

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 9 月 11 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12227

研究課題名(和文)新規酸素8員環ゼオライト膜(ZSM58膜)の創製

研究課題名(英文)Development of synthesis method of new ZSM-58 membrane

研究代表者

姫野 修司(Shuji, Himeno)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60334695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：気体膜による分離技術は、省エネルギーや装置のコンパクト化など優れた特徴を持つ。特にDD3Rゼオライトは0.36nm×0.44nmの大きさの酸素8員環構造を有するため、二酸化炭素分子は透過できるが、メタン以上の炭化水素は透過することができないため、二酸化炭素と炭化水素の分離材料として期待されている。私たちは、DDRタイプのゼオライトの1種であるZSM-58膜の合成方法を開発した。ZSM-58膜の合成にはZSM-58結晶合成に用いられる試薬を使用した。ZSM-58膜は多孔質アルミナ上に薄膜化し作成した。作成したZSM-58膜はDD3R膜と同様に高い分離性能を有していることが確認できた。

研究成果の概要(英文)：Membrane separation method is technology which can separate energy-saving, space-saving and economic. In particularly, Deca-Dodecasil 3 Rhombohedral(DD3R) has oxygen eight-member window with effective size of 0.36 × 0.44 nm and is suitable for separation CO₂ molecular (0.33 nm) and CH₄ molecular (0.38 nm). We developed new synthesis method of ZSM-58 membrane used by precursor solution containing. We used reagents reported for use in the synthesis of ZSM-58 crystals for membrane synthesis. The DDR-type zeolite membranes were prepared on the outside surface of porous γ -alumina tubes. We studied synthesis of ZSM-58 zeolite membrane influence of precursor solution composition and evaluated based on separation performance of ZSM-58 membrane. New type ZSM-58 membrane have high CO₂ permeance and higher CO₂/CH₄ selectivity of 100. The ZSM-58 membrane exhibits the same separation performance as other reported DD3R membrane.

研究分野：環境工学

キーワード：ゼオライト膜 CO₂分離技術

1. 研究開始当初の背景

大幅に二酸化炭素(CO₂)抑制可能で、ポテンシャルは2兆トン(現在の排出量の80年分)といわれるCO₂回収・貯留技術など革新的なCO₂分離・回収技術が必須である。CO₂全排出量の40%を占める火力発電所や天然ガス採掘から革新的な省エネルギー技術でCO₂回収・貯留を行うことは世界的な緊急の解決課題である。本技術の最大課題は、コスト中で70%と最も大きく占める『希薄なCO₂と他のガスとの分離の省エネルギー化と効率化』である。CO₂分離法(吸収法、蒸留法、吸着法、膜分離法)の中で、唯一相変化を伴わない膜分離法が最もエネルギー効率がよく、消費エネルギーを現在の1/5にできる。しかしそれを可能にする性能を有する膜の開発に至っておらず、CO₂分離膜は世界中で鋭意開発されている。

2. 研究の目的

本研究ではCO₂とCH₄の分離において世界最高性能を有すDD3Rゼオライト膜の骨格にCO₂溶解性のあるアミノ基や細孔制御のための金属を修飾可能なZSM-58結晶を薄膜化させた新たな酸素8員環CO₂分離膜の創製を目標に挑戦する。

DD3Rゼオライトは全てケイ素骨格(SiO₂)からなるためイオン交換ができない。そこで、DD3Rゼオライトと同様の骨格構造を持ち、一部にAlを含有可能なZSM-58結晶を薄膜化することで、CO₂/CH₄分離係数2000以上の未到達レベルの分離性能を有する新規酸素8員環ゼオライトの膜化を実施する。他の分離方法にはない特徴を明らかにし、CO₂分離材料としての可能性を開花させ、CO₂分離膜分野の学術ブレークスルーにつなげる。

3. 研究の方法

3. 1 結晶合成

膜化を目指すZSM-58は、ExxonMobile社の特許による合成方法が公開されているが、細孔構造や吸着特性など詳細は報告されていない。所定のシリカ源、アルミ源、構造規定剤(Methyltropyinium iodide:MTI)、溶媒比率で調整し、水熱合成を行う。

