

## 《 解 説 》

## 反応分離へのゼオライト膜の応用

喜多 英敏

山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

ゼオライト膜は水／アルコールの分離に代表される共沸混合物・近沸点混合物の分離において高分子膜の分離性能を超えた優れた分離性能を示し、A型とT型ゼオライト膜が有機溶剤の脱水膜として実用化されている。ゼオライト膜の高い選択透過性は単なる膜分離のみならず、化学反応プロセスとの複合化を可能にする。ゼオライト膜を用いた化学反応とのハイブリッドプロセスは反応の高効率化に非常に有望である。本解説では、ゼオライト膜の分離機能を平衡反応へ適用した例として膜分離を伴うエステル化反応例とゼオライトの触媒能を利用した、チタノシリケート (TS-1) 膜を用いた酸化反応の例について紹介した。

キーワード：ゼオライト膜、浸透気化分離、膜反応器、エステル化反応、TS-1

## 1. はじめに

ゼオライト膜<sup>1-5)</sup>は水／アルコールの分離に代表される共沸混合物・近沸点混合物の分離において、1990年代のはじめに、ZSM-5ゼオライトとNaA型ゼオライト膜で高分子膜の分離性能を超えた実用性の可能性を示す優れた透過データが報告され、A型膜とT型膜が有機溶剤の脱水膜として実用化されるにおよんでいる。現在は省エネルギーな膜分離法でのバイオエタノール精製への適用が注目されて、図1の例に示すような大規模な膜モジュールとして稼働しており、国内では3社がA型ゼオライト膜を上梓し、ヨーロッパやアジア（シンガポール）でも企業化がなされている。さらに、A型やT型のゼオライト以外にもFAU（X型とY型）、MFI（ZSM-5やシリカライト）、MOR、DDRやCHAなどのゼオライト膜の報告がなされており、ゼオライト膜の高い選択透過性は単なる膜分離のみならず、化学反応プロセスとの複合化を可能にする。

ゼオライト膜は水熱合成法により支持体上に多結

晶膜として製膜されている。図2に製膜手順を示す。製膜は原料のSi源とAl源溶液を均一混合したゲルを反応容器に仕込み、多孔質支持体を浸漬後、製膜を行う。ゼオライト膜の生成に影響する合成条件は、主に原料の選択、ゲルの調製条件や熟成条件、支持体の選択と種晶処理の有無、合成温度および合成時間などである。膜分離においては高分子膜が主に用いられているが、ゼオライト膜を用いた化学反応とのハイブリッドプロセスは反応の高効率化に非常に有望である。反応分離にゼオライト膜を使う場合、機能としてはゼオライト膜の分離機能を利用する場合と触媒能を利用する場合（触媒膜）がある。以下に、筆者らが検討してきた、分離機能を平衡反応へ適用したエステル化反応の例と触媒膜としてチタノシリケート (TS-1) 膜について紹介する。

2. パーペーパーレーションメンブレンリアクター<sup>6,7)</sup>

蒸留法では分離が困難な共沸混合物や近沸点混合物、また熱分解性混合物などの液体混合物の分離方法であるパーペーパーレーション（浸透気化）法はしばしば蒸留法とのハイブリッドプロセスとして実用化されている。化学反応と組み合わせたパーペーパーレーションメンブレンリアクターは反応を促進するために浸透気化膜により反応系から生成物あるいは副生成物を分離する。例えば、エステル化反応では

