

課程博士

学位授与 2018 年 9 月

関西大学審査学位論文

高シリカ型ゼオライト膜の合成と  
分離プロセスへの応用

理工学研究科・総合理工学専攻

環境化学

15D6902・今坂 怜史

《 論 題 》

高シリカ型ゼオライト膜の合成と分離プロセスへの応用

《 概要 》

化学プロセスにおける有機溶剤の脱水・精製において、省エネルギーなゼオライト膜を用いた膜分離法が期待され、すでに A 型・Y 型・MOR 型などのゼオライト膜が商用化に至っている。今後、ゼオライト膜は酸性媒体の脱水やバイオガスや天然ガス精製プロセスからの二酸化炭素分離などのガス分離工程への適用が検討されている。しかし、ガス分離プロセスは、高圧環境かつ水・硫化水素などの共存成分を含んだ過酷な分離系とされ、現行のゼオライト膜では耐久性および処理面で適用が難しい。近年、ガス分離プロセスへの適用に向けて、骨格を形成するケイ素とアルミニウム比(Si/Al 比)の高いゼオライトが注目されている。Si/Al 比を向上させたゼオライトは高い耐久性を示すことが知られている。CHA 型、STT 型ゼオライトは Si/Al 比を $\infty$ まで合成できかつ細孔容積が大きいいため、これを用いたゼオライト膜は高い透過性が期待できる。

本論文では、まず Si/Al 比を高くした高シリカ CHA 膜(HS-CHA 膜)の製膜方法を検討した。現状、HS-CHA 膜の製膜には長時間の水熱合成が必要とされている。この課題を解決するために構造規定剤およびゼオライト転換法を用いることで、わずか 5 時間での合成を確認し、工業的な製膜方法を見出した。次に、さらなる CHA 型ゼオライトの物理化学特性向上を目的に、骨格中のアルミニウムを完全にチタンに置き換えた CHA 型チタンシリケートゼオライト膜(Ti-CHA 膜)を合成した。その結果、従来の CHA 型ゼオライトよりも遥かに高い耐久性を確認した。さらに、Ti-CHA 膜は既報の分離膜を凌駕する二酸化炭素透過性能を示した。最後に、膜化の報告がほとんどないオールシリカ STT 型ゼオライト(Si-STT 膜)の製膜条件について検討した。合成ゲル組成を最適化することで緻密な膜が得られ、水素と六フッ化硫黄で高い選択率を示した。

《 各章の要旨 》

第 1 章では、まずゼオライトの歴史と合成法について述べ、ゼオライト膜の概要について概説した。

従来技術であった高分子膜に代わり、1990年代後半から A 型ゼオライト膜が有機溶剤の脱水用途で実用化された。ゼオライト膜の分離における駆動力は化学ポテンシャル差であるため他の分離法に比べて省エネルギーとされ、その経済性について、実機でのバイオエタノール精製を例に述べた。従来の吸着法および蒸留法と比較すると、圧倒的に省エネルギーであることを説明した。ゼオライト膜は現在約 20 種類ほどの構造で膜化が報告され、そのトポロジーによる細孔径効果、Si/Al 比による吸着効果によって高い分離性が得られる。今後のゼオライト膜の伸長分野として、ガス分離への展開が検討されており、特に二酸化炭素分離への適用が期待されている。なかでも、火力発電からの二酸化炭素の回収、天然ガス田やバイオメタン精製プロセスでの二酸化炭素分離が検討されている。最後に、ゼオライト膜を用いたガス分離、浸透気化分離の透過モデルを紹介した。高分子膜で適用されている溶解・拡散モデルに基づく吸着・拡散モデルと、表面拡散に基づく Maxwell-Stefan モデルを用いた透過流束について説明した。

第 2 章では、Si/Al 比が 10 以上の高シリカ CHA 型ゼオライト膜(HS-CHA 膜)の製膜方法を検討した。これまでその合成に多くの時間を要していたが、原料にゼオライトを使用するゼオライト転換法を適用することによって、わずか 5 時間で HS-CHA 膜を製膜した。ゼオライト膜の Si/Al 比も原料ゲルの組成を変化させることで、10 から 29 まで向上し制御できることがわかった。よって、本研究での製膜方法は、経済的かつ工業的であると考えられる。HS-CHA 膜を用いて PV 脱水試験を検討した結果、水/IPA 系において、すでに商業化されている A 型ゼオライト膜に匹敵する透過流束が得られ、A 型や Y 型ゼオライト膜では適用できない水分濃度領域でも使用できることがわかった。さらに、Si/Al 比を 10 から 23 まで高くすることで、酢酸の脱水速度が向上しさらに高い耐酸性も確認した。HS-CHA 膜 (Si/Al=23)を用いて、二酸化炭素とメタンの混合ガス分離特性を評価した結果、二酸化炭素の透過係数・選択率ともに他の HS-CHA 膜を大きく凌駕する性能が得られた。また、二酸化炭素/メタン混合ガス分離性能に及ぼす水分の影響について調査した結果、水分を 0.35 vol%まで共存させても、二酸化炭素の透過係数が  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  以上、選択率が約 100 を維持できることを確認した。以上より、すでに実用化されている高分子膜を用いたバイオガス精製プロセスにおいて、HS-CHA 膜に代替できる可能性を見出した。高分子膜プロセスでは水分を除去するための前処理装置に多大なエネルギーを要しており、HS-CHA 膜を適用することで前処理装置の簡素化が期待できる。

第 3 章では、完全にアルミニウムを無くし、チタンを骨格に導入した CHA 型チタノシリケートゼオライト膜(Ti-CHA 型ゼオライト膜)を提案した。天然ガス精製プロセスでは、高圧かつ水蒸気や硫化水素も多量に共存する過酷な環境とされ、ゼオライト自体のさらなる耐久性向上が求められる。そこで、まず、Ti-CHA 型ゼオライト粒子の耐久性について、従来の高シリカ CHA 型ゼオライト(HS-CHA 型ゼオライト)およびオールシリカ CHA 型ゼ

オライト(Si-CHA 型ゼオライト)と比較検討を行った。その結果、Ti-CHA 型ゼオライトは最も優れた耐熱性と耐酸性を示すことが確認された。Ti-CHA 型ゼオライトは 1423 K で熱処理しても、結晶性および細孔構造がほとんど変化しなかった。また、343 K の 5 M 塩酸水溶液で 5 日間酸処理を行っても、結晶性に変化は観察されなかった。さらに、水蒸気吸着試験を行い、同様に他の CHA 型ゼオライトと比較した。Ti-CHA 型ゼオライトが最も小さい水吸着量となり、高い疎水性の細孔構造を有していることが分かった。以上より、Ti-CHA 型ゼオライトの二酸化炭素分離プロセスに向けた膜化の意義を見出した。

そこで、現状報告例のない、CHA 型チタノシリケートゼオライト膜(Ti-CHA 膜)の合成を種結晶の 2 次成長法を用いて試みた。Seeding 法を用いて、種結晶径を細粒化することにより、緻密な Ti-CHA 膜を得られることがわかった。Ti-CHA 膜のガス分離特性も、HS-CHA 膜と同じく高い二酸化炭素の透過係数を示すことが示され、既報の CHA 型ゼオライト膜と比べても非常に高い値が得られた。Ti-CHA 膜の二酸化炭素/メタン混合ガス分離性能に及ぼす水分の影響について、HS-CHA 膜と比較した。水分を 1 vol%まで共存させても、二酸化炭素の透過係数および選択率の減少は見られず、HS-CHA 膜より優位性が示された。以上の結果から、Ti-CHA 膜はバイオガス精製も含めて、さらに過酷な環境とされる天然ガス精製への適用の可能性が見出された。

第 4 章では、膜化がほとんどない報告されていないオールシリカ STT 型ゼオライト膜(Si-STT 膜)の製膜条件を検討した。STT 型ゼオライトは 2 次元細孔構造を有し、CHA 型ゼオライトと比較し若干細孔径が小さいため、メタンに対する選択性の向上が期待できる。本研究では、従来 of 合成法の課題を克服するために、合成ゲル中での 2 次成長法を用いて製膜検討を行った。また、種結晶サイズを最適化するために、ボールミルで粉碎した。緻密な Si-STT 膜を得るための合成ゲル組成を探索した。シリカに対する水分量、構造規定剤量を変化させることで、最適な合成ゲル組成を見出した。その結果、水素と六フッ化硫黄の選択率で高い値が得られた。また、CHA 型ゼオライト膜では試験温度の向上で二酸化炭素の透過係数が減少したが、Si-STT 膜では観察されず、高温条件化での適用性が示唆された。

第 5 章では、各章を総括し、本研究で合成したゼオライト膜の工業的な意義について論じた。本研究の成果によって、HS-CHA 膜の製品化が加速され、早期の市場投入が望まれている。Ti-CHA 膜はさらなる過酷なガス分離系への適用に向けての膜開発方針が示された。

以上

# 目次

## 第 1 章

### ゼオライト膜および膜分離の概説

1.1	ゼオライト膜の概要	
1.1.1	ゼオライト	2
1.1.2	ゼオライト膜	5
1.2	膜分離の概要	12
1.2.1	膜分離法	12
1.2.2	ゼオライト膜の適用先	15
1.2.3	ゼオライト膜モジュール	19
1.2.4	ガス分離	21
1.2.5	浸透気化分離	29
1.3	まとめ	32
	参考文献	34

## 第 2 章

### ゼオライトを原料に用いた高シリカ CHA 型ゼオライト膜の合成と分離特性

2.1	緒言	41
2.2	実験方法	43
2.2.1	HS-CHA 膜の合成方法	43
2.2.2	分離試験方法	44
2.2.3	分子シミュレーション解析	47
2.3	結果と考察	49
2.3.1	HS-CHA 膜の合成条件	49
2.3.2	浸透気化分離特性	51
2.3.3	ガス分離特性	54
2.4	結言	62
	参考文献	65

## 第 3 章

### CHA 型チタノシリケートゼオライトの合成と物理化学的特性

#### および分離膜への応用

3.1 緒言	69
3.1.1 CHA 型ゼオライトの高度化	69
3.1.2 Ti-CHA 型ゼオライト膜	71
3.2 実験方法	
3.2.1 各 CHA 型ゼオライトの合成方法とナノ粒子化	73
3.2.2 物性評価方法	75
3.2.3 Ti-CHA 膜の合成方法	75
3.2.4 ガス分離試験方法	76
3.3 結果と考察	77
3.3.1 Ti-CHA 型ゼオライトの合成条件と構造評価	77
3.3.2 物理化学的特性	80
3.3.2.1 耐熱性評価	80
3.3.2.2 耐酸性評価	83
3.3.2.3 水蒸気吸着特性	86
3.3.3 Ti-CHA 膜の構造評価	87
3.3.4 ガス分離特性	96
3.4 結言	101
参考文献	104

## 第 4 章

### STT 型ゼオライト膜の合成とガス分離特性

4.1 緒言	109
4.2 実験方法	110
4.2.1 Si-STT 型ゼオライトの合成方法	110
4.2.2 Si-STT 型ゼオライト膜の合成方法	111
4.3 結果と考察	112
4.3.1 Si-STT 型ゼオライト粒子の特性と形態制御	112
4.3.2 Si-STT 膜の合成条件と構造評価	116
4.4 結言	122
参考文献	125

