

令和 元年 9 月 9 日現在

機関番号：13701
研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）
研究期間：2016～2018
課題番号：15KK0234
研究課題名（和文）ゼオライトのCore-Shell構造化による省エネルギー型CO₂吸着剤の開発（国際共同研究強化）
研究課題名（英文）Core-shell structuring of zeolite for CO₂ adsorbent under humid conditions (Fostering Joint International Research)
研究代表者
宮本 学 (Miyamoto, Manabu)
岐阜大学・工学部・准教授
研究者番号：60538180
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,800,000円
渡航期間： 12ヶ月

研究成果の概要（和文）：ゼオライトのcore-shell構造化が吸着性能に及ぼす影響を評価し、ゼオライトの高機能化技術としての本手法の有効性を実証することを目的とした。既に開発済みであったMFI型ゼオライトに加え、CHA型のcore-shell構造化を試み、core-shell構造化CHA型ゼオライトの開発に成功した。それぞれの吸着特性を評価した結果、MFI型、CHA型ゼオライト共にcore-shell構造化することで、細孔径と同程度もしくはわずかに大きな分子の吸着を低減し、分子ふるい能が向上することがわかった。本結果から、core-shell構造化はゼオライト高機能化手法として汎用的であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題では異なる結晶構造を有するゼオライトを用い、そのcore-shell構造化が分子ふるい能の向上に効果的であることを示した。これは、本手法がゼオライトの汎用的な機能化手法になり得ることを実証するものである。本手法をより多くのゼオライトへ展開することで、触媒、吸着分離で重要な役割を担っているゼオライトの分子ふるい能の向上が可能であり、プロセス効率の向上だけでなく、新規プロセスの開発にも繋がるものと期待できる。

研究成果の概要（英文）：Effect of core-shell structuring of zeolites on their adsorption property were investigated. In this study, a core-shell structured CHA type zeolite was successfully prepared by the secondary growth method using a fluoride media. In the case of MFI type zeolites, the core-shell structuring greatly improved the adsorption selectivity such as linear alkanes over di-branched alkanes and p-xylene over the other isomers. In acetone-butanol-ethanol separation using CHA type zeolites, butanol adsorption on CHA type zeolite was significantly inhibited by the core-shell structuring, while adsorbed amount of ethanol was not influenced. These results clearly indicates the core-shell structuring could significantly inhibit the adsorption of molecules whose sizes are slightly larger than the pore sizes of zeolites. Thus, it can be concluded that the core-shell structuring is one of the versatile surface modification method to improve the molecular sieving effect of zeolites.

研究分野：化学工学

キーワード：zeolites adsorption core-shell

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

Al 含有ゼオライトの結晶外表面を純シリカゼオライトで被覆した core-shell 構造化ゼオライトは、反応選択性を大幅に向上させるだけでなく、吸着選択性にも影響を与えることがわかっている。例えば、MFI 型ゼオライトは core-shell 構造化することで極めて優れたパラキシレン選択性を示す。ただし、core-shell 構造化は、core となる Al 含有ゼオライトの外表面に同結晶構造を有する純シリカゼオライト薄層をエピタキシャル成長させたものであることから、外表面 shell 層（純シリカゼオライト層）が分子の細孔内拡散に与える影響は小さいと推測される。一方で、core-shell 構造化が分子の細孔内拡散や表面吸着に及ぼす影響を検証した例はなく、本手法の高機能化の要因解明は、より広範な応用を考える上で重要な鍵となる。

2. 研究の目的

本研究では次の 2 項目を研究の目的とした。

- ① core-shell 構造化による高機能化の要因解明
- ② 新規な core-shell 構造化ゼオライトの開発と吸着分離への応用

3. 研究の方法

core-shell 構造化による高機能化の要因解明

高機能化の要因解明には core-shell 構造化の実績がある MFI 型ゼオライトを用いた。キシレン異性体をはじめとする各種炭化水素の吸着特性を評価し、core-shell 構造化が分子の吸着・細孔内拡散に及ぼす影響を検証した。炭化水素の吸着特性評価にはパルスクロマトグラフィーを用いた。ゼオライトを約 150 mg 充填したカラムに 0.01 μ L の炭化水素を注入し、各温度における出口濃度の経時変化から一次モーメント μ を求め、式 (1) よりヘンリー一定数 K' を決定した。

$$\mu = \frac{L}{v_f} [(\varepsilon_{ext} + \varepsilon_{macr}) + (1 - \varepsilon_{ext} - \varepsilon_{macr})RT\rho_c K'] \quad (1)$$

