

AFXゼオライトを用いたCO₂/N₂分離膜の開発

環境社会基盤工学専攻 資源エネルギー循環研究室

修士2年 小川 健史

指導教員 姫野 修司 小松 俊哉

1 研究背景

近年地球温暖化の影響により、大気中のCO₂削減に注目が集まっている。その中でも火力発電所由来の燃焼排ガス中CO₂回収は重要な課題となっている。CO₂回収法は、深冷法、吸収液法、吸着分離法、膜分離法が開発されているが、本研究室では相変化を伴わない分離が可能である膜分離法に注目し研究を進めてきた。CO₂分離膜の中で、酸素8員環を有するDDRゼオライトを薄膜化した分離膜はCO₂(0.33nm),CH₄(0.38nm)を高精度に分離可能であり従来の分離技術を格段に進展させた。しかしながら燃焼排ガスに大量に含まれている。N₂(0.36nm)分子はCO₂(0.33nm)と0.02nmしか変わらず従来のゼオライト膜では性能が低い。CO₂とN₂の中間の大きさの細孔を持つゼオライトを膜化することができれば分子篩によりCO₂,N₂を分離可能である。AFXゼオライトは図1に示すように0.34×0.36nmの細孔を有するゼオライトである。加えて3次元細孔構造を有するためどの方向からでも気体分子が拡散可能である特徴を持つ。以上ことから本研究では、AFXゼオライトを薄膜化し分離膜を構築することを目的とする。

2 実験方法

2.1 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ゼオライト転換法(図2)で合成した。SDA(構造規定材)はDABCO-C4-diqrtを用いた。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

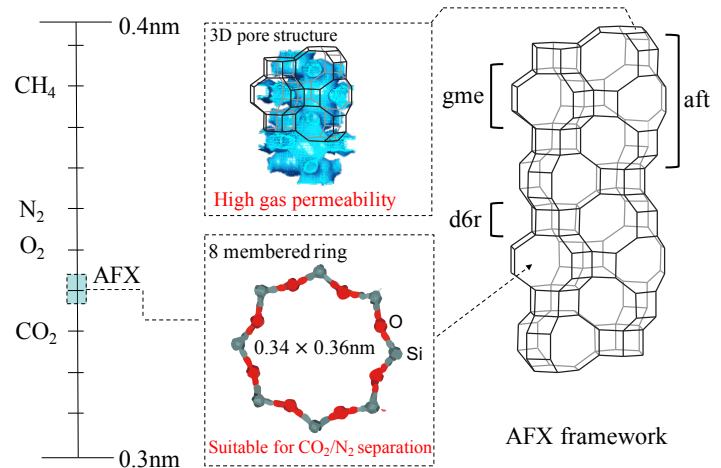


図1 AFXゼオライトの特性

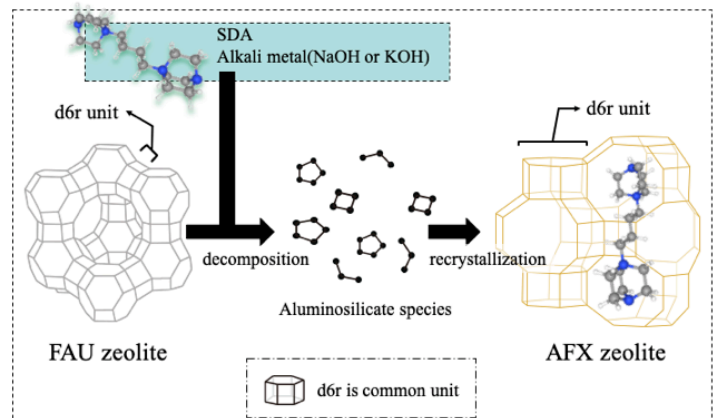


図2 ゼオライト転換法

静置条件で140°C,6-96h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。

2.2 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。

表1 Si/Al=7.4のFAUゼオライトを原料としたAFXゼオライトの合成

Sample	SDA/SiO ₂	NaOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	FAU(Si/Al)	Time[h]	Temp[°C]	phase
S-1	0.15	0.80	30	7.4	48	140	FAU
S-2					72		FAU
S-3					96		FAU+EMT
S-4					120		AFX+BEA
S-5					144		AFX+BEA
S-6					240		AFX+BEA

