Thu. Nov 11, 2021

Room-E

Separation technology

[1E05-08] Separation technology

Chair:Shuhei Ogo(Kochi Univ.)

10:30 AM - 11:30 AM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E05] Separation of high pressure organic liquid through zeolite membranes

○Mikihiro Nomura[1], Kazuki Kamata[1], Masahide Matsuoka[1], Katsunori Ishii[1] （1. Shibaura Institute of Technology）

10:30 AM - 10:45 AM

[1E06] Synthesis of ethyl acetate by membrane reactor using AEI-type zeolite membrane

○Yuma Sekine[1], Motomu Sakai[2], Masahiko Matsukata[1,2,3] （1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University）

10:45 AM - 11:00 AM

[1E07] Development of MIL-96 monolith for CO_2 adsorption and desorption

○Hayata Hori[1], Motomu Sakai[2], Takaya Matsumoto[3], Tsuyoshi Asano[3], Masahiko Matsukata[1,2,4] （1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 3. ENEOS Corporation, 4. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University）

11:00 AM - 11:15 AM

[1E08] Investigation of dehydration performance from products of Fischer-Tropsch synthesis by ZSM-5 membrane

○Naoto Chihara[1], Motomu Sakai[2], Masahiko Matsukata[1,2,3] （1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

Separation technology

[1E05-08] Separation technology

Chair:Shuhei Ogo(Kochi Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 10:30 AM - 11:30 AM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E05] Separation of high pressure organic liquid through zeolite membranes

○Mikihiro Nomura[1], Kazuki Kamata[1], Masahide Matsuoka[1], Katsunori Ishii[1] （1. Shibaura Institute of Technology）

10:30 AM - 10:45 AM

[1E06] Synthesis of ethyl acetate by membrane reactor using AEI-type zeolite membrane

○Yuma Sekine[1], Motomu Sakai[2], Masahiko Matsukata[1,2,3] （1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University）

10:45 AM - 11:00 AM

[1E07] Development of MIL-96 monolith for CO_2 adsorption and desorption

○Hayata Hori[1], Motomu Sakai[2], Takaya Matsumoto[3], Tsuyoshi Asano[3], Masahiko Matsukata[1,2,4] （1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 3. ENEOS Corporation, 4. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University）

11:00 AM - 11:15 AM

[1E08] Investigation of dehydration performance from products of Fischer-Tropsch synthesis by ZSM-5 membrane

○Naoto Chihara[1], Motomu Sakai[2], Masahiko Matsukata[1,2,3] （1. Department of Applied Chemistry, Waseda University, 2. Research Organization for Nano &Life Innovation, Waseda University, 3. Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

ゼオライト膜による有機液体高圧透過分離

（芝浦工大）
○野村幹弘（のむらみきひろ），鎌田一輝（かまたかずき），松岡正秀（まつおかまさひで），石井克典（いしいかつのり）

１．緒言

逆浸透膜は、海水淡水化などで用いられている効率的な分離方法である。これまでは、高分子膜が開発されてきたが、近年、耐薬品性、耐圧性に優れた無機膜[1]も着目されてきている。近年、炭化水素の蒸留分離の置き換えを目的とし、炭化水素溶液の逆浸透分離が注目されてきている。しかし、ゼオライト膜を用いた有機液体透過分離は、ほとんど検討されていない。そこで、本研究の目的は、高圧液体透過用 MFI ゼオライト膜の開発とした。有機液体と共に水系の高圧液体透過試験も行った。

２．実験

MFI膜は二次成長法により製膜した。多孔質基材上に種結晶をディップ法で2~3回塗布後、TMOS : TPABr : H_2O : NaOH =1 : 0.2 : 200 : 0.07(mol mol^{-1})の合成ゲルを用い、180℃20h水熱合成を行った。構造規定剤を除去するために500℃で15h焼成を行った。有機溶液系による膜の液体透過試験性能評価は、10%～95%のMeOH/TOL混合用溶液を、操作圧力6.0 MPa、供給量10 mL min^{-1}にて行った。