## 第 5 章

### 総括

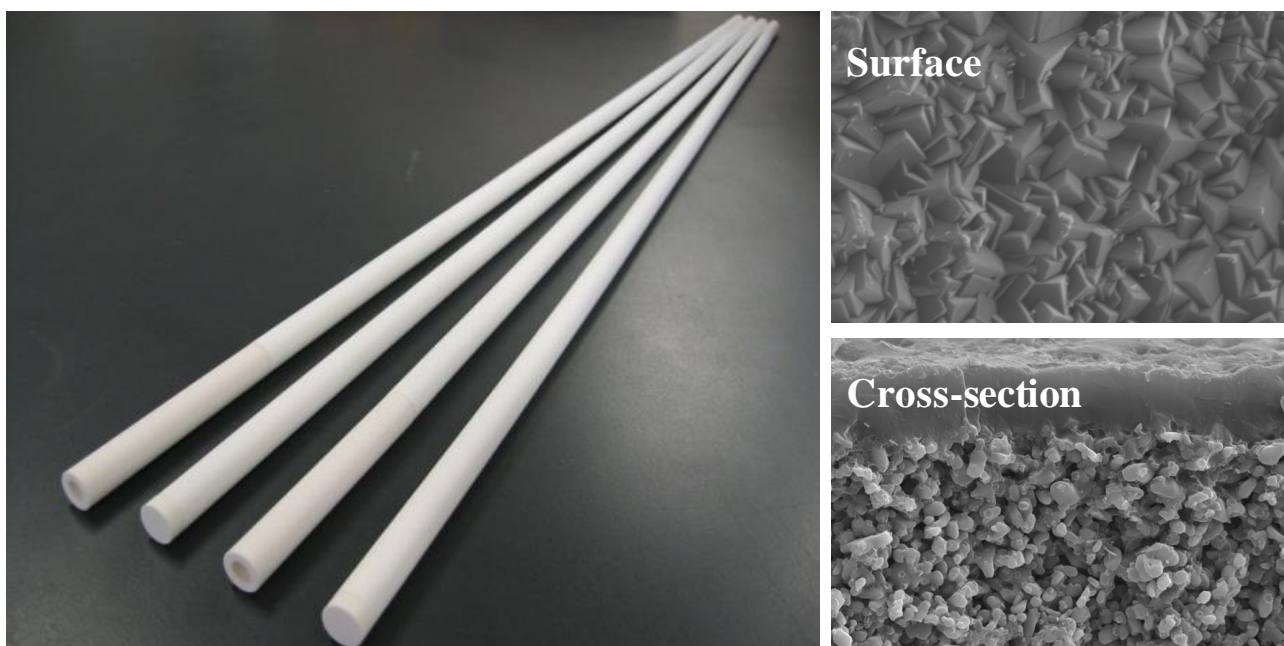
- |                  |     |
|------------------|-----|
| 5.1 本論文の総括と工業的意義 | 128 |
| 5.2 今後の展望        | 130 |

研究業績	132
------	-----

謝辞	136
----	-----

# 第 1 章

## ゼオライト膜および膜分離法の概説



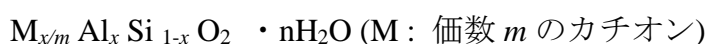


## 1.1 ゼオライト膜の概要

### 1.1.1 ゼオライト

ゼオライトは、1756年にスウェーデンの鉱物学者 Axel F. Cronstedt がアイスランドの火山調査をしている際に発見された[1]。この鉱物は、水を吸着しており、加熱すると沸騰しているように見えたため、ギリシャ語の”沸騰する石”という名前の由来から「ゼオ(沸騰)ライト(石)」と名付けられた。日本語では、沸石とも呼ばれている。その後、1948年に、Barrer が初めてゼオライトを人工で合成し、現在、国際ゼオライト学会(International Zeolite Association; IZA)にて、天然と人工を合わせて、230種類以上ものゼオライト構造が認定されている[2,3]。

ゼオライトは、主にケイ素(Si)およびアルミニウム(Al)からなる結晶性酸化物の総称であり、その構造中には分子サイズ (1 nm 以下) の規則的な細孔を有する。TO<sub>4</sub>四面体(T=Si, Al)が頂点の酸素(O)原子を共有した3次元ネットワークの構造を持ち、(1)構造を壊さずに脱着が可能なゼオライト水を含む、(2)交換可能なカチオンが存在する、という特徴を有するアルミノケイ酸塩で、その組成は、



と定義されている[4]。近年では、T原子として、ケイ素やアルミニウム以外にリンやガリウムなどの原子を含むものや、AlPO<sub>4</sub>のような交換カチオンを含まないものも合成されている。

ゼオライトはその構造によって分子ふるい能を、化学組成によってはイオン交換能および触媒能など様々な特性を有する非常に魅力的な材料である[5]。よって、人工での合成が可能になったことから、工業化に向けた研究開

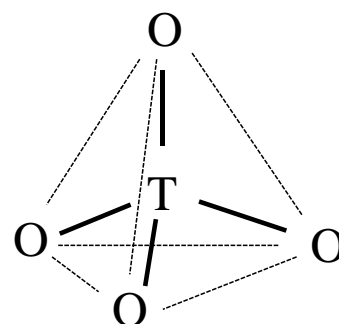


Fig. 1-1 TO<sub>4</sub> unit of zeolite.

発が飛躍的に進み、1956年にはユニオンカーバイト社によって、世界で初めて工業材料として合成ゼオライト(A型ゼオライト)が商業化された。当初は、分離精製の吸着剤として用いられていたが、1960年代以降になると、工業用触媒の合成研究が盛んになり、Exxon Mobil社やChevron Texaco社などから新型のゼオライト触媒が次々に開発され、石油化学産業に革新的な進歩をもたらした。

ゼオライトは主に、水熱合成法 (Hydrothermal Synthesis) によって合成される。水熱合成法とは、高温高压の水の存在下で行われる合成法であり、合成容器としては金属の密閉圧力容器が用いられる。ゼオライトを合成するための原料には、主に、ケイ素源としてケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、シリコンアルコキシド、アルミニウム源として、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミニウムアルコキシドが使用されている。さらに、鋳化剤として、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、および水が含まれる。ケイ素やアルミニウムはゼオライト骨格を構成する成分であり、鋳化剤は金属原料を水中に溶解させ、再析出させる役割がある[6]。アルカリ源として無機カチオンをのみが用いられていたが、合成研究が進み、1961年に4級アンモニウム塩をはじめとする有機カチオンを用いた新規合成法が報告された[2]。以降、様々な分子構造の有機分子が細孔を構築するテンプレートとして検討され、有機分子の構造を制御することで多様なゼオライトが合成された。ゼオライトの構築に寄与する有機分子は、構造規定剤 (Structure-Directing Agent; SDA) と呼ばれ、今なお様々な SDA が開発され、それらを用いた新規なゼオライト構造の創出が進められている[2]。また、SDA を用いた合成法が開発されてから、ケイ素とアルミニウムのモル比 (Si/Al) を高くした高シリカゼオライトの合成が可能となった。高シリカゼオライトは、耐熱性・耐酸性・疎水性に優れることから、現在、触媒材料として広く用いられている。

水熱合成法に代わるゼオライト合成法として、1990年代に入り、ドライゲルコンバージョン法やマイクロウェーブ法が提案されている。ドライゲルコンバージョン法は、乾燥させた原料ゲルと溶媒を別々に合成容器に仕込み、溶媒成分を気相で反応混合物に供給することで結晶化させる方法であり、現在、MFI型、MOR型、SAPO-34ゼオライトなどの合成が報告されている[8-10]。マイクロウェーブ法はマイクロ波エネルギーを利用して合成を行う方法で、合成時間を大幅に短縮できる。LTA型ゼオライトにおいて、水熱合成法では結晶化に2時間要するのに対して、マイクロウェーブ法では11分での合成に成功している[11,12]。

近年、新たなゼオライト合成法として、ゼオライト転換法 (inter-zeolite conversion)が注目されている[2,13-18]。ゼオライト転換法とは、これまでのアモルファス物質に代わりゼオライトを原料として用いる方法で、Fig. 1-2に示すように、出発原料のゼオライトを分解し、生成した局所的秩序構造

を持つアルミノシリケート種 (Nano Parts; ナノパーツ)を SDA によって目的のゼオライトに再構築する合成方法である。本手法を用いることによって、中間体などの副生物が生成しにくくかつ迅速にゼオライトが合成できるメリットがある。

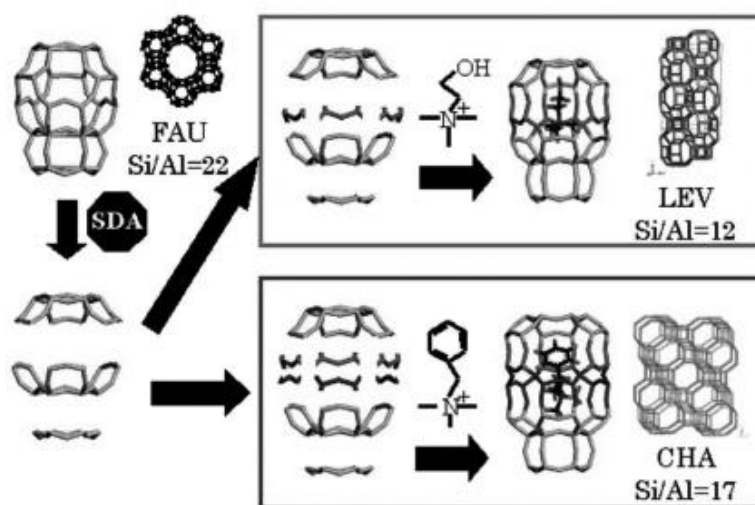


Fig. 1-2 Inter-zeolite conversion process [13].

出発のゼオライトに基づくナノ

パーツと SDA を適切に組み合わせることによって、Sano や Itakura らは、Fig. 1-3 に示すように、様々なゼオライトの合成に成功している[13]。

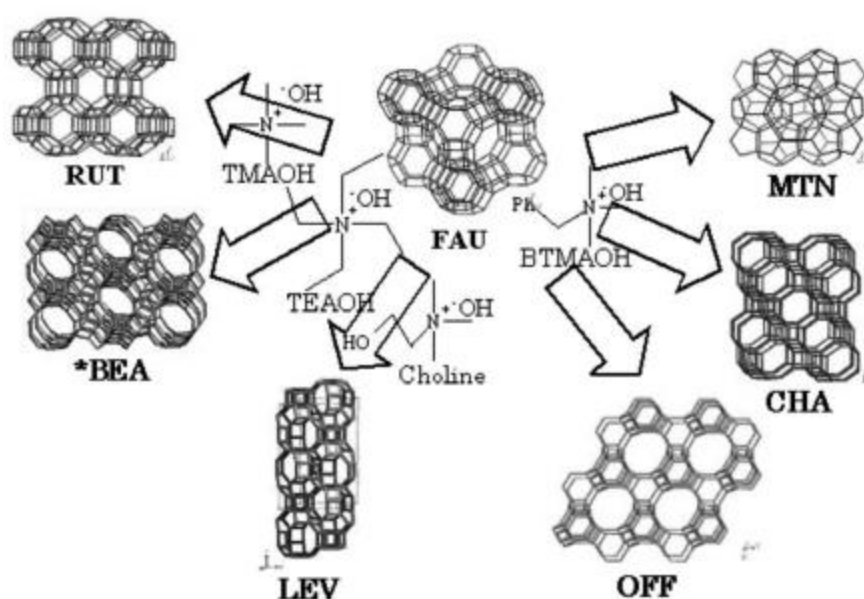


Fig. 1-3 Various zeolites synthesized by the inter-zeolite conversion of FAU-type zeolite [13].

