

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05128

研究課題名(和文) 高速二酸化炭素分離用ゼオライト膜の後処理技術の確立

研究課題名(英文) Development of the post-treatment method of zeolite membranes for high CO₂ permeation

研究代表者

野村 幹弘 (Nomura, Mikihiro)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：50308194

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：後処理によるMFIゼオライト膜の二酸化炭素/炭化水素透過率比の向上を検討した。処理前の単成分ガス透過による細孔径評価では、0.56nmとMFIゼオライトの細孔である0.55nmと同レベルであった。処理濃度を0.2M/Lと固定して、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン(TFPrTMOS)処理を行った。CO₂/CH₄透過率比1.34から16.0へ大きく向上した。処理後の膜の細孔径を、単成分ガス透過試験で評価した。TFPrTMOS処理後は0.498nmであった。TFPrTMOSのテトラフルオロ基のサイズが大きいため、二酸化炭素選択透過性が改善した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素分離技術は、2050年カーボンニュートラル社会の実現のために、必須の技術である。分離膜は連続操作が可能であり、分離エネルギーも非常に低い。そのため、高い選択性をもつ膜の開発は社会的意義も十分である。そこで、ここでは分子と同レベルの細孔径をもつゼオライト膜に注目した。ゼオライトは200種類以上の構造が報告されているが、分離膜として検討されているゼオライト種は多くない。ただし、新規なゼオライト種での膜開発は容易ではない。本研究では、ゼオライト膜の後処理により、もとのゼオライト膜にはなかった二酸化炭素分離特性を付与する。このような研究は報告されておらず、学術的な新規性も高い。

研究成果の概要(英文)：The improvement of the carbon dioxide / hydrocarbon permeance ratio through the MFI zeolite membrane by post-treatment had been investigated. The pore size was 0.56 nm evaluated by single component gas permeation before the treatment. This was the same level as the pores of MFI zeolite (0.55 nm). The treatment vapor pressure was fixed at 0.2 M / L, and 3, 3, 3-trifluoropropyltrimethoxysilane (TFPrTMOS) treatment was performed. The CO₂ / CH₄ permeance ratio has been greatly improved from 1.34 to 16.0. The pore size of the treated membrane was 0.498 nm after the TFPrTMOS treatment. Since the size of the tetrafluoro group of TFPrTMOS is large, the pore diameter after treatment is small. As a result, carbon dioxide selective permeability was improved.

研究分野：膜分離工学

キーワード：MFIゼオライト膜 トリフルオロプロピルトリメトキシシラン 後処理 二酸化炭素 メタン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

将来のエネルギー資源確保において、化石燃料由来のエネルギー利用の効率化は、再生可能エネルギーの開発と共に、重要な位置を担っている。低品位の天然ガスやシェールガスの精製、EOR など大きなエネルギーマーケットに共通した分離系に、二酸化炭素とメタン（低級炭化水素類）があげられる。例えば、EOR は二酸化炭素を油田に導入し、地中の原油の粘度を下げることによって、生産量を増加させる方法である。この時、導入した二酸化炭素の一部が、原油と共に少しずつ地上に排出される。二酸化炭素は、メタンを初めとした低級炭化水素と共にガスとして得られる。この炭化水素類と二酸化炭素の分離が重要である。問題の一つとして、長期的に、排出される二酸化炭素が上昇していくことがあげられる。そのため、吸着、吸収といった通常の分離手法を適用する場合、最終的に二酸化炭素濃度が上昇して処理量が増大した場合を想定した大きな分離装置を設計する必要がある。一方、膜分離は、膜モジュールを段階的に導入するナンバリングアップが可能である。そのため、EOR には膜分離技術が導入されつつある。現状、利用されている膜は酢酸セルロースなどの高分子膜である。EOR では、最終的に必要な二酸化炭素純度が 95%程度と比較的低いので、このような選択性が低い高分子膜も適用可能である。近年、二酸化炭素分離膜として、SAPO-34 や DDR などの無機系のゼオライト膜の開発が進んでいる。高分子素材と比較して、一般に、無機素材は強直であり、高い透過選択性や高圧での利用が期待できる。天然ガスや EOR では、排出されるガスが高圧である場合が多いが、高分子膜は耐圧性が低いことより、減圧して分離操作を行っている。膜分離の駆動力は圧力差なので、減圧せずに膜にガスを導入することが望ましい。このような優位点をもつ無機分離膜の実用化が進んでいない大きな原因は、単位モジュール当たりのコストが高いためである。

2. 研究の目的

本研究では無機分離膜であるゼオライト膜の透過性向上を目指す。一般に、ゼオライト膜は、機械的強度を担保する多孔質無機基材上に数 μm オーダーの均質な多結晶薄膜として形成されている。二酸化炭素などゼオライトに吸着性をもつ分子の場合、透過分子は、ゼオライト表面に吸着後、ゼオライト膜中を拡散して透過側に移動している。吸着性は、結晶構造に起因し、拡散性はゼオライト細孔サイズに起因している。吸着性の向上は、アリコキッドを用いた方法を用いる。拡散性は、細孔径や細孔内イオンによって変化する。吸着性を向上できれば、これまで細孔径が大きいことで、あまり検討されていない MFI、FAU や MOR など二酸化炭素分離には、大きな細孔ゼオライトを用いて、透過性の向上を行う。以上、本研究では、中口径、大口径ゼオライト膜を合成し、後処理時の条件を制御することで有機置換基を導入し選択性を向上させ、高速二酸化炭素分離用ゼオライト膜の後処理技術を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

