

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月18日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012年

課題番号：22360326

研究課題名（和文） ミクロ多孔体薄膜の特異な分離機能を利用した膜分離に関する基盤的研究

研究課題名（英文） Fundamental study on membrane separation using unique separation properties of microporous thin films

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）：

新規な膜分離技術を創出し、次世代のエネルギー・化学産業におけるプロセスの一層のグリーン化に貢献することを目指し、結晶性ミクロ多孔体を材料とする無機分離膜の開発のための基盤研究を行った。水、有機物等の混合物の分離の実現を目指し、膜の生成機構と製膜の過程を詳しく明らかにするとともに、透過分離性能の支配因子を抽出し透過分離機構の解明を試みた。Y型ゼオライト膜については、膜の生成機構を詳細に解析し、イソプロピルアルコールの脱水用膜として高い性能を発揮する膜の合成に成功した。Silicalite-1膜については、高い分子ふるい性能を発揮する膜の開発に成功し、その透過挙動の定式化に成功した。また、新規にアルミノリン酸系の膜についても検討し、水/酢酸系の蒸気透過分離に高い性能を示す膜の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：

We have carried out fundamental study for developing inorganic membranes using crystalline microporous materials. The final goal of our study is to contribute to make energy and chemical processes further green in future by creating novel membrane materials. In this study, our target was to clarify formation paths and mechanisms of membrane formation in detail, to extract governing factors of permselectivity and to elucidate permeation and separation mechanisms for achieving membrane separation of mixtures containing water and organic substances. As for Y-type zeolite membrane, we elucidated its membrane formation mechanisms, and successfully developed membranes having high performance for dehydration of water/isopropyl alcohol mixtures. Silicalite-1 membrane that we developed in this study showed excellent molecular sieving properties. Permeation and separation behavior through silicalite-1 membrane were successfully formulated. Apart from zeolite membrane, we have tackled to prepare a novel membrane using crystalline microporous aluminophosphates, and developed a membrane showing high separation performance for water/acetic acid vapor mixture.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,900,000	2,670,000	1,1570,000
2011年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2012年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

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：ミクロ多孔膜、ゼオライト、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、一層の効率化が求められている。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。

一方、膜分離は省エネルギーな分離方法として知られているが、エネルギー・化学産業の省エネルギーに広く資することの可能な耐圧性、耐熱性、耐有機溶剤性などの性質を満たす膜材料は実用化されておらず、新規膜材料の開発によるブレークスルーが必要であった。

## 2. 研究の目的

新規な膜分離技術を創生することにより、次世代のエネルギー・化学産業における動脈プロセスの一層のグリーン化に貢献することを目指し、ゼオライトをはじめとしたマイクロ多孔体を材料とする無機分離膜の開発のための基盤研究を行った。

膜の生成機構と製膜の過程を詳しく明らかにするとともに、水、有機物等の混合物の分離の実現を目指し、透過分離性能の支配因子と透過分離機構の解明を試みることにした。

## 3. 研究の方法

ゼオライトとしては、すぐれた透過分離特性を示すことが期待できるモルデナイト、ZSM-5、シリカライトに加え、新規膜材料として高い水選択性が期待できる結晶性アルミノフォスフェートを研究対象として取り上げた。

これらマイクロ多孔体薄膜の透過性と選択性を同時に高めるためには、結晶の成長を制御して膜厚ができる限り薄く、膜を緻密化できる方法の確立をする必要がある。

膜合成には、ディップコーティング法による種結晶の管状多孔質膜への担持と、水熱合成による種結晶の2次成長法を用いた。ゼオライトのゼータ電位を測定する手法を確立し、種結晶のゼータ電位と、水スラリー中での凝集状態の評価を行ったところ、両者とも強いpH依存性を示すことが分かった。そこで、このゼータ電位のpH依存性などを利用して、ディップコーティングの際にアルミナ支持体上に種結晶の付着する量を制御し、さらに水熱合成の各種条件を検討し、適切な条件を見出すべく検討を進めた。得られた膜の構造はXRD, SEM等を活用してキャラクタリゼーションを行った。

## 4. 研究成果

水とイソプロピルアルコール(IPA)は共沸

混合物を形成するため現在は共沸蒸留により脱水精製するプロセスが工業化されているが、共沸蒸留は炭化水素などの添加物を用いるため多量のエネルギーが必要となる。共沸蒸留の代わりに膜分離を組み込んだ蒸留-膜分離のハイブリッドプロセスでは共沸蒸留を必要とせず、大幅にエネルギーを削減できると期待される。現在A型ゼオライト膜を用いたIPAの脱水プロセスが工業化されている。しかし、A型ゼオライト膜は耐水性が乏しく、本研究で目的とするような水濃度が高い条件での適用は困難である。そこで本研究では耐水性が期待されるY型ゼオライト膜をとりあげ二次成長法にて製膜し、高い透過分離性能を示す膜の開発を目的とした。