表2 Si/Al=15のFAUゼオライトを原料としたAFXゼオライトの合成

Sample	SDA/SiO ₂	NaOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	FAU(Si/Al)	Time[h]	Temp[°C]	phase
S-7	0.15	0.80	30	15	6	140	FAU
S-8					12		FAU+AFX
S-9					24		AFX+FAU
S-10					48		AFX
S-11					72		AFX
S-12					96		AFX

表3 AFXゼオライト膜の合成実験条件および結果(合成時間、合成温度の検討)

	SDA/SiO ₂	NaOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	FAU(Si/Al)	合成時間 [h]	温度 [°C]	種量 [g]	合成量 [g/m ²]*	N ₂ permeance [mol/m ² · s · Pa]**	
M-1	0.15	0.8	43	15.0	6	140	0.00013	3.0	3.7×10 ⁻⁶	
M-2					12		0.00024	46	2.7×10 ⁻⁶	
M-3					24		0.00047	79	2.0×10 ⁻⁷	
M-4					48		0.00057	130	6.7×10 ⁻⁸	
M-5					72		0.00045	108	4.6×10 ⁻⁹	
M-6					96		0.00022	113	5.0×10 ⁻¹⁰	
M-7					12		150	0.00019	92	2.7×10 ⁻⁸
M-8					24			0.00015	119	6.7×10 ⁻⁹
M-9					12		160	0.00014	102	3.8×10 ⁻⁹
M-10					24			0.00030	107	4.1×10 ⁻⁹

* 合成量は元の支持体から増えた重量分を計算

** 焼成前にクラックが発生していないか N₂ リーク試験を実施 (1.0 × 10⁻⁸ 以下であれば製膜できていると判断)

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、6-96h 水熱合成した。

結晶塗布は、0.2-0.3 μ m 程度に粒径調整したAFXゼオライトをH₂Oに分散させたスラリー溶液を用意し 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 70°C で乾燥した。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 O₃ 焼成 (200°C, 48h) を行い SDA を除去し分離試験を行った。

3 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。言い方を変えれば目的ゼオライトをもっとも合成しやすい Si/Al が存在するとい

