

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 13 日現在

機関番号：34416

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23860058

研究課題名（和文）ゼオライトと疎水性シリカの複合化による高性能二酸化炭素分離膜の開発

研究課題名（英文）Development of hydrophobic silica and zeolite composite membrane for carbon dioxide separation

研究代表者

荒木 貞夫（ARAKI SADAŌ）

関西大学・環境都市工学部・助教

研究者番号：00599152

研究成果の概要（和文）：ゼオライト/疎水性シリカ複合膜の成膜条件について検討し、得られた膜の二酸化炭素分離特性について評価を行った。減圧しながらディップコートすることによって二酸化炭素が選択的に透過する RHO 型

ゼオライト/疎水性シリカ複合膜の調製に成功した。製膜条件の最適化に取り組み、得られた複合膜の気体透過特性および水蒸気耐久性について評価した。調製した膜は水蒸気存在下においても二酸化炭素選択性を示し、約 100 時間安定した性能が得られた。

研究成果の概要（英文）：Preparation method of the zeolite / hydrophobic silica composite membranes has been developed. The carbon dioxide separation properties of the composite membrane was confirmed. We're successfully prepared zeolite RHO / hydrophobic silica composite membranes with permselective carbon dioxide by vacuum coating method. The preparation condition of the composite membrane, its gas permeation properties and the durability under wet condition was examined. The composite membrane showed the carbon dioxide selectively and stable performance for 100 h under wet condition.

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：RHO 型ゼオライト，疎水性シリカ，複合膜，二酸化炭素分離

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の分離回収技術には、吸収法、吸着法、膜分離法が挙げられる。吸収法や吸着法は二酸化炭素を一度吸収剤に取り込んだ後、エネルギーを加えて吸収剤もしくは吸収剤の再生を行う必要がある。さらには、これらの分離過程や精製過程での吸収液の大気中への飛散による大気の汚染も完全には否定できない。これに対し、膜分離は化学ポ

テンシャル差（圧力差、濃度差など）、膜の細孔と分離分子の大きさおよび膜と分離分子間の相互作用などを利用して分離する。膜を用いた分離は化学ポテンシャル差を与えることで分離が進行するので、連続的な操作が可能で、特に圧力の高い排ガスなどでは圧力差が容易に得られるので消費エネルギーを少なくすることができる。

膜に要求される機能としては透過速度と選

択性があるが、それらにはトレードオフの関係があり、両者ともに高い性能を有する膜の開発は解決すべき課題となっている。高い二酸化炭素透過性能と選択透過性を有する膜を開発できれば、省エネルギーかつ経済的な分離方法となる。

現在、二酸化炭素を分離する膜材料について、ゼオライト膜または高分子膜が研究、開発されている。高分子膜は一般的に透過係数が低く、使用できる温度範囲も限られている。ゼオライト膜は、FAU型などのゼオライト膜が研究されており、佐藤らは、FAU型ゼオライト膜を用いて二酸化炭素と窒素の分離を試み、303Kで $3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ の高い透過係数を示し、窒素に対する二酸化炭素の分離係数比が高分子膜と同程度の高い値を示している(佐藤剛一ら, 石油学会 年会・秋季大会講演要旨集 (2010) 159)。しかし、水蒸気を供給すると飽和蒸気圧以下であっても二酸化炭素の透過速度が100分の1に低下すると報告されており、その対策が課題である。

2. 研究の目的

本研究の目的は膜分離技術を用いて、温室効果ガスである二酸化炭素を低コスト、省エネルギーで回収するための高性能分離膜の開発である。

本申請者はこれまで有機-無機複合膜としてフェニル基で表面修飾したシリカ膜を用いた疎水性シリカ膜を調製し、水/有機混合溶液からの有機溶媒を選択的に透過させる膜の開発を行ってきた(S. Araki et al., *J. Membr. Sci.* 380 (2011) 41)。また、細孔径が 7.4 \AA のFAU型よりも 3.6 \AA と小さいRHO型ゼオライトについて二酸化炭素の分離材料としての可能性を評価してきた。その結果、これまでに報告されているゼオライトと比較して、高い二酸化炭素選択性を有していることが確認された。しかし、RHO型ゼオライトを膜化しても、佐藤らが報告しているように水蒸気によって著しく透過性能が低下する可能性がある。本研究では、これまで行ってきた疎水性シリカとのハイブリット化により水の影響を低減させることが可能かを検討する。

3. 研究の方法

RHO型ゼオライトは $10 \text{ SiO}_2 / 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 1.8 \text{ Na}_2\text{O} / 0.3 \text{ Cs}_2\text{O} / 0.1\text{-}1.5 \text{ 18-crown-6} / 100 \text{ H}_2\text{O}$ のゾルを383Kで96時間水熱合成することにより調製した。Al源としてアルミン酸ナトリウム、Si源としてコロイダルシリカ、構造規定剤として18-crown-6、カチオン源として水酸化ナトリウムおよび水酸化セシウムを使用した。

