

平成 22年 4月 30日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：平成19年度～平成21年度

課題番号：19360368

研究課題名（和文） ミクロ多孔膜を用いたメンブレンリアクターの開発

研究課題名（英文） Development of membrane reactor using microporous membrane

研究代表者

松方 正彦（MATSUKATA MASAHIKO）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：00219411

研究成果の概要（和文）：従来型の省エネ手法はすでに成熟域にあり、より一層の効率化には全く新しい原理によるプロセスの開発が必要である。本研究では固体触媒と分離膜を組み合わせた革新的反応分離システム（メンブレンリアクター）の開発を行った。特に、課題となった分離膜の耐性および透過分離性能を向上させるため、耐性に富むミクロ多孔膜（ゼオライト膜）の基盤技術開発に注力し、従来の分離膜の耐性および透過分離性能を大幅に上回る新規ミクロ多孔膜の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：Since conventional energy saving methods are almost mature, further improvement of efficiency requires development of a process based on a novel principal. In this study, we developed an innovative reaction and separation system, or membrane reactor, combining solid catalyst and separation membrane. In particular, we developed a fundamental technology of highly stable microporous membranes for improving stability and permeation and separation performance of separation membrane, which was one of prime tasks for improving performance of membrane reactor. As a result, we succeeded in a development of a novel microporous membrane with stability and permeation and separation performance highly outweighing conventional separation membranes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2008年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：メンブレンリアクター、膜反応器、マイクロ多孔膜、ゼオライト膜、膜分離

### 1. 研究開始当初の背景

資源の枯渇、地球環境問題などわが国のエネルギー・化学産業を取り巻く環境は厳しさを増し、一層の効率化を求められている。しかし、プロセスの自動化、熱のカスケード利用など従来型の省エネ手法はすでに相当のレベルにあり、より一層の効率化には全く新しい原理によるプロセスの開発が必要である。

本研究の意義は、固体触媒と無機膜を組み合わせた革新的膜反応システムを創成することにより、エネルギー・化学産業における動脈プロセスのグリーン化に貢献することにある。次世代のエネルギー・化学産業の基幹原料として、メタン、液化石油ガス(LPG)、および再生可能な資源であるバイオマス、特に発酵により生産されるバイオマスエタノールの利用プロセスについて考えてみると、これら資源の有効利用プロセスは膜反応器の導入により、プロセスの大幅な改善が可能となることが多い。これら膜による革新的反応分離反応システムに必要な膜の機能のほとんどは脱水および脱アルコールである。これまで有機高分子膜を用いた膜反応システムが検討されたが、分離膜の耐熱性・耐溶剤性が反応分離条件下において十分でないことが多く、膜の安定性の向上が重要な課題である。

### 2. 研究の目的

本研究では、分子と同程度のマイクロ細孔をもつ無機材料であるゼオライトを薄膜化することによって、分子レベルの分離が可能で耐熱性、耐溶剤性に富む新しい分離膜を開発し、さらにゼオライト膜と固体触媒反応器を用いた新規な反応分離を実現することを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、緻密なゼオライト膜の合成手法をまず開発する必要があるため、ゼオライト膜の合成、構造と物性のキャラクタリゼーションについて集中的に検討し、合成法を確立することを目指した。

第1に、種結晶を用いた緻密なゼオライト薄膜の調製法に関する研究を行った。ゼオライトとしては、これまで研究成果のある

モルデナイト、ZSM-5を主たる研究対象とした。これらゼオライトは、異方性をもつ結晶であり、結晶粉末を合成する場合にはアスペクト比の高い結晶として得られる。しかし、多孔質アルミナ支持体上に塗布した種結晶からアスペクト比の高い結晶が成長すると、支持体粒子間隙がゼオライトで埋まらず、緻密な薄膜を得ることができないと考えられる。膜の透過性と選択性を同時に高めるためには、ゼオライト薄膜の合理的な調製方法の確立が必要である。膜合成の一般的なレシピは、種晶スラリー合成種晶担持水熱合成であり、したがって種晶の種類と粒子径、スラリー濃度、水熱合成条件が検討すべき因子となる。種晶担持には、ディップコート法を用いた。このとき種晶の粒子径とスラリー濃度が支配因子として重要である。また、水熱合成には、原料組成、温度、結晶化時間などが因子となる。

