

終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「プロセス基盤技術」

研究題目「ゼオライト膜とメチルシクロヘキサン脱水素反応・分離の

研究開発」

研究開発期間：平成26年7月1日～平成27年3月31日

研究担当者：熊切 泉

所属研究機関：山口大学

目次

1. 本研究の目的
2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン
3. 研究開発実施内容
 - 3-1. 小さな孔(約0.28nm)をもつSOD型ゼオライト膜の開発
 - 3-2. 中程度の孔(約0.5nm)をもつMFI型ゼオライト膜の改良
 - 3-3. まとめ
 - 3-4. 今後の課題
4. 外部発表実績
5. 特許出願実績
6. 参考文献

図表一覧

- 図1. 水素キャリアを用いて再生可能エネルギーを循環利用する社会のイメージ
- 図2. 水素キャリアから脱水素して水素を供給するフロー図
- 図3. 開発目標とSOD膜MFI膜の開発指針
- 図4. SOD種結晶のXRD(上)、及び、SEM像(下)
- 図5. SODゼオライト膜構造に与える、合成時間の影響
(水熱合成温度は175°Cに固定。左から、4時間、12時間、20時間合成後の膜表面(上段)と断面(下段)、表面の結晶径が合成時間と共に大きく成長していく様子が見られる)
- 図6. SOD型ゼオライト膜の単成分ガス透過性能(室温)
- 図7. ANA-SOD混合膜の表面
- 図8. SOD膜中に形成した欠陥の大きさと分布
- 図9. 二次成長法より得られたMFI(Silicalite)膜の表面
- 図10. Silicalite膜の水素透過性と水素/SF₆理想分離係数に与える合成条件の影響
(○: 既往の研究、1μm種結晶、◇: 100μm種結晶、●: 合成溶液の変更、1μm種結晶)(図中実線が2014年度の水素透過性のターゲットを、破線が2018年度のターゲットを示す。)
- 図11. MFIゼオライト膜のガス透過性に与える温度の影響
- 図12. MFIゼオライト膜のガス透過性に与える操作圧力の影響
- 図13. 構造規定剤を用いずに合成したMFI型ゼオライト膜の表面(上)と断面(下)
- 図14. 構造規定剤を用いずに合成したZSM-5膜中の欠陥の大きさと分布
- 図15. Silicalite膜の水素透過性と水素/SF₆理想分離係数に与える支持体の影響(図中実線が2014年度の水素透過性のターゲットを、破線が2018年度のターゲットを示す。)

ゼオライト膜は支持体内側、外側両面に形成している。)

図 16. 熱処理によるガス透過性の変化

図 17. 実験室で合成している膜価格の概算

図 18. 反応容器とゼオライト膜の関係

図 19 反応器を図 18 中・右のように変更した場合の 1000mm 長のゼオライト膜価格の概算 (支持体価格の低下や、人件費、設備費、メンテナンス費などを考慮していない)

表 1. 構造規定剤を用いずに合成した ZSM-5 膜の単成分ガス透過性

表 2. シリカライト膜を用いた、基準ガス分離性能試験

表 3. 基準ガス分離性能試験に用いたシリカライト膜の単成分透過性能

表 4. 各々の膜の合成・焼成時間の比較

1. 本研究の目的

研究開発期間終了以降から事業化までのシナリオ

再生可能エネルギーを社会に導入するうえで、アンモニアや有機ヒドライドといった水素キャリアによる再生可能エネルギーの輸送・貯蔵システムの構築は非常に重要である。エネルギーキャリアを用いて再生可能エネルギーを循環利用する社会のイメージを図1に示す。

図1において、再生可能エネルギーから水素を製造し、さらに水素キャリア（アンモニアあるいは有機ヒドライド）を製造する。水素キャリアを輸送、貯蔵し、需要サイトで脱水素反応により水素を取り出す。このとき、アンモニアの場合は、発生する N_2 は大気に放散する。一方、有機ヒドライドすなわちメチルシクロヘキサン(MCH)ートルエン (TOL) 系の場合は、発生するトルエンを再び水素化サイトへ循環させる。

このシステムの中で、脱水素工程や水素精製工程はキーテクノロジーの1つであり、その低エネルギー化、低コスト化、コンパクト化は再生可能エネルギー社会構築に向けての大きな技術課題の一つである。本研究開発で創出される無機・金属系水素分離膜やメンブレンリアクターを用いることで、大幅に設備のコンパクト化、反応温度の低温化、並びに低コスト化を実現可能となり、燃料電池自動車(FCV)、燃料電池(コジェネレーション)、水素エンジン、化学プラントへの水素供給など、水素キャリアの適用先拡大に貢献することができるであろう。また、海外からの再生可能エネルギー由来の水素導入プロセスへも本技術が適用できるので、本研究開発は石油・石炭・天然ガスといった化石燃料由

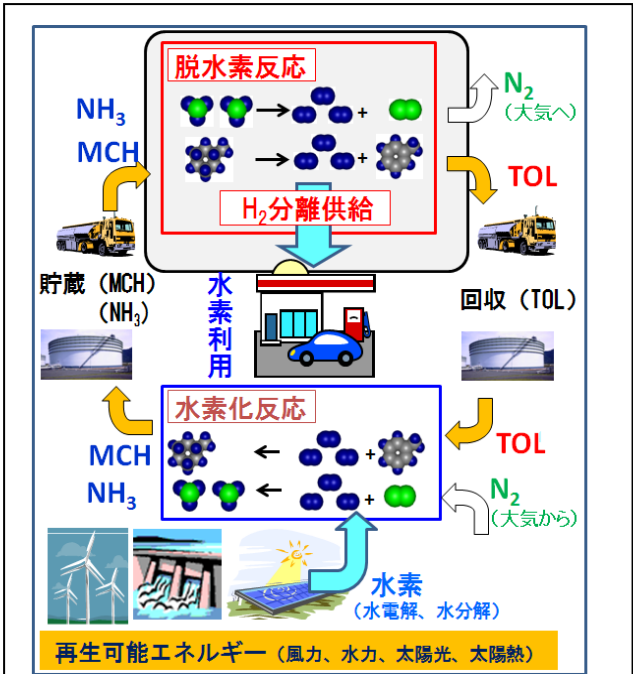


図1 水素キャリアを用いて再生可能エネルギーを循環利用する社会のイメージ

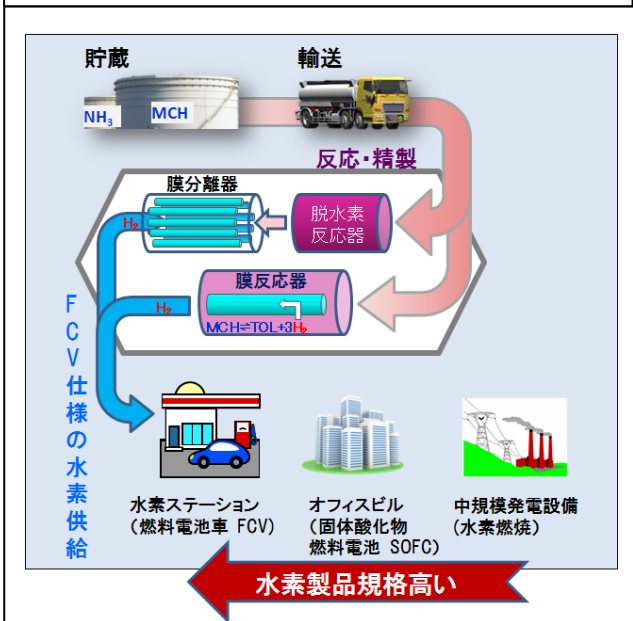


図2 水素キャリアから脱水素して水素を供給するフロー図

来のエネルギー使用量の低減を促進し、二酸化炭素の排出低減による地球温暖化防止にも貢献できるものとする。

本技術の実用化によって、**図2**に示したように、水素ステーションや中小規模発電設備、オフィスビルなどの中小規模燃料電池システムに組み込んだ形態での普及が想定され、水素エネルギー社会の中で本技術は中小の分散型水素供給システムを構成する主要技術として幅広く普及するものと考えられる。

高純度の水素として精製する手段として既存の方法がいくつか存在する。PSA（圧力スイング吸着）法は、純度を高めることは出来るが、それに伴い分離時に廃棄する H_2 ガスの量が増加し回収率が低下するので結果としてエネルギー効率が悪くなる。液化法は、高純度水素は得られるものの、冷却のエネルギーコストが高く中小規模用としては不向きである。また、高分子膜法は、耐熱性・耐溶剤性が低く、分離および水素生成反応条件下での使用は不可能である。これに対して、無機・金属系水素分離膜を用いた分離法は、それらの弱点が無い新たな高純度水素精製法として期待される。