ここで、 L はカラム長、 v_f はガス空塔速度、 ε_{ext} および ε_{macr} は外部およびマクロ孔の気孔率、 ρ_c は結晶密度を表す。また、被覆率ゼロにおける吸着エンタルピーは van't Hoff 式を用い、ヘンリー一定数の温度依存性から決定した。

新規な core-shell 構造化ゼオライトの開発と吸着分離への応用

新規な core-shell 構造化ゼオライトとして CHA 型ゼオライトに着目した。CHA 型ゼオライトの core-shell 構造化は二次成長法を用い、合成条件を検討した。また、core-shell 構造化の効果はアセトノーブタノールエタノール (ABE) 発酵プロセスにおける ABE 吸着分離特性により評価した。分離特性評価は ABE 発酵液から得られる蒸気相を模した模擬蒸気をゼオライト充填カラムに供給し、破過曲線を測定することで評価した。なお、操作温度は 313 K から 373 K とした。

4. 研究成果

(1) core-shell 構造化による高機能化の要因解明

直鎖および分枝状アルカンの吸着

MFI 型ゼオライト (ZSM-5, Si/Al=34.4) および core-shell 構造化 MFI 型ゼオライト (silicalite/ZSM-5, Si/Al=55.0) を用いて、パルスクロマトグラフィーにより C5~C8 アルカンの吸着特性を評価した。core-shell 構造化前後のヘンリー一定数の比は、直鎖およびモノアルキル体では炭素数に関わらず 1.4~1.7 を示した。この値は、core-shell 構造化前後の骨格中 Al の濃度比 1.57 と同程度であり、吸着の差は Al 含有量の差に起因することがわかった。一方で、ジアルキル体のヘンリー一定数の比は、2,2-ジメチルブタンで 2.0、2,4-ジメチルヘキサンにおいては 9.7 と明らかに Al 含有量の差を超える値を示した。また、分離係数 (直鎖アルキルのヘンリー一定数/モノアルキルもしくはジアルキル体のヘンリー一定数) を確認すると、モノアルキル体の分離係数は core-shell 構造化前後でほとんど差がないのに対し、ジアルキル体では、例えば、493 K におけるノルマルオクタン/2,4-ジメチルヘキサン選択性が 33 から 169 へと向上しており、core-shell 構造化によって大幅に選択性が向上していることがわかった。

MFI 型ゼオライトの細孔はおよそ 0.55 nm であり、直鎖およびモノアルキル体の分子サイズは細孔径よりも小さい。一方でジアルキル体の分子サイズは細孔径と同等もしくはわずかに大きいことが知られている。上述の結果は、細孔径よりも小さな分子である直鎖およびモノアルキル体の吸着に対して、core-shell 構造化はほとんど影響を与えないものの、ジアルキル体の吸着は外表面の shell 層の存在により阻害されていることを示唆している。

キシレン異性体の吸着

図 1 に p-キシレン/m-キシレン混合系のクロマトグラフィーの結果を示す。core-shell 構造化前の ZSM-5 では m-キシレンのピークのテーリングが大きく、p-キシレンとの分離は確認できなかった。m-キシレンの分子サイズは MFI 型ゼオライトの細孔径よりもわずかに大きいことから、このテーリングはゼオライトの外表面もしくは細孔開口部に強く吸着している、もしくは、細孔内へ侵入した m-キシレンの細孔内拡散速度が極めて遅いことが原因と考えられる。一方、

core-shell 構造化後のサンプルでは m-キシレンのピークテーリングが大幅に抑制されており、p-キシレンと明確に分離できていることがわかる。p-キシレンおよび m-キシレンの単成分蒸気吸着の経時変化を測定したところ、p-キシレンの吸着速度はいずれのサンプルでも十分に速い。のに対し、m-キシレンの吸着速度は core-shell 構造化後では明らかに低下していた。また、3 種のキシレン異性体のヘンリー定数より p-キシレンに対するキシレン異性体の分離係数を求めたところ、core-shell 構造化前の分離係数は m-キシレンおよび o-キシレンそれぞれ 5.8 および 7.4 であったのに対し、core-shell 構造化では 16.7 および 22.7 へと向上していた。

以上の結果から、外表面の純シリカ被覆層は p-キシレンの吸着へ及ぼす影響は軽微であるが、細孔径よりも分子サイズの大きい他のキシレン異性体の吸着を大きく抑制する効果があることが判明した。

