長岡技術科学大学大学院

工学研究科修士論文

CO_2分離のための新規アルミニウム含有DDR型ゼオライト膜の開発

平成28年　6月

指導教員　姫野　修司

小松　俊哉

氏　名　荒井　啓佑

目次

第１章　緒論 1
1-1. 研究背景 1
1-1-1. 地球温暖化と京都議定書における CO_2 削減対策 1
1-1-2. 国内外のエネルギー情勢 2
1-1-3.二酸化炭素ガス排出の現状 3
1-2. 膜分離技術 5
1-1-1. 気体分離技術 5
1-1-1. 膜分離法の特徴 5
1-1-1. 気体分離膜の種類 5
1-1-1. 気体分離膜の開発動向 6
1-3. DDR 型ゼオライト膜 7
1-3-1. DDR 型ゼオライト膜とは 7
1-3-2. DDR 型ゼオライト結晶の吸着特性 7
1-3-3. DDR 型ゼオライト膜の気体透過性 8
1-3-4. DDR 型ゼオライト膜に関する既往研究 9
1-3-5. 他の CO_2/CH_4 分離膜との性能比較 9
1-4. 研究の構成 10
1-5. 研究目的 11
1-6. 参考文献 12

第２章　理論 14
2-1. ゼオライトの骨格構造と機能 14
2-1-1. 骨格構造 14
2-1-2. 合成方法 15
2-1-3. 生成メカニズム 16
2-1-4. 吸着能 17
2-1-5. イオン交換能 18
2-1-6. 触媒能 18
2-2. 透過現象 19
2-2-2. 透過現象 19
2-2-3. 粘性流れ 19
2-2-4. Knudsen 拡散 19
2-2-5. 表面拡散 20
2-2-6. 分子ふるい 22
2-3. 膜モジュール 23
2-4. 参考文献 24

第３章　実験方法 25
3-1. ゼオライトの合成 25
3-2. ゼオライトの評価方法 27
3-3. ゼオライト膜の気体透過性能評価 29
3-4. 参考文献 32

第４章　高アルミニウム ZSM-58 結晶合成の検討 33
4-1. 結晶構造の同定 33
4-2. 焼成後の結晶細孔解析 36
4-3. 小括 38
4-4. 参考文献 39
第５章　アルミナ支持体への製膜条件の検討 40
5-1. 水熱合成温度および時間の違いによる影響 40
5-2. 原料溶液組成（テンプレート剤・溶媒・シリカ）の違いによる影響 48
5-3. 原料溶液中の水モル比の違いによる影響 49
5-4. 支持体への結晶塗布量の違いによる影響 62
5-5. 小括 65
5-6. 参考文献 66
第６章　結論 67

第 1 章 緒論

1-1. 研究背景

1-1-1. 地球温暖化と京都議定書における CO2 削減対策

地球温暖化は、人類の産業・経済の発展に伴う大気中の温室効果ガス濃度の増加により、地球規模で気温の上昇や異常気象の発生、自然の生態系及び人類に影響を及ぼすなど、深刻な問題となっている。今後予想される、温暖化による海面の上昇や水資源の減少による食糧生産への影響の大きさや深刻さなどから、人類の生存に関わる最も重要な環境問題の一つである。そのため温室効果ガスの濃度を安定させるための国際条約が締結され，地球規模で温室効果ガスの大幅な削減が求められている。

「気候変動に関する政府間パネル(IPCC:Intergovernmental Panel on ClimateChange)」の第 4 次評価報告書によると、近年の気候変化の直接観測の結果では、1906 年～2005 年の気温上昇幅は 0.74℃であり、これは IPCC 第 3 次評価報告書の 0.6℃よりも大きくなった。また、1956～2005 年の昇温傾向は 10 年あたり 0.13℃であり、これは過去 100 年間(1906~2005 年)の傾向のほぼ 2 倍であった。また 20 世紀を通じた世界平均海面水位の上昇量は 0.17m であり、近年、より大きな速度で上昇している。1994 年に発効された気候変動枠組条約の究極的な目的である「気候系に対して危険な人為的干渉を及ぼすこととならない水準において大気中の温室効果ガスの濃度を安定化させること」を達成するためには、このような水準を確保しつつ、排出される温室効果ガスの量と吸収される温室効果ガスの量とが均衡し、地球の大気中の温室効果ガスのストックとしての量が変化しない状態にする必要がある。現時点では、世界全体の温室効果ガスの大気中への排出量は海洋や森林に吸収される量の 2 倍程度となっており、その結果、大気中の温室効果ガス濃度は上昇の一途をたどっている。温室効果ガス濃度の安定化のためには、排出量が吸収量と同等のレベルになるよう、現在の排出量からの大幅な削減が必要である。重視されている緩和策としては、2030 年時点において低排出なエネルギー源の開発・利用（再生可能エネルギー、コジェネレーション、原子力、石炭から天然ガスへの移行など）、二酸化炭素の回収・貯留(CCS)、廃棄物利用などが挙げられている。さらに、長期的な緩和策として、様々な分野におけるエネルギー効率の改善、再生可能エネルギーや原子力などの低排出エネルギー源の利用、二酸化炭素の回収・貯留、バイオマスエネルギーの利用と森林の活用が挙げられている [1)] 。

近年の工業発展や化石燃料の使用により，地球全体の気温の上昇，海面の上昇が危惧されており，これによる気候変動に伴う，生態系・水資源・食糧不足などに影響すると考えられている．そのため，地球温暖化の主な原因物質として，「二酸化炭素」の排出抑制が急務となっている．

1-1-2. 国内外のエネルギー情勢

天然ガスの世界的な需要の拡大により、産業や輸送部門で天然ガス需要が増加し、近年は発電や熱製造部門で需要が拡大している.しかし、天然ガスは原油と比較すると、天然ガス資源の埋蔵量が中東とロシアで世界の約 75%を保有しており、また天然ガス生産量は北米とロシアで世界の約 40%を占めているなど、世界的に遍在する傾向にある.
日本国内の 1 次エネルギー別供給構成比の推移は、1990 年代は石油が全体の約 50%超を占めていたが、2000 年代に入り、環境負荷や地球温暖化等がメディアで大きく取り上げられたことで、世間の関心が高まり、天然ガスや再生可能エネルギー等のクリーンなエネルギーが注目を浴びるようになった.また、天然ガスは安定的な供給が行えることやクリーンなエネルギーであることを活かし，環境規制の厳しい都市圏での大気汚染防止対策上，極めて有効な発電用燃料として導入されており，石油代替エネルギーの中心的な存在としてその利用が促進されてきた．一方，近年増加傾向にある非化石エネルギーの中では，原子力による供給が大きな割合を占めていたが、 2011 年の東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所のことによって，脱原発に向けて社会全体が動き始めている．その傾向に震災後の原子力比率は 2012 年度で 0.7%まで低下している.また他の非化石エネルギーでは，古くから利用されてきた水力発電は現在まで大きな増減はないものの，現在は再生可能エネルギーの一つとして，特に中小規模での発電が注目されている．その他，近年特に注目されているのが，新エネルギー法で指定されている太陽光発電や風力発電，地熱発電などである．未だ積極的な利用にはそれぞれに多くの課題があるが，枯渇資源ではないことや脱原発の動きもあることにより，これから期待されるエネルギーである.

1-1-3. 二酸化炭素ガス排出の現状

我が国の温室効果ガス排出量の推移を Fig. 1-1-1 に示す. 京都議定書の基準年である 1990 年度では温室効果ガスの排出量は 12 億 6100 万 t-CO_2 であるのに対し, 2009 年度は 12 億 600 万 t-CO_2 と 4.4%減少した. しかし, 2011 年度は 13 億 700 万 t の増加となっており, 目標は達成していない. また, 2011 年は原発事故による火力発電へのエネルギー転換により, これまでの原子力発電時に比べ温室効果ガスの排出量が増大した. 現在, 原発稼働ゼロの動きも始まり, 原発の新設はもちろん, 再稼働も進まないという現状がある. そのため, 今後はより再生可能エネルギーの積極的な利用など温室効果ガス排出の抑制が求められる. また, 温室効果ガスの中で CO2 だけに着目すると基準年である 1990 年度では温室効果ガスの排出量は 11 億 4400 万-CO_2 であるのに対し, 2009 年度では 11 億 4100 万 t-CO_2 と 0.3%減少しているが, 翌年 2010 年度は 11 億 9200 万 t-CO_2 で 4.2%, 2011 年度は 12 億 4200 万 t-CO_2 で 8.5%の増加となった. Table 1-1-1 に 2010 年度および 2011 年度の各部門の二酸化炭素排出量の基準年との比較を示す [2). 排出される二酸化炭素は大きくエネルギー起源と非エネルギー起源に大別される. エネルギー起源には産業部門, 運輸部門, 家庭部門などエネルギー消費を起源とした二酸化炭素排出の部門があり, 非エネルギー起源には工業プロセス, 廃棄物由来(焼却等), 燃料からの漏出という直接エネルギーを消費しないことを起源とした二酸化炭素排出の部門がある. エネルギー起源と非エネルギー起源の二酸化炭素排出量を比較すると, 2010 年, 2011 年ともにエネルギー起源の排出量が全排出量の 94％以上を占めており, 非エネルギー起源の排出量は全排出量の 6%程度であり, わが国の二酸化炭素の排出は主にエネルギー起源の排出である. エネルギー起源の二酸化炭素排出量は基準年と比較し 2011 年度では 10.7%増加しており, 基準年からの二酸化炭素の排出量の増加は, エネルギー起源の排出量の増加が主な原因であることが分かる.

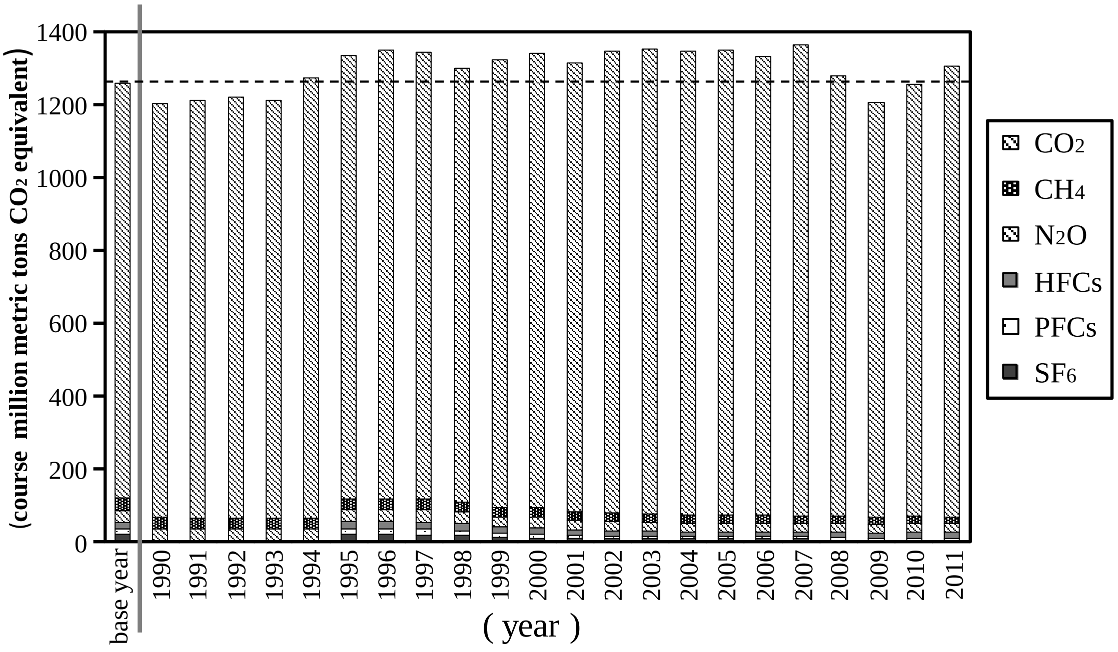


Fig. 1-1-1 Global-warming emissions in Japan[2)]

Table 1-1-1 Comparing of CO_2 emission[2)]

		Base year 〔percent〕	Fiscal 2010 (base year ratio)	Change rate from the previous year	Fiscal 2011 (base year ratio)
Total		1144 〔100%〕	1192 (+4.2%)	→ 〈+4.1%〉 →	1242 (+8.5%)
Energetic origin	Subtotal	1059 〔92.6%〕	1123 (+6.1%)	→ 〈+4.4%〉 →	1173 (+10.7%)
	Industrial sector (factories)	482 〔42.1%〕	421 (-12.6%)	→ 〈-0.2%〉 →	420 (-12.8%)
	Transportation sector (auto car,vessel)	217 〔19.0%〕	232 (+6.7%)	→ 〈-0.8%〉 →	230 (++5.8%)
	Operations and other sector (commerce,service,business)	164 〔14.4%〕	217 (+32.1%)	→ 〈+14.0%〉 →	247 (+50.6%)
	Residential sector	127 〔11.1%〕	172 (+34.9%)	→ 〈+9.7%〉 →	189 (+48.1%)
	Energy conversion sector (electric generation plant)	67.9 〔5.9%〕	81.1 (+19.6%)	→ 〈+6.1%〉 →	78.486.1 (+26.8%)
Non-energy sources	Subtotal	85.1 〔7.4%〕	68.9 (-19.6%)	→ 〈+0.3%〉 →	69.1 (-18.8%)
	Industry process	62.3 〔5.4%〕	41.2 (-33.9%)	→ 〈+0.4%〉 →	41.3 (-33.7%)
	Wastage (combustion furnace)	22.7 〔2.0%〕	27.7 (+21.9%)	→ 〈+0.2%〉 →	27.7 (+22.1%)
	Leakage from fuel	0.04 〔0.0%〕	0.03 (+9.5%)	→ 〈-1.9%〉 →	0.03 (-11.2%)

(course : million metric tons-CO_2)

1-2. 膜分離技術

1-2-1. 気体分離技術

気体の分離技術には大別して吸着法，吸収法，深冷分離法，膜分離法がある．膜分離法は気体の透過性の差を，吸着法は対象気体の吸着力の差を，吸収法は吸収液への溶解度の差を，深冷分離法は蒸気圧の差を利用した分離技術である．一般に，膜分離法は主に圧力によって物質を分離するため，熱エネルギーを必要とする深冷分離や膨大や薬品を必要とする吸収法などと比較して非常に省エネルギー的であり，また，操作や設備がやや複雑となる吸着法と比較しても非常にシンプルな設備であり，連続的な処理が可能であるとされている．また，ガス化プラント等の圧力を有するガス分離に適用すれば大幅なコストダウンが期待されるが、透過速度・選択率の向上、高寿命化、膜の大型化・モジュール化技術などの開発が必要である[3)]。

1-2-2. 膜分離法の特徴

膜分離法は，省エネルギー・省力可能な分離装置であり，気体分離の途中において相変化をほとんど伴わない．膜分離法は他の分離法と比較してコンパクトなものとなるが，装置体積の大半を膜モジュールが担っているという特徴があり，コスト面と併せて膜分離性能の向上が求められている．

空気分離による酸素・窒素製造では，比較的低純度で小規模の場合には膜分離法，高純度で大規模の場合には深冷分離法，中間領域では PSA（Pressure Swing Adsorption：圧力スウィング吸着）法が優位であるとされている．膜分離法の省エネルギー性は，広く主張されるところであるが，特に蒸留や蒸発あるいは深冷分離など，潜熱の出入りがある相変化を必要とする分離法との比較において優位である．また，省スペースであること，スケールアップが容易であること，連続操作が可能であること，自動化が容易であることなども膜分離法の利点として挙げられる．

1-2-3. 気体分離膜の種類

気体分離膜に限らず，分離膜には膜素材による分類・種類のほかに各種基準に応じて種類の呼び方がある．このような分類があるという認識も膜分離において必要不可欠であると考えられる．気体分離膜の素材は高分子化合物，セラミックス，あるいは金属や炭素など各種のものが用いられている．非多孔質の緻密な膜を構成する材料として，ポリイミド，ポリスホルン，酢酸セルロース，ポリエーテルイミド，ポリアミドなどのほかシリコン，パラジウム合金，安定化ジルコニアなどがそれぞれの用途に応じて用いられている．一方，多孔質膜としての材料にはγ-アルミナ，炭素，ゼオライト，シリカガラスなどが多く用いられている．

1-2-4. 気体分離膜の開発動向

気体分離膜は，アンモニア等の合成プロセスや空気中臭気の処理，石油精製における水素回収などに幅広い分野で普及してきており，Dow Chem. 社や Monsanto 社，東洋紡績（株），宇部興産（株），大日本インキ化学工業（株)など様々な会社で実用化されている．また，近年では消化ガスにおける CH_4 と CO_2 の混合ガスの分離，石油採取における強制回収後の炭化水素蒸気と CO2 の分離などに用いるための CO_2 膜分離技術の開発が盛んに行われている．平成 11 年度の（財)ファインセラミックスセンター，（社)日本ファインセラミックス協会の報告書[4)]によると，CO_2/CH_4 分離膜として 200 種類以上の高分子有機膜，100 種類以上の無機膜の開発が行われており，それらの性能を Fig. 1-2-1 にまとめた．

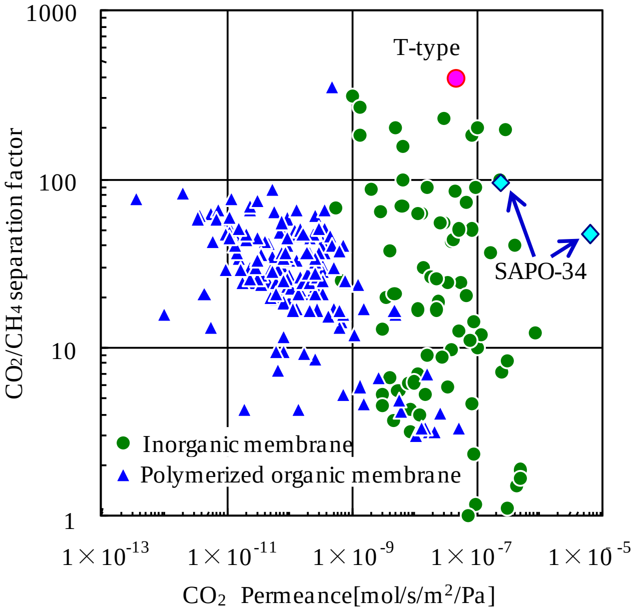


Fig. 1-2-1 Separation performance of gas separation membranes

これまでに実用化が進められてきたのは，単位モジュールあたりのスケールメリットが大きい高分子有機膜であった．しかし近年では，より分離性能が優れる無機膜の研究開発が盛んであり，さらなる分離性能の向上が進められている．また，無機膜は，高分子有機膜と比較し，耐熱性や耐酸性，耐溶剤性などに優れるため，高熱状態や高圧状態といった過酷な状況での使用が有効である．無機膜の中でもゼオライト膜は結晶構造により構成されているため定まった大きさの細孔を持つため，特に分離精度が高い．近年では，CO_2/CH_4 の分離に適した酸素 8 員環を有するゼオライトの膜化に関する研究例が多い．

1-3. DDR 型ゼオライト

1-3-1. DDR 型ゼオライト膜とは

1-3-2. DDR 型ゼオライト結晶の吸着特性

DDR 型ゼオライト結晶の合成については，M.J.den.Exter らによって合成方法が検討され[5)]，長時間かけて合成を行い高純度で巨大な結晶の合成方法を提案した．DDR 型ゼオライト結晶の合成には，多大な時間を要していたが富田ら[6)]により短時間で純度の高い結晶の合成が可能になった．このほかに，Elizaveta が，DDR 型ゼオライト結晶の構造規定剤であるアダマンタンアミンへの合成，様々なシリカ源を用いて DDR 型ゼオライト結晶の合成を行い，結晶構造の解析をしている．