### 1.1.2 ゼオライト膜

膜分離に使用される材料は高分子膜とセラミックスなどの無機素材を用いた無機膜に大別される。ガス分離や有機溶剤脱水など、膜による分離は1970年代後半に高分子膜によって商業化された[19]。ポリビニルアルコール系複合膜や芳香族ポリイミド系の膜が主に適用されているが、高分子の膨潤による透過性・選択性の不足が課題となり、1980年代後半から耐熱性、耐薬品性、機械的強度が高い、チタニア、シリカ、ゼオライトなどの無機膜の研究が始まった[20,21]。なかでも、結晶構造に基づく均一な細孔を有するゼオライト膜の開発が急速に進められ、1990年代初頭にかけて、A型、MFI型(Silicalite-1, ZSM-5)、MOR型をはじめとして、次々にゼオライトが膜化された[22,23,24]。2004年時点で14種類のゼオライト(MFI型, A型, MOR型, FAU型, CHA型, MEL型, AFI型, FER型, BEA型, GIS型, ANA型, DON型, OFF型, ATN型)が膜化され[25]、現在ではAEI型やSTT型ゼオライトなどを加えて約20種類のゼオライ

ト膜が合成されている[26,27]. Kosinov らは 2016 年までに報告されたゼオライト膜をまとめ、MFI 型ゼオライト膜が約 800 報と最も多く、次いで LTA 型、FAU 型、CHA 型ゼオラオイト膜が順に多く報告されている[28]. 膜による分離は本質的には物質の透過速度差によって行われるが、ゼオライト膜は Fig. 1-4 に示す 2 つの効果によって選択性を向上させることができる. 1 つ目は、ゼオライト細孔径に対して、小さい分子と大きい分子を与えることによって、分子ふるい効果によって高い選択性を持たせることができる. Fig. 1-5 に、各ゼオライト膜と分子の関係についてまとめた. ゼオライト構造に対して、縦軸に細孔径、横軸に骨格を形成できる Si/Al の幅を示している. また、縦軸には各分子の大きさも示しており、例えば水とエタノールの場合、その間の細孔を持ったゼオライト(A 型や CHA 型)を使用すれば、分子ふるい効果よって分離が可能である. 2 つ目は、ゼオライト膜に対して、親和性の高い分子を与えることによって吸着性による選択性が発現する. ゼオライトは Si/Al 比によって電荷を持たせることができると知られており、これはゼオライト骨格に含有するアルミニウムに基づくカチオン種に起因している. よって、アルミニウムの多いつまり Si/Al 比が小さいゼオライトほど電荷を有し、極性分子との親和性が生まれる. この場合、ゼオライトの細孔径と分子径に関係なく選択性が発現すると考えられる.

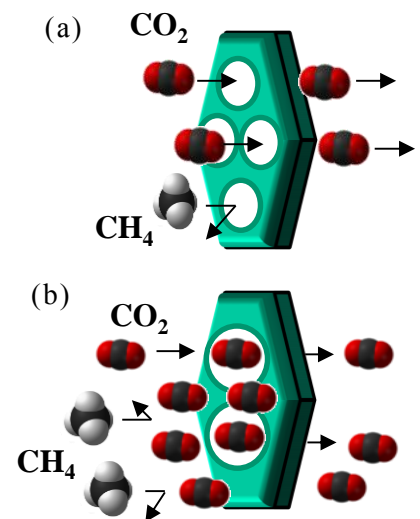


Fig. 1-4 Separation mechanism. (a)Effect of molecular sieve, (b)Effect of adsorption.

ており、これはゼオライト骨格に含有するアルミニウムに基づくカチオン種に起因している. よって、アルミニウムの多いつまり Si/Al 比が小さいゼオライトほど電荷を有し、極性分子との親和性が生まれる. この場合、ゼオライトの細孔径と分子径に関係なく選択性が発現すると考えられる.

現在、ゼオライト膜はゼオライト固有のトポロジーによって 4 種類に分類され、そのトポロジーから 12 員環(約 0.74 nm)、10 員環(約 0.55 nm)、8 員環(約

0.4 nm), 6 員環細孔(約 0.28 nm)を持つゼオライト膜が合成されている[28]. 12 員環細孔で代表的なものは FAU 型ゼオライト膜であり, 細孔径は最も大きく分子ふるい効果は発現しにくい, Si/Al 比を小さくすることで二酸化炭素の高い吸着性を示すため, 二酸化炭素/窒素, 二酸化炭素/水素などの系での二酸化炭素の高い透過速度が発現している[29-31]. 10 員環細孔で代表的なものは, ZSM-5 も含めた MFI 型ゼオライト膜である. MFI 型ゼオライトの特徴は 3 次元細孔構造を有しており, *a* 軸, *b* 軸, *c* 軸チャンネル細孔を有することである[32]. 比較的大きな炭化水素分子などの異性体分離に用いられ, ストレートチャンネルの *b* 軸を活用することで拡散速度の差で分離が可能となる. 8 員環細孔のゼオライト膜は, 細孔径が約 0.4 nm であり, 分子ふるい効果を発現することができる. さらに, A 型ゼオライト膜は Si/Al 比が 1 と高い親水性を示すため, 吸着効果も加わり, 水とアルコールを高い性能で分離することが可能である[33-35]. そのため, A 型ゼオライト膜は, エタノールの脱水において優れた性能を発現し, 三井造船社によって世界で初めて実用化された[32,35]. その後, 薄膜化などの改良が進み, 日立造船社では透過流束  $50 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , 分離係数 1,000 以上の高性能 A 型ゼオライト膜を開発し, 国内最大規模のバイオエタノール精製の商業プラントを建設した[36]. 6 員環ゼオライト膜は SOD 型ゼオライト膜に代表され, 細孔径が 0.28 nm と非常に小さいため, 8 員環ゼオライト膜が二酸化炭素や窒素なども透過できるのに対して, 水素やヘリウムや水だけが透過できるゼオライト膜である[37-39].

さらに, 酸性溶媒などの分離を行う場合, Si/Al 比の高いゼオライトが耐酸性を示すことから適用が可能となる. このように, ゼオライト膜は構造だけでなく, Si/Al 比やカチオン種などの化学組成を変化させることが可能であり,

目的分離系に合わせて，細孔径や化学的特性(親・疎水性など)を有する分離膜の設計が可能である。

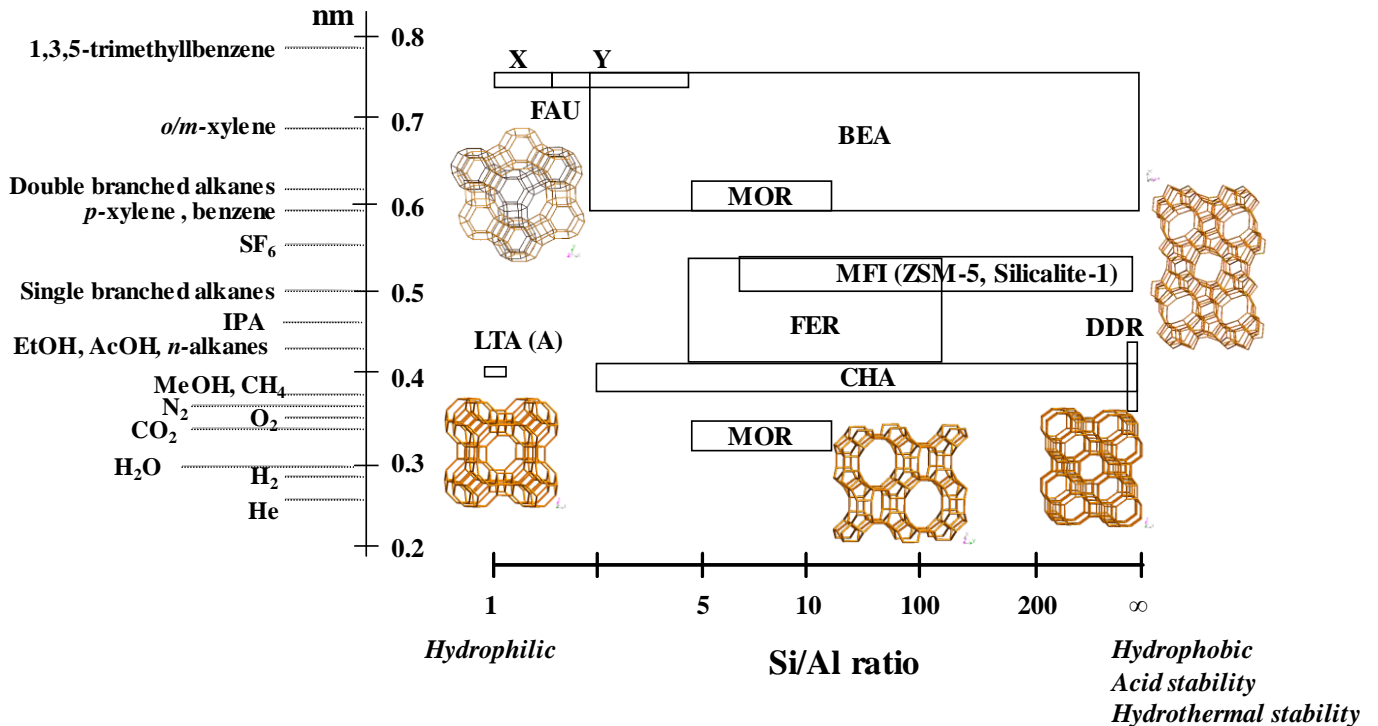


Fig. 1-5 Type of zeolite membrane.