低炭素社会実現に資するべく、化学系水素キャリアからの脱水素反応工程の省エネ化（低炭素化）と分散型水素供給装置のコンパクト化のために、分離膜技術によるプロセス転換を図ることを目的として、本技術開発を推進していく。ここでは、特に高い純度が要求される燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle、FCV）仕様の水素供給を目標に膜分離・反応プロセスの研究開発を行う。現在の脱水素反応技術は、脱水素反応器、気液分離器、水素精製装置から成る3段プロセスである。この既存技術に対し、高い分離性能と耐熱性・耐久性を示す水素分離膜、さらにこの水素分離膜を用いたメンブレンリアクターを開発することができれば、低エネルギー化、低コスト化、コンパクト化されたプロセスの実現が果たされるであろう。

本研究開発によって創出されるのは、高い分離性能を示す無機系水素分離膜、それらを組込んだメンブレンリアクターである。また、グループ内での別研究機関で並行して開発される、異なる無機系・金属系水素分離膜との比較・知見や、水素分離膜・メンブレンリアクター開発を強力にバックアップするための、水素分離膜・メンブレンリアクターの評価手法およびプロセス設計の指針によっても、本研究は支援される。

本研究開発終了時には、基本膜モジュール製作とシステム設計を終えて実証化への準備を整える。次の段階としては、さらなる大面積化やメンブレンリアクターの大型化に伴って生じる装置設計や反応熱供給方法などの技術課題の抽出と解決を行った上で、実プロセスを想定したパイロットスケール装置を用いた長期耐久性などの実証化試験を行って、水素ステーションや中規模発電設備、オフィスビルなどの中規模燃料電池システムに組み込んだ形態の水素製造装置としての実用化を図る。

研究開発期間内に取り組む課題

特に高い純度が要求される燃料電池自動車（fuel cell vehicle、FCV）仕様の水素の供給を目標に無機系水素分離膜（ゼオライト膜）の研究開発を行う。水素分離膜、およびメ

ンブレンリアクターとしての性能を評価する。

具体的には、メチルシクロヘキサン系からの水素分離、およびメンブレンリアクターへの適用を目的とし、ゼオライト膜の研究開発を行う。後述するように、これまでにゼオライト膜の分子ふるい的なガス分離性能を確認しているが、分離性能は不十分であり、目標分離性能を達成するためにはさらなる分離性能の向上が必要である。また、透過性の向上も必要である。耐久性に関しては、温度変化における結晶間隙（粒界）の膨張・収縮により膜が損傷する可能性があるため、結晶間隙の制御が必要である。

これまでの高い水素分離性能を有するゼオライト膜開発の成果を基礎に、水素のパーミアンスが高く、かつ分子ふるいにより高い分離係数を得るために、水素とキャリアの中間の細孔径で、かつキャリアの分子サイズに近い細孔を有するゼオライト膜を作製する。このような新規ゼオライト膜素材の選定にあたっては、ゼオライト結晶骨格の Si/Al 比を変えることによりゼオライト細孔径を制御し、水素の分離性とパーミアンスを上げるための薄膜合成を目指す。具体的には、小さな細孔径を持つゼオライト（SOD）を膜化するための新規な技術の開発や、現状の ZSM-5 膜では後処理で金属イオンやシリル化によりゼオライト細孔の入り口径の制御を行い水素分離性能の最適化を行う。さらに、結晶粒界制御手法（あるいは粒界の無い製膜手法）を検討し、目標分離性能を達成すると共に、耐久性を付与する。

本研究開発機関ではゼオライト膜のスケールアップやモジュール化は取り組まないが、チーム内の連携により水素分離膜・メンブレンリアクター開発を強力にバックアップするための、水素分離膜・メンブレンリアクターの評価手法およびプロセス設計の指針が得られる。本研究開発終了後の次の段階としては、さらなる大面積化やメンブレンリアクターの大型化に伴って生じる装置設計や反応熱供給方法などの技術課題の抽出と解決を行った上で、実プロセスを想定したパイロットスケール装置を用いた長期耐久性などの実証化試験を行って、水素ステーションや中規模発電設備、オフィスビルなどの中規模燃料電池システムに組み込んだ形態の水素製造装置としての実用化を図る。

ゼオライト膜モジュールの量産化や膜モジュールに関連した技術に関しては、これまでに、山口大学で開発したゼオライト膜¹（A 型、T 型）が有機液体脱水用大型膜モジュールとして実用化²され世界的に使用されていることから、水素・キャリア分離で高い性能を示す膜が得られれば、これら既存の技術知見を基として、現在ゼオライト膜モジュールの製作・販売を行っている日本企業 4 社や、セラミックメンブレンフィルターの製作・販売を行っている企業等による実用化の可能性が高い。

2. 研究開発目標と平成 26 年度末マイルストーン

研究開発目標を設定する根拠となる具体的な対象膜の特徴と主要課題、および具体的な実用化対象と目標（マイルストーン）は以下に示す通りである。当面の研究開発目標として、①無機系水素分離膜の研究開発、②メンブレンリアクターの研究開発の 2 項目の検討に分

けて、研究開発の年次展開計画（タイムスケジュール）も示す。最終年度末までに、1,000時間の耐久試験後に基準ガス[#]に対して回収水素純度 99.99%、回収率 90%、残留トルエン 0.3ppm 以下が達成できる分離性能で水素パーミアンス 5×10^{-7} *（300℃以下）を示す水素分離膜を開発する。（尚、[#] 基準ガスとは 98% H_2 -2%TOL *）水素パーミアンスの単位は $mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$ である。）

平成26年度末ステージ1の目標は下記のとおりである

- ・ 基準ガスに対して回収水素純度 99.9%（基準ガスとは 98% H_2 -2%TOL）
- ・ 水素パーミアンス $1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(m^2 \cdot s \cdot Pa^{-1})$ （300℃以下）

研究開発計画

山口大学では、世界に先駆けてゼオライト膜の合成に成功¹した。この技術はアルコールやアセトンなどの大きな有機液体分子からの水分離で実用化²されてもいる。加えて、MFI(ZSM-5)ゼオライト膜を始めとした、様々なゼオライト膜の開発³にも成功している。ただし、現時点の研究は萌芽先導的基盤段階であり、小面積の単管膜（1本の管状膜）を用いて水素分離性能の有効性を確認している段階にすぎない。

本課題ではメチルシクロヘキサン系で、①後段分離精製プロセスと②反応分離精製プロセスへのゼオライト膜の応用を検討する。これらプロセスの実現には、高純度水素が得られる高い分離係数と高効率に水素が得られる高い水素透過性を有する膜の開発が重要な研究課題である。また、ゼオライト膜の耐久性の検討も必要である。

水素の分子サイズが0.289nm、メチルシクロヘキサンやその脱水素生成物のトルエンの大きさが0.6nm程度であるため、水素選択性を有するゼオライト膜の細孔径としては0.3～0.5nm程度が望ましいと考えられる。ゼオライト膜の優位な点は、ゼオライトの結晶構造に起因する規則正しいサブナノ細孔に基づく分離が期待できることである。従って欠陥の無いゼオライト膜ができれば、細孔径分布がシャープな膜を得ることができ、分離はゼオライトの細孔径と分離対象分子のサイズによる分子ふるいによるため、極めて高い分離性能が期待できる。そこで、本研究では、①水素とトルエンの分子サイズの間ゼオライト細孔径を有する新規なゼオライト膜の開発、②後処理によるゼオライト開孔径の制御の2つのアプローチにより課題の克服に努め、水素精製工程や脱水素工程に適用できる可能性を有する膜を開発するまた、透過性の向上のために薄膜化技術を開発する。より具体的には、分子径の小さい水素分子サイズに近い細孔径のゼオライト（SOD）の新規な製膜方法の確立と、比較的大きなゼオライト細孔径（約0.5nm）を有する現状のZSM-5膜の後処理で金属イオンやシリル化によりゼオライト細孔の入り口径の制御を行い水素分離性能の最適化を行う。孔径の小さなSOD膜が欠陥なく作成できれば、極めて高い水素・MCH分離性能が期待できる。一方で、緻密なSOD膜合成の報告は極限られている。従って、SOD膜の開発では、まず、緻密な膜の合成法の確立を目指す。その後、薄膜化を検討し、目標の選択性・透過性を併せ持つ膜を開発する（図3）。一方、中程度のゼオライト孔径を持つMFI膜（all-Si

のシリカ膜や、Alを含むZSM-5膜)は、様々な手法が開発されている。しかしながら、水素の透過性は多くの場合本研究の最終目標値よりも一桁小さい。そこで、MFI膜の場合は、まず、水素の透過性の向上を目指し、合成条件の改良を行う。MFIゼオライト細孔中へのメチルシクロヘキサンの吸着は無視できるほど小さいが、トルエンは吸着する。トルエンのゼオライト細孔中の拡散は遅いため、トルエンがゼオライト細孔に入ると、水素の透過性を大きく阻害することが考えられる。したがって、水素透過性が最終目標値を超えた膜を用いて、膜(ゼオライト開口)

