

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、規則性マイクロ多孔体材料（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、学術研究にも、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、さらに適用範囲の拡大を目指して検討を進めた。

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透過分離機構

軽質オレフィンとは極めて重要な化学原料であり、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が近年注目されている。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、透過特性と吸着特性の詳細な検討を行った。

Ag-X型ゼオライト膜のプロピレン/プロパンの吸着選択性と透過選択性について、それぞれ吸着試験と透過分離試験をもちいて評価した。Fig. 1は横軸に原料ガスのプロピレンのmol%をとり、左縦軸に吸着相のプロピレンmol%（緑実線）、右縦軸に透過ガスのプロピレンmol%（○プロット）を示している。原料ガスのプロピレン濃度と比較して、吸着相および透過ガスのプロピレン濃度が極めて高いことが見て取れる。また吸着相と透過ガスのプロピレン濃度がほぼ一致することから、Ag交換ゼオライト膜の分離性能はおおよそ吸着特性によ

て決定されることが示唆された。この成果は *ACS Applied Materials & Interfaces* に掲載された。

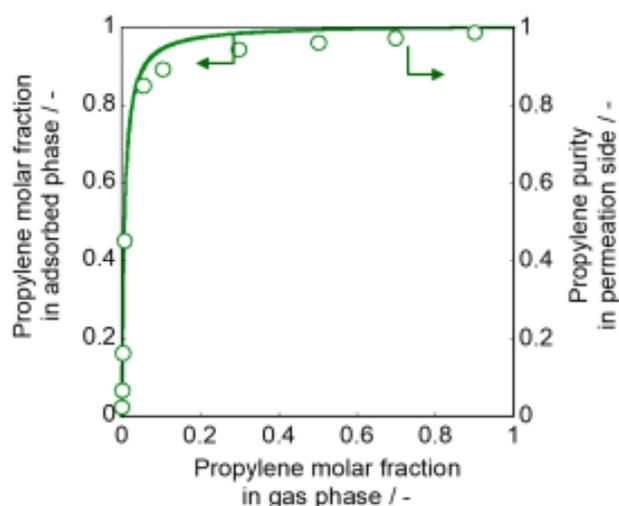


Fig. 1 Relationship of propylene molar fraction between adsorbed phase on Ag-X membrane and gas phase.

この結果は吸着特性を制御することで、より高性能な膜の開発につなげることができると期待される。

2.2 ゼオライト膜の欠陥修復技術

ゼオライト膜の分離性能は、結晶固有のマイクロ細孔による特異な吸着特性や分子ふるい特性に由来する。一方でゼオライト膜中にはマイクロ細孔以外にも、結晶間の隙間やクラック等の欠陥と呼ばれる透過経路が存在し、それらはゼオライト本来の分離性能を低下させることが知られている。そのため、様々な要因で生じる欠陥を修復するポスト処理技術の開発が望まれている。

これまでに、いくつかのゼオライト膜に対する欠陥修復技術が報告されている。我々は新たにゼオライト膜に対する欠陥修復技術として、希薄なアルカリ水溶液を用いた手法を開発した。水酸化ナトリウムと界面活性剤を溶かした水溶液を 80°C に加熱し、膜を 5~70 分浸漬させた。その後、膜を洗浄、焼成することでアルカリと界面活性剤を除去した。

Fig. 2 にアルカリ処理時間と膜中の欠陥量および分離性能の関係を示す。短時間 (5~15 分) のアルカリ処理時間によって欠陥量が大きく減少し、同時期に分離係数が向上していることが見て取れる。一方、長時間アルカリに浸漬された場合は膜の溶解が進行し、欠陥の増加および分離係数の低下が起こることがわかった。この結果は、極めて安価で簡便な手法でゼオライト分離膜の修復が可能であることを示している。界面活性剤とアルカリが共存する場合のみ分離性能が向上することがわかっているが、それぞれの役割や欠陥修復の詳細な原理については今後の検討課題である。

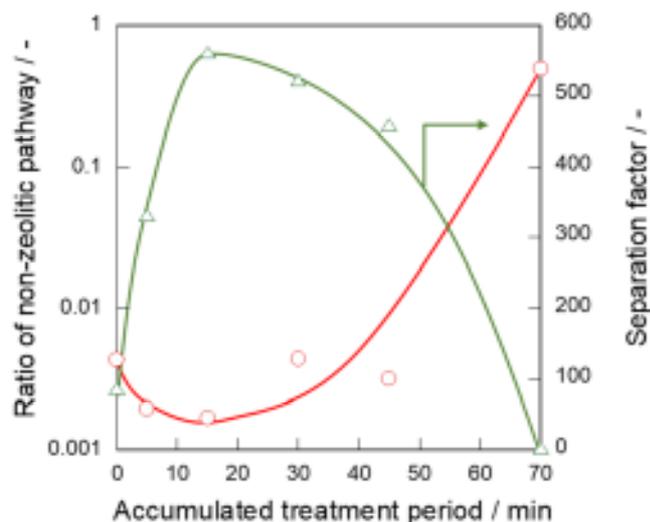


Fig. 2 Relationship between the ratio of non-zeolitic pathway and separation factor.