ゼオライト膜は，高い分離性能と耐久性を有するものの，高分子膜では可能である加工が困難である．よって，アルミナやシリカなどの多孔質基材に製膜することで，分離膜として構成されている．膜分離は，圧力差を駆動力とした分離方法であるため，供給側が高圧または透過側が減圧環境となる．また，炭化水素分離などの分離系によっては，高温条件での使用が必要とされる．よって，温度，圧力を含めた流体条件に対してゼオライト自体の耐性があることは大前提であるが，これを構成するための基材の耐久性が重要なポイントとなる[40]. また，多孔質基材の空隙率や細孔径などの微細構造とゼオライト薄膜を最適に組み合わせ，透過性や分離選択性など膜性能自体の高度化や，分離対象媒体に

対する各種ゼオライトの特性を活かした開発が必要である。

現在、Fig. 1-6 に示す 2 種類の多孔質基材を用いたゼオライト膜が実用化されている。一般的には、Fig. 1-6(a)の円筒管状の多孔質支持体を使用されており、現在、直径 16 mm、長さ 1030 mm のサイズまで長尺化されている[36,40]。この構造では、多孔質基材の外表面にゼオライト層が製膜され、外表面に沿って原料が供給される。そして、支持体の外側を加圧もしくは内側を減圧させることにより、目的分離対象物質が内側に透過される。

2 つ目は Fig. 1-6(b)に示す、モノリス型の多孔質基材である[41]。こちらはレンコン状の構造をしており、円筒状支持体とは反対に各セルの内側にゼオライト膜が製膜される。よって、各セル内に原料が供給され、透過成分は外側に流れる仕組みである。こちらも、長さ 1000 mm でのまで長尺化がなされている。このような構造とすることで、基材 1 本で何本もの管状ゼオライト膜が集約した膜面積が実現可能であり、セル数を増加させることで膜面積をさらに増加させることも可能となる。限られたプラント敷地内に多くの膜を集約できるメリットがある。

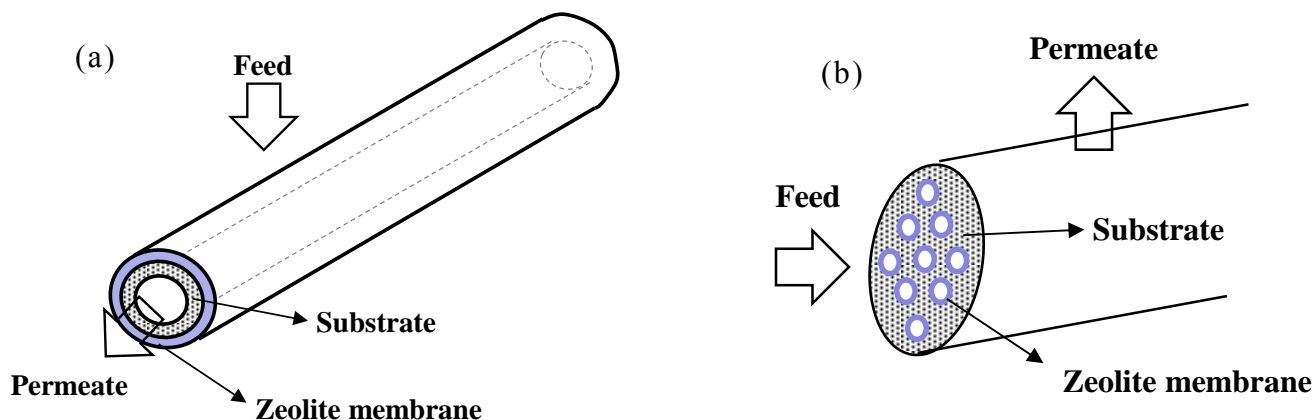


Fig. 1-6 Substrate for zeolite membrane.  
(a) Cylindrical tube type, (b) Monolith type.



ゼオライト膜はドライゲルコンバージョン法やマイクロウェーブ法を用いた合成も提案されているが[42,43], 主に *In-situ* 結晶化(*In-situ* crystallization)法と 2次成長(*Secondary growth*)法にて製膜される. *In-situ* 結晶化法は, 多孔質基材を高濃度の合成ゲルに浸漬させ水熱合成を行うことによって, 液相中もしくは支持基材表面においてゼオライトの核発生, 堆積, 核成長を繰り返しながらゼオライト膜を形成させる[44-46]. この手法は, 合成容器に多孔質基材と合成ゲルを仕込むだけであるので非常に簡便であるが, ゼオライト層が数十  $\mu\text{m}$  と厚く, 均一性が課題となる.

2次成長法は, 多孔質支持体上にゼオライト粒子を種結晶として担持し, 合成溶液中で 2次成長させることで多結晶層を形成させる製膜法である(Fig. 1-7). この手法は, 工程が複雑化するが, 均一で薄膜が得られるため, 工業的にも用いられている. 種結晶を担持した多孔質支持体と反応ゲルを耐圧金属容器に仕込み, 合成炉で水熱処理を行うことで数  $\mu\text{m}$  程度のゼオライト層が得られる. 製膜パラメーターとしては, 水熱処理における温度や時間のほか, 原料, ゲル組成比, 合成管の形状など多数のパラメーターがあり, それがノウハウとして蓄積され工業化に至っている.

2次成長法による製膜メカニズムはまだまだ不明な点が多いが, Okamoto らによって, A型ゼオライト膜について調査された[47]. 種結晶を担持した多孔質支持体を合成ゲルに浸漬すると, 反応初期に多孔質支持体表面で種結晶がアモルファスゲル状の物質となる. その後, 時間経過と共にゲル層中で核発生と結晶成長が起こり, 支持体表面上に数  $\mu\text{m}$  のゼオライト層が形成すると提案している.

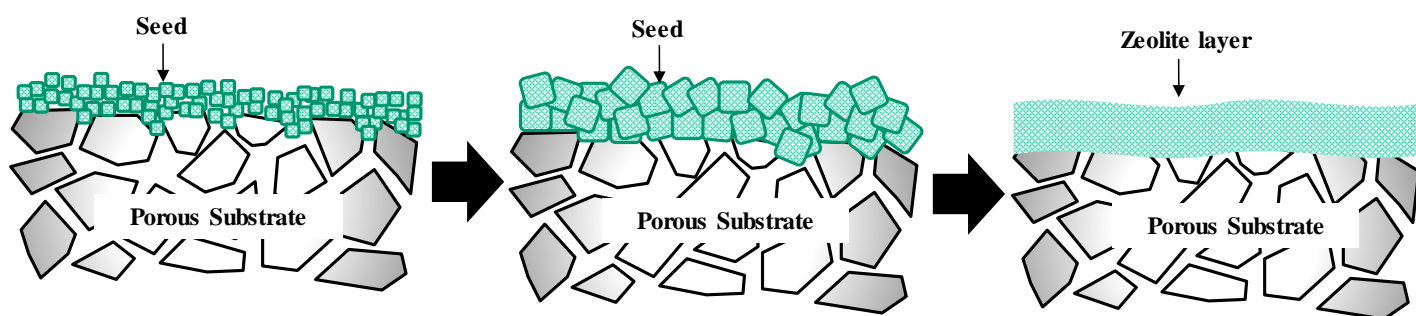


Fig. 1-7 Synthesis of zeolite membrane using hydrothermal treatment by secondary growth method

また、水熱合成法で緻密な膜を合成するためには、種結晶の担持方法が重要な因子である。均一に付着させることが重要であり、不均一の場合、種結晶の成長の際にクラックや結晶粒界が発生する。よって、種結晶の粒子径や支持体の細孔径を適切にマッチングさせることが求められる。Hasegawaらは、MFI型ゼオライト膜の合成における種結晶の粒子径・担持量を最適化し、ノルマルブタンとイソブタンの異性体分離にて、220もの選択性を報告している[48]。種結晶の担持方法は、実験室レベルでは物理的に種結晶を擦り込むことによるラビング法が頻繁に用いられるが、工業化を見

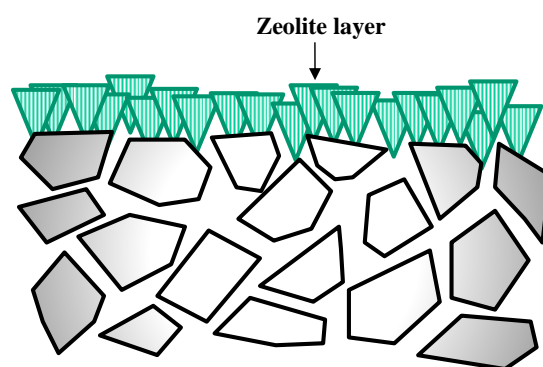


Fig. 1-8 Oriented zeolite membrane.

据えるとディップコートによる担持が現実的である。ディップコートは、種結晶を水などの溶媒に分散させてディップ液を調製し、多孔質支持体を浸漬させ引き上げることで種結晶を塗布させる。この際、種結晶と支持体との相互作用が重要な因子となるが、Matsukataらは、Y型ゼオライト膜において、ゼータ電位を制御することで担持状態の最適化を検討している[49]。さらに、Negishiら

は泳動電着法を利用した担持方法を提案している[59]. そのほか、種結晶粒子の形状を制御し担持方法を工夫することで、ある面だけを成長させ Fig. 1-8 に示す配向性をもったゼオライト膜が合成されている[51].

## 1.2 膜分離の概要

### 1.2.1 膜分離法

分離プロセスは、大別すると平衡分離と速度差分離に分類される[52]. 既存の蒸留法、吸着法、吸収法などは、相平衡関係にある界面にエネルギーを投じて新しい平衡を形成し、その組成の差を利用して分離を行う。また、吸着法や吸収法では、加熱や減圧による剤の再生工程が必要で、多大なエネルギーを要しているのが現状である。さらに、巨大な設備が必要とされる。これに対して、膜分離法では、圧力勾配、濃度勾配、電位勾配などの化学ポテンシャル差を駆動力とし、各成分の移動速度の差を利用して分離を行う。よって、装置がシンプルでかつ連続的な運転が可能であり、省エネルギー性が高い分離技術である。Fig. 1-9 にまとめたように、現在、分離対象物質の大きさ、目的物質の相、膜の細孔径などに対応して、精密濾過法(Microfiltration; MF)、限外濾過法(Ultrafiltration; UF)、ナノ濾過法(Nanofiltration; NF)、逆浸透法(Reverse osmosis; RO)、電気透析(Electrodialysis)、ガス分離(Gas separation; GS)、浸透気化分離(Pervaporation; PV)、蒸気透過(Vaper permeation; VP)など様々な膜分離技術が主に高分子膜を用いて確立されている[50].

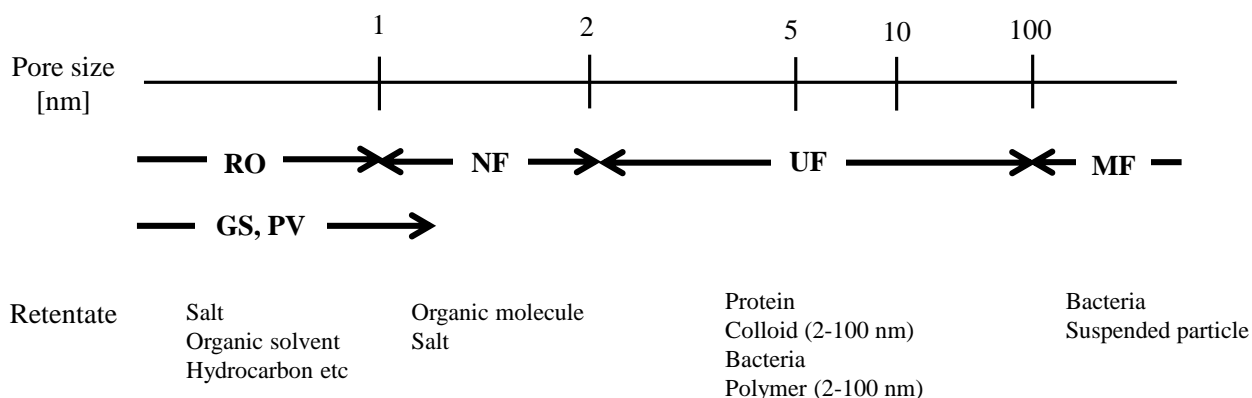


Fig. 1-9 Various membrane technologies.

