

10⁻⁹ INNOVATION の最先端 ~ Life & Green Nanotechnology が培う新技術 ~ 本企画特集は,NanotechJapan Bulletin と nano tech のコラボレーション企画です.

企画特集



<第 26 回>

規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発 ~持続可能な省エネルギー化学産業を目指して~

早稲田大学 理工学術院 先進理工学研究科 教授 松方 正彦氏に聞く

世界で最も高度な省エネ技術を持つ日本の製造業だが, 温暖化ガスの排出削減の目標を達成するため,さらなる努 力が求められている.

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)は、「グリーンサステイナブルケミカルプロセス 基盤技術開発/規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術 の開発」プロジェクト(2009 ~ 2013 年)を実施し[1]、 多量の熱を必要とする蒸留による分離プロセスを、ほとん ど熱を必要としない膜分離プロセスに置き換える技術開発 を推進し、その成果「蒸留工程の 50%以上の省エネ化が可 能な無機分離膜技術」を 2014 年の国際ナノテクノロジー 展・総合技術会議の nano tech 2014 に出展し、nano tech 大賞 2014 プロジェクト賞を受賞した。受賞理由は「世界 に先駆けて無機材料膜を用いたアルコールや酢酸の脱水技 術を開発. 従来の有機材料より優れた耐熱性と耐酸性を生 かして実用化を目指している点を賞す.」である.

プロジェクトリーダとして6大学,5社,1財団法人計 12機関から成る上記プロジェクトを纏め,かつ自らゼオラ イト分離膜製造技術及び評価技術開発に携わり,水/イソ



早稲田大学 理工学術院 先進理工学研究科 教授 松方正彦

プロピルアルコール,水/酢酸混合物からの水分離にブレークスルーもたらした早稲田大学 理工学術院 先進理 工学研究科 応用化学専攻 教授 松方 正彦(まつかた まさひこ)氏を東京・新宿の西早稲田キャンパスに訪ね, 研究開発内容,実環境下試験の結果とその意味することや今後の展開についてお伺いした.

1. 化学産業,特に蒸留プロセスでの エネルギー消費量と膜分離への期待

東日本大震災後,日本のエネルギー供給における化石 燃料依存度が増し,炭酸ガス(CO₂)などの温室効果ガス の排出増加が懸念されている.エネルギー消費の増加は CO₂の排出量増加に繋がるので,図1には,日本におけ るエネルギー消費量をCO₂排出量で示した.産業部門全 体で全排出量の50%を占めるが(残り50%は輸送と民 生),その内の20%を化学産業部門が排出しており,さ らにその内の40%を蒸留工程で排出している.①生成物 の分離・精製を目的とする蒸留プロセスで何故このよう に多くのエネルギーを消費するのか,そして②何故膜分 離に向かうのか,さらに③分離膜として望ましいものは 何かについて伺った.

1.1 蒸発の潜熱を必要とする蒸留

具体的にイソプロピルアルコール(C₃H₇OH,以下 IPA) と水の混合物から水を取り除き IPA を精製する場合につ いて考えてみる. IPA は酸触媒を用いるプロピレン(C₃H₆) の水和によって製造されている.

 $C_3H_6 + H_2O \rightarrow C_3H_7OH \qquad (1)$

この反応は強く平衡に制約されることから,反応率を高 めるため,水大過剰の条件下で行われ,反応器出口から は生成物の IPA と水の混合物が得られる. IPA と水はまず 通常の蒸留塔で分離されるが,水濃度が約13重量%に 減少するまで濃縮したところで共沸混合物^{*1)}になる.そ こで,現在のプロセスでは蒸留塔後段に設置した共沸蒸 留塔^{*2)}によって更なる脱水精製が行われている.結果的 に,両塔において大量の水の蒸発潜熱が必要とされるた めIPAの水分離・精製に大きなエネルギーが使われる(勿 論IPAの蒸発潜熱も使われている).

- * 1) 沸混合物:共沸とは液体の混合物が沸騰する際 に液相と気相が同じ組成になる現象で,このよ うな混合物を共沸混合物という.共沸が生じる と蒸留による混合物の分離は出来なくなる.
- *2) 共沸蒸留塔:通常の蒸留でまず共沸混合物ま で濃縮し,それ以上に脱水が必要な場合,共 沸混合物にエントレーナー(共沸ブレーカー) 等の第三成分を加えて蒸留する塔.