３．結果および考察

Fig.1 に MeOH/TOL 高圧透過試験における、MeOH 濃度依存性を示す。供給液の MeOH 濃度が 75%以上の時、全ての供給液において、透過液は MeOH 選択性を示し、最大で供給液組成が MeOH/TOL=95/5 の時、分離係数 39.8[-]を示した。MFI ゼオライトは疎水的であり、TOL の吸着性が高いと考えられる。そのため、分子径の小さい MeOH を優先的に透過することから、分子ふるいによって分離していると考えられる。供給液の MeOH 組成の上昇と共に透過流束は上昇した。透過流束の、最大は 0.794[kg m^{-2} h^{-1}]であった。一方、MeOH 供給濃度が 75%未満では透過が観察されなかった。この場合、浸透圧が操作圧力以上になっていると考えられる。

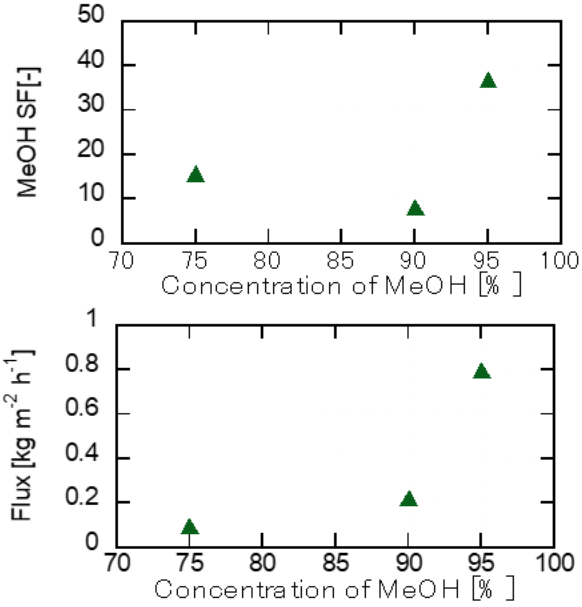


Fig. 1 Methanol separation factor and flux of methanol/toluene mixture through the MFI zeolite membrane

次に、500ppm のグルコースおよび、K^+、Li^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}の硫化物・塩化物溶液を用いて高圧液体透過試験を行った。すべてのイオンにおいて約 85%以上の高い阻止率を示した。また、硫化物イオン溶液より塩化物イオン溶液の阻止率が高い傾向にあった。一方、中性分子であるグルコールでは、阻止率は約 50%であった。この阻止率の違いは、膜の荷電の影響によるものだと考えられる。そこで、MFI 粉末のゼータ電位を測定したところ負電荷を有した。このことから、ゼオライト表面の水酸基などの負電荷により、イオンが阻止されたと考えられる。

以上、ゼオライト膜にて、分子ふるい性能により、有機液体高圧透過分離が可能であることを示した。また、水系の分離では、表面荷電の影響により、イオンの阻止が可能であることがわかった。

---

[1] K. Ishii et al., Membranes, 9, (2019) 94

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

AEI 型ゼオライト膜を用いた酢酸エチル合成膜反応器の開発

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)
○関根　悠真*・酒井　求**・松方　正彦*, **, ***

1. 緒言

溶剤や高分子材料などに利用されるエステルは一般にアルコールとカルボン酸の脱水縮合により生成される。この反応は可逆反応であり、生成物の収率は熱力学的な制約を受ける。代表的なエステルである酢酸エチルの工業的な生産では、回分式反応器にアルコールを過剰量添加して生成物が進行する方向に平衡を移動させることで収率を向上させているが、生成物の分離精製過程でエネルギー消費が大きいことが課題である。そこで反応器に比較的省エネルギーな分離プロセスである膜分離技術を導入した膜反応器により、反応系から水を連続的に除去することで平衡を移動させ、酢酸エチル収率の向上を省エネルギーに実現することが可能である。我々は分離膜として高い水の選択性と透過度が期待される AEI 型ゼオライト膜の合成と膜反応器による酢酸エチル合成を行い、膜の分離性能が生成物収率に与える影響について検討した。