の表面修飾を行い、ゼオライト細孔径の縮小により透過性の向上を目指す。種となる結晶を水熱合成により成長することでゼオライト膜を得ることができるが、膜の均質性や膜厚は、種結晶の担持状態に大きく依存することが知られている。本研究ではナノサイズの種結晶を用い、支持体に合わせて担持法を最適化することで薄膜化を行う。

今日のゼオライト膜の課題の一つは、多結晶から成るゼオライト膜中の結晶間隙や粒界の

低減である。例えば、アルコールやアセトンなどの大きな有機液体分子から選択的に水を除く用途で実用化したゼオライト膜は、Si/Al比が小さい親水的なゼオライト(例えば、A型ゼオライト)を用いている。これらの膜は従来の高分子膜と比較して、極めて高い水の選択性や透過性を示し、蒸留による従来の分離法にくらべて格段に省エネルギーな分離プロセスの確立を可能とし、共同研究した日本の企業が実用化し、日本ではアセトンやイソプロピルアルコールの脱水に実用化され、バイオエタノールの無水化部分のテストプラントがいろいろ稼働している。さらに、ヨーロッパやアジア、南アメリカなどではバイオエタノールの大規模プラントが実用運転されている。一方で、これらのゼオライト膜を気体分離に使用しても、ゼオライトの細孔径から期待されるような高い分離性能は得られていない。これは、膜がゼオライトの多結晶から成るために、ゼオライト結晶に固有な細孔径よりも大きな結晶間隙や結晶粒界が存在する為であると推測されている。従って、高い気体分離選択性を得るためには、これら結晶間隙や粒界の透過を抑制しなくてはならない。一方で、結晶間隙や粒界が膜の性能に与える影響は示唆されているものの、その量や透過機構は明らかではない。本研究では、合成条件の最適化と膜の後処理による間隙の閉塞により、これらの影響を抑制する。加えて、温度変化による結晶間隙(粒界)の分離性能や膜の耐久性への影響を検討する。

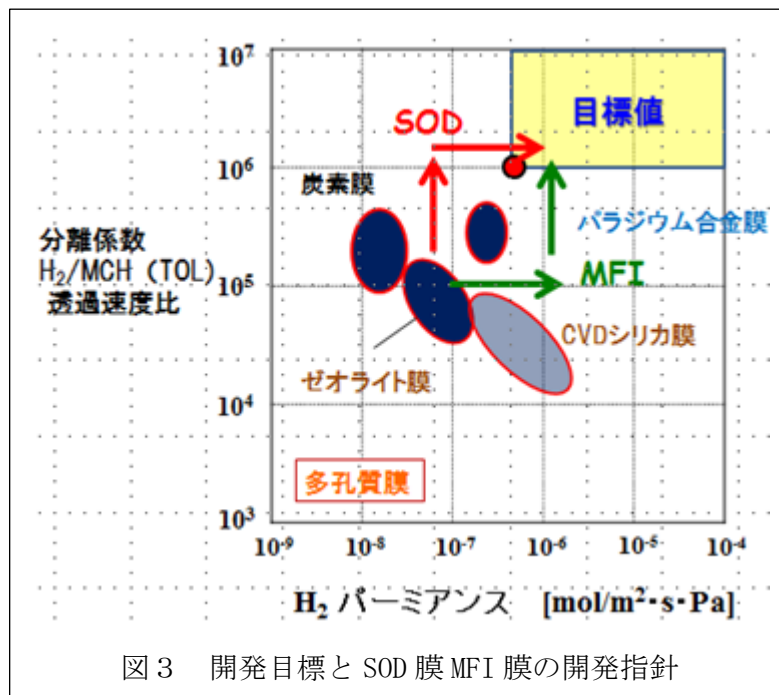


図3 開発目標とSOD膜MFI膜の開発指針

最適な膜性能を示したゼオライト膜を選び、有機ハイドライドキャリアのメンブレンリアクターへの適用を検討する。単管のゼオライト膜を組み込んだメンブレンリアクターを用い、有機ハイドライドから反応分離による反応促進原理（脱平衡効果あるいは速度論加速効果）によって、既存方式に比べて可及的低温で効率良く反応して水素を分離回収することのできる反応器の開発を目指す。反応器性能の評価指標として水素回収率や水素純度に着目し、その向上に影響を及ぼす操作因子や装置形式因子の抽出と、それら因子の改善と最適化を行う。具体的には、まず 300℃以下で操作可能なメンブレンリアクターを試作し、それらの反応に対する水素回収率や純度に影響を与える因子についてデータ収集し、その向上のための改良を行う。

エネルギー消費が大きい脱水膜プロセスに、従来のドイツで開発された高分子膜に変わる新規な分離膜として我々が研究開発したゼオライト膜が登場したことをきっかけとしてマイクロ多孔体無機膜の研究開発が世界中で活発化したが、本研究プロジェクトで気体分離に適用可能なゼオライト膜の新規な合成手法が確立できれば、エネルギー・環境分野の重要な要素技術である膜分離技術における日本の優位性をますます強化できる。

3. 研究実施内容

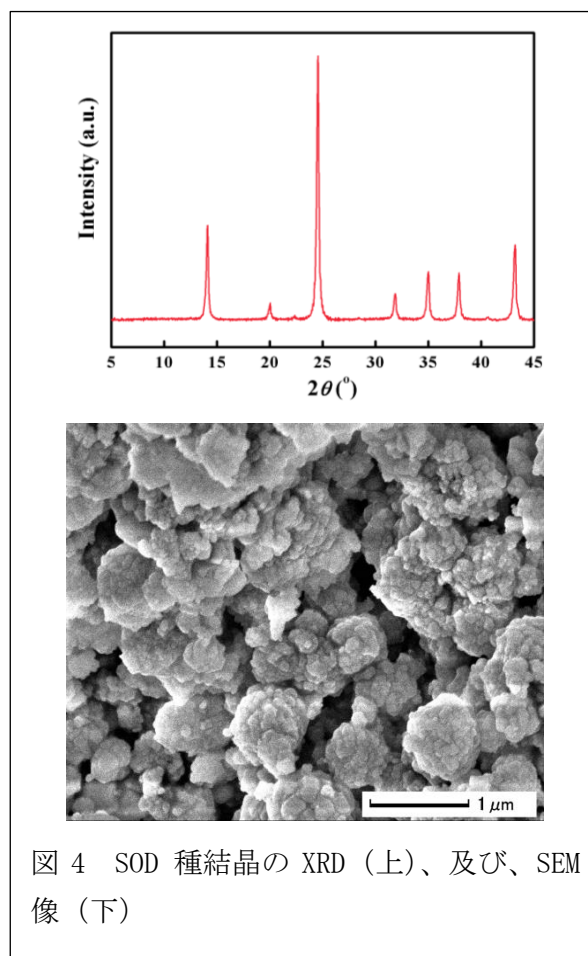
3-1. 小さな孔(約 0.28nm)をもつ SOD 型ゼオライト膜の開発

ナノ種結晶合成条件の検討

種結晶を用いる二次成長法によるゼオライト膜の合成では、種結晶層が得られる膜性能に大きな影響を与える。例えば、支持体表面が種結晶により完全に被覆されていない部位が、合成後に膜欠陥となることも多い。一般に、支持体の孔径よりも大きな種結晶を支持体表面に均一に塗布することは困難であり、また、塗布しても合成溶液に浸漬した際に一部剥離が起こってしまう。したがって、支持体孔径よりも小さな種結晶が必要である。200~500nm 程度の粒径を持つ SOD 結晶が市販品で見つからなかったため、まず、SOD 結晶の合成条件を検討した。

反応ゲル組成やアルミ、ケイ素、アルカリ源の種類、水熱合成温度、時間を様々に変化させて合成し、それらが得られるゼオライト相や結晶径に与える影響を検討した。

SOD ゼオライトは、A 型ゼオライトや P 型ゼオライトとの混晶で得られることが多い。合成条件を最適化することで、純粋な SOD 結晶(が凡そ 200nm (図 4) で得られる条件を見出した。



SOD ゼオライト膜の合成

上記で得られた種結晶を用いて、ムライト管状支持体（ $\phi 12$ mm、長さ 100 mm、孔径 1.3 μ m）外表面に種処理を行い、水熱合成を行うことで SOD ゼオライトを成長させ、薄膜を得た。種結晶の合成条件と同様の水熱合成条件下では、多くの結晶が支持体上に疎な状態で析出し、緻密な膜が得られなかった。そこで、ゲル組成や、アルミ、ケイ素、アルカリ源の種類、水熱合成温度や時間を変化させた、300 以上の組み合わせを試験し、合成条件が膜の形成に与える影響を検討した。

種結晶の合成で見られたように、SOD 膜中には、A 型ゼオライトや P 型ゼオライト、ANA ゼオライトが副生しやすい。例えば、低温、短時間の合成では A 型ゼオライトが、高温、長時間の合成では ANA ゼオライトが見られた。混晶が形成すると、膜の緻密性が低下し、膜に大きな欠陥が生じることが分かった。

