

低環境負荷合成法によるゼオライト膜の合成と膜再生法の開発

岐阜大学 高等研究院

近江 靖則

1. はじめに

二酸化炭素 (CO_2) をはじめとする温室効果ガスによって引き起こされる地球温暖化に対して、国際的な取り組みが行われている。しかし、近年の CO_2 排出量は依然として伸び続けている。2020 年では、新型コロナウイルス感染拡大によるあらゆる規制や経済停止に伴い、排出量が前年比で減少したが、この現象は一時的なものであった。現に、新型コロナウイルス蔓延開始翌年の 2021 年では、2018 年までとほぼ同じ量まで排出量が再び増加した 2) (Fig. 1.1)。この原因として、世界的な経済成長によるエネルギー需要の急速な増加に再生エネルギーなどの低炭素技術の拡大が追い付いていないことが挙げられる。このように様々な国際的な取り組みはされているものの、温室効果ガス排出量増加に未だ歯止めがかかっていないのが現状である。

このような状況下で、日本の国内産業部門別 CO_2 排出量において化学産業は、その約 15% を占めている。また、この中で水/有機化合物の蒸留に代表される分離工程が約 4 割を占めるため、分離工程における CO_2 排出量は国全体で見ると大きな CO_2 排出源であるといえる。

2. バイオエタノール

バイオアルコールは、サトウキビやトウモロコシ、木材などのバイオマス資源を発酵させ、濃縮してつくられるアルコールであり、カーボンニュートラルな資源であると言われている。その中でもバイオエタノールは、ガソリンの代替燃料として利用されてきたが、近年、エタノールをジェット燃料に改質する ATJ 技術 (Alcohol to Jet) により、持続可能な航空燃料 (SAF: Sustainable Aviation Fuel) の原料として有望視されている。しかし、発酵法で得られるバイオエタノールの濃度は、5~12wt% であり、製造の最終工程としてエタノールの分離濃縮する必要がある。ライフサイクルアセスメント (LCA) を考慮すると、温室効果ガス (Green House Gases (GHG)) の排出削減に必要であり、発酵法の改良や分離手法として利用されている大量のエネルギーを消費し、かつ GHG を多く排出する蒸留法の代替分離濃縮法の開発が重要である。

そのため、省エネルギーで圧力差による分離法である膜分離法が代替分離濃縮法として有望であり、特にエタノール選択性を有し、耐薬品性を有する疎水性ゼオライト膜、silicalite-1 膜エタノール分離への適用が試みられている (図 1)。