受理日：2010年6月30日

〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1

山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

E-mail: kita@yamaguchi-u.ac.jp

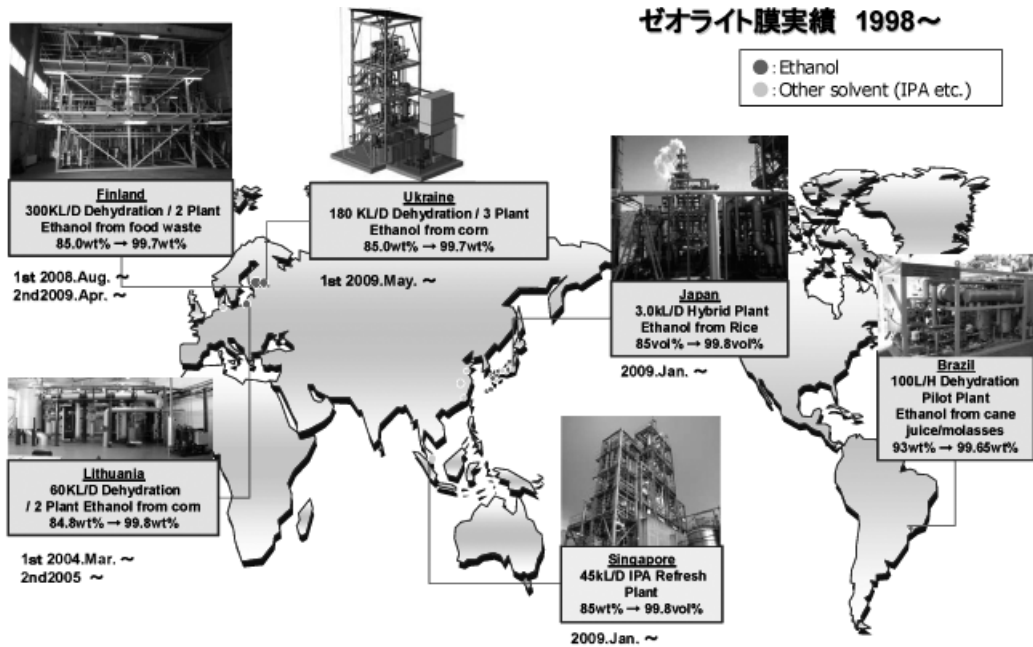


図1 ゼオライト膜モジュールの稼働例 (三井造船(株)ACHEMA 2009).

表1 エステル化反応への浸透気化分離の適用例.

| 反応                | 触媒          | 膜          | 温度 (°C) | 性能 (平衡時)      | 文献   |
|-------------------|-------------|------------|---------|---------------|------|
| メタノール + 酢酸        | ナフィオン       | ナフィオン      | 25      | 収率77% (73%)   | (10) |
| エタノール + 酢酸        | イオン交換樹脂     | ポリビニルアルコール | 80      | 転化率94% (71)   | (11) |
|                   | p-トルエンスルホン酸 | ポリエーテルイミド  | 75      | 転化率100% (88)  | (8)  |
| エタノール + オレイン酸     | p-トルエンスルホン酸 | ポリエーテルイミド  | 60      | 転化率100% (74%) | (8)  |
| 1-プロパノール + プロピオン酸 | p-トルエンスルホン酸 | ポリビニルアルコール | 50      | 転化率90% (70%)  | (9)  |
| 1-ブタノール + 酢酸      | ナフィオン       | ナフィオン      | 25      | 収率95% (70%)   | (10) |

水選択透過膜を用いて生成水を系外に除去して平衡転化率よりも大きな転化率を得ることを目的として、表18-11)に示すように、これまでに分離膜としては水選択透過性のポリビニルアルコール膜、イオン交換膜(ナフィオン膜)、ポリイミド膜などが検討された。しかし、高分子膜では膜の膨潤、劣化による透過性能の低下が起りやすく、実用化に到らなかった。反応装置は図3に示すように膜モジュール部を反応器と別に設置する方法(図3の1)と反応装置と一体化する方法(図3の2)の2通りの場合がある。6,7) 一体化した場合、反応液の循環装置が不要で装置はシンプルであるが、設置する膜面積が制限されることやファウリングや膜劣化が起りやすい点が

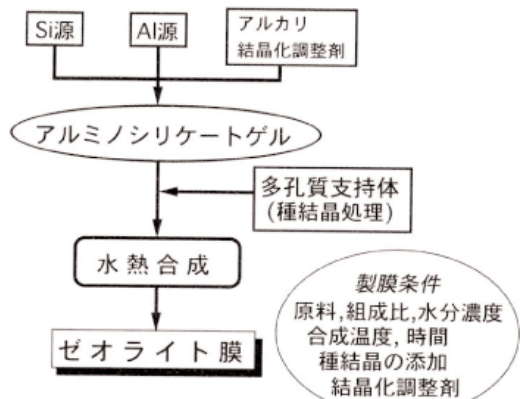


図2 ゼオライト膜の製膜手順.

