

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18259

研究課題名(和文)メタノール選択分離用ゼオライト膜の透過分離特性および吸着特性の定量的理解

研究課題名(英文)Quantitative understanding of correlation between permeation property through MFI-type zeolite membrane and adsorption property

研究代表者

瀬下 雅博 (Seshimo, Masahiro)

早稲田大学・理工学術院・助教

研究者番号：50708584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：メタノール合成反応は単流収率が低いといった課題がある。その解決策の一つとして膜反応器の適用が挙げられる。そこで本研究ではメタノール合成用膜反応器へのゼオライト膜の適用を目指し、膜の透過分離特性と吸着特性の相関を評価することを目的とした。ゼオライトの吸着特性は骨格構造中のSi/Alの比によって制御することができる。そのSi/Alの異なる膜を合成し、反応原料が共存する条件にて各分子の透過分離挙動を評価した結果、メタノールが膜に選択的に吸着することにより分離していることが明らかとなった。一方で分子サイズで分離していると考えられる系においてもSi/Alが影響する可能性を示唆する結果を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Zeolite membranes have advantages such as specific adsorption properties and uniform micropores. Specific adsorption properties can be controlled by changing species and amount of cation. Zeolite membrane performances are influenced Si/Al ratio constructed on their framework. Herein, we investigated permeation performances of Na-ZSM-5 membranes having different Si/Al ratio for clarify the relationship between zeolite membrane performance and Si/Al ratio. We prepared Low-Silica Zeolite(LSZ), High-Silica Zeolite(HSZ) and Pure-Silica Zeolite(PSZ) membranes. These permeation properties were evaluated under MeOH/CO₂ binary mixtures. In case of MeOH/CO₂ binary mixture separation, LSZ membrane showed respectively high MeOH permselective performance. Amounts of Na⁺ in unit cell of LSZ, HSZ and PSZ calculated from Si/Al ratio were 5.1, 0.24-0.53 and 0 u.c.⁻¹, respectively. Amount of Na⁺ in HSZ membrane was not enough to block CO₂ permeation through MFI structure.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼオライト膜 MFI型ゼオライト 透過分離特性 吸着特性 Si/Al比

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化学基礎原料として広く用いられているほか、今後の液体燃料候補としても期待されている。メタノール合成は高压有利の反応であり、反応圧力 5 ~ 10 MPa、反応温度 200 ~ 300 °C の条件で合成されるが、熱力学的平衡制約を強く受ける反応系である。また大量の未反応原料がリサイクル比 4 ~ 6 で循環されている。反応原料には CO, CO₂, H₂ および H₂O が含まれている。そのため水性ガスシフト反応により反応原料の組成に影響を及ぼす。以上より、反応系から目的生成物であるメタノールを選択的に引き抜くことができればメタノール合成において平衡が生成側にシフトすることにより収率の向上およびリサイクル比の減少が期待でき、メタノール合成プロセス全体の大幅な改善の可能性がある。

反応系外にメタノールを引き抜く方法の 1 つとして分離膜を用いた膜反応器が挙げられる。分離膜素材としては高分子膜と無機膜に大別されるが、上述のとおりメタノール合成は高温高压での反応のため耐熱性および機械的強度に優れる無機膜が適していると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、ゼオライト膜のメタノール合成用膜反応器への適用を目指し、ゼオライト膜の吸着特性の評価および透過分離機構の解明を行うことを目的としている。ゼオライト種は MFI を用い、膜の吸着特性を理解するために Si/Al の異なる種々の MFI 型ゼオライト膜の合成手法を確立することをはじめとして、合成した MFI 膜の CO₂、メタノール、H₂O の吸着特性および透過分離特性を明らかにするこ

とで、MFI 膜におけるメタノールおよび H₂O、CO₂ が共存する場合のそれぞれの透過分離機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) Si/Al の異なる MFI 膜の合成