DDR 型ゼオライト結晶の吸着特性については，W.Zhu ら[7)]が DD3R ゼオライト結晶によるエタン/エチレン，プロパン/プロピレン分離に着目し，これら低級炭化水素ガスおよびこれらのガス分離において不純物となる水の DD3R ゼオライトに対する吸着等温線を測定することによって，これらのガスを対象とした吸着特性を明らかにしている．一方，小松[8)]は CO_2/CH_4 分離への適用を想定し，吸着質として CO_2, CH_4, N_2 を用いている．これらのガスの単成分吸着等温線によって解析を行い，DD3R ゼオライト結晶が高い CO_2/CH_4 吸着選択性を有すると結論付けている．志村[9)]は，DD3R ゼオライト結晶に対す CO_2/CH_4, CO_2/N_2 混合ガスによる二成分吸着シミュレーションときわめて困難な二成分吸着平衡実験を行い，実験的に DD3R ゼオライト結晶の競争吸着メカニズムを解明している．さらに，竹中[10)]は，より詳細に CO_2/CH_4, CO_2/N_2 混合ガスの二成分吸着平衡実験により，吸着選択性の評価を行い，自己拡散係数の算出をおこなった．

R.Krishina ら[11)]は，CO_2/CH_4 分離を目的としており分子シミュレーションを用いて吸着選択性および拡散メカニズムの解析を行っている．そのほかにも他のゼオライトを用いて比較して，吸着機構および透過機構の解析を行っており，DD3R ゼオライト結晶を含めたゼオライト結晶やゼオライト膜の分子シミュレーションの数多くの実績を残している．

1-3-3. DDR 型ゼオライト膜の気体透過性

DDR 型ゼオライト膜の透過性能については，富田らによって DDR 型ゼオライト膜に対する CO_2，CH_4，ヘリウム，水素，N_2，ノルマルブタン，イソブタン，六フッ化硫黄の単成分ガス，CO_2/CH_4 混合ガス(5:5)の透過流速(Flux)が測定されている．これらのガスの中で，CO_2/CH_4 混合ガスの透過速度(Permeance)が最も高く，高い CO_2/CH_4 分離係数が得られている．

小松は，富田らと同様，CO_2，CH_4，ヘリウム，水素，N_2 の単成分ガスを用いて DDR 型ゼオライト膜の透過について幅広い温度，圧力範囲で実験を行っている．その結果，DDR 型ゼオライト膜の透過において CO_2 は細孔への吸着が寄与しており，CH_4 は分子篩が大きく影響していると推察している．また，CO_2/CH_4 混合ガスによる透過試験を幅広い圧力範囲で行うことにより，高い分離係数が得ることができる圧力を明確にした．さらに，CO_2/CH_4 混合ガスにプロパン，N_2，水分等の不純物を混入し，DDR 型ゼオライト膜への透過試験を行い，不純物が分離係数に与える影響を検討した．その結果，DDR 型ゼオライト膜の分離係数はプロパン，N_2 の影響をほぼ受けず，水分混入時は分離係数が 100 程度に減少するものの，不純物の混入が止まることによって，分離係数は速やかにもとの値に戻るため，DDR 型ゼオライト膜は水分等を含む過酷な分離条件にも十分適用できることを示している．

最近では，J. van den Bergh，らが DDR 型ゼオライト膜における CH_4 からの CO_2，N_2 ガス分離の低温度から高温度の範囲(200K～400K)での透過性能を測定している．その結果，単成分および多成分要素の透過流速をモデル化に成功している

1-3-4. DDR 型ゼオライト膜に関する既往研究

気体分離膜に限らず，分離膜には膜素材による分類・種類のほかに各種基準に応じて種類の呼び方がある．このような分類があるという認識も膜分離において必要不可欠であると考えられる．気体分離膜の素材は高分子化合物，セラミックス，あるいは金属や炭素など各種のものが用いられている．非多孔質の緻密な膜を構成する材料として，ポリイミド，ポリスホルン，酢酸セルロース，ポリエーテルイミド，ポリアミドなどのほかシリコン，パラジウム合金，安定化ジルコニアなどがそれぞれの用途に応じて用いられている．一方，多孔質膜としての材料にはγ-アルミナ，炭素，ゼオライト，シリカガラスなどが多く用いられている．

1-3-5. 他の CO_2/CH_4 分離膜との性能比較

これまでに，様々な CO_2/CH_4 分離膜が多くの機関により研究開発がされている．代表的な高分子有機膜として，ポリイミド膜を中心とした素材開発がおこなわれており，0.1MPaG の供給条件により CO_2 透過速度 2.5×10^{-8}[mol/s/m^2/Pa]，分離係数 95 といった性能が得られている．一方，近年開発が盛んにおこなわれている無機膜では，T 型ゼオライトによって，5MPaG，473K の供給条件により，CO_2 透過速度 1.9×10^{-9}[mol/s/m^2/Pa]，分離係数 4.1 といった性能が得られている．また，SAPO-34 膜は 2.9MPaG の供給圧条件の下，CO_2 透過速度 8×10^{-8}[mol/s/m^2/Pa]，分離係数 49 といった性能を得られている．SAPO-34 膜は，低供給圧力では優れた CO_2 透過速度も報告されているが，高圧条件では DDR 膜と同じように分離性能の低下を引き起こす．一方，DDR 膜の高供給圧力による分離係数は，CH_4:CO_2＝9:1 ガスを用いた 7MPaG 供給時に分離係数 100 程度を保持できることが確認されている．このことから，評価条件が厳しいにもかかわらず，他の CO_2/CH_4 分離膜よりも高い分離係数を示していることがわかる．

1-4. 研究の構成

1 章では，地球規模で問題となっている地球温暖化の現状と削減に向けて，およびエネルギー情勢について述べ，

2 章では，本研究で使用する DDR 型ゼオライト膜の分離機構や基本的なゼオライトの構造と特徴，膜性能を評価するための透過流束や理想分離係数の計算方法について述べた．

3 章では，実験を行うにあたり必要となる DDR 型ゼオライト膜の製膜方法や合成された結晶および膜の評価方法，膜性能を測定する装置，または実験方法について述べた．

4 章では，ゼオライト膜合成時に必要となる一次結晶の合成と膜化の検討に際し，Al 含有量ごとの条件で合成した結果を示した．その上で，膜化検討時の Si/Al ごとの合成される結晶にどのような変化があるかについて述べた．

5 章では，ゼオライト膜化の検討として，主に合成条件，原料溶液組成と濃度，一次結晶量について膜合成実験を行い，気体分離膜としてのガス分離性能を発現可能な膜合成条件について述べた．

6 章では，本論文で明らかとなった結果と今後の展望について述べた．

1-5. 研究目的

下水処理場から発生するバイオガスや CO_2 排出量が少ない天然ガスからの CO_2 分離技術として，吸収法や吸着法があげられるが，多大なエネルギーを使用しているため革新的な CO_2 分離技術が求められている．そこで，近年，耐熱・耐圧性に優れた無機材料であるゼオライト膜を用いた膜分離法が注目されている．膜分離法は，化学吸収法や物理吸着法，また高圧水吸収法に比べ，分離エネルギーが少なく，装置や設備がコンパクトな分離法である．

そこで，分離膜の中でも CO_2/CH_4 分離に適した DDR 型ゼオライト膜(以下:DDR 膜)に着目した．DDR 型ゼオライトの細孔径は 0.36×0.44nm(酸素 8 員環)であり，CO2 分子より大きく，メタン(以下，CH4)分子よりも小さいことから，CO2 と CH4 の混合ガスから選択的に CO2 を分離することができる．本研究室では，DDR 型ゼオライトの中でもオールシリカであることから，耐熱性・耐圧性に特に優れている「DD3R ゼオライト」に注目して研究を行っている．一方で，DD3R ゼオライトと同じ DDR 型ゼオライトの中の ZSM-58 ゼオライトに関しては，これまでに結晶合成に関する報告はあるものの，膜化に関する報告はされていない．また，DD3R ゼオライト膜では，他の無機膜よりも分離性能が高いことが明らかとなっている．そこで，DD3R と同じ DDR 型ゼオライトである ZSM-58 の膜化に成功すれば，アルミニウムを含有することができるという ZSM-58 の特徴により，DD3R よりも高い二酸化炭素分離性能を発現する可能性があると考えた．そこで，本研究では，これまでに報告の無い ZSM-58 ゼオライト膜化に関して，主に合成方法と試薬条件により，薄膜化をすることで，気体分離性能を発現する膜の開発を行うことを目的とした．

本研究においては，複合層の厚さを 2~3μm，CO_2 透過速度は 10 倍の高い性能を発現する DDR 膜の作製を目的とする．

本研究における，ZSM-58 ゼオライト膜の開発までの構成を Fig.1-5-1 に示す．本論文では，CO_2 分離性能を発現するための膜化までを大きく 4 つに分類した．1つ目に膜化のために必要となる一次結晶の合成とアルミニウム含有による影響評価．2つ目に膜支持体上に物理的に結晶を合成すること．3つ目に支持体上に合成されている結晶が ZSM-58 であることの確認を行うこと．そして 4 つ目に焼成による脱テンプレート方法と性能評価を行うこととし，これにより，分離性能の高い ZSM-58 の膜化を行うこととした．

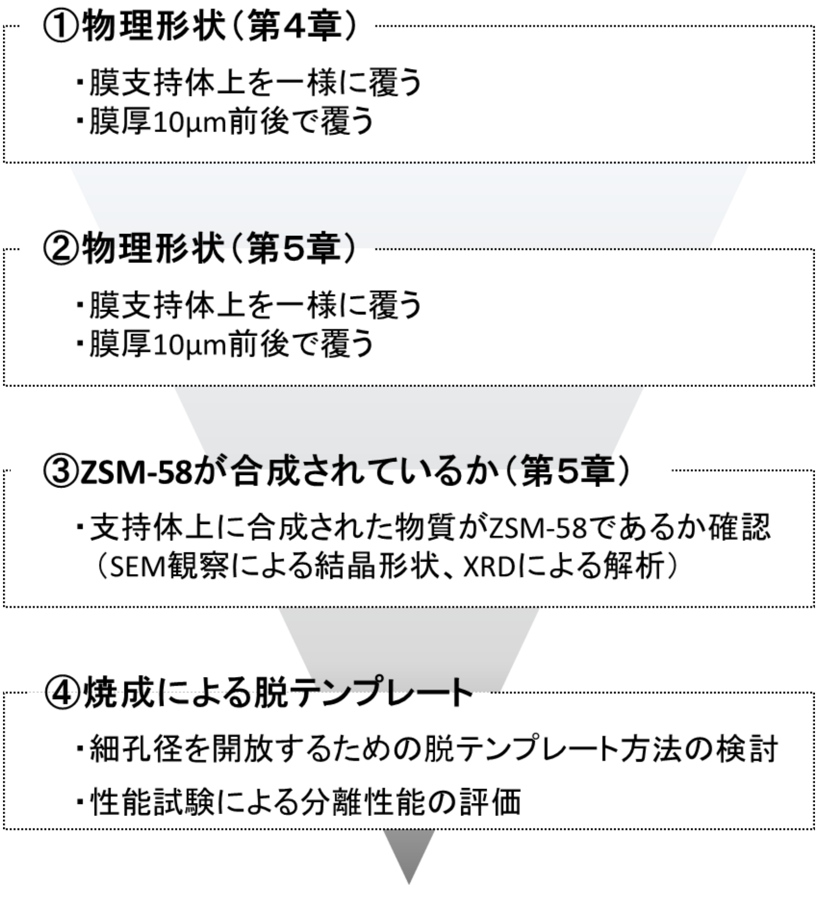


FIg.1-5-1　Research diagram for ZSM-58 membrane

1-6. 参考文献

1)環境省報道発表資料, 気候変動に関する政府間パネル(IPCC)第4次評価報告書統合報告書, p3, 2007
（http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th_rep.html）
2)環境省，日本の温室効果ガス排出量 2011 年度日本の温室効果ガス排出量 http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/2011sokuho.pdf
3)経済産業省ホームページ, CO_2 固定化･有効利用分野の技術戦略マップ
（www.meti.go.jp/policy/kenkyu_kaihatu/TRM2006/12co2all.pdf）
4)財団法人ファインセラミックセンター, 社団法人日本ファインセラミック協会：新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務報告書 二酸化炭素高温分離･回収再利用技術研究開発 p430-441/668-671 2000
5) M.J.den Exter, J.C.Jansen, and H.van Bekkum: Synthesis and characterization of the all-silica 8-ring Clathrasil DDR type comparison of adsorption properties with the hydrophilic zeolite A. Zeolite. 19.
6) Toshihiro Tomita, Kunio Nakayama, Hitoshi Sasaki: Gas separation characteristics of DDR type zeolite membrane，Micropor. Mesopor. Mater.，68，p71，2004
7) W.Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, M.C, den Exter, and J.C. Jansen: Shape Selectivity in Adsorption on the All-Silica DD3R. Langmuir. 16, p3322-3329 2000
8) 小松隆宏，DD3R ゼオライト膜による消化ガスからの高純度 CO2，CH4 同時回収技術の開発，長岡技術科学大学大学院工学研究科修士論文，2005
9) 志村俊輔，DD3R ゼオライト膜の分子シミュレーションによる吸着･透過機構の解明とバイオガス分離のシステム評価，長岡技術科学大学大学院工学研究科修士論文，2006
10) 竹中真幸，DDR 型ゼオライト結晶中の吸着・拡散現象における分子論的解析，長岡技術科学大学大学院工学研究科修士論文，2007
11) R.Krishina, J.M. van Baten, E. Garcia-Perez, and S. Calero: Diffusion of CH4 and CO2 in MFI, CHA and DDR zeolites. Chemical Physics Letters. 429, p219-224 2006

第2章 理論

2-1. ゼオライトの骨格構造と機能

2-1-1. 骨格構造

ゼオライト(Zeolite)は，下記一般式で表される結晶性含水アルミノケイ酸塩の総称である. [1]

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

(n は陽イオン M の価数，x は 2 以上の数，y は 0 以上の数)

x の値は一般にシリカ/アルミナ比(SiO_2/Al_2O_3 比)と呼ばれ，ゼオライトの耐熱性または疎水性の指標となる値である.

ゼオライトの骨格構造は，Fig.2-1-1 に示すように Si(または Al)を中心とする SiO4(AlO4)四面体を基本構成単位とし，その基本構成単位が環境に連結した二次構成単位(SBU:Secondary Building Units)が三次元的に規則正しく配列した構造となっている. この結合様式には一次元的なもの(繊維状ゼオライト)や二次元的なもの(板状ゼオライト)，三次元的なもの(籠型ゼオライト)がある. ゼオライトの結晶格子を構成する網目は Si または Al 原子を結ぶ環状の酸素結合(Si-O-Si または Al-O-Al)で形成され，これを酸素環とよぶ. 一般にゼオライトの酸素環を構成する酸素原子の数は，4,5,6,8,10,12 個で，この順列に細孔径は平均 0.22nm 程度で，これを通過する分子はきわめて少なく(水素の分子径は，0.24nm)，6 員環以下の酸素環は空洞壁を構成しているものと考えられている [2]. なお，8～12 員酸素環の最高刑は，0.3～1.0nm の範囲で，同一員数の酸素環でもゼオライトの種類によってその細孔径に多少の最がある.

SiO_2/Al_2O_3 比は Al 濃度および陽イオン濃度を規定し，静電場力や酸強度，親水性，耐熱性などの物理化学的な性質を大きく左右する. 一般的には，SiO_2/Al_2O_3 比が 2～4 のものをローシリカゼオライト，10 以上のものをハイシリカゼオライトと分類している [3].

国際ゼオライト学会(IZA:International Zeolite Association)では，ゼオライトの構造をアルファベット 3 文字を用いた構造コードで表記している. 構造コードは骨格の幾何構造(Topology)のみを指定するものであり，組成や格子定数が異なっても幾何構造が等しければ同じコードに含まれる. 構造コードに関する情報は，IZA 発行の成書 [4]や IZA のホームページ(Structure Commission のデータベース) [5]にまとめられており，その数は，2014 年 1 月現在で 213 種類である.

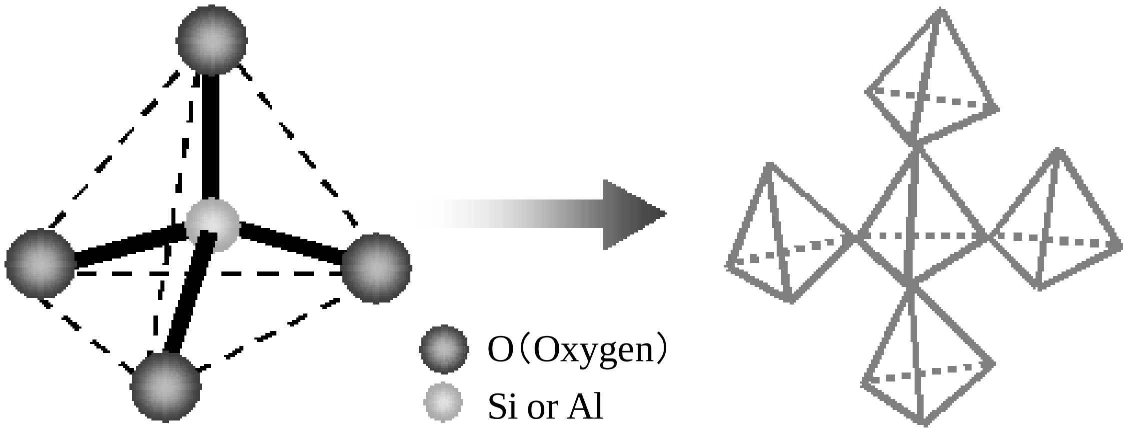


Fig.2-1-1　ゼオライトの基本構造

2-1-2. 合成方法 [6)]

ゼオライトは通常アルミナ源(水酸化ナトリウム,アルミン酸ソーダ, アルコキシドなど), シリカ源(ケイ酸ソーダ, コロイダルシリカ, ヒュームドシリカ, アルコキシドなど), 鉱化剤(アルカリ, フッ化物)および水からなる水性ゲル状の原料混合物を加熱結晶化して得られる. SiO_2/Al_2O_3 比が低い A 型ゼオライトおよび X 型ゼオライト, Y 型ゼオライトは 100℃以下の低温度で合成されるが, ZSM-5 で代表される SiO_2/Al_2O_3 比が高いゼオライトの多くは, 密閉系で 100℃以上の温度に加熱する, いわゆる水熱合成によって得られる. 原料混合物である水性ゲルは通常 200℃以下の温度, およびその温度での自生圧力下で結晶化される. 約 100℃以上の温度を必要とする場合はオートクレーブが必要となる. 反応時間は通常, 数時間～数日の範囲である. 反応温度が低く, 反応時間は短いほど, 工業的に有利である.

今日のゼオライト開発隆盛の契機となった Socony Mobil Oil 社開発 ZSM ゼオライトは, 反応系に有機塩基を添加することが特徴である. この有機塩基の添加によって, シリカ成分に富み天然には存在しないゼオライトが多種類合成された. 有機塩基はゼオライト構造を決定するテンプレート(template, 構造規定剤)として作用すると考えられているが, 同じ有機塩基を用いて異なるゼオライト種がいくつも合成されており, 生成物種は有機塩基の種類だけで一義的に決まるものではない. とはいえ, 有機塩基の有無あるいはその種類によって生成するゼオライト種, 結晶形状, 粒子径および結晶化温度・時間はまったく異なってくる. また, 結晶内に残存する有機塩基の除去には特殊な焼成が必要となる場合がある. アルカリ源としては通常 NaOH や KOH が使用されるが, その種類によっても生成するゼオライトの生成範囲, 結晶形状, 粒子径は変化する.

