

「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材
基盤技術の開発」
(中間評価) 分科会
資料5-1

「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発
資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発
規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」

事業原簿
【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 電子・材料・ナノテクノロジー部
-----	--

目次

概要

プロジェクト用語集

I. 事業の位置付け・必要性について

- 1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性 I - 1
 - 1. 1 NEDO が関与することの意義
 - 1. 2 実施の効果（費用対効果）
- 2. 事業の背景・目的・位置づけ I - 4
 - 2. 1 事業の背景
 - 2. 2 事業の目的及び意義
 - 2. 3 事業の位置付け

II. 研究開発マネジメントについて

- 1. 事業の目標 II - 1
- 2. 事業の計画内容 II - 5
 - 2. 1 研究開発の内容及び全体スケジュールと予算
 - 2. 2 研究開発の実施体制
 - 2. 3 研究の運営管理
 - 2. 4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性
- 3. 情勢変化への対応 II - 12

III. 研究開発成果について

- 1. 研究開発全体の成果 III - 1 - 1
- 2. 研究開発項目毎の成果
 - 2. 1. 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発
 - 2. 1. 1. 分離膜製造基盤技術の開発 III - 2. 1. 1 - 1
 - 2. 1. 2. 分離膜評価技術の開発 III - 2. 1. 2 - 1
 - 2. 2. 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発
 - 2. 2. 1. セラミックス多孔質基材の開発 III - 2. 2. 1 - 1
 - 2. 2. 2. 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発 III - 2. 2. 2 - 1
 - 2. 3. モジュール化技術の開発
 - 2. 3. 1. 管状基材を用いたモジュール化技術 III - 2. 3. 1 - 1
 - 2. 3. 2. 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術 III - 2. 3. 2 - 1
 - 2. 3. 3. 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発 III - 2. 3. 3 - 1
 - 2. 4. 試作材の実環境評価技術の開発
 - 2. 4. 1. 実環境評価検討 III - 2. 4. 1 - 1
 - 2. 4. 2. プロセスシミュレーターの開発 III - 2. 4. 2 - 1

IV. 実用化の見通しについて

- 1. 研究開発全体の見通し IV - 1 - 1

V. 成果資料

1. 各種展示会での成果の発表	V-1
2. 新聞、雑誌記事	V-1
3. 論文リスト	V-1
4. 口頭発表リスト	V-6
5. 特許	V-19
6. 受賞	V-19
7. プレスリリース	V-20
VI. 参考文献	VI-1

(添付資料)

ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画

プロジェクト基本計画

事前評価書

パブリックコメント

概要

最終更新日 平成 23 年 6 月 14 日

プログラム（又は 施策）名	ナノテク・部材イノベーションプログラム		
プロジェクト名	グリーン・サステイナブルケミカルプロセス 基盤技術開発	プロジェクト番号	P09010
担当推進部/担当者	電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 谷嶋哲也（平成23年4月～平成23年6月） 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 廣石治郎（平成21年6月～平成23年3月）		
0. 事業の概要	<p>化学・石油関連産業分野においては、蒸留技術をはじめ高度なプロセス制御による消費エネルギー低減化の努力がなされ、技術開発はほぼ飽和状態にある。さらなる省エネルギーを図るためには革新的技術が必要となるが、化学工業プロセスに於いて最もエネルギー消費の大きい蒸留プロセスを膜分離で置き換えることによって、大幅なエネルギーの節約が可能である。新規膜技術の開発とその導入による省エネ化は、化学産業の指導原理であるグリーン・サステイナブル・ケミストリーの一分野として重要である。</p> <p>現行の蒸留プロセスを膜分離プロセスに置き換えるため規則性ナノ多孔質構造を有するセラミック材料を対象に、以下に示す分離膜材料合成・部材化技術、分離膜の部材集積化と実条件下での性能評価手法の基盤技術開発を行う。</p> <p>①分離膜製造基盤技術の開発 ②分離膜用セラミック多孔質基材の開発 ③モジュール化技術の開発 ④分離膜評価技術および試作材の実証的評価技術の開発</p>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>事業自体の必要性</p> <p>地球温暖化問題、資源枯渇問題が深刻化しつつある中、我が国の全産業の基幹となる化学品等を持続的（サステイナブル）に生産・供給していくためには、これまでの大量消費・廃棄型生産プロセスから脱却する新たなプロセスによる供給体制構築が急がれており、資源・エネルギー・環境の制約を克服する新しい技術開発が、喫緊の課題となっている。</p> <p>産業分野の約30%超のエネルギーを消費している化学・石油関連産業では、そのうち約40%のエネルギーが、分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されている。そのために両産業分野では長年に渡って効率改善に努力し、その技術は高度に洗練され、改善効果は頭打ちになっている。こうした背景にあって、更なる大規模な省エネルギー化を達成するためにはアプローチ手法の革新的転換が必要であり、それを可能にするための現在考え得る唯一の技術が膜分離技術である。</p> <p>膜分離技術開発には、高度な科学技術の知見を集約する必要がある。現状では、ニーズ・シーズが、業種の異なる企業・大学・その他研究機関に分散しており、実用化を押し進めるためには、分離膜開発のコア技術（膜分離工学、無機材料科学、特性・物性評価解析科学）を有する機関が、各々の役割を果たしつつ、互いに連携する体制を構築することが不可欠である。また、海外でも産学官連携プロジェクトや大企業先導による膜分離技術の開発が進められている。</p> <p>日本が省エネルギー技術分野で貢献し、経済活動を活性化するためには、今こそ国家プロジェクトを立ち上げ、集中的に研究開発を行うことが必要である。我が国の当該分野でのこれまでの技術開発の優位性を活かしつつ、研究開発をより一層加速し、我が国産業の優位性を確保し続けることが急務である。</p> <p>位置づけ</p> <p>本事業は、技術戦略マップ2008のグリーン・サステイナブル・ケミストリー分野「プロセスイノベーション、エネルギー制約からの脱却、省エネルギープロセス、分離プロセス」に位置付けられる。他に同分野に位置付けられる研究開発事業と共に、「グリーン・サステイナブル・ケミカルプロセス基盤技術開発」の一貫として実施する。また、部材分野の「環境負荷低減部材、フィルター、高性能・超耐熱性ナノフィルター、アクティブ多孔体（表面制御による機能付与）・分離膜」にも位置付けられる。</p>		
II. 研究開発マネジメントについて			

事業の目標

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

(1) 分離膜製造基盤技術

イソプロピルアルコール脱水用：

中間目標（平成 23 年度末）

現行の市販無機膜の水の透過度が $1 \sim 8 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数 200 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

また併せて、研究開発項目③-2-2 で開発される多チャンネル型管内壁の内部表面上に規則性ナノ多孔体薄膜を製膜することにより分離膜を製造する技術を開発する。

酢酸脱水用：

中間目標（平成 23 年度末）

水透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が 100 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が 200 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

(2) 分離膜評価技術

中間目標（平成 23 年度末）

- ・膜組織と分離特性の関係及び膜組織と合成条件の関係を明らかにする。
- ・開発材の支援を可能とする評価法を確立する。
- ・分離特性を支配する構造欠陥を評価するための評価法を確立する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・評価技術を高度化し、より微細な構造解析を可能とする技術を確立する。
- ・実環境評価によって試作材に関する技術課題を抽出し、それらを解決するための指針を示す。

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

(1) セラミックス多孔質基材の開発

中間目標（平成 23 年度末）

- ・水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。
- ・目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。

(2) 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

中間目標（平成 23 年度末）

- ・内管表面構造を制御する製造技術を開発する。
- ・多チャンネル型基材 長さ 1m（管状 外径 30mm）当たり 0.2 m^2 の膜面積を実現する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。
- ・多チャンネル型基材 長さ 1m（管状 外径 30mm）当たり 0.3 m^2 の膜面積を実現する。

③-2-3 モジュール化技術の開発

(1) 管状基材を用いたモジュール化技術

中間目標（平成 23 年度末）

マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発する分離膜性能（透過度、分離係数）を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。

最終目標（平成 25 年度末）

検討項目③-2-1 で開発する分離膜特性（透過度、分離係数）の 60%以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。

(2) 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

中間目標（平成 23 年度末）

使用条件に耐えるシール材料を選定する。

最終目標（平成 25 年度末）

管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。

(3) 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

中間目標（平成 23 年度末）

- ・分離膜の簡易的な 1 次元モデル・シミュレーターを開発する。

- ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる3次元解析用モデルを開発する。
- 最終目標（平成25年度末）
- ・膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。
 - ・管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発する。

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

（1）実環境評価検討

中間目標（平成23年度末）

- ・開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。

最終目標（平成25年度末）

- ・200時間連続運転によるモジュールの耐用性能評価を可能とするシステムを開発し、実用化のための技術課題を抽出する。
- ・プロセスシミュレーションにより、膜分離システムを組み込んだ分離プロセスを提案する。

（2）プロセスシミュレーターの開発

中間目標（平成23年度末）

- ・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせたHybridなプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。

最終目標（平成25年度末）

- ・既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。
- ・プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。

事業の目標

事業の計画内容	主な実施事項	H 2 1	H 2 2	H 2 3	H 2 4	H 2 5	総額
	① 分離膜製造基盤技術の開発	122	117	102	84	133	558
	② 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発	37	13	7	8	23	88
	③ モジュール化技術の開発	62	33	42	53	78	268
	④ 試作材の実環境評価技術の開発	10	8	25	126	32	201
	その他						
開発予算 (会計・勘定別に事業費の実績額を記載) (単位：百万円)	会計・勘定	H 2 1	H 2 2	H 2 3	H 2 4	H 2 5	総額
	一般会計	231	171	0	0	0	402
	特別会計 (一般・電源・需給の別)	0	0	176	271	266	713
	加速予算 (成果普及費を含む)	105	156	0	0	0	261
	総予算額	336	327	176	271	266	1,376
	(委託)	336	327	176	271	266	1,376
	(助成) ：助成率1/2	0	0	0	0	0	0
	(共同研究) ：負担率	0	0	0	0	0	0
開発体制	経産省担当原課	産業製造局化学課					
	プロジェクトリーダー	早稲田大学 理工学術院 教授 松方 正彦					
	委託先 (*委託先が管理法人の場合は参加企業数および参加企業名も記載)	委託先学校法人早稲田大学、日立造船株式会社、三菱化学株式会社、株式会社ノリタケカンパニーリミテド、JX 日鉱日石エネルギー株式会社、財団法人ファインセラミックスセンター、千代田化工建設株式会社、宇都宮大学、大阪大学、山口大学、名古屋工業大学、芝浦工業大学					
情勢変化への対応	進捗状況をふまえ、当該技術分野における実用化の前倒しが期待されるテーマに関して、研究加速財源の配分を行った。また、酢酸用脱水膜の製造については目標値の上方修正を行った。						
評価に関する事項	事前評価	H21年度 実施 担当 電子・材料・ナノテクノロジー部					
	中間評価	H23年度 実施 担当 電子・材料・ナノテクノロジー部					
	事後評価	H26年度 事後評価実施予定					

◎優れた結果が得られた
 ○順調に進捗しており、23年度中に中間目標達成見込み
 △23年度開始であるが、23年度中に中間目標は達成見込み

研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題
③-2-1(1)-1					
管型膜エレメントの開発 (早稲田大学)	短尺膜による膜の基盤的研究開発	IPA 脱水用： 150℃以下で 水透過度 8×10^{-8} mol/(m ² ·s·Pa)、分離係数100以上 酢酸脱水用： 250℃以下で 水透過度 8×10^{-8} mol/(m ² ·s·Pa)、分離係数100以上	IPA 脱水用：水透過度 2×10^{-7} mol/(m ² ·s·Pa)、分離係数450 (100℃、IPA/水=80/20) 酢酸脱水用：水透過度 2.5×10^{-7} mol/(m ² ·s·Pa)、分離係数>25000 (150℃、酢酸/水=10 kPa/10 kPa)	◎	・膜調製法の改良 ・透過分離性能の向上

Ⅲ. 研究開発成果について

研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題
③-2-1(1)-1					
Ⅲ. 研究開発成果について	実機サイズの膜エレメント製造技術を高度化し、一体型膜エレメント(1mレベル)を開発する。 ① IPA/水分離系 透過速度: 2×10^{-7} mol/(m ² ・s・Pa)、 分離係数: 200 ② 酢酸/水分離系 透過速度: 2×10^{-7} mol/(m ² ・s・Pa) 分離係数: 200	大型膜エレメントを工業的に製造するための基盤技術を開発する。 ① IPA/水分離系 透過速度: 8×10^{-8} mol/(m ² ・s・Pa)、 分離係数: 100 ② 酢酸/水分離系 透過速度: 8×10^{-8} mol/(m ² ・s・Pa)、 分離係数: 100	分離系に対応したゼオライト種を選定し、膜分離性能を評価。 高含水 IPA では FAU(Y型)で最終目標を達成。原料条件(重量比) IPA・酢酸/水=80/20 (VP mode 130°C) ① IPA/水分離系 ・FAU(Y型)長尺:1mレベル 透過速度: $\geq 5.4 \times 10^{-7}$ mol/(m ² ・s・Pa) 分離係数:2000以上 ・MFI(ZSM-5)長尺:1mレベル 透過速度 9.0×10^{-7} mol/(m ² ・s・Pa) 分離係数:114 ② 酢酸/水分離系 ・MOR長尺:1mレベル 透過速度: 1.3×10^{-7} mol/(m ² ・s・Pa) 分離係数:703	◎	・MFI(ZSM-5)、MORの性能改良 安定した膜性能を得るための工業的製造条件把握

Ⅲ. 研究開発成果について

研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題
③-2-1(1)-1					
管型膜エレメントの開発 (三菱化学)	長さ1m以上の長尺膜の工業的製造のための基盤技術の開発	IPA脱水用： 水透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。 酢酸脱水用： 水透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。	IPA脱水用:0.8m長膜 水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 500 (75°C、IPA/水=90/10) 酢酸脱水用： 0.8m長膜、水透過度 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 118 (75°C、酢酸/水=50/50)	◎	<ul style="list-style-type: none"> ・1m長の試作 ・製造安定性の確認 ・更なる性能向上のための製膜条件検討

研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題
③-2-1(1)-2					
多チャンネル型膜部材の開発 (三菱化学)	新規支持体への製膜検討及び分離特性を支配する因子の解明	新規支持体への製膜検討に着手し、構造欠陥を評価する評価法を確立する。	(平成 23 年度に実施)	△	<ul style="list-style-type: none"> ・新規支持体膜用製膜検討 ・新規支持体膜の評価

研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題
③-2-1(2)					
分離膜評価技術の開発 (ファインセラミックスセンター)	透過電子顕微鏡 (TEM) 法の高度化	TEM法を用いて、サブナノオーダー分解能での微構造解析を可能とする	加速電圧 100kV~300kV の範囲で分解能 0.2 nm 以上の高分解能 TEM 観察を可能にした	○	<ul style="list-style-type: none"> ・多チャンネル型試料の解析を可能とする試料作成法の開発を行う ・結晶粒界における細孔チャンネルの連続性に関する評価解析法を確立する
		試料形状によらず品質の高い TEM 観察用薄片試料の作製手法を開発する	管状試料の TEM 観察を可能にした		
		ゼオライト結晶粒界等に関する知見を得る	MFI ゼオライトの粒界構造の観察に成功した		
		ナノメートルサイズの空間分解能でゼオライト膜の化学組成分析を可能にする	アルミナ多孔体基板の細孔内に形成されたゼオライト相の組成像を測定した		
		ゼオライト膜内における結晶粒界の空間分布を観察する手法を開発する	モデル材を用いた電子線トモグラフィ観察条件をほぼ確立。		

Ⅲ. 研究開発成果について

研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題
③-2-1(2)					
分離膜評価技術の開発 (ファインセラミックスセンター)	計算科学的手法を用いた解析	原子オーダーでの微細構造解析法を可能とする	FAU 双晶界面を対象として原子オーダーでの解析を実証した	○	<ul style="list-style-type: none"> ・MD 法を用いたゼオライト結晶内での分子拡散シミュレーション法を高度化する ・プロセス支援に必要な知見を得るために評価技術の改良・開発を行う
		ガス分子の透過性のシミュレーションを実施する	ND 計算に必要な初期状態をモンテカルロ法で求める手法を確立し、MOR の細孔内での拡散係数を算出した		
	プロセス開発支援		現時点までに開発された手法を用いて、6 機関からの依頼に対応中である		
③-2-1(2)					
分離膜評価技術の開発 (早稲田大学)	膜構造の評価技術	ゼオライト膜の粒界評価	装置の導入完了	○	<ul style="list-style-type: none"> ・各種ゼオライト膜を用いた粒界評価

Ⅲ. 研究開発成果について

研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題
③-2-2(1)					
セラミックス多孔質基材の開発 (リタケカンパニー)	原料種の適正化	<ul style="list-style-type: none"> ・製膜、脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の無い基材開発。 ・細孔径、透過特性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材開発。 	<ul style="list-style-type: none"> ・3タイプの製膜試験用基材提供。焼成温度のみの制御で細孔径制御可能。 	○	<ul style="list-style-type: none"> ・製膜試験、評価結果を受けた基材特性のカスタムメイド。 ・基材ゼータ電位が製膜プロセスに与える影響解明。 ・酢酸脱水膜用多孔質基材の長尺化。 ・カスタムメイドされた基材の基礎特性把握と多孔質構造との相関性解明。
	混練・焼成等プロセスの改良				
	表面化学特性評価の実施	<ul style="list-style-type: none"> ・多孔質基板のゼータ電位測定方法確立。 			
(名工大)	基材長尺化のための作製条件探索	<ul style="list-style-type: none"> ・酢酸脱水膜用基材長尺化。 	<ul style="list-style-type: none"> ・製膜試験用支持体の長尺化成形条件適正化完了。 		
	分離膜性能と基材特性の相関性解明	<ul style="list-style-type: none"> ・熱・機械的特性および耐化学特性評価基礎技術の構築 	<ul style="list-style-type: none"> 各種多孔質基材の熱機械的特性評価および耐化学特性評価を完了 		
③-2-2(2)					
多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発 (リタケカンパニー)	複雑形状作製プロセス開発	<ul style="list-style-type: none"> ・長さ1m当たり0.2m²の膜面積を有する基材開発。 	<ul style="list-style-type: none"> ・多チャンネル成形用坯土条件把握。 	○	<ul style="list-style-type: none"> ・多チャンネル型長尺化および内管表面構造制御条件確立。 ・多チャンネル型基材熱・機械・化学的評価手法確立
	内管表面構造制御方法検討		<ul style="list-style-type: none"> ・単管レベルの表面層製膜方法検討中 		
(名工大)	多チャンネル基材特性評価方法検討	<ul style="list-style-type: none"> ・熱機械化学的耐久性評価手法構築 	<ul style="list-style-type: none"> ・多チャンネル型基材の圧壊強度の測定手法を開発 		

Ⅲ. 研究開発成果について

研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題
③-2-3(1)					
管状基材を用いたモジュール化技術 (早稲田大学)	管状膜の簡易シミュレータ開発	単一管状膜の1次元シミュレータを開発	シミュレータ完成	○	・多チャンネル型膜モジュールシミュレータを開発
	多チャンネル型膜モジュールのシミュレータ開発	多チャンネル型膜モジュールシミュレータを開発	(23年度実施)		
③-2-3(1)					
管状基材を用いたモジュール化技術 (日立造船)	マルチエレメント格納容器設計	膜分離解析モデル完成	ガス流れ解析用熱移動モデル完成	○	・バツフル型モジュールによる実環境試験と解析結果の照合 ・目標モジュール効率(60%)を到達させる構造アイデアの創出/実証
		脱水性能阻害要因の分析	二重管型とバツフル型の解析にて各々の有効性評価		
	シール技術確立	1000時間以上耐久性確保	グラウンドパッキンシール性良好メタルパッキン構造検討中	○	・耐久試験実施 ・SUSパッキン構造の再検討/検証

Ⅲ. 研究開発成果について

Ⅲ. 研究開発成果について

研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題
③-2-3(1)					
管状基材を用いたモジュール化技術 (三菱化学)	シール技術検討、開発	操作温度100-150℃程度、高含水、酸性(pH=2)有機溶剤等の条件下において、1000時間以上の耐久性を満足するシール技術の開発	150℃、IPA90%中では、4000時間の耐久性確認済 150℃まで、酢酸濃度95wt%中で、選定したシール材料に問題無い事を確認	○	・シール材料の長期耐久性試験の実施 ・形状要素と膜利用効率の関係についてテスト用モジュールでデータを採取し、シミュレーションにより解析
	マルチエレメント格納容器設計	膜の利用効率を規定している要素技術を解明する	バッフル型のテスト用モジュール内の流動解析モデルを作成し、バッフル構造とモジュール効率の関係を整理	○	

研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題
③-2-3(3)					
膜分離解析モデル・シミュレーター開発 (千代田化工)	膜モジュールシミュレーター開発	管状型膜モジュールシミュレーターを開発	・モジュール内流動状態のモデル化 ・流動解析への膜分離モデルの組み込みを実施	○	・モジュールテストデータによる合わせ込み

Ⅲ. 研究開発成果 について	研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題	
	③-2-4(1)						
	実環境評価検討 (早稲田大学) (JX エネルギー)	実環境評価装置の設置場所、法対応、日程の検討	実環境評価装置の設置場所の確保、法対応、日程の確定	実環境評価装置の設置場所を確保完了。法対応を確認完了。試験開始を2012年10月に決定。	○	・実環境評価試験の運転データ閲覧システムの構築方法	
		プラント枝出し箇所の検討	プラントの枝出し箇所の確定	プラントの枝だし箇所を決定。			
		実環境評価装置の設計	インターロックシステムを含めた実証装置フロー、サイズの確定	フローの大枠を策定。詳細フローを検討中。			
	③-2-4(1)						
	実環境評価検討 (千代田化工)	対象となる IPA の蒸留分離装置のシミュレーションモデル作成・現状運転のトレース	③-2-4(2)の結果を活用して第一次検討を実施	○	・分離試験で想定するプロセスモデルの構築		
		分離試験で想定する蒸留塔+膜分離モジュールのプロセスシミュレーション準備	③-2-4(2)の実施を通して予備検討を実施	○			
	研究項目	目標項目	中間目標	現時点での達成度	達成度	今後の課題	
	③-2-4(2)						
プロセスシミュレーターの開発 (千代田化工)	酢酸と IPA を対象とした蒸留+膜分離モジュールを組み合わせたプロセスシミュレーターの開発	開発完了	◎	○	・酢酸の脱水システム検討 ・最適プロセスの面からの膜分離への要求性能の検討		
	酢酸と IPA の蒸留分離システムとのエネルギー効率、コスト比較システムの開発	想定データを用いてエネルギー効率等の比較検討を実施し、開発システムの基本を作成					

	論文・予稿集	25報
	特許	6件
	その他の外部発表 (プレス発表等)	「新聞発表、雑誌等」4件、「講演・学会発表」75件
IV. 実用化見通しについて	<p>出口として、耐水性や耐酸性が要求される蒸留プロセスで2030年に約2,000億円の市場が見込まれる。本プロジェクトで開発した部材・プロセスについては既設の蒸留プロセスにレトロフィットが可能であり、参画企業が5年を目標に実用化を進めていく。</p>	
V. 基本計画に関する事項	作成時期	平平成21年3月 NEDO制定
	変更履歴	(1)平成21年12月、「明日の安心と成長のための緊急経済対策(平成21年度補正予算(第2号))」に係る研究開発項目④追加による改訂

プロジェクト用語集

用語（日本語）	English	用語の説明
対称膜	symmetric membrane	膜の構造は、素材、製造方法、製造条件によって異なり、膜の断面構造が表裏対称になっている膜。
非対称膜	asymmetric membrane	膜の構造は、素材、製造方法、製造条件によって異なり、膜の断面構造が表裏非対称になっている膜。
気孔率	porosity	ひとまとまりの物体に含まれる微小な空洞である気孔の含有率。
透過率	permeation	単位時間あたりに膜を透過する物質の量。
ゼータ電位	zeta potential	固体と液体の界面における電位差のうち界面電動現象に有効に作用する部分で、界面動電位ともいう。
粘弾性	viscoelasticity	緩和現象の結果として、弾性変形と粘性流動が重なって現れる現象。
圧環強度	radial crushing strength	中空円筒の直径方向の荷重を破壊が生じるまで加え、測定された最大荷重と中空円筒の寸法との関係式より算出した値。
焼結助剤	sintering agent	焼結のおこりにくい物質の焼結を促進するために添加される成分。
押出成形	extrusion molding	可塑性のあるものを成形する方法。
坏土	kneaded pre-extrusion mixture	陶磁器等の素地(きじ)を作る土。
FEM	finite element method	偏微分方程式の数値解法として、差分法とらんで最も普及している方法。
熱衝撃強度	Thermal Shock Strength	物体が激しい温度変化によって衝撃的な熱応力を受けた際の破壊強度。
3点曲げ強度	flexural strength	材料が曲げ変形を受けたときの破壊時の強さ。
等電点	isoelectric point	水溶液中の両性電解質の電荷の代数和が0になる状態を溶液の水素イオン指数 pH で示したものの。
水銀圧入法	mercury intrusion technique	水銀の表面張力が大きいことを利用して粉体の細孔に水銀を浸入させるために圧力を加え、圧力と圧入された水銀量から比表面積や細孔分布を求める方法。
フランジ	flange	配管をつなぐ際に使われる、円盤、あるいは円盤と円筒を組み合わせた形状の部品を指す。円

		筒部分を配管と接合し、円盤部分同士をボルトなどで締結することで、配管同士を繋ぎ合わせる。
ドレン	drain	装置からの排液または排液の抜き出し箇所
飽和蒸気圧	Vapor pressure	任意の温度に対して、その物質の気体が液体状態あるいは固体状態と平衡になるような圧力のこと。
チラー	chiller	主に冷媒などを循環させること、流体を冷却するもので、液温を管理し、一定に保つための装置
共沸	azeotropy	液体の混合物が沸騰する際に液相と気相が同じ組成になる現象
カップラ	coupler	配管と配管を接続するための特殊な接合部品のこと
ストリッパー	stripper	蒸留塔の意味
フィード	feed	供給の意味
HAZOP	Hazard And Operability Study	危険シナリオ分析手法の一つで、化学プロセスにおける複数の独立した事象が複雑に絡む故障を取り扱うために開発された手法。特に設計仕様（温度、圧力など）から逸脱した運転を行なった際の、原因から危険事象への進展を阻止するための防護機能と改善すべき対策を調査する手法として用いられる。
インターロック	interlock	安全機構の考え方の一つで、ある一定の条件が整わないと他の動作ができなくなるような機構のこと。
顕微ラマン分光（例）	Raman microscopy	分光器に光学顕微鏡を組み込むことで、レーザ照射されたミクロンオーダーの微小領域から生じるラマン散乱光のスペクトルを測定する。コンピューター制御による試料台の移動あるいはレーザ光のスキャンにより広範囲の測定（マッピング）を行うこともできる。
CFD	Computational Fluid Dynamics	数値流体力学。流体の運動に関する法定式をコンピューターで解くことによって、流れの状況の解析や予測を行う手法。
メッシュ	Mesh	CFD においては、計算対象を微小部分に分割して計算するが、この微小分割をメッシュと呼ぶ。

セル	Cell	メッシュ分割した微小部分の1単位のこと
トレースシミュレーション	Trace Simulation	実際の運転データを再現するシミュレーションのこと
Hybrid プロセス (システム)	Hybrid Process (System)	通常の蒸留塔に、膜分離モジュールを組み合わせることにより、大幅な省エネあるいは分離性能の向上を図ったプロセス (システム)
透過型電子顕微鏡 (TEM)	Transmission Electron Microscopy	100keV~300keV 程度のエネルギーをもった電子線を対象サンプルに照射し、透過電子を電子レンズにより拡大・結像させる顕微鏡。サブナノメートルといった高い分解能での観察を行えるとともに、電子回折像の取得も可能である。
制限視野回折	Selected Area Electron Diffraction	電子顕微鏡において拡大像上で絞りを挿入し、その後さらに電子レンズの作用によって観察面で回折パターンを取得する方法。この方法により微少領域での結晶構造および結晶配向解析を行うことが可能となる。
高分解能 TEM 法	High Resolution Electron Microscopy	透過型電子顕微鏡を用いて非常に薄い試料の透過電子線と回折電子線から生じる干渉パターンによって、結晶格子像や原子構造像を得る手法。高分解能 TEM 像は電子波の干渉パターンであり試料の厚さや撮影条件に非常に敏感であるため、定量的な解釈には像シミュレーションによる比較検討が必須となる。
エネルギー分散 X 線分光 (EDX)	Energy Dispersive X-ray spectrometry	高エネルギー電子線照射などによって試料から発生する特性 X 線をエネルギー分散型 X 線分光器によってスペクトルを得る方法。電子顕微鏡と併用することにより、プローブとなる電子線を細くしぼり、微少領域での元素分析や組成マップの取得が可能となる。
集束イオンビーム加工 (FIB)	Focused Ion Beam Milling	ナノメートルスケールに細く絞った Ga ⁺ イオンビームなどを用い、スパッタ効果により試料の切削加工を行う方法。TEM 観察などにおいてはサンプルを電子線が透過できる厚さまで薄膜化する必要があるが、そのような際に非常に有用となる。脆性の高い材料に適用可能な点と、拡大像により加工位置を決定できる点で、機械研磨法より優れているが、イオンビームによる

		加工表面のダメージが問題となる欠点を持つ。
Ar イオンミリング	Ar Ion Milling	予備的機械研磨により薄くした試料の表面に非常に浅い角度で2~10kVに加速したアルゴンイオンビームを照射・スパッタリングすることにより薄膜試料を作製する手法。比較的少ないが FIB と同様加工面のダメージは避けられない。
走査型電子顕微鏡 (SEM)	Scanning Electron Microscopy	ナノメートルスケールまで細く絞った電子ビームで試料表面を走査し、その際に放出される信号（主には二次電子）を検出して像を取得する顕微鏡。検出する信号の種類によって、表面形態、結晶配位、組成などの解析が可能となる。また光学顕微鏡に比べて焦点深度が深いために表面観察に非常に有用となる。
二次電子	Secondary Electron	対象物に電子線が照射された場合に、入射電子の非弾性散乱によって、固体内の電子が励起され、真空中に放出されたもの。SEM においては主に二次電子を信号として検出し表面形態を観察する。
反射電子	Reflected Electron	対象物に電子線が照射された場合に、入射電子が試料中において散乱する過程で、試料表面から再放出されたもの。
後方散乱電子回折法 (EBSD)	Electron Backscatter Diffraction	細く絞った電子プローブを試料表面に照射し後方散乱電子により形成される回折パターンを解析して結晶性試料の方位を解析する方法。これに電子プローブの走査を組み合わせると試料方面における結晶方位マップを得ることができる。
結晶粒界	Grain Boundary	複数の結晶粒が凝集体を形成する場合、個々の単結晶粒の接合部位では結晶が不連続となった構造が形成され結晶粒界とよばれる。隣接する結晶粒の結晶方位関係や格子整合などから様々な分類がなされる上、非晶質相といった別の相を介在したものも存在しており、原子スケールでの構造解析は非常に困難を伴う。
分子動力学計算 (MD)	Molecular Dynamics Method	多体の原子間ポテンシャル下において古典力学におけるニュートン方程式を解いて系の静的もしくは動的安定構造や、動的過程を解析する手法。ポテンシャルには経験・半経験的なパ

		ラメーターを用いる場合から、ポテンシャル面を電子状態の第一原理計算により求める手法まで存在する。
モンテカルロ法	Monte Carlo Simulation	シミュレーションや数値計算を乱数によって行う手法の総称。統計力学においては確率的に系の状態をサンプルして、凝縮系を構成する原子や分子の構造や運動（時間変化）を調べることが可能。
顕微ラマン分光（例）	Raman microscopy	分光器に光学顕微鏡を組み込むことで、レーザー照射されたマイクロオーダーの微小領域から生じるラマン散乱光のスペクトルを測定する。コンピューター制御による試料台の移動あるいはレーザー光のスキャンにより広範囲の測定（マッピング）を行うこともできる。
テーパ・シール	Taper seal	逆コーン形の金属製受けに、金属多孔質管を差し込み、圧着するシール方法
一方向拡散 CVD 法	One side geometry CVD method	蒸着原料を膜の片側のみより供給し、処理する方法。
対向拡散 CVD 法	Counter diffusion CVD method	2 種の蒸着原料を膜の両側より独立して供給し、処理する方法。
Knudsen 拡散	Knudsen diffusion	移動速度が気体分子の分離量の平方根に反比例する拡散現象であり、主に、細孔径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の細孔で観察される。
粒界	Intercrystalline pathways	ゼオライト膜において、ゼオライト結晶の外側を示す。

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDOが関与することの必要性・制度への適合性

1. 1 NEDOが関与することの意義

我が国の化学品製造産業は、国際的に高い技術力と競争力を有し、経済社会の発展を支えているが、地球温暖化問題、資源枯渇問題が現実化しつつある中で様々な課題を抱えてもいる。

図1. 1-1に我が国製造業の業種別出荷額を示す。化学工業の出荷額は2008年で、輸送機械器具に次ぐ第2位の約4.4兆円（製造業全体の1.3%）であり、また、日本はアメリカ、中国に次ぐ世界第3位の2,980億ドルの出荷額であり、日本産業界の中でも重要な位置を占めている。

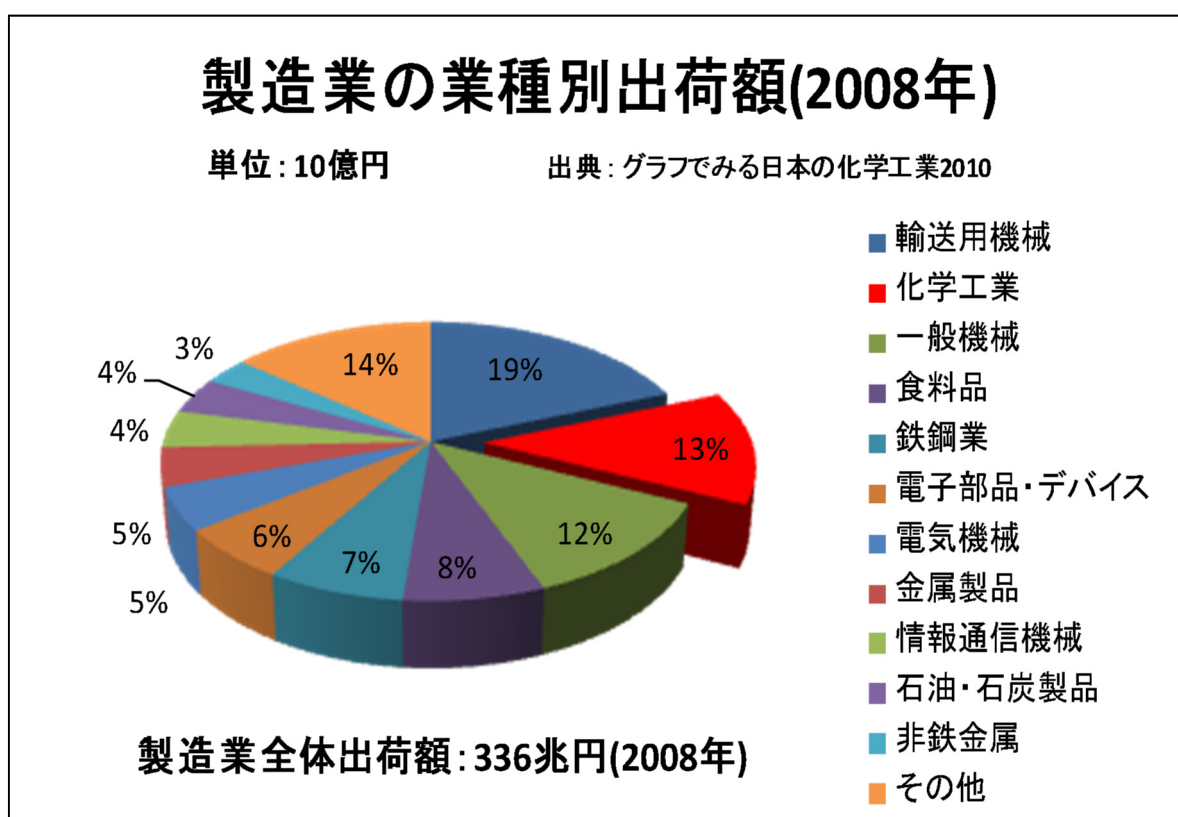


図1. 1-1 製造業の業種別出荷額

一方、消費エネルギーを見ると、図1. 1-2に示す様に2007年度で製造業の内、4割を占めるエネルギー多消費型の産業である。省エネを推進しているものの、図1. 1-3に示す様に、1990年以降、エネルギー消費原単位は横這いから微増となっており、既知の技術による省エネ及びコスト低減は限界となっている。

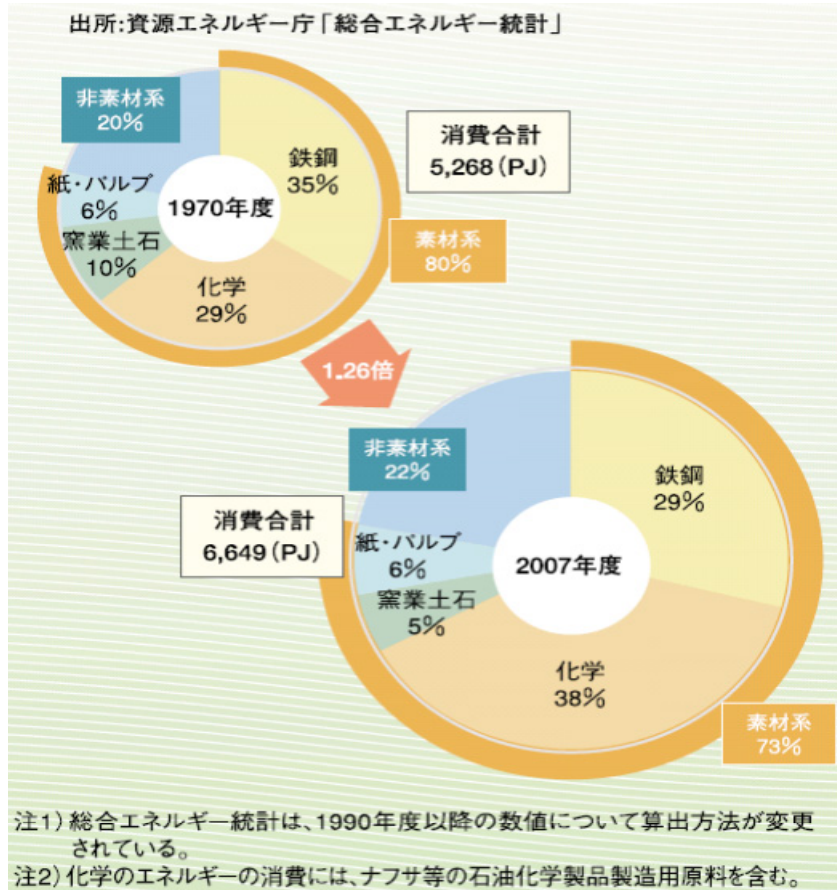


図1.1-2 製造業種別エネルギー消費の推移

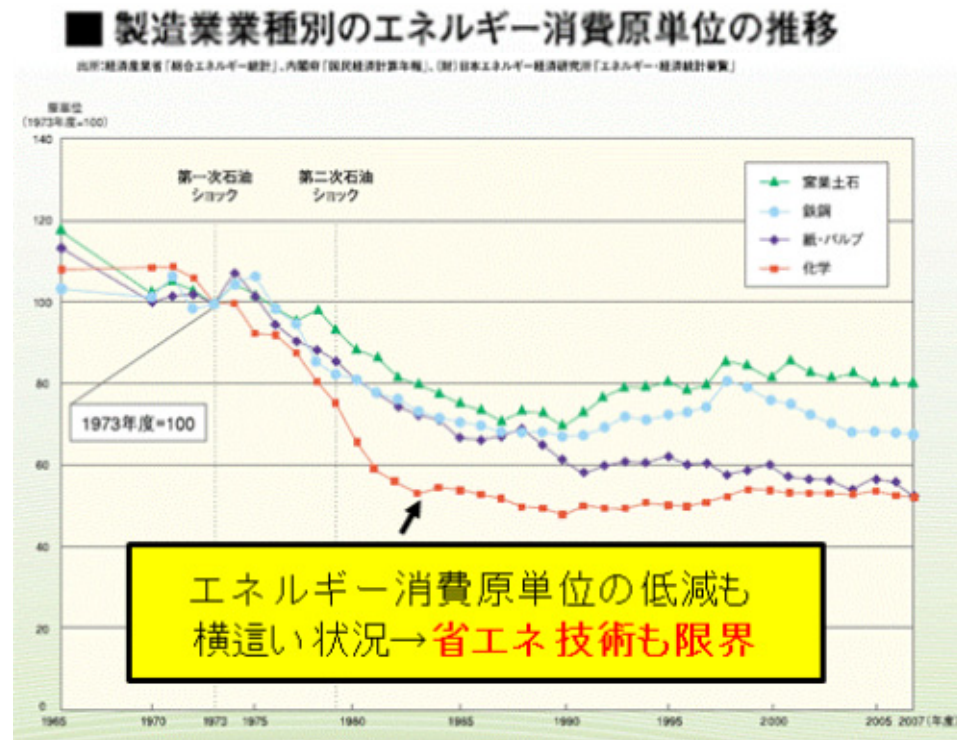


図1.1-3 製造業種別のエネルギー消費原単位の推移

更に海外の化学産業ではBRICs勢のキャッチアップが進んでおり、我が国化学産業の国際競争力向上は喫緊の課題である。

そこで、本プロジェクトでは、「ナノテク・部材イノベーションプログラム」の内、『地球温暖化、世界的な資源の需給逼迫に対応して、抜本的な省エネ、省資源技術の確立を目指す』事を目的とした『グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発』として、化学産業の内40%のエネルギー消費を占める蒸留による分離・精製プロセスに対して大幅な消費エネルギー削減が可能となるクリーンプロセスを開発するために「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」を行う。

この規則性ナノ多孔体精密分離膜部材を効率良く開発するためには、無機分離膜の調製方法、担持材、モジュール化、更には実プロセスへの適用実験と、コスト低減効果の推定等、川上から川下産業までの垂直連携が必要であること、更に、研究開発の難易度が高く、開発期間も長期にわたること、研究開発投資規模が大きい事が予想されるため民間企業だけの開発ではリスクが非常に大きい。以上の理由により民間投資のみに任せるのではなく、産官学の科学的知見、研究開発力を結集して、NEDOによる国家的、手動的な研究開発プロジェクトにより、開発を加速して実施する必要がある。(図1.1-4)

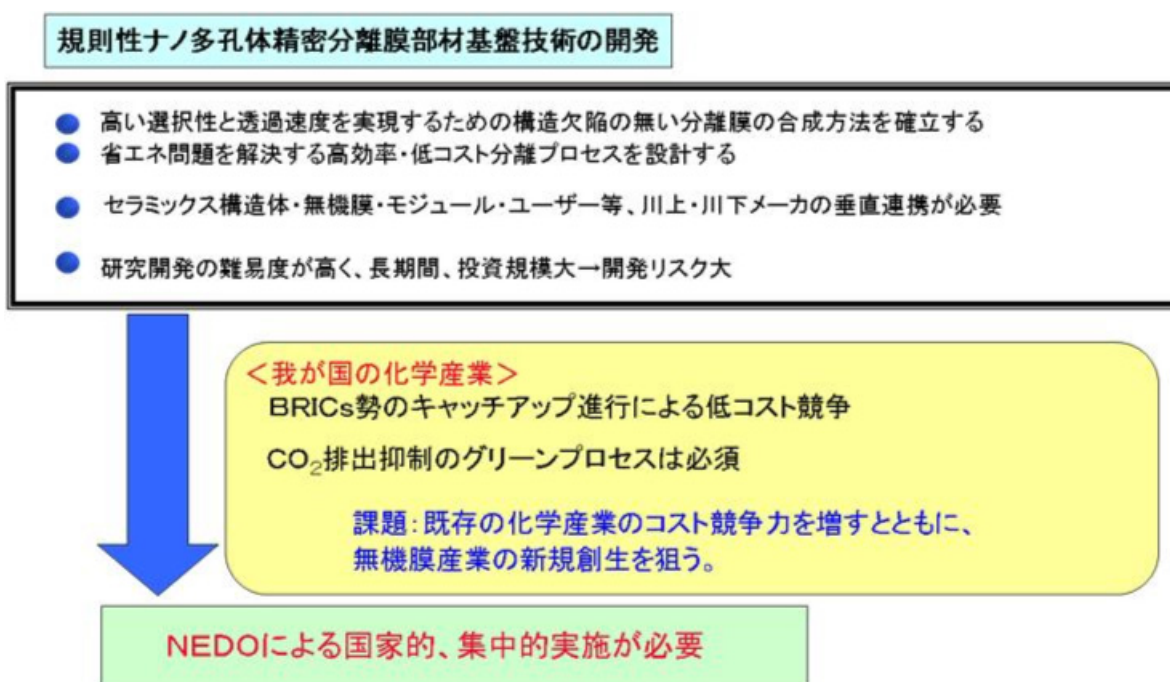


図 1.1-4 NEDO が関与することの意義

1. 2 実施の効果（費用対効果）

- (1) 研究開発費用（予定）：5年間で約11億円（平成21年度～平成25年度）
- (2) 効果：膜産業の創出として、膜からプラントまで含めて、2030年には潜在需要として2,000億円の市場が見込める。

- (3) 省エネ効果：55万k l (2030年)
- (4) CO₂排出抑制効果：146万t-CO₂

省エネ効果算出の根拠は以下のとおりである。

化学産業におけるエネルギー消費＝811PJ (2007年度)。

811PJ＝原油換算2,123万k l (811PJ / 38.2MJ / l)。

化学産業においては、約40%のエネルギーが蒸留工程に費やされている。

2030年において、蒸留塔の13%に本プロセスが適用され、消費エネルギーが半減(50%)になると仮定した場合、全体の省エネ効果及びCO₂削減量は、

2123k l × 40% × 13% × 50% ≒ 55万k l (原油換算) となり、

このエネルギー削減量からのCO₂排出抑制効果は、146万t-CO₂となる。

2. 事業の背景・目的・位置付け

2.1 事業の背景

化学産業において分離・精製法として蒸留プロセスが現状主流であるが、現在想定しうる他の技術との比較を表2.1-1に示す。

表2.1-1 分離・精製方法の比較

方式	長所(○)と短所(×)	優劣
蒸留	<ul style="list-style-type: none"> ○実績が多い。 ○連続処理 ×大量にエネルギーを消費する ×共沸点を有する物質同士は分離が不可能 ×熱に弱い物質は分離が困難 	×
吸着	<ul style="list-style-type: none"> ○低含水まで脱水可能 ○蒸留より省エネルギー △バッチ処理 ×吸着材が脱水量に比例して増大 	△
膜	<ul style="list-style-type: none"> ○連続処理 ○最も省エネルギー △膜の透過性能が高ければ装置がコンパクト ×膜コストが高い 	○

省エネルギー効果の高さと連続処理が可能で現状の蒸留プロセスのレトロフィットが可能である点から、膜による分離・精製方法が有用であり、その適用としては、蒸

留プロセスの還流ラインに膜分離プロセスを導入する事により、還流量を低減する事が考えられる。(図2. 1-1)

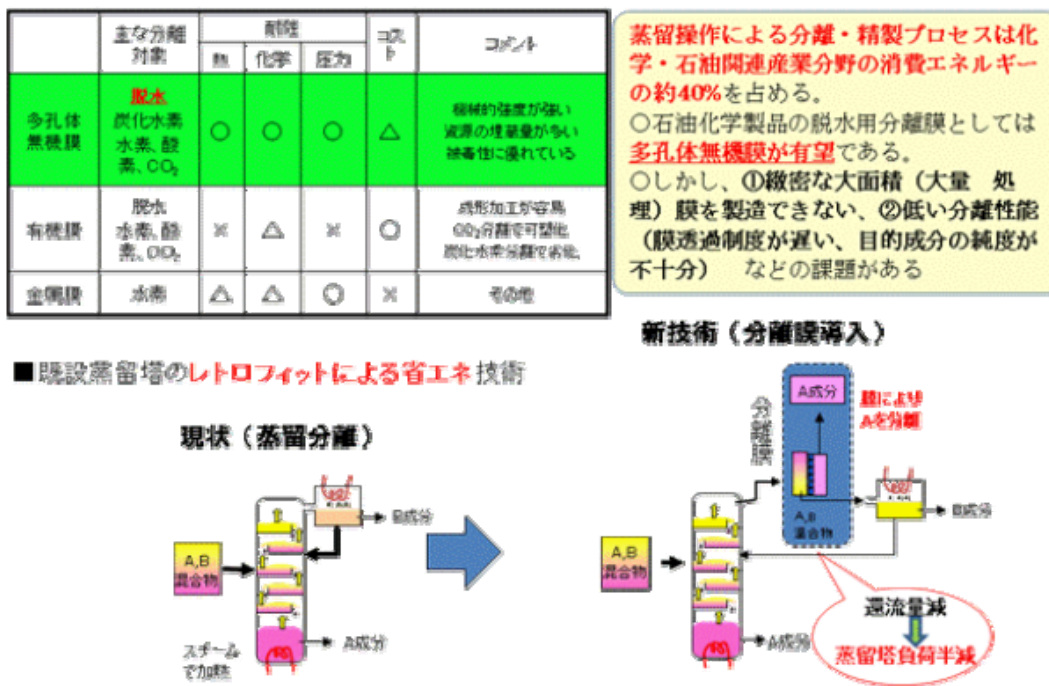


図2. 1-1 膜分離プロセスによる還流量の低減

また、化学産業では多様な製品を扱い、耐熱や耐溶剤、耐酸・アルカリ性が求められる点から、分離膜の中でも、多孔体無機膜が有用である。

2. 2 事業の目的及び意義

エネルギー多消費産業である化学産業の競争力強化の為、蒸留プロセスの膜分離による省エネ技術を開発するに当たり、石油化学産業における生産量と膜分離技術適用の難易度をマッピングした(図2. 2-1)。このマップのうち、技術的難易度は高いものの数量が多く、省エネ効果のインパクトが高い「酢酸」の脱水と、石油化学の連産品の出口であり、他の工程への影響が比較的少なく、実環境下での試験の導入が行い易く、実用化への推進の加速が期待できる「イソプロピルアルコール(IPA)」の脱水をターゲットに置いた。

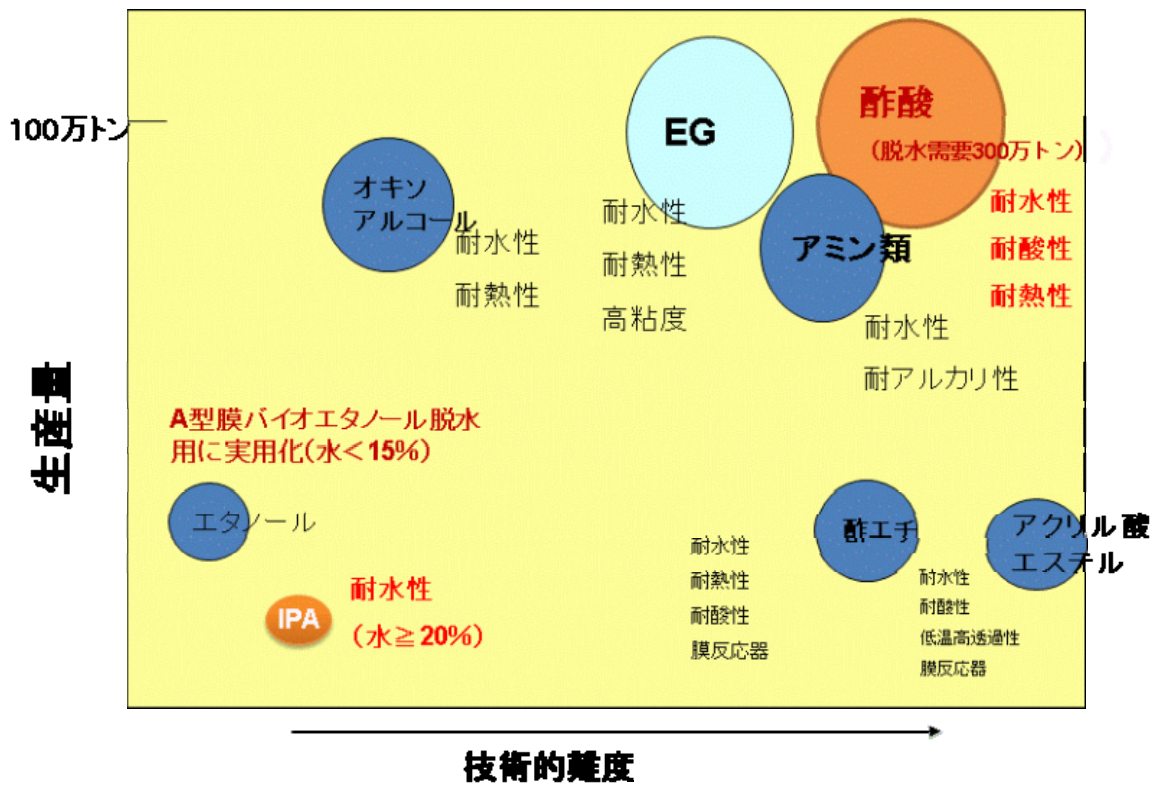


図 2. 2-1 開発対象技術の生産量と技術的難易度のマッピング

2. 3 事業の位置付け

本プロジェクトは、「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」として、経済産業省が推進する7つの「イノベーションプログラム」の内、『情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなどあらゆる分野に対して高度化あるいは不連続な革新（ジャンプアップ）をもたらすナノテクノロジー及び革新的部材技術を確立するとともに、その実用化や市場化を促進することで、我が国産業の国際競争力の維持・強化や解決困難な社会的課題の克服等を可能にすること』を目的とした「ナノテク・部材イノベーションプログラム」（図 2. 3-1）の一環として取り組むものである。

また、経済産業省技術戦略マップ（図 2. 3-2）では、「革新的省エネ化学分離プロセス」に位置付けられ、2020年頃に市場導入を計画している。

2. ナノテク・部材イノベーションプログラム

【平成21年度予算額：188億円】

※各プロジェクト毎の予算額は21年度予算(20年度予算)【20年度補正予算】

○あらゆる分野に対して高度化・不連続な革新をもたらすナノテクノロジー・革新的部材技術を確立する。
 ○我が国産業の国際競争力の維持・強化や解決困難な社会的課題の克服を可能とする。



図2. 3-1 ナノテク・部材イノベーションプログラムにおける本プロジェクトの位置付け

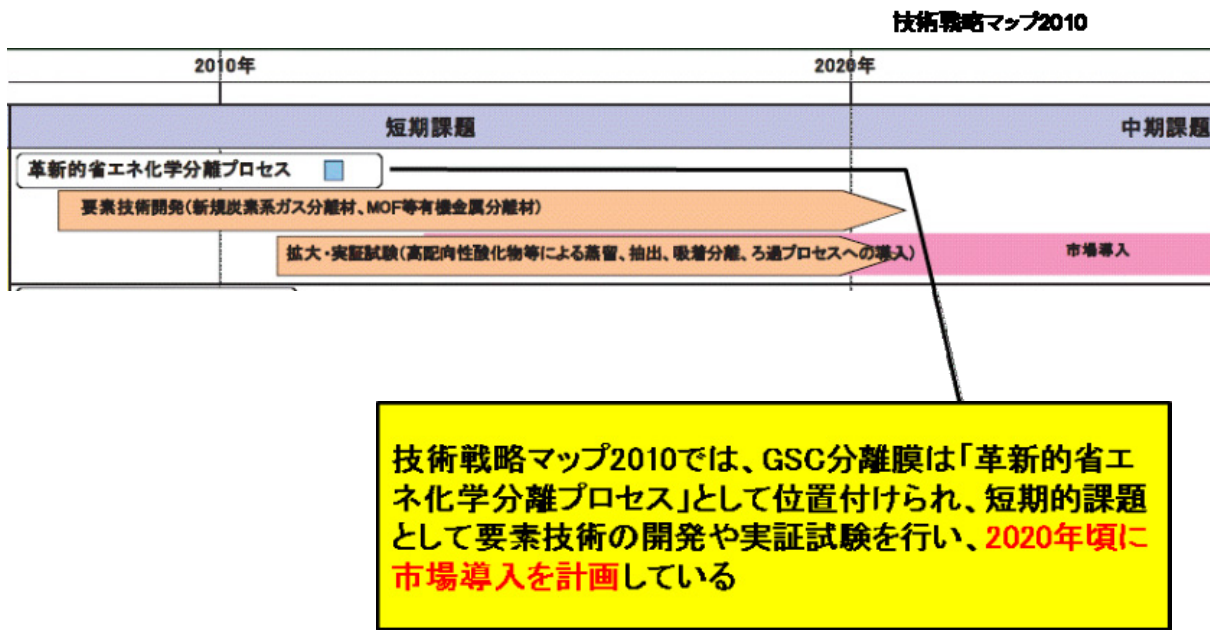


図2. 3-2 技術戦略マップにおける本プロジェクトの位置付け

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

本研究開発では、

耐水性・耐熱性が必要なイソプロピルアルコール／水混合物分離

耐水性・耐酸性・耐熱性が必要な酢酸／水混合物分離

を対象とし、以下の基盤技術研究開発を行う。

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

③-2-3 モジュール化技術の開発

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

これらを図に表すと、図1-1のようになり、川上から川下に及ぶ幅広い技術開発をターゲットとしている事が分かる。

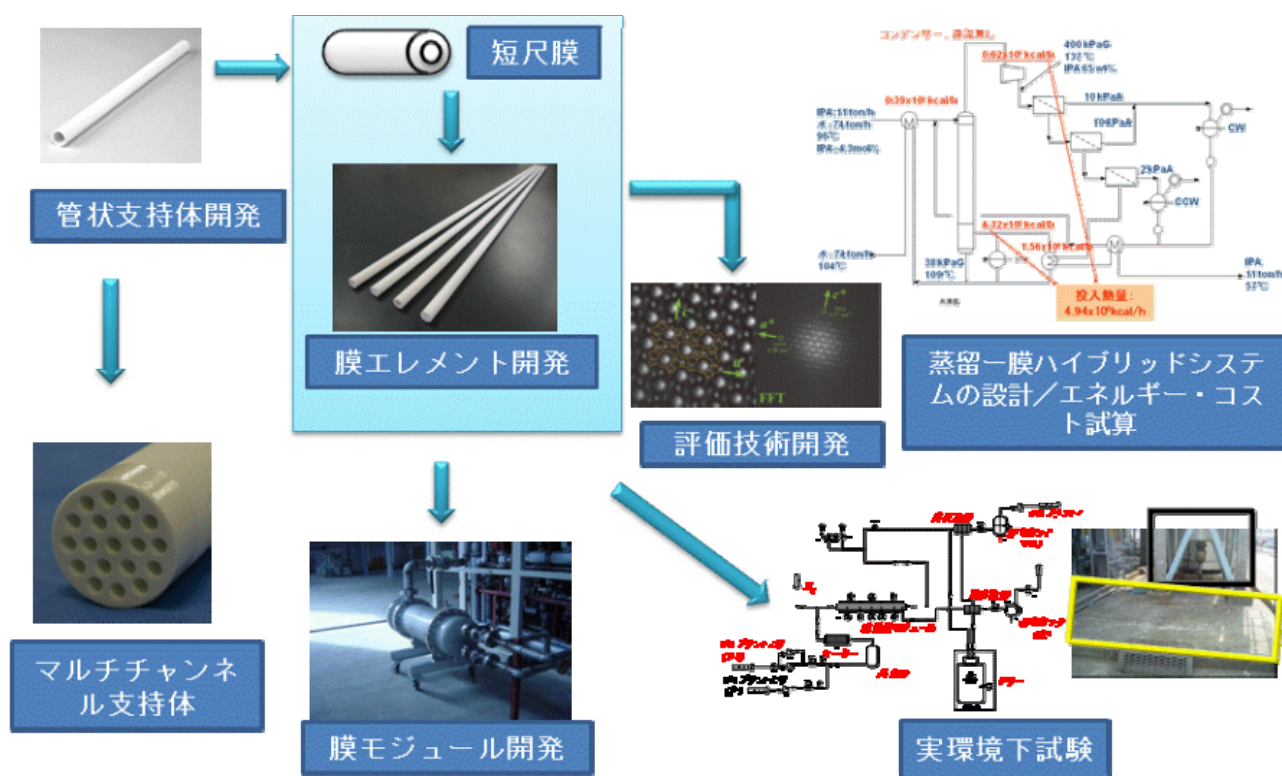


図1-1 研究開発内容

以下目標値を示す。

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

(1) 分離膜製造基盤技術

イソプロピルアルコール脱水用：

中間目標（平成23年度末）

現行の市販無機膜の水の透過度が $1 \sim 8 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術

を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

水透過度が 2×10^{-7} mol/(m² s Pa)、分離係数 200 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

また併せて、研究開発項目③-2-2 で開発される多チャンネル型管内壁の内部表面上に規則性ナノ多孔体薄膜を製膜することにより分離膜を製造する技術を開発する。

酢酸脱水用：

中間目標（平成 23 年度末）

水透過度 8×10^{-8} mol/(m² s Pa)、水と酢酸の分離係数が 100 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

水透過度 2×10^{-7} mol/(m² s Pa)、水と酢酸の分離係数が 200 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

（2）分離膜評価技術

中間目標（平成 23 年度末）

- ・膜組織と分離特性の関係及び膜組織と合成条件の関係を明らかにする。
- ・開発材の支援を可能とする評価法を確立する。
- ・分離特性を支配する構造欠陥を評価するための評価法を確立する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・評価技術を高度化し、より微細な構造解析を可能とする技術を確立する。
- ・実環境評価によって試作材に関する技術課題を抽出し、それらを解決するための指針を示す。

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

（1）セラミックス多孔質基材の開発

中間目標（平成 23 年度末）

- ・水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。
- ・目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。

（2）多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

中間目標（平成 23 年度末）

- ・内管表面構造を制御する製造技術を開発する。
- ・多チャンネル型基材 長さ 1m（管状 外径 30mm）当たり 0.2 m² の膜面積を実現する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。
- ・多チャンネル型基材 長さ 1m(管状 外径 30mm) 当たり 0.3m² の膜面積を実現する。

③-2-3 モジュール化技術の開発

(1) 管状基材を用いたモジュール化技術

中間目標（平成 23 年度末）

マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発する分離膜性能（透過度、分離係数）を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。

最終目標（平成 25 年度末）

検討項目③-2-1 で開発する分離膜特性（透過度、分離係数）の 60%以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。

(2) 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

中間目標（平成 23 年度末）

使用条件に耐えるシール材料を選定する。

最終目標（平成 25 年度末）

管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。

(3) 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

中間目標（平成 23 年度末）

- ・分離膜の簡易的な 1 次元モデル・シミュレーターを開発する。
- ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる 3 次元解析用モデルを開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。
- ・管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発する。

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

(1) 実環境評価検討

中間目標（平成 23 年度末）

- ・開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・200 時間連続運転によるモジュールの耐用性能評価を可能とするシステムを開発し、実用化のための技術課題を抽出する。
- ・プロセスシミュレーションにより、膜分離システムを組み込んだ分離プロセスを提案する。

(2) プロセスシミュレーターの開発

中間目標 (平成 23 年度末)

- ・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせた Hybrid なプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。

最終目標 (平成 25 年度末)

- ・既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。
- ・プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

【目標設定の根拠】

現状、A型ゼオライト膜で実用化されているレベルの水透過度を目標値として設定した。(図 1-2)

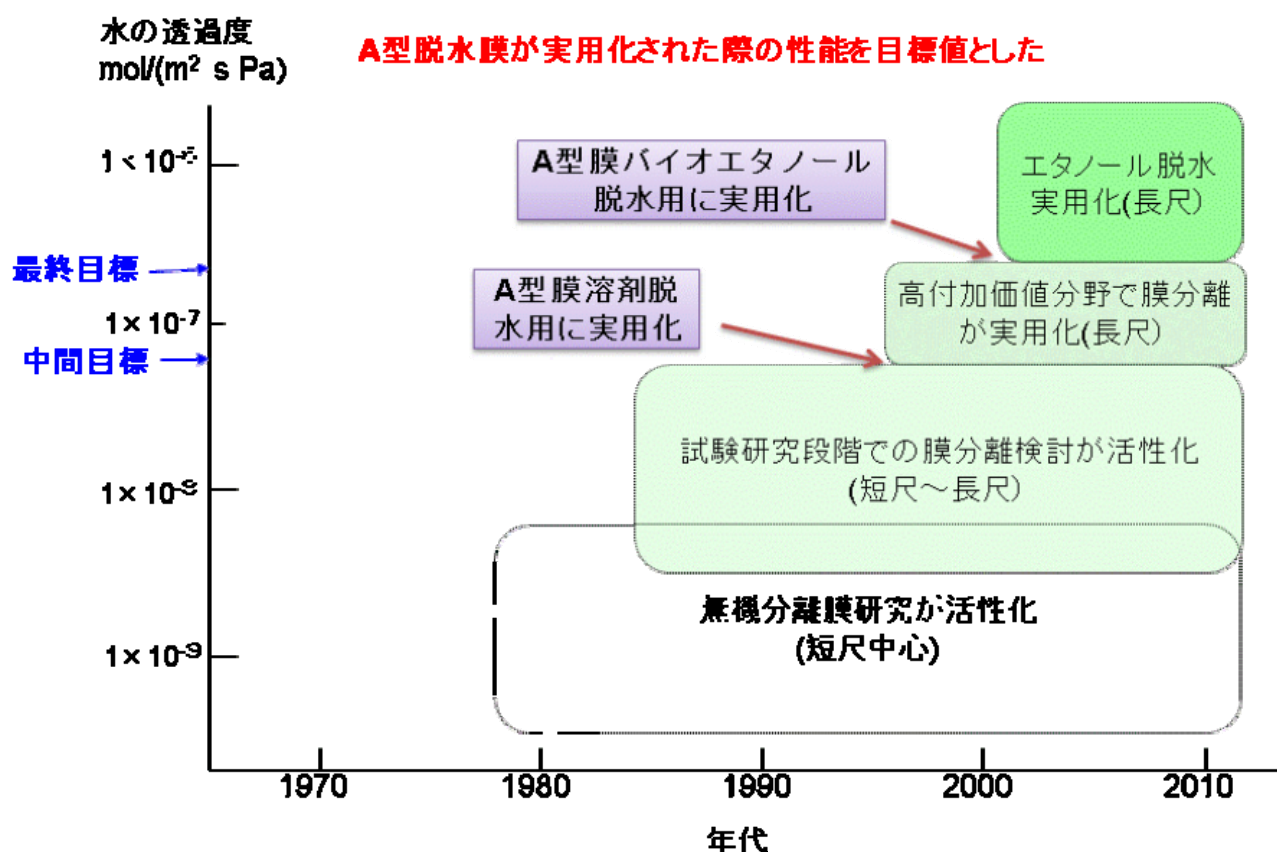


図 1-2 中間目標と最終目標設定の背景

2. 事業の計画内容

2.1 研究開発の内容及び全体スケジュールと予算

2. 1. 1 研究開発の内容

以下、研究開発の具体的内容を記載する。

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

(1) 分離膜製造基盤技術

- ・産業界において実用化ニーズの高いイソプロピルアルコール脱水用分離膜を開発する。併せて、工業的ニーズの高い酢酸脱水用分離膜を開発する。
- ・モルデナイト（MOR型）、ZSM-5（MFI型）、Y型（FAU型）などの各種規則性ナノ多孔体膜合成条件を把握する。
- ・水熱反応の条件（反応温度、圧力、原料組成、濃度等）と規則性ナノ多孔体膜の構造及び化学組成の関係を系統的に調べるとともに、膜の分離能を評価し、両者を比較検討して膜組織を制御するための要因を明らかにする。
- ・構造欠陥の無い分離膜の合成方法を確立する。
- ・工業需要を満たすため、製造設備の制御因子（反応器の形状、加熱・加圧方法、結晶母液供給方法等）について明らかにする。

(2) 分離膜評価技術

- ・分離特性を支配する構造要因を明らかにする手法を開発する。
- ・複雑な膜形状を有する分離膜の構造解析を支援するため、評価用モデル膜を用いて、分離膜の構造と分離特性の関係を明らかにする。
- ・分離膜の分離・吸着特性評価法を開発し、膜製造プロセスの開発を支援する。

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

(1) セラミックス多孔質基材の開発

研究開発項目③-2-1の目標分離性能を達成するために必要なセラミックス多孔質基材特性（形状精度、表面平滑性、蒸気透過性、最適細孔径、機械的強度、耐化学特性等）を満足する基材を開発する。具体的には、原料の材質、粒子形状及びサイズ等の適正化と基材作製技術（成形、乾燥、焼成）等の改良により、高性能なセラミックス多孔質基材を開発する。

(2) 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材を作製するための押出成形、乾燥、焼成技術を開発する。安定した基材品質を維持する作製プロセスと評価技術を開発する。多チャンネル型基材においては内管被覆となるので、内管被覆がしやすい（種結晶が付きやすい）内管表面の構造を具備する多チャンネル型基材を開発する。

③-2-3 モジュール化技術の開発

(1) 管状基材を用いたモジュール化技術

研究開発項目③-2-1、③-2-2で開発された分離膜部材を用い、接合部の熱的・化学的・物理的安定性を保持しつつ管状基材を複数本束ねたマルチエレメントの格納形状を決定し、その有効利用率を最大にする格納容器設計をする。

(2) 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

多チャンネル型基材を格納容器に接続できるよう、使用条件に耐えるシール材料の選定及びその塗布方法を開発する。

(3) 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

膜のモジュール化技術を支援するための膜分離解析シミュレーターの開発のため、規則性ナノ多孔体分離膜の分離膜特性（透過度、分離係数）を定量的に表現するための数学モデルの導出、分離膜特性の透過分離挙動の解析シミュレーターの開発、膜モジュールシミュレーターの開発、膜モジュール設計手法と設計ツール等の開発を行う。

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

(1) 実環境評価検討

- ・分離膜モジュールを、実稼動しているイソプロピルアルコール製造プラントの蒸留塔に付設し、イソプロピルアルコールと水の混合実流体で分離試験をし、実用化技術の確立に向けての課題を抽出する。その際、分離流体の組成、単位面積あたりの処理量、モジュールの差圧等の実用化技術の開発に必要なデータを集める。
- ・連続運転試験に必要な監視・データ記録システムを構築し、上述のデータを収集する。
- ・得られたデータを基に、プロセスシミュレーションを用いて分離プロセスを設計する。

(2) プロセスシミュレーターの開発

- ・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせたHybridなプロセスシステムを対象とし、エネルギー効率や機器サイズを検討可能なプロセスシミュレーターを開発する。
- ・開発したプロセスシミュレーターを用いて、開発目標とする分離膜を想定した高効率・低コスト分離プロセスを設計する。
- ・既存の蒸留システムのプロセスフローに対して、分離膜モジュールを導入した場合のプロセスフローを想定し、ケーススタディーにより、分離膜モジュールを組み合わせた場合のプロセスシステムの最適化や、既存の蒸留プロセスと比較した場合の省エネ化、低コスト化を定量的に評価する。
- ・上記検討結果を適宜膜開発にフィードバックし、分離膜製造基盤技術の最適化を図る。

2. 1. 2 全体スケジュールと予算

表2. 1. 2-1に全体スケジュールと予算を示す。

表2. 1. 2-1 全体スケジュール及び予算

単位 百万円

研究開発項目	21年度	22年度	23年度	24年度	25年度	合計
①分離膜製造基盤技術および分離膜評価技術の開発(委託)		重点化1				
	限の合成および構造評価設備(早稲田大学)を導入し、共同研究実施場所において研究を開始 IPA脱水管膜の製造装置・透過試験(短尺・長尺)を導入し、工業化検討開始 微細構造解析用試料作成の検討と設備導入	限のラポレベルでの透過性能評価とともに、実使用条件下試験を想定したモジュールの開発と、そのための設備導入	限の透過性能の定量化に基づくモジュール設計・試作、それとともに試験設備導入(一部設備改造) 中間目標達成に向けた膜製造技術の開発	実使用条件下での試験設備設計・導入 最終目標値を目指した透過分離性能の改良		
本予算/加速	122/105	117/156	102/0	84/0	133/0	558/261
②分離膜用セラミックス多孔質基材の開発(委託)				重点化3		
	基材の物性評価をナンセンス評価装置等を導入して開始	基材の高温機械特性、耐化学特性を評価、設備導入	管型基材製造技術の最適化の開発・製作	実環境下試験用基材の開発・製作、多チャンネル型基材の開発		
本予算	37	13	7	8	23	88
③モジュール化技術の開発(委託)		重点化2				
		設計手法の開発、シール技術の開発		多チャンネル型基材の設計・シール技術開発		
本予算	62	33	42	53	78	268
④試作材の実環境評価技術の開発(委託)				重点化4		
				工業プラント改造、実使用条件下での試験設備導入・試験実施		
本予算	10	8	25	126	32	201
合計	231/105	171/156	176	271	266	1,115/261

2. 2 研究開発の実施体制

本研究開発は、NEDO技術開発機構が、単独ないし複数の原則、本邦の企業、研究組合、公益法人等の研究機関（原則、国内に研究開発拠点を有していること。ただし、国外企業の特別な研究開発能力、研究施設等の活用あるいは国際標準獲得の観点からの国外企業との連携が必要な場合はこの限りではない。）から公募によって研究開発実施者を選定し実施した。

共同研究開発に参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルの最大限の活用により効率的な研究開発の推進を図る観点から、研究体にはNEDO技術開発機構が委託先決定後に指名するプロジェクトリーダー（研究開発責任者）早稲田大学 理工学術院 教授 松方 正彦を置き、その下に研究者を可能な限り結集して効果的な研究開発を実施した。図2. 2-1にプロジェクトの実施体制を示す。

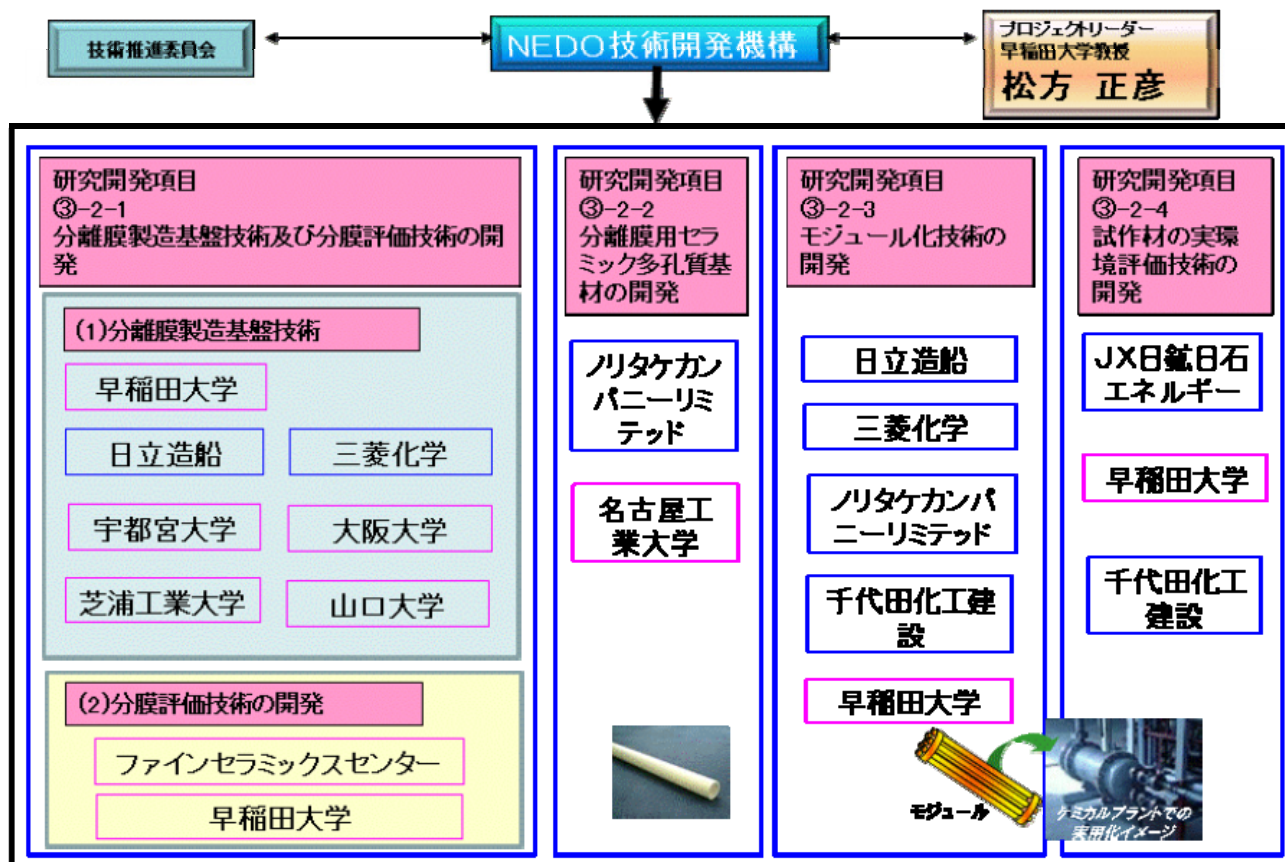


図2. 2-1 プロジェクトの実施体制

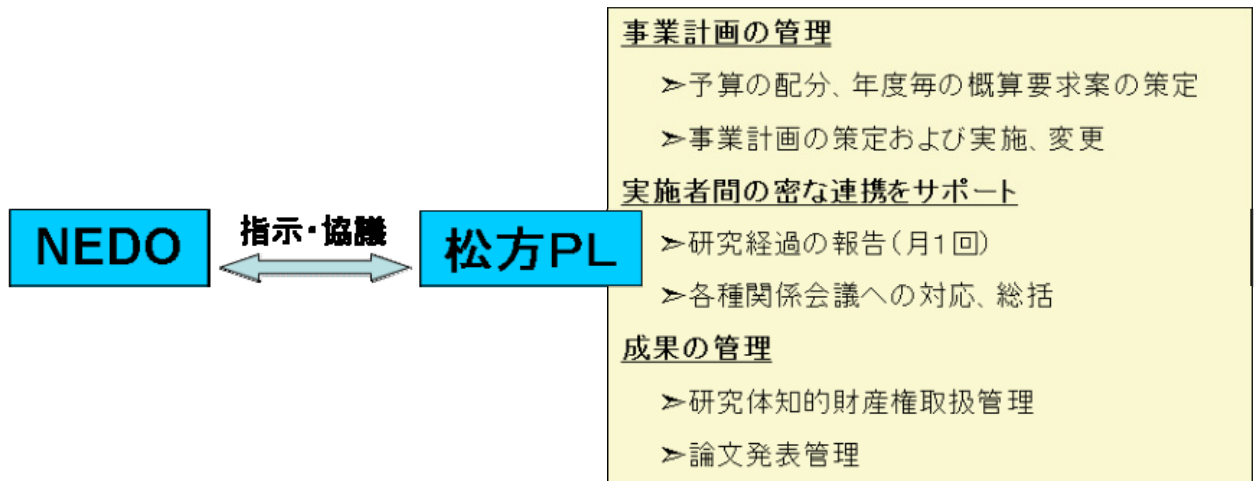
2. 3 研究の運営管理

研究開発全体の管理・執行に決定権を有する NEDO は、経済産業省及び研究開発責任者と密接な関係を維持しつつ、本プログラムの目的、及び目標に照らして適切な運営管理を実施した。また、必要に応じて、外部有識者の意見を運営管理に反映させた。

・プロジェクトリーダー

NEDO が実施・管理を行う当該プロジェクトの、より効率的な開発の推進を図るため、研究開発の現場において指示、指導、調整の任にあたり、研究開発計画原案の策定、研究成果のとりまとめ等の役割をプロジェクトリーダー（PL）として早稲田大学理工学術院 教授 松方 正彦のもと、本プロジェクトを推進した。

PL の役割を図2. 3-1 に示す。



**実施者が多く、実用化に近い事もあり、要素技術間の意思の疎通が重要
PLが積極的に実施者をコンタクトを取り、コミュニケーションの潤滑剤となっている。**

図 2. 3-1 プロジェクトリーダー (PL) の役割

・技術推進委員会

技術推進委員会は平成 22 年度に開催され、その開催内容を下記に示した。

第一回技術推進委員会

・評価の実施時期

平成 22 年 11 月 4 日

・評価手法

外部有識者による評価

・評価事務局

NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部

・評価項目・基準

評価項目を以下に示す。

- (1) 研究開発マネジメント
- (2) 研究開発成果
- (3) 実用化の見通し

表 2. 3 - 1 技術推進委員会外部有識者委員

	氏名（敬称略）	所属
委員長	中尾 真一	工学院大学 工学部 環境エネルギー化学科 教授
委員	五十嵐 哲	工学院大学 工学部 応用化学科 教授
委員	戸井田 康宏	J Xホールディングス株式会社 企画 2 部 技術戦略グループタントウマネージャー
委員	原谷 賢治	独立行政法人 産業技術総合研究所 環境科学技術研究部門 招聘研究員

（敬称略・順不同）

・連携推進会議

共通基盤技術開発を担当する実施者が研究開発進捗状況の報告会として、原則 1 回／月の頻度で開催。進捗状況、問題点把握、対応策検討のためNEDOも出席した。平成 2 3 年 5 月までで 1 6 回の会議を開催している。

図 2. 3 - 2 に会議・委員会の開催実績を示す。

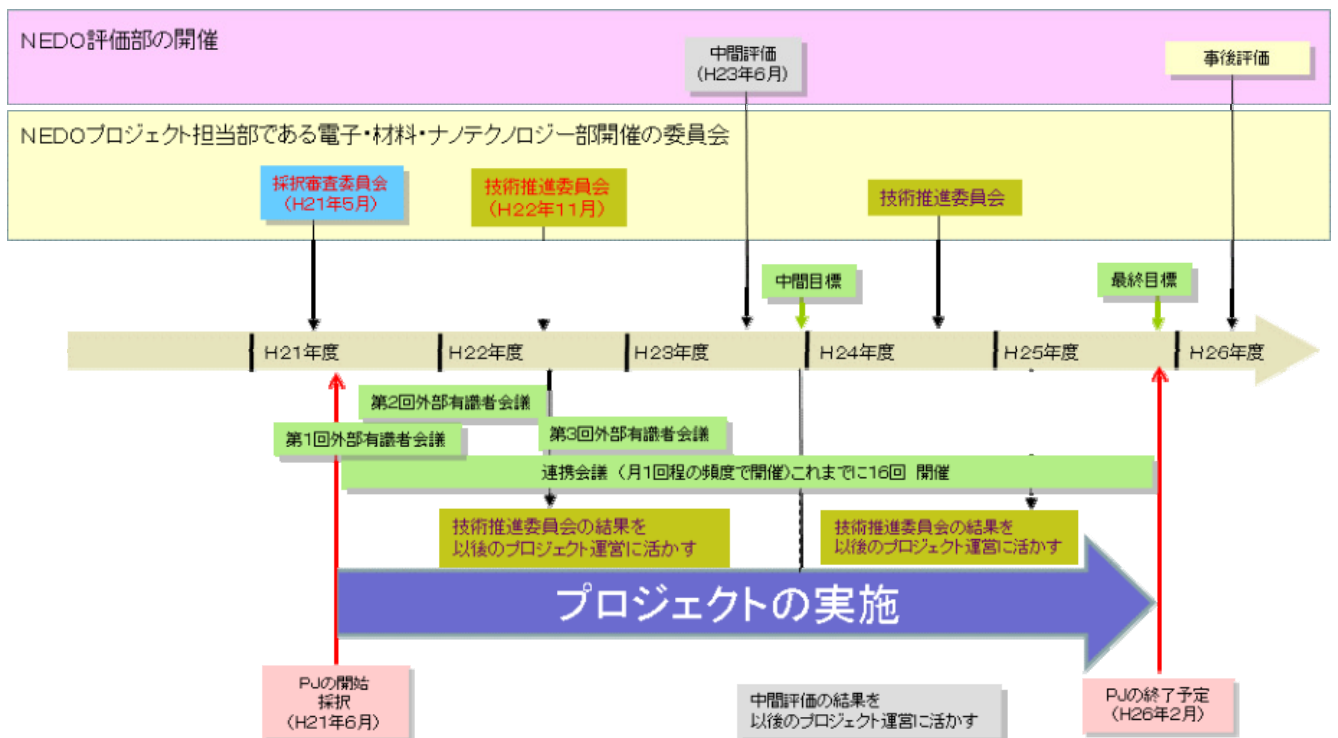


図 2. 3 - 2 会議・委員会の開催実績

2. 4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

・実用化に向けたロードマップ

実用化に向け、本プロジェクトを含めたロードマップを作成し、マイルストーンを設定した。 図2. 4-1にロードマップを示す。

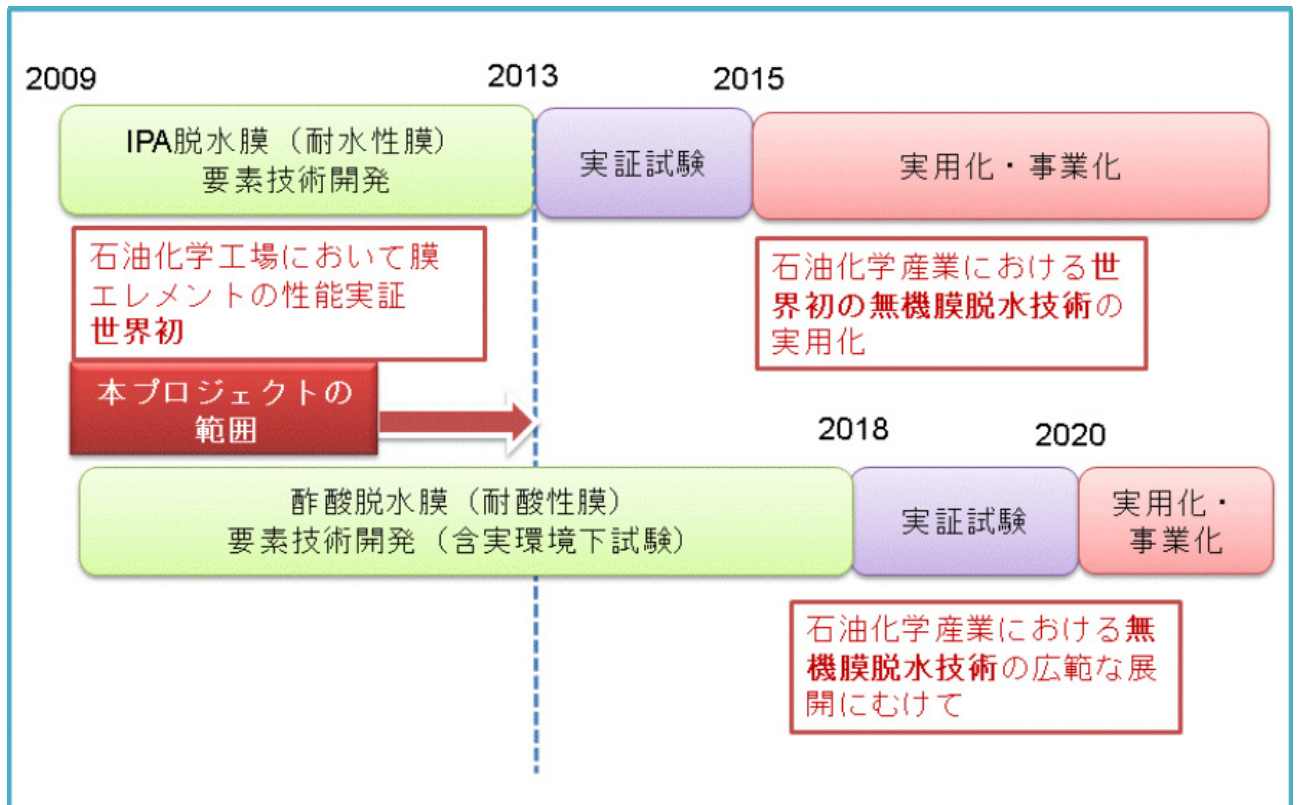


図2. 4-1 ロードマップ

・知財マネジメント

知財マネジメントに関しては、実施者間で覚書を交わし、ノウハウ及び知財の帰属・管理について定めた。(図2. 4-2)