1.2 膜分離プロセス:蒸発・凝縮を必要としない 省エネ分離プロセス

これに対し膜分離プロセスは、細孔を有する膜に混合 溶液を透過させ、細孔の通り易さで成分を分離する.透 過のための加圧は必要だが、図2に示すメカニズムのよ うにほとんど熱エネルギーを必要としない. IPA の場合上 記の共沸蒸留プロセスだけで全蒸留プロセスの 30% のエ ネルギーが使われている.共沸蒸留塔を廃して代わりに 膜分離プロセスを設け、一段目の蒸留塔から得られる共 沸混合物蒸気を直接脱水できればほぼ 30% の大きな省エ ネができることになる.

この考え方は, 酢酸 / 水混合物の場合にも適応できる. 水と酢酸の kinetic diameter (化学反応時の分子径) はそ れぞれ約 0.28nm と 0.43nm であるので, 酢酸を通さず





図2 膜分離のメカニズム (提供:松方氏)

水のみを通す例えば 0.35nm 程度の規則性ナノ多孔膜が あれば脱水し酢酸を分離精製することができる.酢酸 / 水混合物の分離・精製を蒸留に換えて膜分離のみで行う ことができれば、図3に示すように 85% の省エネが見込 めることになる [2].

表1に蒸留と膜分離の長所,短所を比較して示す.膜 分離は大きな省エネが期待できるプロセスであるが,現 在①緻密な大面積膜を製造できない,②分離性能が低い などの課題を持っている.これを克服するのが,このプ ロジェクトの使命の一つである.

1.3 望ましい分離膜は何か – 多孔体無機分離膜: ゼオライト

表2に各種分離膜の材質による特徴を比較して示す. これまで化学合成プロセスでの使用を目的に開発が進め られてきた有機高分子分離膜はコスト面では有利である が,耐熱性・耐化学薬品性・機械的強度などの点で限界 がある.一方,パラジウム系緻密膜に代表される金属分 離膜も,優れた水素分離性能が知られているが,使用温 度領域の制限・水素脆化や硫黄被毒による特性劣化,さ



図 3 水 / 酢酸の分離・精製プラントにナノ多孔質分離膜システムを導入した場合に予想される省エネルギー効果 (出典:参考文献 [2])

表1	蒸留と膜分離の長所,	短所の比較	(出典:参考文献 [1])	
	長所(〇)と短所	(\times)		備考

714		11月15
蒸留	 ○実績が多い ○連続処理 ×大量にエネルギーを消費する ×共沸点を有する物質同市は分離が不可能 ×熱に弱い物質は分離が困難 	完成された技術だが, エネ ルギー消費が大
膜分離	○連続処理 ○最も省エネルギー ○膜の透過性が高ければ装置がコンパクト ×膜コストが高い	連続プロセスへの組み込 みが可能で省エネ効果大

表 2 各種分離膜の材質による特徴の比較 (出典:参考文献[1][2])

	主た公離対象	耐性		コフト	コメント		
	土な万種刈家	熱	化学	圧力	171	コメント	
多孔質 無機膜	脱水 炭化水素 水素 酸素 二酸化炭素	0	0	0		 ・機械的強度が高い ・資源の埋蔵量が多い ・被毒性に優れる 	
有 機 高 分子膜	脱水 水素 酸素 二酸化炭素	×		×	0	 ・成形加工が容易 ・二酸化炭素分離で可塑化 ・炭化水素分離で劣化 	
金属膜	水素	\bigtriangleup		0	×	・低温(300℃)で使用不可 ・資源埋蔵量小 ・耐被毒性に劣る	

+++

らに希少金属であるが故の高コストが課題となっている.

これ等に対して松方氏が長年手掛けてきたゼオライト を用いるナノ多孔質セラミックス分離膜は、室温から 500℃以上の高温に至る種々の化学反応プロセス条件下に おいて優れた耐熱性と化学的安定性を示し、さらに膜を 支持する基材に機械的性質に優れるものを選定できるこ とから、革新的な分離プロセスの実現に向けた部材とし て有望である.このことから、本プロジェクトではゼオ ライト膜を採用した.

ゼオライトは粘土鉱物の一種である [3]. 規則的なチャ ンネル(管状細孔)とキャビティ(空洞)を有する剛直 な陰イオン性の骨格からなるアルカリまたはアルカリ土 類金属を含む含水アルミノケイ酸塩である. 一般に

$$\begin{split} & (M^{I}, M^{II}_{1/2})_{m} (Al_{m}Si_{n}O_{2(m+n)}) \bullet xH_{2}O, \ (n \geqq m) \\ & M^{I}: Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, ---, \qquad M^{II}: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, --- \end{split}$$

の組成で示され,陽イオンがアルミノケイ酸塩の骨格負 電荷を補償している.構造の基本的な単位は SiO₄ あるい は AlO₄ の四面体構造であり,これらが 3 次元方向に無 限に連なり,結晶を形成している.この結晶は多孔質で, 細孔の直径が通常 0.2 ~ 1.0nm 程度であるため,その細 孔径よりも大きな分子は進入することはできないという 分子ふるい作用 (molecular sieve) を有している.