膜の構造は、X線回折による結晶構造解析、走査電子顕微鏡による多結晶の形状観察により検討する。また、走査透過型電子顕微鏡は、1 nm領域の組成および構造観察を可能とする現在世界的に最高レベルの装置であり、また薄片試料調整装置を用いると膜断面観察用の薄片を調製することができる。これら装置を用いると、膜を構成する結晶の大きさと粒界の構造観察、粒界部分と結晶本体の部分の組成の比較が可能となり、膜構造の解析に威力を発揮すると期待される。これら構造のキャラクタリゼーション結果と、透過実験結果をフィードバックして、合成原理と条件の確立に努めた。

第2に前頁の研究により得られた緻密なゼオライト薄膜について、100-300、常圧-30気圧での透過試験を実施し、ゼオライト薄膜の分離特性の検討を行った。分離対象には、膜反応器試験で分離対象になるアルコール、水、水素、炭化水素などを選び、調製したゼオライト薄膜を用いてそれぞれの透過係数および分離係数の評価を行った。反応分離に用いる膜としては、一般に透過係数  $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  以上、選択性100程度が目標とな

るので、本研究でもこれらの値を目標として研究を進めた。

また開発した各種ゼオライト膜を用いて膜反応器を構築し、エステル化などの固体触媒反応に適用した。膜の透過分離性能と反応成績（到達転化率、反応速度、および反応選択性）との関係を検討し、膜反応器の有効性を実証するとともに、新規な反応分離場における触媒特性、および膜透過分離特性を検討した。

#### 4. 研究成果

本研究では、モルデナイトや ZSM-5 など耐性に富むゼオライトについてゼオライトの結晶成長過程を明らかにして結晶成長を合理的に制御し、多孔質 - アルミナ支持体上に緻密なゼオライト多結晶薄膜を合成する方法を提案した（図 1）。

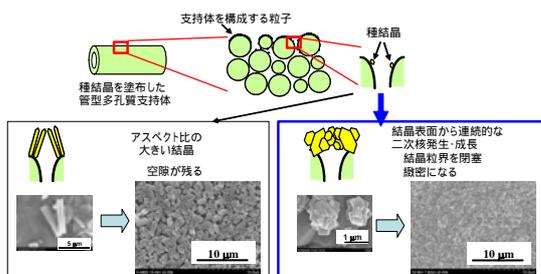


図 1 緻密なゼオライト膜の合成概念図

また合成したこれらゼオライト膜骨格とゼオライトミクロ細孔内の Na カチオン対する水やメタノールの強い吸着を利用し、100-300°C の比較的高温でも機能する新規な脱水、脱メタノール膜を開発した。水およびメタノール膜透過係数  $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  以上、選択性 100 程度と、当初の開発目的を達することができた。開発したゼオライト膜は 200°C を越える高温域でも小分子である水素は透過させずに、水素よりも分子径の大きな水やメタノールを高選択的に透過分離させることができる（図 2）世界初の分離膜であり、本研究成果をまとめた論文は、Chemistry-Asian Journal 誌の VIP (Very Important Paper) として選出され、カバーピクチャーとして紹介されるなど、国際的に非常に高い評価を得た。このような分離膜では供給側に小分子である水素を残留させ、後段の水素利用工程において要求される高い水素圧を維持することができるため、水素を利用する新規な化学プロセ

スの開発にとって非常に魅力的である。

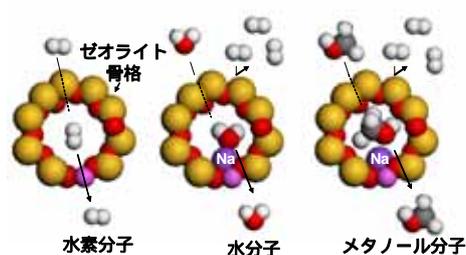


図 2 新規ゼオライト膜による水、メタノール、水素の高温分離概念図

また本研究にて開発したゼオライト膜は酢酸の脱水や炭化水素分離にも優れた透過分離特性を示した。これらゼオライト膜は、混合ガスの分離プロセスや、固体触媒反応と分離を組み合わせた反応分離プロセスなど、新たな応用への様々な展開、発展が期待される。