吸着特性が透過分離性能に及ぼす影響を評価するために、Na カチオン量を調整した MFI 膜の合成検討を行った。MFI 膜は多孔質の α -アルミナ管状支持体(平均細孔径; 150 nm, 外径; 10 mm, 内径; 7 mm, 長さ; 30 mm)上に種結晶を塗布し、それを成長させることで膜を合成した(Seed-assisted hydrothermal synthesis 法)。膜合成工程の概略図を図 1 に示す。Si/Al の異なる膜は、Low-Silica Zeolite 膜(LSZ, Si/Al = 18)、High-Silica Zeolite 膜(HSZ, Si/Al = 180 ~ 400)および Pure-Silica Zeolite 膜(PSZ, Si/Al = ∞)を合成した。得られた膜のキャラクタリゼーションは XRD および SEM を用い、膜の緻密性は Nanopermporometry 試験を用いて評価した。さらに窒素吸着を用いて得られたそれぞれの膜の構造を評価した。

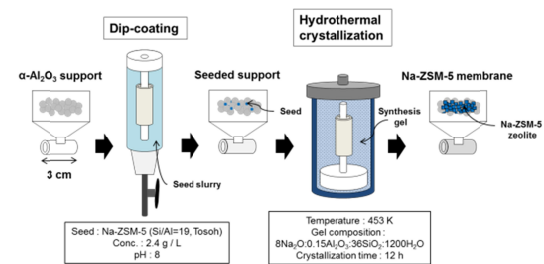


図 1 Seed-assisted hydrothermal synthesis 法による MFI 膜の合成

(2) Si/Al の異なる MFI 膜のメタノール合成における透過分離特性評価

合成した Si/Al の異なる MFI 膜を用いて CO₂、メタノールおよび H₂O の透過分離特性評価を行った。透過分離試験では、CO₂/メタ

ノールおよび CO₂/H₂O 二成分混合系において評価した。

(3) Si/Al の異なる MFI 膜の吸着特性評価

多結晶で構成されるゼオライト膜は、結晶由来の均一な細孔以外にも、結晶同士が構成する界面あるいはアモルファス、結晶間空隙など膜の透過に影響を及ぼすと考えられるファクターが存在するため、粉末と膜ではその吸着特性が異なることが予測されるため、膜を非破壊で測定することのできる Adsorption-desorption 法を用いて吸着特性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) Si/Al の異なる MFI 膜の合成

合成したそれぞれの膜に対して XRD 測定を行った結果、MFI 構造に由来する回折ピークを確認することができ、得られた膜は MFI 型ゼオライト膜であることが示された。また SEM 観察結果より、すべての膜は表面がゼオライト結晶で覆われており、膜厚はそれぞれ 1.7 μm (LSZ)、5.0 μm (HSZ)、4.0 μm (PSZ) であった。さらにそれぞれの膜の緻密性を評価するために Nanopermporometry 試験を行った。その結果、いずれの膜も MFI 型ゼオライトの構造に由来する細孔径以上の貫通孔が少ない、比較的緻密な膜であることが示された。図 2 にそれぞれの膜の窒素吸着等温線を示す。吸着等温線の高相対圧での急激な立ち上がりは支持体として用いた多孔質 α-アルミナに由来するものである。MFI 型ゼオライトの細孔径は 0.55 nm であり、その細孔径に相当する相対圧は 1×10^{-4} であることが Saito-Foley 法より計算できる。相対圧 1×10^{-4} までの窒素吸着量をそれぞれの膜について計算すると、LSZ

膜で $68 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$ 、HSZ 膜で $60 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$ 、PSZ 膜で $70 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$ であった。このことから合成した Si/Al の異なる MFI 膜のミクロ細孔容積には大きな差がないことがわかる。