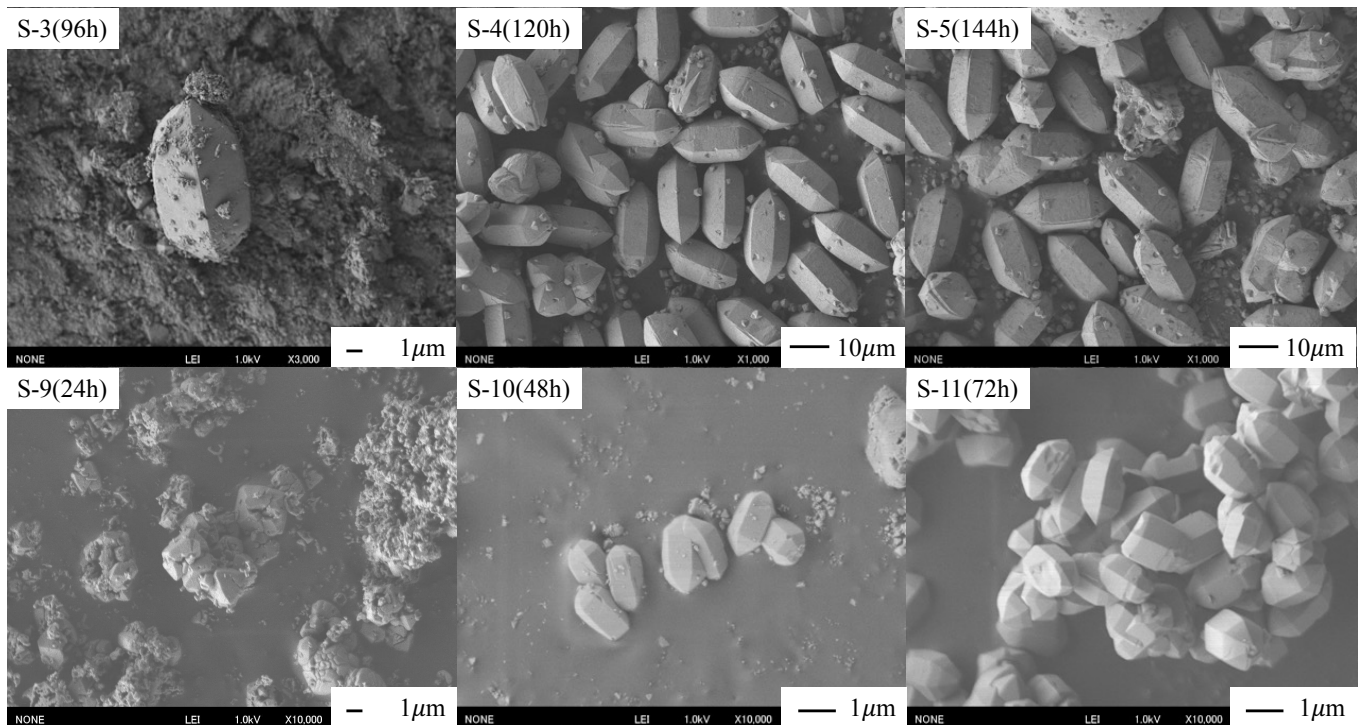


図3 Si/Al=7.4, Si/Al=15 の FAU ゼオライトを原料とした AFX ゼオライト結晶 (SEM 画像)

うことであり Si/Al の検討を行うことは合成において重要である。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ものを東ソーより購入し, HSZ-360HUA (Si/Al=7.4), HSZ-373HUA (Si/Al=15) を使用した。

表 1, 2 に AFX ゼオライト結晶の実験条件および結晶相を示す。Si/Al=7.4 の FAU ゼオライトを Si, Al 源として使用した合成では S-4, S-5, S-6 の条件で AFX ゼオライトが合成されたが BEA ゼオライトとの混晶となった。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 3 に合成された結晶の SEM 画像を示す。S-4 の結晶では 27μm 程度まで結晶が成長した。S-10 の結晶では 2μm 程度の結晶が合成された。図 4 に XRD を示す。

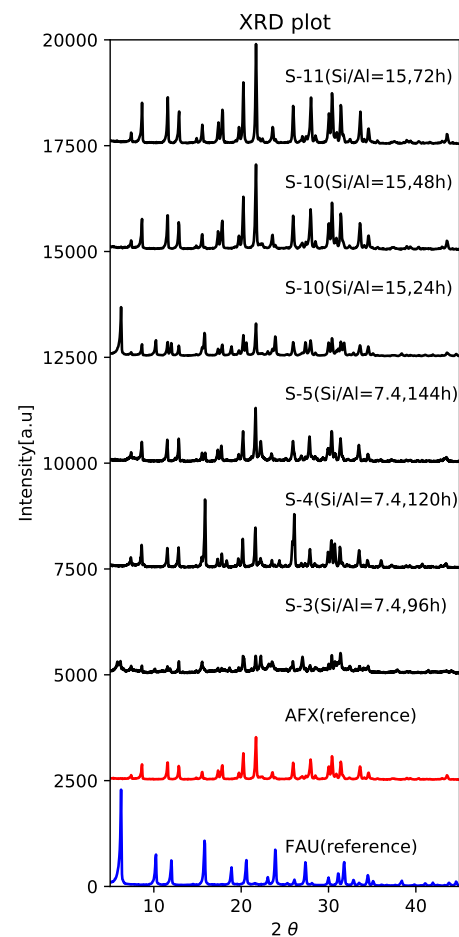


図4 Si/Al=7.4, Si/Al=15 の FAU ゼオライトを原料とした AFX ゼオライト結晶の XRD 解析

Si/Al=7.4 の FAU ゼオライトを原料とした合成では合成開始から 96h まで FAU ゼオライトのピークが残存している。一方で Si/Al=15 の FAU ゼオライトを原料とした合成では、48h の合成で FAU ゼオライトのピークが消滅し AFX ゼオライトのピークのみとなった。以上より溶解が速やかに進む Si/Al=15 の FAU ゼオライトを用いた方が AFX ゼオライトが合成されやすいことが明らかになった。

Boruntea[1] らは AEI および AFX ゼオライトをゼオライト転換法により合成し、FAU ゼオライトの溶解速度と目的ゼオライトの結晶加速度の関係性が重要であると述べている。FAU ゼオライトの溶解速度は系に存在する OH⁻ の量および Si/Al が大きく関係している。加えて Si/Al=15 の FAU ゼオライトは Si-O-Si のネットワークが多く存在し OH⁻ により攻撃を受けやすい形であることが知られている。