表3に本プロジェクトで取り上げるゼオライトを示す. 表の細孔構造の行は,LTAなら、チャンネルが結晶方位 <100>の8員環で,4.1Åの3次元チャネルであることを 示している.

1.4 ゼオライト膜を用いた膜分離技術開発の動向

ゼオライト分離膜の研究開発をしているのは,中国が 少しやっている程度で,企業を巻き込んで開発を行って いるのは日本くらいである.また,ゼオライト膜を供給 できる国はドイツとシンガポールの各1社程度に止まる.

1998年に三井造船が商用化に世界で初めて成功して以 来,日本では活発にゼオライト分離膜の研究開発・プロ セス開発が進められている.2002年には三井物産(株) がゼオライトの分離膜を採り上げXNRI (NRI: nanotech research institute 物産ナノテク研究所)というナノテク ベンチャーを設立し,膜分離による溶剤脱水技術を手掛 け,これに,その後各社で技術の核となるメンバーが参 加していた.5年間でこのベンチャーは解散(三菱化学 に事業譲渡)したが,XNRIでゼオライト膜の研究開発に 携わっていた人たちは,その後三菱化学,日立造船など でゼオライト膜の研究開発を立ち上げ、発展させてきた. 2013年現在では,三井造船[5]と日立造船[6]の2社が A型ゼオライト膜による脱水プロセスを商用化しており, 多くの日本の会社で CO₂などガス分離等の新しい用途開 発に向けて,膜の研究開発が行われている[7].

このように, ゼオライト分離膜の研究開発はわが国が 先導的に行ってきたが, さらに用いる材料そのものを基 本から見直し, 新たな展開を見いだそうとするのが松方 氏の主導する本プロジェクトである.

構造 コード	名称 理想化学組成 細孔構造 <i>特徴</i>	骨格構造
LTA	A型 Na ⁺ 12(H2O)27 8[Al12Si12O48]8 <100>8 4.1x4.1*** 強い親水性を示す,脱水膜として実用化,耐水性小,Si/Al比1	
MFI	ZSM-5 Na+ _n (H ₂ O) ₁₆ [Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂] {[100] 10 5.1x5.5 ⇔ [010] 10 5.3x5.6}*** ほぼ同じ大きさの2種の細孔を持つ, Si/Al 比 12	
MOR	モルデナイト Na ⁺ s(H ₂ O) ₂₄ [Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆] {[001] 12 6.5x7.0* ⇔ {[010] 8 3.4x4.8⇔[001] 8 2.6x5.7}* 親水性を示す,大きさの違う3種の細孔を持つ,Si/Al比5	
FAU	Y型 (Ca ²⁺ ,Mg ²⁺ ,Na ⁺ 2)29(H2O)240 [Al58Si134O384] <111> 12 7.4x7.4*** 大きい一種の細孔を持つ,耐水性が期待, Si/Al 比 2.3	

表3 本プロジェクトで取り上げるゼオライト (出典:参考文献 [3][4] をもとに作成)



以上の背景の下に,NEDO プロジェクトが始まった. 具体的な開発目標に,水/IPA 混合物と水/酢酸混合物の 脱水・精製を掲げている.最終目標値は,

- IPA 脱水用:150℃以下で水透過度が2×10⁻⁷mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹,分離係数200以上
- ② 酢酸脱水用:250℃以下で水透過度が2×10⁻⁷mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, 分離係数100以上

である.図4に示すように IPA の生産量は小さいが、半 導体工業の洗浄工程に欠くことのできない薬品であり、 分離技術的には含水量 20w% 以上での耐水性が強く要求 される.酢酸は合成樹脂などの原材料として脱水需要が 300万トン/年もあり、耐水性、耐酸性、耐熱性が求め られる.この目標を達成するための開発項目の全体像を 図5に、またプロジェクト体制を図6に示す.



技術的難度

図4 IPA および酢酸の生産量と脱水技術の難易度 (提供:松方氏)



図 5 研究開発項目 (提供:松方氏)

分離膜を開発,製膜して短尺試料で評価する一方,管状支持体を開発し,これに膜を張って膜エレメントとする. 膜を格納・シールして膜モジュールにし,次いでシステムに組込んで実環境下試験を行う.



図6 プロジェクト実施体制 (提供:松方氏)

研究開発項目は以下のとおりである.

