

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560927

研究課題名(和文)環境調和型プロセスの実現を目的としたゼオライト膜の構造制御

研究課題名(英文)Application of zeolite membranes for environmental friendly processes

研究代表者

熊切 泉 (Kumakiri, Izumi)

山口大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20618805

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：均一なサブナノメートルの細孔を持つ、結晶性のゼオライトは、薄膜として合成すれば、ゼオライトの持つ細孔径による高度な分離が可能として、期待されている。本研究では、分離透過性能の向上を目的として、A型、FAU型、SOD型、MFI型ゼオライト膜を扱い、合成条件が膜の構造や透過分離性に与える影響を検討した。非水溶媒系分離やエステル交換反応への応用も検討し、FAU型ゼオライト膜が高いメタノール選択性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Zeolites membranes are expected to show separation abilities based on their ordered sub-micron meter sized zeolitic pores. In this study, influences of the preparation conditions on the membrane morphology and on the perm-selectivity were studied. Application of zeolite membranes to solvent separations and to trans-esterification reaction were examined with FAU type zeolite membranes.

研究分野：膜分離工学

キーワード：ゼオライト膜 水熱合成 結晶成長 溶液分離 ガス分離 非水系分離

### 1. 研究開始当初の背景

均一なサブナノメートルの細孔を持つ、結晶性のゼオライトは、薄膜として合成すれば、ゼオライトの持つ細孔径による高度な分離が可能として、期待されている。これまでに、A型ゼオライト膜や、T型ゼオライト膜などが実用化し、アルコール水溶液や溶剤からの脱水工程で、蒸留法に代わる省エネルギーでコンパクトな手法として世界的に採用されるようになってきている。

ゼオライト膜の適用により、環境負荷が少なくコンパクトな新プロセスの確立が期待できる分野としては、上述の脱水に加えて、非水混合物の分離、水素や二酸化炭素などの混合ガスからの分離が考えられる。また、反応と分離を同時におこなうことで、転化率の向上や反応温度・圧力の低下が可能な新規反応器への応用も考えられる。たとえば、エステル合成反応にゼオライト脱水膜を組み合わせることで、転化率が向上することが知られている。一方で、実用化には、透過・分離性能の向上や、耐久性の向上が必要である。

### 2. 研究の目的

省エネルギーで環境と調和した化学合成プロセスやバイオ燃料製造プロセスの実現のために、国際的に高い評価を受けているゼオライト膜の研究を推進し、省エネルギーな分離技術や、反応と分離を複合したメンブレンリアクターの性能を向上させる。

具体的には、ゼオライト膜の構造と分離・透過性の関係を明らかにし、ゼオライト膜の微細構造を積極的に制御し、より高い分離・透過性能を実現する。

### 3. 研究の方法

A型、FAU型、SOD型、MFI型ゼオライト膜の合成法を検討し、異なる合成条件で得られた膜の性能や構造の比較を行うことで、より高性能な膜の合成指針を明らかにする。ゼオライト膜の表面修飾を行い、多結晶構造に起因する結晶間隙の閉塞を試み、膜の分離性の向上を狙う。

### 4. 研究成果

FAU型ゼオライトはメタノールが透過できる大きな細孔を持ち、非水系分離や、エステル交換反応との複合化が期待できる。図1にFAU型ゼオライト膜の表面、及び、断面を示す。多孔質セラミックス支持体表面は完全にゼオライト多結晶で被覆されており、約5 μ

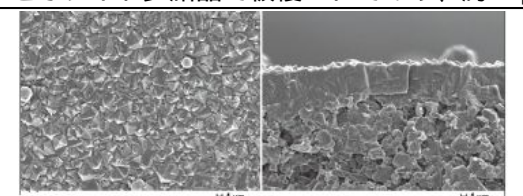


図1 FAU型ゼオライト膜の表面(左)と断面(右)

mのゼオライト層が形成しているのがわかる。

FAU型ゼオライト膜を作成時に、従来の定温での水熱合成(100、または、140)に代えて、合成温度を高温(140)から合成途中で低温(100)に降温することで、膜の分離透過性能が大きく向上することを見出した。また、合成に従来の静置型恒温槽にかえて、電磁波過熱を行うことでも、分離透過性の向上が見られ、例えば、75に加熱したエタノールやイソプロピルアルコールを90wt%含む混合水溶液に膜を適用すると、分離係数>300(エタノール水溶液)、>2000(イソプロピルアルコール水溶液)の高い水選択制と、>3kg m<sup>2</sup> h<sup>-1</sup>の高透過性が得られた。これは、合成初期に核発生が促進され、低温条件下で成長を促進することで、より緻密な膜になったためであると推測される。これらの結果は論文として発表した。

