

調査報告書

メンブレンリアクターの研究開発動向 および実用化の状況

早稲田大学先進理工学研究科
教授 松方正彦

2013 年 2 月

第1章 透過膜の研究動向

1. はじめに

有機高分子材料をとする分離膜の研究は、1960年代より行われ超純水製造膜、海水淡水化膜など、ナノろ過膜、ウルトラフィルトレーション膜、限外ろ過膜、イオン交換膜などとして次々に実用化されてきた。現在も、水環境ビジネスが世界的に注目される中で、開発・実用化が進められている。毎年年末に開催されるメンブレンテクノロジーフォーラム(能率協会、日本膜学会)では、開催期間4日間のうち、3日は水環境に対しての高分子膜の話題が提供されている。また、常温付近の水素分離に対しても、宇部興産の開発したポリイミド膜は優れた透過分離性能を示し、ガス分離膜としては唯一石油精製工場において実用化(プリズム・セパレーター)されてきた。表1には分離膜と競合技術である蒸留、吸着に対する優位性を比較した。分離膜は一般に省エネルギー性に優れていることが特徴である。また、ここには示していないが、吸着と比べて連続操作であることから、運転範囲が広く操作上のロバスト性が大きいことも有利な点として挙げられる。

一方、これら有機高分子材料は、耐有機溶剤性、耐酸性、耐圧性、耐熱性などに制約があるので、1980年代後半にはすでに有機溶剤の分離、高温高压条件下での分離の用途には、無機材料を膜素材とする無機膜の研究が行われるようになってきた。1980年代には、水素透過型メンブレンリアクター構築のため、500°C以上の耐熱温度をもつ金属Pd膜の研究が活発になった。また、金属Pdは水素のみを透過させるので、その他の分離の用途には、マイクロ多孔性の分離膜に対して関心が寄せられるようになった。アモルファスシリカ膜、ゼオライト膜、炭素膜などの登場である。ゼオライト膜については、アイデアは古く、欧米の石油メジャーを中心に1980年代にはすでに活発に研究が行われたようであるが、当時はおそらくゼオライトを製膜する支持体の性能が悪く、工業化に向かうには至らなかった。また、酸素分離あるいは酸素透過用の膜として、ペロブスカイト等酸素イオン導伝性セラミックスよりなるち密膜の研究も行われてきた。また、2000年代に入ってから、新しい規則性マイクロ多孔材料系であるMOF(Metal-organic framework)を素材とする分離膜の研究が活発に行われるようになった。

この間、水素ステーションにおける水素製造用にPd膜の研究開発が進められ、千住ステーションにおいて東京ガスによって実証試験が行われたほか、三井造船に1997年に溶剤の脱水用

に A 型ゼオライト膜が実用化され(実績は国内でも数十機にのぼる)、2000 年代に入ってからバイオエタノールの脱水精製用途に実用化が進められている。

無機分離膜は、有機高分子膜と比較して膜コストが高く、また有機高分子材料のようにコンパクトなモジュール構造とすることも難しいため、実用化に対して疑問符のつけられることが多かった。しかし、近年では、省エネルギー性の高い技術に対して注目が集まるとともに、有機高分子膜の使うことが難しい分離の用途に対して、無機分離膜に対する期待が高まってきたこと、有機高分子膜と競合する用途においても無機分離膜のほうが圧倒的に大きな透過流束と、高い選択性を発揮することがあり、無機分離膜に対する注目が集まりつつある。

一方、無機分離膜に関する調査としては、筆者が委員長となって下記の2件の NEDO 調査研究を受託し、取りまとめた。2007 年までの無機多孔性分離膜およびこれを用いたメンブレンリアクターに関する研究開発状況は、両者にはほぼまとめられているので、参照していただきたい。

平成 19 年度成果報告書 無機規則性ナノ多孔体薄膜を利用したプロセスの省エネ・高効率化に関する調査」

平成 20 年度成果報告書 革新的省エネルギー化学プロセスに関する先導調査

いずれも NEDO から公開されているが、報告書本体を付録として添付する。したがって、本報告は、その後の研究動向を中心に調査を行った結果を報告する。また、筆者の専門性およびメンブレンリアクターへの適用性の2つの観点から、調査報告は無機分離膜が中心となる。

2. 膜の分類

現在研究開発が進められている無機分離膜については、表2のようにまとめることができる。緻密な膜は、前述の Pd をはじめとした水素透過用金属膜、酸素イオンあるいは水素イオン導電性をもつペロブスカイトなど複合酸化物膜があげられる。いずれも、水素や酸素が膜表面で解離して、緻密な膜内を拡散(伝導)し、透過側の膜表面で再結合することによって透過するので、膜透過には高温が必要である。

一方、多種多様な分子を選択的に透過分離したいというニーズに対しては、マイクロ多孔性をもつ膜が必要となる。膜材料は、規則的な結晶構造にもとづく揃った細孔径をもつ膜として、ゼオ

ライト膜、MOF 膜が挙げられる。一方、非晶質あるいはそれに近い構造をもつ膜としては、シリカ膜、炭素膜がある。シリカ系の膜では、しばしば有機材料とのハイブリッド膜の研究がなされている。

表3には、筆者が把握している無機膜の研究開発、製造を行っているメーカーをリストにした。Pd 等の金属膜の開発は、国内では三菱重工が膜を製造し、メンブレンリアクターとしてのシステム開発は東京ガスが担って主として進めてきた。また、日本精線、田中貴金属も水素分離膜を供給している。また、日本特殊陶業は Ni サーメット上に Pd を製膜したものを供給している。

ゼオライト膜については、最も先行して実用化した三井造船の技術を継承したマシーナリー(A型ゼオライト、T型ゼオライト)、日立造船(A型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイト型ゼオライト)、三菱化学(モルデナイト型ゼオライト、SSZ-13型ゼオライト)、明電舎(A型ゼオライト)が、管状のセラミック支持体上に各種ゼオライトを製膜している。日本ガイシ(シリカライト)は大面積化を狙ってセラミック製モノリス支持体上への製膜に成功している。SEPINO は膜利用技術のコンサルティング業務を行っている。海外では、アルミナ中空糸上に A 型ゼオライトを製膜している HYFLUX、4孔のマルチチャンネルセラミック支持体上に A 型ゼオライトを製膜している INOCERMIC がある。HYFLUX の場合には、中空糸をモジュール化するためにシール材にエポキシ樹脂などを用いていることから高温、あるいは強い溶剤の分離への応用は難しいと思われる。また、聞き取り調査によれば INOCERMIC の膜モジュールは耐久性に問題があるとのことである。

シリカ膜は、工業化検討についてはオランダの PERVATECH 社が先行し、浸透気化分離による有機溶剤の濃縮などのベンチ試験を行っている。炭素膜に関しては、日本ガイシが、同様なモノリス支持体に炭素膜を製膜し、強酸の濃縮が可能であると報告しているほか、産総研は、高分子の炭化によって炭素中空糸を製膜している。

以上見てきたように、産業レベルにおける分離膜開発状況は、我が国が諸外国を圧倒していると言ってよい。これは多くの場合、分離活性層の薄膜化にあたって、表面平滑度が高く、かつシャープな細孔径分布をもつセラミックの支持体が必要となり、我が国のセラミック産業がそうした支持体を製造する高い技術を持っているからに他ならない。米国では、いわゆるビルのろ過膜としてセラミックが開発されてきたが、これらのろ過膜は無機分離膜を製造するには適さない。

表4には、我が国の支持体製造メーカーをリストアップした。このうち、日本ガイシと日立造船は、支持体は外に出さず、自社の膜製造に用いている。一方、その他のメーカーは、膜メーカーと

連携して分離膜の開発に協力しつつ、支持体の製造技術の開発を行っている。

3. 無機分離膜の開発状況

以下では、特に多孔性の無機分離膜の最近の研究動向調査の結果を報告する。Pd 膜による水素透過にはこれまで相当の技術的蓄積がある一方で、製造技術と用途開発は一段落したように思われること、また、ペロブスカイトなどによる酸素導伝性膜に関しては、分離膜としては現在世界的に研究開発が一段落しているように思われることから、ここでは調査対象から外した。ただし、酸素導伝性膜は SOFC 用途では研究が活発に展開し、大きな研究分野を構成していることを述べておきたい。

3.1 ゼオライト膜

無機膜技術のうち一部実用化され、また近い将来大きな応用展開が可能と考えられるのは、ゼオライト膜である。そこで、本調査ではゼオライト膜に主たる焦点を当てて報告する。ゼオライト膜が論文レベルで最初に提案されたのは 1992 年のことであった。Myatt らによる親水性の A 型ゼオライト膜[1]、産総研の佐野らによる疎水性のシリカライト膜[2]、モービルの Haag らによる分子ふるい用シリカライト膜[3]などがほぼ同時に発表された。後 2 者は支持体のない自立膜であった。1993 年にはシリカライトの単結晶膜を用いて C4 分離の可能性が示され[4]、1994 年には筆者らのグループによる ZSM-5 膜が報告されるとともに[5, 6]、佐野らのグループはエタノール／水系からのエタノールの浸透気化分離性能について報告し[7]、Shah らは芳香族分離に関しての報告を行った[8, 9]。様々な分離系については研究が幅広く行われ[10, 11]、エタノール／水系からの親水性の A 型ゼオライト膜による脱水[12]、酢酸／水の浸透気化分離[13]や有機混合物の分離[14]など、分離系については 90 年代前半までにおおよその可能性は提案されたと言ってよい。

図1には分離対象となる様々な分子の分子径とゼオライトの細孔径との関係を示す。このように、分離対象に応じて様々な細孔構造の分離膜を選択でき、かつその細孔径が結晶構造に基づくため均一であることが特徴である。また、ゼオライト骨格を構成する Si/Al 比が小さいほど (A 型ゼオライトの Si/Al=1 が最少) 強い親水性を発揮し、Al が少ないほど骨格を構成するシロキサン結

合(Si-O-Si)に由来する強い疎水性を発揮する。すなわち親疎水性が制御可能である。

図 2 には、ゼオライト膜を用いた(多孔質膜には共通)分離の原理を示す。分離の原理は2種類で、図 1 にも示した細孔の大きさと分子径の大小関係に基づく分子ふるい作用と、マイクロ細孔への分子の吸着性の差異である。ゼオライトの骨格構造および組成に基づき、ターゲットとするゼオライトの種類を適切に選択することになる。

先に述べたように、その後三井造船によって A 型ゼオライト膜がアセトン、イソプロピルアルコールなど有機溶剤の脱水に実用化された。A 型ゼオライトが選択される理由は、もともと骨格中のアルミニウム濃度が高く、強い親水性を発揮するためである。また、2000 年代に入ってから、三井造船と BNRI(現三菱化学)によって、宮古島におけるサトウキビからのバイオエタノール製造プロセスにおいて A 型ゼオライト膜モジュールが納入され、現在も稼働している。三井造船は、リトアニアなどの欧州においてもバイオエタノール脱水プロセス用 A 型ゼオライト膜を納入している。図 3 には三井造船の製造している分離膜モジュールを示す。環状の膜エレメントがバンドル状に束ねられて缶体に収められている。

北海道十勝では、ホクレンによって、テンサイ等道内農産物からのバイオエタノール製造プラントが運転されているが、ここでは、日立造船が製造した A 型ゼオライト膜が稼働している。こちらは世界で唯一の膜を用いたエタノールの連続製造プロセスと思われる。すでに4年が経過したが、順調に稼働しており 50kL/day の規模で生産量、透過分離性能の低下を見ることなく、ノーメンテナンスで膜分離プロセスが稼働している。膜の実効的な要求寿命は5年程度と考えられることから、このまま順調に稼働すれば工業的に膜寿命に関する不安は払拭されると期待される。その意味で、このプラントはゼオライト膜技術の将来にとって非常に重要な位置づけにある。図4には日立造船が十勝に納入している分離膜モジュールの写真を示す。蒸留塔から得られる90%のエタノールを燃料グレードの99%以上の濃度へと脱水する設備で、モジュールが4つ直列に配置されている。図5は収められている A 型膜エレメントで、日立造船の場合には、多孔質のアルミナ管に無孔質のアルミナ管が直接接続されており、モジュールにこれが数百本収められている。膜エレメントのサイズは日本の場合には各社とも 10-16 mm 程度で、長さは数百 mm から、1600mm である。図6には、A 型ゼオライトの性能を示す。エタノール 90-95%、温度 130°C での蒸気透過試験結果である。エタノール濃度 90%において、透過流束は 50 kg/m² h を超えており、一般的な有機高分子膜性能と比較して2桁上の透過性能を示している。また、選択性も 10000 程度と高い。

無機膜が石油精製・石油化学への導入された例はないが、石油化学分野へのゼオライト膜の初の導入を目指してイソプロピルアルコール (IPA) 製造プロセスにおける膜分離プロセスの研究開発が NEDO において行われている。

図 7 には、当該プロジェクトの開発スキームを示す。膜の部材、工業規模の膜エレメント製造手法、膜構造の評価手法、膜モジュールの設計手法、膜と缶体のシール手法、膜プロセスの設計手法、プロセス設計手法、エネルギーコスト、CAPEX,OPEX の試算など、実用化に当たってはこれらのマルチスケールの要素技術開発をコンカレントに進める必要があることを示している。

ENREF 1

表5、表6には、IPA 製造プロセスにおいて、蒸留塔と膜分離プロセスを組み合わせた場合のエネルギーコストの比較結果を示す。常圧ストリッパーと膜を組み合わせると投入エネルギーは現行プロセスの 0.35 にまで低減される。すなわち、65%の省エネルギーとなる。また、コプロセスング技術による熱再生を利用し、これと膜を組み合わせると所要エネルギーは 0.21 にまで減少する。原理的には 79%もの省エネルギーが可能となる。分離プロセスは、IPA 製造プロセスのおよそ 7 割のエネルギーを消費している (IPA と水が共沸となるため) とされ、分離プロセスの省エネルギーは極めてインパクトが大きいことが示された。H24-25 年度では、JX エネルギー川崎事業所の IPA 製造設備に実環境下試験装置を設置し、開発された膜の性能評価試験が実施されている。脱水用途の無機膜が工場現場において実証試験に供されるのは、この事業が世界初である。

このほかにも、ゼオライト分離膜の製造技術、用途開発、プロセス研究が非常に活発に進められている。天然ガスのアップグレーディング、バイオガスからのメタン回収への応用を目指した CH₄/CO₂ 分離にはオールシリカの小口径ゼオライトが開発され [15]、日本ガイシと EXXON/MOBIL によって透過試験性能の検討が行われた。透過性能の向上が課題である。また、この膜は CO₂ 分離回収用にも検討されている [16]。また、コロラド大学のグループによって開発された SAPO-34 (CHA, チャバサイト型) 膜は数十気圧の条件下における分離性能を発揮するようである。また、このほか CO₂ の分離回収用途としても、Li で塩基性を付与したシリカライト [17]、Y 型ゼオライト [18] などが検討されている。また、日立造船は、CO₂ 分離回収用の Y 型ゼオライト膜技術を新聞発表している。

キシレン異性体の分離は、p 体と m 体の沸点がほとんど同じ (表7 [19]) で、蒸留が適用できず、特に膜分離への期待が大きい分離対象である [19-22]。図 8 [19] にはシリカライト膜 (MFI) による

キシレン異性体の分離性能の例を示す。数十を超える選択性が発現している。ただし、しばしば報告されるのはこの図にもあるように、低分圧における結果であって、実用条件とは言えない。今後、実用条件下で十分に透過分離性能を発揮する膜の開発が期待される。

また、ゼオライト細孔径より大きい分子の脱水素反応に対して、ゼオライト膜が利用されるようになってきた。C₄ の脱水素[23]、シクロヘキサンの脱水素[24]などが検討されている。MFI 型 (ZSM-5) を用いた CO₂/H₂ 分離[25]なども報告例がある。C₄ 炭化水素である 1-butene と i-butene の分離に対しては最近も ZSM-5 型ゼオライト膜を用いて検討されている[26]。

ZSM-5 膜(オールシリカバージョンがシリカライト)の研究開発は活発である[26-31]。ZSM-5 膜は図 9(横軸は合成時間)に示すように直鎖の炭化水素は透過させるが、2,2-ジメチルブタンのようなかさ高い炭化水素は透過できないことから、炭化水素の分子ふるい膜として期待できる。また、ZSM-5 膜は、300°C 程度の高温において、水、メタノール、水素に対して、水、メタノールの共存下では水素の透過が著しく抑制されるという特異な分離性能を発揮する(図 10, 11)。メタノール合成は強く熱力学平衡によって転化率が抑制される反応であるが、この結果によれば合成ガスを反応系に残したまま、生成物のメタノールと水を引き抜くことができる、すなわちメンブレンリアクターに応用できる可能性が示唆されている。図 12 に示すように、ゼオライトのイオン交換サイトに固定されている Na カチオンが水、あるいはメタノールと強く相互作用するために、水素の透過のスペースがなく、その結果水素の透過が抑制されたと考えている。

有機溶剤の脱水分野でも活発に開発が進められており、CHA 型(チャバサイト、SAPO-34、SSZ-13)の膜は研究開発が活発である[32-36]。産総研の長谷川らは、CHA 型膜によるアジピン酸のエステル化などを行っている。こうした有機酸の分離用途としては酢酸の脱水に期待がかかる。モルデナイト(MOR)膜は酢酸の脱水に耐酸性と選択性を示す[37]。また、最近三菱化学では SSZ-13 型(チャバサイトのハイシリカバージョン)膜を発表しており、アルコール、酸の濃縮に高い性能を発揮すると報告している。北大の増田らは、ゼオライトナノ粒子の堆積により製膜する合成方法を展開している[38]。

図 13 にはモルデナイト膜と ZSM-5 膜を用いた場合の酢酸脱水能(いずれも筆者らの結果)を比較した。モルデナイトは酢酸の共存による脱水性能の低下が比較的小さい。モルデナイト膜の合成手法をブラッシュアップすることによって、酢酸の透過は検出限界以下にまで抑制できる。図 14 にモルデナイト膜の透過分離性の発現機構を提案した。モルデナイトは 12 員環に直行する小さな 8 員環を持っているが、膜がランダムに配向した多結晶体であるため、この 8 員環(酢酸

は入らない)による分子ふるい作用が選択性の発現の理由と考えている。なお、モルデナイト膜を用いて、水、メタノール、水素の蒸気分離を行った結果を図 15 に示す。モルデナイト膜の場合には、ZSM-5 とは異なって水のみが選択的に透過することがわかる。この場合、水素単成分で試験しても、水素の透過はほとんど見られないことから、選択性の発現機構は ZSM-5 とは異なると思われる。

また、有機高分子膜で実用化されてきた海水淡水化分野でも、ゼオライト膜の応用可能性が検討されている[39-41]。ゼオライトの親水性が強いので常温付近で大きな透過を得ることが難しく、透過能の向上、あるいは 70–80°C 程度の温度での淡水化プロセスの検討などが必要である。Cho らは A 型ゼオライト膜を用いた浸透気化法を利用した海水淡水化法を提案しており[40]、こうしたゼオライトの特徴を活かした新しいプロセスの構築にも興味を持たれる。