2. 実験方法

まず二次成長法により、AEI 膜を合成するために AEI 粉末の合成を行った。合成した AEI 粉末を粉砕して得られた種結晶をα-Al_2O_3 支持体上に担持させ、合成ゲル組成比 $1.0SiO_2$: $0.010Al_2O_3$: $0.1Na_2O$: 0.50Tetramethyllpiperidinium hydroxide : $29.2H_2O$ にて 433 K で 24 h、水熱合成を行うことで AEI 膜を合成した。得られた膜の性能評価として XRD、He、SF_6 透過試験、水/酢酸浸透気化分離(PV)試験を行った。PV 試験では水/酢酸の等モル混合溶液を原料とし、膜温度 343 K として、AEI 膜の分離性能について検討した。次いで AEI 膜を用いた膜反応器試験による酢酸エチル合成を行った。363 K における平衡組成の原料を 0.1 ml min^{-1} で供給し、膜の外側に Amberlyst-15 を 0.2 g 程度充填させ、反応温度 363 K としてフロー条件における膜反応器試験を行った。

3. 結果および考察

上記の方法により合成した AEI 粉末および AEI 膜について、XRD にて AEI 構造を確認した。さらに He、SF_6 透過試験を用いて膜が緻密であることを確認した。Fig.1 に焼成した AEI 膜を用いた水/酢酸等モル溶液に対する PV 試験結果を示す。PV 試験の結果、真空引き開始から 5.5 h 後で水の透過度が 1.23×10^{-6} mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1} となり、水/酢酸の分離係数 145 を示した。これにより AEI 膜が高い水の選択性と透過性を示すことを確認し、さらに AEI 型ゼオライトが酢酸水溶液に対してある程度の耐性を持つことを確認した。次いで Fig.2 に AEI 膜を用いた酢酸エチル合成膜反応器試験の結果を示す。 AEI 膜を用いて試験を行った結果、原料組成と比較して酢酸エチル割合が増加し、酢酸エチル収率 75.3 % を達成、熱力学的平衡(69 %程度)を上回る酢酸エチル収率が得られた。また表 1 に示すように、3 cm の MOR 膜を用いた報告 [1]と比較して、低い反応温度条件下で AEI 膜では高い脱水率と酢酸エチル収率が得られたことから、水の分離性能が優れた膜により生成物の収率が向上することを確認した。さらに 363 K における平衡定数を用いて分析を行った結果、AEI 膜を用いた膜反応器試験では非透過側で回収された溶液が平衡状態に達しておらず、今回の反応試験では脱水速度ではなく反応速度が律速であることが判明した。反応が完全に進行して平衡状態に達したと仮定した場合、酢酸エチル収率が 77.1 %まで向上することが示された。

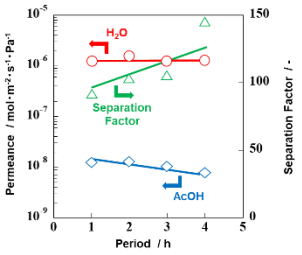


Fig.1 PV test result

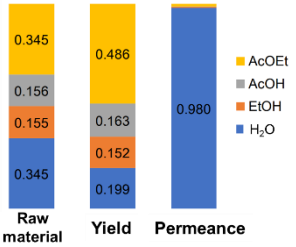


Fig.2 Membrane reactor test result

Table1 Results of membrane reactor with AEI & MOR membrane

Membrane	Reaction temperature / K	AcOEt yield / %	Dehydration percentage / %
AEI	363	75.3	60.3
MOR	403	71.7	21.4

4. 参考文献

1) 野中雄貴,“Na-MOR 膜を用いたメンブレンリアクターによる酢酸エステルのフロー合成修士論文”,早稲田大学理工学術院 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

CO_2 吸脱着用 MIL-96 モノリスの開発

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・ENEOS 株式会社***・
早大理工総研****)
○堀　隼太*・酒井　求**・松本隆也***・朝野　剛***
・松方正彦*, **, ****

1. 緒言

炭素循環型社会の実現に向けて CO_2 吸着材の開発が必要とされており、その材料として金属イオンと有機配位子で構成され多孔質物質である金属有機構造体(Metal-organic framework, MOF)が注目されている。MOF は高い比表面積を持ち、金属イオンと有機配位子の組み合わせを変えることで、細孔構造や吸着特性を制御することが可能である。しかし、粉体である MOF を吸着材として用いると、飛散し、配管閉塞や圧力損失などが生じるため、吸着材として実用化するには MOF をペレットなどに形づくる賦形化技術の開発が必要である。これまで報告されている MOF の賦形化技術の研究報告例としては、ポリマー複合体[1]や MOF 含有ゲル[2]などが挙げられるが、熱的安定性や機械的強度に課題があった。本研究では、あらかじめ形を持った金属酸化物モノリスを直接 MOF へ転換する手法を提案した。