問題である。特に液相反応系で実施する場合、高い分離性能(透過性と選択性)のほかに耐熱性と耐久性をあわせもつ膜素材の選定が重要となる。

### 3. エステル化反応への適用<sup>12-16)</sup>

エステル化反応は有機合成化学における最も重要な反応の一つで、医薬・油脂・化成品・高分子などの合成に幅広く用いられている。エステルを合成するには、カルボン酸とアルコールの縮合反応で合

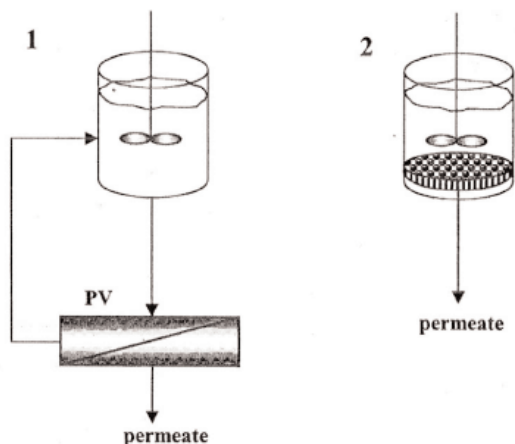


図3 パーバレーション (PV) メンブレンリアクターの形式。1: PV膜モジュール外置きタイプ, 2: 反応器とPV膜モジュールの一体型。

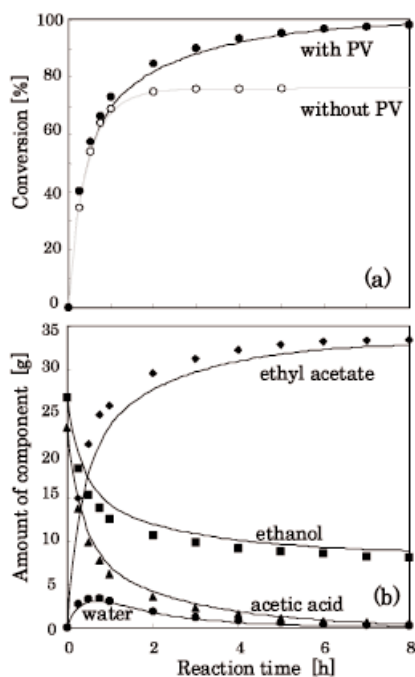


図4 浸透気化分離を伴う酢酸エチル合成反応の転化率と反応系内組成の経時変化 (反応液量 50 g, 膜面積 37.7  $\text{cm}^2$ , 反応温度 70  $^{\circ}\text{C}$ , 触媒量 100g/L, エタノール/酢酸モル比1.5)。

成する方法が一般的であるが、よく知られているように、この反応は平衡反応であるから、一方の原料特にアルコールを大過剰に用いるか、生成する水を

連続的に除去することによって平衡を生成系にずらして収率を上げる必要がある。このため種々の方法が検討されているが、実用上必ずしも満足できるものではない。特に、近年グリーンケミストリーを考慮した有機反応の開発が強く求められるなかで“アトムエコノミー”からも好ましくない大過剰のアルコール使用は再検討を迫られている<sup>15)</sup>。一方、生成水の除去法としては、第3成分を添加して共沸混合物として取り除く方法やシリカゲルなどの脱水吸着剤を用いる方法があるが、共沸溶剤や脱水剤の回収再生プロセスが必要である。高性能な水選択透過膜を用いた膜分離法を適用すれば、従来のプロセスフローに比べてシンプルでエステル化反応の効率化が期待できる<sup>6,7)</sup>。

エステル化反応へのゼオライト膜の適用は、まず表1のポリエーテルイミド膜にかえてA型ゼオライト膜を用いたオレイン酸エチル合成反応で行った<sup>12)</sup>。A型ゼオライト膜は耐酸性がないが、オレイン酸は高級脂肪酸で低揮発性のため、蒸気相中に酸が存在しないことから、蒸気相中に膜を設置する蒸気透過法で上記反応系への適用が可能であった。しかし、酢酸エチル合成反応の場合A型ゼオライト膜は使用できず、A型より耐酸性に優れるT型ゼオライト膜を用いた<sup>13)</sup>。図4に浸透気化分離を伴う酢酸エチル合成反応の転化率と反応系内組成の経時変化を示す。浸透気化分離によって反応系内の水を系外に除去することで、反応開始から8時間でほぼ100%の転化率となる。反応系内の水は反応開始から約1時間で急速に生成し、その後、浸透気化分離によって反応系外に除去され減少した。反応中の膜の選択性 $\alpha$ は700以上であり、反応液の透過による損失はほとんど無視できる量であった。反応液中の水濃度が高い時間帯に膜透過流束は大きく、膜分離によって系内の水が除去され、反応液中の水濃度が低くなるにつれて透過流束も減少した。反応開始直後は系内に水はほとんど存在しないため、最初の1時間の膜透過液量は小さい。

