

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19864

研究課題名（和文）「分子ふるい」機構で大気中希薄CO₂を分離可能なAFXゼオライト膜の創製研究課題名（英文）Synthesis of AFX Type Zeolite Membrane for Separating Dilute CO₂ by Molecular Sieve Mechanism

研究代表者

姫野 修司（Himeno, Shuji）

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：世界のエネルギー生産の大半を占める石炭火力発電所の燃焼排ガス中のCO₂回収は温室効果ガス削減に大きく貢献可能である。本研究は、燃焼排ガスなどのCO₂、N₂混合ガスから効率的にCO₂を選択分離するため、酸素8員環ゼオライトであるAFXゼオライトを膜化させることを目的とし、AFXゼオライト膜の開発を行いCO₂/N₂透過性能の評価を行った。ゼオライト転換法を用いた結晶合成を行いFAUゼオライトを用いることで純度の高いAFXゼオライトが合成可能なことを明らかにした。ゼオライト転換法を膜合成に適応し分子ふるい効果が発現するゼオライト膜が合成可能なことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

温室効果ガス排出量実質ゼロを目指し二酸化炭素（CO₂）を回収して利用する技術が革新的技術として全世界で鋭意研究されている。しかし、大気中の窒素（N₂）、酸素（O₂）分子（0.36nm）とCO₂分子（0.32nm）は分子径が0.03nmしか変わらず、CO₂分子と完全に分離可能な膜は存在しない。大気中主成分であるN₂とCO₂を分離可能と考えられるAFX型ゼオライト（AFX）を膜化し、N₂分子を分離可能とすることは新規高性能分離素材の探究に加え、世界的な緊急課題であるCO₂分子の分離・回収の新しい学術分野の創成に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on zeolite membranes that can separate CO₂ and N₂ efficiently from CO₂ and N₂ mixed gas such as combustion exhaust gas, which can save energy and cost. The AFX zeolite is an oxygen 8-membered ring zeolite with pores of 0.34 nm × 0.36 nm and has a pore diameter intermediate between the molecular system of CO₂ and N₂, so it can be separated by the molecular sieving effect and the separation membrane As expected. We developed AFX zeolite membrane and evaluated CO₂ / N₂ permeation performance. First, it was clarified that high purity AFX zeolite can be synthesized by using FAU zeolite with Si / Al = 15 by crystal synthesis using zeolite conversion method.

In AFX zeolite membrane synthesis, zeolite conversion method is adapted to membrane synthesis, and zeolite membrane that exhibits molecular sieving effect can be synthesized under the conditions of SDA / SiO₂ = 0.15, NaOH / SiO₂ = 0.8, H₂O / SiO₂ = 43, synthesis time 96h It was revealed.

研究分野：環境工学

キーワード：ゼオライト膜

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガス排出量実質ゼロを目指し、大気中の二酸化炭素(CO₂)を直接回収して利用する技術「ダイレクト・エア・キャプチャー(DAC)」が革新的技術として全世界で鋭意研究されている。CO₂分離膜の中でも、CO₂分子に近い細孔の酸素8員環を有するゼオライトであるDDR型ゼオライト(DDR)1)、CHA型ゼオライト(CHA)2)、T型ゼオライト3)を薄膜化した膜は最小の炭化水素のメタン(CH₄:0.38nm)とCO₂(0.33nm)とを高精度に分離可能で、これまでのCO₂分離性能を格段に進展させた。

しかし、大気中の窒素(N₂)、酸素(O₂)分子(0.36nm)とCO₂分子(0.32nm)は分子径が0.03nmしか変わらず、CO₂分子と完全に分離可能な膜は存在しない。

CO₂とN₂、O₂の間の細孔(0.34-0.35nm)を有するゼオライトを膜化すれば、「分子ふるい」で空気中からCO₂を完全に分離可能である。

2. 研究の目的

本研究では、大気中主成分であるN₂とCO₂を分離可能な細孔を有するAFX型ゼオライト(AFX)を膜化し、N₂分子を完全に分離可能なCO₂の創製を目的とする。

最近、AFXはFAU型ゼオライト(FAU)を前駆体として、FAU中に存在するAFXゼオライトと共通するサブユニットに分解し、サブユニットからAFXゼオライトを合成できる事が示された。ゼオライトから新しいゼオライトを直接合成する転換合成法(Zeolite to Zeolite 合成)を膜化に用い、AFX膜の創製を試みる。

3. 研究の方法

3.1 AFXゼオライトの結晶合成

AFXゼオライトの合成は、原料ゼオライトから形態変化を伴い異なるゼオライトを作成する方法で合成した。FAUゼオライト、NaOH、SDA、H₂Oを混合し調整された溶液をPTFE内筒を有する合成容器に入れ静置条件で各種条件を変更して水熱合成した。合成後の結晶は550℃で8h熱焼成しSDAを除去した。得られた試料はSEM(走査型電子顕微鏡)を用いて形状、粒径の分析、XRD(X線回折)を用いて構造解析を行なった。