近年では、A 型のハイシリカバージョンである ITQ-29[42]、10 員環の MCM-22 など、新[19, 43-45]規なゼオライト膜開発も進んでおり、ますます研究分野として大きく展開することが期待される。総説[46]も多く発表されているので、参考にしていただきたい。

3.2 炭素膜

炭素膜は多様な原料から合成可能であり、表面の官能基修飾が可能と思われることから、今後の膜材料として期待ができる。産総研の Yoshimune らは、トリメチルシリル基を付けた sulfonated poly(phenylene oxide)中空糸を炭化して製造した炭素中空糸膜は小分子に対して優れた選択性を発揮する.[47-51]。これは、もともとの高分子構造に基いて、0.4-0.45nm の極めて均一な細孔径をもつ膜が合成できるためである。たとえば、図 16 に示すように、水素に対して高い選択性を発現することができる[47]。また、この膜は親水性が強く、プロピレン等の脱水に能力を発揮し、この親水性は腹に Na カチオンの付与などで強化することができる。4.4vol%の水蒸気を含む膜プロピレンガスから 0.5MPa の全圧で 97%の水分除去が可能と布告されている。ガス分離に利用する場合の課題は、細孔径が小さいことから、透過度の向上である。

また、リグニンなどの未利用バイオマス資源を利用して、これを原料として炭素膜も提案されている[52]。我が国でも山口大学の喜多らが最近学会報告を行っている。この種類の炭素膜の課題は、原料の不均一性によって生じる細孔径分布である。

新奇な炭素材料として注目を集めているカーボンナノチューブを高分子材料とコンポジット化

して分離膜として利用する研究も行われるようになった[53-64]。水素、メタンの分離[63]、海水淡水化や製薬企業の排水処理[56, 61]、DMFC への応用[64]等が検討されている。

3.3 シリカ膜

アモルファスシリカ膜の合成手法には、ゾルゲル法[65-68]、気相からシリカ源を供給し多孔質支持体上にシリカ膜を析出させる化学気相蒸着 (Chemical vapor deposition, CVD または Chemical vapor infiltration, CVI) 法[69-71]と、およびゾルゲル法による製膜後にさらに CVI を用いて大きな細孔を修飾するハイブリッド法[72] が提案されている。シリカ膜は膜を構成するアモルファスシリカのネットワークの隙間が透過分離経路となる。また、この構造から推測できるように原理的に幅広い細孔径分布をもつ。また、膜中に多くのダングリングボンド (Si-OH) をもつことから、シリカネットワークが加水分解を受けやすく、水中、あるいは水蒸気存在下では耐久性に問題が生じることがある。いっぽう、ゼオライトなどでは難しい、水素など小さな分子の選択的分離には高い選択性を発揮できることから、世界的に多くの研究者によって研究開発が進められている。先の述べたように、オランダの PERVOPTTECH 社では、シリカ膜による浸透気化分離モジュールとプロセスエンジニアリングを行っており、アルコール類の脱水のベンチスケールテストを行っている。一部の有機溶剤の脱水向けには 1000 時間を超える安定性試験を実施したとの報告も国際会議などで行っている。

ゾルゲル法によって製膜されたシリカ膜には丁度水素分子を選択的に透過させるような細孔が生成するので水素分離膜として多くの検討がなされてきた。近年注目されるのは、Co などの遷移金属類をシリカ膜に添加すると水素に対する透過選択性が向上する点である[73-82]。また Co を添加すると、耐水性、耐水蒸気性も向上する[76, 79, 82]。図 17[83]には Co や Ni が添加されたシリカ膜によって水素透過の活性化エネルギーが小さくなり、水素透過能が向上することが示されている。透過の促進機構は十分は明らかではないが、遷移金属に対する水素の吸着がこの様な促進効果をもたらしていると考えられている。さらに同じ論文で都留らはこの構造と性質を利用して、水蒸気改質用の触媒膜 (Catalytic membrane) を提案している。図 18 に彼らが提案した Bimodal の構造をもつ触媒膜を示す。また図 19 にはメタンの水蒸気改質に対してこの触媒膜を用いた反応結果を示す。触媒膜によって効果的にメタンが改質されていることがわかる。

シリカ膜の細孔構造制御を目指して、シリカ源に有機官能基が結合した原料を用いて、膜の合成が行われている。都留らは、架橋型アルコキシドである bis(triethoxysilyl)methane

(BTESM, Si-C-Si unit をもつ) や bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE, Si-C-C-Si unit をもつ) シリカ源を用いてシリカ膜を合成し、細孔径の拡張に成功している[84]。この膜は、図 20 に示すようにプロパン/プロピレンといった小分子のオレフィン/パラフィン分離に有効である。この分離系は、選択性が 12 程度あれば、工業的に意味が出てくる(省エネルギー量がコスト競争力として意味を持つ)と言われており、ここで示された性能はこの目標値を超えている。

この系はシリカネットワークの間に炭素鎖を挿入し、細孔を拡張することを狙ったものだが、これに対して中尾らはシリカ源に結合した有機官能基部分にかさ高いベンゼン環などを用いて、この部分を鋳型としてシリカ膜の細孔径を拡張する手法(CVD)を提案している[69, 71, 85, 86]。これによって高い水素透過能得ることに成功する一方で、かさ高い分子の透過は阻止できる。彼らはこの膜をメチルシクロヘキサンの脱水素に応用し[85]、有機ハイドレートの脱水素反応における平衡制約を回避できることを報告している。水素の輸送技術として注目されている。

シリカ膜は有機高分子とのハイブリッド膜(mix-matrix membrane)としての研究も盛んである[87-93]。CO₂/CH₄の分離[91]等への応用が指向されている。

また、規則性メソポーラスシリカを薄膜化しメソ孔内を有機アミン類など CO₂ 選択性を発揮する官能基で修飾する方法など、メソ孔を有するシリカ薄膜の分離膜としての応用研究も行われている[88, 89, 94-97]。

3. 4 MOF 膜

Metal-organic framework(MOF)等と呼ばれる一連のマイクロ多孔性金属錯体を薄膜化し、分離膜への応用を指向した研究も欧米で近年極めて活発に行われている[98-119]。CO₂ 分離、水素分離、パラフィン/オレフィン分離など、小分子に対する選択性の発揮が期待されている。また、構造が極めて多様であることから、多くの研究者の興味を引き付けている。一方で MOF は高コストな材料であり、実用的な膜材料となるためには、ここまでに述べてきた膜材料では実現できない用途を見出す必要があると思われる。また、金属-有機官能基結合は、極性が大きいことから水による攻撃を受けて加水分解してしまうため、水蒸気が存在すると分離機能を失ってしまうものが多い。耐水性の向上も重要なテーマである。

4. まとめ

主に多孔性の膜について近年の研究開発状況を述べてきた。無機多孔性分離膜の研究は

近年、合成技術、分離対象の多様性、実用化の進展など、活況を呈している。一方で、無機膜が産業足り得る実用化例はまだなく、無機膜産業と呼べるものはない。実用技術を出るだけ早く生み出し、この分野のさらなる発展のドライビングフォースを産み出すことが重要であり、それによって化学産業、エネルギー産業の革新的な省エネルギーが実現できるものと期待したい。

- [1] G.J. Myatt, P.M. Budd, C. Price, S.W. Carr, Synthesis of a Zeolite Naa Membrane, *Journal of Materials Chemistry*, 2 (1992) 1103-1104.
- [2] T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, D. Kitamoto, F. Mizukami, Separation of Ethanol Water Mixture by Silicalite Membrane, *Chemistry Letters*, (1992) 2413-2414.
- [3] J.G. Tsikoyiannis, W.O. Haag, Synthesis and Characterization of a Pure Zeolitic Membrane, *Zeolites*, 12 (1992) 126-130.
- [4] D.B. Shah, S. Chokchalacha, D.T. Hayhurst, Measurements of Transport Rates of C-4 Hydrocarbons across a Single-Crystal Silicalite Membrane, *J Chem Soc Faraday T*, 89 (1993) 3161-3167.
- [5] M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama, Zeolitic Membrane Synthesized on a Porous Alumina Support, *J Chem Soc Chem Comm*, (1994) 339-340.
- [6] M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama, Preparation of a Thin Zeolitic Membrane, *Stud Surf Sci Catal*, 84 (1994) 1183-1190.
- [7] T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Haraya, Separation of Ethanol-Water Mixture by Silicalite Membrane on Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 95 (1994) 221-228.
- [8] D.B. Shah, H.Y. Liou, Time-Lag Measurements for Diffusion of Aromatics through a Silicalite Membrane, *Zeolites*, 14 (1994) 541-548.
- [9] D.B. Shah, H.Y. Liou, Diffusion of Aromatics through a Silicalite Membrane, *Stud Surf Sci Catal*, 84 (1994) 1347-1354.
- [10] F. Kapteijn, W.J.W. Bakker, J. Vandegraaf, G. Zheng, J. Poppe, J.A. Moulijn, Permeation and Separation Behavior of a Silicalite-1 Membrane, *Catal Today*, 25 (1995) 213-218.
- [11] F. Kapteijn, W.J.W. Bakker, G.H. Zheng, J. Poppe, J.A. Moulijn, Permeation and Separation of Light-Hydrocarbons through a Silicalite-1 Membrane - Application of the Generalized

Maxwell-Stefan Equations, *Chem Eng J Bioch Eng*, 57 (1995) 145-153.

[12] H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, K.I. Okamoto, Synthesis of a Zeolite Naa Membrane for Pervaporation of Water-Organic Liquid-Mixtures, *J Mater Sci Lett*, 14 (1995) 206-208.

[13] T. Sano, S. Ejiri, M. Hasegawa, Y. Kawakami, N. Enomoto, Y. Tamai, H. Yanagishita, Silicalite Membrane for Separation of Acetic-Acid Water Mixture, *Chemistry Letters*, (1995) 153-154.

[14] T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, H. Yanagishita, Separation of Methanol/Methyl-Tert-Butyl Ether Mixture by Pervaporation Using Silicalite Membrane, *Journal of Membrane Science*, 107 (1995) 193-196.

[15] S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, K. Nakayama, K. Yajima, S. Yoshida, Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO₂/CH₄ gaseous mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 6989-6997.

[16] J. van den Bergh, M. Mittelmeijer-Hazeleger, F. Kapteijn, Modeling Permeation of CO₂/CH₄, N₂/CH₄, and CO₂/Air Mixtures across a DD3R Zeolite Membrane, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 9379-9389.

[17] J.J. Lara-Medina, M. Torres-Rodriguez, M. Gutierrez-Arzaluz, V. Mugica-Alvarez, Separation of CO₂ and N₂ with a lithium-modified silicalite-1 zeolite membrane, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10 (2012) 494-500.

[18] O.G. Nik, X.Y. Chen, S. Kaliaguine, Amine-functionalized zeolite FAU/EMT-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Membrane Science*, 379 (2011) 468-478.

[19] M.O. Daramola, A.J. Burger, M. Pera-Titus, A. Giroir-Fendler, S. Miachon, J.A. Dalmon, L. Lorenzen, Separation and isomerization of xylenes using zeolite membranes: a short overview, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5 (2010) 815-837.

[20] Y.Y. Fong, A.Z. Abdullah, A.L. Ahmad, S. Bhatia, Development of functionalized zeolite membrane and its potential role as reactor combined separator for para-xylene production from xylene isomers, *Chemical Engineering Journal*, 139 (2008) 172-193.

[21] J. O'Brien-Abraham, M. Kanezashi, Y.S. Lin, Effects of adsorption-induced microstructural changes on separation of xylene isomers through MFI-type zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 320 (2008) 505-513.

[22] C. Zhang, Z. Hong, J.X. Chen, X.H. Gu, W.Q. Jin, N.P. Xu, Catalytic MFI zeolite membranes

supported on alpha-Al₂O₃ substrates for m-xylene isomerization, *Journal of Membrane Science*, 389 (2012) 451-458.

[23] J. van den Bergh, C. Gucuyener, J. Gascon, F. Kapteijn, Isobutane dehydrogenation in a DD3R zeolite membrane reactor, *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 368-377.

[24] S. Kumar, T. Gaba, S. Kumar, Simulation of Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexane in Zeolite Membrane Reactor, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7 (2009).

[25] W.H. Yuan, D.L. Wang, L. Li, MFI-type zeolite membrane on hollow fiber substrate for hydrogen separation, *Chinese Science Bulletin*, 56 (2011) 2416-2418.

[26] H. Richter, H. Voss, I. Voigt, A. Diefenbacher, G. Schuch, F. Steinbach, J. Caro, High-flux ZSM-5 membranes with an additional non-zeolite pore system by alcohol addition to the synthesis batch and their evaluation in the 1-butene/i-butene separation, *Separation and Purification Technology*, 72 (2010) 388-394.

[27] E. Dincer, H. Kalipcilar, A. Culfaz, Synthesis of ZSM-5-type zeolite membranes on, porous disks loaded with different amounts of seed, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 4743-4749.

[28] M. Luo, Z. Wang, Y. Wang, J. Liang, J.Z. Fang, Oriented ZSM-5 Zeolite Membranes on Biomorphic SiSiC Ceramics for Microreactors, *Journal of Inorganic Materials*, 24 (2009) 330-334.

[29] W.G. Sun, X.W. Wang, J.H. Yang, J.M. Lu, H.L. Han, Y. Zhang, J.Q. Wang, Pervaporation separation of acetic acid-water mixtures through Sn-substituted ZSM-5 zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 335 (2009) 83-88.

[30] Y.Y. Gao, M. Chen, T. Zhang, X.M. Zheng, A novel method for the growth of ZSM-5 zeolite membrane on the surface of stainless steel, *Materials Letters*, 65 (2011) 2789-2792.

[31] H. Teng, J. Wang, D.M. Chen, P. Liu, X.C. Wang, Silicalite-1 membrane on millimeter-sized HZSM-5 zeolite extrudates: Controllable synthesis and catalytic behavior in toluene disproportionation, *Journal of Membrane Science*, 381 (2011) 197-203.

[32] Y. Hasegawa, C. Abe, M. Nishioka, K. Sato, T. Nagase, T. Hanaoka, Formation of high flux CHA-type zeolite membranes and their application to the dehydration of alcohol solutions, *Journal of Membrane Science*, 364 (2010) 318-324.

[33] Y. Hasegawa, C. Abe, M. Nishioka, K. Sato, T. Nagase, T. Hanaoka, Influence of synthesis gel

composition on morphology, composition, and dehydration performance of CHA-type zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 363 (2010) 256-264.

[34] Y. Hasegawa, C. Abe, F. Mizukami, Y. Kowata, T. Hanaoka, Application of a CHA-type zeolite membrane to the esterification of adipic acid with isopropyl alcohol using sulfuric acid catalyst, *Journal of Membrane Science*, 415 (2012) 368-374.

[35] K. Sato, K. Sugimoto, N. Shimotsuna, T. Kikuchi, T. Kyotani, T. Kurata, Development of practically available up-scaled high-silica CHA-type zeolite membranes for industrial purpose in dehydration of N-methyl pyrrolidone solution, *Journal of Membrane Science*, 409 (2012) 82-95.

[36] N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, Acid stability evaluation of CHA-type zeolites synthesized by interzeolite conversion of FAU-type zeolite and their membrane application for dehydration of acetic acid aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 158 (2012) 141-147.

[37] O. de la Iglesia, R. Mallada, M. Menendez, J. Coronas, Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid, *Chemical Engineering Journal*, 131 (2007) 35-39.

[38] T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, Synthesis of Nano-crystalline Zeolites and Applications to Zeolite Membranes, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 55 (2012) 149-159.

[39] B. Zhu, L.D. Zou, C.M. Doherty, A.J. Hill, Y.S. Lin, X.R. Hu, H.T. Wang, M. Duke, Investigation of the effects of ion and water interaction on structure and chemistry of silicalite MFI type zeolite for its potential use as a seawater desalination membrane, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 4675-4683.

[40] C.H. Cho, K.Y. Oh, S.K. Kim, J.G. Yeo, P. Sharma, Pervaporative seawater desalination using NaA zeolite membrane: Mechanisms of high water flux and high salt rejection, *Journal of Membrane Science*, 371 (2011) 226-238.

[41] M. Drobek, C. Yacou, J. Motuzas, A. Julbe, L.P. Ding, J.C.D. da Costa, Long term pervaporation desalination of tubular MFI zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 415 (2012) 816-823.

[42] I. Tiscornia, S. Valencia, A. Corma, C. Tellez, J. Coronas, J. Santamaria, Preparation of ITQ-29 (Al-free zeolite a) membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008) 303-309.

[43] Y.S. Li, W.S. Yang, Microwave synthesis of zeolite membranes: A review, *Journal of Membrane*

Science, 316 (2008) 3-17.

[44] D.A. Fedosov, A.V. Smirnov, E.E. Knyazeva, Ivanova, II, Zeolite Membranes: Synthesis, Properties, and Application, *Petroleum Chemistry*, 51 (2011) 657-667.

[45] M. Tsapatsis, Toward High-Throughput Zeolite Membranes, *Science*, 334 (2011) 767-768.

[46] J. Caro, M. Noack, Zeolite membranes - Recent developments and progress, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (2008) 215-233.

[47] M. Yoshimune, I. Fujiwara, K. Haraya, Carbon molecular sieve membranes derived from trimethylsilyl substituted poly(phenylene oxide) for gas separation, *Carbon*, 45 (2007) 553-560.

[48] M. Yoshimune, K. Haraya, Flexible carbon hollow fiber membranes derived from sulfonated poly(phenylene oxide), *Separation and Purification Technology*, 75 (2010) 193-197.

[49] M. Yoshimune, K. Haraya, Olefin Gas Dehydration Using Carbon Hollow Fiber Membranes Derived from Sulfonated Poly(phenyl oxide), *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 54 (2011) 119-123.

[50] M. Yoshimune, K. Mizoguchi, K. Haraya, Alcohol dehydration by pervaporation using a carbon hollow fiber membrane derived from sulfonated poly(phenylene oxide), *Journal of Membrane Science*, 425 (2013) 149-155.

[51] M. Yoshimune, T. Yamamoto, M. Nakaiwa, K. Haraya, Preparation of highly mesoporous carbon membranes via a sol-gel process using resorcinol and formaldehyde, *Carbon*, 46 (2008) 1031-1036.

[52] Q. Shen, Lignin-based carbon membrane and its nano-pore size control., *Abstr Pap Am Chem S*, 228 (2004) U827-U827.

[53] C.F. de Lannoy, D. Jassby, D.D. Davis, M.R. Wiesner, A highly electrically conductive polymer-multiwalled carbon nanotube nanocomposite membrane, *Journal of Membrane Science*, 415 (2012) 718-724.

[54] L. Dumeé, V. Germain, K. Sears, J. Schutz, N. Finn, M. Duke, S. Cerneaux, D. Cornu, S. Gray, Enhanced durability and hydrophobicity of carbon nanotube bucky paper membranes in membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 376 (2011) 241-246.

[55] L. Dumeé, K. Sears, J. Schutz, N. Finn, M. Duke, S. Gray, Carbon nanotube based composite membranes for water desalination by membrane distillation, *Desalin Water Treat*, 17 (2010) 72-79.