- 1) 膜エレメントの開発と膜評価技術の開発(図6の 研究開発項目③-2-1)
- 2) 管状支持体の開発(図6の研究開発項目③-2-2)
- 3) 膜モジュールの開発(図6の研究開発項目③-2-3)
- 4) 実環境評価技術の開発(図6の研究開発項目③-2-4)

本プロジェクトでは, IPA と水の分離の前段は蒸留塔で 行うが,蒸留塔から出る時の温度は90℃程度である.こ れに対応するには,支持体,膜,プラントエンジニアリ ング,ユーザなどが揃わないとできない.それ故,無機 分離膜の開発は産学共同でないと進まないし基礎研究も できない.そこで図6に示す6大学・6社が参加し,多 項目の開発を同時並行で進めるプロジェクトとして展開 した.プロジェクトリーダとして松方氏は,2009年度~ 2013年度の5年間,月1回のミーティングを休むこと なく開き,共通の目的意識の下にそれぞれの研究開発が 揃って進むように心がけたことを強調された.以下,水/ IPA 脱水膜および水/酢酸脱水膜開発の詳細を説明する.



3.1 ゼオライトの選択:耐水性向上を目指して

脱水膜として実用化されているA型ゼオライト膜(表 3のLTA)は透過流束,分離性能ともに優れるが,高温高 濃度水蒸気下では不安定である.それ故,A型ゼオライ ト膜を用いた工業プロセスは供給水濃度が比較的低い条 件で稼働している.しかし,IPA - 水系の共沸蒸留を膜 分離に置き換えるには,20wt%以上(物質量換算で50% 以上)の水を含む高含水条件での蒸気透過分離を行うこ とが必要で,耐熱性および耐水蒸気安定性の高い膜の開 発が必須である.そこで,強い耐水性と耐水蒸気性が期 待できるY型ゼオライト(表3のFAU)を取り上げA型 ゼオライトと比較することにした.

3.2 Y型ゼオライト膜の合成

Y型ゼオライト膜は以下の手順で合成した(図7参照).

- 種結晶スラリーを作製(種結晶にはY型ゼオライト粉末を使用.種結晶粒子のゼータ電位を制御することによって,種結晶の基材への担持状態の最適化を行っている[8]).
- ② 上記スラリーを用いて α-Al₂O₃ 管支持体上にディッ プコーティングを行い,種結晶を担持.
- ③ 型ゼオライトのゲルを作製し、このゲル中に上記 種結晶を担持した支持体(管内面にゲルが侵入し ないようシールしてある)を浸漬し、100℃のオー ブン中で製膜.

3.3 Y型ゼオライト膜の耐水性

作製したゼオライト膜をオートクレーブ内で水 /IPA 混



本プロジェクトで 開発した 無機分離膜

5<u>00 nm</u>

図 8 耐水性試験前後の A 型, Y 型ゼオライト膜の FE-SEM 像 (提供:松方氏)

500 nm

合溶液(H₂O/IPA=50/50wt%) および混合蒸気(H₂O/IPA=40/60mol%)中にさらし,130℃にて42h静置,静 置後のサンプルをXRD(X線回折)およびFE-SEM(電界 放射型走査電子顕微鏡)で観察した.A型膜は,試験前 後のXRDパターンにおいて特に(222)面の回折線強度が 低下している.またA型膜は,FE-SEM画像から,液相条件, 気相条件ともに表面が溶解したり,結晶が崩壊している. 一方,Y型膜は液相条件,気相条件ともにXRDパターン からは特に回折線強度に大きな変化は見られず,試験後 でも結晶構造を保っていると考えられる.また,FE-SEM でも変化が見られなかった(図8).

以上より、Y型膜はA型膜よりも耐水蒸気性が高く, 高含水条件での蒸気透過分離に耐えうる膜であり、水/ IPA 脱水膜として使用できることが分かった.

3.4 Y型ゼオライト膜の水透過度および分離係数

IPA/ 水混合物の蒸気透過試験装置を図9に示す.

所定の濃度に調製した水/IPAの原料混合溶液をケミカ ルポンプにて気化器(Pre-heater)に供給,完全に気化さ せた後,モジュール内(図では Membrane)に導入し蒸 気透過試験を行った.スイープガス(sweep gas,掃引ガ ス)として膜の透過側にHe ガスを 300ml(STP)min⁻¹で流 し(STP:1気圧,0℃の標準状態),透過成分をガスクロ マトグラフィー(GC)にて定性,定量を行った.どの試 験も水, IPA それぞれの透過量の経時変化をとり,透過度 (Permeance)および分離係数(Separation Factor)を求 めた.

水透過度は約8×10⁻⁷mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, IPA の透過度は 低く,分離係数は700 であり,最終目標200 を達成した.

