

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820337

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吸着剤の開発研究課題名(英文)Development of Core-Shell Structured Zeolite Adsorbents for CO₂ separation from wet gas stream

研究代表者

宮本 学 (MIYAMOTO, Manabu)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：60538180

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)：一般に低Si/AlゼオライトはCO₂吸着分離に使用されるが、水蒸気が共存することでそのCO₂分離性能は大きく低下する。そこで、水蒸気共存下においてもCO₂を選択的に吸着できるゼオライト吸着剤の開発を目的に、低Si/Alゼオライトの外表面を疎水的な純シリカゼオライトで被覆したCore-shell構造ゼオライトを開発し、そのCO₂吸着性能を評価した。Core-shell構造化することで、水蒸気共存下におけるCO₂吸着性能の低下を抑制することが可能であり、圧カスイングCO₂分離プロセスの省エネルギー化の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Aluminosilicates are often used as adsorbents for pressure-swing CO₂ separation process. However, the dehumidification is necessary because water adsorbs selectively on aluminosilicates rather than CO₂. Aiming to develop the novel zeolite adsorbents for CO₂ separation in wet condition, core-shell structured zeolite which is an aluminosilicate coated with pure silica zeolite was synthesized and its CO₂ adsorption property in wet condition was evaluated. The conventional aluminosilicate exhibited significant decrease in CO₂ adsorption in the presence of water vapor. In contrast, the decrease in CO₂ adsorption was remarkably limited on the core-shell structured zeolite. This clearly indicates the pure silica zeolite coating layer which is highly hydrophobic could inhibit adsorption of water which adsorbs on aluminosilicate strongly rather than CO₂. The core-shell structured zeolites is expected to achieve a much high energy efficient CO₂ separation process.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼオライト CO₂ 水蒸気 Core-Shell

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化ガスである CO₂ の排出削減に向けて様々な CO₂ 分離回収技術の研究開発が進められている。CO₂ 分離回収技術における重要課題は、要素技術の性能向上のみならず、分離回収エネルギーの低減および低コスト化が必須とされる。吸着分離法を用いた CO₂ 分離回収では、その CO₂ 吸着性能から吸着剤としてゼオライトがしばしば用いられる。実用的に CO₂ 吸着剤として使用されている FAU 型ゼオライトに代表される低 Si/Al ゼオライトは親水的であり、水蒸気共存下においては水が選択的に吸着されてしまい、CO₂ 吸着性能は大幅に低下する。実プロセスでは、CO₂ 分離回収の対象となる排ガス中には水蒸気が多く含まれているため、吸着分離の前処理として脱水工程が必ず必要となる。この脱水工程は CO₂ 吸着分離にかかる全エネルギーの大きな部分を占め、分離回収エネルギーの低減を妨げる大きな要因となっている。また、燃焼排ガスなどの CO₂ 排出源は比較的 CO₂ 分圧が低い場合が多い。以上のことから、水蒸気共存下、低 CO₂ 分圧下においても、CO₂ を選択的に吸着できる吸着剤の開発が求められている。

2. 研究の目的

これまでに親水的な低 Si/Al 組成 MFI 型ゼオライトを Core とし、その外表面を疎水的な純シリカ MFI 型ゼオライトで被覆した Core-Shell 構造 MFI 型ゼオライトは特異な選択性を示す触媒であることがわかっている。この Core-Shell 構造ゼオライトは、外表面付近とそれ以外の核となる部分の化学組成が異なっており、触媒能、イオン交換能などの低 Si/Al ゼオライトの特徴を有したまま、外表面における物理化学的特徴を大きく変化させることが可能である。このような Core-Shell 構造ゼオライトを用いることで、水蒸気共存下においても CO₂ を選択的に吸着できると期待し、Core-shell 構造ゼオライトの水蒸気共存下における CO₂ 吸着性能を評価した。

3. 研究の方法

(1) Core-Shell 構造 MFI 型ゼオライトの合成

Core となる ZSM-5 は水熱合成法により合成し、ZSM-5 への silicalite-1 被覆は、前駆溶液に ZSM-5 粉末を混合し、水熱合成することで実施した。Silicalite-1 被覆では、fumed silica を Si 源とした①フッ化物含有前駆溶液および②フッ化物非含有前駆溶液を用いた。②については、Si 源として fumed silica および tetraethylorthosilicate (TEOS) それぞれを用いて合成した。①および②の水熱合成条件はそれぞれ、180℃、90 h および 180℃、24 h とした。①により合成したサンプルを ZSM-5/SF とし、②により合成したサンプルは、ZSM-5/S とし、サンプル名の最後に Si 源を表記する。