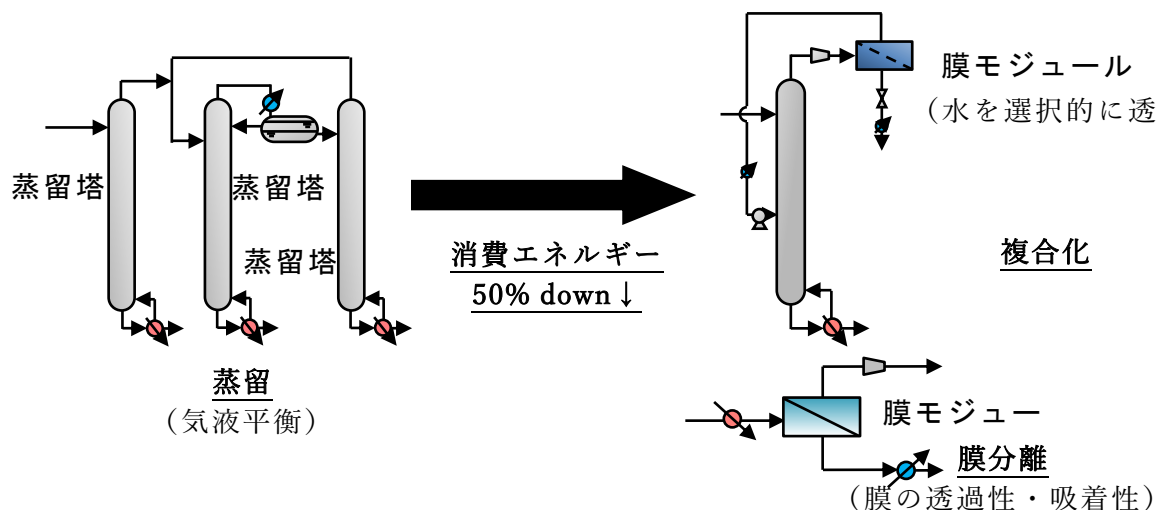


図1 分離精製プロセスの複合化および膜プロセス

3. ゼオライト膜

ゼオライト (zeolite) とは規則的なチャンネル (管状細孔) とキャビティ (空洞) を有する剛直な陰イオン性の骨格からなる結晶性アルミノケイ酸塩またはアルミノリン酸塩の総称である。それを膜化したものがゼオライト膜であり、通常ゼオライトのみで製膜すると機械的強度が乏しいため、一般的にはアルミナやシリカを材料とした多孔質支持体上に合成される。この多孔質支持体上でゼオライトを核発生、各成長させる方法 (in situ method) や、支持体上に目的とするゼオライト結晶を種結晶として塗布・担持し、水熱合成法によりこれらを膜として成長させる方法 (二次成長法) がある。二次成長法は、膜の結晶成長のみを選択的に進行させることから、in situ method と比較して低温および短時間で合成、膜の微細構造のより繊細な制御が可能である。また、二次成長により合成された膜の微細構造および分離性能は種結晶の物性に影響されることが報告されている。水熱合成法は確立された方法であるが、高価な有機構造基底材 (Organic Structure Directing Agent, SDA OSDA) やアルカリを含む大量の合成ゲルの使用及び廃棄処理が必要である。これは経済的負担および環境的負荷であるため、ゼオライト膜の実用化は容易ではない。また、より効率的にゼオライト膜を合成するために、ゼオライトの前駆体ゲルを支持体表面上に薄くコーティングし、これを気相中で結晶化させる Dry Gel Conversion (DGC) 法を用いた膜合成も行われている。

当研究室では、原料量と廃液量をよりさらに削減するために水性ゲルを用いない Gel-free SAC (水蒸気処、Steam-Assisted Conversion, SAC) 法という合成方法を開発した¹⁾。これは、silicalite-1 種結晶を塗布したシリカ支持体を TPAOH 水溶液に浸漬 (dip) して、乾燥させた後水蒸気処理を行うことで製膜する方法である。これには簡易で低コストである点や透過流束が高い膜を合成することができるという点で優れている (図 2)。しかし、Gel-free SAC 法による silicalite-1 膜合成における種結晶の粒子形態や種結晶の粒子径、種結晶の dip coating 条件が膜形態および分離性能に与える影響を報告している^{2,3)}が、支持体の影響については検討していない。

