



アルコール選択透過型浸透気化膜の透過メカニズム 解明とモジュール実証および事業化戦略の提案

西山, 真哉

(Degree)

博士 (科学技術イノベーション)

(Date of Degree)

2025-03-25

(Date of Publication)

2026-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第9250号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100496531>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

**アルコール選択透過型浸透気化膜の
透過メカニズム解明とモジュール実証
および事業化戦略の提案**

2025年1月

神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科

西山 真哉

(別紙様式3)

論文内容の要旨

氏名 西山 真哉

専攻 科学技術イノベーション専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

アルコール選択透過型浸透気化膜の透過メカニズム解明と
モジュール実証および事業化戦略の提案

指導教員 吉岡 朋久

(注) 2,000字～4,000字でまとめること。

(氏名：西山 真哉 NO. 1)

本研究では、浸透気化膜(PV膜: Pervaporation)によるアルコール選択透過について検討を行なった。PV膜開発においてアルコール透過機構を把握すべくフィラー界面状態の可視化および定量手法を開発した。さらに開発したPV膜をエレメントモジュール化しイソプロピルアルコール(IPA)実廃液での回収試験を行なった。また、アルコール選択透過膜技術をベースとしたイノベーションストラテジーについても提案した。

第1章 序論

エタノールやイソプロピルアルコールを代表とするアルコールは日常生活に欠かせないものとなっている。工業用途、化学品、飲料品、燃料とさまざまな場面で使用されている。アルコールを精製、回収するにあたり工業のプロセスが検討されている。それぞれの用途における社会的背景、技術課題についてまとめた。

燃料用途においてはライフサイクルにおけるCO₂排出量が少ないことからバイオアルコールへの期待値が高まっている。発酵工程で得られるエタノール濃度は<5%程度であり、その後の蒸留工程で99%以上に純度を高めていくため、膨大なエネルギーを必要とする。低エネルギーかつ効率よくエタノール精製していくプロセスが望まれており、革新的な技術開発が急務である。工業用途では半導体ウェハや液晶パネルの製造プロセスにおいて水切り乾燥及び洗浄液としてIPAが使用されている。昨今ESG経営が主流となっており、環境に対する意識が高まってきている。今後は不純物、溶媒が複数含まれた溶液からIPAを回収する必要がある。廃液の複雑化に伴い精製プロセスの技術革新が望まれる。飲料用途では健康志向の高まりからノンアルコール飲料への期待が高まっている。蒸留により脱アルコール可能であるが、味風味も損なわれることが大きな課題となる。嗜好性の高いものであるが故に、味風味を維持したまま脱アルコールする技術が望まれる。

このようにアルコール精製には古くから蒸留法が用いられている。一方、昨今CO₂排出量削減が求められており、大量の熱を利用した蒸留法の代替技術開発が急務である。省エネルギーかつコンパクトな設備が望ましく分離膜への期待が高まっている。PV膜は蒸気圧差を利用する点で蒸留と同様の原理である。蒸留との違いはPV膜を介することで対象物を選択的に回収できる点にある。さらに低温運転による運転エネルギー削減が最大の特徴である。燃料用途、工業用途、飲料用途のいずれにおいても低濃度アルコールからの分離回収が求められておりアルコールを選択的に透過する分離膜が必須である。アルコール透過PV分離膜として、混合マトリックス膜(MMM: Mixed Matrix Membranes)が研究の主流となっている。マトリックスとして疎水性で自由体積の大きいポリマーを使用し、フィラーとしてアルコールに対して親和性をもつナノ粒子を混合させた膜である。ポリマーとしてPDMS(ジメチルポリシロキサン)、フィラーとしてHSZ(High Silica ZSM-5)を用いた研究事例が多く、本研究でもPDMS-HSZ混合マトリックス膜を用いて検討を行なった。

第2章はアルコール選択透過PV膜の開発、第3章はPV膜エレメントモジュールおよびパイロットテストシステム実証、第4章はPV膜技術を活かした事業化計画を記載した。

第2章 混合マトリックス透過膜の2値化解析技術の開発とその特性

第2章ではPDMSとHSZからなる混合マトリックスPV膜のエタノール分離メカニズムを解明した。

既往の研究では混合マトリックスPV膜のポリマーとフィラー分散状態を可視化した事例は少ない。またエタノール選択的透過メカニズムを考察した論文も数少ない。本研究の特徴として、エタノール選択分離特性を評価するだけでなく、ポリマーとフィラーの分散状態の可視化およびフィラー界面とポリマー運動性に着目したエタノール透過メカニズムについて考察した点にある。