今回、Al とトリメシン酸(1,3,5-ベンゼントリカルボン酸)で構成され、高い CO_2 吸着能が報告されている MIL-96 という MOF のモノリス合成の合成条件の検討を行った。

2. 実験方法

MIL-96 モノリスの原料には、有機配位子としてトリメシン酸を、金属源として管状の α-Al_2O_3 モノリスを用いた。まず 0.083 M トリメシン酸溶液を調製した。このトリメシン酸溶液中に、0~1.0 M HNO_3 溶液になるように HNO_3 を加え、353 K で 80 分間加熱し合成溶液を調製した。その後、オートクレーブに α-Al_2O_3 モノリスと調製した合成溶液を入れ、423 K で、1~7 日間水熱合成を行った。水熱合成終了後、冷却したオートクレーブから α-Al_2O_3 モノリスを取出し、水とエタノールの混合溶液で洗浄を行い、乾燥を経て MIL-96 モノリスを得た。得られた MIL-96 モノリスについて、XRD や定容法による CO_2 吸着試験などのキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に合成前後の XRD パターンを示す。水熱合成後の α-Al_2O_3 モノリス上に MIL-96 特有の回折線が見られた。このことから、合成溶液中に Al 源を加えることなく、形を保ったまま α-Al_2O_3 を直接 MIL-96 に転換させることに成功した。

Fig. 2 に CO_2 吸着試験結果を示す。合成前の α-Al_2O_3 モノリスは、CO_2 吸着能を示さなかったが、合成した MIL-96 モノリスは CO_2 吸着能を示した。また、HNO_3 を加えずに合成した MIL-96 モノリスは、CO_2 吸着能を示さなかった。よって HNO_3 を加えて、Al の溶出を促進させることが MIL-96 モノリスの CO_2 吸着能の発現に重要であることが示唆された。合成溶液組成や合成時間を検討した結果、トリメシン酸 0.083 M、HNO_3 0.5 M を合成溶液として、3 日間水熱合成を行うことで、供給圧力 100 kPa 付近での MIL-96 粉末の CO_2 吸着量の約 68 %程度の吸着能を持つ MIL-96 モノリスの合成に成功した。

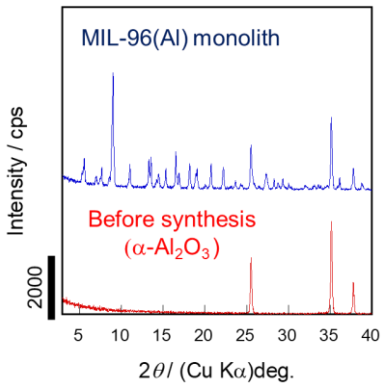


Fig. 1 XRD patterns
before and after synthesis

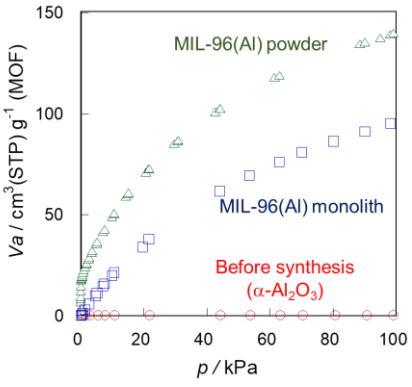


Fig. 2 CO_2 adsorption test

4. 参考文献

1) Y. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc*. **138** (2016) 5785-5788.
2) 山本ら、複合材料及びガス吸着材並びに複合材料の製造方法、WO2018/062504

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

ZSM-5 膜による Fischer-Tropsch 合成 生成物脱水性能の検討

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・早大理工総研***)
○千原 直人*・酒井 求**・松方 正彦*, **, ***