3.2 AFXゼオライト膜の合成

AFXゼオライト膜の合成には、あらかじめ合成されたAFXゼオライトの結晶を多孔質アルミナ基材上に塗布し二次成長法で行なった。種塗布された多孔質アルミナ基材を合成容器に垂直にいれその中を溶液で満たし、水熱合成した。結晶塗布はAFXゼオライトをH₂Oに分散させたスラリー溶液を用意してdipping法で実施した。溶液調整は結晶合成と同等の手法で実施した。合成後蒸留水にて膜を洗浄し、その後乾燥した。乾燥後の膜に対してN₂リーク試験を行い焼成前の緻密性を評価した。その後焼成を行いSDAを除去し分離試験を行った。

4. 研究成果

4.1 AFXゼオライト結晶の合成結果

一般にゼオライトではSi/Alによって目的と異なる層のゼオライトが合成されることがある。そこで2種類のSi/AlのFAUゼオライトを用意し合成を行なった。FAUゼオライトはプロトン型のHSZ-360HUA(Si/Al=7.4)、HSZ373HUA(Si/Al=15)を使用した。Si/Al=15のFAUゼオライトを使用した合成では、S-10、S-11、S-12両方の条件でAFXゼオライトが合成された。

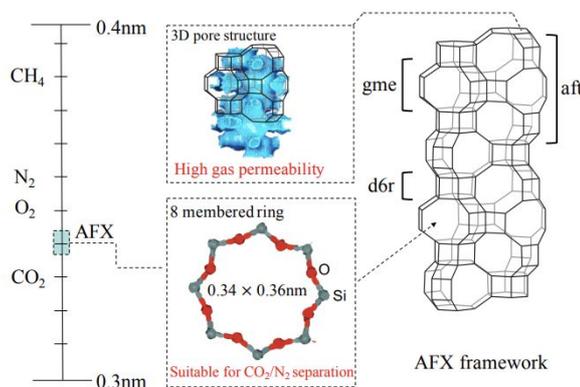


図1 AFXゼオライトの特性

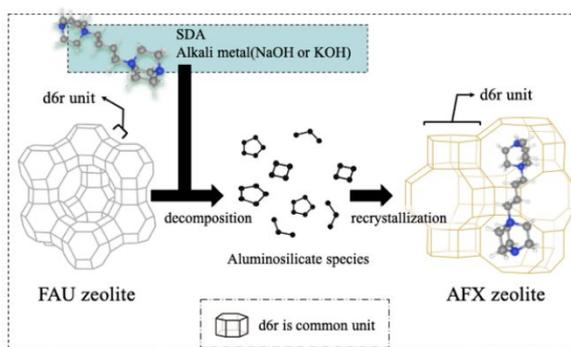


図2 ゼオライト転換法

図 3 に X 線回折結果を示す。

4.2 AFX ゼオライト膜の合成結果

AFX ゼオライト膜を作成するにあたり、合成温度、合成時間による影響を検討した。種結晶の塗布後に合成を行い、合成後の膜に対して焼成を 48h 行うことで SDA を除去した。

合成開始 12h より合成量が増加し 48h, 72h, 96h と合成時間が長くなるに従って合成量が増加した。図 1 に合成された膜の XRD を示す。XRD を確認すると AFX ゼオライトのピークと一致していた。以上のことから種結晶を起点として膜表面で AFX ゼオライトの合成が促進されていることが確認できた。M-5 の複合層に比べて M-6 の複合層は非常に緻密な結晶が合成されている。CO₂ 透過速度は、M-5 (1.3×10^{-7}), M-6 (1.1×10^{-7}) となり合成時間の増加により透過速度は低下することはなかった。CO₂ と N₂、CH₄ の分離係数を有している事が確認され、分子篩が機能していた。

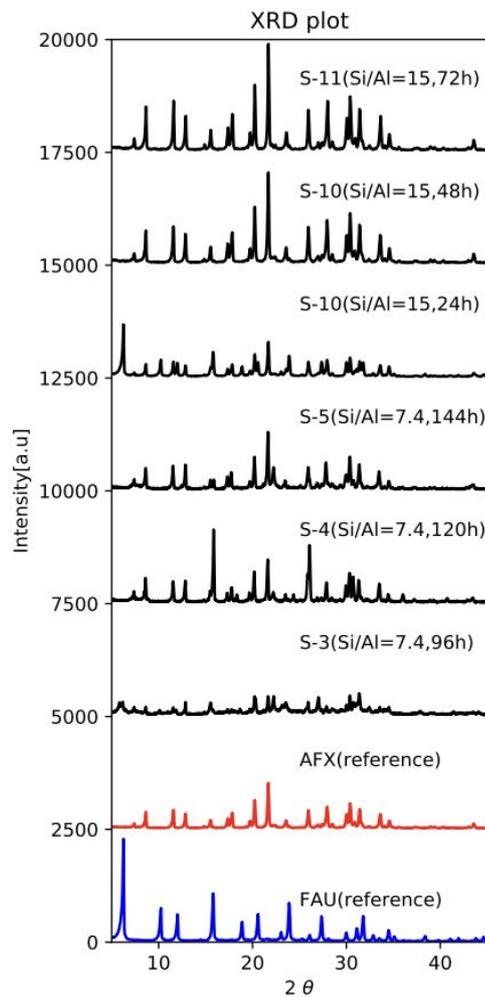


図 3 Si/Al=7.4, Si/Al=15 の FAU ゼオライトを原料とした AFX ゼオライト結晶の XRD 解析

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------