- [56] K. Gethard, O. Sae-Khow, S. Mitra, Carbon nanotube enhanced membrane distillation for simultaneous generation of pure water and concentrating pharmaceutical waste, *Separation and Purification Technology*, 90 (2012) 239-245.
- [57] P.S. Goh, B.C. Ng, A.F. Ismail, M. Aziz, S.M. Sanip, Surfactant dispersed multi-walled carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite membrane, *Solid State Sci*, 12 (2010) 2155-2162.
- [58] J.K. Holt, A. Noy, T. Huser, D. Eaglesham, O. Bakajin, Fabrication of a carbon nanotube-embedded silicon nitride membrane for studies of nanometer-scale mass transport, *Nano Lett*, 4 (2004) 2245-2250.
- [59] K. Hylton, Y.H. Chen, S. Mitra, Carbon nanotube mediated microscale membrane extraction, *J Chromatogr A*, 1211 (2008) 43-48.
- [60] A.F. Ismail, P.S. Goh, S.M. Sanip, M. Aziz, Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane, *Separation and Purification Technology*, 70 (2009) 12-26.
- [61] H.A. Shawky, S.R. Chae, S.H. Lin, M.R. Wiesner, Synthesis and characterization of a carbon nanotube/polymer nanocomposite membrane for water treatment, *Desalination*, 272 (2011) 46-50.
- [62] V. Vatanpour, S.S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini, B. Astinchap, Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite, *Journal of Membrane Science*, 375 (2011) 284-294.
- [63] T.H. Weng, H.H. Tseng, M.Y. Wey, Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/PBNPI nanocomposite membrane for H₂/CH₄ separation, *Int J Hydrogen Energ*, 34 (2009) 8707-8715.
- [64] S. Yun, Y. Heo, H. Im, J. Kim, Sulfonated multiwalled carbon nanotube/sulfonated poly(ether sulfone) composite membrane with low methanol permeability for direct methanol fuel cells, *J Appl Polym Sci*, 126 (2012) E513-E521.
- [65] M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru, Design of Silica Networks for Development of Highly Permeable Hydrogen Separation Membranes with Hydrothermal Stability, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 414-+.
- [66] H.R. Lee, T. Shibata, M. Kanezashi, T. Mizumo, J. Ohshita, T. Tsuru, Pore-size-controlled silica membranes with disiloxane alkoxides for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 383 (2011)

152-158.

[67] M. Kanezashi, M. Kawano, T. Yoshioka, T. Tsuru, Organic-Inorganic Hybrid Silica Membranes with Controlled Silica Network Size for Propylene/Propane Separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 944-953.

[68] J.H. Wang, G.H. Gong, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, Pore-size Tuning of Highly Selective Organic-Inorganic Hybrid Silica Membranes by Solid-phase Post-treatment at Low Temperature, *Chemistry Letters*, 41 (2012) 1663-1665.

[69] K. Akamatsu, M. Nakane, T. Sugawara, S. Nakao, Performance Under Thermal and Hydrothermal Condition of Amorphous Silica Membrane Prepared by Chemical Vapor Deposition, *Aiche Journal*, 55 (2009) 2197-2200.

[70] Y.F. Gu, B. Vaezian, S.J. Khatib, S.T. Oyama, Z.X. Wang, L. Achenie, Hybrid H₂-Selective Silica Membranes Prepared by Chemical Vapor Deposition, *Separation Science and Technology*, 47 (2012) 1698-1708.

[71] M. Seshimo, T. Saito, K. Akamatsu, A. Segawa, S. Nakao, Influence of toluene vapor on the H₂-selective performance of dimethoxydiphenylsilane-derived silica membranes prepared by the chemical vapor deposition method, *Journal of Membrane Science*, 415 (2012) 51-56.

[72] D. Koutsonikolas, S. Kaldis, G.P. Sakellaropoulos, A low-temperature CVI method for pore modification of sol-gel silica membranes, *Journal of Membrane Science*, 342 (2009) 131-137.

[73] S. Battersby, S. Smart, B. Ladewig, S.M. Liu, M.C. Duke, V. Rudolph, J.C.D. da Costa, Hydrothermal stability of cobalt silica membranes in a water gas shift membrane reactor, *Separation and Purification Technology*, 66 (2009) 299-305.

[74] S. Battersby, T. Tasaki, S. Smart, B. Ladewig, S.M. Liu, M.C. Duke, V. Rudolph, J.C.D. da Costa, Performance of cobalt silica membranes in gas mixture separation, *Journal of Membrane Science*, 329 (2009) 91-98.

[75] D. Uhlmann, S.M. Liu, B.P. Ladewig, J.C.D. da Costa, Cobalt-doped silica membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 316-321.

[76] D. Uhlmann, S. Smart, J.C.D. da Costa, High temperature steam investigation of cobalt oxide silica membranes for gas separation, *Separation and Purification Technology*, 76 (2010) 171-178.

[77] M. Karve, J.V. Gholave, Solid-Phase Extraction and Atomic Absorption Spectrometric

Determination of Cobalt Using an Octadecyl Bonded Silica Membrane Disk Modified with Cyanex 272, *J Aoac Int*, 94 (2011) 627-633.

[78] D. Uhlmann, S. Smart, J.C.D. da Costa, H₂S stability and separation performance of cobalt oxide silica membranes, *Journal of Membrane Science*, 380 (2011) 48-54.

[79] J.H. Wang, T. Tsuru, Cobalt-doped silica membranes for pervaporation dehydration of ethanol/water solutions, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011) 13-19.

[80] C.X.C. Lin, L.P. Ding, S. Smart, J.C.D. da Costa, Cobalt oxide silica membranes for desalination, *Journal of Colloid and Interface Science*, 368 (2012) 70-76.

[81] S. Smart, J.F. Vente, J.C.D. da Costa, High temperature H₂/CO₂ separation using cobalt oxide silica membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 12700-12707.

[82] C. Yacou, S. Smart, J.C.D. da Costa, Long term performance cobalt oxide silica membrane module for high temperature H₂ separation, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 5820-5832.

[83] T. Tsuru, Development of Metal-doped Silica Membranes for Increased Hydrothermal Stability and Their Applications to Membrane Reactors for Steam Reforming of Methane, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 54 (2011) 277-286.

[84] M. Kanezashi, W.N. Shazwani, T. Yoshioka, T. Tsuru, Separation of propylene/propane binary mixtures by bis(triethoxysilyl) methane (BTESM)-derived silica membranes fabricated at different calcination temperatures, *Journal of Membrane Science*, 415 (2012) 478-485.

[85] K. Oda, K. Akamatsu, T. Sugawara, R. Kikuchi, A. Segawa, S. Nakao, Dehydrogenation of Methylcyclohexane To Produce High-Purity Hydrogen Using Membrane Reactors with Amorphous Silica Membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 11287-11293.

[86] T. Saito, M. Seshimo, K. Akamatsu, K. Miyajima, S. Nakao, Effect of physically adsorbed water molecules on the H₂-selective performance of a silica membrane prepared with dimethoxydiphenylsilane and its regeneration, *Journal of Membrane Science*, 392 (2012) 95-100.

[87] J. Ahn, W.J. Chung, I. Pinnau, J.S. Song, N.Y. Du, G.P. Robertson, M.D. Guiver, Gas transport behavior of mixed-matrix membranes composed of silica nanoparticles in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1), *Journal of Membrane Science*, 346 (2010) 280-287.

[88] K.S. Jang, H.J. Kim, J.R. Johnson, W.G. Kim, W.J. Koros, C.W. Jones, S. Nair, Modified Mesoporous Silica Gas Separation Membranes on Polymeric Hollow Fibers, *Chemistry of Materials*,

23 (2011) 3025-3028.

[89] P. Sysel, E. Minko, M. Hauf, K. Friess, V. Hynek, O. Vopicka, K. Pilnacek, M. Sipek, Mixed matrix membranes based on hyperbranched polyimide and mesoporous silica for gas separation, *Desalination and Water Treatment*, 34 (2011) 211-215.

[90] Z.L. Xie, M. Hoang, T. Duong, D. Ng, B. Dao, S. Gray, Sol-gel derived poly(vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 383 (2011) 96-103.

[91] S. Rafiq, Z. Man, A. Maulud, N. Muhammad, S. Maitra, Separation of CO₂ from CH₄ using polysulfone/polyimide silica nanocomposite membranes, *Separation and Purification Technology*, 90 (2012) 162-172.

[92] Y. Shen, A.C. Lua, Structural and transport properties of BTDA-TDI/MDI co-polyimide (P84)-silica nanocomposite membranes for gas separation, *Chemical Engineering Journal*, 188 (2012) 199-209.

[93] M. Sadeghi, M.M. Talakesh, B. Ghalei, M. Shafiei, Preparation, characterization and gas permeation properties of a polycaprolactone based polyurethane-silica nanocomposite membrane, *Journal of Membrane Science*, 427 (2013) 21-29.

[94] J. Yin, E.S. Kim, J. Yang, B.L. Deng, Fabrication of a novel thin-film nanocomposite (TFN) membrane containing MCM-41 silica nanoparticles (NPs) for water purification, *Journal of Membrane Science*, 423 (2012) 238-246.

[95] T.L. Chew, A.L. Ahmad, S. Bhatia, Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂), *Advances in Colloid and Interface Science*, 153 (2010) 43-57.

[96] M. Miyamoto, A. Takayama, S. Uemiya, K. Yogo, Gas permeation properties of amine loaded mesoporous silica membranes for CO₂ separation, *Desalination and Water Treatment*, 34 (2011) 266-271.

[97] L. Li, T.H. Wang, Q.L. Liu, Y.M. Cao, J.S. Qiu, A high CO₂ permselective mesoporous silica/carbon composite membrane for CO₂ separation, *Carbon*, 50 (2012) 5186-5195.

[98] S. Aguado, C.H. Nicolas, V. Moizan-Basle, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, D. Farrusseng, Facile synthesis of an ultramicroporous MOF tubular membrane with selectivity towards

CO₂, *New J Chem*, 35 (2011) 41-44.

[99] H. Bux, C. Chmelik, R. Krishna, J. Caro, Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion, *J Membrane Sci*, 369 (2011) 284-289.

[100] H. Bux, C. Chmelik, J.M. van Baten, R. Krishna, J. Caro, Novel MOF-Membrane for Molecular Sieving Predicted by IR-Diffusion Studies and Molecular Modeling, *Adv Mater*, 22 (2010) 4741-+.

[101] C. Chmelik, F. Hibbe, D. Tzoulaki, L. Heinke, J. Caro, J. Li, J. Karger, Exploring the nature of surface barriers on MOF Zn(tbip) by applying IR microscopy in high temporal and spatial resolution, *Micropor Mesopor Mat*, 129 (2010) 340-344.

[102] X.L. Dong, Y.S. Lin, Synthesis of an organophilic ZIF-71 membrane for pervaporation solvent separation, *Chem Commun*, 49 (2013) 1196-1198.

[103] J. Hu, H.P. Cai, H.Q. Ren, Y.M. Wei, Z.L. Xu, H.L. Liu, Y. Hu, Mixed-Matrix Membrane Hollow Fibers of Cu-3(BTC)(2) MOF and Polyimide for Gas Separation and Adsorption, *Ind Eng Chem Res*, 49 (2010) 12605-12612.

[104] A.S. Huang, H. Bux, F. Steinbach, J. Caro, Molecular-Sieve Membrane with Hydrogen Permselectivity: ZIF-22 in LTA Topology Prepared with 3-Aminopropyltriethoxysilane as Covalent Linker, *Angew Chem Int Edit*, 49 (2010) 4958-4961.

[105] A.S. Huang, J. Caro, Covalent Post-Functionalization of Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90 Membrane for Enhanced Hydrogen Selectivity, *Angew Chem Int Edit*, 50 (2011) 4979-4982.

[106] A.S. Huang, Y.F. Chen, N.Y. Wang, Z.Q. Hu, J.W. Jiang, J. Caro, A highly permeable and selective zeolitic imidazolate framework ZIF-95 membrane for H₂/CO₂ separation, *Chem Commun*, 48 (2012) 10981-10983.

[107] A.S. Huang, W. Dou, J. Caro, Steam-Stable Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90 Membrane with Hydrogen Selectivity through Covalent Functionalization, *J Am Chem Soc*, 132 (2010) 15562-15564.

[108] A.S. Huang, N.Y. Wang, C.L. Kong, J. Caro, Organosilica-Functionalized Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90 Membrane with High Gas-Separation Performance, *Angew Chem Int Edit*, 51 (2012) 10551-10555.

- [109] S. Keskin, D.S. Sholl, Assessment of a Metal-Organic Framework Membrane for Gas Separations Using Atomically Detailed Calculations: CO₂, CH₄, N₂, H₂ Mixtures in MOF-5, *Ind Eng Chem Res*, 48 (2009) 914-922.
- [110] P.V. Kortunov, L. Heinke, M. Arnold, Y. Nedellec, D.J. Jones, J. Caro, J. Karger, Intracrystalline diffusivities and surface permeabilities deduced from transient concentration profiles: Methanol in MOF manganese formate, *J Am Chem Soc*, 129 (2007) 8041-8047.
- [111] D.J. Lee, Q. Li, H. Kim, K. Lee, Preparation of Ni-MOF-74 membrane for CO₂ separation by layer-by-layer seeding technique, *Micropor Mesopor Mat*, 163 (2012) 169-177.
- [112] L.X. Li, J.F. Yao, R.Z. Chen, L. He, K. Wang, H.T. Wang, Infiltration of precursors into a porous alumina support for ZIF-8 membrane synthesis, *Micropor Mesopor Mat*, 168 (2013) 15-18.
- [113] T. Li, Y.C. Pan, K.V. Peinemann, Z.P. Lai, Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers, *J Membrane Sci*, 425 (2013) 235-242.
- [114] Y.S. Li, H. Bux, A. Feldhoff, G.L. Li, W.S. Yang, J. Caro, Controllable Synthesis of Metal-Organic Frameworks: From MOF Nanorods to Oriented MOF Membranes, *Adv Mater*, 22 (2010) 3322-+.
- [115] Y.S. Li, F.Y. Liang, H.G. Bux, W.S. Yang, J. Caro, Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation, *J Membrane Sci*, 354 (2010) 48-54.
- [116] X.Q. Liang, F. Zhang, W. Feng, X.Q. Zou, C.J. Zhao, H. Na, C. Liu, F.X. Sun, G.S. Zhu, From metal-organic framework (MOF) to MOF-polymer composite membrane: enhancement of low-humidity proton conductivity, *Chem Sci*, 4 (2013) 983-992.
- [117] X.L. Liu, H. Jin, Y.S. Li, H. Bux, Z.Y. Hu, Y.J. Ban, W.S. Yang, Metal-organic framework ZIF-8 nanocomposite membrane for efficient recovery of furfural via pervaporation and vapor permeation, *J Membrane Sci*, 428 (2013) 498-506.
- [118] Z. Xie, J.H. Yang, J.Q. Wang, J. Bai, H.M. Yin, B. Yuan, J.M. Lu, Y. Zhang, L. Zhou, C.Y. Duan, Deposition of chemically modified alpha-Al₂O₃ particles for high performance ZIF-8 membrane on a macroporous tube, *Chem Commun*, 48 (2012) 5977-5979.
- [119] C. Zhang, Y. Dai, J.R. Johnson, O. Karvan, W.J. Koros, High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations, *J Membrane Sci*, 389 (2012) 34-42.

第2章 メンブレンリアクターに関する研究動向

1 メンブレンリアクターの研究動向

1.1 メンブレンリアクターの開発経緯

メンブレンリアクター(膜反応器)は、反応器と分離器の2つの単位操作をハイブリッドした、反応と分離を同時に実現する装置である。反応分離の概念の提案は古く、1968年には米国 Stanford Research Institute,の Wood らにより水素透過膜を用いたメンブレンリアクター(hydrogen-porous membrane)が提案されている。¹ 図1には彼らを用いたPd-Ag水素透過管(このときは薄膜ではなく金属管)をもちいたシクロヘキサンの脱水素反応装置を示す。その後、70年代に入って旧ソ連の Gryaznov²⁻⁵らによって、有機分子(Isoamylenes)の脱水素をPdの水素選択透過性を利用した脱水素の研究が多くなされるようになった。Pd金属の水素を溶解させる作用を用いると、水素を超選択的に透過させることができるので、高純度水素の製造技術として興行的に利用されることとなった。

80年代半ばまでの水素透過膜および水素の選択的透過性を利用した膜分離技術は、PdあるいはPd合金の管を用いたものであったので、水素透過性およびコストは一般に興行的に見合うものではなかった。これに対し80年代半ば Kikuchiらは、Pdを多孔質ガラス上に電解めっきにより薄膜化することに成功⁶⁻⁹し、水素の透過能の向上とコストの低減を同時に達成した。この研究がきっかけで、Pd膜を用いた水素透過型メンブレンリアクターの研究、および無機膜の研究が一気に進展することになった。千住で行われている水素ステーションの実証設備では、三菱重工と東京ガスによって開発されたPd合金膜を用いて、水素製造がおこなわれている。なお、この膜はPd合金を圧延により薄膜化したものが使用されている¹⁰。図2, 3にはメンブレンリフォーマーの概略図と、開発されたPd金属膜を示す。この反応器では都市ガスの水蒸気改質によって水素が製造されており、これにかかわるメタンの水蒸気改質反応と、併発する水性ガスシフト反応がいずれも平衡に制約を受ける反応であることから、水素の反応系からの引き抜きによって到達転化率を一気に向上させようとする試みである。近年では、ShellがPd金属膜を用いた水素製造プロセスめどをつけたと国際会議などで報告したり、米国 NETL では、石炭ガス化による合成ガス製造を経た水素精製設備への展開を狙ったベンチスケール試験が行われている¹¹。

Kikuchiらは、Pd膜による水素引き抜き機能を利用して応用展開し、プロパンの脱水素芳香族

化^{12,13}、水蒸気改質¹⁴、水性ガスシフト¹⁵、メチルシクロヘキサンの脱水素¹⁶など様々な反応例を報告している。脱水素反応に対する水素透過膜の応用のアイデアは80年代後半から90年代初めにかけておおよそ提示されたといつてよい。

また、産総研の Itoh らは、脱水素と透過水素の空気酸化を膜の両側で組み合わせることによって水素透過の駆動力を得る方式の膜反応器を提案した(図4)^{17,18}。脱水素は透過側の水素分圧によって到達転化率の制約を受けるが、透過水素を燃焼除去するとこの平衡制約から逃れることができるとともに、燃焼熱によって脱水素に必要な反応熱を補い、転化率を最大にすることができる¹⁸。また、伊藤らは、緻密な金属 Pd ではなく、多孔質ガラスを用いた分離膜も提案した¹⁹。

一方で、この時期、1990年代初頭までは、分離膜研究の主体は有機高分子膜であった。しかし、ここで述べた例はいずれも高温での固体触媒反応との組み合わせであり、メンブレンリアクターを構成するためには、数百度の高温条件下で安定である必要がある。こうした要求から、無機物質を素材とした分離膜の研究が行われるようになったといえる。