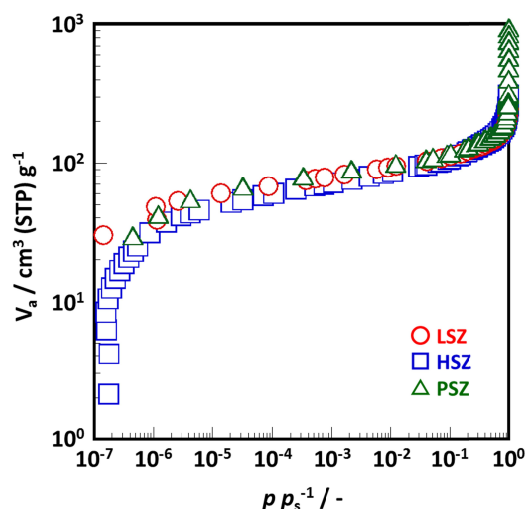


図 2 Si/Al の異なる MFI 型ゼオライト膜に対する 77 K における窒素吸着等温線

(2) Si/Al の異なる MFI 膜の透過分離特性

Si/Al の異なる MFI 膜を用いた CO₂/メタノールおよび CO₂/H₂O 二成分混合透過分離試験の結果を図 3 に示す。図 3 より、CO₂/メタノールおよび CO₂/H₂O 二成分系において LSZ 膜はメタノールおよび H₂O を選択的に透過したが、HSZ および PSZ 膜は透過選択性を示さなかった。メタノールおよび CO₂ の Kinetic diameter は、それぞれ 0.38 nm および 0.33 nm であるので、細孔径が 0.55 nm である MFI 結晶の細孔を透過することができる。それにも関わらず HSZ 膜で透過選択性を発現したということは、メタノールが骨格構造内に存在する Na カチオンに優先的に吸着することで CO₂ の透過を阻害していると考えられる。また CO₂ 単成分の透過性能と比較すると、HSZ 膜では混合系のときの CO₂ 透過性能は低い値を示していることから CO₂/メタノール二成

分混合系においてメタノールの吸着に基づく透過分離機構であると考えられる。CO₂/H₂O 二成分混合系についても同様のことがいえる。また膜の Si/Al より unit cell 当たりの Na カチオン量を計算すると、LSZ 膜では 5.1 u.c.⁻¹、HSZ 膜では 0.24 ~ 0.53 u.c.⁻¹、PSZ 膜では 0 u.c.⁻¹ と算出される。HSZ 膜で透過選択性が発現しなかったのは、unit cell 当たりの Na カチオン量が十分ではなく、CO₂ の透過を阻害することができなかったためであると考えられる。

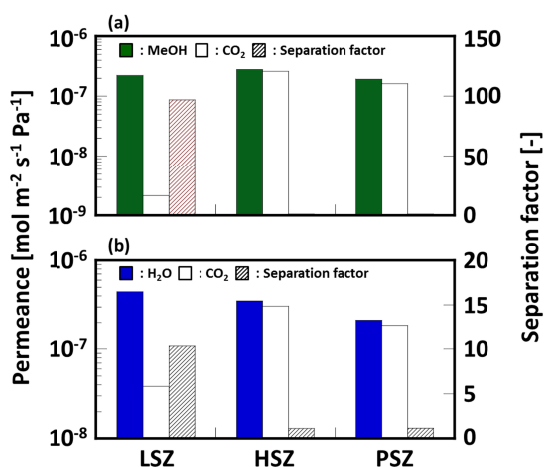


図3 Si/Alの異なるMFI膜の473 Kにおける (a) CO₂/メタノールおよび(b) CO₂/H₂O 二成分混合透過分離試験の結果

それぞれの膜について緻密性を評価する目的で *n*-hexane/2,2-dimethylbutane 二成分混合系での透過分離試験を行った結果、非常に興味深い結果が得られたので報告する。*n*-hexane および 2,2-dimethylbutane の Critical dimension は、それぞれ 0.39 x 0.43 x 0.91 nm および 0.59 x 0.62 x 0.67 nm であり、細孔径 0.55 nm の MFI 構造中を 2,2-dimethylbutane は透過することができない。そのため、膜の緻密性を測定するのに好適である。すべての膜において、二成分混合系の透過分離試験を行った結果、比較

