

		[8]
氏名	今坂 怜史	
博士の専攻分野の名称	博士（工学）	
学位記番号	理工博第 56 号	
学位授与の日付	2018 年 9 月 20 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当	
学位論文題目	高シリカ型ゼオライト膜の合成と分離プロセスへの応用	
論文審査委員	主査 教授 山本 秀樹 副査 教授 三宅 孝典 副査 教授 池永 直樹	

論文内容の要旨

化学プロセスにおける有機溶剤の脱水・精製において、省エネルギーなゼオライト膜を用いた膜分離法が期待され、すでに A 型・Y 型・MOR 型などのゼオライト膜が商用化に至っている。今後、ゼオライト膜は酢酸の脱水やバイオガスや天然ガス精製プロセスからの二酸化炭素分離などのガス分離工程への適用が検討されている。しかし、ガス分離プロセスは、高圧環境かつ水・硫化水素などの共存成分を含んだ過酷な分離系とされ、現行のゼオライト膜では耐久性および処理面で適用が難しい。近年、ガス分離プロセスへの適用に向けて、骨格を形成するケイ素とアルミニウム比(Si/Al 比)の高いゼオライトが注目されている。Si/Al 比を 5 以上に向上させたゼオライトは高い耐久性を示すことが知られている。CHA 型、STT 型ゼオライトは Si/Al 比を ∞ まで合成できかつ細孔容積が大きいいため、これを用いたゼオライト膜は高い透過性が期待できる。

そこで、本論文では、Si/Al 比を 10 以上に高くした高シリカ CHA 膜(HS-CHA 膜)、骨格中のアルミニウムを完全にチタンに置き換えた CHA 型チタノシリケートゼオライト膜(Ti-CHA 膜)およびオールシリカ STT 型ゼオライト(Si-STT 膜)を合成し、それらの分離特性について報告している。

第 1 章では、まずゼオライトの歴史と合成法について述べ、ゼオライト膜の概要についてまとめている。今後、ゼオライト膜の適用が期待されている天然ガス精製プロセスやバイオメタン精製プロセスについて説明している。さらに、ゼオライト膜を用いたガス分離、浸透気化分離の透過モデルについて説明している。

第 2 章では、Si/Al 比が 10 以上の高シリカ CHA 型ゼオライト膜(HS-CHA 膜)の新規な製膜方法を報告している。HS-CHA 膜の合成にはこれまで 2 日以上時間を要していたが、原料にゼオライトを使用するゼオライト転換法を適用することによって、わずか 5 時間での製膜を見出している。HS-CHA 膜を用いて脱水試験を検討した結果、従来のゼオライト膜では適用できない酢酸で分離性が得られ、耐酸性を有していることが分かった。また、

二酸化炭素とメタンの混合ガス分離特性を評価した結果、従来の HS-CHA 膜と比べて、二酸化炭素の透過係数が 5 倍以上、選択率が約 2 倍と高い性能が得られている。さらに、二酸化炭素/メタン混合ガス分離性能に及ぼす水分の影響について評価し、商用化されている高分子膜では適用できない 0.1 vol%まで共存させても、二酸化炭素の透過係数が $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上、選択率が約 100 を維持できることが明らかとなった。

第 3 章では、ゼオライトの物理化学特性の向上を目的に、完全にアルミニウムを無くし、チタンを骨格に導入した CHA 型チタノシリケートゼオライト(Ti-CHA 型ゼオライト)の合成を報告している。従来の高シリカ CHA 型ゼオライト(HS-CHA 型ゼオライト)と比較検討した結果、Ti-CHA 型ゼオライトははるかに高い耐熱性と耐酸性を示すことが述べられている。さらに、水蒸気吸着試験では、HS-CHA 型ゼオライトよりも 3 倍以下の水吸着量となり高い疎水性細孔構造を有していることが確認された。以上より、Ti-CHA 型ゼオライトの二酸化炭素分離プロセスに向けた膜化の意義を見出し、CHA 型チタノシリケートゼオライト膜(Ti-CHA 膜)の合成を試みた。種結晶径を細粒化し 2 次成長法を用いることにより、緻密な Ti-CHA 膜の合成に成功している。Ti-CHA 膜のガス分離特性も高い二酸化炭素の透過係数を示し、HS-CHA 型ゼオライト膜と比べて 1.2 倍の透過速度が得られている。Ti-CHA 膜の二酸化炭素/メタン混合ガス分離性能に及ぼす水分の影響を評価した結果、水分を 1 vol%まで共存させても、選択率の減少はほぼ見られず、HS-CHA 膜より 2 倍以上の優位性が示された。

第 4 章では、膜化がほとんどない報告されていないオールシリカ STT 型ゼオライト膜(Si-STT 膜)の製膜条件を報告している。従来の合成法の課題を克服するために、合成ゲル中での 2 次成長法を用いて製膜検討を行った。種結晶サイズを最適化するためにボールミルで粉砕し、緻密な Si-STT 膜を得るための合成ゲル組成を探索した。シリカに対する水分量、構造規定剤量を変化させることで、最適な合成ゲル組成を見出している。その結果、既報よりも 2 倍少ない構造規定剤で緻密な膜の合成が可能となった。また、CHA 型ゼオライト膜では試験温度の向上で二酸化炭素の透過係数が減少したが、Si-STT 膜では観察されず、高温条件化での適用性が期待される。

第 5 章では、各章を総括し、本研究で合成したゼオライト膜の工業的な意義について論じている。本研究の成果によって、HS-CHA 膜の製品化が加速され、早期の市場投入が望まれる。Ti-CHA 膜はさらなる過酷なガス分離系への適用に向けての膜開発方針が述べられている。

論文審査結果の要旨

本論文は、今後の伸張分野である酸脱水・ガス分離プロセスへの適用を可能とする新型ゼオライト膜構造、工業的な製膜方法を見出した。

第 2 章の HS-CHA 膜は、二酸化炭素分離プロセスに適用できる高い分離性能を示し、酢酸脱水の適用性も示された。その製膜法もゼオライト転換法を用いることにより、わずか 5 時間での工業的な手法が確立された。さらに、二酸化炭素とメタン分離における水分

の影響も評価され、商用化している高分子膜では適用できない水分領域でも高い分離性を維持することがわかった。よって、バイオガス精製プロセスにおける高シリカ **CHA** 型ゼオライトの適用が期待され、水分を除去するための前処理設備が簡素化できる可能性が見出された。

第3章では、アルミニウムの代わりにチタンを導入した **CHA** 型ゼオライトを合成し、これまでにない高い耐久性、疎水性が得られている。天然ガス精製など、さらに過酷な分離プロセスへの適用が期待される。また、ゼオライト骨格に導入されたチタンの状態を詳細に調べられ、耐久性向上のメカニズムが解明されている。

以上のように、本論文は実用的なゼオライト膜開発・プロセス設計指針という応用的側面と、ゼオライト合成メカニズムや分離機構解明という学術的側面の両方で、膜分離プロセス分野における顕著な貢献が認められる。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。