ゼオライト膜を用いた膜分離は、PV法・VP法による有機溶剤の脱水・精製から実用化された[19,20,36]。現在、バイオエタノール精製に加え、2-プロパノール(IPA)精製など石油化学プロセスに至るまで、様々な有機溶剤の分離に適用されている[36,53]。

ゼオライト膜を用いた膜分離システムについて、バイオエタノール脱水プラントを例に述べる[36]。バイオエタノールの製造において、前段の蒸留工程との組み合わせで考える必要があるが、一例として Fig. 1-10 に示すような、常圧蒸留塔からの塔頂蒸気を一旦凝縮・液化させ、それを気化器に供給して再度加圧下で気化した後にゼオライト膜に供給するシステムがある。この場合、無水エタノール 1 L を製造するのに必要な消費エネルギーは、プロセス計算により 4,340 kJ/L となる。省エネルギーの面から考えれば、加圧蒸留を用いて塔頂の加圧蒸気をそのままダイレクトにゼオライト膜へ供給するシステムが望ましく、消費エネルギーも 3,100 kJ/L まで低減できる。しかしながら、加圧蒸留塔の場合、常圧蒸留塔と比較して不純物が塔頂へ同伴されやすく、不純物が分離膜に対して影響を及ぼす懸念がある。このため、装置メンテナンスなどのコストアップを勘案すると、運転時の消費エネルギーとその後の装置維持費をともに考慮した長期的な視野に立った装置計画が必要となる。

バイオエタノール脱水用途を事例に膜分離プロセスを説明したが、従来の分離技術である共沸蒸留法および吸着法と膜分離法のプロセスを比較する。共沸蒸留法は、エタノール/水系で存在する共沸現象を逃れるため、亜共沸域まで通常の蒸留法で濃縮した後、シクロヘキサンやベンゼンなどのエントレーナーを加え、エタノール/水/エントレーナーの3元系共存物を蒸留することで無水エタノールを得る方法である。亜共沸域から無水にする過程で、脱水塔と溶剤回収塔の2塔が必要となり、この2塔全体に要する消費エネルギーが非常に大きくなる。

吸着法は、PSA法(Pressure Swing Adsorption)とも呼ばれ、一般的にはゼオライトなどの吸着剤を使用する。米国では、このプロセスがバイオエタノール製造プロセス用の脱水工程に多用されている。このプロセスの課題は、先にも述べたが、水分が吸着された吸着剤の再生工程にある。一般に再生工程では、キャリアガスとして吸着工程で製造された無水エタノールの数割が使用されているため、この分が結果として消費エネルギーを大きくしている。Table 1-1に各プロセスの消費エネルギー比較を示す。膜分離システムは、PSAシステムに比べて、蒸留工程も含めて約11%、脱水工程だけなら約26%削減することが可能である。従来の分離法である共沸蒸留法、吸着法に対して、膜分離システムは省エネルギー性が著しく向上していることがわかる。

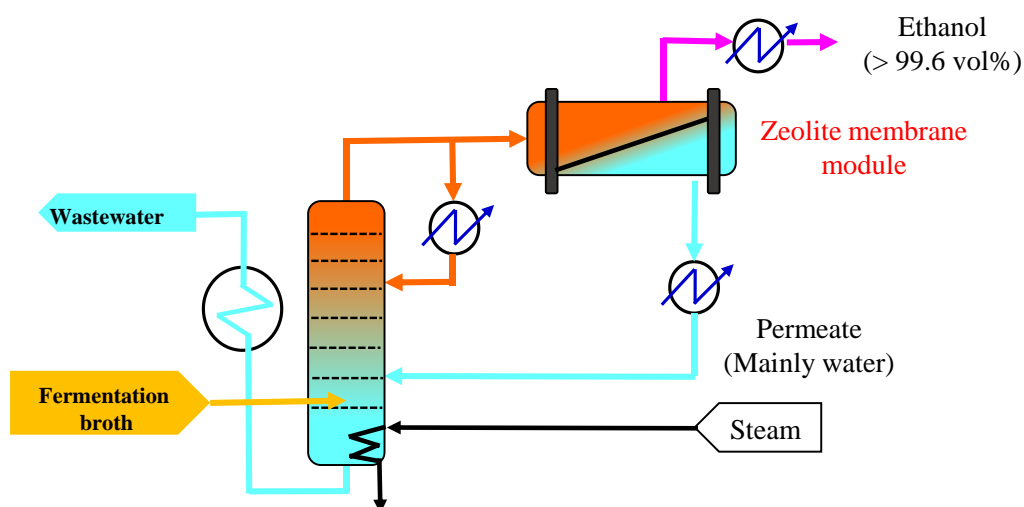


Fig. 1-10 Flow diagram of bioethanol purification process using membrane.

Table 1-1 Energy consumption of separation process.

System	Dehydration technology [kJ/L-EtOH]		
	Membrane	PSA	Azeotropic distillation
Distillation + Dehydration	4,340	4,860	8,000–10,200
Dehydration	767	1,044	3,500–5,700

### 1.2.2 ゼオライト膜の適用先

今後、ゼオライト膜に期待される分離用途は、酸性媒体の脱水・二酸化炭素分離・水素製造・異性体などの炭化水素系分離である。なかでも、温室効果ガスとして地球環境へ深刻な影響を及ぼしている二酸化炭素分離への実用化が期待されている[40]。現在、再生可能エネルギーの利用が推進されているものの、引き続き化石燃料への依存が増している状況にあり、そのため二酸化炭素の大気放出を防ぐための分離回収・貯蔵技術(Carbon dioxide Capture and Storage; CCS)の開発が世界的に進められている。日本では、2015年のCOP21で採択されたパリ協定で、2030年に2013年比で23%の温室効果ガス削減が掲げられた。CCSは、燃焼・排ガスなどから二酸化炭素を分離・回収して地底や海底に貯留させる技術であるが、必要なコストのうち約60%が二酸化炭素分離工程によるとされている[54]。これは、現在主に化学吸収法が用いられておりそのコストに約4,000円/ton-CO<sub>2</sub>以上かかっているため、低コストな分離技術の開発が急務となっている[55]。この分離工程の低コスト化を目指して、膜分離法に注目が集まっている。二酸化炭素分離プロセスは、多くの場合高圧、かつ、水・炭化水素・硫化水素などの共存成分を含んだ、物理的および化学的な耐久性を要する分離系であるため、既存の有機高分子膜での分離は難しく、ゼオライト膜の適用が多いに期待できる。

ゼオライト膜を利用した二酸化炭素分離には、ガスの発生源によって多様な分離対象があるが、膜分離法が圧力差を駆動力とした分離技術であることから、圧縮機などの設備を要することなく、もともと加圧されたガスを分離対象とすることが優位となる。本章では、3つの二酸化炭素分離系について説明する[40]。

火力発電所においては、ガスタービンと蒸気タービンを組み合わせたコンバインド発電により高効率化した石炭ガス化複合発電（Integrated coal Gasification Combined Cycle; IGCC）が検討されている。石炭やコークスといった固体燃料や、石油、ナフサのような液体燃料をガス化・改質した後には、主に水素と二酸化炭素が生成するため、二酸化炭素を予め分離回収することによる二酸化炭素の排出抑制が求められている。現行の化学吸収法は、アミンなどの吸収液に二酸化炭素を吸収させて分離・回収を行うが、二酸化炭素を放出させ吸収液を再生する際に多くのエネルギーを要する。そのため、処理ガス中の二酸化炭素濃度が増加すると多大なエネルギーが浪費される。更に、複雑なプロセス・運転操作が必要なため、高額なプラントの建設費と運転費が必要である。

ガス化・改質後の水素、二酸化炭素混合ガスは高圧状態で生成するため、そのまま駆動力とすることで膜分離法を適用することができる。膜分離法は連続プロセスであるため吸収液を再生するような工程が不要であり、分離コストの低減ができる。設備、運転操作もシンプルであるため、プラントの建設コストを抑えることができる。また、処理ガスが高圧であるほど大きな透過量が得られるため、高圧力条件下において耐久性に優れたゼオライト膜が望ましい。

天然ガスは、他の化石燃料と比べて燃焼後の二酸化炭素の発生量が少ないとされ、今後生産量の増大が見込まれている。天然ガス田には、メタンを主成分として二酸化炭素が随伴されておりその精製工程が必要となっている。ガス田か

ら噴出する混合ガスも高圧状態であり，膜分離の利用に適した分離対象である．また，高濃度の二酸化炭素を含む天然ガス田は，従来の化学吸収法や物理吸着法では非常に大きな設備が必要となって採算がとれないために採掘されていない状況にあり，膜分離を適用することができればこれまで普及してこなかった化石資源を活用できるようになる．

すでに高分子膜を用いた膜分離が検討されているが，分離選択性が不足しており輸送パイプラインの二酸化炭素濃度規格を満たすことができていない．また，高圧二酸化炭素により膜が可塑化し，分離性能が劣化する．一方，ゼオライト膜は，高分子膜よりも遥かに高い二酸化炭素の透過性と分離選択性が得られており，一段階処理での天然ガス精製が見込まれている．また，天然ガス田から噴出する混合ガスは高圧状態のほか，硫化水素などの共存成分も含んでいるため，物理的・化学的な耐久性を有するゼオライト膜に期待することができる．

3つ目はバイオガス精製であり，これも天然ガスと同様にメタンと二酸化炭素の分離が必要とされるプロセスである．バイオ燃料は，再生可能なエネルギーかつカーボンニュートラルであり，環境保全の面からも有用な資源である．家畜糞尿，下水汚泥，生ゴミなどの有機廃棄物をメタン発酵処理して発生したガスがバイオガスであり，約60 vol%のメタンと約40 vol%の二酸化炭素が主成分である[56]．そのほかに，共存成分として，水分，硫化水素，シロキサン類やアンモニアなどが含まれている[56-59]．このバイオガスから二酸化炭素等を除去しメタンを濃縮したガスは，発電用，家庭用，自動車用の燃料として有効利用できる．特に欧米ではCNG(Compressed Natural Gas)車が推進され，すでに数百万台へと急速に普及している．

バイオガス製造プロセスはおおよそ，Fig. 1-11に示すようなメタン発酵工程，前処理工程，メタン精製工程から構成されている．発酵装置から生成する



ガスには、硫化水素や水分などの不純物が混入しているため、前処理設備でガスのクリーニングを行い、その後メタン精製装置に供給されるプロセスとなっている。CNG車に使用するためには、メタン濃度を95 vol%以上まで精製する必要がある。