そこで本研究では、異なる製法で得られたシリカ支持体を用い、Gel-free SAC 法による silicalite-1 膜合成における支持体の影響を検討した。

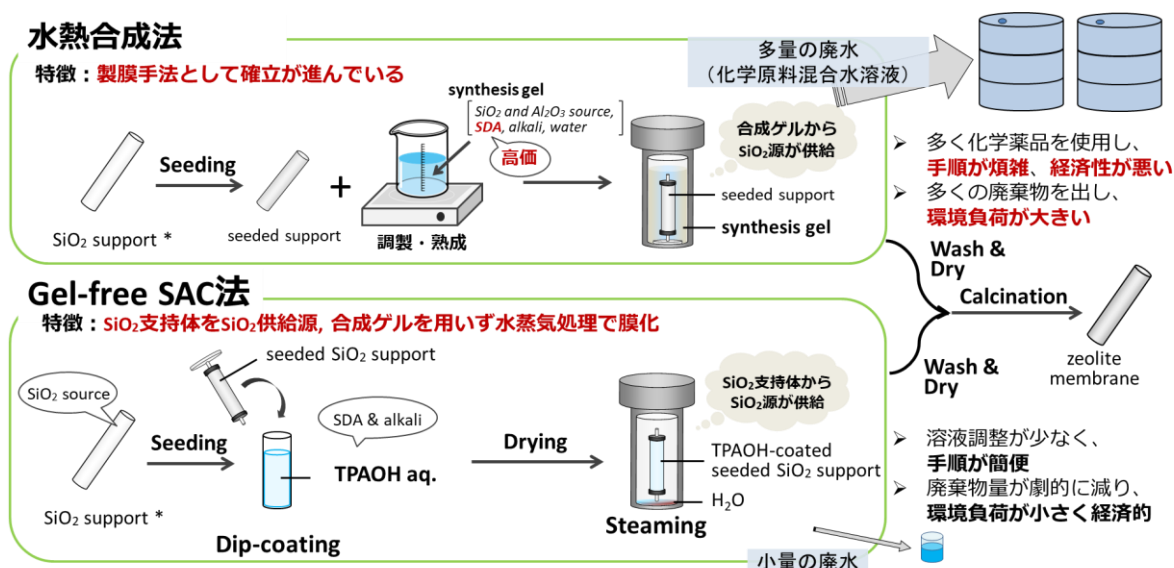


図2 水熱合成法と gel-free SAC 法

4. ゼオライトおよび支持体の種類が膜合成に及ぼす影響の解明

今まで企業から提供されていた支持体（図3 Support-a）が入手できなくなったことから、支持体の調製法を変更し、ゾルゲル法により支持体調製した（図3 Support-b）、支持体表面に観察されるシリカ粒子径は、ゾルゲル法の方で得られた方が大きかった。しかし、支持体の細孔径はあまり変わらなかった。そこで、ゾルゲル法で調製した支持体 support-b を用いて、silicalite-1 種結晶 Seed-a（粒子径 1.60 μm), b (1.09 μm), c (0.89 μm) を dip seeding 法によりシリカ支持体に塗布した後、Gel-free SAC 法により silicalite-1 膜を合成した。Support-b を用いた際の種結晶塗布量と膜重量、膜の分離性能を Table 1、XRD パターン、SEM 像、膜の分離係数と透過流速の関係および種結晶重量と膜重量の関係を、図4～7にそれぞれ示す。なお、比較のため、図6, 7には Support-a を用いて合成した膜の結果も併せて示す。