ゲル中の核発生が製膜に大きく寄与する条件(2条件)と、反応溶液中の核発生が無視できる合成下で種結晶を用いて製膜する条件(clear solution)の3手法でFAU型ゼオライト膜を合成した。膜の表面形態は、図2に示すように、合成条件により大きく異なるが、いずれの場合も数μmの厚さの膜が形成した。

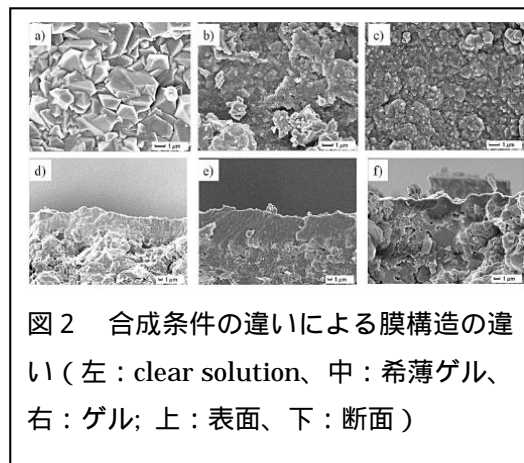


図2 合成条件の違いによる膜構造の違い(左: clear solution、中: 希薄ゲル、右: ゲル; 上: 表面、下: 断面)

得られた膜の分離透過性能を、エタノール水溶液、及び、非水系を用いて評価した。加えて、膜中の結晶間隙の大きさや分布をパームポロメトリーにより評価した。膜のSi/Al比をEMPAや同条件で作成した粉末をヨウ化してICPにより測定した。Clear solution中から合成した膜は、Si/Al比が1近くと最も小さい値を示した。膜中の結晶間隙の大きさは、clear solution中で合成したものが最も小さかったが、すべての膜で高いメタノール選択透過性(メタノール10wt%-メチルメタクリレート90wt%の混合溶液から、透過流量>1.5 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>、分離係数>1000)が得られた。図3に示すように、膜は広範囲な濃度域で高い選択性を示し、共沸混合物を形成するメタノール・メチルメタクリレートの分離に有望な素材であることが分かった。

メタノール/ブタノールの分離に於いても、膜はメタノール選択性を示した。メタノール/ブタノール/酢酸メチル/酢酸ブチルの4種混合溶液を用いても、膜はメタノールの選択透過性を示した。エステル交換反応の触媒が混在する溶液を用いた場合、Clear solutionから合成した膜は透過流束が次第に増加し、選択性が低下した。一方で、ゲルから合成した膜は、安定した膜性能を示した。膜のSi/Al比が膜の耐性に影響を与えている可能性が考えられる。

上記のような検討を通して、共沸や沸点の近い非水系混合溶液の分離だけでなく、エステル交換反応へもゼオライト膜が応用できる可能性を明らかにした。この結果は論文として発表した。