図 5 には、合成時間を変化させた場合の、膜構造の変化を示す。合成時間が長くなるに従って、表面の結晶が成長し、膜が緻密になっているように見受けられる。また、5 μ m 以下の薄いゼオライト層が支持体上に形成している様子も見られた。XRD からはこれらの膜は純粋な SOD 型ゼオライトから成ることが分かった。

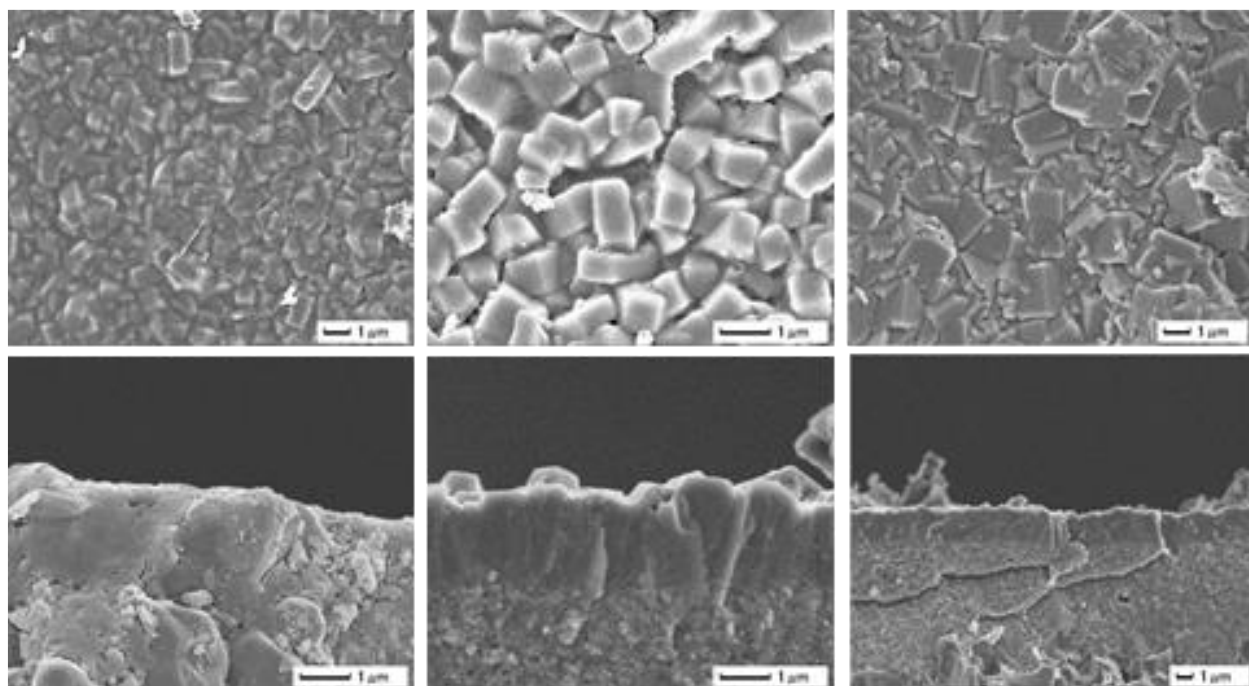


図 5 SOD ゼオライト膜構造に与える、合成時間の影響

（水熱合成温度は 175 $^{\circ}$ C に固定。左から、4 時間、12 時間、20 時間合成後の膜表面（上段）と断面（下段）、表面の結晶径が合成時間と共に大きく成長していく様子が見られる）

一方、ガスの透過性は、いずれの膜の場合も図 6 に示すような結果で、大きな欠陥が膜中に残っていることが示唆された。一般に、合成時間に伴う結晶成長により、ゼオライト膜は緻密化する。しかしながら、SOD 型ゼオライト膜の場合では、より長時間の合成では、

図 7 に示すように、ANA ゼオライトなどが副生し始める為、緻密化は困難であることが分かった。

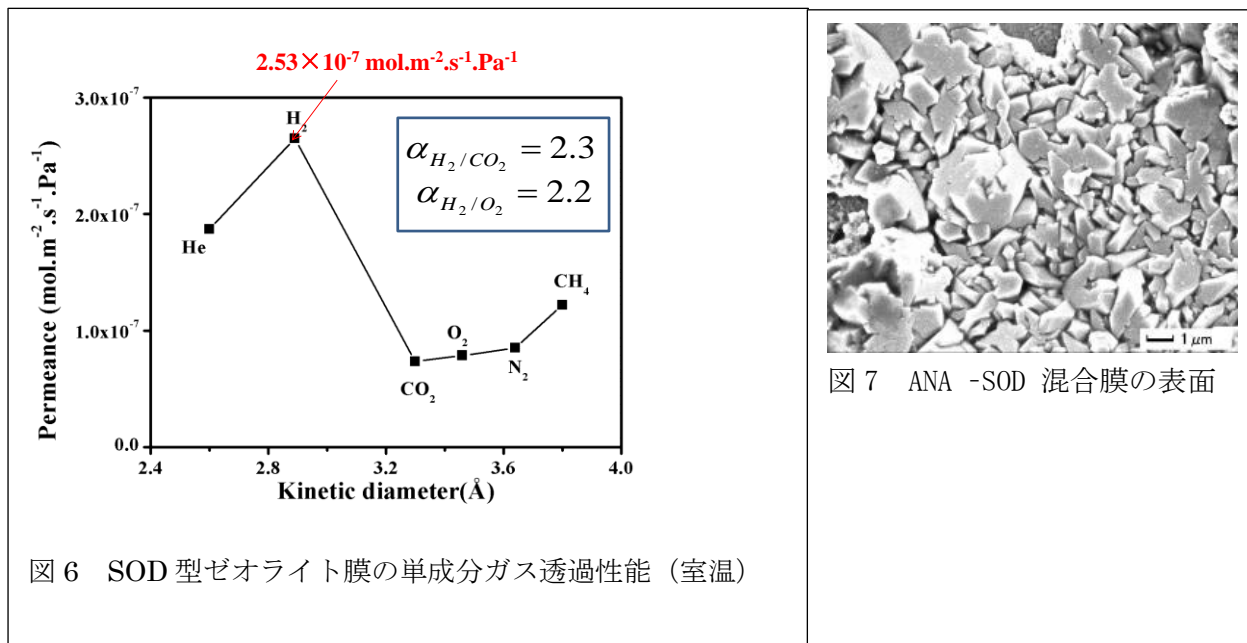


図 6 SOD 型ゼオライト膜の単成分ガス透過性能 (室温)

吸着性による分離が支配的な、水・アルコール分離に SOD 型ゼオライト膜を適用してみると、A 型や ANA 型等との混晶になっていない純粋な SOD 膜が得られた場合には、溶液分離 (PV 試験) 試験が可能で、膜中に欠陥があっても吸着水で閉塞する程度に小さいことがわかった。一方、混晶が見られた場合には、PV 試験が行える膜は得られず、緻密な膜の形成には、混晶は避けなくてはならないことも分かった。

水・エタノールや、水・イソプロピルアルコール混合液を用いた場合、SOD 膜は脱水性能を示した。90wt%エタノール水溶液を 75°C で用いた場合で、分離係数は約 40、透過流束は約 $0.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ であった。A 型ゼオライト膜と比べると、分離係数、透過流束共に小さい。SOD ゼオライト細孔径は、水分子よりも大きく、エタノール分子よりも小さい為、膜に欠陥が無ければ、極めて高い水選択性が得られるはずである。本実験で得られた、エタノールやイソプロピルアルコールの透過も、膜中に欠陥が多く残っていることを示している。膜中に数 nm 程度の結晶間隙が多く存在する A 型ゼオライト膜と比べ、SOD ゼオライト膜の透過流束一桁小さい。一方で、SEM から観察される見かけの膜厚は両者ともほぼ同じ程度であった。SOD 膜中には透過抵抗となるようなゲル層が残っている可能性もある。また、こうした結晶間隙に残留したゲルが緻密化 (結晶成長) を阻害してい