2.3 アルカン脱水素用 PtFe 担持ゼオライト触媒の開発

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。このほか、エタン (EDH)、ブタン (BDH) など低級アルカンの単純脱水素によるオレフィンの製造は、シェールガスなど非在来型化石資源の開発と利用の拡大に伴って、重要性が増してきている。これまで我々は、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、本触媒をイソブタン脱水素に対して適用し、その触媒性能と反応挙動について検討した。

5 種の大細孔ゼオライト FAU, EMT, LTL, *BEA, MOR に対して、液相イオン交換法を用いて Pt, Fe イオンを担持した。イソブタン脱水素反応の活性試験は固定床流通式常圧反応器を用いて行った。触媒量は 50 mg とし、前処理として 773 K で 30 min 水素還元を行った後、反応ガスを 44 mL min⁻¹ で流して反応を開始させた。反応後に CH₄ を内標準物質として混合させ、GC-TCD, GC-FID を用いて生成物を分析した。

Pt 0.4 wt%, および Fe 2.0 wt% を担持した各触媒を調製し、活性試験を行った結果を Fig. 3 に示す。Pt のみを担持したゼオライトでは転化率は数%程度で、ほとんど活性を示さなかった。しかし、Pt と共に Fe を担持したゼオライトでは、MOR を除き転化率は大幅に増大し、高いイソブタン脱水素活性を示した。一方、Fe 添加後の触媒でのイソブテン選択率には、担体ゼオライトにより差異がみられた。各触媒について NH₃-TPD により、酸性質の評価を行ったところ、イオン交換後の触媒にはその前には見られなかった酸性質が発現し、イソブテン選択率の序列と触媒の酸強度の序列が概ね一致することがわかった。脱水素反応は Pt 上で、重合反応は主にゼオライトの酸点上で進行することから、触媒の酸性質を抑制し、イソブテン選択率を向上させることができれば、さらに高性能なイソブタン脱水素触媒を開発することができると思われる。

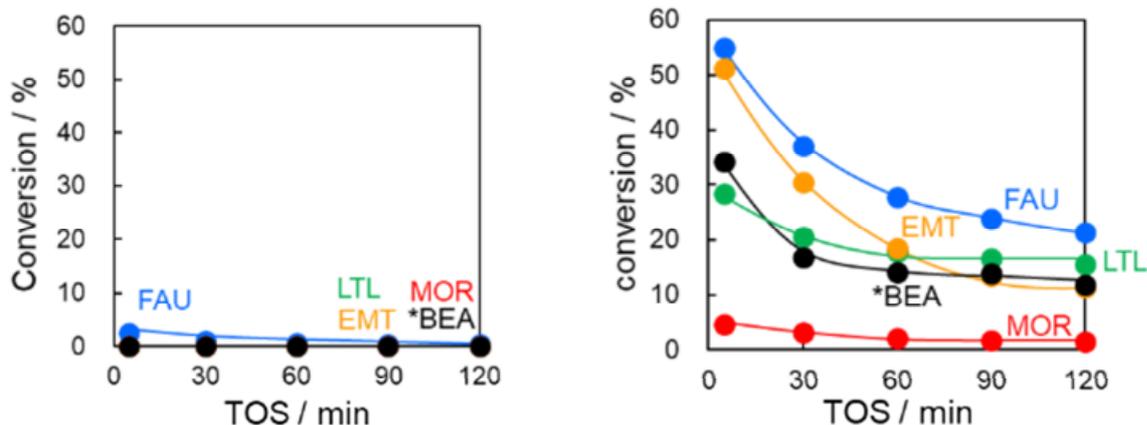


Fig. 3 Isobutane conversion over Pt loading catalysts (a) over Pt and Fe loading catalysts (b).

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

- 1) Motomu Sakai, Naoyuki Fujimaki, Yasuhito Sasaki, Noriyuki Yasuda, Masahiro Seshimo, Masahiko Matsukata, Preferential Adsorption of Propylene over Propane on Ag-Exchanged X-Type Zeolite Membrane, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 2020, 24086–24092, DOI:10.1021/acsami.0c01461
- 2) Motomu Sakai, Noriyuki Yasuda, Yuto Tsuzuki, Masahiko Matsukata, Organic Structure-directing Agent-free Synthesis for *BEA-type zeolite membrane, *Journal of Visualized Experiments*, 156, 2020, e60500, DOI:10.3791/60500.
- 3) Motomu Sakai, Masahiro Seshimo, Masahiko Matsukata, Hydrophilic ZSM-5 membrane for forward osmosis operation, *Journal of Water Engineering*, 32, 2019, 100864, DOI:10.1016/j.jwpe.2019.100864.
- 4) Motomu Sakai, Naoyuki Fujimaki, Genki Kobayashi, Noriyuki Yasuda, Yoshikazu Oshima, Masahiro Seshimo, Masahiko Matsukata, Formation process of *BEA-type zeolite membrane under OSDA-free conditions and its separation property, *Microporous and Mesoporous Materials*, 284, 2019, 360–365, DOI:10.1016/j.micromeso.2019.04.056.