図5は乳酸エチル合成反応にT型ゼオライト膜を用いた蒸気透過法を適用した例である<sup>14)</sup>。エタノールと乳酸の仕込みモル比 ( $m_0$ ) 2.4と3.6での乳酸エチル合成反応に蒸気透過法による脱水を伴う場合と伴わない場合の転化率の比較を示した。膜分離を伴わない場合モル比2.4の反応は、モル比3.6より平衡

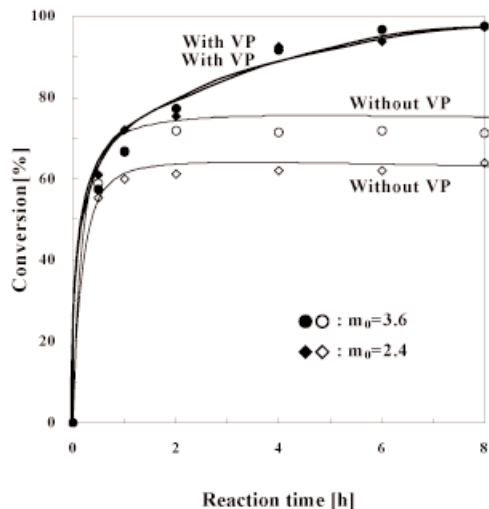


図5 蒸気透過分離を伴う乳酸エチル合成反応の転化率の経時変化 (反応液量 50 g, 膜面積 49 cm<sup>2</sup>, 反応温度, 沸点, 触媒量 100 g/L, エタノール/乳酸モル比 ( $m_0$ ) 2.4 および 3.6).

転化率は小さいが、膜分離を適用した場合、いずれのモル比でも 8 時間ではほぼ 100 % の転化率を得ることができる。反応速度が単純な 2 次可逆及び不可逆反応の速度式で表され、脱水速度が反応液中の水濃度に比例すると仮定した簡単なモデル計算に基づき、各成分の組成及び転化率の経時変化を計算し、図中の実線で示した。計算値は実験値との良い一致を示す。蒸気透過法は浸透気化分離に比べて膜が直接液と接触していないため、膜の膨潤を抑制しやすく、膜モジュールの作成が容易で、潜熱の補給が不要である、などの特徴があり、蒸気相中での水濃度が液相中での水濃度よりも高くなる場合、浸透気化法よりも蒸気透過法で効率よく水を除去することができる。しかし、揮発して蒸気相中に酸が存在する反応系では、やはり耐酸性を有する膜が必要である。

表 2 に多孔質支持体上に製膜した一連のゼオライト膜による水/エタノール混合物の分離性能を示す。膜性能は透過流束 [kg/m<sup>2</sup>·h] と分離係数の二つの指標で評価する。A, B 二成分系の場合、供給側及び透過側の A, B 成分のそれぞれの重量分率 (またはモル分率) を  $X_A$ ,  $X_B$  および  $Y_A$ ,  $Y_B$  とすると、B 成分に対する A 成分の分離係数は  $\alpha_{A/B} = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$  で表せる。水選択透過性は A 型ゼ