1. 緒言

近年、パリ協定や SDGs により CO_2 排出削減が求められており、カーボンリサイクルが注目されている。カーボンリサイクルの 1 つの可能性として、CO_2 を原料とした逆水性ガスシフト反応により CO を製造し、水素と混合することで得られる合成ガスから燃料を製造することが挙げられる。この燃料製造の手法として、Fischer-Tropsch 合成（FT 合成）がある。FT 合成では、以下の式で示されるように合成ガスからパラフィンやオレフィンが生成する。

$$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \quad (1)$$

$$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \quad (2)$$

本反応では、炭化水素と同時に生成する多量の水により、触媒の酸化劣化や原料の分圧低下による反応速度低下が起こることが知られている [1]。したがって、生成物の脱水は FT 合成による燃料製造プロセスの高効率化につながると考えられる。

我々は、FT 合成生成物からの脱水手法として、膜分離技術の応用を考えた。分離膜としては、高温高圧に耐えうる耐久性をもち、かつ親水性をもつ膜としてゼオライトの一種である ZSM-5 膜を採用した。本研究では、水熱合成により合成した Na-ZSM-5 膜を用いて、反応条件下での FT 合成生成物からの脱水性能について検討した。

2. 実験方法

FT 合成で用いる触媒 Fe_3O_4/γ-Al_2O_3 は、原料として $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ および γ-alumina を用い、沈殿法により調製した。固定床流通式反応器に組成 H_2/CO = 2/1 の合成ガスを 20 mL min^{-1} で流通させ、533 K、0.9 MPa の条件で FT 合成の試験を行うことで、調製した触媒の活性を評価した。なお、反応前に 673 K、10 h の水素還元を行った。分離膜として使用する Na-ZSM-5 膜の合成は水熱合成法にて行った。膜の性能評価については、H_2O/CO_2、H_2O/H_2 二成分蒸気透過分離試験（H_2O 10 %、533 K）により行った。最後に、FT 合成生成物を気体状態のまま高圧で Na-ZSM-5 膜に供給することで、Na-ZSM-5 膜の脱水性能を検討した。その際、反応条件は活性試験時と同様とし、膜温度を 533 K、膜面積を 6.28×10^{-4} m^2 とした。また、管状支持体の内側に Sweep ガスとして Ar を 20 mL min^{-1} で流通させた。

3. 結果および考察

まず、沈殿法により調製した触媒の FT 合成に対する活性を評価するため、活性試験を行った。結果、計 4.5 h における CO の平均転化率は 38.3 %となった。Fig. 1 に活性試験全体での生成物分布を示す。これより連鎖成長確率 α を算出したところ、α = 0.583 となった。この触媒を用いて、FT 合成生成物からの水の透過分離試験を行った。反応の結果としては、CO の平均転化率が 38.5 %、連鎖成長確率が α = 0.589 と活性試験時と同様の挙動を示した。Fig. 2 に Na-ZSM-5 膜への供給ガス(Feed)、透過側ガス(Permeate)、非透過側ガス(Retentate)の組成を示す。生成した H_2O 全体の 55.6 %を膜により除去したことで、H_2O の組成が Feed の 9.85 %から Permeate の 25.9 %へと増加した。その際の分離係数を算出すると、H_2O/H_2 = 2.9、H_2O/CO = 5.5、H_2O/CO_2 = 1.3、H_2O/HC = 5.7 となった。したがって、FT 合成反応条件下(533 K、0.9 MPa)、また FT 合成生成物存在下においても Na-ZSM-5 膜が水透過選択性を有することが示された。

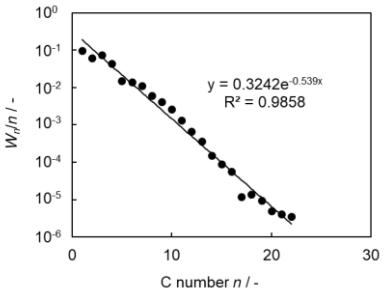


Fig. 1 Product distribution of FT reaction at 533 K, 0.9 MPa.

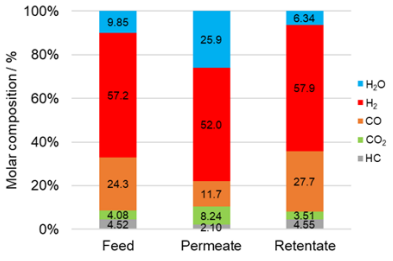


Fig. 2 Molar compositions for feed, permeate and retentate.

4. 参考文献

1) M.P. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi, J.C. Jansen, and F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **115** (2008) 123-136.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.