ゼオライトは, 結晶化温度, 撹拌の有無, 原料組成, 原料の種類や形態, 混合の仕方, pH, 撹拌条件, 反応容器をはじめとするさまざまな因子が影響を受ける. 特に結晶化温度と攪拌

の有無が重要であり，結晶化速度，不純物の共生，結晶の粒子径に大きく影響し，さらには生成するゼオライト種が変わる場合もある．結晶化温度が高いほど結晶化が速くなるが，不純物共生速度や安定相への移行速度も大きくなる．目的のゼオライトが得られる原料混合物の組成領域は，温度により多少異なってくる．また，粒子径等が見かけ上同一のゼオライトであっても，加熱保持時間が異なるだけで，触媒性能が変わることもある．

2-1-3. 生成メカニズム [7)]

ゼオライトの合成過程は，ナノメーターレベルでの核生成とその後の結晶成長に分けられる．核生成および結晶成長のいずれに関しても，溶液を経由して前駆体が輸送される機構およびヒドロゲルが直接固体に転移する機構の 2 である．同じゼオライトでも合成条件や原料により異なったモードで結晶化が進行することもある．また，ヒドロゲルが直接固相に転移する機構においても，水が固相骨格中に含まれているため，水がヒドロゲル結晶化過程に影響を与える．

近年，ゼオライト合成のメカニズムに関して多く研究がなされており，その一例として SDA を使用したハイシリカゼオライトである Si-ZSM-5 の生成過程に関することを説明する．

Si-ZSM-5 の合成初期における構造規定剤($(C_3N_7)_4N^+$:TPA^+)とシリケートとの相互作用について，1H-Si CP MAS NMR を用いることにより，SDA がシリケート構造をどうように組織化してく過程を追跡された．SDA 中の H とゼオライト骨格前駆体が Si の NMR によって検出される相互作用は，共有結合に基づく弱い分子間相互作用である．これを解析したことにより，結晶格子に相互する～10nm の長距離秩序が形成される以前に TPA^+とシリケートからなる複合体が形成されていることがわかった．TPA^+，シリケートともに水に可溶であるが，親水性がそれほど大きくないため，水中では水分子が疎水的に水和した状態にある．ここで，両者が接近した水和相が重なりをもつと，TPA^+をシリケートが覆い，それぞれに束縛されていた水が解放される．

その後の核生成～結晶成長の過程については，放射光源を用いた小角X線散乱(SAXS)/広角X線散乱(WAXS)の同時観察により追跡された．希薄な透明溶液系の場合，測定下では常に 2.8nm のクラスターが観察されていたが，その凝集は結晶化に先立ち進行した．結晶核は，凝集体が転移して生じていること，その後の成長にはクラスターが関与し，凝集体はクラスターを供給する役割を果たしていることが提案された．ヒドロゲルを原料とする系や Si-TPA-ZSM5 以外の純シリカ系に関しても同様の機構を示唆する結果が報告されている．

ここで，ハイシリカゼオライト合成に利用する有機物は，テンプレートと呼ばれる．しかし，有機分子と生成物の骨格構造が，生物系のように 1 対 1 には対応しないことがわかってきている．SDA の役割は，その周囲のシリケートやアルミナシリケートを組織し前駆体を形成する点にある．すなわち，SDA の特性として，①水には溶解する疎水性，②水熱合成条件下での安定性，③適切なサイズと形が必要となる.広く利用されている SDA は，四級アンモニウムカチオンや，有機アミンなどである．

2-1-4. 吸着能

吸着(Adsorption)現象は，固相-気相，固相-液相，固相-固相，液相-気相，液相-液相等いろいろな組み合わせの系の中で，いずれかの相の密度または相の中に溶解している溶質の濃度が，バルク相と界面で異なる現象のことである．一方，吸着質が界面から離れ，吸着量が減少することは脱着(Desorption)という．脱着量が吸着量と等しい場合は可逆吸着といい，吸着質が吸着量分だけ脱着しない場合を非可逆吸着という．前者の場合は，界面での吸着材-吸着質の間での相互作用は弱く，後者の場合は相互作用が強く化学変化を起こしている場合が多い．一般的に，この弱い吸着はファンデルワールス力による物理吸着（Physical adsorption），強い吸着が共有結合による科学吸着(Chemical adsorption)と区別される [8)].

ゼオライトへのガスの吸着現象は，通常ゼオライト骨格構造中の AlO4 に結合した陽イオンにより生じる局所的に強い静電場と分子のもつ極性との相互作用に起因するものである．ゼオライトの吸着ではその均一な径の細孔を有することから，細孔径よりも小さい分子のみを吸着する，いわゆる分子ふるい作用が特徴である．

細孔径は交換される陽イオン種やその交換率によっても変化する．例えば，A 型ゼオライトの細孔は 8 員環であり，交換陽イオンを Ca^{2+}→Na^{+}→K^{+}→Cs^{+}と変えることにより，その細孔径を 0.5nm→0.4nm→0.3nm→0.2nm と変化させることができる．

また，通常のゼオライト吸着材は，双極子や四重極子およびπ電子をもつ分子または分極性の強い分子を選択的に吸着する作用がある．この性質を利用して，共吸着を起こす分子同士でも選択的な吸着による分離が可能である．

一方，ゼオライトの SiO2/Al2O3 比が高くなると，陽イオンに起因する吸着は無くなり，水よりも有機分子を選択的に吸着する性質である，疎水性を示すようになる．疎水性ゼオライトへの吸着は物理吸着であり，結晶内細孔への充填によるものである．疎水性ゼオライトへの吸着選択性は，一般的な低 SiO2/Al2O3 比のゼオライトとは逆に，パラフィン＞芳香族＞アルコール＞水の順となる．

2-1-5. イオン交換能

ゼオライト骨格がもっている負電荷を電気的に中和している陽イオンは，他の陽イオンと容易に交換することができ，その交換容量は AlO4 量によって決まる 1).ゼオライトにおけるイオン交換機構は複雑であり，目的のゼオライトの種類によってイオンに対する選択性，交換容量が異なることがイオン交換剤としての利用価値を高めている．特に A 型ゼオライトは，Ca2+イオンに対する交換容量および選択制がほかのゼオライトよりも高く，かつ交換速度が速いことから，硬水軟化の目的で合成洗剤用ビルダーとして利用されている．

また，交換陽イオンの種類を変えることでゼオライト細孔径の制御が可能であり，高度な吸着分離剤が設計可能となる．また，遷移金属イオンのように，被吸着質と配位結合性を示す陽イオン種を選択することにより，ゼオライトに選択吸着性を付与することも可能である．

さらに，プロトン型に交換することにより固体酸として利用するので固体酸触媒として利用され，また，均一な細孔を有する担体として，種々の金属をイオン交換したイオン交換型触媒としても利用される．

2-1-6. 触媒能

陽イオンがプロトンまたは多価金属イオンからなるゼオライトは固体酸性を示し，各種炭化水素の反応に触媒として作用する．工業触媒としては，おもに Y 型，L 型ゼオライト，モルデナイトおよび ZSM-5 が石油精製，石油科学分野で使用されている [9]．

その固体酸の強度は Si/Al 比が低ほど強くなり，反応活性も高くなるといわれている．また，Si/Al 比が高いほど耐熱性，耐酸性にも優れている．

また，ゼオライトに金属をイオン交換あるいは担持して，ゼオライトの触媒能との二元機能触媒としても使用されている．

2-2. 透過現象

2-2-1. 透過現象

多孔質体内における拡散は，平均自由行程あるいは気体分子径と細孔径の比によって拡散に関わる相が異なってくる．細孔径が大きい場合は，拡散分子同士の衝突が壁との衝突よりも支配的である粘性流，細孔径と平均自由行程が同程度になると分子と壁との衝突が支配的となる Knudsen 領域へと変わっていく．さらに，その中間領域にはスリップ流れおよび遷移流れが存在する．細孔壁表面と拡散分子の相互作用が強い場合は，表面に吸着した分子の移動が気相中での移動より大きくなる場合があり，これを表面拡散と呼ぶ．さらに，凝縮性ガスの場合は，凝縮性ガスの相対圧が増加すると細孔内で毛管凝縮が起こり，液相での移動が関与するようになる．さらに，細孔径がそれ以上に小さくなると，分子ふるい機構による選択性が発現する．以下に代表的な透過機構での透過流束を示す．

2-2-2. 粘性流れ

粘性流れは，気体分子同士の衝突が支配的な領域で生じる透過機構で，細孔による分離選択性は発現しない．膜空隙率 ε，膜厚 L，膜の細孔半径 rp のキャピラリー状の膜に，圧力差 P1，P2 を与える場合の透過流束 q[mol m^{-2} s^{-1}]は式(2-2-1)で表される．

$$q = \varepsilon \frac{r_p^{\ 2}}{8\eta} \frac{(P_1 - P_2)}{RTL} \frac{(P_1 + P_2)}{2} \qquad (2\text{-}2\text{-}1)$$

ここで，η は気体粘度を表す．

2-2-3. Knudsen 流れ

細孔径が小さくなる，もしくは低圧力で平均自由行程が長くなると，分子同士の衝突よりも細孔壁との衝突が支配的な状態となり，分子運動速度に基づく分離選択性が発現する．平均自由行程 λ と細孔径 dp との比，すなわち，Knudsen 数 Kn＝λ/dp によって，Kn＞10 の場合 Knudsen 拡散に分類される．この場合の透過流束は式（2-2-2）で表される．

$$q_K = \varepsilon \frac{2r_p}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{P_1 - P_2}{RTL} \qquad (2\text{-}2\text{-}2)$$

$$D_{\mathrm{K}} = \frac{2}{3} r_{\mathrm{p}} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \qquad (2\text{-}2\text{-}3)$$

分子運動論に基づく分離選択性が発現するものの，分子量の平方根にすぎず，実用的には十分ではない．

2-2-4. 表面拡散

多孔質膜表面に気体分子の吸着が起こり，その吸着量 q［mol kg^{-1}］の勾配に従って移動する現象であり，表面拡散係数 DS を用いて式（2-2-4）で表される．

$$q = \text{-}D_{\mathrm{s}} \rho_{\mathrm{s}} (1-\varepsilon) \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{dz}}$$

$$= \mathrm{D}_s \rho_s (1-\varepsilon) \frac{dn}{d\mathrm{p}} \frac{d\mathrm{p}}{dz} \qquad (2\text{-}2\text{-}4)$$

細孔内では，表面拡散だけでなく細孔内気相での拡散も同時に存在し，一般的には両者に局所平衡を仮定し，両者の和が全透過流束を与えるとされる．吸着性気体の場合は，細孔表面に存在する局所的なポテンシャルエネルギー障害 ES をホッピング（隣接サイトへの分子ジャンプ）しながら拡散するとされており，表面拡散係数 DS は式（2-2-5）で表される．

$$D_{\mathrm{s}} = D_{\mathrm{s0}} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{s}}}{RT} \right) \qquad (2\text{-}2\text{-}5)$$

吸着平衡に Henry 吸着である式（2-2-6）を仮定すると，膜透過流速は次式で与えられる．

$$n = kp = k_0 \exp\left(\frac{E_{\mathrm{a}}}{RT} \right) p \qquad (2\text{-}2\text{-}6)$$

$$q = -D_{\mathrm{s}} \rho_{\mathrm{s}} (1-\varepsilon) k \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{dz}}$$

$$= D_{\mathrm{s0}} \rho_{\mathrm{s}} (1-\varepsilon) k \frac{\triangle p}{L} \exp\left\{ -\frac{E_{\mathrm{s}} - E_{\mathrm{a}}}{RT} \right\} \qquad (2\text{-}2\text{-}7)$$

式（2-2-7）の場合，膜透過率の活性化エネルギーEp は以下のように示される．

Ep=Es－Ea　　　（2-2-8）

吸着は Ea＞0 であり，Ep の正負は ES の大きさにもよるが，一般的には表面拡散の場合，Ep は負の値を示し，温度の上昇に伴い膜透過速度は減少する．

2-2-5. 分子ふるい

細孔径が気体分子オーダーとなると，細孔近傍のポテンシャル分布が気体透過性に対して影響を及ぼすようになる．現在のところ，分子ふるいの透過モデルに確立されたものはないが，式（2-2-9）が有用と考えられる [10].

$$q = \frac{gd_{\mathrm{p}}}{L}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\exp\left(-\frac{\varDelta E_{\mathrm{p}}}{RT}\right) \tag{2-2-9}$$

透過率の活性化エネルギー⊿Ep は，拡散の活性化エネルギー⊿ED と膜内濃度への吸着あるいは収着熱 Ea，すなわち，Ep＝ED－Ea で示される．表面拡散の透過式と同様の形式に定式化されているが，分子ふるいでは拡散の活性化エネルギーが収着熱よりも大きくなり，Ep＞0，すなわち，温度の上昇に伴って透過速度は増加する傾向がある．

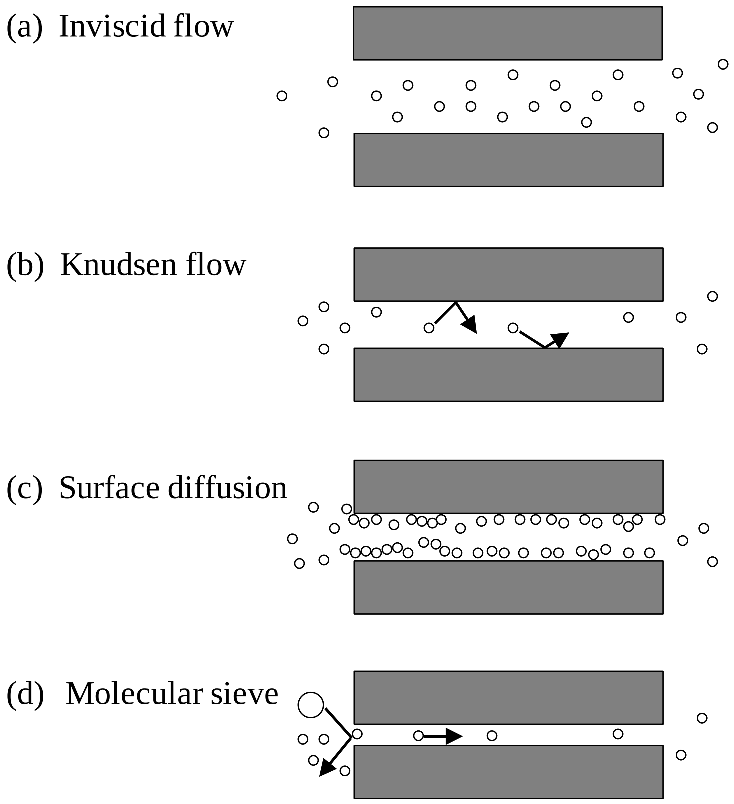


Fig.2-2-1 多孔質膜の気体分子透過メカニズム [10]

2-3. 膜モジュール

実際に分離膜を使用するためには，小さな容器に大きな膜面積の分離膜を装填し，気体分子との接触面積を大きくする必要がある．膜モジュールは，種々の形式のものが考案されている．Fig.2-3-1 にガス分離膜モジュールの種類とその特徴を示す．これらのモジュール化技術は，液体の膜分離分野で先行してきたもので，ガス分離モジュールもこれらの技術の延長線上にあるが，ガスの特徴は粘度が液体の 100 倍（水：1×10^{-3}Pa･s，水蒸気：1×10^{-5}Pa･s）程度と非常に小さいために，モジュールの中での流れの点で，液体とは異なる技術が必要とされる．またそれ以上に，ガスの粘性が小さいことによって液体よりも漏れが生じやすく，また，ガスの漏れが確認しにくく見逃しやすいこともあり，膜モジュールには設計段階でのシールの面における精巧さが特に求められる．

これら 5 種類のモジュールタイプを設備費やランニングコストという点で評価すると良いものから順に，中空糸，スパイラル，プリーツ，管状，プレート&フレームプリーツという順になる．以下にモジュールに要求される項目とその要点を述べる．

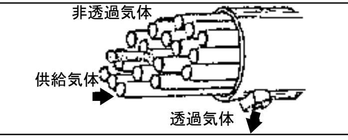
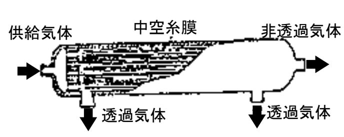
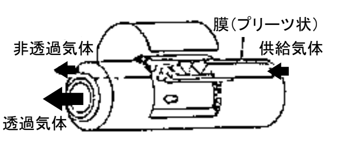
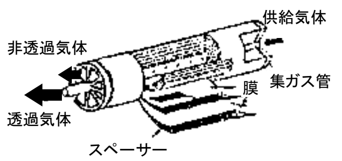
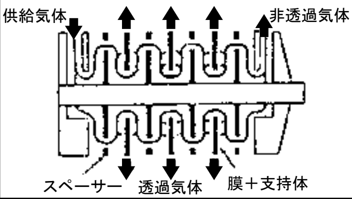
モジュールタイプ	構造	特徴
管状モジュール		○ 濃度分極 小 ○ 物理的洗浄 容易 △ 膜の充填密度 小
中空糸モジュール		○ 膜の支持体 不用 ○ 膜の充填密度 最大 ○ 装置のｺﾝﾊﾟｸﾄ化可能 △ 膜の充填密度 小
プリーツモジュール		○ 膜の充填密度 大 △ 分極濃度 大
スパイラルモジュール		○ 膜の充填密度 大 △ 濃度分極 大
プレート&フレーム		○ 濃度分極 小 △ 膜の充填密度 小

Fig.2-3-1 気体分離膜の種類および特性 [11)]

2-4. 参考文献

1) 竹内雍:多孔質体の性質とその応用技術, 株式会社フジ・テクノシステム p90, 1999
2) ゼオライトとその応用"編集委員会:ゼオライトとその利用, (株)技報道 p142, 1967
3) 吉田弘之:多孔質吸着剤ハンドブック, 株式会社フジ・テクノシステム p191, 2005
4) Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson:Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier , 2001
5) IZA ホームページ:Structure Commission (http://www.iza-structure.org/)
6) 竹内雍, 多孔質体の性質とその応用技術, 株式会社フジ・テクノシステム, p92～93, 1999
7) 北川進監修, 新時代の多孔性材料とその応用—ナノサイゼンスが作る新材料, 株式会社シーエムシー出版, p19－21, 2004
8) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫:吸着の科学, 丸善株式会社 p4, 2001
9) 田辺稔貴, 飯島朋子, 横田幸治, 小岩井明彦, 水野二郎:NOx 触媒としての Cu-ZSM-5 中の Cu イオンの配位構造と反応性, 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 30 No.1 1995. 3
10) 竹内雍:多孔質体の性質とその応用技術, 株式会社フジ・テクノシステム p317, 1999
11) A.B.Shelekhin, A.G.Dixon, Y.H.Ma:Theory of Gas Diffusion and Permeation in Inorganic Molecular-Sieve Membranes, AIChE Journal 41 p58 1995

第 3 章 実験方法

3-1. ゼオライトの合成

3-1-1. DD3R ゼオライト結晶の合成方法

本研究では富田ら [1]の報告を参考にし，DD3R 型ゼオライト結晶の合成を行った．まず，1-アダマンタンアミン（以下 ADA）（ALDRICH，97％），エチレンジアミン（以下，EN）（和光純薬工業，99.0％），シリカゾル（スノーテックス S）（日産化学工業，30 wt%）および水をモル比で ADA：SiO_2：EN：H_2O=47：100：404：5600 になるようにフッ素樹脂製の広口瓶において原料溶液を調整した．ADA は，骨格構造を DD3R 型に規定する鋳型剤であり，構造規定材とも呼ばれる．シリカゾルは DD3R ゼオライトを構成する原料となる物質である．ADA は，水熱合成の溶媒である水に対して難溶解性であるため，あらかじめ EN によく溶解させた後に原料溶液の調整に供給した．調整した原料溶液を振とう機によって 1 時間攪拌し，原料溶液を均一に混合させた．

次に，調整した原料溶液をフッ素樹脂製内筒付きステンレス製耐圧容器に入れ，473K で 72 時間水熱合成を行った．水熱合成後，形成した結晶をフッ素樹脂製内筒から取り出し，水洗いし，乾燥させた後，電気炉で 0.5K/min の速度で 973K まで昇温して 4 時間保持後，1.0K/min の速度で室温まで冷却して構造規定剤である ADA を焼失させることにより，DD3R ゼオライト結晶を得た．

近年の工業発展や化石燃料の使用により，地球全体の気温の上昇，海面の上昇が危惧されており，これによる気候変動に伴う，生態系・水資源・食糧不足などに影響すると考えられている．そのため，地球温暖化の主な原因物質として，「二酸化炭素」の排出抑制が急務となっている．

3-1-2. ZSM-58 ゼオライト結晶の合成方法

本研究では，E.W.Valyocsik ら [2]の報告を参考に，ZSM-58 型ゼオライトの合成を行った．まず，構造規定材であるメチルトロピニウムアイオダイド（MTI）の合成を行った．ヨウ化メチル 25.1g（関東化学，99.5％）とトロピン 25.0g（東京化成工業，97％）とエタノール 100g（和光純薬工業，95％）を混合し，72 時間還流を行い冷却した後，合成された結晶を 100g のエタノールで洗浄，353K で乾燥させることで MTI が得られる．

ZSM-58 型ゼオライトは，MTI，シリカゾル（Ludox HS-40，40wt％），アルミン酸ナトリウム（関東化学，Al_2O_3：31～35wt％，Na_2O：34～39wt％），水酸化ナトリウム（和光純薬工業，97wt％）および水を，モル比で MTI：SiO2：Al_2O_3：Na_2O：H_2O＝17.5：70：x：11.5：2800 になるようにフッ

素樹脂性の広口ビンにおいて原料溶液を調整した. x は Si/Al 比に応じて決定され, 0～0.875 の範囲(Si/Al＝40～∞)で変動できる.

