

規則性ナノ空間の化学

研究代表者 松方 正彦
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題

エネルギー・化学関連の産業における省エネルギー化は極めて重要な課題である。化学産業において、もっとも多くのエネルギーを消費するプロセスである蒸留分離は、様々な省エネルギー化技術が検討されているが、その省エネルギー効果については現行の技術では大きな改善は難しい。本研究では、分離工程の大規模な省エネルギー化を図るため、規則性ミクロ多孔体材料（ゼオライト）がもつ規則性ナノ空間の物理的・化学的特性を活かした、分子レベルの分離を可能とする分離膜と、それを用いた膜分離技術の研究開発を行うことを目的とした。様々な分離対象に適したゼオライト種を選定し、高透過率・安定性を併せ持つゼオライト膜の開発を行う。当該研究期間においては、様々な細孔構造と組成を有するゼオライト種の合成方法と合成された膜構造と透過分離性能の評価方法に関する学理の構築を目指す。

また、ゼオライトは酸触媒として、金属触媒の担体として、研究にも、また実用的にも広く用いられてきている。一方で近年のゼオライトの新規骨格構造の著しい増加、階層構造化など後処理による高機能化、テーラーメイドでのゼオライト細孔内における触媒活性点の構築など、ゼオライトの触媒としての機能は多くの開発の余地が残っている。本PJでは、本年度は昨年来開発を続けてきた、ゼオライトに PtFe を共担持した独自の脱水素触媒について、その高機能発現機構について検討を進めた。

2. 主な研究成果

2.1 プロピレン選択透過 Ag 交換ゼオライト膜の吸着特性と透過分離機構

エチレンやプロピレンといった軽質オレフィン石油化学産業において極めて重要な原料である。軽質オレフィンはその製造過程においてパラフィンとの混合物から深冷分離によって精製される。この精製工程で消費されるエネルギーは、世界のエネルギー消費量の 0.3% を占めるとも言われており、省エネルギー型の膜分離プロセスの構築が盛んに検討されている。我々は、これまでにゼオライトを用いたオレフィン選択的な膜の開発を行い、Ag カチオンを含んだ大細孔ゼオライト膜が極めて高いプロピレン透過選択性を示すことを見出している。本年度は、特にその透過分離機構の解明を目的とし、種々のキャラクタリゼーションを行った。

Ag-X 型ゼオライト膜上へのプロピレンおよびプロパンの吸着特性を Fig. 1 に示す。プロピレンの吸着等温線が、プロパンと比較して極めて低圧から立ち上がることから、 Ag^+ とプロピレンの間に強い相互作用があることがわかる。またプロピレンの全吸着量の約半分が低圧で吸着し、その後約半分が徐々に吸着していることがわかる。次に Ag-X の X 線構造解析より、 Ag^+ の位置を決定した。その結果、Ag-X 中の Ag^+ の約半分が吸着分子と直接相互作用可能な位

置に存在することが明らかとなった。これらの結果より、吸着等温線の低圧における吸着は Ag^+ -プロピレンの直接的な相互作用によるもの、高圧側での吸着はプロピレンの上に多層に吸着しているものと考えられる。

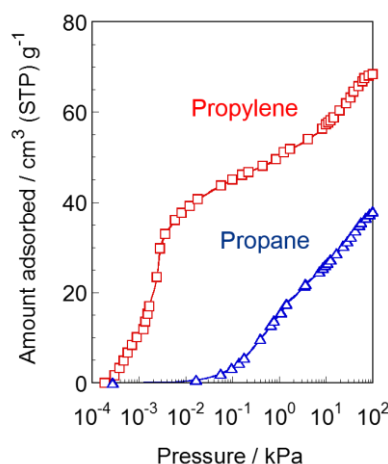


Fig. 1 Adsorption isotherms of propylene and propane on Ag-X membrane in unary systems at 313 K.

