

氏名（本籍）	上野 恭平（愛知県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第541号
学位授与日付	平成30年9月30日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	有機物/水混合液の分離に向けた高性能 silicalite-1 膜の合成 (Preparation of high-performance silicalite-1 membranes for the separation of organic/water mixtures)
学位論文審査委員	(主査) 教授 上宮 成之 (副査) 教授 伴 隆幸 准教授 近江 靖則

### 論文内容の要旨

2015年12月にパリで開催された国連気候変動枠組条約第21回締約国会議で議論されているように、二酸化炭素の排出削減に対する国際的な強い要請から、産業界は一層のエネルギー削減を迫られている。化学産業では、分離・精製を目的とする蒸留工程において約40%という大量のエネルギーを消費しており、蒸留と比較して、大幅な省エネルギー化が期待できる膜を用いた分離法が注目されている。分離膜の中でもゼオライト膜は、均一な分子レベルの細孔を利用した分子ふるい作用、骨格中のSi/Al比の調整やイオン交換により透過分子との吸着親和性が制御可能などの特徴を有することから、高効率な分離が可能であると期待されている。

ゼオライトの一種であり、骨格が純シリカで構成される silicalite-1 を膜素材として用いた silicalite-1 膜は高い疎水性を示し、有機物/水混合液から有機物を選択的に回収する分離膜として広く研究されている。しかし、現在までに silicalite-1 膜合成に対してさまざまな提案がなされているが、支持体上に“silicalite-1 結晶を欠陥なく緻密薄膜化”するのは難しく、silicalite-1 ゼオライト本来の分離特性を十分に発揮する分離膜の合成はできていない。また、簡便かつ経済的で環境負荷の小さい製膜法はほとんどなく、工業的な応用に対しては未だ多くの課題が残されている。本論文では、有機物/水混合液の分離に向けた高性能 silicalite-1 膜の合成を目指し、支持体上の種結晶層の特性および支持体特性の影響について検討するとともに、工業的な応用を目指した新規な製膜法および種結晶塗布方法の開発を行っている。

第2章では、支持体上に塗布した種結晶層の特性が、最終的な膜の性能を決める重要な要素であることから、異なるSi/Al比を有するMFI型ゼオライトを種結晶として用い、種結晶のSi/Al比および塗布量が silicalite-1 膜の分離特性に及ぼす影響を検討した結果が記されている。得られた silicalite-1 膜の分離性能は、silicalite-1 膜合成に用いる種結晶のSi/Al比および塗布量に大きく依存することを明らかにしている。エタノール/水（二成分系）およびエタノール/水/コハク酸（三成分系）での膜性能を評価した結果は、silicalite-1 膜の合成に用いる種結晶のAl量は各種混合液の分離に対して異なる影響を示し、種結晶層由来のゼオライト層がこれらの液相分離に対する主な分離層となることを明らかにしている。

第3章では、silicalite-1 膜のほとんどはアルミナ支持体上に調製されているが、製膜時に支持体からAlが溶出し膜性能の低下を引き起こすことが知られていることから、膜合成に用いる種結晶層の特性が支持体からのAlの溶出に与える影響を検討した結果が記されている。支持体表面を密で連続的な種結晶層で被覆することで、支持体からのAlの溶出を抑制し、疎水性の高い膜が得られること、さらにこの膜は分離技術難度の高い酢酸/水混合液の分離においても、既報と比べ最も高い分離性能を有することを明らかにしている。

第4章では、支持体としてアルミナ支持体を用いた場合、製膜時に支持体からAlが溶出し膜性能の低下を引き起こすことから、純シリカで構成される新規なシリカ支持体に着目し、シリカ支持体上への膜合成を行った結果が記されている。シリカ支持体を用いても silicalite-1 膜の合成に成功している。また、水熱処理時にシリカ支持体からシリカが溶解し、それが支持体上の silicalite-1 種結晶の成長に効果的に働くことで、緻密なゼオライト分離層が形成し、得られた膜は既報と比較して、高い膜性能を示すことを明らかにしている。

第5章では、silicalite-1 膜のほとんどは、水性ゲルを用いた水熱合成法によって調製されるが、手順が煩雑であり、製膜にかかる原料コストが高く、化学薬品を大量に消費し、廃棄するなど環境負荷が大きいことから、4章で得られたシリカ支持体を用いた際の特異的な膜成長の結果を利用し、水性ゲルを用いない条件（Gel-free 条件）下での膜合成を試みた結果が記されている。Gel-free 条件下でも、シリカ支持体からのシリカ源の供給により種結晶層が成長し、緻密で連続的な膜層が形成され、高い膜性能を有する silicalite-1 膜の合成が可能であることを明らかにしている。

第6章では、支持体上の均一で連続的な種結晶層の存在は高性能ゼオライト膜の合成において、重要な因子であるが、従来の種結晶塗布方法では、均一で連続的な種結晶層をシンプルかつ再現性高く得ることは難しいことから、ゼオライトを分散させたポリマーフィルムを支持体に巻きつけることで種結晶塗布を行う新規な種結晶塗布方法（film seeding）