3. 2 成膜方法

ZSM-58結晶の合成条件を参考に、原料溶液組成、合成温度、合成時間の検討を行った。また、成膜に用いる多孔質アルミナの条件についても検討を行った。

3. 3 性能評価方法

作成した膜については、薄膜化された結晶をZRD分析を行った。膜の状態を観察するために、SEMによる表面・断面の観察を行った。膜の各種気体の透過特性を評価するために、CO₂とCH₄の各単独気体および各50%の混合

ガスを用いた透過性能評価を行った。

4. 研究成果

4. 1 結晶合成結果

これまでにSi/Al=∞、365、75、40の合成に成功し、Si/Al比が小さいほど(Al含有量:大)合成時間を要し、粒形も小さくなることが明らかとなった。また、合成時の攪拌有無により結晶形状が異なることも判明した(図1)。

さらなるAl含有量の検討(Si/Al=20以下)と実際に得られたZSM-58結晶のAlの置換部位を明らかにするために今後は個体NMRを用いて構造解析を行う。また、Si/Al比を更に低くし、Al含有量を増加させることで、更なる分子ふるい効果とCO₂吸着能の向上が期待される。

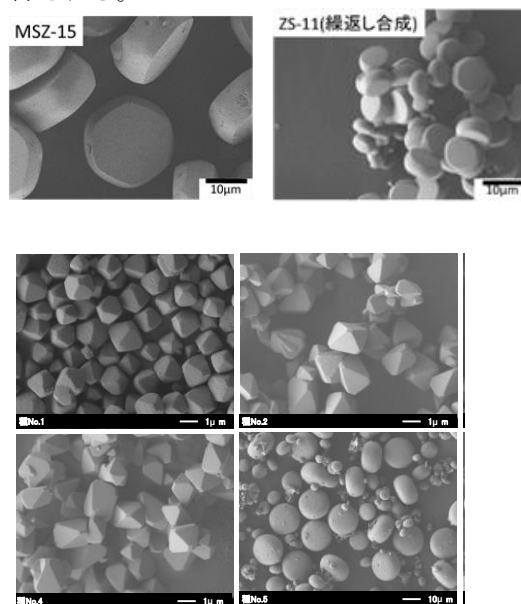


図1 Si/Alを変更させ合成したZSM-58結晶の電子顕微鏡写真

4. 2 成膜条件の検討

4. 2. 1 温度・時間・組成の影響

異なる合成温度および合成時間で作成した膜の合成条件の検討を行った。合成温度については、合成温度が高いほど、時間当たりの結晶の合成量が多くなる傾向が確認できた。120°Cでは合成量が少なく、分離に十分なゼオライト層で覆えなかった。一方で、合成温度150°C以上では目的外のゼオライトであるDOHとの混晶となった。

合成時間の影響については、合成時間を長くすることでDOH相が発生する傾向が見られた。それは合成温度が高いほど強く見られ、合成時間の延長によりDOH相の割合が増加した。さらに、H₂Oモル比が高くなる、すなわち原料溶液濃度が低いほどDOHが発生する傾向にあることも分かった。これらを考慮すると、合成温度が高い場合、結晶合成速度が高くなるため、原料溶液濃度の減少速度も速くなる。一方、合成時間が長くなるほど、

