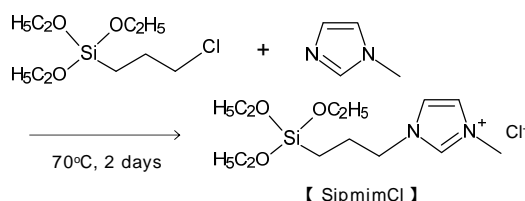
本研究では、膜反応器によるメタノール合成プロセスのメタノール収率向上と反応の低温低压化を最終目標とし、優れた耐熱性と、アルコールや水蒸気に対し高い親和性を示すイオン液体を材料とした、「10 気圧以上の高い耐圧性」と「高いメタノール、水蒸気選択透過性」を両立する新規なイオン液体膜の開発を最終目的とし、次の 3 点に取り組んだ。

- メタノール選択透過性を示す Silylated Ionic Liquid-derived Organosilica 膜を管状多孔質支持体上への作製する。
- 作製した膜の構造および透過メカニズムの解明する。
- 種々の条件におけるメタノール、水蒸気を選択透過性能の評価する。

3. 研究の方法

(1) シリル化イオン液体の合成と製膜

反応式 1 よりシリル化イオン液体 SipmimCl を合成した。¹H NMR 測定および質量分析より目的物質が得られていることを確認した。



反応式 1 SipmimCl 合成反応

合成した SipmimCl (0.1 mol) をエタノール (25 mL) に溶解させ、触媒として 1 mol/L 塩酸 (7.5 mL) を加え、20°C で 24 h 攪拌した。攪拌後、溶液を 90°C で加熱することで溶媒と触媒を除去し、更に 150°C で加熱することで粘性を下げ、製膜溶液を得た。γ-アルミナ支持体上にホットディップコーティング法により塗布した後、200°C で加熱することで SipmimCl 膜を得た。

(2) Sipmim ゲルおよび膜の評価

Sipmim 膜内のシリカネットワークの多孔性の評価を目的とし、SipmimCl ゲルおよびこれを酸素雰囲気中で焼成した粉末の窒素吸着等温線の測定を行った。また、SipmimCl 膜の形状観察を目的とし、SEM 観察および EDS を利用した元素分析を行った。

(3) SipmimCl 膜のガス・蒸気透過性の評価

作製した SipmimCl 膜の単独系ガス透過試験、メタノール/水素および水蒸気/水素の 2 成分系、そしてメタノール/水蒸気/水素/二酸化炭素の 4 成分系ガス・蒸気透過試験を行った。

4. 研究成果

(1) SipmimCl 膜の形状

図 2 に SipmimCl 膜の断面 SEM 像および Al と Si の元素分析結果を示す。元素分析結果から SipmimCl ゼルは支持体である γ -アルミナ層へ浸透しており、複合体を形成していることが確認できた。作製した SipmimCl 膜の複合体層を含む SipmimCl 層の厚さは 4 μm と判った。

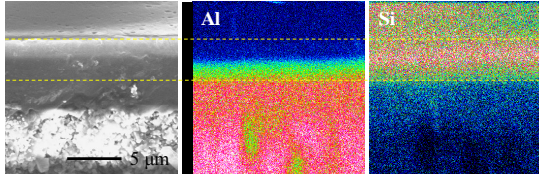


図 2 SipmimCl 膜の断面 SEM 像および Al, Si 元素マッピング像

(2) SipmimCl 膜の透過分離機構

図 3 に 20°C における単独系ガス透過および 2 成分混合系ガス・蒸気透過試験結果を示す。水蒸気およびメタノールの透過率 (permeance) は類似の動的分子径 (kinetic diameter) のガス透過率よりも高かった。また、SipmimCl 膜は高いメタノール/水素および水蒸気/水素分離係数を示した。水素の透過率に着目すると、2 成分系での値は水素単独系での値よりも小さいことが判った。この結果は、SipmimCl 膜にはマイクロ孔が存在するが、メタノールおよび水蒸気への高い親和性により、マイクロ孔へメタノールおよび水蒸気が選択吸着し、毛管凝縮によって細孔を閉塞させ、水素の透過を阻害する効果と言える。同様の現象がゼオライト膜で報告されている[3,4]。

窒素吸着測定を利用した SipmimCl ゲルおよび粉末の多孔性評価から、SipmimCl 粉末には 0.6 nm 程度の細孔の存在が確認できた一方、SipmimCl ゲルでは窒素の吸着が確認できなかった (図 4)。この結果から、SipmimCl ゲルにはシリカネットワーク由来の 0.6 nm 以上のマイクロ孔が存在するが、側鎖イオン液体により占有あるいは覆われており、外表面にはほぼ露出していないと考えられる。窒素吸着測定による多孔性評価の結果を考慮すると、SipmimCl 膜の透過機構は次の 3 つ、ガスおよび蒸気分子はまず SipmimCl 膜 (イオン液体) へと溶解し、イオン液体密集部分およびマイクロ孔を拡散する。蒸気存在下では選択吸着/毛管凝縮による細孔閉