表 2 ゼオライト膜による水/エタノール (10/90 wt%) の浸透気化 (75 °C) および蒸気透過分離 (105 °C) 性能

| ゼオライト | 支持体 <sup>a)</sup> | 分離性能    |                               |                              |       |
|-------|-------------------|---------|-------------------------------|------------------------------|-------|
|       |                   | 温度 [°C] | 透過流束 [kg/(m <sup>2</sup> ·h)] | 透過液組成 [H <sub>2</sub> O wt%] | 分離係数  |
| A     | 1                 | 75      | 2.3                           | 99.89                        | 8000  |
| A     | 1                 | 105     | 4.5                           | 99.97                        | 30000 |
| A     | 2                 | 75      | 5.5                           | 99.15                        | 1000  |
| T     | 1                 | 75      | 1.3                           | 99.55                        | 2200  |
| T     | 1                 | 105     | 2.5                           | 99.70                        | 3900  |
| X     | 1                 | 75      | 1.9                           | 94.97                        | 170   |
| Y     | 1                 | 75      | 1.6                           | 93.53                        | 130   |
| MOR   | 1                 | 75      | 0.1                           | 99.92                        | 10000 |
| ZSM-5 | 1                 | 75      | 1.5                           | 98.50                        | 540   |

<sup>a)</sup> 1: ムライト (細孔径 1.4 μm), 2: ステンレス (細孔径 2.0 μm)

オライト膜が最も優れ、混合物の蒸気分離においても高い水選択透過性を示す。A 型と比べて細孔が大きく、Si/Al 比も大きい T 型や X 型および Y 型ゼオライト膜の水選択透過性は劣る。耐酸性を有する水選択性ゼオライト膜としてモルデナイト膜や親水性の ZSM-5 膜がある。実用化している A 型と T 型のゼオライト膜は支持体として細孔径が 1–2 μm の多孔質 α-アルミナまたはムライトが用いられているが、分離性能 (特に透過流束) をあげる目的で、細孔径の小さい表面層を有する非対称構造の支持体や表 2 に示す多孔質ステンレス支持体上での製膜も検討している。図 6 には多孔質ムライト上に製膜した一連のゼオライト膜の表面の SEM 写真を示す。いずれもゼオライト結晶が支持体表面上に緻密に析出した多結晶膜で、膜厚は数 μm 程度である。

#### 4. 触媒膜としての利用 17-22)

チタノシリケート (TS-1) は MFI ゼオライトの Si を Ti に一部置換したゼオライトであり、シリカと同等に疎水性・耐熱性・耐久性に優れていることから、エタノール選択透過膜などの浸透気化分離膜のほか、過酸化水素共存化の液層酸化反応の触媒膜としての利用を検討した。

TS-1 膜の出発原料にはテトラエトキシシランとテトラ-*n*-ブトキシチタン、構造規定剤として水酸化テトラ-*n*-プロピルアンモニウム (TPAOH) 水溶液を用い、原料を所定のモル比に調整した透明溶液に支持体を浸漬し、テフロン内筒付きの耐圧ステンレス容器中で 170–200 °C 所定時間水熱合成して製膜した。膜は水洗乾燥後、電気炉中で昇温速度 10 °C/時で 500 °C に昇温後、10 時間焼成して TPAOH を分解