合成反応後期の原料溶液濃度が低くなる。このため、DOH 相の発生には原料溶液濃度が深く関連しているといえる。

4. 2. 2 合成溶液組成の影響

異なる原料溶液組成を用いて合成を行った。合成条件は合成温度 140°C、24h、H₂O/SiO₂ = 52 に統一し、その他の溶液組成を変更させた。また、図 2 に各条件を三角組成図上にプロットした結果を示す。No. 3、14~17 は H₂O/SiO₂ および H₂O/NaOH が同じであるため、シリカ濃度とナトリウム濃度はすべてのサンプルで同じとなる。すなわち、No. 3、14~17 は MTI 濃度のみが異なる。No. 3、14~16 の CO₂ 透過速度と α に大きな差は見られなかったが、MTI/SiO₂ = 0.6 では CO₂ 透過速度の減少が見られ、過剰な MTI の添加は合成後結晶の性能低下をもたらす可能性がある。過去の ZSM-58 結晶の熱重量分析の結果では、ゼオライト結晶中には約 15wt% の MTI が残存していることが分かっている。これは組成により異なる可能性があるが、仮に合成後結晶の重量の 15wt% が MTI とすると、SiO₂ 1mol に対して、MTI は約 0.04mol 程度で十分であるといえる。しかし、これと同程度のモル比で合成した No. 11 は DOH 単相となった。このため、ZSM-58 膜合成には、MTI/SiO₂ モル比が約 0.1 以上必要であると考えられる。No. 18~21 のように Na 比を多くした場合では、合成量が多くなり、CO₂ 透過速度が減少する傾向が見られた。一方で、No. 12、13 のように意図的な Na の添加を行っていない系では、どちらも合成後重量は 30g/m² 以上あるが、XRD 分析ではアルミナ支持体ピーク以外は検出されなかったため、非晶質が堆積していると考えられる。これらの結果から、Na イオンには核発生や結晶成長を促進させる効果があると考えられる。No. 21 は NaOH のみでは pH が過剰に高くなるため、一部 Na 源を NaI に変更している。No. 22 では ZSM-58 と DOH の混相となった。No. 22 では Na イオンが非常に多く、また ZSM-58 単相で合成されている条件 (No. 3、14~21) と比較して pH が少ない。このため、DOH 相の発生が過剰な Na イオンの存在か pH の両方、または片方が影響していると考えられる。

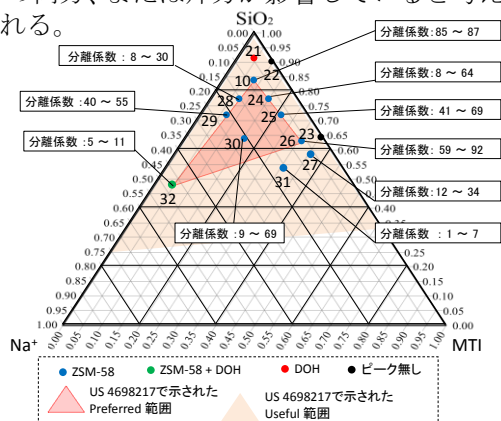


図 2 ZSM-58 膜の三組成図

4. 3 膜の観察結果

合成した膜の表面と断面を SEM 観察した画像を図 3 に示す。その結果、どの条件でも合成時間が長いほど合成重量は大きくなる傾向がみられた。合成時間が短いと膜表面に結晶が付着しているが、隙間から支持体表面が露出していた。膜厚は 5 μ m 程度であった。

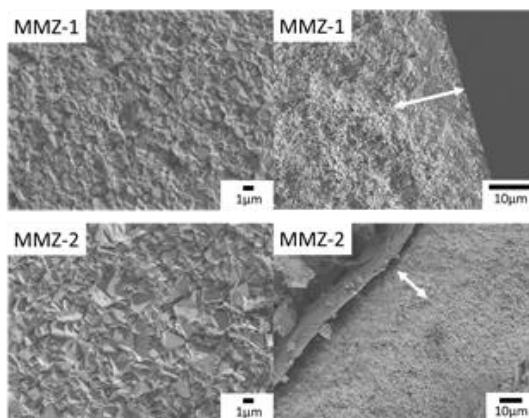


図 3 作成した ZSM-58 膜の電子顕微鏡写真

4. 4 X線回折結果

150°C で異なる合成時間で作成した膜の XRD 分析の結果を図 4 に示す。合成時間が短いと ZSM-58 ピークよりも DOH 固有ピークが突出し、合成時間が 24 時間より長くなると ZSM-58 相が支配的になっていることが確認できた。したがって、ZSM-58 膜を合成するには 24 時間以上必要であることが分かった。