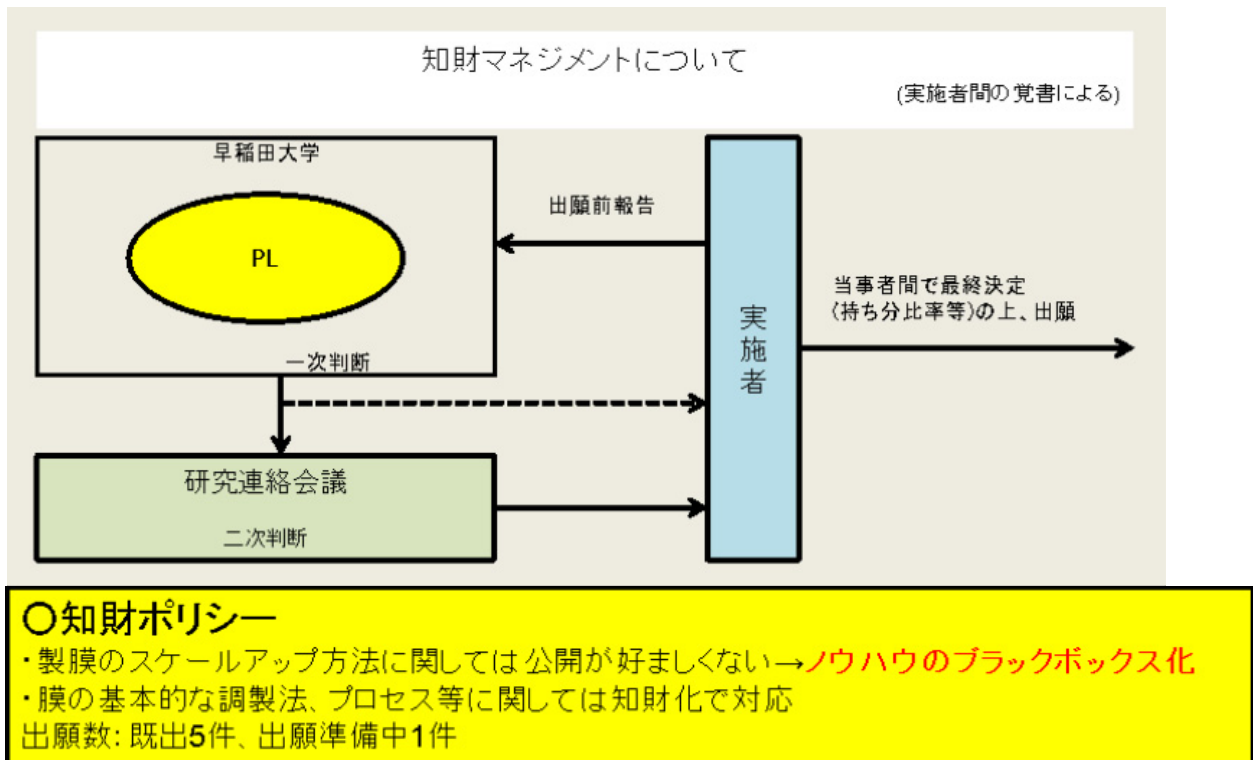


図2. 4-2 知財マネジメント

特に、製膜のスケールアップ方法に関しては、知財化して公開するよりも、ノウハウとしてブラックボックス化する事とした。

2011年6月時点で、出願5件、出願準備中が1件となっている。

3. 情勢変化への対応

・目標値の上方変更

本プロジェクトの研究開発を進めた結果、酢酸脱水の短尺膜の検討において、中間目標を超える水透過度と分離係数を示す膜が得られた。その為、プロジェクト途中で、酢酸脱水膜の中間目標と最終目標を上方修正し、「製膜できる技術の開発」から、より実用化を目指した「分離膜を工業的に製造できる技術の開発」に変更した。

(表2. 4-1)

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

本研究プロジェクトの柱の一つは、イソプロピルアルコール（IPA）製造プロセスの大規模省エネルギー化を狙って、IPA 脱水用膜分離技術の基盤を創出することにある。このため、IPA 脱水膜プロセスの実用化に必要な要素技術である耐水（水蒸気）性分離膜エレメントの開発（支持体上にゼオライト膜を製膜し、モジュール棺体への接続器具を取り付けたもの）、分離膜モジュールの開発、膜評価技術の開発、蒸留—膜ハイブリッドプロセスの設計とそれをを用いた省エネルギー・コスト計算をコンカレントに実施することで効率的に開発を進め、平成 24-25 年度には、JX エネルギー川崎工場にある IPA 製造プラント（年産 8 万トン、わが国最大の IPA 製造プラント）において実液を利用した膜の実環境下における性能試験を実施するように計画を立案した。同時に将来の大規模工業化を想定して、膜面積の大きくとれるマルチチャンネル膜の基盤技術開発も計画に織り込んだ。下表に示すように概ね順調に研究は進捗しており、平成 24 年度には実環境化試験を実施できる要素技術を確立できるものと考えている。

また、第 2 の柱として石油化学製品として需要の大きい酢酸の脱水技術の大規模省エネルギー化に資する耐酸性膜の開発も実施した。酢酸脱水膜に関しては、短尺レベルでは酢酸の透過が全く見られない優れた脱水膜（モルデナイト膜）を発見することができた。そこで、前倒しでの実用化（2020 年頃）を目指して、当初の実実施計画を変更し、この膜の工業的製造方法の確立までを本プロジェクトの最終目的とするべく目標値を上方修正した経緯となっている。

中間目標（平成 23 年度末）	研究開発成果	達成度
<p>③-2-1(1)-1 分離膜製造基盤技術 イソプロピルアルコール脱水用: 現行の市販無機膜の水の透過度 $1\sim 8\times 10^{-9}\text{mol}/(\text{m}^2\text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8\times 10^{-8}\text{mol}/(\text{m}^2\text{ s Pa})$、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。</p> <p>酢酸脱水用: 水透過度 $8\times 10^{-9}\text{mol}/(\text{m}^2\text{ s Pa})$、水と酢酸の分離係数が 50 以上であり、耐酸性を有する規則性ナノ多孔体化合物を見出し、製膜できる技術の目処を付ける。</p>	<p><u>早稲田大学</u> IPA 脱水用：水透過度 $2\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$、分離係数 450（$100^\circ\text{C}$、IPA/水=80/20） 酢酸脱水用：水透過度 $2.5\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$、分離係数 > 25000（150°C、酢酸/水=10 kPa/10 kPa）</p> <p><u>日立造船</u> 高含水 IPA の分離系では、FAU(Y 型)で最終目標を達成。 原料条件（重量比） IPA・酢酸/水=80/20 膜分離の条件 VP 方式、130°C ①IPA/水系の分離</p>	<p><u>早稲田大学</u> IPA：○ 酢酸：◎</p> <p><u>日立造船</u> IPA：◎ 酢酸：○</p>

<p>③-2-1(1)-2 多チャンネル型膜部材の開発</p>	<p>●FAU(Y) 型 長尺:1m レベル ・水透過度: $\geq 5.4 \times 10^{-7}$ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ・分離係数: 2000 以上</p> <p>● MFI (ZSM-5) 型長尺:1m レベル ・水透過度: 9.0×10^{-7} $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ・分離係数: 114</p> <p>②酢酸/水系の分離</p> <p>● MOR 長尺:1m レベル ・水透過度: 1.6×10^{-7} $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ・分離係数: 1350</p> <p><u>三菱化学</u> IPA 脱水用: 0.8m 長膜 水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 500 (75°C、IPA/水=90/10) 酢酸脱水用: 0.8m 長膜、水透過度 $2.5 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 118 (75°C、酢酸/水=50/50)</p> <p><u>三菱化学</u> 製膜検討開始</p>	<p><u>三菱化学</u> IPA: ○ 酢酸: ○</p> <p><u>三菱化学</u> △</p>
<p>③-2-1(2) 分離膜評価技術</p> <p>・膜組織と分離特性の関係及び膜組織と合成条件の関係を明らかにする。 ・開発材の支援を可能とする評価法を確立する。 ・分離特性を支配する構造欠陥を評価するための評価法を確立する。</p>	<p><u>早稲田大学</u> 装置の導入完了 評価開始</p> <p><u>ファインセラミックスセンター</u> 透過電子顕微鏡 (TEM) 法の高度化 ・加速電圧 100kV~300kV の範囲で分解能 0.2 nm 以上の高分解能 TEM 観察を可能にした。 ・管状試料の TEM 観察を可能にした ・MFI ゼオライトの粒界構造の観察に成功した ・アルミナ多孔体基板の細孔内に形成されたゼオライト相の組成像を測定した</p>	<p><u>早稲田大学</u> ○</p> <p><u>ファインセラミックスセンター</u> ○</p>

	<p>・モデル材を用いた電子線トモグラフィ観察条件をほぼ確立</p> <p>計算科学的手法を用いた解析</p> <p>・FAU 双晶界面を対象として原子オーダーでの解析を実証した</p> <p>・ND 計算に必要な初期状態をモンテカルロ法で求める手法を確立し、MOR の細孔内での拡散係数を算出した。</p> <p>プロセス開発支援</p> <p>・現時点までに開発された手法を用いて、6 機関からの依頼に対応中である</p>	<p>○</p> <p>◎</p>
<p>③-2-2(1)</p> <p>セラミックス多孔質基材の開発</p> <p>・水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。</p> <p>・目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。</p>	<p><u>ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <p>・3 タイプの製膜試験用基材提供。焼成温度のみの制御で細孔径制御可能</p> <p>・多孔質基板のゼータ電位測定方法確立</p> <p>・製膜試験用支持体の長尺化成形条件適正化完了</p> <p><u>名古屋工業大学</u></p> <p>・各種多孔質基材の熱機械的特性評価および耐化学特性評価を完了</p>	<p>○</p>
<p>③-2-2(2)</p> <p>多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発</p> <p>・内管表面構造を制御する製造技術を開発する。</p> <p>・多チャンネル型基材 長さ 1m(管状 外径 300 mm)当たり 0.2 m²の膜面積を実現する。</p>	<p><u>ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <p>・多チャンネル成形用坯土条件把握</p> <p>・単管レベルの表面層製膜方法検討中</p> <p><u>名古屋工業大学</u></p> <p>・多チャンネル型基材の圧壊強度の測定手法を開発</p>	<p>○</p>

<p>③-2-3(1) 管状基材を用いたモジュール化技術</p> <p>・マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発する分離膜性能(透過度、分離係数)を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。</p>	<p><u>早稲田大学</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・シミュレータ完成 <p><u>日立造船</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ガス流れ解析用熱移動モデル完成 ・二重管型とバッフル型の解析にて各々の有効性評価 ・グランドパッキンシール性良好 <p>メタルパッキン構造検討中</p> <p><u>三菱化学</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・150℃、IPA90%中では、4000 時間の耐久性確認済 ・150℃まで、酢酸濃度 95wt%中で、選定したシール材料に問題無い事を確認 ・バッフル型のテスト用モジュール内の流動解析モデルを作成し、バッフル構造とモジュール効率の関係を整理 	<p>○</p>
<p>③-2-3(2) 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術</p> <p>・仕様条件に耐えるシール材料を選定する。</p>	<p><u>三菱化学</u></p> <p>シール材検討開始</p> <p><u>ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ガラス、有機-無機ハイブリッド材料からシール材料を選定 ・各種材料について熱的耐久性評価を実施 <p><u>千代田化工建設</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・CFD を用いて多チャンネル基材を用いた膜管のシミュレーション検討を行い、膜管への要求性能を明らかにするとともに、容器構造最適化シミュレーションのベースを作成 	<p><u>三菱化学</u></p> <p>△</p> <p><u>ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <p>○</p> <p><u>千代田化工建設</u></p> <p>○</p>

<p>③-2-3(3) 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発 ・分離膜の簡易的な 1 次元モデル・シミュレーターを開発する。 ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる 3 次元解析用モデルを開発する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・モジュール内流動状態のモデル化 ・流動解析への膜分離モデルの組み込みを実施 	<p>◎</p>
<p>③-2-4(1) 実環境評価検討 ・開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。</p>	<p><u>JX 日鉱日石エネルギー</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・実環境評価装置の設置場所を確保完了。法対応を確認完了。試験開始を 2012 年 10 月に決定 ・プラントの枝だし箇所を決定 ・フローの大枠を策定。詳細フローを検討中。 <p>千代田化工建設</p> <ul style="list-style-type: none"> ・③-2-4(2)の結果を活用して実環境評価試験で対象となる既存 IPA-水分離の運転データのトレースシミュレーションを行い運転状況を把握 ・③-2-4(2)の実施を通して予備検討を実施 	<p><u>JX 日鉱日石エネルギー</u></p> <p>○</p> <p>千代田化工建設</p> <p>◎</p> <p>○</p>
<p>③-2-4(2) プロセスシミュレーターの開発 ・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせた Hybrid なプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・酢酸と IPA を対象とした蒸留+膜分離モジュールを組み合わせたプロセスシミュレーターの開発完了 ・想定データを用いてエネルギー効率等の比較検討を実施し、優位性を示した 	<p>◎</p> <p>○</p>

◎優れた結果が得られた ○順調に進捗しており、23 年度中に中間目標達成見込み
△23 年度開始であるが、23 年度中に中間目標は達成見込み

2.研究開発項目毎の成果

2.1. 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

2.1.1. 分離膜製造基盤技術

(研究開発の具体的内容)

- a. 産業界において実用化ニーズの高いイソプロピルアルコール脱水用分離膜を開発する。併せて、工業的ニーズの高い酢酸脱水用分離膜を開発する。
- b. モルデナイト (MOR 型)、ZSM-5 (MFI 型)、Y 型 (FAU 型) などの各種規則性ナノ多孔体膜合成条件を把握する。
- c. 水熱反応の条件 (反応温度、圧力、原料組成、濃度等) と規則性ナノ多孔体膜の構造及び化学組成の関係を系統的に調べるとともに、膜の分離能を評価し、両者を比較検討して膜組織を制御するための要因を明らかにする。
- d. 構造欠陥の無い分離膜の合成方法を確立する。
- e. 工業需要を満たすため、製造設備の制御因子 (反応器の形状、加熱・加圧方法、結晶母液供給方法等) について明らかにする。

出典：基本計画 P14

中間目標 (平成 23 年度末)

イソプロピルアルコール脱水用：

現行の市販無機膜の水の透過度が $1\sim 8\times 10^{-9}\text{mol}/(\text{m}^2\text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8\times 10^{-8}\text{mol}/(\text{m}^2\text{ s Pa})$ 、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

酢酸脱水用：

水透過度 $8\times 10^{-8}\text{mol}/(\text{m}^2\text{ s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が 50 以上であり、耐酸性を有する規則性ナノ多孔体化合物を見出し、製膜できる技術の目処を付ける。

最終目標 (平成 25 年度末)

イソプロピルアルコール脱水用：

水透過度が $2\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\text{ s Pa})$ 、分離係数 200 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

また併せて、研究開発項目③-2-2 で開発される多チャンネル型管内壁の内部表面上に規則性ナノ多孔体薄膜を製膜することにより分離膜を製造する技術を開発する。

酢酸脱水用：

水透過度が $2\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\text{ s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が 100 以上であり、耐酸性を有する規則性ナノ多孔体化合物を見出し、製膜できる技術を開発する。

(開発成果の要約)

早稲田大学

1) イソプロピルアルコール (IPA) 脱水膜開発の意義

水と IPA の膜分離の研究はこれまで主に高分子膜を用いた浸透気化分離を対象に研究開発がおこなわれてきた。しかし、高分子膜は一般的に耐熱性に乏しく、蒸気透過分離など

の高温下での適用は困難であると考えられる。一方、ゼオライトは均一な細孔による分子ふるい作用や吸着特性により高効率な分離が可能と期待され、特に低シリカゼオライト膜はそれが持つ親水性により優れた脱水膜としての応用が期待できる。LTA 型(A 型)ゼオライト膜は透過流束、分離性能ともに優れ、水/IPA の浸透気化分離がすでに工業化されている。A 型ゼオライトは一般に高温高濃度水蒸気下では比較的不安定といわれており、A 型ゼオライト膜を用いた工業プロセスは供給水濃度が比較的低い条件で稼働している。しかし、共沸蒸留プロセスを膜分離プロセスに置き換えるには、20 wt%以上の水を含む高含水条件での蒸気透過分離 (Vapor Permeation、 VP) を行うことが必要であり、さらなる耐熱性および耐水蒸気安定性の高い膜の開発が求められると想定される。

そこで本研究では、まず水/IPA 系において高含水条件にも耐えることができ、高い水透過選択性および透過流束を有するゼオライト膜を開発することを試みた。そのため、まず A 型ゼオライトと Y 型ゼオライトの耐水性を比較し、Y 型ゼオライトの耐水性を検証することから研究を始めた。Y 型ゼオライトは 12 員環の大細孔を有しており 3 次元細孔をもつゼオライトである。また一般的に、骨格中の Si/Al 比は 1.5-3.0 程度であることが知られており、比較的小さい Si/Al 比を有しているため水/酢酸分離に有効な親水性が高いことが期待できる。そこで、Y 型ゼオライトの合成手法の合理的な開発を進めるための基盤研究を実施するとともに、得られた膜の水/IPA 系の蒸気透過分離における透過選択性について検討して、中間目標を達成することを目指した。

2) Y 型ゼオライト膜の合成方法

以下には、一般的な Y 型膜の合成手順について述べる。

Y 型ゼオライト膜の合成は二次成長法にて行った。種結晶には USY 型ゼオライト粉末を用いた。図 2.1.1-1 に USY 種結晶溶液の調製手順を示す。

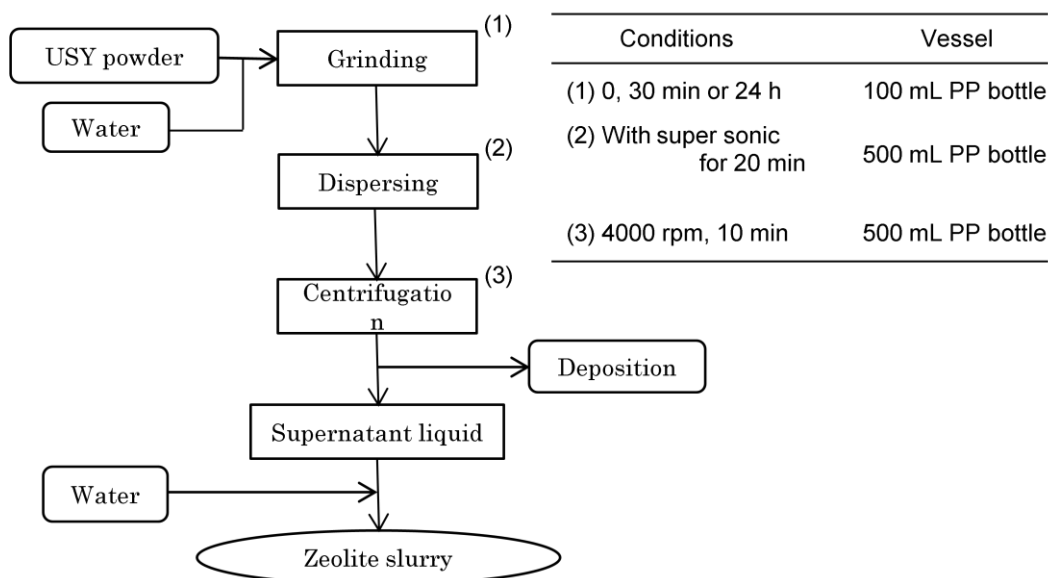


図 2.1.1-1 USY 種結晶溶液の調製方法

まず、市販の USY 粉末 ($\text{Si}/\text{Al} = 7.25$ 、東ソー) をボールミルによって粉砕した。このとき、PP 容器(100 mL)にジルコニアボール (YTZ ボール)1 mm、2 mm を重量比 1:1 で入れ、さらに蒸留水および USY 粉末 (蒸留水の重量の 40 %) を入れた。粉砕後、ゼオライトスラリーを回収し、超音波処理後、遠心分離機 (HITACHI 製、himacCR20G) を用いて上澄みと沈殿物に分離させ上澄み液を回収した。遠心分離の回転数は 4000 rpm、回転時間は 10 min で行った。

USY 種結晶スラリーを用いて α -アルミナ管状支持体(本研究での名称 NS-1、平均細孔径 150 nm、長さ 30 mm、内径 6.4 mm、外径 10 mm)上にディップコーティングを行い、種結晶を担持した。図 2.1.1-2 にディップコーティングの手順を示す。USY 種結晶スラリー中に α -アルミナ支持体を 3 min 浸漬させ、その後、液面の移動速度約 3 cm s^{-1} でディップコーティングを行い、293 K にて 20 min、次いで 343 K にて 2 h、再び 293 K にて 40 min 乾燥させた。さらにディップコーティングを同様にもう一度行い、293 K にて 20 min、343 K にて 5 h 以上乾燥させることで支持体上に種結晶を担持した。

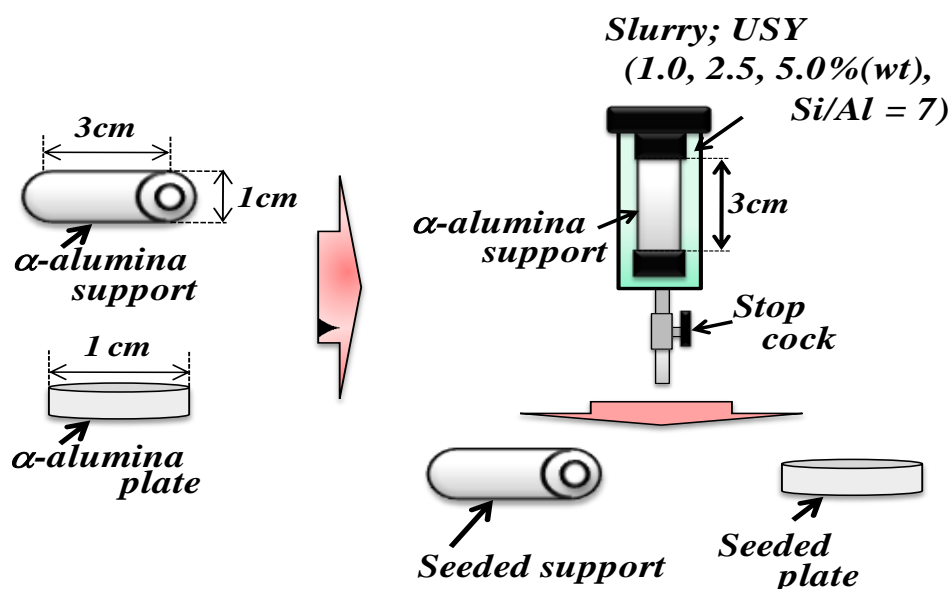


図 2.1.1-2 種結晶スラリーの支持体へのディップコーティングの方法

Y 型ゼオライト膜を成長させるに当たっては緊密共沈法を用いた。この方法の原理は、沈殿生成反応にあずかる 2 種の原料溶液を瞬間的に混合して過飽和溶液化する第 1 段階過程と、続いてその溶液から急速に沈殿析出させる第 2 段階過程とを経時的に分離して進行させるものである。具体的な操作法は、ミキサー内に溶液層 A と溶液層 B と溶液層 C を比重の差を利用して積み重ねて 3 段階層を形成させたのち、一挙に過飽和溶液化し、その後共沈物を得る。以上の原理を参考にして水性アルミノシリケートゲルを調製した。調製法を図 2.1.1-3 に示した。ゲルの組成はモル比で $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 22:25:1:990$ とした。

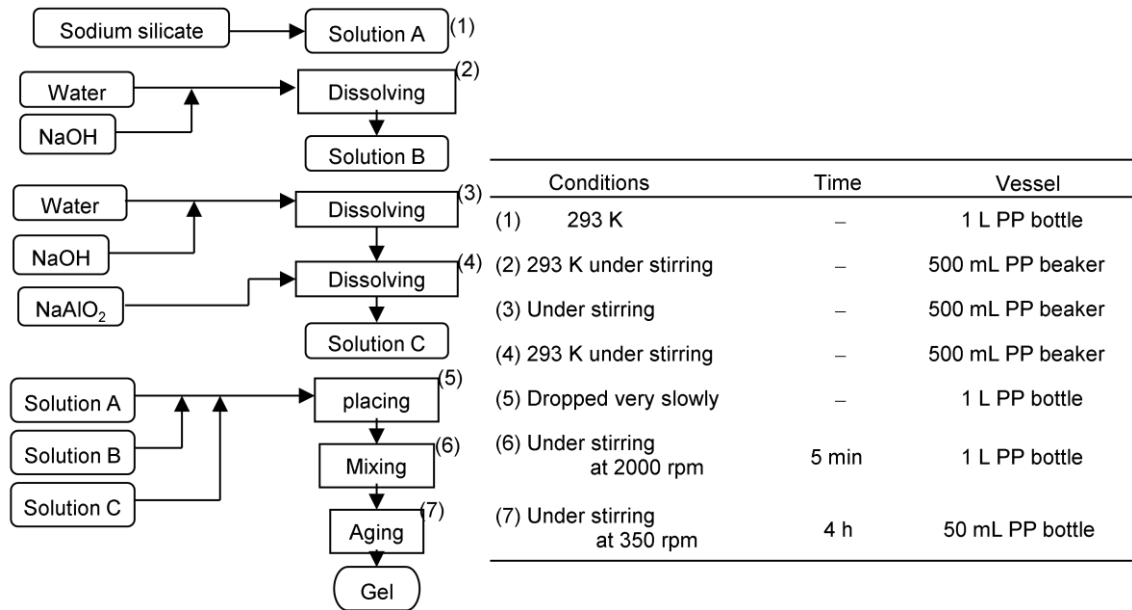


図 2. 1. 1-3 緊密沈殿法による合成ゲルの調製方法

溶液 A にケイ酸ナトリウム溶液 (SiO_2 28-30%、 Na_2O 9-10%、キシダ化学製)、溶液 B に NaOH 水溶液、溶液 C に NaAlO_2 (Na_2O 31-35%、 Al_2O_3 34-39%、関東化学製) 水溶液を用い、3 つの溶液を混ざらないようゆっくりと三層になるよう容器に仕込み、ウルトラ攪拌機 (ASONE 製 HSIANGTAI) を用いて 2000 rpm、5 min 攪拌を行った。攪拌混合後、エージングを 293 K、4 h、攪拌条件下 (350 rpm) で行った。

製膜の方法を図 2. 1. 1-4 に示した。結晶化温度は 373 K とした。まず、製膜中に支持体の内側に反応混合物が入り込まないようにシールテープで種結晶を担持した支持体の内側を塞ぎ、テフロン棒にセットした。その後、セットした支持体は 293 K に保持した。次いで、PP 容器 (50 ml) 中の母液に支持体を浸漬し、373 K のオーブン (HIRO COMPANY 製 KH-02) 中で 30 rpm で母液と支持体が入った PP 容器 (50 ml) を回転させて、所定の時間、攪拌下で製膜を行った。製膜後直ちに PP 容器 (50 ml) ごと氷水に浸漬し、30 min 冷却した。製膜後の支持体は蒸留水で洗浄を行った。洗浄は洗浄水の pH が 10 以下になるまで行った。洗浄後、343 K のオーブン中で乾燥した。

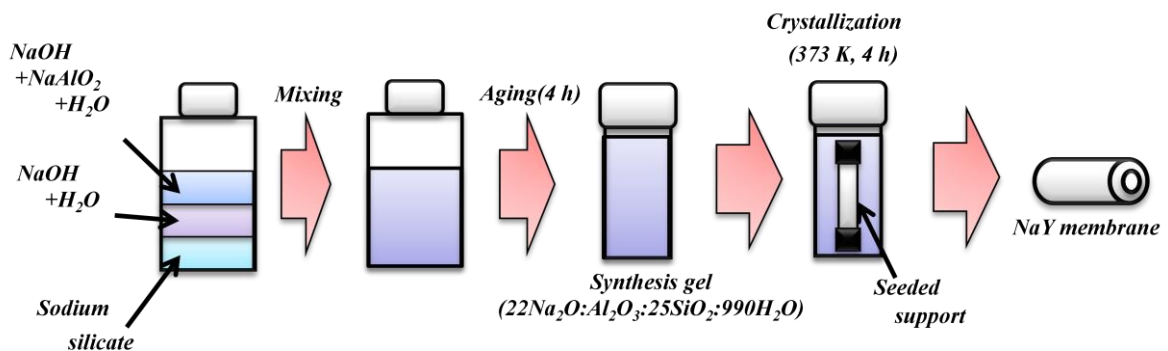


図 2. 1. 1-4 Y 型ゼオライト膜の製膜方法

なお、本研究プロジェクトにおいて、研究を効率的に進めるためには、共通の支持体を用いることが重要と考え、実施者であるノリタケカンパニーリミテドをはじめ実施者と議論し、以下の3種の管状支持体を標準的に用いることとした。図 2.1.1-5 にはこれら支持体のスペックと SEM 像を示す。外径は 10 mm とし、平均細孔径 150 nm の支持体 (NS-1)、平均細孔径 700 nm の支持体 (NS-2)、NS-2 の表面に細孔径 150 nm の表面層を形成した非対称支持体 (NA-1) である。NS-1、NS-2 は平均細孔径の製膜過程および膜性能に及ぼす影響を検討するために用意した。また、NA-1 は NS-1 支持体内の透過抵抗を低減し、膜性能を向上させるためには非対称支持体を検討する必要があると考えたため用意した。このように、実施者共通の支持体を用いることにより、それぞれの実施者が開発した膜の性能を同じ土俵で比較できるようにしたことは本プロジェクトの大きな特徴となった。

研究開発項目 ③-2-2-(1) 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発 H22年度取組

規則性脱水膜用基材スペック

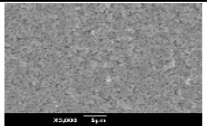
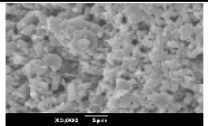
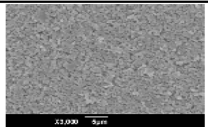
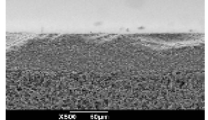
サンプル	NS-1	NS-2	NA-1
外径[mm]	10	10	10
内径[mm]	7	7	7
平均細孔径[nm]	150	700	150(中間層),700(基材)
気孔率[%]	35-40	45-50	35-40(中間層) 45-50(基材)
圧壊強度[MPa]	31	18	18
窒素透過率[$\text{mol}/\text{m}^2 \text{ Pa s}$]	1×10^{-6}	2×10^{-5}	1×10^{-5}
表面 SEM 像			
断面 SEM 像	—	—	

図 2.1.1-5 本研究プロジェクトで使用する共通管状支持体

3) A 型ゼオライトと Y 型ゼオライトの耐水性の比較

同様な 2 次成長法で合成した A 型ゼオライト膜と、上記の方法で合成した Y 型ゼオライト膜について耐水性試験を行った。各ゼオライト膜をオートクレーブ内で水/IPA 混合溶液 ($\text{H}_2\text{O}/\text{IPA} = 50/50\%$ (wt)) および混合蒸気 ($\text{H}_2\text{O}/\text{IPA} = 40/60 \text{ mol}\%$) 中にさらし、403 K にて 42 h 静置した。試験法を図 2.1.1-6 に示す。試験後の評価は、試験前後の XRD および FE-SEM により行った。

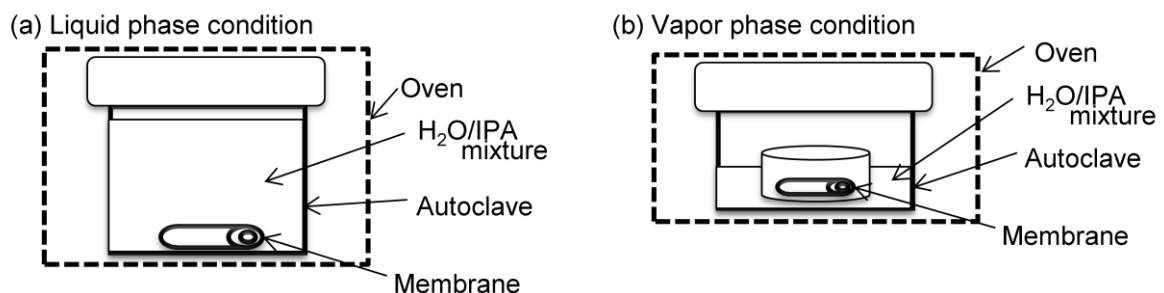


図 2.1.1-6 耐水性試験の方法

図 2.1.1-7 に耐水性試験前後の A 型ゼオライト膜の XRD を、図 2.1.1-8 に Y 型ゼオライト膜の XRD をそれぞれ示す。Y 型膜に関しては、(111)面の回折線強度が大きく他の回折線の変化が分かりにくかったため、(111)面からの回折線は除いた。

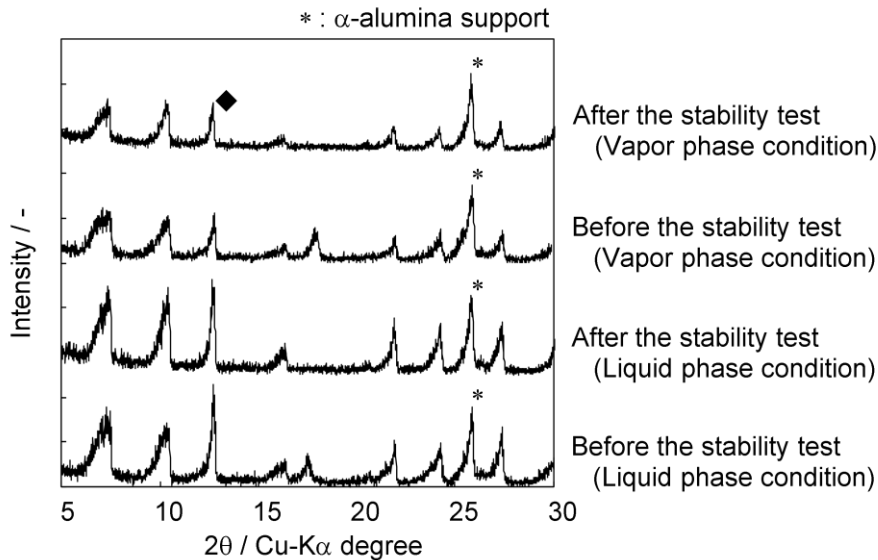


図 2.1.1-7 A 型ゼオライト膜の耐水性試験結果。◆、(222)面

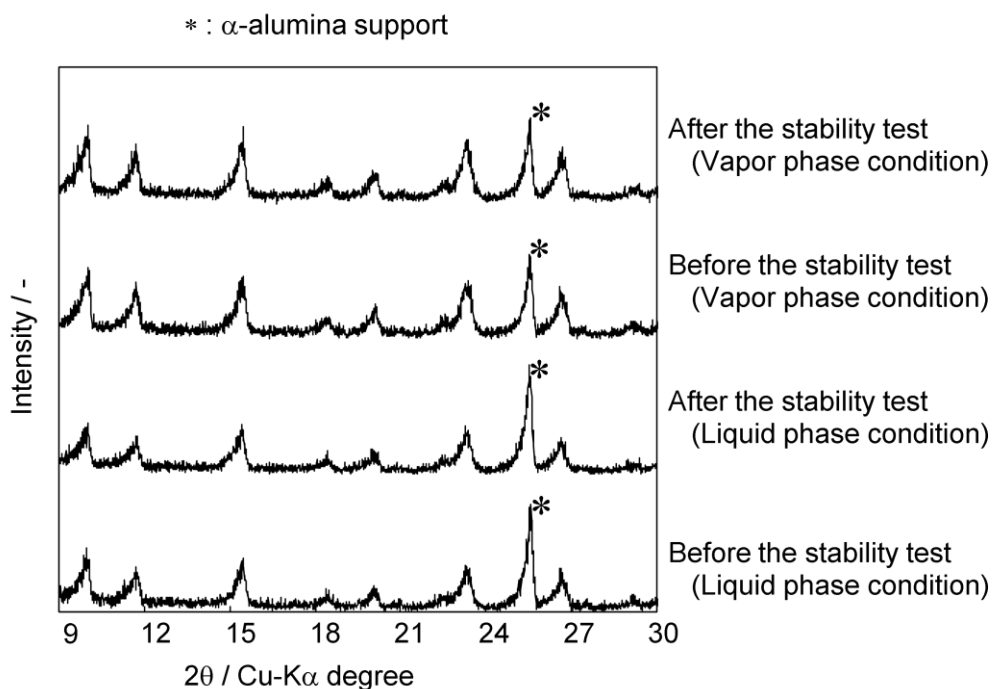


図 2.1.1-8 Y 型ゼオライト膜の耐水性試験結果

また、図 2.1.1-9 に耐水蒸気性評価試験前後の A 型および Y 型ゼオライト膜の表面 FE-SEM 画像を示す。A 型膜は、試験前後の XRD パターンから特に(222)面の回折線強度が低下していることが確認された。また FE-SEM 画像から、液相条件、気相条件ともに表

面が溶解したり、結晶が崩壊している様子が確認されたことから、A型ゼオライト膜はやはり耐水性に乏しく高含水条件下での使用には耐えないと結論した。一方、Y型膜は液相条件、気相条件ともにXRDパターンからは特に回折線強度に大きな変化は見られず、試験後もFAU構造を保っていると考えられる。FE-SEM画像からは液相条件での試験後では一部構造破壊が起き、結晶粒界がはっきりしてきていることがわかったが、気相条件ではこうした変化は見られなかった。以上より、本研究で合成したY型膜はA型膜よりも耐水蒸気性が高く、高含水のVP条件下に耐えうる膜であると結論した。

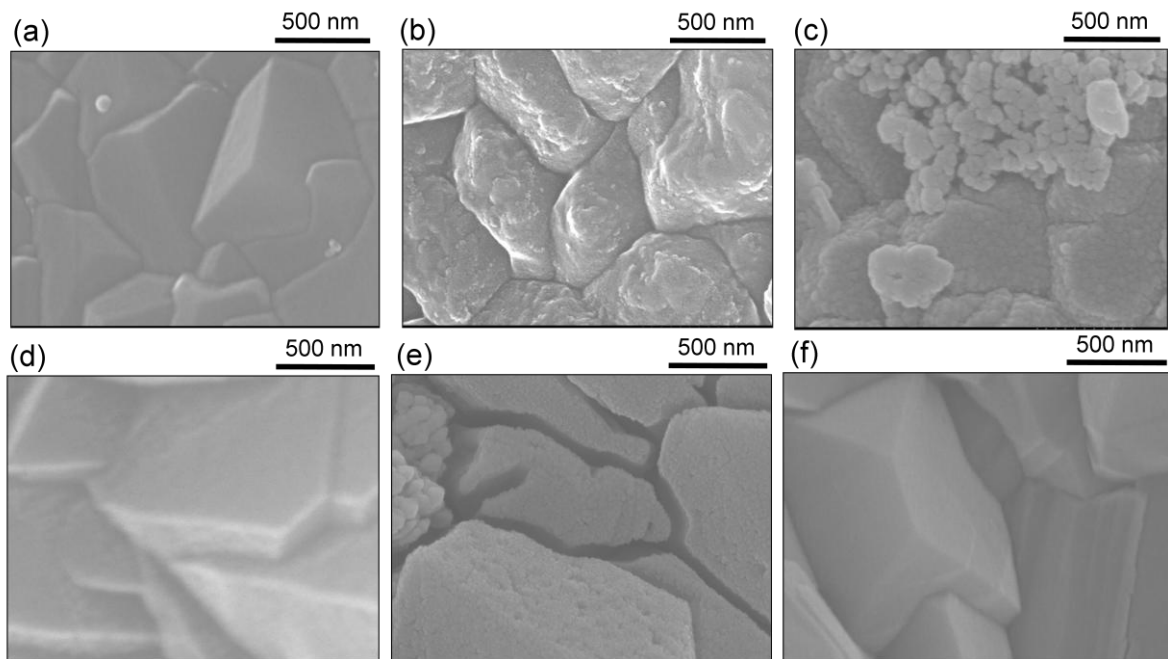


図 2.1.1-9 耐水性試験前後のA型、Y型膜のFE-SEM像。

(a, b, c) A型膜。(a) 耐水試験前、(b) 液相への浸漬試験後、(c) 蒸気処理試験後。

(d, e, f) Y型膜。(d) 耐水試験前、(e) 液相への浸漬試験後、(f) 蒸気処理試験後

4) Y型膜の合成手法の開発とIPA/水分離性能

Y型膜の合理的合成手法を確立するために、種結晶の担持状態が得られる膜の構造・性能に大きく影響するものと考え、種結晶の担持方法について詳しく検討することとした。種結晶の支持体への担持には、種結晶粒子のゼータ電位が大きく影響していると予想される。粒子のゼータ電位が変化すると、粒子の凝集性や支持体との静電的相互作用が変化し、それが支持体上への種結晶の付着量や均一さなどに影響するはずだからである。しかし、多孔質アルミナ支持体のゼータ電位が測定された例はなく、ゼオライトの粒子のゼータ電位についても報告例は極めて稀である。そこで、本研究では、これらのゼータ電位の測定手法を確立することから始めた。幸いにして、再現性よくゼータ電位を測定する手法が確立でき、特に、多孔質支持体のゼータ電位の測定の成功は世界初の成果となった。また、当初の想定したように、支持体および種結晶のゼータ電位は、成膜過程および膜の透過分離性能に大きく影響することが明らかとなった。

図 2.1.1-10 に透過試験の装置図を示す。ケミカルポンプにて所定の濃度に調製した水、IPA (99.7%、関東化学製) の原料混合溶液を気化器に供給、完全に気化させた後、モジ

ジュール内に導入し VP 試験を行った。供給する水、IPA の分圧は原料の濃度を変化させることで調節した。sweep gas として膜の透過側に He ガスを 300 ml(STP) min⁻¹で流し、透過成分をガスクロマトグラフィー(Gas Chromatograph, GC)にて定性、定量を行った。

どの試験も水、IPA それぞれの透過量の経時変化をとり、透過度 (Permeance) および分離係数 (Separation Factor) を経時変化で算出した。また各試験で定常となった値をその試験条件での値とした。ここで、透過度は式 2. 1. 1-1 を用い、分離係数は式 2. 1. 1-2 を用いてそれぞれ算出した。

$$Permeance [mol s^{-1} m^{-2} Pa^{-1}] = \frac{P \times V_f}{R \times T \times A \times \Delta P} \quad \text{式 2. 1. 1-1}$$

- P : pressure of measurement [Pa]
- V_f : permeated gas flow [m³ s⁻¹]
- R : gas constant [J mol⁻¹ K⁻¹]
- T : temperature [K]
- A : membrane area [m²]
- ΔP : pressure difference [Pa]

$$Separation\ factor = \frac{X_a / X_b (permeate)}{X_a / X_b (feed)} \quad \text{式 2. 1. 1-2}$$

X_i : mole fraction of i component [-]

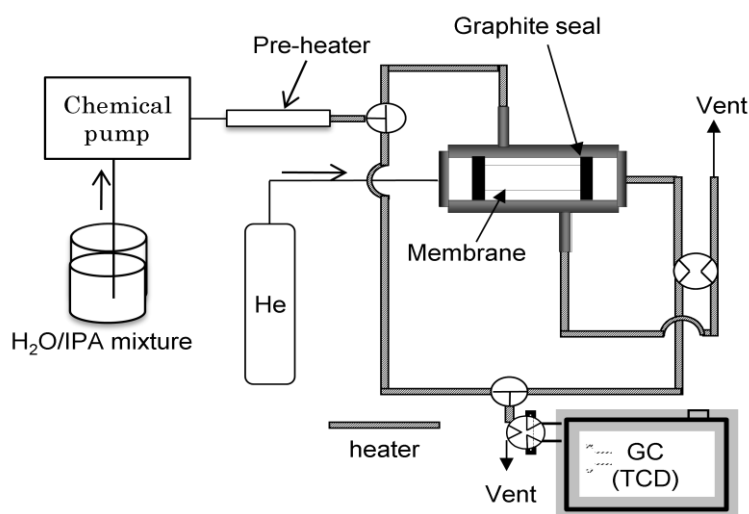


図 2. 1. 1-10 IPA/水混合物の蒸気透過 (VP) 試験装置

また、IPA の透過量が少なく GC で検出できない場合には、透過側のトラップを捕集し、シリンジにてサンプリングし透過側の水と IPA の比 (分離係数) を求める。その後、その値と GC で検出した水の透過度を用いて IPA の透過度を算出した。

本研究で合成した膜の水透過度はおよそ約 $8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とほぼ一定の値を示した。一方 IPA 透過度は製膜条件に強く依存し、好適な製膜条件で合成した場合には、IPA 透過度が低く分離係数が 100 と超え、中間目標を達成した。

5) 酢酸脱水膜開発の意義

酢酸は溶剤や繊維、染料、農医薬品として用いられる各種酢酸誘導体の原料となるほか、そのまま反応溶媒としても用いられる工業的に重要な有機基幹製品である。生産量約 100 万トン/年、溶媒として利用される酢酸を含めると 300 万トン/年と石油化学製品の中でも最も需要が大きい製品の一つである。酢酸の製造プロセス及び酢酸を原料とする化学製品製造プロセスでは、多くの場合において、水が副生し酢酸水溶液が生じる。製品の純度を高めるため、また原料及び溶媒の再利用のためにも、水/酢酸混合物の分離を高効率で行う必要がある。

水/酢酸混合物の分離を蒸留によって行う場合には、水と酢酸の比揮発度が小さく、還流比を大きく取る必要があり、蒸留で消費するエネルギーは大きくなる。そのため蒸留分離操作の省エネルギー化が期待され、その候補として無機膜分離が挙げられる。酢酸水溶液の脱水には適度な親水性と耐酸性が求められると考え、中間的な Si/Al 比 (Si/Al 比 = 約 5.5) を持つモルデナイト (MOR) を膜材料として検討することとした。

6) MOR 膜合成方法

MOR 膜の合成も、Y 型ゼオライト膜と同様に 2 次成長法により行った。まず市販の MOR 粉末 (Si/Al = 5.1、東ソー) を自動乳鉢によって 2 h 粉碎を行った。粉碎後の粉末 8 g と蒸留水 300 mL を 500 mL ビーカーに加え、超音波処理によって分散させた。白濁したスラリーを室温にて 72 h 静置させた後、ビーカー上部の上澄み液を 60 mL 採取した。ビーカー内の蒸留水を蒸発させ、残ったゼオライト粉末の質量を測定し、減量法により上澄み液中のゼオライト粉末質量を算出した。この上澄み液に蒸留水を加えることで所定の濃度に調製し、種結晶スラリーを得た。得られた種結晶スラリーの pH を変化させる際は、希薄な塩酸水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液を必要量滴下した。

MOR 膜は、MOR 種結晶を用いた 2 次成長法によりアルミナ多孔質支持体上に製膜した。支持体には NS-1 を使用した。種結晶スラリー用いてディップコーティングによって支持体上に担持した。まず、内側及び上下端をテフロンによってシールした管状支持体を石英管に満たした種結晶スラリーに 1 分間浸漬させた後、液面移動速度約 3 cm s^{-1} にてディップコーティングを行った。その後支持体を 293 K にて 20 min、次いで 343 K にて 20 min、再び 293 K にて 20 min 静置することで乾燥させた。さらにディップコーティングと乾燥を繰り返し、支持体上に種結晶を担持した。

合成ゲルの調製には蒸留水と水酸化ナトリウム (Kanto Chemical Co. Inc.)、アルミン酸ナトリウム (31.0 - 35.0 % (wt) Na_2O 、34.0 - 39.0 % (wt) Al_2O_3 、Kanto Chemical Co. Inc.)、コロイダルシリカ ST-S (30 - 31 % (wt) SiO_2 、 <0.6 % (wt.) Na_2O 、Nissan Chemical Ind. LTD.) を用いた。合成ゲルのモル組成は $10\text{Na}_2\text{O}:36\text{SiO}_2:x\text{Al}_2\text{O}_3:y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.15, 0.30$) ($y = 460, 627, 960, 1127$) とした。まず、蒸留水中に水酸化ナトリウムとアルミン酸ナトリウムを加えて、323 K で 30 min 攪拌した。続いて溶液を加熱攪拌したままコロイダルシリカを約 7 mL min^{-1} で滴下して加えた。滴下し終えた時刻を開始時刻として、323 K で 4 h エージングを行い合成ゲルを得た。

結晶化は水熱合成法にて行った。得られた合成ゲルを、種結晶担持済みの支持体が静置されたテフロン製容器にゆっくりと注ぎ込み、同じくテフロン製の蓋を用いて密封した。

さらにテフロン製容器をオートクレーブ内に仕込み再度密閉し、453 K で 6 min 水熱合成することで結晶化を行った。結晶化後は、氷水を用いて 30 min 急冷して膜を取り出し、蒸留水で 48 h 煮沸洗浄することで表面に付着した非晶質を取り除いた。最後に洗浄した膜を 383 K で乾燥し MOR 膜を得た。

7) 酢酸脱水用膜の検討

合成溶液の組成を $10\text{Na}_2\text{O}:36\text{SiO}_2:0.15\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{H}_2\text{O}$ ($z=460, 960$) とし、二次成長法により合成を行った。XRD によりいずれの組成で合成した膜においても支持体上に MOR の結晶が生成したことを確認した。それぞれの組成で合成した膜の表面および断面の SEM 像を図 2. 1. 1-11~12 に示す。

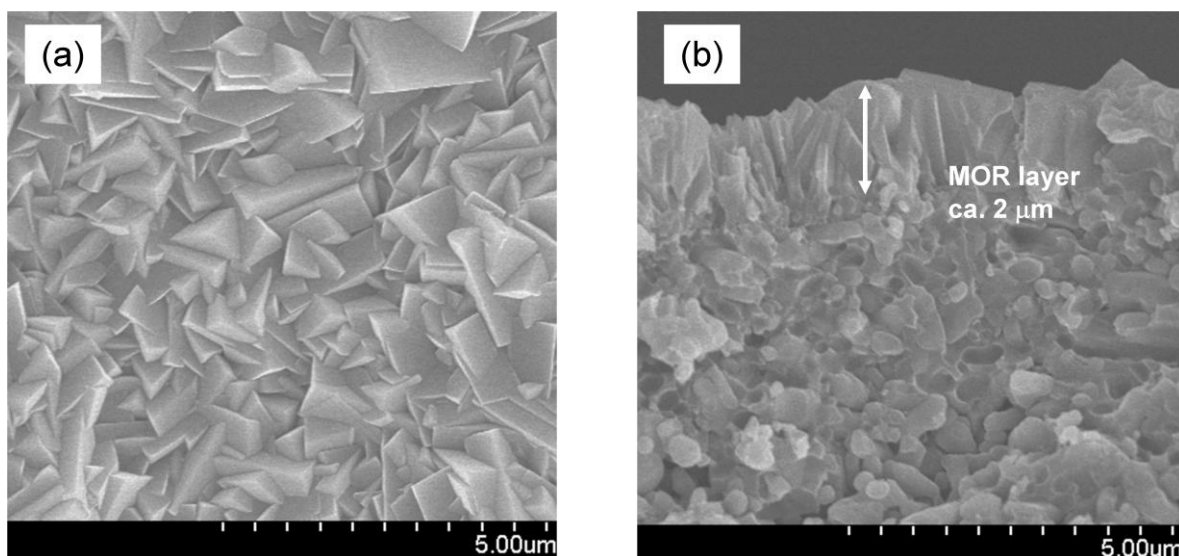


図 2. 1. 1-11 MOR 型ゼオライト膜の FE-SEM 像 ($y=0.15$, $z=960$).

(a) 表面、(b) 断面

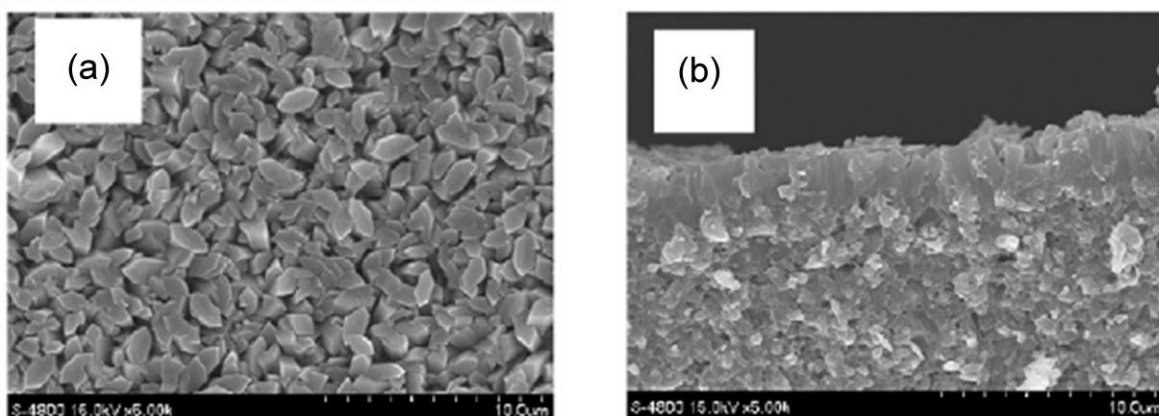


図 2. 1. 1-12 MOR 型ゼオライト膜の FE-SEM 像 ($y=0.15$, $z=460$).

(a) 表面、(b) 断面

それぞれの膜の表面の SEM 画像を比較すると、両者の結晶の配向が異なることがわかる。MOR の結晶の形は六角柱である。六角形の面の部分が c 軸方向であり 12 員環を有し

ており、六角柱の側面部分が a、b 軸方向であり b 軸方向に 8 員環を有している。それぞれの膜の表面の SEM 像を見ると、z=460 で合成した膜は表面に六角形の面が確認され、c 軸の配向性が強いと考えられる。一方、z=960 で合成した膜の表面は、結晶同士が密に intergrowth している様子が確認され、結晶はランダムに配向していると考えられる。また、両者の XRD パターンからも膜を形成している結晶の配向性を検討したところ、z=460 の膜は (111) 面と (002) 面の回折線が強く確認され、一方、z=960 の膜は z=460 の膜とは異なり、(002) 面の回折線はほとんど確認されなかった。この結果から、z=460 の膜は c 軸への配向性が比較的強く、z=960 の膜は c 軸への配向性は弱くランダムに配向していると考えた。なお、両者の膜厚は約 2 μm とほとんど同じであった。また、いずれの MOR 型ゼオライト膜の Si/Al 比は種結晶とほぼ等しく約 5 であった。

上記に示した配向性の異なる 2 種類の MOR 型ゼオライト膜、および別途合成した Y 型ゼオライト膜、ZSM-5 型ゼオライト膜を用いて水/酢酸混合蒸気の透過分離試験を行った。Y 型ゼオライトの特徴についてはすでに述べた。ZSM-5 型ゼオライトは a 軸方向に 10 員環、b 軸方向に 10 員環を有しており、これらが互いに交差して 3 次元細孔をもつゼオライトである。今回用いた ZSM-5 型ゼオライト膜の Si/Al 比は約 12 程度である。

これらのゼオライト膜を用いて水/酢酸蒸気透過分離試験を行い、透過分離性能の評価および各ゼオライトの比較を行った。図 2.1.1-13 には、各種のゼオライト膜を用いて水/酢酸透過分離試験を行った時の水の透過度の経時変化を、表 2.1.1-1 にそれぞれの透過試験の結果を示した。まず水のみを膜に供給し、水の透過度が定常に達した後酢酸の供給を開始した。この時、酢酸供給を開始した時刻を 0 min とした。また、図 2.1.1-14 には、それぞれのゼオライト膜を用いて行った透過分離試験の水の透過度と分離係数の関係を示した。

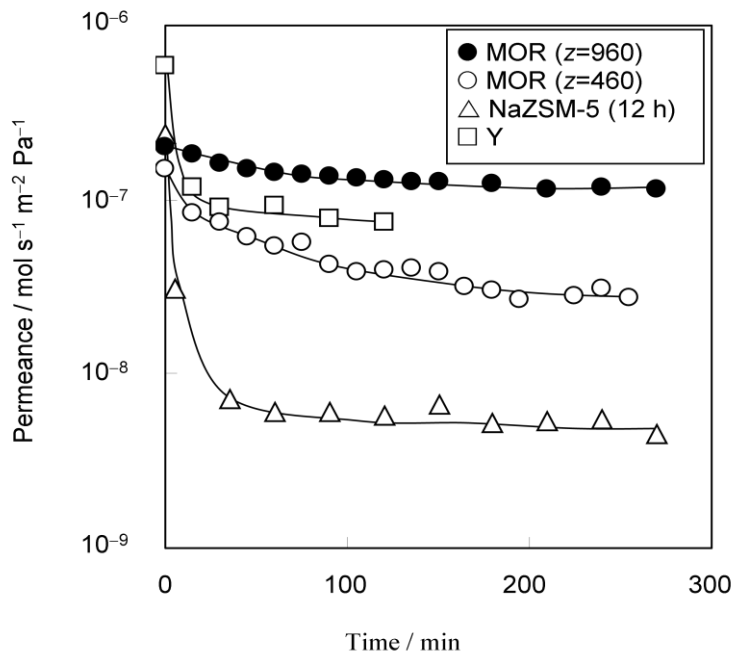


図 2.1.1-13 MOR 型ゼオライト膜(z=460、960)、ZSM-5 型ゼオライト膜、Y 型ゼオライト膜の水透過度の経過時間変化。水/酢酸 = 10/10 kPa。透過温度、398 K

表 2.1.1-1 MOR 型ゼオライト膜 (z=460、960)、ZSM-5 型ゼオライト膜、Y 型ゼオライト膜の酢酸脱水試験結果のまとめ。水/酢酸 = 10/10 kPa。透過温度、398 K。

Membrane	Permeance / mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹			a / -
	Unary water	Binary water	Binary acetic acid	
MOR (z=960)	2.0 × 10 ⁻⁷	1.2 × 10 ⁻⁷	9.0 × 10 ⁻¹¹	1.3 × 10 ³
MOR (z=460)	1.5 × 10 ⁻⁷	2.8 × 10 ⁻⁸	3.4 × 10 ⁻¹⁰	84
NaZSM-5	2.4 × 10 ⁻⁷	4.7 × 10 ⁻⁹	5.5 × 10 ⁻¹⁰	8.6
Y	5.9 × 10 ⁻⁷	7.5 × 10 ⁻⁸	1.3 × 10 ⁻⁸	5.6

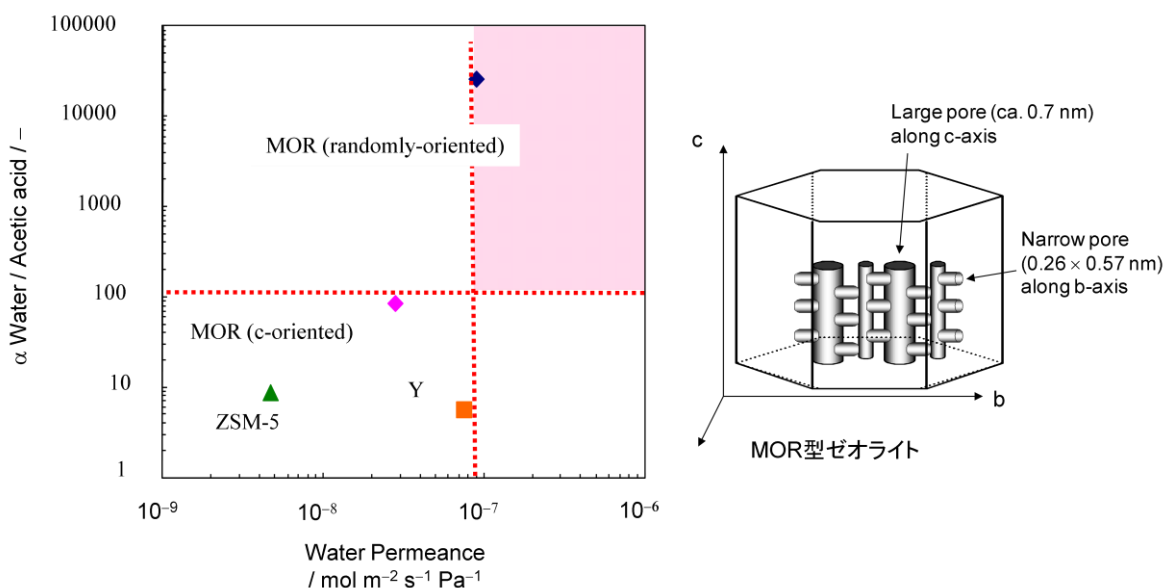


図 2.1.1-14 各種ゼオライト膜を用いて行った酢酸脱水試験における水の透過度と分離係数の関係

まず、Y 型ゼオライト膜に注目すると酢酸供給前の水単成分の透過度は他のゼオライト膜に比べて大きいことが分かる。これは、他のゼオライトよりも大きい 12 員環を有していることと、Si/Al 比が小さいことによって高い親水性を有していることにより生じたと考えられる。しかし、酢酸供給開始直後から水の透過度は大きく減少した。また酢酸の透過度も大きく分離性能はほとんど発現しなかった。さらに、酢酸共存下において構造の破壊が見られた。このことから Y 型ゼオライトについては耐酸性がないと判断した。

ZSM-5 型ゼオライト膜では酢酸供給前の水単成分の透過度は $10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ 以上と高い透過度を示した。しかし、Y 型ゼオライト膜の時と同様に酢酸供給開始直後から水の透過度は大きく減少した。また、酢酸の透過度も大きく分離係数は 10 以下となった。Y 型ゼオライトよりも小さい細孔を有している ZSM-5 型ゼオライトで酢酸から受ける影響が大きく、水の透過が大きく阻害された原因は、酢酸分子とゼオライトの細孔径が近いことにより細孔内に侵入した酢酸分子によって水分子の細孔内への吸着と拡散が大きく阻害されたと考えた。一方、Y 型ゼオライト膜と異なり酢酸共存下においても ZSM-5 膜では構造の破壊は観測されなかった。これは、ZSM-5 型ゼオライト膜が Y 型ゼオライトに比べて Si/Al

比が大きいため構造の安定性も大きいと考えられる。

MOR 型ゼオライトは、異方性を有するゼオライトである。b 軸方向に 8 員環、c 軸方向に 12 員環を有する。ここで比較した MOR 型ゼオライト膜は、表面が比較的 c 軸に配向したものと、表面の配向性がほとんどないものである。まず、表面が比較的 c 軸に配向した MOR 型ゼオライト膜では、水単成分の透過度は ZSM-5 型ゼオライトとほぼ同程度であり $10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ 以上であった。酢酸供給開始直後からは、12 員環を有する Y 型ゼオライトと同様に水の透過度は大きく減少した。しかし、酢酸の透過度は Y 型ゼオライト膜よりも小さい値を示した。そのため分離係数は 100 程度と比較的大きな値を示した。

最後に、表面に配向性が見られない MOR 型ゼオライト膜について、水単成分の透過度は、ZSM-5 型ゼオライト膜や表面が比較的 c 軸に配向した MOR 型ゼオライト膜と同程度の値を示した。しかし、酢酸供給開始後も水の透過度は他のゼオライト膜に比べてほとんど減少せず高い水透過度を維持した。さらに酢酸の透過度も他のゼオライトと比べて小さかった。そのため、分離係数は 1000 以上と圧倒的に大きな値を示した。このような結果が得られた要因としては MOR 型ゼオライトの有する 8 員環が関係していると考えられる。表面に配向性のない膜は、MOR 結晶の c 軸方向に特有の六角柱が見られない。つまり、細孔内に分子が侵入するためにはこの 8 員環の細孔を透過しなければならないと考えられる。MOR 型ゼオライトのもつ 8 員環細孔はゆがんだ形状をしており、酢酸分子が 8 員環の細孔内に侵入するのは困難と推察される。そのため、酢酸供給開始後も、膜表面でこそ酢酸と水の競争吸着による水分子の吸着阻害は起こるものの、酢酸は膜内に侵入できず細孔内の水分子の拡散に対する影響は小さかったと考えられる。MOR 型ゼオライトも酢酸共存下においても膜構造の破壊は観測されなかった。

以上のことから、水/酢酸蒸気透過分離において高い水透過選択性を得るための膜開発の指針は以下のように考えられた。

- (a) 親水的であり、膜表面で酢酸による水の吸着阻害が小さいこと。
- (b) 細孔径が小さく、酢酸分子が細孔内に侵入できないこと。

膜の透過は、分子の膜表面への吸着、細孔内の拡散によって支配される。(a)については、酢酸によって水の吸着阻害が小さいほうが高い水の透過度が期待できる。また、(b)については、酢酸は他の分子の拡散を大きく阻害するため、酢酸が細孔内に侵入できないような小さな細孔をもつゼオライトが望ましいと考えられる。

また、Y型膜と同様に製膜条件についても、詳細に検討したところ、再現性よく、水透過度は $6.3\text{--}8.6 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、酢酸の透過度が定量限界以下で、分離係数はいずれも 400,000 以上となり、著しく高い透過分離性能を示し、中間目標を十分に達成することができた。

MOR 型ゼオライト膜が高い選択性を発揮した理由は、8 員環細孔と 12 員環細孔に対する酢酸による吸着と拡散への影響が異なるためと推察した。図 2.1.1-15 に示すように水と酢酸の kinetic diameter はそれぞれ約 0.28 nm、約 0.43 nm であり、Na 型 MOR の 12 員環と 8 員環の細孔径はそれぞれ $0.70 \times 0.65 \text{ nm}$ と $0.57 \times 0.26 \text{ nm}$ である。そのため 12 員環細孔内には酢酸が進入可能であり、細孔内の酢酸が水の拡散を阻害するが、8 員環細孔には酢酸は進入が難しいため、水は酢酸による拡散阻害を受けにくいと考えられる。

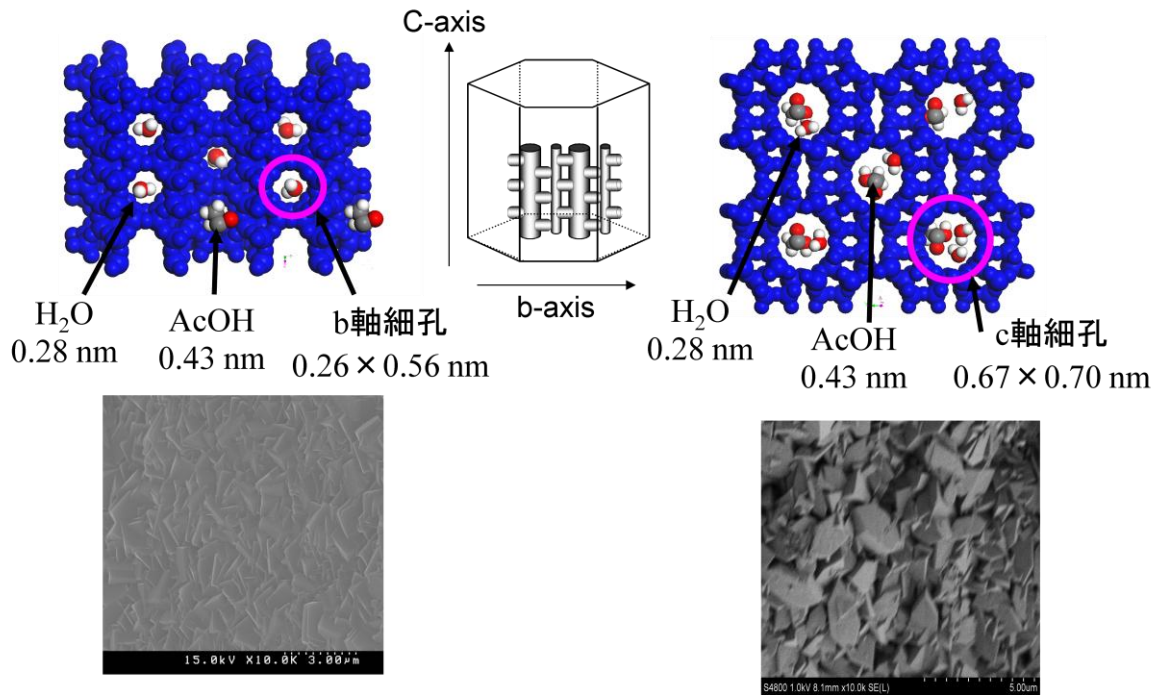
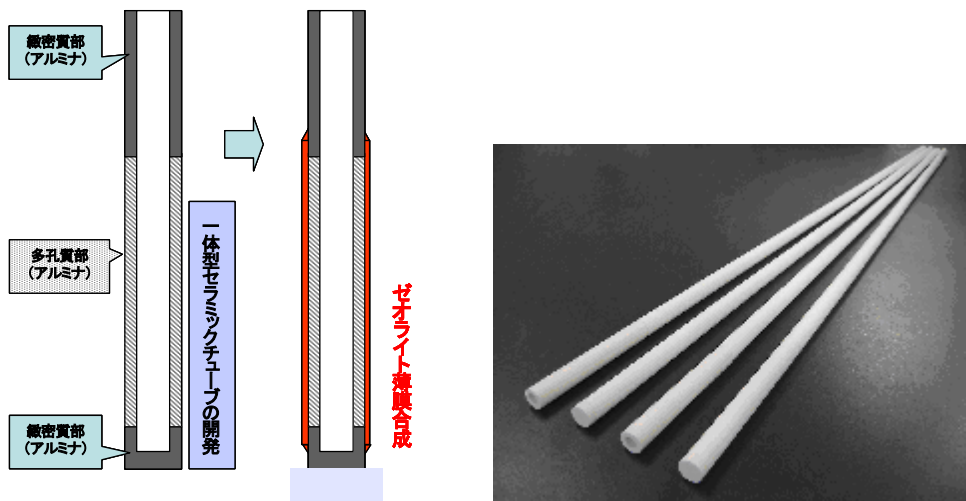


図 2. 1. 1-15 MOR 型ゼオライトの細孔と膜を構成する結晶の配向性の関係

日立造船株式会社

本開発の目的とする膜エレメントは、樹脂材料（熱収縮チューブ）などを含まず、全て無機材料を用いて一体型で構成されるゼオライト膜エレメントである。すべて無機材料化とすることで、耐久性に優れ、より高温、高圧の条件下でも運転可能である事が期待される。該エレメントの構造模式図及び外観イメージを図 2. 1. 1-16 に示す。膜エレメントの基盤となるアルミナ管は、一端が緻密質封止構造であり、もう一端が緻密質で開口構造であって、中央部が多孔質状の一体型のアルミナ製支持体（φ16-1150L）である。ここでは、その支持体の外表面上にゼオライト薄膜を水熱合成法により成膜することで一体型のゼオライト膜エレメントを開発する方法を採用した。



(a) 構造模式図

(b) 外観イメージ

図 2. 1. 1-16 一体型膜エレメントの模式図及び外観イメージ

また、本開発における膜材料としては、従来実用化されてきた A 型ゼオライト膜が本開発の適用先である高含水の IPA 脱水プロセス及び酢酸脱水プロセスにおいて耐水性・耐酸性が維持できないために利用できないことから、A 型ゼオライトよりもゼオライトを構成する Si/Al 比が高い MFI(ZSM-5)、MOR および FAU(Y 型)ゼオライトに着目した。

まず始めに、膜材料としてのゼオライト種(MOR、ZSM-5)に関する耐酸性の試験を行った。MOR 型および ZSM-5 型の 2 種のゼオライト粉末を 50wt%酢酸水溶液に浸漬させた後、オートクレーブ密閉容器にて 120°C に所定時間加熱し、この試験前後におけるゼオライト粉末の XRD パターンを比較した。結果の一例を図 2.1.1-17 に示す。この図より、MOR と ZSM-5 とともに試験 3 日後、90 日後の XRD パターンは、ピークの位置、強度比ともに試験前のものと変化がみられないことから、MOR と ZSM-5 は、酢酸含有プロセスにおいても耐酸性に有効な膜材料であることを確認した。

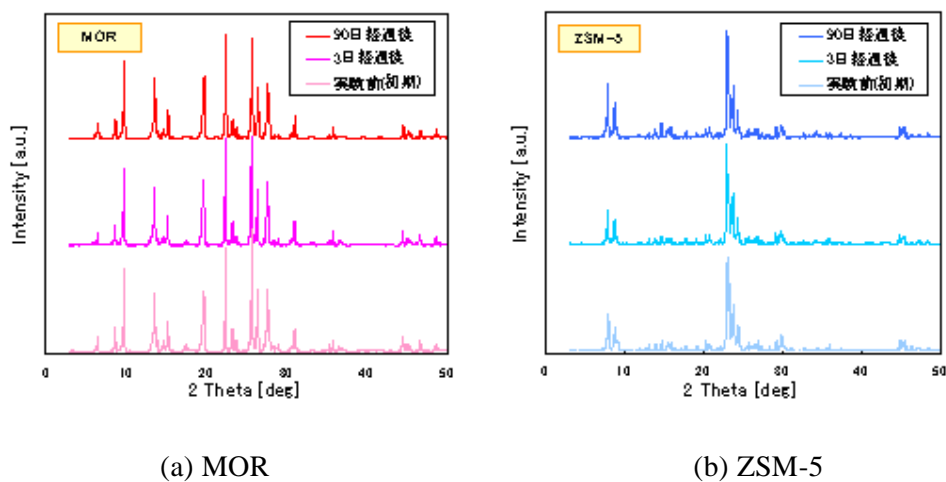


図 2.1.1-17 酢酸試験前後におけるゼオライト粉末の XRD パターン

次に、短尺支持体(10cm レベル)を用いた成膜試験による MOR 膜および ZSM-5 膜の合成に関する基礎的な条件について検討を行った。成膜方法は、種結晶による 2 次成長法で合成を行い、この際の成膜条件は早稲田大学の松方らの方法に準じた。この試験では、支持体は一体型膜エレメントを構成する多孔質部を切り出したものを使用し、合成によって形成される MOR および ZSM-5 などのゼオライト層とのマッチングを併せて評価した。

支持体表面に合成したゼオライト層の XRD パターンと、種結晶として使用したゼオライト粉末(MOR および ZSM-5)のパターンとの比較を図 2.1.1-18 に示す。これらの図より、成膜後のゼオライト層が種結晶に使用したゼオライト種 (MOR または ZSM-5) に大きく依存し、種結晶に類似した結晶構造に成長することがわかった。

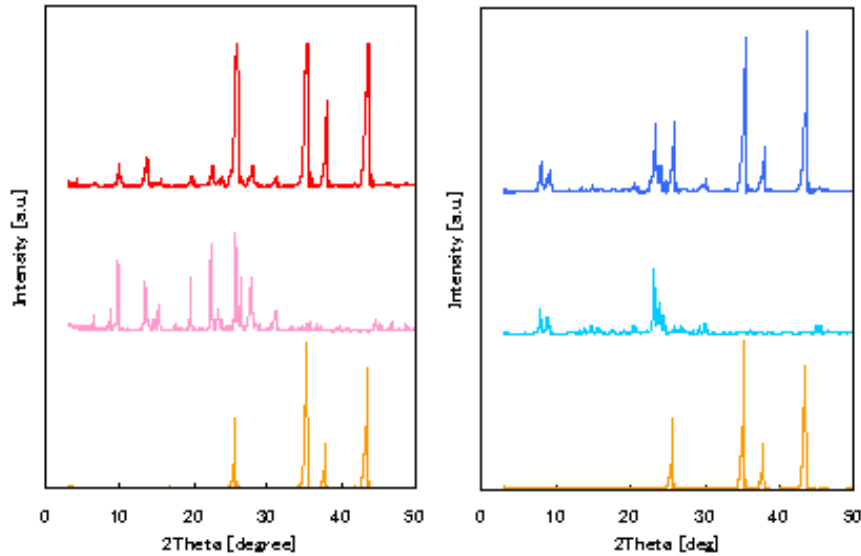
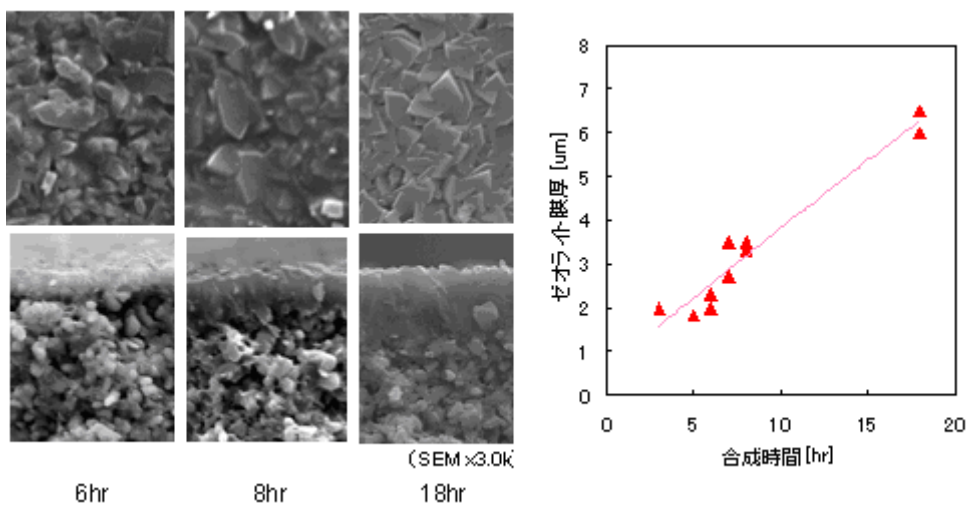


図 2.1.1-18 成膜後ゼオライト層と種結晶、支持体の XRD パターン比較
(上：成膜後ゼオライト層、中：種結晶、下：支持体)

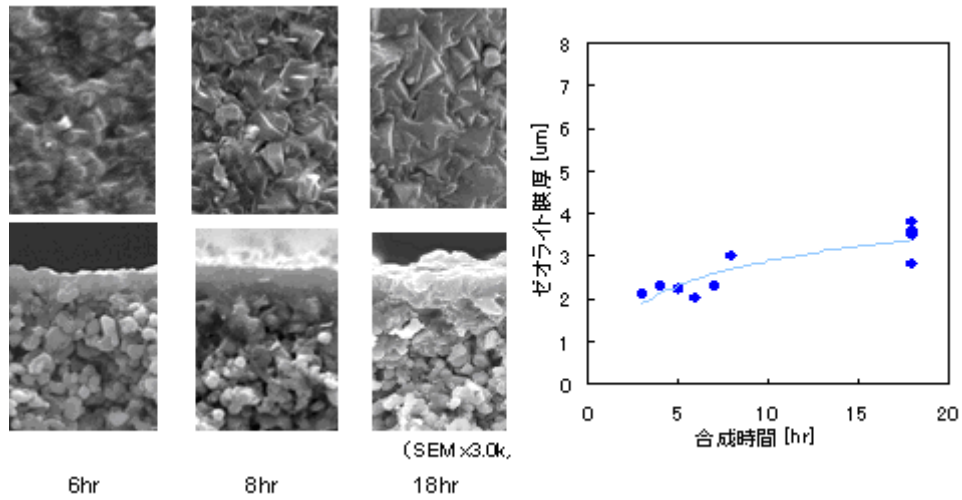
また、MOR および ZSM-5 において合成時間と成膜状況の関係について試験を行った。合成時間と成膜状況、および合成時間とゼオライト層厚みの関係を MOR と ZSM-5 についてそれぞれ図 2.1.1-19 および図 2.1.1-20 に示す。図 2.1.1-19 より、MOR は合成時間に伴って表面の結晶粒子形状・モルフォロジーが明瞭に変化し、膜厚も大きくなることがわかった。この際の膜厚は合成時間に伴ってほぼ直線的に増加する傾向が認められた。一方 ZSM-5 では、図 2.1.1-20 より表面の結晶粒子形状は MOR と同様、合成時間とともに明瞭に変化するものの、膜厚の変化は MOR に比較すると顕著には現れなかった。このように膜厚と合成時間の関係が両者において異なることから、ZSM-5 と MOR で膜形成メカニズムが異なることが示唆された。



(a) 合成時間と成膜状況観察

(b) 合成時間とゼオライト膜厚の関係

図 2.1.1-19 成膜特性の把握(MOR)



(a) 合成時間と成膜状況観察 (b) 合成時間とゼオライト膜厚の関係

図 2.1.1-20 成膜特性の把握(ZSM-5)

また、ZSM-5 膜においては、PV 性能試験の測定時間に対する依存性を示し、透過度及び分離係数が測定時間とともに増加する傾向も見られた。この時の透過度は、従来文献にて報告されてきたものと比較して大きな値が得られており、本試験にて成膜したゼオライト層(ZSM-5)では透過機構として粒界層の関与も考えられたことから、ZSM-5 膜の結晶粒子境界付近の TEM 観察を行った*)。図 2.1.1-21 の TEM 観察結果より、本試験で供した ZSM-5 膜では顕著な粒界層の発生は認められず、結晶粒子同士が比較的密接した構造を持つことが明らかとなった。また、PV 性能試験前後における XRD パターンを比較 (図 2.1.1-22 参照) したところ、試験前後においてピーク位置及び強度に差異は認められず、ゼオライト層のバルクとしての構造的な変異は起こっていないものと推測できた。

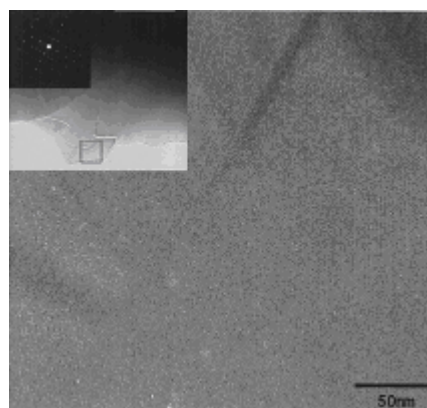


図 2.1.1-21 ZSM-5 膜の結晶粒子境界付近 TEM 観察*)

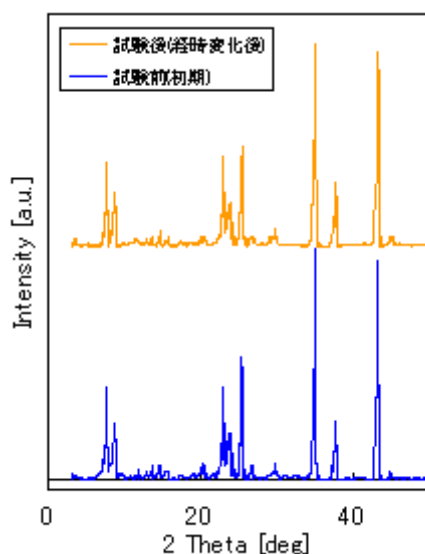
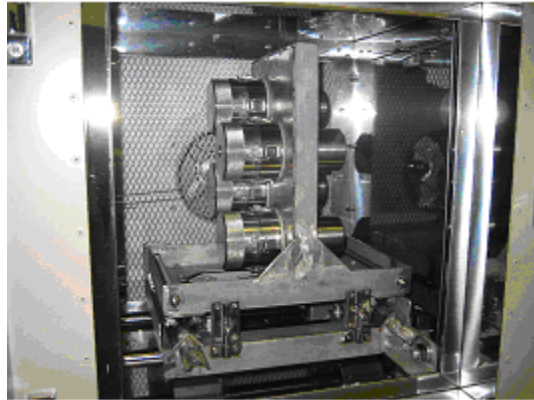


図 2. 1. 1-22 PV 性能試験前後における ZSM-5 膜の XRD パターン

大型(1 m)の一体型管状分離膜の製造法に向けた対応として、合成反応過程における反応容器内の反応液温度および組成を均一に保つため、反応容器を水平方向に揺動させることによって反応容器内の反応液を攪拌する方法(揺動式反応)を試行した。この合成反応過程の温度及び組成の均一化を図ることによって、膜が大型になった際の長さ方向(1 m レベル)に対する成膜状態の均質化を促すとともに、成膜ロット間の膜性能の安定化・再現性が向上すると期待される。この概念に基づいて設計・試作した短膜(10 cm レベル)での IPA 脱水用短膜製造装置を図 2. 1. 1-23 に示す。この装置では、合成初期において反応器内部の温度を速やかに上げる操作が必要となるため、加熱ヒーター容量を大きくするとともに、所定温度以上へと過昇温を防止するために急速冷却ファンが備えられている。また、反応容器はホルダー水平方向に可動台に取り付けられ、長手方向(支持体の長さ方向)と同じ向きに水平スライドすることが可能となっている。この方式は、機器構造が簡単であるだけでなく、使用する反応液容量(原料、廃液等)も少なく抑えられることから、大型膜(1m レベル)の本数が多くなった量産規模にも十分適用可能な構造と考えている。