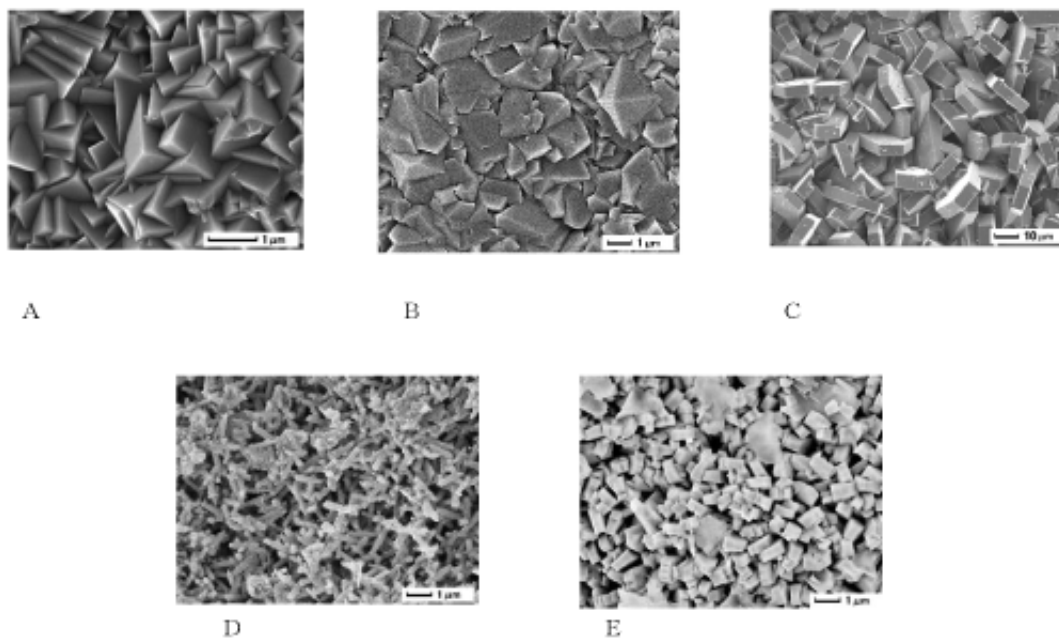


図6 ゼオライト膜 (A: LTA, B: FAU(X), C: MFI, D: T, E: MOR) の表面SEM像.

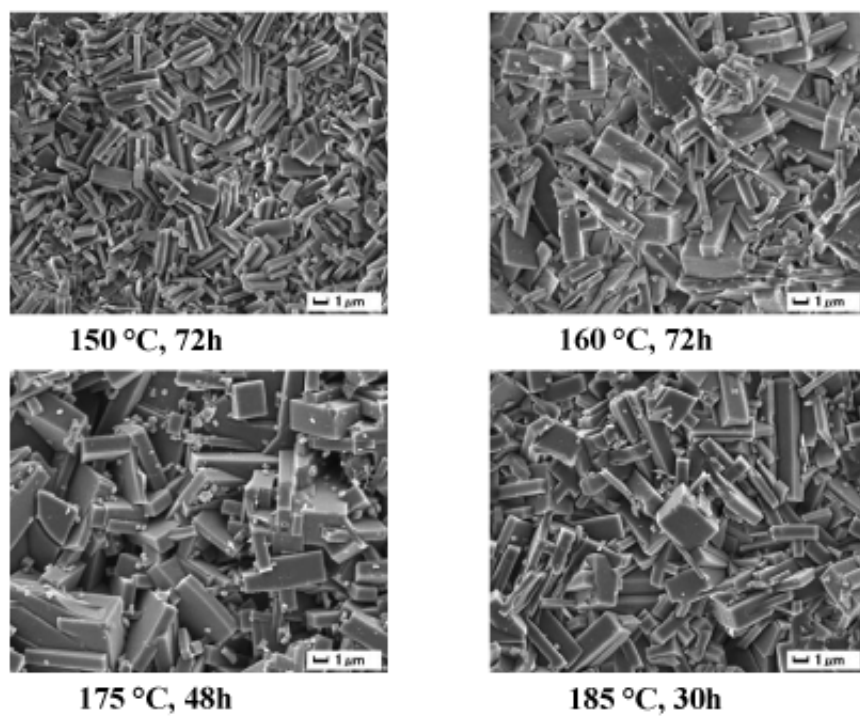


図7 合成温度と時間の異なるTS-1膜の表面SEM像.

表3 TS-1膜の浸透気化分離性能 (供給液: エタノール/水 (5/95 wt%), 測定温度: 60℃)

| 製膜条件 <sup>a)</sup>                                   |         |        | 浸透気化分離性能                     |      |
|--|---------|--------|------------------------------|------|
| SiO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O | 温度 [°C] | 時間 [h] | 透過流束 [kg/(m <sup>2</sup> h)] | 分離係数 |
| 1:0.005:120  | 200     | 20     | 0.71                         | 88   |
|  |         | 16     | 1.17                         | 66   |
|  |         | 20     | 0.73                         | 104  |
|  |         | 24     | 0.41                         | 97   |
|  |         | 40     | 0.59                         | 41   |
| 1:0.01:120   | 200     | 20     | —                            | 1    |
|  |         | 16     | 1.17                         | 66   |
|  |         | 20     | 0.73                         | 104  |
|  |         | 24     | 0.41                         | 97   |
|  |         | 40     | 0.59                         | 41   |
| 1:0.02:80  | 200     | 20     | 0.76                         | 122  |
|  |         | 16     | 1.17                         | 66   |
|  |         | 20     | 0.73                         | 104  |
|  |         | 24     | 0.41                         | 97   |
|  |         | 40     | 0.59                         | 41   |
| 1:0.02:120   | 170     | 48     | —                            | 1    |
|  |         | 120    | 0.42                         | 75   |
|  |         | 180    | 0.55                         | 72   |
|  |         | 190    | 0.70                         | 104  |
|  |         | 200    | 0.77                         | 127  |
| 1:0.02:150   | 200     | 20     | —                            | 1    |
|  |         | 20     | —                            | 1    |
|  |         | 20     | —                            | 1    |