を開発し、その効果を検討した結果が記されている。film seeding はシンプルに再現性高く均一で連続的な種結晶層を形成でき、また得られた膜は高い分離性能を示すことを明らかにしている。

第7章では、第2章から6章の結果の総括をするとともに、今後検討すべき課題が記されている。

### 論文審査結果の要旨

本論文は、有機物/水混合液の分離に向けた高性能 silicalite-1 膜の合成を目指し、支持体上の種結晶層の特性および支持体特性の影響を明らかにするとともに、工業的な応用を目指した新規な製膜法および種結晶塗布方法も提案している。論文は全7章から構成され、第1章は序論である。

第2章では、支持体上に塗布した種結晶自身の特性が分離特性に及ぼす影響について述べている。silicalite-1 膜の分離性能は、silicalite-1 膜合成に用いる種結晶の Si/Al 比および塗布量に大きく依存することを明らかにしたことは評価できる。

第3章では、支持体上に塗布した種結晶の特性が製膜過程に及ぼす影響について述べている。silicalite-1 膜の合成において支持体としてアルミナ支持体が多く用いられているが、製膜時に支持体から Al が溶出し膜性能の低下を引き起こすことが知られている。膜合成に用いる種結晶を支持体とゲルとの接触を防ぐ保護層としても捉え、支持体表面を密で連続的な種結晶層で被覆することで、支持体からの Al の溶出を抑制し、疎水性の高い膜が得られることを明らかにし、アルミナ支持体を用いた場合に問題になる Al の溶出の抑制方法を見出したことは価値が認められる。

第4章では、silicalite-1 の骨格構造と同じシリカのみで構成されるシリカ支持体を用い、支持体組成の影響について述べている。シリカ支持体上へ高い膜性能を有する silicalite-1 膜の合成に成功するとともに、膜構造が緻密層と配向層の2層から成り、シリカ支持体の溶解によって形成した緻密層が分離層であることやその成長機構を明らかにした点は評価できる。

第5章では、簡便かつ経済的で環境負荷の小さい製膜法の開発について述べている。Gel-free 条件下で、シリカ支持体からのシリカ源の溶解を利用し、高性能な silicalite-1 膜の合成方法の開発に成功した点に価値が認められる。

第6章では、支持体上への均一で連続的な種結晶層を簡便で再現性高く塗布する方法の開発について述べている。ゼオライトを分散させたポリマーフィルムを支持体に巻きつけることで種結晶塗布を行う新規な方法 (film seeding) を開発することに成功し、その方法は支持体の組成や表面形態などの特性に寄らず、再現性良く均一で連続的な種結晶層を塗布出来ることは、ゼオライト膜合成の再現性の向上に寄与するものと考えられ、貴重な方法の開発である。

第7章では、第2章から6章の結果の総括し、今後の展開についても十分に検討されている。

以上要するに、本論文は有機物/水混合液の分離に向けた高性能 silicalite-1 膜の合成における支持体上の種結晶層の特性および支持体特性の影響について明らかにするとともに、工業的な応用を目指した新規な製膜法および種結晶塗布方法の開発を行ったものであり、学術的ならびに工業的に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学術論文として価値あるものと認める。

### 最終試験結果の要旨

学位論文審査委員会では、平成30年8月27日に上記審査申請者に対して最終試験を行った結果、本申請者は十分に学位授与に値するものであり、合格と判定した。

---

発表論文 (論文名, 著者, 掲載誌名, 巻号, ページ)

1. Effect of Si/Al ratio and amount of deposited MFI-type seed crystals on the separation performance of silicalite-1 membranes for ethanol/water mixtures in the presence of succinic acid, K. Ueno, H. Negishi, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Oumi, Microporous Mesoporous Mater., vol. 267, pp. 1-8.
2. Fabrication of high-performance silicalite-1 membrane by a novel seeding method using zeolite-dispersed polymer film, K. Ueno, Y. Horiguchi, H. Negishi, M. Miyamoto, S. Uemiya, A. Takeno, Y. Sawada, Y. Oumi, Microporous Mesoporous Mater., vol. 261, pp. 58-62.
3. A simple secondary growth method for the preparation of silicalite-1 membrane on a tubular silica support via gel-free steam-assisted conversion, K. Ueno, H. Negishi, T. Okuno, T. Saito, H. Tawarayama, S. Ishikawa, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Sawada, Y. Oumi, J. Membr. Sci., vol. 542, pp. 150-158.
4. High-performance silicalite-1 membranes on porous tubular silica supports for separation of ethanol/water mixtures, K. Ueno, H. Negishi, T. Okuno, T. Saito, H. Tawarayama, S. Ishikawa, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Sawada, Y. Oumi, Sep. Purif. Technol., vol. 187, pp. 343-354.
5. Effect of deposition seed crystal amount on the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and separation performance of silicalite-1 membranes for acetic acid/water mixtures, K. Ueno, H. Negishi, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Oumi, Sep. Purif. Technol., vol. 174, pp. 57-65.