塞現象によりマイクロ孔が閉塞され、ガス分子の透過経路を無くしてしまうと考えられる。このような機構により、2 成分において水素の透過率は減少したと考えられる。

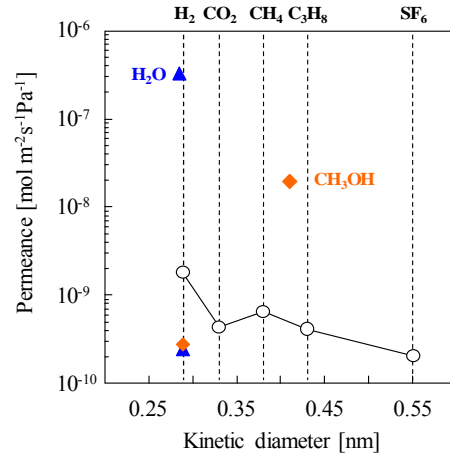


図 3 20°C におけるガス・蒸気透過特性
Single gas permeation test ; $P_{\text{total}} = 121 \text{ kPa}$,
Binary gas/vapor permeation test ; $P_{\text{total}} = 101 \text{ kPa}$ ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.1 \text{ kPa}$, $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 12.5 \text{ kPa}$)

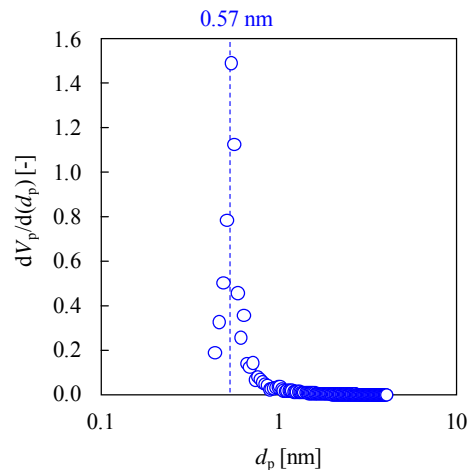


図 4 窒素吸着等温線から SF 法により算出した SipmimCl 由来粉末の細孔径分布

また、SipmimCl 膜の供給ガス・蒸気中のメタノール分圧依存性を図 5 に示した。この評価は透過温度を 100°C にて実施した。SipmimCl 膜はメタノール分圧 4-30 kPa のいずれの範囲においてもメタノール選択透過性を示し、メタノール分圧が小さい条件でより高い分離性能を示した。この傾向は、イオン液体を多孔質ポリマー膜に含浸させたイオン液体含浸膜で見られる傾向と同じである。イオン液体含浸膜を含む液体膜の透過分離機構は溶解拡散機構で説明される。

以上をまとめると、今回開発した SipmimCl 膜の高いメタノール、水蒸気選択透過性はメタノールおよび水蒸気に対する高い親和性に基づくものであり、選択吸着/毛管凝縮による細孔閉塞現象と溶解拡散機構の 2 つが組み合わさった透過分離機構で説明できる。

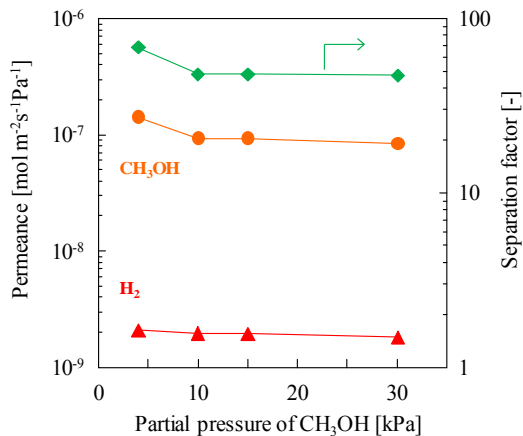


図5 100°Cにおけるメタノール/水素2成分系システム化試験におけるメタノール供給分圧依存性
Total pressure of feed side ; 101 kPa

(3) 4成分系での透過分離特性

図6に4成分系において供給全圧を変えた際のSipmimCl膜の透過分離特性を示す。透過試験は200°Cで実施した。SipmimCl膜は水蒸気および二酸化炭素共存下においてもメタノール選択透過性を示し、メタノールと水蒸気の両方を同時に回収することができる分離膜であることが判った。また、供給全圧を3気圧まで加圧しても安定であることが確認できた。

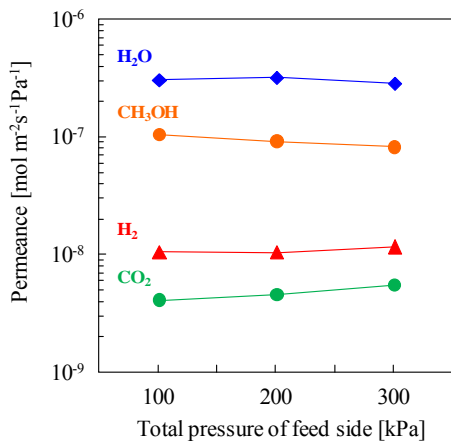


図6 4成分系における供給全圧の影響
Composition of the feed stream is H₂ : CO₂ : H₂O : CH₃OH = 18 : 2.5 : 1 : 3.75 in molar.