PV膜はエタノールに対して親和性の高いHSZをフィラーとして使用した。吸着試験によりエタノールに対する高い親和性を示した。HSZの含有量が増加すると、エタノール/水の分離係数とFluxが増加した。HSZ含有量が50wt%の場合、分離係数15、エタノールFlux $0.05\text{kg/m}^2\text{h}$ であった。HSZ含有量が低い場合、透過性はMaxwellモデル方程式と一致した。一方、HSZ含有量が増加すると透過性はモデル式を上回ることがわかった。透過性メカニズム解明のため、断面SEMからPDMSとHSZを二値化した。PDMSマトリックスの直径と標準偏差をImageJにて算出した。PDMSマトリックスはHSZ含有量の増加とともにより均一に存在することがわかった。またPDMS-HSZ界面の全長を算出した。界面の全長が長くなるにつれ、エタノール透過性が向上した。これはPDMSとHSZの界面にナノサイズの間隙ができ、エタノールがこのナノサイズの間隙を優先的に透過したと推測する。PDMSとHSZの物理的相互作用を確認するためにTD-NMR測定を行なった。HSZの添加によりPDMS運動性抑制を示すT2Sが観察された。HSZとPDMSの間にPDMS運動性を制限する相互作用が生じており、エタノールを選択的に透過する界面の存在が示唆された。

以上、PDMSとHSZの断面SEM二値化により、混合マトリックスPV膜中のPDMSとHSZの分散状態を定量化することができた。また、混合マトリックスPV膜のPDMSをTD-NMR分析し、混合マトリックスPV膜の界面状態とエタノール透過の関係性を明確にした。今後、混合マトリックスPV膜の界面に注目し膜開発を加速させる。これらの分析技術により、混合マトリックスPV膜の分離特性のさらなる向上が期待できる。

第3章 PV膜パイロットテスト機を用いたイソプロパノール濃縮実証結果

第3章では、PDMSとHSZからなるPV膜エレメントモジュールを作製した。さらにIPA実廃液を用いてパイロットテストを行ないシステム検証した。

既往の研究ではアルコール透過PV平膜の研究事例は多い。一方でエレメントモジュールさらに実廃液によるシステム検証した事例は非常に少ない。本研究ではエレメントモジュールを用いて実廃液システム検証するだけでなく、実用化に向けた平膜分離目標特性を明確にした。

(氏名：西山 真哉 NO. 3)

PDMS-HSZ 分離層を支持体へ塗工し複合膜化した。その後 PV 膜エレメントモジュールを作製した。表面 SEM 観察により欠陥なく均一に膜が形成されていることを確認した。また、HSZ は PDMS-HSZ 層の断面方向に凝集することなく均一に分散した。PV 膜の IPA に対する接触角は 22° であり、IPA に対して非常に高い親和性を示した。膜特性として、IPA/水分離係数 11.5、IPA Flux $0.025\text{kg/m}^2/\text{h}$ が得られた。透過液の圧力と供給流量の最適値は、平膜とエレメントテスト結果により算出した。

パイロットテストでは 2 段階プロセスで IPA 濃度を 50.7wt% まで濃縮できることを実証した。一方、回収率は 8% と低く改善が必要であった。1 段階プロセスで IPA 濃度 50wt%、IPA 回収率 99% を達成するために必要な IPA 純度をシミュレーションした。膜面積を変化させ、分離係数と IPA 回収率を指定した場合の IPA 純度を算出した。シミュレーションの結果、回収率と IPA 純度はトレードオフの関係にあった。回収率が 90% 以上の場合、IPA 純度の著しい低下が観察された。分離係数は高い方が望ましいが分離係数が 50 を超えると IPA 純度の向上は鈍化した。透過液のリサイクルは高い回収率で高い IPA 純度が得られるためトレードオフを解消するのに有効であった。IPA 濃度 50wt% かつ回収率 99% を達成するには、IPA/水の分離係数 72 以上が必要である。分離係数 72 以上の膜を開発することで、実用化に近づくことが期待される。

第 4 章 新規アルコール分離膜システムの構築および事業化

第 4 章では、飲料用アルコールに着目し、社会課題解決と健康志向の高まりを両立するイノベーションアイデアを提案した。PV 膜の最大の特徴である低温運転を活かし、旨味成分・香り成分を保持しつつ脱アルコールするプロセスを立案した。事業戦略ではサプライチェーン分析を行ない対象とする顧客について絞り込みを行ない、ワイン製造メーカーを顧客対象とした。次に分離プロセスを掌握すべく設備全体フローを整理した。分離膜エレメント、分離回収装置、前処理、後処理に分類した。段階的に掌握範囲を拡げていくことで、分離膜サプライヤー、装置サプライヤー、サービスプロバイダーへと事業を拡大していくビジネスモデルとした。事業計画では事業化に向けた時間軸と乗り越えるべき壁について考察した。2027 年にモノ売りとして分離膜エレメント販売、2034 年にはコト売りとしてサービスプロバイダーを目指していく。知財戦略では自社特許出願状況を整理し、事業計画に沿った特許出願内容および時期について整理した。