(2) 物性評価

合成物の同定は粉末 X 線回折 (XRD) により実施し、窒素吸脱着測定、電子顕微鏡 (SEM) 観察、水蒸気および CO₂ 単成分吸着測定により物性を評価した。

(3) 水蒸気共存 CO₂ 吸着性能評価

水蒸気共存下における CO₂ 吸着性能の評価は破過曲線測定により実施した。He 流通下で前処理後、水蒸気を含む CO₂/N₂ 混合ガスを 40℃ に保持したサンプルカラムに供給し、カラム出口濃度の経時変化から吸着量を決定した。混合ガス導入から一定時間後に供給ガスを He (ドライガス) に切り替えることで、サンプルに吸着した CO₂ の脱着工程とし、脱着時の温度は吸着時と同じ 40℃ とした。この吸脱着工程を 1 サイクルとし、吸脱着工程を複数サイクル繰り返すことで、吸着剤の CO₂ 吸着性能への水蒸気の影響を評価した。

4. 研究成果

(1) Core-Shell 構造 MFI 型ゼオライトの合成とその物性評価

合成した ZSM-5 および ZSM-5/SF の SEM 像を図 1 に示す。ZSM-5 は結晶径およそ 4 μm の球形の結晶であり、それにフッ化物法を用いて silicalite-1 を被覆した ZSM-5/SF は、結晶径に大きな変化はないものの、よりエッジが強調された結晶形態を示しており、ZSM-5 上に silicalite-1 が二次成長したことが伺える。

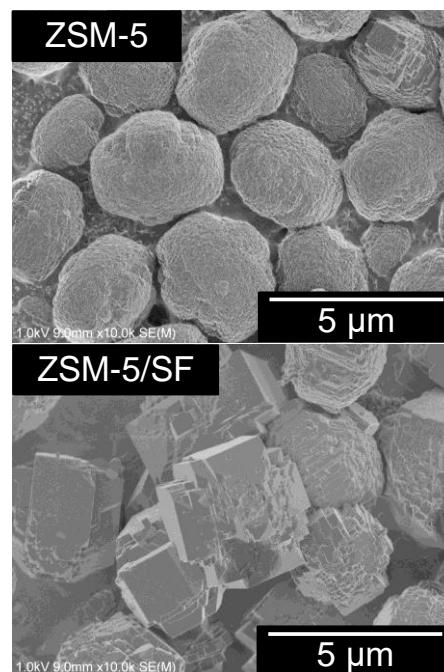


図 1 ZSM-5 および ZSM-5/SF (Core-shell 構造 MFI 型ゼオライト) の SEM 像

次に、silicalite-1 被覆が CO₂ および水蒸気の吸着に及ぼす影響について検討した。図 2 に CO₂ および水蒸気の 40℃ における吸着等

温線を示す。Silicalite-1 被覆によりいずれの吸着量も低下する結果となったが、CO₂吸着量の減少率に比べ、水蒸気吸着量の減少率が大きく、silicalite-1 被覆が水蒸気吸着抑制に効果的であることが示唆される。