3.5 実環境実証試験:50%以上の省エネと連続運転200時間超を達成

各社のテストピースで得られた成果は 10 ~ 16mm Φ × 1,000mm の管に展開され(図 10), モジュール化され

た. これを用いて実環境評価システムを構築し,JX 日鉱 日石エネルギー株式会社川崎製造所に設置した装置で性 能評価を行った.透過試験に用いた IPA/ 水混合物は,蒸 留塔の登頂から得られる共沸混合物であり,これを膜分 離で水を取り除くことを目的に,連続運転 200 時間超が 達成された(図11)[9].

また,分離膜導入による省エネ効果を,蒸留と膜分離 とを組み合わせたハイブリッドプロセスを想定してプロ セスシミュレーションをした. 既設蒸留塔への単純な膜 分離の組合せで42%,蒸留塔を常圧ストリッパーとしこ れと膜分離を組み合わせると 65%,自己熱再生型蒸留シ ステムと膜分離を組み合わせるとおよそ 80% もの省エネ が可能であることが示された [10].

以上, IPA 脱水膜についての結果をまとめると, 以下の ようになる:

- (1) 耐水性に優れた無機分離膜の開発および長尺化 (1m)に成功
- (2) 無機分離膜と蒸留工程の組み合わせで,50%以上 の省エネルギー化が可能
- (3)世界初の実環境下試験で連続運転 200 時間超を達成



図 9 IPA/ 水混合物の蒸気透過試験装置 (出典:参考文献 [1])



従来技術(蒸留)

新技術(無機分離膜+蒸留膜)





図11 実環境実証試験装置構成と装置外観 (提供:松方氏)



4.1 ゼオライトの選択: MOR ゼオライト

水/酢酸混合物の分離を蒸留によって行う場合には, 水と酢酸の比揮発度が小さく,還流比を大きく取る必要 があり,蒸留で消費するエネルギーは大きくなる.酢酸 水溶液の脱水用分離膜には適度な親水性と強い耐酸性が 求められると考え,中間的な Si/Al 比約 5.5 をもつモルデ ナイト (MOR)を膜材として選択した.他に,Y型ゼオ ライト膜 (Si/Al 比≒ 2.3),ZSM-5 型ゼオライト膜 (Si/ Al 比≒ 12)を検討に加えた (表3参照).

4.2 MOR ゼオライト膜の合成

MOR 膜の合成も、Y 型ゼオライト膜と同様の方法により行った.

- 種結晶スラリーを作製(種結晶: MOR 粉末, Si/Al 比 5.1).
- ② 上記スラリーを用いて α-Al₂O₃ 管支持体上にディッ プコーティングを行い,種結晶を担持.
- ③ ③ MOR型ゼオライトのゲルを作製し、このゲル中 に上記種結晶を担持した支持体を浸漬し、オート クレーブ内で 180℃で水熱合成し、製膜.

合成した MOR ゼオライトの表面及び断面の FE-SEM 像を図 12,図13 に示す.図12 は合成溶液の組成 10Na₂O:36SiO₂:0.15Al₂O₃:zH₂O において,z=960 とした



図 12 MOR ゼオライト膜の表面及び断面の FE-SEM 像 (出典:参考文献 [1]) 10Na₂O:36SiO₂:0.15Al₂O₃:zH₂O において, z=960. (a) 表面, (b) 断面



図 13 MOR ゼオライトの表面及び断面の FE-SEM 像 (出典:参考文献 [1]) 10Na₂O:36SiO₂:0.15Al₂O₃:zH₂O において, z=460. (a) 表面, (b) 断面

ものであり,図13は z=460 としたものである.MOR ゼ オライトの結晶の形は六角柱である.六角形の面の部分 が c 軸方向であり 12 員環を有しており,六角柱の側面部 分が a, b 軸方向であり b 軸方向に 8 員環を有している(表 3 参照). z = 460 で合成した膜は表面に六角形の面が確 認され, c 軸の配向性が強い.一方, z=960 で合成した膜 の表面は,結晶同士が密に intergrowth している様子が確 認され,結晶はランダムに配向している.XRD パターン からも z=460 の膜は (111) 面と (002) 面の回折線が強く 確認され,一方, z=960 の膜では,(002) 面の回折線はほ とんど確認されない.この結果から, z=460 の膜は c 軸 への配向性が強く, z=960 の膜はランダムに配向してい ると言える.なお,両者の膜厚は約 2 μ m とほとんど同 じであった.また,MOR 型ゼオライト膜の Si/Al 比はい ずれも種結晶とほぼ等しく約 5 であった.