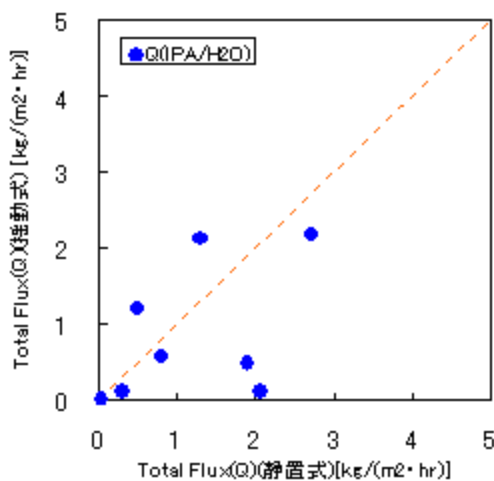
(a) 装置外観



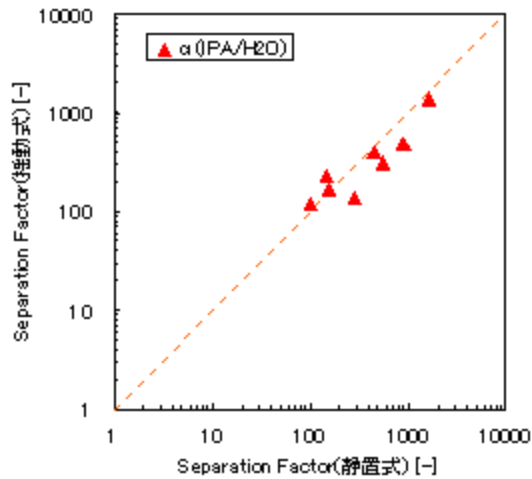
(b) 反応容器ホルダー可動台

図 2.1.1-23 IPA 脱水用短膜製造装置(揺動式反応)

IPA 脱水用短膜製造装置を用いて ZSM-5 膜を成膜し(揺動式反応)、これと同じ成膜条件にて従来法(静置式反応)で成膜した ZSM-5 膜との性能を比較したものを図 2.1.1-24 に示す。図 2.1.1-24 より、静置式反応(従来法)と揺動式反応によって成膜した各々の ZSM-5 膜の透過速度、分離係数を比較すると、分離係数はどちらの方式とも 1:1 を示す破線上に分布しており、ほぼ同等の性能が得られていることを確認できた。一方、透過流束では、静置式反応に比べて揺動式反応がやや低くなる成膜条件とやや高くなる成膜条件があり、揺動式反応に適した成膜条件が存在することが分かった。



(a) 透過流束



(b) 分離係数

図 2.1.1-24 静置式/揺動式によって成膜した分離膜の性能比較

このことから、揺動式反応において ZSM-5 膜の各種成膜条件を最適化した。その結果、従来の膜性能で見られた性能のばらつき範囲 (透過流束 0.1~2 kg/(m²·hr)、分離係数 30

～1000) を大幅に縮小することができ (透過流束 4～7 kg/(m²・hr)、分離係数 400～4000)、大型膜量産に向けて製造ロットにおける性能分布や差を抑制する効果が得られた。また、この時に得られた ZSM-5 膜を用いて、高含水領域(IPA/水-分離系)における PV モード及び VP モードの膜性能を調べたところ、短膜レベルでは最終目標をクリアすることを確認した。

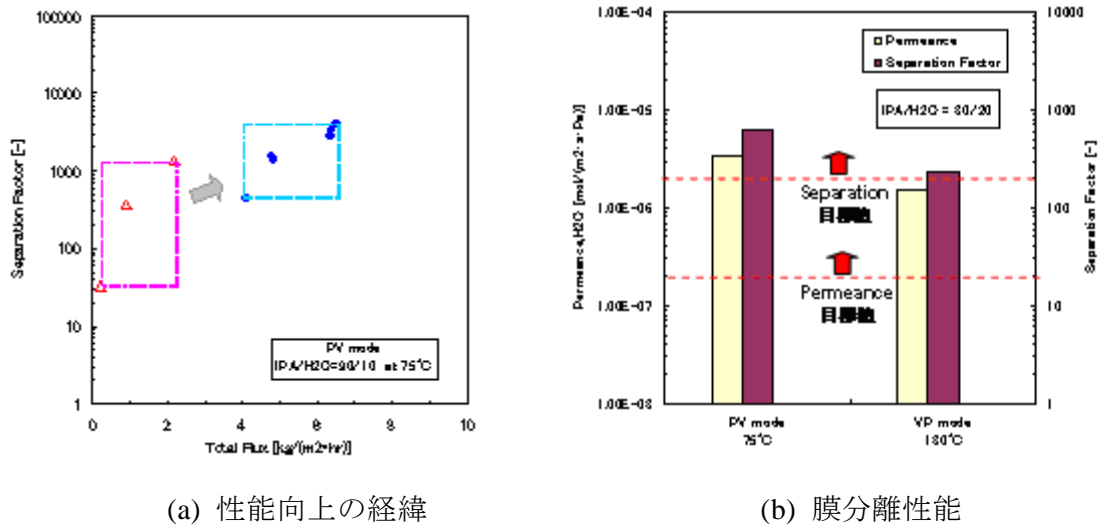


図 2.1.1-25 静置式/揺動式によって成膜した ZSM-5 膜の性能比較

また、MOR 膜についても同様にして揺動式反応の成膜条件を検討したところ、酸性領域(酢酸/水-分離系)の中で、水分量の減少した領域(酢酸濃縮領域)においても十分に高い分離係数を維持していることが判明した。この酢酸/水-分離系での PV モード及び VP モードにおける膜性能を調べたところ、短膜レベルでは最終目標をクリアするがわかった。

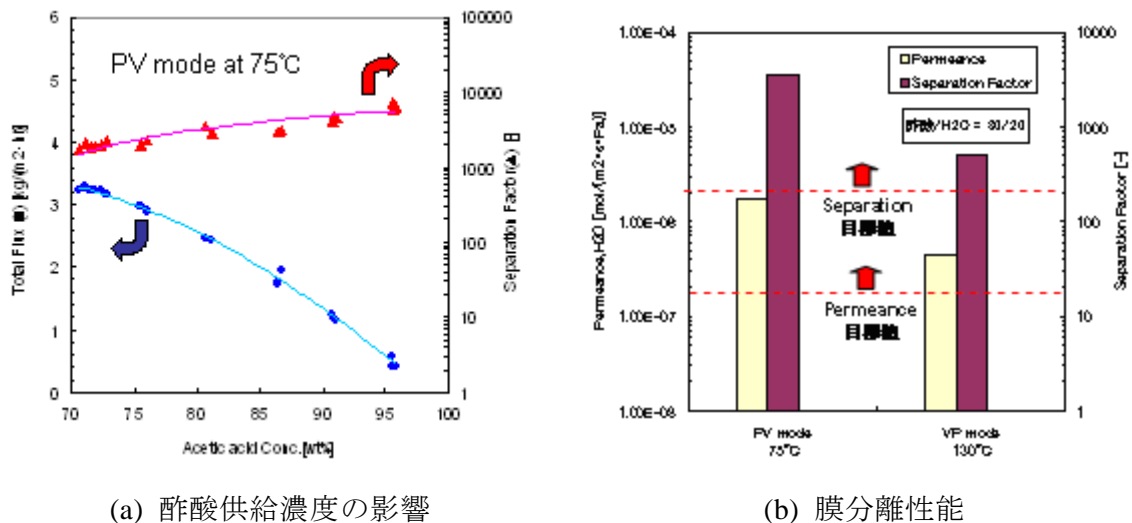
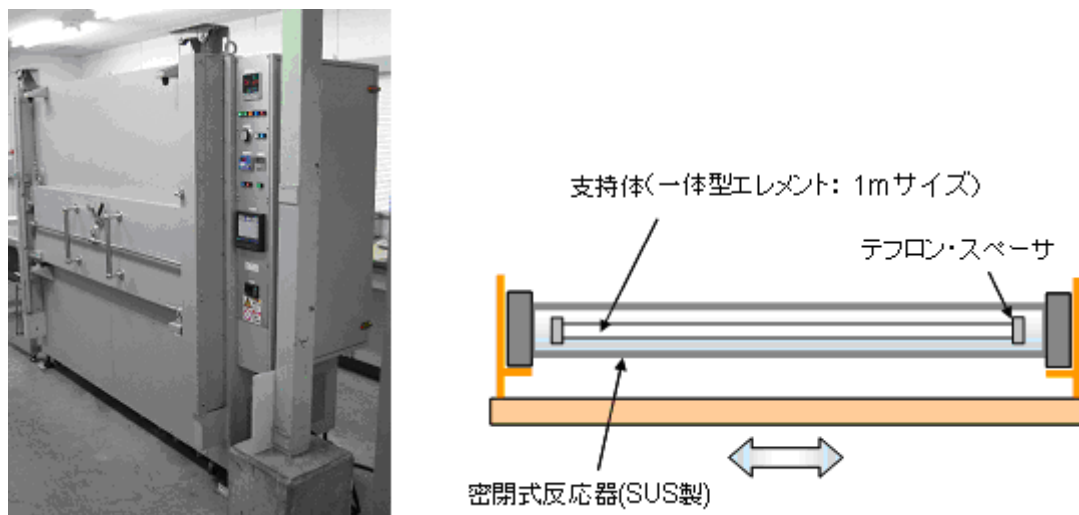


図 2.1.1-26 静置式/揺動式によって成膜した MOR 膜の性能比較

短膜レベルで得られた成膜条件の知見に基づいて、一体型管状分離膜(1 m レベル)の製造方法を検討した。静置式反応と比較して、揺動式反応が膜性能分布のばらつきに対して抑

制効果がみられたことから、大型膜製造法においても揺動式反応を試行した。ここでも短膜での成膜と同様にして、水熱合成反応を行う際には反応器を水平膜長さ方向に揺動し、反応容器内部の反応液組成・温度を均一に保つように行った。



(a) 装置外観

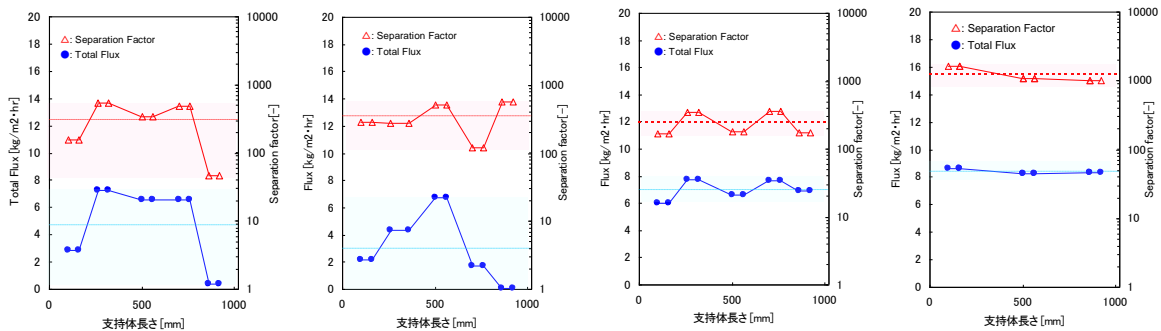
(b) 反応容器可動の概念図

図 2. 1. 1-27 長尺膜製造装置(揺動式反応)

大型膜の製造においては、①膜単体における膜性能(膜長さ方向性能分布)、②製造ロット間の膜性能再現性を向上させることが工業化を目指す上で重要な要因となる。そこで、まず膜長さ方向の性能分布に関して、ZSM-5 膜の製造における反応容器内部の攪拌に寄与する揺動速度の影響を調べた。揺動速度を変化させた場合の成膜サンプル(1 m レベル)から、各部位を切り出して IPA/水-分離系における PV モードの性能より評価を行った。膜長さ方向の性能は揺動速度に大きく依存しており、揺動速度が低いときには反応容器の壁面に近い端部で膜性能が著しく低下することがわかった。また、揺動速度が中程度になると中央部を最高値として対称となる性能分布が現れ、性能分布のばらつき自体は増大した。さらに、揺動速度が高いときには膜長さ方向の分布は少なくなり、膜単体の長さ方向全体にわたって短膜レベルで得られた膜性能とほぼ近似した性能が得られることがわかった。これらの結果から、大型膜の揺動式反応における揺動速度を最適化することによって、膜単体の長さ方向の膜性能分布のばらつきを抑制することが可能となった。

開発当初(2010.5)

現状(2011.5)



揺動速度: (低) (高)

図 2. 1. 1-28 ZSM-5 膜長さ方向膜性能に及ぼす揺動速度の影響(揺動式反応)

これらの検討結果を踏まえ高含水領域(IPA/水-分離系)における ZSM-5 の長尺・一体型管状分離膜の性能を評価した。開発初期段階では、ZSM-5 分離膜の透過度・分離係数はともに中間目標に届かないものであったが、その後、まず透過度に着目した検討により性能向上を実現し、中間目標、続いて最終目標を超えるものが得られた。その後、分離膜において一般的に認められている透過度と分離係数のトレードオフの関係から、透過度をやや減少させて分離係数を向上させる開発戦略に基づいて、ZSM-5 の長尺・一体型管状分離膜(長さ 1 m)において中間目標値をクリアした。

現在、ZSM-5 の長尺・一体型管状分離膜において下記の性能が得られている。

・ ZSM-5 の長尺・一体型管状分離膜(長さ 1 m)の性能

膜分離方式：VP モード

膜分離温度：130℃

原料組成：IPA/水 = 80wt%/20wt%

透過度：9.0 x 10⁻⁷ mol/(m² · s · Pa)

分離係数：114

今後の ZSM-5 膜における開発課題は、最終目標に向けたさらなる分離係数の向上であり、現在得られている透過度が十分に高い(目標の 4 倍)ものであることから、先述の透過度と分離係数のトレードオフの関係に基づいた開発戦略を継続することによって達成できるものと考えている。

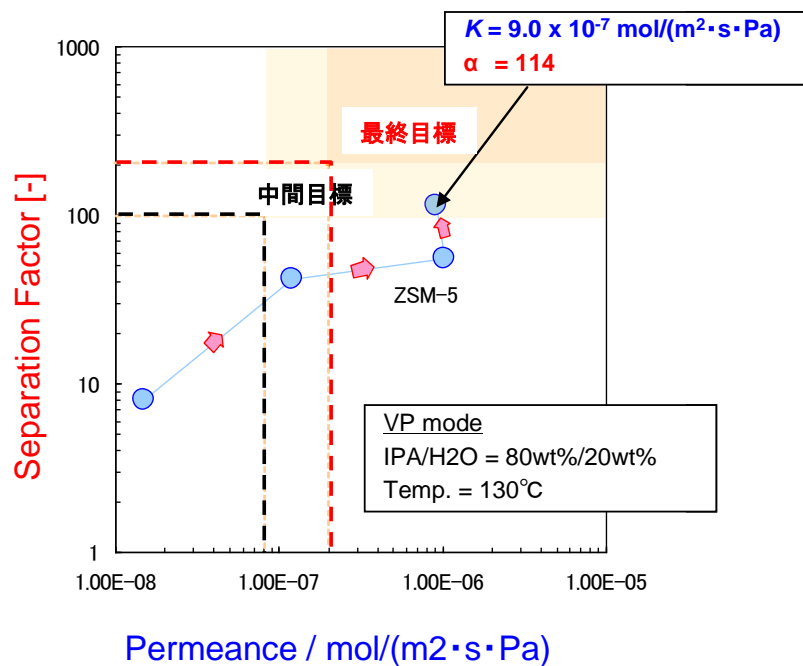
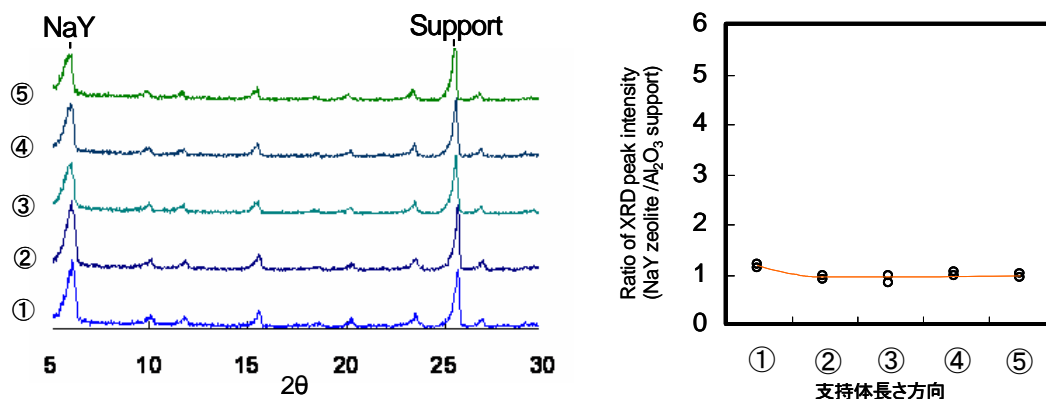


図 2.1.1-29 ZSM-5 の長尺・一体型管状分離膜の性能（1 m 級、VP モード）

また、高含水領域(IPA/水-分離系)では、FAU(Y 型)膜においても適用の可能性を検討した。FAU(Y 型)の長尺膜製造においては、膜単体における性能分布を抑制することが課題であった。このため、各種成膜条件を検討したところ性能分布抑制の効果が認められ、膜長さ方向の FAU(Y 型)ゼオライト層存在量を表す FAU(Y 型)と支持体との XRD スペクトル強度比から、膜全体にわたってほぼ均等にゼオライト層が形成されていることがわかった。



(a) XRD スペクトル

(b) ゼオライト/支持体の強度比

図 2.1.1-30 FAU(Y 型)分離膜の膜長さ方向ゼオライト分布評価

成膜条件の最適化を試みた FAU(Y 型)膜において、高含水領域(IPA/水-分離系)における VP モードの評価を行った。供給温度の上昇に伴って透過度はゆるやかに低下する傾向を示す

が、透過温度 110～130 °C の範囲において透過度、分離係数ともに最終目標をクリアすることを確認した。

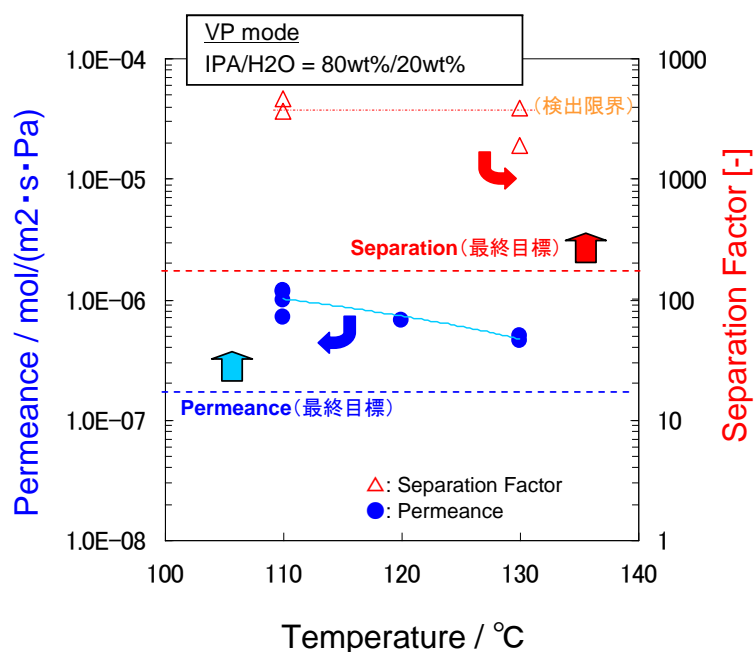


図 2.1.1-31 FAU(Y 型)の長尺・一体型分離膜の性能 (1m級、VP モード)

・FAU (Y 型) の長尺・一体型管状分離膜(長さ 1 m)の性能

膜分離方式：VP モード

原料組成：IPA/水 = 80wt%/20wt%

膜分離温度 110°C 透過度： 1.0×10^{-6} mol/(m² · s · Pa)

分離係数： 4000

膜分離温度 130°C 透過度： 5.4×10^{-7} mol/(m² · s · Pa)

分離係数： 2000

さらに、酢酸/水-分離系ではゼオライト種として MOR を用いて、長尺 (1 m) の一体型管状分離膜の開発を実施した。MOR 分離膜は、開発初期段階において分離係数が低い状況であったが、MOR ゼオライト成膜時における各種製造因子を検討し、その結果、成膜後の MOR 結晶配向性を制御することが可能となり、分離係数が向上した。この結果、MOR の長尺膜(一体型管状分離膜)による性能が中間目標をクリアすることを確認した。

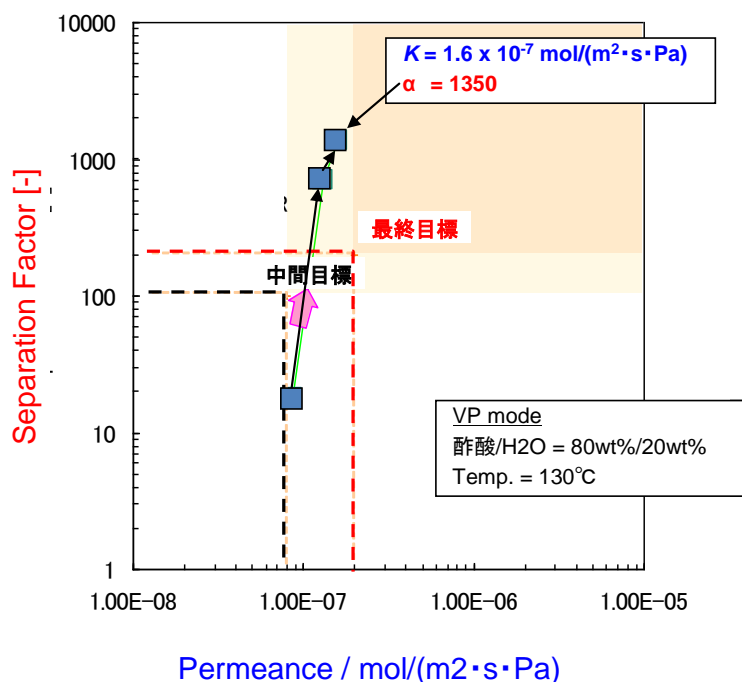


図 2. 1. 1-32 MOR の長尺・一体型分離膜の性能 (1 m 級、VP モード)

・ MOR の長尺膜・一体型管状分離膜(長さ 1 m)の性能

膜分離方式：VP モード

膜分離温度：130°C

原料組成：酢酸/水 = 80wt%/20wt%

透過度： $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$

分離係数：1350

三菱化学株式会社

a. IPA 脱水用

最初に、耐水性、耐酸性の膜材料として期待される MOR 型ゼオライトの酢酸耐性評価を実施した。

酢酸脱水用ゼオライト膜の素材として期待されている MOR 型ゼオライトの酢酸耐久性を、粉末ゼオライトをバッチ浸漬試験することにより評価した。

MOR 型ゼオライト粉末を 20wt%~90wt%の酢酸水溶液中に浸漬し、オートクレーブ中 120°Cにて 62 日間加熱した。浸漬後のゼオライト粉末の結晶構造および化学組成を X 線回折および蛍光 X 線分析により測定した。

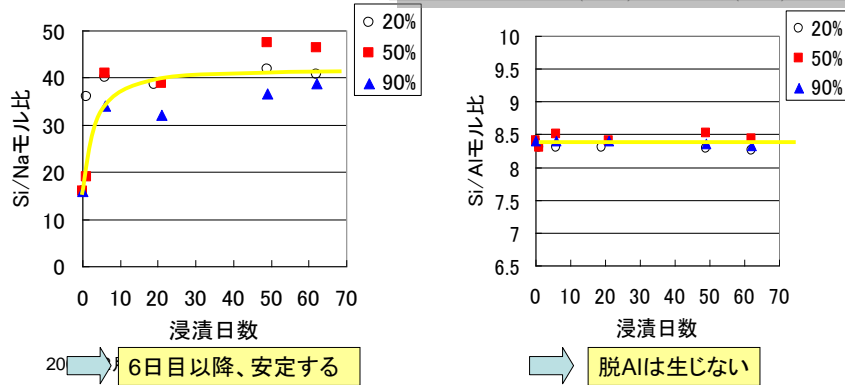
蛍光 X 線分析から Si/Na 比が浸漬初期に上昇し、6 日目までに平衡に達した後、60 日まで変化しなかった。酢酸濃度により、平衡に達するまでの時間にやや差があるようであったが、平衡に達した時の Si/Na 比には差は見られなかった。また、Si/Al 比は、酢酸水溶液への浸漬によっても 60 日間全く変化は見られなかった。

1.1 MOR型ゼオライト粉末の耐酸性評価その1 (前回)

元素組成【蛍光X線分析】

酢酸浸漬試験条件

- ・MOR型ゼオライト粉末を0.3g (オートクレーブ内)
- ・15ml酢酸水溶液 (20, 50, 90wt%)
- ・120°Cで、1日5~6時間の断続加熱
- ・浸漬後、結晶構造(XRD)と化学組成(XRF)変化を測定。



11

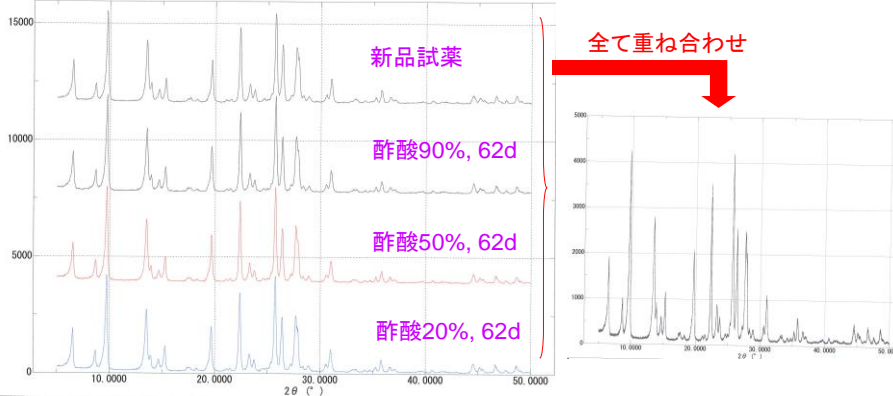
図 2.1.1-33 MOR 型ゼオライト粉末の耐酸性評価その 1

X線回折からは、酢酸 20、50、90 wt%のいずれの濃度においても、62 日間の浸漬で、X線回折パターン (回折角度、各ピークの相対強度) に変化は見られず、結晶構造 (格子定数、原子配列) は変化しない事が示された。

1.1 MOR型ゼオライト粉末の耐酸性評価その2 (前回)

結晶構造【X線回折】

新品試薬と62日間浸漬後のXRDパターンの比較



回折パターン(角度と相対強度ともに)に変化なし。

2009 12月 02日

結晶構造(格子定数と原子配列ともに)に変化なし。

12

図 2.1.1-34 MOR 型ゼオライト粉末の耐酸性評価その 2

続いて、MOR 型ゼオライト膜のプロセス条件での脱水性能を評価した。

早稲田大学にて見出された 2 種類の合成ゲル組成にてモルデナイト膜を合成した $10\text{Na}_2\text{O} : 0.15\text{Al}_2\text{O}_3 : 36\text{SiO}_2 : x\text{H}_2\text{O}$ ($x=960, 440$)。それらの X線回折ピークの強度比より、早稲田大学にて合成された膜と同様に、相対的に見ると $960\text{H}_2\text{O}$ ではランダム配向、

440H20 では c 軸配向であった。

表 2. 1. 1-2 反応液組成と膜の配向傾向

試料名	反応液組成	PV性能 水 10wt.%/IPA90wt.%、75°C		c軸/b軸配向 傾向指数	k-値 (Li et.al.,2005)
		Q=0.63 (kg/m ² ·h)	α=4200		
960W-MOR	10Na ₂ O:0.15Al ₂ O ₃ :36 SiO ₂ :960H ₂ O	Q=0.63 (kg/m ² ·h)	α=4200	0.77	0.09
440W-MOR	10Na ₂ O:0.15Al ₂ O ₃ :36 SiO ₂ :440H ₂ O	Q=0.96 (kg/m ² ·h)	α=4900	3.26	0.3

k-値: I_{002}/I_{150} (無配向粉末では、k=0.15)
C軸配向指数: c軸配向/b軸配向

膜の配向性と脱水性能の関係を把握する為、それらの膜の脱水透過性能を比較した。その結果、供給液組成 IPA/水=90/10(wt 比)、75°C、PV モードでの評価では、x=440 の膜が透過流束 $J=0.96$ (kg/m²·h)、 $\alpha=4900$ 、x=960 の膜では、 $J=0.63$ 、 $\alpha=4200$ と、x=440 の膜の方が約 1.5 倍高い水透過度を与えたが、酢酸/水=90/10 の VP モードでの脱水性能では、逆に、x=960 の膜の方が約 1.5~2 倍高い透過流束および分離係数を示す事が判った。

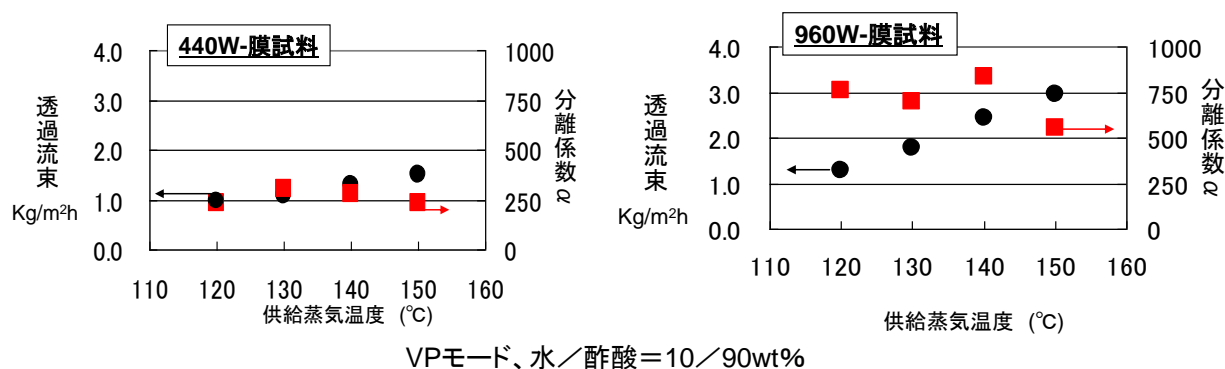


図 2. 1. 1-35 ゲル組成が異なる MOR 型ゼオライト膜の酢酸脱水性能

さらに、x=960 の膜のプロセス使用条件での膜透過性能評価を実施した。

x=960 の膜は、150°Cにおいて、水透過度 3.1×10^{-7} mol/m²·s·Pa、分離係数 565 を示し、この結果は、最終目標も超える透過性能であった

MOR膜(100mm長)のVPモードにおける酢酸脱水性能

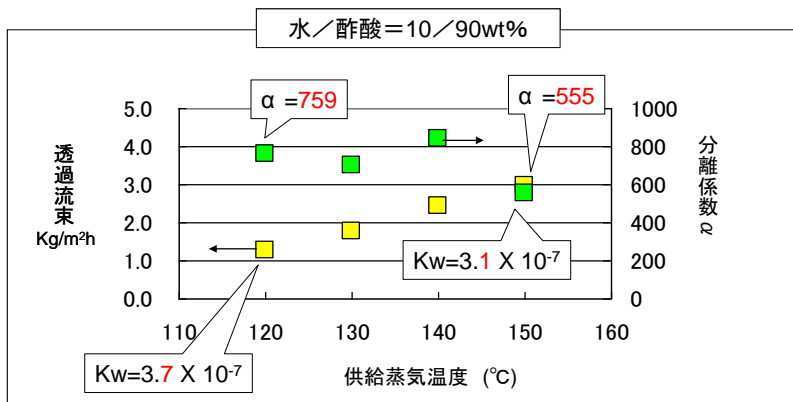


図 2.1.1-36 MOR 膜 (100mm 長) の VP モードにおける酢酸脱水性能

x=960 の膜の IPA 脱水性能を、プロセスで使用される温度、圧力条件で VP モードにて評価を行ったところ、供給液組成 IPA/水=50/50(wt 比) (平衡蒸気組成 IPA/水=75/25(wt 比)) の時、130 °Cにて、水透過度 $1.9 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、分離係数 488 と、IPA 脱水用膜の中間目標の水透過度および分離係数を上回り、最終目標に近い性能が得られる事も判明した。

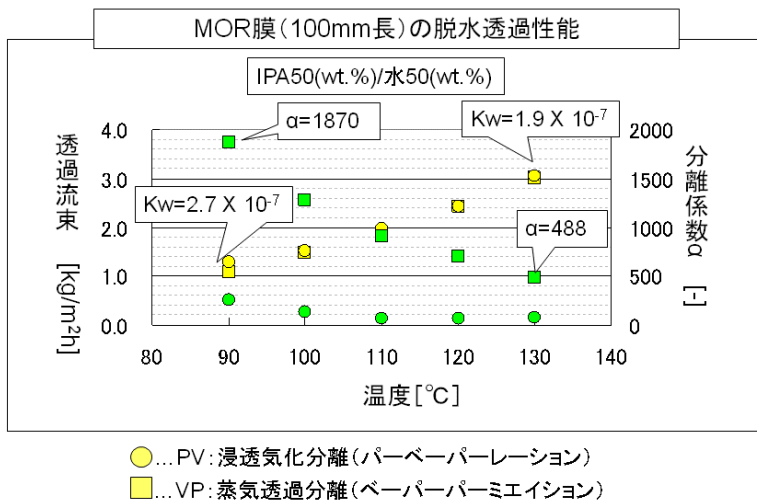


図 2.1.1-37 MOR 膜 (100mm 長) の IPA 脱水性能

さらに、耐水性の脱水用膜としての利用が期待される規則性ナノ多孔体である高シリカチャバサイト (以下、CHA) 型ゼオライト膜の脱水透過性能を評価した。

自社技術 (特願 2009-46755) の高シリカチャバサイト (以下、CHA) 型ゼオライト膜の IPA 脱水用としての利用を狙って、ラボにて短管の製膜を行ない、本プロジェクトで想定している供給液組成、温度、圧力条件での脱水透過性能を確認した。

その結果、供給液組成 IPA/水=50/50(wt 比) (平衡蒸気組成 IPA/水=75/25(wt 比)) の時、130°Cにて、水透過度 $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、分離係数 1240 と、MOR 型ゼオライト膜と比較して、約 10 倍大きな水透過度および約 2 倍の分離係数を示す事が判明した。従って、CHA 膜についても、工業的製造技術検討を実施する事とした。

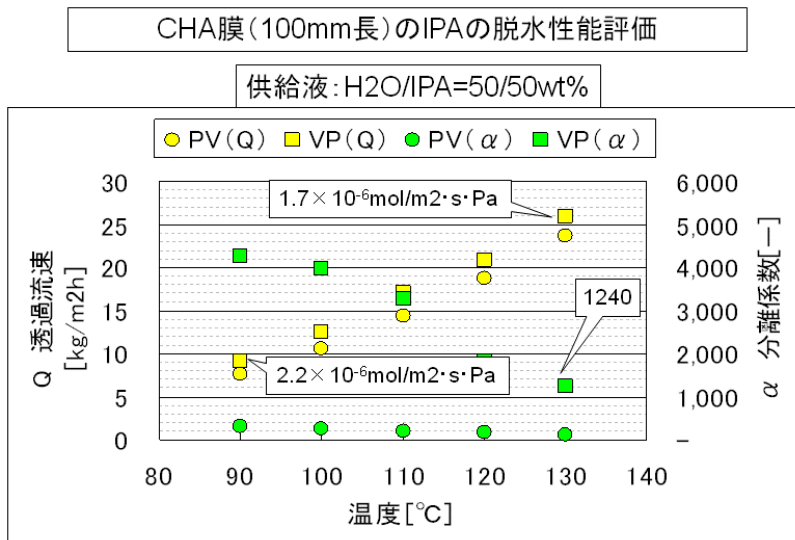


図 2.1.1-38 CHA 膜 (100mm 長) の IPA 脱水性能

b. 酢酸脱水用

酢酸脱水用分離膜の為の耐酸性の規則性ナノ多孔体材料としては、上記で評価した MOR 型ゼオライト膜 (酢酸脱水性能は既述) の他に、自社技術である MOR/MFI 混合結晶型ゼオライト膜の酢酸脱水膜としての透過性能を検討した。

MOR/MFI 混合結晶型ゼオライト膜は、MOR 型ゼオライトと MFI 型ゼオライトが混在して緻密な膜を形成しているものであり、自社にて開発した技術であり特許を出願している (特願 2009-72825)。特徴としては、膜の厚さ方向で、MOR と MFI の存在比率が異なっており、特に最表面では MOR 型ゼオライトのみから膜が形成されている。この事は、深さ方向で X 線回折が測定できる斜入射 X 線回折法にて、確認した。

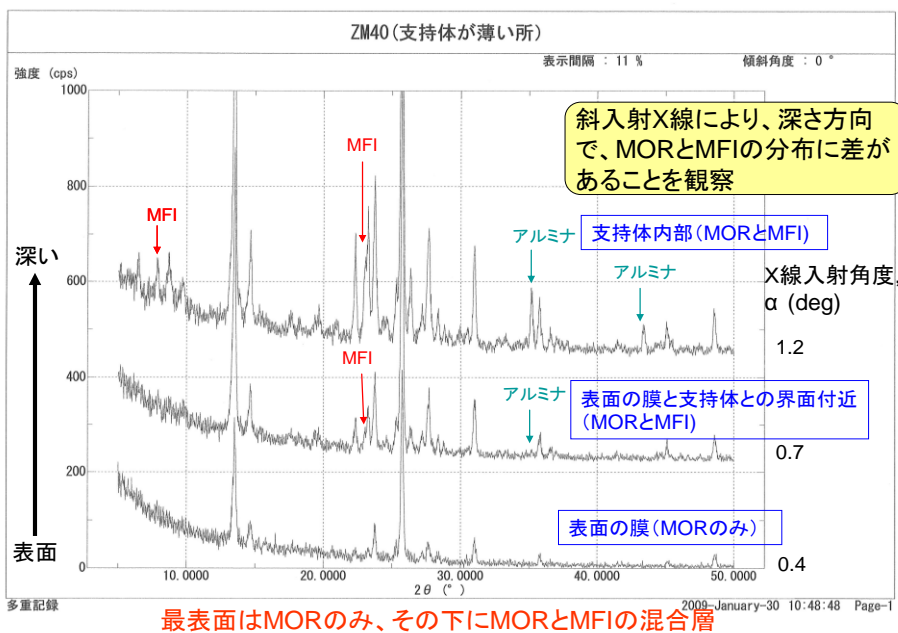


図 2.1.1-39 MOR/MFI 混合結晶型ゼオライト膜の斜入射 X 線回折

上記、X 線回折の測定結果から想定される MOR/MFI の混合結晶膜の構造模式図を以下に示す。

膜断面模式図

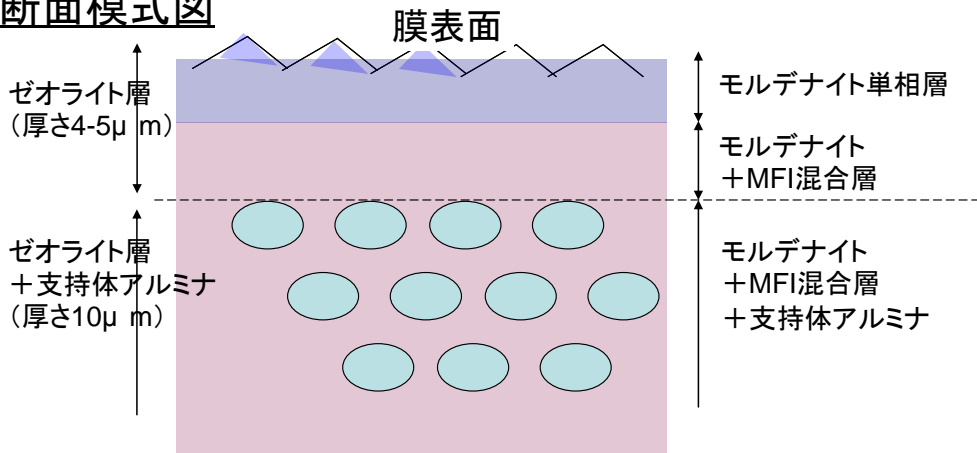


図 2. 1. 1-40 MOR/MFI 混合結晶型ゼオライト膜の膜断面模式図

得られた膜の脱水性能を本プロジェクトで想定している供給液組成、温度、圧力条件で評価した。

その結果、供給液組成酢酸/水=90/10 (wt 比) (平衡蒸気組成酢酸/水=86/14 (wt 比)) の時、150°Cにて、水透過度 $6.1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、分離係数 542 と、MOR 型ゼオライト膜と比較して、約 2 倍の水透過度が得られる事が判明した。この酢酸脱水性能は、分離膜製造基盤技術の最終目標を上回る性能である。MOR/MFI 混合結晶型ゼオライトについても、工業的製造技術検討を実施する予定。

MOR/MFIの混合晶膜(100mm長)のVPモードにおける酢酸脱水性能

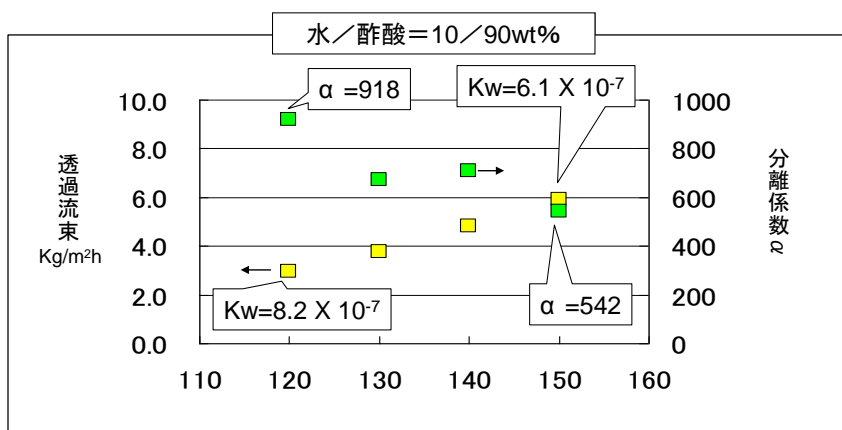


図 2. 1. 1-41 MOR/MFI 混合結晶膜 (100mm 長) の VP モードにおける酢酸脱水性能

これまでに検討した、IPA 脱水用分離膜として MOR 型ゼオライト膜と CHA 型ゼオライト膜、酢酸脱水用分離膜として MOR 型ゼオライト膜の工業的製造技術の検討を実施した。高シリカ CHA 膜では、テンプレートを用いている為、水熱合成後に焼成が必要である。CHA 膜の製造工程を以下に示す。

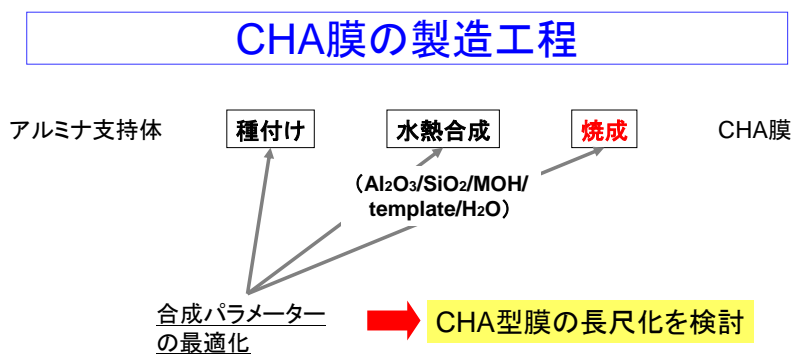


図 2. 1. 1-42 CHA 膜の製造工程

工業的プロセスにおいて、分離膜を利用する為には、プロセスにおいて必要な面積の膜を他の分離精製方法と比較してコストメリットが出る価格で提供することが必要である。膜の製造原価は、膜単位面積当たりの変動費の削減と固定費削減の為の生産性の向上が必要である。

変動費の削減と固定費の削減のためには、それぞれ以下のような対策が考えられる。

- ・ 変動費の削減

- 各原材料の原単位の削減、単価の低減

- 膜 1 本あたりの膜面積を稼ぐ為、長尺化、マルチチャンネル化

- ・ 固定費の削減（生産性向上）

- バッチ生産数量（膜面積）のアップ

- 歩留まりの向上

この中で、マルチチャンネル化により膜面積を稼ぐ方法は、製膜の方法、モジュールの構造を大きく変更する必要が生じるので、長期的な視野で最適化を図る必要があり、それらは製造技術の進展を待つ必要がある。

ここでは、膜の形状を大きく変えることなく膜 1 本当たりの膜面積を稼ぐことが可能な長尺化についての製造技術検討を実施した。

分離膜製造の基盤技術開発のラボ検討の段階では、実験および評価の容易性から、通常 3~10 cm の長さの膜で検討を実施しているが、膜 1 本当たりの膜面積を稼ぐ事およびバッチ生産量を上げる為には、膜の透過性能を十分発揮可能な長さの膜の製造が必要である。開口管状型の膜では、通常、あまり長過ぎても、透過した水蒸気で透過側が飽和してしまえば膜の透過性能を十分発揮させる事ができない為、意味が無い。現在実用化されている A 型ゼオライト膜では、通常 1 m~80 cm 長程度である。

長尺の膜を生産性良く製造するために、以下の手順で検討を実施した。10 cm 長程度の膜を製造する小型のオートクレーブにて合成条件の最適化を実施した後、30~50 cm 長の大型オートクレーブにて、合成パラメータを再検討し、十分な歩留まりで安定的な性能の膜を製膜できる条件を定めた後、大型装置を使用し、1 m 長の膜の製造を試みた。このことにより、大型オートクレーブで実験点数を稼ぎ、大型水熱合成装置での検討を合理化した。

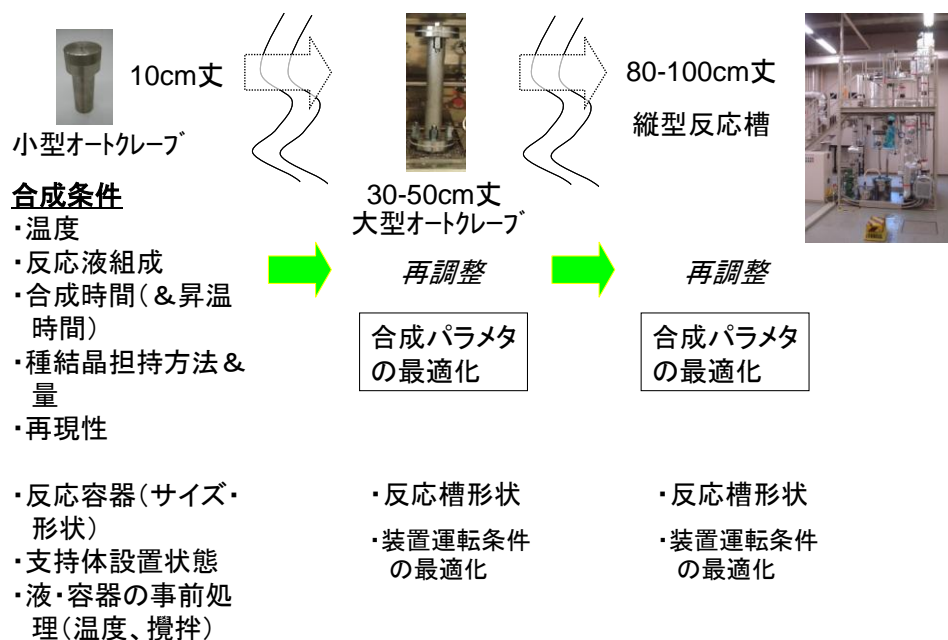


図 2. 1. 1-43 ゼオライト膜長尺化のステップ

MOR 型ゼオライト膜と CHA 型ゼオライト膜の長尺化検討結果を以下に示す。

表 2. 1. 1-3 長尺化検討結果まとめ

Kw(mol/m ² ・s・Pa) α (-/-) (測定条件*1)		備考	100mm長	300~ 350mm長	800mm長	1000mm長
ゼオライト	MOR型	高含水IPA & 酢酸脱水用	6.8×10 ⁻⁷ 1000 (A)	4.7×10 ⁻⁷ 1600 (A)	2.0×10 ⁻⁷ 500 (A)	検討中
	CHA型	高含水IPA 脱水用	4.0×10 ⁻⁶ 3200 (A)	4.0×10 ⁻⁶ 500 (A)	4.0×10 ⁻⁶ 500 (A)	
	MOR/MFI 型	酢酸脱水用	3.0×10 ⁻⁶ 4300(A)	検討中	検討中	
	Y型	*2	9.0×10 ⁻⁶ 1600 (A)	— —	7.7×10 ⁻⁶ 1800 (B)	— —

*1 A: 75℃、IPA/水=90/10w比、 B: 90℃、IPA/水=85/15w比

*2 耐久性不明な為、MOR型とCHA型の長尺化に注力中

その結果、IPA/水系での 75℃での PV モードでの評価結果ではあるが、MOR 型ゼオライト膜および CHA 型ゼオライト膜のいずれにおいても、800 mm 長までの長尺品で、最終目標を上回る脱水透過性能が得られた。

また、製膜の繰り返し再現性を確認したところ、以下のグラフに示すとおり、35 cm 長膜において、透過液中への溶媒漏れが 3 wt%以下となる膜が歩留まり高く得られる事が明らかとなった。

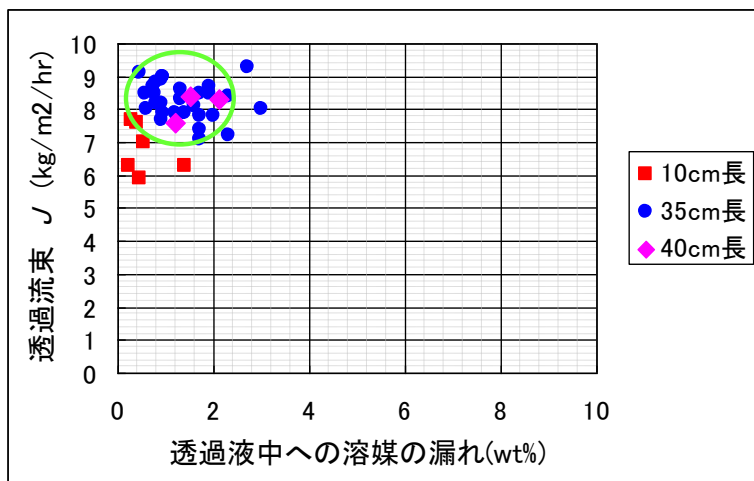
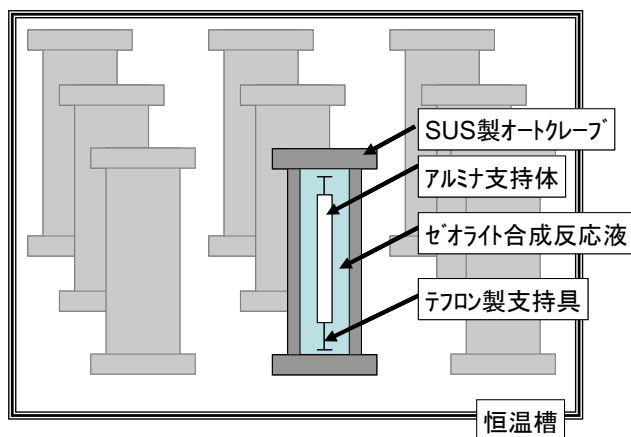


図 2.1.1-44 製膜の繰り返し再現性

さらに、工業的製造のため、多本数同時合成の検討を実施した。

多本数同時合成のためには、1つの水熱合成反応槽で多本数の膜を同時製膜する方法と多本数の反応缶を用いて同時合成する方法が考えられる。多本数の反応缶での同時合成は、一つ一つの反応缶の反応環境が繰り返されるので、高い歩留まりが容易に得られることが期待される。



✓工業的に利用する為には、長尺化と共に、安定な量産技術が必要。

✓1つの反応槽での多本数合成 or 多数の反応管での同時合成

図 2.1.1-45 工業的製造法の考え方

大型の恒温槽内には、9本までの大型オートクレーブを設置できる為、設置本数を増やして試作を実施した。試作した35cm長膜の緻密性を示す透過液中への溶媒の漏れ濃度の評価結果は以下のグラフに示す。6缶設置した試作を終了し、安定的な性能で膜が量産化できることを示している。

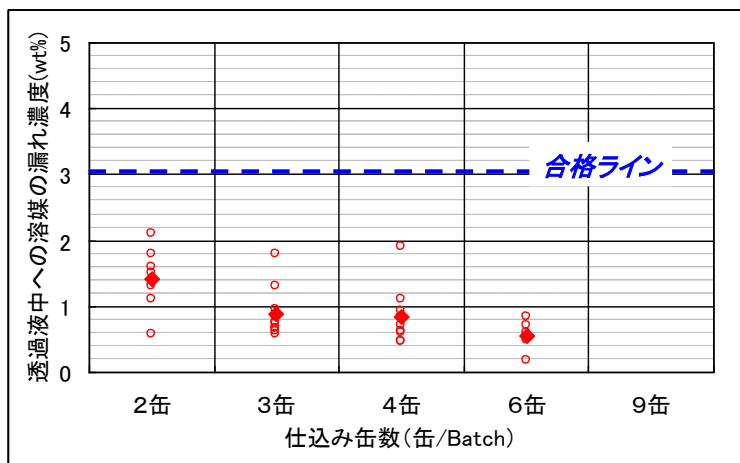


図 2.1.1-46 仕込み缶数と得られた膜の透過液中への溶媒漏れ

c. 多チャンネル型膜部材の開発

多チャンネル型基材では内側に製膜する必要があるため、ノリタケ社にて開発した 19 穴の多チャンネル型基材を用いて、孔内面へ種晶を付着させる検討を開始した。平成 24 年度、種晶付着方法、引続く製膜条件の検討を実施する予定である。

宇都宮大学

テーパー・シール法による新たなシール技術の開発を行うために金属製支持体を採用して膜合成を行った。多孔質ステンレス支持体上に ZSM-5 および Y 型ゼオライトを水熱合成する際に、“逆さ吊り法”を考案して行った結果、全体が均質に膜化されることを示した。水蒸気分離性能については、ZSM-5 膜が、分離係数は中間目標の 100 を超えたものの、水透過度は $5.4 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ であった。Y 型膜については、水透過度は $6.9 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ と大きいものの、分離係数は 40 であった。

大阪大学

「新規な親水性ゼオライト分離膜の探索」

(1) 層状ゼオライト MCM-22 を積層させた高表面積な超薄膜の作製

MCM-22 結晶および MCM-22 を層剥離した MCM-22(D)結晶を種結晶とした MCM-22 膜の調製法を開発した。H21 年度は、平板状アルミナ基板、また H22 年度は管状 (短尺 3 cm) 支持体上に製膜する手法を確立した。電子顕微鏡観察により、層状ゼオライトの多結晶構造、配向性、緻密性を明らかにした。図 2.1.1-47 および図 2.1.1-48 に MCM-22(D)結晶を用いて合成した MCM-22 膜の構造を示す。平膜、管状のどちらの支持体を用いた場合においても MCM-22 に比べ MCM-22(D)を用いた膜の方が薄くて均一な膜が生成した。層剥離処理による種結晶の形状変化が核生成・結晶成長に影響を与えることが分かった。

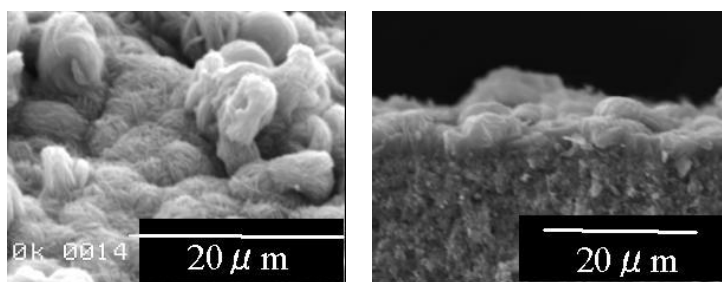


図 2. 1. 1-47 MCM-22(D)を種結晶として合成した MCM-22 膜の SEM 像（支持体：平板）

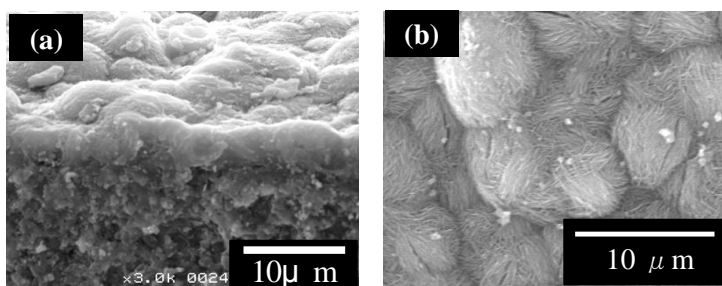


図 2. 1. 1-48 MCM-22(D)を種結晶として合成した MCM-22 膜の SEM 像（支持体：管状）

(2) シリコリン酸アルミ系ゼオライト膜の合成法の確立

シリコリン酸アルミ系ゼオライト SAPO-34 を平板状アルミナ基板（H21 年度）および短尺 3cm の管状支持体（H22 年度および H23 年度）上に製膜する手法を確立した。粒子径 8 μm、800 nm、80 nm の 3 種類の SAPO-34 結晶を種結晶として用い、また細孔径の異なる支持体（NS-1 および NS-2）を用いることにより、種結晶サイズおよび支持体孔径が製膜性に与える影響について明らかにした。透過分離性能への影響については以下の(4)に示す。膜の断面および表面の詳細な観察を行うことにより、種結晶の役割、膜の成長メカニズムを明らかにした。

(3) ゼオライト MCM-22 膜の耐酸性の評価

MCM-22 を 180 °C の水/酢酸混合溶液に浸漬する加速実験を行い、MCM-22 が優れた耐酸性を有することを確認した。

(4) 製膜パラメータの最適化

① MCM-22 膜

< 膜焼成温度依存性 >

焼成温度を最適化することにより、水/酢酸の蒸気透過分離において分離係数 75 以上の膜を作成した。図 2. 1. 1-49 に透過度および分離係数の焼成温度依存性を示す。焼成温度が低温 (300-350 °C) の場合、膜の細孔中に構造規定剤(HMI)が残存しており、透過度が小さい。また、焼成温度が高温(450-500 °C)の場合は、水酸基の量が減少するため分離性能は失われた。焼成温度が 400 °C の場合、水酸基が細孔表面に残存するため、優れた水選択性を示すことが分かった。

しかし、透過度については、 $4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とあまり大きくなく、今後、薄膜化

や細孔径制御等、製膜手法の改善が必要である。

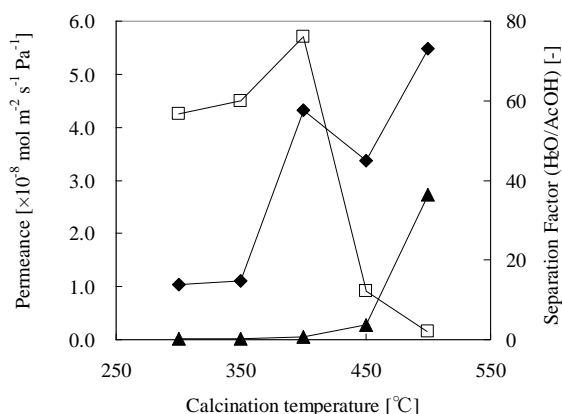


図 2.1.1-49 MCM-22 膜の水/酢酸分離試験結果：焼成温度依存性

②SAPO-34

<種結晶塗布効果>

種結晶を塗布しなかった場合、高い分離能は得られなかったことから、種結晶の存在が必須であることが分かった。種結晶塗布量が多すぎると水の透過度は低下した。SEM 観察からも膜厚が大きくなることを確認した。膜厚と緻密性の両方を、種結晶塗布量を変えることで制御できた。

<種結晶サイズの影響>

平板状支持体を用いた場合では、80 nm、800 nm の種結晶を用いると高い分離性能を示す膜が得られることが分かった。一方、管状支持体の場合では、図 2.1.1-50 に示すように 80 nm の種結晶を用いた場合のみ高選択性分離膜が得られた。

SEM 観察から合成の初期段階において 80 nm 種結晶の溶解が確認できることから、支持体表面付近の核生成密度が高くなり、形成した微結晶同士のインターグロースが進行したことで膜が緻密になったと思われる。

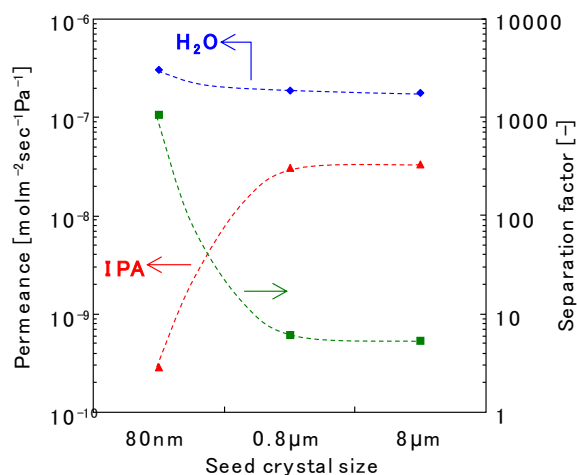


図 2.1.1-50 種結晶サイズの影響

<支持体細孔径の影響>

平均細孔径が 150 nm の支持体 NS-1 上に作成した膜において分離係数 1800 以上高い水の選択的透過が確認できた。一方その他の支持体については水の透過度は比較的小さい値となった。

芝浦工業大学

<膜修復技術の確立>

1) 高温 CVD に用いる反応種の選定

まず、計画通りに、ゼオライト膜ではなく粉末を用いて評価を行った。ゼオライト粉末として ZSM-5 (MFI型)もしくはLTAを用いた。反応種としては、シリコンアルコキシドもしくはアルコキシドの一部をアルキル基など各種有機物で置き換えたものとして、Tetramethoxysilane (TMOS)、propyltrimethoxysilane (PrTMOS)、decyltrimethoxysilane (DTMOS)を用いた。ゼオライト粉末の表面を各種反応種でコーティングを行い、コーティング前後のイオン交換速度により評価を行った。まず、実験を簡易にするために、ゼオライト粉末と可塑性粘土の一種である木節粘土の混合(ゼオライト 60 wt%)し、圧力 50 kN にて加圧成形器で膜状に成形後、650 °C、5 h 焼成した。コーティングは、ゼオライト粉末の表面に一方向拡散 CVD 法にてシリカを蒸着させた。一方向拡散 CVD 法は、シリカ源(TMOS、PrTMOS、DTMOS)を 45 °C の窒素バブリングにより、0.2 L min⁻¹ で供給し、500 °C、4 h の条件でゼオライト粉末に蒸着させた。イオン交換は、0.1N NH₄NO₃ 溶液 100 ml にゼオライト粉末 0.12 g を加え、攪拌しながら Na イオンの経時変化を測定した。まず、ゼオライトとして LTA 用い、3 種のシリカ源(TMOS、PrTMOS、DTMOS)の影響を検討した。図 2.1.1-51 に結果を示す。イオン交換速度は、処理前と比較して 40.7 %、8.2 %、56.6 %へ低下した。以上の結果から、PrTMOS を用いたコーティングが適していると考えられる。

次に、この PrTMOS 処理サンプルを窒素雰囲気下 500 °C で処理した。この、イオン交換結果から、PrTMOS コート LTA を 500 °C で加熱することで、イオン交換速度が 60 %まで上昇した。イオン交換率の上昇は、コーティングが少ないことを示している。熱処理前後の FT-IR による表面分析で、C-CH₃ に起因する吸収が消失し

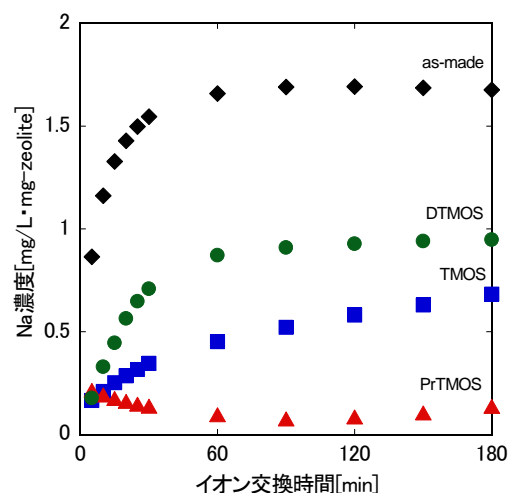


図 2.1.1-51 LTA ゼオライト粉末への各種シリカ源を用いた CVD 処理後のイオン交換速度

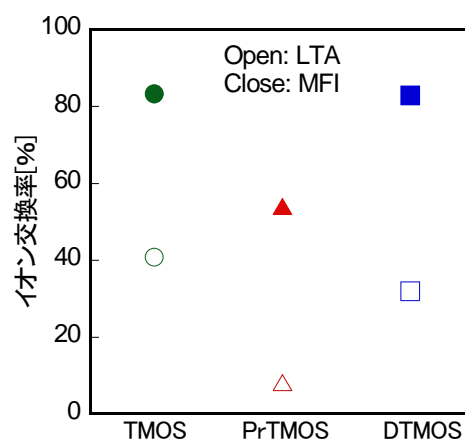


図 2.1.1-52 LTA と MFI ゼオライト粉末の CVD 処理後のイオン交換速度

ていた。これより、500 °C熱処理でアルキル基が熱分解したことがわかる。LTA 粒子は水に浮遊していたが、この 500 °C熱処理後は、水に沈殿した。表面状態が熱処理により親水的に制御できた。

MFI と LTA ゼオライトの違いを検討した。図 2.1.1-52 に 180 min 後のイオン交換率を示す。これより、シリカ源の違いは、図 2.1.1-88 に示した LTA の結果と同じ傾向であったが、MFI ゼオライトは、すべてのケースにて、LTA より高いイオン交換率を示しており、コーティングされていないことがわかった。表面分析を行った結果、MFI 粉末の表面の Si-OH 基が少ないことがわかった。CVD 処理には、ゼオライト表面の状態が影響すると示唆される。

ここまで検討したように、最も反応性の良いシリカ源として PrTMOS を用い、MOR 型ゼオライトへの検討を行った。MOR 型に関しては、ゼオライト膜として評価を行った。まず、CVD 処理前後の MOR 膜の熱安定性を検討した。図 2.1.1-53 に処理前後の XRD 測定結果を示す。CVD 処理後も、MOR のピークが観察されることより、今回の処理では、MOR の構造が保たれることがわかった。

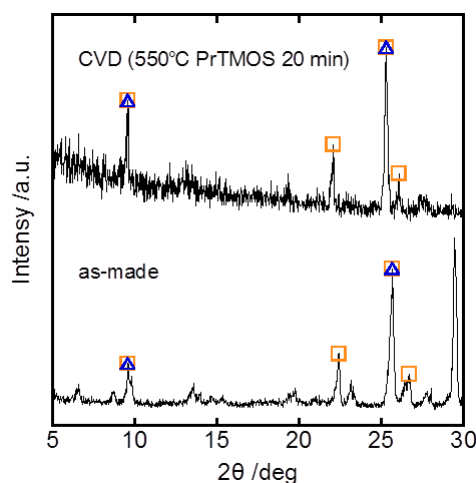


図 2.1.1-53 XRD 結果
(□:NaMOR, △:α-alumina)

そして、CVD 処理の蒸着物については、加速試験として、オゾン酸化雰囲気での安定性を検討した。PrTMOS の加水分解物をオゾン雰囲気下 (47 g m^{-3}) もしくは酸素雰囲気下、 $150 \text{ }^\circ\text{C} \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ にて 180 min 処理を行った。赤外吸収にて分析したところ、分解挙動はオゾン雰囲気と酸素雰囲気では大きく異なった。 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ オゾン処理では、 $T_{\text{C-CH}_3}/T_{\text{Si-O-Si}}$ が 3.7 % と非常に低くなっている。一方、酸素処理では、 $T_{\text{C-CH}_3}/T_{\text{Si-O-Si}}$ が 49 % と半分近い有機物が残存している。今回想定している $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度の透過試験では、酸素処理での結果より、シリカ上の有機物は比較的安定であることがわかった。

2) 蒸着条件の最適化

蒸着条件を最適化するため、まず、多孔質アルミナ基材上への蒸着条件の検討を行った。蒸着は対向拡散 CVD 法にて行った。基材として多孔質 γ -アルミナ (全長 350 mm、有効部分 50 mm、細孔径 4 nm) を用いた。基材の内側に、オゾン ($0.98 \sim 3.0 \text{ mol m}^{-3}$) を O_2 と合わせて、 $0.2 \text{ L min}^{-1} \sim 1.0 \text{ L min}^{-1}$ にて供給し、基材の外側には、PrTMOS の蒸気を $45 \text{ }^\circ\text{C}$ にて窒素バブリングにより 0.2 L min^{-1} で流通させた。蒸着温度は $150 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、蒸着時間は 90 min とした。蒸着後、 H_2 、 N_2 、 SF_6 の透過試験を行った。まず、蒸着時のオゾン濃度の影響を検討した。蒸着は

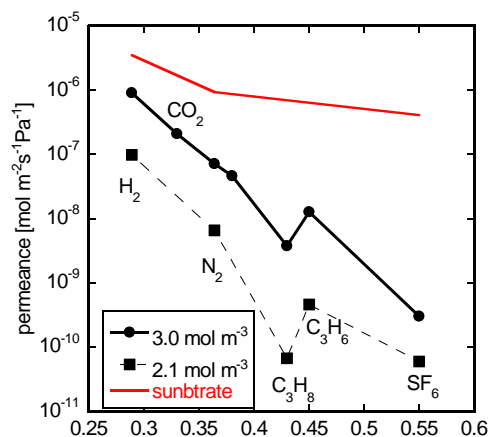


図 2.1.1-54 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 蒸着のオゾン濃度の影響

320°Cにて行い、オゾン濃度は 2.1 mol m^{-3} および 3.0 mol m^{-3} にて検討を行った。図 2.1.1-54 に単成分ガスの透過試験結果を示す。オゾン濃度を 3.0 mol m^{-3} にて蒸着を行った膜の H_2 透過度は、オゾン濃度を 2.1 mol m^{-3} にて作製した膜の 9.3 倍の H_2 透過度を示した。また、 H_2/N_2 、 N_2/SF_6 透過度比はそれぞれ 12、240 となり、透過度比を維持したまま、透過度を向上することに成功したといえる。蒸着時のオゾン濃度を高くすることにより、蒸着するシリカ層が薄くなったためと推測される。図 2.1.1-55 に H_2/N_2 、 N_2/SF_6 透過度比の蒸着温度依存性を示す。 H_2/N_2 透過度比は、蒸着温度の上昇とともに減少し、67 から 3.4 となっている。Knudsen 拡散における H_2/N_2 透過度比は 3.7 なので、400°C 蒸着では、ほとんど分離していない。また、水素透過度も $4.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と非常に高く、オゾンの失活により、シリカが蒸着できていない可能性が高い。200°C 蒸着では、 H_2/N_2 透過度比も高く、 H_2 透過度も高い膜が得られた。一方、 N_2/SF_6 透過率比は、蒸着温度の上昇と共に上昇し、320°C 蒸着で最大値 110 となった。蒸着中に有機物の分解が進み、細孔径が大きくなったためであろう。 N_2 と SF_6 の分子径から考えて、4~5 Å の細孔が得られたと思われる。なお、320°C 蒸着での製膜の再現性は高く、有機官能基の分解温度付近で蒸着することで、安定して分子ふるい膜が得られることがわかった。

次に、MOR 膜の検討を行った。MOR 膜の性能別に 2 種の膜の CVD 処理を行った。

まず、分離係数が 4.4 と非常に低い(A)膜を 100 min、CVD 処理したところ、分離係数が 31 に向上した。そして、分離係数が 31 と中程度の(B)膜を 100 min、CVD 処理した。図 2.1.1-56 に処理前後の 75 °C での PV 試験結果を示す。(A)膜とは異なり、CVD 直後には、分離係数が 31 から 25 に減少した。そこで、この膜を 500 °C、窒素雰囲気中で焼成処理したところ、焼成処理により分離係数が 100 に向上した。以上、製膜直後の水の選択性が 31 である膜を、100 min、PrTMOS にて CVD 処理し、さらに焼成処理することで、中間目標

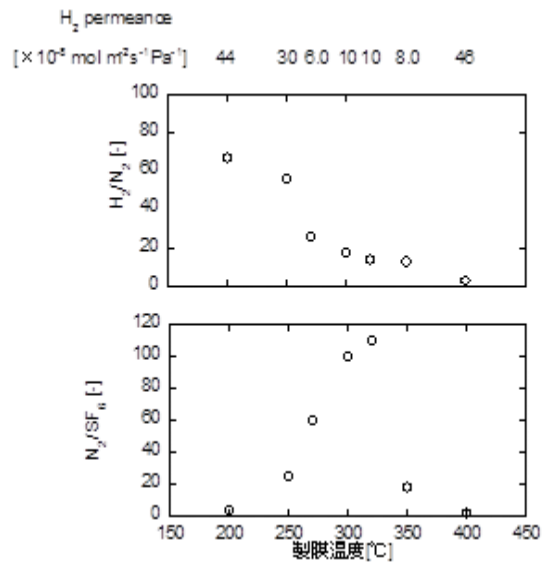


図 2.1.1-55 PrTMOS 蒸着の蒸着温度依存性

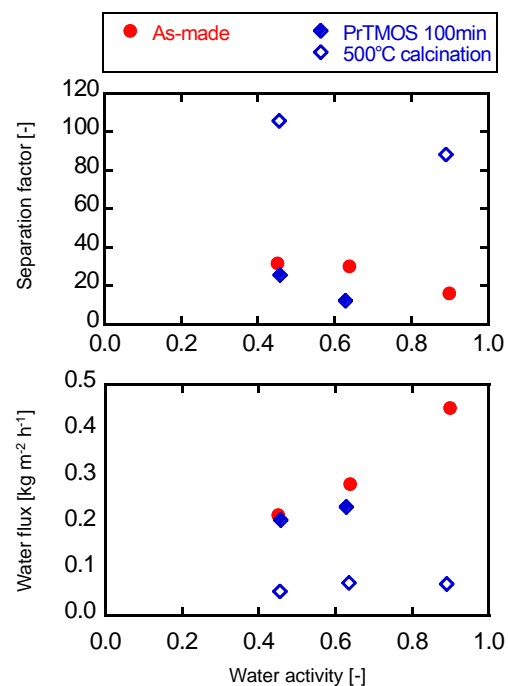


図 2.1.1-56 中性能 ($\alpha=31$) 膜の CVD 前後の 75°C の PV 試験結果

をクリアする、分離係数 100 まで向上させた。

3) CVD 前後の透過比較による透過機構検討

CVD 前後のアルコール水溶液の透過試験を行った。まず、MFI ゼオライト膜について検討を行った。MFI ゼオライト膜は、長さ 100 mm、直径 12 mm の α アルミナ基材上に水熱合成した。対向拡散 CVD 法は、膜の内側に酸素を 0.2 L min^{-1} にて、膜の外側にシリカ源を $45 \text{ }^\circ\text{C}$ の窒素バブリングにより 0.05 L min^{-1} にて供給した。シリカ源は Dimethyldimethoxysilane (DMDMOS) を用いた。N₂、SF₆ の単成分ガス透過試験とエタノール水溶液 PV にて

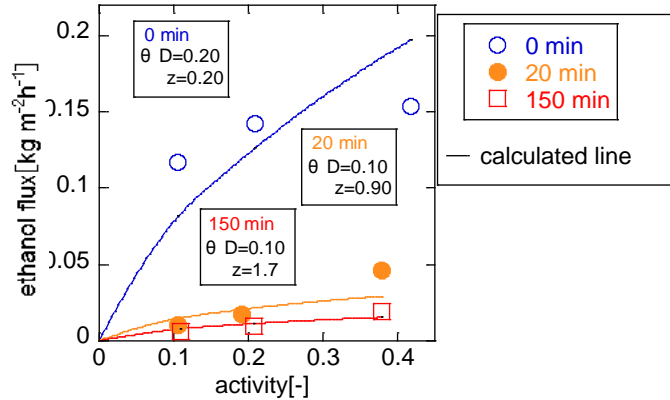


図 2.1.1-57 エタノール流束と供給液エタノール活量の関係

評価を行った。MFI ゼオライト膜の CVD 処理前の N₂/SF₆ の透過率比が 13.4 であったが、20 min 処理により 28.3 と増加した。図 2.1.1-57 に、この膜のエタノール水溶液 PV 試験におけるエタノール流束と供給液エタノール活量の関係を示す。供給液エタノール活量は、供給液の蒸気圧を算出し、理想気体と仮定して評価を行った。粒界の透過を示す θD_{inter} の値が 0.20 から 0.10 と減少したことがわかる。単成分ガス透過試験、PV 試験、いずれからでも、粒界が処理されたことがわかる。しかし、膜厚を表すパラメータである z も大きくなっており、膜表面にもシリカが堆積した可能性がある。シリカ源の分解速度が速いためと思われる。次に、同じ膜を引き続き 130 min、CVD 処理を行った。累計での処理時間は 150 min となる。 θD_{inter} の値は一定のまま、 z が 1.7 に増加した。CVD 処理時間を長くしても、粒界は閉塞されず、抵抗層となる部分の蒸着が大きくなったといえる。

4) 最適膜構造の提案

透過モデル式に従い、MOR 中の水の拡散係数の感度解析を行った。このモデルの特徴は、MOR 結晶中の水の移動は Langmuir 型で示し、MOR 結晶外の粒界の水の移動は膜の両側の活量差で表されることである。 $z = 2.0 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $\theta D_{\text{inter}} = 6.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と固定し、 D_{intra} を $0 \sim 10 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に変化させた。感度解析結果を図 2.1.1-58 に示す。この条件は θD_{inter} が非常に大きく、粒界が多く、比較的緻密でない。粒界が多い膜では、MOR 結晶中の水の拡散係数 (D_{intra}) の精度は、 D_{intra} は $0 \sim 5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の間であれば、解析上大きな問題はない。一方、 $z = 1.0 \text{ } \mu\text{m}$ 、

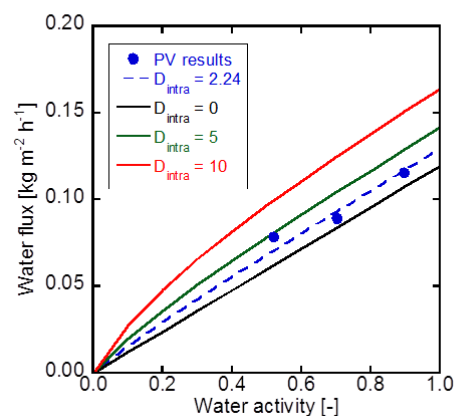


図 2.1.1-58 MOR 膜の透過パラメータの感度解析結果

$z = 2.0 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{inter}} = 6.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

$\theta D_{inter} = 1.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と固定し、 D_{intra} を $2 \sim 5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に変化させた場合を検討した。粒界の影響が上記と比較して、65 分の 1 と非常に緻密な膜を想定した。 D_{intra} は $2 \sim 3 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と範囲を区切っても、実験値を説明できない。緻密な MOR 膜の解析には、高い精度で MOR 中の水の拡散係数を測定する必要がある。

山口大学

各種規則性ナノ多孔体製膜条件の検討を行い、分離性能の優れた膜について最適製膜条件を明らかにし、膜モジュール化のための検討を支援した。特に、原料ゲルの Si/Al 比をかえて MFI 膜を合成し、その製膜条件を検討し、膜構造を TEM、EPMA、FE-SEM で解析した。耐酸性の MFI 型ゼオライトは、一般には骨格の Si/Al 比が大 $\sim\infty$ の疎水性ゼオライトで、水/有機液体分離系で高い有機物選択性を示すことが報告されているが、Si/Al 比を小さくすれば親水性が高まることから、耐酸性の水選択透過性が期待できる。ここでは、高価なテンプレートであるアンモニウム塩に代わりフッ化物イオン含有の原料ゲルを用いて MFI 膜を合成した。

製膜実験は、ケイ素源（テトラエトキシシラン、湿式シリカ、コロイダルシリカ等）、アルミ源（硫酸アルミ、塩化アルミ、硝酸アルミ等）、水酸化ナトリウム、フッ化アンモニウム、フッ化リチウム又はフッ化ナトリウム、臭化又は水酸化テトラプロピルアンモニウムと水を原料として、オートクレーブ中 170 - 185 °C で種結晶を塗布した多孔質支持体上に製膜した。

今回作成した Al リッチゼオライト膜の各種有機液体水溶液に対する分離性能をこれまでに報告されている MFI 膜と比較し下表に示した。今回製膜した Al リッチ ZSM-5 膜は、これまで MFI 膜の問題点であった低い透過流束に対して、水の透過度が $3 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ (105 °C) と高く優れた膜性能を示し注目される。一方、水-酢酸系については図に示すように水組成依存性が大きいことが分かった。現在、蒸気系についての実験を実施して詳細を検討中である。

表 2.1.1-4

No.	Feed (wt. %)	Temp (°C)	Flux ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Separation factor	Ref.
ZSM-5	10H ₂ O/90EtOH	75	0.96	960	This study
	10H ₂ O/90IPA	75	1.88	5300	This study
	10H ₂ O/90IPA	105	2.43	2700	This study
	10MeOH/90MTBE	50	0.14	1400	This study
	10MeOH/90MMA	50	0.15	1200	This study
	10H ₂ O/90EtOH	75	1.48	540	Li
	5H ₂ O/95IPA	80	0.14	510	Noack
B-Al-ZSM-5	5H ₂ O/95EtOH	70	0.45	211	Wei
Silicalite-1	50MeOH/50MTBE	50	0.12	3	Sano

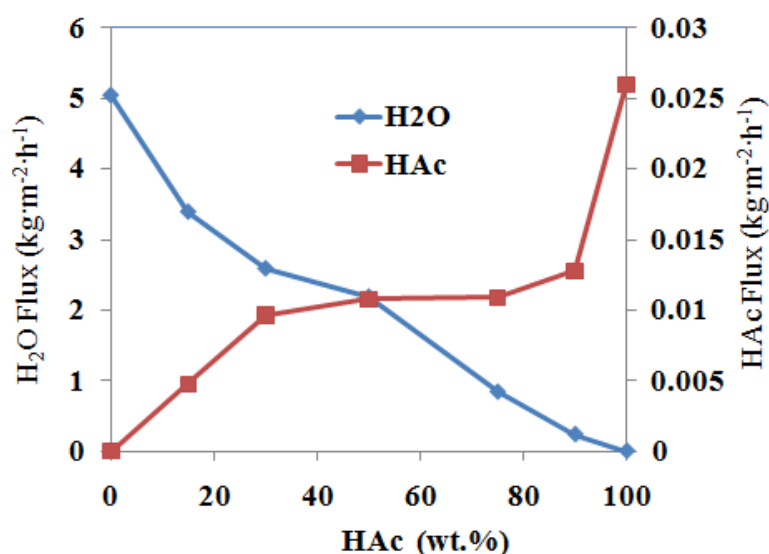


図 2.1.1-59 酢酸-水系の浸透気化分離性能の供給液組成依存性 (75 °C)

(中間目標の達成度)

早稲田大学

IPA 脱水用としては短尺 (3 cm) の管状アルミナ支持体上に Y 型ゼオライト膜を形成することに成功し、目標値 150 °C 以下で水透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 100 以上に対して、水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 760 (100 °C、IPA/水=80/20) と中間目標を順調に達成した。

酢酸脱水用としては、短尺 (3 cm) の管状アルミナ支持体上に MOR 型ゼオライト膜の開発に成功し、目標値 250 °C 以下で水透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 100 以上に対して、水透過度 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 $> 400,000$ (150 °C、酢酸/水=10 kPa/10 kPa) と、酢酸の透過をほぼ完全に阻止することに成功した。

日立造船株式会社

一体型膜エレメントを用いた長尺膜の工業的な製造方法確立に向けて、高含水領域 (IPA/水-分離系) と酸性領域 (酢酸/水-分離系) のそれぞれに適したゼオライト種を選定した。IPA/水-分離系では FAU (Y 型) 膜および MFI (ZSM-5) 膜を、酢酸/水-分離系では MOR 膜を長尺化することを可能とした。また、工業的に重要な要素となる膜性能分布のばらつき抑制を行うために、揺動式反応が効果的であることを明らかにして、FAU (Y 型)、MFI (ZSM-5) 及び MOR を一体型膜エレメントへ成膜する際に適用した。この工業的に有効な製造方法によって成膜した長尺膜 (1 m レベル) の性能は、IPA/水-分離系と酢酸/水-分離系ともに中間目標 (透過度: $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数: 100) を大きく達成した。

三菱化学株式会社

a. IPA 脱水用は、MOR 型ゼオライトで、工業的に利用可能な 80 cm 長の膜を製造し、その脱水性能は、水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 458 (供給液 IPA/水=75/25)

(重量比)、130 °C、VP モード) と、中間目標を上回っており、達成している。

また、IPA 脱水用として、CHA 型ゼオライトの工業的に利用可能な 80 cm 長の膜を製造する条件を見出し、その脱水性能は、水透過度 $4 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数 1000 (供給液 IPA/水=70/30 (重量比)、130 °C、VP モード) と、中間目標を達成している。

b. 酢酸脱水用は、MOR 型ゼオライトで、工業的に利用可能な 80 cm 長の膜を製造し、その脱水性能は、水透過度 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数 125 (供給液 酢酸/水=50/50 (重量比)、75 °C、PV モード) と、中間目標を上回っており、達成している。

c. 多チャンネル型膜部材の開発に対しては、内側製膜の為の種晶付着方法の検討を準備中。平成 24 年度には、開口管状長尺膜の検討で見出された製膜条件での試作検討に着手可能。

宇都宮大学

水蒸気分離性能については、ZSM-5 膜が水透過度については目標値の 70 %程度、分離係数は目標を超えた。Y 型膜は水透過度は目標を超えたが、分離係数は目標値の 40 %程度の大きさであった

大阪大学

以下の点において目標をクリアした。①平板状および管状アルミナ基板上に MCM-22 および SAPO-34 膜の合成手法を製膜する手法を確立した。②合成時間の異なる膜の構造観察を行い、種結晶の効果、種結晶の結晶成長への影響を明らかにした。③MCM-22 が高い耐酸性を示すことを確認した。④水/IPA の分離係数 1000 以上、透過度 $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と優れた分離性能を有する SAPO-34 膜を合成することができた (短尺 3cm)。

一方、MCM-22 膜は、水/酢酸系分離係数が 80 以上であったが、今後、選択性の向上を目指しさらに合成条件の探索を行う必要がある。また、SAPO-34 および MCM-22 両方の膜において透過度の改善が必要であり、1 桁の向上を目指し、製膜条件探索が必要である。