Y型ゼオライト膜には二種類の合成ゲル(緊密共沈ゲル, clear solution)を用いた。種結晶を担持した支持体を緊密共沈ゲル中373 Kにて4 h, 攪拌条件下で水熱合成を行うことで製膜を行った。同様に種結晶を担持した支持体をclear solution中にて343 Kにて静置条件下で製膜を行った。

膜の透過分離性能を評価するため、水とIPAの混合物の蒸気透過分離(VP)試験を常圧にて行った。水とIPAの混合蒸気を水/IPA = 45.4 / 54.6 kPaにて供給し、sweep gasにはHeを用いた。

緊密共沈ゲルとclear solutionにて合成した膜のVP試験結果を比較したところ、水の透過度はどちらの膜でもほとんど同じで $6 - 8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を示した。一方、IPAの透過度はどの温度においてもclear solutionにて合成した膜の方が低く、その結果clear solutionにて合成した膜の方が高い分離係数を示し、373 Kで最大で3000を示した。一方、緊密共沈ゲルにて合成した膜は373 Kで95の分離係数を示した。このように合成方法によって分離性能が大きく異なった。

それぞれの膜をFE-SEMにて観察したところ、緊密共沈ゲルにて合成した膜は表面の凹凸が激しく、結晶間に空隙が確認できるが、clear solutionにて合成した膜は表面が均一で空隙も確認できなかった。これは緊密共沈ゲルにて合成した膜は合成初期に不均一核発生が起き前駆体が形成され、成長することで膜が形成され、結果として不均質な膜が形成されたと考えた。一方、clear solutionを用いて合成した膜はdip coatingにて担持された種結晶が成長することによって膜が形成されるため、不均一核発生を起さず均質な膜が形成されたと考えた。

希薄なclear solutionを用いて合成することで核発生が抑制され、結晶成長が促進し、均質で高い分離性能を示す膜が形成されることが分かった。そこでclear solutionの水組成に関してより詳細に検討を行ったと

ころ、水組成を薄くし、長時間合成することでより支持体外表面に選択的に製膜ができることも見いだした。

本研究では水/IPA 蒸気透過分離用 Y 型ゼオライト膜を製膜し、最大で分離係数 3000 という高い分離性能を示す Y 型膜の合成に成功した。また、合成ゲルの水組成大きくすると、核発生を抑制し、支持体外表面に選択的に製膜できることを明らかにした。

オールシリカゼオライト膜である silicalite-1 膜については、炭化水素の分離性能を検討した。ヘキサン異性体を分子ふるい作用によって良好に分離可能な膜の開発に成功した。

まずは n-ヘキサンおよび 2-メチルペンタン単成分の透過特性について検討した。原料分圧を 10-51 kPa、膜温度を 373-653 K と変化させ、透過流束の温度・分圧依存性を調べた。n-ヘキサンの透過流束は 373 K では分圧に依らず一定であったが、473 K 以上では分圧上昇と共に増加した。同様に 2-メチルペンタンの透過流束は 473 K 以下では分圧に依らずほぼ一定であったのに対し、573 K 以上では分圧上昇に伴って増加した。一般にこれら炭化水素はゼオライトに対して単層吸着するため、吸着量はある分圧以上で一定となる。すなわち、低温域め、蒸留によって分離する際に多量のエネルギーが必要となる。MFI 型ゼオライト膜を用いて、分子ふるい作用によってここでは膜表面への吸着量が低分圧で既に飽和しており、分圧を上げても膜内外の濃度勾配が変わらないため、透過流束が増加しなかったと考えられる。

一方で、吸着量が少なくなる高温域では 51 kPa まで膜表面の吸着量が飽和しなかったため、気相の分圧上昇に伴って膜内外の濃度勾配も大きくなり、透過流束が増加したと推察できる。

そこで膜内部の濃度勾配が 1 次であり、また透過の駆動力が膜内外の吸着量の差であると仮定し、Fick の第一法則をもちいて透過式を導出したところ、n-ヘキサン、2-メチルペンタンともに全ての温度域で直線性を示した。また、細孔径より大きな分子サイズをもつ 2,2-ジメチルブタンは膜をほとんど透過しないことを確認した。