次に, 調整した原料溶液をフッ素樹脂製内筒付きステンレス製耐圧容器に入れ, 433K で 3～7 日間水熱合成を行った(合成時間は Si/Al 比に応じて決定する). 水熱合成後, 形成した結晶をフッ素樹脂製内筒から取り出し, 水洗いし, 乾燥させた後, 電気炉で 2K/min の速度で 973K まで昇温して 10 時間焼成を行い構造規定剤である MTI を焼失させることにより, ZSM-58 型ゼオライト結晶を得た.

3-1-3. DD3R ゼオライト膜の製膜方法

富田ら [3]の報告を参考にし, DD3R 膜の製膜を行った. DD3R 型ゼオライト結晶の合成と同様に ADA, EN, シリカゾル, 水を ADA:SiO_2:EN:H_2O=6:100:95:3500 のモル比でフッ素樹脂製の広口瓶を用いて調整した原料溶液を作成した. これを振とう機によって 24 時間攪拌し, 原料溶液を均一に混合させた.

次に, 支持体となる多孔質 α アルミナの外表面に, 粒径および濃度を調整した DD3R 型ゼオライト種結晶溶液をディッピング法によって塗布した.

種結晶を塗布した多孔質 α アルミナ支持体をフッ素樹脂製内筒付きステンレス製耐圧容器に入れ, 調整した原料溶液を加えて 428K で 48 時間水熱合成を行った. 水熱合成後, 支持体を取り出し水洗いをし, 電気炉で 1 K/min の速度で 1073 K まで昇温して 4 時間保持後, 1 K/min の速度で室温まで冷却して構造規定剤である ADA を焼失させ, DD3R 膜を製膜した.

3-1-3. DD3R ゼオライト膜の製膜方法

ZSM-58 型ゼオライトの膜化については, 本論文執筆時において報告が無いため, 同じ DDR 型の骨格構造を持つ DD3R 型ゼオライト膜の合成方法を参考とした.

膜の合成は DD3R 型ゼオライト膜と同様に, ディッピング法により多孔質 α アルミナ支持体の外表面にゼオライト種結晶を塗布し, 原料溶液中に浸漬し合成を行い, 焼成することで ZSM-58 型ゼオライト膜を得る方法で検討を行った. 組成や合成条件, 焼成条件については参考とする例がないことから, 本研究において検討することとした.

3-2. ゼオライトの評価方法

3-2-1. ゼオライトの同定

合成したゼオライト結晶やゼオライト膜が，目的のゼオライトであることを確認することや，他結晶の混晶がないか確認する方法として，本研究では主に以下の方法により同定を行った.

・X 線回折装置（X-ray diffraction：XRD）

粉末 X 線回折装置（XRD，島津製作所，XRD-6100）によって，合成されたゼオライト結晶やゼオライト膜を構成する結晶格子の回折パターンを得，データベースと照合することで試料の同定を行う. DD3R 型ゼオライトや ZSM-58 型ゼオライトの XRD パターンは特許などにより示されており，入射角や回折強度を比較することで判別を行う. なお，DDR 型ゼオライトに含まれる DD3R，ZSM-58，Sigma-1 に XRD パターンの相違はない.

また，例えば DD3R 型ゼオライト結晶に他の結晶が混晶した場合，DD3R 型ゼオライト固有のパターンに加えて，DD3R では存在しないピークが発生すると考えられ，そのパターンから混晶の原因となった結晶を推定することも可能であり，その強度の比率からおおよその存在比を推定することができる.

・走査式電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）

フィールドエミッション走査電子顕微鏡（Fe-SEM，日本電子 JSM-6701F）によって，合成されたゼオライト結晶やゼオライト膜の表面・断面の観察を行い，結晶の粒径や形状による判別や，ゼオライト膜の合成状態の評価，膜厚さの観察，不純物や混晶の有無を評価する.

上記の方法での分析結果を基に，結晶の種類や純度を評価した.

3-2-2. 焼成状態の評価

合成直後のゼオライト結晶には構造規定材が含まれたままであり，細孔を閉塞していることからゼオライト本来の吸着・透過といった性能が見込めない．そこで，焼成を行うことにより構造規定材を除去し細孔の開放を行う必要がある．本研究では，焼成が充分に行われているかを確認するため，以下の方法を用いた．

・吸着性能測定

ゼオライトの吸着性能の評価として，吸着等温線及び BET 比表面積を用いた．蒸気吸着量測定装置（日本ベル，Belsorp-MAX）を用いて，測定ガス N_2，温度 77K の条件で吸着等温線を測定し，吸着等温線のうち p/p_0＝0.05～0.35 の範囲の吸着量を用いて BET 比表面積を算出した．

・ローダミン染色試験

ゼオライト膜表面の亀裂の有無，欠陥の確認のため，ローダミンによる染色試験を行った．評価対象のゼオライト膜表面にローダミン溶液を適量塗布し，その後蒸留水で洗い流す．ゼオライト層が緻密に合成され膜に欠陥がない場合，ゼオライトの細孔に対してローダミン分子は充分に大きいため，ローダミンは洗い流され，膜表面は発色しない．一方，膜にクラックやピンホールなどの欠陥があった場合，欠陥部分からゼオライト膜の支持層である多孔質アルミナにローダミン溶液が付着する．このときローダミン分子は多孔質アルミナに吸着され，流水で洗い流しても除去されず，欠陥のある部分が赤く発色する．これにより，合成後や焼成後の欠陥の発生の有無を評価した．

3-3. ゼオライト膜の気体透過性能評価

3-3-1. 大学内透過試験装置

本研究では，ゼオライト膜の気体透過性能の評価に，加圧透過試験装置を用いた．加圧透過試験は供給側を加圧状態にし，透過側を大気圧にすることで膜間の圧力差を利用して気体の透過量を測定するものである．Fig.3-3-1 に加圧透過試験装置図を示す．

ゼオライト膜を膜モジュールに装着し，両端を O リングでシールし，膜の外側からガスを供給すると透過ガスが膜の内側から透過していく．圧力測定は圧力範囲-0.1～5.0MPa の圧力計(長野計器，GC70 セミコムゲージ)を用いて行い，装置内の圧力制御は背圧レギュレーター(Swagelok，最大制御圧力 3 MPa)を用いて行った．供給流量の制御はマスフローコントローラー(ブルックス，5850E)に供給し制御を行った．透過量の測定は石鹸膜流量計およびストップウォッチを用いて行った．

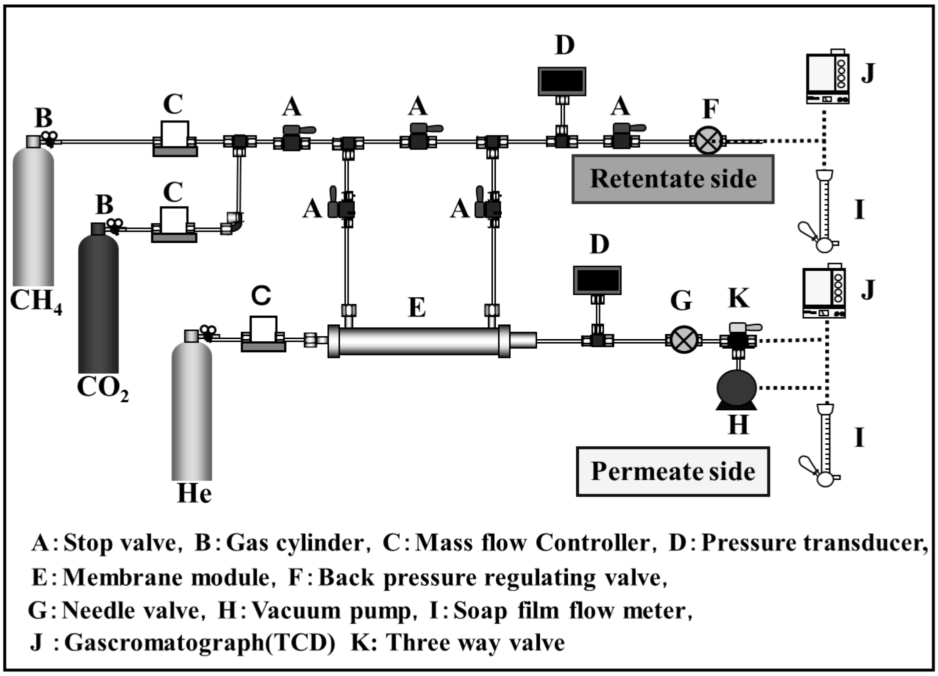


Fig.3-3-1 Schematic diagram of the pressure method separation apparatus constructedin the laboratory.

3-3-2. 透過速度および分離係数の算出方法

透過流束 q[mol m^{-2} s^{-1}]は石鹸膜流量計によって測定した気体透過量とそのときの温度，有効膜面積から，式(3-3-1)によって求められる．

$$q = \frac{pV}{RTA} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3-3-1)$$

ここで，q は透過流束[mol m^{-2} s^{-1}]，p は圧力[MPa](ここでは大気圧)，V は気体透過量[cm^3 s^{-1}]，R は気体定数 8.314[MPa cm^3 K^{-1} mol^{-1}]，T は温度[K]，A は有効膜面積[m^2]である．また，圧力差 $p_f - p_p$ での透過流束 q は，一般に式(3-3-2)で表される．

$$q = \frac{P}{l}\left(p_f - p_p\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3-3-2)$$

ここで，P は透過係数と呼ばれる係数であり，l は膜の有効厚み[m]p_f は供給側圧力[Pa]，p_p は透過側圧力[Pa]である．したがって P の単位は[(ガス透過量) (膜厚) (膜面積$^{-1}$) (時間$^{-1}$) (圧力差$^{-1}$)]：[mol m m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}]となる．また，有効厚みが明瞭でない場合，P/l を透過速度あるいは透過率(Permeance) Q[mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}]と呼ぶ(本論文では，透過速度と呼ぶこととする)．なお，本研究で用いるゼオライトは多孔質支持体の表面にゼオライト層が形成された複合膜であり，正確な膜の有効厚みは測定できないので，透過係数 P ではなく透過速度 Q を用いることとする．以上のことから，透過速度 Q[mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}]は式(3-3-3)から求められる．

$$Q = q/(p_{\mathrm{f}} - p_{\mathrm{p}}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3-3-3)$$

気体分離膜としての性能を評価する値として，透過速度と共に分離係数がある．混合気体の分離を行うとき，分離係数(separation factor)は式(3-3-4)によって表される．

$$\alpha_{\mathrm{i/j}} = \frac{p_{\mathrm{ip}} / p_{\mathrm{jp}}}{p_{\mathrm{if}} / p_{\mathrm{jf}}} = \frac{p_{\mathrm{ip}} \cdot p_{\mathrm{jf}}}{p_{\mathrm{if}} \cdot p_{\mathrm{jp}}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (3-3-4)$$

ここで，p_i，p_j はそれぞれ i 成分，j 成分の分圧，f，p はそれぞれ膜の供給側と透過側を表す．つまり，混合ガスの分離係数は供給ガスと透過ガスの組成を分析することで算出される．しかし，透過側の分圧の比は，もし，i，j 気体が独立に膜を透過し，それぞれの透過は式(3-3-3)に従うとすると式(3-3-4)の p_{ip}/x_{jp} は式(3-3-5)で表される．

$$p_{\mathrm{ip}} / p_{\mathrm{jp}} = \frac{P_{\mathrm{i}}\left(p_{\mathrm{if}} - p_{\mathrm{ip}}\right)}{P_{\mathrm{j}}\left(p_{\mathrm{jf}} - p_{\mathrm{jp}}\right)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (3-3-5)$$

式(3-3-5)を式(3-3-4)に代入すると，

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j}\left[\frac{1-\dfrac{p_{ip}}{p_{if}}}{1-\dfrac{p_{jp}}{p_{jf}}}\right] \cdots\cdots\cdots\cdots (3-3-6)$$

ここで，透過側の圧力が供給側の圧力に比べて無視し得る状態，例えば透過側を真空状態に保つというような状態を 1 つの極限状態と考えると，式(3-3-6)は，

$$\alpha_{\mathrm{i/j}}^{\mathrm{ideal}} = \frac{P_{\mathrm{i}}}{P_{\mathrm{j}}} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3-3-7)$$

となる．これを理想分離係数という．すなわち i，j 気体の透過係数比である．なお，本研究では透過係数の代わりに透過速度を用いているため，式(3-3-7)は式(3-3-8)として表される．

$$\alpha_{\mathrm{i/j}}^{\mathrm{ideal}} = \frac{Q\mathrm{i}}{Q\mathrm{j}} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3-3-8)$$

以上のようにして，本研究では透過速度，理想分離係数，分離係数を算出した．

3-4. 参考文献

1)公開特許公報，特開 2005-67991

2)E.W.Valyocsik, Crystalline silicate ZSM-58 and process for its preparation using a methyltropinium cation, U. S. Patent 4698217

3)公開特許公報，特開 2005-53747

第4章　高アルミニウム ZSM-58 結晶合成方法の検討

4-1　結晶構造の同定

ゼオライト膜化を行うためには，膜支持体上で結晶を合成させることと，結晶合成を促進させる目的のため一次結晶が必要となる．また，アルミニウム(以下，Al)含有の ZSM-58 ゼオライト膜作製に際し，ケイ素(以下，Si)当たりの Al 量が多い程，気体分離膜としての二酸化炭素ガス分離能力が向上すると考えられる．

ZSM-58 ゼオライト膜を合成するにあたり，本項では，膜化に適した Si/Al の検討として，各 Si/Al 条件での ZSM-58 結晶合成を行った．合成方法は，E.W.Valyocsik らの報告を参考に，アルミニウム含有量 Si/Al=20～350 および Si/Al=∞(Al 含有なし)の条件で実験を行った．

合成条件を Tab.4-1-1 に示す．また，膜合成においては，セラミック支持体表面にゼオライトを薄膜合成するため，支持体表面に核となる一次結晶を塗布し，その各成長によりゼオライト膜を合成するディッピング法を検討している．そのため，本実験では，菅納 [1]の無攪拌での ZSM-58 ゼオライト合成の方法を参考に，No.1～5 の全てにおいて，オールシリカ(Si/Al=∞) ZSM-58 結晶を一次結晶として添加して実験を行った．

Tab.4-1-1　Crystal synthesis condition of high aluminium ZSM-58

No.	Molar ratio[-]					Si/Al ratio	Synthesis time [hour]	Temperature [℃]
	MTI	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	H_2O			
1	17.50	0.10	11.50	70.00	2800	350	48	160
2	17.50	0.50	11.50	70.00	2800	70	48	160
3	17.50	0.88	11.50	70.00	2800	40	72	160
4	17.50	1.75	11.50	70.00	2800	20	72	160
5	17.50	-	11.50	70.00	2800	∞	48	160

※Si/Al=∞は Al の投入無し

No.1 の条件は特許の実施例として示されている組成であり，論文での多く用いられている条件である．No.2～4 は，Al_2O_3 の添加量を増やし，Si/Al を低くして合成を行った．No.5 では，Al の添加をせず Si/Al=∞として合成を行った．

