

ゼオライト分離膜の合成技術と応用に関する研究

(早稲田大学) 松方 正彦
まつかた まさひこ

演者はこれまでゼオライトを研究対象として、合成、分離膜、触媒、およびメンブレンリアクターを対象として研究を行ってきた。なかでもゼオライトの薄膜化手法の開発に 1992 年ごろより取り組み、分離機能の研究に取り組んできた。ゼオライト分離の合成については、ドライゲルコンバージョン (DGC) 法による製膜法開発に始まり、その後種結晶を利用した水熱合成法による製膜法に関する研究を展開し、silicalite-1 膜、FAU (ゼオライト X および Y) 型膜、ZSM-5 膜、モルデナイト膜などの膜形成機構と膜構造の制御法を明らかにしてきた。

ゼオライト膜を利用した分離の原理は、一般に分子ふるい特性または吸着性の差に基づくが、演者らは分子ふるい特性を利用した炭化水素分離に加え、吸着性の違いを利用した分離について、イソプロピルアルコールの脱水精製、300°C 程度の高温における水・メタノール／水素系、室温付近における Ag イオン交換ゼオライトを用いた低級オレフィン精製などに有用なゼオライト膜を開発してきた。たとえば、Ag イオン交換を施した X 型および Beta 型ゼオライト膜が、エタン／エチレン、プロパン／プロピレンに対して、高い透過性とオレフィン選択性を兼ね備えていることを見出した。その分離の原理は膜に担持された Ag カチオンに強く配位吸着したオレフィンが細孔を閉塞し、吸着の弱いパラフィンのミクロ細孔内への侵入が阻害されるためである。ゼオライト膜によるガス分離は相変化を伴なわず、深冷分離など既往の分離法と比較して、分離プロセスを大きく省エネルギー化することができる。

さらに、ゼオライト膜と固体触媒を組み合わせてメンブレンリアクターを構築し、平衡制約の強い反応に対してその有効性を示してきた。液固系の反応としてエステル化やエステル交換を、気固系反応としてはメタノール合成や逆シフトを取り上げ、前者の液固系についてはモルデナイト型ゼオライト膜と Nafion 樹脂を組み合わせたメンブレンリアクターを、後者の気固系については ZSM-5 型ゼオライト膜と銅系触媒を組み合わせたメンブレンリアクターを構築して、通常の触媒反応器の平衡制約を超えて反応を促進することが可能である。

メンブレンリアクターについて実験的研究を進めるうえでは、触媒反応の速度と膜透過速度・選択性がマッチする系を構築する必要がある。演者らが耐酸性や耐熱性を示しつつ十分な透過速度と適切な選択性をもつゼオライト分離膜が得られたことから、これらの研究が可能となったもので、メンブレンリアクターの本格的な研究を始めるまでに、ゼオライト分離膜の研究を始めてから 15 年以上の期間を要した。メンブレンリアクターについては、平衡制約を上回る反応成績を得ることができるために、反応器と反応プロセスの簡略化と省エネルギー化を可能とする技術と期待できる。

近年では、Velosys に代表されるように、フィッシャートロプシュ合成に対して SAF などの燃料製造技術に対しても、マイクロリアクターを社会実装するベンチャーがいくつも現れている。Velosys はすでに東洋エンジニアリングと業務提携し、British Airways, South West Airline, 日本航空などへの SAF の供給の契約を結んでいる。従来のスケールアップによってメリットを出すという方法論が変化しつつある。むしろ、ナンバリングアップテクノロジーによって、需要に合わせたプラントを展開することにメリットを見出すことが多くなり、メンブレンリアクターも、まさにナンバリングアップに好適な技術であり、これから社会実装を見据えた研究開発が進められることを願う。

また、ゼオライトを水酸化ナトリウム水溶液で処理すると、ゼオライトの一部が溶解してメソ細孔が生じ、ゼオライト本来のミクロ細孔に加えてメソ細孔を有する階層構造となる。このゼオライトの階層構造化には、外表面積の向上とともに、ミクロ細孔内の拡散パスが短くなる効果があり、これにより触媒活性が向上することを明らかにした。ゼオライトの階層構造化による触媒機能の高度化は、大きな研究分野となり、Live Technology などこの方法を用いて社会実装に成功する企業も現れた。

ゼオライトは、CO₂ の分離回収、新規な燃料製造技術などカーボンニュートラル社会実現のための技術の選択肢の拡張に大きく貢献できる材料であり、さらに大きく研究分野が広がることを期待している。