さらに、膜素材としてリン酸塩系ゼオライト類似物質の AlPO<sub>4</sub>-n に注目した。AlPO<sub>4</sub>-n は Al, P, O により骨格が形成される結晶性ミクロ多孔体であり、交換カチオンを持たないことから高い耐酸性が期待される。本研究では比揮発度の小さい水/酢酸混合物の分離を目的として、8 員環三次元細孔をもつ AlPO<sub>4</sub>-18 を膜素材とし、種結晶担持状態が得られる膜の水/酢酸透過分離性能に与える影響を検討した。

二次成長法で膜を合成する際、アルミナ管

状支持体上の種結晶の担持状態が水/酢酸分離性能に影響すると考えられたので、種結晶スラリーの pH を変化させて、アルミナと AlPO<sub>4</sub>-18 のゼータ電位と AlPO<sub>4</sub>-18 種結晶の平均粒径を測定した。アルミナ、AlPO<sub>4</sub>-18 の表面は、pH = 5.0 付近では共に正に帯電するが、pH = 8.0 付近ではそれぞれ正、負と異なる電荷をもつことがわかった。また、AlPO<sub>4</sub>-18 の平均粒径は、pH = 5.0 付近で大きく、その他の pH では百数十 nm と一定であった。これらの結果から、種結晶スラリーの pH が 5.0 付近ではアルミナ管状支持体と AlPO<sub>4</sub>-18 種結晶の静電的相互作用は弱く、種結晶は大きく凝集する、また、種結晶スラリーの pH が 8.0 付近ではアルミナ管状支持体と AlPO<sub>4</sub>-18 種結晶との静電的相互作用は強く、種結晶サイズは単分散すると考えられた。

種結晶スラリーの pH を 5.0, 8.0 としてディップコーティングを行ったところ、pH = 5.0 では凝集した種結晶が支持体表面を覆うが、pH = 8.0 では種結晶は支持体表面以外に内部にも侵入して担持されることがわかった。水熱合成後、得られた膜の FE-SEM 観察を行った結果、pH = 5.0 では比較的均一な大きさの結晶よるなる層が形成され、比較的緻密のように思われた。一方、pH = 8.0 では結晶層が不均質に形成され、結晶間空隙が見られた。

これらの膜を用いて水/酢酸蒸気透過分離試験を行ったところ、種結晶スラリーの pH が 5.0 で合成した膜の方は 100 程度の大きな水選択性を示し、AlPO<sub>4</sub> が膜材料として有望であることを初めて見いだすことができた。

## 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 6 件)

- 1) Y. Izutsu, Y. Oku, Y. Hidaka, K. Yoshida, Y. Sasaki, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, Synthesis and Characterization of Chromium-Added Pt/Beta Zeolite and its Catalytic Performance for n-Heptane Isomerization, *Catal. Lett.*, 143(5), 486-494(2013)(査読あり)
- 2) Y. Sekine, Y. Ichikawa, Y. Tahma, M. Matsukata, E. Kikuchi, Alkylation of Isobutane by 1-Butene over H-beta Zeolite in CSTR (Part 1) Effects of Zeolite-structures and Synthesis Methods on Alkylation Performance, *J. Jpn Petrol. Inst.*, 55(5), 299-307 (2012 年) (査読あり)
- 3) Y. Sekine, Y. Ichikawa, Y. Tahma, M. Matsukata, E. Kikuchi, Alkylation of

Isobutane by 1-Butene over H-beta Zeolite in CSTR (Part 2) Deactivation Mechanism of Zeolite Catalyst and Optimization of CSTR Conditions, *J. Jpn Petrol. Inst.*, 55(5), 308-318(2012年)(査読あり)

- 4) M. Matsukata, K. Sawamura, Y. Sekine, E. Kikuchi, Review on Prospects for Energy Saving in Distillation Process with Microporous Membranes, *Membrane Science and Technology*, Vol. 14. 175-193 (2011)(査読あり)
- 5) 松方正彦、有機・高分子 アルコールなどの有機化合物脱水用高機能ゼオライト膜未来材料、10(5)、36-41(2010)(査読なし)
- 6) 松方正彦、蒸留-無機膜ハイブリッドプロセスによるエネルギー削減の可能性、ペトロテック、33(6)、402-406(2010)(査読なし)

[学会発表] (計 34 件)