今後、吸着状態の異なると考えられるプロピレンのより詳細な分析と、それらの透過分離特性への寄与について検討を続ける。

2.2 ゼオライト膜内での拡散現象の非破壊分析

ゼオライト膜中の分子の透過現象を理解するためには、ミクロ孔への分子の吸着と内部での拡散を定量的に解析することが重要である。ゼオライト粉末に対する分子の拡散特性評価法として、吸脱着速度から算出する uptake-rate measurement、周期的な圧力変化に対する吸着量変化から算出する frequency response measurement、薄層での脱着速度から算出する zero length column method、定常状態での物質透過挙動から算出する Wicke-Kallenbach 法、さらに分子のモビリティを直接測定できる NMR や中性子回折を利用した手法など、多く研究されている。一方で、ゼオライト膜に対する拡散特性評価手法は、透過試験での透過挙動から算出する方法があるだけである。本研究では、silicalite-1 膜に吸着した炭化水素の脱離挙動から、silicalite-1 膜内での炭化水素の拡散特性を評価する測定法を確立し、その方法で炭化水素の拡散特性を定量的に評価することを目的とした。

He 雰囲気下で 473 K, 1 h 前処理後、所定の温度にした膜に凝縮成分である炭化水素を 1 kPa で供給し、細孔を閉塞させた。炭化水素を供給してから 1 h 経過後、炭化水素の供給を停止し、プローブ分子である He 透過度の変化を観察した。使用した凝縮成分は *n*-Hexane (*n*-Hex), 2-methylpentane (2-MP), 3-methylpentane (3-MP), 2, 3-dimethylbutane (2, 3-DMB), 測定温度は 373~473 K で行った。Fig. 2 に各凝縮成分ごとの He 透過度の時間変化を示す。いずれの凝縮成分を用いた場合でも膜の温度が高いほど He 透過度の回復速度が大きかった。これは膜温度が上昇するにつれて、各炭化水素の細孔内の拡散速度が増加し、同時に吸着平衡は脱着側にシフトしたためだと考えられる。

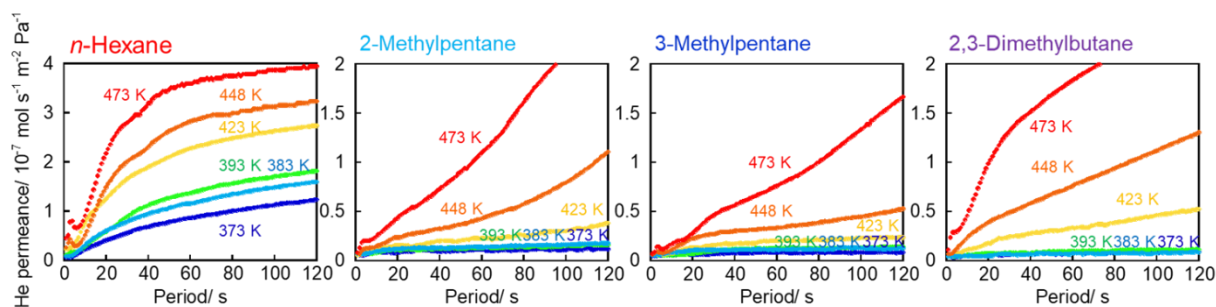


Fig. 2. Recovery curves of He permeance with hydrocarbon desorption.

Fig. 2 の結果から各成分の拡散係数と拡散の活性化エネルギーを算出した。拡散係数の大きさは、*n*-Hex > 2-MP ≈ 3-MP > 2,3-DMB の順番に、また拡散の活性化エネルギーの大きさは *n*-Hex < 2-MP ≈ 3-MP < 2,3-DMB の順番になった。この結果は、直鎖 < 一分岐 < 二分岐炭化水素と嵩高い分子ほど、拡散抵抗が大きくなっていることを示しており、この測定方法により炭化水素の拡散の速度を評価することができることが示唆された。