更に、開発した脱水能を有する各種ゼオライト膜を用いて膜反応器を構築し、酢酸エチル合成など工業的に重要性の高い固体触媒反応に適用した。その結果、開発したゼオライト膜の中でも特にモルデナイト型ゼオライト膜は、既往の分離膜では適用できない高温高压の過酷なエステル合成条件下でも高い結晶性を保ち、優れた脱水能を発揮することが分かった。また膜の透過分離性能と反応成績（到達転化率、反応速度、および反応選択性）との関係を検討し、新規な反応分離場における触媒特性および膜透過分離特性など、膜反応器を設計していくために必要な知見を得ることができた。

#### 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 4 件）

- (1) K. Sawamura, T. Izumi, K. Kawasaki, S. Daikohara, T. Ohsuna, M. Takada, Y. Sekine, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "Reverse-selective microporous membrane for gas separation", Chem. Asian J., 4, (2009) 1070–1077. <Selected as Very Important Paper and Cover Picture>（査読有）
- (2) K. Sawamura, T. Shirai, T. Ohsuna, T. Hagino, M. Takada, Y. Sekine, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "Separation Behavior of Steam from Hydrogen and Methanol through Mordenite Membrane", J. Chem. Eng. Jpn., 41, (2008) 870–877.（査読有）
- (3) K. Sawamura, T. Shirai, M. Takada, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, "Selective Permeation and Separation of Steam from

Water-Methanol-Hydrogen Gas Mixtures through Mordenite Membrane” Catal. Today, 132 (2008) 182-187. (査読有)

(4) M. Matsukata, K. Sawamura, T. Shirai, M. Takada, Y. Sekine, E. Kikuchi, “Controlled Growth for Synthesizing a Compact Mordenite Membrane” J. Membr. Sci., 316 (2008) 148-154. (査読有)

〔学会発表〕(計 40 件)

(1) K. Sawamura, K. Kawasaki, S. Daikohara, K. Sato, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, Separation of hexane isomers through compact Na-ZSM-5 zeolite membrane, 2009AIChE Annual Meeting, 2009 年 11 月 12 日, Nashville (米国)

(2) K. Sawamura, S. Daikohara, T. Furuhashi, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, Vapor phase separation of water/acetic acid mixtures through mordenite type zeolite membrane, 2009AIChE Annual Meeting, 2009 年 11 月 11 日, Nashville (米国)

(3) 澤村健一・泉 輝明・浦田佑平・河崎圭利・大小原 慎太郎・関根 泰・菊地英一・松方正彦, ゼオライトを用いた高温逆選択性ガス分離膜の開発, 日本化学会第 3 回関東支部大会 (2009), 2009 年 9 月 5 日, 東京

(4) K. Sawamura, T. Hagino, J. Kojima, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, Esterification of acetic acid and ethanol with acid tolerant mordenite membrane, The Fifth Conference of Aseanian Membrane Society (AMS5), 2009 年 7 月 14 日, 神戸

〔図書〕(計 5 件)

松方正彦, ゼオライト膜の現状と可能性, 触媒化成技報, 24, (2008) 13-21.

松方正彦, ドライゲルコンバージョン法によるゼオライト合成「多孔体の精密制御と機能・物性評価」サイエンス&テクノロジー、(2008) pp.10-15.

松方正彦, ドライゲルコンバージョン法触媒便覧, 講談社サイエンティフィック (2008) PP.371-374

松方正彦, エネルギーの大規模削減を可能とする無機膜技術, 東海化学工業会会報, 261 (2009) 6-10.

松方正彦, 膜分離システム「ナノ空間材料の創製と応用展開」フロンティア出版、有賀克彦編 (2009) pp.224-231.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松方 正彦 (MATSUKATA MASAHIKO)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：00219411

### (2) 研究分担者

菊地 英一 (KIKUCHI EIICHI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90063734

関根 泰 (SEKINE YASUSHI)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：20302771

高田 光子 (TAKADA MITSUKO)

早稲田大学・ナノプロセス研究所・助手

研究者番号：80386747

澤村 健一 (SAWAMURA KENICHI)

早稲田大学・理工学術院・助手

研究者番号：80468868