

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820335

研究課題名(和文) 易分解性SAPO-34由来パーツを材料とした水素分離膜の開発

研究課題名(英文) Synthesis of hydrogen-permeable membranes composed of SAPO-34 nano-blocks

研究代表者

廣田 雄一郎 (Hirota, Yuichiro)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：60632437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：リン酸系ゼオライトSAPO-34とA型ゼオライトを硫酸に溶解させ、アルミナ支持体上にスピニングコート法により塗布した。作製した膜は水素/プロパン分離係数130の高い性能を示した。NMR測定から作製した膜は、SAPO-34由来のパーツとシリカから構成されており、これらが水素の透過経路になっていると考えられる。さらに、水溶性塩のナノ粒子が欠陥を塞いでいることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Silicoaluminophosphate, SAPO-34 and zeolite A crystals were dissolved in a H₂SO₄ solution and spin-coated on an alumina plate. The membrane shows high-separation factor for hydrogen/propane (130). The NMR results show that the obtained membranes must be composed of silica and a part of SAPO-34 framework. And water-soluble sulphate salts nanoparticles formed by decomposition of SAPO-34 and zeolite A must be embedded in the aggregate of SAPO-34 framework and silica-networks.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼオライトナノブロック ガス分離 水素分離膜

1. 研究開始当初の背景

水素は環境負荷の小さいエネルギーとして着目されているが、その利用には水素の分離精製が必要不可欠である。中でも、膜分離法は省エネルギー型の分離精製プロセスとして、産業界から大きく着目されている。結晶性多孔質材料「ゼオライト」は、0.3-1.2 nm の細孔を利用した分子ふるい作用と高い水熱安定性、幅広い親疎水性を示すことから、分離膜への応用開発研究が進められている。ゼオライト膜は含水有機溶媒からの脱水プロセス用途で実用化されており[1]、新規分離プロセスとしてその有用性を実証している。しかしながら、ガス分離用途では実用化に至っておらず、「精密膜合成の難しさ」が実用化への課題となっている。ゼオライト細孔とガス分子の大きさの関係を利用するガス分離では、水の選択的吸着現象も利用する脱水膜よりも更に精密な合成が求められる。例えば、水素/メタン分離の場合、メタン分子径 0.38 nm よりも大きな欠陥が存在すると分離能は得られない。ゼオライト膜は、多孔質支持体を合成溶液に浸漬し、支持体表面に緻密なゼオライト層を形成させることで得る。しかし、100-200°C の高圧アルカリ溶液中での合成であり、欠陥のない緻密なゼオライト膜を大面積（実用化の支持体サイズは外径 1 cm × 長さ 1 m の約 300 cm² 程度）に製膜することは非常に難しい。

申請者は、「ゼオライトの高い水熱安定性」と「大面積への容易な製膜」の両立を目指してゼオライトナノブロック膜を開発し、優れた水素選択能をもつことを明らかにしている[2]。ゼオライトナノブロック膜は、耐酸性の低いゼオライトをあえて酸で分解し、ゼオライトを構成する多孔質パーツ（ゼオライトナノブロック）を含む均一な溶液を多孔質支持体に塗布することで得る。この膜はゼオライト由来のパーツから構成されるため高い水熱安定性を示し、均一溶液を塗布するのみという極めてシンプルな製膜法であり、大面積への製膜も容易と考えられた。しかしながら、既報告の A 型ゼオライトと酸の組み合わせでは、製膜溶液が急速にゲル化するため安定でなく、大面積へのスケールアップが難しいという課題が明らかになった。ナノブロック膜による分離技術確立に向けて、上記課題の解決が必要である。

2. 研究の目的

既往のゼオライトナノブロック膜の製膜溶液の急速なゲル化は、原料であるゼオライトの Si 含有量に依存することが判っている。そこで本研究では、新規な原料として、Si 含有率の低いリン酸系ゼオライトの 1 つである SAPO-34 に着目した。これまでに取り組んできた SAPO-34 触媒開発研究より、合成溶液組成を変えることで、耐酸性が大きく異なる SAPO-34（易分解性 SAPO-34）が得られることを見出している（図 1）。