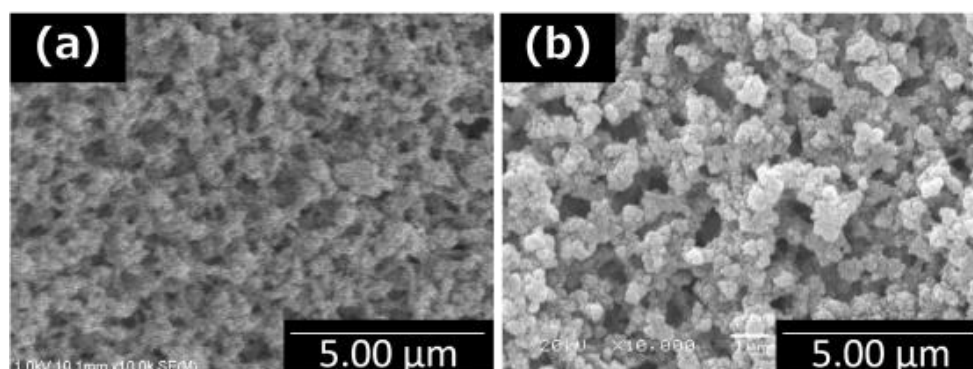


図3 支持体表面の SEM 像

合成した膜の XRD パターンは種結晶の種類に関わらず MFI 型ゼオライトに特徴的なピークを示したが、ピーク強度比は異なった(図 4)。XRD パターンの 7.9° に観察される(101)面に基づくピーク強度 $I(101)$ と b 軸配向を示す 8.8° の(020)面ピーク強度 $I(020)$ の比 $I(101) / I(020)$ を比較したところ、Seed-a と Seed-b, c とは異なり、Seed-a を用いて得られた膜はより b 軸配向した膜と予想される。SEM 像の観察から、いずれの場合も膜表面には隙間なく結晶が形成されていた(図 5)。また、表面の結晶サイズは、種結晶の結晶径が小さくなるにつれ、小さくなった。膜厚は、それぞれ、4.6、6.9、 $5.3 \mu\text{m}$ であった。また、Seed-c を用いた場合、膜は剥離し、Seed-a または b を用いた場合は剥離しなかった。これらのことから、種結晶の粒子径が小さいほど、種塗布時に支持体表面ばかりではなく、支持体細孔内に担持され、また SAC 処理時に種結晶がより溶解し、支持体とともに膜よりも結晶の形成が有利になったため、膜が剥離したものと考えられる。このことより、支持体の細孔径より種結晶の粒子径を大きくする必要がある。PV 試験実施の可否について、膜が剥離しなかったサンプルで減圧試験の結果 1.8 kPa まで減圧できたものののみ PV 試験を実施した。膜の分離性能は、Seed-a よりも Seed-b を用いた膜のほうが分離係数は高く、透過流速は低い値を示し、Seed-b を用いたほうが緻密な膜であることがわかった(図 6)。Seed-b を用いた膜で最も分離性能の高いものは分離係数が 14.17、透過流速が $1.69 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であった。このことから、支持体の細孔径は膜の分離性能に影響を与える要因のひとつであり、支持体の細孔径と種結晶の粒子径との比は支持体によって異なることがわかった (Support-a : 1.78, Support-b : 1.21)。なお、支持体の細孔径と種結晶の粒子径との比が Support-a と同様である支持体に Support-b と種結晶に Seed-a を用いた場合 (1.78)、分離性能が高くなかった。また種結晶の結晶径の違いにより種結晶塗布量の違いは見られず、種結晶塗布量と膜重量との相関関係は見られなかった(図 7)。

Table 1 種結晶塗布量と膜重量、分離性能

Sample number	Seed	W seed [g m^{-2}]	W mem. [g m^{-2}]	EtOH concentration [%]		Separation factor [-]	Flux [$\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]
				feed	permeate		
1	Seed-a	4.683	8.986	7.76	18.71	2.74	4.30
2		1.546	27.904	8.08	55.47	14.17	1.69
3		7.237	16.717	—	—	—	—
4	Seed-b	7.339	14.239	7.21	31.49	5.92	1.52
5 ¹⁾		7.140	13.101	—	—	—	—
6		6.760	12.712	8.03	51.54	12.18	1.13
7	Seed-c	1.314	26.499	—	—	—	—

1) 支持体の破損のため実施不可

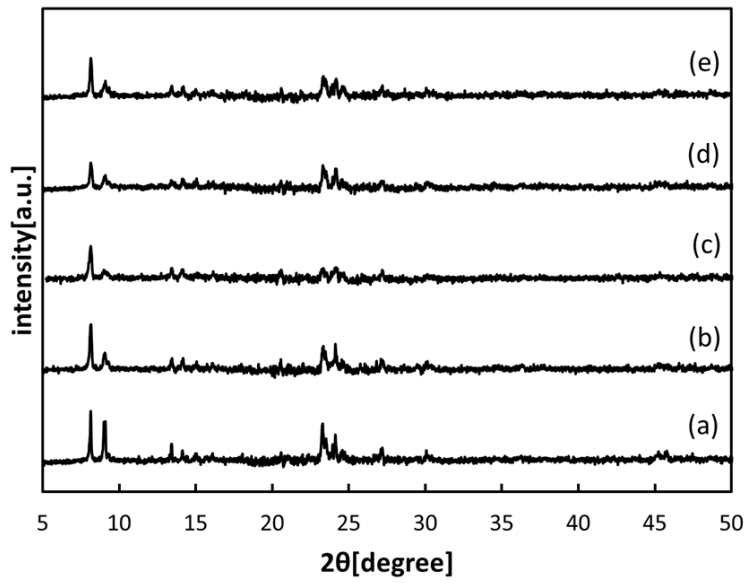


図4 得られた膜の XRD パターン (Sample No. (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 7)