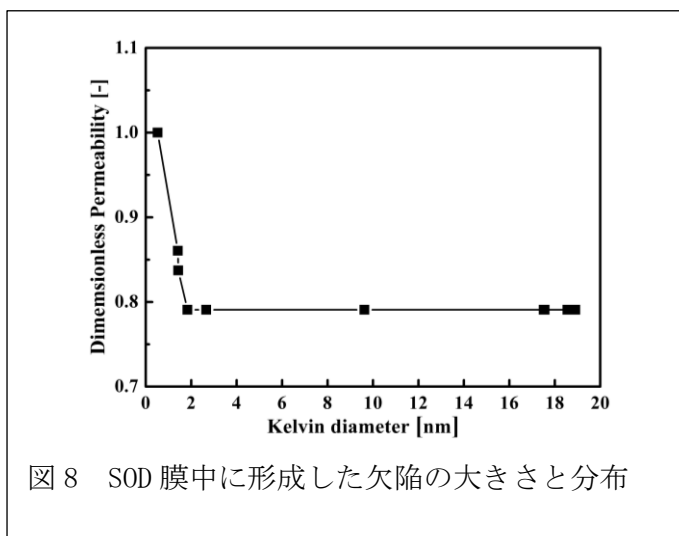


図 8 SOD 膜中に形成した欠陥の大きさと分布

るとも考えられる。

PV 試験を繰り返す内に膜の性能が急速に劣化した。PV 試験後の膜は XRD から見る限り、試験前と変化は見られなかったが、permporometry 測定の結果、20nm 以上の大きさの欠陥が形成していることが分かった (図 8)。これらの結果は、本研究で得られた SOD 膜が既往の報告⁴とは異なり、水蒸気耐性を持っていないことを示唆している。例えば、結晶間隙を閉塞していた、残留ゲルが溶解し、透過パスを形成したとも推測できるが、より詳細な構造評価等が必要である。

3-1-3 all-silica SOD ゼオライト膜の合成

ゼオライト細孔への水蒸気吸着の影響を低減する目的で、all-Si SOD 型ゼオライト膜の合成を、水の代わりにグリコールを用いたソルボサーマル法により試みた。合成液組成や水熱合成時間を変化させて製膜を行い、多孔質管状支持体 (ムライト、孔径 $1.3 \mu\text{m}$) 上で SOD 型ゼオライト結晶を成長させること、及び、混晶とならずに純粋な SOD 型ゼオライト膜を得ることに成功した。しなしながら、 H_2/SF_6 理想分離係数は 7 程度で膜中に欠陥が多く残っていた。様々な合成条件を試みたが、緻密な膜を得るには至らなかった。

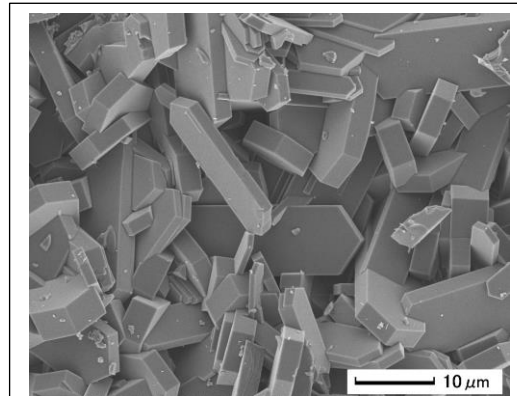


図 9 二次成長法より得られた MFI (Silicalite) 膜の表面

3-2. 中程度の孔 (約 0.5nm) をもつ MFI 型ゼオライト膜の改良

種結晶を用いた二次成長法による合成

従来の合成法で得られた MFI (シリカライト) 膜 (図 9) は、水素パーミアンスが $0.1 \sim 0.3 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1})$ (35°C)、 H_2/SF_6 理想分離係数が 10~20 程度であった。

水素パーミアンスの向上を目指し、 $(>1 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}))$ 、まず、種結晶のサイズの影響を検討した。図 10 に示すように、種結晶を従来の $1 \mu\text{m}$ から $100 \mu\text{m}$ に変えても、膜の透過性能や、水素/ SF_6 透過係数比に与える影響は小さいことが分かった。

そこで、合成条件 (例えば、ゲル組成や、温度、時間、支持体の種類など) を検討し、 H_2/SF_6 理想分離を保ちながら、水素パーミアンスを向上する条件を探索した。この結果、図 10 に示すように、合成条件の調整に

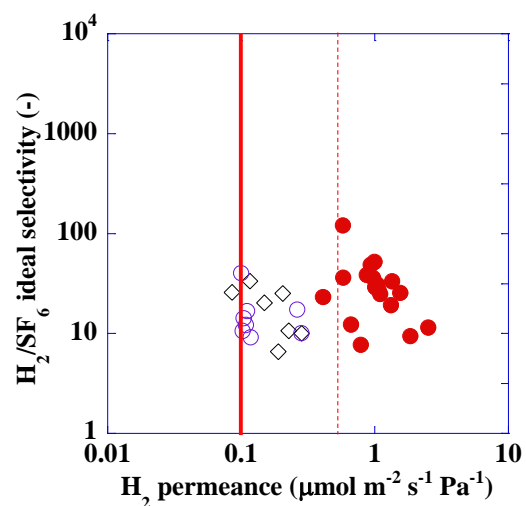


図 10 Silicalite 膜の水素透過性と水素/ SF_6 理想分離係数に与える合成条件の影響 (○ : 既往の研究、 $1 \mu\text{m}$ 種結晶、◇ : $100 \mu\text{m}$ 種結晶、● : 合成溶液の変更、 $1 \mu\text{m}$ 種結晶) (図中実線が 2014 年度の水素透過性のターゲットを、破線が 2018 年度のターゲットを示す。)

より、水素パーミアンス $5 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ 、 H_2/SF_6 理想分離係数 >50 (35°C) と、水素の透過速度を 10 倍以上に増加させ、さらに、分離係数も向上させることに成功した。

水素ステーションでの様々な運転状況を想定し、得られた膜のガス透過性に与える操作条件の影響も検討した。図 11 には、温度の影響を示す。水素の透過性は温度に殆ど依存しない。一方、 SF_6 の透過性は温度の上昇に伴い増加し、室温から 200°C で約 2 倍になった。 SF_6 の分子径はゼオライト細孔とほぼ同じであり、従来、欠陥の評価に用いられることが多い。この結果は、 SF_6 の吸着性が寄与する透過パスの存在を示している。

図 12 には、供給側圧力の影響を示す。温度の依存性と同様に、水素は圧力に依らずほぼ一定のパーミアンスを示した。一方 SF_6 は供給圧の増加に伴い透過性が低下し、吸着の寄与があることが示唆された。

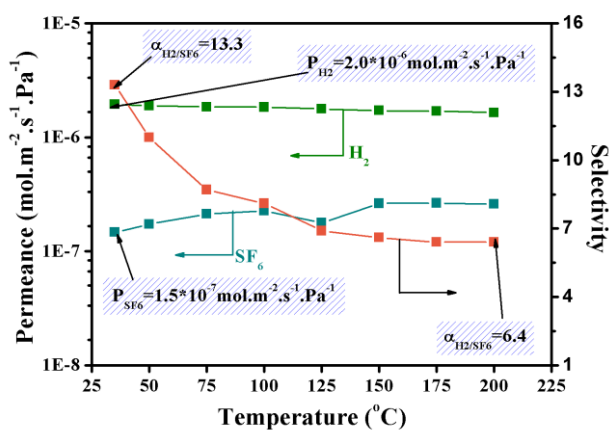


図 11 MFI ゼオライト膜のガス透過性に与える温度の影響

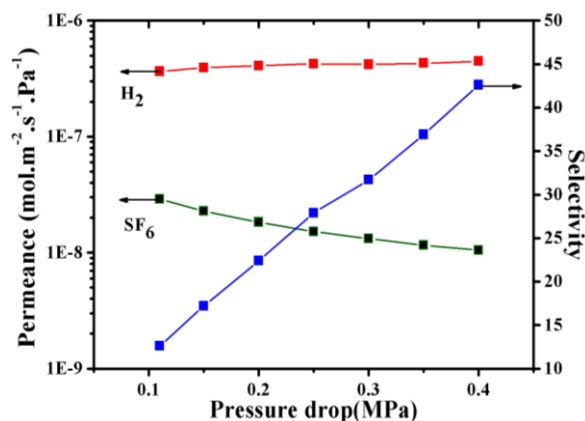


図 12 MFI ゼオライト膜のガス透過性に与える操作圧力の影響

構造規定剤を用いない手法による合成

孔径(約 0.5nm)の MFI 型ゼオライト膜を、有機構造規定剤(OSDA)を用いない手法により、対称支持体上に合成した。この合成法は、水熱合成後の焼成を必要としない点で、低価格な膜の生産に貢献でき、また、焼成過程での欠陥形成を避けられるとして期待できる。この手法により得られる膜は、図 13 に示すようなナノロッドの集合体から成る、数 μm の厚みを持つ。また、OSDA-free な合成により得られた膜は、アルコール水溶液分離に於いて高い水選択性(たとえば、90wt%のエタノール水溶液を供給した場合、透過液中のエタノール濃度は $<1\text{wt}\%$) のを示すことから、膜中に大きなピンホールやクラックが無いと期待できる。

一方で、ゼオライト細孔を水素透過に使用するためには、ゼオライト細孔に吸着している水の除去が重要となる。温度を変えながらガス透過性を試験したところ、膜に吸着した水の除去には 200°C 程度の加温下での減圧操作が必要であることがわかった。