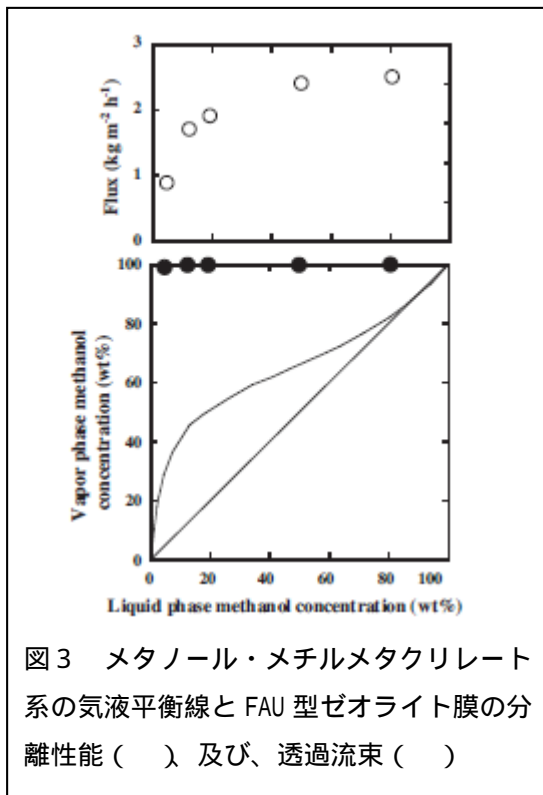


図3 メタノール・メチルメタクリレート系の気液平衡線とFAU型ゼオライト膜の分離性能( ) 及び、透過流束( )

MFI型ゼオライト膜では、3種類の異なる合成法を用いて膜を作成し、透過分離性能や構造を比較した。ロッド状のゼオライトからなるMFI型ゼオライト膜を、異なる材質(アルミナ、ムライト)異なる細孔径(0.1、1.3 μm)の支持体を用いて合成した。得られる膜性能は、用いる支持体と種結晶の組み合わせに大きく依存する結果が得られ、種結晶の塗布状態が得られる膜性能に大きく影響することが示唆された。

そこで、支持体表面での不均一核発生を利用して、種結晶を担持する方法を試みた。図4(上)に示すように、水熱合成によって1~数μmの結晶を支持体内側や外側表面に担持することができた。また、結晶の大きさは合成条件により制御することが可能であった。これらを種として合成したMFI型ゼオ

ライト膜も、ロッド状のゼオライトで表面が被覆されていた(図4下)。水熱合成前後での重量変化や、膜厚の変化、Si/Al比の変化から、種結晶が一旦溶解して、ロッド状ゼオライトからなる膜が形成していることが推測された。

支持体に担持された種結晶の大きさに依らず、ロッド状ゼオライト膜は水選択透過性を示した。一方、水の実選性は、種結晶のサイズにより極大値を示した。小さな種結晶を用いると膜の緻密化の程度が低く、一方種結晶サイズが大きいと膜のSi/Al比が高くなるために、選択性が落ちると考えられる。

条件を調整することで、極めて高い水選択性(水10wt%-エタノール90wt%の混合溶液から、透過流束>1kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>、分離係数>1000)を示す膜が得られた。一方、パームポロメトリーによる結晶間隙の評価により、ロッド状のMFI型ゼオライト膜中にはA型やFAU型ゼオライトと同様に数nmの大きさの結晶間隙が多量に存在していることが分かった。これらの結果から、吸着性が支配的な分離では、積極的に結晶間隙を作ることで、透過性の向