4.3 MOR 膜の水 / 酢酸蒸気透過分離能:400,000 を実現

図9の装置を用いて前述のMOR膜(2種)とY膜,

ZSM-5 膜の計4種について水/酢酸蒸気透過分離試験を 行った.図14に各ゼオライト膜の水のみの場合の水蒸気 透過度(時間軸0分の値)とその後水/酢酸蒸気にした 場合の水蒸気透過度の経時変化を,表4にそれぞれの膜 の透過試験結果を纏めて示した.

Y型ゼオライト膜は,水単成分の透過度(大きければ 大きいほど良い)は5.9×10⁷molm²s⁻¹Pa⁻¹で他のゼオ ライト膜に比べて大きい.これは,表から分かるように Y型ゼオライトが他のゼオライトよりも大きい孔径(0.74 ×0.74nm)の12員環細孔を有していることと,Si/Al比 が2.3と小さいことによって高い親水性を有しているこ とにより生じたと考えられる.

しかし,酢酸供給開始直後から水の透過度は 7.5×10^{-8} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ へと大きく減少した.また酢酸の透過度(小 さければ小さいほど良い) も 1.9×10^{-8} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ と 大きく分離係数(大きければ大きいほど良い) は 5.6 と 小さい. さらに,酢酸共存下において膜構造の破壊が見 られた. このことから Y 型ゼオライトについては耐酸性 がないと判断される.

ZSM-5型ゼオライト膜では酢酸供給前の水単成分の透

過度は 2.4×10^{-7} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ と高い透過度を示した. しかし,Y型ゼオライト膜と同様に酢酸供給開始直後か ら水の透過度は 4.7×10^{-9} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ まで大きく減少 した.また,酢酸の透過度も 5.5×10^{-10} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ と大きく分離係数は 8.6 と小さい.水の透過が大きく阻 書された原因は,酢酸分子の kinetic diameter 0.43nm と ZSM-5 型ゼオライトの細孔径 0.51×0.55 nm, $0.53 \times$ 0.56nm が近いため細孔内に侵入した酢酸分子によって水 分子の細孔内への吸着と拡散が大きく阻害されたと考え られる.一方,Y型ゼオライト膜と異なり酢酸共存下にお いても ZSM-5 膜では構造の破壊は見られなかった.これ は,ZSM-5 型ゼオライト膜がY型ゼオライトに比べて Si/ Al 比が 12 と大きいため構造の安定性も大きいと考えら れる.

MOR 型ゼオライトは,異方性を有する結晶である.b 軸方向に 8 員環, c 軸方向に 12 員環と 8 員環を有する (**表 3**参照).まず,表面が c 軸に配向した MOR 型ゼオラ イト膜では,水単成分の透過度は ZSM-5 型ゼオライトと ほぼ同程度の 1.5 × 10⁻⁷mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ である.酢酸供給 開始直後からは,12 員環を有する Y 型ゼオライトと同様 に水の透過度は 2.8 × 10⁻⁸mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ まで大きく減少 した. しかし, 酢酸の透過度は Y 型ゼオライト膜 1.9 × 10⁻⁸mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ よりも小さい値 3.4 × 10⁻¹⁰mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ を示した. そのため分離係数は 84 と比較的大きな値 を示した.

表面に配向性の見られない MOR 型ゼオライト膜につい て,水単成分の透過度は,ZSM-5型ゼオライト膜や表面 が c 軸に配向した MOR 型ゼオライト膜と同程度の値 2.0 × 10⁻⁷mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ を示した. しかし, 酢酸供給開始後 も水の透過度は他のゼオライト膜に比べてほとんど減少 せず高い水透過度 1.2 × 10⁻⁷mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ を維持した. さらに酢酸の透過度も他のゼオライトと比べて 9.0 × 10 ¹¹mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ 小さかった. そのため, 分離係数は 1,300 と圧倒的に大きな値を示した. このような結果が得られ た要因としては MOR 型ゼオライトの有する 8 員環が関係 していると考えられる. 表面に配向性のない膜は, MOR 結晶のc軸方向に特有の六角柱が見られない. つまり, 細孔内に分子が侵入するためにはこのb軸方向の8員環 の細孔を透過しなければならないと考えられる. MOR型 ゼオライトのもつ8員環細孔はゆがんだ形状(0.26× 0.57nm)をしており, kinetic diameter 0.43nmの酢酸 分子が8員環の細孔内に侵入するのは困難と推察される.