合成された結晶の SEM 観察図を Fig.4-1-1 に，XRD 解析結果を Fig.4-1-2 にそれぞれ示す．

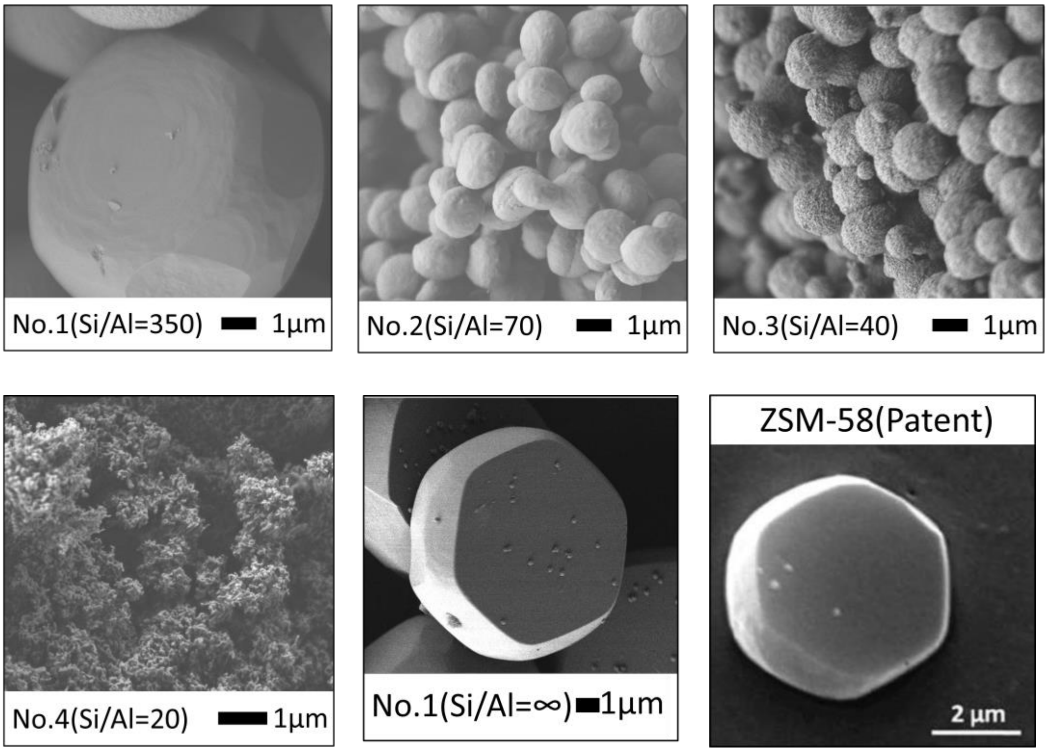


Fig.4-1-1　SEM image of as-synthesized high aluminium ZSM-58 crystals

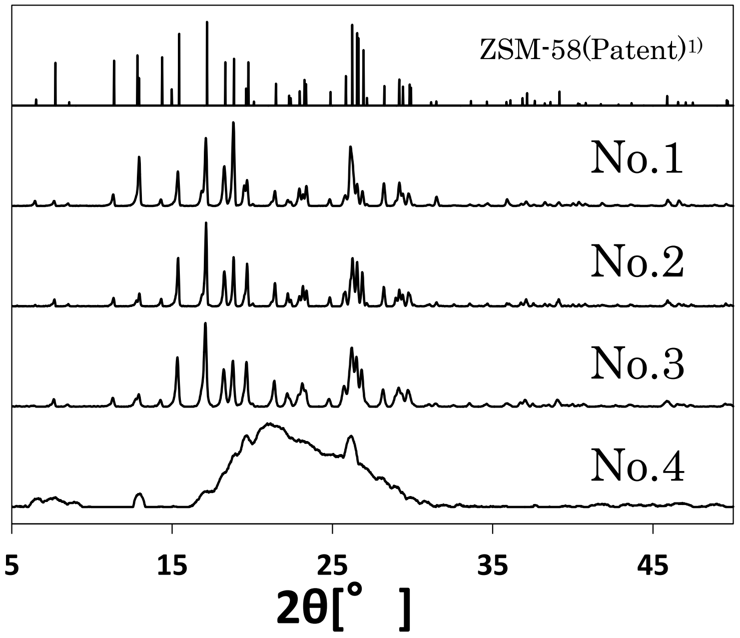


Fig.4-1-2　XRD pattern of as-synthesized high aluminium ZSM-58 crystals

Fig.4-1-1 の結果から、No.1,5 では ZSM-58 結晶の形状として多く報告されている結晶と同様な結晶径、形状の結晶が得られ、その大きさは約 10μm であった。また，その他の結晶の混晶や不純物の少ない結晶が得られた. No.2,3 では，No.1,5 と比べると，角が取れ丸みを帯びた形状の結晶が合成され，その大きさは約 1μm であった. 対して No.4 では，合成物のほぼ全てが結晶性の見られない非晶質状の物質であった.

水熱合成においては，合成初期に核生成と核成長が起こり，以降は核成長により結晶が合成するとされている. No.1,5 では，核成長が正常に進行し，約 10μm 程度の純度の高く且つ結晶性の高い結晶が合成されたと考えられる. 一方で，No.2,3 では，Al を多く含有していることから，核成長が正常に進行せず，約 1μm 程度の結晶が合成されたと考えられる. No.4 では，一次結晶を添加しているにも関わらず，核生成が正常に起こらなかったことにより，結晶成長に消費されなかったケイ素成分が非晶質となって析出したと考えられる.

Fig.4-1-2 の結果から，No.4 のみ固有の結晶構造を持たない非晶質特有のブロードピークを示しているのに対して，No.1～3 および No.5 では，特許に記載されている ZSM-58 固有のピークパターンが得られた.

以上の結果から，ZSM-58 ゼオライト合成においては，原料溶液中の Al 濃度が高い程，結晶の核成長を阻害し，結晶性が高く，高純度な結晶を得ることは難しいことが示唆された. このことより，以後の膜合成の検討においては，Al を添加した ZSM-58 ではなく，Al を添加しないオールシリカの ZSM-58 を合成することで，ZSM-58 膜合成条件の検討を行った後，Al を添加する条件における，二酸化炭素ガスとメタンガスの分離性能の高い膜合成条件の検討を行っていくこととした.

4-2 焼成後の結晶細孔解析

合成された ZSM-58 結晶中には，構造規定剤である MTI が残存しており，これにより，細孔径が閉塞し，気体分子を透過することができない．そのため，DD3R で行っている焼成方法を参考に，合成された ZSM-58(No.5)結晶を焼成し，細孔が開放されているか確認を行うため，窒素ガスでの吸着等温線測定を行った．

吸着等温線測定結果を Fig.4-2-1 に示す．比較として，本研究室で扱っている DD3R の吸着等温線測定を同時に行った．

Fig.4-2-1 の結果より，相対圧に対する窒素ガスの吸着量は，No.1,2,5 で DD3R とほぼ同程度であることが確認された．DD3R と ZSM-58 の基本的な骨格構造は同一であることから，窒素ガスによる吸着等温線は近い値を示すと予想され，ZSM-58 の細孔は 973K・4 時間の焼成により開放することが示唆された[2)]．一方で，No.3 の結果では，No.3 では，相対圧 10^{-3} 付近からの吸着量が，DD3R と比較して低い結果となった．これは，アルミニウムが含まれることにより，焼成により細孔径が開放されずらいことを示唆している．

以上の結果より，ZSM-58 結晶の焼成では，973K・4 時間の焼成を行うことで，Si/Al=70 までのアルミニウム含有量であれば，細孔を開放することが可能であり，高アルミニウム含有であると，焼成時の構造規定剤除去を骨格構造中のアルミニウムが阻害し，細孔内への分子の吸着量が低くなることが示唆された．そのため，高アルミニウム含有の ZSM-58 膜においては，焼成時の条件をアルミニウム含有量に応じて検討していく必要があることが確認された．

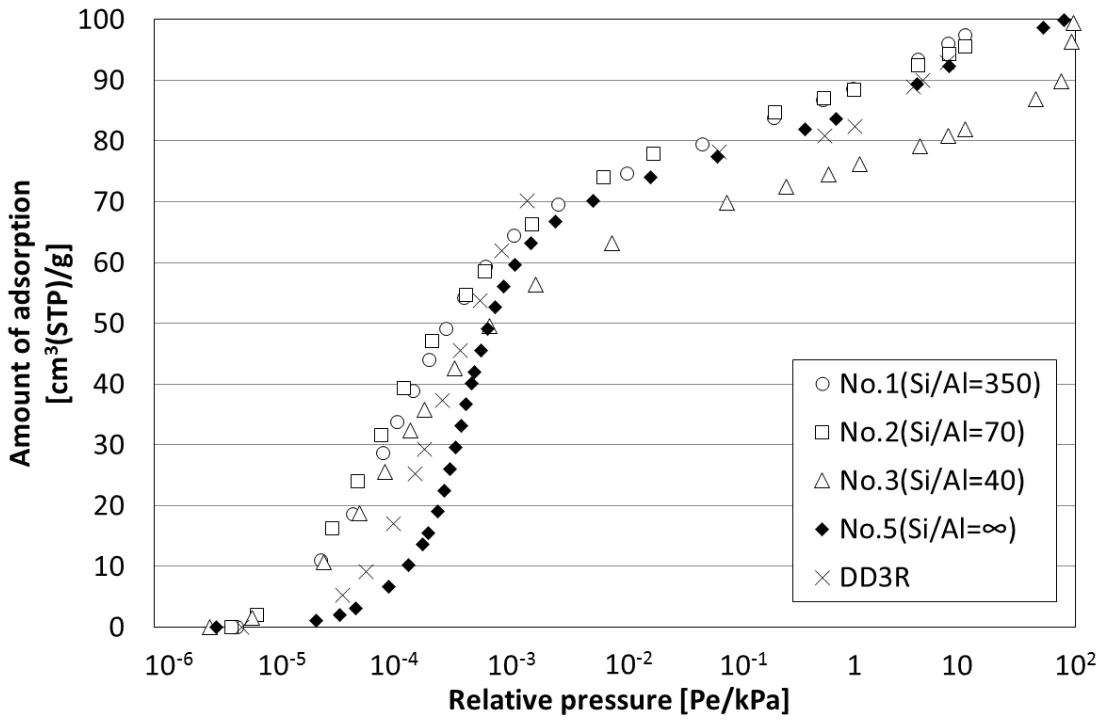


Fig.4-2-1 Result adsorption isotherm measurement calcinated ZSM-58 crystals

4-3　小括

現在までに報告が無く，アルミニウムを含有していることで，DD3R ゼオライト膜以上の二酸化炭素ガス/メタンガス分離の性能を発現することが期待される ZSM-58 ゼオライト膜化にあたり，まずは一次結晶となる結晶合成を行った．本項では，特許や論文等で報告されている合成方法を参考に，高アルミニウム含有で結晶合成を行うことで，結晶にどのような変化がみられるか確認するために実験を行った．それにより，以下の知見が得られた．

- Al 含有量を Si/Al=20～350 および Si/Al=∞まで変化させて合成を行った結果，Al 含有量なるほど，ZSM-58 結晶の核成長が成長に進行せず，結晶径は小さくなることが示唆された．また，Si/Al=20 までアルミニウムの含有量を増やすと，合成される物質は結晶性が無く，非晶質の物質が得られることが確認された．

- 合成された ZSM-58 ゼオライトの窒素ガスでの吸着等温線を測定したところ，Si/Al=70, 350,∞において，DD3R と同様な吸着等温線が得られたことから，973K・4 時間の焼成により，合成後に構造規定剤で閉塞している細孔径を開放することが可能であることが明らかとなった．一方で，アルミニウム含有量が最も多い Si/Al=40 では，DD3R の吸着量と比較して吸着量が少ないことから，アルミニウム含有量が多い程，構造規定剤の除去にエネルギーが必要であることが示唆された．

4-4. 参考文献

1) E.W.Valyocsik, Crystalline silicate ZSM-58 and process for its preparation using a methyltropinium cation, U. S. Patent 4698217
2) IZA ホームページ：Structure Commission

第 5 章 アルミナ支持体への製膜条件の検討

5-1. 水熱合成条件の違いによる影響

5-1-1. 合成時間の違いによる影響

第 4 章での結晶合成条件にて，アルミナ支持体上への製膜を行った結果，支持体表面上に ZSM-58 結晶を合成することはできたが，ゼオライト膜層が 100μm 以上と厚くなることが確認された．そのため，本項では，合成時間の短縮と合成温度の変更を行うことで，結晶径や膜層の制御を行い，膜層を 10μm 以下に抑制することができないか検討を行った．

合成時間の検討では，結晶合成時の 48 時間を基準に 6～48 時間まで短縮し，結晶の成長途中で合成を終了することにより，支持体上に合成される結晶量減らすことで，膜厚を薄くできないか検討を行った．合成条件を Tab.5-1-1 に示す．

Tab.5-1-1 Synthesis conditions change synthesis time

No.	Molar ratio[-]					Si/Al ratio	pH	Synthesis time [hour]	Temperature [℃]
	MTI	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	H_2O				
Mem-1	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.61	6	160
Mem-2	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.74	12	160
Mem-3	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.63	18	160
Mem-4	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.73	24	160
Mem-5	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.54	36	160
Mem-6	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.73	48	160

No.1～6 全てにおいて，Al の添加は行わず，Si/Al=∞のオールシリカ条件にて合成を行った．合成条件は No.1 から，6,12,18,24,36 時間と結晶合成条件である 48 時間で実験を行った．また，合成時に合成容器を炉に投入してからの内部の昇温時間や合成終了後の降温時間の関係から，容器内部の溶液の温度が安定するまでの時間を考慮し，最低温度を 6 時間で検討した．

合成された膜の SEM 観察図を Fig.5-1-1 に，XRD 解析結果を Fig.5-1-2 にそれぞれ示す．

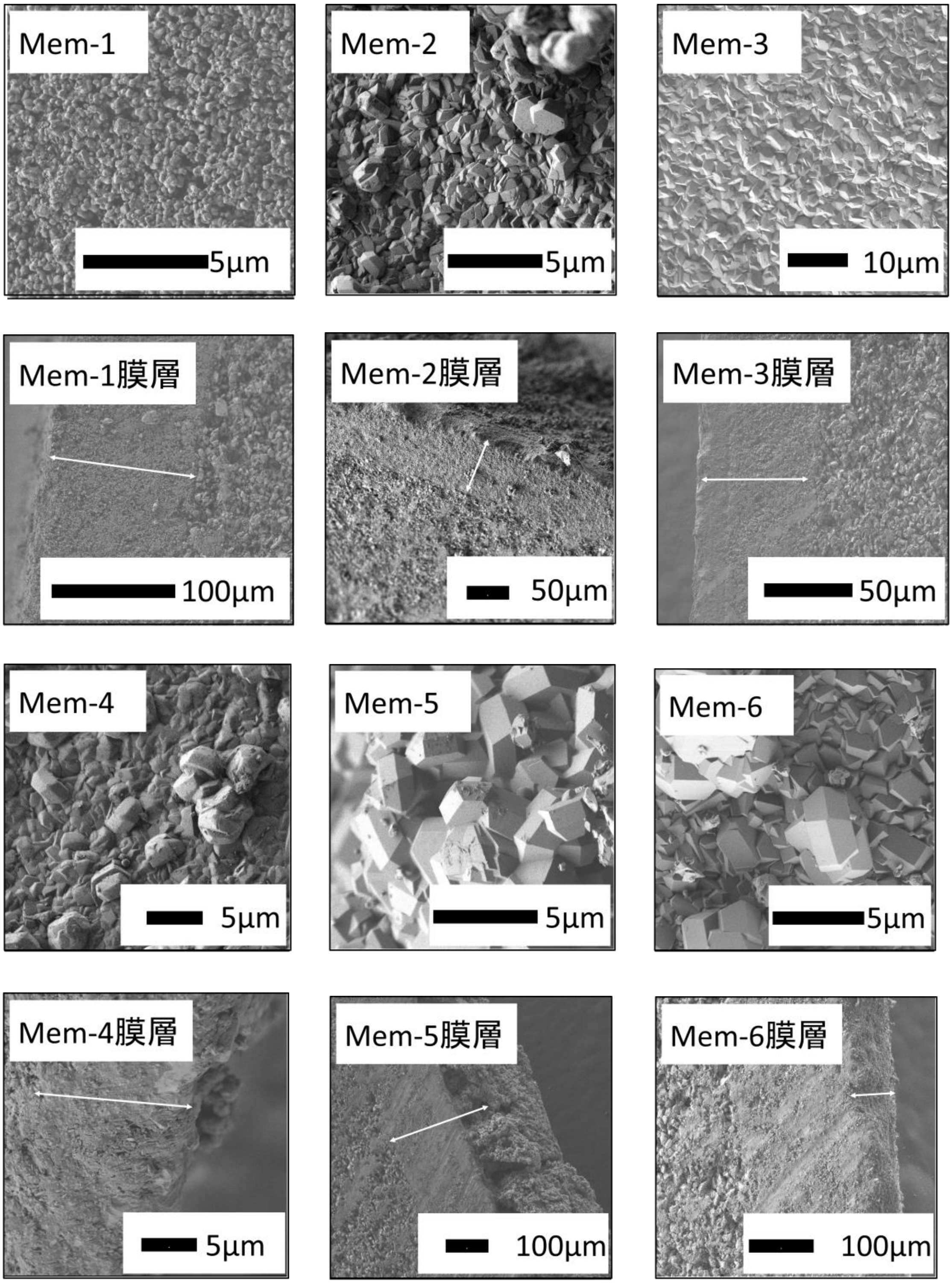


Fig.5-1-1 SEM image of synthesized by changing the synthesis time

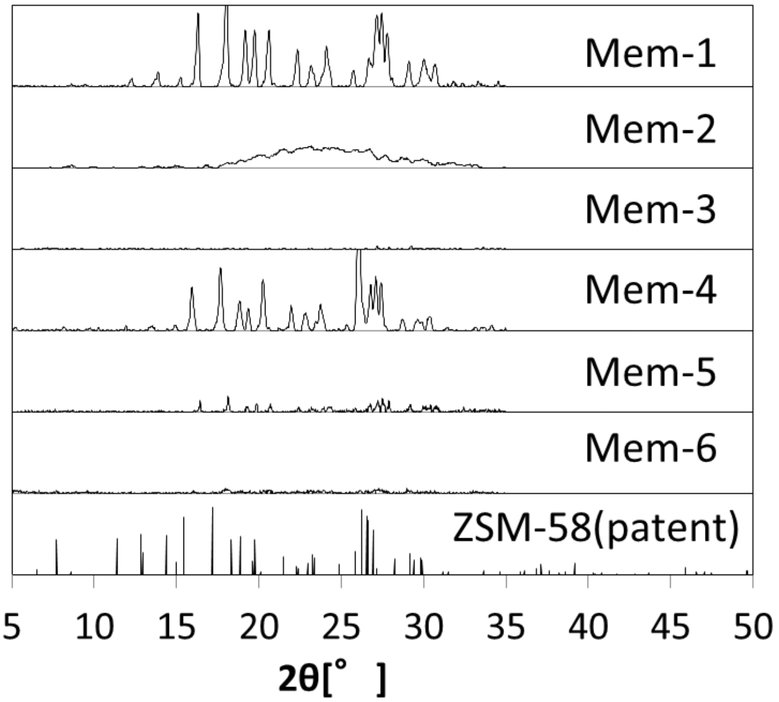


Fig.5-1-2 XRD pattern of synthesized by changing the synthesis time

Fig.5-1-1 の結果より，6 時間の合成においても膜層は 100μm 以上であり，支持体上に多量の結晶が合成されることが確認された．一方で，結晶合成時の 48 時間から半分の時間である 24 時間の合成においては，膜厚が約 15μm 程度と他の合成時間の結果から比較的薄い結果となった．表面上に合成されている結晶を見ると，合成時間が長くなるにつれ結晶径が大きくなっていることから，24 時間の合成よりも短時間の合成では，結晶径が小さく結晶の上に次第に結晶が積層していくことから膜厚が厚くなると考えられた．逆に 24 時間の合成よりも長時間の合成では，結晶 1 粒が大きく，膜厚は厚くなっていくと考えられた．

Fig.5-1-2 の結果より，Mem-4 のみ ZSM-58 ピーク [1)]と類似の XRD ピークが確認された．Mem-3,5,6 では，支持体ピークが強すぎることから，結晶のピークが確認しづらい結果となった．これは，膜層が非常に薄いことを示しているか，膜表面上に支持体が露出している部分があり，支持体ピークを強く示していると考えられる．しかし，Fig.5-1-1 の断面を見ると，膜厚が 100μm 以上あることから，膜表面上に支持体が露出している部分がある可能性が高い．Mem-2 では，非晶質のブロードピークを示しており，合成された物質に非晶質が混晶している結果となった．Mem-1 では，2θ=20～25 において，強いピークを示した．これは，ZSM-58 と別のゼオライトが混晶している可能性があることを示している．

