

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飽和状態であると言わざるを得ない。本研究では、分離工程の大規模な省エネルギー化を達成するため、規則性ナノ空間の化学的特性を活かした分子サイズによる分離を可能とする規則性マイクロ多孔体材料（ゼオライト）を用いた膜分離技術の研究開発を行うことを目的とし、様々な分離対象に適したゼオライト種を選定および高透過率・安定性を併せ持つゼオライト膜の開発を行う。本研究においては、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した。

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、引き続き透過特性と吸着特性の詳細な検討を行った。

多孔質アルミナ支持体上に Na-X 膜を製膜した。その後、 AgNO_3 溶液を用いて Na-X 膜をイオン交換することにより Ag-X 膜を合成した。本年度はプロピレンの透過挙動を、四重極質量分析計を用いて過渡応答法により測定を行うことを試みた。まず、Ag-X 膜に C_3H_6 の同位体である C_3D_6 を吸着させ、その後 Ar でパージすることによ

り C_3D_6 の弱い吸着種を脱離させ、最後に C_3H_6 を供給することにより Ar でパージしても脱離しなかった C_3D_6 の強い吸着種

を脱離させることができるか検討した。さらに、プロピレンとプロパンの選択性について検討するため

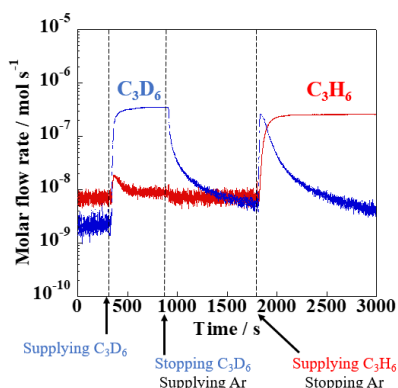


Fig. 1 Behavior of C_3D_6 when C_3H_6 was supplied

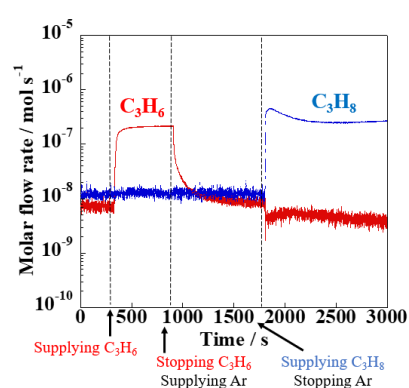


Fig. 2 Behavior of C_3H_6 when C_3H_8 was supplied

に、Ag-X 膜に C_3H_6 を吸着させ、その後 Ar でパージし、最後に C_3H_8 を供給して、拡散挙動の検討を行った。

Ag-X 膜に C_3D_6 を吸着させ、Ar でパージした後に、 C_3H_6 を供給したときの結果を Fig. 1 に示す。 C_3H_6 の供給開始と同時に C_3D_6 の脱離ピークが現れた。また、 C_3D_6 と C_3H_6 の供給する順番を入れ替えても、 C_3D_6 を供給したときに C_3H_6 のピークが現れた。したがって、Ag-X 膜に強く吸着したプロピレンも、気相から供給したプロピレンが存在すると吸着と脱離を繰り返して、膜を透過することが明らかになった。

さらに、Ag-X 膜に C_3H_6 を吸着させ、Ar でパージした後、 C_3H_8 を供給したときの結果を、Fig. 2 に示す。 C_3H_8 供給時には C_3H_6 の脱離ピークは現れず、プロパンでプロピレンの強い吸着種を脱離させることはできないことが明らかになった。

以上より、プロピレンの強い吸着種は、新たに供給されたプロピレンに押し出される形で、吸着と脱離を繰り返しながら透過していることが示唆された。

2.2 ゼオライト膜を利用した膜反応器のカーボンリサイクル技術の展開

2050 年までのカーボンニュートラル実現に向けて、 CO_2 から有用な化学品を製造する技術開発が求められている。 CO_2 から液体燃料を製造する手法のひとつに、Fischer-Tropsch 合成がある。本反応では Fe や Co が触媒の主成分として使用されるが、Fe は逆水性ガスシフト反応に対しても活性であり、 CO_2 から直接 FT 合成により炭化水素を生成することが可能である。しかし、炭化水素と同時に生成する多量の水によって原料分圧が低下して、反応速度が低下する。また、Fe 触媒は一般に高温を必要とするため連鎖成長確率が低い、低温化することができれば連鎖成長確率の増加が期待できる。そこで我々は、分離膜によって反応器内で選択的に脱水すれば、反応速度低下を抑制し、結果として反応温度を低下できる可能性があると考えた。