的に緻密であると判断できる結果が得られた。

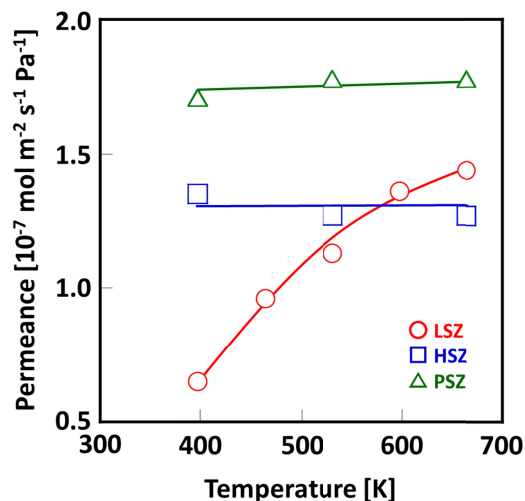


図4 Si/Alの異なるMFI膜の*n*-hexane単成分系における透過性能の温度依存性

一方で *n*-hexane の単成分透過試験の温度依存性を測定した際に、LSZ、HSZ および PSZ 膜で異なる依存性を示すことが確認された。その結果を図4に示す。分子の透過は拡散と吸着で考えることができる。図4より、温度上昇に伴い透過度が増加したLSZ膜では分子は活性拡散的に膜を透過したと考えられる。一方で、温度に依らず一定の値を示したHSZおよびPSZ膜についてはKnudsen拡散あるいは表面拡散的に分子が透過したと考えられる。図2の窒素吸着等温線より、それぞれの膜のマイクロ細孔容積は同程度であったため、温度依存性の違いはマイクロ細孔に由来するものではないと考えられる。またHSZとPSZ膜の透過度を比較するとPSZ膜の方が高いことがわかる。この違いは、骨格構造中に存在するNaカチオンによるものであると考えられる。このことから、分子ふるい作用により分離していると考えられるC₆異性体分離においてもSi/Alの違いにより透過性能に影響を及ぼすことが示唆された。これらの差異につ

いては膜厚の違いなどの影響も考えられるため、合成条件を検討することで、膜厚などを比較的にそろえた条件でも同様の実験を行ったが、同様の傾向が得られた。

(3) Si/Al の異なる MFI 膜の吸着特性

Si/Al の違いによる MFI 膜に対する吸着特性の違いを評価するために、それぞれの膜に対して Adsorption-desorption 法に基づく H₂O 吸着試験を行った。その結果を図 5 に示す。図 5 より、H₂O 吸着量は LSZ、HSZ、PSZ 膜の順に小さくなった。このことから骨格構造中に含まれる Na カチオン量の増加に伴い H₂O 吸着量が増加するといえる。またメタノールについても同様の傾向を示した。CO₂/メタノールおよび CO₂/H₂O 二成分混合系の透過分離試験とあわせて考えると、LSZ 膜がメタノールおよび H₂O の透過選択性を示したのは吸着に基づく分離であったためと考えられる。

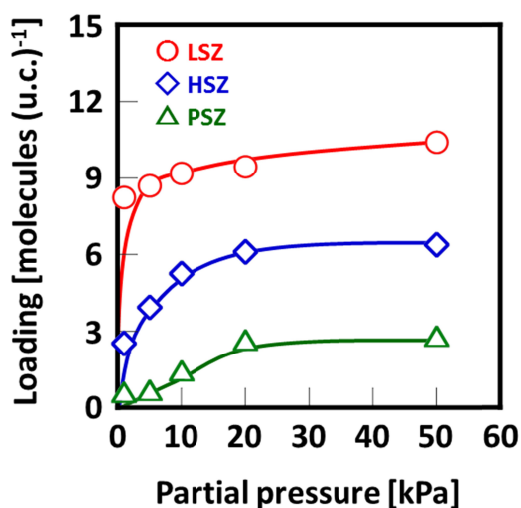


図 5 Si/Al の異なる MFI 膜の H₂O 吸着量の H₂O 分圧依存性

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

瀬下 雅博, Si/Al の違いが ZSM-5 膜の透過分離特性に及ぼす影響, Adsorption NEWS, 査読なし, 30 巻, 2016, 11-16.

[学会発表] (計 3 件)

Masahiro Seshimo, Daiki Yoshida, Motomu Sakai, Masahiko Matsukata, Influence of Si content in MFI-type zeolite membrane structure on membrane permeation performance, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10), Nara Kasugano International Forum IRAKA, July 26 ~ 29, 2016. (国際学会)

瀬下 雅博, Na-ZSM-5 膜を用いた膜反応器のメタノール合成への適用可能性, 一般財団法人先端膜工学機構秋季講演会, 神戸大学, 2015 年 9 月 29 日. (依頼講演)
松方 正彦, 吉田 大輝, 瀬下 雅博, 酒井 求, 松本 亘平, Si/Al の異なる MFI 膜の透過分離特性の検討, 日本膜学会第 37 年会, 早稲田大学, 2015 年 5 月 14 ~ 15 日.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

瀬下 雅博 (SESHIMO, Masahiro)
早稲田大学・先進理工学部・助教
研究者番号 : 5 0 7 0 8 5 8 4