1.2 メンブレンリアクターの分類

これまでに開発されてきたメンブレンリアクターは以下の6種類に大別される(図5)²⁰。

図5のⅠ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴはメンブレンエクストラクターと呼ばれる形式であり、膜によって特定の反応物あるいは生成物を分離する、すなわち膜により反応系外に特定の成分を抽出・除去する機能をもつメンブレンリアクターである。Ⅰは供給側で均一系触媒反応を行い、生成物を全量側に回収する方式で、均一系触媒の分離工程が不要になる利点がある。ただし、触媒は膜を透過してはいけない

Ⅲは生成物 B を生成物側に引き抜くことによって、生成物の収率向上を目指したタイプである。従来型の触媒反応器では熱力学的平衡の制約により高い収率、選択性が得られない反応の場合、膜により供給側から透過側に抽出する、つまり生成物を反応系外に除去することにより熱力学的平衡値を生成物側にシフトし、一段の反応での生成物収率を向上させることができる。水素透過を伴う系、すなわち水蒸気改質、水性ガスシフト反応、脱水素反応などがこれに相当する。

Ⅳは、同様に成分 B を透過させ C の濃縮を期待したタイプであるが、透過側に供給した反応物と透過した生成物 B を反応させて B を除去するタイプのメンブレンリアクターである。先に述べた、脱水素と水素の酸化を組み合わせた例^{17,21}がこれに相当する。

Vは、逐次反応の中間生成物 D を膜により引き抜いて、中間生成物収率を高めることを目的としたタイプのメンブレンリアクターである。部分酸化反応の生成物の収率向上などが期待できるが、反応速度と透過速度のバランスをとることが難しく、例はあまり多くない。

VIは、メンブレンディストリビュータと呼ばれる形式である。原料を供給側と透過側に分けて供給し、供給側から原料を触媒層の厚み方向に徐々に供給するタイプである。例として空気や酸素を酸化剤とする部分酸化反応が挙げられる。この反応の場合、爆発限界の外で反応を行う必要があるため、反応に用いることができる空気(酸素)/原料の比には強い制約がある。このため、酸素が希薄な条件で行われることが多く、生成物の単流収率を高くすることができない。また、酸素分圧を高くすると完全酸化が進行し、部分酸化生成物選択率が低下する。こうした反応の場合に、多孔質の膜を用いて膜の片側に触媒を充填した上で原料を供給し、反対側に空気または酸素を供給すると、酸素が触媒層の長さ方向に徐々に供給されることになる。Farrusseng らはアルカンの部分酸化におけるメンブレンディストリビュータにゼオライト膜を用いることを検討した²²。アルカン(プロパン)の部分酸化によるプロピレンの製造を対象に、反応側の酸素分圧の制御、および酸素供給側へのアルカンの逆拡散の抑制を評価する実験を行った。その結果、マクロ孔を有する AlPO_4 膜がメンブレンディストリビュータに適していたことを報告している。

IIはメンブレンコンタクターと呼ばれるタイプである。メンブレンエクストラクター、メンブレンディストリビューターでは、膜は分離する機能をもつだけであったが、膜自身が反応場となって膜中や膜表面で行う反応形式である。膜に触媒機能が付与されている場合には、触媒膜(catalytic membrane)と呼ぶ。ゼオライトを薄膜化して、膜自体を酸触媒として用いる方法などが提案されている。

Haag らは H-ZSM-5 膜をメンブレンコンタクターとして用いて、キシレンの異性化を行った²³。m-キシレンを原料とした場合では、メンブレンコンタクターにおける m-キシレンの転化率は、H-ZSM-5 粉末を用いた固定床反応器に比べ、15%増加した。また o-キシレンを原料とした場合では、o-キシレンの転化率は4%増加し、p-キシレンの選択率も H-ZSM-5 膜を用いた方が向上したと報告している。

1.3 近年のメンブレンリアクターの研究開発動向

ここでは、近年のメンブレンリアクターに関する代表的な研究例を報告する。

1.3.1 エステル化反応用メンブレンリアクター

カルボン酸とアルコールのエステル化は平衡反応であり、現在、過剰のアルコールの添加、また反応蒸留による反応系からの水の除去によって平衡をシフトさせている。しかし過剰のアルコールを添加した場合、反応後のエタノールの分離にコストがかかり、また反応蒸留は反応物と生成物の比揮発度が大きくないと効果的ではない。そこで分離膜を用いて、反応と分離を同時に行うことができるメンブレンリアクターが近年注目されるようになった。典型的なメンブレンエクスラクターの例である。

浸透気化分離(pervaporation, PV)を用いてメンブレンリアクターを構成することの利点として、分離性能が蒸留のように揮発度に依存しないこと、生成物を透過させるだけなので、エネルギーの消費が蒸留に比べ少ないこと、適当な膜を用いることで、PV を反応温度で行うことができること、の三点が挙げられる²⁴。図6には、酢酸のエタノールによるエステル化について、蒸留分離、早槽型反応器と膜をカスケードに組み合わせた場合、管型反応器と膜を組み合わせた場合のコストの試算結果を示す²⁵。管型反応器は圧倒的に運転コスト低減に寄与することがわかる。また、装置コストも運転コスト同様、メンブレンリアクターとすることで削減できると結論されている。

エステル化に対してメンブレンリアクター適用したのは、Kitaらであり、オレイン酸のエタノールによるエステル化を多孔質アルミナ膜を用いて行った報告がある²⁶。Tanakaら²⁷はT型膜、HasegawaらはCHA型ゼオライト膜など²⁸を用いて浸透気化分離(PV)法にて、酢酸とエタノールのエステル化を回分式反応器で行った。

Zhuらはセラミック支持体上にポリイミド膜を合成し、その膜を用いてPV条件下で酢酸とエタノールのエステル化を流通式反応器にて行なっている²⁵。さらにシミュレーションモデルを構築しフィッティングも行なった。エステル化のメンブレンリアクターは浸透気化分離法だけではなく、蒸気透過分離法にて行なった報告もある。Jafarら²⁹は酪酸とエタノールのエステル化反応においてNaA型膜を用いた蒸気透過分離法にて試験している。蒸気透過分離法は浸透気化分離法に比べ、膜が汚れなどによる目詰まりが起こりにくく、さらに酸などによる浸食を受けにくい。NaA型膜は酸に極めて弱いいため、浸透気化分離法では用いることが難しいが、蒸気透過分離法にて用いることが可能となる。これらの膜は水を選択的に透過させるだけであり、触媒は他の物質を用いて反応を行っているが、酢酸エチル合成において、H-ZSM-5膜が水の透過と触媒作用の2つの機能を発現したという報告もある³⁰。

上述した膜は反応系内から水を選択的に透過させることで平衡をシフトさせていたが、Hasanoğlu らは Polydimethylsiloxane(PDMS)膜を用いて酢酸エチルを選択的に透過させ、転化率の向上させたことを報告している³¹。

このほか、バイオディーゼル合成にメンブレンリアクターを適用した例³²⁻³⁴、酢酸とイソブタノールのエステル化に適用した例³⁵⁻³⁷など、応用例は増えてきている。

膜を用いたエステル化反応におけるシミュレーションモデルの構築を報告した例もある。Tanaka らは T 型を用いたメンブレンリアクターの試験結果と構築したモデルをフィッティングさせ、また透過のパラメーターを変化させ、感度解析を行なっており²⁷、また Feng らはモデルを構築し、透過のパラメーター、初期の物質質量比を変化させ、感度解析を行なった³⁸。しかし、エステル化反応進行中の組成変化を詳細に追跡分析して、メンブレンリアクター中の反応挙動を定量的に詳しく報告した例はない。

1.3.2 水素透過を伴うメンブレンリアクター

水素製造用メンブレンリアクターは、先に述べたように Pd 金属薄膜が水素に対して高い透過選択性を有することから、水蒸気改質、水性ガスシフト反応のメンブレンリアクターに関する研究の蓄積は膨大である。一方で、Pd をメンブレンリアクターの用いることの本質的な問題点はコストと資源制約であることも明確になってきた。

近年では、こうした水素透過を伴う反応系に対して、多孔質の無機膜を適用しようとする試みがある。例えば水素の輸送方法として、有機ハイドライド法の研究開発が進められており、シクロヘキサン^{39,40} およびメチルシクロヘキサン¹⁶ に対して、アモルファスシリカ膜を用いた検討がなされている。エチルベンゼンの脱水素によるスチレン製造プロセスに silivcalite-1 膜を適用した例では、従来の反応器に対して同一条件下で、特に低温で大幅な転化率向上が報告されている(図 7)⁴¹。また、小口径ゼオライトである DDR 膜を用いた例では、イソブタンの脱水素が効果的に進行することが報告されている⁴²。

1.3.3 そのほかのメンブレンリアクターの応用例

ペロブスカイトなどを材料とする緻密な酸素選択透過性膜は、高温で空気から酸素を選択的に分離できることから、酸素の分離コスト低減を目的とした酸素分離型天然ガス改質プロセスが検討されていた。米国においても、また我が国においても国家プロジェクトとして検討が行われ

てきたが、コスト、性能の面いづれも大規模に安定して試験を継続できるような膜および膜プロセスの開発には至っていない。

一方、これらの材料を用いた炭化水素の脱水素用メンブレンリアクターの研究が最近増えつつある。エチレン⁴³⁻⁴⁶、プロピレン⁴⁷⁻⁵²、ブテン⁵³といった基礎化学品の製造技術として、メンブレンリアクターは関心が向けられている。

キシレン異性体分離と *p*-キシレン製造は早い段階からメンブレンリアクターの適用可能性がある分野として興味を持たれてきた^{23,54-56}。なかでも ZSM-5 とアルミナのコンポジット膜ではパラキシレン選択性がほぼ 100%に達しており⁵⁴、きわめて興味深い結果である。

引用文献

1. Wood BJ. Dehydrogenation of Cyclohexane on a Hydrogen-Porous Membrane. *J Catal.* 1968;11(1):30-&.
2. Orekhova NV, Smirnov VS, Gryaznov VM, Ermilova MM, Mischenko AP. Kinetics of Isoamylene Dehydrogenation on a Membrane Catalyst. *React Kinet Catal L.* 1975;3(4):415-420.
3. Orekhova NV, Ermilova MM, Smirnov VS, Gryaznov VM. Effect of Reaction-Products on Dehydrogenation Rate of Isoamylenes on a Membrane Catalyst. *B Acad Sci Ussr Ch+*. 1976;25(11):2421-2422.
4. Lukyanov BN, Ermilova MM, Orekhova NV. Development of a Kinetic-Model for Dehydrogenation of Isoamylenes on a Palladium-Nickel Membrane Catalyst. *Kinet Catal+*. 1977;18(3):569-572.
5. Mikhalenko NN, Khrapova EV, Gryaznov VM. Influence of Hydrogen on the Dehydrogenation of Isopropyl-Alcohol in the Presence of a Palladium Membrane Catalyst. *Kinet Catal+*. Jan-Feb 1986;27(1):125-128.
6. Uemiya S, Kude Y, Sugino K, Sato N, Matsuda T, Kikuchi E. A PALLADIUM POROUS-GLASS COMPOSITE MEMBRANE FOR HYDROGEN SEPARATION. *Chem Lett.* Oct 1988(10):1687-1690.
7. Kikuchi E, Uemiya S, Sato N, Inoue H, Ando H, Matsuda T. MEMBRANE REACTOR USING MICROPOROUS GLASS-SUPPORTED THIN-FILM OF PALLADIUM .1.

- APPLICATION TO THE WATER GAS SHIFT REACTION. *Chem Lett.* Mar 1989(3):489-492.
8. Uemiya S, Matsuda T, Kikuchi E. HYDROGEN PERMEABLE PALLADIUM SILVER ALLOY MEMBRANE SUPPORTED ON POROUS CERAMICS. *Journal of Membrane Science.* Mar 1991;56(3):315-325.
 9. Uemiya S, Sato N, Ando H, Kude Y, Matsuda T, Kikuchi E. SEPARATION OF HYDROGEN THROUGH PALLADIUM THIN-FILM SUPPORTED ON A POROUS-GLASS TUBE. *Journal of Membrane Science.* Mar 1991;56(3):303-313.
 10. 白崎義則. 膜型反応器を用いる高性能水素製造技術の開発. 2007; http://www.ueri.co.jp/jhif/07Conference070821/TokyoGas_Shirasaki.pdf.
 11. Advanced Palladium Membrane Scale-up for Hydrogen Separation. 2011; <http://www.netl.doe.gov/publications/factsheets/project/FE0004967.pdf>.
 12. Uemiya S, Matsuda T, Kikuchi E. AROMATIZATION OF PROPANE ASSISTED BY PALLADIUM MEMBRANE REACTOR. *Chem Lett.* Aug 1990(8):1335-1338.
 13. Uemiya S, Koike I, Kikuchi E. PROMOTION OF THE CONVERSION OF PROPANE TO AROMATICS BY USE OF A PALLADIUM MEMBRANE. *Applied Catalysis.* Sep 1991;76(2):171-181.
 14. Uemiya S, Sato N, Ando H, Matsuda T, Kikuchi E. STEAM REFORMING OF METHANE IN A HYDROGEN-PERMEABLE MEMBRANE REACTOR. *Applied Catalysis.* Jan 1991;67(2):223-230.
 15. Uemiya S, Sato N, Ando H, Kikuchi E. THE WATER GAS SHIFT REACTION ASSISTED BY A PALLADIUM MEMBRANE REACTOR. *Ind Eng Chem Res.* Mar 1991;30(3):585-589.
 16. Oda K, Akamatsu K, Sugawara T, Kikuchi R, Segawa A, Nakao S. Dehydrogenation of Methylcyclohexane To Produce High-Purity Hydrogen Using Membrane Reactors with Amorphous Silica Membranes. *Ind Eng Chem Res.* Nov 17 2010;49(22):11287-11293.
 17. Itoh N, Govind R. Combined Oxidation and Dehydrogenation in a Palladium Membrane Reactor. *Ind Eng Chem Res.* Oct 1989;28(10):1554-1557.
 18. Itoh N. Maximum Conversion of Dehydrogenation in Palladium Membrane Reactors. *J*

Chem Eng Jpn. Oct 1991;24(5):664-666.

19. Itoh N, Shindo Y, Haraya K, Hakuta T. A Membrane Reactor Using Microporous Glass for Shifting-Equilibrium of Cyclohexane Dehydrogenation. *J Chem Eng Jpn.* Aug 1988;21(4):399-404.
20. Thomas S, Hamel C, Seidel-Morgenstern A. Basic Problems of Chemical Reaction Engineering and Potential of Membrane Reactors. In: Seidel-Morgenstern A, ed. *Membrane reactors*. Weinheim: Wiley; 2010:1-28.
21. Sun YM, Khang SJ. Catalytic Membrane for Simultaneous Chemical-Reaction and Separation Applied to a Dehydrogenation Reaction. *Ind Eng Chem Res.* Jul 1988;27(7):1136-1142.
22. Farrusseng D, Julbe A, Guizard C. Evaluation of porous ceramic membranes as O₂ distributors for the partial oxidation of alkanes in inert membrane reactors. *Sep Purif Technol.* Oct 2001;25(1-3):137-149.
23. Haag S, Hanebuth M, Mabande GTP, Avhale A, Schwieger W, Dittmeyer R. On the use of a catalytic H-ZSM-5 membrane for xylene isomerization. *Micropor Mesopor Mat.* Nov 2006;96(1-3):168-176.
24. de la Iglesia O, Mallada R, Menendez M, Coronas J. Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid. *Chem Eng J.* Jul 1 2007;131(1-3):35-39.
25. Zhu Y, Minet RG, Tsotsis TT. A continuous pervaporation membrane reactor for the study of esterification reactions using a composite polymeric/ceramic membrane. *Chem Eng Sci.* Sep 1996;51(17):4103-4113.
26. Kita H, Tanaka K, Okamoto K, Yamamoto M. The Esterification of Oleic-Acid with Ethanol Accompanied by Membrane Separation. *Chem Lett.* 1987(10):2053-2056.
27. Tanaka K, Yoshikawa R, Ying C, Kita H, Okamoto K. Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol. *Chem Eng Sci.* May 2002;57(9):1577-1584.
28. Hasegawa Y, Abe C, Mizukami F, Kowata Y, Hanaoka T. Application of a CHA-type zeolite membrane to the esterification of adipic acid with isopropyl alcohol using sulfuric acid catalyst. *J Membrane Sci.* Oct 1 2012;415:368-374.

29. Jafar JJ, Budd PM, Hughes R. Enhancement of esterification reaction yield using zeolite - A vapour permeation membrane. *J Membrane Sci.* Apr 30 2002;199(1-2):117-123.
30. Bernal MP, Coronas J, Menendez M, Santamaria J. Coupling of reaction and separation at the microscopic level: esterification processes in a H-ZSM-5 membrane reactor. *Chem Eng Sci.* May 2002;57(9):1557-1562.
31. Hasanoglu A, Salt Y, Keleser S, Dincer S. The esterification of acetic acid with ethanol in a pervaporation membrane reactor. *Desalination.* Sep 15 2009;245(1-3):662-669.
32. Zhang HL, Ding JC, Qiu YL, Zhao ZD. Kinetics of esterification of acidified oil with different alcohols by a cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane. *Bioresource Technol.* May 2012;112:28-33.
33. Zhang HL, Ding JC, Zhao ZD. Microwave assisted esterification of acidified oil from waste cooking oil by CERP/PES catalytic membrane for biodiesel production. *Bioresource Technol.* Nov 2012;123:72-77.
34. Zhang HL, Ding JC, Zhao ZD. Esterification of different FFAs with methanol by CERP/PES hybrid catalytic membrane for biodiesel production. *J Cent South Univ.* Oct 2012;19(10):2895-2900.
35. Korkmaz S, Salt Y, Hasanoglu A, Ozkan S, Salt I, Dincer S. Pervaporation membrane reactor study for the esterification of acetic acid and isobutanol using polydimethylsiloxane membrane. *Appl Catal a-Gen.* Sep 15 2009;366(1):102-107.
36. Korkmaz S, Salt Y, Dincer S. Esterification of Acetic Acid and Isobutanol in a Pervaporation Membrane Reactor Using Different Membranes. *Ind Eng Chem Res.* Oct 19 2011;50(20):11657-11666.
37. Khajavi S, Jansen JC, Kapteijn F. Application of a sodalite membrane reactor in esterification-Coupling reaction and separation. *Catal Today.* Oct 31 2010;156(3-4):132-139.
38. Feng XS, Huang RYM. Studies of a membrane reactor: Esterification facilitated by pervaporation. *Chem Eng Sci.* Oct 1996;51(20):4673-4679.
39. Akamatsu K, Ohta Y, Sugawara T, et al. Stable high-purity hydrogen production by dehydrogenation of cyclohexane using a membrane reactor with neither carrier gas nor sweep gas. *Journal of Membrane Science.* Mar 20 2009;330(1-2):1-4.