(4) まとめと今後の課題

今回、シリル化イオン液体 SipmimCl から Silylated Ionic Liquid-derived Organosilica 膜を作製し、メタノール合成系でのガス・蒸気透過特性を評価した。SipmimCl 膜は水素と二酸化炭素からメタノールと水蒸気の両方を同時に回収することができた。その選択透過性は、ナフィオン膜[1]を超える値であり、ゼオライト膜[4]に匹敵するものであったことから、SipmimCl 膜はメタノール合成系での分離膜として高いポテンシャルを有していることが確認できた。また、Silylated Ionic Liquid-derived Organosilica 膜は、その内包するイオン液体構造を変えることで、更なる性

能の向上が期待できる。

一方、実際のメタノール合成は50-100気圧という高圧条件下で行われている。実験装置の関係上、3気圧以上での透過分離試験はできなかったため、オートクレーブを用い、200°C、20気圧でのメタノール蒸気/水蒸気暴露試験を行った。暴露試験後、試験前には確認できていたメタノール選択透過性が確認できなかった。一般的にシリカは高温水蒸気存在下での耐性が高くないことが知られており、SipmimCl膜でもシリカネットワークが高温水蒸気で破壊されたものと考えられる。しかしながら、Zrなどの異種元素をシリカネットワークに導入することで、水熱安定性を向上できることが報告されている[7]。今後、既往報告にあるように異種元素導入などにより Silylated Ionic Liquid-derived Organosilica 膜の水熱安定性向上に取り組む計画である。

(5) 引用文献

- R.P.W.J. Struis et al., A membrane reactor for methanol synthesis, *J. Membr. Sci.* 113 (1996) 93-100.
- G. Chen et al, Methanol synthesis from CO₂ using a silicone rubber/ceramic composite membrane reactor, *Sep. Purif. Technol.* 34 (2004) 227-237.
- M.D. Jia et al., Ceramic-zeolite composite membranes and their application for separation vapor/gas mixtures, *J. Membr. Sci.* 90 (1994) 1-10.
- K. Sawamura et al., Reverse-selective microporous membrane for gas separation, *Chem. Asian J.* 4 (2009) 1070-1077.
- K. Friess et al., High ionic liquid content polymeric gel membranes: Correlation of membrane structure with gas and vapour transport properties, *J. Membr. Sci.* 415-416 (2012) 801-809.
- Y. Hirota et al., Organosilica membrane with ionic liquid properties for separation of toluene/H₂ mixture, *Materials* 10 (2017) 901-907.
- 吉田ら, シリカ-ジルコニア水素分離膜の開発とジルコニア分率の分離性に及ぼす影響, 化学工学論文集 27 (2001) 106-112.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

Yuichiro Hirota, Yusuke Yamamoto, Takuto Nakai, Shohei Hayami, Norikazu Nishiyama, "Application of silylated ionic liquid-derived organosilica membranes to simultaneous separation of methanol and H₂O from H₂ and CO₂ at high temperature", *Journal of Membrane Science*, 査読あり, Vol.563, 345-350

DOI: 10.1016/j.memsci.2018.06.002

〔学会発表〕(計6件)

廣田雄一郎, 山本祐介, 中居拓斗, 速水翔平, 西山憲和, 「親水性イオン液体修飾シリカ膜の開発とメタノール分離への応用」, 日本膜学会第40年会, 2018年.

廣田雄一郎, 「イオン液体の特性を示す新規オルガノシリカ膜の開発」, 化学工学会第83年会, 2018年.

廣田雄一郎, 山本祐介, 中居拓斗, 速水翔平, 西山憲和, 「親水性イオン液体修飾シリカ膜の開発とメタノール分離への応用」, 第83年会, 2018年.

山本祐介, 中居拓斗, 廣田雄一郎, 西山憲和, 「イオン液体オルガノシリカ膜の合成と透過特性」, 石油学会関西支部第26回研究発表会, 2017年.

山本祐介, 前田洋平, 廣田雄一郎, 西山憲和, 「シラン系イオン液体から合成したオルガノシリカ膜による選択的メタノール回収」, 化学工学会第82年会, 2017年.

山本祐介, 廣田雄一郎, 西山憲和, 「イオン液体膜を用いたメタノール選択的分離」, 膜シンポジウム2016, 2016年.

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 複合シリカ膜およびその製造方法
発明者: 廣田雄一郎, 前田洋平, 山本祐介, 澤村健一
権利者: 大阪大学, イーセップ株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2017-43280
出願年月日: 2017年2月17日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣田 雄一郎 (HIROTA Yuichiro)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号: 60632437