<sup>a)</sup> SiO<sub>2</sub>:TPAOH は全て 1:0.17

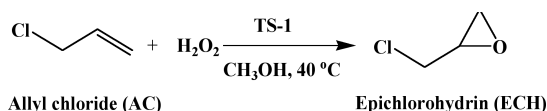
除去した。図7に一連のTS-1膜の表面のSEM写真を示す。膜表面にはランダムに成長した2~10 μm前後の板状結晶が観察され、合成温度の増加につれて結晶が大きくなった。断面のSEM写真から合成温度の増加につれて膜厚が増加し約10 μmの緻密層が確認できた。ICP分析から決定した膜合成時の同伴結晶のSi/Ti比は、原料モル比SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>:TPAOH:H<sub>2</sub>O=1:0.03:0.35:30で150℃72時間合成の場合で56, SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>:TPAOH:H<sub>2</sub>O=1:0.02:0.35:120で200℃20時間合成では59であった。

表3に種々の製膜条件で合成したTS-1膜のエタノール水溶液に対する浸透気化分離性能を示す。疎水性のTS-1多結晶膜は優れたエタノール分離性を示す。原料モル比SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:0.01:120では製膜温度200℃では合成時間16時間から分離性のある膜が得られ、20時間合成で最も大きい分離係数を示した。SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>比は1:0.02で最も分離性が大きくなった。製膜時の温度は200℃が最適値であった。膜厚を薄くする目的でゲルの水分濃度を大きくした系では20時間合成時にはピンホールフリーの膜は得られなかった。

TS-1は過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化やアルコールの酸化反応の良い触媒であることが知られている。下式に示す塩化アリル (AC) の

表4 TS-1膜の触媒性能。

| 製膜条件   |         |        | 触媒性能 |                              |         |
|--|---------|--------|------|------------------------------|---------|
| SiO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> :TPAOH:H <sub>2</sub> O | 温度 [°C] | 時間 [h] | 反応系  | 透過流束 [kg/(m <sup>2</sup> h)] | 転化率 [%] |
| 1:0.03:0.35:30   | 150     | 48     | IPA  | 1.2                          | 90      |
|  |         | 72     | IPA  | 0.8                          | 96      |
|  | 96      | AC     | 0.4  | 93                           |         |
| 1:0.02:0.17:120  | 150     | 96     | IPA  | 0.7                          | 95      |
|  | 160     | 48     | IPA  | 1.2                          | 53      |
| 1:0.02:0.17:120  | 175     | 48     | IPA  | 0.4                          | 33      |



エポキシ化とイソプロピルアルコール (IPA) のアセトンへの酸化反応について検討した結果を表4に示す。表3で高いアルコール選択性を示した合成温度180-200℃の緻密膜では膜が疎水性で酸化剤の過酸化水素の膜内への取り込みが少ないため酸化反応物の生成量が少なかったが、図7に示すように150℃で合成した結晶径が小さく結晶粒界の存在する膜では、表4に示す優れた触媒性能が発現し90%以上の転化率を示した。膜合成時のTi量の増加に伴い膜の触媒性能が増加することもわかった。

IPA酸化反応の触媒活性を調べ反応動力学について検討し見かけの反応速度式(1)から求めた速度定数kの反応温度依存性から反応の活性化エネルギーは150℃72時間合成のTS-1膜で84.7 kJ/molであった。

$$r = k(C'_{IPA})^{0.84}(C'_{\text{H}_2\text{O}_2})^{0.15} \quad (1)$$

反応はTS-1結晶のチャンネル内で起こるとした柱状モデル<sup>20)</sup>とSEM観察で求めた結晶サイズ(1 μm~15 μm)をもとに、150℃72時間合成の膜と185℃48時間合成の膜におけるアセトンの生成率の比を動力学パラメータから見積もると2.97となり、実験値に近い値が得られた。