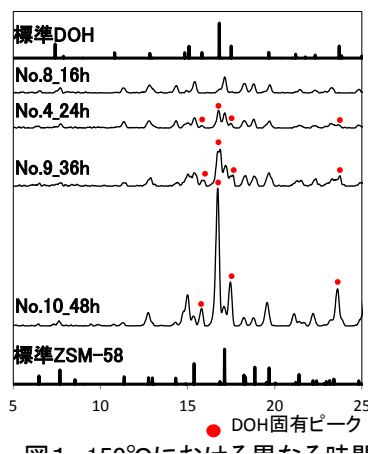


図 4 作成した ZSM-58 膜の X 線回折結果

4. 5 他の研究との比較

10cm 支持体上に合成した ZSM-58 膜と他文献で報告されている DD3R ゼオライト膜の CO₂/CH₄ 分離性能を比較した。作成した ZSM-58 は CO₂ 透過速度が 8.6 $\times 10^{-8}$ mol/m²/s/Pa、分離係数が 166 の分離性能を有している。他の文献で報告されている DD3R

ゼオライト膜と比較して、CO₂ 透過速度・CO₂/CH₄ 選択性ともに DD3R と同程度の膜性能が得られた。

表 1 合成した ZSM-58 膜と DD3R 膜の性能比較 (等モル CO₂/CH₄ 混合ガス、供給圧力 0.6MPa)

	CO ₂ /CH ₄ 等モル混合ガス 透過試験		作成機関	参考文献
	CO ₂ 透過速度 ($\times 10^{-8}$ mol/m ² ·s/Pa)	選択性		
ZSM-58	8.6	160	長岡技術大	本申請
DD3R ²⁾	16.0	120	日本碍子 長岡技術大	Synthesis and Permeation Properties of a DDR-Type Zeolite Membrane for Separation of CO ₂ /CH ₄ Gaseous
DD3R ⁶⁾	5.0	186	日本碍子	Patent Number US20110301017 A1 [Process for the production of ddr-type zeolite

4. 6 まとめ

我々はバイオガス、天然ガスからの CO₂ 回収技術として高い分離性能を有する DDR 型ゼオライト膜の開発を行ってきた。DDR 型ゼオライトには今まで研究を行ってきた DD3R の他にアルミニウムを含有することが可能な ZSM-58 が存在する。本研究ではさらなる性能向上と機能追加のために、ZSM-58 の開発に着手し、ZSM-58 は現在まで膜化された報告はなかったが、本研究で世界初の膜化に成功した。分離性能は、これまで報告されている DD3R 膜とほぼ同程度の性能であることが確認できた。今後は、さらに成膜条件を最適化することでさらなる性能向上や、分離特性の発現を目指して取り組みたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 10 件)

1) 佐々木星弥, 姫野修司, 小松俊哉, 南條公平, 本間康弘, CO₂ 利用のためのバイオガス精製技術の開発, 第 53 回下水道研究発表会講演集, pp181-183, 2016

2) 本間康弘, 姫野修司, 小松俊哉, 和田和己: ケイ素添加による焼却灰からの低アルミニウム含有リン肥料の作成, 第 53 回下水道研究発表会講演集, pp145-147, 2016

3) Hiroya Ishimaru, Akihiko Miyakoshi, Development of Innovation Process for H₂ producing, The 6th ISTS 2016, 146-152, 2016

4) Akihiko Miyakoshi, Oxygen reduction reaction at carbon-based particles by microwave assisted catalytic decomposition measured in acetonitrile, PRIME 2016, 2688, 2016

6. 研究組織

(1) 研究代表者

姫野 修司 (HIMENO, Shuji)

長岡技術科学大学・大学院・工学研究科・准教授

研究者番号：60334695

(2) 研究分担者

宮越 昭彦 (MIYAKOSHI, Akihiko)

旭川工業高等専門学校 教授

研究者番号：10249724