3.1 MFI 膜作製

ムライト基材(ϕ : 12 mm, L: 30 mm, ニッカトー製)上に MFI 種結晶を塗布後、水熱合成した。MFI 種結晶は、 SiO_2 : テトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr): H_2O : NaOH = 1: 0.25: 40: 0.34) の比率の合成ゲルを水熱合成することにより作製した。製膜の合成ゲル組成は TMOS: TPABr: H_2O : NaOH : NaAlO_2 = 1: 0.2: 200: 0.07: 0.01 の比率で調製した。水熱合成はオートクレーブ中で 180 $^{\circ}\text{C}$, 16h で行った。その後、500 $^{\circ}\text{C}$, 15h で焼成して構造規定剤を除去した。

3.2 シリコンアルコキッド修飾による表面処理

製膜した MFI 膜を純水に 30 分浸漬させた後、シリコンアルコキッドと共に 100ml オートクレーブに導入し、170 $^{\circ}\text{C}$ で 2h 蒸気処理した。使用シリカ源は、クロロプロピルトリメトキシシラン (ClPrTMOS)、アミノプロピルトリメトキシシラン (APrTMOS)、トリフルオロトリメトキシシラン (TFPrTMOS)、メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MrPrTMOS) である。使用するシリカ源の仕込み量から、理想気体を仮定して蒸気圧値を算出した。

3.3 膜性能評価

単成分ガス透過試験は、(H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , SF_6) を用いて評価した。また、細孔径は NKP 法により評価した。

4. 研究成果

まず、ClPrTMOS 表面処理の仕込み量影響を Fig.1 に示す。飽和濃度である 0.2M での処理では、 H_2 以外の透過分子は透過率が大きく低下した。その結果、 H_2/N_2 透過率比は 94.2 となった。アモルファスシリカは H_2 選択透過性があるので、シリカ源上記濃度が高いことより MFI 膜表面にアモルファスシリカ層が生成した可能性がある。これは、ClPrTMOS が酸性を示し、自己触媒作用によってアルコキッド分解反応が促進されたことにより説明できる。一方、0.02M 処理では、 C_3H_6 , C_3H_8 , SF_6 など大きな分子の透過率が減少した。 H_2 , N_2 など小さな分子の透過率は大きく変化していないことより、0.2 処理とは異なり、MFI 細孔の制御ができたと考えられる。 N_2/CH_4 透過率比は、処理により 1.62 から 3.67 に向上した。また、0.008M 処理では $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ 透過率比が

2.75 から 15.5 に向上した。これら、単成分ガス透過試験より細孔径を NKP 法でフィッティングにより算出した。Fig.2 に、シリコンアルコキシド種および処理蒸気圧と細孔径の関係を示す。蒸気圧の増加と共に、処理後の膜の細孔径が減少する傾向がある。特に、飽和蒸気圧となっている一番右のプロットにて、シリコンアルコキシドの影響が見られる。CIPrTMOS では、前述のように自己触媒作用による反応促進と言える。個別のシリコンアルコキシドについて見ると、0.02M の APrTMOS 処理により、 C_2H_6/C_3H_8 透過率比が 20.2 から 42.6 に向上した。また、0.02M の TFPrTMOS 処理では、 CO_2/CH_4 透過率比が 1.34 から 16.0 へ向上した。この様に、シリコンアルコキシド処理により、炭化水素類の分離が可能であることを実証した。表面処理後の次に、0.02M 表面処理による NKP 細孔径の変化を Fig.3 に示す。TFPrTMOS 処理では細孔径が小さくなっている。テトラフルオロプロピル基のサイズが、他のシリコンアルコキシドの置換基より大きいためである可能性がある。

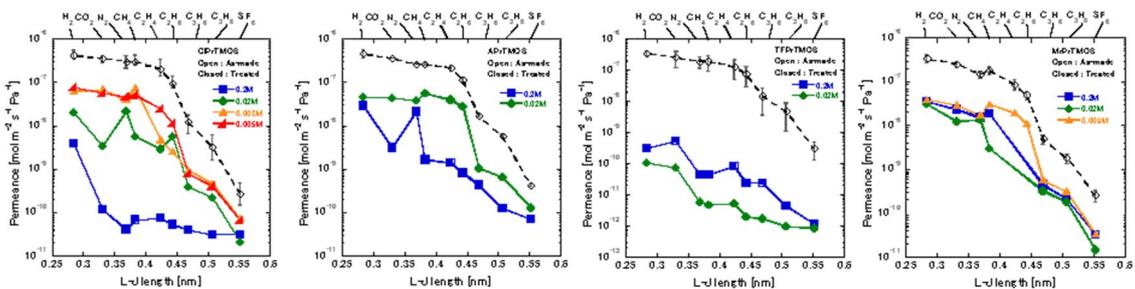


Fig.1 表面処理前後のガス透過率 (左から、CIPrTMOS, APrTMOS, TFPrTMOS, MrPrTMOS)

