

戦略的イノベーション創造プログラム
(SIP)
2019年度
研究開発成果等報告書

課題名：脱炭素社会実現のためのエネルギーシステム

研究開発項目：C- 膜分離・精製技術の開発

研究開発テーマ：オレフィン分離精製用ゼオライト膜の
性能実証と分離プロセスの構築

研究期間 : 2019年4月1日 ~ 2020年3月31日

研究 責任者	氏名	松方 正彦
	所属機関	早稲田大学
	部署	先進理工学研究科
	役職	教授

研究開発成果等の概要

2019年度、オレフィン精製用ゼオライト分離膜と透過分離特性の評価技術の開発と、分離膜の社会実装性の実証を目的として、現行の深冷分離プロセスでエネルギー消費量の大きいプロパン・プロピレン混合ガス分離を対象として、ゼオライト分離膜を開発研究を行った。開発 Ag イオン交換型ゼオライト分離膜が目的とするプロピレン透過流束 $7.2 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、選択性 30 が発揮されることを確認した。また、特に社会実装に重要な長期安定性については、目標値である 2000 時間を大幅に超える 7000 時間以上安定した透過選択性が発揮されることを確認した。加えて、水蒸気雰囲気下でも高い安定性を維持し、透過選択性が低下しないことを見出した。このように、当初目標を大幅に超える成果が得られた。ゼオライト膜内のプロピレン拡散の *ab initio* 分子動力学シミュレーションを実施し、様々な Ag カチオンの配置におけるプロピレンの拡散挙動を明らかにし、高性能な分離膜設計について重要な知見が得られた。成膜方法については、早稲田大学から日立造船を技術移転し、日立造船における工業規模での膜製造に目途をつけ、目標を達成した。同時に、高圧ガス膜分離設備を完成させ現状の分離膜エレメントのシール性能の耐圧性を評価できることを確認し、膜設備が順調に稼働することを見極めたことにより、今後社会実装に向けて開発を進めることの基盤を構築できた。

この技術の社会実装には、管状分離膜多孔質基材の機械的強度が実用に耐えることを示す必要があるが、引っ張り強度および弾性率を評価する手法を開発し、不活性および高水蒸気中における静疲労試験後の多孔質基材の残存強度分布の変化について評価することができた。オレフィン分離のように水蒸気が存在しない条件では高温においても機械強度が維持されることが分かった。

また、ゼオライト膜の生産時あるいは性能劣化後の膜の修復技術の開発も進め、シラン化合物を後処理剤として修復処理検討を行った。適切な処理条件下では、ゼオライト結晶空隙をこの処理によって埋め、透過性能を損ねることなく、選択性を向上させることが切ること明らかにした。ゼオライト分離膜の構造解析・劣化解析および解析手法の高度化も行い、Ag 員交換型ゼオライト膜の実際の観察を通じて、TEM 観察における課題 (Ag 化合物が析出する) を見出し、その原因について合理的な説明を与えることができた。ゼオライト内の Ag イオンの構造を明らかにすることに成功し、Ag イオンへの分子吸着メカニズム解明に対して重要な知見を得ることができたことは、この分野の最先端の計測技術の開発に成功したと言え、大きな成果である。