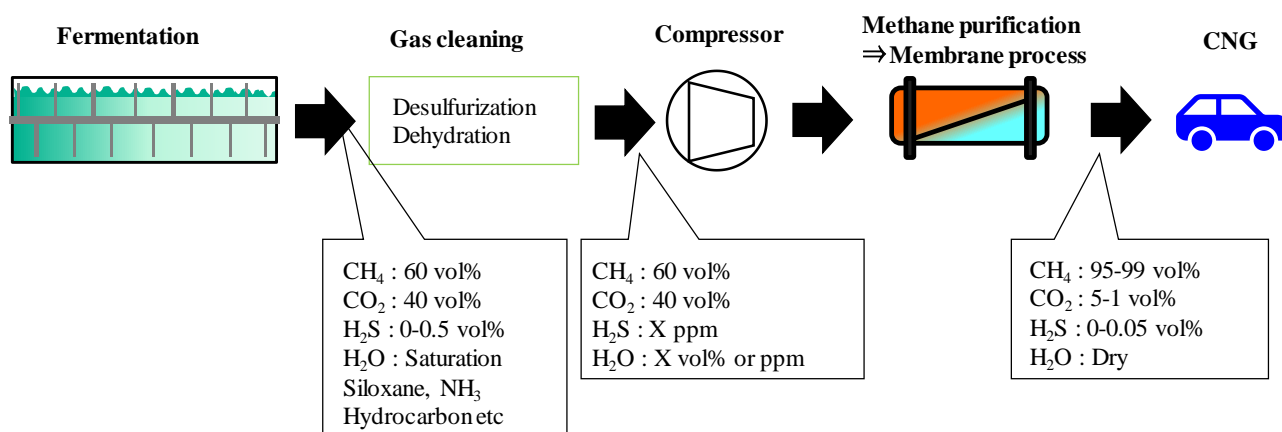


Fig. 1-11 Biomethane manufacture process.

現在、メタンの精製工程には、濃縮性能が優れていることからアミン吸収法が使用されている。しかし、アミン吸収液の再生処理が必要でそれに多大な熱エネルギーを要している。また、処理量は 500-1,000 Nm<sup>3</sup>/h 程度で天然ガス精製と比較すると小規模であるものの、アミン吸収塔は大きな設備が必要となる。そこで、近年、高分子膜を用いた膜分離法が適用されてきた。主には、ポリイミド系膜や酢酸セルロース系の膜が使用されている[57-58]。これらの高分子膜で実用化に至っているが、膜の耐久性が乏しいため、不純物を除去するための大がかりな前処理設備が必要で、耐久性の高いゼオライト膜が検討されている。ゼオライト膜を適用することで、前処理装置の簡素化が期待されている。さらに、ゼオライト膜は高分子膜よりも、二酸化炭素の透過性、分離性ともに優れており、プラント納入時の初期投資を抑えられる可能性がある。

### 1.2.3 ゼオライト膜モジュール

ゼオライト膜を実プロセスで使用する際には、膜モジュールと呼ばれる容器に必要な数の膜を格納して用いる。膜モジュールに要求される重要な特性の一つとして、運轉流動状態に起因する物質伝達抵抗の低減が挙げられる。ここで、分離膜を通る成分  $i$  の透過量  $N_i$  (Permeate rate/ mol s<sup>-1</sup>) は、膜面積

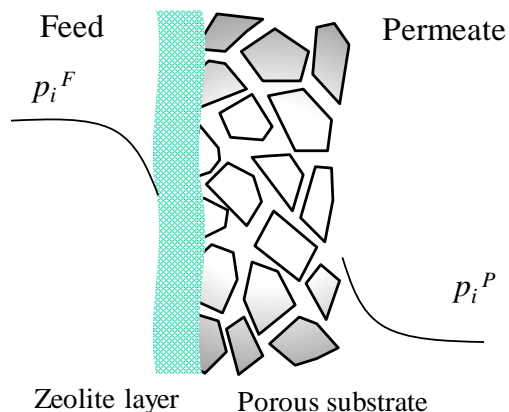


Fig. 1-12 Molecules through membrane.

$A$  (m<sup>2</sup>) に比例して、供給側と透過側の分圧差を駆動力として、式(1-1)で算出できる。

$$N_i = K \times A \times (p_i^F - p_i^P) \quad (1-1)$$

$p_i^F$  と  $p_i^P$  はそれぞれ  $i$  成分の供給側と透過側の分圧であり、 $K$  は総括物質移動係数 (Overall mass transfer coefficient; mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>) である。総括物質移動係数は、Fig. 1-13 に示すような膜素材に起因する要素と原料の流動状態に起因する要素で決定され、以下の式(1-2)に分割される。

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_f} \quad (1-2)$$

ここで、 $K_m$  は膜素材の総括物質移動係数であり、膜分離層と多孔質支持体での物質の通りやすさを示している。つまり、ゼオライト層の薄膜化や支持体の空隙率を大きくし厚みを薄くすることで、大きな値とすることができる。一方、 $K_f$  は分離膜近傍での物質の総括物質移動係数であり、これはモジュール内でのゼオライト膜の配置状態や供給物の流速などで定まり、レイノルズ数  $Re$  (Reynolds number) に依存することが知られている[60]。レイノルズ数と総括物質移動係数の関係を Fig. 1-14 に示す。式(1-2)に示すように、 $K_m$  が小さい場合、レイノルズ数を増大して  $K_f$  を大きくしても効果が少なく、総括物質移動係数は漸近することになる。これに対して、 $K_m$  が大きい場合、 $Re$  数を大きくすることによって総括物質

移動係数を大きくできることが分かる。つまり、高い分離性能を発揮する膜分離システムを構築するには、膜自体の性能向上させることが必要で、膜モジュールを最適化することでさらなる透過性能を向上させることが可能である。

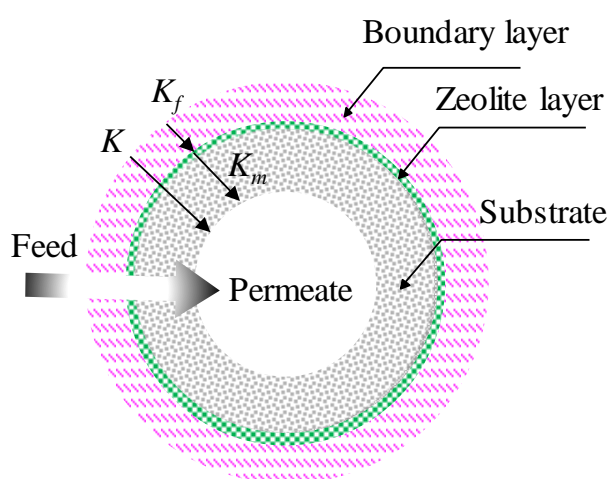


Fig. 1-13 Mass transfer coefficient through membrane.

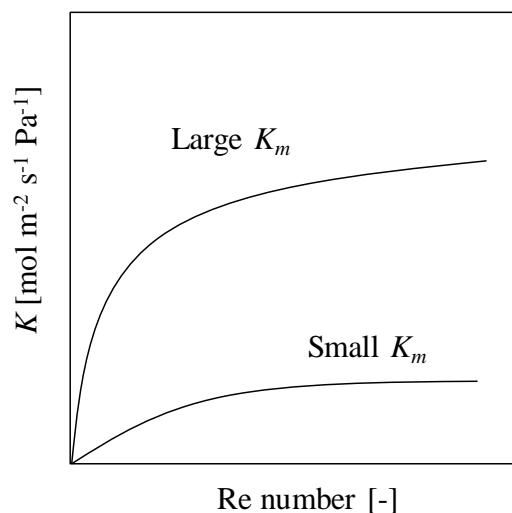


Fig. 1-14 Influence of Re number on permeate rate.

これらを考慮した膜モジュール構造の一例を Fig. 1-15 に示す。供給物の流れを乱流状態にしやすくするために金属チューブ(外管)に分離膜を各々挿入する二重管構造や、構造的にシンプルでかつ乱流状態を確保しやすいバッフル構造といったものがある[36]。それぞれの構造には一長一短があり、二重管構造はレイノルズ数を比較的大きくできる構造で分離膜自体の透過性能を発揮しやすい反面、構造がやや複雑で製造コストは高くなる。一方、バッフル構造は構造がシンプルゆえに製造コストを抑えることが出来るが、二重管型ほどは透過性能が発揮できないため、膜本数が増えることがある。

これら以外にも、膜モジュールには、ゼオライト膜にはできるだけ均一な圧縮応力が加わり、振動などを生じさせないことやメンテナンスが容易であることが求められる。

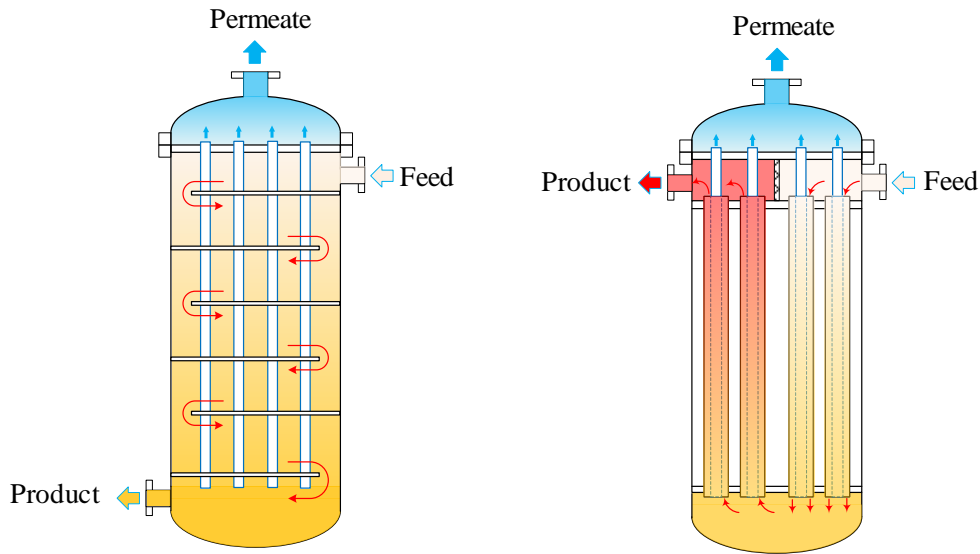


Fig. 1-15 Membrane module structure.  
(a) Baffle-type, (b) Double pipe-type

#### 1.2.4 ガス分離

膜分離法を工業化するにあたり、物質の透過速度および選択性を予測・試算することは、プロセス設計において必要不可欠である。各分離プロセス条件での透過速度や選択性を元に、膜面積や膜モジュールの大きさが決定され、プラント建設のためのコストが試算されている。多孔質膜では、膜の両側の化学ポテンシャルを駆動力とし

て、物質の輸送が行われる。化学ポテンシャル  $\mu$  は、物質 1 mol 当たりの自由エネルギーで定義され、成分  $i$  の化学ポテンシャル  $d\mu_i$  は、式(1-3)で表される[61]。

$$d\mu_i = RTd \ln(\gamma_i c_i) + v_i dp \quad (1-3)$$

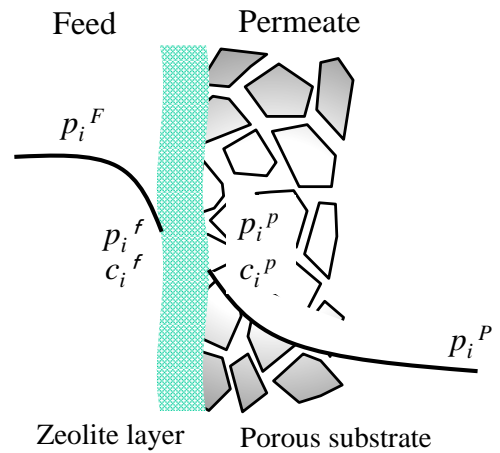


Fig. 1-17 Molecules through zeolite memane.