## 5. おわりに

膜プロセスの実用化には多種多様な目的物質に対応可能な優れた分離膜の開発、特に従来の高分子膜にない耐久性に優れた高性能な分離膜の創製が強く求められる。ナノオーダーの細孔をもつ無機膜では

選択的な分子透過により，気体および有機蒸気分離系ならびに浸透気化分離で優れた分離性能が発現する。さらに耐熱性が高い無機材料の特徴と併せてメンブレンリアクターとして利用することができる。特に触媒能を生かした化学反応プロセスとの複合化においてゼオライト膜の今後のさらなる応用展開が期待される。

## 文 献

- 1) 喜多, 化学工業, **53**, 704 (2002).
- 2) 日本膜学会編, “膜学実験法—人工膜編” 日本膜学会, 2006.
- 3) H. Kita, "Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation", Ed by Y.Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman, Wiley, 2006, p.371.
- 4) 特集 “無機多孔質薄膜の新展開”, 膜, **30**, (2005).
- 5) 特集 “先端の機能膜研究の展望”, 膜, **34**, (2009).
- 6) 喜多, 化学装置, **1989**, 89.
- 7) J. G. S. Marcano, T. T. Tsotsis, "Catalytic Membranes and Membrane Reactor", Wiley-VCH Weinheim, 2002
- 8) H. Kita, S. Sasaki, K. Tanaka, K. Okamoto, M. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **10**, 2025 (1988).
- 9) R. Gref, M. O. David, Q. T. Nguyen, J. Neel, Proc. 4th International Conf. on Pervaporation and Processes in the Chemical Industry, 344 (1989).
- 10) L. Bagnell, K. Cavell, A. M. Hodges, A. W. H. Mau, A. J. Sheen, *J. Membr. Sci.*, **85**, 291 (1993).
- 11) R. M. Waldburger, F. Widmer, W. Heinzlmann, *Chem. Ing. Tech.*, **66**, 850 (1994).
- 12) 山本, 棟久, 貝原, 堀井, 田中, 喜多, 岡本, 膜, **1995**, 20, 143.
- 13) K. Tanaka, R. Yoshikawa, C. Ying, H. Kita, K. Okamoto, *Catalysis Today*, **2001**, 67, 121.
- 14) K. Tanaka, R. Yoshikawa, C. Ying, H. Kita, K. Okamoto, *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, 1577.
- 15) 喜多, 田中, 分離技術, **33**, 99 (2003).
- 16) M. Pera-Titus, J. Llorens, F. Cunill, *Chem. Eng. Proc.*, **48**, 1072 (2009).
- 17) X. Lin, X. Chen, H. Kita, K. Okamoto, *AIChEJ*, **49**, 237 (2003).
- 18) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4410501 (1983).
- 19) H. Kita, X. Chen, K. Okamoto, J. Abe, M. Kondo, Jpn. Pat. No.3840506. No.3840507.
- 20) A. J. H. P. van der Pol, A. J. Verduyn, J. H. C. Van Hooff, *Appl. Catal A: General*, **92**, 113 (1992).
- 21) X. Chen, P. Chen, H. Kita, *Microporous Mesoporous Materials*, **115**, 164 (2008).
- 22) P. Chen, X. Chen, X. Chen, H. Kita, *J. Membr. Sci.*, **330**, 369 (2009).

---

## Application of Zeolite Membranes for Hybrid System of Chemical Reaction and Membrane Separation

Hidetoshi Kita

Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Membrane separation appears to be a promising candidate because of low energy consumption, compact unit, simple operation and low environmental impact. Therefore, strong interest exists in the synthesis of membranes that exhibit both higher permeabilities and higher selectivities than presently available polymers. The performance of zeolite membranes is far superior to any other membrane previously reported in both of pervaporation and vapor permeation. Thus, A type and T type zeolite membrane modules have been put to practical use for dehydration of organic liquids. Here, new applications of the zeolite membrane are introduced for hybrid system of chemical reaction and membrane separation, such as pervaporation membrane reactor for esterification reaction and pervaporation catalytic reactor for oxidation reaction by TS-1 membrane.

Keywords: Zeolite membrane, Pervaporation, Membrane reactor, Esterification, TS-1