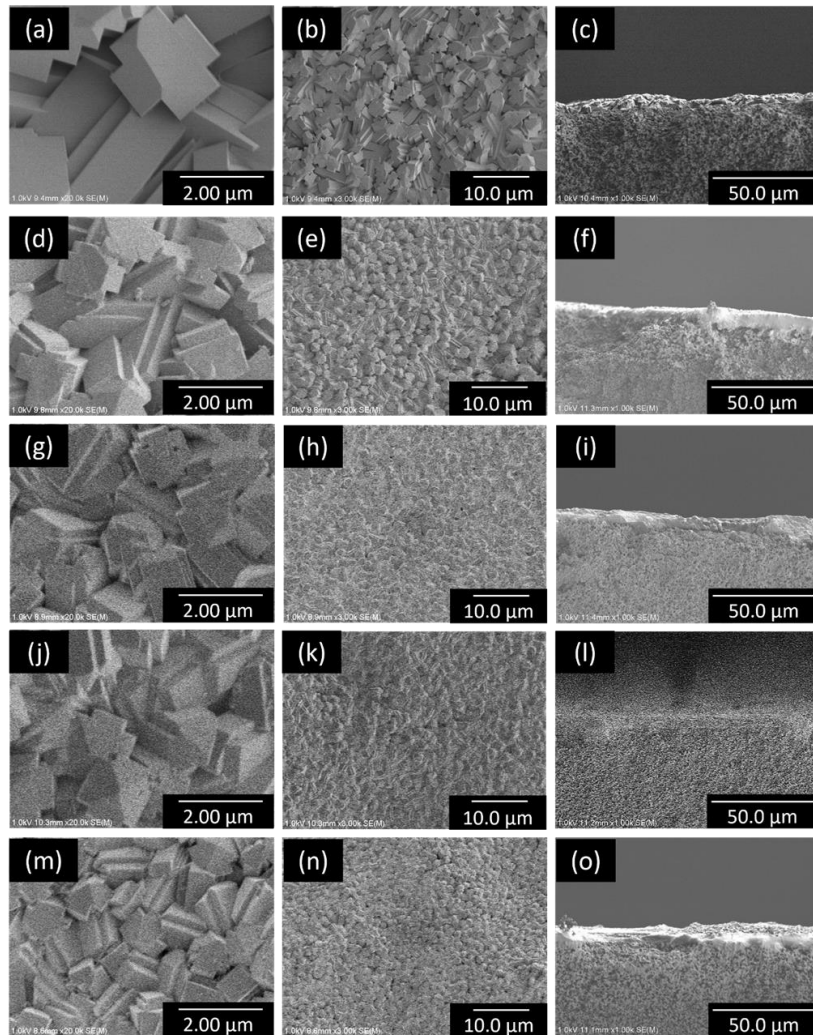


図5 得られた膜の SEM 像

Sample No. (a, b, c) 1, (d, e, f) 2, (g, h, i) 4, (j, k, l) 6, (m, n, o) 7

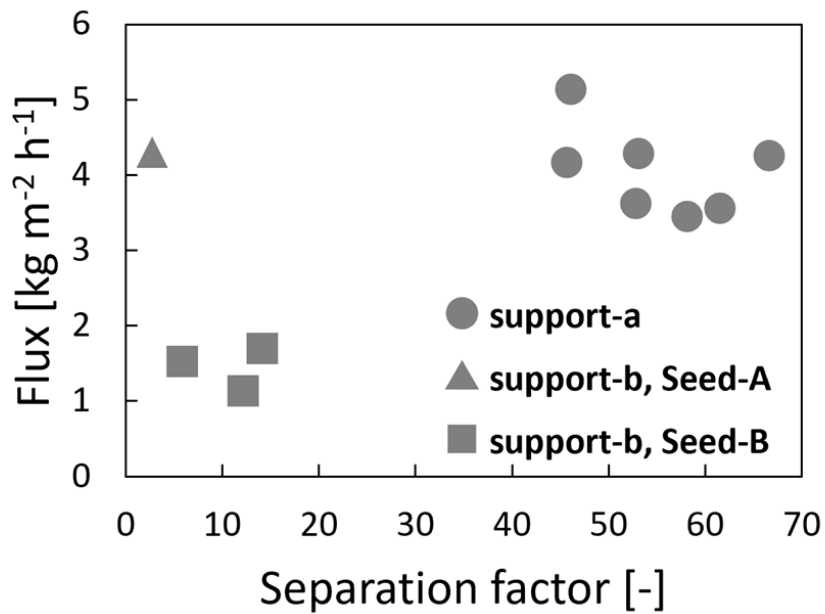


図 6 分離係数と透過流速の関係

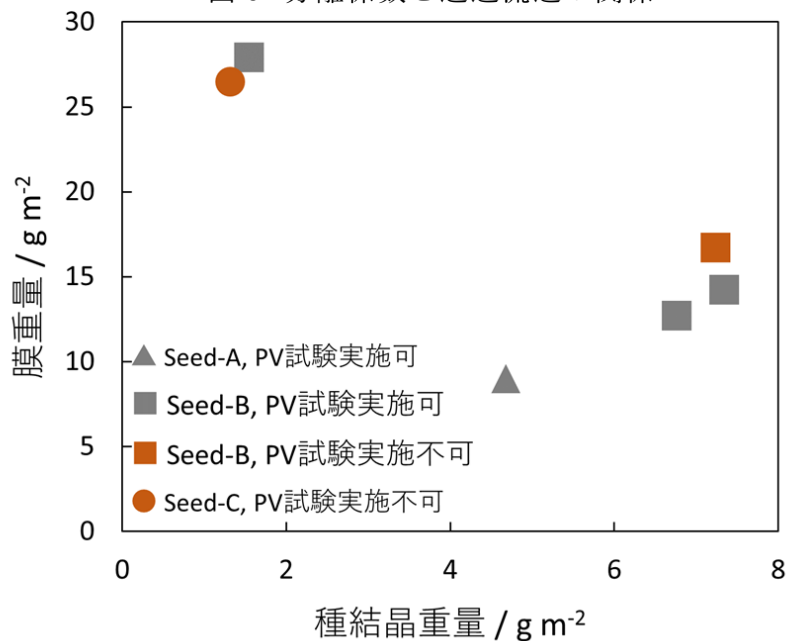


図 7 種結晶重量と膜重量の関係

以上の結果より、silicalite-1 膜の合成には成功したが、Support-b を用いた膜の分離性能は Support-a に比べて低い値を示した。また最適な種結晶の粒子径は支持体によって異なり、支持体の細孔径以外にも膜の形態や分離性能に影響を与える要因があると考えられる。

5. まとめ

本研究では、異なる製法で得られたシリカ支持体を用い、Gel-free SAC 法による silicalite-1 膜合成における支持体の影響を検討した。支持体の細孔径が、膜の分離性能に影響を与える要因のひとつであり、支持体の細孔径と種結晶の粒子径との比は支持体によ

って異なっていた (Support-a : 1.78, Support-b : 1.21)。また、膜合成に用いる種結晶の粒子径は、支持体の細孔径より大きくする必要があることがわかった。支持体の細孔径と種結晶の粒子径との関係については、今回用いた支持体とは異なる細孔径の支持体を用いて膜合成を行い今後さらなる検討が必要であり、細孔径以外にも膜形態や分離性能に影響を与える要因があると考えられる。なお、本研究で予定していたゼオライトの種類と支持体の組成の影響やゼオライト膜の再生への開発した方法の適応可能性の検討は、当該年度では着手できなかった。

謝辞

本研究を使用した支持体は、名古屋大学の長谷川丈二先生より提供されてものであり、ここに記して謝意を示します。また、本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) K. Ueno, H. Negishi, T. Okuno, T. Saito, H. Tawarayama, S. Ishikawa, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Sawada, Y. Oumi, A simple secondary growth method for the preparation of silicalite-1 membrane on a tubular silica support via gel-free steam-assisted conversion, J. Membr. Sci., 542 (2017) 150-158.
- 2) K. Ueno, H. Negishi, T. Okuno, H. Tawarayama, S. Ishikawa, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Oumi, Effects of Silica-Particle Coating on a Silica Support for the Fabrication of High-Performance Silicalite-1 Membranes by Gel-Free Steam-Assisted Conversion, Membr., 9 (2019) 46-56
- 3) K. Ueno, H. Negishi, T. Okuno, T. Saito, H. Tawarayama, S. Ishikawa, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Oumi, Effects of seed crystal type on the growth and microstructures of silicalite-1 membranes on tubular silica supports via gel-free steam-assisted conversion, Microporous Mesoporous Mater., 289 (2019) 109645.