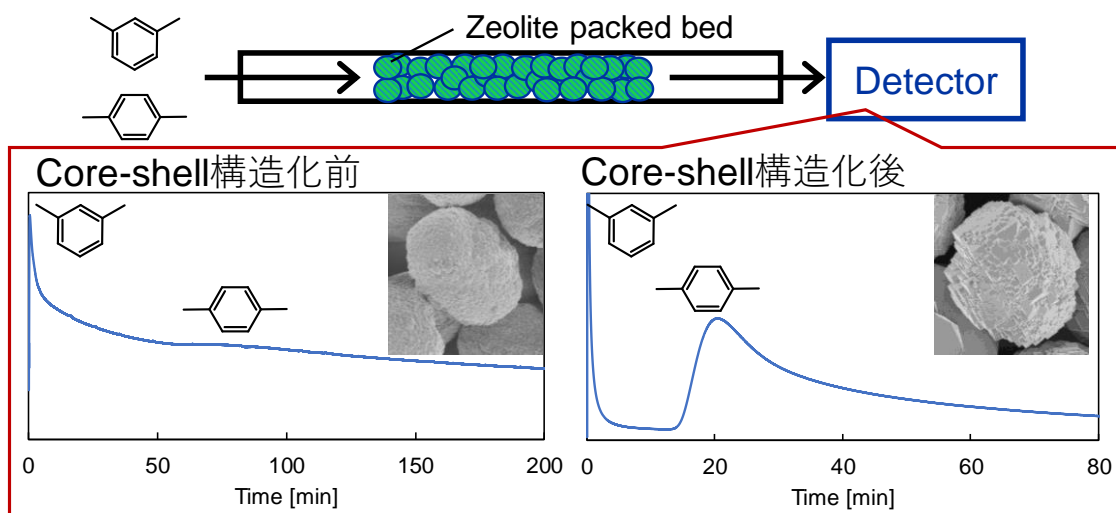


図1 553 Kにおける p-キシレン/m-キシレン混合系 (90/10 (w/w)) のクロマトグラフィー
左: ZSM-5 (core-shell 構造化前), 右: silicalite/ZSM-5 (core-shell 構造化後)

(2) 新規な core-shell 構造化ゼオライトの開発と吸着分離への応用

CHA 型ゼオライトは幅広い Si/Al で合成できることが知られているが、高 Si/Al (純シリカ含む) の CHA 型ゼオライトはフッ化物法以外の合成法での合成報告例はない。そこで、CHA 型ゼオライトの core-shell 構造化ではフッ化物法を用い、その合成条件を種々検討した。図2に core-shell 構造化前後の CHA 型ゼオライトの SEM 像を示す。いずれのサンプルも擬立方晶の形状の結晶が得られており、Si/Al と結晶径は core-shell 構造化によりそれぞれ 39.3 から 40.6、3.87 μm から 4.06 μm へと増加していた。以上の結果から、Al 含有 CHA 型ゼオライトの外表面に純シリカ CHA 型ゼオライトが二次成長したものと考え、ABE 吸着分離性能を評価した。

破過曲線測定から得られたエタノールおよびブタノールの吸着量とエタノール/ブタノール分離係数を図3に示す。なお、測定結果からアセトンの吸着は無視できるほど小さいことがわかった。これはアセトンの分子径が CHA 型ゼオライトの細孔径 (0.38 nm) よりも十分に大きいことに起因する。エタノールの吸着に注目すると、core-shell 構造化前後で吸着量に大きな変化はなく、操作温度の上昇とともに吸着量も低下する傾向が見られた。次にブタノールの吸着に注目すると、core-shell 構造化前のサンプルでは温度上昇とともに吸着量が増大し、その後減少を示した。ブタノールの分子径は CHA 型ゼオライトの細孔径よりもわずかに大きく、CHA 型ゼオライト細孔内の拡散は極めて遅いことがわかっており、つまり、温度上昇による吸着量の増大は、細孔内拡散速度の向上が平衡吸着量の低下を上回っていることによる。一方、core-shell 構造化後のサンプルでは、ブタノール吸着量の温度依存性は認められず、その吸着量も core-shell 構造化前と比較して低下している結果となった。本結果は、core-shell 構造化後の CHA 型ゼオライトではブタノールの細孔内への吸着が抑制されていることを示唆している。