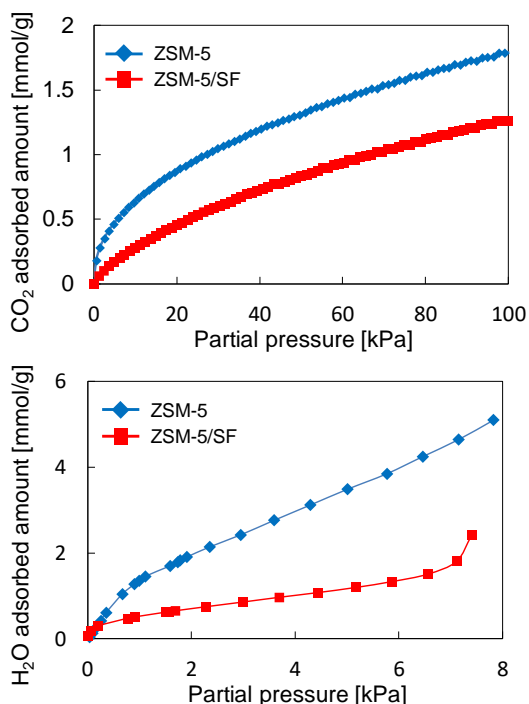


図2 ZSM-5 および ZSM-5/SF の CO₂ (上) および水蒸気吸着等温線 (下), 測定温度 40°C

(2) 水蒸気共存 CO₂ 吸着性能評価

破過曲線測定により水蒸気共存下 CO₂/N₂ 混合系における CO₂ 吸着性能を評価した。水蒸気分圧 3.16 kPa、CO₂/N₂=50/50 の吸着条件で吸脱着サイクルを繰り返した結果を図3に示す。縦軸は1サイクル目の CO₂ 吸着量を1としたときの相対吸着量を示している。ZSM-5 では2サイクル目において、CO₂ 吸着量が半減しているのに対し、ZSM-5/SF では2サイクル目で15%程度 CO₂ 吸着量が減少したものの、その後は安定した吸着量を示した。また、5サイクル目の脱離工程で熱処理を実施したところ、6サイクル目の吸着量は ZSM-5、ZSM-5/SF ともに1サイクル目の吸着量と同等の値を示した。このことから、吸脱着サイクルによる CO₂ 吸着量の低下は水蒸気共存の影響によることが明確に示された。また、7サイクル目において、CO₂ 吸着量は減少しており、その減少量は2サイクル目と同等であった。以上のことから、吸脱着サイクルによる吸着剤の不可逆的な劣化は起きておらず、CO₂ 吸着量の低下は水蒸気によるものと判断した。

次に、供給ガスを CO₂/N₂=15/85 とし、水蒸気分圧を測定温度の飽和蒸気圧 (7.37 kPa) とし、同様の吸脱着サイクル試験を実施した (図3)。ZSM-5 の CO₂ 吸着量はサイクルとともに大きく低下し、3サイクル目においておよそ 0.2 mmol/g と大きく減少した。一方、ZSM-5/SF では、吸脱着サイクルに伴う CO₂ 吸

着量の低下はわずかであり、1サイクル目の吸着量は ZSM-5 より劣るものの、その後のサイクルでは逆転する結果となった。これらの結果から、通常の ZSM-5 では、水蒸気による CO₂ 吸着量低下は甚だしく、熱再生が必須である一方、ZSM-5/SF では水蒸気の影響は小さく、より省エネルギーな PSA 方式が適用可能であることが示唆される。

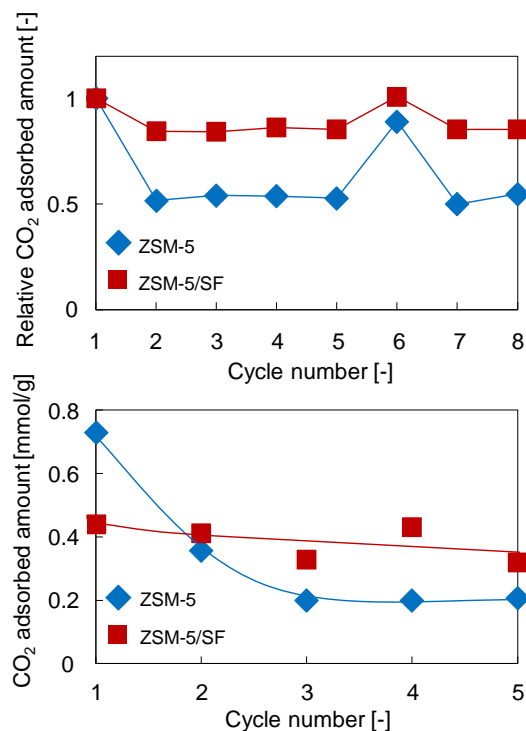


図3 ZSM-5 および ZSM-5/SF の水蒸気共存下における CO₂ 吸着量変化 上: CO₂/N₂=50/50, P_{H_2O} =3.16 kPa, 下: CO₂/N₂=15/85, P_{H_2O} =7.37 kPa (飽和蒸気圧), 測定温度 40°C

(3) silicalite-1 被覆条件の影響

ゼオライトの親疎水性は骨格の Si/Al のみならず、骨格中に存在する欠陥量によっても影響を受ける。一般に、フッ化物を用いて合成したゼオライトは欠陥が少ないとされる。そこで、フッ化物の有無が Core-shell 構造化ゼオライトの性能に及ぼす影響について検討した。フッ化物を使用せずに合成した ZSM-5/S(Fumed silica) の外観はフッ化物を添加し合成した ZSM-5/SF と大差なく、ZSM-5 上に silicalite-1 が二次成長している様子が観察された (図4上)。ただし、アモルファスシリカと思われる不純物がその表面に多く存在していた。また、ZSM-5/S (TEOS) では、ZSM-5 が二次成長している様子が観察されたものの、成長が十分でない結晶が数多く見られた (図4下)。TEOS を Si 源とした場合、fumed silica に比べ、加水分解に時間が必要となることから、今回の合成時間では ZSM-5 を silicalite-1 で被覆するのに十分ではなかった可能性が考えられる。次に CO₂ 吸脱着サイクル試験を実施したところ、どちらのサンプルも通常の ZSM-5 と同様に吸脱着サイク