- 1) 松方正彦・倉本敬史、種結晶担持状態が AlPO<sub>4</sub>-18 膜の水/酢酸分離性能に及ぼす影響、化学工学会第 78 年会、2013 年 3 月、大阪
- 2) 松方正彦・池田岳郎・飯島優貴、吸着を用いたゼオライト分離膜のマイクロ構造評価法の開発、化学工学会第 78 年会 2013 年 3 月、大阪
- 3) 松方正彦・伴野泰介・酒井 求、銀カチオン交換型 Y 型ゼオライト膜によるプロパン/プロピレン分離の可能性、化学工学会第 78 年会、2013 年 3 月、大阪
- 4) 松方正彦・豊田真琴・倉下将光、Clear solution を用いた水/イソプロピルアルコール蒸気透過分離用 NaY 型ゼオライト膜の調製、化学工学会第 78 年会、2013 年 3 月、大阪
- 5) 松方正彦・酒井 求・金子拓矢 ランダム配向 silicalite-1 膜に対する蒸気透過分離特性の検討、化学工学会第 78 年会、2013 年 3 月、大阪
- 6) 松方正彦・池田岳郎、ガス・蒸気吸着を利用したゼオライト分離膜の構造評価法に関する検討、第 26 回日本吸着学会研究発表会、2012 年 11 月、茨城
- 7) 松方正彦・酒井 求・金子拓矢、炭化水素異性体分離用管状 silicalite-1 膜調製法の検討、第 28 回ゼオライト研究発表会、2012 年 11 月、東京
- 8) 松方正彦・豊田真琴・倉下将光、Clear solution 中における NaY 型ゼオライト膜の成長過程、第 28 回ゼオライト研究発表会、2012 年 11 月、東京
- 9) 松方正彦・伴野泰介・酒井 求、カチオン交換 ZSM-5、Y 型ゼオライト膜によるプ

ロパン/プロピレン分離の検討、第 28 回ゼオライト研究発表会、2012 年 11 月、東京

- 10) 松方正彦・豊田真琴・倉下将光・関根 泰・菊地英一、Clear solution を用いた NaY 型ゼオライト膜の合成、化学工学会、第 44 回秋季大会、2012 年 9 月、宮城
- 11) 松方正彦・今西勇平・関根 泰・菊地英一、MOR/Y ハイブリッドゼオライト膜の合成、化学工学会、第 44 回秋季大会、2012 年 9 月、宮城
- 12) 松方正彦・酒井 求・関根 泰・菊地英一、ランダム配向 silicalite-1 管状膜の調製法の検討、化学工学会第 44 回秋季大会、2012 年 9 月、宮城
- 13) 松方正彦・酒井 求・金子拓矢 管状 silicalite-1 膜によるヘキサン異性体分離挙動の検討、化学工学会 横浜大会 2012 年 8 月、神奈川
- 14) M. Matsukata, T. Furuhata, M. Toyoda, Y. Sekine, E. Kikuchi, Understanding seeding mechanism on tubular porous alumina support with USY nanoparticles for preparation of Y-type zeolite membrane, 12th International Conference on Inorganic Membrane, 2012 年 7 月、Twente (The Netherlands)
- 15) M. Matsukata, M. Toyoda, T. Furuhata, Y. Sekine, E. Kikuchi, Optimization of Synthesis Procedure for NaY Zeolite Membrane, ZMPC2012 Pre-Symposium, 2012 年 7 月、京都
- 16) M. Matsukata, M. Sakai, Y. Sekine, E. Kikuchi, Preparation of Tubular Silicalite-1 Membrane, ZMPC2012, Pre-Symposium, 2012 年 7 月、京都
- 17) M. Matsukata, M. Sakai, Y. Sekine, E. Kikuchi, Preparation of randomly oriented silicalite-1 membrane on a tubular support, ZMPC2012、2012 年 7 月、広島
- 18) M. Matsukata, M. Toyoda, T. Furuhata, Y. Sekine, E. Kikuchi, On the formation mechanism of NaY zeolite membrane, ZMPC2012, 2012 年 7 月、広島
- 19) イソプロピルアルコールの脱水に対するゼオライト膜と蒸留による Hybrid プロセスの省エネ効果、味村健一、蛙石健一、井原 学、福田紘人、木村信啓、濱岡丈晴、松方正彦、日本膜学会第 34 年会、2012 年 5 月、東京
- 20) Na 型 ZSM-5 膜の窒素・炭化水素の吸着特性、松方正彦、池田岳郎、関根 泰、菊地英一、日本膜学会第 34 年会、2012 年 5 月、東京
- 21) NaY 型ゼオライト膜形成における USY 種結晶の役割、松方正彦、豊田真琴、伴野