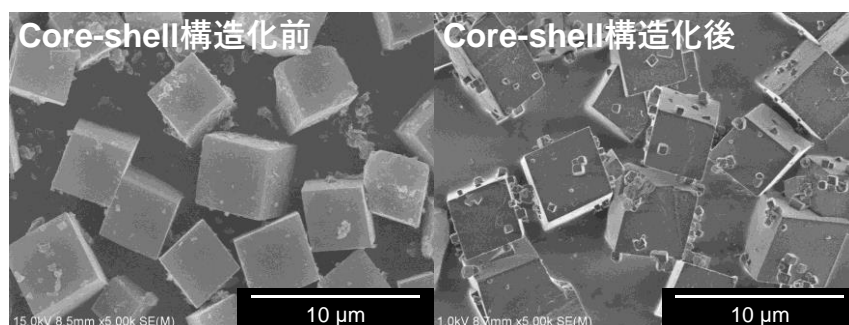


図2 Core-shell 構造化前後の CHA 型ゼオライトの SEM 像

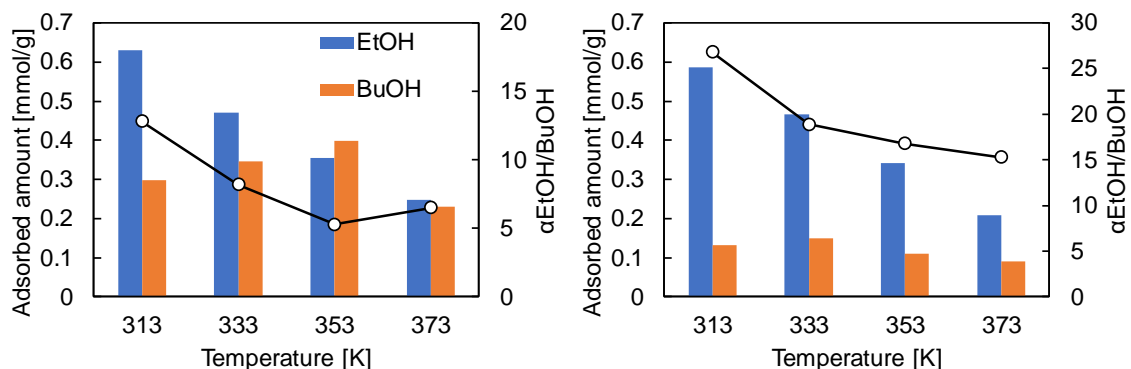


図3 エタノール/ブタノール分離係数およびそれらの吸着量の温度依存性
蒸気組成： $P_{\text{EtOH}}=50$ Pa, $P_{\text{BuOH}}=300$ Pa, $P_{\text{Acetone}}=190$ Pa, $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.2$ kPa.

(3) まとめ

MFI 型ゼオライトおよび CHA 型ゼオライトの core-shell 構造化が吸着特性に及ぼす影響を評価した。いずれのゼオライトにおいても core-shell 構造化により細孔径と同程度もしくはわずかに大きな分子に対する吸着を抑制し、吸着選択性が大きく変化する結果が得られた。本結果は、core-shell 構造化がゼオライトの分子ふるい能を向上させる汎用的な手法であることを実証するものであり、本手法はゼオライトの高機能化技術として有効であると言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. M. Miyamoto et al., Effect of core-shell structuring of chabazite zeolite with a siliceous zeolite thin layer on the separation of acetone-butanol-ethanol vapor in humid vapor conditions, Chem. Eng. J., 2019, 363, 292-299. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.106. 査読有
2. M. Miyamoto et al., Nanoporous ZSM-5 crystals coated with silicalite-1 for enhanced p-xylene separation, ACS Appl. Nano Mater. 2019, DOI:10.1021/acsnm.9b00037. 査読有

[学会発表] (計 5 件)

1. 宮本学, ゼオライトのマイクロ構造制御による分子ふるい能の向上—ベルギー王国における研究活動について—, 化学工学会 第 3 回 GT 委員会 (2018) 【招待講演】
2. M. Miyamoto et al., Effect of Core-shell Structuring of Chabazite Zeolite on Vapor Phase Separation of Acetone-butanol-ethanol Mixtures in Humid Conditions, 8th Pasific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST-8), PE1-10 (2018) 【国際会議】
3. M. Miyamoto et al., Molecular Sieving Effect of Silicalite-1 Coating on ZSM-5, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2018 (ZMPC2018), OZ404 (2018) 【国際会議】
4. 宮本ら, CHA 型ゼオライトの core-shell 構造化がバイオアルコール分離性能に及ぼす影響, 石油学会 第 48 回石油・石油化学討論会, 2F13 (2018)
5. 宮本ら, ゼオライトのコアシェル構造化による吸着特性の変化, 第 34 回ゼオライト研究発表会, C15 総 (2018)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：

権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 <https://www1.gifu-u.ac.jp/~chemeng/index.html>

6. 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名：Joeri F. M. Denayer

ローマ字氏名：Joeri F. M. Denayer

所属研究機関名：Vrije Universiteit Brussel

部局名：Department of Chemical Engineering

職名：Full Professor

〔その他の研究協力者〕

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。