図 14 各種ゼオライト膜の酢酸添加後の水蒸気透過能経時変化 (出典:参考文献[1])

瞄	員環数,孔径(nm),方位	Si/Al	d 透過度(mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)			分離係数
加天		比	水のみ	水(酢酸共存)	酢酸 (水共存)	
	$\textcircled{12} 0.65 \times 0.70 001$					
MOR(z=960)	$(\$)$ 0.34 \times 0.48 001	5	$2.0 \times 10^{.7}$	1.2×10^{-7}	9.0×10^{-11}	1,300
	$\underline{(8)} 0.26 \times 0.57 010$					
	$\underline{12} \ 0.65 \times 0.70 \ 0.01$					
MOR(z=460)	$(\$) 0.34 \times 0.48 001$	5	1.5×10^{-7}	2.8×10^{-8}	$3.4 imes 10^{-10}$	84
	(\$) 0.26×0.57 010					
ZSM-5	0.51×0.55 100	19	9.4×10^{-7}	4.7×10^{-9}	5.5×10^{-10}	86
	0.53×0.56 010	14	2.4×10^{-1}	4.7 ~ 10 -	0.0 × 10	0.0
Y	$\textcircled{12} 0.74 \times 0.74$ 111	2.3	$5.9 imes 10^{-7}$	$7.5 imes 10^{-8}$	1.9×10^{-8}	5.6

表4 各種ゼオライト膜の水, 酢酸透過能および分離係数 ([1][3] をもとに編集)

cf: kinetic diameter 水: 0.28nm, 酢酸: 0.43nm

NanotechJapan Bulletin Vol. 7, No. 6, 2014

そのため, 酢酸供給開始後も, 膜表面でこそ酢酸と水の 競争吸着による水分子の吸着阻害は起こるものの, 酢酸 は膜内に侵入できず細孔内の水分子の拡散に対する影響 は小さかったと考えられる(図15). また, MOR型ゼオ ライトも酢酸共存下においても膜構造の破壊は観測され なかった.

このように予想以上の大きな分離係数が得られたので, MOR 膜の製膜条件を詳細に検討し最適化した.再現性よ く,水透過度は7.6-9.4 × 10⁸mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹,酢酸の透 過度が定量限界以下で,分離係数はいずれも 400,000 以 上となり,著しく高い透過分離性能を示し,目標を十分 に達成することができている.

4.4 期待できる省エネ効果

IPA の場合と同様 "通常の蒸留塔と膜分離とをハイブ リッド化したプロセス"と、"高濃度酢酸水の脱水に対す る競合プロセスとしてエントレーナーに酢酸ブチルを用 いた共沸蒸留分離プロセス"、および"低濃度酢酸水の脱 水に対する競合プロセスとして酢酸エチルによる抽出+ 蒸留分離プロセス"についてシミュレーションを行った結 果、蒸留塔と膜分離とをハイブリッド化することにより 総投入熱量は、最大で1/3まで減ずることができる可能 性があることが分かった.また、図3に示すように膜分 離プロセスのみにすることができれば、85%の上エネが 見込まれる.



松方氏は、このプロジェクトの最終目的は、石油化学 に無機分離膜技術を導入し大幅な省エネを実現すること であると前置きし、次のように今後の展開について述べ られた.

第一に,本プロジェクトで築いた技術のブラッシュアッ プを行い,ゼオライト膜分離による IPA 脱水および酢酸 脱水の実用化を進め省エネに貢献したい.

第二に, 酢酸利用プロセス以外にも石油化学では多く の脱水プロセスがあり, これらにこの技術を水平展開し ていきたい.

第三に,石油化学最上流のクラッカー周りの基礎化学 品製造(C2 – C8炭化水素分離精製),石油精製における 炭化水素等各種分離に適応していきたいと考えている.

さらに第四に,天然ガス獲得のための CO₂/CH₄ 分離な どに展開できると考え [11],鋭意研究を展開して行く.

第三,第四のほとんどは,混合ガスの分離である.常 温で気体の混合物は,蒸留塔にかけるのには液化しなけ ればならないので,大きな冷熱を消費する.このため, 膜によって常温付近でガスのまま分離できれば,大規模 な省エネが可能となる.

これからも持続可能な省エネルギー化学産業を目指し て,実社会に貢献できる具体的目標を掲げて,研究開発 していくことを強調された.



	Water	Acetic acid	α
Random	9.4 × 10 ⁻⁸	_	>400,000
	7.6×10 ⁻⁸	_	>400,000
C-axis	1.9×10 ⁻⁸	3.2×10 ⁻¹⁰	60
図 15 MOR 型ゼ	オライト膜の高い選	択性発現のメカニズム	(提供:松方氏)



松方氏が分離膜に出会ったのは早稲田大学修士一年の 時である(1985年).指導教員の菊地英一先生が「多孔 質ガラス上に Pd 薄膜を形成出来たら,水蒸気改質で H₂ を造る反応系から水素の引き抜きができ反応を促進でき る.Pdの薄膜化をやろう.」といわれたことが始まりで, 世界初の Pd の薄膜化の研究に着手したことを近くで見て いた.大阪大学に助手として嘱任された際に材料をゼオ ライトに移して,以来一貫して分離膜と触媒の研究に携 わってこられた(例:[12][13][14][15]).