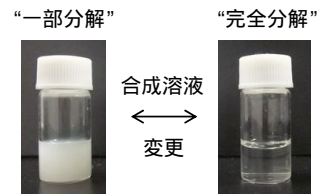


図 1 塩酸への溶解性の違い

また、図 1 に示した易分解性 SAPO-34 を塩酸で分解した溶液の FT-IR 測定から、SAPO-34 骨格を示す A-O-P 結合の存在が確認でき、溶液には SAPO-34 由来パーツの存在が示唆された。

本研究では、易分解性 SAPO-34 を原料とした新たなゼオライトナノブロック膜の開発に向けて次の 3 点に取り組んだ。

- (1) 易分解性 SAPO-34 の骨格組成を分析し、耐酸性に違いが現れた要因を明らかにする。
- (2) 易分解性 SAPO-34/塩酸溶液を乾燥させ、得られた粉末の固体 NMR 測定を行い、SAPO-34 骨格が残っているのかを明らかにする。
- (3) 平板支持体（1 cm × 1 cm）への製膜法を確立し、SAPO-34 を原料としたゼオライトナノブロック膜のガス透過特性を評価する。

3. 研究の方法

(1) 易分解性 SAPO-34 の骨格組成の分析

図 1 に示した塩酸に完全溶解する易分解性 SAPO-34 と完全溶解しない SAPO-34 をそれぞれ、0.8 Al₂O₃ : P₂O₅ : 0.3 SiO₂ : 2 tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) : 75 H₂O (モル比) と、Al₂O₃ : P₂O₅ : 0.3 SiO₂ : 2 TEAOH : 75 H₂O (モル比) の溶液から合成した。これら 2 つの SAPO-34 の組成分析を ICP により行った。

(2) 易分解性 SAPO-34 の溶解後の構造解析

易分解性 SAPO-34 と 5 mol/L の塩酸を 0.15 g : 1 g の比で混合し、SAPO-34 を完全溶解させた。溶液を 90°C で乾燥後、得られた粉末の Al および Si の構造を固体 NMR により解析した。

(3) 平板支持体への製膜とガス透過実験

支持体として平均細孔径 150 nm のアルミナ多孔質平板（日本ガイシ）を用いた。支持体の前処理として、コロイダルシリカ（スノーテックス OXS, 日産化学）をスピンコート法により塗布し、900°C にて焼成した。コロイダルシリカ塗布および焼成を 3 回繰り返した支持体上にゼオライトナノブロック膜の作製を行った。

易分解性 SAPO-34 を原料としたゼオライトナノブロック膜を図 2 に示す手順で作製し

た．まず，易分解性 SAPO-34 と A 型ゼオライト，1 mol/L 硫酸を， x g : 1.0- x g : 10 g の比で混合し，ゼオライトナノブロック溶液を得た．調製した溶液をコロイダルシリカ塗布アルミナ支持体上にスピンコート法により塗布し，120°C で 1 h 乾燥させた．溶液の塗布と乾燥を 5 回繰り返し，ゼオライトナノブロック膜を得た．また，水溶性塩の影響を評価するため，溶液塗布・乾燥後に膜の洗浄を行い，120°C で乾燥させた．溶液塗布・乾燥と洗浄・乾燥を 5 回繰り返した．

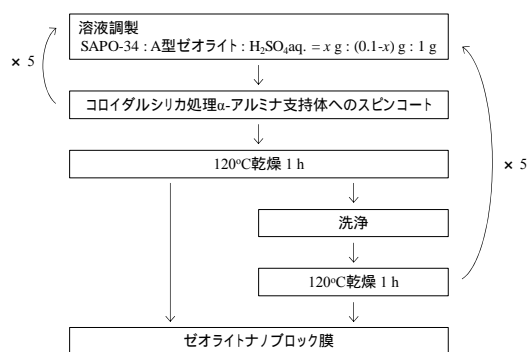


図 2 SAPO-34 を原料としたゼオライトナノブロック膜の作成手順

作製した膜のガス透過特性を，分子サイズの異なるガスを用いた単独系ガス透過実験により評価した．透過実験には水素 (0.29 nm)，二酸化炭素 (0.33 nm)，メタン (0.38 nm)，プロパン (0.44 nm) を用いた．これらのガスを膜へ供給し，透過ガスをアルゴンで回収し，ガスクロマトグラフを用いてガス濃度を分析し，各々のガス透過率 [$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$] を求めた．なお，ガス透過実験は 100°C で行い，供給側と透過側の全圧は大気圧である．