脱水後の膜のガス透過性を表 1 に示す。水素/ SF_6 透過係数比は 8 と、Knudsen 機構に従っており、欠陥の透過が大きく寄与していることがわかる。

パームポロメトリー測定を行ったところ、膜中には数 nm 程度の欠陥が存在していること、

10nm以上の大きな欠陥はほとんどないことが分かった。膜構造は、高い水選択透過性を示すA型ゼオライト膜と類似していると考えられる。

膜が高い水選択性を示すことから、膜の欠陥表面には水酸基があると推測できる。この水酸基を利用した、膜欠陥の閉塞法を検討したが、1年目中には最適化までは至らなかった。

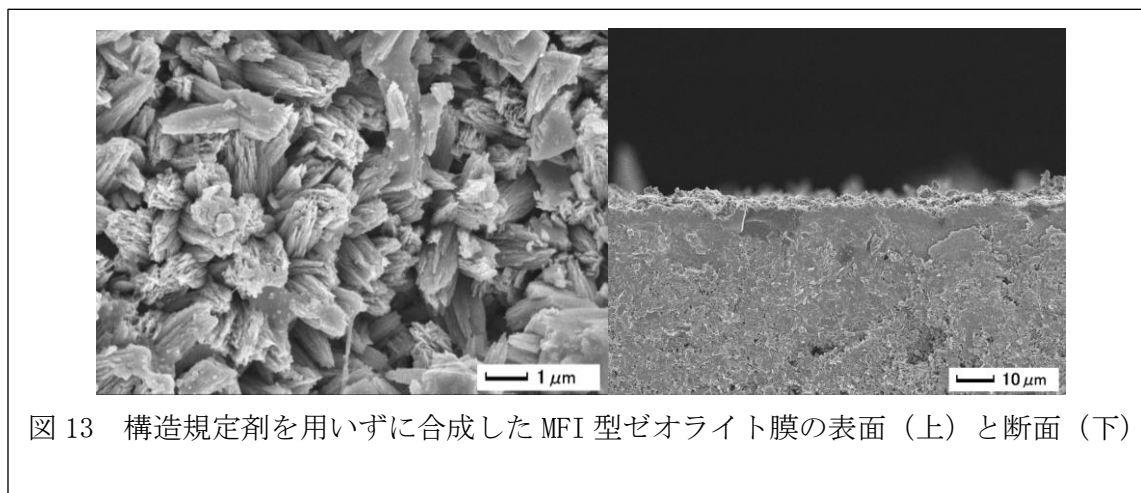


図 13 構造規定剤を用いずに合成した MFI 型ゼオライト膜の表面（上）と断面（下）

表 1 構造規定剤を用いずに合成した ZSM-5 膜の単成分ガス透過性

| No. | He | H ₂ | SF ₆ | Ideal S _f H ₂ /SF ₆ |
|-----|--|----------------|-----------------|--|
| | (10 ⁻⁷ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹) | | | |
| Z1 | 2.3 | 3.3 | 0.4 | 8 |

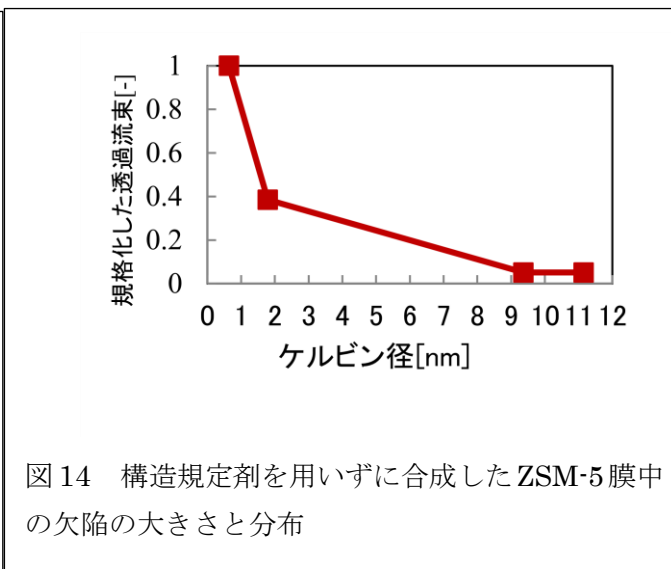


図 14 構造規定剤を用いずに合成した ZSM-5 膜中の欠陥の大きさと分布

種結晶を用いない細孔閉塞法による合成

種結晶を用いた2次成長法では、種結晶の塗布状態が得られる膜性能に大きく影響する。この為、様々な種結晶塗布法が検討されている。本研究では、支持体表面での核発生を利用した膜の合成法も検討した。こうした、不均一核発生を利用した膜の合成には、これまでは多層の管状支持体を用いてきた。支持体の微細孔をゼオライトにより閉塞することで、緻密な膜を得る本手法では、ゼオライト膜の厚さは、微細孔を有する層の厚さの影響を受けると考えられるためであるが、一方、多層の管状膜は250 mmで数千円と高価であるため、

本研究では安価な合成法の確立を目指して単層支持体を用いての合成を検討した。

孔径 $1\mu\text{m}$ の対称支持体上に製膜した場合で、従来の 3 層支持体（最少孔径 200nm ）と同程度の水素透過性、及び、水素/ SF_6 理想分離係数が得られ、対称支持体を用いても従来と同程度の性能を持つ膜の合成が可能であることが分かった。対称支持体の孔径を $0.1\mu\text{m}$ とちいさくすると、従来用いられてきた非対称支持体や孔径 $1\mu\text{m}$ の対称支持体を用いた場合とほぼ同程度の分離係数を持ちながら、水素パーミアンスが $5 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1})$ と数倍速い透過性を示す膜が得られた。SEM により膜の断面構造を観察したところ、孔径 $1\mu\text{m}$ の対称支持体では支持体中央部でも多くのゼオライト結晶の析出が見られたが、孔径 $0.1\mu\text{m}$ の対称支持体では、支持体内部にゼオライト結晶の析出は見られなかった。孔径が小さい場合では支持体表面でのゼオライト結晶の成長による支持体細孔の閉塞が進行し、支持体内部への原料供給が抑制されることで、支持体内部での結晶成長が起こりにくいと推測できる。

尚、現状の膜は、支持体の外側表面と内側表面に同程度の厚さで形成している。内側表面に形成したゼオライトを物理的に取り除くと、水素透過性がほぼ 2 倍に向上することが分かった。本研究期間では、片面のみの製膜条件の確率には至らなかったが、この結果は、合成条件のさらなる調整により、より高透過性の膜が得られることを示している。また、種結晶を用いる 2 次成長法では困難な、支持体の内側製膜（例えば、モノリス状支持体の内側への製膜）への応用も期待できる。

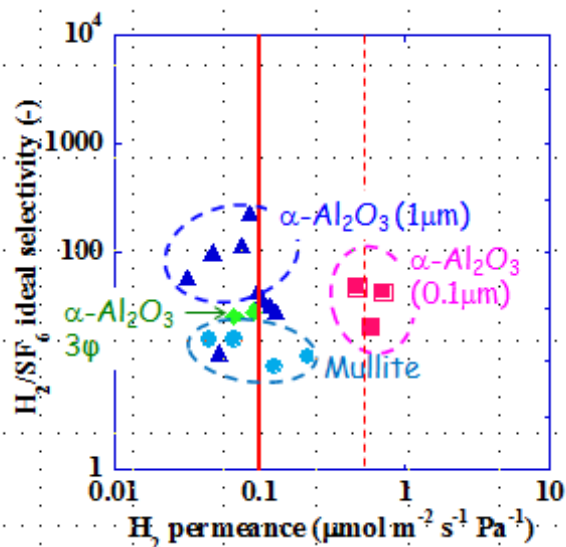


図 15 Silicalite 膜の水素透過性と水素/ SF_6 理想分離係数に与える支持体の影響（図中実線が 2014 年度の水素透過性のターゲットを、破線が 2018 年度のターゲットを示す。ゼオライト膜は支持体内側、外側両面に形成している。）

水素・トルエン分離性能

二次成長法により得た、水素純ガスパーミアンスで $4.0 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1})$ 、 H_2/SF_6 理想分離係数 66 ($200\text{ }^\circ\text{C}$) を示す MFI 型ゼオライト膜を用いて、RITE 研究所で基準ガス ($98\% \text{H}_2$ - $2\% \text{TOL}$) を用いた分離試験を行った。

実験条件は、シリカ膜と同様の、供給側圧力 0.2MPa 、透過側圧力大気圧、供給水素流量

350ml/min、200°Cに加えて 120 °Cでの試験も行った。結果を下に示す。

表2 シリカライト膜を用いた、基準ガス分離性能試験

| 温度 [°C] | H ₂ 透過率 [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹] | Tol透過率 [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹] | H ₂ 純度 [%] |
|------------|---|---|--------------------------|
| 120 | 3.8E-08 | 9.4E-09 | 99.3 |
| 200 | 1.6E-07 | 2.5E-08 | 99.5 |