以上より，ZSM-58 膜合成においては，合成時間の短縮と膜厚には相関性が見られず，6 時間の短時間合成においても膜厚 100μm 以上の結晶が膜表面に合成される結果となり，24 時間での合成が最も膜厚が薄く，約 15μm 程度の ZSM-58 膜を合成した．一方で，6～48 時間の合成では，膜厚が No.4 を除いて，膜厚は 50～100μm 程度ではあったが，結晶径の違いから，6 時間の合成においては比較的粒径の小さい結晶が多量に，48 時間の合成では比較的粒径の大きな結晶が少量，それぞれ合成されることが確認された．ゼオライトの合成では，核生成と核成長により，結晶の合成が行われる．本検討では，静置で短時間で結晶を合成させる理由により，種結晶を添加して合成を行っているが，ZSM-58 においては，6 時間の合成時点で核生成が起こっており，48 時間までの合成で急激に各成長が促進されていると考えた．膜厚をさらに薄くするためには，結晶の粒径も考慮した上で，各検討項目において合成時間を検討していく必要がある．例えば，原料溶液を変更すれば，合成される Si 量から，合成される結晶量は変化するため，最適な合成時間も変化すると考えられる．一方で，膜厚 3μm 程度の ZSM-58 膜を合成するためには，各条件との多次元での最適化が必要である．そのため，本検討では同一条件での実験の結果，24 時間が比較的膜厚が薄く，純度の高い ZSM-58 が得られたことから，以降の検討においては，24 時間の合成を基準として，各項目の最適条件を検討していくこととした．

5-1-2. 合成温度の違いによる影響

合成温度の検討では，合成温度を変化させることで，低温域での結晶成長の抑制および高温域での結晶成長の促進を行い，膜厚を制御できないか検討を行った．検討条件を Tab.5-1-2 に示す．

Tab.5-1-2　Membrane synthesis conditions change synthesis temperature

No.	Molar ratio[-]					Si/Al ratio	pH	Synthesis time [hour]	Temperature [℃]
	MTI	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	H_2O				
Mem-7	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.43	24	140
Mem-8	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.96	24	150
Mem-4	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.73	24	160
Mem-9	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.98	24	170
Mem-10	17.50	-	11.50	70.00	5600	∞	11.40	24	180

結晶合成条件の 160℃合成を基準に 140～180℃に変更して合成を行った．合成された結晶の SEM 観察図を Fig.5-1-3 に，XRD 解析結果を Fig.5-1-4 にそれぞれ示す．

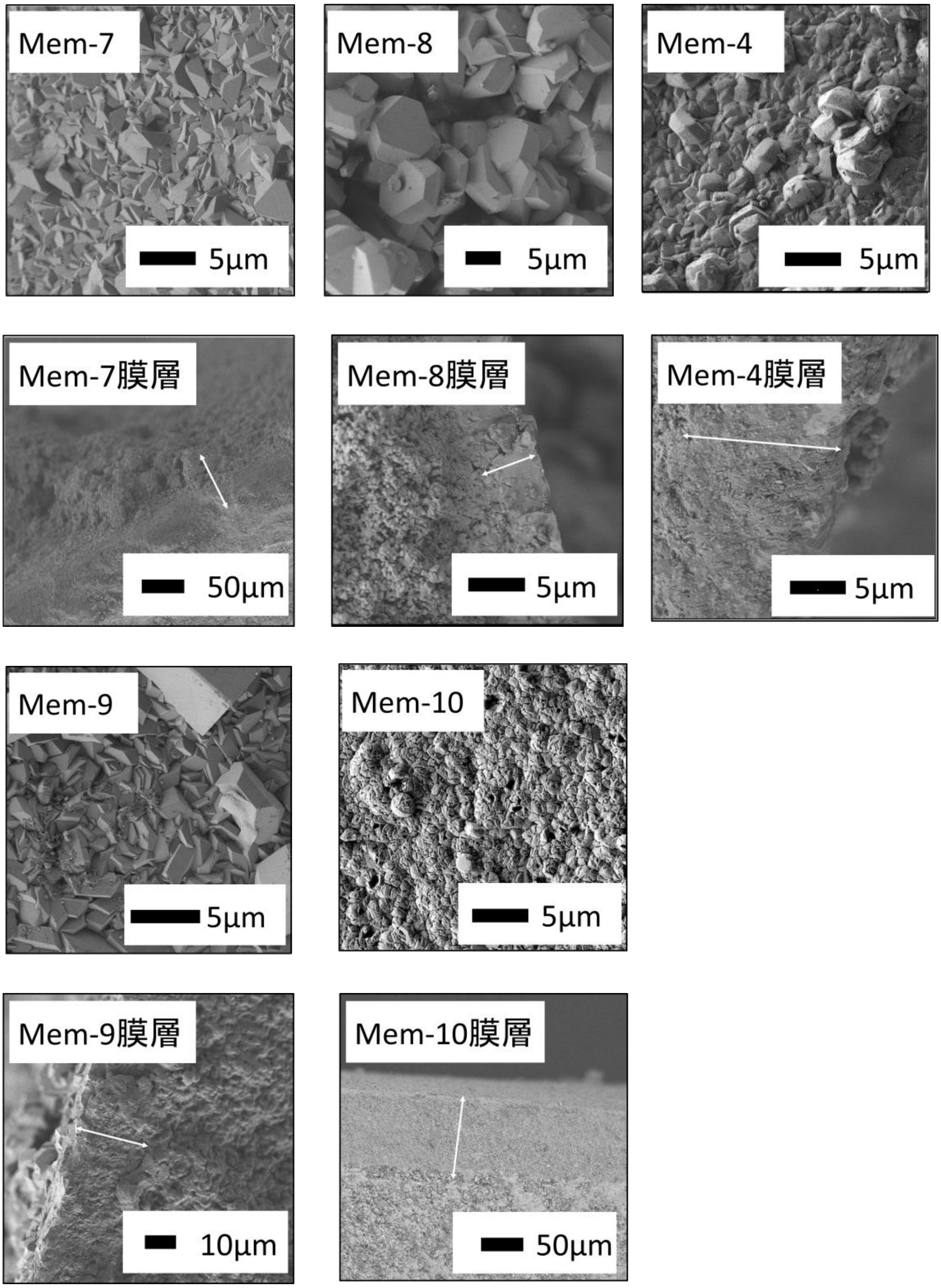


Fig.5-1-3　SEM image of synthesized by changing the synthesis temperature

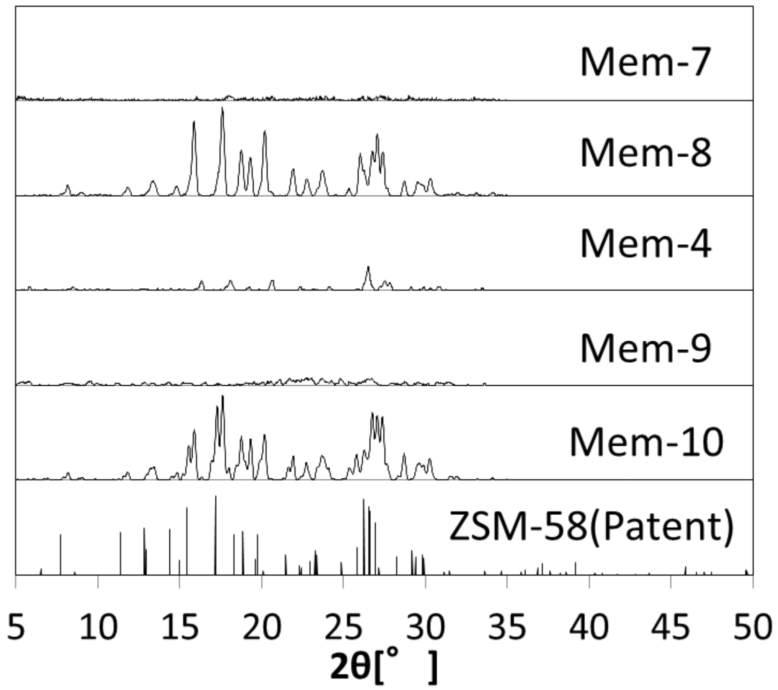


Fig.5-1-4　XRD pattern of synthesized by changing the synthesis temperature

Fig.5-1-3 の結果より，Mem-7,10 では，膜厚は 100μm 程度と厚い結果となった．一方で，150～170℃で合成した Mem-8,4,9 では，膜厚が 5～20μm と薄い結果となった．表面上の結晶径は，Mem-7,10 が 1μm 程度，Mem-4,9 が 2.5μm 程度，Mem-8 が 5μm 程度であった．合成温度の変更においては，低温域では，結晶成長が抑制されるため，結晶径は小さくなり，逆に高温域では結晶成長が促進されることから，結晶径は大きくなると予想されたが，本実験結果から，合成温度による結晶成長には相関性が確認されない結果となった．一方で，本検討において合成温度が最も高い Mem-10 では，表面上に所々ピンホール（黒い穴）が確認された．ZSM-58 結晶の合成では，E.W.Valyocsik ら [1)]の報告で，225℃までの条件で ZSM-58 が得られることが示されていたが，膜合成においては 180℃以上の合成において，核成長が急速に起こることから，分離性能を発現するために必須となる「緻密さ」[2)]が確保できない可能性が示唆された．

Fig.5-1-4 の結果より，Mem4,10 では ZSM-58 特許ピークと類似のピーク位置であった．Mem-7,9 では，支持体ピークが強く表れる結果となった．Mem-8 では，ZSm-58 ピークと異なり，2θ=20,26 付近で強くピークを示す結果となった．DD3R の合成時においては，合成温度を変化させると，DDR 型ゼオライトではなく DOH 型ゼオライトが合成されることがあることから，ZSM-58 においても合成温度の変更により，ZSM-58 ではないゼオライトが合成されることが示唆された．

以上より，合成温度の検討実験においては，150℃～170℃の合成において，比較的薄膜での膜が合成されることを確認した．また，140，180℃の合成を行っても，膜厚や粒径と合成温度との相関性が見られず，さらに 180℃の合成においては，表面上にピンホールが確認され，緻密に合成されないことが確認された．これにより，24 時間の合成時間では，160℃の合成温度において，最も XRD パターンが類似し，且つ比較的薄膜で支持体上に結晶を合成できることが確認された．

5-2. 原料溶液組成（テンプレート剤，Na 源，シリカ源）の違いによる影響

ZSM-58 ゼオライトの合成における原料溶液の組成は，MTI・NaO_2・SiO_2 および H_2O のモル比によって決定される．これまでの検討では，原料溶液の組成を ZSM-58 ゼオライトの研究で多く報告され最も一般的な組成において合成条件の検討を行った．本実験では，原料溶液組成の主のケイ素成分に注目し，ケイ素の量を調整することにより膜厚を制御できると考えた．ケイ素成分の比が小さくなることで，合成される ZSM-58 量が減ると考え，ケイ素成分比の増減についての検討を行った．

原料溶液組成の検討条件を Tab.5-2-1 に示す．また，検討条件に関して，MTI・NaO2・SiO2 を三組成として作成した三組成図上での各条件の位置を Fig.5-2-1 に示す．

Tab.5-2-1 Membrane synthesis conditions change raw material solution composition

No.	Molar ratio[-]					Si/Al ratio	pH	Synthesis time [hour]	Temperature [℃]
	MTI	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	H_2O				
Mem-11	17.52	-	17.13	64.35	5600	∞	11.51	24	160
Mem-12	17.52	-	22.08	59.40	5600	∞	11.85	24	160
Mem-13	22.28	-	12.38	64.35	5600	∞	11.51	24	160
Mem-14	24.75	-	16.83	57.42	5600	∞	11.60	24	160
Mem-15	17.52	-	8.22	73.26	5600	∞	11.50	24	160
Mem-16	17.52	-	4.26	77.22	5600	∞	11.47	24	160

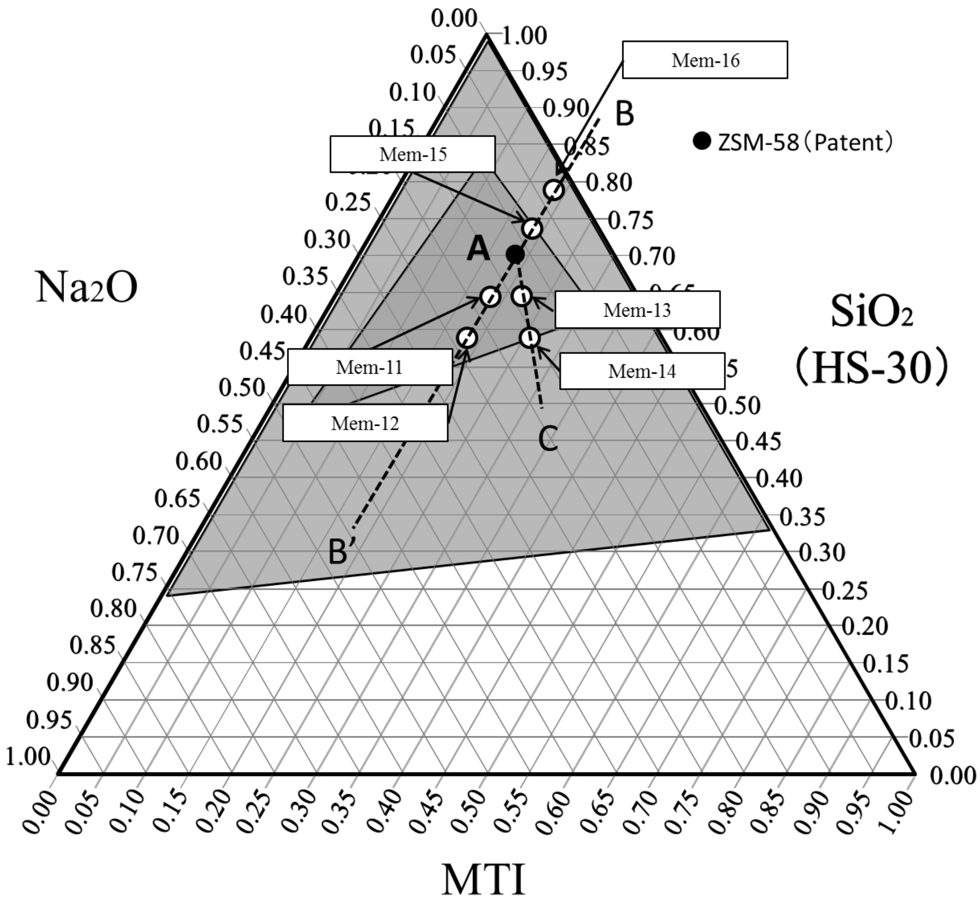


Fig.5-2-1 Ternary phase diagram of the investigated raw material solution

Mem−11 および Mem−12 では，これまで検討を行ってきた ZSM−58 組成（以下，特許組成）から，MTI 比を固定して SiO2 の比を減らした条件（A−B），Mem−13 および Mem−14 では，MTI 比を増やして SiO2 比を減らした条件(A−C)，Mem−15 および Mem−16 では，MTI 比を固定して SiO2 比を増やした条件(A−B’)で実験を行った．

合成された膜の SEM 観察図を Fig.5−2−2 に，XRD 解析結果を Fig.5−2−3 にそれぞれ示す．

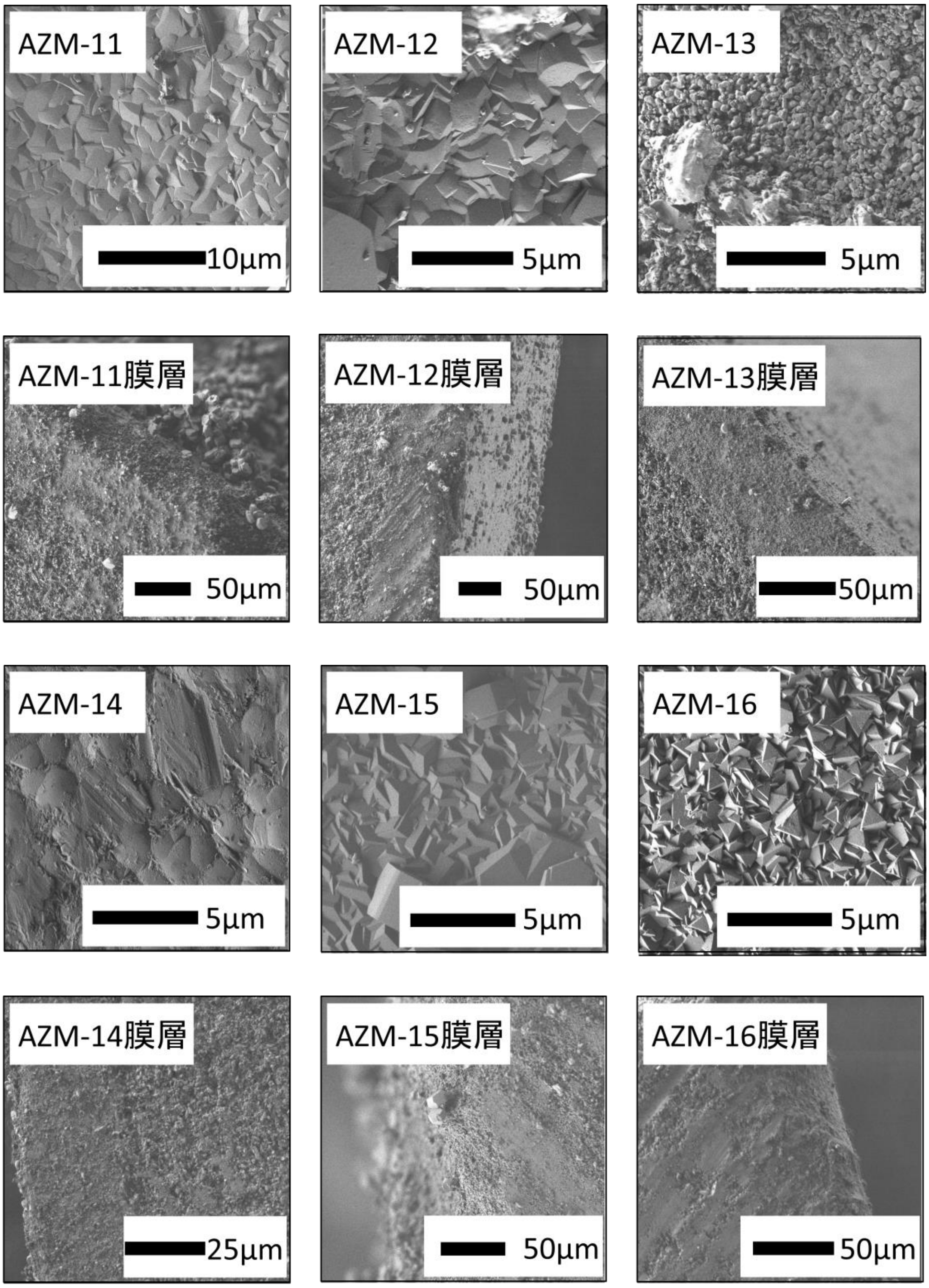


Fig.5-2-2　SEM image of synthesized by changing the raw material solution composition