(氏名：西山 真哉 NO. 4)

第5章 まとめ

- 1) 分離層を構成している PDMS と HSZ を二値化し HSZ 界面の全長を可視化した。界面全長とエタノール透過性に相関があることを見出した。
- 2) パイロットテストを導入し PV 膜エレメントモジュールシステムとして IPA 濃縮できることを実証した。
- 3) 旨味成分・香り成分を保持し、ポリフェノール成分を高濃縮したノンアルコールワインの精製プロセスを提案した。

氏名	西山 真哉			
論文 題目	アルコール選択透過型浸透気化膜の透過メカニズム解明とモジュール実証 および事業化戦略の提案			
審査 委員	区分	職名	氏名	署名
	主査	教授	吉岡 朋久	吉岡 朋久
	副査	教授	尾崎 弘之	尾崎 弘之
	副査	教授	蓮沼 誠久	蓮沼 誠久
	副査	准教授	中川 敬三	中川 敬三
	副査	特命教授	北河 享	北河 享

要 旨

概要

本論文では、浸透気化膜(PV 膜: Pervaporation)によるアルコール選択透過膜開発において、アルコール透過機構を把握すべくフィラー界面状態の可視化および定量手法を確立し、開発した PV 膜をエレメントモジュール化しイソプロピルアルコール(IPA)実廃液にて回収試験を行なった。また、アルコール選択透過膜技術をベースとしたイノベーションストラテジーについて提案した。

第1章 序論:

エタノールやイソプロピルアルコールを代表とするアルコールは日常生活に欠かせないものであり、工業用途、化学品、飲料品、燃料とさまざまな場面で使用されている。アルコールを精製、回収するための工業的プロセスと、各用途における社会的背景、技術課題についてまとめた。

燃料用途においてはライフサイクルにおける CO₂ 排出量が少ないことからバイオアルコールへの期待値が高まっている。発酵工程で得られるエタノール濃度は 5-10%程度であり、その後の蒸留工程で 99%以上に純度を高めていくため、膨大なエネルギーを必要とする。低エネルギーかつ効率よくエタノール精製していくプロセスが望まれており、革新的な技術開発が急務である。工業用途では半導体ウェハや液晶パネルの製造プロセスにおいて水切り乾燥及び洗浄液として IPA が使用されている。昨今 ESG 経営が主流となっており、環境に対する意識が高まってきている。今後は不純物、溶媒が複数含まれた溶液から IPA を回収する必要がある。廃液の複雑化に伴い精製プロセスの技術革新が望まれる。飲料用途では健康志向の高まりからノンアルコール飲料への期待が高まっている。蒸留により脱アルコール可能であるが、味風味も損なわれることが大きな課題となる。嗜好性の高いものであるが故に、味風味を維持したまま脱アルコールする技術が望まれる。

このようにアルコール精製には古くから蒸留法が用いられている。一方、昨今 CO₂ 排出量削減が求められており、大量の熱を利用した蒸留法の代替技術開発が急務である。省エネルギーかつコンパクトな設備が望ましく分離膜への期待が高まっている。

PV 膜は蒸気圧差を利用する点で蒸留と同様の原理である。蒸留との違いは PV 膜を介することで対象物を選択的に回収できる点にある。さらに低温運転による運転エネルギー削減が最大の特徴である。PV 膜には脱水膜とアルコール透過膜の 2 種類が存在する。燃料用途、工業用途、飲料用途のいずれにおいても低濃度アルコールからの分離回収が求められておりアルコールを選択的に透過する分離膜が必須である。競合調査結果からアルコール選択透過膜の製品化は見当たらず開発検討の価値があると判断した。

第2章 混合マトリックス透過膜の 2 値化解析技術の開発とその特性:

第2章では疎水性ポリマー(PDMS)とハイシリカ ZSM-5(HSZ)からなる混合マトリックス浸透気化膜のエタノール分離メカニズムを解明した。

本研究ではエタノールに対して親和性の高い HSZ をフィラーとして使用した。吸着試験によりエタノールに対する高い親和性を示した。HSZ の含有量が増加すると、エタノール/氷の選択性とフラックスが

