

# 科学研究費補助金研究成果報告書

平成23年6月14日現在

機関番号：82626  
研究種目：基盤研究（C）  
研究期間：2008～2010  
課題番号：20560709  
研究課題名（和文） 分離プロセスにおけるゼオライト膜劣化機構のマルチスケール解明  
研究課題名（英文） Investigation on zeolite membrane performance deterioration during separation processes  
研究代表者  
井上 朋也（INOUE TOMOYA）  
独立行政法人産業技術総合研究所・集積マイクロシステム研究センター・主任研究員  
研究者番号：20392590

## 研究成果の概要（和文）：

ゼオライト膜の親水膜および疎水膜の劣化挙動について、2次成長法によりいくつかのゼオライト膜を調製し、その透過分離性能を各種分離溶媒に対する分離挙動の経時変化により評価した。測定には、本科学研究費補助金にて購入したリアルタイムガス分析装置を組込んだ浸透気化性能測定装置を使用した。劣化原因についてイオン交換挙動、ならびに是おりと骨格の安定性との相関を考察し、劣化ゼオライト膜の再生に関する検討も併せて行った。

## 研究成果の概要（英文）：

We prepared various kinds of zeolite membranes for hydrophobic nature as well as hydrophilic nature. Each membranes were evaluated mainly in pervaporation mode, using a real-time gas analyzer that we purchased by the grant. It revealed the performance decay profile for each membrane. The performance decay was due to hydrophilic transformation of zeolite crystalline composing the hydrophobic zeolite membrane by hydrolysis (for hydrophobic zeolite membrane) or hydrophilic transformation of zeolite crystalline composing the hydrophilic zeolite membrane by ion exchange (for hydrophilic zeolite membrane). For hydrophilic membrane we tested, such as philipsite, merlinoite, and chabazite, the zeolite framework was maintained during the contact by weak acid such as acetic acid, while close contact with strong protonic acid such as sulfonic acid deteriorated the framework. The membrane performance was recovered reversibly as long as the framework was maintained by ion exchange procedure. In this case, the membrane performance had been deteriorated due to protonated zeolite crystalline formation during the pervaporation operation in close contact with acidic solution.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離・劣化メカニズム・ゼオライト

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ゼオライトを薄膜状に成長させた材料は、研究分担者(清住)らが MFI 型ゼオライトを用いて世界に先駆けて作成に成功した<sup>1)</sup>。このうちゼオライト膜は、分離膜としての応用開発研究が世界中で展開されており、親水性ゼオライト膜を用いた低級アルコールからの脱水プロセスについては企業化の成功例もある<sup>2)</sup>。また、MFI 型ゼオライト膜は、現在アルコール分離膜として検討されている<sup>3)</sup>。しかし、これらのゼオライト膜は、寿命が比較的短く(1年未満)、耐酸性(酢酸酸性において数時間程度で分離機能が失われてしまう)および耐水熱性といった化学的安定性の向上が課題である<sup>4)</sup>。

(2) このような状況に対し、研究分担者(長瀬)らは酢酸酸性に対して100時間以上の耐久性を有する新規親水性ゼオライト膜の開発に成功し、酢酸からの脱水プロセスを実証した<sup>5)</sup>。さらに研究代表者(井上)らはゼオライト膜を用いて種々の有機溶媒に対する脱水挙動を精査するとともに、エステル化反応溶液からの脱水によるプロセス強化を実証した<sup>6)</sup>。膜分離の応用による脱水プロセスの効率化は、プロセス強化の観点から注目されている技術であるが<sup>7)</sup>、ゼオライト膜は高分子膜に比して、メタノール共存下でも高い選択性を発揮できることが特長である<sup>8)</sup>。一方、研究分担者(長谷川)らは、ゼオライト膜の調製条件の精査により、脱アルコール用途の疎水膜の分離性能を支持体上の結晶成長プロファイルにより制御する手法の開発に成功し、独自に開発したパームポロメトリーにより結晶粒界と分離性能の相関の解析に成功した<sup>9)</sup>。また、研究分担者(清住)らは耐水熱性に優れた新規ゼオライト CDS-1を開発し、さらに CDS-1 によるゼオライト膜尾開発に成功した。

(3) ゼオライト膜による分離プロセスを実用化していくうえで、ゼオライト膜の寿命の延長、ならびに劣化ゼオライト膜の再生方法の確立が必須であった。

### (4) 参考文献

- 1) "Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite film", Y. Kiyozumi et al., *Zeolites.*, 11 巻, pp. 842-845, 1991.
- 2) "Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane", M. Kondo et al., *J. Membrane Sci.*, 133 巻, pp. 133-141, 1997.
- 3) "Application of zeolite membranes, films and coatings", F. Mizukami, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 125 巻, pp. 1-12, 1999.
- 4) "Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes", T. C. Bowen et al., *J. Membrane Sci.*, 245

巻, pp. 1-33, 2004.