4. 研究成果

(1) 骨格組成の分析結果

表 1 に SAPO-34 の ICP 分析結果を示す．塩酸に完全溶解しない SAPO-34 は，Al が多く含まれていることが判った．易分解性 SAPO-34 の合成では，Al を減らした溶液から合成を行っている．ICP 分析結果と各サンプルの合成溶液の組成から，合成溶液中の Al を減らした結果，SAPO-34 へと結晶化しなかった Al 主体の不純物が含まれず，易分解性 SAPO-34 が得られたと考えられる．

表 1 ICP による組成分析結果

	Al	P	Si
易分解性 SAPO-34	0.485	0.402	0.113
SAPO-34	0.540	0.343	0.117

(2) 溶解後の構造解析結果

図 3 に易分解性 SAPO-34 の溶解前後の ^{27}Al と ^{29}Si MAS NMR スペクトルを示す．Al については，SAPO-34 骨格に存在する $\text{Al}(\text{OP})_4$ と $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 構造を示すピークが塩酸溶解後にも確認できた．この結果から，

SAPO-34 を構成する多孔質パーツ (SAPO-34 ナノブロック) は溶解後にも存在することが確認できた．一方で，Si の微細構造には大きな変化が確認できた．溶解前の Si 原子の周囲は O 原子を介して 4 つの Al 原子が存在する構造 ($\text{Si}(\text{OAl})_4$) であったが，溶解後は Al 原子がすべて Si 原子に置き換わった $\text{Si}(\text{OSi})_4$ 構造へと変化していた．固体 NMR による溶解前後の構造解析より，SAPO-34 は Si 原子の周囲から構造が破壊されるが，Al 原子の周囲は溶解前の SAPO-34 骨格構造を維持した状態で存在することが判った．また，骨格から外れた Si 原子は $\text{Si}(\text{OSi})_4$ 構造，つまり SiO_2 として存在することが明らかになった．

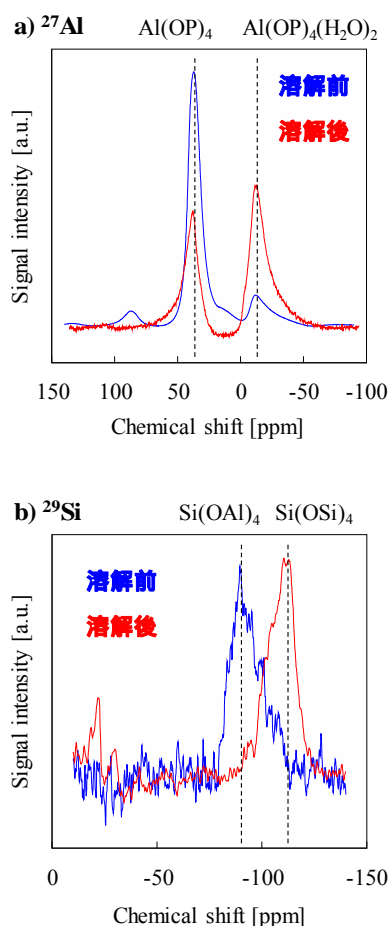


図 3 ^{27}Al および ^{29}Si NMR スペクトル

(3) SAPO-34 ナノブロック膜のガス透過性能

図 4 に単独系ガス透過実験の結果を示す．SAPO-34 のみを用いた場合 ($x = 0.1$) はコロイダルシリカ処理アルミナ支持体とほぼ同様のガス透過特性を示し，二酸化炭素，メタンおよびプロパンに対して高い水素選択能を示す膜は得られなかった (データ不掲載)．一方，既往研究で使用していた A 型ゼオライトと SAPO-34 を組み合わせた系では，A 型ゼオライトの混合比が増加するのに伴い，プロパンの透過率が大きく低下し，使用するゼオライトの 25% を SAPO-34，残り 75% を A 型ゼオライトとした系 ($x = 0.025$) では，