ルに伴う大幅な CO₂ 吸着量の低下が認められ、Core-shell 構造化の効果がほとんど認められなかった (図 5)。以上のことから、水蒸気による CO₂ 吸着阻害を抑制するには、silicalite-1 層をフッ化物法により合成することが必要であり、silicalite-1 層の欠陥量が性能に大きく影響することが示唆された。

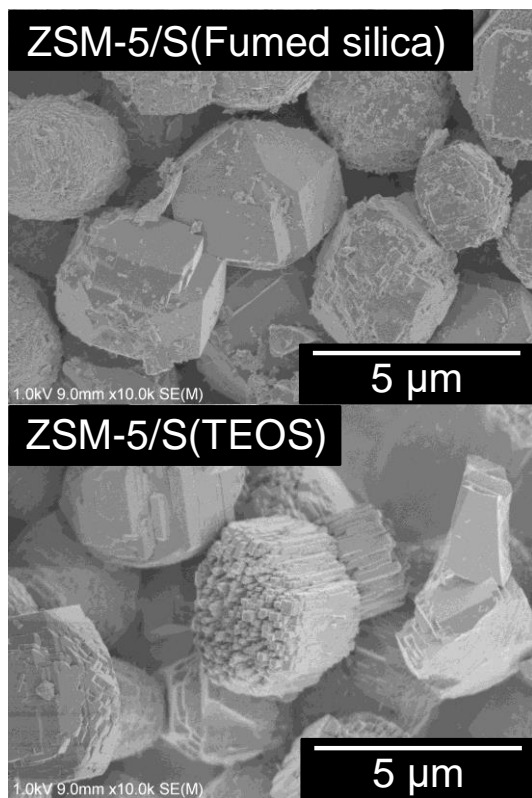


図 4 ZSM-5/S(Fumed silica) および ZSM-5/S(TEOS)の SEM 像

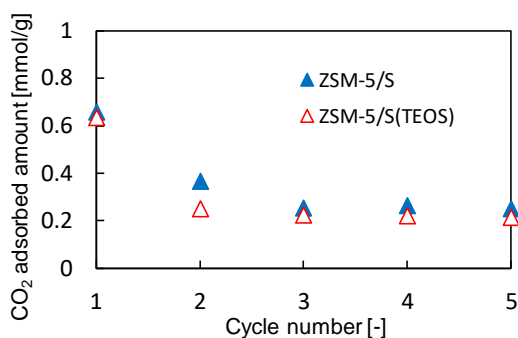


図 5 ZSM-5/S の水蒸気共存下における CO₂ 吸着量変化 上 : CO₂/N₂=50/50, P_{H₂O}=3.16 kPa, 下 : CO₂/N₂=15/85, P_{H₂O}=7.37 kPa (飽和蒸気圧), 測定温度 40℃

低 Si/Al ゼオライトは一般に水蒸気により CO₂ 吸着量が大幅に低下する。本課題では、Al を含むゼオライトの外表面を純シリカゼオライトで被覆した Core-shell 構造ゼオライトの水蒸気共存下における CO₂ 吸着性能を評価し、Core-shell 構造化が水蒸気による CO₂

吸着阻害を抑制できることを明らかにした。ただし、Shell 層となる純シリカゼオライトの物性 (欠陥の有無) が吸着剤性能に大きく影響することが示唆された。ゼオライトの Core-shell 構造化により、圧カスイング CO₂ 分離回収プロセスにおける除湿プロセスの負荷低減が可能となり、プロセス全体の省エネルギーに繋がるものと期待できる。ただし、MFI 型ゼオライトは CO₂ 吸着容量が十分とは言えず、より高 CO₂ 吸着容量を有するゼオライトの Core-shell 構造化が実用面における今後の課題となる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

- ① 小野俊平、宮本学ほか、Core-Shell 構造化 MFI 型ゼオライトの水蒸気共存下における CO₂ 吸着特性、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 8 日、芝浦工業大学 (東京都)
- ② M. Miyamoto et al., Core-Shell structured zeolite for CO₂ adsorption in wet condition, 7th FEZA conference, 03-07 July 2017, Sofia (Bulgaria)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www1.gifu-u.ac.jp/~chemeng/index.html>

6. 研究組織

(1) 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