芝浦工業大学

「高温 CVD に用いる反応種の選定」では、まず、粉末を用い最適なシリカ源を見出すことが目標であった。TMOS、DTMOS などと比較することで PrTMOS がシリカ源として有効であることを見いだした。特に、PrTMOS 蒸着物が 500 °C 焼成処理により親水化することがわかった。この蒸着物の安定性を、550 °C CVD 処理、200 °C のオゾン処理、75 °C のパーパーレーションによって確認した。以上より、中間目標を達成したといえる。この PrTMOS をシリカ源として「蒸着条件の最適化」を行った。脱水膜として MOR 膜を選択し、処理前のイソプロピルアルコール水溶液の 75 °C のパーパーレーションにて水選択性が 31 の膜を用いた。CVD 処理と 500 °C 熱分解を行うことで、水選択性が 100 となった。修復技術なので、選択性に関して、中間目標である 100 を超えたことより目標を達成したといえる。「CVD 前後の透過比較による透過機構検討」では、MFI ゼオライト膜

を用い、単成分ガス透過試験と強吸着物であるエタノールの透過について議論を行った。粒界の影響をガス透過試験とパーバレーションの両者から評価できることを明らかにした。中間目標に到達している。「最適膜構造の提案」に関しては、平成 22 年度からの検討であったが、重要なパラメータの一つである水の拡散係数の感度解析を行った。JFCC などとの共同作業により、実際の膜の分析する必要があり、中間目標には、まだ到達していない。

山口大学

イソプロピルアルコール脱水用：水透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数 2700 となり中間目標を達成している。

酢酸脱水用：酢酸高濃度域での水透過度の向上が課題である。

(成果の意義)

早稲田大学

IPA 脱水用としては、Y 型ゼオライト膜が高含水条件下で脱水膜として有望であることを実験的に示し、実環境化試験に向けての基盤となった。また、膜の合理的研究手法の確立に向けて、アルミナ多孔質支持体のゼータ電位の測定に世界で初めて成功したほか、ゼオライト種結晶のゼータ電位や種結晶の凝集体構造、さらには膜の形成過程なども明らかにしたことは、極めて先駆的な成果である。種結晶スラリーの pH を調整することにより、特に低 pH で高い選択性を有する膜が合成できること明らかにしたことについては、新規性が高く膜の合成法の知的財産として特許申請を準備している。

酢酸脱水用としては、MOR 型ゼオライト膜がほぼ完全に酢酸の透過を阻止することができることを発見した。この成果をもって、加速予算を獲得するとともに、実施計画書を変更して酢酸脱水膜についても工業製品規模の膜製造法の確立を最終目標に加えた。膜による酢酸脱水技術の実用化見込みの前倒しにつながる大きな成果が得られた。

日立造船株式会社

高含水領域及び酸性領域において安定的に利用できるゼオライト種を選定し、これらのゼオライト種を工業的に適用可能な長尺膜(1 m サイズ)として創製できた。また、この一体型の長尺膜を用い、VP 方式により中間目標 (IPA/水系の分離においては最終目標まで) を達成できたことは、膜分離技術を石油化学産業分野に対して導入する経済メリットを具現的なものとし、これらの分離膜を実用化に向けて更に大きく踏み出すことの意義を高めた。

三菱化学株式会社

a. IPA 脱水用分離膜の開発は、工業用 IPA の製造工程における脱水濃縮工程のエネルギー効率を著しく改善することが期待される。また、本プロジェクトで開発される IPA 脱水用の分離膜部材は、A 型ゼオライト以外で工業化される世界初のゼオライト膜であり、50%の含水率でも使用可能である。

また、IPA の製造プロセス以外にも適用が期待される。例えば、IPA よりさらに共沸点

に於ける含水濃度が高いブタノールの脱水などへの適用が可能である。

b. 酢酸脱水用分離膜の開発は、多くの化学品の製造プロセスで利用される酢酸の脱水回収リサイクルプロセスにおいて、著しい省エネルギープロセスを実現可能とする。

また、酢酸は、本プロジェクトで、ケーススタディーしているテレフタル酸の製造プロセス、1,4-ブタンジオールの製造プロセス以外にも多くのプロセスで利用されており、その脱水プロセスの省エネルギー化は、プロセスの競争力を高めることが期待される。

さらに酢酸以外にも、有機酸の製造工程では、酸化反応や脱水反応において、水の副生が見られ、脱水を必要としている。それらの化学品の製造プロセス技術の向上にも耐酸性脱水膜が寄与し得る。

c. 多チャンネル型膜部材の開発は、分離膜の大きなコスト削減の可能性と、膜モジュールの小型化の可能性を生む。

本プロジェクトの最終目標である $0.3 \text{ m}^2/\text{本}$ の分離膜を、現行の管状支持体(外径 12 mm、長さ 800 mm、膜面積 $0.03 \text{ m}^2/\text{本}$) の膜と同じ価格で製造可能となれば、10 分の 1 への単位膜面積当りの膜価格(膜単価)の削減が可能である。現在市販されている A 型ゼオライト膜の価格はメーカー毎の膜の脱水透過性能も反映し、 $20\sim 40 \text{ 万円}/\text{m}^2$ 程度の単価と思われるが、本プロジェクトにて開発する分離膜の目標単価も、およそ $20 \text{ 万円}/\text{m}^2$ である。但し、マルチチャンネル化により、これが 10 分の 1 になれば、大きく需要が伸びることが期待される。

膜モジュールの小型化に関しては、多チャンネル型基材のモジュール構造は今後の検討課題であり、現時点ではっきり評価することはできないが、外径 3 cm、長さ 100 cm の膜は、容積 706 cm^3 であり、現行の管状支持体(外径 12 mm、長さ 800 mm、膜面積 $0.03 \text{ m}^2/\text{本}$) 10 本を束ねた膜モジュールと比較してコンパクトになる事は明確であり、脱水装置としての設計および設置スペース等においても、自由度が増し、膜の利用を促進することが期待される。

宇都宮大学

膜技術においてシール技術は重要であり、本研究で提案するシール法は簡便でシール性も良好である。金属上への膜化が問題であるが、均質な膜形成が見込める“逆さ吊り法”は、有望であることを示すことができた点は大きな成果と考える。

大阪大学

膜構造の経時変化を観察することによって、種結晶法におけるゼオライト膜の形成メカニズムを明らかにした。今回の製膜の対象である SAPO-34 膜、MCM-22 膜に限らず、ゼオライト結晶の核生成、成長に関して汎用性の高いメカニズムを提案し、種結晶の役割、膜構造への影響を明らかにした意義は大きい。

芝浦工業大学

膜修復技術は、後処理により膜性能を向上させる方法である。今回の検討により、実際

に、MOR 膜の選択性を向上させることができ、選択性も中間目標である 100 を超えた。この CVD 技術は気相の反応であり、大面積をもつ膜の処理に適している方法であると考
えられている。そのため、製膜後の膜をこの方法で処理することにより、全数チェックを
しなくとも、品質管理できる可能性がある。

さらに、結晶間隙を後処理することにより、ゼオライト膜中の透過現象を結晶中の透過
と結晶間隙である粒界中の透過に分類し検討することも可能となった。透過メカニズム検
討という、基礎的な面を明確にすることで、膜性能の向上への糸口となることを期待して
いる。さらに、本年度検討予定の膜の観察と組み合わせることで、結晶間隙を考慮した最
適なゼオライト膜構造を提案できる。

山口大学

耐酸性の MFI 型ゼオライトは、一般には骨格の Si/Al 比が大 \sim ∞ の疎水性ゼオライトで、
水/有機液体分離系で高い有機物選択性を示すことが報告されているが、Si/Al 比を小さく
すれば親水性が高まり、耐酸性の水選択透過膜を作成できることが明らかになった。特に、
高価なテンプレートであるアンモニウム塩に代わりフッ化物イオン含有の原料ゲルを用い
た Al リッチ ZSM-5 膜を合成できた。

(知的財産権の取得)

早稲田大学

膜合成技術についての特許申請準備中 1 件

本研究の成果については、プロジェクト参加者の共通基盤として利用予定。

日立造船株式会社

特許：3 件。

- ・ 出願名称「ゼオライト分離膜、およびその製造法」(H22 年 9 月 1 日)
- ・ 出願名称「ゼオライト分離膜の製造方法」(H21 年 12 月 2 日)
- ・ 出願名称「分離膜による水の方法」(H21 年 10 月 19 日)

三菱化学株式会社

なし

宇都宮大学

なし

大阪大学

なし

芝浦工業大学

なし

山口大学

なし

(成果の普及)

早稲田大学

国内 6 件、国外 7 件の招待講演を受けており、本研究プロジェクトは国内外に大きな反響を得ている。また、論文 1 報を報告した。上記のように間もなく特許を申請する予定であり、特許申請後これらの成果を報文にする予定である。また、学会発表についても、招待講演とは別に予定も含め、国際学会 8 件、国内学会 3 件と活発に報告している。

日立造船株式会社

高含水領域及び酸性領域において適用可能な膜分離装置を提供することを可能とする。本開発による膜分離装置を、産業分野の既存蒸留設備から変換又は付加することによって大幅な消費エネルギーの削減を図ることが可能となる。近視的には、高含水領域で既設蒸留設備を稼働している IPA 製造プラントに組み込むことレトロフィットを計画している。将来的には、新設のプラントへの導入 (Grass-roots) を睨んだ実用化も視野にいれている。

三菱化学株式会社

AICChE2010 (2010 年 11 月) にて発表。 ICOM2011 (2011 年 07 月) にて発表予定。

宇都宮大学

展示

第 4 回宇都宮大学企業交流会にてポスター発表 (平成 22 年 9 月 6 日)

口頭発表

化学工学会宇都宮大会 「アルコール類脱水用ゼオライト膜の合成と評価」 (平成 22 年 8 月 19 日)

大学コンソーシアムとちぎ主催第 7 回学生&企業研究発表会 「膜化ゼオライトによる半導体洗浄用アルコールの脱水と高選択反応」 (平成 22 年 12 月 4 日)

大阪大学

学会発表を、H22 年度に 3 件 (化学工学会およびゼオライト学会) 行った。また、MCM-22 膜については、論文発表 (Journal of Membrane Science) を行った。SAPO-34 膜の研究成果も、論文発表の準備を進めている。

芝浦工業大学

今回の成果は、平成 22 年度分のみで、論文発表件数 (査読済み) 3 件、国内学会発表 15 国際会議発表 3 件と、成果の普及に励んでいる。

山口大学

主に学会発表をおこなっている。

(最終目標の達成可能性)

早稲田大学

研究は極めて順調に進展してきており、本研究で得られた膜合成過程に関する詳細な知見と利用して、各種の合成条件のブラッシュアップに努めることにより、最終目標は十分に達成可能である。また、合成原理を確立すべく、研究をさらに進める予定である。

日立造船株式会社

一体型膜エレメントを用いた長尺膜の膜分離性能において、IPA/水-分離系では FAU(Y 型)膜は透過度、分離係数ともに最終目標を現在クリアした。MFI(ZSM-5)膜においては、透過度は最終目標を大幅(約 4 倍)に達成した性能を示し、分離係数は最終目標の約 60%の達成度である。

一方、酢酸/水-分離系における MOR 膜について、分離係数は最終目標を大幅(約 6 倍)に達成し性能を示し、透過度は最終目標値の約 80%の達成度である。

今後、最終目標を実現するために、IPA/水-分離系に MFI(ZSM-5)膜、酢酸/水-分離系に MOR 膜を適用するにあたり、それぞれ透係数度または分離係数が最終目標に対して大幅な余裕を有することから、膜分離機構における透過度と分離係数のトレードオフの関係をも視野に入れ、膜構造の最適化をさらに進めることによって最終目標を確実に達成する見込みである。

三菱化学株式会社

a. IPA 脱水用は、MOR 型ゼオライトで、工業的に利用可能な 80 cm 長の膜で、脱水性能および分離係数共に、最終目標を上回っている。さらに、今後、1 m 長の支持体入手し、膜製造条件を検討する。80 cm 長と 100 cm 長では、同一の反応槽が使用可能であり、同様に製造可能と考えている。1 m 長でも、最終目標の膜の透過性能を達成できる見込みである。

今後、CHA 型ゼオライト膜についても同様に 100 cm 長支持体への製膜を実施する予定。

b. 酢酸脱水用は、MOR 型ゼオライトで、工業的に利用可能な 80 cm 長の膜で、脱水性能および分離係数共に、最終目標を上回っている。さらに、今後、1 m 長の支持体入手し、膜製造条件を検討する。80 cm 長と 100 cm 長では、同一の反応槽が使用可能であり、同様に製造可能と考えている。1 m 長でも、最終目標の膜の透過性能を達成できる見込みである。

c. 多チャンネル型膜部材は、開口管状機材で検討した製膜条件を参考に、特に種晶付着の最適化により 10 cm 長支持体の内部表面上への分離膜製膜を実施できる見込み。

宇都宮大学

Si/Al 比を中心に膜合成条件を微調整することにより、目標性能を達成できる膜を作製できると考えている。

大阪大学

形成メカニズムの解明に関しては、現在 FE-SEM 観察を用いたナノサイズ種結晶の観察を行っており、H23 年度中に完了する。また、本研究「新規ゼオライト膜の探索」では、透過度、分離係数に数値目標はないが、現在、合成条件（例えば、溶液濃度、種結晶濃度）を変化させ、透過流束・分離係数の向上に向けて検討を行っている。条件を最適化することによって達成されるものと考えている。

芝浦工業大学

最終目標での、イソプロピルアルコール水溶液の透過選択性は 200 以上である。今回報告した膜は、処理前の選択性が 31 であった。中間評価を達成したと言う点では、十分である。しかし、蒸着時間など、まだ CVD 処理条件の検討項目が残っており、今後、蒸着条件をさらに検討することで、最終目標に到達することは、十分可能であると考えている。

山口大学

可能性大である。

中間目標（平成 23 年度末）	研究開発成果	達成度
<p>イソプロピルアルコール脱水用： 現行の師範無機膜の水の透過度が $1 \sim 8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8 \times 10^{-8} \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。</p> <p>酢酸脱水用： 密過度：$8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、水と酢酸の分離係数が 50 以上であり、耐酸性を有する規則性ナノ多孔体化合物を見出し、製膜できる技術の目処を付ける。</p>	<p>早稲田大学 IPA脱水用：水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 760 (100℃、IPA/水=80/20) 酢酸脱水用：水透過度 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$、分離係数 $> 400,000$ (150℃、酢酸/水=10 kPa/10 kPa)</p> <p>(日立造船株)</p> <p>分離系に対応したゼオライト種を選定し、長尺 (1m)・一体型管状分離膜の成膜試験を実施、中間目標を達成。</p> <p>原料条件 (重量比) と分離条件 IPA・酢酸/水 = 80/20 VP mode @ 130℃</p> <p>(1) IPA/水分離系 ・FAU(Y 型) 長尺:1m レベル 透過度: $5.4 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 分離係数: 2000 ・MFI(ZSM-5) 長尺:1m レベル 透過度: $9.0 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$</p>	<p>早稲田大学 IPA 脱水：○ 酢酸脱水：◎</p> <p>(日立造船株)</p> <p>(1)◎</p>

	<p>分離係数:114 (2)酢酸/水分離系 ・MOR 短膜: 長尺:1m レベル 透過度:1.6 x 10⁻⁷ mol/(m²・s・Pa) 分離係数:1350</p> <p><u>三菱化学株式会社</u></p> <p>IPA 脱水用:MOR 型ゼオライト膜にて、水透過度 2×10⁻⁷ mol/(m²・s・Pa)、分離係数 500 の工業的に利用可能な 80cm 長の膜を合成した。</p> <p>酢酸脱水用: 水透過度 2.5×10⁻⁷mol/(m²・s・Pa)、分離係数 118 の工業的に利用可能な 80cm 長の膜を合成した。膜性能評価用のモジュールを設計した。</p> <p><u>宇都宮大学</u> テーパー・シール法による新たなシール技術の開発を行うために金属製支持体を採用して、“逆さ吊り法”によって均質な膜形成が見込めることを明らかにした。</p> <p><u>大阪大学</u> 新規な親水性ゼオライト分離膜の探索 ＜層状ゼオライト MCM-22 を積層させた高表面積な超薄膜の作製＞ MCM-22 結晶および MCM-22 を層剥離した MCM-22(D)結晶を種結晶とした MCM-22 膜の調製法を開発した。</p> <p>＜シリコリン酸アルミ系ゼオライト膜の合成法の確立＞ SAPO-34 を平板状アルミナ基板 (H21 年度) および管状 (短尺 3cm) 支持体 (H22 年度より) 上に製膜する手法を確立した。膜の断面および表面の詳細な観察を行うことにより、種結晶の役割、膜の成長メ</p>	<p>(2)○</p> <p><u>三菱化学株式会社</u> ○</p> <p>△達成見込み(平成 24 年 02 月)</p> <p><u>宇都宮大学</u> 一部目標達成△</p> <p><u>大阪大学</u> ○</p> <p>○</p>
--	--	--

	<p>カニズムを明らかにした。</p> <p><ゼオライト MCM-22 膜の耐酸性の評価> > 180℃の水/酢酸混合溶液に MCM-22 を浸漬する加速実験を行い、MCM-22 が優れた耐酸性を有することを確認した。</p> <p><製膜パラメータの最適化：MCM-22> (膜焼成温度依存性) 焼成温度を最適化することにより、水/酢酸の蒸気透過分離において分離係数 75 以上の膜を作成した。 しかし、透過度については、$10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とあまり大きくなく、今後、薄膜化や細孔径制御等、製膜手法の改善が必要である。</p> <p>②SAPO-34 (種結晶塗布効果) 膜厚と緻密性の両方を、種結晶塗布量を変えることで制御できた。 (種結晶サイズの影響) 管状支持体の場合では、80 nm の種結晶を用いた場合のみ高選択性分離膜が得られた。 (支持体細孔径の影響) 平均細孔径が 0.15 μm の支持体上に作成した膜において分離係数 1800 以上高い水の選択的透過が確認できた。 以上、水/IPA の分離係数 1000 以上、透過度 $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と優れた分離性能を有する SAPO-34 膜を合成することができた (短尺 3 cm) が、さらに透過度の向上を目指し、製膜条件探索が必要である。</p> <p>芝浦工業大学 「高温 CVD に用いる反応種の選定」： PrTMOS がシリカ源として有効であるこ</p>	<p>○</p> <p>△</p> <p>△</p> <p>芝浦工業大学 ○：この項目は、</p>
--	---	---

	<p>とを見いだした。</p> <p>「蒸着条件の最適化」： CVD 処理と 500℃熱分解を行うことで、水選択性が 100 となった。</p> <p>「CVD 前後の透過比較による透過機構検討」：粒界の影響をガス透過試験とパーペーパーレーションの両者から評価できることを明らかにした。</p> <p>「最適膜構造の提案」重要なパラメータの一つである水の拡散係数の感度解析を行った。</p> <p><u>山口大学</u> フッ化物イオン含有の原料ゲルを用いて AlリッチZSM-5膜を合成できイソプロピルアルコール脱水において水透過度$8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$、分離係数2700と中間目標を達成できた。</p>	<p>目標に達したため検討を終えた。</p> <p>○：膜性能としては十分であるが、今後、蒸着時間などを検討し、さらなる向上を目指す。</p> <p>○：中間目標は達成したが、下記、最適膜構造の提案に貢献できるよう検討を続ける。</p> <p>△：本年度、JFCCなどと協力して検討を行う。達成見込（平成24年2月）</p> <p><u>山口大学</u> △ イソプロ系については達成し、酢酸系についても分離性は高く、目標値をほぼ達成</p>
--	---	---

◎優れた結果が得られた ○順調に進捗しており、23 年度中に中間目標達成見込み
△23 年度開始であるが、23 年度中に中間目標は達成見込み

2.1.2. 分離膜評価技術の開発

(研究開発の具体的内容)

- a. 分離特性を支配する構造要因を明らかにする手法を開発する。
- b. 複雑な膜形状を有する分離膜の構造解析を支援するため、評価用モデル膜を用いて、分離膜の構造と分離特性の関係を明らかにする。
- c. 分離膜の分離・吸着特性評価法を開発し、膜製造プロセスの開発を支援する。

出典：基本計画 P14

中間目標（平成 23 年度末）

- ・膜組織と分離特性の関係及び膜組織と合成条件の関係を明らかにする。
- ・開発材の支援を可能とする評価法を確立する。
- ・分離特性を支配する構造欠陥を評価するための評価法を確立する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・評価技術を高度化し、より微細な構造解析を可能とする技術を確立する。
- ・実環境評価によって試作材に関する技術課題を抽出し、それらを解決するための指針を示す。

(開発成果の要約)

早稲田大学

ゼオライト膜の開発を推進するためには、透過分離機構の解明は極めて重要である。多結晶が集積して形成されているゼオライト薄膜の膜構造を明らかにするとともに、分子の透過経路を明らかに、さらに膜内への吸着現象と拡散現象を定量的に明らかにすることによって、改良箇所を明らかにするとともに、膜合成手法のブラッシュアップに向けた方法論を具体化することができる。さらに膜構造の評価技術は、工業的膜製造技術において必要となる品質保証（QC）技術に向けて重要な要素技術となると考えられるため、本研究プロジェクトにおいて主たる要素技術として開発を進めることとした。

ここでは、まず **Tapered Element Oscillation Micrograph (TEOM)** を用いて吸着性と拡散性の評価を試みた結果を述べる。この方法では、特殊な低熱膨張係数を持つガラスセルにサンプルを固定層として充填し、ここに吸着拡散現象の検討対象とするガスを導入する。このとき、サンプルへの吸脱着にともなうサンプルの重量変化を、ガラスセルの固有振動数の変化として検出し、定量することができる。このように **TEOM** は、熱重量分析法の 1 つであるが、固定層のサンプル充填層全体に吸着性のガスを流通せしめることができる点に大きな特徴がある。これによって、平衡吸着量のみならず、吸着平衡に至るまでの吸着速度について精度高く評価することができるので、吸着と同時に拡散現象についても研究することができる。図 2.1.2-1 には **TEOM** の装置図、および動作原理を示す。ただし、セルの大きさに制約があり、膜を直接充填測定するまでには至っていない。ここでは、**ZSM-5** 型ゼオライト粉末を用いて吸着と拡散現象について検討し、膜性能との比較を行った。

図 2.1.2-2 に示すように、**TEOM** より得られる重量変化曲線より吸着平衡定数および拡

散係数を求め、膜が発揮する透過選択性を推算した。すなわち図 2. 1. 2-2 に示した手法を用いて、2 種類の吸着成分ガスの試験結果から、それぞれの成分について平衡吸着量と拡散係数の比を求め、以下の式により膜の透過選択性を推算した。

$$(\text{透過選択性}) = (\text{吸着量比}) \times (\text{拡散係数比})$$

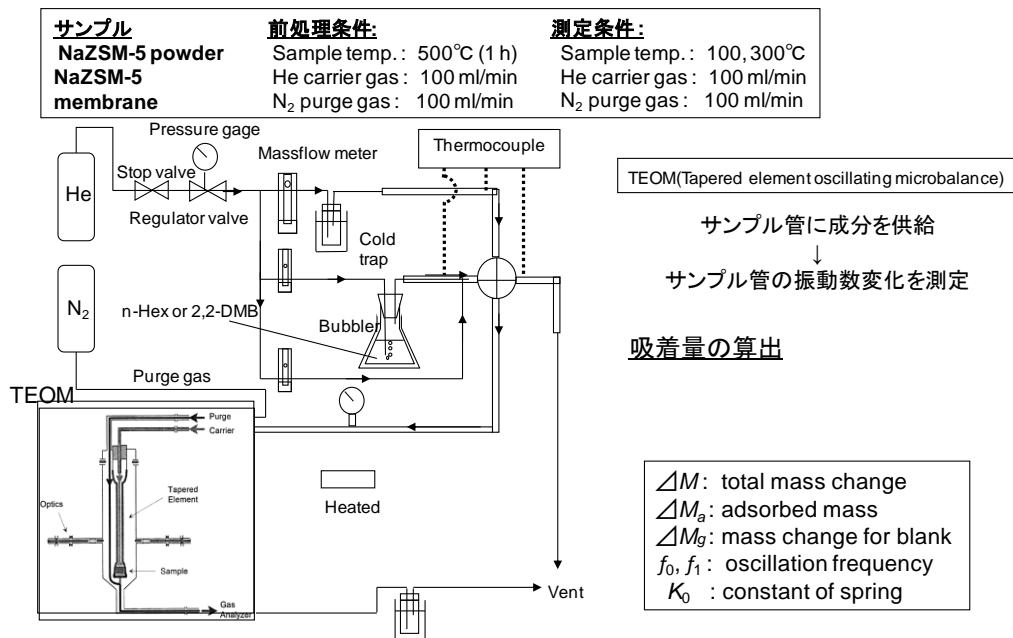


図 2. 1. 2-1 TEOM による膜内の吸着と拡散の検討の概要

膜の透過は ①表面への吸着 ②細孔内の拡散によって支配されており、透過選択性（分離係数）は吸着量比と拡散係数比の積で表される

$$(\text{透過選択性}) = (\text{吸着量比}) \times (\text{拡散係数比})$$

TEOM吸着試験の結果より算出

得られる吸着曲線から拡散係数Dを算出

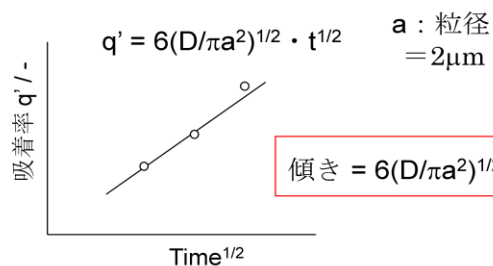
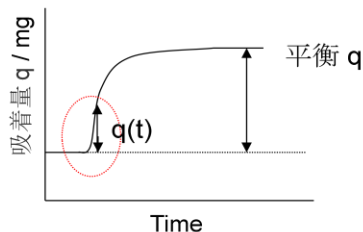


図 2. 1. 2-2 TEOM による膜内の吸着量と拡散係数の求め方

表 2.1.2-1 には 373 K、分圧 10 kPa の条件で、n-ヘキサン、ベンゼン、2,2-ジメチルブタンの 3 種類の平衡吸着量と拡散係数を求めた結果を示す。表 2.1.2-2 には、これらの結果から上の式によって求めた膜透過選択性の推算値と、ZSM-5 膜を用いて単成分透過試験を行った結果の比より求めた **ideal selectivity** を比較して示す。ZSM-5 結晶粉末では、n-ヘキサンとベンゼンは同程度の拡散性を有し、2,2-ジメチルブタンの拡散のみ著しく遅いという結果になった。これに対して、ZSM-5 膜の場合には、ベンゼン、2,2-ジメチルブタンが殆ど透過しなかった。すなわち、ZSM-5 膜は、ZSM-5 の粉末と比べて著しく大きい分子ふるい作用を示すことが明らかとなった。2 成分分離試験を行っても、やはり ZSM-5 膜では n-ヘキサンのみが優先的に透過し、ベンゼンより大きい 2,2-ジメチルブタンなどの分子の透過はみられなかった。以上の結果より、ゼオライト膜の場合には、ゼオライト粉末の物理化学的特性からは予測できない大きな選択性を発揮する可能性があることが明らかとなった。

表 2.1.2-1 TEOM によって求めた ZSM-5 結晶への吸着量と拡散係数

	吸着量/mol.U.C ⁻¹	拡散係数/m ² s ⁻¹
n-Hexane	3.99	2.96×10^{-14}
benzene	3.60	1.12×10^{-14}
2,2-DMB	2.89	9.96×10^{-17}

吸着試験(温度:100°C, 分圧:10 kPa)

表 2.1.2-2 TEOM を用いて推算した選択性と、ZSM-5 膜の単成分透化試験結果より求めた選択性の比較

	n-Hex/benzene	n-Hex/2,2-DMB
吸着量比×拡散係数比	2.93	410
Ideal selectivity(透過試験)	>400	>400

温度:100°C, 分圧:10 kPa

さらに、膜の構造、細孔分布について評価するため、NS-1 上に製膜した ZSM-5 型ゼオライト膜を用いて、定容量法による炭化水素蒸気および窒素の吸着測定を行った。測定には、自動ガス吸着量測定装置(日本ベル製、BELSORP-max)を用いた。ただし、膜を非破壊で分析するために、試料管の形状および試料管を装置に取り付ける部分の継ぎ手については特注のものを製作した。前処理として He 流通下において 453 K で 6 h 保持した。

炭化水素蒸気吸着においては吸着質には n-ヘキサン、ベンゼンを用いた。298 K にて測定を行い、吸着等温線を得た。支持体と膜への 2 種類の分子の吸着等温線を図 2.1.2-3 に示す。なお、グラフの縦軸は、測定された吸着体積を支持体重量で割り、支持体 1 g 当

たりの吸着体積として表している。n-Hex の場合、支持体に対して n-ヘキサンの吸着体積がやや増加した。benzene の場合支持体と膜の吸着には明確な違いはなかった。図 2. 1. 2-3 には、ZSM-5 粉末への吸着等温線を別途と求め、膜として形成された ZSM-5 の重量分に換算して、支持体と膜重量相当分の ZSM-5 粉末の吸着等温線の和を求めた結果を併せて示した。以上の結果より、n-ヘキサンの吸着量は粉末に比べて膜の方が著しく小さいこと、ベンゼンの場合には、粉末には吸着するものの膜には吸着しないことが分かった。この結果は、膜を構成するゼオライト結晶の結晶粒界において、マイクロ細孔同士がうまく接続してできずに狭隘な部分生まれ、膜を構成するゼオライト結晶の内部に n-ヘキサンが進入できる部分が少ないことを示していると考えた。この結晶粒界においてゼオライトのマイクロ細孔がうまく接続できるような合成手法を開発することができれば透過度を大きく改善できることが期待できる。ベンゼンの場合には、n-ヘキサンより分子径が大きく結晶粒界の狭隘な部分を通過できなかつたので、膜透過も起きなかつたと思われる。膜が粉末と異なる選択性を示した理由もここにある。このように、膜の吸着特性を非破壊で評価し、構造と透過選択性を評価した例はほかになく、新規な成果である。

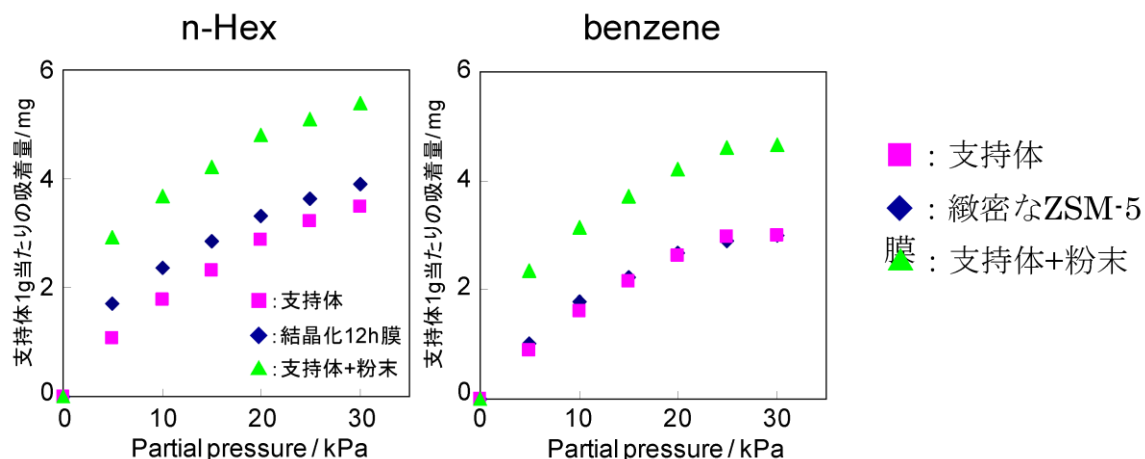


図 2. 1. 2-3 膜への蒸気吸着特性の評価

さらに、77 K における窒素吸着測定を用いて ZSM-5 膜の細孔径分布について検討を行った。図 2. 1. 2-4 に膜の窒素吸着等温線および GCMC によって吸着等温線をシミュレーションした結果を示す。グラフの縦軸は、測定された吸着体積を各サンプルにおける支持体重量で割り、支持体 1 g 当たりの吸着体積として表している。窒素吸着量について詳細に検討したところ、窒素のマイクロ細孔領域への吸着量は膜と粉末で一致したため、窒素吸着の場合には、膜を構成する ZSM-5 結晶粒子全体に吸着しているものと考えられる。GCMC 法は、細孔構造、吸着分子などのパラメータを決め、各細孔径における理論吸着等温線を積分した等温線を実験等温線とフィッティングすることで、細孔分布の評価を行う解析方法である。解析条件は、分布関数：log-normal、細孔形状：シリンダー、表面原子：Oxygen とした。GCMC 法による窒素吸着等温線のシミュレーション結果は実測値とよく一致した。そこで、さらにシミュレーション結果を用いて細孔分布解析を行った結果を図 2. 1. 2-5 に示す。ゼオライト由来のマイクロ細孔が確認され、そのピーク細孔径は 0.528 nm であった。この細孔の大きさは、n-Hex が拡散するには十分な大きさであるが、benzene の大きさと比

べるとやや小さい。

以上のように ZSM-5 膜を用いて支持体への各種の吸着試験を行い、その吸着特性について検討することに成功し、新規な非破壊でのキャラクタリゼーション手法の開発に目途をつけることができた。

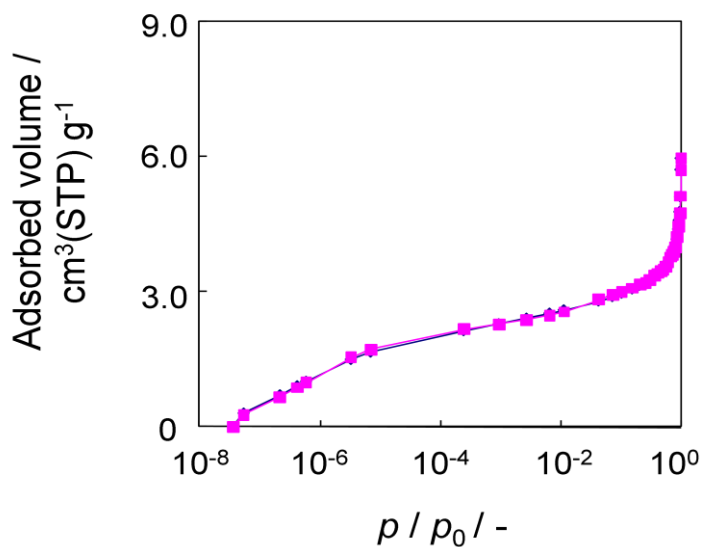


図 2.1.2-4 ZSM-5 型ゼオライト膜への窒素吸着等温線 (◆ : 測定値、■ : GCMC 法によるシミュレーション結果)

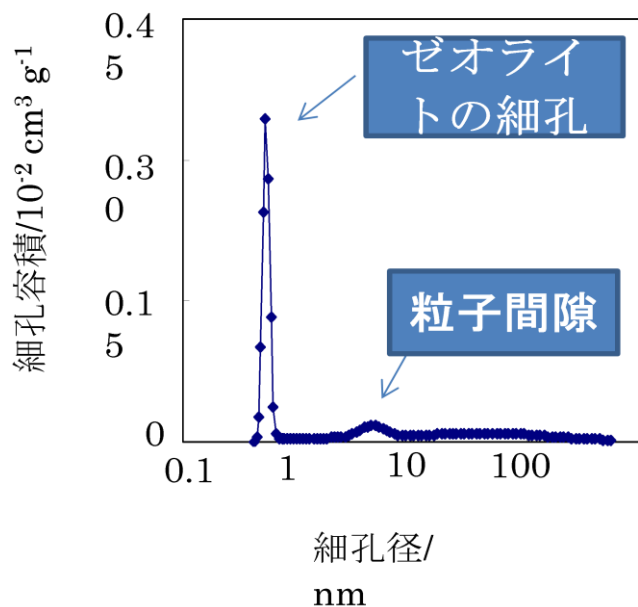


図 2.1.2-5 GCMC 法により求めた細孔径分布

(財)ファインセラミックスセンター

【目標】

ゼオライト分離膜の性能向上および開発の促進のために、微細構造解析と計算科学的手法を用いた開発支援を行う。具体的には、下記の3項目を研究開発目標とする。

- 1) 透過電子顕微鏡 (TEM) 法の高度化
 - a. TEM 法を用いて、サブナノオーダー分解能での微細構造解析を可能とする。
 - b. 試料形状によらず品質の高い TEM 観察用薄片試料の作製手法を開発する。
 - c. これによって、ゼオライト結晶粒界等に関わる知見を得る。
 - d. ナノメートルサイズの空間分解能でゼオライト膜の化学組成分析を可能にする。
 - e. ゼオライト膜内における結晶粒界の空間分布を観察する手法を開発する。
- 2) 計算科学的手法を用いた解析
 - a. TEM 観察結果を基に原子オーダーでの微細構造解析を可能とする。
 - b. ゼオライト結晶内および結晶界面や構造欠陥部でのガス分子の透過性をシミュレーションにより推定する。化学組成の分析結果を反映して計算科学の高度化を図る。
- 3) プロセス開発支援
 - a. 上記 TEM 観察法を用いてゼオライト分離膜およびモジュールの微細構造解析を行い、その結果を開発機関にフィードバックしてゼオライト分離膜の研究開発を支援する。

【研究開発成果】

1) 透過電子顕微鏡 (TEM) 法の高度化

ゼオライトの水分離特性は、様々な微細構造因子によって影響されると考えられている。例えば、ピンホールの有無、化学組成およびその均一性、結晶欠陥および結晶粒界などが代表的である。特に、ゼオライトは単結晶薄膜を合成することができないために、分離膜は微細な結晶粒子からなる多結晶体として合成される。そのために、結晶粒界が必然的に形成され、これが分離特性の大きく影響していると考えられている。また、分離を担うゼオライト細孔は直径が 0.5~0.7 nm 程度と小さく、粒界における細孔構造の解析には電子顕微鏡による観察と組成分析がもっと有効な解析手段となる。しかし、ゼオライトは、電子線照射による損傷が激しく、電子顕微鏡を用いた観察にはさらなる観察手法の高度化が開発課題となる。

1-1) サブナノオーダーの空間分解能 TEM 観察

本プロジェクトでは、電子線照射に敏感なゼオライトの TEM 観察を、効率的に実施するために、必要最小限の電子線照射量で画像を撮影する低電子線量観察法を用いている。しかし、種々の結晶状態のゼオライト膜の観察を円滑に実施するために、さらに電子線照射損傷を抑制した観察法として、照射電子の加速電圧の最適条件を模索した。

図 2.1.2-6 に MFI 型ゼオライトを加速電圧 100 kV、200 kV および 300 kV で観察した高分解能 TEM 像を示す。100~300 kV の範囲で加速電圧に依存せずに、ゼオライト細孔が直接観察できる高い空間分解能での観察が可能となった。観察された白い点は、直径約 0.5 nm の細孔を直接観察されている。ゼオライトの電子線照射損傷と加速電圧の関係は複雑であり、ゼオライトの種類や結晶性によっても最適な加速電圧は違ってくるのが考えら

れる。本検討結果によって、サブナノメートルの空間分解能を減ずることなく、観察時の照射電流密度と加速電圧を最適化させることができ、様々な供試材の微細構造観察が柔軟に対応可能となった。これにより、効率的な微細構造解析が可能となった。

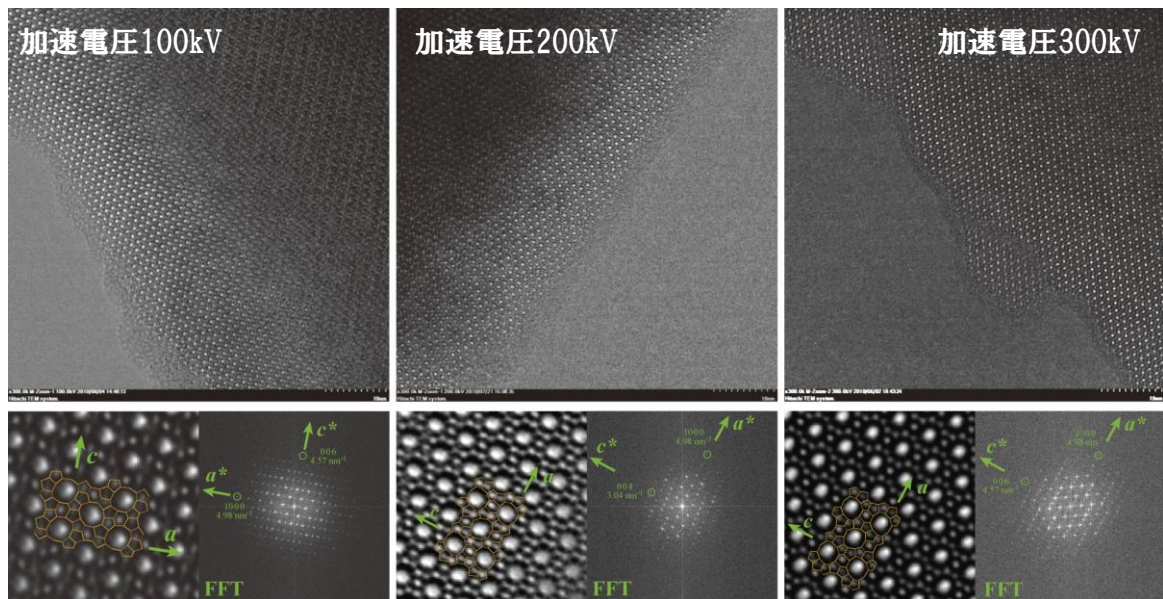


図 2.1.2-6 加速電圧 100、200、300kV で撮影した MFI の高分解能 TEM 像

1-2) 観察用試料作製法の開発 (達成率: 100%)

表 2.1.2-3 ゼオライト膜の TEM 試料作製手法の比較

試料作製法	粉碎法	FIB法	精密イオン研磨法
試料の品質	◎	△	○
観察視野の広さ	△	○	◎
視野の選択	×	◎	○
特長	試料の薄片化に伴うダメージがほとんど入らないことから、高分解能観察用の試料として適している。ただし、観察視野が、試料全体のどの位置に相当するかは全く判定できない。	ミクロンメートルの精度でゼオライト膜中の観察対象領域を選択することができる。また、試料作製時間が短く、観察視野の試料厚も均一であるが、ただし、試料作製にもってダメージが入るため、高分解能観察に適していない。	100～数100 μ m程度の精度で関す視野を選択することができる。観察視野が広く、薄片化に伴う試料ダメージも小さいことから、ゼオライト膜の高分解能観察用試料の作製方法として一番優れている。ただし、平板以外の物質については、TEM観察試料の作製が難しくなることが多い。

ゼオライト膜あるいはゼオライト粉末 TEM 観察に必要な薄片試料の作製方法としては、表 2.1.2-3 に示す 3 通りが考えられる。各々、一長一短があり、目的に応じた使い分けが必要である。しかし、高分解能観察に最も適している精密イオン研磨法は通常平板試料を対象として加工方法が確立しており、これまで円筒状を対象とした精密イオン研磨法による TEM 観察用薄片試料の作製方法は存在しない。本プロジェクトでは結晶粒界をサブナノメートルの空間分解能で観察することが重要であることから、精密イオン研磨法による TEM 試料の作製が不可欠であると考え、新たな精密イオン研磨法の開発を行った。

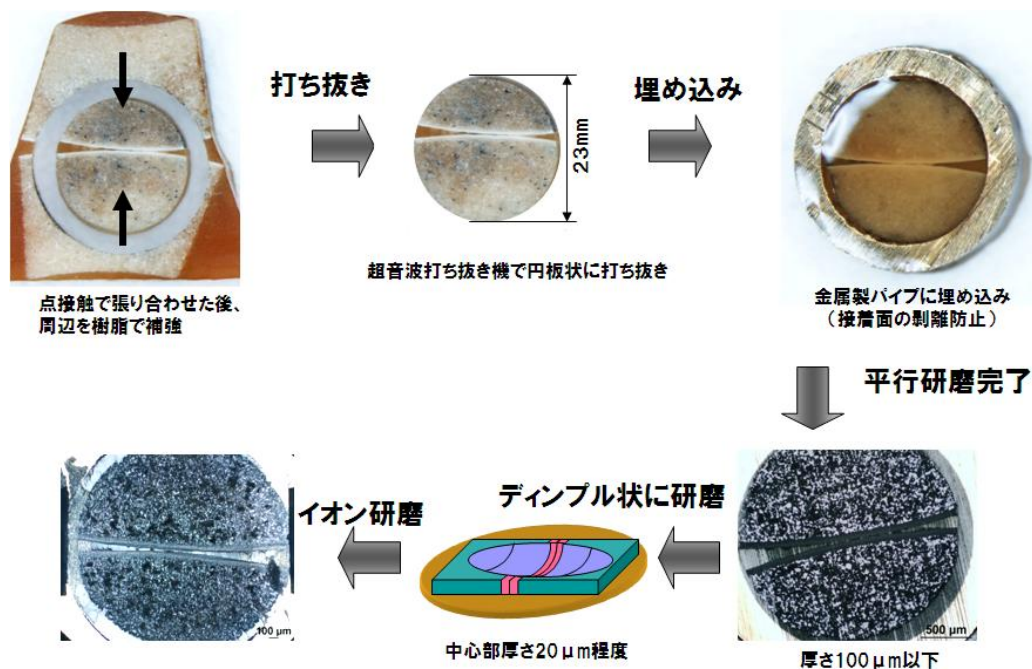


図 2.1.2-7 従来の精密イオン研磨法による TEM 観察試料作製手順

図 2.1.2-7 には、円筒状試料を従来の平板試料と同じ方法で TEM 観察用の薄片試料とした試料作製手順を示す。試料表面の形状が平行でないために、試料は点接触の状態できり合わせられている。精密イオン研磨法で試料を作製する場合、張り合わせ面において接触している箇所が観察可能領域となる。従って、図 2.1.2-7 の試料は、観察可能領域が僅かな領域に止まることになる。本プロジェクトでは、共同実施者であるノリタケカンパニーの協力を得て、円筒状ゼオライト膜試料と同じ品質の多孔体アルミナ板を入手した。このアルミナ板に円筒状ゼオライト膜試料の外径の大きさ (10 mmφ) の孔を開けて、これをダミー試料として円筒状ゼオライト膜試料と張り合わせることで、線接触の状態できり合わせを可能とした (図 2.1.2-8)。一方、FIB 法を用いて円筒状ゼオライト膜から TEM 観察用試料を作製するために条件も確立した (図 2.1.2-9)。これらの成果を目的に応じて使い分けることで、様々な形状の試料を対象として高品質観察データの取得が可能となった。

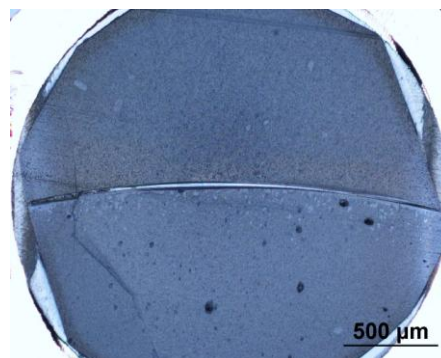


図 2.1.2-8 改良されたイオン研磨法によって作製された TEM 観察試料

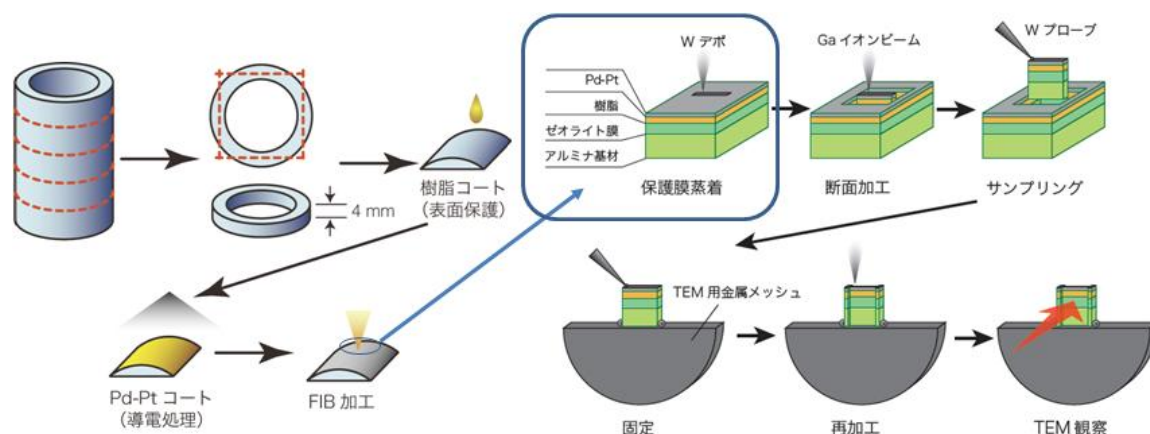


図 2.1.2-9 FIB 法による円筒状試料からの TEM 観察試料作製手順

1-3) ナノメートルオーダーでの化学組成分析

ゼオライトは、骨格構造の Si/Al 比によって親水性が変化する。さらに構造の親水性は水分子の分離活性に大きく影響を与えることから、しばしば骨格構造の組成分析は重要な分析項目となる。また、こうしたガス分離特性に深く関与する化学組成は、基材や反応溶液との境界近傍で変動する可能性生じることから、高い空間分解の計測可能であることが求められる。本プロジェクトでは、ナノオーダーの空間分解能で化学組成変化を分析する手法の開発を目指した。現在、ナノサイズの小さなエリアを選択的かつ効率的に定量分析する方法としては、TEM に EDS を装置して分析する方法が最も適していると考えられる。本プロジェクトでは、アルミナ多孔体基材のナノメートルオーダーの細孔内にゼオライトが形成されることを判定する目的で TEM-EDS による組成分析を行った。

図 2.1.2-18 に早稲田大学がシード法で成膜した FAU 型ゼオライト膜のアルミナ多孔体基材細孔内の組成分析結果を示す。図の右上に SEM 像を示すが、基材表面に厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以下のゼオライト層が形成され、基材表面から深さ約 $9\ \mu\text{m}$ までの範囲に渡って基材の細孔が何かによって埋まっている様子が観察されている。この基材表面付近を FIB 法で薄片化した後、TEM 観察ならびに EDS マッピングした結果を図の下段に示した。4 枚の写真を示したが、一番左の写真が分析領域を示す TEM 写真である。その他の 3 枚の写真は、左から順に同一視野におけるアルミニウム、シリコン、ナトリウムの空間分布を表している。より明るく観察されている箇所が対応する元素の濃度が高い位置を示しており、Al 濃度が高い領域が、基材のアルミナ結晶粒子に相当する。Al 濃度が低く観察される領域は、基材の細孔を表しており、その細孔内のシリコン濃度が高く計測されている。則ち、基材表面から約 $9\ \mu\text{m}$ までの深さまでの細孔内に原料溶液が侵入していることが分かる。電子線回折測定の結果と併せて、FAU 型ゼオライトが基材細孔内に形成されていると判断された。基材内の細孔は、TEM 写真によると細かなところで $10\ \text{nm}$ 程度のサイズとして観察されるが、組成分析結果には細孔内部が選択的にシリコンによって埋められている様子が分析されている。この分析結果は、ナノメートルオーダーでの化学組成分析が可能であることを実証している。

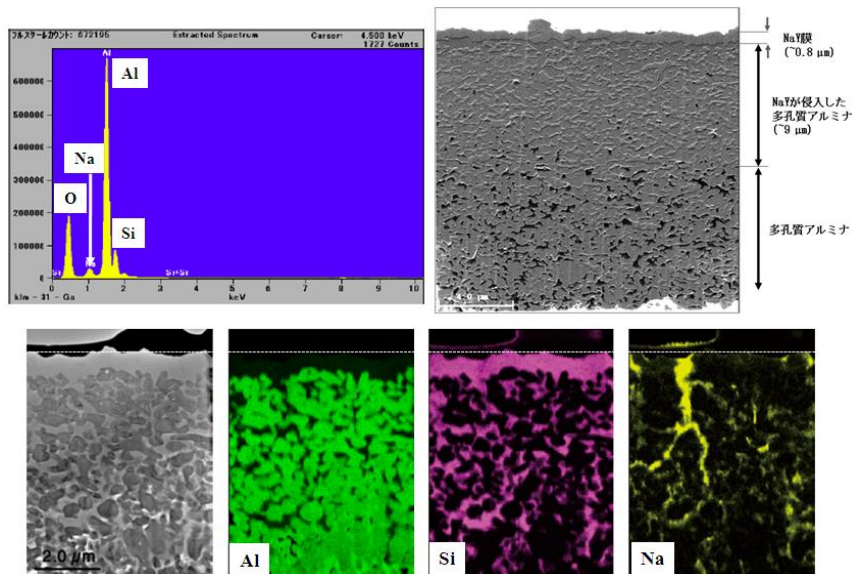


図 2.1.2-18 FAU 型ゼオライト膜の断面 TEM 写真と EDS マッピング測定の結果

1-4) 結晶粒界の空間分布を観察する手法の開発

ゼオライト膜は多結晶体として作製されるために、必ず結晶粒界が存在する。結晶粒界では分子拡散を担うゼオライトの細孔チャンネルが不連続となることから、分離特性に大きな影響を及ぼすと考えられている。従って、粒界における細孔チャンネルの連続性を解明し、その形成因子を明らかにすることはゼオライト分離膜の開発にとって最も重要な研究課題の一つである。

結晶粒界と分離特性の関係を明らかにするためには、高分解能 TEM 観察法を用いた原子オーダーでの局所構造解析（ミクロスコピック解析）と膜全体の粒界形状分布や隣接する結晶子間の方位関係の解析（マクロスコピック解析）の両方の解析が必要である。本プロジェクトでは、後者の解析を実現するために種々の解析手法について可能性の検討を進めている。その結果、反射電子回折（EBSD）法が最も適した解析法である判断し、ゼオライト膜への適用可能性を検討している。

EBSD 法は図 2.1.2-19 に示すように、収束電子を試料表面に照射した際に発生する反射電子強度の分布を計測する方法である。反射電子強度の空間分布は、結晶構造に依存しておりその強度を分布から結晶方位を明らかにすることができる。従って、収束電子を一定の範囲に走査することで、観察視野全域に渡る結晶方位を計測することができ、粒子間の結晶方位関係を解析することが可能となる。図 2.1.2-19 には、Ni 多結晶体を EBSD 法で計測した結果を示した。計測された結晶方位データをもとにして整理することで、a~e の解析が可能となる。

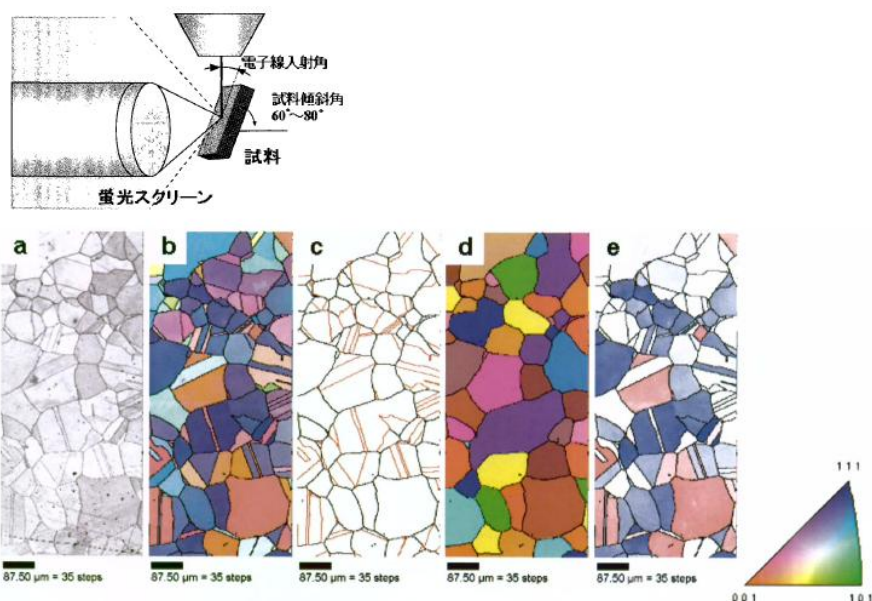


図 2.1.2-19 EBSD の測定方法と Ni 多結晶を対象とした測定結果

a) 観察視野内の結晶性マップ、b) 紙面に垂直な方位から見た結晶方位マップ、c) 双晶の分布マップ、d) 結晶方位マップから双晶を削除、e) 結晶方位が近い結晶子を類似の色で表示

EBSD 測定においては、試料表面の平滑性が重要である。マイクロメートルサイズの薄いゼオライト膜から、平滑平面を得る方法の開発が重要な開発課題である。また、十分強い信号を得るためには、結晶表面を清浄かつ結晶性の高い状態に保つことが必要である。ゼオライトは電子線照射によって結晶構造が壊れやすいため、計測時間中に結晶性を低下させないために、電子線照射損傷の抑制方法も見出さなければならない。これら研究課題を 2011 年 9 月末までに解決し、代表的なゼオライト膜（多結晶）粒界における隣接結晶粒子間の結晶方位関係を 2012 年 2 月末までに解明する。

2) 計算科学的手法を用いた解析（達成率：70%）

2-1) TEM 観察結果を基に原子オーダーでの微細構造解析

一般的に、結晶粒界では界面エネルギーをより小さくするために、原子配列構造が緩和していると予想される。原子構造の直接観察が困難なゼオライトにおいては、構造緩和までを考慮した結晶粒界の解析には計算科学的手法との組み合わせによって、より信頼性の高い粒界原子構造を推定することが有効である。具体的には、界面エネルギーの極小値を与える原子構造と実際に観察された高分解能 TEM 観察との整合性を確認することで、粒界の 3 次元原子構造を高い信頼性で得ることが可能となる。

以下に、図 2.1.2-20 の TEM 観察結果をもとに、理論計算を用いて (111) 双晶界面の原子構造を推定した。TEM 像から双晶は(111)結晶面に沿って形成されていることが確認でき、界面を挟む二つの結晶粒子は界面に対して鏡対称である。(111)結晶面としてとりうる原子面 ((111)に平行な原子面) の種類は約 30 存在するが、計算を簡単化するために 1) 細孔チャンネル近傍のみ考慮する、2) SiO_4 構造が維持される、3) 化学量論組成が維持されるとの条件を考慮して、粒界を形成する原子面の構造は 9 通りの組み合わせに絞られた (図 2.1.2-21)。一方、安定な界面構造を得るためには、9 通りの界面の組み合わせについて

界面に沿った並進状態による界面についても考慮しなければならない。計算の結果、これら 9 通りの界面の組み合わせにおいては、図 2.1.2-22 のような鏡対称となる配置で計算は良く収束した。また、実際の FAU は、T 元素として Al も含まれるが、簡単のためにここでは T 元素の全てが Si とした。これら 9 通りの界面を対象として、安定原子配置を求めた結果を図 2.1.2-22 に示す。なお、ここでの計算では、経験的な原子間ポテンシャルを使った GULP コードを用いていた。計算の結果、エネルギーを極小化するための構造再配列が生じ、9 通りの組み合わせの内の幾つかは同じ緩和構造となり、結局 5 通りの極小エネルギー構造が得られた。これらは何れも計算上は出現可能な粒界構造である。これらの原子配列構造をもとに TEM 計算像を求めて、実際の観察像と比較した (図 2.1.2-23)。その結果、モデル構造 C が最も良く観察結果と一致した。モデル構造 C の原子配列は、EMT 構造とほぼ等しい。これによって、従来高分解能 TEM 観察によって FAU 双晶は EMT の原子配列を持つとした提案が、界面エネルギー計算からも妥当であることが示された。本稿では、FAU の双晶界面を例として、TEM 像と計算科学的手法を併用した結晶粒界構造の解析を行ったが、この手法は原理的に整合性の低い粒界についても適用できる。

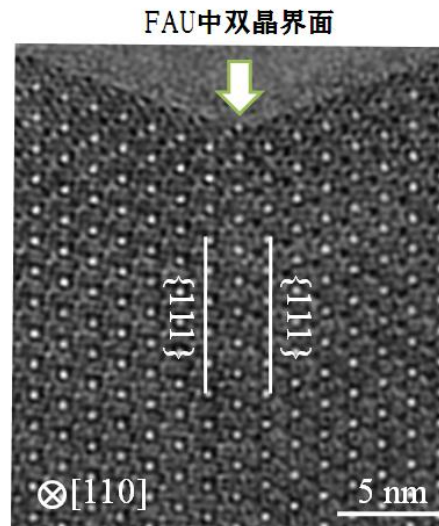


図 2.1.2-20 FAU 型ゼオライトにおける双晶近傍の高分解能 TEM 像

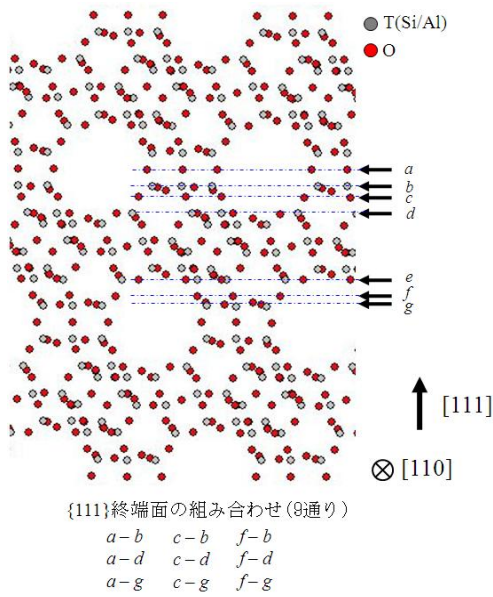


図 2.1.2-21 双晶界面の理論計算による構造
た双晶界面解析に用いた結晶端面 (a~g)

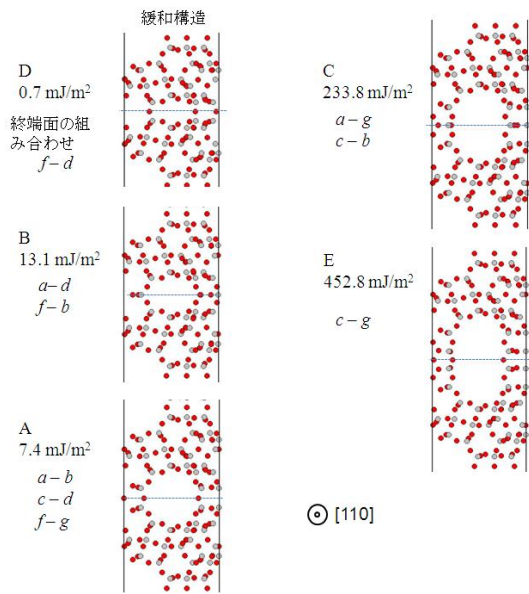


図 2.1.2-22 理論計算によって得られ
の緩和構造モデル

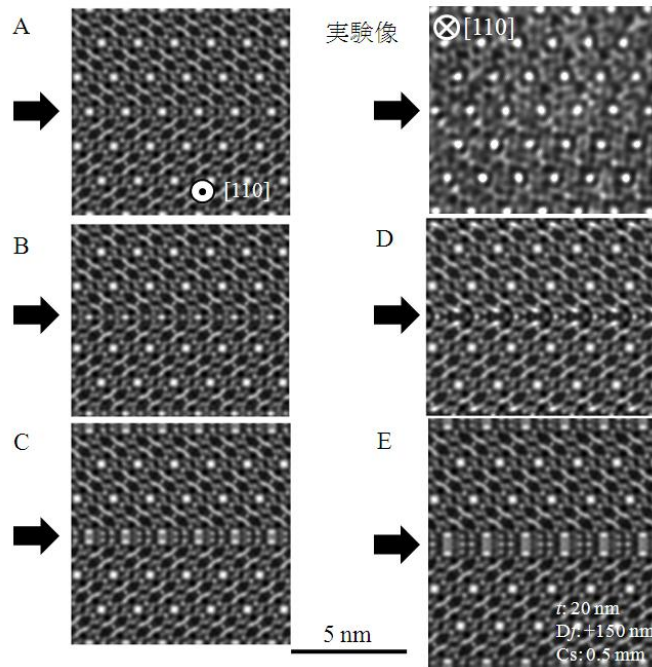


図 2.1.2-23 理論計算によって得られた緩和構造の TEM 計算像
A が実験結果と最も良く一致している。

3) プロセス支援

上記に示した TEM 観察法を用いて共同実施者の供試材の微細構造解析を行い、解析結果を各機関にフィードバックした。

これまでの実施済みおよび実施中のプロセス支援を下記に示す。

日立造船：MFI 型ゼオライト膜の微細構造解析（完了）

日立造船：MFI 種結晶の結晶性観察（完了）

三菱化学：CHA 型ゼオライト膜の結晶配向性解析（解析中）

三菱化学：MOR-MFI 複合膜の微細構造解析（解析中）

山口大学：Al-ZSM5 粉末および分離膜の微細構造解析（完了）

シリカライト粉末および分離膜の微細構造解析（完了）

大阪大学：MCM-22 分離膜の微細構造解析（完了）

MCM-22 種結晶および ITQ 種結晶の微細構造解析（完了）

（中間目標の達成度）

早稲田大学

平成 22 年度に装置の導入を完了し、手法開発に対して一定のめどがついた。平成 22 年度末には評価手法を取りまとめることができる。

(財)ファインセラミックスセンター

1) 透過電子顕微鏡 (TEM) 法の高度化

1-1) TEM 法を用いて、サブナノオーダー分解能での微細構造解析を可能とする。

⇒100%達成

1-2) 試料形状によらず品質の高い TEM 観察用薄片試料の作製手法を開発する。

⇒100%達成

1-3) 上記手法を活用して、ゼオライト結晶粒界等に関わる知見を得る。

⇒100%達成

1-4) ナノメートルサイズの空間分解能でゼオライト膜の化学組成分析を可能にする。

⇒100%達成

1-5) ゼオライト膜内における結晶粒界の空間分布を観察する手法を開発する。

⇒20%達成

2) 計算科学的手法を用いた解析

2-1) TEM 観察結果を基に原子オーダーでの微細構造解析を可能とする。

⇒100%達成

2-2) ゼオライト結晶内および結晶界面や構造欠陥部でのガス分子の透過性をシミュレーションにより推定する。化学組成の分析結果を反映して計算科学の高度化を図る。

⇒60%達成

3) プロセス開発支援

⇒100%達成

(成果の意義)

早稲田大学

TEOM を用いることにより膜内の拡散現象と吸着平衡を同時に評価できるようになったこと、また、非破壊で膜に対する窒素吸着、炭化水素を測定することにより、膜の形成過程、膜を構成するゼオライト結晶の粒界構造についてのキャラクタリゼーションを定量的に評価することに対して目処がついた。これらについては先駆的な成果で、特に管状支持体上に形成された膜のキャラクタリゼーションを非破壊で行う手法はこの研究が世界で初めてである。将来的には工業製品の品質保証の手法につながる重要な成果である。

(財)ファインセラミックスセンター

本プロジェクトの研究成果であるゼオライト膜の微細構造解析技術は、世界トップレベルに位置する。この手法を用いてプロセス開発を効率的に支援することで、開発速度の加速に寄与する。一方、電子顕微鏡観察と計算科学を組み合わせた精密な構造解析など、他に例のない分離膜評価技術を開発した。これによって、最適なゼオライト分離膜の設計に大きく前進した。

(知的財産権の取得)

早稲田大学

本件に関する特許取得はない。

(財)ファインセラミックスセンター

これまでに知的財産の取得はないが、今後得られる研究開発成果を積極的に権利化する予定である。

(成果の普及)

早稲田大学

平成 23 年度中に評価手法に関する学会発表などを行い、成果の普及に努める。

(財)ファインセラミックスセンター

本研究成果を本プロジェクトの共同実施者から提供された供試材の解析に適用し、研究開発を促進するとともに、革新的技術構築に必要なブレークスルーをサポートする。また、本研究成果を関連する研究分野の研究開発促進に役立てるべく、論文発表や学会発表等を通して世に広く開示している。さらに、ファインセラミックスセンターが主催する研究発表会を利用して、本プロジェクトの意義について説明するとともに担当テーマの研究成果を発表し、規則性ナノ多孔体分膜開発の重要性と可能性について伝えている。

(最終目標の達成可能性)

早稲田大学

平成 22 年度に装置の導入を完了し、上記のとおり、手法開発に対して一定のめどがついたため、最終目標達成は十分に可能である。

(財)ファインセラミックスセンター

当初予定通りのペースで順調に研究開発は進んでいる。また、今後達成すべき開発課題についても、解決するための方向性を見出しており、最終目標は予定通り達成可能である。

中間目標 (平成 23 年度末)	研究開発成果	達成度
<p><u>早稲田大学</u> ゼオライト膜の粒界評価</p> <p><u>(財)ファインセラミックスセンター</u></p> <p>1) 透過電子顕微鏡 (TEM) 法の高度化</p> <p>1-1) TEM 法を用いて、サブナノオーダー分解能での微構造解析を可能とする。</p> <p>1-2) 試料形状によらず品質の高い TEM 観察用薄片試料の作製手法を開発する。</p> <p>1-3) 上記手法を活用して、ゼオライト結晶粒界等に関わる知見を得る。</p> <p>1-4) ナノメートルサイズの空間分解能でゼオライト膜の化学組成分析を可能にする。</p> <p>1-5) ゼオライト膜内における</p>	<p>装置の導入・動作確認完了</p> <p>1-1) 本検討結果によって、サブナノメートルの空間分解能を減ることなく、観察時の照射電流密度と加速電圧を最適化させることができ、様々な供試材の微細構造観察が柔軟に対応可能となった。</p> <p>1-2) 精密イオン研磨法および FIB 法のいずれについても、試料形状によらず品質の高い観察用薄片試料の作製を可能とする手法を開発した。</p> <p>1-3) 代表的な結晶粒界を対象とした微細構造解析を行い。有用な知見を得た。</p> <p>1-4) TEM に装着した EDS 分析装置を用いて、アルミナ基材細孔内の組成分布をナノメートルサイズの空間分解能で計測することによって、目標の達成を実証した。</p> <p>1-5) ゼオライト膜内における結晶粒界分</p>	<p><u>早稲田大学</u></p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>△</p>

<p>結晶粒界の空間分布を観察する手法を開発する。</p>	<p>布を観察するとともに、隣接する結晶粒子どうしの結晶方位関係を解析するために、反射電子回折法を用いた手法の検討を実施している</p>	<p>2012年2月達成見込み</p>
<p>2) 計算科学的手法を用いた解析</p>	<p>2-1) 高分解能 TEM 観察法と分子動力学法を併用して、FAU 型ゼオライトの双晶粒界を対象とした原子構造の解析に成功した。</p>	<p>○</p>
<p>2-2) ゼオライト結晶内および結晶界面や構造欠陥部でのガス分子の透過性をシミュレーションにより推定する。化学組成の分析結果を反映して計算科学の高度化を図る。</p>	<p>2-2) モンテカルロ法および分子動力学法を併用して、ゼオライト結晶粒子内における水分子の吸着特性および拡散定数を算定する手法を開発した。今後、結晶粒界にも同手法を適用して、粒界での分子拡散についてシミュレーションする。また、結晶の骨格構造における Si/Al の異なる系を対象とした、分子拡散挙動についてシミュレーションし、拡散定数を算定する。</p>	<p>△ 2012年2月達成見込み</p>
<p>3) プロセス開発支援 上記 TEM 観察法を用いてゼオライト分離膜およびモジュールの微細構造解析を行い、その結果を開発機関にフィードバックしてゼオライト分離膜の研究開発を支援する。</p>	<p>3) 共同実施している 6 研究機関（早稲田大学、大阪大学、山口大学、芝浦工業大学、日立造船、三菱化学）から供試材評価の依頼を受けて微細構造解析を実施した。上記研究機関から共試される試料の微細構造解析を今後も継続的に実施して、プロセス開発の促進に貢献する。</p>	<p>○</p>

◎優れた結果が得られた ○順調に進捗しており、23 年度中に中間目標達成見込み
△23 年度開始であるが、23 年度中に中間目標は達成見込み

2.2. 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

2.2.1. セラミックス多孔質基材の開発

(研究開発の具体的内容)

研究開発項目③-2-1 の目標分離性能を達成するために必要なセラミックス多孔質基材特性（形状精度、表面平滑性、蒸気透過性、最適細孔径、機械的強度、耐化学特性等）を満足する基材を開発する。具体的には、原料の材質、粒子形状及びサイズ等の適正化と基材作製技術（成形、乾燥、焼成）等の改良により、高性能なセラミックス多孔質基材を開発する。

出典：基本計画 P14～15

中間目標（平成 23 年度末）

- ・水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。
- ・目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。

(開発成果の要約)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

本開発項目では、水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜及び IPA・酢酸の脱水プロセスにおいて大幅な強度劣化を生じず、且つ目標とする分離性能を実現可能な細孔径、透過特性、表面平滑性、耐化学特性を有する多孔質基材、および基材長尺化のための開発を実施した。本目標を達成するためには、材料開発、製造プロセス開発を行い、その都度特性を評価する必要がある。特に製膜を行う分離膜、例えば Y 型、MFI 型、MOR 型ゼオライトなど、その種類ごとに最適な基材特性が異なってくるため、基材開発は分離膜の開発と一体となった取組みが重要となる。そのため、本開発項目では、セラミックス多孔質基材の強度・熱衝撃性等の機械的抑制評価については国立大学法人名古屋工業大学と連携して開発を行った。また、セラミックス多孔質基材の特性、特に表面化学的特性がゼオライト膜の製膜に与える影響の評価については、学校法人早稲田大学に設けられた共同研究室と連携し開発を推進した。

本プロジェクトにおいては、規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術を開発することを目指して、多孔質セラミックス基材上への規則性ナノ多孔体薄膜（ゼオライト膜）の製膜技術を軸として、これらにモジュール化技術を組み合わせた「規則性ナノ多孔体分離膜モジュール」を構築し、これらの技術を用いて高性能・高機能な規則性ナノ多孔体分離膜材料、イソプロピルアルコール（IPA）脱水技術、酢酸脱水技術などを開発する共通基盤技術の開発を目的としている。上記開発目的を鑑み、特に多孔質セラミックス基材の材料

開発においては、将来的な製造コスト（原料コスト）の面でアドバンテージを有する天然原料を用いるのではなく、多孔質セラミックス基材上に製膜される規則性ナノ多孔膜（ゼオライト膜）への基材特性の影響、脱水性能および実環境下における長期安定性に基材特性が与える影響等を体系化可能となるように留意した。その為、ゼオライト膜製膜の際に、基材から溶出した成分が与える影響を明確にするため、主原料には高純度アルミナを用い、更にセラミックス焼結体作製のために一般的に使用されているガラスや天然鉱物（カオリン、セリサイト、長石等）等の焼結助剤を用いずに焼結を行うことで高純度な多孔質アルミナ基材を作製した。また、細孔径、気孔率、ガス透過率、強度、表面特性等の主要特性の制御は、原料の粒径、粒度分布、有機バインダーの種類、成形プロセスの諸条件、焼成プロファイルの適正化により制御を行った。

本プロジェクトの共同研究室および大学等共同研究機関で使用される規則性ナノ多孔膜製膜用多孔質アルミナ基材サンプル仕様は、外径 10 mm、内径 7 mm、長さ 400 mm の管状基材とした。基材の平均細孔径が 150 nm および 700 nm である 2 種類の対称膜（サンプル名：NS-1, NS-2）とともに、平均細孔径 700 nm の基材の上に平均細孔径 150 nm の表面層を形成した非対称膜（NA-1）の作製を行った。

平均細孔径 150 nm、700 nm の対称膜（NS-1, NS-2）については、目標とする細孔径から原料として使用する高純度アルミナ粉末の粒径を判断し、管状基材として押出成形を行うために適した有機バインダー、水等の調合し、混練を行い基材押出成形用坯土とした。調合比および混練時間については本プロジェクトにて平成 21 年度に導入した粘弾性評価装置（レオメーター：Thermo Fisher Scientific 社製 HAAKE MARS III、装置外観：図 2.2.1-1）を用い、坯土の粘弾性特性を調整しつつ最適な条件を探索した。非対称膜（NA-1）については、対称膜（NS-2）上に NS-1 に用いた高純度アルミナ粉末のスラリーを塗布（ディップコーティング）し表面層を得た。表面層スラリーは原料の高純度アルミナ粉末と水、分散剤を混合しバインダーを加えて作製した。ピンホール、クラック等の欠陥の無い表面層を形成するためには、原料アルミナ粒子の分散状態、スラリーの粘度等の制御が必要となる。その為、スラリー中のアルミナ粒子の粒度分布および粘性を測定しつつ適正化を行った。



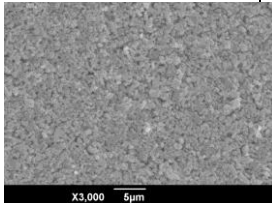
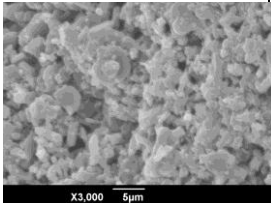
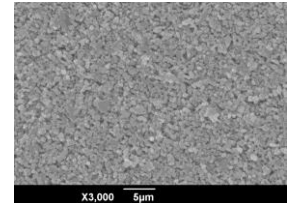
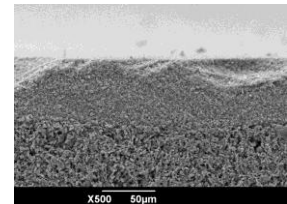
図 2.2.1-1 粘弾性評価装置の外観（HAAKE MARS III）

上記の様な基材作製プロセスの適正化の結果得られた 3 種類のサンプルの仕様、特性を表 2.2.1-1 にまとめる。作製した基材の外観 (NS-1) を図 2.2.1-2 に示す。対称膜 NS-1, NS-2 に関しては、35 %以上の気孔率を持ちつつ、実使用上問題の無い強度が得られた。また、NA-1 については、NS-1 と同等の表面特性を有しながらも、高いガス透過率を達成した。脱水膜としての性能向上のためには、分離膜 (ゼオライト膜) 自体の水透過量も重要であるが、基材も分離膜の透過性を妨げない程度のガス透過特性を有することが必要となる。そのため、今回 NA-1 作製において得られた非対称膜作製のための知見は、高精細な表面層と高透過率を有する分離膜用基材のカスタムメイド化に重要なものであると考えられる。

規則性ナノ多孔体精密分離膜製膜用多孔質基材作製のための原料アルミナの選定、作製プロセスの適正化および各種特性評価と共に、分離膜の製膜に基材の特性が与える影響を解明するために、表面特性を制御した基材の開発を行った。本プロジェクトでは規則性ナノ多孔膜 (ゼオライト膜) は、種結晶を多孔質セラミックス基材上に担持した後に、コロイダルシリカ等のシリカ源、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムから成る合成溶液に浸漬し、オートクレーブ中で水熱合成反応により製膜を行う。本プロジェクトで行われているようなゼオライト膜の製膜方法は、多くの企業、研究機関でも実施されているが、それぞれ使用されている多孔質基材に対するゼオライト膜の製膜メカニズムについては解明が進められている。しかし、様々なゼオライト膜の製膜に対して重要な基材特性の体系化には至っていないのが実情である。そのため、例えばゼオライト膜の性能向上のために、種結晶の大きさ、濃度、担持方法を変更する際にはその都度多孔質基材の特性についても適正化をしない必要が生じ、迅速な開発の妨げとなってきた。本プロジェクトの目的でもある、革新的且つロバストな製造方法を達成するためには、各種ゼオライト膜製膜に対して必要な多孔質セラミックス基材の制御因子を把握することが重要である。本開発では、多孔質セラミックス表面のゼータ電位を制御が必要な重要な制御因子の一つと考え、測定方法の確立を行った。更に、前述の分離膜製膜用多孔質アルミナ基材 (NS-1, NA-1) の焼成プロファイルのみの変更で、同じアルミナ原料粉末にて細孔径を変化させずにゼータ電位のみを変化させる方法を確認した。

表 2.2.1-1 規則性ナノ多孔膜製膜用多孔質アルミナ基材の特性

サンプル	NS-1	NS-2	NA-1
外径[mm]	10	10	10
内径[mm]	7	7	7
平均細孔径[nm]	150	700	150 (表面層) , 700 (基材)
気孔率[%]	35-40	45-50	35-40(表面層) 45-50(基材)
圧壊強度[MPa]	31	18	18
窒素透過率[mol/m ² Pa s]	1×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵

表面 SEM 像			
断面 SEM 像	—	—	

原料の高純度アルミナ粉末、添加剤（焼結助剤、有機バインダー）に依らず焼成プロファイルのみの適正化により、平均細孔径は大きく変化させず気孔率のみを変化させた多孔質アルミナ基材（NS-1, NA-1）の水銀圧入法により測定した細孔径分布を図 2.2.1-3、図 2.2.1-4 に示す。NA-1 については、平均細孔径 700 nm の基材上に作製した表面層（平均細孔径 150 nm）の細孔分布を測定した。

図 2.2.1-3 より、対称膜である NS-1 においては焼成温度の上昇により 0.2 μm 以上の大きさの細孔が消失し、全体の細孔容積も減少していることが分かる。平均細孔径も焼成温度の上昇に伴い徐々に小細孔側にシフトしているが、最も低温で焼成した Sam.A と最も高温で焼成した Sam.E との間でも 0.05 μm 程度であった。

図 2.2.1-4 に示した NA-1 基材表面層の細孔径分布においても NS-1 の場合と同様の傾向が見られ、焼成温度の上昇により細孔容積が減少し、平均細孔径も小細孔側にシフトした。NS-1 基材と NA-1 表面層には同じ高純度アルミナ粉末を使用しているため、同様な傾向が見られているが、NA-1 表面層の方が平均細孔径は大きくなっている。これは、NS-1 の成形方法が押出成形であるのに対し、NA-1 表面層はアルミナ粉末をスラリー化しディップコーティングにより基材上に塗布したものであるため、作製方法とバインダー、水等の添

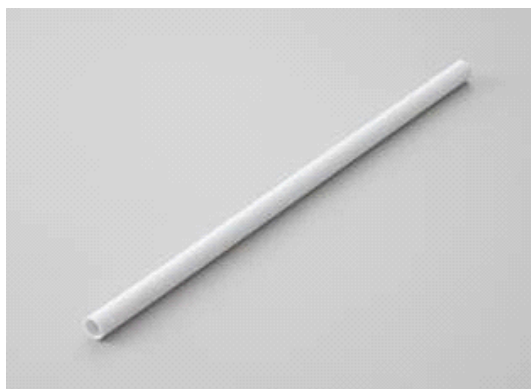


図 2.2.1-2 規則性ナノ多孔膜精密分離膜用多孔質アルミナ基材（NS-1）の外観
（仕様：外径 10mm 内径 7mm 長さ 400mm）

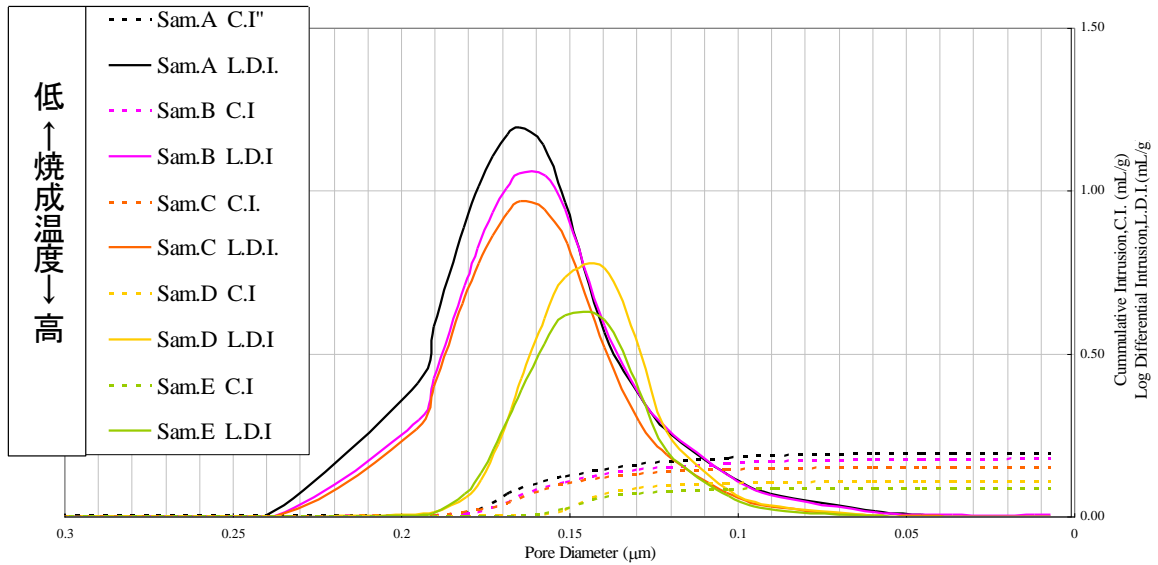


図 2.2.1-3 水銀圧入法により測定した多孔質アルミナ基材 (NS-1) の細孔径分布

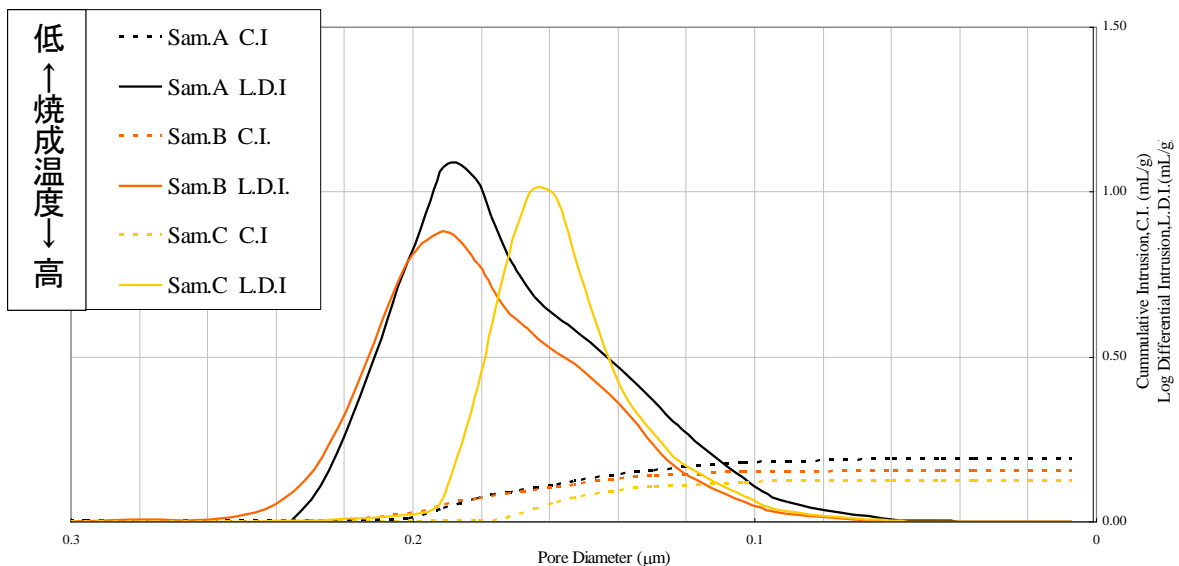


図 2.2.1-4 水銀圧入法により測定した多孔質アルミナ基材 (NA-1) 表面層の細孔径分布

加量の違いによりアルミナ粒子の充填状態に違いが生じているためであると考えられる。以上の様に作製した多孔質アルミナ基材に対し表面特性の違い、特にゼオライト種結晶の担持に影響を与えると考えられるゼータ電位の測定を実施した。