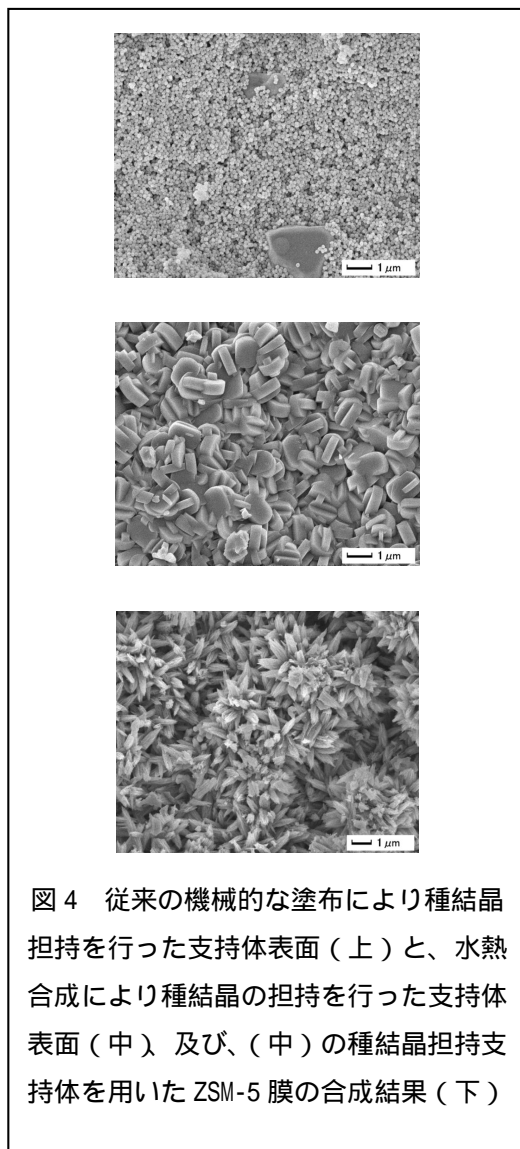


図4 従来の機械的な塗布により種結晶担持を行った支持体表面(上)と、水熱合成により種結晶の担持を行った支持体表面(中) 及び、(中)の種結晶担持支持体を用いたZSM-5膜の合成結果(下)

上が見込まれる。

一方、ガス分離では膜中の結晶間隙は選択性を低下させる要因になることが多い。そこで、MFI 型ゼオライト膜をシランカップリング剤により修飾したところ、透過性は 1/10 以下に低下したが、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 選択性は向上し、等モル混合ガスから分離係数 25 を得た。

#### 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)

1. I. Kumakiri, K. Hashimoto, Y. Nakagawa, Y. Inoue, Y. Kanehiro, K. Tanaka, H. Kita, “Application of FAU zeolite membranes to alcohol/acrylate mixture systems”, *Catalysis today*, 236, 86-91, (2014) (査読有)  
doi: 10.1016/j.cattod.2013.11.064
2. Z. Wang, I. Kumakiri, K. Tanaka, X. Chen, H. Kita, “NaY Zeolite Membranes with 1 High Performance Prepared by a Variable-temperature Synthesis”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 182, 250-258 (2013) (査読有)  
doi: 10.1016/j.micromeso.2013.05.002
3. Z. Wang, I. Kumakiri, K. Tanaka, H. Kita, “Preparation of Low Silica X-type Zeolite Membranes on Porous Support by Microwave Heating”, *Membrane*, 38(2), 97-100 (2013) (査読有)  
doi: <http://doi.org/10.5360/membrane.38.97>

##### [学会発表](計 20 件)

1. I. Kumakiri, T. Yamamoto, K. Hashimoto, K. Tanaka, H. Kita, F. Cacho, S. Sorribas, C. Tellez, J. Coronas, “Influence of post-modification on the gas separation performance of MFI zeolite membranes”, 10<sup>th</sup> International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2014), July 20-25, 2014, Suzhou, China

2. I. Kumakiri, T. Yamamoto, K. Hashimoto, K. Tanaka, H. Kita, F. Cacho, S. Sorribas, C. Tellez, J. Coronas, “Improvement of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of zeolite membranes by post-treatment”, 13<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes (ICIM) July 6-9, 2014, Brisbane, Australia,

3. 熊切 泉, 橋本康司, Zhenzhuo Wang, 中川慶彦, 井上優子, 兼弘洋平, 田中一宏, 喜多英敏, “FAU 型ゼオライト膜の有機溶媒分離への適用”, 膜シンポジウム 2013, 2013 年 11 月 7-8 日, 京都府立医科大学, 京都府京都市

4. 熊切 泉, 橋本康司, 田中一宏, 喜多英敏, “結晶成長によるゼオライト膜の合成”, 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17-19 日, 大阪大学, 大阪府豊中市

5. Z. Wang, I. Kumakiri, K. Tanaka, X. Chen, H. Kita, “NaY zeolite membrane with high performance by variable-temperature synthesis”, International Symposium on Zeolite and MicroPorous Crystals (ZMPC2012), 28 July – 01 August, 2012, Aster plaza, Nakaku, Hiroshima, Japan

(他 15 件)

##### [図書](計 0 件)

##### [産業財産権] 出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

##### 取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

熊切 泉 (Kumakiri Izumi)

山口大学大学院・理工学研究科・准教授

研究者番号：20618805

##### (2) 研究分担者

田中 一宏 (Tanaka Kazuhiro)

山口大学大学院・理工学研究科・准教授

研究者番号：30188289

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：