4 AFX ゼオライト膜の合成結果

4.1 合成時間の検討

AFX ゼオライト膜を作成するにあたり、合成時間による影響を検討した。溶液の組成は、表 2 を参考に決定した。種結晶の塗布は 4 回行い、合成語の膜に対してオゾン焼成を 48h 行うことで SDA を除去した。表 3 に合成条件および合成結果を示す。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 6 に合成後の膜表面 SEM 画像を図 5 に合成された膜の XRD を示す。M-2 膜表面では 100nm 程度の生成物が確認されたが、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-6 の膜表面の SEM 画像を確認すると結晶同士の連晶が確認され緻密度が高いと考えられる。加えて焼成前の N₂ 透過量が 5.0×10^{-10} であることから同様のことが言える。図 7 に M-5,M-6

の膜断面の SEM 画像を示す。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。M-5 の焼成前 N₂ 透過速度は 4.6×10^{-9} であることから複合層の緻密性は非常に重要であることがわかる。表 4.1 に透過試験の結果を示す。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。M-6 の α_{CO_2/N_2} は 3.6 となり分子篩が機能している。一方で α_{CO_2/CH_4} は 20 となっているため N₂ がリークする粒界が存在することが挙げられる

表 4 透過試験結果 (M-5,M-6)

	single gas permeance[mol/m ² · s · Pa]			single gas permeance[mol/m ² · s · Pa]		
	CO ₂ [10 ⁻⁷]	N ₂ [10 ⁻⁷]	α_{CO_2/N_2} [-]	CO ₂ [10 ⁻⁷]	CH ₄ [10 ⁻⁷]	α_{CO_2/CH_4} [-]
M-5	1.3	0.80	1.6	1.3	0.4	3.2
M-6	1.1	0.3	3.6	1.1	0.057	20