MFI膜(シリカライト膜)は、水素パーミアンス 1.6×10⁻⁷mol/(m² s⁻¹Pa⁻¹)、水素純度 99.5% (200 °C)を示し、本年度末の目標の水素パーミアンス 1×10⁻⁷ mol/(m² s⁻¹Pa⁻¹) (300°C以下)を上回る透過性が得られたが、分離性は 99.5%と目標の 99.9%に届かなかった。

上記試験に用いた膜の H₂/SF₆理想分離係数を以下に示す。異なる評価装置を用いて試験を行ったが、両者ともほぼ同程度の値が得られ、測定の実現性が確認できた。また、膜は室温に数週間放置していたが、空気暴露後も顕著な性能の変化は見られず、ゼオライト膜の高い耐久性が期待できる。

表3 基準ガス分離性能試験に用いたシリカライト膜の単成分透過性能

| 温度 [°C] | H ₂ 透過率 [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹] | SF ₆ 透過率 [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹] | H ₂ /SF ₆ 透過率比 [-] |
|------------|---|--|---|
| 120 | 2.9E-07 | 4.9E-09 | 59 |
| 200 | 4.0E-07 | 6.1E-09 | 66 |

後処理の影響

2次成長法から得た MFI 型ゼオライト膜を加熱真空により後処理を行ったところ、水素パーミアンスは >3×10⁻⁷mol/(m² s⁻¹Pa⁻¹) と処理前とほぼ変わらない一方で、処理時間が長くなるにつれて、H₂/SF₆理想分離係数が処理前の 120 から、190、1200 と向上することを見出した(図 16)。後処理により膜の微細構造が変化し緻密化が進行している可能性がある。機構が明らかになれば、簡易な後処理による緻密化が行えるかもしれない。

種結晶を使わない合成法で得た MFI 型ゼオライト膜も同様に、合成後に加熱水での処理を行うことで、H₂/SF₆理想分離

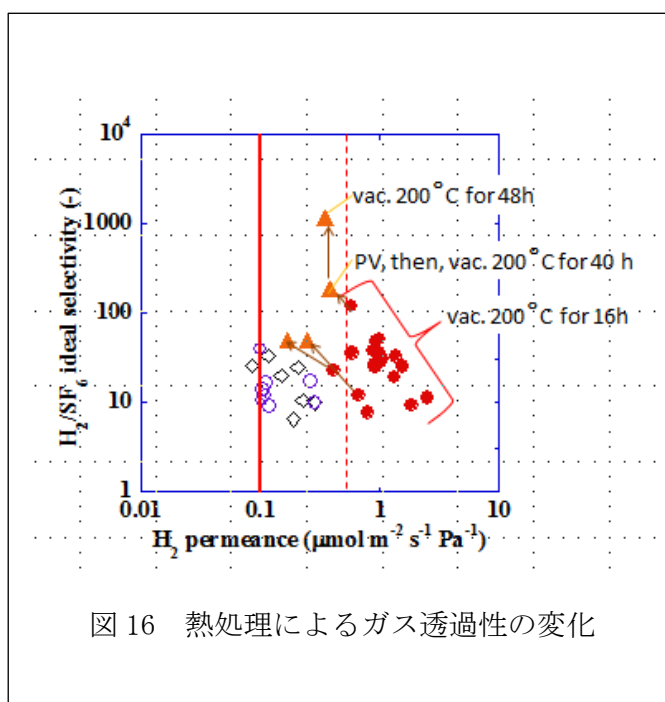


図 16 熱処理によるガス透過性の変化

係数が大きく向上し、1000 程度の分離係数が得られることが分かった。

シランカップリング剤を用いた、間隙の閉塞も試みた。膜の透過性が 1 /100 程度に低下してしまい、条件の最適化が必要である。

製造価格に与える原料価格等の影響の検討

表 4 には、構造規定剤を用いた MFI 型ゼオライト (silicalite) 膜、構造規定剤を用いない新規な MFI ゼオライト (ZSN-5) 膜、及び、実用化した A 型ゼオライト膜の合成過程の比較を示す。前述したように、構造規定剤を用いない MFI 型ゼオライト膜は、焼成工程が必要ないことから、凡そ A 型ゼオライト膜と同程度の生産性が見込まれる。例えば、1000 本/週で合成すれば、35 週間で 3.5 万本の製造が期待できる。300Nm³/h の水素製造設備を想定すると、研究目標値の膜性能が得られたとして、設備当たり約 600 本の膜が必要である (有効膜長 800mm, 膜間差圧 4 気圧での運転を仮定した場合)。膜の耐久年数を 4 年とすると、上述の生産性は、約 200 ヶ所の設備で必要な膜の本数に対応する。

表 4 各々の膜の合成・焼成時間の比較

| 行程 | MFI (Silicalite) | MFI (ZSM-5) | A 型 (実用化) ** |
|------|-------------------------|-------------|--------------|
| 水熱合成 | 185°C-14 h | 185°C-24 h | 100°C-4 h |
| 焼成 | 500°C-70 h (昇・降温を含む) | 無 | 無 |

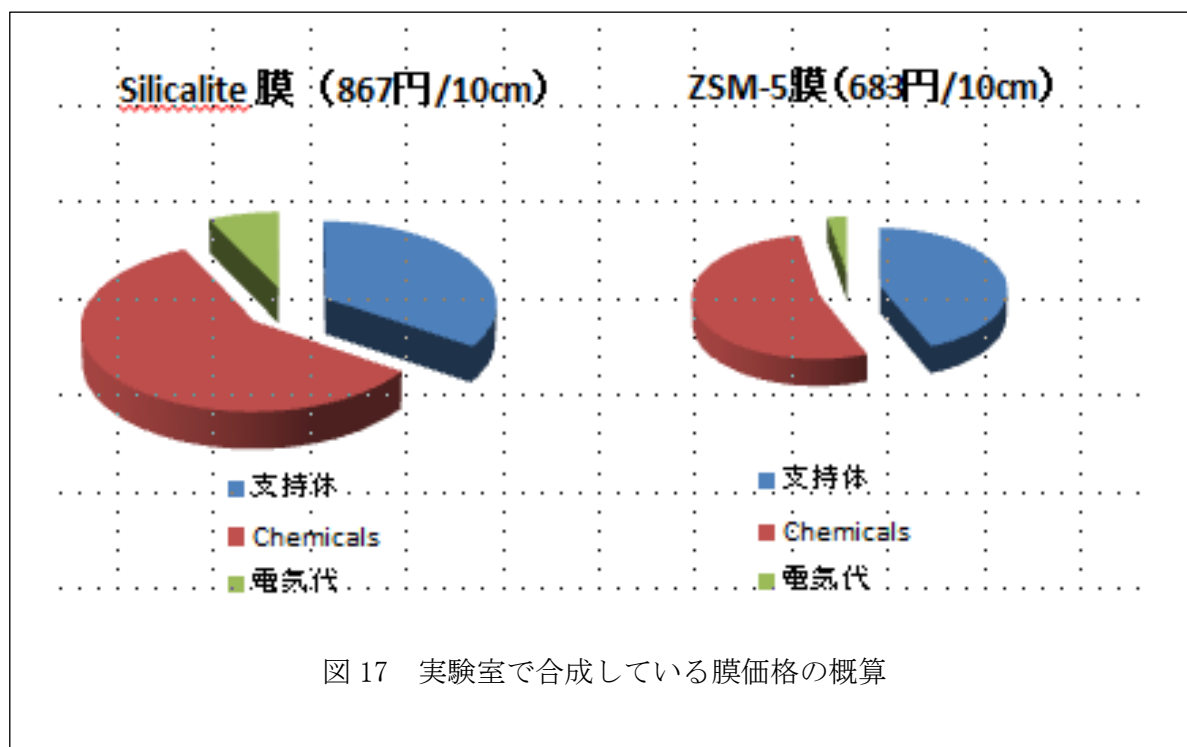
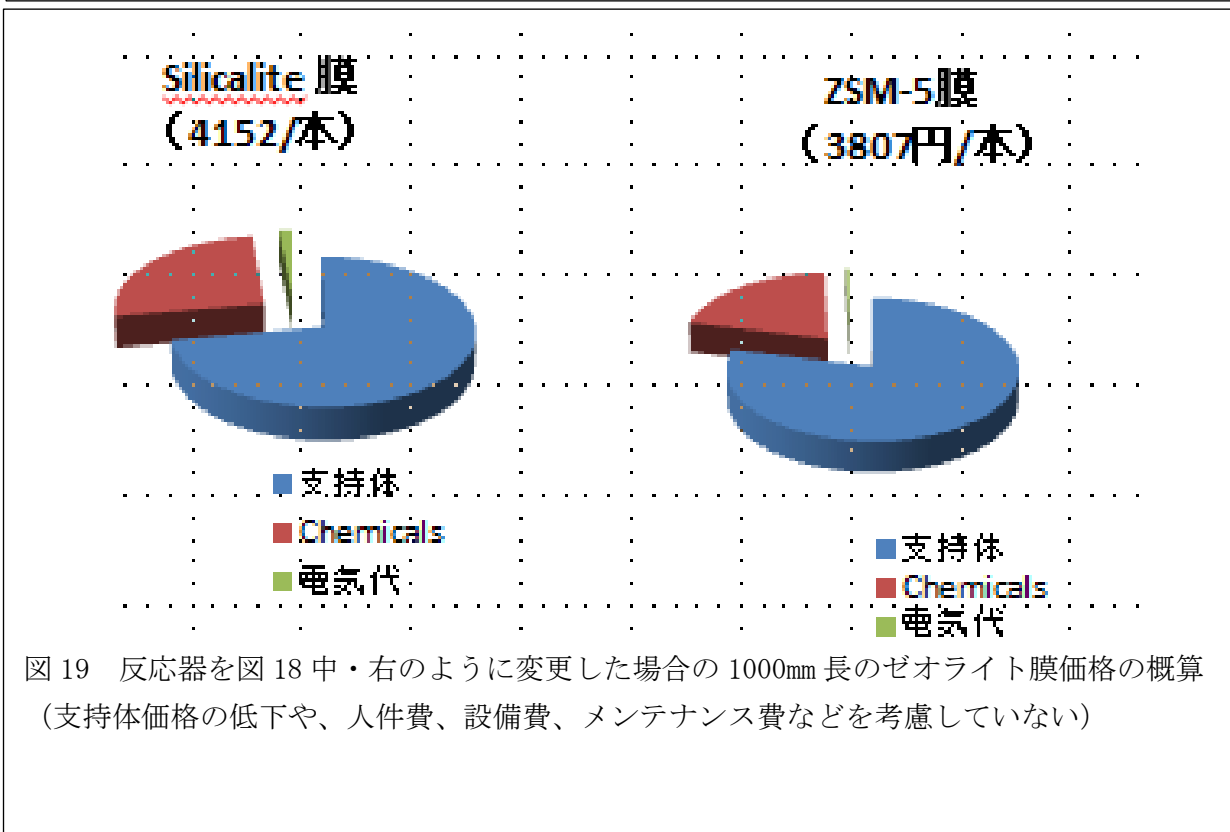
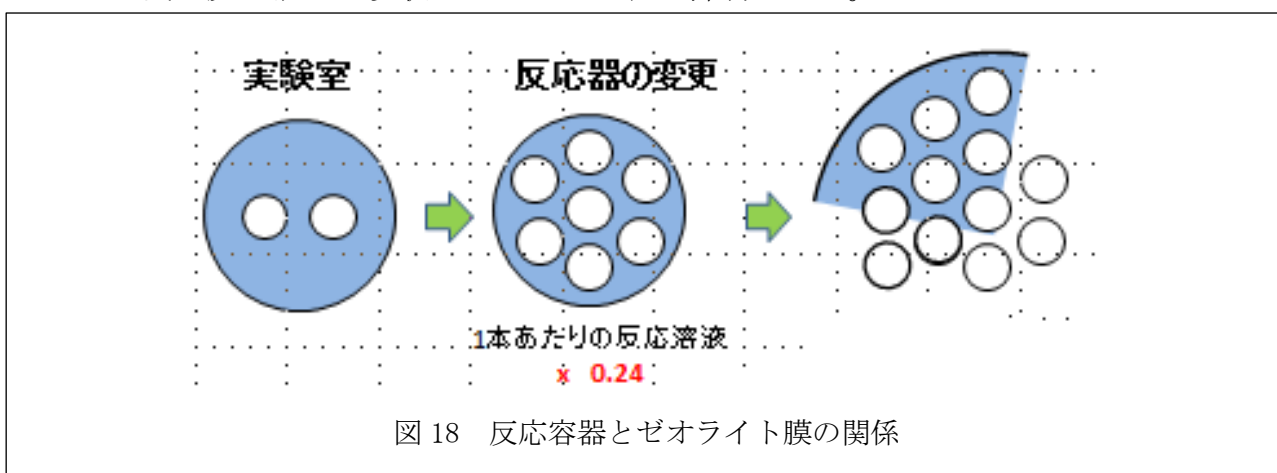