ここで、 $p$  は圧力 (Pa) で、 $\gamma_i$ ,  $c_i$ ,  $v_i$  はそれぞれ成分  $i$  の活量係数(activity coefficient), モル濃度(mol m<sup>-3</sup>), モル体積(m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)であり、 $R$  は気体定数(8.314J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>),  $T$  は温度 (K)である。物質が気体の場合,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i) + RT \ln \frac{P}{P_i^{sat}} \quad (1-4)$$

液相の場合は,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i) + v_i(p - p_i^{sat}) \quad (1-5)$$

で表現される。 $p_i^{sat}$  は、成分  $i$  の飽和蒸気圧(Pa)である。よって、成分  $i$  の透過流束  $J_i$  (Flux/ mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)は、比例定数  $L_i$  と化学ポテンシャル  $\mu_i$  を用いて、式(1-6)で表現される。

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1-6)$$

ここで、式(1-3)を(1-6)に代入することで、透過流束  $J_i$  は次のように変形される。

$$J_i = -\frac{RTL_i}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (1-7)$$

さらに、右辺は下記のように置き換えることができる。

$$D_i = \frac{RTL_i}{c_i} \quad (1-8)$$

ここで、 $D_i$  は拡散係数(Diffusion coefficient; m s<sup>-1</sup>)であり、これを式(1-7)に代入することで、透過流束  $J_i$  は、

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1-9)$$

となる。これはフィック(Fick)の拡散方程式と同形として知られている。さらに、膜厚方向  $l$ (m)に積分することで、最終的に式(1-10)が得られる。

$$J_i = \frac{D_i}{l} (c_i^f - c_i^p) \quad (1-10)$$

$c_i^f$  は成分  $i$  の流体と膜との界面での濃度、 $c_i^p$  は膜から脱着する際の濃度である(Fig. 1-17)。

つまり、透過流束  $J_i$  は、膜の両側の濃度差を駆動力として拡散係数との積と膜厚で表され、拡散係数が大きく膜厚が薄い分離膜ほど高い透過流束を示すことが分かる。

多孔質膜の細孔が小さくなると、拡散機構が異なってくるということが知られており、Fig. 1-

18 に示すような 4 つの拡散機構が提案されている[62]. 分離膜の細孔半径  $r$  と細孔内での平均自由行程  $\lambda$  に応じて, 拡散過程が異なると言われている.

Fig. 1-18(a)に示すクヌッセン拡散(Knudsen diffusion)は, 分子同士の衝突よりも細孔壁との衝突が支配的となり, 気体分子の平均自由行程  $\lambda$  と細孔半径  $r$  との比( $\lambda/r$ )で表されるクヌッセン数  $Kn$  が,  $Kn > 10$  のときに分類される[62]. この領域での拡散係数は, クヌッセン拡散係数とよばれ, 次式で表される.

$$D_{Ki} = \frac{2}{3} d_p \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_i}} \quad (1-11)$$

ここで,  $d_p$  は細孔直径(m)( $=2r$ ), そして  $M_i$  は気体分子の分子量( $\text{kg mol}^{-1}$ )である.

よって, 分子量の平方根にて分離が行われるが, 実用的な分離性は得ることはできない.

また,  $Kn$  が小さい場合( $Kn < 1$ ), 細孔内を流れる気体の流れは粘性流(Poiseuille flow)支配となり, 気体分子同士の衝突が支配的な領域であり, 細孔による分離性は発現しない.

表面拡散(Fig.1-18 (b))では, クヌッセン拡散と細孔内壁への吸着が同時に行われる. 細孔内壁では, 細孔の入り口から出口まで吸着気体の濃度勾配が生じ, この濃度差が推進力となり, 移動が起こる. 細孔径が減少すると, 非吸着性の物質の透過が減少し, 吸着性の選択性が向上する.

表面拡散が起こる領域よりもさらに細孔径が減少すると, 細孔内で毛管凝集が起こる(Fig.1-18(c)). 細孔が凝集成分によって閉塞され, 非凝集成分の透過が妨げられる場合がある. その場合, 比較的高い選択性が得られる. Pervaporation による分離も毛管凝集を伴う透過機構で提案されている.

さらに細孔径が小さく, 細孔径が対象物質の分子径のオーダーになると, 透過物質の分子の大きさや構造などによってふるい分けされる(Fig.1-18(d)). 水素分離膜として使用され

るシリカ膜やカーボン膜は分子ふるい膜に分類される。また，細孔径が分子径よりも大きい場合でも，細孔表面に特定の物質が化学的に吸着されることによって，細孔の有効な径が小さくなり分子ふるいとしての機構で透過する場合も考えられる。これらの分子ふるい機構による気体の透過は活性化拡散によって起こり，高温度になるほど分子径の小さなヘリウムや水素は透過が促進され，細孔を透過できない大きな分子径を持つ窒素などと分離することが可能となる。

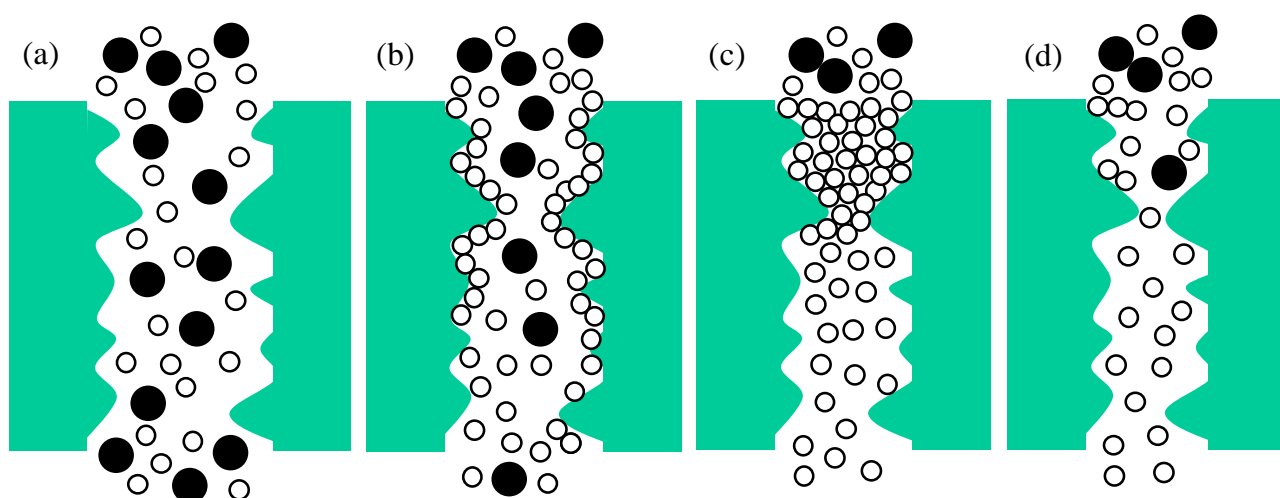


Fig. 1-18 Transport mechanisms in porous membranes: (a) Knudsen diffusion, (b) surface diffusion, (c) capillary condensation, (d) molecular sieving

シリカ膜やゼオライト膜のような 1 nm を下回る細孔における物質の透過機構には，吸着・拡散モデル(Adsorption-diffusion model; A-D model)と Maxwell-Stefan モデル(M-S model)の2つが提案されている。A-D モデルは，Wijmans や Baker が提唱した高分子膜による溶解・拡散モデル(Solution-diffusion; S-D model)を多孔質膜に応用した透過モデルで，物質が分離膜に吸着し，膜内を拡散，膜から脱着の3つのプロセスで説明される[63,64]。S-D モデルは，膜内の圧力が均一で，濃度勾配が直線であると仮定した透過モデルとされる[61]。ここで，膜両端の成分  $i$  の濃度  $c_i$  は，下記のように表すことができる[61]。

$$c_i^f = S_i p_i^f, c_i^p = S_i p_i^p \quad (1-12)$$

$p_i^f$ ,  $p_i^p$  はそれぞれ成分  $i$  の膜入口近傍, 脱着側での分圧であり,  $S_i$  は吸着係数  $S_i$  (Adsorption coefficient/ mol m<sup>3</sup>) である. 化学ポテンシャル  $\mu_i$  として式(1-4)を用い, 式(1-12)を式(1-10)に代入すると, 透過流束  $J_i$  は次のように表される.

$$J_i = \frac{S_i D_i}{l} (p_i^f - p_i^p) \quad (1-13)$$

また,  $S_i$  と  $D_i$  の積は気体透過係数  $P_i^G$  (Permeability/ mol m m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> P<sup>-1</sup>) を用いて表され,

$$J_i = \frac{P_i^G}{l} (p_i^f - p_i^p) \quad (1-14)$$

となり透過流束  $J_i$  は, 膜の両側の分圧差と気体透過係数と膜厚で決まる. つまり, 気体透過係数はどれくらい物質を透過させることができるかを示す膜性能の指標として議論されている. さらに, 無機膜の場合, 膜厚を測定することが困難であるため, 膜厚も含まれた透過係数  $P_i$  (permeance/ mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa) で表現されている. よって, 無機膜の透過流束  $J_i$  は下記の式(1-15)が最も頻繁に用いられている[62].

$$J_i = P_i (p_i^f - p_i^p) \quad (1-15)$$

一方, どれだけ分離できたかを示す選択性は, 成分  $i$  と成分  $j$  の透過係数の比率で算出される透過係数比で議論され, 選択率 (Selectivity/ -) とも呼ばれる. さらに, 実際の設計式では, 分離係数  $\alpha$  (Separation factor/ -) が用いられ, 供給側と透過側における成分  $i$  と  $j$  の濃度を用いて, 下記の式で計算される.

$$\alpha_{i/j} = \frac{(y_i/y_j)}{(x_i/x_j)} \quad (1-16)$$

ゼオライト膜の透過モデルは完全には解明には至っていないものの[65], その拡散機構は表面拡散によって行われるとする説が多い[66]. 分子はゼオライト細孔内の吸着活性点に吸着し, 隣接する活性点に移動する表面拡散によって輸送される[67,68]. 表面拡散機構による物質の透過として, Krishna や Kapteijin によって Maxwell-Stefan モデル (M-S model) が提案された[69-71]. M-S モデルは, 混合系におけるゼオライト膜の透過流束を精度よく算出でき, 頻繁に使用されている[72,73]. M-D モデルも, S-D モデルと同様に, 膜両側の