この経歴を背景にして,産業で実際に使える水/IPA 混 合物および水/酢酸混合物からの分離膜による脱水・精製 という具体的目標を掲げ,この度のプロジェクトを立ち上 げた.①管状セラミック支持体,②ゼオライト膜エレメン ト,③膜モジュール,④プロセスシミュレーション,⑤実 プラントを用いた実証試験と幅広い範囲に渡る基礎研究か ら実用化研究を同時並行に推進し,水/IPA 脱水プロセス においては 50% の省エネを実証し,水/酢酸脱水プロセ スにおいては耐水性に加えて必要とされる耐酸性・耐熱性 を満たしかつ分離係数 400,000 以上を達成した.これら は,様々な分野出身のメンバーが,共通の目的意識を持ち ー丸となってプロジェクトを推進した賜であろう.

松方氏はゼオライトを20余年扱って来たが,これで やっと実用化の入口に来たところだという.ゼオライト には分子フィルターのイメージが昔からあるが,まだ産 業にはなっていない.小さいもので機能を出すことはで きるが,支持体の技術が十分でないため大きいものが作 れないので実用にならなかった.支持体に使う焼き物の ノウハウが重要でこれと化学合成技術が結びついてゼオ ライト分離膜ができたとのこと.これを元に松方氏が目 指す「無機膜産業の創成」が早々に実現することを願う.



- [1] NEDO,「規則性ナノ多孔体精密分離膜 部材基盤技術の開発」(中間評価報告書) http://www.nedo.go.jp/content/100483632.pdf
- [2] 岩本雄二,河本洋,「ナノ多孔質セ ラミックス分離膜の研究開発動向」 http://data.nistep.go.jp/dspace/ bitstream/11035/2019/1/NISTEP-STT095-20.pdf
- [3] ゼオライト学会,「ゼオライトに関する基本情報」 http://www.jaz-online.org/introduction/qanda.html

- [4] 松方正彦,「ゼオライト膜」,最近の化学工学63,化学工学会編, pp.107-116,(2014)三恵社
- [5] 三 井 造 船 株 式 会 社,「 ゼ オ ラ イ ト

 膜 脱 水 装 置(PV セ パ レ ー タ)」
 http://www.mes.co.jp/business/environ/index.html
- [6] 日 立 造 船 株 式 会 社,「 ゼ オ ラ イ ト 膜 脱 水 シ ス テ ム「HDS®」」 http://www.hitachizosen.co.jp/products/ products009.html
- [7] 三菱化学株式会社,「ゼオライト分離膜」 http://www.m-kagaku.co.jp/r_td/strategy/ technology/topics/separation_membrane/zeolite. html
- [8] 松方正彦,「支持体-ゼオライト膜複合体の製造方 法」,特開 2013-59714
- [9] NEDO, 早稲田大学,「蒸留工程の50%以上の省エネが可能な無機分離膜を開発 一世界初,石油化学工場で連続200時間超を達成一」 http://www.nedo.go.jp/news/ press/AA5_100205.html http://www.waseda.jp/jp/news13/130625_nedo. html
- [10]蛙石健一,三御栗谷智之,味村健一,木村信啓,松方 正彦,「共沸混合物の分離装置及び共沸混合物の分離 方法」,特開 2012-110832
- [11] 産業競争力懇談会 COCN,「炭酸ガスマネジメント技術の開発-炭酸ガス分離技術を利用する資源の確保と有効活用- 第3 章「主要な酸性ガス分離法とその比較」」 http://www.cocn.jp/common/pdf/thema58-L.pdf
- [12] Matsukata, M, Nishiyama, N, "Zeolitic Membrane Synthesized on a Porous Alumina Support", J. Chem. Soc. Commun., No.3, pp.339-340(1994)
- [13]松方正彦,「ドライゲルを用いたゼオライト合成」,触 媒, Vol.41, No.6, pp.427-428(1999)
- [14] Li, G., Kikuchi, E., Matsukata, M., "A suudy on the pervaporation of water-acetic acid mixtures through ZSM-5 zeolite membranes", J. Membr. Sci., Vol.218, No.1/2, pp.185-194(2003)
- [15]松方正彦, 稲垣怜史, 関根泰,「「結晶の化学」を活かした触媒研究ドライゲルコンバージョン法によるゼオライト合成と結晶化機構 -ベータ型ゼオライトを中心に-」, 触媒, Vol.49, No.7, pp.579-584(2007)

(真辺 俊勝)