40. Akamatsu K, Ohta Y, Sugawara T, Hattori T, Nakao S. Production of Hydrogen by Dehydrogenation of Cyclohexane in High-Pressure (1-8 atm) Membrane Reactors Using Amorphous Silica Membranes with Controlled Pore Sizes. *Ind Eng Chem Res.* Dec 17 2008;47(24):9842-9847.
41. Kong CL, Lu JM, Yang HH, Wang JQ. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a zeolite silicalite-1 membrane reactor. *Journal of Membrane Science.* Dec 1 2007;306(1-2):29-35.
42. van den Bergh J, Gucuyener C, Gascon J, Kapteijn F. Isobutane dehydrogenation in a DD3R zeolite membrane reactor. *Chemical Engineering Journal.* Jan 1 2011;166(1):368-377.
43. Chalakov L, Rihko-Struckmann LK, Munder B, Sundmacher K. Feasibility study of the oxidative dehydrogenation of ethane in an electrochemical packed-bed membrane reactor. *Ind Eng Chem Res.* Dec 5 2007;46(25):8665-8673.
44. Chalakov L, Rihko-Struckmann LK, Munder B, Sundmacher K. Oxidative dehydrogenation of ethane in an electrochemical packed-bed membrane reactor: Model and experimental validation. *Chemical Engineering Journal.* Jan 1 2009;145(3):385-392.
45. Rodriguez ML, Ardisson DE, Heracleous E, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a membrane reactor A theoretical study. *Catal Today.* Nov 17 2010;157(1-4):303-309.
46. Lobera MP, Escolastico S, Serra JM. High Ethylene Production through Oxidative Dehydrogenation of Ethane Membrane Reactors Based on Fast Oxygen-Ion Conductors. *Chemcatchem.* Sep 2011;3(9):1503-1508.
47. Czuprat O, Werth S, Caro J, Schiestel T. Oxidative Dehydrogenation of Propane in a Perovskite Membrane Reactor with Multi-Step Oxygen Insertion. *Aiche J.* Sep 2010;56(9):2390-2396.
48. Kotanjac ZS, Annaland MV, Kuipers JAM. Demonstration of a packed bed membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of propane. *Chem Eng Sci.* Nov 15 2010;65(22):6029-6035.
49. Kotanjac ZS, Annaland MV, Kuipers JAM. A packed bed membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of propane on a Ga₂O₃/MoO₃ based catalyst. *Chem Eng Sci.* Jan

- 1 2010;65(1):441-445.
50. Hamel C, Wolff T, Subramaniam P, Seidel-Morgenstern A. Multicomponent Dosing in Membrane Reactors Including Recycling-Concept and Demonstration for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Ind Eng Chem Res.* Dec 7 2011;50(23):12895-12903.
 51. Ziaka Z, Vasileiadis S. New Integrated Catalytic Membrane Processes for Enhanced Propylene and Polypropylene Production. *Separ Sci Technol.* 2011;46(2):224-233.
 52. Shelepova EV, Vedyagin AA, Mishakov IV, Noskov AS. Mathematical modeling of the propane dehydrogenation process in the catalytic membrane reactor. *Chemical Engineering Journal.* Dec 1 2011;176:151-157.
 53. Milne D, Seodigeng T, Glasser D, Hildebrandt D, Hausberger B. The oxidative dehydrogenation of n-butane in a differential side-stream catalytic membrane reactor. *Catal Today.* Oct 31 2010;156(3-4):237-245.
 54. Daramola MO, Burger AJ, Giroir-Fendler A, Miachon S, Lorenzen L. Extractor-type catalytic membrane reactor with nanocomposite MFI-alumina membrane tube as separation unit: Prospect for ultra-pure para-Xylene production from m-Xylene isomerization over Pt-HZSM-5 catalyst. *Applied Catalysis a-General.* Sep 30 2010;386(1-2):109-115.
 55. Yeong YF, Abdullah AZ, Ahmad AL, Bhatia S. Synthesis, characterization and reactive separation activity of acid-functionalized silicalite-1 catalytic membrane in m-xylene isomerization. *Journal of Membrane Science.* Sep 15 2010;360(1-2):109-122.
 56. Daramola MO, Burger AJ, Giroir-Fendler A. Modelling and sensitivity analysis of a nanocomposite MFI-alumina based extractor-type zeolite catalytic membrane reactor for m-Xylene isomerization over Pt-HZSM-5 catalyst. *Chemical Engineering Journal.* Jul 1 2011;171(2):618-627.

2 酢酸のエステル化に対するメンブレンリアクターの効果に関する考察

酢酸とエタノールのエステル化は平衡反応であり、現在過剰のエタノールの添加、反応蒸留による生成物の除去により平衡をシフトさせている。しかし過剰のエタノールの添加は反応後の分離にコストがかかり、また反応蒸留は生成物と反応物の比揮発度が大きくなければ効率的ではないため、この反応系では非効率的である。一方、脱水膜を用いたメンブレンリアクターでは、エステル化反応の副生成物である水を反応系内から選択的に除去し、平衡をシフトさせることにより転化率の向上が期待できる¹⁾。

ゼオライトは Si/Al 比が低いと親水性には富んでいるが、化学的安定性(耐酸性, 耐熱性)に乏しく、逆に Si/Al 比が高いと親水性は乏しいが、化学的安定性は富んでいるという傾向がある。そこで中間的な Si/Al 比を持つモルデナイト型ゼオライト(MOR)は親水性、化学的安定性を両方兼ね備え、酸性条件下でも耐えうる脱水膜素材として期待でき、近年、我々の研究室では緻密な MOR 型膜の合成方法について提案した。¹⁾

本報告では、この MOR 膜を膜材料として取り上げ、酢酸のエステル化メンブレンリアクターに応用することで、脱水による効果、脱水挙動の検討を行なったので報告する。さらに、酢酸エステル化用メンブレンリアクターにおけるシミュレーションモデルを構築し、構築したモデルを用いて各パラメーターが反応挙動に与える影響について検討を行った。さらにメンブレンリアクターが十分に効果を発揮する条件の検討も行った。なお構築したシミュレーションモデルは回分式反応器と流通式反応器の 2 種類である。

2.1 MOR 膜を用いたメンブレンリアクターの実験的検討

本稿では、Na イオン交換型モルデナイト膜(Na-MOR)膜を酢酸エチル合成用メンブレンリアクターに応用し、反応挙動、透過挙動を検討した結果をまとめる。同一の膜を繰り返し試験に用いて、膜の耐久性に関するテストも行ったので併せて報告する。

2.1.1 実験方法

(a) Na-MOR 型膜合成

市販の H-MOR(Si/Al = 5.1, 東ソー)を自動乳鉢で 2 h 粉碎し、その粉末を所定量の蒸留水と

混ぜ合わせた。この溶液を超音波槽中で超音波処理した後、室温で数日間静置した。この操作により、大きな粒子を重力によりビーカーの底へ沈降させる。その後、小さな粒子が分散している上澄み液を採取することにより、MOR 種結晶スラリー(濃度, 1.8 g l^{-1})を得た。

図1に Na-MOR 型膜の合成のフローチャートを示す。種結晶を用いた二次成長法により、多孔質 α -アルミナ管(平均細孔径 $0.15 \mu\text{m}$, 長さ 30 mm , 内径 6.6 mm , 外径 10 mm , ノリタケ製)支持体上に Na-MOR を合成し、製膜した。

まず、MOR 種結晶懸濁溶液に支持体を 1 min 浸漬させ、その後約 3 cm s^{-1} で垂直に引き上げ、 293 K にて 20 min , 次いで 343 K にて 20 min 乾燥させた。この操作を 2 回繰り返す。支持体上に種結晶を塗布した。その後、種結晶を塗布した支持体を反応溶液中に静置させ、 453 K にて 6 h , 水熱合成法により結晶化を行い製膜した。製膜後は沸騰した蒸留水中にて洗浄した後、 383 K で 3 h 乾燥させた。

合成ゲル組成は $10\text{Na}_2\text{O} : 36\text{SiO}_2 : 0.15\text{Al}_2\text{O}_3 : 960\text{H}_2\text{O}$ である。まず、水酸化ナトリウム水溶液にアルミン酸ナトリウム($31.0\text{-}35.0\%$ (wt) Na_2O , $34.0\text{-}39.0 \%$ (wt) Al_2O_3 , Kanto Chemical Co. Inc.)を加え、溶液が透明になるまで攪拌させ溶解させた。次に、溶液を攪拌したまま colloidal silica ST-S($30\text{-}31\%$ (wt) SiO_2 , $<0.6 \%$ (wt) Na_2O , Nissan Chemical Ind. LTD.)をゆっくりと加えた。その後、溶液を 323 K , 攪拌下で 4 h 熟成させ、反応溶液を調製した。

(b) 酢酸エチル合成実験

エタノールと酢酸からの酢酸エチル合成を行った。図2にエステル化の装置図を示す。触媒は Amberlyst-15 を用い、触媒量は 0.10 g とした。原料はエタノールと酢酸の等モル溶液 (各 250 mmol), またはエタノール過剰溶液(酢酸: 250 mmol , エタノール: 500 mmol)を用いた。反応溶液はポンプを用いて反応系内を循環させ、流量は 1.0 ml min^{-1} とした。圧力は 1.0 MPa , 温度は $373, 403, 433 \text{ K}$ とした。また反応開始と同時に膜の内側から真空ポンプにて減圧し、その透過成分を液体窒素にてトラップした。反応後、使用した膜を XRD により測定することで、酢酸エチル合成条件下での、膜の耐性を評価した。膜による脱水を行わない場合(Conventional reactor, CR)は、膜の代わりに石英管をモジュールに取り付けて、反応試験を行った。

透過分離試験 (Pervaporation, PV) では、MOR 膜をエステル化試験と同様の装置に取り付け、試験温度は $373, 403, 433 \text{ K}$ で行った。供給側を水/酢酸エチル= $20 / 80, 30 / 70 \text{ mol}\%$ にて透

過試験を行った。また、酢酸が透過性能に及ぼす影響を調べるために、酢酸とエタノールの等モル混合溶液にて浸透気化分離試験を 1 h 行なった後、水単成分に切り替えた試験を行なった。膜を透過した溶液は秤量し、組成は GC-TCD にて測定することで透過流束を算出した。

2.1.2 メンブレンリアクターの導入効果

(a) 膜の構造

図3に Na-MOR 型膜の XRD 測定の結果を示す。図3(A)は MOR 粉末の測定結果であり、(B)は Na-MOR 型膜の測定結果である。合成した膜は、MOR の純相よりなることがわかる。

(b) 酢酸エチル合成試験

(i) メンブレンリアクター(MR)と Conventional reactor(CR)の比較

403 K において、反応系内に Na-MOR 型膜を用いて脱水処理を行った場合と、Na-MOR 膜を用いなかった場合とで酢酸エチル合成を行った。CR と MR と酢酸の転化率の比較を図4に示す。また CR と MR の反応系内のモル分率の経時変化を図5、図6に示す。CR では反応開始 3 h で、平衡に達し酢酸の転化率は約 60% となり、その後変化は見られなかった。一方 MR も、反応開始 2 h で酢酸の転化率は 60% となったが、その後転化率は上昇し続け、9 h で約 72%、18 h で約 85%、26 h で約 90%、42 h で約 93% まで達した。また図5に見られるように、脱水処理を行わなかった場合の反応系内の水のモル分率は反応開始 2 h から 29 h まで変化が見られず、約 0.29 であった。しかし、図6に見られるように、脱水処理を行った場合は反応開始 2 h で約 0.20 であり、それ以降減少し始め、27 h 後には検出限界以下となった。図7に各組成の透過流束を示す。水の透過流束の極大値は $412 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となり、他の成分は全て $10 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり MOR 膜は水を選択的に透過させることがわかった。つまり MOR 型膜による反応系内からの水を選択的透過により平衡がシフトすることで、反応が促進された。また、2 h での水のモル分率を比較すると CR に比べて MR の方が低くなっている。このことから反応開始直後から膜による反応系内からの脱水が起こっていると考えられる。また、時間に対して水の透過流束は極大値を取り、その後減少していく理由としては、図6からわかるように反応系内から脱水することにより透過の駆動力である水の濃度が低くなったためである。

(ii) MOR膜の耐久性についての検討

MOR膜の耐久性を調べるため、反応時間を48 hにおいて、同一の膜 M1を用いて酢酸エチル合成反応試験を3回繰り返し行った。図8に三回それぞれの転化率の経時変化について示す。図より3回全て平衡転化率を越えているが10-30 hにおいて1回目の反応が2回目、3回目よりも速く、また2回目と3回目はほぼ同じ値となった。しかし、48 hにおける最終的に到達する酢酸の転化率は1回目の反応と2回目、3回目の反応では大きな違いはなく、すべて90%を越えた。このことよりMOR型膜により水が選択的に透過され平衡が生成物側にシフトしていることがわかる。

繰り返し膜を用いることによる水の透過挙動の変化についても検討した。各酢酸エチル合成試験における水の透過流束を図9に、反応系内からの脱水率の経時変化を図10に示す。脱水率の算出方法を以下の式(2.1.1)に示す。

$$\theta = \frac{N_w}{250(\text{mmol})} \times 100 \quad (2.1.1)$$

θ : the cumulative percentage of water extracted to permeate side, %

N_w : the mole of water in the reaction side, mol

なお、すべての酢酸とエタノールが反応したときに得られる水の量は250 mmolである。図9から1回目の試験における水の透過流束の極大値は412 g m⁻² h⁻¹、2回目と3回目は255と248 g m⁻² h⁻¹となっており、2回目の透過流束は1回目と比べて大きく変化しているが、3回目の透過流束と2回目の透過流束はほぼ同じ値となった。図10より、脱水率は1回目はほぼ80%で止まった。

80%で脱水が止まった原因は、反応後半では反応側の水が少なく、透過の駆動力が得られなくなるためである。1回目の反応と2回目、3回目の反応を比較すると10-30 hでは1回目の反応における脱水率が2、3回目と比べて高い。しかし到達する脱水率では2、3回目も80%になった。この脱水率の影響を受けたと考えられる。

2回目の試験において膜の性能、あるいは膜による脱水挙動が変化した原因として、一つがMOR膜の結晶構造の破壊であり、もう一つがNa-MOR膜のNa⁺と酢酸、触媒由来のH⁺との間でのイオン交換が挙げられる。まず、結晶構造の変化を反応前、3回反応を行ったMOR膜のXRDにより検討した。図11に48 hの反応前、3回反応を行った後のMOR膜のXRDを示す。48 hにおいても膜の結晶性の低下がなかったことから結晶構造は安定である。酢酸由来のH⁺とNa-MOR型膜のNa⁺との間でイオン交換について検討するため、48 hの酢酸エチル合成試験を行った後

の反応溶液, Amberlyst-15のNa⁺量の経時変化をICPにて測定することで調べた。結果を図12に示す。ここでMOR膜中のNa⁺量についての算出方法を以下の式(2.2.2)に示す。

$$N_M = \frac{W_M}{W_U} \times N_U \quad (2.1.2)$$

N_M : the molar of Na⁺ in MOR membrane, mol

N_U : the molar of Na⁺ per unit cell of MOR, mol

W_M : the weight of MOR membrane, g

W_U : the weight per unit cell of MOR, g

MOR型膜の重量 W_M は膜を合成した支持体から合成前の支持体の重量を引いた値で、膜 M1の重量は0.109 gであった。さらにイオン交換したNa⁺の割合は以下の式(2.1.3)にて算出した

$$X = \frac{N_I}{0.285(\text{mmol})} \times 100 \quad (2.1.3)$$

N_I : the mole of Na⁺ measured with ICP

X : the fraction of Na⁺, %

式(2.1.3)中の0.285 mmolはNa-MOR型膜, 0.109 g中に存在するNa⁺である。図12より, 反応8 hでMOR膜はイオン交換樹脂であるAmberlyst-15と7.30%, 反応溶液と0.91%イオン交換しており, さらに反応48 hではAmberlyst-15と10.2%, 反応溶液と0.03%イオン交換している。この結果より, 反応開始8 hで48 hとほぼ変わらない量のNa⁺とイオン交換していることからMOR膜中のNa⁺のイオン交換は反応開始8 hにおいてほぼ完了していることが考えられる。さらに, 反応開始8 hと48 hで反応溶液のイオン交換率が減少していることから, このイオン交換はまずMOR型膜と反応溶液中(AcOH)とイオン交換を行い, その後イオン交換樹脂であるAmberlyst-15と反応溶液(AcONa)との間でイオン交換が起こったと思われる。これらの結果から透過流束が下がった要因はMOR型膜のNa⁺と酢酸由来のH⁺との間でイオン交換が起こり, 膜の親水性が低下したためと考えられる。なお, 1回目の反応で用いたAmberlyst-15を再度エステル化に用いたところ, 触媒活性に低下は見られなかった。これはMOR型膜中のNa⁺とイオン交換されたAmberlyst-15中の

H⁺がAmberlyst-15中に含まれる全H⁺量の約3.70%であり、ごく小さかったためである。

続いて3回目の試験と2回目では試験結果がほとんど変わらなかった理由を検討するため、合成条件および性能がほぼ膜 M1と同じ膜M2を用いて再度、3回試験を繰り返し行い、各回の反応で溶出するNa⁺量を検討した。図13からこのMOR膜においてもNa⁺からH⁺へのイオン交換により水の透過流束が減少していることが確認できた。1回の反応にイオン交換するNa⁺量を図14に示す。1回目の反応におけるイオン交換率は8.44%、2回目は2.83%、3回目は1.03%となった。このように1回目の反応におけるイオン交換率が大きい。1回目の反応でMOR膜の表面近傍にあるNa⁺がほぼイオン交換してしまうため、3回目は2回目とあまり変わらなかったと考えられる。

(c) エステル化メンブレンリアクターにおける水の透過挙動の検討

続いてエステル化メンブレンリアクターにおける水の透過挙動の検討を行なった。用いた膜は水の透過挙動がイオン交換によって変化しないようにエステル化反応に一度使用し、H型へイオン交換されたMOR型膜(M3)である。図15に反応系内の水の活量と水の透過流束、反応系内の酢酸の濃度の関係を示す。反応系内の水の活量と水の透過流束はFickの拡散第一法則に従うとすると比例関係になると考えられる。反応後半では水の透過流束は水の活量に対して比例するため、反応後半では水の透過流束は水の活量にのみ依存する。しかし、同じ活量にも関わらず反応前半の水の透過流束が反応後半に比べ低くなっている。例えば60 kPa付近において反応後半の水の透過流束は約 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であるが、反応前半では約 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となった。Liら³⁾は水の透過流束が酢酸により阻害されることを報告している。これよりエステル化反応試験では反応初期の酢酸の濃度が反応後期の酢酸の濃度に比べて大きいため、反応初期の水の透過流束が小さくなったと考えられる。ここで、エタノール過剰条件下(AcOH:EtOH = 1:2 (mol))にてエステル化試験を行なった。エタノール過剰条件下における転化率、モル分率の経時変化を図16、図17にそれぞれに示す。結果よりエタノール過剰条件下においてもMOR型膜は水を選択的に透過させることによって、平衡を生成物側にシフトさせていることがわかる。

図18に水の活量に対する水の透過流束の関係を併せて示す。エタノール過剰条件下では反応前半と後半においても同じ値の活量であるのであれば、ほぼ等しい透過流束になっており、水の透過流束は水の活量にほぼ比例している。このことからエタノール過剰条件下では水の透