- 泰介, 関根 泰, 菊地英一、日本膜学会第 34 年会、2012 年 5 月、東京
- 22)  $\alpha$ -アルミナ管状支持体上へのランダム配向 silicalite-1 膜の調製法の検討、松方正彦, 酒井 求, 関根 泰, 菊地英一、日本膜学会第 34 年会、2012 年 5 月、東京
- 23) AlPO<sub>4</sub>-18 膜の製膜条件および水/酢酸蒸気透過分離性能の検討、松方正彦・倉本敬史・三瓶 潤・関根 泰・菊地英一、日本膜学会第 34 年会、2012 年 5 月、東京
- 24) ランダム配向 silicalite-1 管状膜の合成と炭化水素分離性能の検討、松方正彦, 酒井 求, 関根 泰, 菊地英一、日本膜学会第 34 年会、2012 年 5 月、東京
- 25) イソプロピルアルコールの脱水用 Y 型ゼオライト膜の開発、松方正彦, 豊田真琴, 伴野泰介, 関根 泰, 菊地英一, 第 1 回 JACI/GSC シンポジウム (第 12 回 GSC シンポジウム)、2012 年 6 月、東京
- 26) アルミノリン酸塩系ゼオライト AlPO<sub>4</sub>-18 の薄膜化、松方正彦・三瓶 潤・倉本敬史・関根 泰・菊地 英一、化学工学会第 77 年会、2012 年 3 月、東京
- 27) FNaY 型ゼオライト膜の膜形成過程、松方正彦・豊田真琴・古畑泰介・関根 泰・菊地 英一、化学工学会第 77 年会、2012 年 3 月、東京
- 28) MOR 膜による水/酢酸蒸気透過分離挙動の検討、松方正彦・楢島雅俊・今西勇平・関根 泰・菊地英一、化学工学会第 77 年会、2012 年 3 月、東京
- 29) NaMOR 型膜を用いた酢酸のエステル化膜反応器における水の透過挙動の検討、松方正彦・平井 太一郎・中山 暁・関根 泰・菊地 英一、化学工学会第 77 年会、2012 年 3 月、東京
- 30) シリカライト-1 分離膜の合成に及ぼす結晶化温度の効果とキシレン分離特性、松方正彦・三品健吾・関根 泰・菊地英一、ゼオライト学会、第 27 回ゼオライト研究発表会、2011 年 12 月、大阪
- 31) モルデナイト膜の酢酸/水蒸気分離特性の検討、松方正彦・楢島雅俊・酒井 求・今西勇平・関根 泰・菊地英一、ゼオライト学会、第 27 回ゼオライト研究発表会、2011 年 12 月、大阪
- 32) MFI ゼオライトの細孔評価(ミクロ-マクロ孔)、仲井和之, 吉田将之, 直野博光, 上田浩太郎, 関根泰, 菊地英一, 松方正彦, ゼオライト学会、第 27 回ゼオライト研究発表会、2011 年 12 月、大阪
- 33) 酢酸のエステル化用流通式膜反応器における反応挙動の解析、松方正彦・平井太一郎・関根 泰・菊地英一、化学工学会第 43 回秋季大会、2011 年 9 月愛知

- 34) 管状支持体への USY ゼオライト種結晶の付着挙動、松方正彦・豊田真琴・古畑泰介・関根 泰・菊地 英一、化学工学会 第 43 回秋季大会、2011 年 9 月愛知

〔図書〕 (計 1 件)

- 1) ゼロから見直すエネルギー、松方正彦、古山通久編、丸善 (2012 年)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称：水溶性有機物の濃縮方法及び水溶性有機物の濃縮装置

発明者：松方正彦、蛙石健一、味村健一  
権利者：早稲田大学、千代田化工建設、日立造船、三菱化学、JX 日鉱日石エネルギー  
種類：特願  
番号：2013-105616  
出願年月日：2013 年 5 月 17 日  
国内外の別：国内

名称：水溶性有機物の濃縮方法及び水溶性有機物の濃縮装置

発明者：松方正彦、蛙石健一、味村健一  
権利者：早稲田大学、千代田化工建設、日立造船、三菱化学、JX 日鉱日石エネルギー  
種類：特願  
番号：2013-105620  
出願年月日：2013 年 5 月 17 日  
国内外の別：国内

名称：支持体—ゼオライト膜複合体の製造方法、

発明者：松方正彦  
権利者：早稲田大学  
種類：特願  
番号：2011-105620  
出願年月日：2011 年 9 月 12 日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松方 正彦 (Masahiko Matsukata)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号：00219411