本実験では支持体として約5nmの細孔径をもつアルミナチューブを使用した。疎水性シリカゾル中にRHO型ゼオライトを1wt%分散させた。支持体を分散液に浸漬させ、支持体内部を減圧しながらディップコートし、複合膜を支持体の外側に堆積させた。乾燥、473Kで焼成し、RHO型ゼオライト/疎水性シリカ複合膜を調製した。得られた膜を電界放出型走査電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー(株) 以下FE-SEM)を用いて評価した。

得られた複合膜の気体透過特性および水蒸気耐久性について評価した。気体透過実験はドライ条件および水蒸気存在下で行った。透過した気体は石鹼膜流量計によって流量を測定し、ガスクロマトグラフを用いて供給側および透過側の気体組成を測定し透過係数を算出した。CH₄に対するCO₂の分離係数は供給側組成比に対する透過側組成比として算出した。

4. 研究成果

製膜時の疎水性シリカ濃度が1.8および0.3 mol/dm³で調製した複合膜の断面のFE-SEM写真をFig.1に示す。疎水性シリカ濃度が1.8 mol/dm³では膜厚が4.8 μmであり、表面にひび割れが観察された。一方、シリカ濃度が0.3 mol/dm³の膜には1.0 μmの膜厚であり、FE-SEMでの観察ではひび割れ等の欠陥は観察されなかった。

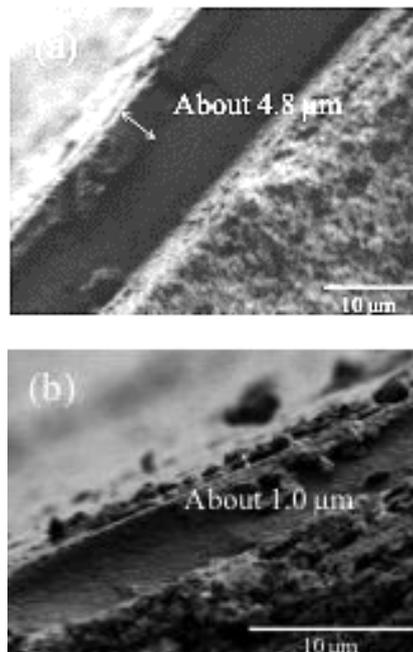


Fig.1 FE-SEM images of composite membranes prepared at hydrophobic silica concentration of (a) 1.8 mol/dm³ and (b) 0.3 mol/dm³

Table1 Effect of zeolite RHO and hydrophobic silica concentration on gas separation properties at 298 K.

Concentration of zeolite RHO [wt%]	Concentration of hydrophobic silica sol [wt%]	CO ₂ permeance [mol/m ² s Pa]	CO ₂ /CH ₄ selectivity [wt%]	Membrane thickness [μm]
1.0	1.8	3.65×10 ⁻⁸	2.65	4.8
1.0	0.3	1.79×10 ⁻⁸	4.59	1.0
0.0	0.3	6.20×10 ⁻⁷	0.96	0.1

シリカ濃度を変化させて調製した複合膜の二酸化炭素透過係数と分離係数を Table1 に示す。シリカゾル濃度 1.8 mol/dm³ では膜厚が厚いにも関わらず、CO₂ 透過係数は 0.3 mol/dm³ で調製した膜のものよりも高い値を示した。この結果は膜に生じた欠陥が原因の一つと考えられる。0.3 mol/dm³ で調製した膜の分離係数は 1.8 mol/dm³ のものよりも高い値を示した。また、ゼオライトを含まない疎水性シリカ膜は二酸化炭素の選択的分離性能を示さなかった。このことから、二酸化炭素の分離は RHO 型ゼオライトに起因していると考えられる。

疎水性シリカゾル濃度 0.3 mol/dm³ で調製した複合膜のドライ条件および水蒸気存在下での各温度における CO₂ 透過係数および分離係数を Fig.2 に示す。ドライ条件では二酸化炭素の透過係数はほぼ一定の値を示した。一方、分離係数は温度の増加とともに減少した。水蒸気存在下では 298 K で二酸化炭素の透過係数が大きく減少したが、温度上昇に伴い低下が抑制された。分離係数においても室温下では若干の低下がみられたが、373 K 以上では分離係数の低下は観察されなかった。

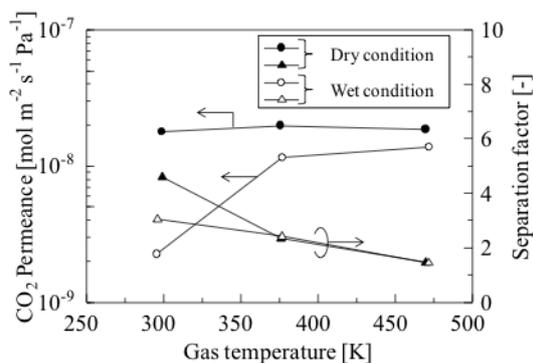


Fig.2 Effect of temprature on CO₂ permeance and separation factor.