H₂/C₃H₈ 分離係数 130 を示す膜が得られた。既報告の A 型ゼオライトナノブロック膜は H₂/CO₂ や H₂/CH₄ においても高い分離性能が得られていたが、SAPO-34 を原料の一部とすることで、ガス透過特性が変化することが確認できた。

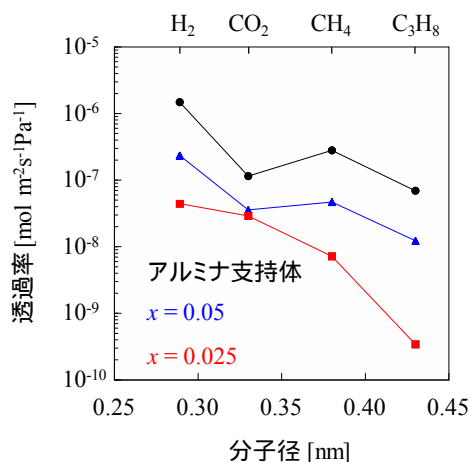


図 4 SAPO-34/A 型ゼオライトナノブロック膜のガス透過特性

また今回、酸として不揮発性の硫酸を用いたことから、膜中に硫化物の存在が考えられる。そこで、高い H₂/C₃H₈ 分離係数を確認した $x = 0.025$ の系について膜の洗浄を行い、水溶性塩の影響を評価した。図 5 に単独系ガス透過実験の結果を示す。洗浄処理を行った膜では高い H₂/C₃H₈ 分離性能が得られなかった。

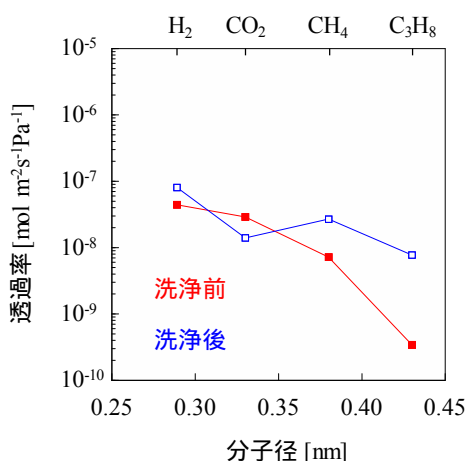


図 5 ガス透過特性への洗浄処理の影響

既報告の A 型ゼオライト膜は、A 型ゼオライト由来の多孔質パーツと、骨格から外れた Si 原子が形成するシリカネットワーク、AlCl₃ などの塩化物の 3 つから構成されていた。この A 型ゼオライト膜の構造と、本研究課題で取り組んだ SAPO-34/A 型ゼオライトナノブロック膜のガス透過特性から次のことが明らかとなった。

SAPO-34 を原料の一部としたことでガ

ス透過特性が変化したことから、SAPO-34 と A 型ゼオライト由来のパーツは大きさが異なると考えられる。ゼオライト骨格から外れた Si 原子は酸溶液中で Si(OSi)₄ 構造をとり、シリカネットワークの形成が製膜溶液のゲル化を引き起こすと同時に、膜の緻密性に寄与していると考えられる。膜内には水溶性の塩が含まれるが、この塩が大きな欠陥を塞ぐ効果を果たしていると考えられる。

今回得られた結果から、ゼオライトナノブロック膜の高性能化、あるいは異なるガス透過特性を示す膜の作製に向けて次のことが言える。

膜中のシリカネットワークが膜の緻密性と溶液の不安定性に影響を及ぼしていることから、使用する酸の濃度を変えるなどのアプローチによりシリカネットワークの形成速度を制御する必要がある。水溶性の塩の生成を防ぐために、H₂O₂ などの塩を形成しない酸の利用を検討する必要がある。リン酸系ゼオライト骨格中の Al 原子は、酸への溶解後もその構造を維持していたことから、異なる構造あるいは多孔質パーツを有するリン酸系ゼオライトを原料とすることで、ガス透過特性の異なる膜の作製が可能と期待できる。

<引用文献>

Morigami ら, *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 25, p. 251, 2001
Nishiyama ら, *J. Membr. Sci.*, Vol.306, p.349, 2007

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣田 雄一郎 (HIROTA, Yuichiro)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号：60632437