セラミックス原料粉末および緻密質のセラミック焼結体のゼータ電位測定に関しては、多くの研究例、測定例が存在するが、多孔質基材表面のゼータ電位については世界的に見ても測定された例が無い。その為、本開発においてはまずは多孔質基材表面のゼータ電位方法から確立することとした。ゼータ電位の測定は、平成 21 年度に早稲田大学共同研究室に導入された、ゼータ電位測定装置 (大塚電子製 ELS-Z、装置外観：図 2.2.1-5) を用いて測定した。

一般的な微粒子のゼータ電位測定原理を図 2.2.1-6 に示す。溶液（例えば水）に別の相（例えば電極や粒子）が接触したとき、その界面では表面荷電に対する対イオンにより電気二重層が形成され電位差（イオン濃度勾配）が生じる。溶液に対して接触した相が相対的に運動しているとき、接触相の表面からある厚さの層にある溶液は粘性のために接触相とともに運動する。この層の表面（滑り面）と界面から十分に離れた溶液のバルク部分との電位差をゼータ電位という。本開発で導入したゼータ電位測定装置では、石英セルの両端に電位差を発生させ、粒子を電気泳動させその泳動速度をレーザー光の散乱により測定し、式 2.2.1-1 により電気泳動度を算出する。

$$\Delta v = 2UEn \sin(\theta/2)/\lambda \quad (\text{式 2.2.1-1})$$

(Δv : ドップラーシフト量、 U : 電気移動度、 E : 電場、 n : 溶媒の屈折率、 θ : 散乱角度、 λ : 入射光波長)

算出した電気泳動度から式 2.2.1-2 (Smoluchowski の式) を用いてゼータ電位を求めることが可能である。

$$\zeta = 4\pi\eta U/\epsilon \quad (\text{式 2.2.1-2})$$

(ζ : ゼータ電位、 η : 溶媒の粘度、 ϵ : 溶媒の誘電率)

本開発で導入した装置では、上式とともに式 2.2.1-3 (森・岡本の式) を用いてセル壁面の電位で生じる電気浸透流を考慮し、真の電気泳動度を算出している。

$$U_{\text{obs}}(Z) = U_p + U_{\text{osm}}(Z) \quad (\text{式 2.2.1-3})$$

(Z : セル中心からの距離、 U_p : 粒子の真の移動度、 $U_{\text{obs}}(Z)$: 位置 y において測定される見掛けの泳動速度、 U_{osm} : セル位置(Z)における電気浸透流れの速度)



図 2.2.1-5 ゼータ電位測定装置の外観 (大塚電子製 ELS-Z)

一方、多孔質セラミックス基材表面のゼータ電位測定原理を図 2.2.1-7 に示す。測定する多孔質セラミックス基板は、上記の一般的な粒子等のゼータ電位測定方法の場合に用いられた石英セルの上面に取り付けられる。石英セル中には参照サンプルとなるポリスチレンラテックス粒子を入れ、そのポリスチレンラテックスの電気泳動に与える多孔質基板の電気浸透流の影響を式 2.2.1-3 および式 2.2.1-4 より算出することで、多孔質基板表面のゼータ電位を求める。

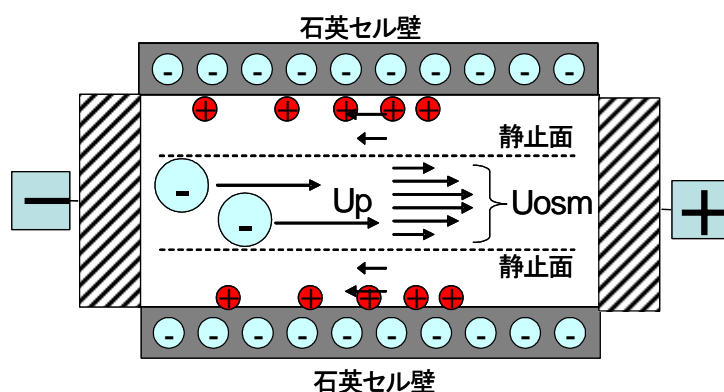


図 2.2.1-6 一般的な粒子の電気泳動によるゼータ電位測定原理

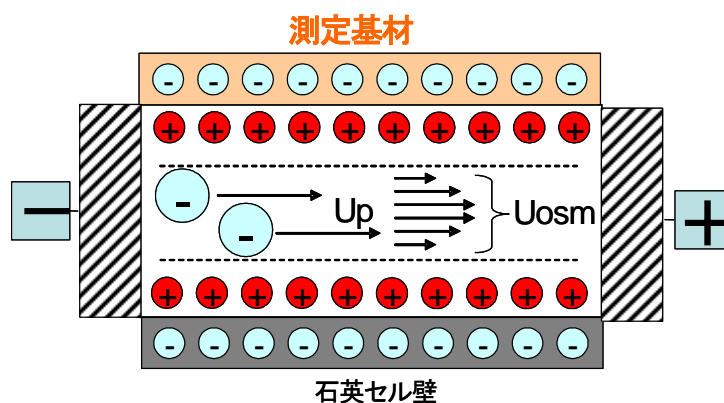


図 2.2.1-7 多孔質セラミックス基材のゼータ電位測定原理

$$U_{\text{obs}}(Z) = U_p + AU_0(z/b)^2 + \Delta U_0(z/b) + (1-A)U_0 \quad (\text{式 2.2.1-4})$$

(Z : セル中心からの距離、 U_p : 粒子の真の移動度、 $U_{\text{obs}}(Z)$: 位置 y において測定される見掛けの泳動速度、 U_0 : セルの上下壁面における平均移動度、 ΔU_0 : セルの上下壁面における移動度の差)

($A = 1/[(2/3) - (0.420166/k)]$ 、 $k = a/b$: $2a$ と $2b$ は電気泳動セル断面積の横と縦の長さ)

図 2.2.1-8 には多孔質アルミナ基材 (NS-1 : 対称膜、平均細孔径 150 nm) のゼータ電位測定結果を示す。比較のために、NS-1 基材原料粉 (高純度アルミナ) および同原料で NS-1 基材と同様の作製方法でより高温で焼成をおこない緻密化した緻密体の結果も示す。測定した pH はゼオライト種結晶と同様に 5~11 とした。図中の T-1、T-2、T-3、T-4、T-5 は多孔質基材の焼成温度を表しており、 $T-1 < T-2 < T-3 < T-4 < T-5$ である。緻密体は T-5 以上の温度で焼成をおこなっている。図 2.2.1-9 の結果より、原料粉、多孔質基材、緻密体とも、pH が低い領域では正のゼータ電位を示し、pH が高い領域では負の値を示した。しかし、ゼータ電位の絶対値は焼成温度の上昇とともに小さくなるとともに、等電点は酸性側 (低 pH 側) にシフトしていることが判明した。これは、アルミナの焼結の進行とともに、多孔体の表面積が小さくなるためゼータ電位量も減少するものと考えられる。

一方、非対称膜の多孔質アルミナ基材 (NA-1) のゼータ電位測定結果を図 2.2.1-9 に示す。焼成温度については図 2.2.1-8 と同様に $T-1 < T-3 < T-5$ である。NA-1 基材の場合も NS-1 基材の場合と同様のゼータ電位の傾向を示し、焼成温度の上昇とともにゼータ電位の絶対値は小さくなり、等電点も酸性側 (低 pH 側) にシフトした。NS-1 基材、NA-1 基材のゼータ電位を比較すると、ゼータ電位の絶対値が $NS-1 < NA-1$ という傾向が確認された。これは、水銀圧入法による細孔径分布の測定結果より NA-1 基材の表面層の方が大きな細孔容積を有することから比表面積が高いことが推測され、その表面積の違いによりゼータ電位の値に違いが見られるものと考えられる。

以上の多孔質アルミナ基材のゼータ電位測定結果から種結晶の基材への静電的な付着性について推察するために、NS-1 および Y 型ゼオライトのゼータ電位測定結果を図 2.2.1-10 にまとめる。Y 型ゼオライトのゼータ電位は早稲田大学の測定結果である。図 2.2.1-10 より同一の pH での基材、Y 型ゼオライト種結晶のゼータ電位を比較すると、pH5 ~10 の範囲で T1 の方が T3、T5 よりも高いゼータ電位値を示しており、Y 型ゼオライトとのゼータ電位差の絶対値が大きいことから、Y 型ゼオライト種結晶の付着性が高いものと考えられる。

一方、pH の変化に対して基材およびゼータ電位の値の差を比較すると、pH5~6 付近では、種結晶と基材のゼータ電位の差は小さい。この領域においては、基材-種結晶間の静電的な引力が小さく付着性も弱いと考えられる。pH7 以上の領域においては、ゼオライト種結晶のゼータ電位が負側に大きく変化するため、基材-種結晶のゼータ電位の差も大きくなる。従って、基材への種結晶の付着性も高まることが推察される。多孔質基材表面のゼータ電位が種結晶の付着性に与える影響に関しては、本開発により、同程度の細孔径を有しながら焼成温度の変更のみでゼータ電位を制御する手法が確立されたため、より違いを明確化できるものと考えられる。即ち、例えば Y 型ゼオライトを pH7 において基材に担持する場合、基材表面のゼータ電位と種結晶とのゼータ電位差は、支持体の焼成温度に対して $T1 > T3 > T5$ となる。その為、ゼオライト膜製膜において構成材料系、細孔構造をほとんど変更することなくゼータ電位の影響のみを評価することが可能と考えられる。

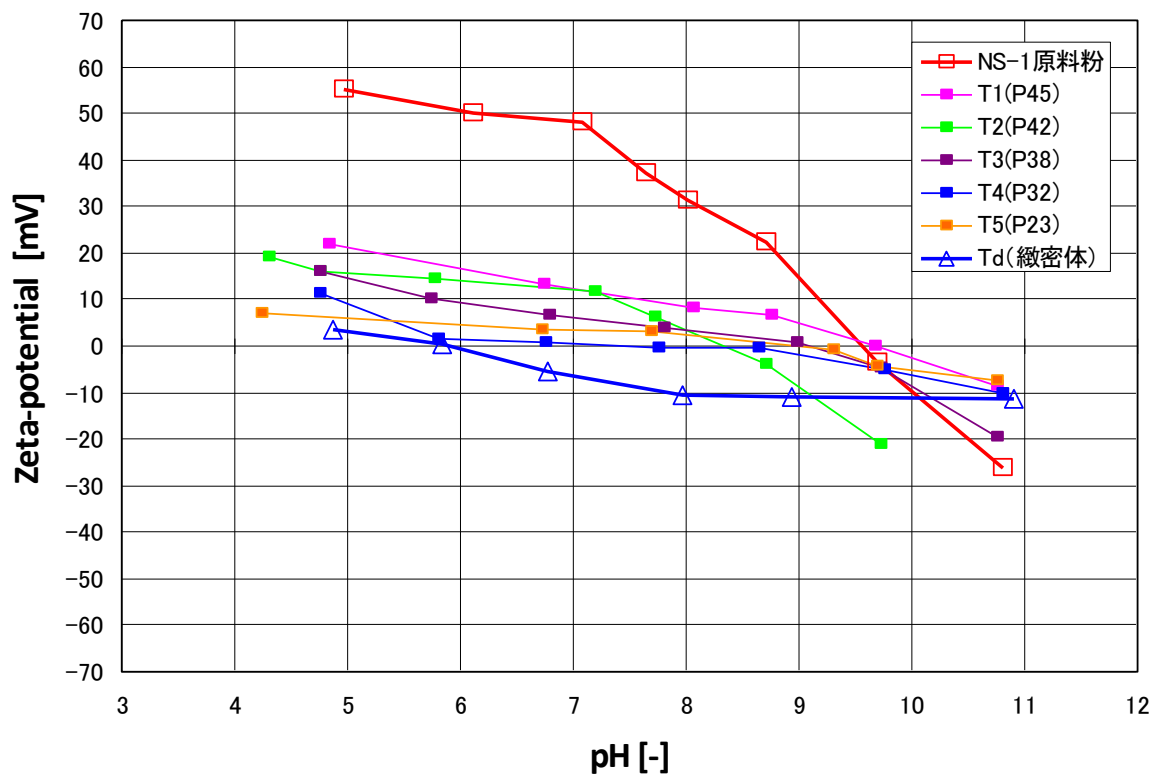


図 2.2.1-8 多孔質アルミナ基材 (NS-1) 表面のゼータ電位

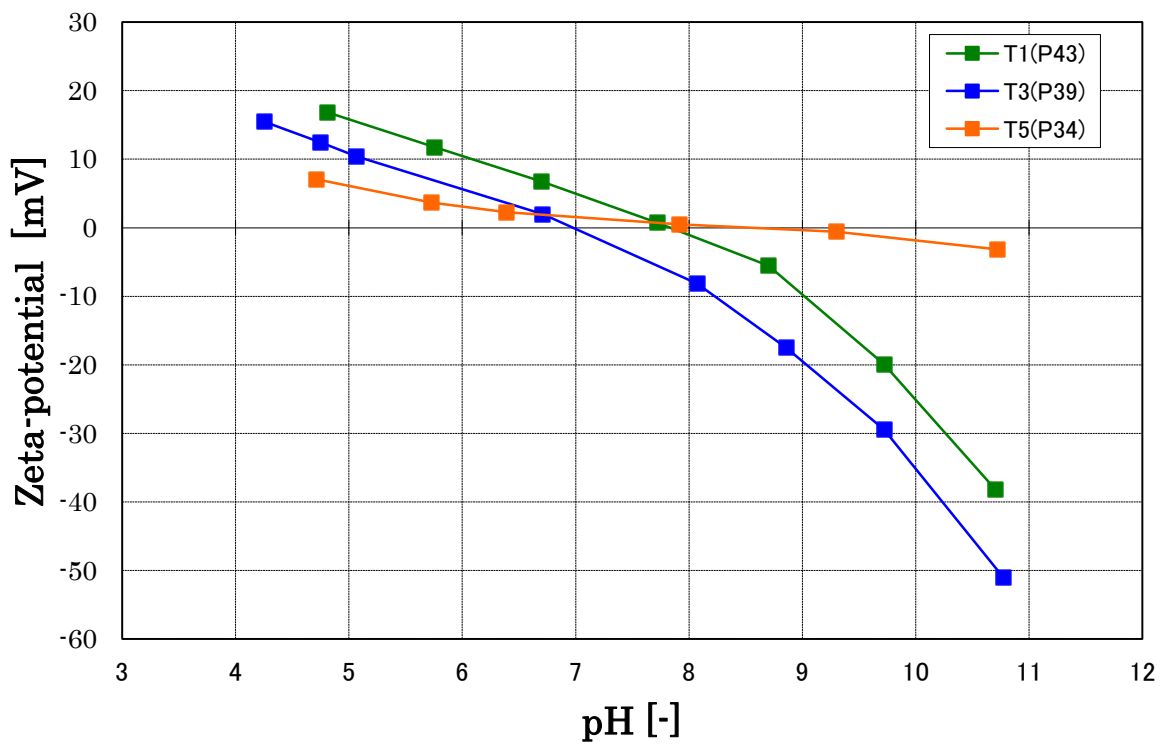


図 2.2.1-9 多孔質アルミナ基材 (NA-1) 表面のゼータ電位

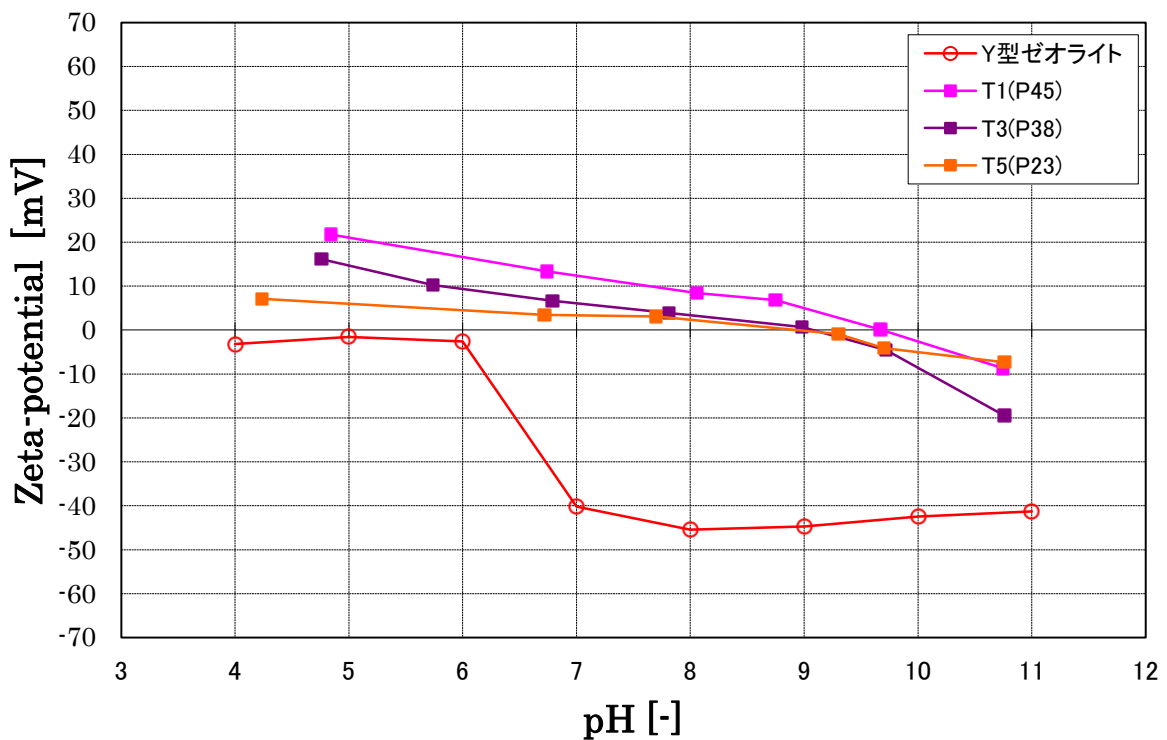


図 2.2.1-10 多孔質アルミナ基材 (NS-1) 表面およびゼオライト種結晶のゼータ電位

異なるゼータ電位を有する多孔質アルミナ基材へのゼオライト種結晶担持試験については、種結晶の担持方法の再現性確認から進めている。図 2.2.1-11 に種結晶の担持方法を図示する。従来ゼオライト膜の種結晶担持は図 2.2.1-11-(a)のように管状基材の両端をシールした方法で行われている場合が多いが、本開発においては、図 2.2.1-11-(b)のように片端を開放にし、支持体無いに種結晶を分散させた溶液が浸透しやすいようにした。これは、溶液が均一に基材の細孔内に浸透することにより細孔内から発生した気泡等が種結晶担持面に欠陥等を形成しないようにするためである。その他の種結晶分散液作製工程、担持工程は早稲田大学から提供された工程に準拠し Y 型ゼオライト種結晶の担持試験を行った。担持を行った後の基材表面の種結晶の状態を図 2.2.1-12 に示す。従来の方法で、両端をシールして種結晶を担持した基材 (図 2.2.1-12(a)) に比べて、本開発の担持方法では厚い種結晶層が得られていることが確認された。

結晶種：Na-Y

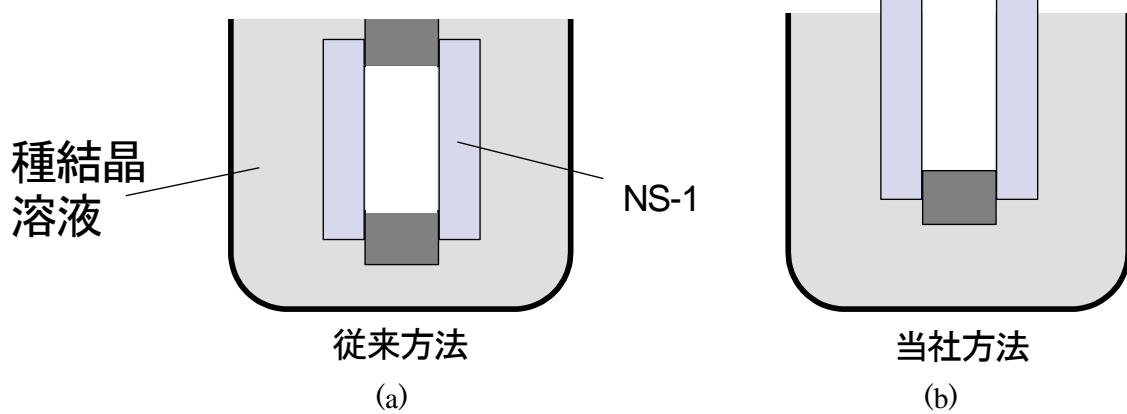


図 2.2.1-11 種結晶担持方法

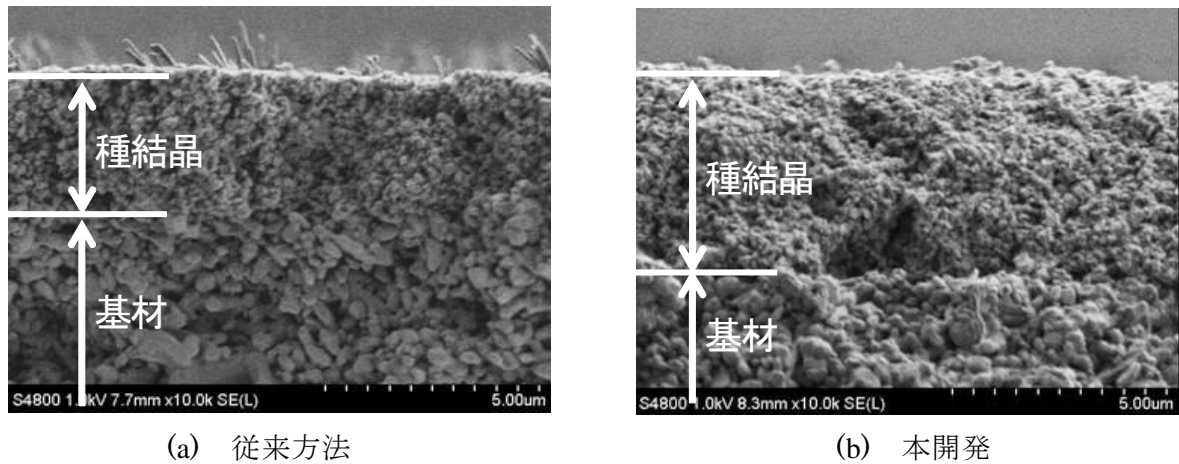


図 2.2.1-12 NS-1 基材上に異なる方法で担持した Y 型ゼオライト種結晶

本開発にて作製を行った多孔質アルミナ基材の熱的・機械的・化学的安定性については、名古屋工業大学と連携し評価を行った。評価内容及び評価手法を表 2.2.1-2 に、評価のために作製した試験片を図 2.2.1-13 に示す。破壊強度、破壊靱性、弾性率、熱伝導率、熱膨張率の各熱的・機械的特性評価については、評価の一般性に留意し JIS 規格に準拠して評価を行った。名古屋工業大学での評価の結果、本開発において作製した多孔質アルミナ基材は、実環境でも使用可能な特性を有していることが確認された。また、ゼオライト製膜工程でのアルカリによる基材の強度劣化についても、アルカリ曝露試験前後の多孔質基材の強度変化を測定することで評価した。評価の結果、水酸化ナトリウム溶液のみでの曝露試験結果よりも、製膜条件と同様にシリカ源となるコロイダルシリカ、アルミナ源であるアルミン酸ソーダ共存下での曝露試験結果の方が強度低下は小さいことが確認された。これは合成溶液中のシリカ成分の影響により溶液中の pH が低下していくことによるものであると推察される。この実験結果からゼオライト製膜処理における基材の強度低下は実用上問題ないことが明らかとなった。

表 2.2.1-3 多孔質アルミナ基材の熱的・機械的特性評価内容

測定物性	試験方法	参照JIS試験法	測定温度(°C)	試験片サイズ(mm)	外観写真
破壊強度	4点曲強度試験法	JISR1676	室温, 100, 200, 300	棒状 2.5×4×40	①
破壊靱性	SEVNB法	JISR1668	室温, 200		
弾性率	ひずみゲージ法 (3点曲げ試験)	JISR1659	室温		
	荷重点変位法 (下部押棒式)		室温, 100, 200, 300		
熱伝導率 (比熱・熱拡散率)	レーザーフラッシュ法	JISR1611	室温, 100, 200, 300	円板 φ 10×1t	②
熱膨張率	示差式膨張計	JISR1618	室温, 100, 200, 300	管状 φ 6×10	③
熱衝撃強度	赤外線放射加熱法	—	室温 (初期温度)	円板 φ 40×1t	④
熱衝撃破壊靱性	赤外線放射加熱法	—			

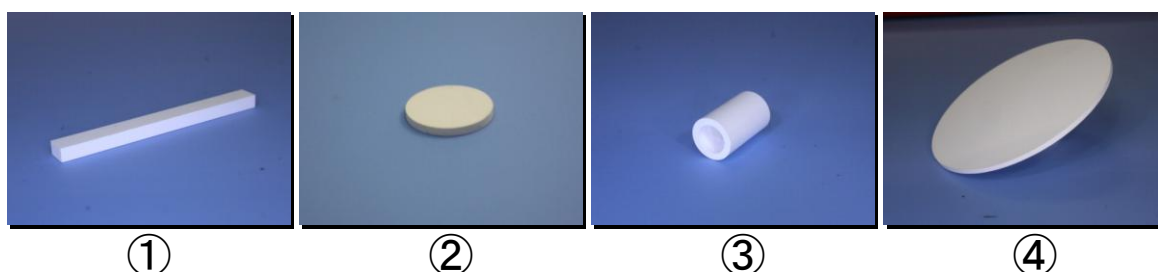


図 2.2.1-13 熱的・機械的評価用試験片の加工形状

以上の様に、本開発項目では本プロジェクトの基本計画に記載の中間目標達成のために業務を遂行した。水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及び IPA および酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質基材を開発するという中間目標に対しては、制御可能な原料に高純度アルミナを用いた多孔質アルミナ基材を作製し、細孔径、ゼータ電位を制御可能とした。さらに、熱的・機械的・化学的特性評価においても実使用環境下でも使用可能と考えられる特性が示された。この様に、多孔質基材の特性をチューナブルにし、且つ作製した各基材に対して逐一熱的・機械的・化学的特性評価を行ったことで、規則性ナノ多孔体精密分離膜用基材の作製方法、特性のインデックス化が成された。本プロジェクトにおいては、開発終了後、実用化技術としてコスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを達成する必要がある。しかし、過去及び現在の分離膜の製膜方法に限定し基材特性向上のための開発を行っても、今後成される可能性のある画期的な新手法による飛躍的分離性能の向上には基材開発側が対応できなくなる可能性が考えられる。そのため本開発で実施したように、最終的な性能を発現する分離膜に対して柔軟に対応可能な基材を開発し、その特性をプロジェクト内で共有化することにより、新規手法のみならず実環境下での不測のトラブルシューティングにも対応できるロバストな技術体系が得られたものと考えられる。

他方、多孔質基材の開発において残された課題は、目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発するにあたり、分離膜性能に与える基材特性の影響を解明することである。この課題に対しては、膜性能に影響を与える種結晶の担持状態の制御に重要な基材ゼータ電位に注目し解明を進めている。すでに、多孔質基材のゼータ電位制御方法、測定方法、さらに基材への種結晶担持方法の適正化も完了している。そのため、今後製膜試験および性能評価に注力することで平成 23 年度末までには目標を達成する見込みである。

名古屋工業大学

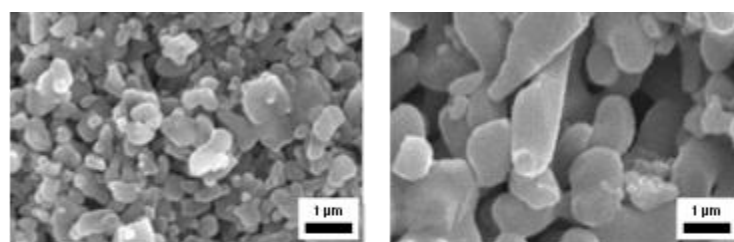
多孔質構造の定量的な評価

本研究では、株式会社ノリタケカンパニーリミテド（以下ノリタケ）より提供された分離膜用アルミナ多孔質基材を使用した。気孔率のみを変化させたほぼ同一の気孔径をもつ多孔体のシリーズを用いて、気孔率および気孔径による各物性値の変化について系統的に評価することを目的とした。表 2.2.1-4 に試験を行ったすべてのアルミナ多孔体の略称と水銀圧入法による気孔率気孔径の測定値を示した。目的のとおり、気孔率の異なるほぼ同一気孔径をもつ 3 水準（0.17, 0.4, 0.7 μm ）の多孔体シリーズが得られた。図 2.2.1-14 に破壊面の SEM 観察結果を示した。d070 は d017 に比べ気孔径は大きく窒素透過率は約 20 倍程度と優れている。また、d070 はアルミナ粒子同士の接触部分であるネック部が成長していることがわかった。

表 2.2.1-3

試験片の略称と気孔率、気孔径

Sample name	Porosity	Pore size	
(N_2 permeability) $\text{mol/m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$	(%)	(μm)	
d017 (1×10^{-6})	P23	22.6	0.17
	P32	31.9	0.16
	P38	38.2	0.16
	P42	42.2	0.17
	P45	45.2	0.17
d040 (2×10^{-6})	P29	29.3	0.39
	P33	32.6	0.38
	P37	37.0	0.37
d070 (2×10^{-5})	P43	42.9	0.72
	P45	45.6	0.78
	P47	47.6	0.70
	P48	48.7	0.72
	P49	49.0	0.69



d017-P45

d070-P45

図 2.2.1-14 アルミナ多孔質基材の破壊面の走査型電子顕微鏡観察結果

アルミナ多孔質基材の熱機械的特性および耐熱衝撃性の評価

アルミナ多孔質基材について、熱機械特性および耐熱衝撃性を評価することを目的とする。ここでは、気孔率気孔径等の気孔構造のパラメータと各物性値の関係について明らかにしていくことで、分離膜基材として最適な多孔質基材の開発の指針となるデータを集積

した。図 2.2.1-15 に各多孔体の室温における室温 4 点曲げ強度と気孔率の関係についてプロットした。各気孔径シリーズ内での比較では気孔率の増加に伴って強度は単調に減少した。d040-P37 ではより大きな強度の低下がみられた。また d017 と d070 での同程度の気孔率 (P42~P45) における比較では、気孔径の大きな d070 の方がやや高い強度を示した。以上のことから、本研究での多孔体強度は気孔率気孔径の値のみならず、粗大気孔やネック部成長等の気孔構造が影響していることがわかった。

また、室温から 300 °C の範囲においていずれの多孔体においても強度の変化は 10 % 未満であり、基材使用温度領域での強度の温度依存性は使用上の問題とならないことがわかった。

図 2.2.1-16 に荷重点変位法による弾性率の測定結果を示した。強度と同様に気孔率の増

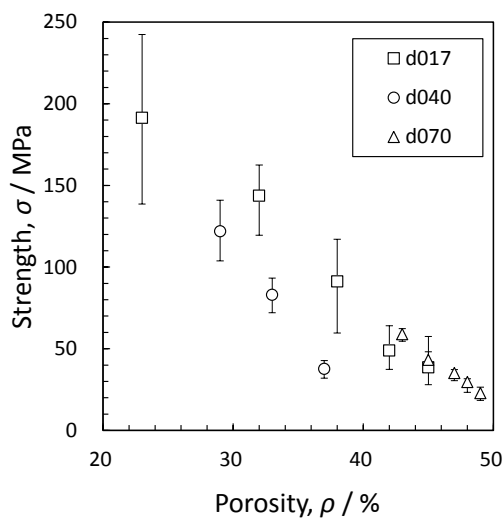


図 2.2.1-15
室温曲げ強度の気孔率依存性

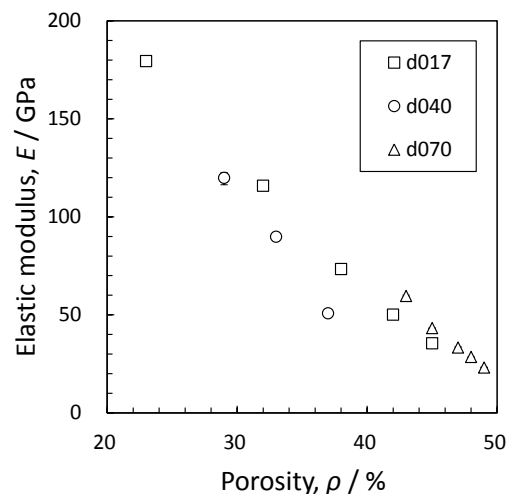


図 2.2.1-16
室温弾性率の気孔率依存性

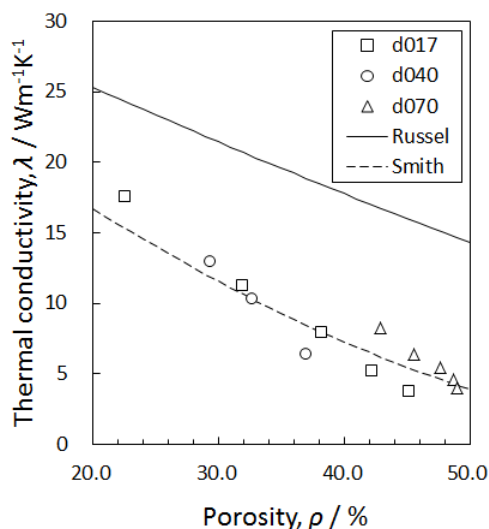


図 2.2.1-17
室温熱伝導率の気孔率依存性

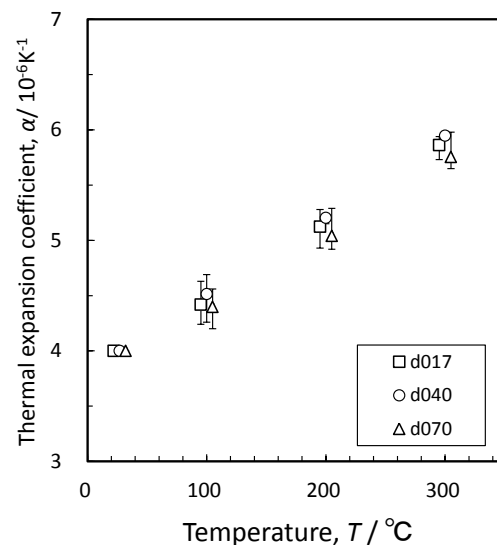


図 2.2.1-18
熱膨張率の温度依存性

加に伴って弾性率は減少し、d040-P37 は低い値を示し、d070 は高い値を示した。弾性率の

温度依存性はほとんど無視できる程度であった。

図 2.2.1-17 にレーザーフラッシュ法による室温での熱伝導率の気孔率依存性の測定結果を示した。熱伝導率も気孔率の増加に伴って減少した。また、温度の増加とともに単調に減少し 300 °Cでは室温の 60 %程度となった。緻密体のアルミナの熱伝導率も同様の負の温度依存性を持つため、この多孔体の温度依存性はアルミナ固体部分の熱伝導の変化の影響といえる。熱伝導率と気孔率の関係については多孔体の固相部を完全緻密体であるとした Russel の理論式 2.2.1-1 (参考文献参照) を実線で、固相部分の粒子間ネック部分に関して補正を行った Smith の理論式 2.2.1-2 (参考文献参照) を点線で示した。本研究での熱伝導率の測定値は Smith の理論式によく一致しており、ネック部の考慮が重要であることが分かった。強度および弾性率と比較して高气孔率領域で d070 が明らかに高い熱伝導率を示しておりネック部成長の熱伝導率への寄与が大きいことが分かった。

図 2.2.1-18 に熱膨張係数の測定結果を示した。熱膨張係数は気孔率、気孔径によらずほぼ同じ値となり、気孔構造には影響されないことがわかった。また、温度に対しては正の温度依存性を示した。

耐熱衝撃性を示す熱衝撃強度は赤外線放射加熱法により測定した。図 2.2.1-19 に熱衝撃強度の実験値の気孔率依存性の測定結果を示した。気孔率の増加にともなって熱衝撃強度が減少し、耐熱衝撃性が低下していくことがわかった。熱衝撃破壊強度については測定された熱機械物性値とのよい相関が得られており、このことから熱衝撃強度の気孔率による低下は強度と熱伝導率の低下に影響されているものであることがわかった。また、他の物性と同様に d070 は高い熱衝撃強度を示した。d070 は高い気孔率と大きな細孔径であるにも係わらず高い耐熱衝撃性をもつことが定量的に評価することができた。

SEM 観察結果から、d040-P37 では粗大気孔が観察され、d070 については他の気孔径試料と比較して粒子間ネック部の成長が見られた。

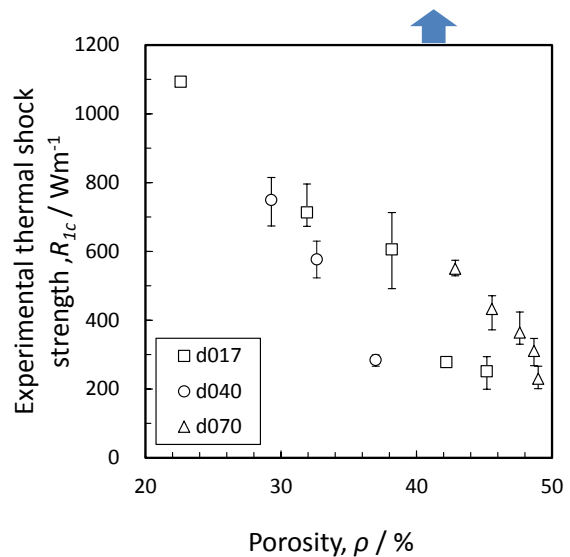


図 2.2.1-19
熱衝撃強度の気孔率依存性

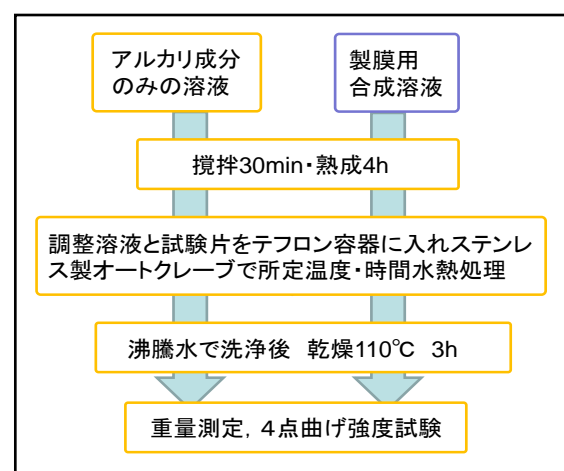


図 2.2.1-20
アルカリ暴露試験フローチャート

多孔質分離膜基材の構造設計においては、まず、流体透過性を向上させるために気孔径気孔率を大きくする必要はあるが、強度や耐熱衝撃性の低下を招く。しかし、粗大気孔の形成を抑制しつつ、粒子間ネック部を成長させた多孔質構造をもたせることで、高い透過性と優れた強度や耐熱衝撃性を両立させた多孔質基材が作製できることが明らかとなった。

ゼオライト製膜条件暴露試験による多孔基材の強度変化の測定

アルミナは耐化学薬品性に優れるセラミックスであるが、アルカリ成分に対して腐食することが知られている。本研究でのゼオライト合成はアルカリ溶液中で行われるため、合成時にアルミナ多孔基材が腐食され強度等の劣化が懸念される。そこで本実験ではゼオライト合成時と同様の条件に暴露させた多孔基材の強度試験を行い暴露前後の強度の変化について評価した。

図 2.2.1-20 にアルカリ暴露試験のフローチャートを示した。試験片形状は強度試験に使用したものと同一である。アルカリに対する腐食評価法は JIS R1614 を参照した。暴露した溶液組成および処理時間・温度は無配向 ZSM-5 膜および c 軸配向 MOR 膜の膜合成条件と同一とした。また、合成溶液成分中のアルカリ成分のみの組成に暴露させた実験も比較として行った。図 2.2.1-21 に暴露試験前後の試験片の 4 点曲げ強度について示した。アルカリ成分のみの溶液組成では暴露試験前とくらべ大きく強度が減少したが、実際の合成溶液中では MOR 膜合成条件での強度低下においても約 17 % (144→120 MPa) にとどまっている。これは合成溶液中のシリカ成分の影響により溶液中の pH が低下していくことによるものであるとわかった。この実験結果からゼオライト製膜処理における基材の強度低下は実用上問題ないことが明らかとなった。

(中間目標の達成度)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

(1) 水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術および脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない 3 タイプの製膜試験用基材 (NS-1、NS-2、NA-1) の開発を完了した。焼成温度のみの制御で細孔径を大きく変えることなく基材の表面ゼータ電位を制御する技術を確立した。

(2) 目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材の開発については、基材作製工程を粘弾性測定装置等を用いて定量的に構築することにより、1000 mm までのスケールアップに対応可能な作製工程が確立されるとともに、分離膜製膜に必要な各種特性を満たす基材が得られた。基材表面特性が分離膜性能に与える影響については、種結晶担持状態に影響を与える基材表面のゼータ電位測定方法は確立されており、今後製膜・評価を進めることで目標を達成出来る見込みである。

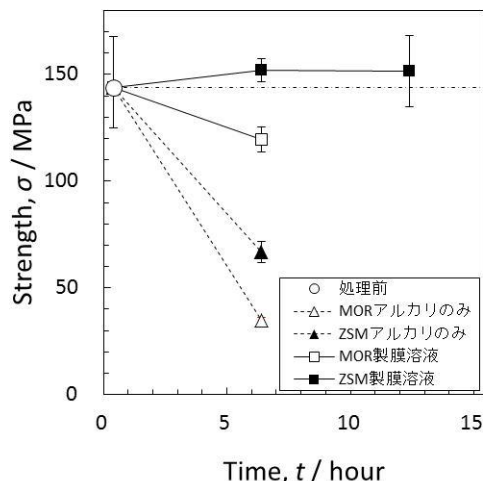


図 2.2.1-21 暴露試験前後の強度変化の評価結果

名古屋工業大学

多孔質基材を対象とした熱機械的特性、耐熱衝撃性の評価技術の構築を完了した。
試験予定の多孔基材について熱機械物性および耐熱衝撃性の評価をほぼ完了した。
耐化学特性評価基礎技術として多孔基材の強度劣化の評価手法を開発し、ゼオライト製膜
処理条件におけるアルカリ存在下での試験評価を完了した。

(成果の意義)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

本開発の結果、様々なバリエーション（細孔径、表面特性、対称、非対称）の基材を作
製、耐久性を確認した。このことから、新規ゼオライト膜を製膜する上で必要になる基材
特性をチューナブルにコントロール可能となり、今後のゼオライト膜の研究・開発に貢献
できる基材が得られたと考えられる。また、脱水膜用基材に限らず例えばガス分離膜など
様々な分離膜用基材に対応できる高精細且つ耐久性を有する基材が得られたと考えられる。

また、世界で始めて多孔質アルミナ基材表面のデータ電位を測定し、基材表面特性がゼ
オライト種結晶の付着性に与える影響を検討可能にした。このことにより、ゼオライトの
製膜状態に大いに影響を与えるゼオライト種結晶の担持状態を、細孔径、気孔率等のパ
ラメータと比較して定量的に考察可能となり、ゼオライト膜開発の新たな切り口を提案し
たと考えられる。

名古屋工業大学

(1) 熱機械的特性、耐熱衝撃性の評価に関する基礎技術を構築し、実際に微構造の異な
る種々の多孔質基材の評価を行うことで、高い透過性と優れた強度や耐熱衝撃性を両立さ
せた多孔質基材が作製できることが明らかとした。

(2) 耐化学特性評価法としてアルカリ暴露試験による強度変化測定技術を構築した。
ゼオライト製膜処理における多孔基材の強度低下は実用上問題ないことを明らかとした。

(知的財産権の取得)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

1 件申請中。

名古屋工業大学

なし

(成果の普及)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

平成 22 年 7 月 19 日に米国で行われた第 11 回国際無機膜学会 (International Congress on
Inorganic Membranes (ICIM11)) においてポスタープレゼンテーションを行い、成果を普及し
た。

平成 23 年 7 月 23 日にオランダで開催される膜及び膜プロセスに関する国際会議 2011

(International Congress on Membranes and Membrane Process : ICOM2011) に参加し、成果発表する。

平成 23 年 10 月 16 日に米国で開催される 2011 AICHE Annual Meeting に参加し、成果発表する。

名古屋工業大学

得られた研究結果および知見をもとにノリタケと連名で国内外の学会にて研究発表を行った。

(最終目標の達成可能性)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

IPA および酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発するという最終目標に対しては、すでに加速条件にて基材の化学的耐久性評価を進めており、達成可能であると考えている。また、今後分離膜の製膜性を向上させるために基材に改良を加える場合も、これまで名古屋工業大学と連携して細孔構造と熱的・機械的安定性に関するデータを蓄積しているため、設計指針に活用できると共に短期間で開発が可能だと考えられる。

名古屋工業大学

熱機械物性評価法の基礎技術および多孔基材に破壊強度値等の基礎データが得られたため、最終目標である多孔質基材の実用化に向けた長期安定性評価法の技術構築および試験条件の設定が容易となった。

中間目標 (平成 23 年度末)	研究開発成果	達成度
<ul style="list-style-type: none"> ・熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。 ・目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。 	<p><u>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <p>(1) 製膜および脱水条件下で大幅な強度劣化の生じない 3 タイプの製膜試験用基材 (NS-1, NS-2, NA-1) の開発を完了し、焼成温度のみの制御で基材の表面ゼータ電位を制御する技術を確立した。</p> <p>(2) 基材作製工程を、粘弾性測定装置等を用いて定量的に構築することでスケールアップに対応可能な工程が確立でき、分離膜製膜に必要な各種特性を満たす基材が得られた。基材表面特性が分離膜性能に与える影響については今後製膜・評価を進めることで達成見込みである。</p>	<p><u>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</u></p> <p>○</p>

	<u>名古屋工業大学</u> a. 各物性の評価技術をほぼ確立した。 b. すべての多孔体について熱機械物性、耐熱衝撃性の評価をほぼ完了し多孔質構造との関連を明らかにした。 c. 多孔質基材の強度劣化の評価手法を開発し、製膜条件中での強度劣化が実用上問題のないことを明らかにした。	<u>名古屋工業大学</u> a. △ 2011/7 達成見込 b. △ 2011/9 達成見込 c. △ 2011/8 達成見込
--	---	---

◎優れた結果が得られた ○順調に進捗しており、23 年度中に中間目標達成見込み
△23 年度開始であるが、23 年度中に中間目標は達成見込み

2.2.2. 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

(研究開発の具体的内容)

膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材を作製するための押出成形、乾燥、焼成技術を開発する。安定した基材品質を維持する作製プロセスと評価技術を開発する。多チャンネル型基材においては内管被覆がしやすい（種結晶が付きやすい）内管表面の構造を具備する多チャンネル型基材を開発する。

出典：基本計画 P15

中間目標（平成 23 年度末）

- ・内管表面構造を制御する製造技術を開発する。
- ・多チャンネル型基材 長さ 1 m（管状 外径 30 mm）当たり 0.2 m²の膜面積を実現する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。
- ・多チャンネル型基材 長さ 1 m（管状 外径 30 mm）当たり 0.3 m²の膜面積を実現する。

(開発成果の要約)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

化学プラントで規則性ナノ多孔体精密分離膜（規則性ナノ多孔膜）を用いて IPA、酢酸等の脱水を行う際には、限られたプラント敷地内に脱水工程を集約しなければならないため、分離膜の性能のみならずモジュールとしてのコンパクトさも重要になってくる。単管形状の分離膜の場合、高度集積化を行うためには管径を小さくし多くの本数を束ねてモジュール化することが効果的であるが、脆性材料であるセラミックス膜の場合破損等の問題が生じる可能性がある。そのため、多数の内管構造を有する多チャンネル型構造は、単位体積あたりの膜面積を増加させられるのみならず、強度も向上させられるというメリットを有する。本開発においては、膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材の開発として、長さ 1 m（管径（外径）30 mm）当り 0.2 m²の膜面積を有する基材の開発および内管表面構造を制御する製造技術の開発を実施する。

具体的な多チャンネル型多孔質セラミックス基材の構造を図 2.2.2-1 に示す。

膜面積は長さ(L)1000 mm での膜面積であり、参考のためにφ10 mm 単管の膜面積も示した。本開発においては、19 穴の内管により構成され 0.239 m²の膜面積を有する 19 穴多チャンネル型基材の作製技術の開発を中間目標とし、37 穴多チャンネル型基材を最終目標とする。

多チャンネル型は従来の管型基材と比べ、形状が複雑であるため作製プロセスの改良が必要となる。開発要素としては、押出成形、乾燥、焼成、内管表面構造制御技術が挙げら


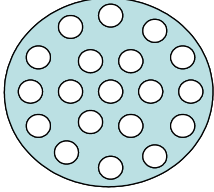
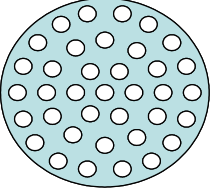
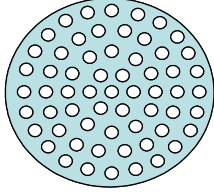
形状	Φ10mm × φ7mm	Φ 30mm Φ 4mm × 19穴	Φ 30mm Φ 2.9mm × 37穴	Φ 30mm Φ 2.2mm × 61穴
断面				
L1000mm 膜面積	0.0314m ²	0.239m ² (中間目標)	0.337m ² (最終目標)	0.421m ²

図 2.2.2-1 多チャンネル型多孔質セラミックス基材の構造

れる。本開発では、まず始めに開発項目③-2-2-(1)「セラミックス多孔質基材の開発」の開発において行った坯土の粘弾性評価を用いた適正化の手法を用いて、多チャンネル型基材に最適な坯土条件を探索した。

多チャンネル型基材坯土特性は今年度導入した粘弾性評価装置にて測定した。まず多チャンネル型坯土の作製条件適正化に先立って、一連の坯土評価方法および解析方法の構築を行った。セラミック多孔質基材の坯土に対して、センサー形状、測定ギャップ、ノーマルフォース等の測定条件を最適化することにより、粘弾性の高度評価が可能となった。セラミックス坯土の押出成形に対して理想的な坯土特性としては、応力を印加していない状態では成形体の形状が崩れない固体的挙動が強く、応力を印加した際は、滑らかに流動することが可能な液体的挙動が強く現れることが求められる。つまり固体的挙動と液体的挙動のバランスが取れた坯土を開発することが重要であり、本年度の導入した粘弾性測定装置を用い坯土のレオロジー特性を測定することで、押出が難しい複雑形状の多チャンネル型基材の坯土開発に活用した。

多チャンネル型基材押出用坯土の条件適正化は、中間目標である 19 穴多チャンネル型基材に対して行った。ここで、内管の表面構造も含めた中間目標段階での基材構造イメージを図 2.2.2-2 に示す。

本プロジェクトでは、各種ゼオライト膜に適した単管型多孔質アルミナ基材の開発も行っており、細孔径 150 nm および 700 nm の対称膜が製膜用サンプルとして参画研究機関に提供している。そのため、ゼオライト膜の製膜に基材特性が与える影響については NS-1、NS-2 基材に関して多くのデータが得られており、多チャンネル型基材の製膜にもそのデータが応用可能である。そこで、本開発では単管で得られたデータが多チャンネル型でも応用可能な様に、多チャンネル型内管に NS-1 同等の細孔構造を有する表面層を形成することを検討している。表面層を形成する基材の細孔構造については、中間目標の段階では細孔径を 3 μm 程度に制御する。

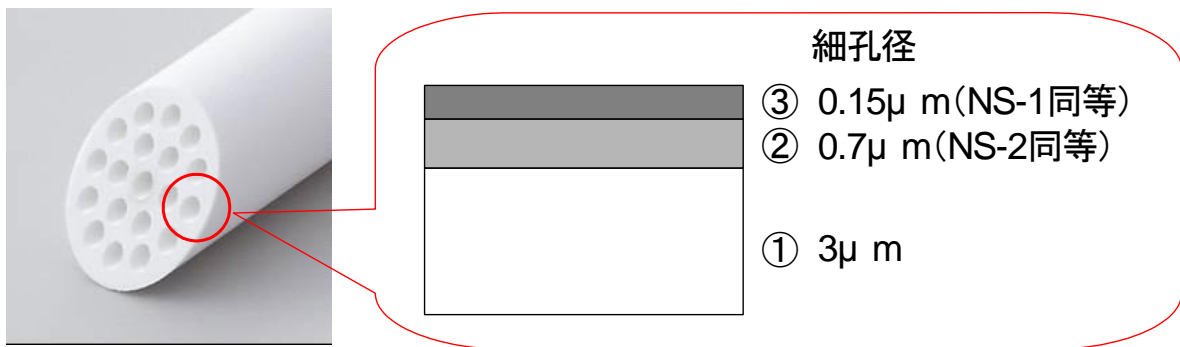


図 2.2.2-2 19 穴多チャンネル型多孔質セラミックス基材の内管構造

これは、千代田化工建設株式会社が担当する開発項目③-2-3-(1)-1「膜分離解析モデル・シミュレーションの開発」において 19 穴多チャンネル型基材の場合、単位体積あたりの水透過量を単管よりも多くするためには、基材における透過抵抗を 1/20 程度に小さくする必要があることが判明したためである。そのため、基材部分における透過抵抗を低減するために、NS-1 基材の細孔径 150 nm よりも大きい 3 μm を基材細孔径の目標値とした。基材細孔径を 3 μm とした場合、基材の上層に形成する中間層の細孔径はその 1/10 以上にするのが適当であると当社の既存のセラミックフィルター開発から知見を得ている。そのため、基材の上層に直接 NS-1 同等の 150 nm の層を設けるのではなく、中間層として NS-2 同等の細孔径 700 nm の層を形成することとした。

多チャンネル型基材押出成形用坯土は、単管型の場合と同様に高純度アルミナ粉末と水およびバインダーを混練し作製する。得られた坯土は押出成形機にて成形され、乾燥を得て焼成される。本開発において単管と同等の粘弾性挙動をしめす多チャンネル型基材用坯土を押出成形し焼成したところ、基材内管表面に図 2.2.2-3 に示すようなフクレ（基材表面に発生する気泡上の凹凸）が観察された。基材内面に平滑な表面層をクラック、ピンホール等の欠陥無く形成するためには、基材の表面も平滑である必要がある。そのため、発生したフクレの原因は押出用坯土に加えた水、バインダーの量にあるのではないかと推察し、調合量の適正化と坯土の粘弾性評価を行った。

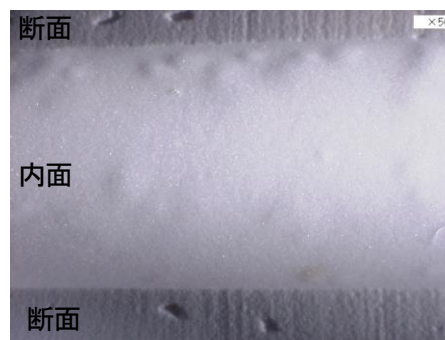


図 2.2.2-3 19 穴多チャンネル型多孔質アルミナ基材の内管表面の光学顕微鏡観察像

以上のように調合を変更した坏土で 19 穴多チャンネル型基材の押出成形を行い、内面の観察を行った。結果を図 2.2.2-9-(a), (b), (c), (d),(e)に示す。坏土の流動性の向上に伴い内管表面のフクレが減少し、条件 5 の坏土を用いたときに平滑な内管表面が得られることが判明した。

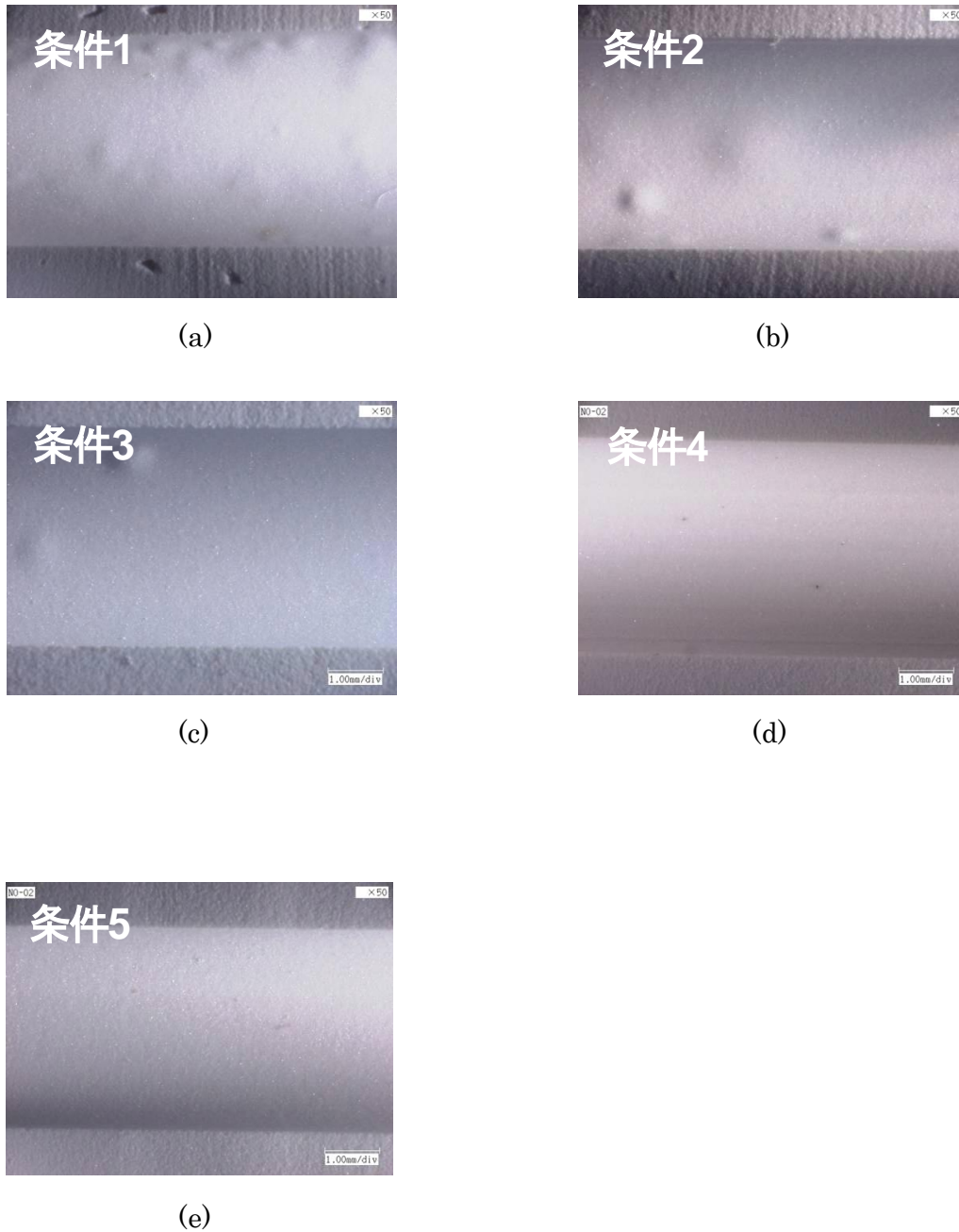


図 2.2.2-9 各坏土条件で作製した 19 穴多チャンネル型多孔質アルミナ基材内管表面

作製した多チャンネル型多孔質アルミナ基材の曲げ試験・圧縮試験による機械強度の評価および製膜後の部材の機械的特性評価については、名古屋工業大学と連携して評価を行った。実際の強度試験法としては管状基材をスライスしたものを外周部上下から荷重を負荷することにより、いわゆる円環圧壊試験を模擬した実験を行った。多チャンネル基材は

内部貫通孔があるため内部応力分布は複雑となり、単純な円環の圧壊強度式は使用できないため、有限要素法（FEM）解析による応力分布計算を用いることで強度を評価した。名古屋工業大学での評価結果より、多チャンネル型基材の場合、加重印加角度によって破壊形態が変化し、耐荷重に方向依存性があることが判明した。しかし、いずれの場合においても、多チャンネル型基材は単管と比較して限界応力が大きく実使用上も対応可能な強度を有していると推察された。

本開発は、長さ 1 m（管状 外径 30 mm）当たり 0.2 m²の膜面積を有する多チャンネル型基材を実現することと内管表面構造を制御する製造技術を開発することが目標となっている。前者については、押出用坯土条件が適正化できており 1 m 品の試作も完了したため 100 %達成した。後者については、まだ内管に中間層、表面層を形成するには至っていないが、表面層製膜用スラリーについては開発項目③-2-2-(1)「セラミックス多孔質基材の開発」において開発が完了している。そのため、平成 23 年度中に NS-2 同等の細孔構造が得られる中間層スラリーの開発を完了し、多チャンネル型内管表面への製膜を行うことで目標を達成する見込みである。

名古屋工業大学

多チャンネル型管状基材の強度評価手法の確立を行った。実際の強度試験法としては管状基材をスライスしたものを外周部上下から荷重を負荷することにより、いわゆる円環圧壊試験を模擬した実験を行った。多チャンネル基材は内部貫通孔があるため内部応力分布は複雑となり、単純な円環の圧壊強度式は使用できないため、有限要素法（FEM）解析による応力分布計算を用いることで強度を評価した。図 2.2.2-5 に圧壊試験の結果を示す。試験片の厚さを 5 mm にすることでバラツキが小さく信頼性の高い強度評価が可能であることが分かった。また、荷重印加角度を変化させる試験を行うことで、貫通孔の配列の影響で耐荷重値が最大 20 %程度変化することが分かった。図 2.2.2-6 に圧壊試験後の試験片写真を示した。荷重印加角度を変化させることで、破壊形態が変化していることがわかった。実際の管状基材においても、耐荷重に方向依存性があることが考えられ、強度設計上の考慮が必要であることが示唆された。

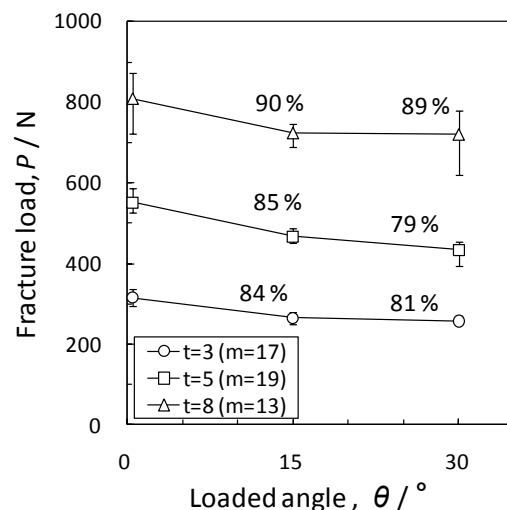


図 2.2.2-5
多チャンネル型基材の圧壊試験結果
(厚さ、荷重印加角度を変化)

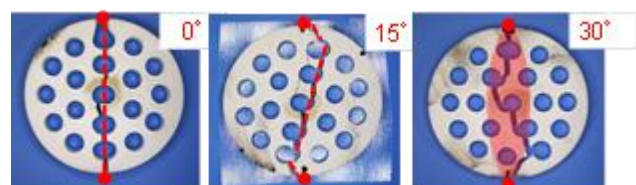


図 2.2.2-6
多チャンネル型基材の圧壊後の写真
(荷重印加角度を変化 赤丸：荷重点)

(中間目標の達成度)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

内管表面構造を制御する製造技術開発に関しては、基材、表面層の作製工程については完了しており、中間層製膜用スラリー作製工程を確立することで中間目標を達成できる見込みである。

平滑な内管表面を有する坏土条件については把握が完了しており、内管表面構造の制御と併せて中間目標を達成できる見込みである。

名古屋工業大学

多チャンネル型基材の強度評価技術として、FEM 解析と圧壊強度試験を応用した評価法をほぼ確立した。

多チャンネル型基材の強度評価技術を確立されたことで、多孔基材評価で行った暴露処理との組み合わせにより多チャンネル型基材の耐化学特性評価法が構築できた。

(成果の意義)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

粘弾性評価装置を用いて多チャンネル型基材の押出成形用坏土の条件を定量的に把握したことにより、バッチアップ、スケールアップによる品質の低下を受けにくい作製工程が確立できるものと考えられる。また、規則性ナノ多孔体精密分離膜に適した多チャンネル型基材が作製可能となることで、分離膜の更なる高集積化が可能となる。

名古屋工業大学

多チャンネル型基材の強度および耐化学特性評価法について、容易かつ直接試験評価できる手法が確立されることで基材開発の促進に資する。また、穴径および穴位置を変化させて FEM の応力解析シミュレーションを行うことで耐荷重性に優れる多チャンネル型基材の設計が容易となる。

(知的財産権の取得)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

無し

名古屋工業大学

無し

(成果の普及)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

・平成 22 年 7 月 19 日に米国で行われた第 11 回国際無機膜学会 (International Congress on Inorganic Membranes (ICIM11)) においてポスタープレゼンテーションを行い、成果を普及した。

- ・平成 23 年 7 月 23 日にオランダで開催される膜及び膜プロセスに関する国際会議 2011 (International Congress on Membranes and Membrane Process : ICOM2011) に参加し、成果発表する。
- ・平成 23 年 10 月 16 日に米国で開催される 2011 AIChE Annual Meeting に参加し、成果発表する。

名古屋工業大学

得られた研究結果および知見をもとにノリタケと連名で学会にて研究発表を予定している。

(最終目標の達成可能性)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

最終目標である、長さ 1m (管状 外径 30 mm) 当たり 0.3 m² の膜面積を有する多チャンネル型基材に対しては、これまでに成形の際にもっとも重要な制御因子である坏土条件の把握が出来ているため、軽微な条件変更で達成可能と考えられる。また内管表面構造の制御に関しても、単管基材の開発において蓄積されているゼータ電位等のデータを活用し、種結晶が均一に付着しやすい表面が形成可能と考える。

名古屋工業大学

強度評価法の基礎技術および多チャンネル基材の圧壊強度値のデータが得られたため、最終目標である多チャンネル型基材の実用化に向けた長期安定性評価法の技術構築および試験条件の設定が容易となった。

中間目標 (平成 23 年度末)	研究開発成果	達成度
<ul style="list-style-type: none"> ・内管表面構造を制御する製造技術を開発する。 ・多チャンネル型基材 長さ 1 m (管状 外径 30 mm) 当たり 0.2 m² の膜面積を実現する。 	<p>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</p> <p>(1) 基材、表面層の作製工程については完了しており、中間層製膜用スラリー作製工程を確立することで中間目標を達成できる見込みである。</p> <p>(2) 平滑な内管表面を有する坏土条件については把握が完了しており、内管表面構造の制御と併せて中間目標を達成できる見込みである。</p> <p>名古屋工業大学</p> <p>(1) 多チャンネル基材の強度評価技術および FEM 応力解析法についてはほぼ確立し、耐荷重値の方向依存性を明らかにした。</p>	<p>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</p> <p>○</p> <p>名古屋工業大学</p> <p>a, △</p> <p>2011/9 達成見込</p>

	(2)多チャンネル型基材の強度評価技術と暴露処理とを組み合わせることで多チャンネル型基材の耐化学特性評価法が構築できた	b. △ 2011/10 達成見込
--	---	----------------------

◎優れた結果が得られた ○順調に進捗しており、23 年度中に中間目標達成見込み
△23 年度開始であるが、23 年度中に中間目標は達成見込み

2.3. モジュール化技術の開発

2.3.1. 管状基材を用いたモジュール化技術

(研究開発の具体的内容)

- a. 研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発された分離膜部材を用い、接合部の熱的・化学的・物理的安定性を保持しつつ管状基材を複数本束ねたマルチエレメントの格納形状を決定し、その有効利用率を最大にする格納容器設計をする。

出典：基本計画 P15

中間目標（平成 23 年度末）

マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発する分離膜性能（透過度、分離係数）を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。

最終目標（平成 25 年度末）

研究開発項目③-2-1 で開発する分離膜特性（透過度、分離係数）の 60 %以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。

(開発成果の要約)

早稲田大学

本項目では、開発される膜の解析や設計を行っていくための数学モデルを導出し、膜分離プロセス設計の最適化や膜分離モジュール化技術の最適設計支援を行うための膜分離シミュレーターを開発した。

まず第 1 に単一管状膜の 1 次元シミュレーターの数学モデルを作成し、2 重管型の多管式膜分離シミュレーターを完成した。また、完成したシミュレーターは、膜と蒸留を組み合わせ合わせたプロセスシミュレーションにも利用可能である。

図 2.3.1-1 に単一膜管のモデル図を示す。原料を環状部に供給し、同心円状に設置した膜管を通して透過させるような 2 重管構造とする。モデルの導出にあたり、定常状態を仮定する。

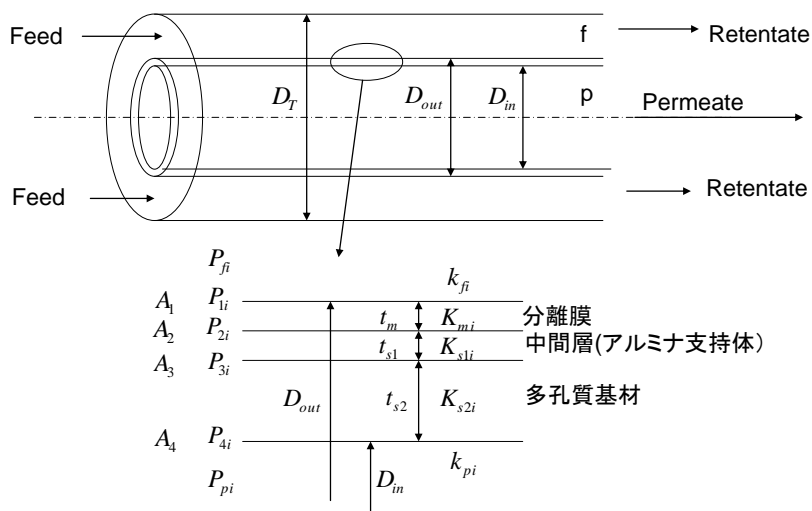


図 2.3.1-1 単一膜管のモデル図

ここで、

P : 圧力 (分圧)、 D_f : 外管の内径、 D_{out} : 膜管の外径、 D_{in} : 膜管の内径、
 L : 膜管長さ t_m : 分離膜の厚み、 t_{s1} : 中間層 (アルミナ支持体) の厚み、
 t_{s2} : 多孔質基材の厚み、 A_1 : 分離膜と原料側の境界面の面積、
 A_2 : 分離膜と中間層の境界面の面積、
 A_3 : 中間層と多孔質基材層の境界面の面積、
 A_4 : 多孔質基材層と透過側の境界面の面積
 K_m : 分離膜中の透過度、 K_{s1} : 中間層 (アルミナ支持体) 中の透過度、
 K_{s2} : 多孔質基材中の透過度
 k_f : 原料側の境膜物質移動係数、 k_p : 透過側の境膜物質移動係数

添字 :

i : 成分 i 、 f : 原料側、 p : 透過側
 1 : 分離膜と原料側の境界面 (分離膜外表面)
 2 : 分離膜と中間層の境界面
 3 : 中間層と多孔質基材層の境界面
 4 : 多孔質基材層と透過側の境界面

蒸気透過膜による分離とする時、分離膜外表面における透過流束は、式 2.3.1-1 で表される。

$$F_i = K_i A_1 (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-1}$$

F_i は i 成分の透過量、 K_i は外表面積基準の総括透過度、 A_1 は膜管の外表面積である。
 定常状態では、各部の透過量は等しいので、

$$F_i = k_{fi} A_1 (P_{fi} - P_{li}) \quad \text{式 2.3.1-2}$$

$$= K_{mi} A_1 (P_{li} - P_{2i}) \quad \text{式 2.3.1-3}$$

$$= K_{s1i} A_2 (P_{2i} - P_{3i}) \quad \text{式 2.3.1-4}$$

$$= K_{s2i} A_3 (P_{3i} - P_{4i}) \quad \text{式 2.3.1-5}$$

$$= k_{pi} A_4 (P_{4i} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-6}$$

が成り立つ。式 2.3.1-1 より、

$$\frac{F_i}{K_i A_1} = (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-7}$$

同様に、式 2.3.1-2～式 2.3.1-6 より、

$$\frac{F_i}{k_{fi} A_1} = (P_{fi} - P_{li}) \quad \text{式 2.3.1-8}$$

$$\frac{F_i}{K_{mi}A_1} = (P_{1i} - P_{2i}) \quad \text{式 2.3.1-9}$$

$$\frac{F_i}{K_{sli}A_2} = (P_{2i} - P_{3i}) \quad \text{式 2.3.1-10}$$

$$\frac{F_i}{K_{s2i}A_3} = (P_{3i} - P_{4i}) \quad \text{式 2.3.1-11}$$

$$\frac{F_i}{k_{pi}A_4} = (P_{4i} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-12}$$

式 2.3.1-8～式 2.3.1-12 より、

$$F_i \left(\frac{1}{k_{fi}A_1} + \frac{1}{K_{mi}A_1} + \frac{1}{K_{sli}A_2} + \frac{1}{K_{s2i}A_3} + \frac{1}{k_{pi}A_4} \right) = (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-13}$$

従って、

$$F_i = \left[\frac{1}{\frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{K_{mi}} + \frac{1}{K_{sli} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)} + \frac{1}{K_{s2i} \left(\frac{A_3}{A_1} \right)} + \frac{1}{k_{pi} \left(\frac{A_4}{A_1} \right)}} \right] A_1 (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-14}$$

J_i を膜外表面積基準の透過流束と定義すると、式 (1) より、

$$J_i = \frac{F_i}{A_1} = K_i (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-15}$$

となる。また、式 2.3.1-1 と式 2.3.1-14 より、

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{K_{mi}} + \frac{1}{K_{sli} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)} + \frac{1}{K_{s2i} \left(\frac{A_3}{A_1} \right)} + \frac{1}{k_{pi} \left(\frac{A_4}{A_1} \right)} \quad \text{式 2.3.1-16}$$

となる。 $t_m, t_{s1} \ll t_{s2}$ より、 $A_1 = A_2 = A_3$ と近似できるので、

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{K_{mi}} + \frac{1}{K_{sli}} + \frac{1}{K_{s2i}} + \frac{1}{k_{pi} \left(\frac{A_4}{A_1} \right)} \quad \text{式 2.3.1-17}$$

また、

$$A_1 = \pi D_{out} L \quad \text{式 2.3.1-18}$$

$$A_4 = \pi D_{in} L \quad \text{式 2.3.1-19}$$

式 2.3.1-18、式 2.3.1-19 を式 2.3.1-17 に代入すると、

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{K_{mi}} + \frac{1}{K_{sli}} + \frac{1}{K_{s2i}} + \frac{1}{k_{pi} \left(\frac{D_{in}}{D_{out}} \right)} \quad \text{式 2.3.1-20}$$

以上、単一膜管の透過流束モデルの基礎式をまとめると、

$$\text{膜の透過流束式：} \quad J_i = \frac{F_i}{A_1} = K_i (P_{fi} - P_{pi}) \quad \text{式 2.3.1-15}$$

$$\text{総括透過度の式：} \quad \frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{K_{mi}} + \frac{1}{K_{sli}} + \frac{1}{K_{s2i}} + \frac{1}{k_{pi} \left(\frac{D_{in}}{D_{out}} \right)} \quad \text{式 2.3.1-20}$$

膜の性能を最大限活かすためには、膜自体が持つ透過抵抗が総括透過速度の律速過程となるように、膜の操作条件や設計を行う必要があるが、特に、原料供給側（つまり環状部）の物質移動速度は、膜の設計を行うために重要と考えられる。このため、原料供給側と透過側の物質移動係数 k_f , k_p に対し、配管内の物質移動に関する Gilliland らの実験式を用いたモデル化を行うこととする。Gilliland らの実験式は、式 2.3.1-21 される。

$$Sh = 0.023 \cdot Re^{0.83} \cdot Sc^{0.44} \quad \text{式 2.3.1-21}$$

式 2.3.1-21 具体的には、

$$\frac{k_g RT D_e}{D_{mol}} = 0.023 \cdot \left(\frac{D_e \cdot \rho \cdot U}{\mu} \right)^{0.83} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho \cdot D_{mol}} \right)^{0.44} \times 1000 \quad \text{式 2.3.1-22}$$

となる。

ここで、 D_e は、相当直径で、

$$\text{透過側：} \quad D_e = D_{in} \quad \text{式 2.3.1-23}$$

$$\text{原料側（環状側）：} \quad D_e = D_T - D_{out} \quad \text{式 2.3.1-24}$$

である。また、

k_g ：	境膜物質移動係数	(mol/m ² sPa)
D_{mol} ：	分子拡散係数	(m ² /s)
ρ ：	密度	(kg/m ³)
μ ：	粘度	(Pa·s)
U ：	流速	(m/s)
R ：	気体定数	(=8.31447 × 10 ³ (Pa·m ³ /kmol·K))

膜の透過度 (K_m, K_{m1}, K_{s2}) のモデルを示す。

$$K_{mi} = \frac{\bar{P}_{mi}}{t_m} \quad \text{式 2.3.1-25}$$

$$K_{s1i} = \frac{\bar{P}_{s1i}}{t_{s1}} \quad \text{式 2.3.1-26}$$

$$K_{s2i} = \frac{\bar{P}_{s2i}}{t_{s2}} \quad \text{式 2.3.1-27}$$

ここで、 P_m や P_s は透過係数を示す。透過係数は、温度や組成の関数となることが予想されるが、モデル化は、膜の研究開発と並行して進める。

図 2.3.1-2 に、単一膜管の一次元並流操作モデル図を示す。モデル導出にあたり、定常、Piston flow、等温を仮定する。

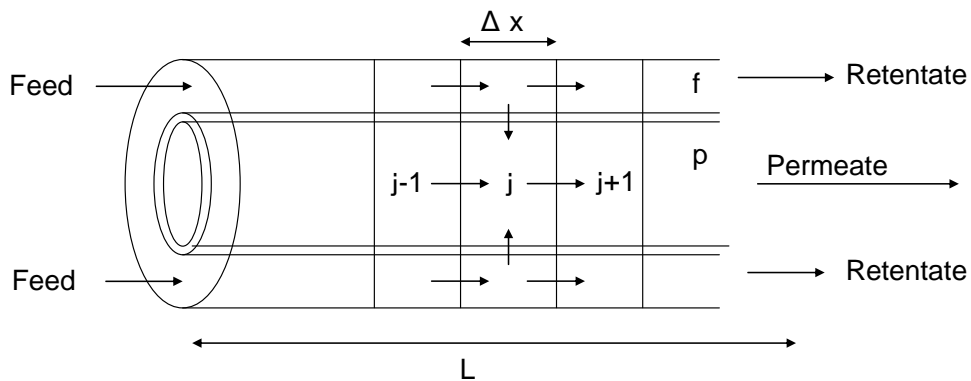


図 2.3.1-2 単一膜管の一次元並流操作モデル図

等温を仮定するため、エネルギー方程式は無視する。原料側と透過側のそれぞれに対して、物質収支式と圧力損失式を考慮する。

1) 物質収支式 (成分 i は、省略)

$$\text{原料側: } F_{f,j} - F_{f,j+1} = \Delta F_j \quad \text{式 2.3.1-28}$$

$$\text{透過側: } F_{p,j} - F_{p,j+1} = -\Delta F \quad \text{式 2.3.1-29}$$

透過速度式:

$$\Delta F_j = K_{j-1} (P_{f,j-1} - P_{p,j-1}) A_{1j} \quad \text{式 2.3.1-30}$$

$$A_{1j} = \pi D_{out} \Delta x \quad \text{式 2.3.1-31}$$

2) 圧力損失式:

原料側: $P_{f,j} - P_{f,j+1} = \Delta P_{f,frictionj}$ 式 2.3.1-32

透過側: $P_{p,j} - P_{p,j+1} = \Delta P_{p,frictionj}$ 式 2.3.1-33

圧力損失には、単相流（ガス）の摩擦損失式を用いる。

次に、2重管型の多管式膜分離シミュレーターを、単一膜管の1次元シミュレーターを多管化することにより作成した。以下に、膜分離シミュレーターの概要を記す。

- 1) 2重管型の各膜管は、3章に記した単一膜管の1次元シミュレーターの数学モデルをベースとする。
- 2) イソプロピルアルコール（IPA）と水の2成分とする。（3成分以上への拡張は容易に可能）
- 3) 開発プロジェクトのメンバーが利用できるようにするため、多くのパーソナルコンピューターに標準でインストールされているMicrosoft社のEXCELを用いて開発した。また、開発した膜分離シミュレーターは、商用の汎用プロセスシミュレーター（例えば、インベンシスプロセスシステムス社製 Pro/II）にも組み込み可能なものとし、蒸留と膜を組み合わせたHybridプロセスのシミュレーション検討を可能とする。

本プロジェクトで開発される膜管長は最大1mである。従って、原料を脱水して高純度に濃縮するためには、多数の膜管をシリーズ（直列）に接続し、膜管長を大きくする必要がある。この場合、透過側もシリーズに接続すると、膜管内での圧力損失が大きくなり、透過側を十分な減圧条件（例えば0.01 bara）にすることが困難になる。これより、膜管は、図2.3.1-3に示すように、原料側はシリーズに接続し、透過側はパラレル（並列）に接続するようなフローとする。

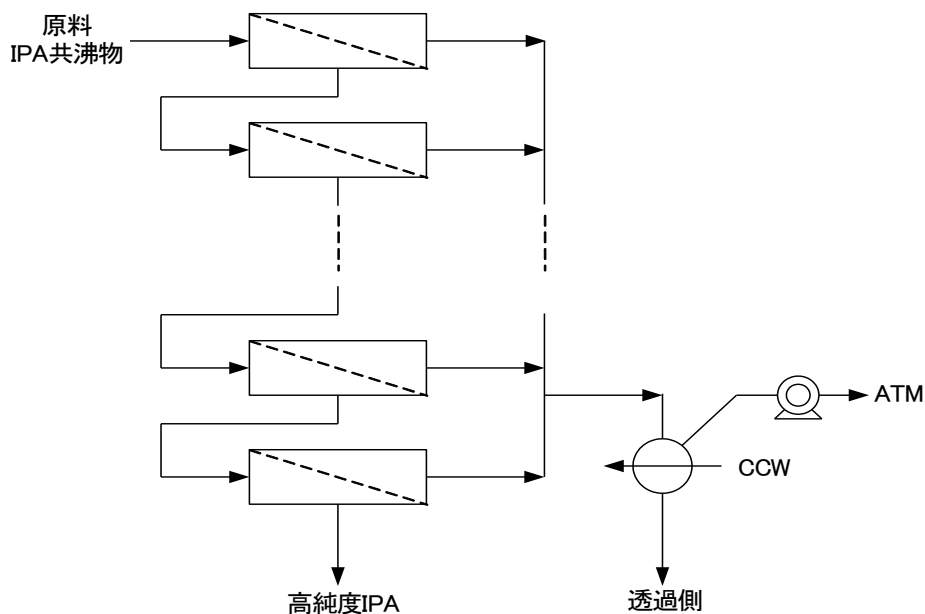


図 2.3.1-3 膜分離装置内のフロー案

- 5) シミュレーターは、計算条件入力シート、シミュレーション出力サマリーシート、計算結

果の詳細シート、VBA (Visual Basic for Applications) によるプログラムの4つの部分からなるシンプルな構造とした。

支持体の透過性能は、非対称構造を考慮し、中間層（緻密層）と強度部材としての支持体部分の2つの透過係数を与えるようにした。中間層と支持体部分の厚みも入力する必要がある。中間層の厚みをゼロと入力すると中間層の抵抗は考慮されない。図 2.3.1-4 に表示されている支持体の透過係数は、ノリタケから提供された窒素を用いた透過実験の結果をもとにしたものである。表 2.3.1-1 に、窒素の実験で求められた支持体の透過係数を示す。

表 2.3.1-1 窒素の実験で求められた支持体の透過係数

基材名称		対称基材		非対称基材
		NS-1	NS-2	NA-1
基材	細孔径	150nm	700nm	700nm
	空隙率	35-40%	45-50%	45-50%
中間層	細孔径	-	-	150nm
	空隙率	-	-	35-40%
	厚み	-	-	40-60 μm
透過係数 [mol/msPa]		1.75E-09	2.98E-08	1.58E-08

流体の粘度や拡散係数は、原料側と透過側の圧力損失や境膜での物質移動係数を計算するために用いられるが、一般的に推算精度はあまり高くないため、実験データを用いてモデルパラメータのチューニングを行う必要がある。また、膜のパーミアンスの温度や濃度の依存性もモデル化していく必要がある。今後、実験データを蓄積し、シミュレーションの精度向上を行っていくことが重要である。

図 2.3.1-4 に、膜分離モジュールの総括物質収支、必要膜面積、透過フラックスの出力を、図 2.3.1-5 に、各パス出口での計算結果出力の例を示す。

1. プロセス性能

		原料入口	原料側出口	透過側出口
1) 質量流量				
IPA	kg/h	11867.6	10994.0	873.6
Water	kg/h	2094.2	4.2	2090.0
Total	kg/h	13961.8	10998.2	2963.6
2) 重量分率				
IPA	wt%	85.000	99.962	29.477
Water	wt%	15.000	0.038	70.523
3) モル流量				
IPA	mol/h	197476.7	182940.0	14536.7
Water	mol/h	116249.8	234.3	116015.6
Total	mol/h	313726.5	183174.4	130552.3
4) モル分率				
IPA	mol%	62.946	99.872	11.135
Water	mol%	37.054	0.128	88.865
5) 総括分離度		6230.6		
6) 回収率				
IPA	%		92.64	7.36
Water	%		0.20	99.80
7) 温度	°C	130	130	130
8) 圧力	kPa	501.3	483.1	指定値