Table2 に他のゼオライト膜との比較を示す。Y 型ゼオライト膜や SAPO-34 膜(J. Posusta et al., J. Membr. Sci. 186 (2001)25.) はドライ条件下で高い二酸化炭素透過係数および分離係数を示した。しかしながら、これらの膜は水蒸気存在下において分離係数が 1 以下となり二酸化炭素の選択的分

Table2 Comparison of membrane permeation under dry and wet condition at 298 K.

Membrane	Vapor concentration [%]	CO ₂ permeance -wet [mol/m ² s Pa]	CO ₂ permeance -dry [mol/m ² s Pa]	Separation factor-dry[-]	Separation factor-dry[-]
Zeolite RHO/hydrophobic silica	3.0	1.79×10 ⁻⁸	2.25×10 ⁻⁹	4.59	3.04
Zeolite Y	3.0	4.92×10 ⁻⁸	1.90×10 ⁻¹⁰	27.2	0.97
SAPO-34	0.6	1.00×10 ⁻⁷	8.00×10 ⁻¹⁰	22.2	0.88

離性能を有さなかった。一方、本研究で調製した複合膜は水蒸気存在下でも分離係数 3.04 を示し、二酸化炭素の選択的透過が可能であった。また、水蒸気存在下では二酸化炭素透過係数も他のゼオライト膜よりも高い値を示した。これらの原因は、疎水性シリカ膜との複合化による効果だと考えられる。

Fig.3 に水蒸気存在下で 100 時間の耐久性評価を行った結果を示す。水蒸気の供給を開始した直後 CO₂ の透過係数が低下し、約 20 時間以降でほぼ一定の値を示した。それに伴い分離係数も低下したが、100 時間後においても二酸化炭素の選択的分離が可能であった。また、473 K で処理することにより、初期性能と同等の性能を示した。このことから、可逆的な吸着によるものと考えられ、膜自体の性能には影響がなく、高い耐久性が期待できる。

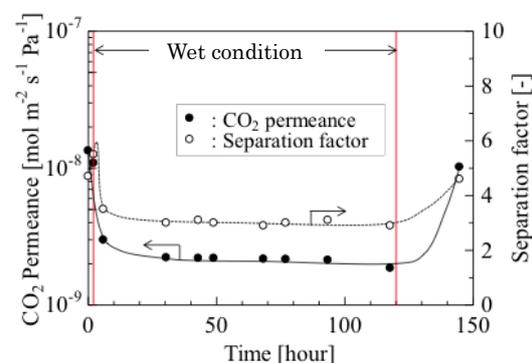


Fig.3 CO₂ permeance and separation factor for the zeolite RHO/hydrophobic silica membrane under wet condition.

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 7 件)

① Sadao Araki, Takao Sugita, Hideki Yamamoto, Preparation of zeolite rho and its application for CO₂ separation, 10th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, Kyoto, Japan, November 8, 2012

②杉田隆生, 荒木貞夫, 山本秀樹, RHO 型ゼオライト/疎水性シリカ複合膜による二酸化炭素の選択分離, 化学工学会第 44 回秋季大会, 東北大学, 2012 年 09 月 20 日

③荒木貞夫, 杉田隆生, 山本秀樹: RHO 型ゼオライトを用いた二酸化炭素分離材料の開発, 化学工学会第 44 回秋季大会, 東北大学, 2012 年 09 月 20 日

④Sadao Araki, Takao Sugita, Hideki Yamamoto : CO₂ separation of hydrophobic silica and zeolite RHO composite membrane for synthetic biogas purification, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals(ZMPC2012), Hiroshima a, Japan, June 29, 2012

⑤Sadao Araki, Takao Sugita, Hideki Yamamoto : Preparation and gas permeation properties of hydrophobic silica-zeolite rho membranes, the 12th International Conference on Inorganic Membranes, Enschede, The NetherlandsHiroshima, Japan, June 10, 2012

⑥杉田隆生, 荒木貞夫, 山本秀樹: RHO 型ゼオライト/疎水性シリカ複合膜の調製と気体分離特性, 分離技術会年会 2012, 関西大学, 2012 年 06 月 01 日

⑦荒木貞夫, 清原八里, 田中俊輔, 三宅義和: RHO ゼオライトの粒子径制御と二酸化炭素吸着特性, 化学工学会 第 43 回秋季大会, 名古屋工業大学, 2011 年 9 月 14 日

[その他]

ホームページ

<http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/Process/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

荒木 貞夫 (ARAKI, Sadao)

関西大学・環境都市工学部・助教

研究者番号: 00599152