過流束は水の活量にのみ依存することがわかる。ここで酢酸のモル分率について検討する。等モル条件下では反応開始時の酢酸のモル分率は 0.5 であり、急激に 0.2 まで下がり、その後は徐々に下がっている。対してエタノール過剰条件下では酢酸のモル分率が反応開始時で約 0.3、5 h で 0.1 以下となっている。これらの結果より水の透過の阻害はエステル化のおいても酢酸によるものであると考えられ、エタノール過剰条件下では酢酸濃度が小さくなるために、透過が阻害されなかったと思われる。なお、図15から、水の活量が 80 kPa 付近では反応系内における酢酸濃度の変化があまりないにも関わらず、水の透過流束は増加していることがわかる。このことから反応溶液中に存在する酢酸は直接水の透過を阻害しないことが考えられる。

反応初期に酢酸が膜に吸着し、反応が進行するにつれ、反応系内の酢酸濃度が小さくなり、かつ水の活量が増加したため酢酸が膜から脱離し、水の透過流束が回復したと推察し、以下の実験を行った。酢酸の MOR 膜からの脱着を検討するため、酢酸、エタノール等モル混合溶液にて PV 試験を 1 h 行った後、水の単成分試験を行った。試験結果を図19に示しており、水単成分に切り替えた時間を 0 h とした。水単成分に切り替えてから時間経過とともに水の透過流束が回復していることがわかる。これは MOR 膜に吸着していた酢酸が脱着したためである。

酢酸:エタノール = 1:1 (mol) の条件におけるエステル化反応では、反応初期に酢酸が膜に吸着することで水の透過流束は阻害されるが、反応が進行するにつれ、酢酸が膜から脱離し、水の透過流束が回復したことが示唆された。

酢酸エチル合成用メンブレンリアクターでは、水の透過流束は水の活量と酢酸濃度に強く依存することがわかった。

2.2 脱水膜を用いたエステル化用回分式メンブレンリアクターのシミュレーション

本章では酢酸エチル合成用メンブレンリアクターにおけるシミュレーションモデルを構築し、構築したモデルを用いて実験値と計算値との比較、さらに各パラメーターが反応挙動に与える影響について考察を行った結果を報告する。

2.2.1 回分式メンブレンリアクターにおけるシミュレーションモデル

酢酸とエタノールのエステル化反応におけるメンブレンリアクターのシミュレーションモデルを構築した。本モデルの概略図を図1, 図2に示す。図1は実際に行なったエステル化反応と対応させた場合の概略, 図2は感度解析の条件における場合の概略である。本モデルでは完全混合の回分式反応器を仮定し, 反応系内, 膜表面の濃度は均一である。反応器内の j 成分の濃度は反応と透過により変化するものと考え, 成分 j の濃度変化を式(2.2.1)のように表した。

$$\frac{dC_j}{dt} = -r_j - J_j \frac{S}{V} \quad (2.2.1)$$

C : the molar concentration, mol m^{-3}

t : the reaction period, s

r_j : the reaction rate, $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

V : the reactor volume, m^3

S : the membrane surface area, m^2

J_j : the flux of species j , $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

透過流束 J_j は式(2.2.2)に示すように反応溶液側と透過側の分圧差に比例すると仮定した。

$$J_j = K_j (P_j^f - P_j^p) \quad (2.2.2)$$

$$P_j^f = P_j^s x_j \quad (2.2.3)$$

K_j : the permeance of species j , $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$

P_j^f : the activity of species j on the reaction side, Pa

P_j^p : the pressure of species j on the permeate side, Pa

P_j^s : the saturation pressure of species j , Pa

x_j : the molar fraction of species j , -

ここで飽和蒸気圧 P_j^s は以下のように温度依存性(Clausius-Clapeyron の式)を有するため, 透過流束は温度依存性をもつ。

$$P_W^s = P_W^* e^{-\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)} \quad (2.2.4)$$

$$P_W^* = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T^* = 373 \text{ K}$$

ΔH_v : the saturated vapor pressure, Pa

また、水以外の成分 j の透過度は分離係数を用いて、以下の式(2.2.5)のように示す。

$$\alpha_j = \frac{K_w}{K_j} \quad (2.2.5)$$

$$\Leftrightarrow K_j = \frac{K_w}{\alpha_j}$$

α_j : the separation factor, –

反応温度 343, 373, 403 K における反応速度定数 k を測定し、式(2.2.6)に示す Arrhenius の式を用いて活性化エネルギーを算出した。

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.2.6)$$

k : the reaction rate constant, $\text{mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

A : the frequency factor, $\text{mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

E_a : the activation energy, kJ mol^{-1}

R : the gas constant, $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T : the temperature, K

平衡定数についても同様に 373 K, 403K, 423 K における平衡定数を測定し、式(2.2.7)に示す van't Hoff の式を用いて標準反応エンタルピーを算出した。標準反応エンタルピーを用いて、平衡定数に温度依存性を持たせた。

$$\frac{d \ln K_e}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \quad (2.2.7)$$

K_e : the equilibrium constant, –

ΔH^0 : the standard enthalpy change of reaction, kJ mol^{-1}

さらに、水の透過度においても温度依存性を与えた。373, 403, 433 K にて MOR 膜を用いてエステル化試験を行い、得られた透過度から式(2.2.8)を用いて透過の活性化エネルギーを算出した。

$$K_W = K_W^0 e^{-\frac{E_p}{RT}} \quad (2.2.8)$$

K_W^0 : the pre-exponential factor, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$

E_p : the activation energy of permeate

本モデルの構築にあたっては反応の進行および膜透過に伴う反応溶液体積の経時変化を考慮しており、反応側が均一になっているという仮定から式(2.2.9)に示すようにそれぞれの成分における物質量とモル体積の積の和を反応側の体積とした。

$$V = N_A v_A + N_B v_B + N_E v_E + N_W v_W \quad (2.2.9)$$

N : the mole number, mol

v : the molar volume, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

Subscript

A : acetic acid

B : ethanol

E : acetic acid

W : water

上述した条件を用いて、エステル化用メンブレンリアクターのモデルを表すと以下の式(2.2.10)となり、この式の解を求めた。

$$\begin{aligned}
\frac{dN_A}{dt} &= \left(-k \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) + \frac{k}{Ke} \left(\frac{N_E}{V} \right) \left(\frac{N_W}{V} \right) - J_A \frac{S}{V} \right) V \\
\frac{dN_B}{dt} &= \left(-k \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) + \frac{k}{Ke} \left(\frac{N_E}{V} \right) \left(\frac{N_W}{V} \right) - J_B \frac{S}{V} \right) V \\
\frac{dN_E}{dt} &= \left(k \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) - \frac{k}{Ke} \left(\frac{N_E}{V} \right) \left(\frac{N_W}{V} \right) - J_E \frac{S}{V} \right) V \\
\frac{dN_W}{dt} &= \left(k \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) - \frac{k}{Ke} \left(\frac{N_E}{V} \right) \left(\frac{N_W}{V} \right) - J_W \frac{S}{V} \right) V
\end{aligned} \tag{2.2.10}$$

2.2.2 回分式メンブレンリアクターのモデルを用いた解析

作成したモデルを用いて、実際に行ったエステル化反応試験との比較を行った。反応温度は 403 K, 触媒は Amberlyst-15 を 0.40 wt%, 反応溶液体積は 30 mL, 膜面積は $6.28 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ の条件で、フィッティングパラメータは水の透過度となる。

また、本モデルを用いて、各パラメーター(温度, 膜面積, 触媒濃度, permeance, 分離係数, 透過側の圧力)を変化させることによるメンブレンリアクターの反応挙動への影響を検討すると共にメンブレンリアクターが充分効果を発揮する条件の検討を行った。

(a) 反応速度定数 k , 平衡定数 Ke の温度依存性

343, 373, 403 K における Amberlyst-15 を触媒とするエステル化の反応速度定数を CR にて求め、活性化エネルギーを算出した。高分子イオン交換樹脂である Amberlyst-15 の使用の上限温度付近まで測定を行った。なお触媒濃度は 0.40 wt% である。図 3 に Arrhenius plot を示す。図より活性化エネルギー E_a は 41.9 kJ mol^{-1} , 頻度因子 A は $8.01 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ と求めた。

続いて 373, 403, 423 K における平衡定数を測定し、式(2.2.7)を用いて標準反応エンタルピーを算出した。図 4 に各温度に対する平衡定数を示す。直線の傾きから標準反応エンタルピーは $-1.60 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。

(b) 水透過度の温度依存性

異なる温度(373, 403, 433 K)にて水/酢酸エチル 2 成分 PV 試験(20/80 mol%)を行うことで水の透過度の温度依存性を検討した。373 K では $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, 403 K では $8.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, 433 K では $4.6 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となった。ここで式(2.2.8)を用いて透過の活性化エネルギーを算出した。図 5 に各温度と透過度の関係を示す。算出された透過の活性化エネルギー E_p は -23 kJ mol^{-1} となった。Liら³⁾は ZSM-5 膜を用いた水/酢酸 2 成分 PV 試験(50/50 wt%)において水の透過度の活性化エネルギーは -8.0 kJ mol^{-1} と負の値をもつことを報告している。活性化エネルギーが負になる理由としては水の膜への吸着が温度の上昇により弱まるためと考えられる。

(c) 反応溶液体積の変化

反応溶液体積は反応、透過により変化する。そこで、式(2.2.9)の妥当性を確かめるため、実際に比重瓶にて室温で測った体積と式(2.2.9)で算出した体積の比較を行なった。表 1 にその結果を示す。誤差がほぼ 1%以下であることから式(2.2.9)の式を用いることに問題はないと考えられる。

(d) エステル化反応試験との比較

エステル化試験のパラメーターは反応温度、原料物質量、膜面積、触媒重量、separation factor、水の透過度、透過側の圧力である。ここで、反応温度は 403 K、原料物質量は酢酸、エタノールを各 250mmol、触媒重量は 0.40 wt%、膜面積は $6.28 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ と実験条件と同じ値とした。実際の試験においてほぼ水のみが透過したので、separation factor は水のみを透過を仮定して全て 10^5 とした。透過側の圧力は 0.10 kPa と仮定している。また、水の透過度は水/酢酸エチル 2 成分 PV 試験($\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt} = 20/80 \text{ mol}\%$, $30/70 \text{ mol}\%$)から得られた値を用いた。図6に水の活量と透過流束の関係についてエステル化試験、PV 試験の結果を示す。PV 試験から得られた透過流束はエステル化の反応後半で得られた結果とほぼ同じ直線に乗る。前述したように水の透過流束は酢酸にて阻害されるが、本モデルでは水/酢酸エチル 2 成分 PV 試験から得られた酢酸の阻害を考慮しない場合の透過度を用いた。($8.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)。図 7 にエステル化反応試験とシミュレーションによる計算における反応系内のモル分率、図8にエステル化反応試

験とシミュレーションによる計算における酢酸の転化率を示す。シミュレーションモデルは反応試験結果をほぼ表すことができた。

図6に示すように本モデルにおいて活量と透過流束は比例関係であると仮定しているが前述したように試験結果は直線になっておらず、計算値と実験値では値が多少異なっている。水のモル分率が実験値より計算値の方が小さくなっている。つまり透過流束を過大評価した結果となった。これは反応前半における酢酸の水の透過流束への阻害を考慮していないためである。さらに正確なメンブレンリアクターのモデルの構築には、酢酸による水の透過の阻害を考慮する必要があると思われるが、反応が平衡に到達したのちのメンブレンリアクターの挙動を検討するには本シミュレーションモデルで十分である。

またエタノール過剰条件下においても同様に実験値との比較を行なった。反応温度は 403 K, 原料物質量は酢酸:250 mmol, エタノールを 500 mmol とし, 触媒重量は 0.26 wt%, separation factor は水のみを透過を仮定して全て 10^5 とした。水の透過度は上述した値($8.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)と同じものを用いた。図7にエステル化反応試験とシミュレーションによる計算における反応系内のモル分率, 図8にエステル化反応試験とシミュレーションによる計算における酢酸の転化率を示す。さらに、温度を変化させた条件でもフィッティングを行なった。反応温度は 433 または 373 K, 原料は酢酸とエタノールの等モル混合溶液, 触媒濃度は 0.40 wt%, 水の透過度は上記の値($8.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)を用いた。図9, 図10に 433 K における転化率とモル分率の経時変化のフィッティング結果を, 図11, 図12, に 377 K おける転化率とモル分率の経時変化のフィッティング結果をそれぞれ示す。これらの結果からも、構築したモデルは実験結果を十分に表すことができたと言える。さらに図13と図14に 433 K と 377 K における水の活量と透過流束の関係を示す。403 K にて水の透過度が $8.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, 433 K では $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, 373 K では $1.4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となる。これらの値を傾きにした線を図13, 図14に併せて示す。温度が変化してもモデルにおける水の透過度は酢酸の阻害が無くなった反応後半の透過度とほぼ同じ値となった。

(e) 回分式メンブレンリアクターによるエステル化反応の反応挙動についての検討

モデルの感度解析を行なった。反応装置は 30 m^3 の回分式反応装置を想定した。膜は直径 1.6 cm, 長さ 1m のものを 10000 本用いたと仮定し, 膜が反応容器体積に対して占める割合は

3.8%であるため、膜の体積は無視した。以降変化させるパラメーター以外は反応温度 403 K、水の透過度 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (403 K の時)、触媒濃度 0.40 wt%、透過側の圧力 5 kPa と固定する。分離係数は $\alpha_A: 10^5$, $\alpha_B: 10^5$, $\alpha_E: 10^5$ として水のみ透過することを仮定した。

(i) 水の透過度

水の透過度の変化が反応挙動に与える影響について検討した結果を報告する。水の透過度の変化が転化率に与える影響を図15に示す。透過度が大きくなるほど平衡転化率を越えた後の転化率の上昇が大きくなった。水の透過度が大きいほど脱水速度が大きく、熱力学的平衡がより生成物側に傾くからである。特に平衡転化率を越えた直後の転化率の上昇が反応の後半 (10 h) における転化率の上昇に比べ著しい。

これは反応側における逆反応が、水が除去されたことで抑制され、平衡を超えた後も正反応が卓越して起こるためと考えられる。より水の除去率が大きいほど平衡転化率を超えた後の速度は大きくなる。一方、反応後半では反応はほぼ平衡に達し、かつ水のモル分率が非常に小さくなる。そのため、透過度を上げたとしても平衡の生成物側へのシフトは顕著ではなくなる。また、水を平衡転化率に到達する前に多く除去したとしても、反応速度が十分大きく、平衡転化率に達する前の速度には脱水による効果はほとんど見込めないことがわかる。

さらに、水の透過度と反応開始後 15 h における転化率の関係を調べた結果を図16に示す。水の透過度が増大するほど 15 h における酢酸の転化率は増大するが、透過度が一定の値を超えると透過度の増大による転化率の増大が見られなくなった。図17に反応系内の水のモル分率の経時変化を示す。水の透過度が大きいほど脱水速度が大きくなるが、それに伴い反応系内の水も少なくなるため、ある一定の透過度を超えると脱水速度が上がらなくなるのが原因である。また反応系内に水が残っているにも関わらず、転化率が 85% 付近で一定になるのは反応系内の水の活量と透過側の分圧が等しくなり、反応系内からの脱水が起こらなくなったためである。以上の結果より水の透過流束は平衡転化率を越えてからの転化率上昇に寄与する因子であるが、ある一定の値以上では、効果は頭打ちとなることがわかった。

(ii) 温度の効果

反応温度が反応挙動に与える影響について検討した。図18に温度が転化率に与える影響を示した。反応温度が大きいものほど平衡転化率までの転化率の上昇、平衡転化率を越えてからの転化率の上昇が共に顕著になり、著しく転化率は向上した。前者は温度が上昇することによる反応速度定数が増大、後者は水の透過流束の増大による脱水速度の増大によるものであると考えられる。すでに述べたように水の透過度は温度の上昇に伴い、減少する。しかし、透過流束は式(2.2.2)に示すように透過度と活量の積で表しており、透過の活性化エネルギーの値は -23 kJ mol^{-1} 、蒸発エンタルピーの値は 40.7 kJ mol^{-1} であるため、足し合わせると正の値となり、水の透過流束は温度が上昇するほど増加する傾向となった。また、この反応は発熱反応なので、高温不利であるが標準反応エンタルピーが -1.8 kJ mol^{-1} と非常に小さく、ほとんど熱力学的平衡定数は変化しない。つまり高温にするほど転化率の上昇度は大きくなるため、エステル化メンブレンリアクターは高温ほどより機能することが示唆された。

(iii)触媒濃度の効果

触媒濃度が反応に与える影響についての検討を行った。今回のシミュレーションモデルでは反応速度は触媒濃度に比例すると仮定している。触媒濃度を変化が転化率の経時変化に与える影響を図19に示す。触媒濃度が増大するほど反応速度が増大し、平衡転化率に達するまでの転化率の上昇度が増大した。しかし、平衡を越えた後の速度に大きな効果は見られなかった。上述した温度、透過度、触媒濃度の値を変化させた結果より、エステル化反応のメンブレンリアクターでは平衡転化率に達するまでの速度は反応速度が支配的であり、平衡転化率に達した後の速度は脱水速度が支配的であると考えられる。この条件でのエステル化反応では反応速度が十分大きく、脱水が寄与する影響が非常に小さいためであると考えられる。

(iv)透過選択性

透過選択性が反応挙動に与える影響について検討を行った。酢酸に対する水の分離係数が転化率に与える影響を図20、エタノールに対する水の分離係数が転化率に与える影響を図21、また各分離係数に対する転化率の関係を図22に示す。酢酸に対する水の分離係数は100以上必要であり、100より下回ると原料が反応側から抜けるため反応が止まってしまう。一方、エタノー

ルに対する水の分離係数も 100 以上必要である。また、酢酸とエタノールで同じ分離係数にも関わらず反応に与える影響が異なっている。この理由は、エタノールの活量が酢酸の活量に比べ大きいため、同じ分離係数であってもエタノールがより多く透過するからである。

続いて、酢酸エチルに対する水の透過選択性が反応挙動に与える影響について検討した。酢酸エチルに対する水の分離係数が反応挙動に与える影響の指標として酢酸エチルの収量を用いた。式(2.2.11)に酢酸エチルの収量の求め方を示す。

$$\text{酢酸エチルの収量} = \frac{\text{反応系内に存在する酢酸エチルの物質量 (mol)}}{\text{原料が100\%反応した時に得られる酢酸エチルの物質量 (mol)}} \quad (2.2.11)$$

酢酸エチルに対する水の分離係数が転化率に与える影響を図23、酢酸エチルに対する水の分離係数に対する転化率の関係を図24に示す。結論として、分離係数は 10^3 以上必要と思われる。 10^3 より低いと酢酸エチル濃度が高い反応後半において生成された酢酸エチルが反応系内から除去されてしまい、収量が下がってしまった。このように原料である酢酸、エタノールの分離係数が低いと途中で反応が止まってしまい、酢酸エチルの分離係数が小さいと生成した酢酸エチルが反応側から除去されてしまうため、条件に合った分離係数をもつ膜が必要である。

ただし、ここで述べたメンブレンリアクターの形式ではなく、一旦槽型反応器で平衡に達するまで反応を行い、反応器の外に分離膜を設置し、さらに次の反応器で反応を進めるような、逐次的な方式をとった場合(次章で述べるメタノール合成用メンブレンリアクターがこれに相当する)には、必要とする選択性は異なる可能性が高いことに注意されたい。