2. 膜モジュール仕様

膜面積	179.5	m ²
パス数	6	パス
膜管外径	12	mm
膜管長さ	1000	mm
膜管本数	4760.8	本

3. 透過フラックス

IPA	4.87	kg/m ² h
Water	11.64	kg/m ² h

図 2.3.1-4 膜分離モジュールの総括物質収支、必要膜面積、透過フラックスの出力

Npass	Ff_IPA mol/h	Ff_Water mol/h	Fp_IPA mol/h	Fp_Water mol/h	Xf_IPA	Xf_Water	Xp_IPA	Xp_Water	Pfout Pa	Ppin Pa	分離度	N	Area m ²	A/Feed m ² /(mol/h)	Ref @ outlet	Rep @ outlet	Shell ID
1	195799.7	52750.52	1678.87	63544.551	0.787767	0.212233	0.02574	0.97426	496367.7	10907.47	140.5452	698.09	26.3174	8.389E-05	23874.82	7010.452	953.54661
2	194001.24	23639.26	3477.36	92629.505	0.891384	0.108616	0.036182	0.963818	491744.5	10307.78	132.7711	635.808	23.9694	9.646E-05	24909.74	3905.676	910.01609
3	191311.09	6472.082	6168.402	109786.06	0.967277	0.032723	0.053197	0.946803	489430.6	2448.736	188.5565	863.15	32.54	0.0001495	17633.78	2143.083	1060.3016
4	188616.33	1979.241	8863.1	114272.68	0.989615	0.010385	0.071978	0.928022	487135.8	2103.766	158.7518	829.522	31.2722	0.0001581	17964.91	1149.705	1039.4418
5	185753.62	651.796	11725.96	115598.61	0.996503	0.003497	0.092095	0.907905	485127.4	2043.094	132.0608	874.657	32.9738	0.000173	16744.25	879.932	1067.3457
6	182942.85	234.5402	14536.67	116015.64	0.99872	0.00128	0.111348	0.888652	483113.2	2029.373	115.788	859.585	32.4056	0.0001738	16768.84	806.1819	1058.1097
Total													4760.81	179.478			

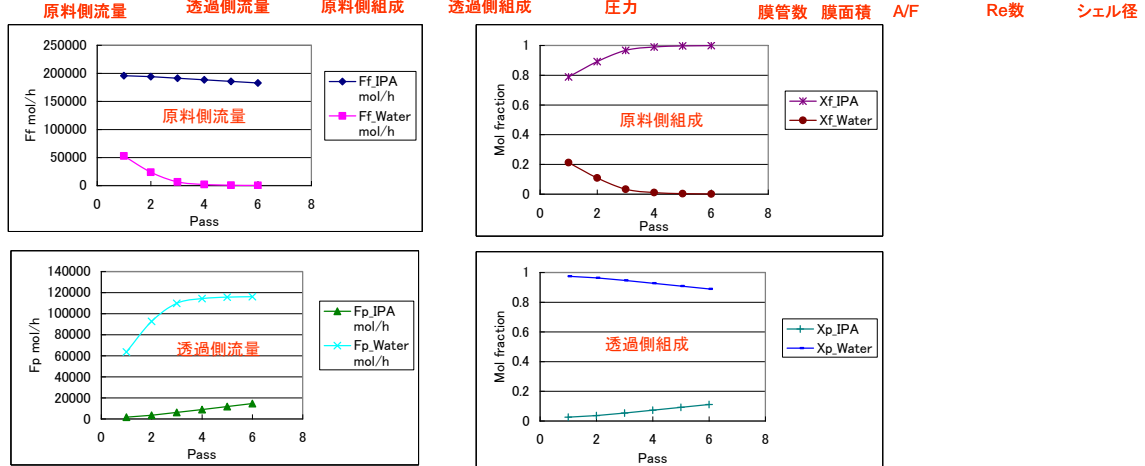


図 2.3.1-5 各パス出口での計算結果出力の詳細

これらの出力結果より、分離性能や膜分離モジュールのサイズ、各パスの内部の状態などを確認した。

なおシミュレーターは、Microsoft EXCEL で作成し、入出力インターフェイスを各シートに割り当てるようなシンプルな構造とした。計算は、必要な情報を入力後、計算ボタンを押すという簡単な操作で行えるものとした。また、プロジェクトのメンバーが共通利用できるようにシミュレーターの操作法をまとめた。

計算開始ボタンを押した時に起動する VBA (Visual Basic for Application) で記述したプログラムの解説を作成した。また、ユーザーがカスタマイズすることが可能とした。

これらのシミュレーションモデルを用いて、プロセスシミュレーションと組み合わせることにより、以下のような本プロジェクトに有用な知見を得ることができた。詳細は実環境下試験の項目において千代田化工による成果として述べられるが、結論部分のみここで述べておく。

- 省エネ率は、IPA の透過度が小さいほど大きくなる。
- 膜面積は、IPA の透過度に加えて IPA の純度 Spec に依存することが分かった。IPA の純度 Spec が 99.9 wt% 以上のように高い場合、IPA の透過度に膜面積を最小にする最適値が存在する。IPA の純度 Spec を緩和していくと、この最適値は消失し、IPA のパーミアンスが小さくなるほど膜面積は小さくなる。
- IPA の純度 Spec が、99.9 wt% 以上のように高い場合、膜モジュールの最終 pass に IPA のパーミアンスが大きい膜（分離度の低い膜）を用いると、膜面積の削減と、高省エネ率を実現可能であることが分かった。
- 蒸留塔を還流の無いストリッパーに変更した場合、省エネ率は大きくなるが、塔頂純度が下がるため、膜面積は大きくなる。
- 本検討条件では、透過度の比は 200 以上あれば十分な総合性能が得られることが分かった。
- IPA-水分離に関しては、加圧蒸留よりも蒸留塔塔頂蒸気のコンプレッサーによる直接縮

の組み合わせの方が効率は良い。

g. ヒートポンプ式の蒸留塔（自己熱再生型蒸留塔）と膜分離の組み合わせは、大幅な省エネが可能。

以上より、本シミュレーターが、膜分離と蒸留の Hybrid 化に関する様々なアイデアを定量的に評価でき、今後の研究開発に有用なツールとなることを示すことができた。

膜モジュールを小型化、高性能化していくための1つの手法として、多チャンネル基材を用いた膜管を本プロジェクトで検討する。そこで、多チャンネル基材の構造図をもとに CFD 技術を用いた3次元解析を行い、多チャンネル基材を用いた膜管のシミュレーターを作成し、種々の検討を実施した。

図 2.3.1-6 に、検討の対象とする多チャンネル基材（断面図）を示す。図に示すような3種の多チャンネル多孔質基材の膜への利用が考えられている。多チャンネル基材を用いた膜管では、穴の内面に製膜が行われ、透過物質は穴の内側から外側へ向かって流れる。従って、単一膜管の場合と透過の向きが逆になる。多チャンネル膜管を適切に設計できれば、膜管の単位長（体積）あたりの膜面積を大きくすることができ、膜モジュールを小型化、高性能化することが可能となる。

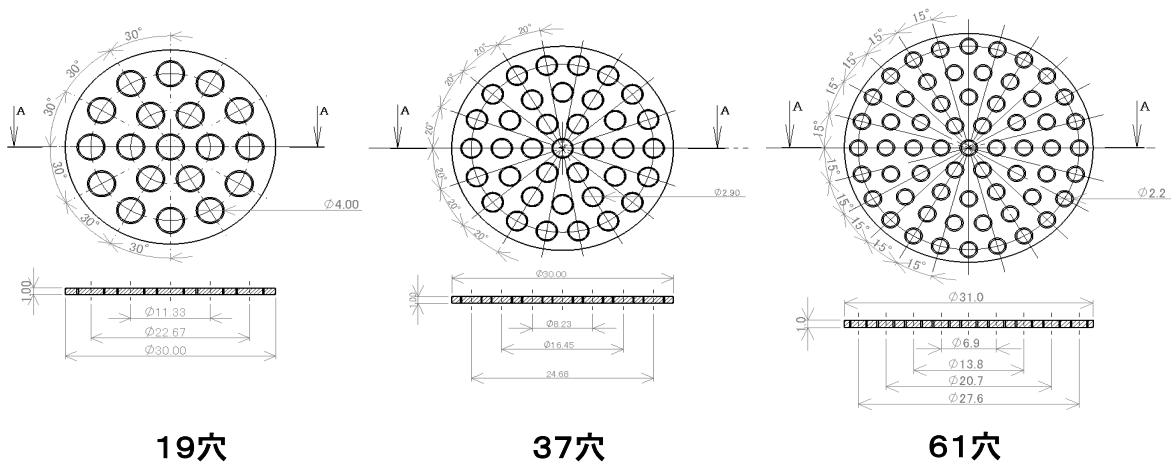


図 2.3.1-6 検討の対象とする多チャンネル基材

窒素を用いた基材の透過性能実験の結果をもとに、基材の流動抵抗をモデル化した。この流動抵抗モデルをもとに、基材内の流れや圧力分布を可視化し、基材の抵抗値の妥当性や穴の配置の最適化検討などを行うことが可能となる。以下、検討結果の概要を記す。

1) 検討の対象とした基材

表 2.3.1-2 に、検討の対象とした基材の特性と透過実験結果を示す。

表 2.3.1-2 検討の対象とした基材の特性と透過実験結果

		対称基材		非対称基材
基材名称		NS-1	NS-2	NA-1
1次側圧力		1.5atm	1.5atm	1.5atm
2次側圧力		1.0atm	1.0atm	1.0atm
窒素透過量		0.1 NL/min	1.7 NL/min	0.9 NL/min
基材	細孔径	150nm	700nm	700nm
	空隙率	35-40%	45-50%	45-50%
中間層	細孔径	-	-	150nm
	空隙率	-	-	35-40%
	厚み	-	-	40-60μ m

N2透過率の試験の条件

外径:10mm、内径:7mm、長さ:40mm、材質:多孔質α アルミナ

2) 流動抵抗モデル

基材の流動抵抗のモデル化には、式 2.3.1-34 の Ergun 式 (Darcy 式) を用いた。

$$\frac{|\Delta p|}{L} = \frac{150\mu (1-\epsilon)^2}{D_p^2 \epsilon^3} v_\infty + \frac{1.75\rho (1-\epsilon)}{D_p \epsilon^3} v_\infty^2 \quad \text{式 2.3.1-34}$$

無視

(Viscous term) + (Turbulent terms)

D_p : 粒子充填層の平均粒子径 [m]

ρ : 流体密度 [kg/m³]

μ : 流体粘度 [Pa.s]

ϵ : 空隙率 [-]

v_∞ : 空塔速度 [m/s]

本検討では、式 2.3.1-34 の乱流項を無視し、次式のように簡略化して用いた。

$$\frac{\Delta P}{L} = K \cdot \mu \cdot v_\infty \quad [\text{Pa/m}] \quad \text{式 2.3.1-35}$$

つまり、基材内の流動抵抗 (圧力損失) は、流体の粘度、流速と基材の特性から決まる比例定数の積で表される。

3) 検討結果

CFD 技術の多孔質体近似機能を用いて基材をモデル化し、対称基材 (NS-1, NS-2) の比例定数 K を求めた。その結果を、表 2.3.1-3 に示す。

表 2.3.1-3 対称基材 (NS-1, NS-2) の比例定数 K の同定結果

	NS-1	NS-2
式 2.3.1-35 の比例定数 K	1.6265E+15	9.5678E+13

また、表 2.3.1-3 に示した対称基材 (NS-1, NS-2) の比例定数を用いて、非対称基材 (NA-1) の流動抵抗が再現できるかどうか確認した。NS-1 の厚みを 50 μm とし、NA-1 の透過量を計算してみたところ、実験データと 30 % 程度の誤差が生じた。この原因としては、厚み 50 μm の NS-1 の不均一性や NS-2 と NS-1 の境界付近の状態が解析モデルとは異なることなどが考えられる。本誤差を改善するため、NS-1 と NS-2 の流動抵抗を合成する場合には、NS-1 の比例定数に補正を導入することにした。

基材の流動抵抗モデルを用いて、流動抵抗が透過性能に与える影響を検討した。図 2.3.1-7 に 19 穴の場合、図 2.3.1-8 に 61 穴の場合の検討の最終結果を示す。

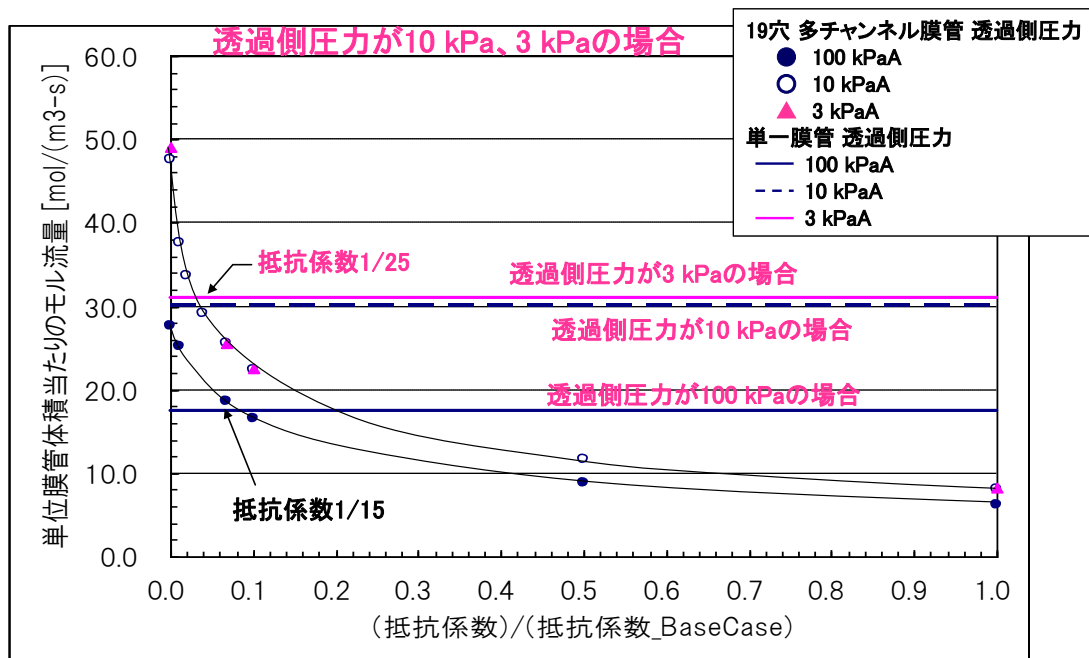


図 2.3.1-7 19 穴の基材に対する基材の流動抵抗が透過性能に与える影響の解析結果

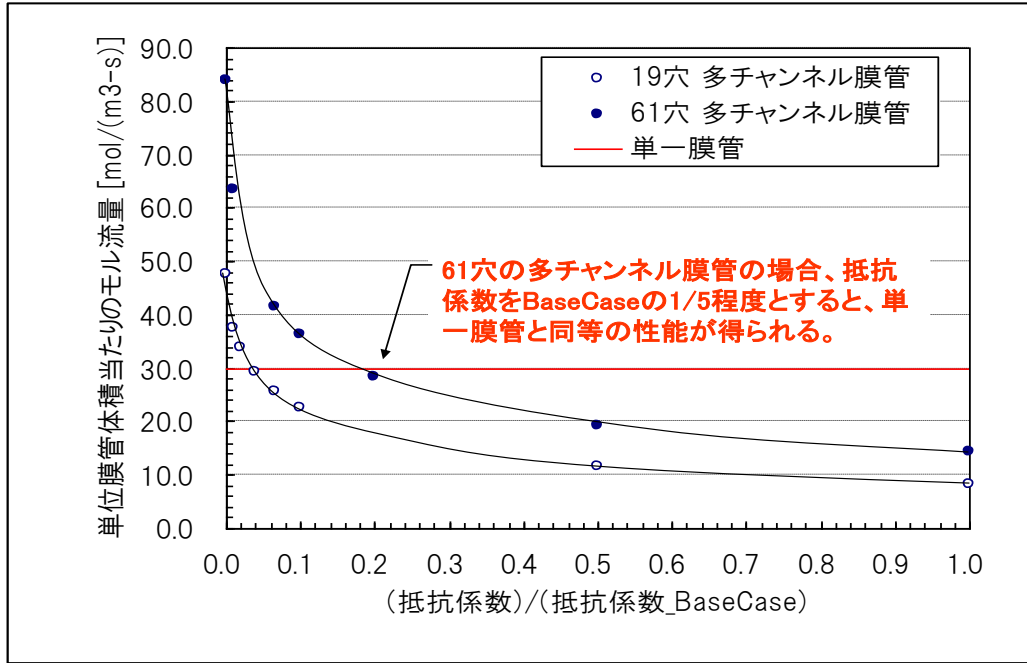


図 2.3.1-8 61 穴の基材に対する基材の流動抵抗が透過性能に与える影響の解析結果。

本検討結果より、

- a. 19 穴の基材の場合、単一膜管と同等の性能を得るには基材の抵抗係数を NS-1 の 1/25 以下に低減させることが必要。
- b. 61 穴の多チャンネル膜管で単一膜と同等の性能を得るには、抵抗係数を NS-1 の 1/5 以下に低減させれば良い。これは、19 穴と 61 穴の膜管では、単位体積当たりの膜面積は、61 穴の方が 1.8 倍程度大きいので、同じ透過量を得る場合、61 穴の方が支持体の抵抗を大きくできることによる (1/25 以下 vs 1/5 以下)。これは、61 穴の方が単位体積当たりの膜面積が 1.8 倍程度大きいので、61 穴の方が、膜透過のドライビングフォースは小さくて済むということを示している。
- c. 19 穴・61 穴のどちらの場合でも、基材の抵抗が NS-1 程度では、透過性能が単一膜管より低くなってしまうため、支持体の抵抗を低減することが必要である。

以上の結果より、今後、製膜や分離性能に影響が出ない範囲で多孔質基材の抵抗をどの程度まで低減させられるか検討を行っていくことが重要と考えられる。また、19 穴と 61 穴のどちらが有利かについても、今後、基材の機械的な特性や製膜を含めた検討により、総合的な判断が必要と考えられる。

NS-1 では、基材の流動抵抗を 1/30 にすると、単一膜管と単位体積あたりの透過性能が同程度になることが分かった。そこで、基材の流動抵抗を 1/30 にした状態で穴の配置の検討を行った。

1) 単位体積当たりの膜面積に対する予備検討

多チャンネル基材の直径を D 、穴の直径を a 、穴の数を N とすると、単位体積あたりの膜面積 A は、

$$A = \frac{\pi a N}{\frac{\pi}{4} D^2} = \frac{4a N}{D^2} \quad \text{式 2.3.1-35}$$

となる。これより、穴の数が同じであれば、穴の径が大きいほど単位体積あたりの膜面積は大きくなる。

また、穴の配列を正方配列とし、ピッチを $1.25a$ とすれば、

$$N \approx \frac{\frac{\pi}{4} D^2}{(1.25a)^2} = \frac{\pi D^2}{6.25a^2} \quad \text{式 2.3.1-36}$$

これを式 2.3.1-35 に代入すれば、

$$A = \frac{\pi a N}{\frac{\pi}{4} D^2} \approx \frac{4a}{D^2} \frac{\pi D^2}{6.25a^2} = \frac{4\pi}{6.25} \cdot \frac{1}{a} \quad \text{式 2.3.1-37}$$

式 2.3.1-37 より、穴の径が小さいほど単位体積あたりの膜面積は大きくなる。

まとめると、以下のようになる。

- a. 穴の数を決めた場合は、穴の径をできるだけ大きくすれば単位体積あたりの膜面積は大きくなる。しかし、穴の径を大きくすると穴と穴の間が非常に狭くなり流動抵抗が大きくなってしまふ可能性がある。最適な穴の径の検討が必要である。
- b. 穴の数を決めない場合は、穴の径をできるだけ小さくすると単位体積あたりの膜面積は大きくなる。しかし、穴の径があまり小さいと製膜が難しくなると考えられるので、最小値を把握する必要がある。

2) 穴の配置の最適化検討

基材の流動抵抗を NS-1 の $1/30$ とし、19 穴の多チャンネル基材をベースとして、穴の配置の検討を実施した。検討の詳細を添付資料-6 に示す。透過性能の優劣は、膜管の単位体積当たりの透過量の大きさで評価した。参考として、直径 12mm の単一膜管との透過量も示したが、結果として、単位体積当たりの透過量が単一膜管と同等になる基材の抵抗を選んだ場合（つまり NS-1 の $1/30$ ）、断面内の穴の数が多いほど高性能な多チャンネル膜管となることが分かった。これは、基材の抵抗が小さければ、単位体積あたりの膜面積が最大となるような穴のサイズと数を選べば透過性能が最大化できることを意味しており、今後、基材の抵抗の低減は非常に重要な検討課題と考えられる。

日立造船株式会社

高性能の分離膜素材の開発を進める一方で、その分離膜が実用段階で有効に性能を発揮するためには、性能とコストの両面からモジュール構造の最適化を検討することが不可欠である。その観点から、モジュール内の流体解析を行うことにより、同じ膜本数で如何に膜透過量を大きくするかを追究することは、モジュール構造の最適化検討における重要な要素の一つと言える。

本開発において当年度では、二重管（シェル&チューブ）型のモジュールを基本構造として、一体型膜エレメントを 7 本搭載したバツフル型モジュール（マルチモジュールの 1

単位をイメージした構造)における流体解析モデルを構築し、モジュール内の流体解析シミュレーションを実施することで、濃度分極や圧力損失、脱水性能等の評価を行うとともに、バッフル型7本モジュールの試設計及び試作を行った。

1) 流体解析の進め方

まず流体解析シミュレーションによる検討を進めるにあたり、市販の流体解析ソフトを使用し、そのプログラムに膜透過の物質移動モデルを組み込んで解析を行う方針とした。しかしながらこの手法を用いる場合でも、この物質移動(膜透過)モデルを組み込む作業の負荷は大きく、またそれ以上に計算負荷も大きく収束に相当な時間を要するため、多本数の膜エレメントを搭載した大型モジュールの流体解析にそのまま用いることは設計効率の面で改善の余地が大きいと判断された。

分離膜が本来有する透過性能を如何に発現するかを追究するために、透過に対する抵抗となる要素を分析することが重要である。その抵抗となる要素、言い換えれば膜の透過係数(透過度)を決定する要素は大別して以下の2つが挙げられる。

- 膜素材(支持体+ゼオライト薄膜)に起因する抵抗
- 膜外表面を流れる原料ガスの境膜(濃度分極)に起因する抵抗

まず一つ目の要素は、まさしく膜素材開発により、如何に透過性を良く(抵抗を小さく)するかを検討している部分であり、その素材自体で透過性が決定されるため、モジュール構造による性能への影響は受けない。ただしもう一つの要素は原料ガスの乱れ状態、いわゆる Re 数により決定される部分であるため、膜モジュール内の構造が性能に大きく影響を及ぼす。透過性能の良い膜エレメントを開発しても、原料ガスの Re 数が小さければ、膜自体の性能を発揮できないということになる。

一方、物質移動と熱移動にはアナロジー(相似則)が成立することが一般的に言われている。熱交換器などにおける熱移動においても、熱交換される流体の Re 数を大きくすることにより、熱流束を大きく(伝熱面積を小さく)できる。表 2.3.1-4 に熱移動と物質移動の相似性を示すが、どちらの場合でも等しくなる Re 数と等価直径 d_e によって各々の性能が決定されることがわかる。

熱移動と物質移動のアナロジーに着目した背景には、熱移動モデルでの解析による検討が可能になれば、比較的シンプルな流体解析方法を用いることで、計算時間も大幅に短縮することが可能になることにある。これが検証されれば、大型モジュールに対する設計負荷が削減され、設計効率が大幅に向上することが期待できる。

表 2.3.1-4 熱移動と物質移動（膜透過）の相似性

熱移動	物質移動（膜透過）
熱流束 Q [W/m^2] $Q = h_c \times (T_1 - T_2)$	透過速度 J [$kg/(m^2 \cdot h)$] $J = K_c \times (P_{w1} - P_{w2}) \times M$
熱通過係数 h_c [$W/(m^2 \cdot K)$] $1/h_c = t/\lambda + 1/h_f$ (伝熱管材)	透過度(透過係数) K_c [$mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$] $1/K_c = 1/K_m + 1/K_f$ (膜素材)
熱伝達係数 h_f [$W/(m^2 \cdot K)$] $h_f = Nu \times \lambda_f / de$ $Nu = a \times Re^b \times Pr^c$	濃度境膜係数 K_f [$mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$] $K_f = Sh \times D / de / RT$ $Sh = a \times Re^b \times Sc^c$
プラントル数 Pr [-] $Pr = \text{動粘度} / \text{温度伝導度}$	シュミット数 Sc [-] $Sc = \text{動粘度} / \text{拡散度}$

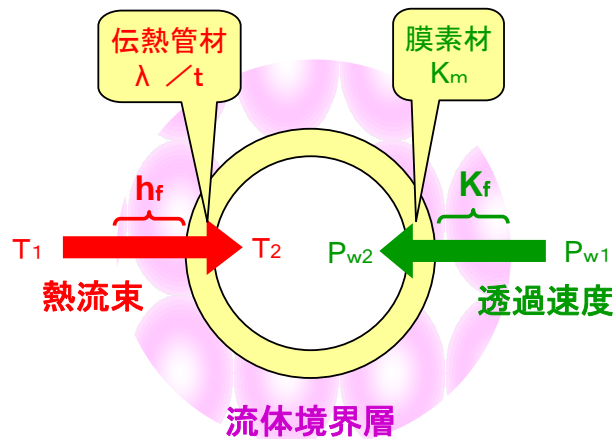


図 2.3.1-9 熱移動と物質移動（膜透過）のモデル

以上の論点を踏まえ、構造的に簡単な二重管型モジュールとバツフル型7本モジュールの各々の物質移動（膜透過）モデルによる解析シミュレーションを行い、膜モジュールの性能の傾向を把握する。またその解析結果と同構造の熱移動モデルによる解析結果とを照合することで、膜モジュールの構造設計への応用として、熱移動モデルによる解析の妥当性について検証することとした。

2) 解析モデルの計算条件

今回解析を行ったのは、図2.3.1-9に示す二重管型と7本のバツフル型であり、バツフル型については、バツフル板の枚数をパラメータとして性能の傾向を掴むこととした。図中にも記載されているが、熱移動と物質移動（膜透過）の各々のモデルについて、解析を実施した各々の移動の駆動力となる条件を表2.3.1-5に示す。流体はIPAを想定し、供給流量は二重管型における当社規定流量に基づく流量とした。結果の評価は各々のモデルにおいて、モジュールからの出口温度及び濃度の計算結果が指標となる。

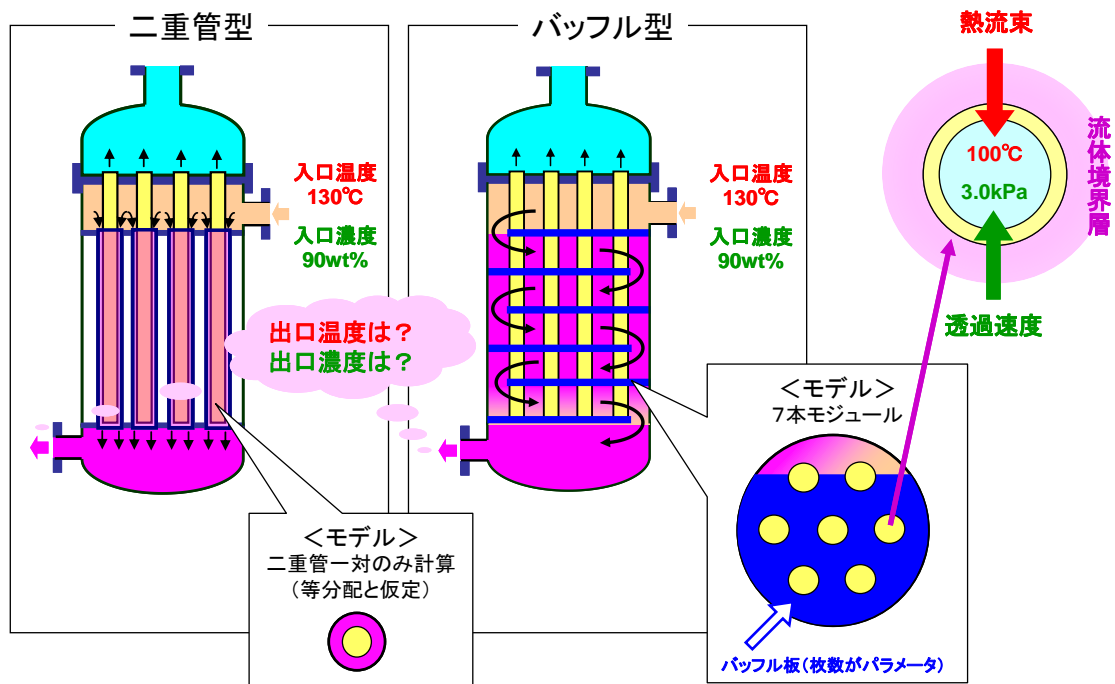


図 2.3.1-10 二重管型とバッフル型の膜モジュール

表 2.3.1-5 各々のモデルの解析条件

熱移動モデル		物質移動（膜透過）モデル	
入口温度	130℃	膜外側圧力	550kPa
		入口濃度	90wt%
膜内側温度	100℃	膜内側圧力	3.0kPa

また今回の解析検討では、膜自体の透過性能によってモジュール性能の傾向に及ぼす影響を確認することも試みた。物質移動モデルでは、膜素材の透過係数 K_m をそのまま適用すればよいが、熱移動モデルでは下記のような相対関係から伝熱管の相当熱伝導率 λ を各々算出、設定して解析を実施した。

- $K_m(\text{膜A}) : K_m(\text{膜B}) = \lambda(\text{膜A相当}) : \lambda(\text{膜B相当})$
- $K_m(\text{膜A}) : K_f = \lambda(\text{膜A相当}) / t : h_f$

3) 熱移動モデルによる計算結果

透過性能が高い膜Aと低い膜Bにおける、各々の膜自体の透過係数から算出した相当熱伝導率を基に、解析シミュレーションを実施した結果を図2.3.1-11に示す。この結果はバッフル枚数をパラメータにして、後述する物質移動モデルと比較しやすいように、温度効率（限界交換熱量に対する実交換熱量の比率、今回の計算条件における限界交換熱量は出口温度100℃の場合が限界となる）で無次元化している。計算結果は次のように考察できる。

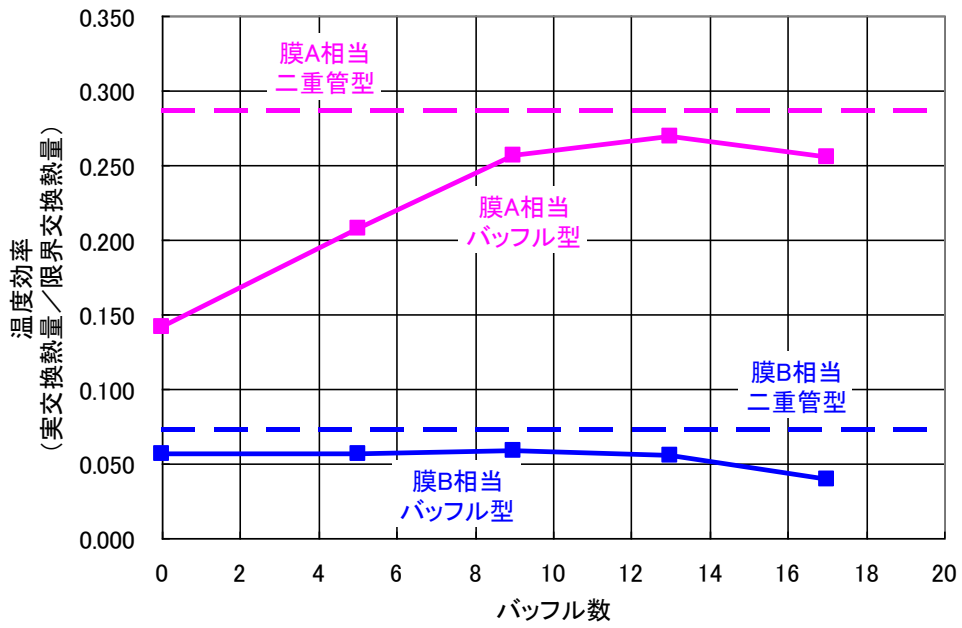


図 2.3.1-11 熱移動モデルの解析結果

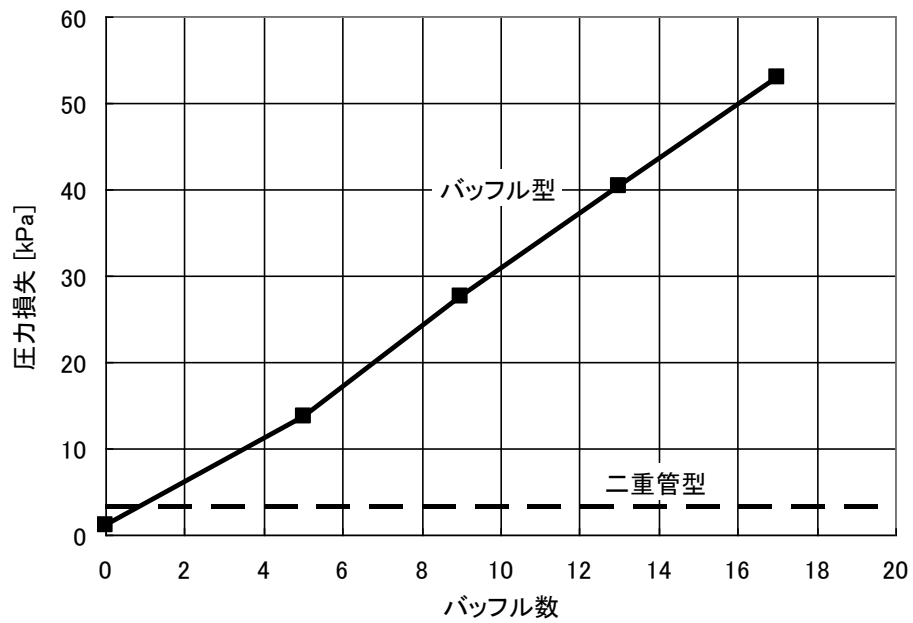


図 2.3.1-12 熱移動モデルの解析結果 (圧力損失)

- バッフル枚数が増えるにしたがい性能は向上するが、バッフル型モジュールの透過性能が二重管型のそれを上回ることはない。
- バッフル板に厚み（今回は3 mm設定）があることにより、枚数が増えると伝熱面積が小さくなり、その影響により性能の極大点が存在する。
- 膜B相当を用いた場合二重管型モジュールとバッフル型モジュールで透過性能に顕著な性能差はない。従って膜自体の性能が低い場合、二重管構造にしてRe数を大きくする効果は期待できず、バッフル構造を用いても比較的同様な性能を発現することが推定される。

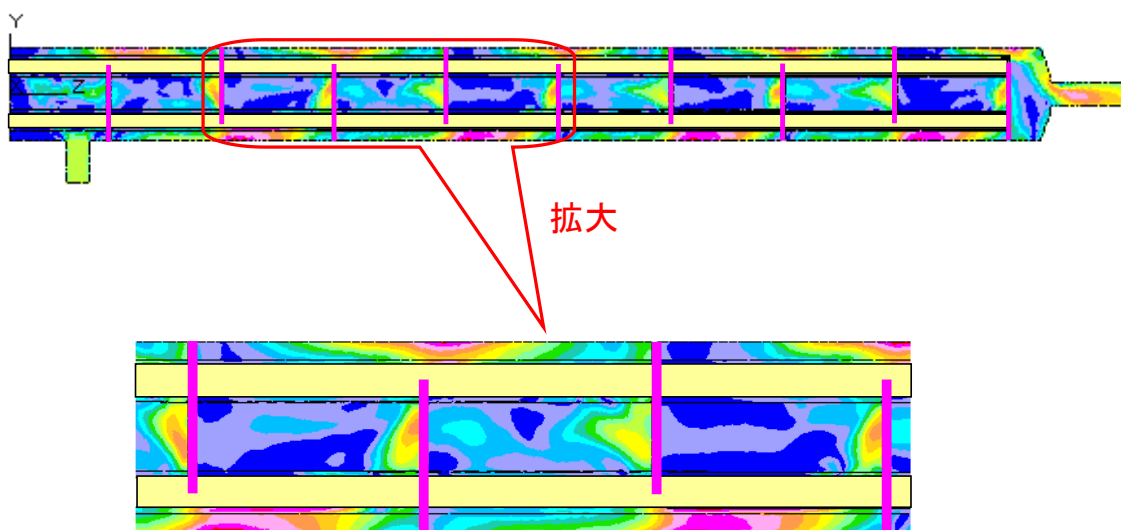


図 2.3.1-13 熱移動モデルの解析結果（流速コンター図）

また本解析により算出されたモジュール内での圧力損失（モジュール出入口の圧力差）の結果を図2.3.1-12に示す。バッフル枚数が16枚ともなると、50 kPaもの高い損失が生じている。流体の流速コンター図（図2.3.1-13参照）から、バッフル板でターンしている付近は流動状態に濃淡が見られ、伝熱面積としてもあまり機能していないことが示唆された。

4) 物質移動（膜透過）モデルによる計算結果

熱移動モデルでの計算結果と同様、透過性能の高い膜Aと低い膜Bについて、解析シミュレーションした結果を図2.3.1-14に示す。ここでは無次元化するために、脱水効率（限界脱水量に対する実脱水量の比率、今回の計算条件における限界脱水量は膜一次側／二次側の圧力の関係から出口濃度99.786 wt%の場合が限界となる）をプロットしている。

熱移動モデルの計算結果と比較すると、バッフル型の性能が二重管型を超えることがないことは同様であり、バッフル枚数が増えても著しい性能向上は期待できない。また、熱移動モデルでの結果と比較してバッフル枚数が少ないところで極大点を迎えている。これは熱移動モデルの場合、圧力損失の影響は直接受けないが、物質移動モデルの場合、圧力損失の増大に伴う水分圧差の低下により、膜透過の駆動力が失われた影響を強く受けている。

ることによるものと考えられる。

従って今回の解析の目的の一つである、熱移動モデルによる膜モジュール性能評価の可能性については、この圧力損失による影響を組み込む手法が必要となる。圧力損失の程度は熱移動モデルで把握できることから、この推測手法は理論的には構築が可能と考えているが、これは次年度の課題とする。

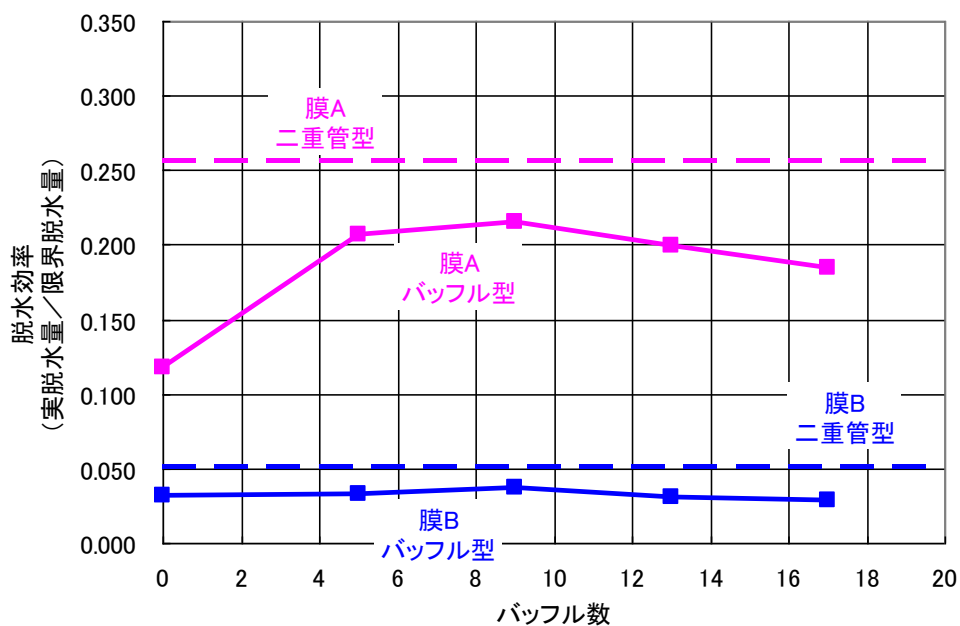


図 2.3.1-14 物質移動モデルの解析結果

5) 膜モジュールの性能向上対策

今回の解析結果の傾向から勘案すると、本開発での最終目標値であるモジュール効率 90 %を目指すためには、 Re 数を大きくするのみならず、圧力損失を如何に小さくするかがポイントとなる。

現在の性能向上対策として、バッフル板の形状の改良といった課題が挙げられる。今後検討を進め、種々のアイディアに対して解析を実施し目標達成を目指す。

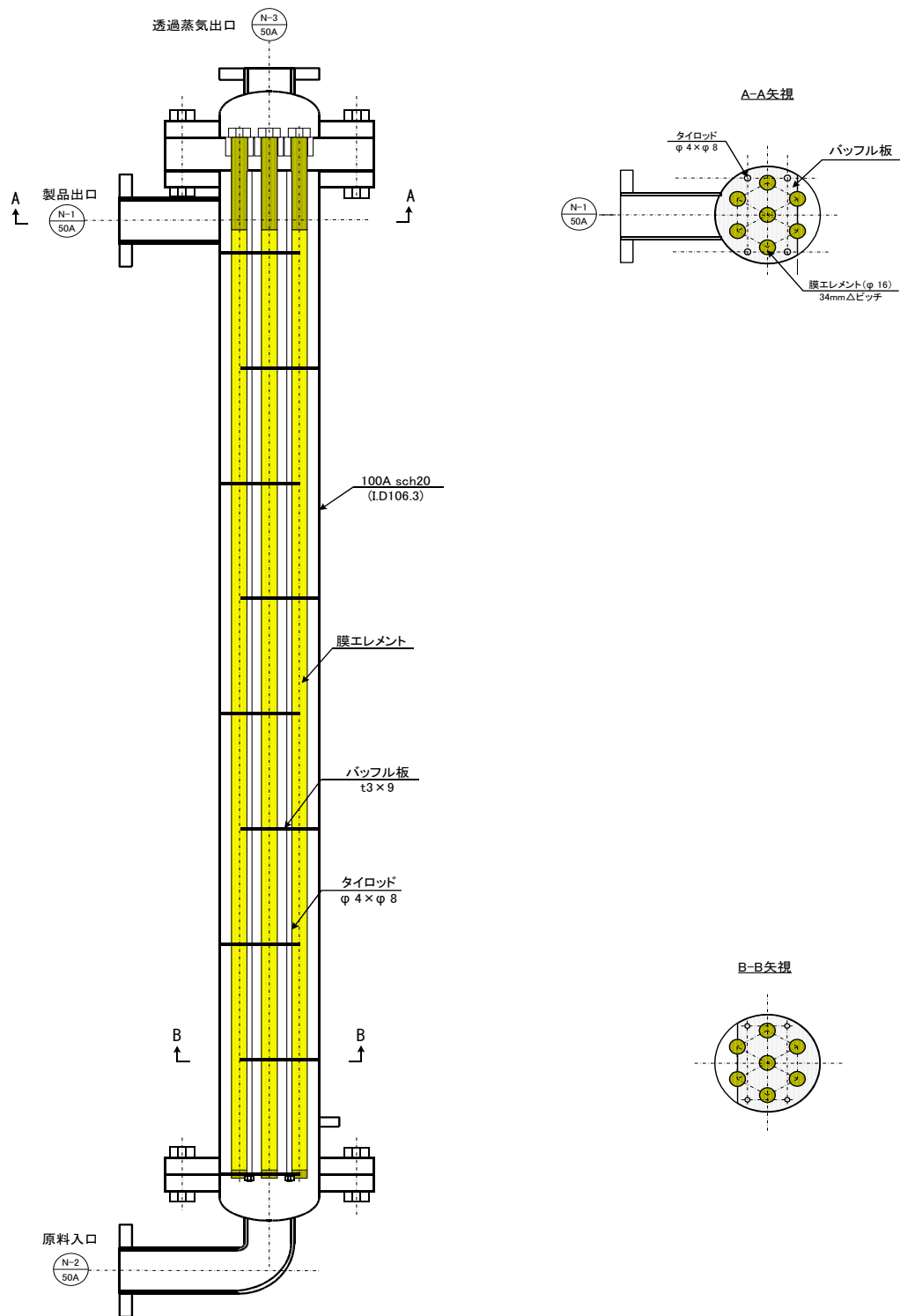


図 2.3.1-15 バブル型7本モジュール (試作品)

6) バブル型7本モジュールの試作

まだ各種のシミュレーション作業が進行中であるが、解析した結果に対する検証作業も、

本開発において重要な確認事項である。そこで次年度に実流体での試験ができるよう、解析シミュレーションで実施した同形状のバッフル型7本モジュールを試作した。

(図2.3.1-15参照)

バッフル枚数は第一段階として9枚のものを製作した。タイロッドでバッフル板を固定している構造とし、その枚数を変更できる構造となっている。バッフル板自体の材質は、膜エレメントの表面の保護の観点から、テフロン系材料を採用した。

この試作モジュールを用いて実流体試験を次年度実施し、脱水性能の傾向を把握するとともに、解析シミュレーションモデルにフィードバックすることで、モジュール構造の設計を高度化していく計画である。

シール技術の開発

前項の開発内容は、膜エレメントの透過性能に着目して検討したものであるが、膜エレメント性能のもう一つの要素である分離性能（選択性）を発現するためには、膜エレメントをモジュールに格納する際の取付け部分におけるシール性を確保することも、膜モジュール構造を検討する上で重要な要素である。

従来の標準的なシール構造は、シール材としてフッ素ゴム系のOリングを採用するものである。標準シール構造を図2.3.1-16に示すが、Oリングの利点は、膜エレメントを取り付ける際に、そのOリングを変形することでシールすべき空間を比較的簡易に埋めることができることにある。しかしながら、このOリングは元々エタノール等の中性有機溶剤の脱水用途を念頭において検討したものであり、温度・圧力条件も比較的マイルドな範囲で使用が限定されたものとなっている。

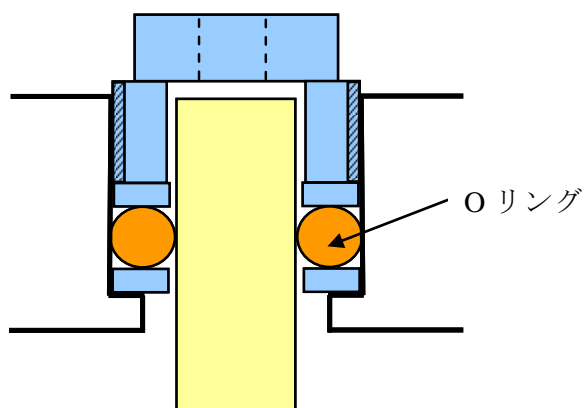


図 2.3.1-16 Hitz 標準シール構造 (Oリング)

本プロジェクトにおいてIPA脱水への適用に対しては、標準のシール構造でも対応可能であるが、酢酸などの酸性媒体に対するOリングの耐性は有していない。また今後このゼオライト膜技術の用途拡大を図るにあたり、当社の一体型膜エレメント構造の特徴を有効に活用する為に、高耐久（耐熱性、耐食性、耐圧性）のシール構造の開発が重要である。

そこで本研究では、高耐久の無機材料をシール材に用いるシール構造を開発すべく種々の検討を行った。検討にあたり、膜の取り付け作業の容易性も、膜設備のメンテナンス性

の向上を図る上で重要な要素であるため、この点も考慮しながら検討を進めた。

1) グランドパッキン構造

基本構造はOリングと同じであり、Oリングの代わりにドーナツ状のグランドパッキンを2つ以上重ねて、押付ネジによりグランドパッキンを圧縮してシールする方法をとっており、バルブのハンドル部分にも比較的良好に採用されている構造を応用している。このパッキンの材質は高温・高圧に耐性のあるグラファイト製が汎用的に存在し、安価で入手が可能な状況にある。

このグランドパッキンによるリーク試験を実施した。膜エレメントのダミーとして、同径のアルミナセラムックスの緻密棒をセットし、 N_2 ガスによる1.0 MPaの加圧状態を作って、 N_2 ガスに対するシール性を測定した。その結果、0.152 mL/minのリーク量が計測された。これが実流体環境においてどの程度の影響があるかを試算したところ、例えば、透過係数 $J = 2 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、分離係数 $\alpha = 250$ の性能をもつ膜エレメントを用い、計測されたリーク量相当の原料ガスが透過側に漏れたと仮定すると、 $\alpha = 239$ として測定されることになる。透過係数の仮定値は最終目標値の1/10であり、透過度が大きければさらに α の低下は抑えることができるため、現段階としてはこのグランドパッキン構造は十分に使用できると考えている。

次年度の課題としては、この構造での耐久性確認であり、酢酸環境下における1000 時間以上の試験を通じてこのシール構造の有用性を検証する計画である。

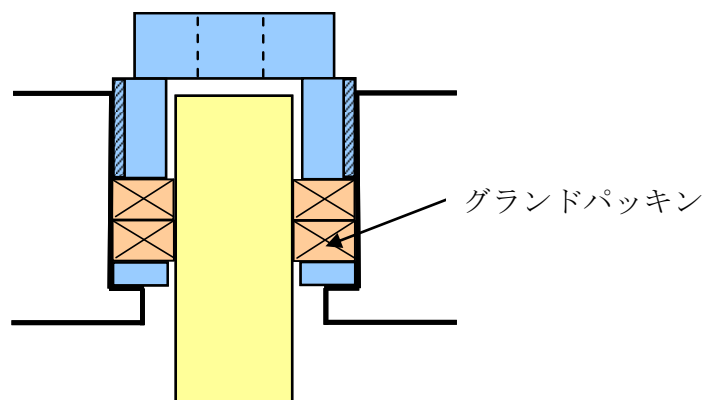


図 2.3.1-17 グランドパッキンのシール構造

2) メタルパッキン構造

前項1)のグランドパッキン構造で一定の目処は立ったが、更に高温・高圧環境下での膜設備の運転を可能にする目的として、メタルパッキン構造についても検討を進めた。

メタルシールする上でのポイントは、膜エレメントの端部材質がセラムックスの緻密質になっている点で、この材質は金属と比較してもヤング率が大きいいため、膜エレメント側が変形することは期待できない。従って、Oリングやグランドパッキン同様、メタルパッキン材自体を変形させることでシールできる構造とする必要がある。

図2.3.1-18にメタルリングを使ったシール構造を示す。台形状のドーナツ型リングを2層ないし3層重ねて、テーパの部分に向かって変形していくことでシール空間を埋める仕

組みを用いている。材質としてまずはヤング率が比較的小さい銅を使って、グランドパッキンと同様の形でシール試験を実施したところ、下表のような結果が得られた。

表 2.3.1-6 金属パッキンでの試験結果

	N ₂ ガス(@1.0MPa) リーク量	分離係数への影響 (透過度 $J=2\times 10^{-8}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$)
2層	0.137mL/min	$\alpha = 250 \Rightarrow 240$
3層	0.038mL/min	$\alpha = 250 \Rightarrow 247$

銅製のパッキンを用いることで実際に得られる分離性能に一定の目処が立った。しかしながら銅製のパッキンでは、各種溶剤に対する耐食性の面で懸念があるため、次年度以降はステンレス製のパッキンを用いて構造検討を進める計画である。

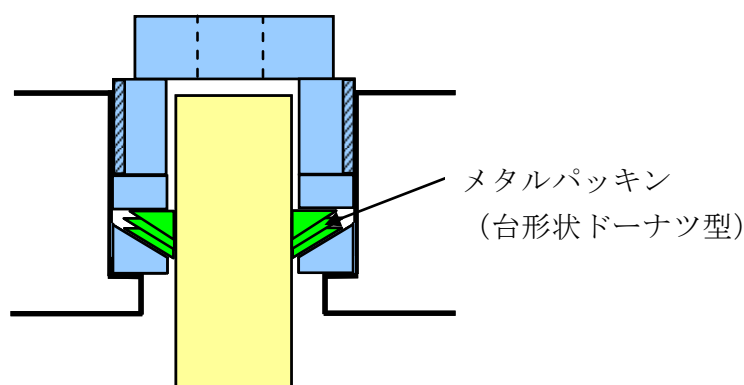


図 2.3.1-18 メタルパッキンのシール構造

三菱化学株式会社

a. シール技術の検討、開発

シールに求められる性能としては、以下の3項目がある。それぞれ、実プロセスで通常利用可能な温度（135℃）近傍での耐久性が求められる。

耐溶剤性（～150℃）

耐水性（～150℃）

耐熱性（～150℃）

また、上記の耐久性以外にも、実用化のためには、以下の様な特性も備えていることが必要である。

熱膨張率マッチング(金属性モジュールとセラミックス性膜基材の間の可動性)

密閉性(耐久性)

固定性(膜のモジュールへの装着容易性)

コスト

作業性(膜への装着容易性)

開口管状膜エレメントのシールの基本構造は以下の通りである。開口管状の分離膜とステンレス製のエンドピース、モジュールへの取付けピースを熱収縮チューブで圧着し接合している。使用する熱収縮チューブの耐久性が、シールの耐久性を左右する。

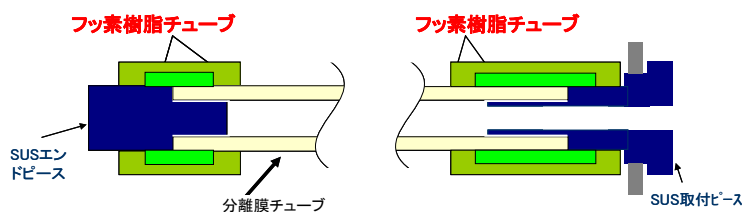


図 2.3.1-19 開口管状膜エレメントのシール構造模式図

IPA 溶剤に対する耐久性は、これまでに、実使用温度を超える 150 °Cにて、90 %IPA 水溶液を用いて、連続的に脱水透過性能を測定し、その分離係数により評価している。

その結果、163 日間の試験でも分離係数の低下はわずかであり、シール部分の漏れに由来する非選択的な漏れは見られなかった。

150°C、90%IPA-10%H₂O耐久性試験

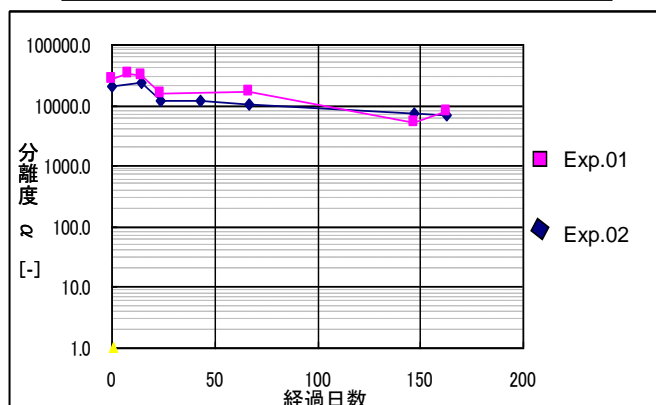


図 2.3.1-20 シールの長期耐久性試験

使用可能な熱収縮チューブ自体の材料としての耐久性は、以下の表の通りである。

種類	条件	特性
塩酸	120°C	優
硫酸	120°C	優
過酸化水素	23°C	優
水酸化ナトリウム	120°C	優
トルエン	110°C	可
酢酸	118°C	優
イソプロパノール	150°C	優
メチルエチルケトン	80°C	優
1,4-ジオキサン	101°C	優
テトラヒドロフラン	66°C	可
N,N-ジメチルホルムアミド	154°C	優

表 2.3.1-21 熱収縮チューブの耐溶剤性

さらに、150 °Cまでの実使用想定温度にて、95 wt%酢酸での膜性能を測定し、高温、高濃度酢酸中でのシール材料の使用可能性を確認した。

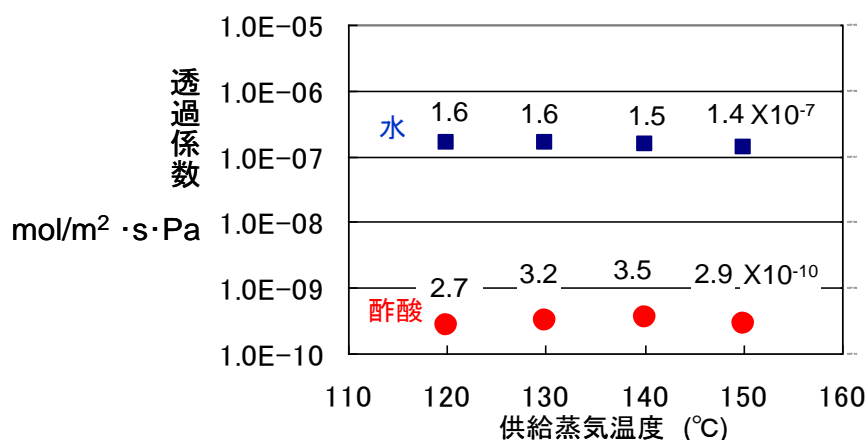


図 2.3.1-22 高温高濃度酢酸条件でのシールの安定性

その結果、120～150 °Cの温度範囲において、酢酸透過係数はほぼ一定であり、MOR型ゼオライト膜のこの条件下での安定性と共に、用いたシール材料の劣化による漏れが生じていない事が示された。

今後、酢酸脱水膜の使用条件を想定し 1000 時間までの耐久性を検証する。

b. マルチエレメント格納容器設計（最適構造の推定と改良への指標）

膜透過現象のモデル化を実施した。

計算ソフトとして CFX を使用し、膜透過モデル作成の系としては、最初に、データが豊富な A 型ゼオライト膜のエタノール／水系の二重管での脱水データを用いて、膜透過のパラメータのフィッティングを実施した。得られた膜透過モデルを使って、三菱化学で通常使用している 31 本バッフル型モジュールの解析モデルの作製し、モジュール内流動状態の可視化および脱水効率の評価を実施した。

さらに膜透過をモデル化し組み込む事により、本モジュールでの脱水過程のシミュレーションモデルとした。

ゼオライト膜の膜透過モデル

膜透過フラックスは、分圧差に比例する。

$$\text{膜透過フラックス} = K_W (P_W - P_*)$$

水の透過係数 { 温度 ↓ で低下
水濃度 ↓、でも低下するが、未考慮

2次側の水分圧

1次側の水分圧
VP (vapor permeation = 蒸気化法) なら 水分圧
PV (pervaporation = 浸透気化法) なら 水蒸気圧

*「ゼオライト膜を応用する装置のプロセス設計」, 池田史郎, 膜, 30 (2005) 239-242

*"A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation",
J. G. Wijmans, R. W. Baker 79 (1993) 101-113

図 2.3.1-23 ゼオライト膜の膜透過モデルの考え方

流動解析モデルの前提は次の通りである。

流動解析モデルの仮定、前提

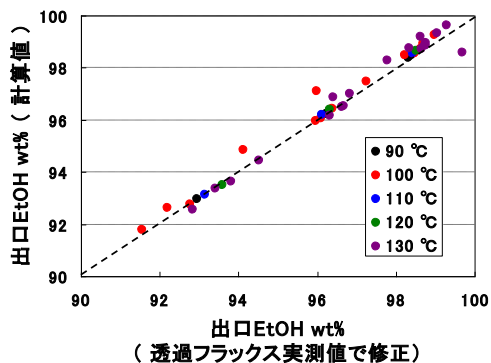
- ① 等温、理想気体近似
- ② ガス側境膜抵抗は、組み込みモデルで表現できる。
(乱流： 化学種に対する壁関数利用、層流： 濃度分布を解像する)
- ③ エタノールの膜透過は無視できる。(2次側は、水 100%)

上記前提のもと、流動解析ソフト CFX にモデルを作成した。膜分離のモデル化は、表面フラックスを表面ソースとして与えた。壁面での一方拡散による流速も考慮した。

A型膜によるエタノール脱水系の二重管単管での脱水データを基に、上記で定義した水の透過係数のチューニングを実施した。

二重管モジュール実験(EtOH- H2O系)を用いた
透過係数のチューニング

チューニング結果 ~出口EtOH濃度~



➡ 実験結果を良好に再現できた。

図 2.3.1-24 二重管モジュール実験 (EtOH・H2O 系) を用いた透過係数のチューニング結果その 1 (出口 EtOH 濃度)

ほぼ実験結果を再現する事を確認した。チューニング後の水透過係数を下記グラフに示す。

二重管モジュール実験(EtOH- H2O系)を用いた
透過係数のチューニング

チューニング結果 ~透過係数~

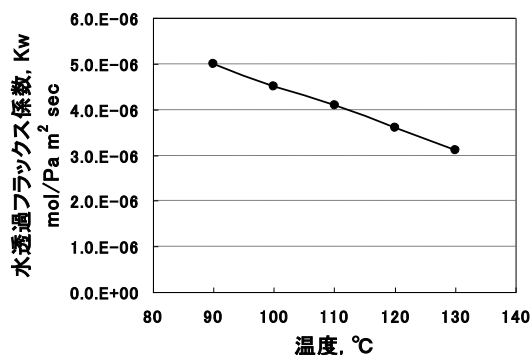


図 2.3.1-25 二重管モジュール実験 (EtOH・H2O 系) を用いた透過係数のチューニング結果その 2 (透過係数)

得られた水透過モデルを使って、マルチエレメント格納容器として、31本のバッフル型モジュールのモジュール内の流動状態および脱水のシミュレーションを実施した。

下図は、モジュール内の流動状態の一例を示す。

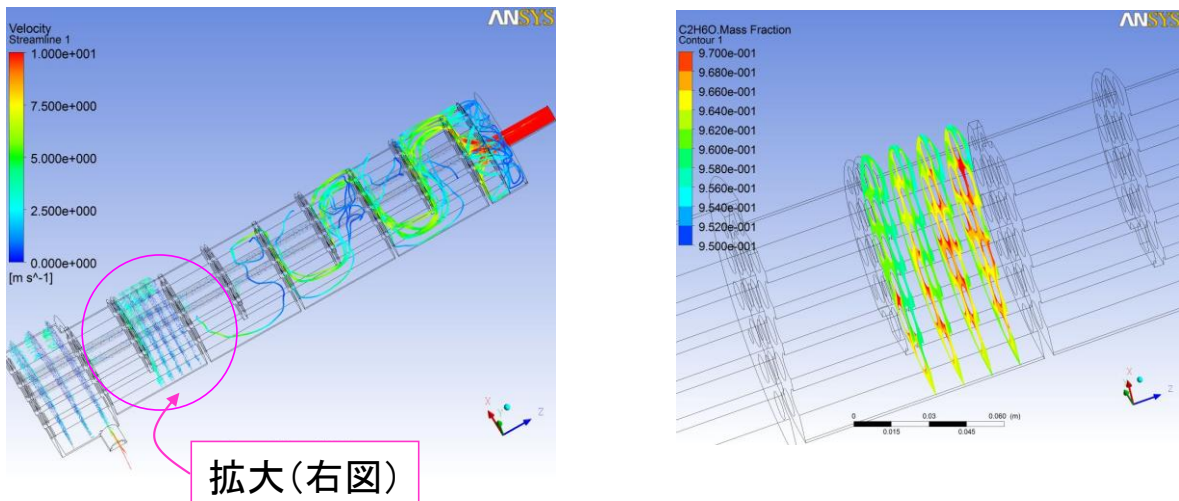


図 2.3.1-26 マルチエレメント格納容器内の流動状態の可視化例

今後、膜透過のモデルを組合せて、モジュール内脱水状態の解析を実施する。

同時に、昨年度設計・購入したバッフル間隔可変型のテスト用モジュールを用い、実試験評価を行い、モジュール構造最適の為の指標を得て、モジュールの改良の方向性を見出す。

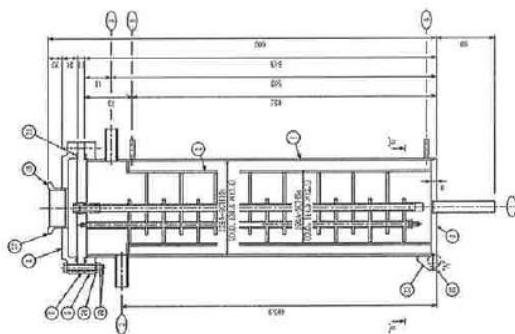
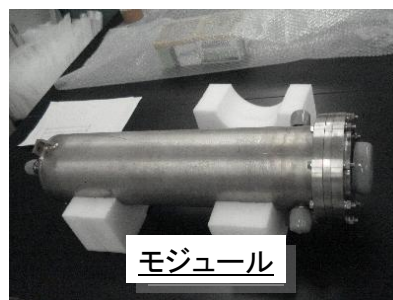


図 2.3.1-27 3 1 本バッフル型モジュール

同形状のバッフル型モジュールに、高含水 IPA 脱水用膜である CHA 型ゼオライト膜を装着し、モジュール性能の実測を実施した。作成したモジュールの膜面積は、 0.345 m^2 であった。



膜エレメント



モジュール

図 2.3.1-28 用いた膜エレメントとモジュールの外観

得られた膜モジュールを使用して、高含水(含水率 44wt%)の溶剤の連続脱水を試みた。流速 25 L/min (=1500 L/h)、110 °C、PV モードにて、含水率 1 wt%以下まで連続的に脱水できることを示した。得られた結果から、上記処理量および温度で、必要な膜面積と得られる脱水後製品濃度との関係を以下のグラフにまとめた。

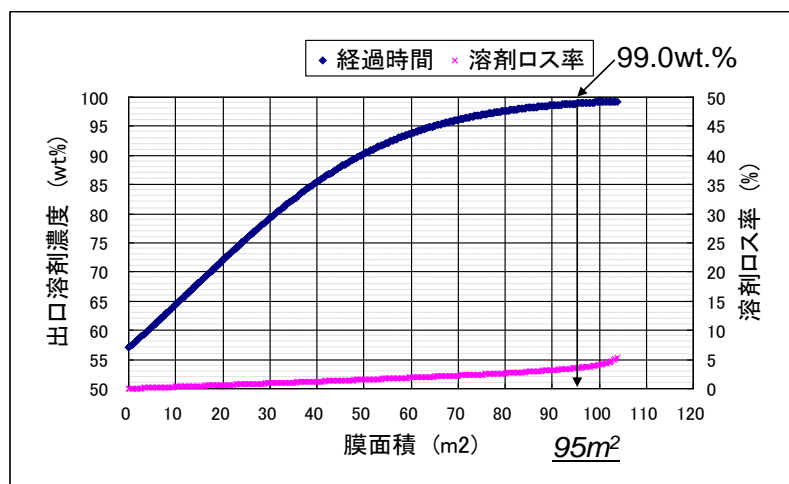


図 2.3.1-29 必要膜面積と出口溶剤濃度

すなわち、95 m²の膜を用いれば、処理量 1500 kg/h の液量を水分 44 wt%から 1.0 wt%まで脱水可能なが示された。本結果は、ゼオライト膜で高含水溶剤を連続的に 1 wt%以下の含水率まで脱水した初めての例である。

さらに、モジュール効率を評価するため、130 °C、VP モードにて、IPA/水=77/23 wt%の供給液を、流速 5~29 L/h の範囲で供給蒸気流速を振って、モジュール全体の水透過度の供給流速依存性を測定した。供給流速により、分離膜表面での濃度勾配およびモジュール内での流動状態が変化するため、トータルとして測定される水透過度が変化する。短管で十分早い流速で測定した場合の水透過度を基準として、モジュール全体で測定した水透過度の比をモジュール効率として評価した。

短管で測定した水透過度 ($K_w=1.96 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) に対して、供給流速 29 L/h では、 $K_w=1.13 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ となり、短管の 58 %の効率に達した。最終目標であるモジュール効率 60%は、供給流速の最適化で達成可能と考えられる。酢酸脱水用長尺膜透過性能測定装置では、より広い流速範囲でのモジュール脱水性能の測定が可能であり、今後検討を実施する予定。

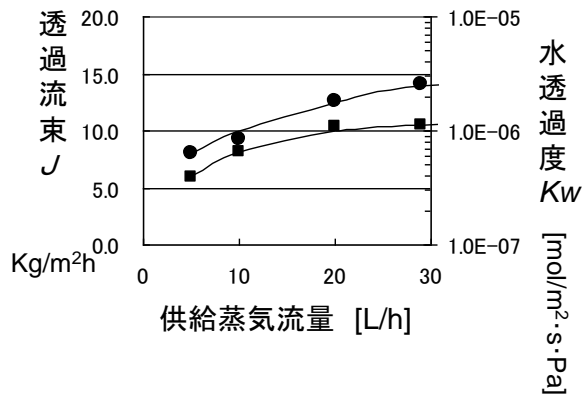


図 2.3.1-30 供給蒸気流量と透過係数、水透過度

さらに、効率を向上させる為、バッフル枚数の増加、バッフル形状の変更などによる供給流速とモジュール効率の関係をシミュレーションモデルで検証すると同時に、シミュレーションの検証の為の実際の試験と変更させて、実施する予定。

(中間目標の達成度)

早稲田大学

本成果について、膜透過現象を組み込んだ各種のシミュレーションモデルを開発し、中間目標を達成した。

日立造船株式会社

分離膜モジュールの開発

- 二重管（シェル&チューブ）型と7本バッフル型において、熱移動モデルと物質移動（膜透過）モデルを構築し、解析による傾向の把握をほぼ完了。膜自体の透過性能により適したモジュール形式を以下の通りに評価。
 - ◇ 高透過性膜・・・二重管型
 - ◇ 低透過性膜・・・バッフル型
- バッフル型における透過性能向上を目指した構造を検討中。
- バッフル型7本モジュールの試作を完了。

シール技術の開発

- グラファイト製グランドパッキンでのシール性良好を確認した。今後長時間の耐久性について検証を行う。
- 銅製のメタルパッキンではシール性良好。今後はステンレス製パッキンを用いて構造検討を行う。

a. シール技術検討、開発

中間目標（操作温度 100-150°C程度、高含水、酸性(pH=2) 有機溶剤等の条件下におい

て、1000 時間以上の耐久性を満足するシール技術の開発) に対して、現時点の達成度は、150℃、IPA90%中では、4000 時間の耐久性確認済であり、酸性有機溶剤に対する耐久性は、150℃まで、酢酸濃度 95wt%中で、選定したシール材料に問題無い事を確認した。

b. マルチエレメント格納容器設計

中間目標 (膜の利用効率を規定している要素技術を解明する) に対して、現時点での達成度は、バッフル型のテスト用モジュール内の流動解析モデルを作成し、バッフル構造とモジュール効率の関係の整理を終了した。

今後、シール材料の長期耐久性試験の実施形状要素と膜利用効率の関係についてテスト用モジュールでデータを採取し、シミュレーションにより解析を行う。

(成果の意義)

早稲田大学

本成果について、膜透過現象を組み込んだシミュレーションモデルの開発が可能となり、本研究開発のモジュール開発に関する中間・最終目標の達成に利用されている。

日立造船株式会社

- 膜自体の透過性能の差により、高透過性能の膜は二重管型モジュール、低透過性能の膜はバッフル型モジュールが有効であることを評価できた。
- 計算負荷が小さい熱移動モデル解析による膜モジュールの最適化検討の可能性を見出すことができた。
- グラファイト製のランドパッキンによるシール性に目処が立ち、高温・高圧系での分離操作が実際に適用可能となった。

三菱化学株式会社

化学プロセスに組み込んで膜脱水を利用する為には、化学プラントにおいて通常加熱源として使用される 0.3 MPa 蒸気の温度 (135 °C) において 1 年間 (約 8000 時間) 以上、性能を維持する耐久性が必要である。その為には、膜の耐久性と共に、膜を多本数格納容器 (モジュール) に接続するシール部分の耐久性が必須である。

pH2 以下である高濃度酢酸水溶液中で耐久性があるシール材料を利用した、工業的に量産可能な実用的な膜の性能評価は、世界初である。この成果により、多くの化学プロセスでの膜分離の利用が可能となる。

マルチエレメント格納容器は、膜の脱水性能を最大限発揮させる効率化と低コスト化の相反する要求に応える必要がある。膜脱水の実用化において極めて重要な因子である。

本プロジェクトでは、高含水条件下でも使用可能な膜が開発されたことにより、広い条件範囲でモジュール性能を確認した世界初の例である。得られた膜脱水モデルを使用することにより、処理液の種類や処理量の異なるさまざまな化学プラントにおける最適モジュ

ールの設計が可能となる。

(知的財産権の取得)

早稲田大学

本件に関する特許取得はない。

日立造船株式会社

これまでの検討範囲では特に新規性のある知財は得られなかったが、今後の検討で深掘りすることで、以下についての特許出願を視野に入れている。

- バッフル型モジュールにおけるバッフル板の構造
- メタルパッキン構造

三菱化学株式会社

無し

(成果の普及)

早稲田大学

本成果については、本研究プロジェクトにおけるシミュレーション技術の開発に活用し、成果を挙げることによって、普及を図る。

日立造船株式会社

膜モジュール設計の標準化において、実用化初期段階は本開発で固めたモジュール構造の基本方針に従って、実際の案件一つ一つに応じて膜モジュールを設計・製作し、それらの設計と運転性能の結果からモジュール構造を標準化するための必要となる基本情報や因子を的確に抽出し、次に抽出された因子を用いて標準設計を試設計しその性能の検証作業を着実に反復しながら進めて行くことが工業的には重要と考える。

実案件を通じて得られた情報を基に、標準化メニューの整理を行い、見積から設計・製作までの一貫したシステムを構築する。

三菱化学株式会社

無し

(最終目標の達成可能性)

早稲田大学

上記のように中間目標は十分に達成した。順調に進展すれば、最終目標も十分に達成可能である。

日立造船株式会社

分離膜モジュールの開発

- モジュール構造は、二重管（シェル&チューブ）型あるいはバッフル型の2つの構

造に大別される。どちらの構造を採用すべきかは、主に膜自体が有する透過性能を基に設計される必要がある。その境界値として、透過係数 $J=2\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 付近が推定され、これよりも高い透過係数を有する膜に対しては二重管型のモジュール構造を使用することが工業的に適切であり、これよりも低い性能を有する膜に対して、二重管型かバッフル型かどちらが望ましいかを検討する必要がある。

- 今回、高含水分離用のゼオライト膜エレメントとして、FAU(Y)型と ZSM-5 型の 2 種類の開発を進めている。FAU(Y)型についてはその透過性能（係数）が、例えば 130°C においても $5.4\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ という、最終目標値 ($2\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$) に比べて 2 倍以上高いことを確認した。また ZSM-5 型においても、分離係数は 114 と最終目標値に対しては低いものの、透過係数は $9\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ と最終目標値の約 4 倍高いことを確認した。
- 従って、少なくとも FAU(Y)型ゼオライト膜エレメントをモジュール化する場合は、二重管型モジュールを採用することが重要であり、この場合はモジュール効率としては目標値 90 % を達成することを既に確認している。
- 一方 ZSM-5 型ゼオライト膜エレメントについては、今後の分離係数向上（200 以上）の検討を鋭意行い、その場合の透過係数の推移を評価していく必要があるが、透過係数が最終目標値の $2\times 10^{-7}\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 程度である場合は、バッフル構造の最適化を本年度の作業内容を高度化することで十分達成可能と考えている。また、膜の透過性能（係数）が最終目標値を大きく超える場合には、二重管型のモジュール構造が重要となることから、この場合はモジュール効率として目標値 90 % を達成することを既に確認済みである。

シール技術の開発

- グラファイト製グランドパッキンによるシール技術は、構造・材質の面から勘案して達成可能と判断しているが、今後の耐久性試験を通じて検証・実証する。
- メタルパッキンを用いたシール方式において、銅製のパッキンを用いた場合には、同様に耐久性評価も行ないながら、最終目標達成は十分可能と考えている。
- 更なる高温・高圧・高耐久性のモジュールを開発するために、次年度以降でステンレス製パッキンを用いたシール構造の開発に取り組むこととしている。

三菱化学株式会社

a. シール技術の検討、開発

シール技術に関しては、プロセス条件より高温および高酢酸濃度でシール性能の劣化が全く見られないことから、実使用条件での耐久性を評価する事により、最終目標は達成可能と考える。また、現在検討中のフッ素樹脂性熱収縮チューブ型のシール構造において耐溶剤性や耐熱性が不足する場合は、マルチチャンネル型基材で検討中のシール材料で検討中の溶剤耐久性が高いシール材料の適用検討によっても、最終目標は達成可能と考える。

b. マルチエレメント格納容器設計

最終目標であるモジュール効率 60 % は、現在検討中のモジュール形状において、モジュール内の流動状態を良好に維持する為の供給流速の最適化で達成可能と考えられる。

中間目標（平成 23 年度末）	研究開発成果	達成度
<ul style="list-style-type: none"> ・単一管状膜の 1 次元シミュレーターを開発 ・多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発 	<u>早稲田大学</u> <ul style="list-style-type: none"> ・シミュレーター完成 ・シミュレーターの基礎部分を構築 	<u>早稲田大学</u> ○ ○
<p>マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2で開発する分離膜性能(透過度、分離係数)を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。</p>	<u>日立造船株式会社</u> <ul style="list-style-type: none"> ・二重管（シェル&チューブ）型と 7 本バッフル型において、熱移動モデルと膜透過（物質移動）モデルを構築、解析を実施。膜自体の透過性能による適合したモジュール型式を評価。 ・バッフル型における透過性能向上を目指した構造の検討中。 ・バッフル型 7 本モジュールの試作完了。 ・グラファイト製のグランドパッキン構造でシール性良好を確認。 0.152 mL/min@1.0MPa-N₂ (α=250 の膜が 239 へ低下に相当) ・Cu 製メタルパッキンでもシール性良好。 2 層 0.137 mL/min@1.0MPa-N₂ 3 層 0.038 mL/min@1.0MPa-N₂ (α=250 の膜が 240、247 へ低下に相当) <u>三菱化学株式会社</u> 150 °C、IPA 90 %中では、4000 時間の耐久性確認済 150°Cまで、酢酸濃度 95 wt%中で、選定したシール材料に問題無い事を確認 バッフル型のテスト用モジュール内の流動解析モデルを作成し、バッフル構造とモジュール効率の関係を整理。	<u>日立造船株式会社</u> ○ バッフル型モジュールによる実環境試験と解析結果の照合 ○ 耐久性試験実施。 SUS パッキン構造の再検討。 <u>三菱化学株式会社</u> △達成見込み(平成 23 年 12 月) △達成見込み(平成 24 年 02 月)

◎優れた結果が得られた、○順調に進捗しており、23 年度中に中間目標達成見込み
△23 年度開始であるが、23 年度中に中間目標は達成見込み

2.3.2. 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

(研究開発の具体的内容)

- a. 多チャンネル型基材を格納容器に接続できるよう、使用条件に耐えるシール材料の選定及びその塗布方法を開発する。

出典：基本計画 P15

中間目標（平成 23 年度末）

使用条件に耐えるシール材料を選定する。

最終目標（平成 25 年度末）

管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。

(開発成果の要約)

三菱化学株式会社

使用条件に耐える多チャンネル型基材用シール材料の選定および評価を行う。

これまでに、多チャンネル型基材を用いた分離膜の性能評価用モジュールの設計（図 2.3.2-1）を実施した。

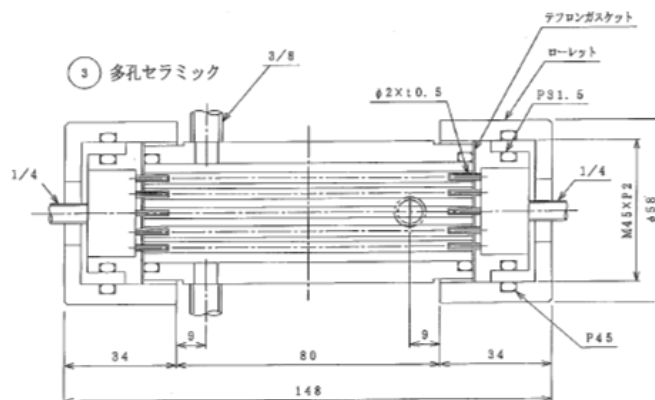


図 2.3.2-1 多チャンネル型分離膜の性能評価用モジュール

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

本開発項目において当社は、開発項目③-2-2-2「多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発」において開発された基材の側面および端面をシールする技術を開発する。多チャンネル型基材の場合、分離膜は内管被覆であるため、シール部分はフランジと基材が接合する外管に加え、基材の端面にも必要となる。このため、製膜および使用条件における大幅な強度劣化の生じない端面シール材料の選定および塗布方法の開発を行った。

シール方法の具体的なイメージを図 2.3.2-2(a), (b), (c)に示す。単管の場合、分離膜はチューブの外側に形成され、シールは分離膜側に形成されるため端面からのリークは発生しない。一方多チャンネル型の場合は、分離膜は内側に製膜されるがシール部分となるのは基材の外周面であるため、末端部分でリークを発生させる構造になってしまう。そのため

末端部からのリークを防ぐために端面にもシールを形成する必要がある。

上記目的を達成可能なシール材料の選定を行った。選定に際しては、規則性ナノ多孔体精密分離膜（ゼオライト膜）の製造工程を考慮した。ゼオライト膜の製造工程は概して多孔質セラミックス基材にゼオライト種結晶を担持し、合成溶液の中に浸漬し水熱合成を行うことからなっている。また合成溶液中にテンプレートを加えた場合、水熱合成後に 500 °C 程度の熱処理を行う。ここでゼオライト種結晶の担持は溶液の pH が 5~8 程度で、水熱合成処理は pH14 以上 180 °C 程度で行われる（本プロジェクトで対象としている ZSM-5、MOR 型ゼオライトの場合）。また、実使用環境では酢酸からの脱水プロセスでは pH3 程度の酸性溶液下 120 °C 程度（VP モードの場合）で長時間運転されることが想定される。このように、幅広い pH 領域および温度域での耐久性を達成するためには、高い熱的・機械的・化学的安定性を有する材料を選定することが重要である。

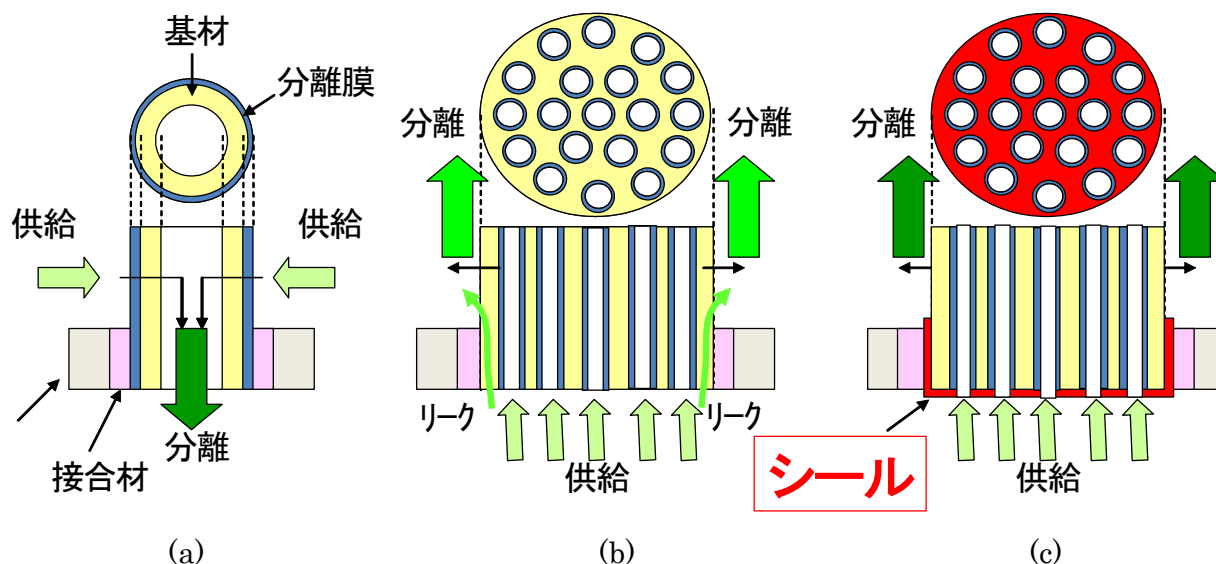


図 2.3.2-2 シール方法の具体的イメージ

そのため、本開発では表 2.3.2-1 に示すような 2 種類のシール材料を選定した。ガラス系のシール材については、水熱合成後にシールを行うことを想定し、シールの際の熱処理でゼオライト膜の特性に影響を与えないように 550 °C 以下の低温でシール可能な低温シールガラスを選択した。選択したガラス粉末を有機溶媒中に有機バインダーとともに分散させたスラリーを作製し、多チャンネル型セラミックス基材末端部にコート、熱処理しシールした。作製したサンプルの概観を図 2.3.2-3 に示す。ガラススラリーの粘度、コーティング条件の適正化の結果、ピンホール、クラック等の大きな欠陥が無いシールが形成できた。また、末端面でのガスリークテストを行った結果、ゼオライト膜の性能に影響を与えるほどのリークは確認されなかった。

表 2.3.2-1 多チャンネル型多孔質セラミックス基材用シール材料の候補

	ガラス	有機-無機ハイブリッド材料
特徴	耐熱、耐酸、耐溶剤性高	耐酸、耐アルカリ、耐溶剤性高
シール温度	450-550℃	200-300℃
シール強度	高い	弱い（柔軟性あり）
課題	耐水、耐アルカリ性	製膜後の熱処理



図 2.3.2-3 ガラスによる多チャンネル型多孔質基材末端部分のシール

一方、有機-無機ハイブリッド材料に関しては耐久性試験およびリーク量の測定の結果高い耐酸性、耐アルカリ性が確認されたが、被膜の強度が弱くスクラッチや衝撃により欠陥が発生する可能性が高いため候補材料から外すこととした。

以上のことから、多チャンネル型多孔質セラミックス基材末端部のシール材料の選定に関しては完了した。しかし、これまでの試験では内面に中間層、表面層を形成した基材へのシールは完了しておらず、平成 23 年度に開発項目③-2-2-2「多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発」における内面表面構造が制御された多チャンネル型基材の開発と併せて確認を行い、中間目標を達成する見込みである。