- 5) "Synthesis and pervaporation performances of merlinoite and phillipsite on mullite tube", T. Nagase et al., *Clay Sci.*, 12 巻 (Suppl. 2), pp. 100-105, 2006.
- 6) "Stoichiometric Ester Condensation Reaction Processes by Pervaporative Water Removal via Acid-Tolerant Zeolite Membranes", T. Inoue et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 巻, pp. 3743-3750, 2007.
- 7) "Highlights from the Literature", *Org. Proc. Res. Dev.*, 10 巻, p. 1097, 2006.
- 8) "Preparation and characterization of silicalite-1 membranes prepared by secondary growth of seeds with different crystal sizes", Y. Hasegawa et al., *J. Membrane Sci.*, 280 巻, pp. 397-405, 2006.

## 2. 研究の目的

(1) ゼオライト膜の寿命延長、ならびに劣化膜の再生方法の検討に際し、本研究では、脱水用途の親水性ゼオライト膜、ならびに脱アルコール用途の疎水性ゼオライト膜について、劣化要因について、膜を構成するゼオライト結晶の変性までさかのぼって把握することで、寿命延長や再生法に関する処方を得ることを目的とした。このような研究遂行に際し、研究分担者(清住)らはゼオライト触媒の劣化挙動について詳細な検討を行った実績があった<sup>10)</sup>。また、研究分担者(長谷川)ら独自に開発したパームポロメトリーによる解析は、ゼオライト変性の空間分布を把握するうえで有用と考えられた<sup>10)</sup>。われわれは、これらの研究実績に立脚したうえで、膜の劣化のメカニズムをマルチスケール手法で解析するバックグラウンドを有していた。

### (2) 参考文献

- 10) "Effect of modification of ZSM-5 type zeolite with calcium phosphate on its physico-chemical and catalytic Properties", Y. Kiyozumi et al., *Appl. Catal.*, Y. Kiyozumi et al., 39 巻, pp. 315-324., 1988.
- 11) "Evaluation of effective routes and sizes for permeation through polycrystalline MFI-type zeolite membranes prepared by secondary growth", Y. Hasegawa et al., *J. Membrane Sci.*, 294 巻, pp. 186-195, 2007.

## 3. 研究の方法

ゼオライト膜の劣化の要因は、膜を構成する I) ゼオライト結晶の変性、および II) 変性に伴うゼオライト結晶の吸着挙動の変化として整理することを試みた。

### (1) ゼオライト結晶の変性要因の把握

親水性ゼオライト膜は、Si/Al 比の比較的小さい (1~10 程度) ゼオライトから構成される。ゼオライト結晶の変性は、①脱アルミニウム等の骨格破壊、②脱アルカリ (プロトンによるカチオン交換) である。これらの変性の速度は、供給液中のプロトン濃度、膜を透過する水の流束、さらには膜を構成するゼオライトの粒子径に依存するものと考えられる。これらの現象の起きる条件を、膜の運転条件と関連づけて把握することを試みた。

具体的には、粉末状のゼオライトについて酸溶液、および水に接触させた際の脱アルカリ、および脱アルミニウム挙動を各種キャラクタリゼーション (XRD 等) および分離溶液中のアルカリイオン定量により把握を試みた。また、イオン交換によるゼオライトの吸着挙動の変性については、ゼオライト粉末に対する吸着塔温泉測定により把握することを試みた。

(2) ゼオライト膜性能の経時変化測定  
ゼオライト膜の性能の経時変化を追跡する。①親水性ゼオライト膜については、浸透気化分離中の膜性能の劣化と供給液の pH への依存性、ならびに膜を透過した水分量と膜性能の劣化の相関を測定した。②疎水性ゼオライト膜では、蒸気透過分離プロセスにおける膜性能の劣化と、蒸気中の酸成分の分圧ならびに水蒸気分圧の依存性を測定する。これらを、膜透過成分のリアルタイムモニタリング (本科研費で購入) により行った。