本研究では、分離膜に高温高压に耐えうる耐久性と親水性を併せもつ ZSM-5 型ゼオライト膜を選び、Fe 触媒を用いた CO_2 からの FT 合成における膜反応器の効果について検討した。

FT 合成には、 $K-Fe_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ を触媒として用いた。また、分離膜として使用する Na-ZSM-5 膜は、水熱合成法により $\alpha-Al_2O_3$ 管状支持体上に合成した。反応には、前段の固定床流通式反応器および後段の膜反応器から成る装置を使用した。まずは前段の反応器に 0.6 g の触媒を充填し、後段にはステンレス管およびその周りに 0.6 g の触媒を充填し活性試験を行った。 $H_2/CO_2 = 3/1$ の混合ガスを 20 mL min^{-1} で供給し、反応条件は 573 K、0.9 MPa とした。続いて、ステンレス管を Na-ZSM-5 膜に置き換え、膜反応器の効果を検討した。

Fig. 3 には、573 K で反応を行ったときの、それぞれの試験における CO_2 転化率を比較した。後段の反応器にステンレス管を導入し活性試験を行った場合には、 CO_2 の平均転化率は 35.8 %（内、炭化水素への転化率は 32.1 %）であった。また、生成物分布は Schulz-Flory 分布則に従っており、連鎖成長確率 $\alpha = 0.653$ であった。

Na-ZSM-5 膜を用いて FT 合成膜反応器試験を行った場合には、 CO_2 の平均転化率は 61.3 %（内、炭化水素への転化率は 57.9 %）となり、連鎖成長確率 $\alpha = 0.593$ であった。ZSM-5 膜を導入することで、 CO_2 転化率が 35.8 % から 61.3 % と 25 % 以上大きく向上したことから、FT 合成に膜反応器を応用すると、反応が著しく促進されることを実験的に実証した。

反応温度を 533 K に下げて膜反応器試験を行うと、 CO_2 転化率 38.9 %（内、炭化水素への転化率は 34.9 %）となり、573 K にて後段にステンレス管を用いたときと同等の転化率が得られた（ $\alpha = 0.670$ ）。Fig. 3 に各試験で得られた生成物の選択率を比較した。特に、膜反応器を導入した場合、低温化によって C5+ 選択率が 17.8 % から 28.5 % へと向上した。以上、 CO_2 を原料とする FT 合成に膜反応器を用いると、反応

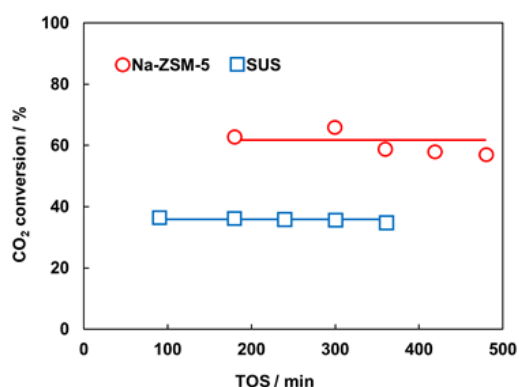


Fig. 3 Comparison of CO₂ conversion with and without ZSM-5 membrane (573K, 0.9 MPa).

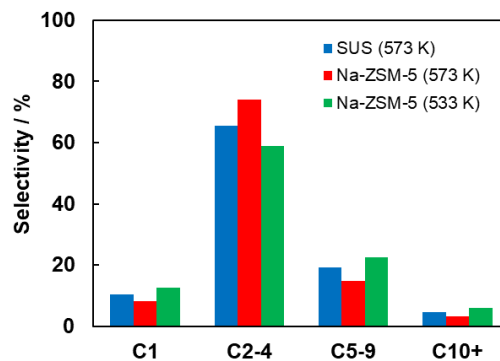


Fig. 4 Comparison of selectivities to hydrocarbons with and without ZSM-5 membrane.