(v) 透過側の圧力の効果

最後に透過側の圧力が反応挙動に与える影響について検討した。メンブレンリアクターにおいて透過側の圧力は透過流束に寄与する重要なパラメーターである。透過側の圧力が転化率に与える影響を図25に示す。透過側の圧力が高くなるほど最終的に到達する転化率が低くなる傾向が見られた。反応系内の水の活量と透過側の圧力間の勾配が無くなると透過は起こらなくなるので、透過側の圧力が高くなるほど早い段階で水の透過が止まってしまい、最終的に到達

する転化率が低くなったと思われる。水の透過度とは異なり透過側の圧力は平衡を超えた直後の転化率の上昇にはあまり寄与せず、反応後半の到達転化率に寄与するパラメーターであった。これは反応側に水が多く存在する場合、透過側の圧力を無視することができるが、反応後半では水がほとんど無く、透過側の圧力を無視することができなくなるためであると考えられる。

エステル化回分式メンブレンリアクターに用いる膜の設計を行うため、各パラメーターを変化させて目標値(反応時間4 hで転化率95%)に達する条件を検討した。この目標値は酢酸エチルの合成において、年間8000 hで5万トンの製造を仮定し、30 m³の回分式反応装置を想定した場合の値である。上述したように平衡転化率に達するまでの速度は反応速度が支配的であり、平衡を越えた後の速度は脱水速度が支配的である。そのため、目標値に達するには平衡に達するまでの速度、達した後の速度が共に大きい必要がある。水の透過度、反応温度、触媒濃度は高いほど酢酸とエタノールのエステル化反応における速度は大きくなるが、コスト、現実性を考慮にいれ、目標値に達するために要求される値を検討した。水の透過度:2.0×10⁻⁶ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, 反応温度:433 K, 触媒濃度:2.8 wt%, 反応体積:30 m³, 透過側の圧力を1.0 kPaにした場合の転化率の経時変化を図26に示す。 $\alpha_A:10^3$, $\alpha_B:10^3$, $\alpha_E:10^3$ とした。どの条件においても高い膜の性能(分離係数, 透過度)とより高温での反応が必要であり、酢酸とエタノールのエステル化反応のメンブレンリアクターにおいて高い透過分離性能と耐熱性を有するゼオライト膜が有用である。

2.3 エステル化用管型流通式メンブレンリアクターのシミュレーションによる検討

本章ではエステル化用流通式メンブレンリアクターにおけるシミュレーションモデルを構築した。構築したモデルを用いて、各パラメーターが反応挙動に与える影響についての考察を感度解析から検討した。

2.3.1 管型流通式メンブレンリアクターのモデルの構築

本モデルの概略を図1に示す。本モデルでは微小体積中での反応溶液濃度は完全混合を仮定し均一である。蓄積はないと仮定し、式(2.2.1)に示すよう成分jの流入量, 流出量, 反応速度,

透過速度の和は0と示され、式を変形することで成分jの単位体積当たりにおける反応系内の濃度変化を表せる。

$$F_j - (F_j + dF_j) + r_j dV - J_j dS = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{dF_j}{dV} \right) = r_j - J_j \frac{dS}{dV} \quad (2.3.1)$$

F_j : the molar flow rate of species j, mol s⁻¹

酢酸とエタノールのエステル化反応は逆反応を伴う 2 次反応であるため、式(2.3.1)は以下の式(2.3.2)のように表せる。

$$\frac{dF_A}{dV} = -kC_A C_B + \frac{k}{Ke} C_E C_W - J_A \frac{dS}{dV}$$

$$\frac{dF_B}{dV} = -kC_A C_B + \frac{k}{Ke} C_E C_W - J_B \frac{dS}{dV}$$

$$\frac{dF_E}{dV} = kC_A C_B - \frac{k}{Ke} C_E C_W - J_E \frac{dS}{dV} \quad (2.3.2)$$

$$\frac{dF_W}{dV} = kC_A C_B - \frac{k}{Ke} C_E C_W - J_W \frac{dS}{dV}$$

物質流量は濃度と体積流量の積で表せるため、式(2.3.2)は式(2.3.4)のように書き換えた。

$$F_j = C_j Q \quad (2.3.3)$$

Q : the volume flow; m³ s⁻¹

$$\frac{dF_A}{dV} = -k \frac{F_A}{Q} \frac{F_B}{Q} + \frac{k}{Ke} \frac{F_E}{Q} \frac{F_W}{Q} - J_A \frac{dS}{dV}$$

$$\frac{dF_B}{dV} = -k \frac{F_A}{Q} \frac{F_B}{Q} + \frac{k}{Ke} \frac{F_E}{Q} \frac{F_W}{Q} - J_B \frac{dS}{dV}$$

$$\frac{dF_E}{dV} = k \frac{F_A}{Q} \frac{F_B}{Q} - \frac{k}{Ke} \frac{F_E}{Q} \frac{F_W}{Q} - J_E \frac{dS}{dV} \quad (2.3.4)$$

$$\frac{dF_W}{dV} = k \frac{F_A}{Q} \frac{F_B}{Q} - \frac{k}{Ke} \frac{F_E}{Q} \frac{F_W}{Q} - J_W \frac{dS}{dV}$$

回分式反応器同様、流通式反応器におけるモデルにおいても反応、透過により反応系内の体積流量が経時変化すること考慮に入れるため、式(2.3.5)に示すように微小体積間の反応系内の濃度は均一と仮定し、各々の物質流量とモル体積の積の和を体積流量とした。

$$Q = F_A v_A + F_B v_B + F_E v_E + F_W v_W \quad (2.3.5)$$

微小区間の膜面積と反応溶液体積の比である dS/dV は式(2.3.6)に表すように、膜の半径と反応溶液の厚さにより表すことができ、定数となった。

$$\begin{aligned} dV &= \pi dL \left\{ (R_1 + R_2)^2 - R_1^2 \right\} \\ &= \pi dL (R_2 + 2R_1) R_2 \\ dS &= 2\pi R_1 dL \\ \frac{dS}{dV} &= \frac{2R_1}{R_2^2 + 2R_1 R_2} \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

L : the length of membrane, m

R_1 : the radius of membrane, m

R_2 : the thickness of reaction solution, m

また、式(2.3.7)に示すように微小区間の反応溶液 dV は微小区間の膜の長さ L と反応溶液の断面積 S_c の積として表すことができるので式(2.3.4)はさらに式(2.3.8)のように書き換えた。

$$dV = S_c dL \quad (2.3.7)$$

S_c : the cross-section area of reaction solution, m²

$$\begin{aligned}
\frac{dF_A}{dL} &= \left(-k \frac{F_A}{Q} \frac{F_B}{Q} + \frac{k}{Ke} \frac{F_E}{Q} \frac{F_W}{Q} - J_A \frac{dS}{dV} \right) S_C \\
\frac{dF_B}{dL} &= \left(-k \frac{F_A}{Q} \frac{F_B}{Q} + \frac{k}{Ke} \frac{F_E}{Q} \frac{F_W}{Q} - J_B \frac{dS}{dV} \right) S_C \\
\frac{dF_E}{dL} &= \left(k \frac{F_A}{Q} \frac{F_B}{Q} - \frac{k}{Ke} \frac{F_E}{Q} \frac{F_W}{Q} - J_E \frac{dS}{dV} \right) S_C \\
\frac{dF_W}{dL} &= \left(k \frac{F_A}{Q} \frac{F_B}{Q} - \frac{k}{Ke} \frac{F_E}{Q} \frac{F_W}{Q} - J_W \frac{dS}{dV} \right) S_C
\end{aligned} \tag{2.3.8}$$

なお、反応速度定数、平衡定数は先の検討と同じとした。式(2.3.8)の近似解を算出した。

2.3.2 管型流通式メンブレンリアクターのモデルの感度解析

本モデルを用いて、各パラメーター(温度、膜面積、触媒濃度、透過度、分離係数、透過側の圧力)を変化させることによって、メンブレンリアクターの反応挙動への影響を検討すると共に、メンブレンリアクターが充分効果を発揮する条件の検討を行った。

年間 8000 h で 5 万トンの酢酸エチルを合成することを仮定すると原料流量は 7.53 t/h となる。直径 1.6 cm、長さ 1 m の膜を仮定しており、膜 1 本当りの流量が大きすぎると反応と脱水が十分に進行しないため、並列に 5000 本、直列に 4 本並べ合計 20000 本の膜を用いたリアクターを仮定した。この時の膜 1 本当りの体積流量は 4.62×10^{-7} となる。変化させるパラメーター以外は反応温度 453 K、水の透過度 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (403 K)、触媒濃度 2.9%(wt)、透過側の圧力 5 kPa と固定した。また分離係数は $\alpha_{\text{AcOH}}:10^5$ 、 $\alpha_{\text{EtOH}}:10^5$ 、 $\alpha_{\text{AcOEt}}:10^5$ として水のみ透過することを仮定している。この条件は転化率が 90% を越える条件である。

(a) 水の透過流束の効果

水の透過度の変化が反応挙動に与える影響について検討を行った。水の透過度の変化が転化率に与える影響を図2に示す。透過度が大きくなるほど平衡転化率を越えた後の転化率の上昇が大きくなった。この理由は回分式反応器と同様に水の透過度が大きいほど脱水速度が大きく、熱力学的平衡がより生成物側に傾くからである。特に平衡転化率を超えた直後の転化率に

大きく寄与する。これは反応側の水のモル分率が低く、逆反応が小さいため、正反応がより進むことが理由である。一方、流通式反応器も回分式反応器と同様に平衡転化率に達する前では水の透過度は反応に寄与しないことがわかる。流通式反応器においても反応速度が十分大きいため、脱水による反応速度の上昇が見られないためである。

さらに、膜の長さを 4 m としたときの、水の透過度に対する転化率の関係の検討を行い、その結果を図3に示す。水の透過度が增大するほど酢酸の転化率は増大するが、透過度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を超えると透過度の増大による転化率の増大が見られなくなった。これは図4に示すように水の透過度が大きいほど脱水速度が大きくなるものの、それに伴い反応側の水も無くなるため、ある一定の透過度を超えると脱水速度が上がらなくなる。流通式反応器においても水の透過度は平衡転化率を超えた後の転化率向上に大きく寄与する因子であるが、ある値以上では効果が頭打ちになる。

(b) 温度の効果

図5に温度が転化率に与える影響を示した。反応温度が高いほど平衡転化率までの転化率の上昇度、平衡転化率を越えてからの転化率の上昇度が共に大きくなった。回分式反応器同様、前者は温度が上昇することによる反応速度定数の増大による反応速度の上昇、後者は水の透過流束の増大による脱水速度の増大によるものと考えられる。

(c) 触媒濃度の効果

触媒濃度が反応に与える影響についての検討も行った。流通式反応器のモデルにおいても触媒濃度と反応速度は比例関係と仮定した。触媒濃度を変化が転化率の経時変化に与える影響を図6に示す。触媒濃度が增大するほど反応速度が増大し、平衡転化率に達するまでの転化率の上昇度が増大した。しかし、平衡転化率に達した後の速度には大きな効果は無かった。上述した温度、透過度、触媒濃度の値を変化させた結果より流通式反応器においてもエステル化反応のメンブレンリアクターの平衡転化率に達するまでの速度は反応速度が支配的であり、平衡転化率に達した後の速度は脱水速度が支配的であることがわかる。

(d) 透過選択性

また、透過選択性が反応挙動に与える影響について検討を行った。酢酸に対する水の分離係数が転化率に与える影響を図7、エタノールに対する水の分離係数が転化率に与える影響を図8、また各分離係数と転化率の関係を図9に示す。酢酸に対する水の分離係数は100以上必要であり、100より下回ると原料が反応系内から抜けるため反応が止まってしまう。またエタノールに対する水の分離係数も100以上必要である。続いて、酢酸エチルに対する水の透過選択性が反応挙動に与える影響について検討した。酢酸エチルに対する水の分離係数が転化率に与える影響を図10に、酢酸エチルに対する水の分離係数に対する転化率の関係を図11に示す。流通式反応器においても反応後半に酢酸エチルが反応側から除去され、収量が下がるのを防ぐため、この条件では分離係数は 10^3 以上必要であることがわかった。

(e) 透過側の圧力の影響

透過側の圧力の感度解析を行なったが、0.1 kPa から 10 kPa まで変化させたが反応挙動に大きな変化が見られなかった。これは反応後半において反応側に水が残っているため、透過の駆動力が十分にあるためだと考えられる。

エステル化流通式メンブレンリアクターに用いる膜の設計を行うため、各パラメーターが反応挙動に与える影響を踏まえ、目標値(4 m で転化率 95%)に到達する条件を検討した。水の透過度: $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、温度:453 K、触媒濃度:2.9%(wt)としたとき、膜の長さに対する転化率を図12に示す。このときの分離係数は $\alpha_{\text{AH}}:10^3$ 、 $\alpha_{\text{B}}:10^3$ 、 $\alpha_{\text{E}}:1000$ としており、透過側の水の圧力は5kPaとしている。上述した条件では反応速度、脱水速度が充分大きく、到達転化率が十分に向上することを見出した。

5 まとめ

酢酸エチル合成では403 KにおいてMRはNa-MOR型膜が水を選択的に透過させるため、平衡がシフトし、酢酸の転化率が向上した。酢酸エチル合成試験を繰り返して行っても到達転化率

に変化はなかった。Na-MOR膜は、高温・高圧のエステル化条件に対する高い耐性を有する。

ただし、繰り返し試験を行うと、Na-MOR膜のNa⁺と酢酸由来のH⁺との間でイオン交換が起こったためと考えられる。エステル化メンブレンリアクターの水の透過流束は高濃度の酢酸が存在すると阻害される。

酢酸エチル合成用メンブレンリアクターにおけるシミュレーションモデルを回分式反応器、流通式反応器の2種類構築した。回分式反応器のシミュレーションモデルは実際に行ったエステル化反応試験結果をよく表すことができた。回分式反応器における感度解析の結果は以下のようになった。水の透過度は平衡を超えた後の反応を促進させる因子だが $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を越えると向上は見られなくなった。温度は反応速度、透過流束を増加させる因子であり、反応を著しく促進させることができる。また、平衡定数がほとんど変化しないことからエステル化用メンブレンリアクターは高温有利である。透過選択性については酢酸、エタノールなどの原料の場合小さいと反応が途中で止まってしまうため、今回検討した条件では 10^2 以上必要である。酢酸エチルの場合小さいと生成した酢酸エチルが透過側に透過し、収率が減少してしまうため、 10^3 以上は必要である。触媒濃度は反応速度を上昇させるため、平衡転化率に達するまでの速度に寄与した。また透過側の圧力は到達転化率に影響する因子である。

同様に流通式反応器の感度解析も行った。水の透過度は平衡を超えた後の反応を促進させる因子だが $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を越えると向上は見られなくなった。温度は反応速度、透過流束を増加させる因子であり、反応を著しく促進させることができる。透過選択性については酢酸、エタノールなどの原料の場合小さいと反応が途中で止まってしまうため、今回の条件では 10^2 以上必要である。酢酸エチルの場合小さいと生成した酢酸エチルが透過側に透過し、収率が減少してしまうため、 10^3 以上は必要である。触媒濃度は反応速度を上昇させるため、平衡転化率に達するまでの速度に寄与する。

Nomenclature

A : the frequency factor, $\text{mol}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$

C : the molar concentration, mol m^{-3}

E_a : the activation energy, kJ mol^{-1}

E_p : the activation energy of permeate

F_j : the molar flow rate of species j , mol s^{-1}

ΔH^0 : the standard enthalpy change of reaction, kJ mol^{-1}

ΔH_v : the saturated vapor pressure, Pa

J_j : the flux of species j , $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

k : the reaction rate constant, $\text{mol}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$

K_e : the equilibrium constant, –

K_j : the permeance of species j , $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$

K_w^0 : the pre-exponential factor, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$

L : the length of membrane, m

N_j : the mole of species j in the reaction side, mol

N_i : the mole of Na^+ measured with ICP

N_M : the molar of Na^+ in MOR membrane, mol

N_U : the molar of Na^+ per unit cell of MOR, mol

P_j^f : the activity of species j on the reaction side, Pa

P_j^p : the pressure of species j on the permeate side, Pa

P_j^s : the saturation pressure of species j , Pa

Q : the volume flow; $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$

R : the gas constant, $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

r_j : the reaction rate, $\text{mol m}^3 \text{s}^{-1}$

R_1 : the radius of membrane, m

R_2 : the thickness of reaction solution, m

S : the membrane surface area, m^2

S_c : the cross-section area of reaction solution, m^2

T : the temperature, K

t : the reaction period, s

V : the reactor volume, m³

v : the molar volume, m³ mol⁻¹

W_M : the weight of MOR membrane, g

W_U : the weight per unit cell of MOR, g

X : the fraction of Na⁺, %

x_j : the molar fraction of species j , –

Greek letter

α_j : the separation factor, –

θ : the cumulative percentage of water extracted to permeate side, %

Subscript

A : acetic acid

B : ethanol

E : acetic acid

W : water

References

- 1) K. Sawamura *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**(2008)870.
- 2) G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Sep. Purif. Technol.* **32**(2003)199-206
- 3) G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, *J. Membr. Sci.* **218**(2003)185-194

3 C1 化学に対するメンブレンリアクターの効果に関する考察

3.1 はじめに

Pd などの金属は構造中を水素が選択的に溶解拡散する性質があるため、高選択的に水素を引き抜いて高純度水素を生成するための膜材料として用いられ、水素分離生成プロセスの検討が数多くなされてきた。

いっぽう、水素に関わる反応プロセスにおける膜利用を考えると水素が原料として使われている反応系が多く、そのような場合には本稿で述べるように、生成物を反応系から引き抜き、他の原料と併せて水素を反応系に残留させることが必要となる。ここでは特に、石油代替資源として注目されている天然ガス有効利用技術として重要な合成ガス転換技術を中心に、水素に関わる反応系における膜利用の可能性について調査・検討した結果を報告する。とくに、代表的な C1 化学プロセスであるメタノール合成を例にとり、膜反応器導入の有効性について詳細に検討した結果があるので報告する¹⁾。

3.2. C1 化学への膜分離の適用可能性

図1には天然ガスを出発物質として、合成ガスを経由してエネルギー・化学原料を製造する、いわゆる C1 化学における反応系とその条件をまとめて示した。代表的な反応を次に示す。

フィッシャー・トロプッシュ (FT) 合成



メタノール合成



ジメチルエーテル合成



FT 合成は、合成ガスから直鎖の脂肪族炭化水素を合成する反応であり、灯油溜分を製造する現在狭義の Gas to Liquid (GTL) 技術である。FT 合成は南アフリカの Sasol 社が古くから石炭のガス化による合成ガス製造を経て炭化水素燃料などの製造を工業化しているが、近年では、カタールなど天然ガスを主たる資源としてもつ国において、大規模なプラント建設が行われている。一方で、合成ガス製造技術、FT 合成触媒、FT プロセス技術など多方面にわたって、技術開発が続けられている。FT 合成自身は、合成ガスの反応率が熱力学的制約を受ける反応ではなく、膜分離によってワンパスの反応率を向上させることはできない。いっぽう、反応式(1)によって副生する水は触媒劣化の原因となることが知られている。