#### (3) ゼオライト膜の再生方法検討

(1) および (2) の結果を受けて、新水膜におけるゼオライト膜の再生方法を検討した。具体的には、性能の劣化したゼオライト膜をアルカリ (土類) 金属イオン含有水溶液に浸漬してイオン交換を行い、透過流束の再評価をリアルタイムモニタリングにより行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 疎水膜の劣化挙動について

2 次成長法により、代表的な疎水性ゼオライト膜であるシリカライト膜を調製し、その透過分離性能を 60°C の 5wt% エタノール水溶液を用いて評価した。測定には、リアルタイムガス分析装置 (当年度購入) を組込んだ浸透気化性能測定装置を使用した。その結果、測定開始直後のエタノールの透過流束は、 $3.1 \text{ mmol}/(\text{m}^2\text{s})$  だった。その後、時間の経過とともに透過流束は徐々に減少し、測定開始 12 時間後には  $2.8 \text{ mmol}/(\text{m}^2\text{s})$  だった。このことから、疎水性ゼオライト膜の疎水機能が時間に比例して低下することが示された。

#### (2) 親水膜の劣化挙動について

2 次成長法により、代表的な親水性ゼオライト膜であるフィリップサイト膜を調製し、その透過分離性能を 40°C の各種有機溶媒含

有水溶液を用いて評価した。測定には、リアルタイムガス分析装置 (当年度購入) を組込んだ浸透気化性能測定装置を使用したほか、各種キャラクタリゼーションを併用した。その結果、ゼオライト結晶のイオン交換に伴い親水性が減少し、これが水流束の低下を引き起こしていることがわかった。また、フィリップサイトおよびマーリノナイトについて、ゼオライト結晶の構造は酢酸程度の弱酸ではイオン交換を引き起こす程度で保持されているのに対し、スルホン酸程度の強酸ではこれが破壊されてしまうことが示唆された。これは、触媒との複合化プロセスの設計に資する結果であると考えている。

#### (3) 劣化挙動と金属イオンの相関について

我々の研究グループで開発した脱水用途の新規親水性ゼオライト膜 (マーリノアイト膜、MER) についてイオン交換の効果を検討し、ゼオライトケージ中のカチオンのサイズとゼオライト膜の性能、ならびに劣化挙動との相関を整理した。具体的には、はじめにカリウムイオンを用いて MER 膜を調整し、のちにイオン交換法により Mg、Ca、Sr、Ba 等のカチオンを導入してゼオライト膜を調整した。のち浸透気化法 (パーバパーレーション) 法により水=アルコールの溶液から脱水を行うことでゼオライト膜の分離能ならびに透過流束の評価を行った。その結果、カチオンイオンのサイズが小さくなることによって流束が増大することがわかった。

同様の検討を我々の研究グループで開発した脱水用途の新規親水性ゼオライト膜 (チャバサイト膜、CHA) についてイオン交換の効果を検討し、ゼオライトケージ中のカチオンのサイズとゼオライト膜の性能、ならびに劣化挙動との相関を整理した。具体的には、はじめにカリウムイオンを用いて CHA 膜を調整し、のちにイオン交換法により Mg、Ca、Sr、Ba 等のカチオンを導入してゼオライト膜を調製した。のち浸透気化法 (パーバパーレーション) 法により水=アルコールの溶液から脱水を行うことでゼオライト膜の分離能ならびに透過流束の評価を行った。

その結果、カチオンイオンのサイズが小さくなることによって流束が増大することがわかった。さらに、別にこれまでに開発してきたマーリノアイト膜、フィリップサイト膜との比較検討したところ、これらの膜に比べて水の透過流束に優れた膜になることがわかった。含酸溶液からの脱水においても、アルコール脱水に比べて膜の安定性や分離選択性は劣るものの、有機プロセスを扱ううえで良好な膜となることがわかった。この場合、膜の劣化要因は主にはイオン交換であるため、脱離した金属イオンを含む溶液に接触させることにより再生可能となることを見いだした。