2.3 PtFe 担持ゼオライト触媒によるプロピレンの脱水素

近年、脱石油の動きやシェールガスの登場に伴い、プロピレンの生産方法は多様化しつつあり、プロパンからプロピレンをオンパースに製造できるプロパン脱水素 (PDH) が注目されている。これまでに我々は、イオン交換法を用いてゼオライトに共担持した Pt と Fe が PDH に対して優れた脱水素活性・選択性と触媒寿命を示すことを見出してきた。本年度は、物性評価を通して脱水素活性の向上に対する Fe の役割について検討した。

Fig. 3 には、*BEA 型ゼオライトに Pt のみを担持した Pt/*BEA と、Pt および Fe を担持した触媒の STEM-EDX 像を示す。PDH に対して低活性、短寿命であった Pt/*BEA では 20–50 nm の Pt 粒子が観察でき、担持された Pt は凝集して存在していた (Fig. 3a)。一方、PDH に対して高活性、長寿命な PtFe/*BEA では凝集した Pt 粒子は観察されず、非常に高分散に担持されていることが示唆された (Fig. 3b)。また、Fig. 4 に Pt/*BEA と PtFe/*BEA の XRD 測定結果を示す。Pt/*BEA では $2\theta = 39.8^\circ$ 付近に Pt (111) 面に帰属される回折線が現れ、結晶子径は 30.2 nm であったことから、凝集した Pt 種の存在が示された。それに比べて PtFe/*BEA では Pt (111) 面の回折線は現れず、Fe との共担持によって Pt が高分散に存在していると考えた。

Fig. 4b には 773 K で水素還元し、323 K で CO を吸着させた Pt/*BEA と PtFe/*BEA の IR スペクトルを示す。Pt-CO バンドに帰属される吸収スペクトルが、Pt/*BEA では 2075 cm^{-1} 付近に、PtFe/*BEA では 2045 cm^{-1} 付近にそれぞれ得られた。低波数側にシフトしていることから、Fe との共担持により Pt の電子密度の増加が示唆された。以上のことから、Fe との共担持による脱水素活性の向上は Pt の高分散化と電子密度の増加に起因すると考えた。

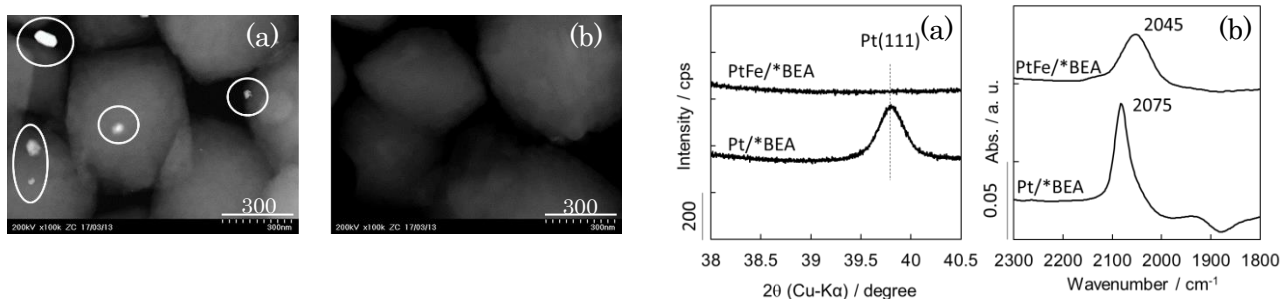


Fig. 3 Typical STEM-EDX images of (a) Pt/*BEA and (b) PtFe/*BEA after calcination at 773 K.

Fig. 4 (a) XRD patterns of Pt/*BEA and PtFe/*BEA after calcination at 773 K, (b) IR spectra of Pt/*BEA and PtFe/*BEA after CO adsorption at 323 K.

3. 共同研究者

酒井 求 (ナノ・ライフ創新研究機構 次席研究員・研究院講師)

4. 研究業績

4.1 学術論文

M. Sakai, Y. Sasaki, T. Tomono, M. Seshimo, M. Matsukata, Olefin Selective Ag-Exchanged X-Type Zeolite Membrane for Propylene/Propane and Ethylene/Ethane Separation, ACS Appl. Mater. Interfaces, **11** (2019) 4145-4151.