図 17 実験室で合成している膜価格の概算

構造規定剤を用い、焼成工程を必要とする MFI (silicalite) 膜と、構造規定剤を用いない MFI (ZSM-5) 膜を、現在の実験室での実価格で比較した結果を、図 17 に示す。消費電力には、昇温過程と、恒温過程の放熱を考慮した。また、電気代として 15.1 円/kWh を用いた。何れの膜も、単層支持体を用いて合成できるため、支持体価格が膜価格に占める割合は半分以下に抑えられている。構造規定剤を用いない ZSM-5 膜の方が安価に合成できるのは、高価な構造規定剤を用いない為と、焼成工程を省けるために電気代が少なくて済む為である。

さて、現在、実験室では図 18 に示すように反応容器あたりに 2 本のゼオライト膜を合成している。大量生産に当たっては、膜の長尺化に加えて、反応容器の設計が必要である。例えば、反応器当たりのゼオライト膜の本数を多くすることで、より効率的な合成が見込まれる。例えば、図 18 中央や右図のような反応容器あたりの膜密度を考えると、膜 1 本あたりに必要な反応液量は現状に比べて 24% に抑制できる。



必要な反応液量の低減と、大量購入による化学薬品の購入価格の低下を $\times 0.9$ として、膜の合成価格を見積もったものが、図 19 である。支持体の価格は、現状と変わらないとした。このような仮定で考えると、ゼオライト膜の価格は、構造規定剤の有無よりも、支持体価格の影響が大きくなることがわかる。構造規定剤を用いても、高機能なゼオライト膜が得られれば、十分検討の余地はあると考えられる。また、より安価な支持体の製造法の開発が望まれる。

3-3. まとめ

水素・MCH 分離を目的とした、無機系水素分離膜の開発を行った。無機系の膜として、孔径の小さい SOD 型ゼオライト膜と、中程度の孔径の MFI 型ゼオライト膜を選択し、各々で合成条件の開発・改良と得られた膜の評価を行った。SOD 型ゼオライト膜は緻密な膜を得ることが困難であったが、MFI 型ゼオライト膜では水素/SF₆透過係数比を保ちながら、従来よりも数倍～1桁高い水素透過性をえることに成功した。得られた MFI 型ゼオライト膜を用いて、98%H₂-2%TOL の基準ガス分離試験を行ったところ、H26 年度末の目標値（水素パーミアンス $1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ 、水素純度 99.9%）を超える水素透過性（ $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ ）と、水素純度 99.5% (200 °C) を得た。

3-4. 今後の課題

ゼオライト膜は脱水用途で実用化しており、モジュール化やスケールアップの基盤は整っている。加えて、含水条件や実使用条件下での耐久性の知見も蓄積されている。従って、今後ゼオライト膜を水素キャリア用途で実用化するためには、まず、膜性能のさらなる向上と、水素キャリア用途条件での耐久性の確認が課題となる。本研究期間で、最終目標値を超える水素透過性の膜が開発されたが、選択性の向上が望まれる。またその際、システム計算との連携による、膜の必要性能の概算に基づいた開発が効果的であると期待できる。膜の開発に関しては端緒がついているが、今後様々な条件での試験や評価が必要である。これらは、専属の研究員により加速的に開発が可能と期待できる。膜分離プロセスや膜反応器の適用によるコストメリットは、プロセス全体での比較が必要である。但し、膜コストに限れば、ゼオライト膜の価格に占める支持体価格が大きい為、支持体価格の低減効果は大きい。無機膜による分離技術は新しく、ガス分離での実用化例は無い。一方で、無機多孔質膜は日本が世界をリードしている分野であり、水素エネルギー関連技術として採用されれば、世界に先駆けた日本発の技術となり得る。この為には、膜開発などの基盤技術の開発に加えて、スケールアップや実証試験が早急の課題であろう。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 0件
準備中

<査読なし（総説等含む）> 0件

該当なし

(2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内 0 件、海外 0 件

<口頭発表> 国内 0 件、海外 1 件

I. Kumakiri, Y. Yamashita, K. Tanaka and H. Kita, "Influence of supports on the performance of MFI zeolite membranes", Aseanian Membrane Society (AMS 9), July 19-21, 2015, Taipei, Taiwan

<ポスター発表> 国内 0 件、海外 0 件

該当なし

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内 0 件、海外 0 件該当なし

該当なし

(3) プレス発表

該当なし

(4) マスメディア等取材による公表

該当なし

5. 特許出願実績

該当なし

6. 参考文献

1 H. Kita, K. Hirii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, K. Okamoto, *Journal of Materials Science Letters* **1995**, 14(3), 206-208

2 Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, K. Okamoto, *Separation and Purification Technology* **2001**, 25, 251-260

3 M. Zhu, I. Kumakiri, K. Tanaka, H. Kita, *Microporous and Mesoporous Material*, **2013**, 181, 47-53

4 S. Khajavi, J. Jansen, F. Kapteijn, *Catalysis Today* **2010**, 3-4, 132-139