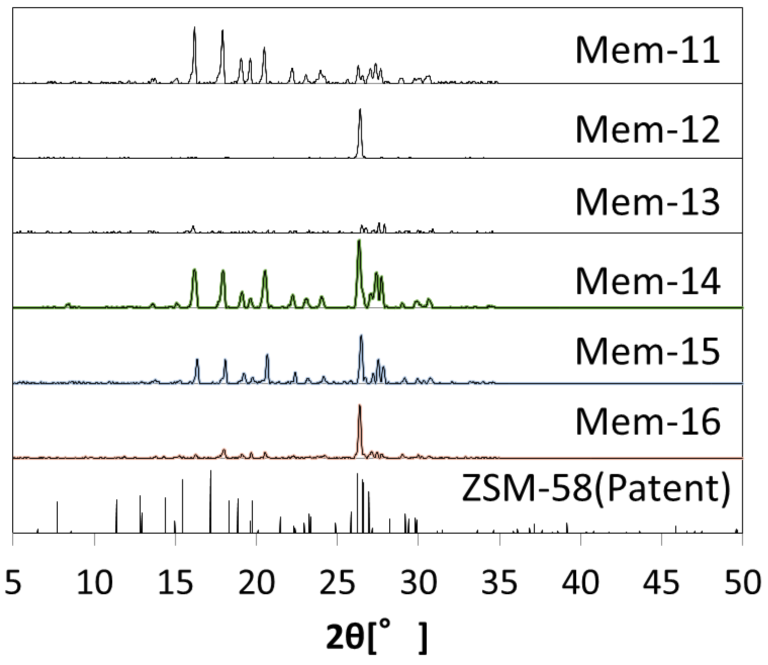


Fig.5-2-3 XRD pattern of synthesized by changing the raw material solution composition

Fig.5-2-2 の結果より，MTI 比を固定して SiO_2 の比を増減した条件（B-B'）の Mem-11,12,15,16 より，Si 比が高くなる程，合成される結晶形状は鋭利になり，DD3R 結晶合成時に得られる結晶と類似した結晶が得られることが確認された．また，MTI 比を増やして SiO_2 比を減らした条件(A-C)の Mem-13,14 では，膜厚は約 25～50μm となることが確認された．以上より，原料溶液中の組成は，シリカ源を増やすと DD3R と類似した結晶が支持体表面に合成され，構造規定剤を増やしシリカ源を減らすと膜厚は 25μm 程度まで抑制可能であることが示唆された．

Fig.5-2-3 の結果より，MTI を固定して SiO_2 比を減らした Mem-11,12 のみ ZSM-58 特許ピークからずれているのに対して，Mem-13～16 では，特許ピークと類似のピークを得た．

以上より，原料溶液組成の変更により，合成される結晶形状は，MTI 固定で SiO_2 比を増やすことで，DD3R と同様な形状の ZSM-58 を得ることができ，逆に MTI 固定で SiO_2 比を減らすと ZSM-58 ではないゼオライトが合成される可能性があることが示唆された．また，膜厚に関しては，MTI 比を増やしながら SiO_2 比を減らすことで，膜厚は薄くできる可能性があることが示唆された．

5-3. 原料溶液中の水モル比の違いによる影響および性能評価試験

5-3 章において，ZSM-58 ゼオライト合成における原料溶液組成中の MTI・NaO_2・SiO_2 に関して注目し，三組成の比を変更して膜合成の検討を行った．本項では，もう 1 つの原料溶液である H_2O に関して注目し，H_2O 比をあげることで膜厚の制御を行えないか検討を行う．これまでの実験において，H_2O 比を 1800～8400 まで変更して検討を行ったが，膜厚を薄くすることができなかったため，本項では，原料溶液を特許組成で作製後，希釈により原料溶液濃度を薄めることで，結晶合成量を少なくする検討を行った．希釈倍率に関しては，10 倍および 50 倍で，特許組成と 5-3 章実験にて，DD3R と同様の結晶形状の結晶が得られた Mem-16 の条件にて検討を行った．

検討条件を Fig.5-3-1 に示す．

Tab. 5-3-1　Membrane synthesis conditions diluted with DI water

No.	Molar ratio[-]					Si/Al ratio	pH	Dilution factor [times]	Synthesis time [hour]	Temperature [℃]
	MTI	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	H_2O					
Mem-17	17.50	–	11.50	70	5600	∞	12.93	10	160	24
Mem-18	17.50	–	11.50	70	5600	∞	12.27	50	160	24
Mem-19	15.88	–	3.86	70	5600	∞	12.30	10	160	24
Mem-20	15.88	–	3.86	70	5600	∞	12.30	50	160	24

Mem-17,18 に関しては，特許組成での原料溶液作製後，それぞれ 10 倍，50 倍希釈した条件であり，Mem-19,20 に関しては，DD3R と同様の結晶形状が得られた Mem-16 条件での原料溶液作製後，それぞれ 10 倍，50 倍希釈した条件を示している．

合成された膜の SEM 観察図を Fig.5-3-1 に，XRD 解析結果を Fig.5-3-2 にそれぞれ示す．

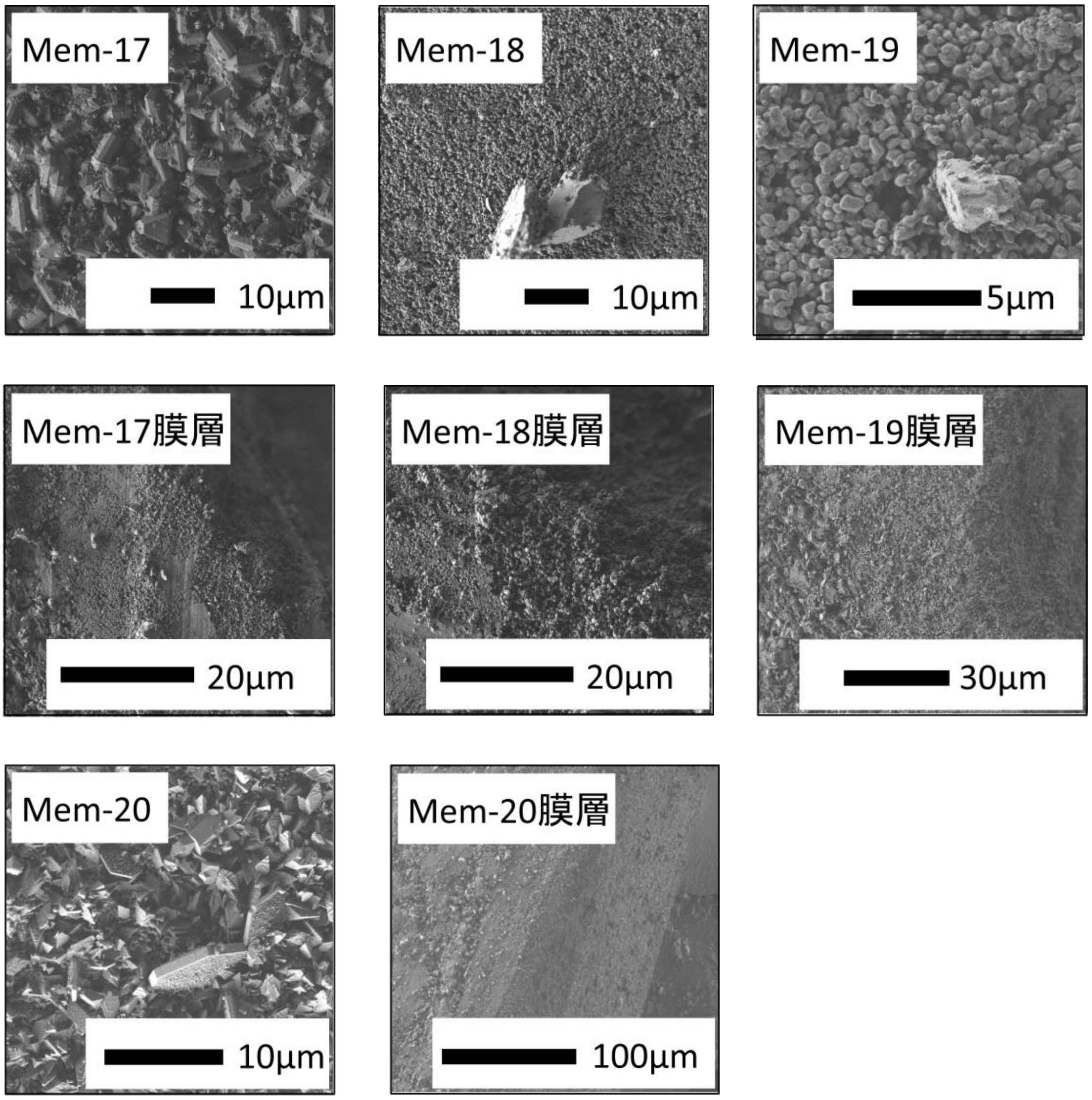


Fig.5-3-1　SEM image of synthesized raw material solution diluted with DI water

Fig.5-3-1 の結果より，Mem-17,20 では，結晶性のある物質と不純物らしき物質の混晶であった．断面観察結果にかんしては，支持体の最表層と膜層の境界が目視で確認できないことから，支持体の表面のごくわずかに(1μm 以下)に結晶が合成されているか，もしくは，支持体の最表層が露出しているかが考えられた．

Mem-18,19 では，膜表面のほぼ全てで支持体の最表層が露出している結果となった．結晶性のある物質がわずかしか確認できないことから，原料溶液作製後に 10 倍以上の倍率で希釈することにより，原料溶液中の SiO_2 源が少なくなり，ZSM-58 結晶の核成長に必要な Si 源が確保できなかったと考えられる．

以上より，原料溶液作製後に H_2O により希釈を行うことで Si 源を少なくすると，10 倍希釈以上の希釈倍率以上では，支持体上に不均一にごくわずかの結晶が合成されるか，ほとんど合成されず支持体が露出することが確認された．

合成された膜に関して，表面上をわずかに覆っている可能性があることから，薄膜化がされている可能性があると考え，Mem-17,20 に関して，オゾン焼成[3)]を行った後，単成分加圧透過試験を行った．試験結果を Tab.5-3-2 に示す．

Tab.5-3-2 Permeance and selectivity of CO_2 and CH_4

No.	Pressure [MPa]	Permeance [mol・m^{-2}・s^{-1}・Pa^{-1}]		CO_2/CH_4 Separation factor
		CO_2	CH_4	
Mem-17	–	>5.0×10^{-4}	>5.0×10^{-4}	–
Mem-20	–	>5.0×10^{-4}	>5.0×10^{-4}	–

Tab.5-3-2 から，二酸化炭素ガスとメタンガスのどちらも透過速度が非常に速く，供給圧をかけることができず，膜表面上に結晶が緻密に合成できておらず，支持体が露出している部分があることが確認された．これは，原料溶液を希釈することにより，溶液中の Si 量が少なくなり過ぎてしまったため，合成に必要な Si 量が確保されず，支持体表面に結晶が合成されなかったと考えられる．

上記の実験において，原料溶液を特許組成で作製後，希釈により原料溶液濃度を 10 倍から 50 倍で薄めることで，結晶合成量を少なくする検討を行ったが，支持体層が露出しており，CH4 と CO2 を分離する性能を発現しなかった．そのため，本項では希釈倍率を 10 倍以下で原料溶液を希釈して膜合成を行った．検討条件を Fig.5−3−3 に示す．

Tab.5-3-2 Membrane synthesis conditions diluted with DI water

No.	Molar ratio[−]					Si/Al ratio	pH	Dilution factor [times]	Synthesis time [hour]	Temperature [℃]
	MTI	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	H_2O					
Mem−21	17.50	−	11.50	70	5600	∞	12.03	1.5	24	160
Mem−22	17.50	−	11.50	70	5600	∞	12.00	2	24	160
Mem−23	17.50	−	11.50	70	5600	∞	11.80	5	24	160
Mem−24	17.50	−	11.50	70	5600	∞	11.74	7	24	160
Mem−25	17.50	−	11.50	70	5600	∞	11.77	10	24	160

特許組成での原料溶液作製後，それぞれ 1.5 倍から 10 倍希釈した条件を示している．

合成された膜の SEM 観察図を Fig.5−3−2 に，XRD 解析結果を Fig.5−3−3 にそれぞれ示す．

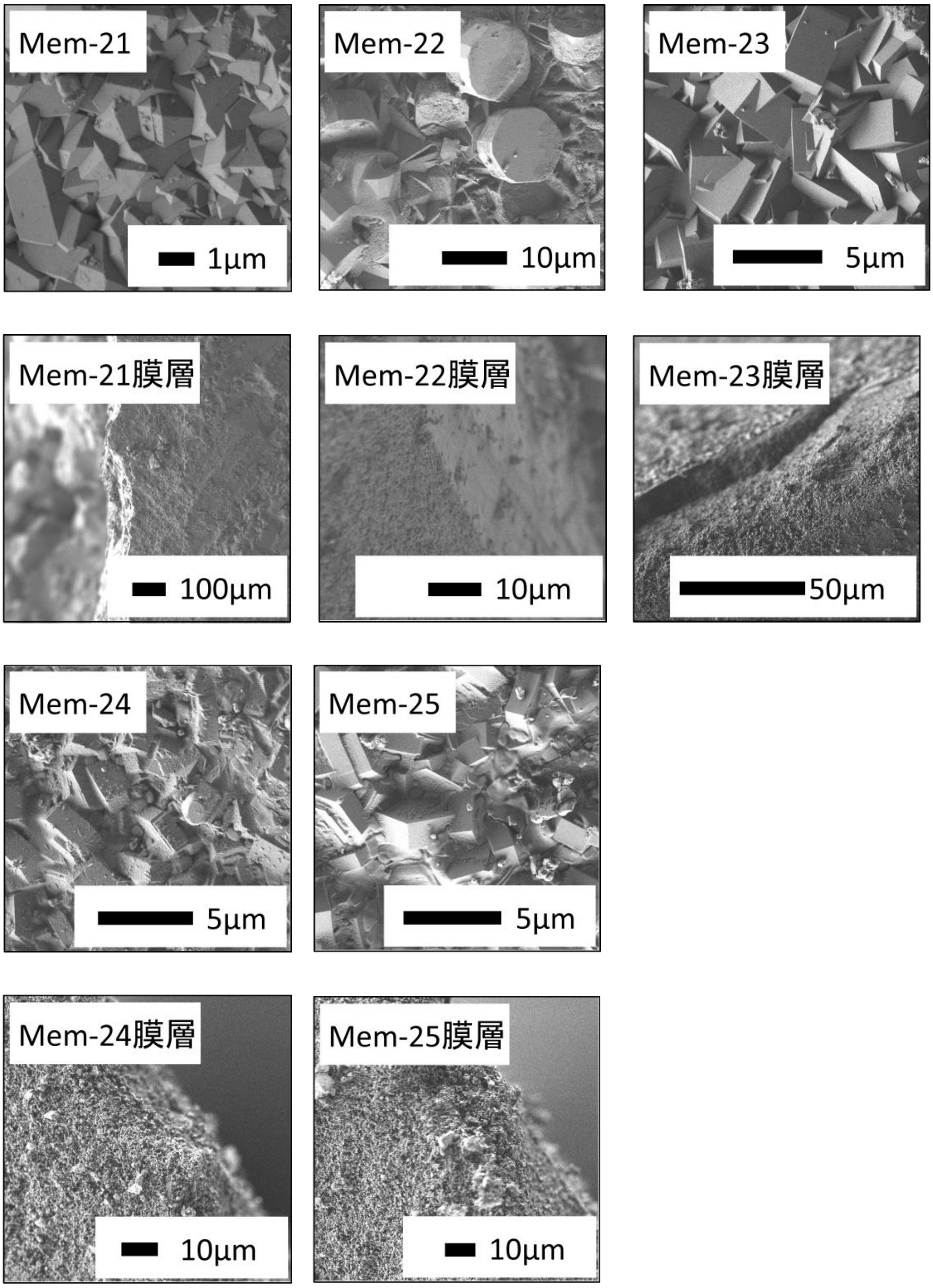


Fig.5-3-2　SEM image of synthesized raw material solution diluted with DI water

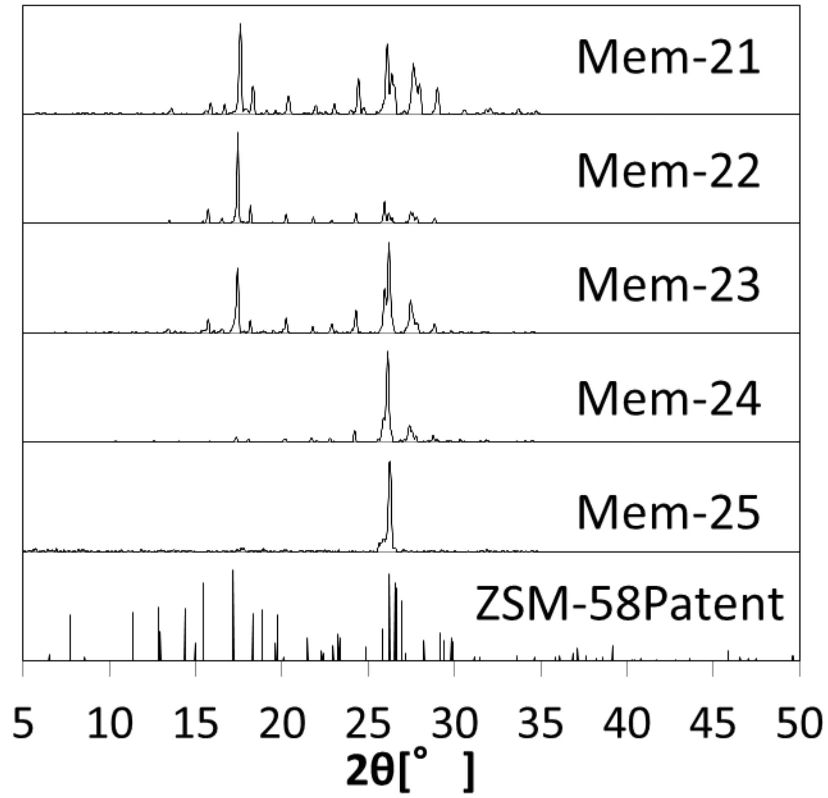


Fig.5-3-3 XRD pattaren of synthesized raw material solution diluted with DI water

Fig.5-3-2 の結果より，Mem-21,23 では，結晶性の高い物質が合成された．Mem-22 では，ZSM-58 特有の 6 角形の結晶と角の尖った結晶との混晶であった．Mem-24,25 では不純物らしき物質と支持体層が露出していることが確認された．断面の観察結果からは，Mem-21 のみ，ゼオライト層と支持体層の複合層が確認されたが，Mem-22～25 では，支持体層との複合層がほとんど確認できず，支持体層が露出している可能性があることが確認された．

Fig.5-3-3 の結果より，Mem-21～25 の全てで，ZSM-58 特有のピーク位置でのピークを示しているが，Mem-22 では，16 付近のピークが，Mem-24,25 では，26 付近のピークが極端に強く出ていることが確認された．これにより，Mem-22,24,25 では，ZSM-58 が合成されているが，純度が高くなく，また，支持体上に一様に合成されていないことから，ZSM-58 特有ピークが強く表れなかった可能性があることが示唆された．前述の検討と併せると，原料溶液作製後に希釈を行う検討においては，7 倍以上の希釈においては支持体が完全に露出し，分離性能を発現しないことが確認された．希釈倍率は 5 倍程度から，ZSM-58 が表面上に合成されるが，純度の高い ZSM-58 を一様に合成するためには，1.5 倍以下の希釈から，支持体との複合層ができ，膜厚を確保できることが示唆された．

ローダミン試験結果を Fig.5-3-4 に示す.