R. Ushiki, Y. Akada, M. Matsukata, Co-loading of Pt and Fe on *BEA Zeolite for Enhanced Isomerization Selectivity in n-Heptane Conversion, Chem. Lett., 47(11) (2018) 1428-1430.

M. Akiyama, K. Aihara, T. Sawaguchi, M. Matsukata, M. Iwamoto, Ammonia decomposition to clean hydrogen using non-thermal atmospheric-pressure plasma, Intern. J. Hydrogen Energy, 43(31) (2018) 14493-14497

M. Iwamoto, A. Shimatai, M. Honda, M. Matsukata, Depolymerization of Cellulose with Superheated Steam: Remarkable Obstruction Effects of Sodium and High Reactivity of Crystalline Cellulose, ACS Sustainable Chem. Eng., 6(5) (2018) 6570-6576

4.2 総説・著書

4.3 招待講演

松方正彦、次世代分離技術のハイブリッド化、分離技術会 2018 年会特別企画 オープンイノベーション 2018、日本大学津田沼キャンパス、2018.5.26.

松方正彦、溶剤脱水用ゼオライト分離膜の開発の現状と課題、分離技術会：講習会 溶媒脱水にも役立つアルコール脱水膜プロセスの開発と応用、東洋大学、2018.7.10.

松方正彦、ゼオライト分離膜に関する研究のご紹介、第 7 回連続精密合成プロセス技術研究会、東京、2018.8.30.

4.4 受賞・表彰

日本化学工学会第 84 年会優秀学生賞、Ag-X 膜を用いたプロピレン/プロパン分離挙動のプロピレン分圧依存性の検討、化学工学会、2019 年 3 月

4.5 学会および社会的活動

2011 年 5 月～	GSCN (グリーンサステイナブルケミストリーネットワーク) 運営委員会委員長
2012 年 5 月～	公益法人石油学会理事
2015 年 5 月～	日本膜学会理事
2015 年 4 月～2018 年 3 月	化学工学会エネルギー部会 部会長
2016 年 6 月～	International Zeolite Association (IZA), Council Member
2016 年 4 月～	日本ゼオライト学会会長
2017 年 4 月～	公益法人化学工学会理事・部会 CT 長 経済産業省 総合資源エネルギー調査会石油・天然ガス小委員会委員 産業構造審議会地球環境小委員会化学・非鉄金属WG 委員 ISO TC28/SC7 (液体バイオ燃料分科会) 国内委員会委員長 一般財団法人石油エネルギー技術センター 技術企画委員会技術開発推進会議委員 自動車及び燃料研究委員会 (JATOP II) 委員 一般財団法人国際石油交流センター (JCCP) 事業検討分科会委員長 国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST) SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) 「エネルギーキャリア」運営・評価委員

5. 研究活動の課題と展望

ゼオライト膜における透過分離現象を理解するために、ミクロ孔内での拡散および吸着挙動の解析を進めている。Ag-X 膜では、吸着状態の異なるプロピレンの存在が示唆されており、今後は吸着状態のより詳細な分析と、それらの透過分離特性への寄与について検討を続ける。また拡散挙動については、非破壊で直接ゼオライト膜中の分子の拡散性を解析する手法を開発した。今後、これらの手法を用いて様々なゼオライト膜の解析を行い、膜の透過分離特性の定量的な理解を進めるとともに、膜構造の改良に繋げていく。

また、ここで報告した脱水触媒は、Pt、Fe とゼオライトの組み合わせによってのみ高い活性が発揮される、極めて特異な系であることがわかってきた。今後とも、その特異な高活性の発現機構の解明を目指すとともに、プロパン以外の脱水素系への展開を図り、社会実装を目指して産学共同研究を展開する予定である。