氏名 西山 真哉

増加した。HSZ含有量が低い場合、透過性はMaxwellモデル方程式と一致したが、HSZ含有量が増加すると透過性はモデル式を上回った。透過性メカニズム解明のため、断面SEMからPDMSとHSZを二値化した。PDMSマトリックスはHSZ含有量の増加とともにより均一に存在することがわかった。またPDMS-HSZ界面の全長を算出したところ、界面が長くなるにつれ、エタノール透過性が向上した。これより、PDMSとHSZの界面に形成されたナノサイズの隙間が、エタノールの優先的透過に有効であることが推測された。PDMSとHSZの物理的相互作用をNMR測定を行なったところ、HSZの添加によりHSZとPDMSの界面でPDMSの運動性を制限する相互作用があることを示唆した。

以上のように、混合マトリックス浸透気化膜中のPDMSとHSZの分散状態の定量化に成功し、NMR分析より、混合マトリックス浸透気化膜の界面状態とエタノール透過の関係性を明らかとした。

第3章 PV膜パイロットテスト機を用いたイソプロパノール濃縮実証結果：

第3章では、PDMSとHSZからなるPV膜エレメントを作製した。表面および断面SEM観察により欠陥なく均一に膜が形成されていることを確認した。また、膜は疎水性でIPAに対して非常に高い親和性を示した。膜性能としては、IPA/水分離係数11.5、IPAフラックス0.025kg/m²/hが得られた。

パイロットテストにおいて2段階プロセスでIPA50.7wt%まで濃縮できることを実証した。一方、回収率は7.6%と低く改善が必要であった。1段階プロセスでIPA濃度50wt%、IPA回収率99%を達成するために必要な膜性能をシミュレーションした。膜面積を変化させ、分離係数とIPA回収率を指定してIPA純度を推定した。シミュレーションの結果、回収率とIPA純度はトレードオフの関係にあった。回収率が90%以上の場合、IPA純度の著しい低下が観察された。分離係数は高い方が望ましいが分離係数が50を超えるとIPA純度の向上は鈍化した。透過液のリサイクルは高い回収率で高いIPA純度が得られるためトレードオフを解消するのに有効であった。IPA濃度50wt%で回収率99%を達成するには、IPA/水の分離係数を72以上とする必要がある。分離係数72以上の膜を開発することで、実用化に近づくことが期待される。

第4章 新規アルコール分離膜システムの構築および事業化：

第4章では、飲料用アルコールに着目し、社会課題解決と健康志向の高まりを両立するイノベーションアイデアを提案した。PV膜の最大の特徴である低温運転を活かし、旨味成分・香り成分を保持しつつ脱アルコールするプロセスを立案した。事業戦略ではサプライチェーン分析を行ない対象とする顧客について絞り込みを行ない、ワイン製造メーカーを顧客対象とした。分離プロセスについては、設備全体フローとして分離膜エレメント、分離回収装置、前処理、後処理に分類し、段階的に掌握範囲を拡げていくことで、分離膜サプライヤー、装置サプライヤー、サービスプロバイダーへと事業を拡大していくビジネスモデルとした。事業計画では事業化に向けた時間軸と乗り越えるべき壁について考察した。2027年にモノ売りとして分離膜エレメント販売、2034年にはコト売りとしてサービスプロバイダーを目指していく。知財戦略では自社特許出願状況を整理し、事業計画に沿った特許出願内容および時期について整理した。

以上のように、事業、技術、知財のそれぞれの観点から本研究のイノベーションアイデアについて適切に考察が行われている。

第5章 まとめ：

- 1) 分離層を構成しているPDMSとHSZを二値化しHSZ界面の全長を可視化した。界面全長とエタノール透過性に相関あることを見出した。
- 2) パイロットテストを導入しPV膜モジュールシステムとしてIPA濃縮できることを実証した。
- 3) 旨味成分・香り成分を保持し、ポリフェノール成分を高濃縮したノンアルコールワインの精製プロセスを提案した。

本研究は、混合マトリックス浸透気化膜エレメントのアルコール選択透過実証に成功し、膜のアルコール透過メカニズムと膜構造について研究したものであり、製膜、エレメント、システム設計に関して、重要な知見を得たものとして価値ある集積である。また事業化戦略について、ポリフェノール成分を高濃縮したノンアルコールワインの精製プロセスを提案し、適切な分析と戦略構築が行われていると判断される。

提出された論文は科学技術イノベーション研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の西山真哉は、博士（科学技術イノベーション）の学位を得る資格があると認める。