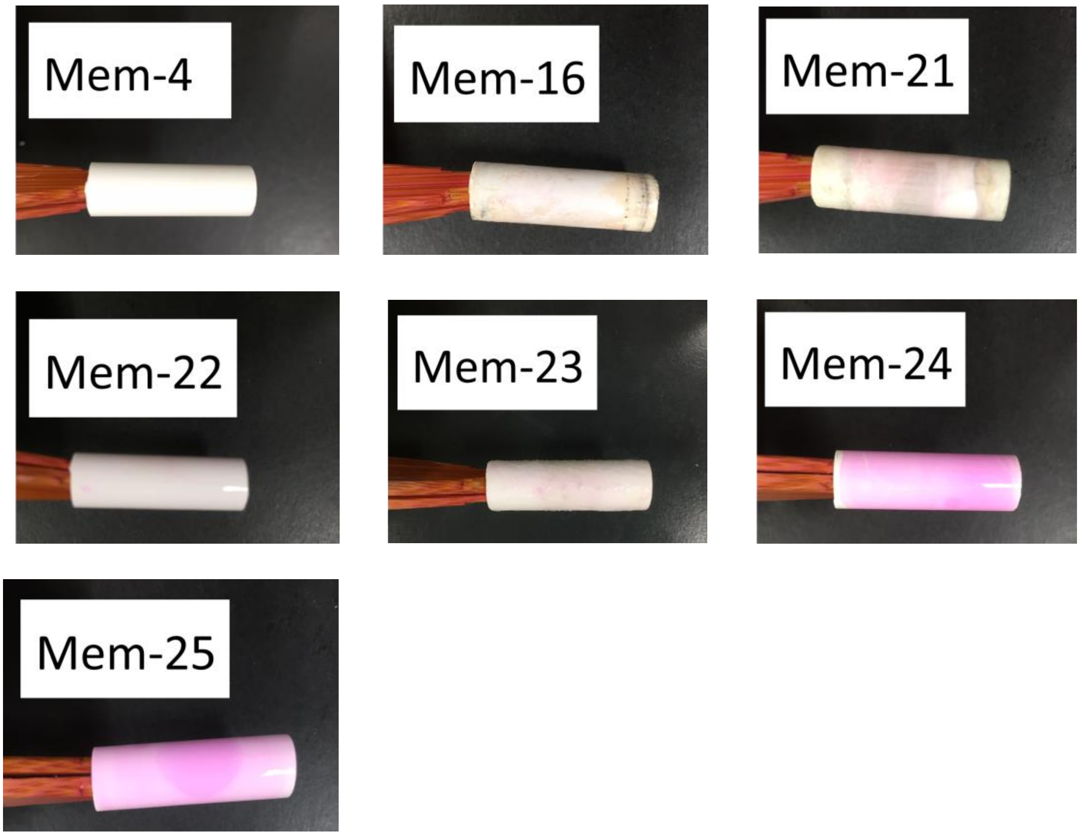


Fig.5-3-4 Rhodamine test results of the calcinated ZSM-58 membrane

Fig.5-3-4 の結果より，Mem-4,16 及び Mem-21～23 では，ローダミン試験による膜の染色は見られず，クラックやひび割れ，支持体層の露出は確認されなかった．一方で，Mem-24, 25 では，膜一面がローダミン試験により，染色された．これは，ひび割れやクラック等ではなく，膜表面に ZSM-58 が合成されておらず，支持体が露出していることから，支持体最表層中の細孔に染色液が浸透し，一様に染色されたと考えられる．このことから，希釈による原料溶液を薄めての合成では，SEM 観察および XRD 解析結果同様，5 倍より高く希釈をすると，原料溶液中の Si 量が不足し，膜表面のほぼ全てで支持体が露出する結果となった．

合成された膜に関して，オゾン焼成を行った後，単成分加圧透過試験を行った．試験結果を Tab.5-3-4 に示す．また，これまでに合成された膜のうち，膜厚が最も薄かった Mem-4 と DD3R と類似の結晶が膜表面に合成された Mem-16 の条件で合成した膜の性能試験結果も併せて示す．

Tab.5-3-4 Permeance and selectivity of CO_2 and CH_4

No.	Pressure [MPa]	Permeance [mol･m^{-2}･s^{-1}･Pa^{-1}]		CO_2/CH_4 Separation factor
		CO_2	CH_4	
Mem-4	1.1	3.7×10^{-8}	2.4×10^{-8}	1.5
Mem-16	1.1	透過なし	透過なし	–
Mem-21	1.1	5.0×10^{-10}	3.2×10^{-10}	1.6
Mem-22	1.1	1.1×10^{-9}	1.3×10^{-9}	0.9
Mem-23	1.1	3.8×10^{-8}	5.2×10^{-8}	0.7
Mem-24	–	$>5.0\times10^{-4}$	$>5.0\times10^{-4}$	–
Mem-25	–	$>5.0\times10^{-4}$	$>5.0\times10^{-4}$	–

Tab.5-3-4 から，膜厚の薄かった（約 15μm）Mem-4 と希釈倍率 1.5 倍で原料溶液を作製した Mem-21 において，CO_2 と CH_4 の分離係数が 1.5 程度の結果となった．DD3R と類似した結晶が合成された Mem-16 では，CO2 と CH4 ともに透過しない結果となった．これは，膜厚が厚いことから，分子が透過する細孔が確保されておらず透過しない結果となったと考えられる．また，希釈倍率が 2 倍以上となると，CO_2 よりも CH_4 がわずかに透過量が多く，希釈倍率が 7 倍以上となると，透過量が多く加圧されない結果となった．

本研究室で合成された DD3R 膜においては，分離性能の高い膜で，CO2 透過速度が 10^{-7} 程度，分離係数が 500 程度である．本検討で性能が最も高い Mem-4 においても，CO2 透過速度が 10^{-8} で高い．にも関わらず，分離係数は 1.6 程度と非常に低い結果となっている．このことから，膜厚 15μm 程度では，分離性能を発現するには膜厚が厚すぎることと，膜全体を一様に且つ緻密に合成できていないことから，CO2 分子は透過しづらく，逆に CH4 分子は緻密さが足りない部分から透過することから，CO2 と CH4 の透過速度に差が無く，分離係数が高くならないことが示唆された．Mem-21 では，分離係数は Mem-4 と変わらなかのに対して，透過速度は 100 倍近く遅い結果となった．これは，希釈により原料溶液中の H2O 比が高くなり，純度の高い ZSM-58 が合成されず，これにより CO2 や CH4 分子が透過するための細孔が確保されず透過速度は遅くなっていると考えられる．また，希釈倍率を上げるにつれ CO2・CH4 ともに透過速度が速くなるのは，表面上の結晶量が少なくなり，支持体露出部分が増え，そこから分子が透過しているためだと考えられる．

5-4. 支持体への結晶塗布量の違いによる影響

膜合成においては，支持体上に一様に結晶を合成するための一次結晶をあらかじめ塗布している．本項では，その塗布量が多いことから，膜厚が 50μm 以上と厚い結果になっていると考え，塗布量を少なくして膜合成を行う検討を行った．これまでの実験では，支持体への塗布量が飽和する約 0.3mg の塗布で行っていたのに対し，1/10～1/30 である 0.03～0.01mg での塗布および種結晶塗布無しでの合成を検討した．

合成条件を Tab.5-4-1 に示す．

Tab.5-4-1　Membrane synthesis conditions reduced the seed crystal coating amount

No.	Molar ratio[-]					Amount of coating [mg]	Si/Al ratio	pH	Synthesis time [hour]	Temperature [℃]
	MTI	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	H_2O					
Mem-26	17.50	-	11.50	70	5600	0.03	∞	13.76	24	160
Mem-27	17.50	-	11.50	70	5600	0.01	∞	13.80	24	160
Mem-28	17.50	-	11.50	70	5600	-	∞	13.80	24	160
Mem-29	17.50	-	11.50	70	5600	-	∞	13.86	72	160

Mem-26 および Mem-27 では，これまでのおよそ 1/10 量と 1/30 量の塗布量での条件，Mem-28 では種結晶の塗布なしの検討条件，Mem-29 では，Mem-28 と同様に種結晶塗布無しであるが，種結晶がないことにより ZSM-58 結晶の核生成が不十分になってしまうと考えたため，合成時間を 3 倍の 72 時間による合成条件を示している．

合成された膜の SEM 観察図を Fig.5-4-1 に，XRD 解析結果を Fig.5-4-2 にそれぞれ示す．

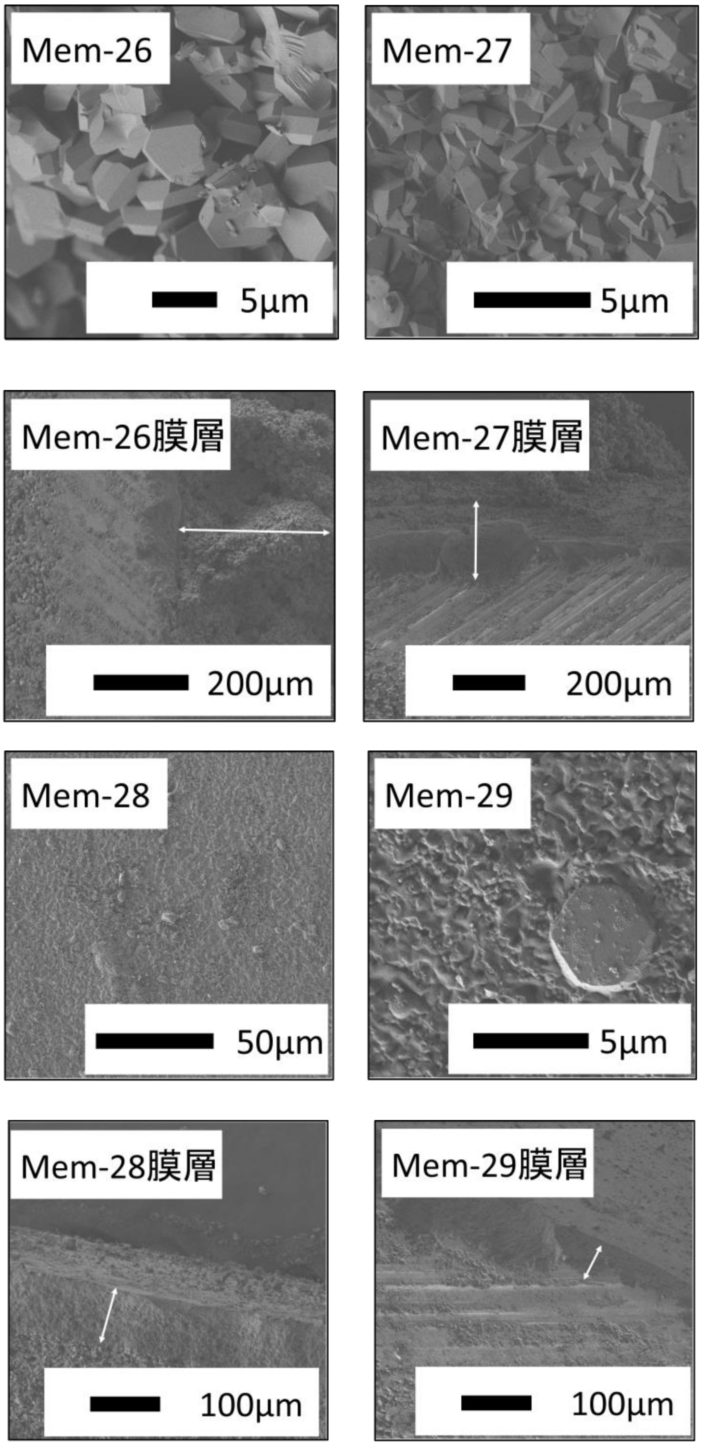


Fig.5-4-1　SEM image of synthesized raw material solution reduced the seed crystal coating amount

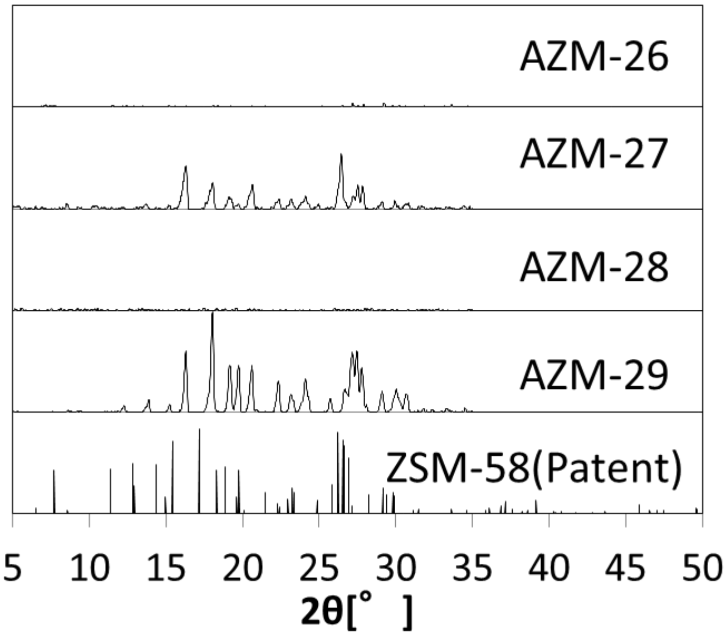


Fig.5-4-2 XRD pattern of synthesized raw material solution reduced the seed crystal coating amount

Fig.5-4-1 の結果より，Mem-26,27 では，表面上の結晶合成量が不均一であり，多いところでは膜厚が 200μm 以上の結果となった．これは，支持体上への結晶塗布にばらつきがあり，多く塗布されたところで集中的に結晶が合成されている可能性が示唆された．塗布量が 0.3mg の合成では，それ以上結晶が塗布されない値であり，支持体上への塗布が均一にされていることが考えられた．また，結晶を塗布していない Mem-28,29 では，表面上の結晶は均一に合成されたが，膜厚が 50～100μm と厚い結果となった．

合成後の膜表面は不均一であり，多いところでは，100μm 以上の結晶が塗布される結果となった．また，塗布無しでの実験においては，表面上に僅かに ZSM-58 結晶が合成されたが，表面のほとんどが支持体の表面が露出している結果となった．

Fig.5-4-2 の結果より，Mem-26～29 の全てにおいて，ZSM-58 特許ピークと類似のピーク位置を得ることができた．

以上より，種結晶塗布量の検討では，塗布量を減らすと，支持体上に合成される結晶は均一では無くなり，結晶塗布なしにおいても膜厚は 100μm 程度であることから，結晶塗布量による膜厚の制御は難しいことが示唆された．

5-5. 小括

4 章の結晶合成実験において，結晶成長が正常に進行し，合成された結晶の形状・純度ともに ZSM-58 であることが確認された，Si/Al=∞について，アルミニウム含有条件の前に膜の合成条件の検討を行った．本章では，水熱合成時の合成時間および温度，原料溶液組成の変更，原料溶液中の H2O 比の検討，膜合成前の一次結晶塗布量の変更に関して，薄膜化が期待される条件の決定を目的に実験を行った．

合成時間及び温度の検討では，合成時間では短時間，合成温度では低温域において，結晶合成の核成長を遅らせることで，合成される結晶量を抑制できないか実験を行ったが，どちらも本条件内では相関性が無く，短時間・長時間・低温・高温合成のほとんどで膜厚が 50～100μm と厚い結果となった．しかし，24 時間・160℃の条件においては，他の条件と異なり，膜厚が 15μm まで抑制できることが確認された．また，短時間ほど合成される結晶粒径は小さく，長時間ほど粒径は大きくなり，高温では膜表面上にピンホールが発生することが確認された．

原料溶液組成の変更の検討では，原料溶液中の Si 源の比を下げることで，膜厚を抑制できないか検討を行った結果，MTI を固定して Si 比を下げると ZSM-58 の XRD ピーク位置とズレる結果となり，MTI を固定して Si 比を上げると，DD3R の結晶径と類似の結晶が得られた．また，MTI 比を増やして Si 比を下げることで膜厚が 25μm 程度まで薄くなることが確認された．

原料溶液作製後に H2O で希釈する検討では，特許組成および DD3R 類似結晶組成において 5 倍より大きい数値での希釈では，支持体層が露出し，気体分離膜としてのガス分離性能を発現しないことが明らかとなった．一方で，1.5 倍の希釈では分離性能 α=1.6 の膜が合成されたが，透過速度が非常に遅いことから，純度の高い ZSM-58 が合成されていないことが示唆された．

膜合成前の一次結晶塗布量の変更では，一般的な方法で塗布される量の 1/10～1/30 に減少させると，表面上の結晶合成量が不均一となり，膜厚も厚いところでは 200μm 以上の結果となった．種塗布なしの条件では，表面上に合成される結晶はわずかであり，表面のほとんどで支持体が露出する結果となった．

5-6. 参考文献

1) E.W.Valyocsik, Crystalline silicate ZSM-58 and process for its preparation using a methyltropinium cation, U. S. Patent 4698217

2)田中裕布子, 薄膜化による DDR 型ゼオライト膜の高性能化, 長岡技術科学大学大学院工学研究科修士論文, 2013

3)Jelan Kuhn, Jorge Gascon, Joachim Gross, Freek Kapteijn, Detemplation of DDR type zeolites by ozonication, Microporous and Mesoporous Materials, 120, p12-18(2009)

第 6 章 結論

本研究では、アルミニウムを含有した DDR 型ゼオライト膜の製膜に関する検討を行い、新規の DDR 型ゼオライト膜の開発を行うことを目的として実験を行った。本研究で明らかとなったことを以下に示す。

ZSM-58 ゼオライト膜化に関して，合成時間 6～48 時間，合成温度 140～180℃，原料溶液中の Si 比の変更，H_2O の希釈による濃度調整，種結晶塗布量の変更においては，膜厚 10μm 以下の ZSM-58 ゼオライト膜を作製することはできなかった．

しかし，合成条件 160℃，24 時間の特許組成での合成や三組成図内での MTI 比と Si 比の増減においては，他の条件で合成された 100μm 近い膜厚の半分から 1/4 程度まで抑制することが可能であることが示唆された．三組成の変更の中でも特に MTI を増やしながら Si 比を減らすことで膜厚が半分程度に抑制されたことから，ZSM-58 ゼオライト膜化においては，特に Si 量の調整，つまり結晶合成量が抑制されるような条件において，薄膜化に期待されるのではないかと考えられた．一方で，MTI を固定して Si 比を下げると，ZSM-58 特有の XRD ピークが得られなかったことから，MTI と Si 源の関係が重要であることが示唆された．また，希釈による濃度調整の検討から，5 倍より高い倍率では膜表面を覆うために必要な Si 量が不足し，支持体が露出する結果となったが，1.5 倍において，分離係数 1.5 の膜を合成することができた．一方で，希釈を行うと H_2O 比が増え，純度の高い ZSM-58 が合成されないことが明らかとなった．

水熱合成条件の検討においては，合成時間 6 時間の短時間合成においても ZSM-58 結晶が合成され，膜厚は 100μm 程度であったが，結晶の粒径を制御することは可能であることが確認され，180℃の条件ではピンホールが発生することを確認した．

以上より，結論としては本研究室で研究を行っている DD3R と同程度以上の CO_2 分離性能を発現する ZSM-58 ゼオライト膜を合成することはできなかったが，支持体上に ZSM-58 を物理的に合成することは可能であることを明らかとした．CO_2 分離性能を発現する膜化のためには，合成時の原料溶液や合成条件を以下のようにすることが望ましいと考えた．

- 合成温度はピンホールが発生しにくい低温での条件とすること
- 原料試薬は MTI 比をわずかに上げ，Si 比を下げること
- 原料溶液は純度の高い ZSM-58 が合成される範囲で希釈を行うこと

以上より，上記の状態にするためには，以下の検討が必要であると考えた．

- Fig.5-2-1 の A-C 線上での合成における合成温度（低温域）・と合成時間の複合条件での検討
- 原料溶液の希釈を 1.5 倍以下で，純度の高い ZSM-58 が合成される温度・時間の検討