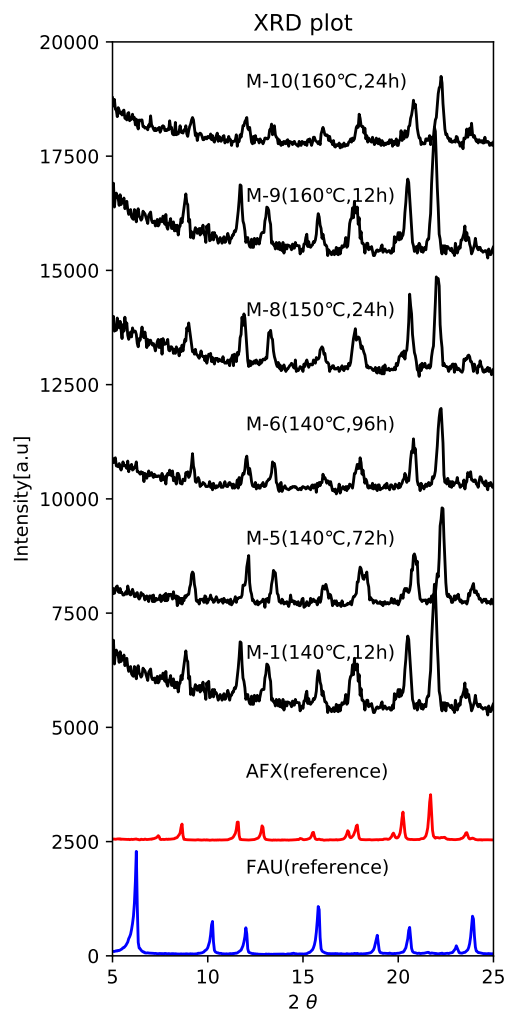


図 5 AFX ゼオライト膜の XRD 解析結果

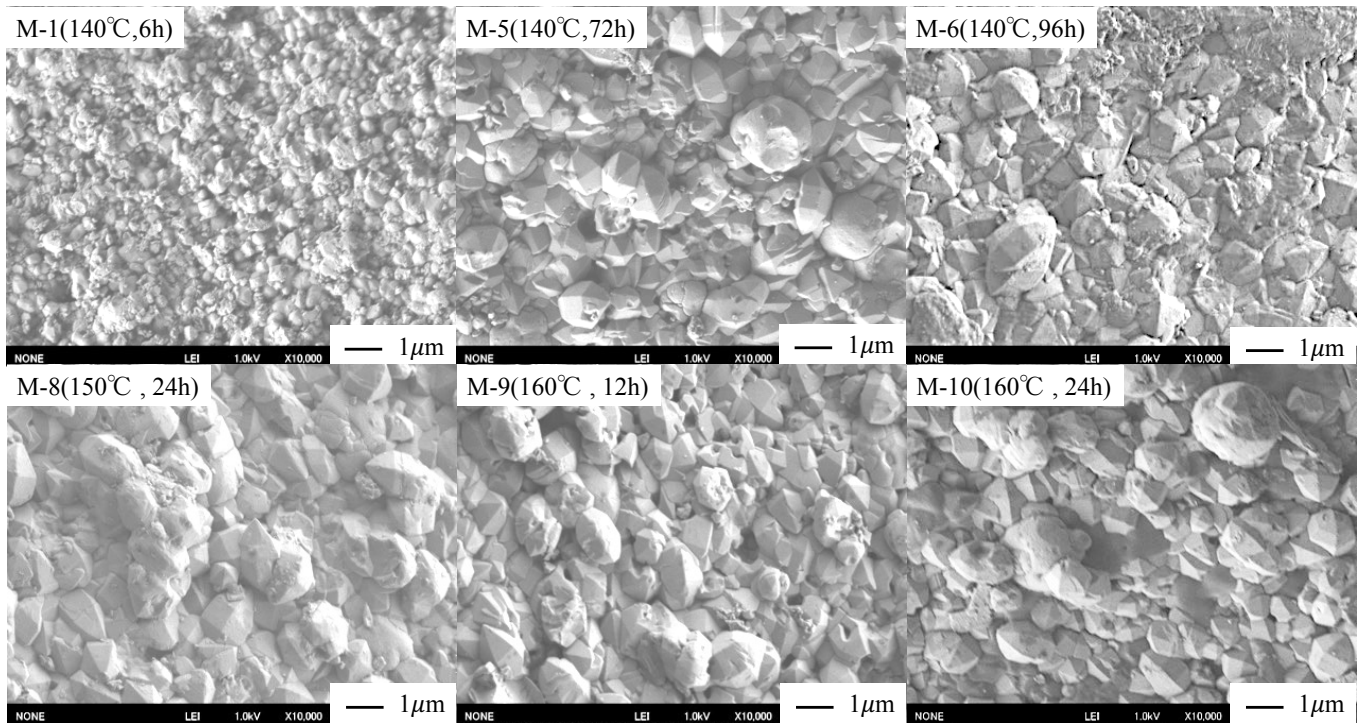


図6 AFX ゼオライト膜の表面 SEM 画像 (合成時間、合成温度の検討)

4.2 合成温度の検討

4.1 により 96h, 140°C の条件で膜合成を行うことで分離性能を有する AFX ゼオライト膜が合成された。さらなる緻密化を行うため温度を変更し結晶同士の連晶促進を目的に合成をおこなった。実験条件を表 3 に示す。合成の結果より M-8, M-9, M-10 で 100g 程度の AFX ゼオライトが合成された。図 3 に膜表面の SEM 画像を示す。M-9, M-10 では結晶表面に穴のような欠陥が確認された。表 4.2 に透過試験の結果を示す。M-8 の膜で $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 0.8$ であるため Knudsen 拡散が支配的であると考えられる。M-9, M-10 の膜では、 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} > 1$ であるため分離性能が発現していると考えられるが $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}, \alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ が同等の値となった。

表 5 透過試験結果 (M-8, M-9, M-10)

	single gas permeance [mol/m ² · s · Pa]			single gas permeance [mol/m ² · s · Pa]		
	CO ₂ [10 ⁻⁷]	N ₂ [10 ⁻⁷]	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ [-]	CO ₂ [10 ⁻⁷]	CH ₄ [10 ⁻⁷]	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ [-]
M-8	0.38	0.40	0.9	0.38	0.40	0.8
M-9	0.17	0.12	1.4	1.17	0.13	1.3
M-10	1.2	0.35	3.2	1.2	0.31	3.7