FT 合成に用いられる工業触媒には、Fe 系と Co 系の 2 種類があり、現在ではほとんど Co 系触媒が用いられているとされている。いずれの触媒も作動条件下では金属であり、反応系内に副生する水によって酸化されると失活する。したがって、反応系から水を連続的に抜き出すことが可能となれば、触媒の長寿命化を図ることができる。また、Fe 触媒の場合には、触媒劣化を抑制できるだけでなく、水の触媒の吸着が活性自身を阻害するため、水選択分離膜を導入することにより反応速度の向上を図ることも可能と期待できる。

メタノールはホルムアルデヒドの原料となるほか、今後の液体燃料の候補としても期待されており、今後の需要増加が見込まれている。中東においては 2500 トン/日を 1 系列とし、合計で 5000 トン/日規模の超大型合成プロセスも動き始めている。メタノール合成は、熱力学的平衡にワンパスの収率が強く制約される反応である。メタノール合成は反応式(2)、(3)に示すようにモル数が減少する反応であり、高圧が有利であるため、70–100 気圧程度の高圧で操作され、かつ大量の未反応原料がリサイクルされている。なお、反応系中には上記の式に含まれる物質のほか、二酸化炭素および水が存在し、水性ガスシフト反応



によって、反応ガス組成が影響を受ける。したがって、生成物のメタノールや水を膜によって反応系から引き抜いて平衡をより生成物側にシフトさせることにより反応圧を低下させ、かつリサイクルが不要なまでにワンパス収率を増加させることができれば画期的と考えられる。

ジメチルエーテルの合成は、総括反応式としては(4)のように表されるが、触媒には、(4)式が

直接起きる一段法と、メタノール合成とメタノールの脱水反応



が逐次的に進行する2段法がある。1段法では反応はあまり熱力学的制約を受けないが、2段法では1段目にメタノール合成を含むため、膜によってジメチルエーテル生成の促進が期待できる反応である。

3.3 メタノール合成に対する膜反応器導入のフィージビリティ³⁾

3.3.1 膜導入効果の検討

平成15-16年度に(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構にてメタノール合成に対する膜反応器の導入効果に関する研究がおこなわれている。ここでは、その中で行われたメタノール合成用膜反応器のフィージビリティ研究についてまとめる。なお、特にここで行われたプロセス計算は千代田化工建設㈱によって行われ、また本文は成果報告書を引用し、再編したものであることを付記しておく。

Cu-ZnO系のメタノール合成用工業触媒では、一般には(5)式によってCO₂が生成し、(3)式のCO₂を原料とする反応経路でメタノールが生成するといわれている。この場合、反応系から水とメタノールを同時に引き抜くと、(3)式のメタノール合成反応が促進されるいっぽうで、(5)式の平衡が反応系に移動するため、原料の水が不足してCO₂の生成に不利となる可能性がある。このため、当該研究では、メタノール合成プロセスについて、通常固定層反応器と膜反応器のプロセスシミュレーションを行い、膜導入によってメタノール合成が促進されるか否かをまず検証し、続いてコスト削減効果について検討した。

図2には検討を行った2つのタイプのメタノール合成用反応器の概略を示す。図中左側に示した通常反応器では触媒層は5段に区切られており、各層の間からクエンチガスが送入されている。クエンチガスは、メタノール合成が大きな発熱反応であるため、反応温度を制御するために必要である。図中右側には、メタノール合成用膜反応器を示した。ここでは、触媒層を10段に分け、その各層の出口に膜モジュールを接続することとした。すなわち、触媒-膜分離を交互

に繰り返しながら反応を進めるようデザインした。なお、シミュレーションにあたっては、触媒量は両反応器で同じとした。反応器出口から得られた生成ガスは、生成メタノールを回収した後、前段の合成ガス製造プロセスから得られる原料ガスと混合して触媒層入り口より供給される。

図3には、プロセスシミュレーションで用いたガス組成を示す。ここに示すガス組成は、2500 トン/日のメタノールプラントのデータである。合成ガス製造プロセスから供給される Make-up gas と、リサイクルラインからのガスとを混合した後のガス組成は、水素が大部分で 80%程度であり、CO、CO₂をそれぞれ 4.4、2.9%ずつ含むものとした。なお、シミュレーションに用いた反応の速度式は、工業触媒のものを用いたがその内容は明らかにされていない。

ゼオライト膜をメタノールだけでなく、水分も同時に透過した場合に水の透過がメタノール合成反応に及ぼす影響を検証することを目的として検討した。プロセス・シミュレーターを使用して、メタノールと水分を同時に除去した場合のメタノール合成反応におけるリサイクル比に与える影響をメタノール及び水の透過率(除去率)を変数として検討した。

注：リサイクル比の定義はメタノール合成系内でのみ反応循環ガス量とメタノール合成系内に新規に供給される粗合成ガス量の流量比(容積基準)である。リサイクル比が小さい方が未反応ガスの循環に要するエネルギーが少なくて済むので、メタノール合成にとっては有利となる。

図4には、メタノールと水が同じ割合で膜を透過し、他の成分は一切透過しないと仮定し、メタノールの生産性がどの程度向上するか、検討した結果である。縦軸は通常の固定層反応器のメタノールの生産量を100としたときのメンブレンリアクターによる生産量を示したものである。メタノールおよび水を反応系から引き抜くことによって、明らかにメタノールの生産性が向上することがわかる。たとえば、50%のメタノールと水を反応系外に除去することによって 40%もメタノールの生産量が増加することがわかる。

メタノール合成プロセスに対して膜反応器を適用するとメタノールの生産性が向上することが明らかとなったので、続いて、水、メタノールそれぞれの反応系からの除去がメタノール生産量の向上にどれほど寄与するかが検討された。図5にはメタノールの除去率が25、50、75、90%の場合において、メタノールの生産量に対する水の除去率が及ぼす影響を検討した結果を示す。メタノール除去率が25%の場合においても、水の除去率を75%とすると、メタノールの生産量は35%程度向上することがわかった。メタノールの除去率を増加させると、もちろんメタノールの生

産量は向上するが、メタノールを90%まで増やしても、水の除去率75%におけるメタノールの生産量は55%増加程度にとどまり、水の除去がメタノール生産量に対して大きく影響することが明らかとなった。

図6にメタノールの透過率を0%から100%まで変え、また水分の透過率を50%、70%及び100%とした時に得られたメタノール合成におけるリサイクル比の変化を示す。水の透過率が大きい方がリサイクル比は小さくなり、メタノール合成にとって有利であるとの結論が得られる。つまり、水分の透過率が100%の場合、メタノールの透過率が約70%でリサイクル比がゼロ、すなわちリサイクルは不要となるのに対し、水の透過率が50%の場合はメタノールの透過率が100%でもリサイクル比は約0.3となり、明らかに水の透過率が多いほどメタノール合成に有利である。

なお、ここで用いたモデルは多段触媒層の各中間段に膜分離器を設置する反応器モデルであり、メタノールと水分の分離(除去)は「メタノール合成反応終了後に行う」モデルになっている。したがって、触媒層内でメタノール合成反応と同時に起きるCOシフト反応による影響を勘案する必要は無い。一方、「メタノール合成反応と水の除去を触媒層内で同時に行う」モデルでは、触媒層内で水が膜から除去される速度(透過速度)と触媒層内でのCOシフト反応速度のどちらが早いか、によってメタノール合成反応に与える影響が異なってくると考えられる。

この場合の検討するためには、触媒層内でメタノール合成反応(含む、COシフト反応)と膜分離操作を同時に行うことが可能なプロセス・シミュレーターが必要となる。

3.3.2 膜透過性能の目標値に関する検討

新規プロセスに最低限必要な透過性能の検討を行い、膜透過速度の開発目標を定量的に設定することを目的として、新規プロセスが優位性を有する要件となるリサイクル設備が不要となる場合に必要な膜の透過速度のシミュレーションによる検討が行われた。

リサイクル設備が不要となった場合のコスト削減期待額は装置規模が日産2,500トン規模の場合は約6億円と考えられるので、膜分離器に許容される膜面積(総計)は膜分離器の単価を仮に $¥200,000/m^2$ とすると $3,000 m^2$ 程度となる。したがって、コストの観点からは、数千 m^2 の膜面積で必要な透過量が得られる膜透過速度が必要になることがわかる。

また、分離係数(メタノール及び水の膜透過速度と、その他成分の膜透過速度の差)が小さい(すなわち、その他成分の膜透過速度が大きい)場合には、有効成分であるCO及びCO₂の膜

透過量が増加するので、結果として粗合成ガスの必要量が増加することになり、メタノール製造装置の所要建設費のうちで一番占める割合の大きい合成ガス製造部のコスト・アップにつながり、装置全体としての経済性を失うことになるので、この点にも開発目標として留意する必要がある。

図7にメタノール及び水の透過速度を等しく仮定して、これを変数として変化させた場合の日産 2,500 トン規模装置を対象としたシミュレーション結果を示す。このとき、その他成分の膜透過速度については $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ で一定としてある。図の左軸は所要リサイクル比を示し、右軸は所要膜面積(総計)を示している。

シミュレーションにより得られたメタノール及び水の透過速度が、各々 3.5×10^{-6} 、 4.0×10^{-6} 、 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ の場合に得られた値を基に近似すると3次元的に増加する。このことから、膜透過速度が小さくなる程、所要リサイクル比及び所要膜面積とも増加割合が大きくなるのが分かる。

上記のシミュレーションによる検討の結果、メタノールの膜透過速度が $3.3 \times 10^{-6} \text{ mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ より小さい場合には、有効成分の膜透過量が多くなり過ぎ、一定の粗合成ガス供給量から所定量のメタノールの生産が困難になる。

種々の膜の透過分離性能を検討し、膜透過速度開発目標値が以下のように示された。

- ・ メタノール : $3.3 \times 10^{-6} \text{ mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$
- ・ 水分 : $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$
- ・ その他成分 : $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$

上記開発目標値を採用した場合の日産 2,500 トン規模装置が必要とする膜面積(総計)は $4,630 \text{ m}^2$ となった。なお、この場合のシミュレーションはリサイクル設備を不要とした条件で行っているため、図7から推定される所要膜面積の値より大きい値である。

以下に示す各成分の膜透過速度を仮定したプロセスシミュレーションを、リサイクル不要の条件のため、One-through Model を用いて行った結果が検討されている。

検討に用いた透過分離性能(現在の MOR 膜の性能レベル)

- ・ メタノール : $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$
- ・ 水分 : $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$
- ・ その他成分 : $1.4 \times 10^{-10} \text{ mol sec}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$

シミュレーションの結果、上記の透過速度から日産2,500トン規模メタノール製造装置が必要とする膜面積は46,300 m²であった。膜分離器の単価を¥200,000/m²とすると、上記の膜分離器に要するコストは93億円となり、経済性の観点からゼオライト膜の透過速度を向上させる改良が必要である。

ここで計算に用いた膜透過性能は開発目標となるメタノールおよび水については値が小さく、また、その他成分の透過速度は大きい。過大な膜面積から有効成分であるCO及びCO₂が多量に反応系外へ排出され、与えられた粗合成ガス量では所定のメタノールの生産量の確保が困難である。したがって、膜の透過速度はメタノール及び水共に一桁大きな値が必要であるが、近年の膜の透過度の向上のトレンドからして、無理な目標値ではないと期待できる。

3.3.3 新規プロセスの省エネルギー効果の検討

従来法による大型メタノール製造設備に対し、膜反応器を適用した場合の省エネルギー効果を検討することを目的として、原料、及び使用電力、冷却水、脱塩水のユーティリティの使用量の概算の結果がある。

この際に、中東地域立地の日産2,500トン規模の従来法プロセス(リサイクル型)に基づく大型メタノール製造装置をBase Caseとし、One-through Modelとしたプロセス・シミュレーターを使用してプロセス計算を行って代替案(Alternative Case, “Alt. Case”と略す)を作成し、両Caseのエネルギー消費量を比較した結果について述べる。

各成分の膜透過速度は前項で設定した次の開発目標値を採用した。

また、この検討の前提条件として以下が設定された。

装置の立地場所 : 中東地域

装置規模 : 日産2,500トン

装置の範囲 : Utility & Off-site 設備を含む Turn-key Project

装置の償却期間 : 10年とし、残存価値はゼロ

原料及び用役の単価:

- 原・燃料用天然ガス : US\$3.0/Gcal

(但し, LHV = 8,216 Kcal/Nm³)

- 電力	:US\$0.032/kWh
- 冷却水(海水)	:US\$0.018/Ton
- 脱塩水(ボイラー給水用)	:US\$1.90/Ton
円/US\$換算レート	:¥110.0/US\$

両 Case の検討結果, 以下に示す原料, および用役消費量が示された。

ただし, 下記の値はプロセス装置での消費だけではなく, 所要付帯設備での消費をも含む値で, 正常運転時における期待値であることに注意されたい。

“Base Case” “Alt. Case”

・原料, 及び燃料用 NG 消費量 (Kg-mol/Hr)

4,435 (100%) 4,367 (98.5%)

・電力消費量 (kWh)

7,320 (100%) 7,030 (96.0%)

・冷却水(海水)消費量 (Ton/Hr)

14,540 (100%) 11,530(79.3%)

・脱塩水(ボイラー給水用)消費量 (Ton/Hr)

106 (100%) 114 (107.5%)

上記の原・燃料用 NG 消費量, 及び電力消費量をベースに製品メタノール, 1 トン当りのエネルギー消費量を算出すると以下の値が得られる。ただし, 電力のエネルギー換算としては発電効率として 30%を仮定し, 2,867 Kcal/kW とする。

“Base Case” “Alt. Case”

・原料及び燃料用 NG 消費量 (Gcal/Ton MeOH)

7.841 (100%) 7.721(98.5%)

・電力消費量 (Gcal/Ton MeOH)

0.201 (100%) 0.193(96.0%)

合計: 8.042 (100%) 7.914(98.4%)

上記の様に、膜反応器を採用する”Alt. Case”の方が、”Base case”に比べて約 1.6%省エネルギーが図れることがわかった。1.6%の値は一見小さな値であるが、これは消費エネルギー全体の 90%以上を原料のエネルギーが占めるためであり、原料を除いた燃料用天然ガス及び使用電力の用役部分の省エネルギー効果は約 30%となる。

3.3.4. 新規プロセスの経済性の検討

経済性検討に先立ち、前章の検討で前提とした”Base Case”, 及び”Alt. Case”の両 Case につき、所要付帯設備一式を含む所用建設費の概算による推定を行った。

“Base Case” (US\$ MM)	“Alt. Case” (US\$ MM)
On-site 設備	200.0 192.7 (Take; 193.0)
内訳:	
- 合成ガス製造部	96.0 96.0
- メタノール合成部	48.0 35.8
- 蒸留・精製部	12.0 11.5
Utility & Off-site 設備	80.0 76.0
所要建設費総計	280.0 268.7 (Take; 269.0)

上記より、膜反応器の採用による所要建設費の増減項目と金額は以下の通りとなった。

・膜反応器採用によるコスト削減可能項目と金額:

Recycle Compressor & its Driver (含む, 補機, その他)

US\$12.2 MM

その他機器, 配管(主として AFC 及び関連配管, 等)

US\$6.9 MM

蒸留系の Size-down (粗メタノールの水分含有量, 減量)

US\$0.5 MM

海水及び電力消費量削減による Utility 設備費の削減)

US\$4.0 MM

合計削減額: US\$23.6 MM

・膜反応器採用によるコスト増加項目と金額:

膜分離器(単価: ¥200,000/m² ベース)

US\$8.5 MM

従来型反応器の改造費用(含む, 配管, 等追加費用)

US\$3.8 MM

合計増加額: US\$12.3 MM

以上より, 膜反応器を採用した”Alt. Case”の方が”Base Case”に比べて固定費が US\$11.3 MM 少なく済む結果となった。

上述の所要建設費と前章で述べた前提条件を基に, 両 Case について簡易的な経済性検討を行った結果を表1に示す。

これより, 所要建設費については”Base Case”を 100%とした場合, ”Alt. Case”では 96%となり, あまり大きなメリットは期待できないが, Net Production Cost に関しては”Base Case”を 100%とした場合, ”Alt. Case”では約 92%で生産可能との結論が得られ, 膜反応器を採用する新規メタノール合成プロセスは十分に経済性での競争力を持ち得ると結論される。

3.3.5. 膜反応器の概念構築

各種の反応器形式の内, 本新規プロセスの膜反応器として最適な反応器形式を抽出することを目的として, シミュレーション結果を踏まえて, 各種反応器形式から透過膜, および反応熱除去を最も効果的に行える方式が検討されている。

この際に, 最も簡便な反応器形式としては Shell 側ボイラー型反応器に膜分離器を組み込んだ

だ形式が考えられるが、反応熱除去に困難を伴うと考えられることと、この形式の検証にはメタノール合成反応と膜分離の両方を同時にシミュレーションすることが出来るプロセス・シミュレーターの構築が必要となるため、ここでは多段触媒層式反応器で、各触媒層間に膜分離器を組み込んだ形式に限定して検討が行われた。

多段触媒層式反応器で、各触媒層間に膜分離器を組み込む形式としては以下の2形式が考えられる；

- ① 膜分離器を反応器圧力容器内に設置する形式
- ② 膜分離器を反応器圧力容器外に設置する形式

図 8に上記両形式の反応器概念図を示す。

また、参考用として図9にメタノール合成反応と膜分離が同時に進行する方式の反応器(Shell側ボイラーの熱交換器型反応器)の概念図を示す。

①の形式の場合は、触媒層からの反応ガスを膜分離器に導くための配管、および膜分離器からの未反応ガスを再び触媒層に戻す配管が不要となる利点がある。その反面、膜分離器を反応器圧力容器内に設置するため、反応器の全長が長くなり、触媒層内に設置されるボイラーとスチーム・ドラム缶での水・水蒸気の自然循環が困難となる欠点がある。この問題を避ける方式としては、反応器の全長を抑える為に反応器を二分割にして直列に配置する形式の採用が考えられる。ただし、この場合は二つの反応器を直列に結ぶ為の配管が必要となり、コスト・アップとなる。

②の形式の場合は、①の形式の場合の利点は欠点となり、欠点が利点となる。

これらより、メタノール合成反応器の最適形式選定には、メタノール合成反応と膜分離を同時に行えるプロセス・シミュレーターを新規に構築した上で、さらに詳細な検討を実施することが必須である。

3.3.6. まとめ

ここで述べたいずれの反応も、その反応系に応じた膜反応器が開発されれば、プロセスの大幅な改善と省エネルギーによるコストダウンが見込まれると推定され、無機膜の研究開発対象と

してハードルが高く挑戦的ではあるが、魅力的な分野である。水素などの原料小分子を反応系に残し、生成物を引き抜くことができる膜の登場が望まれる。ただし、図 1 に示したように、これらの反応系はいずれも高温高圧下で操作され、200–300°C、100 atm 程度までの範囲において分離可能な膜が必要である。こうした要件を満たす膜としてゼオライトをはじめとしたマイクロ多孔性の無機膜に対する期待は大きい。

1) 平成 16 年度 JOGMEC 提案公募事業委託研究、ゼオライト膜等を用いる天然ガスの高効率変換・利用技術の開発、研究成果報告書