千代田化工建設株式会社

本検討は、平成 23 年度に実施を予定している。
平成 22 年度までは、その予備的な検討として、膜モジュールを小型化・高性能化していくための 1 つの手法として採用が検討されている多チャンネル基材を用いた膜管に関して、現在想定されている多チャンネル基材の構造図をもとに CFD を用いた多チャンネル基材を用いた膜管のシミュレーターを作成し、基材の抵抗や穴の数、穴の配置などの検討を行った。

名古屋工業大学

多チャンネル型基材を用いたモジュール化を実用化にする際には、基材端面のシール技術が重要となる。使用時においてシール部が破損する場合にはシール材自体の強度に加え、基材とシール材との界面強度およびシール形成時の残留応力などが影響することが考えられる。これらはシール材料の基礎物性や部材形状に依存して大きく異なることが予想される。そこで、ここでは今後の実用化に向けた開発に向けて、種々異なったシール材料の基礎物性評価により多孔質基材との物性の相違を評価し、FEM解析や熱応力計算によるシミュレーションを行うことでシール部の長期耐久性についての知見を得ることを目的とした。

シール材料の選定および基礎物性評価についてはノリタケにおいて行っている。ここでは得られた基礎物性を用いて残留応力の FEM 解析シミュレーションおよび評価試験を実施中である。

(中間目標の達成度)

三菱化学株式会社

ノリタケにて見出されたシール材料を参考に、当社で採用している製膜条件および本プロジェクトで想定した実使用条件でのシールの耐久性評価を平成 24 年 2 月までに実施する見込み。

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

規則性ナノ多孔体精密分離膜の作製条件を考慮し使用条件に耐え得るシール材料を選定した。内管表面構造を制御した多チャンネル型基材に対するシール製の確認は平成 23 年度に達成見込みである。(達成度：80%)

千代田化工建設株式会社

本検討は平成 23 年度に実施を予定しているが、平成 22 年度までの検討にて、CFD 技術を用いて多管式の膜分離モジュールの格納容器内の流動解析を行うことにより容器構造の最適化を行うことの見通しを得た。

名古屋工業大学

シール材料の残留応力評価試験法の構築およびシール材料の残留応力 FEM 解析シミュレーションの実施 (55%)

(成果の意義)

三菱化学株式会社

多チャンネル型基材は、分離膜のコストダウンと膜モジュールのコンパクト化を可能とする方法であり、その実現の為には、多チャンネル型基材の内側細孔表面への安定的な製膜技術の開発とシール技術およびモジュールの開発が重要である。

多チャンネル型基材の実現により、膜のコストダウンおよび膜モジュールのコンパクト化が達成されれば、膜分離装置およびプロセスの普及が著しく加速される事が期待される。

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

規則性ナノ多孔体精密分離膜に適した多チャンネル型基材が作製可能となることで、分離膜の更なる高集積化が可能となる。

千代田化工建設株式会社

多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術を完成させる上で、不可欠な解析・シミュレーション技術であり、技術完成に大いに資するものである。

名古屋工業大学

残留応力の FEM 解析シミュレーションが確立されることで、様々な材料の組み合わせおよび部材形状に対応した設計が容易となる。

(知的財産権の取得)

三菱化学株式会社

無し

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

無し

千代田化工建設株式会社

無し

名古屋工業大学

無し

(成果の普及)

三菱化学株式会社

無し

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

・平成 22 年 7 月 19 日に米国で行われた第 11 回国際無機膜学会 (International Congress on Inorganic Membranes (ICIM11)) においてポスタープレゼンテーションを行い、成果を普及した。

・平成 23 年 7 月 23 日にオランダで開催される膜及び膜プロセスに関する国際会議 2011 (International Congress on Membranes and Membrane Process : ICOM2011) に参加し、成果発表する。

・平成 23 年 10 月 16 日に米国で開催される 2011 AIChE Annual Meeting に参加し、成果発表する。

千代田化工建設株式会社

本検討にて開発される解析・シミュレーション技術により、本開発プロジェクトの実用化の加速につながるとともに、類似の系への拡張・展開することにより、それら技術開発が促進される。

名古屋工業大学

無し

(最終目標の達成可能性)

三菱化学株式会社

平成 23 年度に選定した製膜条件および実使用条件に耐えるシール材料に対して、使用環境での長期耐久性を評価し選別する事により、最終目標を達成可能である。

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

ガラス系シール材料でのシールが達成できているため、特に酢酸脱水プロセスで問題となると想定される長期のシール性に関しては表面に有機・無機ハイブリッド系材料との組み合わせが可能となり、単管同等のシール性能を実現可能と考えられる。

千代田化工建設株式会社

本検討にて開発される解析・シミュレーション技術を用いることにより、最終目標は達成される見通しである。

名古屋工業大学

シール材料の選定および基礎物性評価が行われており実用化に向けたシール性能の長期安定性に関する評価手法を構築および評価が可能であると考ええる。

中間目標（平成 23 年度末）	研究開発成果	達成度
使用条件に耐えるシール材料を選定する。	<u>三菱化学株式会社</u> 多チャンネル型基材を用いた分離膜の性能評価用モジュールの設計を実施した。 <u>株式会社ノリタケカンパニーリミテド</u> 規則性ナノ多孔体精密分離膜の作製条件を考慮し使用条件に耐え得るシール材料を選定した。	<u>三菱化学株式会</u> <u>社</u> △達成見込み(平成 23 年 12 月) <u>株式会社ノリタ</u> <u>ケカンパニーリ</u> <u>ミテド</u> ○

	<p><u>千代田化工建設株式会社</u> CFD を用いて多チャンネル基材を用いた膜管のシミュレーション検討を行い、膜管への要求性能を明らかにするとともに、容器構造最適化シミュレーションのベースを作成した。</p> <p><u>名古屋工業大学</u> シール材料の残留応力評価試験の構築および FEM 解析シミュレーションの実施</p>	<p><u>千代田化工建設株式会社</u> ○ 中間目標は達成。さらに最終目標も達成の見通し。</p> <p><u>名古屋工業大学</u> ○ 2011/12 達成見込</p>
--	---	--

◎優れた結果が得られた

○順調に進捗しており、23 年度中に中間目標達成見込み

△23 年度開始であるが、23 年度中に中間目標は達成見込み

2.3.3. 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

(研究開発の具体的内容)

膜のモジュール化技術を支援するための膜分離解析シミュレーターの開発のため、規則性ナノ多孔体分離膜の分離膜特性（透過度、分離係数）を定量的に表現するための数学モデルの導出、分離膜特性の透過分離挙動の解析シミュレーターの開発、膜モジュールシミュレーターの開発、膜モジュール設計手法と設計ツール等の開発を行う。

出典：基本計画 P15

中間目標（平成 23 年度末）

- ・分離膜の簡易的な 1 次元モデル・シミュレーターを開発する。
- ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる 3 次元解析用モデルを開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。
- ・管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発する。

(開発成果の要約)

千代田化工建設株式会社

平成 21 年度は、単一膜管の 3 次元 CFD シミュレーターの開発を行った。さらにこれを用いて、実験装置の CFD 解析や長尺膜(1 m 長膜)の解析を行い、解析結果の妥当性や計算効率の確認を行い、次年度以降の検討に十分利用できることを確認した。

平成 22 年度は、前年度に作成したシミュレーターのプロトタイプに対し、計算時間短縮を目的としたメッシュ分轄の最適化検討を行った。

また、単一膜管の透過流束モデルにおいて、原料側の境膜抵抗をモデル化する検討を行った。本来は、長尺膜による実験データを解析することにより境膜モデルを作成することが望ましいが、開発中の膜（例えば Y 型ゼオライト膜）の長尺膜に対する実験データが利用できるようになるには、まだかなりの時間が必要である。このため、既に実用化されている A 型ゼオライト膜の長尺膜に対する実験データをもとに、高流量と低流量操作時の CFD 解析を実施し、原料側の境膜抵抗モデル作成のための数値データ生成を行った。

(中間目標の達成度)

千代田化工建設株式会社

平成 22 年度までに実施予定としていた単一膜管の 3 次元モデル化手法の開発は、ほぼ完了し、平成 23 年度実施予定の内容も一部先行して実施した。

(成果の意義)

千代田化工建設株式会社

膜エレメント設計の最適化や膜分離モジュール化技術の最適設計支援を行うための膜

透過分離解析シミュレーターとして完成させることにより、本開発プロジェクトの実用化において非常に有用なツールとなり、実用化の加速に資するものである。

(知的財産権の取得)

千代田化工建設株式会社

無し

(成果の普及)

千代田化工建設株式会社

本検討にて開発される解析・シミュレーション技術により、本開発プロジェクトの実用化の加速につながるとともに、類似の系への拡張・展開することにより、それら技術開発が促進される。

(最終目標の達成可能性)

千代田化工建設株式会社

本検討にて開発される解析・シミュレーション技術を用いることにより、最終目標は達成される見通しである。

中間目標（平成 23 年度末）	研究開発成果	達成度
<ul style="list-style-type: none"> ・分離膜の簡易的な 1 次元モデル・シミュレーターを開発する。 ・膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる 3 次元解析用モデルを開発する。 	<p>単一膜管の 3 次元モデル化手法の開発はほぼ完了し、さらに、計算時間短縮等の検討、モデルの精度向上／チューニングなど、平成 23 年度実施予定の内容も一部先行して実施した。</p>	<p>◎</p> <p>中間目標は達成。さらに最終目標も達成の見通し。</p>

◎優れた結果が得られた

○順調に進捗しており、23 年度中に中間目標達成見込み

△23 年度開始であるが、23 年度中に中間目標は達成見込み

2.4. 試作材の実環境評価技術の開発

2.4.1. 実環境評価検討

(研究開発の具体的内容)

- a. 分離膜モジュールを、実稼働しているイソプロピルアルコール製造プラントの蒸留塔に付設し、イソプロピルアルコールと水の混合実流体で分離試験をし、実用化技術の確立に向けての課題を抽出する。その際、分離流体の組成、単位面積あたりの処理量、モジュールの差圧等の実用化技術の開発に必要となるデータを収集する。
- b. 連続運転試験に必要な監視・データ記録システムを構築し、上述のデータを収集する。
- c. 得られたデータを基に、プロセスシミュレーションを用いて分離プロセスを設計する。

出典：基本計画 P15～16

中間目標（平成 23 年度末）

- ・ 開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・ 200 時間連続運転によるモジュールの耐用性能評価を可能とするシステムを開発し、実用化のための技術課題を抽出する。
- ・ プロセスシミュレーションにより、膜分離システムを組み込んだ分離プロセスを提案する。

(開発成果の要約)

早稲田大学、J X 日鉱日石エネルギー株式会社

実環境評価スケジュールの策定

実環境評価を行うためには、IPA 製造プラントの配管から枝出しをして実環境評価装置に接続する必要があるが、当該接続工事を行うためには IPA 製造プラントの運転停止が必須である。IPA 製造プラントは 4 年毎の定期修理となっており、定期修理の時期以外に装置を停止させて実環境評価装置との接続工事を行った場合、数億円の機会損が生じることが分かった。次回の IPA 製造プラントの停止は 2012 年の夏となるため、本実環境評価の開始を IPA 製造装置定修後の 2012 年 10 月からとし、その他のスケジュールを精査した。その結果、表 2.4.1-1 のようなスケジュールとした。実環境評価装置の建設を 4 月から、評価の開始が 10 月からとなる。なお、本プロジェクトでは当初から 2012 年に実環境評価装置を建設することになっていたため、研究に遅延は生じない。

表 2.4.1-1 実環境評価関連のスケジュール

項目	2012年度									
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月			
エチレンプラント定修										
IPAプラント定修										☆IPAプラント稼働
実環境評価装置作成(防爆検定済み)・据付	☆発注									
システム導入・関連工事										
電気・計装工事										
プラント側配管等工事										
実環境評価装置 運転開始										

実環境評価装置の設置箇所の検討

実環境評価装置は IPA 製造プラントエリア内に設置する必要がある。そこで、JX 日鉱日石エネルギー株式会社川崎製造所内で設置場所の検討を行ったところ、IPA 製造プラントの脱水塔脇に設置できることが分かった(図 2.4.1-1)。ただし、設置スペースは横幅 4 m、奥行き 2.6 m、高さ 2.5 m 以下にする必要がある。

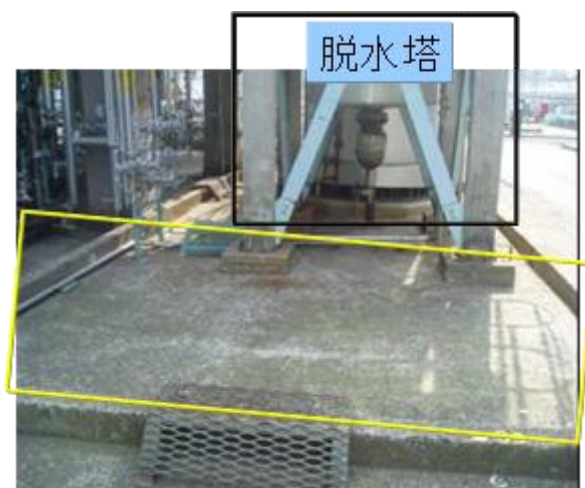


図 2.4.1-1 実環境評価装置の設置箇所

実環境評価装置設置に伴う法対応の検討

実環境評価装置の設置に伴い、該当する法律を調査した。その結果、実環境評価装置を製造所の危険物製造エリア内に設置するために、消防法に適した装置にする必要があることが分かった。そのため、制御盤も含めすべてを防爆構造の検定品にすることが必須であることを確認した。

プラントと実環境評価装置の接続箇所の検討

IPA 製造プラントのプロットプランを基に、実環境評価装置への枝出し位置を検討した。その結果、共沸塔 (C-6) と脱水塔 (C-9) 間の配管部分に使用していないフランジ (4B) が 2 箇所存在していることが分かった(図 2.4.1-2)。そのため、この 2 箇所のうちのどちらかから枝出しを行うこととした。また、実環境評価装置で使用した IPA は NEDO 事業で補填されないため、IPA 製造プラントの共沸塔手前に戻す必要がある。この点については図 2 の B 部分に使用していないフランジ (1B) やドレン (3/4B) が存在していることが確認できたため、この部分に戻すこととした。

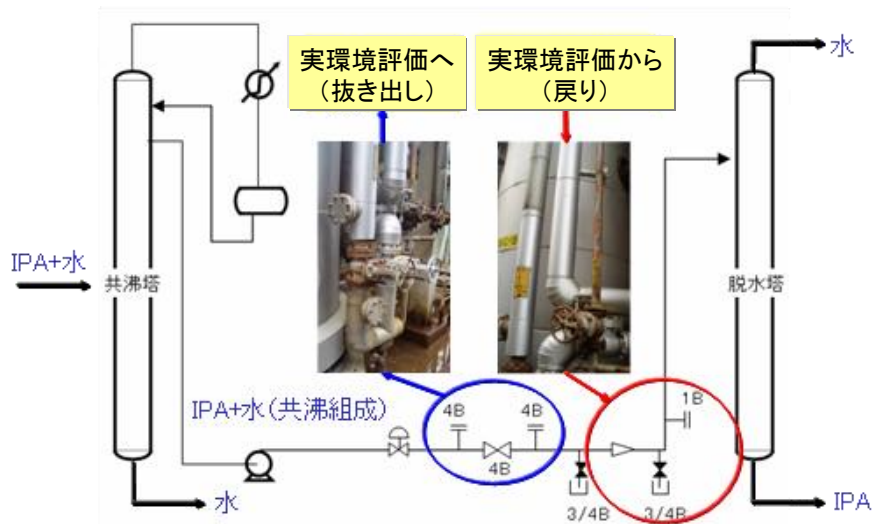


図 2.4.1-2 IPA 製造プラントからの枝だし箇所

また、当初は IPA 製造プラントから実環境評価装置までの配管は 70 m 程になる見込みであったが、今回、実環境評価装置の設置箇所付近から枝だしできる目処が立ったため、配管を 20 m 程にできる見込みであり（図 2.4.1-3）、それに伴って実環境評価装置の建設費を安くできることが確認できた。

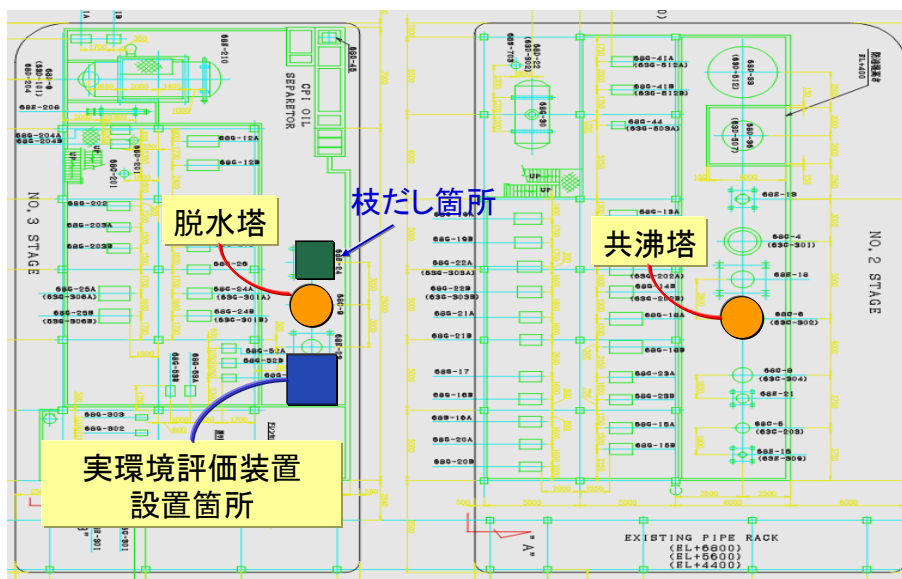


図 2.4.1-3 実環境評価装置設置箇所および IPA 製造装置の脱水塔と共沸塔の位置

熱交換器の検討

膜分離モジュール内では気体状態の IPA からわずかに水が脱水された後、それぞれ回収タンクに回収されるが、回収タンクに導入するため液化が必要となる。膜モジュール出口の水は温度 150 °C、圧力 4~6 kPa の状態であるため、熱交換器にて冷却する。この冷却を水で行えるか、計算によって検討を行った。図 2.4.1-4 に水の飽和蒸気圧曲線を示したが、4~6 kPa で液化させるためには 30 °C に冷却する必要があることが分かった。通常使

用する水は 30 °C 前後であるため、それを用いて 150 °C の水を 30 °C に冷却することは困難である。そこで、チラーを設置することにした。

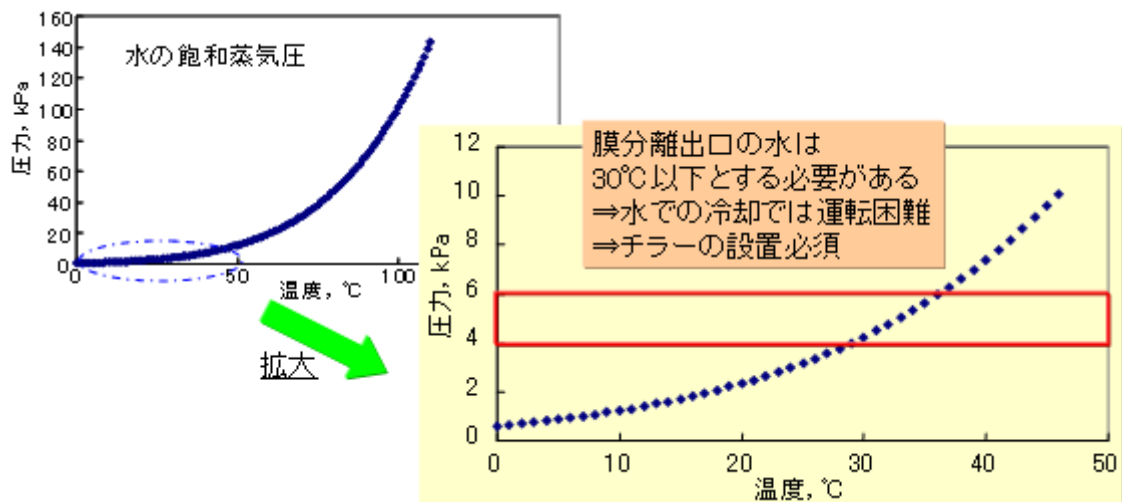


図 2.4.1-4 水の飽和蒸気圧曲線

同様に、膜モジュール出口の IPA も冷却する必要があるため、熱交換器での水による冷却の可能性を評価した。熱交換器の出口温度は共沸点である 80 °C にする必要あるため、80 °C 未満で 3 ケースについて、計算による検討を行った。結果を表 2.4.1-2 に示す。その結果、水によって、冷却できることが分かった一方で、配管が 2 m 程度必要となることも明らかとなった。実環境評価装置の設置箇所は限られているため、可能な限り省スペースとする必要がある。そこで、先に記載の水冷却用のチラーを IPA 冷却用にも活用することとした。

表 2.4.1-2 膜モジュール出口 IPA の水に冷却検討結果

	Case 1	Case 2	Case 3
熱交出口 IPA 温度, °C	50	60	70
冷却水出口温度, °C	45	50	60
冷却水の使用量, kg/H	390	176	78
熱交の配管長, m	3.8	2.6	1.7

* 仮定
 冷却水のフィード温度: 40°C、IPA の熱交入口温度: 150°C
 IPA フィード量, 40kg/H、配管径: 3/4 インチ、総括伝熱係数: 240

モジュール交換簡略化検討

実環境評価では膜分離モジュールを 200~400 時間程度で交換し、様々な膜分離モジュールでの長期運転が計画されている。膜分離モジュールを縦型にした場合、高さ 1.5 m 付近で作業することになる。工場内での高所作業は作業が煩雑になるため、膜分離モジュールは横型とした。また、膜分離モジュールと配管の接続箇所をカプラとすることで交換を簡略できる可能性があるが、カプラの設置によりわずかな差圧が発生し、性能への影響が懸

念との意見があり、取りやめた。そこで、設置箇所に対処することとした。すなわち、膜分離モジュールを前面に設置し、その他の機器を背面に設置することで交換をし易くした。また、作業性を考慮し、設置位置を下段とした。

実環境評価装置フロー大枠の策定

各検討項目を踏まえ、実環境評価装置フロー概略を策定した（図 2.4.1-5）。フィードには IPA 以外に水を引き回す計画とした。これは、千代田化工の試算により、共沸塔（図 2.4.1-6）を加圧ストリッパー等に変更して、共沸組成（水濃度約 12 mass%）ではなく、水濃度を 35 mass%程度の組成として膜モジュールにフィードすることでメリットが得られる可能性が出てきたため、水濃度 35 mass%程度での実環境評価を行う可能性を考慮したものである。

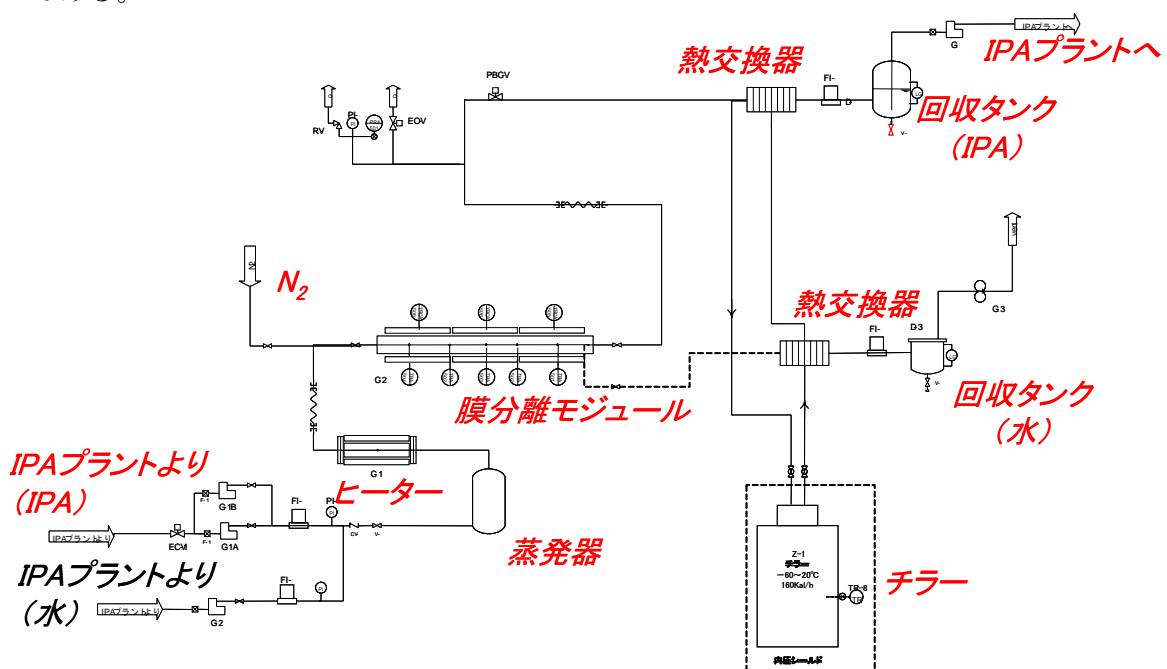


図 2.4.1-5 実環境評価装置フロー概略図

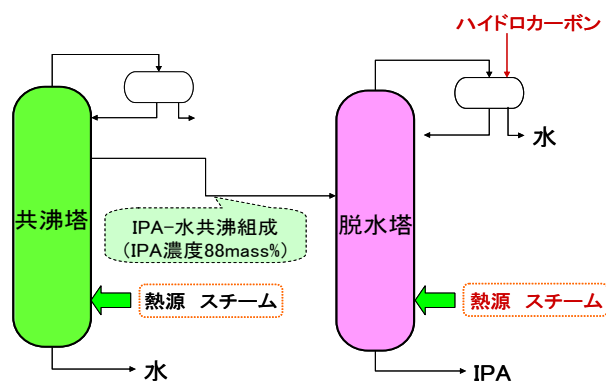


図 2.4.1-6 実プラント蒸留塔周りの概略図

千代田化工建設株式会社

実環境評価試験での対象とされる既存の IPA-水の蒸留分離装置について、実運転データのトレースシミュレーションを行い、シミュレーションにより実際の運転データを良好に再現できることを確認した。

さらに次項（2.4.2 プロセスシミュレーターの開発）にて開発された、膜分離モデルを商用の汎用プロセスシミュレーターに組み込んだ Hybrid システム用プロセスシミュレーターを用いて、膜分離を組み込んだ実環境評価試験の予備的モデルを構築し、実環境評価試験の予測および結果の評価のための準備として、予備的検討を行った。

（中間目標の達成度）

早稲田大学、JX 日鉱日石エネルギー株式会社

中間目標では、工場内の設置場所、実装置の枝だし位置、実装置の枝だし位置から分離膜モジュールへの送液ポンプの設置箇所、法律の準拠等を考慮して最適な実環境評価装置のサイズを決定することになっている。この中で送液ポンプの設置箇所以外は先述のとおり検討が完了している。実環境評価装置のサイズと送液ポンプの設置箇所に関しては、実環境評価装置の設置エリア内に収めるための検討を詳細検討として実施するため、2011 年度中に達成できる。

また、膜モジュールの交換のしやすさ、差圧を考慮した配管径、気体状態を維持するための効率的な保温、インターロックシステムの設定等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境評価装置フローを設計することも中間目標となっている。この中で、膜モジュールの交換のしやすさに検討は完了している。装置の概略フローが完成しているので、このフローを元に詳細検討に着手するが、その他の検討項目については、詳細検討の中で装置、設置エリア全体のバランスを確認しながら、検討を実施していく予定であり、2011 年度中に達成できる。

千代田化工建設株式会社

本検討は主として平成 23 年度に実施を予定しているが、平成 22 年度までに、目標とされている内容をほぼ終了した。

（成果の意義）

早稲田大学、JX 日鉱日石エネルギー株式会社

実環境評価試験に先立ち、現状運転状況の把握および膜を組み込んだ実環境評価試験の予測を事前に行うことにより、実環境試験の確実な、効率よい実施につながる。

千代田化工建設株式会社

実環境評価試験に先立ち、現状運転状況の把握および膜を組み込んだ実環境評価試験の予測を事前に行うことにより、実環境試験の確実な、効率よい実施につながる。

(知的財産権の取得)

早稲田大学、JX 日鉱日石エネルギー株式会社、千代田化工建設株式会社

以下の特許を出願した。

出願日：2010 年 11 月 24 日

出願番号：特願 2010-261671 号

発明の名称：共沸混合物の分離装置及び共沸混合物の分離方法

出願人：千代田化工建設株式会社、JX 日鉱日石エネルギー株式会社、早稲田大学

(成果の普及)

早稲田大学、JX 日鉱日石エネルギー株式会社、千代田化工建設株式会社

成果の普及のため、以下の研究発表を実施した。

発表年月日：2010 年 11 月 25 日

発表タイトル：イソプロピルアルコールの脱水に対するゼオライト膜と蒸留を組み合わせた Hybrid プロセス

発表媒体：石油学会第 40 回神戸大会

発表者：味村健一（千代田化工建設株式会社）

連名：味村健一，蛙石健一（千代田化工建設株式会社），木村信啓，畑山実（JX 日鉱日石エネルギー株式会社），関根泰，菊地英一，松方正彦（早稲田大学）

千代田化工建設株式会社

開発した膜分離モデルおよび膜分離と蒸留を組み合わせた Hybrid システムのシミュレーターは、現在対象としている IPA-水系、酢酸-水系以外へも、若干のカスタマイズで適用可能であり、類似の開発において波及効果が期待できる。

(最終目標の達成可能性)

早稲田大学、JX 日鉱日石エネルギー株式会社

2011 度中に実環境評価装置の詳細設計が完了する見込みである。実環境評価運転の際のリスク抽出を目的に簡易 HAZOP を実施中であり、その結果を踏まえて装置仕様やマニュアルに反映させるため、運転に支障をきたすことなく実用化の課題抽出を行える見込みである。

千代田化工建設株式会社

最終目標は、平成 22 年度までの検討にて、既におおむね達成している。

中間目標（平成 23 年度末）	研究開発成果	達成度
<p>・開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。</p>	<p><u>早稲田大学、JX 日鉱日石エネルギー</u></p> <p>①実環境評価装置の設置場所を確保完了。法対応を確認完了。試験開始を 2012 年 10 月に決定</p> <p>②プラントの枝だし箇所を決定。</p> <p>③フローの大枠を策定。詳細フローを検討中</p> <p><u>千代田化工建設株式会社</u></p> <p>・実環境評価試験で対象とすることを想定している既存のIPA-水分離の運転データのトレースシミュレーションを行い、運転状況を把握した。</p> <p>・膜分離モデルを商用の汎用プロセスシミュレーターに組み込んだ Hybrid システム用プロセスシミュレーターを用いて、実環境評価試験のシミュレーションの準備を行った。</p>	<p><u>早稲田大学 JX 日鉱日石エネルギー</u></p> <p>二</p> <p>① ○</p> <p>② ○</p> <p>③ △</p> <p>* 詳細検討着手 中年度内に達成見込み</p> <p><u>千代田化工建設株式会社</u></p> <p>◎</p> <p>中間目標は、すでにおおむね達成している。</p>

◎優れた結果が得られた ○順調に進捗しており、23 年度中に中間目標達成見込み
△23 年度開始であるが、23 年度中に中間目標は達成見込み

2.4.2. プロセスシミュレーターの開発

(研究開発の具体的内容)

- a. 既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせた **Hybrid** なプロセスシステムを対象とし、エネルギー効率や機器サイズを検討可能なプロセスシミュレーターを開発する。
- b. 開発したプロセスシミュレーターを用いて、開発目標とする分離膜を想定した高効率・低コスト分離プロセスを設計する。
- c. 既存の蒸留システムのプロセスフローに対して、分離膜モジュールを導入した場合のプロセスフローを想定し、ケーススタディーにより、分離膜モジュールを組み合わせた場合のプロセスシステムの最適化や、既存の蒸留プロセスと比較した場合の省エネ化、低コスト化を定量的に評価する。
- d. 上記検討結果を適宜膜開発にフィードバックし、分離膜製造基盤技術の最適化を図る。

出典：基本計画 P16

中間目標（平成 23 年度末）

- ・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせた **Hybrid** なプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ・既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。
- ・プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。

(開発成果の要約)

千代田化工建設株式会社

平成 21 年度、22 年度の開発成果は以下の通りである。

- 1) 早稲田大学により導出された単一膜管の 1 次元モデルをベースとし、プロセスシミュレーター用膜分離モデルのプロトタイプを作成した。このシミュレーターで計算を行い、以降の検討に十分利用可能であることを確認した。
- 2) 上記の膜分離モデルを商用の汎用プロセスシミュレーターに組み込み、プロセスシミュレーターとの連成を実現した。これにより、プロセスシミュレーションによる蒸留と膜を組み合わせた **Hybrid** プロセスの検討を可能とした。これを用いて作成した、膜と蒸留を組み合わせた **Hybrid** システムのプロセスシミュレーションモデルの例を図 2.4.2-1 に示した。また、プロセスシミュレーターに組み込んだ膜分離モジュールのモデルを図 2.4.2-2 に示した。

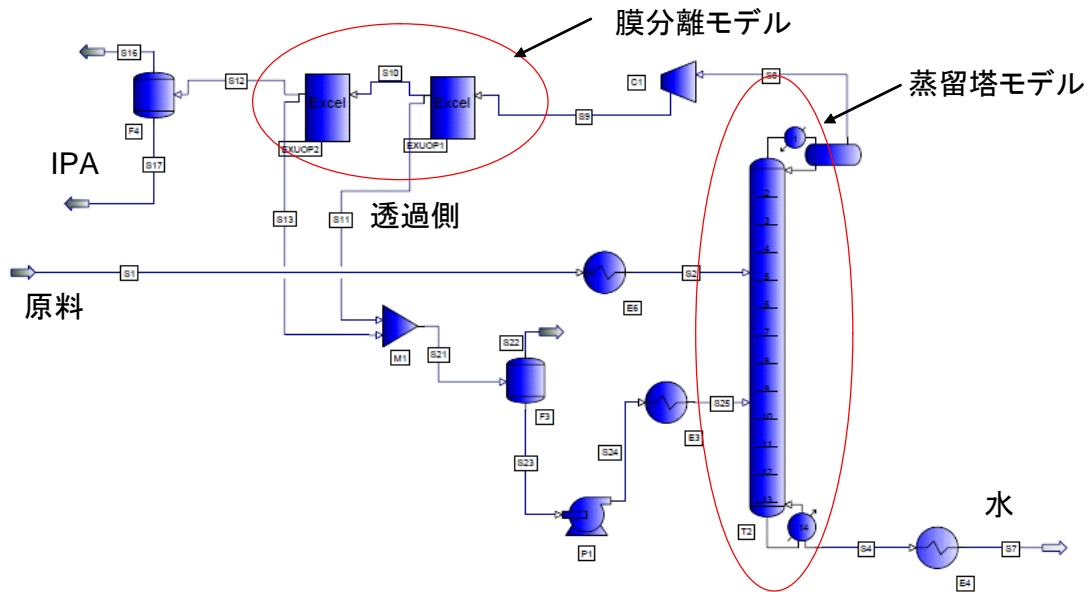


図 2.4.2-1 汎用プロセスシミュレーターと膜分離モデルの練成例

原料側はシリーズ、透過側は平行接続のモデル

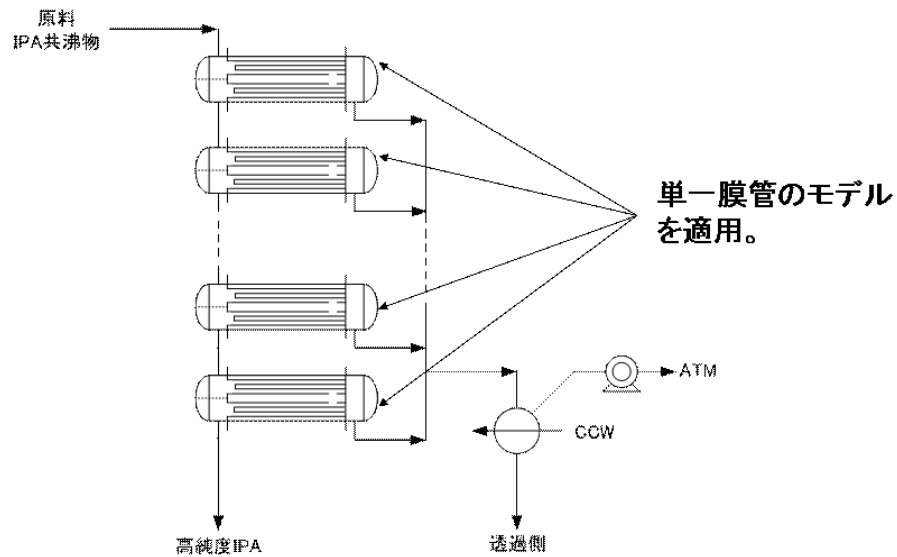


図 2.4.2-2 プロセスシミュレーターに組み込んだ膜モジュールのモデル

3) 既存の蒸留分離と膜と蒸留を組み合わせた Hybrid 分離システムの性能比較システム案を作成した。上記の膜分離モデルを組み込んだ汎用プロセスシミュレーターを核の位置に置き、プロセスシミュレーションのための入力項目を EXCEL 上に表示し、ユーザーが入力を完了した後、計算開始ボタンを押すことにより、プロセスシミュレーターを起動させるような仕組みとした。プロセスシミュレーターからの出力も EXCEL 上に表示させるようにし、表示後に、エネルギー削減量や膜分離装置のサイジング、概算コスト算出などの定量的評価が簡単に行えるようなものとした。このイメージを図 2.4.2-3 に示した。

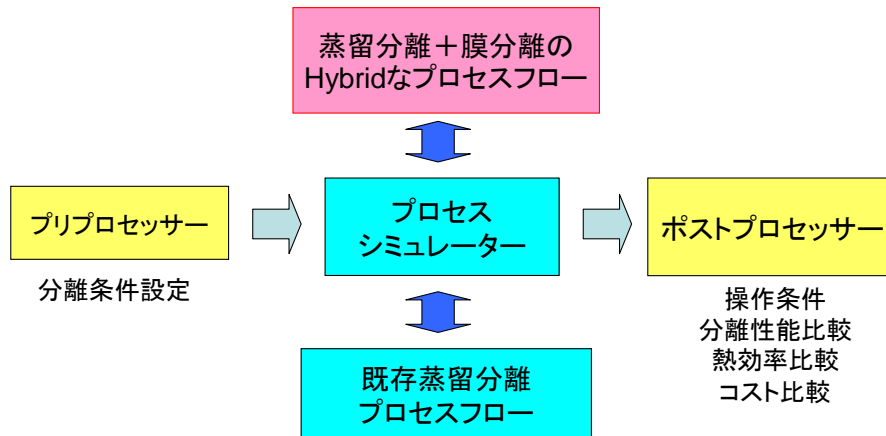


図 2.4.2-3 既存の蒸留分離と膜分離モジュールを組み合わせた Hybrid なシステムの性能比較システム

- 4) 膜分離モデルを商用の汎用プロセスシミュレーターに組み込んだ Hybrid システム用プロセスシミュレーターを用いて、IPA-水分離、および酢酸-水分離に対する、膜と蒸留を組み合わせた Hybrid システムの検討を行った。

<IPA-水分離>

開発される膜が、非常に高性能であると仮定した場合、既設共沸塔への単純な膜の組み合わせで 42 %のエネルギー削減、自己熱再生型蒸留システムと膜を組み合わせた場合 83 %のエネルギー削減を達成できる可能性があることが分かった。

さらに、プラントの建設費を概算し、膜分離モジュールを導入した場合の省エネ効果の経済性についての検討を行った。検討にあたっては、投入熱量に関しては燃料相当評価とした。評価指標として用いた単純 Pay Out Time でみると、新設プラントを想定した場合は、経済性が最も劣るケースにおいても、約 1 年と評価された。既設プラントの改造を想定した場合は、蒸留塔の既設転用が出来ず、従って設備改造費が大きくなる場合は経済性にマイナス要素となるが、それでも最大で 3 年以内の Pay Out と評価された。

<酢酸-水分離>

酢酸-水分離に対する既存蒸留設備のシミュレーションを行い、今後の検討における比較のベースとなるデータを作成した。高濃度酢酸水の脱水に対する競合プロセスとして、エンレーナーに酢酸ブチルを用いた共沸蒸留分離プロセス、低濃度酢酸水の脱水に対する競合プロセスとして、酢酸エチルによる抽出+蒸留分離プロセスのシミュレーションを行い、物質収支・熱収支、エネルギー原単位を求めた。

その結果、総投入熱量は、最大で 1/3 まで減ずることができる可能性が示された。

(中間目標の達成度)

千代田化工建設株式会社

膜分離モデルを組み込んだ汎用プロセスシミュレーターを核とした、既存の蒸留分離と膜と蒸留を組み合わせた **Hybrid** 分離システムの性能比較システムをほぼ完成させ、中間目標は達成した。さらに、IPA-水系、酢酸-水系を対象とした **Hybrid** システムの検討も行い、その優位性を明らかにするとともに、高効率・低コストを実現する最適な分離プロセスの設計に着手した。

(成果の意義)

千代田化工建設株式会社

開発したシミュレーターを活用することにより、膜分離と蒸留を組み合わせたシステムの優位性が非常に大きいことを明らかとすることができ、本開発プロジェクトの実用化の加速につながるものである。

(知的財産権の取得)

千代田化工建設株式会社

『共沸混合物の分離装置および共沸混合物の分離方法』（特願 2010-261671）

：平成 22 年 11 月 24 日出願済み

(成果の普及)

千代田化工建設株式会社

開発した膜分離モデルおよび膜分離と蒸留を組み合わせた **Hybrid** システムのシミュレーターは、現在対象としている IPA-水系、酢酸-水系以外へも、若干のカスタマイズで適用可能であり、類似の開発において波及効果が期待できる。

(最終目標の達成可能性)

千代田化工建設株式会社

確実に達成できる見通しである。

中間目標（平成 23 年度末）	研究開発成果	達成度
・既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせた Hybrid なプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。	・膜分離モデルを商用の汎用プロセスシミュレーターに組み込み、プロセスシミュレーターとの連成を実現 ・既存の蒸留分離と膜と蒸留を組み合わせた Hybrid 分離システムの性能比較システムの開発	◎ 中間目標は十分に達成。

	<p>・IPA－水、酢酸－水系を対象とした検討を行い、Hybridシステムの省エネ面での優位性を評価。さらにIPA-水系については経済性の面での優位性も評価。</p>	<p>○ さらに性能面・経済性の面での最適プロセスを検討し提案</p>
--	---	---

◎優れた結果が得られた ○順調に進捗しており、23年度中に中間目標達成見込み
△23年度開始であるが、23年度中に中間目標は達成見込み

IV. 実用化・事業化の見通しについて

1. 研究全体の実用化の見通し

本研究開発事業で実施してきたゼオライト種、Y型、MOR型、ZSM-5型、CHA型について、工業的に適用可能な長尺の一体管状分離膜(長さ1m)として製造できるめどが付き、これと同時に進めている支持体開発、モジュール開発、プロセス開発について順調に進捗していることから、実環境下試験への準備はほぼ整った。

まずは、石油化学分野における最初の例として、高含水領域で既設蒸留設備を稼働しているIPA製造プラントに組み込むことは現在の順調な進捗から判断して可能と考えられる。ここで使用される高含水有機物脱水膜については、特にその先駆けとしてのIPA脱水について2013年以降2年程度の実証試験を経て、2016年頃実用化が見込まれる。さらに化学・石油関連産業分野における大幅な消費エネルギーの削減への寄与をターゲットとして、分離精製工程への新規設備導入、または既設蒸留設備へのレトロフィットへの適用が展望できる。さらにこれらの脱水膜は溶剤精製プロセス、他の石油化学製品の脱水プロセス、ガス・蒸気分離など広範な分野における適用が可能と期待できる。

酢酸脱水用分離膜については、酢酸を利用する各種プラント(酢酸ビニル製造プラントにおける回収酢酸の水分離装置、テレフタル酸製造プラントなど)への適用を目指し、本プロジェクトで見出された長尺化技術をベースに長尺膜を開発し、酢酸脱水用の膜エレメントおよび分離膜モジュールを実用化する。酢酸脱水用分離膜については、実環境下試験、実証試験を経て、2020年頃までをめどに酢酸脱水用の膜エレメントおよび分離膜モジュールを実用化できると想定される。

本プロジェクトで開発されたナノ多孔体精密分離膜およびモジュール化技術等の利用技術は、化学プロセスにおける既存の蒸留塔の分離工程に追加による省エネルギー化が可能であり、経済的メリットが大きい。本開発成果の適用が期待される工業用の化学品製造分野は、現状の国内生産規模でも約500万ton/年にのぼり、これらの蒸留設備にレトロフィットで膜分離装置の適用を図ると、設備として約2000億円の潜在市場が推定される。この数値に対してさらに新設の市場が加わることになる。膜設備が導入されていくとともに、その省エネ性が理解されることで新たな需要が創出され、市場拡大が大いに期待される。

このようにして、新しい産業である無機膜産業を創出し、わが国発の技術として世界に向けて発信することができる。さらに、膜分離を組み込んでプロセス全体の最適化を実施した新規プロセスを技術パッケージとして、国内の新規プラントの建設や海外への展開を可能とする経済的波及効果も望める。膜分離を組み込んだ省エネルギープロセス技術を日本発の技術として、海外での新規プラント建設コンペティションにおいてもそのプレゼンスが高まる。

技術的波及効果としては、ナノ多孔体精密分離膜は、ガス分離などへの適用が期待される。ただし、ガス分離(例えば、CO₂分離、窒素分離など)では、本プロジェクトで想定した対象分子(IPA、酢酸、水)より、分子サイズ近い分子同士の選択が必要であり、より精密な多孔体構造制御が必要となるため、本プロジェクトで開発されたナノ多孔体の製

造技術、構造解析技術の利用が想定される。さらに、本プロジェクトで得られたナノ多孔体精密分離膜のモジュール構造に関する技術は、ガス分離膜の利用においても応用可能と考えられる。

本プロジェクトでの研究開発成果は、ナノ多孔体による精密分離膜の分離性能のキーとなる材料特性の本質的理解につながる。また、材料特性を有効に発揮する構造を達成するナノ多孔体精密分離膜の形成方法に関する本質的理解は、脱水用途以外のゼオライト膜やその他の無機膜（例えば、シリカ膜）などの材料特性を理解する上で重要な知見を与える。実用化においても、本プロジェクトの成果が脱水以外のガス分離や有機物分離などナノ多孔体精密分離膜の適用対象を広げる研究開発につながると期待される。

本プロジェクトの検討で得られた人材に関しては、今後の分離膜の実用化に際して、適用対象プロセスでの膜脱水性能評価および脱水性能の改善のための商品開発に不可欠な人材となる。特に実用化段階で発生する分離プロセスに応じた膜の脱水性能の改良や実環境での膜の劣化現象の解析に必要な人材となる。また、早稲田大学・共同実施場所での高度で学際的な研究活動により、広範囲で深掘された知識・技術・経験の習得が可能となり、我が国の将来の産業を担う技術者に育成に効果的である。

V. 成果資料

1. 各種展示会での成果の発表

大学・法人・企業名	展示内容
財団法人ファインセラミックスセンター 2010.7.5 名古屋市 2010.7.15 東京	ファインセラミックスセンターの2010年度成果発表会において「規則性ナノ多孔体を用いた水分離膜開発への微細構造解析支援」という題目でポスターおよび口頭によりプロジェクトでの微細構造解析支援を紹介した。
宇都宮大学	第4回宇都宮大学企業交流会にてポスター発表（平成22年9月6日）

2. 新聞、雑誌記事

No	掲載紙	年月日	内容
1	化学工業日報	2010/2/22	酢酸脱水膜の開発

3. 論文リスト（査読のある国際会議プロシーディング含む）

No	発表日	著者	所属	題名	雑誌等の名称	巻・号・ページ	査読
1	2011/4	M. Matsukata, K. Sawamura, Y. Sekine, E. Kikuchi	早稲田大学	Prospects for Energy Saving in Distillation Process with Microporous Membranes,	Membrane Science and Technology	14, 2011, pp. 175-193	有
2	2011/3/8	T. Wakihara R. Ichikawa J. Tatami A. Endo K. Yoshida Y. Sasaki K. Komeya T. Meguro	横浜国立大学 AIST JFCC	Bead-Milling and Postmilling recrystallization: An Organic Template-free Methodology for the Production of Nano-zeolite	Crystal Growth & Design	11 4 955-958	有
3	2011/2/15	K. Makita Y. Hirota Y. Egashira K. Yoshida Y. Sasaki N. Nishiyama	大阪大学 JFCC	Synthesis of MCM-22 zeolite membrane and vapor permeation of water/acetic acid mixtures	Journal of Membrane Science	372 1-2 269-276	有

4	2010/7	S. Honda Y. Ogihara S. Hashimoto Y. Iwamoto	名古屋工業大学	Estimation of Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina by Infrared Radiation Heating Method	J. Ceram. Soc. Japan	117, 120 8-1 215	有
5	2010/5	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Yoshio Negishi, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura	芝浦工業大学	Preparation of silica hybrid membranes for high temperature gas separation	Desalination Water Treat. Sci. Eng.	17, 288 -293	有
6	2010/11/1	野村幹弘, 門間慶太, 木村紗有佳, 松山絵美, 三宅遼, 内海恵介	芝浦工業大学	シリカ複合膜による高温 C_3H_6/C_3H_8 分離	膜	35(5), 236 -241	有
7	2011	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura, Ryo Miyake, Keisuke Utsumi	芝浦工業大学	Hydrogen permselective silica hybrid membranes prepared by a novel CVD method	Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.	in press	有
8	2011/2/15	卷田恭平 ¹ 、 廣田雄一朗 ¹ 、 江頭靖幸 ¹ 、 吉田要 ² 、 佐々木優吉 ² 、 西山憲和 ¹	¹ 大阪大学、 ² JFCC	Synthesis of MCM-22 zeolite membranes and vapor permeation of water/acetic acid mixtures	Journal of Membrane Science	372 • 1-2 • 269 -276	有
9	2010/5/23	K. Sawamura, T. Furuhashi, Y. Sekine, E. Kikuchi, M.	早稲田大学	Vapor phase separation of water-2-propanol	5th International Zeolite Membrane Meeting,		有

		Matsukata		mixtures through a NaY membrane,			
10	2010/5/26	M. Matsukata and Y. Sasaki	早稲田大学, JFCC	Observation of zeolite membranes,	Seeing is Believing, Stockholm, Sweden,		有
11	2011/7	K. Sawamura, S. Daikohara, T. Furuhashi, Narashima, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata	早稲田大学	Vapor Phase Dehydration of Acetic Acid	The 16th International Zeolite Conference (16th IZC) joint with the 7th International Mesoporous Materials Symposium (7th IMMS), (IZC16-IMMS7),		有
12	2010/11/9	M. Matsukata, T. Furuhashi, K. Sawamura, Y. Sekine, E. Kikuchi	早稲田大学	Preparation of Faujasite-Type Zeolite Membrane for Alcohol Dehydration	AIChE Annual Meeting		有
13	2010/11/25	M. Matsukata, H. Hirai, T. Hagino, K. Sawamura, Y. Sekine, E. Kikuchi	早稲田大学	Membrane Reactor for Esterification of Acetic Acid with Mordenite Membrane	The 6th Conference of the Aseanian Membrane Society in conjunction with the 7th International Membrane Science and Technology Conference (AMS6/IMSTEC10)		有
14	2011/6	M. Matsukata	早稲田大学	Hybridization of distillation and membrane technologies	The 15th Annual Green Chemistry & Engineering Conference & 5th		有

					International Conference on Green and Sustainable Chemistry		
15	2011/7	M. Matsukata	早稲田大学	Mordenite-type zeolite membrane for the dehydration of acetic acid	The International Conference on Membrane 2011 (ICOM2011),		有
16	2011/10	M. Matsukata	早稲田大学	Control of Loading Behavior of Y-Type Zeolite Seeds On Tubular Alumina Support,	AIChE Annual Meeting, Minneapolis		有
17	2010/7/19	Tomokazu Eda Hirokazu Watanabe Keita Miyajima Takaaki Senda Norimasa Nishihara Sawao Honda Shinobu Hashimoto Yuji Iwamoto	ノリタケカンパニーリミテド、名古屋工業大学	Estimation of Properties and Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina	International Conference on Inorganic Membranes		有
18	2010/7/9	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Yoshio Negishi, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura	芝浦工業大学	High temperature C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ separation through silica hybrid membranes	11th International Conference on Inorganic Membranes	415	有
19	2010/11/18	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Emi Matsuyama, Sayuka	芝浦工業大学	High temperature gas separation through silica hybrid membranes	3rd International Conference on Ceramics	164	有

		Kimura, Ryo Miyake, Keisuke Utsumi		prepared by using a counter diffusion CVD me- thod			
20	2009/10/ 21	Mikihiro Nomura	芝浦工業 大学	Develop- ment of novel mo- lecular sieve silica membranes by using a counter diffusion CVD me- thod	IUPAC 5th Internation- al Symposi- um on Novel Ma- terials and their Syn- thesis (NMS-V) & 19th In- ternational Symposium on Fine Chemistry and Func- tional Po- lymers (FCFP-XIX)	IL1 56	有
21	2010/7/4 -9	Y. Sasaki, M. Kobaya- shi, M. Se- kigawa, H. Kita, M. Masahiko	JFCC 山口大学 早稲田大 学	Microstruc- ture analysis of Zeolite MFI mem- brane using TEM	IZC		有
22	2010/11/ 14-18	S. Honda T. Senda N. Nishihara H. Watanabe K. Miyajima S. Hashimo- to and Y. Iwamoto	名古屋工 業大学 ノリタケ カンパニ ーリミテ ド	Estimation of Proper- ties and Thermal Shock Re- sistance of Fine Porous Alumina	3 rd Interna- tional Con- gress on Ceramics (ICC3)		有
23	2010/11/ 23-26	S. Honda T. Senda N. Nishihara S. Hashi- moto T. Eda H. Wanatabe K. Miyaji- ma Y. Iwamoto	名古屋工 業大学 ノリタケ カンパニ ーリミテ ド	Properties and Ther- mal Shock Resistance of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	The 27 th Internation- al Ko- rea-Japan Seminar on Ceramics		有
24	2010/12/ 10-12	S. Honda T. Senda N. Nishihara S. Hashi-	名古屋工 業大学 ノリタケ	Properties and Ther- mal Shock Resistance	4 th Interna- tional Workshop on Ad-		有

		moto T. Eda H. Watanabe K. Miyajima Y. Iwamoto	カンパニ ーリミテ ド	of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	vanced Ce- ram- ics(IWACO 4)		
25	2011/1/2 3-29	S. Honda S. Takaaki N. Nishiha- ra S. Hashi- moto T. Eda H. Wata- nabe K. Miyajima Y. Iwamoto	名古屋工 業大学 ノリタケ カンパニ ーリミテ ド	Properties and Ther- mal Shock Resistance of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	35th Inter- national Conference & Exposit- ion on Ad- vanced Ce- ramics & Compo- sites(ICAC C'11)		有

4. 口頭発表リスト

N o	発表日	著者	所属	題名	学会等の 名称	巻・ 号・ ページ	備考 (開催 場所)
1	2010/5/11	M. Matsu- kata	早稲田大学	Prospects for energy saving of distillation process with microporous membrane	American Chemical Society, Annual Spring Meeting, DIVI- SION OF FUEL CHEMI- STRY, Correla- tions in Mem- brane Science for Sus- tainable Systems	Paper# 115	招待講 演 San Fran- cisco, CA, USA
2	2010/5/14	M. Matsu- kata	早稲田大学	Reduction of energy demand for dehydration with zeolite membrane	5th Inter- national Zeolite Mem- brane Meeting		招待講 演、 Lout- laki, Greece
3	2010/11/ 17	M. Matsu- kata	早稲田大学	Microporous Ceramic Membranes: A Key for Energy Sav- ing of	3 rd Inter- national Congress on Ce- ramics (ICC3)		招待講 演、 Osa- ka, Japan

				Chemical Processes			
4	2010/12/18	M. Matsukata, E. Kikuchi, Y. Sekine	早稲田大学	Nanoporous membrane as a material toward large-scale energy saving	Pacificchem 2010, Nanoporous Materials for Renewable Energy and Chemicals		招待講演、Honolulu, HI, USA
5	2011/8	M. Matsukata	早稲田大学	Microporous membrane: A key to large-scale energy-saving in fuel and petrochemical industry	American Chemical Society, Annual Fall Meeting, PETR Award Symposium Honoring Prof. Chunshan Song		招待講演 Denver, CO, USA
6	2011/9	M. Matsukata	早稲田大学	Tremendous potential of inorganic porous membrane technology for energy-saving in chemical industry	Asian Chemical Society, The 14th Asian Chemical Congress (14 ACC), Membranes for Molecular Separation		招待講演 Bangkok, Thailand
7	2011/12	M. Matsukata	早稲田大学	Prospect of large-scale energy saving of chemical processes with membrane technology	3rd Asia-Oceania Conference on Green & Sustainable Chemistry (AOGC3)		招待講演、Melbourne, Australia
	2011/2/4	M. Matsukata	早稲田大学	Energy-saving of Chemical Processes with Zeolite Membranes	Recent Progresses on Inorganic Membranes in China and Japan		依頼講演、Tokyo
8	2010/6/4	松方正彦	早稲田大学	ゼオライト	日本ゼオ		招待講演

				分離膜による大規模エネルギー削減の可能性	ライト学会、平成22年度ゼオライトフォーラム「低炭素社会とゼオライト」		演、東京
9	2010/6/18	松方正彦	早稲田大学	ナノ多孔質膜による分離精製技術の新展開	化学工学会関西支部、持続可能な化学工業に向けてのプロセス強化の現状と今後の展望		依頼講演、大阪
10	2010/10/14	松方正彦	早稲田大学	ナノ空間のもつ機能の膜分離システムへの展開	(社)未踏科学技術協会ナノ粒子・構造応用研究会、第1回公開講演会「ナノ構造の利用と展望～未来への希望～」		依頼講演、東京
11	2010/11/16	松方正彦	早稲田大学	グリーンテクノロジーと新しい無機膜技術	早稲田大学ジョイントシンポジウム・ジョイントフェア2010		依頼講演、東京
12	2010/11/29	松方正彦	早稲田大学	無機規則性ナノ多孔体膜を用いた大規模なエネルギー削減技術の展望	日本膜学会・日本能率協会、ニューメンブレテクノロジー・シンポジウム2010		依頼講演、東京
13	2011/3/27	松方正彦	早稲田大学	ミクロ多孔体薄膜を用	日本化学会第91春		依頼講演、神

				いた分離技術の革新	季年会、 T4A- 未来を創る環境・資源テクノロジー (A. 革新的省エネ・省資源プロセス)		奈川
14	2010/9/8	相澤正信	日立造船	大型ゼオライト膜開発の進展	化学工学会 第42回秋季大会		展望講演、京都
15	2010/5/23	K. Sawamura, T. Furuhashi, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata	早稲田大学	Vapor phase separation of water-2-propanol mixtures through a NaY membrane,	5th International Zeolite Membrane Meeting,		Loutraki, Greece
16	2010/5/26	M. Matsukata and Y. Sasaki	早稲田大学, JFCC	Observation of zeolite membranes,	Seeing is Believing, Stockholm, Sweden,		Stockholm, Sweden
17	2011/7	K. Sawamura, S. Daikohara, T. Furuhashi, Y. Narashima, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata	早稲田大学	Vapor Phase Dehydration of Acetic Acid	The 16th International Zeolite Conference (16th IZC) joint with the 7th International Mesoporous Materials Symposium (7th IMMS), (IZC16-IMMS7),		Solento, Italy
18	2010/11/9	M. Matsu-	早稲田大学	Preparation	AICHE		Salt

		kata, T. Furuhata, K. Sawamura, Y. Sekine, E. Kikuchi		of Faujasite-Type Zeolite Membrane for Alcohol Dehydration	Annual Meeting		Lake City, USA,
19	2010/11/25	M. Matsukata, H. Hirai, T. Hagino, K. Sawamura, Y. Sekine, E. Kikuchi	早稲田大学	Membrane Reactor for Esterification of Acetic Acid with Mordenite Membrane	The 6th Conference of the Aseanian Membrane Society in conjunction with the 7th International Membrane Science and Technology Conference (AMS6/IMSTEC10)		Sydney, Australia
20	2011/6	M. Matsukata	早稲田大学	Hybridization of distillation and membrane technologies	The 15th Annual Green Chemistry & Engineering Conference & 5th International Conference on Green and Sustainable Chemistry		Washington, D.C., USA
21	2011/7	M. Matsukata	早稲田大学	Mordenite-type zeolite membrane for the dehydration	The International Conference on		

				of acetic acid	Membrane 2011 (ICOM2 011),		
22	2011/10	M. Matsukata	早稲田大学	Control of Loading Behavior of Y-Type Zeolite Seeds On Tubular Alumina Support,	AIChE Annual Meeting, Minneapolis		MN, USA
23	2010/9	松方正彦、 檜島雅俊、 大小原慎太郎、 澤村健一、 関根泰、 菊地英一	早稲田大学	モルデナイト膜を用いた蒸気透過法による水 / 酢酸の分離	化学工学会 第42回秋季大会		京都
24	2010/11	澤村健一、 大小原慎太郎、 古畑泰介、 関根泰、 菊地英一、 松方正彦	早稲田大学	ZSM-5膜を用いた水 / 酢酸混合物の蒸気分離	ゼオライト学会、 第24回研究発表会		東京
25	2011/9	松方正彦、 豊田真琴、 古畑泰介、 関根泰、 菊地英一	早稲田大学	管状支持体へのUSYゼオライト種結晶の付着挙動	化学工学会 第43回秋季大会		名古屋
26	2010/7/19	Tomokazu Eda Hirokazu Watanabe Keita Miyajima Takaaki Senda Norimasa Nishihara Sawao Honda Shinobu Hashimoto Yuji Iwamoto	ノリタケカンパニーリミテド、名古屋工業大学	Estimation of Properties and Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina	International Conference on Inorganic Membranes		Washington DC
27	2010/11/25	味村健一 蛙石健一	千代田化工	イソプロピルアルコール	第40回石油・石油		神戸国際会議

		畑山実 木村信啓 関根泰 菊池英一 松方正彦	JX エネル ギー 早稲田大学	ルの脱水に 対するゼオ ライト膜と 蒸留を組み 合わせた Hybrid プロ セス	化学討論 会		場
28	2010/7/4 -9	Y. Sasaki, M. Kobaya- shi, M. Se- kigawa, H. Kita, M. Masahiko	JFCC 山口大学 早稲田大学	Microstruc- ture analysis of Zeolite MFI mem- brane using TEM	IZC		ソレン ト (イ タリア ア)
29	2010/9/2 -4	佐々木優吉	JFCC	透過型電子 顕微鏡法を 用いたナノ 空間材料の 微細構造解 析	ゼオライ ト夏の学 校		岐阜
30	2010/12/3	佐々木優吉 吉田要 関川みゆき 喜多英敏 松方正彦	JFCC 山口大 早稲田大	MFI型ゼオ ライト分離 膜の粒界構 造解析	第26回ゼ オライト 研究発表 会		タワー ホール 船堀
31	2010/12/3	吉田要 小林みどり 佐々木優吉	JFCC	電子線照射 によるゼオ ライト損傷 過程の高分 解能観察	第26回ゼ オライト 研究発表 会		タワー ホール 船堀
32	2010/8/19	渋谷有衣 大澤謙介 佐藤剛史 伊藤直次	宇都宮大学	アルコール 類脱水用ゼ オライト膜 の合成と評 価	化学工学 会宇都宮 大会		宇都宮
33	2010/12/4	大澤謙介 阿部美枝 伊藤直次	宇都宮大学	膜化ゼオラ イトによる 半導体洗浄 用アルコー ルの脱水と 高選択反応	大学コン ソーシア ムとちぎ 主催第7 回学生& 企業研究 発表会		宇都宮
34	2010/1/2 4-29	S. Honda Y. Ogihara S. Hashi- moto Y. Iwamoto	名古屋工業 大学	Thermal shock prop- erties of porous alumina for support carries of hydrogen	34th ICACC		Day- tona Beach

				membrane materials			
35	2010/3/2 2-24	本多沢雄 萩原有騎 橋本 忍 岩本雄二	名古屋工業 大学	分離膜支持 基材用アル ミナ多孔体 の耐熱衝撃 特性	日本セラ ミックス 協会 2010年年 会		東京
36	2010/11/ 14	本多沢雄 仙田貴昭 西原教真 渡辺裕和 宮嶋圭太 橋本 忍 岩本雄二	名古屋工業 大学 ノリタケカ ンパニーリ ミテド	セラミック ス分離膜用 アルミナ多 孔基材の特 性および耐 熱衝撃性	第1回セラ ミック スエンジ ニアリン グワーク ショップ		大阪
37	2010/11/ 14-18	S. Honda T. Senda N. Nishihara H. Watanabe K. Miyajima S. Hashimo- to and Y. Iwamoto	名古屋工業 大学 ノリタケカ ンパニーリ ミテド	Estimation of Proper- ties and Thermal Shock Re- sistance of Fine Porous Alumina	3 rd Inter- national Congress on Ce- ramics (ICC3)		Osaka
38	2010/11/ 23-26	S. Honda T. Senda N. Nishihara S. Hashi- moto T. Eda H. Wanatabe K. Miyaji- ma Y. Iwamoto	名古屋工業 大学 ノリタケカ ンパニーリ ミテド	Properties and Ther- mal Shock Resistance of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	The 27 th Interna- tional Ko- rea-Japan Seminar on Ce- ramics		In- cheon, Korea
39	2010/12/ 10-12	S. Honda T. Senda N. Nishihara S. Hashi- moto T. Eda H. Watanabe K. Miyaji- ma Y. Iwamoto	名古屋工業 大学 ノリタケカ ンパニーリ ミテド	Properties and Ther- mal Shock Resistance of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	4 th Inter- national Work- shop on Ad- vanced Ceram- ics(IWA C04)		Na- goya
40	2010/12/ 18	西原教真 仙田貴昭 本多沢雄 渡辺裕和 宮嶋圭太 橋本 忍 岩本雄二	名古屋工業 大学 ノリタケカ ンパニーリ ミテド	セラミック ス分離膜用 アルミナ多 孔基材の熱 機械特性お よび耐熱衝 撃性	平成22年 度日本セラ ミック ス協会東 海支部学 術研究発 表会		名古屋

41	2011/1/23-29	S. Honda S. Takaaki N. Nishi-hara S. Hashimoto T. Eda H. Watanabe K. Miyajima Y. Iwamoto	名古屋工業大学 ノリタケカンパニーリミテド	Properties and Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina for Support Substrates of Ceramic Membranes	35th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites(IC ACC'11)		Daytona Beach, USA
42	2011/3/16-18	西原教真 仙田貴昭 本多沢雄 江田智一 渡辺裕和 宮嶋圭太 橋本 忍 岩本雄二	名古屋工業大学 ノリタケカンパニーリミテド	ゼオライト分離膜用多孔質アルミナ支持基材の耐熱衝撃性の評価	日本セラミックス協会2011年年会		浜松
43	2009/7/13	Emi Matsuyama, Keita Monma, Takumi Ishizu, Yoshio Negishi, Mikihiro Nomura	芝浦工業大学	Pervaporation separation of organic solutions through a silica hybrid membranes prepared by using a low temperature CVD method	5th Conference of Aseanian Membrane Society	P5-36	Kobe, Japan
44	2009/7/14	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Yoshio Negishi, Emi Matsuyama	芝浦工業大学	Preparation of silica hybrid membranes for high temperature gas separation	5th Conference of Aseanian Membrane Society	P9-80	Kobe, Japan
45	2009/7/15	Mikihiro Nomura	芝浦工業大学	CVD derived silica membranes for high temperature gas separation	2nd International Symposium on Inorganic Membranes at Hiroshima		Higashi-Hiroshima, JAPAN

					Univer- sity		
46	2009/8/4	Mikihiro Nomura, Yusuke Saito, Sa- toko Mori, Hidetoshi Kita	芝浦工業大 学	Permeation mechanisms through zeolite membranes modified by a coun- ter diffusion CVD me- thod	Internat- ional Sympo- sium on Zeolites and Mi- croporous Crystals 2009	P1-52	Tokyo , Japan
47	2009/9/17	野村幹弘 松山絵美 石津巧 門間慶太	芝浦工業大 学	シリカ複合 膜による有 機溶媒 PV 分離の検討	化学工学 会第41回 秋季大会	U208	広島
48	2009/9/17	野村幹弘 川崎昌子 笹井彬広 佐藤ユカ 内田広海	芝浦工業大 学	焼成法によ るゼオライ トセラミ ック複合膜 の作製	化学工学 会第41回 秋季大会	U204	広島
49	2009/10/ 21	Mikihiro Nomura	芝浦工業大 学	Develop- ment of novel mo- lecular sieve silica membranes by using a counter diffusion CVD me- thod	IUPAC 5th In- ternation- al Sym- posium on Novel Materials and their Synthe- sis (NMS-V) & 19th Internat- ional Sympo- sium on Fine Chem- istry and Function- al Poly- mers (FCFP-X IX)	IL156	Shang hai, China
50	2010/3/6	横田晃治 野村幹弘	芝浦工業大 学	低温焼成法 を利用した ゼオライト 膜改質法の 開発	第12回 化学工学 会学生発 表会東京 大会	D27	東京
51	2010/3/6	小野竜平 川崎昌子	芝浦工業大 学	CVD 法に よるゼオラ	第12回 化学工学	D17	東京

		野村幹弘		イトイオン 交換速度の 制御	会学生発 表会東京 大会		
52	2010/3/6	三宅遼 木村紗有佳 松山絵美 門間慶太 野村幹弘	芝浦工業大 学	対向拡散 CVD 法に よるシリカ 複合膜の細 孔径制御法 の検討	第12回 化学工学 会学生発 表会東京 大会	D21	東京
53	2010/3/6	内海恵介 松山絵美 門間慶太 野村幹弘	芝浦工業大 学	シリカ複合 膜の後処理 による耐久 性向上	第12回 化学工学 会学生発 表会東京 大会	D22	東京
54	2010/3/19	野村幹弘 門間慶太 木村紗有佳 松山絵美	芝浦工業大 学	分子ふるい シリカ複合 膜の耐久性 検討	化学工学 会第75回 年会	A201	鹿児島
55	2010/5/13	三宅遼 木村紗佳 松山絵美 門間慶太 野村幹弘	芝浦工業大 学	対向拡散 CVD 法を 用いたシリ カ複合膜の 細孔径制御	日本膜学 会第32年 会	P-12S	東京
56	2010/6/4	内海恵介 松山絵美 門間慶太 野村幹弘	芝浦工業大 学	対向拡散 CVD 法に よるシリカ 複合膜の後 処理	分離技術 会 年会 2010	S8-10P	東京
57	2010/6/4	小野竜平 斉藤佑輔 野村幹弘 喜多英敏	芝浦工業大 学	対向拡散 CVD 法に よるゼオラ イト膜後処 理技術の開 発	分離技術 会 年会 2010	S8-11P	東京
58	2010/6/4	小林由憲 横田晃治 野村幹弘	芝浦工業大 学	ゾルゲル法 を利用した ゼオライト 膜改質法の 開発	分離技術 会 年会 2010	S8-14P	東京
59	2010/7/9	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Yoshio Ne- gishi, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura	芝浦工業大 学	High tem- perature C3H6/C3H 8 separation through silica hybrid membranes	11th In- terna- tional Confe- rence on Inorganic Mem- branes	415	Wash- ington, U. S. A.
60	2010/8/19	小野竜平	芝浦工業大	後処理によ	化学工学	PD105	宇都宮

		齊藤佑輔 野村幹弘 喜多英敏	学	るゼオライト膜の改良法の開発	会宇都宮大会2010		
61	2010/8/19	松山絵美 内海恵介 三宅遼 木村紗有佳 門間慶太 野村幹弘	芝浦工業大学	有機溶媒分離用シリカ複合膜の開発	化学工学会宇都宮大会2010	PE122	宇都宮
62	2010/9/7	松山絵美 木村紗有佳 内海恵介 三宅遼 門間慶太 野村幹弘	芝浦工業大学	シリカ複合膜を用いたベンゼン-シクロヘキサン系のPV分離	化学工学会第42回秋季大会	W2P01	京都
63	2010/9/8	野村幹弘 横田晃治 小林由憲	芝浦工業大学	シリカ後処理によるゼオライト膜の改質	化学工学会第42回秋季大会	V318	京都
64	2010/10/22	三宅遼 木村紗有佳 松山絵美 門間慶太 野村幹弘	芝浦工業大学	シリカ複合膜の細孔径制御法の検討	化学工学会膜工学分科会第10回無機膜研究会	P-2	長野
65	2010/10/22	小野竜平 野村幹弘	芝浦工業大学	親水性ゼオライト膜の後処理による選択性向上	化学工学会膜工学分科会第10回無機膜研究会	P-3	長野
66	2010/11/3	Ryuhei Ono, Masako Kawasaki, Koichi Onodera, Mikihiro Nomura	芝浦工業大学	Diffusion control of zeolite adsorbents for HLW by using a high temperature CVD method	The Third International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems-Innovative Nuclear Technologies for Low-Carbon Society-	P-123	Tokyo, Japan

67	2010/11/18	Mikihiro Nomura, Keita Monma, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura, Ryo Miyake, Keisuke Utsumi	芝浦工業大学	High temperature gas separation through silica hybrid membranes prepared by using a counter diffusion CVD method	3rd International Conference on Ceramics	164	Osa-ka, Japan
68	2010/11/20	野村幹弘 門間慶太 松山絵美 木村紗有佳 内海恵介 三宅遼	芝浦工業大学	分子ふるいシリカ複合膜の作製とその透過特性	日本膜学会 膜シンポジウム2010	212	京都
69	2010/12/21	野村幹弘 門間慶太 松山絵美 木村紗有佳 三宅遼 内海恵介	芝浦工業大学	新規 CVD 法を用いた水素選択透過シリカ複合膜の開発	第20回日本 MRS 学術シンポジウム「エコイノベーションを切り拓く先進材料研究Ⅱ」	F-04-I	横浜
70	2011/3/23	小野竜平 野村幹弘	芝浦工業大学	CVD 法によるゼオライト膜の改良	化学工学会第76回年会	E203	東京
71	2010/9/8	巻田恭平 西山憲和 江頭靖幸	大阪大学	MCM-22 ゼオライト膜の合成と分離特性の評価	化学工学会第42回秋季大会	V302	同志社大学 (京都)
72	2010/12/2	渡部和生 村田賢史 廣田雄一朗 江頭靖幸 西山憲和	大阪大学	種結晶成長法による SAPO-34 膜の合成と水/IPA 分離	第26回ゼオライト研究発表会	C11	タワーホール船堀 (東京)
73	2011/3/23	廣田雄一朗 渡部和生 江頭靖幸 西山憲和	大阪大学	SAPO-34 膜の合成と蒸気透過特性	化学工学会第76回年会	E205	東京農工大学 (東京)
74	2010/9/7	M.H.Zhu, X.S.Chen, K.Tanaka,	山口大学	Zeolite membranes prepared in	化学工学会第42回	V305	同志社大学

		H.Kita		alkaline medium containing fluoride ions	秋季大会		
75	2010/11/20	喜多英敏 朱 美華 笹本頌一郎 末 和也 田中一宏	山口大学	A1 リッチゼオライト ZSM-5 膜の製膜と透過物性	膜シンポジウム 2011	133	京都大学
76	2010/12/22	M.H.Zhu, K.Tanaka, H.Kita, Y.Sasaki	山口大学	Pervaporation through Alumin-Rich ZSM-5 Membranes	日本 MRS 学術シンポジウム	O-11	横浜市開港記念館
77	2011/3/22	M.H.Zhu, K.Tanaka, H.Kita	山口大学	Preparation of hydrophilic ZSM-5 membrane from the fluoride containing medium	化学工学会第76年会	E115	東京農工大学

5. 特許リスト

No	出願者	出願番号	国内外 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	千代田化工建設、 JX エネルギー、 早稲田大学	特願2010-261671	国内	2010/11/24	出願	共沸混合物の分離装置および共沸混合物の分離方法	味村健一 蛙石健一 他
2	日立造船	—	—	2009/11/11	出願	分離膜による水の分離方法	—
3	日立造船	—	—	2009/12/2	出願	ゼオライト分離膜の製造方法	—
4	日立造船	—	—	2010/9/1	出願	ゼオライト分離膜およびその製造方法	—
5	ノリタケ	—	—	2010	出願	—	—
6	早稲田大学	—	—	2011	出願準備中	ゼオライト膜の製造方法 (仮)	松方正彦

6. 受賞

- 1) 齋藤正成：大学コンソーシアムとちぎ主催第6回学生&企業研究発表会ポスターセッション奨励賞（平成21年12月5日）

- 2) 渋谷有衣：化学工学会宇都宮大会学生賞（平成22年8月19日）
- 3) 大澤謙介：大学コンソーシアムとちぎ主催第7回学生&企業研究発表会ポスターセッション奨励賞（平成22年12月4日）
- 4) 横田晃治：“低温焼成法を利用したゼオライト膜改質法の開発”，第12回化学工学会学生発表会（東京大会）優秀賞，2010年3月6日
- 5) 平井太郎、酢酸のエステル化に対する膜反応器の効果、第11回GSCシンポジウム、ポスター賞、2011年6月3日

7. プレスリリース

- 1) 2009.6.4 NEDO プレスリリース
http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_0080A.html
- 2) 2009.6.8 ナノテクジャパンプレスリリース
https://nanonet.nims.go.jp/modules/news/article.php?a_id=613
- 3) 2010.2.12 NEDO プレスリリース
http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_0210A.html

VI. 参考文献

III 2. 2

2.2.2-1 H. W. Russel, J. Am. Ceram. Soc., 18, 1-5 (1935).

2.2.2-2 D. S. Smith et.al. J. Am. Ceram. Soc., 86 105-11 (2003).

- 1) J. S. Reed, "Principles of ceramics processing second edition", John Wiley and Sons, INC., 1995, 291.
- 2) A.J. Burggraaf and H.P. Hsieh, Inorganic Membranes, Van Nostrand Reihhold, 1991
- 3) F. Handle., Extrusion in Ceramics, Springer, 2007.

III 2. 3

- 1) Y. Yoshino et al., Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature., J. Membrane Sci 267 (2005) 8-17
- 2) H. W. Russel, J. Am. Ceram. Soc., 18, 1-5 (1935).
- 3) D.S. Smith et.al. J. Am.Ceram. Soc., 86 105-11 (2003).

ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画

1. 目的

このプログラムは、情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなど、あらゆる分野に対して高度化あるいは不連続な革新（ジャンプアップ）をもたらすナノテクノロジー及び革新的部材技術を確立するとともに、その実用化や市場化を促進することで、我が国産業の国際競争力の維持・強化や解決困難な社会的課題の克服等を可能とすることを目的とする。

2. 政策的位置付け

第 3 期科学技術基本計画（2006 年 3 月閣議決定）

- ・ 「ナノテクノロジー・材料分野」は、特に重点的に研究開発を推進すべき分野（重点推進 4 分野）の一つに指定されていて、優先的に資源配分することとされている。
- ・ 我が国の材料技術は、基礎研究から応用研究、素材、部材の実用化に至るまでの全ての段階において世界のトップレベルを堅持しており、我が国製造業の国際競争力の源泉となっている。

「イノベーション 25」（2007 年 6 月閣議決定）

- ・ 「ナノテクノロジー・材料分野」は、中長期的に取り組むべき課題として、「1. 生涯健康な社会形成」、「2. 安全・安心な社会形成」、「4. 世界的課題解決に貢献する社会形成」、及び「5. 世界に開かれた社会形成」の分野に位置付けられている。
- ・ 所要の措置を講じていくことが必要である事項として以下の点が指摘されている。
 - ・ 学際領域・融合領域における教育等人材育成、拠点形成
 - ・ 社会受容を促すための積極的な取り組み
 - ・ 知的財産確保のための戦略的な取り組み

「経済成長戦略大綱」（2006 年 7 月財政・経済一体改革会議）

- ・ 「我が国の国際競争力の強化」の取り組みとして、高度な部品・材料産業やモノ作り中小企業の強化が掲げられている。
- ・ 「技術戦略マップ」の活用等により、ユーザー企業との垂直連携による研究開発を推進することを通して、我が国経済発展の基盤である高品質、高性能な部品・材料産業の強化を図ることが今後の取組として記載されている。

「新産業創造戦略 2005」（2005 年 6 月経済産業省）

- ・ 部材分野は、新産業群の創出を支える共通基盤技術として位置づけられている。
- ・ 「高度部材・基盤産業」の集積を形成していることが、「ものづくり」に不可欠な基盤技術のネットワーク化を通じた現場レベルでの迅速かつ高度な摺り合わせを可能としており、我が国「ものづくり」の強みの源泉となっていると記載されている。

3. 達成目標

- ・世界に先駆けて、ナノテクノロジーを活用した非連続な技術革新を実現する。
- ・我が国部材産業の強みを更に強化することで、他国の追随を許さない競争優位を確保するとともに部材産業の付加価値の増大を図る。
- ・ナノテクノロジーや高機能部材の革新を先導することで、これら部材を活用した情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなどの幅広い産業の付加価値の増大を図る。
- ・希少金属などの資源制約の打破、圧倒的な省エネルギー社会の実現など、解決困難な社会的課題の克服を目指す。

4. 研究開発内容

[プロジェクト]

・ナノテクノロジーの加速化領域

ナノテクノロジーを活用した不連続な技術革新を加速・促進する。

(1) 異分野異業種融合ナノテクチャレンジ(運営費交付金)

概要

革新的なナノテクノロジーを活用し、川上と川下の連携、異業種異分野の連携で行う部材開発に対して支援を行い、燃料電池、ロボット、情報家電、健康・福祉・機器・サービス、環境・エネルギー・機器・サービスの5分野に資するキーデバイスの実現を目指す。

技術目標及び達成時期

マテリアル・プロセス研究、加工・計測技術研究、昨今の環境意識向上に対応した研究、社会課題を解決するための基盤技術研究に加え、異分野等の融合研究を推進することにより、2011年度までにナノテクノロジーの産業化のための基盤的技術を確立し、実用化を図る。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) ナノテク・先端部材実用化研究開発(運営費交付金)

概要

新産業創造戦略の趣旨に則り、革新的なナノテクノロジーを活用し、川上と川下の連携、異業種・異分野の連携で行うデバイス化開発の支援を行うため、

ナノテクノロジー活用による材料・部材の高度化を図る先導的研究開発(ステージ)

ナノテクノロジー研究成果の部材等への課題設定型実用化により目指した開発支援(ステージ)

について提案公募を実施する。

技術目標及び達成時期

2010年頃に想定される半導体微細加工の限界を克服するため、分子・原子を1つずつ制御し部品部材に組み上げる「ボトムアップ型」のナノテクノロジーなど革新的なナノテクノロジー等の活用により、情報家電・ロボット、燃料電池等新規産業5分野等において、従来の性能・効率を大幅に改善するナノテク・先端部材技術を開発し、我が

国が優位にあるナノテクノロジーを基盤とした国際的な産業競争力を強化することを目標とする。

研究開発期間

2005年度～2011年度

情報通信領域

ナノテクノロジーや革新的部材開発技術を駆使して既存技術の微細化の壁を突破し、電子デバイス・光デバイスで世界をリードするとともに、高度化された製造技術の開発を行う。

(1) ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発 - うち新材料・新構造ナノ電子デバイス

概要

ナノエレクトロニクスは、ナノテクノロジーの最大の応用領域の一つであり、デジタル・デバイスのCMOS構造というアーキテクチャは、優れた工学概念である。また、これまでの半導体技術の微細化に基づく高集積化・高速化・低消費電力化の追求は、シリコン材料をベースとするプレーナ構造を基本とした微細加工プロセスの高度化にあった。

しかし、さらなる微細化によるデバイスのパフォーマンス向上は物理的限界に直面しつつあり、問題は、FETを、シリコン材料をベースとして作製することにより現出していると考えられる。

そのため、次世代の電子デバイスのために「シリコンで培った微細化技術やデバイス原理をこれまで同様に活用しながら、シリコンという材料の物理的限界を突破するための“新材料”や“新(デバイス)構造”を実現すること」、すなわち、「New Nano Materials/Structure on Silicon for “More Moore”」の半導体技術を、ナノテクノロジーを最大限に活用することによって研究開発を行い、将来の産業応用への目を見出していく取りかかりとする。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、産業界が10年後を見据えた将来の電子デバイスを開発する際に、産業技術として活用できるかどうかの実現可能性を見極め、また技術シーズを確立する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発 - うち窒化物系化合物半導体基板・エピタキシャル成長技術の開発(運営費交付金)(再掲)

概要

窒化物系化合物半導体は日本が強みを有し、パワーデバイス、高周波デバイス、発光デバイス等、今後のIT社会を支えとなることを期待されている分野である。しかし、既存のバルク単結晶基板成長技術やエピタキシャル成長技術では、従来の半導体では実現できない領域で動作可能なハイパワー、超高効率デバイス性能を十分に引き出すには至っていない。

これを突破するため、大学あるいは研究所を拠点に材料メーカー、デバイスメーカー、装置メーカー等が相互連携して、窒化物半導体の結晶欠陥低減技術やナノ構造作製技術等の革新を図り、これらデバイスの飛躍的な性能向上と消費電力削減の実現を図る。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、次世代窒化物系半導体デバイスを実現する以下結晶作製技術を開発する。

1) 基板技術 (Ga₂N、AlNバルク結晶作製技術)

・口径2～4インチで高品質エピ成膜を可能とする低コストの単結晶基板作製技術の確立。

2) エピ技術 (エピタキシャル成膜及び計測評価技術)

- ・低欠陥高品質エピ層を実現する成膜技術及び膜成長過程を計測評価する技術の確立。
- ・高出力かつ高安定動作可能なエピ層の実現
- ・高耐圧超高速な新しいデバイス構造の開発

研究開発期間

2007年度～2011年度

(3) スピントロニクス不揮発性機能技術プロジェクト (運営費交付金)

概要

将来のエレクトロニクスにおいて中核的な基盤技術となり得るスピントロニクス技術 (電子の電荷ではなく、電子の自転 = 「スピン」を利用する全く新しいエレクトロニクス技術) を確立するため、強磁性体ナノ構造体におけるスピンの制御・利用基盤技術を開発し、我が国が世界に誇るシーズ技術を核として、産学官の共同研究体制を構築し、将来の中核的エレクトロニクス技術における我が国の優位性の確保を図る。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、超高集積で高速な不揮発性メモリとして期待されるスピンメモリのための基盤技術を確立する。また、新ストレージ・メモリデバイス、不揮発性スピン光機能素子、スピン能動素子等の新しい動作原理によるスピン新機能素子の実現のための基盤技術を確立する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(4) 三次元光デバイス高効率製造技術 (運営費交付金)

概要

波面制御素子による空間光変調技術を確立し、ガラス中に三次元造形を高精度に一括形成できるプロセス技術を開発する。この技術を用いて、具体的な光デバイスを作製し、当該技術の有効性の確認と市場への早期参入のための基盤技術を確立する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに波面制御素子による空間光変調技術を用いたフェムト秒レーザー照射技術等を確立し、高精度の光デバイスを高速に作製できるプロセス技術を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(5) 次世代高度部材開発評価基盤の開発* (運営費交付金) (再掲)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。半導体産業分野で、集積回路の消費電力低減に必要な配線形成用各種材料等の開発のネックとなっているナノレベルでの材料間の相互影響を評価可能な統合部材開発支援ツールを開発する。これにより、集積回路の種類やデザインルールに応じて、配線形成用各種材料とプロセスの最適な組み合わせの提案技術(統合的材料ソリューション提案技術)を確立する。

技術的目標及び達成時期

2008年度までに、半導体材料開発に貢献する材料評価基盤を構築するとともに、上記の統合的材料ソリューション提案技術を確立する。また、本プロジェクトを通して得られた基礎データ等については、プロジェクト実施期間中にデータを体系的に整理し、幅広く社会に提供を図る。

研究開発期間

2006年度～2008年度

(6) 超フレキシブルディスプレイ部材技術開発* (運営費交付金) (再掲)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から、製造工程等の省エネルギー化を実現するために行う。従来、表示デバイスの製造には、真空蒸着と高温下での焼成と、それに伴う排ガス排水処理が必須であった。これを、ロールtoロール方式に代替することで常圧、常温下での製造を実現し、フレキシブルな薄型ディスプレイを効率よく製造する。そのために、有機TFT材料およびコンタクトプリント技術等を開発する。

技術的目標及び達成時期

2009年度までに、実用化に向けた実証のための巻き取り方式ディスプレイのプロトタイプを試作する。またフレキシブルデバイス材料開発に貢献する部材ならびに薄膜複合化技術を開発し、これらをパネル化するための実用化技術を確立する。

研究開発期間

2006年度～2009年度

(7) 低損失オプティカル新機能部材技術開発* (運営費交付金) (再掲)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、近接場光の原理・効果を応用した低損失オプティカル新機能部材技術を開発し、実用化の目処を得ることを目的とする。動作原理に近接場光を用いるオプティカル新機能部材は、従来の材料特性のみに依存した光学部品では不可能な機能・性能を発揮し、液晶プロジェクター・液晶ディスプレイなど情報家電の省エネルギー、高性能・高信頼化を図る上でのキーデバイスとなることが期待できる。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、共通基盤技術として、ナノ構造部材の設計・作製・評価技術を開発するとともに、ナノ構造部材に発現する近接場光の機能を動作原理とする低損失オプティカル新機能部材を検討し機能を確認する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

・ライフサイエンス・健康・医療領域

ナノテクノロジーを駆使して初めて可能となる診断・治療により革新的な医療を実現する。

(1) 次世代DDS型悪性腫瘍治療システムの研究開発事業(運営費交付金)(再掲)

(深部治療に対応した次世代DDS型治療システムの研究開発事業)

概要

DDSのさらなる裾野の拡大、及び早期実用化を目指し、様々な外部エネルギー(機器技術)と薬剤技術を組み合わせることにより、比較的人体の深部にある臓器(肺、消化器)等のがんを対象としたDDS型治療システムの開発を行う。

技術目標及び達成時期

光線力学治療システムの前臨床試験の開始及び治療効果・安全性の検証と、超音波診断・治療システムの前臨床試験を可能とする薬剤及び装置の完成に関する開発を難治性がんの治療に向けて行う。

研究開発期間

2006年度～2009年度

(2) 個別化医療実現のための技術融合バイオ診断技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

我が国が有する微細加工技術・表面処理技術といったナノテク等の強みを活かし、染色体異常を高感度、高精度かつ迅速、安価で非コード領域までを検出するゲノムアレイや解析基盤技術開発を行うとともに、全自動解析システムの開発を行う。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、BAC(染色体の断片)を用いた非コード領域を含むゲノム全領域を検出できる高精度ゲノムアレイを開発する。さらに、臨床現場において、微量サンプル(数ナノグラム)から、12時間以内に染色体異常(増幅、欠失、コピー数多型等)を、低コストかつ定量性・再現性を確保して検出ができる自動染色体異常解析システムのプロトタイプを開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(3) 分子イメージング機器研究開発プロジェクト(運営費交付金)(再掲)

(3-1) 生活習慣病超早期診断眼底イメージング機器研究開発プロジェクト

概要

細小血管の分子レベルでの代謝機能を非侵襲で可視化する細胞代謝イメージングを実現し、代謝異常を細胞レベルで観察することにより、循環器系疾患等の早期の診断・治

療を図る。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、ナノテクノロジーを活用した光学基盤技術等を確立することにより、細胞やタンパク質レベルの組織診断を可能とする機器を開発する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(3-2) 悪性腫瘍等治療支援分子イメージング機器研究開発プロジェクト

概要

良性・悪性の区別も含めた腫瘍の超早期診断を実現するため、悪性腫瘍に特異的に反応する標的物質を利用することにより生体細胞の分子レベルの機能変化を抽出・検出できる機器の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、全身で3mm、局所で1mmの分解能を有する分子イメージング機器を開発する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

．エネルギー・資源・環境領域

ナノテクノロジーや革新的部材開発技術を駆使して、エネルギー・資源・環境等の社会的制約を克服すると同時に我が国の強みであるナノテク関連産業・部材産業の競争力を強化する。

() エネルギー制約の克服

(1) サステナブルハイパーコンポジット技術の開発(運営費交付金)(再掲)

概要

炭素繊維複合材料は、軽量、高強度等の優れた特性を有している。従来の熱硬化性樹脂を用いた炭素繊維複合材料では成形性・加工性に乏しくリサイクルが困難であったため、熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維複合材料(CFRP)の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、炭素繊維と熱可塑性樹脂との中間基材を開発し、熱可塑性CFRP加工技術を開発する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(2) 革新的ガラス溶融プロセス技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

プラズマ等による高温を利用し瞬時にガラス原料をガラス化することにより、極めて効率的にガラスを気中で溶融(インフライトメルティング法)し省エネに資する革新的ガラス溶融プロセス技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、インフライトメルティング法により原料を溶解する技術、カレットをガラス原料として利用するため高効率で加熱する技術、カレット融液とインフライトメルティング法による原料融液とを高速で混合する技術を開発する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(3) 高温超電導電力ケーブル実証プロジェクト(運営費交付金)(再掲)

概要

革新的な超電導送電技術を確立するため、工業生産プロセスで実用化レベルに達している高温超電導線材を活用し、実用化のための実証試験及び評価を行う。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、200MVA級の中間接続部を有した三心一括型高温超電導ケーブルを、冷却装置や保護装置などの付帯設備とともに66KV実系統に接続して、12ヶ月以上の長期連系試験を行うことによって総合的な安全性や信頼性を実証する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(4) マルチセラミックス膜新断熱材料の開発(運営費交付金)(再掲)

概要

住宅やビルなどの冷暖房における大幅な省エネを実現する画期的な断熱性能を示す壁および窓材料を、セラミックスのナノ多孔体構造やナノ羽毛状構造およびセラミックス・ポリマー複合化構造などからなるマルチセラミックス膜アセンブリ技術によって開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、熱貫流率(熱の伝わりやすさ)が $0.3\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 以下、壁厚さ10mm程度の超断熱壁材料および熱貫流率が $0.4\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 以下、光(可視光)透過率が65%以上(Low-Eガラス使用)、ヘイズ率が1%以下の超断熱窓材料を実現する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(5) カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト(運営費交付金)(再掲)

概要

従来の活性炭電極では不可能な高出力かつ高エネルギー密度の電気二重層キャパシタを実現するため、高度に配向した長尺の単層カーボンナノチューブの大量合成技術を開発するとともに、これを用いたキャパシタ電極の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、単層カーボンナノチューブの高度配向技術及び大量生産技術を確立するとともに、キャパシタ製造技術を確立することで、 $20\text{Wh}/\text{Kg}$ の高エネルギー密度と耐久性を有する電気二重層キャパシタを開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(6) 発電プラント用超高純度金属材料の開発(運営費交付金)(再掲)

概要

従来の金属材料と比べ耐食性、耐久性、加工性などの飛躍的な向上が期待できる超高純度金属材料の発電プラント部材としての実用化を目指し、低コスト・量産化製造プロセス、及び加工・溶接技術等の開発を行い、部材としての実用特性の評価・検証を行う。また、実用化に向けたフィージビリティ調査を行い経済性の評価等を実施するとともに、材料特性に関するデータベースの整備及びそれに必要な試験研究を行う。

技術目標及び達成時期

2009年までに、不純物総量100ppm未満、溶解量数100kg以上の低コスト・量産化技術製造技術を開発するとともに、製造された超高純度材料が発電プラントの各種機器に適用でき、本材料の持つ優れた特性を長期に亘って発揮できることを確認する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(7) セラミックリアクター開発(運営費交付金)(再掲)

概要

電気化学的に物質やエネルギーを高効率で変換する次世代型セラミックリアクターの実現のため、低温作動と急速作動停止を可能とする材料の開発とマイクロセルの集積構造化技術等の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、新電解質材料の適用や電極反応の高効率化等による、低温作動時(650以下)での出力性能を向上させる材料技術と共に、マイクロセルの集積構造化や精緻なインターフェース構築のための製造プロセス技術を開発。そして、これらの技術を統合することにより、次世代型セラミックリアクターとしてのプロトタイプモジュール実証(出力性能2kW/L等)を行う。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(8) 高機能チタン合金創製プロセス技術開発プロジェクト(再掲)

概要

大量の電力を必要とする従来のバッチ処理方式のチタン製錬法(クロール法)を、エネルギー効率の高い連続処理方式へ転換する抜本的なプロセス改善のための技術を開発する。また、併せて、成形性の高いチタン合金設計技術及び成形プロセス技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに省エネ型チタン新製錬プロセスの基盤技術を開発し、2010年

までに実用化を目指す。また、本製錬技術により得られるチタンをベースとして、加工性、強度等をさらに向上させた合金設計・成形プロセス技術を確立する。

研究開発期間

2005年度～2008年度

() 資源制約の克服

(1) 希少金属代替材料開発プロジェクト(運営費交付金)

概要

希少金属は、特殊用途において希少な機能を発揮する一方で、その希少性・偏在性・代替困難性から、市場メカニズムが必ずしもうまく機能せず、その供給停止は川下の経済成長の制約要因となり得るリスクを伴っている。近年、「コンピュータによる材料設計」、「ナノテクによる微細構造制御」等が飛躍的に向上した結果、従来出来なかった、「コンピュータによる最適制御設計による候補元素系の探索」、「結晶粒界、界面の制御等マイクロ構造の制御」等が可能となりつつあることから、こうした最先端技術を用いることで、希少金属の新たな代替/使用量低減技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、以下希少金属元素の使用原単位について現状と比較して以下の低減ができる製造技術を開発し、ユーザー企業、大学等の外部機関に対して機能評価のためにラボレベルで提供できる(試料提供)水準に至るまでの技術を確立することを目標とする。また、製品の機能や製造コストは現状と同等を少なくとも維持することを前提とする。

〔対象元素〕	〔使用原単位の低減目標値〕
・透明電極向けインジウム(In)	: 現状から50%以上低減
・希土類磁石向けディスプロシウム(Dy)	: 現状から30%以上低減
・超硬工具向けタンゲステン(W)	: 現状から30%以上低減

研究開発期間

2007年度～2011年度

() 環境制約の克服

(1) グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発

概要

化学品等の製造プロセスにおけるシンプル化、クリーン化、原材料・資源の多様化、更に、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等を実現し、産業競争力強化、国際規制の先取りを図って、将来にわたっても持続的に化学品等を製造するための必要な新規なGSC(グリーン・サステイナブルケミストリー)プロセスを開発する。

技術的目標及び達成時期

2015年度までに、有害な化学物質を大幅に削減、使わない革新的なプロセス及び化学品の開発や廃棄物、副生成物の大幅に削減できる革新的なプロセス及び化学品の開発を行う。

研究開発期間

2008年度～2015年度

(2) 次世代高信頼性ガスセンサ技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

一酸化炭素中毒やガス漏れなどのガス事故を限りなくゼロに近づけるため、センサー素子のナノレベルでのメカニズム解析及び開発設計を行い、コードレスで高信頼性を有する次世代高信頼性ガスセンサー(COセンサー・メタンセンサー)を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、最先端のナノテクノロジー及びMEMS技術を導入し、電池駆動で5年以上の長寿命、高信頼性(数百ppm以下の故障率)、低コストなCOとメタンのセンサーを開発する。

研究開発期間

2008年度～2011年度

(3) 革新的膜分離技術の開発(再掲)

概要

河川水等の浄水工程における、微量の有害物質、微生物等の除去に係る水処理技術のうち、分離膜方式による高効率(省エネ)な分離技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、ナノテクノロジー等新技术を用いて新素材を開発し、高度な水質制御と高速処理を兼ねた膜ろ過システムを開発する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(4) 循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト(運営費交付金)

概要

我が国で発見された光触媒技術の新産業分野開拓を目指し、サイエンスにさかのぼることにより、紫外光のみならず、可視光レベルでの性能・機能の飛躍的な向上のための技術基盤を構築する。これにより、従来では困難とされてきた医療関連分野や土壌処理、PFC処理/フッ素回収などの環境関連分野等に光触媒技術を導入し、光触媒の最大のメリットである自然エネルギーを利用した安心・安全な環境を提供できる技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、材料レベルで紫外光応答型2倍、可視光応答型10倍の感度向上を達成し、その高感度光触媒を適用した薄膜プロセス技術の基盤技術を確立する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(5) 革新的マイクロ反応場利用部材技術開発*(運営費交付金)(再掲)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、マイクロリアクター、ナノ空孔などの精密反応場を利用し、反応分子の自由な運動を活性種レベルで制御した革新的な化学反応プロセスと新機能材料創成技術の確立を目指す。さらに、マイクロリアクターとナノ空孔反応場の組み合わせ、各反応場とマイクロ波等のエネルギー供給手段との組み合わせにより協奏的反応場を構成し、さらなる高効率生産等を可能にする基盤技術を開発する。これらの技術の確立により、反応システムの小型化、多段プロセスの簡略化等を通じた化学産業の製造工程等の省エネルギー化を図る。

技術的目標及び達成時期

2010年度までに、マイクロリアクター技術、ナノ空孔技術を軸とし、これらに更にマイクロ波、超臨界流体等のエネルギー供給手段を組み合わせた協奏的反応場を構成することにより、これまでにない革新的な化学反応プロセスを確立し、新機能材料創成技術を実現する。さらに、これらの技術を用いて高性能・高機能電子材料、医薬中間体などの部材を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(6) 高感度環境センサ部材開発*

概要

ダイオキシンをはじめとする微量有害有機物質を高感度・高選択・安価・迅速に計測するため、分子認識部位として生体分子を用い、有害有機物質の結合の有無・量を直接電気信号に変換するセラミックスセンシング材料(電極材料)を用いたセンサ部材を開発する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、ダイオキシン類、エストラジオール及びビスフェノールAについて、 $0.001 \text{ ng} \cdot \text{ml}$ の濃度において有意な電気信号として検出し得る小型・携帯型計測器に挿入可能な寸法のセンサ部材の開発を目標とする。

研究開発期間

2006年度～2010年度

・材料・部材領域

極めて広範囲な産業領域に波及する材料・部材領域について、ユーザー製造業等との連携(川上・川下連携)を促進し、高度な部材産業群の「すり合わせ力」を一層強化する。

(1) 高機能複合化金属ガラスを用いた革新的部材技術開発(運営費交付金)

概要

複合化金属ガラス(金属ガラスマトリックス中に第二相として微結晶や微粒子または微小空隙等を分散させたもの)を創製して、次世代高密度記録媒体、超微小モータ用部材および高強度・高導電性電気接点部材を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、複合化金属ガラス合金を創製し、従来の金属ガラス単層合金の持つ優れた特徴に加えて、塑性加工性、硬磁気特性、高電気伝導性等を付与する。この

複合化金属ガラスの新規特性を用いて、従来の金属ガラス単層合金では為しえなかった革新的部材の開発を行い、さらに多様な工業製品に応用することで、我が国産業の優位性を確保する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) 超ハイブリッド部材技術開発 (運営費交付金)

概要

従来実現が不可能と考えられていた相反する複数機能(トレードオフ機能)を両立できる材料を、異種素材の組合せ(ハイブリッド化)により実現するための技術を開発する。要素技術として、異種材料間の界面挙動をシミュレーション技術等により解明し、ナノレベルよりもさらに微小な原子・分子レベルでのハイブリッド化構造・配列制御のための合成技術を開発する。従来の単一材料では実現困難であったトレードオフの性能を引き出すことで、自動車用構造材料、パワーデバイス用材料、光学材料等を出口イメージとした、高機能革新部材製造に必要な技術基盤を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、電気・電子材料、光学材料、その他工業材料について従来材料では実現できなかった相反機能を解消するとともに、市場評価が可能な成果物を供試し、市場(ユーザー)から、客観的な実用化研究開発課題を抽出する。また、単なる相反機能の解消ではなく、相反機能を制御・実現する技術を開発する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(3) 鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発 (運営費交付金) (再掲)

概要

プラント、構造物や自動車等の革新的な高効率化、省エネルギー化、長寿命化、安全・安心化を図るため、最新の科学的知見を導入し、鉄鋼材料及び鋼構造体を超高機能化する基盤的研究開発を行う。具体的には、高強度鋼、高機能鋼の実用化拡大の基盤となる(1)高級鋼厚板(高強度鋼、極低温用鋼、耐熱鋼)溶接部の信頼性・寿命を大幅に向上する溶接施工技術(高密度・清浄熱源溶接技術)、及び金属組織制御技術を基本とする材料技術(クリープ破壊及び水素破壊の機構解明等を踏まえた)の開発、(2)部材の軽量化を図るために強度、加工性等の最適機能傾斜を付与する機械部品鍛造技術(駆動部材の信頼性確保のための耐疲労破壊特性の向上を踏まえた)の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、高級鋼厚板(高強度鋼・極低温用鋼・耐熱鋼)の溶接を予熱・後熱なしに可能とする溶接技術と材料技術を開発するとともに、傾斜機能部材の鍛造技術を開発する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(4) マグネシウム鍛造部材技術開発プロジェクト* (運営費交付金)

概要

マグネシウム合金部材について、製品歩留まりが高く、高耐疲労性を付与する鍛造技術の開発を行う。また、循環型素材としてのマグネシウム合金部材の特性を活かし、リサイクル材の鍛造用ピレット化に係る課題抽出を行う。当該技術開発により、マグネシウム鍛造部材製造技術の基盤を構築し、我が国の家電、自動車等の川下産業の競争力の強化に不可欠な高度部材を供給する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに高強度・高耐疲労・加工性に優れたマグネシウム鍛造技術を確立する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(5) 先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術の開発* (運営費交付金)

概要

電界紡糸や溶融紡糸等により創製される極微細な繊維状材料に対してナノオーダーの成形加工や微細な界面加工ならびに複合化することで材料を高機能化した革新的部材を創出する。高機能新材料を求めるユーザーの要望を満たす繊維の極微細加工と高次複合化を解決する基盤技術開発を行う。

技術的目標及び達成時期

2010年度までに、電界紡糸法による繊維高機能化、大型装置化技術およびナノ溶融分散紡糸法による超極細炭素繊維製造技術を開発し、これら基盤技術を活用して、高性能・高機能電池用部材、高性能・高機能フィルター用部材、高性能・高機能医療衛生用・産業用部材を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(6) 次世代光波制御材料・素子化技術* (運営費交付金) (再掲)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、ガラス材料に関する精密モールド技術を確立し、機能性の高い光波制御素子を低コストで生産できるプロセス技術を開発することで部材の小型化・高機能化を図りつつ、省エネを実現する。

技術目標及び達成時期

2010年度までにサブ波長レベルの微細構造をガラス表面にモールド成形する技術を実現し、実装可能な具体的なデバイスを作製する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

・ナノテクノロジー・部材分野推進共通基盤領域

ナノテクノロジー、部材分野の研究開発に必要な加工・計測・解析技術等の共通基盤の確

立とともに、信頼性、普遍性、安全性等のリスク不安に対処したリスク管理手法を開発し、社会に貢献する産業化の支援を相互的に推進する。

(1) ナノ粒子の特性評価手法開発 (運営費交付金)

概要

ナノ粒子のキャラクタリゼーション、計測技術の確立とともに、生体影響等評価手法、暴露評価手法及びナノテクノロジーによるリスク不安に対処したリスク管理手法を開発する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに、ナノ粒子のキャラクタリゼーション及び計測技術を確立するとともに、2010年までに、生体影響等評価手法、暴露評価手法及びリスク評価手法を開発し、ナノ材料のリスク評価指針及びナノ粒子の管理指針の提言を行う。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(2) 高度分析機器開発実用化プロジェクト* (再掲)

概要

燃料電池・情報家電・ナノテクといった先端新産業において、材料解析・性能評価・品質管理等で必要とされる超微量・超低濃度試料の分析技術の開発を行う。これら産業化の各フェーズに適した分析技術を開発することにより、先端新産業の事業化や製品の高付加価値化を図る。

技術目標及び達成時期

2008年度までに希ガスイオン源を搭載した集束イオンビームの開発、低加速・高分解能・高感度の元素分析用顕微鏡の開発、超微量試料用分離・分析技術の開発を行う。

研究開発期間

2006年度～2008年度

注：*印のある研究開発プロジェクトは2006年度より開始された新産業創造高度部材基盤技術開発の一環として実施しているもの。

5．政策目標の実現に向けた環境整備（関連施策）

ナノテクノロジーは、情報通信、環境、エネルギーなどの分野における科学技術の進歩や課題解決に貢献する重要な技術シーズである。そのため、ナノテクノロジーの研究開発と一体となった関連施策を実施することで、その成果を市場に出していくことが重要である。主な関連施策を、以下に示す。

〔技術戦略マップ〕

- ・NEDO及び経済産業省では、技術戦略マップを策定、毎年改訂し、ナノテク・部材分野の将来の方向性を見定めながら、合理的かつ効果的な研究開発プロジェクトを推進しているところ。また、技術戦略マップを活用して、多様な連携（川上川下の垂直連携、異業種間の水平連携など）による研究開発を促進、支援し、当該分野の技術革新を促進する。

〔サンプル提供・実用化促進〕

- ・NEDOでは、実施するナノテクノロジー関連の研究開発プロジェクト成果のサンプルを対象として、それらを活用した用途の開発、実用化ないし製品化提案を有する企業とのマッチングを図ることで、プロジェクトの事業化を促進する取組みを実施しているところ。

〔基準・標準化〕

- ・ナノテクノロジーの標準化については、研究開発プロジェクトを推進する上で、適切な活動（国際規格ISO/IEC、日本工業規格JIS、その他）を実施し、我が国のナノテクノロジー分野の研究開発、産業活動の効率向上を図り、研究開発の成果が社会で普及する環境を整備する意味でも重要である。これまでの主な取組みについては、下記のとおり。
- ・2005年5月にナノテクノロジーの標準化に向けてISO/TC229の設立がされ、「用語と命名法」、「計測とキャラクタリゼーション」、「健康・安全・環境」の3つのWGにおいて、国際標準化の策定に向けて議論が開始された。
- ・また、2007年6月にシンガポールで開催された第5回総会以降、「材料規格」の分科会の設立に向けて対応しているところ。
- ・さらに、2006年9月にはナノテクノロジーに関する電気電子技術の標準化に向けてIEC/TC113が設立され、「用語と命名法」、「計測とキャラクタリゼーション」、「性能評価」の3つのWGにおいて、国際標準化の策定に向けて議論が開始されている。（なお、はISO/TC229とのジョイントWGとなっている。）

〔広報〕

- ・ナノテクノロジーに関する先端技術及び製品等の世界最大の展示会である「nano tech」が毎年日本で開催されている。2002年に開催された第1回以降、出展者来場者ともに増加傾向にあり、近年は海外、とくにヨーロッパ・アジア等の出展が目立つようになってきている。

〔社会受容〕

- ・ナノテクノロジーの社会受容に対する取組みは、ナノテクノロジーの産業化を推進するため、例えば工業ナノ粒子のキャラクタリゼーション技術や人の健康や環境に及ぼす影響など、潜在的な課題に関する知見を蓄積する取組みが重要である。

- ・経済産業省では、2006年度から「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」を開始し、工業ナノ粒子の有害性評価手法、また、そのリスク評価手法の確立を目標としたプロジェクトを開始しているところ。

〔人材育成〕

- ・経済産業省では、「製造中核人材育成事業」を実施しており、産学連携による波及効果の高い人材育成プログラムを開発、実践している。ナノテクノロジー関連の人材育成プログラムも複数実施しているところ。

（例）ナノテク製造中核人材の養成プログラム

概要：情報家電、燃料電池、ロボット、医療機器、バイオ等の応用分野において、その産業の基盤と創出を支える中堅企業を対象として、「基礎加工技能・技術、特殊な要素技能・技術に習熟し、製造技術の高度化を図る人材」及び「豊富なナノ加工プロセスの知識や先端機器を使いこなすノウハウ等を習熟し、製造現場の技能・技術を統括できず人材」を育成するもの。

- ・NEDOでは、我が国の産業技術の発展のため、先端分野や融合分野の技術を支える人材の育成と、人的交流の面から産学連携を促進するための「場」の形成を促進する取り組みを実施している（NEDO特別講座）。具体的には、優れた成果を生み出しつつあり、大学が技術の中核となっている研究開発プロジェクトをコアプロジェクトとし、そのプロジェクトリーダーの所属大学に拠点を設置し、関連技術の人材育成、人的交流の拡大、周辺研究の実施を行うもの。ナノテクノロジー関連の研究開発プロジェクトも複数実施しているところ。

〔他省庁との連携〕

- ・総合科学技術会議／連携施策群において、「ナノバイオテクノロジー」「ナノテク研究推進と社会受容」が設置され、関係省庁と連携して実施しているところ。
- ・経済産業省が実施する研究開発プロジェクトにおいては、文部科学省など他省庁との連携の可能性について検討を行い、研究開発プロジェクトの立案、推進しているところ。

（例）ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発 - うち新材料・新構造ナノ電子デバイスプロジェクト、希少金属代替材料開発プロジェクト など

6．研究開発の実施に当たっての留意事項

事業の全部又は一部について独立行政法人の運営費交付金により実施されるもの（事業に（運営費交付金）と記載したもの）は、中期目標、中期計画等に基づき、運営費交付金の総額の範囲内で、当該独立行政法人の裁量によって実施されるものである。

7．改訂履歴

- (1) 平成12年12月28日付け制定。
- (2) 平成14年2月28日付け制定。材料ナノテクノロジープログラム基本計画（平成12・12・27工総第16号）は、廃止。
- (3) 平成15年3月10日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成14・02・25産局第8号）は、廃止。
- (4) 平成16年2月3日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成15・03・07産局第1号）は、廃止。
- (5) 平成17年3月31日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成16・02・03産局第7号）は、廃止。
- (6) 平成18年3月31日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成17・03・25産局第4号）は、廃止。
- (7) 平成19年4月2日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成18・03・31産局第13号）は、廃止。
- (8) 平成14年2月28日付け制定。
- (9) 平成15年3月10日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成14・02・25産局第9号）は、廃止。
- (10) 平成16年3月7日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成15・03・07産局第5号）は、廃止。
- (11) 平成17年3月31日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成16・03・07産局第5号）は、廃止。
- (12) 平成18年3月31日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成17・03・25産局第3号）は、廃止。
- (13) 平成19年4月2日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成18・03・31産局第14号）は、廃止。
- (14) 平成20年4月1日付け、ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成19・03・20産局第1号）および革新的部材プログラム基本計画（平成19・03・19産局第4号）は、本イノベーションプログラム基本計画に統合することとし、廃止。

(ナノテク・部材イノベーションプログラム)

「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」基本計画

環境部

電子・材料・ナノテクノロジー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

我が国の化学品製造産業は、国際的に高い技術力と競争力を有し、経済社会の発展を支えているが、地球温暖化問題、資源枯渇問題が現実化しつつある中で様々な課題を抱えてもいる。製造に際しては、有害な添加物(ハロゲン、重金属等)の利用、過度の高機能化追求にともなうプロセスの多段化等によるエネルギー消費の増大、中間工程における廃棄物の大量排出、リサイクルに不向きな製品の大量廃棄(廃棄処分場の不足等)などが問題となっている。一方、生産に必要な多くの原材料等は限られた産出国からの輸入に頼らざるを得ない状況にあり、今後、将来にわたって安定的に化学品が製造できるか危惧されている。さらに、欧州では RoHS 指令、REACH 規制の導入や中国などでの自主的な化学物質排出規制の制定など、化学品の製造に関連する環境対策が世界的に強化されている。

このような背景の下、わが国の全産業の基幹となる化学品を持続的に生産、供給していくためには、これまでの大量消費・廃棄型生産プロセスから脱却して、持続的な生産が可能なプロセスによる供給体制の構築が急がれる。そこで、これら資源、エネルギー、環境の制約問題を克服し、高機能な化学品の持続的製造を可能とする基盤技術の確立を目指し、『部材分野の技術戦略マップを活用し、将来の部材の基盤技術の方向性を見定め、材料関係者だけでなく多様な連携による基盤技術開発の支援で、部材分野の技術革新を促進すること』を目的とした「ナノテク・部材イノベーションプログラム」に位置付けて本事業を実施する。また、資源生産性向上を目指すことを提言した「新経済成長戦略のフォローアップと改訂」(平成 20 年 9 月 19 日閣議決定)においても「地球温暖化、世界的な資源の需給逼迫に対応して、抜本的な省エネ、省資源技術の確立を目指すべく、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発を推進する。」こととされている。

本事業では、化学品の製造プロセスにおけるシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、さらに、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等を実現し、産業競争力強化、国際規制の先取りを図って、将来にわたっても持続的に化学品を製造するために必要な新規なグリーン・サステイナブルケミカルプロセス(以下「GSC プロセス」という)の研究開発を行う。想定される研究開発課題としては、i)有害な化学物質を削減できる、又は使わない、ii)廃棄物、副生成物を削減できる、iii)資源生産性を向上できる、等による独創的で革新的な化学プロセスを通じた化学品の開発であり、これら研究開発を通じてプロセスイノベーションやマテリアルイノベーションを早期に実現することを目的とする。これにより、わが国全体の産業競争力強化と環境負荷低減を飛躍的に促進することができ、新産業創造戦略及び世界全体をリードしたサステイナブルな産業構造への貢献が期待できる。

(2) 研究開発の目標

本研究開発では、既存の化学品等の製造において、これまでになかったシンプル化(高い原子効率)、クリ

ーン化、原材料・資源の多様化・有効利用が実現できる新規プロセスや既存の化学品に比べて、使用から廃棄にわたるライフサイクルにおいて、大幅な省エネ効果、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等が実現できる新規な化学品の製造等、今後、持続的に製造可能となるプロセスイノベーション、マテリアルイノベーションに資する革新的な研究開発を行う。研究開発目標は下記の通りである。

【研究開発目標】

①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発：

- ・ハザードの大きな溶媒、化合物等の使用に対して大幅な削減が見込めること。
- ・ライフサイクルに亘り大幅な省エネ効果、安全性、軽量化、長寿命化等に大幅な改善が見込めること。

②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発：

- ・e-ファクター(副生成物量(=産業廃棄物量)/目的生成物量)の大幅な低減、廃棄物、排水量等に対して大幅な削減が見込めること。
- ・ライフサイクルに亘り大幅なりサイクル率(カスケードリサイクル含む)向上、軽量化、長寿命化等の大幅な改善が見込めること。

③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発：

- ・石油化学品、機能性化学品合成、生成物分離、副生ガス分離など、大量エネルギー消費に関わる単位操作のプロセスにおいて大幅な消費エネルギー削減が見込めること。
- ・ライフサイクルに亘り大幅なりサイクル率(カスケードリサイクル含む)、安全性、軽量化、長寿命化等の大幅な改善が見込めること。

④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発：

- ・化学品に使用される石油由来原料について、気体原料や植物由来原料等への大幅な転換・多様化が見込めること。
- ・ライフサイクルに亘り大幅な二酸化炭素の排出の抑制が見込めること。

上記項目において顕著な効果が期待できる目標を達成するとともに、他の項目(性能、コスト等)に対しても既存のプロセス、化学品の製造に対して同等レベル以上であること。なお、研究開発項目①～④に関する具体的な研究開発テーマの研究開発目標は、別紙の研究開発計画において設定するものとする。

(3) 研究開発の内容

本研究開発は、社会状況、「グリーン・サステイナブルケミストリー技術戦略ロードマップ」を勘案して独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(以下、「NEDO」という。)及び経済産業省が協議して政策的に重要と判断した研究開発テーマを優先的に実施する。具体的には、化学品等の製造プロセスの中でシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等の観点から、①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発、②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発、③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発、④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発を委託により実施する。なお、研究開発項目①～④に関する具体的な研究開発テーマにつ

いては、別紙の研究開発計画に基づいて実施するものとする。

【研究開発項目】

[委託事業]

①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発：

ハザードの大きな溶媒等を削減又は使わないクリーンプロセス及び有害物質を含まない化学品を開発するために必要な水溶性触媒、無溶媒、親水性溶媒、相間移動触媒、有機合成の触媒化等を利用した革新的な技術を開発する。

- ・「水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術」

②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発：

副原材料、廃棄物を大幅に削減できるクリーンプロセス又はシンプルプロセスを利用した化学品を開発するために必要な酸化反応、エステル化等に利用できる新規触媒による革新的な技術を開発する。

- ・「新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術」
- ・「高選択酸化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術」

③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発：

石油化学品、機能性化学品合成、生成物分離、副生ガス分離等に対して大幅な消費エネルギー削減が可能となるクリーンプロセスを開発するために必要な触媒、膜材料、分離材料、吸着剤、選択加熱法による革新的な技術を開発する。

- ・「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」
- ・「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」
- ・「副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発」

④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発

気体原料を高効率に有効利用する技術や植物由来原料から有用な化合物を合成するプロセス及びこれらのプロセスから得られる化合物や既存の非化石由来原料から得られる化合物から高機能化部材を製造するプロセスの開発を行い、全体システムとして高度化・多様化する革新的な技術を開発する。

実用化までの長時間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等をもちより強調して実施する事業、又は試験・評価方法、基準・プラットフォームの提案等、国民経済的には大きな便益がありながらも、民間企業の研究開発投資に見合うものが見込めない「公共財の研究開発」事業であり、原則、委託事業として実施する。

- ・「気体原料の高効率利用技術の開発」
- ・「植物由来原料から化合物を合成するプロセスの開発」
- ・「高機能化部材製造プロセスの開発」

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

研究開発項目①及び②は、経済産業省により、企業、大学等(委託先から再委託された研究開発実施者を含む。)から公募によって研究開発実施者が選定され、共同研究契約等を締結する研究体が構築され、平成20年度より委託により実施されている。平成21年度よりNEDOが本研究開発を運営・管理するに当たっては、平成20年度の進捗状況を踏まえた研究開発内容・計画及び実施体制の妥当性について、外部有識者による審議を含めた評価を行った上で最適な研究開発体制を構築し、委託して実施する。さらに、研究開発項目③及び④については、平成21年度よりNEDOが、単独ないし複数の原則、本邦の企業、大学等の研究機関(原則、本邦の企業等で日本国内に研究開発拠点を有していること。なお、国外の企業等(大学、研究機関を含む)の特別の研究開発能力、研究施設等の活用または国際標準獲得の観点から国外企業等との連携が必要な部分を、国外企業等との連携により実施することができる。)から公募によって研究開発実施者を選定後、共同研究契約等を締結する研究体を構築し、委託して実施する。

共同研究開発に参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルを最大限に活用することにより効率的に研究開発推進を図る観点から、委託先決定後にNEDOが指名する研究開発責任者(プロジェクトリーダー)を研究体に置き、その下に研究者を可能な限り結集して効率的な研究開発を実施する。

(2) 研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、研究体毎にプロジェクトリーダーを設置し、担当範囲を明確にする。また、NEDOは、経済産業省及びプロジェクトリーダー等と密接な関係を維持し、更には、国内外の類似する技術開発の把握に努め、本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行う。具体的には、プロジェクトリーダー、委託先機関等からのヒアリングにより、開発目標に対する成果状況などの報告を受けるほか、自ら当該分野の国内外における技術開発動向の調査や技術マップの調査・更新を行い、次年度の業務委託の可否や、実施内容、予算規模の見直しを図る。優れた研究成果を上げている研究体に対しては、研究加速についても弾力的に対処するなど予算の効果的配分に努める。また、成果の早期達成が可能と認められた研究体については、期間内であっても研究を完了させ、実用化へ向けた実質的な研究成果の確保と普及に努める。

④「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」については、個別の研究体毎に、研究開発責任者を設置する。また、NEDOは、経済産業省及び研究開発責任者等と密接な関係を維持し、更には、国内外の類似する技術開発の把握に努め、本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行う。

3. 研究開発の実施期間

本研究開発の期間は、平成21年度から平成25年度までの5年間とする。なお、社会的な要請、緊急性を勘案して、新規テーマの追加、研究実施期間を延長する場合もある。

平成20年度から経済産業省により「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」として実施された研究開発項目①、②については、平成21年度よりNEDOの事業として平成23年度まで実施す

る。研究開発項目③については、平成21年度よりNEDOの事業として平成25年度まで実施する。「明日の安心と成長のための緊急経済対策(平成21年度補正予算(第2号))」により実施した研究開発項目④については、平成22年度補正予算(第1号)等による追加予算の充当にともない、研究内容の見直し及び期間延長を行ない平成21年度から平成25年度までの計画とする。平成24年度以降の目標・計画については、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、見直しを行う。

4. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び産業技術政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、研究開発テーマ(研究開発項目①、②、③-1、③-2、③-3)毎に中間評価を事業開始3年目(5年以上の研究期間を有する研究開発テーマ)に、事後評価を終了年度の次年度にそれぞれ外部有識者により実施する。研究開発項目④-1、④-2、④-3については、平成23年度に事後評価を行う。④-4、④-5については、事後評価を終了年度の次年度に外部有識者により実施する。また、本研究開発全体の事後評価は全ての研究開発テーマが終了した次年度に実施する。なお、評価の時期については、当該研究開発に係わる技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

5. その他の重要事項

(1) 研究成果の取扱い

NEDOは、研究開発実施者に対して、研究成果の広範な導入・普及に努めるものとする。

(2) 知的基盤整備事業又は標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、知的基盤整備又は標準化等との連携を図るため、データベースへのデータの提供、標準案の提案等を積極的に行う。

(3) 知的財産権の帰属

研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、全て受託者に帰属させることとする。

(4) 基本計画の変更

NEDOは研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、研究開発動向、産業技術政策動向、第三者による評価結果、研究開発費の状況、当該研究開発の進捗等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うことができるものとする。

(5) 根拠法

本プロジェクトは独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第十五条第1項第二号に基づき実施する。

(6)その他

①～④以外の研究開発テーマで、社会状況等の緊急性を勘案して、産業競争力強化、大きな波及効果が期待できる革新的なプロセス及び化学品に関する研究開発についても実施する場合がある。なお、研究開発目標は共通基盤技術、実用化技術の確立の点から十分なものと想定されるが、本事業では数多くの独創的なGSCプロセスによる高機能な素材・部材製造に関する研究開発テーマの提案が期待されることから、適宜、最新の技術情報、有識者のヒアリング等を通じて柔軟に研究開発目標の変更を行う。また、①～④以外の研究開発を実施する場合には、①～④に対する研究開発目標と同等以上とし、顕著な効果(副生成物削減、未利用/低品位資源の活用、長寿命化、省エネ化、軽量化、リサイクル率向上等)が期待できる数値目標を立てることとする。

6. 基本計画の改訂履歴

平成 21 年 3 月、制定。

平成 21 年 12 月、「明日の安心と成長のための緊急経済対策(平成21年度補正予算(第2号))」に係る研究開発項目④追加による改訂。

平成 22 年 8 月、加速に伴い(別紙)研究開発計画の研究開発項目③-2 の達成目標を修正。

平成23年 1 月、平成22年度補正予算第1号による研究開発項目④-4、④-5 追加による改訂。

(別紙) 研究開発計画

研究開発項目①「有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発」

1. 研究開発の必要性

安全性が高い溶媒(水、アルコール等)で機能する触媒反応や無溶媒反応は、従来有機溶媒中で行われてきた化学品製造プロセスを代替することで、有害な有機溶媒の使用量を抜本的に改善することが期待できる技術である。しかしながら、これら新規反応の多くは、ラボスケールの研究開発段階にあり、工業プロセス化を進めるためには、水、アルコール等での触媒活性、選択性の更なる向上、触媒寿命・耐久性の向上、生成物と触媒との分離・精製技術及びスケールアップ等の生産システム化に向けた基盤技術の開発が必要である。

本研究開発では、水、アルコール等で機能する触媒を利用することでハザードの大きい有機溶媒等を使用しないクリーンな生産システムを実現するための共通基盤技術の確立を行う。

2. 研究開発の具体的内容

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。

(1) 水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術

現状の工業プロセスにおいては、有機合成反応は有機溶媒中で行われている。これを環境に優しい水、アルコール等の溶媒に置き換えることで環境負荷の大幅な削減が期待できる。これまでも水系で機能する新規な触媒が開発されてきているものの、その多くはラボスケールの実験結果であり、生産プロセスを指向した技術開発は十分に行われていない。本研究開発では、水、アルコール等で機能する触媒の活性、選択性及び耐久性の向上、分離回収・再生技術、触媒製造技術等の実用化生産システム化に向けた共通基盤技術を確立する。

3. 達成目標

(1) 水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術

中間目標(平成 21 年度末)

①水、アルコール等で機能する触媒の活性・耐久性向上

・水、アルコール等で機能し、反応率 70%以上、選択率 70%以上の触媒プロセスを開発する。

②触媒反応プロセス、分離回収・再生技術に関する共通基盤技術

・反応物から触媒および生成物を効率的に回収する反応システムを設計し、ラボスケール装置により、生産量(処理量)0.1kg～10kg/日以上を達成する。

・水、アルコール等で機能する新規触媒反応プロセスに関する試設計、開発を行う。

最終目標(平成 23 年度末)

①水、アルコール等で機能する触媒の活性・耐久性向上

・水、アルコール等で機能し、反応率 80%以上、選択率 90%以上の触媒プロセスを開発する。

②触媒反応プロセス、分離回収・再生技術に関する実用化基盤技術

・生産量(処理量)10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目②「廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発」

1. 研究開発の必要性

昨今、化学品を製造する有機合成反応では、 e -ファクター(副生成物量(=産業廃棄物量)/目的生成物量)が 10~100 以上と、生産に伴う大量の廃棄物を排出しているため、無害化処理に多大なコストが掛かっている。数多くの有機合成反応を触媒反応に置き換えることが出来れば、これまでの大量の廃棄物を大幅に削減することが可能となる。しかしながら、有機合成反応を触媒反応に置き換える場合、金属活性種を担体に担持しても、十分な活性、選択性を保持できるか、担持触媒からの金属種の流出を十分抑えることができるか、といった問題の解決が重要となる。今後、ますます高まるであろう環境規制の強化に対応するためにも、より安定性、耐久性(長寿命)に優れ、かつ高活性、高選択性を有する触媒とその固定化技術及び新規な固定化触媒を用いて高付加価値生産に寄与できるプロセス技術の開発が必要である。一方、化学産業における酸化プロセスは全化学プロセスの 30%を超える重要な基幹プロセスであるものの、ハロゲン等を含む有害な廃棄物を大量に排出するプロセスとなっている。したがって、これまでにないクリーンで難易度の高い高選択酸化触媒が開発されれば、精密化学品や電子材料等の普及に伴いますます需要が見込まれるオレフィン類やケトン類を含む化合物における特定の官能基を選択的に酸化することによる高付加価値な化学品が合成できるばかりでなく、大幅な廃棄物の削減を実現することができる。しかしながら、これらの高性能触媒による工業プロセス化に向けては、新規な高性能触媒の開発ばかりではなく、触媒回収・再生技術やスケールアップなど生産プロセスに関する基盤技術の確立も重要となる。

本研究開発では、(1)新規な触媒固定化技術 (2)高選択酸化触媒反応による廃棄物、副生成物を抜本的に削減できる革新的プロセス及び化学品の開発のための共通基盤技術の確立を行う。

2. 研究開発の具体的内容

(1) 新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術

触媒を利用した化学プロセスが抱える問題点として、触媒として利用している金属の反応場への流出、生成物への混入、また、反応で劣化した触媒(希少金属を含む)の大量廃棄が挙げられる。回収・再使用可能な新規な固定化技術により、これらの多くの問題が解決されることが期待できる。本研究開発では、高活性、高選択かつ再生可能な新規な固定化触媒の開発、さらに開発された新規な触媒を使った実用化プロセスに関する設計・開発等に関する共通基盤技術を確立する。

(2) 高選択酸化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術

オレフィン類やケトン類の選択酸化反応は化学品やポリマー材料の合成において極めて重要なプロセスであるが、選択酸化反応の制御は技術的に困難であり、多くの副生成物(廃棄物)が発生するプロセスとして知られている。ここでは、ハロゲン化物等の有害な化学物質を原料に用いない高活性、高選択性を有する酸化触媒の開発、触媒回収・再生技術やスケールアップ等の生産システム化に向けた共通基盤技術を確立する。

3. 達成目標

(1) 新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術

中間目標(平成 21 年度末)

①高活性、高選択性かつ再生可能な新規な固定化触媒プロセスの開発

- ・反応率 70%、選択性 70%、溶出金属回収率 90%以上。

②新規な固定化触媒によるラボスケールでの生産

- ・ラボスケール装置により、生産量 0.1kg～10kg/日以上を達成する。

最終目標(平成 23 年度末)

①高活性、高選択性かつ再生可能な新規な固定化触媒プロセスの開発

- ・反応率 80%、選択性 90%、溶出金属回収率 98%以上。

②新規な固定化触媒による実用化プロセスに関する設計・開発

- ・生産量 10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

(2) 高選択酸化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術

中間目標(平成 21 年度末)

①高性能触媒による高活性、高選択性酸化触媒プロセスの開発

- ・オレフィン類やケトン類に対する選択酸化触媒プロセスを開発する。なお、オレフィン類の選択酸化反応では反応率 70%以上、選択率 70%以上、ケトン類の選択酸化反応では反応率 60%以上、選択率 70%以上とする。

②高性能触媒によるラボスケールでの生産

- ・ラボスケール装置により、生産量 0.1kg～10kg/日以上を達成する。

最終目標(平成 23 年度末)

①高性能触媒による高活性、高選択性酸化触媒プロセスの開発

- ・オレフィン類やケトン類に対して高活性、高選択性を有する酸化触媒プロセスを開発する。なお、オレフィン類の選択酸化反応では反応率 80%以上、選択率 90%以上、ケトン類の選択酸化反応では反応率 80%以上、選択率 80%以上とする。

②高性能触媒による実用化プロセスに関する設計・開発

- ・生産量 10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目③-1「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」
(触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発)

1. 研究開発の必要性

国内の化学プラントにおける省エネ率は世界最高レベルであるものの、全産業に占めるエネルギー使用量は鉄鋼業に次ぐ27%と膨大であり、1980年代以降は横這い状況が続いている。将来、国内の化学産業が持続的に高付加価値な機能性化学品(セミバルク、ファイン)を安定的に供給するためには、クリーンかつ省エネで石油化学品を生産できる革新プロセスの開発が求められている。現在、ナフサ接触分解は、エチレン、プロピレン、ブテン、BTXなどの石油化学品を生産するための基幹プロセスであるが、現行技術では原料ナフサを850℃程度の熱分解で生産しており、この工程での消費エネルギー量は、化学産業全体の16%(石油化学産業全体の30%強)を占めるに至っている。今後も長期間にわたりエチレンセンターが日本のみならず世界的に化学産業の中核的存在であると見込まれることから、ナフサ接触分解プロセスにおいて、革新的な高効率、省エネルギー化を図り、資源生産性の向上を図ることができるようになれば、2030年以降においても化学産業における産業競争力、国際競争力の強化に繋がることが期待できる。

本研究開発では、ナフサ分解プロセスにおいて、石油化学品の高収率、高選択、省エネルギー化が可能となる新規な触媒を用いた接触分解プロセスに関する基盤技術を確立する。

2. 研究開発の具体的内容

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。

(1) 触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発

現状のナフサ分解では、触媒は用いられておらず、熱分解でエチレン、プロピレン、ブテン、BTX等を生産している。このプロセスは、反応温度、反応時間、反応器の構造、フィード、経済性等により収率、選択性が制限され、大量のエネルギー投入を必要とするため、このプロセスを、触媒化プロセスに転換することができれば、収率や選択率の改善、プロセスの低温化(省エネルギー化)等が期待できる。これまでにも、国内外で触媒の開発やナフサ接触分解の研究開発が行われてきたものの、実用化に至ったものではなく商用生産プロセスを指向した技術開発は十分に行われていないのが現状である。

本研究開発では、新規触媒によるナフサ接触分解を実用化するため、触媒の開発・評価を行い、触媒の性能向上、長寿命化を図る。ナフサ分解から得られる目的生成物に対する収率、選択性を高めるとともに、プロセス内のエネルギーバランス、分離工程におけるエネルギー消費の最適化を行い、既存熱分解プロセスを代替し得る、触媒を用いたナフサ分解プロセスに関する基盤技術を確立する。

3. 達成目標

(1) 触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発

中間目標(平成23年度末)

① 高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発

・エチレン、プロピレン、ブテン、BTXの収率の向上及び低温化を図れる触媒プロセスを開発する。

上記4成分への収率63%以上(対熱分解比5%向上)又は、エチレン、プロピレンへの収率47%以上

(対熱分解比 5%向上)とする。

- ・触媒寿命については、再生後の初期活性 90%以上を達成する。

②高性能触媒によるラボスケールでの生産

- ・ラボスケール装置により、ナフサ処理量 0.2kg/日以上を達成する。

これらにより平成 23 年度末までに、触媒の開発・評価を行い、ナフサ接触分解プロセスにおける最適な反応運転条件を決定する。

最終目標(平成 25 年度末)

①高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発

- ・エチレン、プロピレン、ブテン、BTX の収率の向上及び低温化を図れる触媒プロセスを開発する。上記 4 成分への生成物収率 66%以上(対熱分解比 10%向上)又は、エチレン、プロピレンの収率 50%以上(対熱分解比 10%向上)とする。

- ・触媒寿命については、再生 5 回後の初期活性 90%以上を達成する。

②高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発

- ・国内外で稼働している実プラントレベルの生産量を想定し、セミベンチスケール装置により、ナフサ処理量:1kg/日以上を達成し、実証規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目③-2「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」
(規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発)

1. 研究開発の必要性

産業分野の約30%超のエネルギーを消費している化学・石油関連産業では、そのうち約40%のエネルギーが、分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されている。そのために両産業分野では長年に渡って効率改善に努力し、その技術は高度に洗練され、改善効果は頭打ちになっている。こうした背景にあって、更なる大規模な省エネルギー化を達成するためにはアプローチ手法の革新的転換が必要であり、それを可能にするための現在考え得る唯一の技術が膜分離技術である。

本研究開発では、

耐水性・耐熱性が必要なイソプロピルアルコール／水混合物分離

耐水性・耐酸性・耐熱性が必要な酢酸／水混合物分離

を対象とし、以下の基盤技術研究開発を行う。

- ③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発
- ③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発
- ③-2-3 モジュール化技術の開発
- ③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

2. 研究開発の具体的内容

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

(1)分離膜製造基盤技術

- ・ 産業界において実用化ニーズの高いイソプロピルアルコール脱水用分離膜を開発する。併せて、工業的ニーズの高い酢酸脱水用分離膜を開発する。
- ・ モルデナイト(MOR型)、ZSM-5(MFI型)、Y型(FAU型)などの各種規則性ナノ多孔体膜合成条件を把握する。
- ・ 水熱反応の条件(反応温度、圧力、原料組成、濃度等)と規則性ナノ多孔体膜の構造及び化学組成の関係を系統的に調べるとともに、膜の分離能を評価し、両者を比較検討して膜組織を制御するための要因を明らかにする。
- ・ 構造欠陥の無い分離膜の合成方法を確立する。
- ・ 工業需要を満たすため、製造設備の制御因子(反応器の形状、加熱・加圧方法、結晶母液供給方法等)について明らかにする。

(2)分離膜評価技術

- ・ 分離特性を支配する構造要因を明らかにする手法を開発する。
- ・ 複雑な膜形状を有する分離膜の構造解析を支援するため、評価用モデル膜を用いて、分離膜の構造と分離特性の関係を明らかにする。
- ・ 分離膜の分離・吸着特性評価法を開発し、膜製造プロセスの開発を支援する。

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

(1)セラミックス多孔質基材の開発

研究開発項目③-2-1 の目標分離性能を達成するために必要なセラミックス多孔質基材特性(形状精度、表面平滑性、蒸気透過性、最適細孔径、機械的強度、耐化学特性等)を満足する基材を開発する。具体的には、原料の材質、粒子形状及びサイズ等の適正化と基材作製技術(成形、乾燥、焼成)等の改良により、高性能なセラミックス多孔質基材を開発する。

(2)多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材を作製するための押出成形、乾燥、焼成技術を開発する。安定した基材品質を維持する作製プロセスと評価技術を開発する。多チャンネル型基材においては内管被覆となるので、内管被覆がしやすい(種結晶が付きやすい)内管表面の構造を具備する多チャンネル型基材を開発する。

③-2-3 モジュール化技術の開発

(1)管状基材を用いたモジュール化技術

研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発された分離膜部材を用い、接合部の熱的・化学的・物理的安定性を保持しつつ管状基材を複数本束ねたマルチエレメントの格納形状を決定し、その有効利用率を最大にする格納容器設計をする。

(2)多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

多チャンネル型基材を格納容器に接続できるよう、使用条件に耐えるシール材料の選定及びその塗布方法を開発する。

(3)膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

膜のモジュール化技術を支援するための膜分離解析シミュレーターの開発のため、規則性ナノ多孔体分離膜の分離膜特性(透過度、分離係数)を定量的に表現するための数学モデルの導出、分離膜特性の透過分離挙動の解析シミュレーターの開発、膜モジュールシミュレーターの開発、膜モジュール設計手法と設計ツール等の開発を行う。

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

(1)実環境評価検討

- ・ 分離膜モジュールを、実稼動しているイソプロピルアルコール製造プラントの蒸留塔に付設し、イソプロピルアルコールと水の混合実流体で分離試験をし、実用化技術の確立に向けての課題を抽出する。その際、分離流体の組成、単位面積あたりの処理量、モジュールの差圧等の実用化技術の開発に必要なデータを集める。
- ・ 連続運転試験に必要な監視・データ記録システムを構築し、上述のデータを収集する。
- ・ 得られたデータを基に、プロセスシミュレーションを用いて分離プロセスを設計する。

(2)プロセスシミュレーターの開発

- ・ 既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせたHybridなプロセスシステムを対象とし、エネルギー効率や機器サイズを検討可能なプロセスシミュレーターを開発する。
- ・ 開発したプロセスシミュレーターを用いて、開発目標とする分離膜を想定した高効率・低コスト分離プロセスを設計する。

- ・ 既存の蒸留システムのプロセスフローに対して、分離膜モジュールを導入した場合のプロセスフローを想定し、ケーススタディーにより、分離膜モジュールを組み合わせた場合のプロセスシステムの最適化や、既存の蒸留プロセスと比較した場合の省エネ化、低コスト化を定量的に評価する。
- ・ 上記検討結果を適宜膜開発にフィードバックし、分離膜製造基盤技術の最適化を図る。

3. 達成目標

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

(1) 分離膜製造基盤技術

イソプロピルアルコール脱水用:

中間目標(平成 23 年度末)

現行の市販無機膜の水の透過度が $1\sim 8\times 10^{-9}$ mol/(m² s Pa)であるのに対し、同透過度が 8×10^{-8} mol/(m² s Pa)、分離係数 100 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標(平成 25 年度末)

水透過度が 2×10^{-7} mol/(m² s Pa)、分離係数 200 以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

また併せて、研究開発項目③-2-2 で開発される多チャンネル型管内壁の内部表面上に規則性ナノ多孔体薄膜を製膜することにより分離膜を製造する技術を開発する。

酢酸脱水用:

中間目標(平成 23 年度末)

水透過度 8×10^{-8} mol/(m² s Pa)、水と酢酸の分離係数が 100 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標(平成 25 年度末)

水透過度 2×10^{-7} mol/(m² s Pa)、水と酢酸の分離係数が 200 以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

(2) 分離膜評価技術

中間目標(平成 23 年度末)

- ・ 膜組織と分離特性の関係及び膜組織と合成条件の関係を明らかにする。
- ・ 開発材の支援を可能とする評価法を確立する。
- ・ 分離特性を支配する構造欠陥を評価するための評価法を確立する。

最終目標(平成 25 年度末)

- ・ 評価技術を高度化し、より微細な構造解析を可能とする技術を確立する。
- ・ 実環境評価によって試作材に関する技術課題を抽出し、それらを解決するための指針を示す。

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

(1) セラミックス多孔質基材の開発

中間目標(平成 23 年度末)

- ・ 水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。

- ・ 目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。

最終目標(平成 25 年度末)

- ・ イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。

(2)多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

中間目標(平成 23 年度末)

- ・ 内管表面構造を制御する製造技術を開発する。
- ・ 多チャンネル型基材 長さ1m(管状 外径 30mm)当たり0.2 m²の膜面積を実現する。

最終目標(平成 25 年度末)

- ・ 種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。
- ・ 多チャンネル型基材 長さ1m(管状 外径 30mm)当たり0.3m²の膜面積を実現する。

③-2-3 モジュール化技術の開発

(1)管状基材を用いたモジュール化技術

中間目標(平成 23 年度末)

マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2 で開発する分離膜性能(透過度、分離係数)を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。

最終目標(平成 25 年度末)

検討項目③-2-1 で開発する分離膜特性(透過度、分離係数)の 60%以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。

(2)多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

中間目標(平成 23 年度末)

使用条件に耐えるシール材料を選定する。

最終目標(平成 25 年度末)

管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。

(3)膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

中間目標(平成23年度末)

- ・ 分離膜の簡易的な1次元モデル・シミュレーターを開発する。
- ・ 膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる3次元解析用モデルを開発する。

最終目標(平成25年度末)

- ・ 膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。
- ・ 管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発する。

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

(1)実環境評価検討

中間目標(平成 23 年度末)

- ・ 開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。

最終目標(平成 25 年度末)

- ・ 200 時間連続運転によるモジュールの耐用性能評価を可能とするシステムを開発し、実用化のための技術課題を抽出する。
- ・ プロセスシミュレーションにより、膜分離システムを組み込んだ分離プロセスを提案する。

(2)プロセスシミュレーターの開発

中間目標(平成 23 年度末)

- ・ 既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせたHybridなプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。

最終目標(平成25年度末)

- ・ 既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。
- ・ プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目③-3 「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」
(副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発)

1. 研究開発の必要性

現在、産業分野から排出される 3.2 億t-CO₂/年のうち、約 20%が化学工業から排出されている。化学プロセスでは、加熱や蒸留に伴う燃料消費での CO₂ 発生がある一方で、化学反応に伴う低濃度の副生ガスとしての CO₂ 発生がある。いずれの場合においても、希薄、低温、低圧レベルで発生するため、CO₂ の分離は化学吸着、物理吸着、膜分離等により技術的に回収することが可能であっても、従来技術では経済性の観点から困難を極めている。同様に他の化学プロセスでも低濃度の副生ガスとして N₂、N₂O、CH₄、C₂H₆、NO_x、SO_x 等が発生している場合があり、これらの低濃度の副生ガスを取り除くために大量のエネルギーが消費されている。これらの低濃度の副生ガスは、分離、濃縮されれば、汎用の基礎化学品へ転換、CO₂ 削減と資源制約からの脱却という我が国の抱える 2 つの課題を同時に解決することが期待できる。

本研究開発では、多孔性金属錯体などのような革新的な材料を用いて、燃焼や化学反応に伴う低濃度の副生ガス(以下「副生ガス」という。)を、低温、低圧で効率よく吸着、脱離する技術を開発し、高濃度に濃縮された副生ガスにより有用な化学品をクリーンに生産するための基盤技術の確立を行う。

2. 研究開発の具体的内容

(1)副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。

副生ガスの回収は、化学吸着、物理吸着、膜分離等により技術的に可能であるものの、現在使用されている化学吸着材料では、脱離プロセスで高温エネルギーが必要であったり、物理吸着材料や膜分離材料では、吸着量が小さかったり、分子透過に伴う膜設計が困難であったりと、現状では、基礎基盤的な開発段階にある。

本研究開発では、化学プロセス、石油化学プロセス等の生産プロセスから発生する副生ガス(主として CO₂)を、マイルドな条件で効率よく吸着、脱離することで、高濃度に濃縮された副生ガスを、①高純度、②低コスト、③低エネルギーで精製できる革新的な材料を開発し、濃縮された副生ガスを原料として有用な化学品をクリーンに生産できるプロセスに繋げる。

3. 達成目標

(1)副生ガスの高効率分離・精製プロセス基盤技術開発

中間目標(平成 23 年度末)

①副生ガスの分離・精製材料開発

・副生ガスの分子サイズに合わせた多孔性金属錯体等の分子設計を行い、副生ガスとしての CO₂ 等を高濃度(95%以上)に濃縮でき、かつ高選択に分離する材料を開発する。具体的には、現在実用されているゼオライト、活性炭等の分離材料に比べて低い操作エネルギーで高選択的に副生ガス(CO₂ 等)を吸着・脱離できる新規材料(副生ガスの吸着エネルギーが 40kJ/mol 以下、分離度(吸着相と気相における目的成分のモル分率比)が 150 以上である材料)を開発する。

②副生ガスによるグリーンプロセス技術

- ・95%以上に濃縮された副生ガスを原料として、目的生成物の選択率が60%以上となる化学プロセスに関する試設計を行う。

最終目標(平成25年度末)

①副生ガスの分離・精製材料開発

- ・副生ガスの分子サイズに合わせた多孔性金属錯体等の分子設計を行い、副生ガスとしてのCO₂等を高濃度(99.9%以上)に濃縮でき、かつ高選択分離する材料を開発する。具体的には、現在実用されているゼオライト、活性炭等の分離材料に比べて低い操作エネルギーで高選択的に副生ガス(CO₂等)を吸着・脱離できる新規材料(副生ガスの吸着エネルギーが30kJ/mol以下、分離度(吸着相と気相における目的成分のモル分率比)が300以上である材料)を開発する。

②副生ガスによるグリーンプロセス技術

- ・99.9%以上に濃縮された副生ガスを原料として、目的生成物の選択率が80%以上となる化学プロセスに関する試設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目④ 「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」

1. 研究開発の必要性

化学製品の大半は石油由来の原料から製造されており、これは現在の石油消費量の約 20% を占める。将来的に、石油資源自体の供給リスクを克服して、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、化学製品の製造において使用される石油由来原料を石油以外の原料へ転換・多様化していくことが必要である。

そのためには、汎用的に入手可能な原料、例えば、気体原料（メタン、水素、二酸化炭素等）や非可食性植物由来原料（糖類、アルコール類、有機酸、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等）から有用な化合物を省エネルギー・高効率に製造するプロセスの開発やそれらの化合物の利用を促進する技術の開発を行い、化学品原料の転換・多様化を可能とする全体システムとして製造プロセスの高度化・多様化を実現し、ライフサイクルに亘る二酸化炭素の排出の抑制及び化学産業・化学製品のグリーン化を図っていく必要がある。

2. 研究開発の具体的内容

（1）化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。本研究開発では、将来的な実用化を念頭に置き、出発原料から化合物、さらには高機能化部材までの全体システムとして高機能化、低コスト化、省エネルギー化、高効率化の観点から、製造プロセスの高度化・多様化に資する技術開発を行う。そのために、個別の出発原料である気体原料（メタン、水素等）を選択的に分離・貯蔵等することにより、化合物の合成等への利用を促進する技術や植物由来原料（糖類、アルコール類、有機酸、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等）から有用な化合物（中間体、モノマー、ポリマー等）を合成するプロセス及びこれらのプロセスから得られる化合物や既存の非化石由来原料から得られる化合物を用いた高機能化部材を製造するプロセスの開発を行う。

具体的には、以下の研究開発を行う。

④-1 気体原料の高効率利用技術の開発【平成 21～22 年度】

・石油由来原料に代えて、気体原料（メタン、水素等）の選択的な分離・貯蔵等により、化合物の合成等への利用を促進する基盤技術の開発を行う。

④-2 植物由来原料から化合物を合成するプロセスの開発【平成 21～22 年度】

・石油由来原料に代えて植物由来原料（糖類、アルコール類、有機酸、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等）を使用することにより有用な化合物を省エネルギー・高効率に合成するプロセスの基盤技術の開発を行う。

④-3 高機能化部材の製造プロセスの開発【平成 21～22 年度】

・④-1、④-2 で得られる化合物や既存の非石油原料由来の化合物を用いた新規ポリマー製造プロセスの開発やこれらの化合物を用いた材料化プロセスの開発を行い、化学品原料の転換・多様化を促進する高機能化部材の開発を行う。

平成 22 年度補正予算(第 1 号)等による追加予算の充当にともない、本プロジェクトの研究項目④-4、④-5 の追加及び期間延長を行う。

④-4 気体原料の化学品原料化プロセスの開発【平成22～25年度】

④-1 及び既存の転換・多様化プロセスを組み合わせ、石油由来原料からの転換・多様化を、より多角的に進めるため、豊富に存在する気体（メタン、水素、二酸化炭素等）の利用技術の開発を行う。具体的には、高効率な分離・精製技術等により、従来は原料としての利用が困難であった低品位の気体（バイオメタン等の混合ガス）を利用するための分離・精製プロセスや、既存のプロセスと比較して、低環境負荷で且つ総合的に二酸化炭素排出量の低減が可能となる気体原料を利用した新規製造プロセスの開発を行う。

本技術開発により、コスト或いはその他の要素（不純物低減、二酸化炭素低減等）が既存プロセスと比較して優位なものとなり、将来的な石油資源からの置き換えを可能とし、化学品原料の転換・多様化を実現する。

④-5 植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発【平成22～25年度】

④-2、④-3 及び既存の転換・多様化プロセスを組み合わせ、非可食性植物由来原料から化合物・部材までを省エネルギー・高効率に製造する一貫生産プロセスの開発を行なう。

開発する製品・部材はセルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等の特徴を活かした製品・部材やポリエステル、ポリアミド等の含酸素系樹脂等の製造するプロセスであり、原料の構造的な特徴を活かすこと等により、分離・精製や成形・加工のプロセスを含めて、省エネルギー・高効率に製造できるプロセスを開発する。

開発するプロセスは既存の石油系から製造するプロセスよりも省エネルギーであり、石油由来のものを代替することによる二酸化炭素の削減効果を含めて、低炭素社会の実現に貢献する。また、開発する製品・部材については、既存の石油由来の製品と同等以上の性能・コストであり、将来的な普及により、大規模に化学品原料の転換・多様化を実現する。

本研究開発は、幅広いプロセスが対象となるため、テーマ選定にあたっては、開発の難易度、研究開発実施体制、実現可能性、2020年及び2030年の市場創出効果、原料転換の効果及び二酸化炭素削減効果を総合的に判断する。

3. 達成目標

(1) 化学品原料の転換・多様化プロセス技術開発

平成22年度補正予算(第1号)等による追加予算の充当にともない、本プロジェクトの研究内容の見直し及び期間延長を行う。それに伴い、従来の最終目標を平成22年度末目標とし、新たに平成23年度末目標及び25年度末目標を設定する。目標・計画については、平成24年度以降の研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、見直しを行う。

平成22年度末目標

④-1 気体原料の高効率利用技術の開発

- ・省エネルギー・高効率利用技術の可能性の実証

④-2 植物由来原料から化合物を合成するプロセスの開発

- ・省エネルギー・高効率合成プロセスの可能性の実証

④-3 高機能化部材製造プロセスの開発

- ・新規ポリマー製造プロセスの可能性の実証

- ・新規の材料化プロセスの可能性の実証

なお、本研究テーマは「明日の安心と成長のための緊急経済対策（平成21年度補正予算（第2号））の一環で短期間に実施するため、詳細な目標については採択者が決定した後、NEDO、研究開発責任者及び採択者との間で協議の上、実施期間において実現可能なものを定めるものとする。

平成23年度末目標

④-4 気体原料の化学品原料化プロセスの開発

気体原料を用い、従来の石油由来原料から製造されるものに対して、市場での競争力のある基盤技術としての可能性を実証する。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

- ・低品位な気体原料（混合ガス）から高品位な基幹化学品を製造するための分離・精製等の基盤技術の開発を行い、併せて製造プロセスへの適用条件の検討により、得られる基幹化学品が現行品に対して、特性・コスト面で同等以上となる可能性を示す。

- ・気体原料から基幹化学品等を合成する新規製造プロセスの基盤技術の開発を行い、併せて製造プロセスへの適用条件の検討により、得られる基幹化学品等が、既存製品、プロセスと比較して、環境負荷を低減し、二酸化炭素削減が可能となる見通しを示す。

④-5 植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発

非可食性植物由来原料から化合物・部材までを従来の石油由来から製造されるものよりも省エネルギー・高効率であり、市場でのコスト競争力のある一貫生産プロセスの可能性を実証する。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

- ・植物由来原料からポリエステル、ポリアミド等のポリマーを合成するプロセスの開発を行ない、ポリマーの試作・評価を行なうとともに、スケールアップを行うための課題を抽出することにより、代替するポリマーと比較して、性能・コスト面で同等以上との見通しを得る。

- ・セルロース、リグニン、油脂等の植物由来原料の特徴を活かした材料化プロセスの開発を行い、自動車、家電等に材料の試作・評価を行なうことにより、要求される基礎特性を満たすことを確認するとともに、部材を製造するための課題を抽出することにより、代替する実部材と比較して、性能・コスト面で同等以上との見通しを得る。

平成25年度末目標

④-4 気体原料の化学品原料化プロセスの開発

気体原料を用い、従来の石油由来原料から製造されるものに対して、市場での競争力が見込めるレベルの実証を行う。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

- ・低品位な気体原料から基幹化学品を製造する分離・精製プロセスの開発において、スケールアップ評価により量産時の課題を整理し、特性・コスト面等で市場での競争力が見込める生産プロセスの試設計を行う。

- ・気体原料を利用した基幹化学品等を合成する新規製造プロセスの開発において、スケールアップ評価により量産時の課題を整理し、既存プロセスと比較して、環境負荷を低減し、二酸化炭素削減が可能となる生産プロセスの試設計を行う。

④-5 植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発

非可食性植物由来原料から化合物・部材までを省エネルギー・高効率に製造する一貫生産プロセスであり、市場でのコスト競争力のあるプロセスの確立が見通せるレベルを実証する。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

- ・植物由来原料からポリエステル、ポリアミド等のポリマーを合成する製造プロセスのスケールアップに必要な要素技術の開発を行い、代替するポリマーと比較して、性能・コスト面での優位性を確認する。

- ・セルロース、リグニン、油脂等の植物由来原料の特徴を活かした材料を用いた自動車、家電等へ適用する部材の製造・加工プロセスの開発を行い、代替する実部材と比較して、性能・コスト面での優位性を確認する。

本開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立することとする。

なお、詳細な目標・計画については採択者が決定した後、NEDO、研究開発責任者及び採択者との間で協議の上、実施期間において実現可能なものを定めるものとする。

事前評価書

	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td style="padding: 2px;">作成日</td> <td style="padding: 2px;">平成20年12月4日</td> </tr> </table>	作成日	平成20年12月4日
作成日	平成20年12月4日		
1. 事業名称 (コード番号)	規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発 (ナノテク・部材イノベーションプログラム・エネルギーイノベーションプログラム)		
2. 推進部署名	ナノテクノロジー・材料技術開発部		
3. 事業概要	<p>(1) 概要</p> <p>化学・石油関連産業分野においては、蒸留技術をはじめ高度なプロセス制御による消費エネルギー低減化の努力がなされ、技術開発はほぼ飽和状態にある。さらなる省エネルギーを図るためには革新的技術が必要となるが、化学工業プロセスに於いて最もエネルギー消費の大きい蒸留プロセスを膜分離で置き換えることによって、大幅なエネルギーの節約が可能である。新規膜技術の開発とその導入による省エネ化は、化学産業の指導原理であるグリーン・サステイナブル・ケミストリーの一分野として重要である。</p> <p>現行の蒸留プロセスを膜分離プロセスに置き換えるため規則性ナノ多孔質構造を有するセラミック材料を対象に、以下に示す分離膜材料合成・部材化技術、分離膜の部材集積化と実条件下での性能評価手法の基盤技術開発を行う。</p> <p>①分離膜製造基盤技術の開発 ②分離膜用セラミック多孔質基材の開発 ③モジュール化技術の開発 ④分離膜評価技術および試作材の実証的評価技術の開発</p> <p>(2) 事業規模：総事業費 約 13.5 億円 (平成 21 年度事業費 約 2.7 億円)</p> <p>(3) 事業期間：平成 21 年度～25 年度 (5 年間)</p>		
4. 評価の検討状況	<p>(1) 事業の位置付け・必要性</p> <p>【事業の背景と必要性】</p> <p>地球温暖化問題、資源枯渇問題が深刻化しつつある中、我が国の全産業の基幹となる化学品等を持続的(サステイナブル)に生産・供給していくためには、これまでの大量消費・廃棄型生産プロセスから脱却する新たなプロセスによる供給体制構築が急がれており、資源・エネルギー・環境の制約を克服する新しい技術開発が、喫緊の課題となっている。</p> <p>産業分野の約 30%超のエネルギーを消費している化学・石油関連産業では、そのうち約 40%のエネルギーが、分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されている。そのために両産業分野では長年に渡って効率改善に努力し、その技術は高度に洗練され、改善効果は頭打ちになっている。こうした背景にあって、更なる大規模な省エネルギー化を達成するためにはアプローチ手法の革新的転換が必要であり、それを可能にするための現在考え得る唯一の技術が膜分離技術である。</p> <p>膜分離技術開発には、高度な科学技術の知見を集約する必要がある。現状では、ニーズ・シーズが、業種の異なる企業・大学・その他研究機関に分散しており、実用化を押し進めるためには、分離膜開発のコア技術(膜分離工学、無機材料科学、特性・物性評価解析科学)を有する機関が、各々の役割を果たしつつ、互いに連携する体制を構築することが不可欠である。また、海外でも産学官連携プロジェクトや大企業先導による膜分離技術の開発が進められている。</p>		

日本が省エネルギー技術分野で貢献し、経済活動を活性化するためには、今こそ国家プロジェクトを立ち上げ、集中的に研究開発を行うことが必要である。我が国の当該分野でのこれまでの技術開発の優位性を活かしつつ、研究開発をより一層加速し、我が国産業の優位性を確保し続けることが急務である。

【事業の位置づけ】

本事業は、技術戦略マップ2008のグリーン・サステイナブル・ケミストリー分野「プロセスイノベーション、エネルギー制約からの脱却、省エネルギープロセス、分離プロセス」に位置付けられる。他に同分野に位置付けられる研究開発事業と共に、「グリーン・サステイナブル・ケミカルプロセス基盤技術開発」の一貫として実施する。平成20年度から始まったまた、部材分野の「環境負荷低減部材、フィルター、高性能・超耐熱性ナノフィルター・、アクティブ多孔体（表面制御による機能付与）・分離膜」にも位置付けられる。

(2) 研究開発目標の妥当性

【研究課題と目標】

本研究開発では、

耐水性・耐熱性が必要なイソプロピルアルコール／水混合物分離
耐水性・耐酸性・耐熱性が必要な酢酸／水混合物分離
を対象とし、以下の検討を行う。

共通基盤技術研究開発（委託事業）

研究開発項目①分離膜製造基盤技術および分離膜評価技術の開発

水熱法等のケミカルプロセスを駆使して、規則性ナノ多孔体結晶の構造および形態を精密に制御する結晶成長技術を確立するとともに、分離膜の薄膜化・緻密化により革新的な分離・精製プロセスに要求される透過速度・分離選択性を同時に実現する。また、規則性ナノ多孔体分離膜の開発指針を提供し、効率的に開発を進めるために、ゼオライト膜のナノ構造解析技術および透過特性評価技術を確立・活用する。

中間目標：平成23年度末

- ・イソプロピルアルコール／水混合物蒸気分離
現状技術の1ケタ上を目指す透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水／イソプロピルアルコール選択性 100
- ・酢酸／水混合物蒸気分離
現状技術の1ケタ上を目指す透過度 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水／酢酸選択性 50

最終目標：平成25年度末

- ・イソプロピルアルコール／水混合物蒸気分離
現状技術の2ケタ上を目指す透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水／イソプロピルアルコール選択性 200
- ・酢酸／水混合物蒸気分離
現状技術の2ケタ上を目指す透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水／酢酸選択性 100
を目標とする。

研究開発項目②分離膜用セラミック多孔質基材の開発

規則性ナノ多孔体分離膜に適した形状精度、表面平滑性、細孔径、機械的強度、耐化学特性を有するセラミックス多孔質基材を作製する。また、大面積化のために最適な基材条件でのモノリス形状基材の作製技術を開発する。

中間目標：平成 23 年度末

- ・目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過特性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。
- ・水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜および実際の蒸気分離による大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。
- ・モノリス形状基材 長さ 1 m (管状 外径 30mm) 当たり 0.2 m² の膜面積を実現する。

最終目標

- ・分離膜としての長期使用による大幅な特性劣化が生じない多孔質材料を開発する。
- ・当該技術の実用化にあたって将来実施されるパイロット研究で望ましいモノリス形状基材 (長さ 1m (管状 外径 30mm) 当たり 0.3m² の膜面積をもつもの) を実現する。

研究開発項目③モジュール化技術の開発

規則性ナノ多孔体分離膜の実用化に不可欠な、膜のモジュール化技術 (モジュール構造の形状・部材設計、接合・シール技術) を確立する。

中間目標

- ・モジュール化に必要な要素技術 (モジュール構造の形状・部材設計、接合・シール技術) を確立する。

最終目標

- ・確立された要素技術を基に分離膜モジュールを試作し、その実用可能性を実証する。

研究開発項目④試作材の実証的評価技術の開発

実条件下における性能試験を行い、実稼働時の課題抽出を行う。実条件下における性能試験を行うにあたっては、実稼働しているイソプロピルアルコール製造プロセスからオンサイトで生成物を分岐して性能試験を実施する。また、プロセスシミュレーションを手段として、優れた省エネ効果と低コスト化のためのシステムの設計を行う。

中間目標：平成 23 年度末

- ・分離プロセスのエネルギー効率やコストを計算するためのプロセスシミュレーションシステムを開発する。

最終目標：平成 25 年度末

- ・イソプロピルアルコール製造プロセスから直接生成物をサンプリングして性能試験するための手法を確立する。
- ・プロセスシミュレーションを用いて、高効率・低コスト分離プロセスを設計・提案する。
- ・分離性能を支配する微細構造因子を明らかにするとともに分離膜の欠陥解析手法を開発し、高性能・長寿命分離膜の合成指針を示す。

【目標の妥当性】

化学・石油関連産業分野における生産プロセスでは、蒸留操作による分離・精製プロセスが最も多くのエネルギーを消費している (16 百万 kL/年(原油換算))。現在、日本が世界を先導する分離膜技術をベースに、以下の研究課題に取り組むことで、この分野での 50%もの大規模エネルギー削減効果が期待でき、それに伴う CO₂ 削減効果は極めて大きく、国が推進する事業として妥当である。

また、本プロジェクトで用いる分離膜部材の規則性ナノ細孔を有するゼオライト膜は、細孔径が均一であり化学的特性の制御も容易であることから、高い分離効果が期待できる。膜分離にはゼオライト膜の他にも有機膜や金属膜なども知られるが、化学・石

油関連産業においては、分離対象物質である有機物による劣化や高温・高圧条件下での劣化が懸念されるが、ゼオライト膜は腐食環境に対する高い耐性が期待される。本開発課題の目標として「規則性ナノ多孔の無機膜」を設定したことは、妥当と考えられる。

(3) 研究開発マネジメント

公募を行い最適な研究開発体制を構築する。本プロジェクトにおいては、大学と基盤技術開発企業との産学連携による基盤技術確立と、当該基盤技術のユーザーとをプロジェクト開始時より同時立ち上げの垂直連携の形で参加させ、開発目標と評価体制を明確にすることで共同開発の促進と実用化の加速を図る。

研究開発の進捗はプロジェクトリーダーを中心とする進捗状況報告および検討の場を通じて把握し、効率的な研究の推進のために必要に応じて研究資金の支援を図る。プロジェクト開始後 3 年目に中間評価を予定しており、その評価結果を踏まえて事業全体について見直しを行うことを想定している。

(4) 研究開発成果

本事業において、イソプロピルアルコール／水混合物分離用規則性多孔質膜の部材を開発するとともに、実稼働条件下での酢酸／水混合物蒸気分離のための部材化（モジュール化）技術、基材の大型化技術さらに膜の性能評価に不可欠な微細構造の評価方法を確立して、膜分離技術の基盤技術を確立する。

本研究開発成果に基づいた蒸留プロセスの膜分離プロセスへの置き換えによって（2030 年までに全蒸留プロセスの 50%が置き換えられるとの仮定）、原油換算で約 800 万 kL（化学産業分野；560 万 kL、石油産業分野；258 万 kL）の省エネルギー効果が期待できる。

(5) 実用化・事業化の見通し

現行の蒸留プロセスを全面的に膜分離に置き換えるのではなく、従来プロセスに膜分離プロセスを付加するだけで十分な省エネルギー効果が得られるなど、本事業は多様な実用化アプローチが可能であり、実現性の高いテーマ設定として評価できる。本事業の成果を適用することにより、関連した膜分野の 2030 年頃の市場規模は、世界で 1500 億円、国内で 80 億円程度と見込まれる。また、膜分離プロセスによる省エネルギー効果により、化学工業全体の 2030 年頃のコストカット効果は、世界で 3750 億円、国内で 200 億円程度と見込まれる。

(6) その他特記事項

NEDO POST I において、「化学・石油産業において最も多くのエネルギーを消費する蒸留プロセスを膜分離に置き換えることを可能とし、極めて大きな省エネ効果が期待される大変優れたテーマである」といった、本事業の有効性を支援するコメントを頂いている。NEDO POST II において、「エネルギーの効率化に貢献するだけでなく、国内技術の発展・海外展開という技術リードを維持していく意味でも有意義である」といった、本事業の有効性を支援するコメントを頂いている。

5. 総合評価

本研究テーマは、技術的に成熟した蒸留技術の欠点である大量エネルギー消費を、大幅に改善することが期待される技術を開発するものである。その省エネ効果は、同時に大幅な二酸化炭素排出量の削減効果をもたらすものであり、グリーン・サステイナブル・ケミストリーの一環として位置づけられ、経済的のみならず社会的貢献は極めて大きい。こうした背景から、今や膜分離の有用性は世界が認めるところであり、欧米各国でその研究開発が進められている。その中であって規則性多孔体を用いた膜分離技術は日本が優位を占めているが、こうした技術的優位は将来的に経済的優位にも繋がることであり、その優位を維持しなければならない。

本研究課題は、「産学官」が有効に機能する典型的な技術開発課題の一つであり、国が主導的立場に立って、メーカーとユーザーを統合し、さらに大学および公的研究機関がこれに加わったフォーメーションをリードすることが重要と考える。また、エネルギー供給、製鉄、基礎化学品製造等の基幹産業におけるプロセスの簡素化・省エネルギー化等に資する基盤技術の開発であり、その技術的波及効果が大きい点からも、国家プロジェクトとしてNEDOが実施する事業として適切であると判断する。



<規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発>

パブリックコメント募集の結果について 2008.10.17 NEDO技術開発機構 ナノテクノロジー・材料技術開発部

NEDOPOST1 におきまして、標記プロジェクトへのパブリックコメントの募集を行いました結果を御報告いたします。皆様からのご協力をいただきありがとうございました。

1. パブリックコメント募集期間

平成20年9月8日～平成20年9月26日

2. パブリックコメント投稿数<有効なもの>

計3件

投稿No.3

化石燃料が高騰する中、化学および石油産業で最も多くのエネルギーを消費する蒸留分離工程を膜分離に置き換えることは、高い省エネルギー効果が期待できるとともに、国内経済の観点からも有意義な研究テーマであると考えられる。更に、このような大幅な省エネ効果が期待される分離膜技術は、グリーン・サステナブル・ケミストリーの立場においても大きな貢献が期待できる。実用化までの道のりは必ずしも平坦でないと想像されるが、国家プロジェクトとしてNEDO が推進すべき研究課題と思われる。

投稿No.2

ホームページで「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」として紹介されているプロジェクトテーマの核となる、蒸留を「蒸留＋膜分離」に置き換えるアイデアはこれまでも考えられてきた重要で波及効果の大きい研究課題であるが、この技術を実用可能なレベルにまで成熟させるには、概要に示されているように多くの基盤技術開発が必要である。そのためには関連する民間企業、研究機関の相互協力が不可欠であり、分離膜に関連する国内の専門家がネットワークを組んで、オールジャパンとして開発することが大変効果的な研究テーマとして位置づけられる。よって、NEDOプロジェクトとして実施すべき重要テーマであると思う。

投稿No.1

NEDO殿がプロジェクト化を進めておられる研究テーマ「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」は、化学・石油産業において最も多くのエネルギーを消費する蒸留プロセスを膜分離に置き換えることを可能とし、極めて大きな省エネ効果が期待される大変優れたテーマと判断される。また、通常既存の製造プロセスを新技術で置き換えることは実用化において大きな壁となるが、分離膜技術は既存の設備を温存しながら分離膜を付加することでも大幅な省エネ効果が期待される。分離膜技術の開発は、極めて実用性の高い技術と言えよう。本研究テーマを是非国家プロジェクトとして立ち上げて下さることを希望いたします。