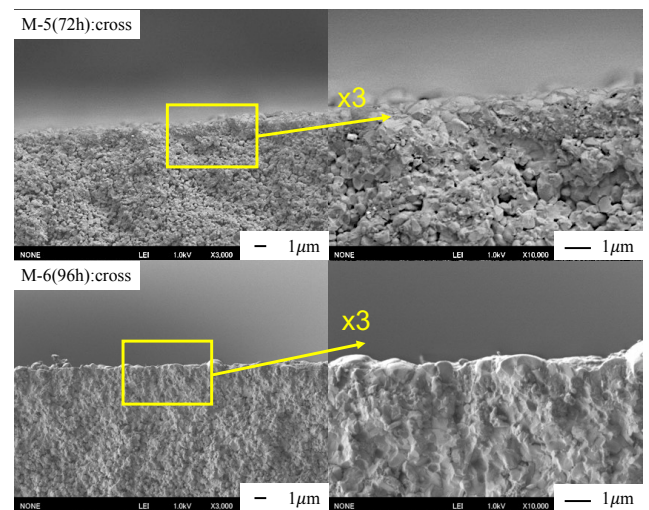


図7 M-5, M-6 の断面 SEM 画像

5 考察

5.1 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}, \alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ が同等の値となる理由

M-8, M-9, M-10 のゼオライト膜で $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}, \alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ が同等の値となったことからその理由を考察した。CH₄ が全てゼオライト細孔外から透過していると仮定して CO₂, N₂ の細孔内透過速度を推定した。推定結果を表 5.1 に示す。N₂ratio[%] はゼオライト細孔を透過する割合を示している。M-10 の膜では 34[%] となっているため、66[%] の N₂ が細孔外から透過していることになる。

表 6 ゼオライト細孔内を透過する CO₂, N₂ の透過速度推定値

	experiment permeance[mol/m ² ·s·Pa]			estimation permeance[mol/m ² ·s·Pa]		
	CO ₂ [10 ⁻⁷]	N ₂ [10 ⁻⁷]	CH ₄ [10 ⁻⁷]	CO ₂ [10 ⁻⁷]	N ₂ [10 ⁻⁷]	N ₂ ratio[%]*
M-6	1.3	0.80	0.42	1.3	0.49	61
M-8	1.1	0.31	0.057	1.1	0.27	85
M-9	0.38	0.40	0.45	0.11	0.060	15
M-10	1.2	0.35	0.31	0.96	0.12	34

* 透過 N₂ のうち、ゼオライト細孔を通過してきた N₂ の割合

以上の現象を説明するために Knudsen 拡散が支配的になると考え Knudsen 数を計算した。計算式を式 1,2 に示す。この時 λ は平均自由行程 [m]、 d_{pore} は細孔径 [m]、 R は気体定数 [J·K⁻¹mol⁻¹]、 T は温度 [K]、 N_A はアボガドロ定数 [mol⁻¹]、 d は分子直径 [m]、 P は圧力 [Pa] を示している。

$$\text{Knudsen 数} = \lambda/d_{\text{pore}} \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}N_A\pi d^2P} \quad (2)$$

1MPa, 25°C と仮定して N₂ の平均自由行程を計算すると 7nm となる。Knudsen 数 > 10 となる場合に Knudsen 拡散となるが、条件を満たす d_{pore} を算出すると 0.69nm となる。以上の計算結果よりゼオライト細孔以外に 0.69nm 付近の粒界が存在することが示唆された。

Knudsen 拡散における分子速度比は表 7 のようになるが、 $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 0.80, \text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.60$ となることから M-10 では Knudsen 拡散が選択的となっているとされる。

表 7 Knudsen 拡散における分子速度比

分子速度比	
H ₂ /N ₂	3.73
H ₂ /SF ₆	2.28
CO ₂ /CH ₄	0.60
CO ₂ /N ₂	0.80
CH ₄ /C ₂ H ₆	1.37
C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈	1.02

6 結論

本研究では、CO₂, N₂ を分子ふるいにより分離する AFX ゼオライト膜の合成を目的として、AFX ゼオライトの結晶合成および AFX ゼオライト膜が合成可能な条件を検討した。結晶合成では Si/Al=15 の FAU ゼオライトを用いることで純度の高い AFX ゼオライトを作成することに成功している。膜合成では SDA/SiO₂=0.15, NaOH/SiO₂ = 0.8, H₂O/SiO₂ = 43 の組成条件で 140°C, 96h 合成を行うことにより $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}=3.6$ の性能を有するゼオライト膜の開発に成功した。

参考文献

- [1] Cristian-R. Boruntea, Crystallization of AEI and AFX zeolites through zeolite-to-zeolite transformations, Microporous and Mesoporous Materials Volume 278, April 2019, Pages 105-114