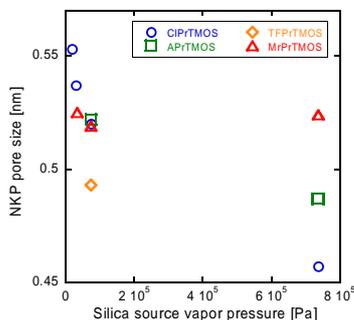


Fig.2 処理後細孔径と蒸気圧の関係

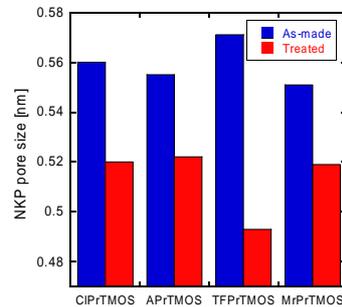


Fig.3 0.02M 処理前後の細孔径比較

4. 結言

CIPrTMOS, APrTMOS はシリカ源仕込み量を変化させることで分離性が変化した。TFPrTMOS は仕込み量に関わらず透過率の低下が大きく、いずれも同様の分離性が得られた。MrPrTMOS は透過率の低下が小さく、濃度による変化の差が小さかった。また、NKP 細孔径評価により蒸気圧が上がると細孔径が小さくなる傾向が確認できたが、その変化の大きさはシリカ源によって差があった。3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (TFPrTMOS) 処理により、 CO_2/CH_4 透過率比 1.34 から 16.0 へ大きく向上し、二酸化炭素選択透過性が改善した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Sawada Shin-ichi, Kimura Takehiro, Nishijima Haruyuki, Kodaira Takehide, Tanaka Nobuyuki, Kubo Shinji, Imabayashi Shin-ichiro, Nomura Mikihiro, Yamaki Tetsuya	4. 巻 45
2. 論文標題 Overvoltage reduction in membrane Bunsen reaction for hydrogen production by using a radiation-grafted cation exchange membrane and porous Au anode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 13814 ~ 13820
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2020.02.229	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanizume Shusei, Maehara Sota, Ishii Katsunori, Onoki Takamasa, Okuno Takuya, Tawarayama Hiromasa, Ishikawa Shinji, Nomura Mikihiro	4. 巻 254
2. 論文標題 Reaction of methanol to olefin using a membrane contactor on a silica substrate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 117647 ~ 117647
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2020.117647	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Lo Lin, Yang Zhen-Jie, Hung Yi-Chan, Tseng Pin-Yo, Nomura Mikihiro, Lin Yi-Feng, Hu Chechia	4. 巻 405
2. 論文標題 Boosting photoassisted activity for catalytic oxidation of benzoic acid and reduction of 4-nitrophenol with Ag-supported Fe ₃ O ₄ aerogel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 126641 ~ 126641
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2020.126641	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Shusei Tanizume, Toshihiro Yoshimura, Katsunori Ishii, Mikihiro Nomura	4. 巻 10
2. 論文標題 Control of a methanol to olefin reaction through an MFI-type zeolite membrane contactor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/membranes10020026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Junko Yoshiura, Katsunori Ishii, Yuta Saito, Takaya Nagataki, Yuhei Nagataki, Ayumi Ikeda, and Mikihiro Nomura	4. 巻 10
2. 論文標題 Permeation properties of ions through inorganic silica-based membranes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/membranes10020027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Katsunori Ishii, Ai Shibata, Toshichika Takeuchi, Junko Yoshiura, Takumi Urabe, Yosuke Kameda, Mikihiro Nomura	4. 巻 62
2. 論文標題 Development of silica membranes to improve dehydration reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Jpn. Petrol. Inst.	6. 最初と最後の頁 211-219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.62.211	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsunori Ishii, Ayumi Ikeda, Toshichika Takeuchi, Junko Yoshiura, Mikihiro Nomura	4. 巻 9
2. 論文標題 Silica-based RO membranes for separation of acidic solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 94
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/membranes9080094	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Mikihiro Nomura
2. 発表標題 Essential properties of ceramic substrates for zeolite membranes - standardization for industrialization-
3. 学会等名 Korean Membrane Society 30th Anniversary Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mikihiro Nomura
2. 発表標題 Potential for hydrocarbon separation through inorganic membranes
3. 学会等名 The 19th Kuwait/Japan Joint Symposium Advancements in Petroleum Refining Industries (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mikihiro Nomura
2. 発表標題 Dehydration of acid solution through inorganic silica membranes prepared by a chemical vapor deposition
3. 学会等名 12th Conference of Aseanian Membrane Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Yoshida
2. 発表標題 Post-treatment of MOR zeolite membranes
3. 学会等名 32nd International Symposium on Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 複合化ゼオライト膜およびガス分離膜	発明者 2021	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-35642	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------