## 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8件)

- ① 長瀬多加子、阿部千枝、清住嘉道、長谷川泰久、花岡隆昌、水上富士夫、Preparation and Properties of a Hollow Fiber Consisting Mainly of Natural Mordenite, Chemistry Letters、査読有、40 (2011) 52-53.
- ② 長谷川泰久、長瀬多加子、清住嘉道、水上富士夫、Preparation, characterization, and dehydration performance of MER-type zeolite membranes、Separation and Purification Technology、査読有、73 (2010) 25-31.
- ③ 長谷川泰久、長瀬多加子、清住嘉道、花岡隆昌、水上富士夫 Influence of acid on the permeation properties of NaA-type zeolite membranes、Journal of Membrane Science、査読有、349 (2010)、189-194.
- ④ 井上朋也、The Research and Development of Compact Chemical Processes based on Inorganic Membrane and Micro Reactor Technology、Journal of the Research Institute for Catalysis、査読無、30 (2009)、17-25. (総説)
- ⑤ 井上朋也、長谷川泰久、長瀬多加子、清住嘉道、根本雄太、西出利一、水上富士夫、Process intensification of dehydration reaction by PV water removal via zeolite membrane - beyond the reactive distillation process、Proc. CJCES-5、査読無、(2009、CD配布)。
- ⑥ 長谷川泰久、長瀬多加子、清住嘉道、花岡隆昌、水上富士夫、Permeation behavior in MER-type zeolite membranes、査読無、Proc. ZMPC2009、(2009、電子媒体)。
- ⑦ 長瀬多加子、清住嘉道、根本雄太、長谷川泰久、池田拓史、井上朋也、水上富士夫、西出利一、An effect of the seed species on the PV performance of the secondary synthesized MER zeolite membranes、Microporous and Mesoporous Materials、126 (2009)、査読有、107-114.
- ⑧ 井上朋也、無機膜・マイクロリアクターによるコンパクト化学プロセスの開発 (総説)、触媒、査読有、50 (2008)、675-678.

[学会発表] (計14件)

- ① 長谷川泰久、佐藤剛一、西岡将輝、長瀬多加子、清住嘉道、花岡隆昌、透過性、分離性、耐酸性の優れた脱水用ゼオライト膜の開発、化学工学会、2010年8月19日、宇都宮。

- ② 長瀬多加子、池田拓史、阿部千枝、清住嘉道、長谷川泰久、Solvothermal synthesis of lithosite、IZC16 & IMMS7、2010年7月9日、Sorrento、Italy.

- ③ 長瀬多加子、阿部千枝、清住嘉道、長谷川泰久 Preparation and properties of a natural mordenite hollow fiber、IZC16 & IMMS7、2010年7月9日、Sorrento、Italy.

- ④ 長谷川泰久、長瀬多加子、清住嘉道、花岡隆昌、水上富士夫 Permeation behavior in MER-type zeolite membranes、ZMPC2009、2009年8月5日、東京。

- ⑤ 井上朋也、長谷川泰久、長瀬多加子、清住嘉道、根本雄太、西出利一、水上富士夫、Process intensification of dehydration reaction by PV water removal via zeolite membrane - beyond the reactive distillation process (Key Note)、CJCES-5、2009年7月22日、西安、中国。

- ⑥ 清住嘉道、ゼオライト膜—その現状と課題— (シンポジウム 指名スピーカー)、日本膜学会第31年会、2009年5月21日、東京。

- ⑦ 井上朋也、長谷川泰久、長瀬多加子、清住嘉道、根本雄太、西出利一、水上富士夫、Process Intensification of dehydration reaction by PV water removal via zeolite membrane - beyond the reactive distillation process、IWPI 2008、2008年10月17日、東京。

- ⑧ 井上朋也、清住嘉道、Zeolite Membrane for Process Intensification - From the Application Point of view (Keynote)、Post ICIM Symposium、2008年8月23日、三島。

- ⑨ 長谷川泰久、長瀬多加子、清住嘉道、花岡隆昌、水上富士夫 Dehydration of organic solutions using zeolite MER membranes and its separation mechanism、ICIM-10、2008年8月19日、東京。

- ⑩ 井上朋也、長谷川泰久、長瀬多加子、清住嘉道、根本雄太、西出利一、水上富士夫、Process Intensification Assisted by Zeolite Membrane、(ISPC 08)、2008年7月30日、京都。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井上 朋也 (INOUE TOMOYA)

独立行政法人産業技術総合研究所・集積マイクロシステム研究センター・主任研究員  
研究者番号：20392590

### (2) 研究分担者

清住 嘉道 (KIYOZUMI YOSHIMICHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・主任研究員  
研究者番号：60356904

(H20→H21：連携研究者)

長瀬 多加子 (NAGASE TAKAKO)  
独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・主任研究員  
研究者番号：30357628

(H20→H21：連携研究者)

長谷川 泰久 (HASEGAWA YASUHISA)  
独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・研究員  
研究者番号：90392646

(H21→H22：連携研究者)

(3)連携研究者

西出 利一 (NISHIDE TOSHIKAZU)  
日本大学・工学部・教授  
研究者番号：30297783

(H20→H21：研究分担者、H21→H22：連携研究者)