の低温化および液体成分の選択率向上が可能であることをはじめて示すことができた。

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)

4. 研究業績

4.1 学術論文

1. Motomu Sakai, Takuya Kaneko, Yukichi Sasaki, Masahiko Matsukata, Contribution of pore-connectivity to permeation performance of silicalite-1 membrane; Part II, Diffusivity of C6 hydrocarbon in micropore, *Membranes*, 11 (2021) 399.
2. Motomu Sakai, Takuya Kaneko, Yukichi Sasaki, Masahiko Matsukata, Contribution of pore-connectivity to permeation performance of silicalite-1 membrane; Part I, Pore volume and effective pore size, *Membranes*, 11 (2021) 382.
3. Masahiko Matsukata, Yasushi Sekine, Eiichi Kikuchi, Motomu Sakai, Bharathi Subramanian, Makoto Toyoda, Taisuke Furuhashi, Synthesis of FAU-Zeolite Membrane by Secondary Growth Method: Influence of seeding on Membrane Growth and its Performance in the dehydration of Isopropyl Alcohol-Water Mixture, *ACS Omega*, 6 (2021) 9834-9842.
4. Motomu Sakai, Hayata, Hori, Masahiko Matsukata, Self-defect-healing of silicalite-1 membrane for hydrocarbon separation in alkaline aqueous solution with surfactant, *Materials Advances*, 2 (2021) 3892.
5. Motomu Sakai, Yuto Tsuzuki, Naoyuki Fujimaki, Masahiko Matsukata, Olefin recovery by *BEA-type zeolite membrane: Affinity-based separation with olefin-Ag⁺ interaction, *Chemistry an Asian Journal*, 16 (2021) 1101-1105.
6. Sanjeev Kumar Ujjain, Abhishek Bagusetty, Yuki Matsuda, Hideki Tanaka, Preety Ahuja, Carla de Tomas, Motomu Sakai, Fernando Vallejos-Burgos, Ryusuke Futamura, Irene Suarez-Martinez, Masahiko Matsukata, Akio Kodama, Giovanni Garberoglio, Yury Gogotsi, J. Karl Johnson, Katsumi Kaneko, Adsorption Separation of Heavier Isotope Gases in Subnanometer Carbon Pores, *Nature Communications*, 12 (2021) 546

4.2 総説・著書

なし

4.3 招待講演

- 1.松方正彦、革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発の概要—ケミカルリサイクルを中心に—、石油学会第 51 回石油・石油化学討論、2021.11.
2. 松方正彦、石油精製を活用したプラスチックのケミカルリサイクルの提案、産総研資源循環利用技術研究ラボワークショップ、2021.11.
- 3.松方正彦、ゼオライト膜による炭化水素分離の最近の進展、第 37 回ニューメンブレンシンポジウム、2021.10.
- 4.松方正彦、カーボンニュートラルに向けた技術開発に関する一考察、石油化学工業協会生産技術勉強会、2021.8
- 5.松方正彦、ゼオライト分離膜の設計手法と分離特性の制御、日本ゾルーゲル学会・第 18 回セミナー「多孔質材料の機能発現と新展開」、2021.05
- 6.松方正彦、カーボンニュートラルに向けた技術開発に関する一考察、エネルギー経済総合研究所 ACC 研究会、2021.2
- 7.松方正彦、廃プラスチックのケミカルリサイクルとサーマルリサイクルに関する技術開発・事業動向、総評会館、技術情報センター、2021.2

4.4 受賞・表彰

千原直人、化学工学会第 87 年会でポスター賞（学生奨励賞）2022 年 3 月 17 日
PB230 Fischer-Tropsch 合成に対するゼオライト膜の応用

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（2020-2021 副会長）
2015 年 5 月～	日本膜学会理事
2016 年 6 月～	International Zeolite Association (IZA), Council Member
2020 年 4 月～	公益法人化学工学会副会長

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委員長
一般財団法人石油エネルギー技術センター 評議員
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） 未来社会事業分科会委員
他多数

5. 研究活動の課題と展望

ゼオライトを薄膜化し、分離膜として利用することで、様々な化学品の製造・分離精製に広く適

用可能であることを示した。カーボンニュートラル社会の実現に向けて、ゼオライト膜を利用したプロセス技術が大きく寄与できる可能性が明らかになった。