4.2 総説・著書

- 1) 酒井求、松方正彦、ホージャサイト型ゼオライト膜によるオレフィンの分離精製、*化学工業*、vol.71、No.3、pp.137–141、2020、化学工業社
- 2) 松方正彦、酒井求、第4編第6章第8節ゼオライト分離膜、*薄膜作製応用ハンドブック*、2020、株式会社エヌティーエス
- 3) 酒井求、松方正彦、超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材の創製—ゼオ

ライト系分離膜開発—、セラミックデータブック 2019/20【工業と製品：vol. 47、No. 101】、pp. 62-65、2020、株式会社テクノプラザ

- 4) 松方正彦、酒井求、ゼオライト分離膜を用いた新規分離技術の開拓、化学工学 83 巻 12 号、pp. 740-742、2019、公益社団法人化学工学会
- 5) Motomu Sakai, Masahiko Matsukata, Zeolite membranes for chemical separation, Research Outreach, Vol.108, pp.114-117, 2019, Research Outreach.

4.3 招待講演

- 1) 松方正彦、オフサイトにおける放射性汚染土の減容化技術開発の概要、福島復興のための廃棄物処理・除染技術に関するシンポジウム、早稲田大学、東京、2019.06.04
- 2) 松方正彦、パリ協定による二酸化炭素 80%削減社会の目指し方、第56回ナレッジプール講演会、政策大学院大学、東京、2019.07.16
- 3) 松方正彦、炭化水素分離の膜分離は夢の技術、膜分離技術の最前線～エネルギーを掛けず地球を守る膜技術～、第9回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、東京、2019.10.16
- 4) 松方正彦、炭素循環型社会を見据えた技術開発の展望、CO₂リサイクル液体燃料(E-FUELS)製造技術に関するセミナー、JPEC、東京、2019.11.21
- 5) 松方正彦、革新的分離技術を用いたプロセス強化の可能性、化学工学会システム情報シミュレーション部会ダイナミック応用プロセス分科会令和元年度第1回研究討論会、AIST(つくば)、2020.1.29
- 6) 松方正彦、CO₂の資源化による燃料油製造はリアルで革新的な研究開発課題か？自動車技術会シンポジウム NO.20 19『将来自動車用ディーゼル機関の更なる熱効率改善ポテンシャル』2020.01.24

4.4 受賞・表彰

JX エネルギー優秀研究賞、「CO₂吸着分離用 MOF 構造体のワンポット合成」、早稲田大学・JXTG エネルギー株式会社、2020

膜シンポジウム 2019 学生賞、「流通式 MOR 型ゼオライト膜反応器による酢酸のエステル化」、日本膜学会、2019

第35回ゼオライト研究発表会若手優秀講演賞、「MOR 型ゼオライト膜反応器を応用した酢酸エステルのフロー合成」、日本ゼオライト学会、2019

4.5 学会および社会的活動

2011年5月～現在	JACI/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～現在	公益法人石油学会理事 (2020年6月～現在 副会長)
2015年5月～現在	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～現在	International Zeolite Association (IZA), Council Member
2016年4月～2018年	日本ゼオライト学会会長

2017年4月～2019年4月 公益法人化学工学会理事・部会CT長
2019年6月～現在 日本吸着学会理事

ほか、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（2019-現在 委員長）、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（JPEC）評議員（2020年度より）、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（2018年度より）、国立研究開発法人 科学技術振興機構（JST）未来社会創生PJ分科会委員など

5. 研究活動の課題と展望

Ag 交換ゼオライト膜では、吸着特性の透過分離特性への寄与が明らかになりつつある。今後は、よりミクロな吸着状態（プロパンやプロピレン分子がゼオライトのどこに吸着しているのか）の解析を進めていく。また膜の透過分離特性の定量的な理解を進めるとともに、膜構造の改良あるいは新規ゼオライト膜の開発に繋げていく。

ゼオライト膜修復技術については、今後原理の検証を進めるとともに、より効果的な手法の開発を続ける。また本手法の適用可能範囲についても明確にしたい。

また、ここで報告した脱水素触媒は、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り、本年度はプロパンからイソブタンの脱水への系の拡張に成功した。今後とも、この触媒の特異な高活性の発現機構の解明を目指すとともに、社会実装を目指して研究を展開する予定である。