化学ポテンシャル  $\mu_i$  の差を駆動力として透過が行われるが、化学ポテンシャル  $\mu_i$  の差は分子間やゼオライト細孔壁との摩擦に基づくと考えられる。M-S モデルを用いた成分  $i$  の透過流束  $J_i(\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$  は下記の基礎式で表現される[71].

$$-\frac{\theta_i}{RT} \nabla \mu_i = \frac{J_i}{q_{sat} \rho D_i} + \sum_j^n \frac{\theta_j J_i - \theta_i J_j}{q_{sat} \rho D_{ij}} \quad (1-17)$$

ここで、 $q_{sat}$  は飽和吸着量( $\text{g mol}^{-1}$ )、 $\rho$  はゼオライト密度( $\text{g m}^{-3}$ )であり格子定数から計算できる。 $D_i$  は固有拡散係数( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )、 $D_{ij}$  は相互拡散係数( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )であり、 $\theta$  は成分  $i$  と成分  $j$  によるゼオライト細孔の被覆率(-)を示しており、式(1-17)は次式のように展開される。

$$J_i = -\rho q_{sat} \frac{D_i}{(1 - \theta_i^{mix} - \theta_j^{mix})} [(1 - \theta_j^{mix}) \nabla \theta_i^{mix} + \theta_i^{mix} \nabla \theta_j^{mix}] \quad (1-18)$$

ゼオライト細孔に吸着した成分  $i$  は、濃度勾配にしたがって隣接するゼオライト活性点に輸送されるが、その際の微小領域での成分  $i$  と  $j$  による被覆率の変化  $\nabla^{mix}$  を計算することによって、透過流束  $J_i$  を予測することができる。

また、単成分系の場合、透過流束  $J_i$  は下記で表すことができる。

$$J_i = -\rho q_{sat} \frac{D_i}{(1 - \theta_i)} \nabla \theta_i \quad (1-19)$$

ゼオライト層の厚み方向  $\delta(\text{m})$  へ変化させることによって、 $J_i$  は

$$J_i = -\rho q_{sat} \frac{D_i}{(1 - \theta_i)} \frac{d\theta}{d\delta} \quad (1-20)$$

となる。ここで、成分  $i$  の吸着等温線が Langmuir 式で示される場合、 $\theta_i$  は式(1-21)で表される。

$$\theta_i = \frac{q_i}{q_{sat}} = \frac{b_i p_i}{1 + b_i p_i} \quad (1-21)$$

$q_i$  は成分  $i$  の吸着量であり、 $b_i$  は Langmuir 定数( $\text{kPa}^{-1}$ )である。式(1-21)を式(1-20)に代入することによって、単成分での透過流束  $J_i$  は、

$$J_i = \frac{\rho q_{sat} D_i}{\delta} \ln \left( \frac{1 + b_i p_f}{1 + b_i p_p} \right) \quad (1-22)$$

となり、固有拡散係数  $D_i$  について変形すると、

$$D_i = \frac{J_i \delta}{\rho q_{sat} \ln \left( \frac{1 + b_i p_f}{1 + b_i p_p} \right)} \quad (1-23)$$

となる。  $p^f$  と  $p^p$  はそれぞれ供給側と透過側の圧力である。 よって、ゼオライト層の厚み  $\delta$  が把握できる場合、単成分透過試験によって透過流束  $J_i$ 、単成分吸着試験によって飽和吸着量  $q_{sat}$  および Langmuir 定数  $b$  を求め、これらの値を式(1-23)に代入することによって固有拡散係数を算出することができる。

また、2成分系での被覆率  $\theta^{mix}$  の算出については、拡張 Langmuir 式、Ideal Adsorption Solution(IAS)理論、Real Adsorption Solution 理論(RAS)などの吸着モデルが提案されている [66,74,75]。ガス分離の場合、下記の拡張 Langmuir 式が適用されることが多く、

$$\theta_i^{mix} = \frac{b_i p_i}{1 + b_i p_i + b_j p_j} \quad (1-24)$$

成分  $i$  と  $j$  の Langmuir 定数  $b$  は、2成分吸着試験によって求めることができる。

よって、式(1-23)から固有拡散係数  $D_i$  と式(1-24)から2成分系での被覆率  $\theta_{mix}$  を求め、式(1-18)を用いることによって、2成分系での透過流束  $J_i$  を算出することが可能となる。

各種ゼオライト膜の水素，窒素，メタンに対する二酸化炭素分離性能について，Table 1-2 にまとめた。

Table 1-2 Some reported CO<sub>2</sub> separation performance of each zeolite membranes.

Membrane			Separation performance (equimolar mixtures)					Reference
Type	Si/Al ratio [-]	Support	Mixture	Feed Pressure [kPa]	Temp. [K]	CO <sub>2</sub> Permeance [ $\times 10^{-7}$ mo m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	Separation factor [-]	
Silicalite-1	$\infty$	SS disc	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	101	295	3.8	12	76
		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> disc	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	1010	296	93	16.2	77
			CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1010	296	60	4.5	
Na-ZSM-5	-	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outer tube	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	101	298	6	46	78
H-ZSM-5	-	SS wafer	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	101	293	7.1	65	79
NaY	1.5	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outer tube	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	101	308		70	31
	1.22-2.18	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outer tube	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	101	313	2.7-23	25-49	30
	1.7-1.8	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> disc	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	101	297	0.2	20-45	80
NaY	2.6	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> disc	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	202	298	1.2	54	81
	1.5	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outer tube	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	101	308	7	28	31
CHA	13.3	SS inner tube	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	220	298	2	10	82
			CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	220	298	1.7	12	82
H-SAPO-34	0.23-0.38	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outer tube	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	270	300	4.2	10-36	83
H-SAPO-34	-	SS outer tube	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	222	295	2.3	80	84
H-SAPO-34	-	SS outer tube	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	1160	253	0.4	140	85
Li-SAPO-34	0.22	SS outer tube	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	222	295	1.1	136	85
DDR	$\infty$	Mullite outer tube	CO <sub>2</sub> /Air	101	303	0.6	30	86
	980	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outer tube	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	200	301	7	220	87
	$\infty$	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> outer tube	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	101	298	3	200	88
	$\infty$	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> disc	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	101	303	0.55	1000	86
T	$\infty$	Mullite outer tube	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	202	308	0.39	80	89
		Mullite outer tube	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	202	308	0.4	400	89
		Mullite outer tube	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	101	303	0.71	71	90

### 1.2.5 浸透気化分離

従来の蒸留法に代わり、液体混合物の分離・回収技術として、膜を用いた浸透気化分離法 (Pervaporation; PV)が注目されている。PV の特徴は、Fig. 1-19 に示すように、原料供給側が液体混合物に対して透過側は減圧下の気相であることで、相変化を伴う分離法である。このため、蒸留法と同じように平衡分離法に分類されることもあるが、透過側が気相であるのは濃度差をつけるためであり、PV も化学ポテンシャル差を推進力とした速度差分離である。浸透 (Permeation) と気化 (Evaporation) の 2 つのプロセスから成り立っていることから Pervaporation と呼ばれるようになった[91]。

一般的に、複数成分からなる液体混合物の分離には、沸点の差を利用した蒸留法が用いられている。しかし、蒸留法では沸点の近いものや共沸混合物の分離は困難であり、多くの熱エネルギーが必要である。また、熱分解性物質には適用できない。Fig. 1-20 に水/エタノールの定圧系気液平衡線図を示すが、エタノールが約 90 mol%以上で共沸混合物となるため、それ以上にエタノールを濃縮することは蒸留法では困難なことを表している。一方、PV システムは、膜モジュールのほかに、蒸発潜熱を補充する加熱システム、透過側を減圧するためのシステムおよび膜透過蒸気を回収するためのシステムだけで構成され、蒸留法と比べて省エネルギーであり、連続的な操作が可能となるため、蒸留法に替わる分離技術として期待されている。

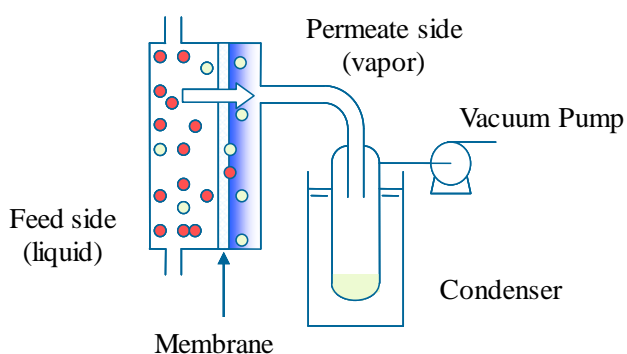


Fig. 1-19 Pervaporation process.

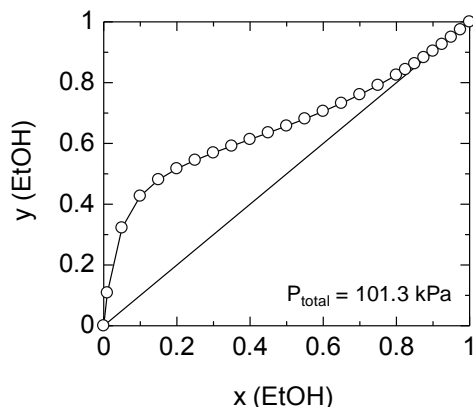


Fig. 1-20 Vapor-liquid equilibrium.

PV は、水溶液・非水溶液を問わず、有機溶媒一般の混合液の分離を対象としたもので、膜材料と親和性の高い成分を選択的に透過させて分離精製する[62]。分離対象成分と親和性のある膜を用いて、膜を隔てて一方の側に液体を置き、他方を気相に保つと、分離対象となる分子は膜に浸透し、膜中を拡散、やがて他方側に透過物が達する。この時、膜の両側における各成分の蒸気圧差が膜透過の駆動力となる。

PV による脱水に適用されるゼオライト膜としては、A 型や Y 型などの Si/Al 比が低く親水性の高いゼオライト膜が挙げられる[66]。酢酸など酸性溶媒などの脱水を行う場合、Si/Al 比が高い MOR 型、T 型、CHA 型ゼオライト膜の利用が検討されている[66]。また、液体混合物に有機化合物が少量で含まれる場合、疎水膜を用いて有機成分を選択的に分離・回収した方が効率が良いと考えられる[92,93]。疎水性のゼオライト膜としては、細孔径が比較的大きく、Si/Al が∞の Silicalite-1 型ゼオライト膜が一般的で、エタノールの高い選択的透過が報告されている。また、Bowen らは、骨格中のアルミニウムをゲルマニウムで置換した、Ge-ZSM-5 型ゼオライト膜を合成し、Silicalite-1 型ゼオライト膜よりも高い PV 性能を報告している[64]。

PV による透過モデルでも、ガス分離と同じく S-D モデルが提唱されてきた。ゼオライト膜においては、Shah, Bowen らによって A-D モデルが提案された[63,64]。PV の原理上、供給側が液体として膜に接するため、供給側の分圧が分からないため、式(1-13)に示した分圧差つまり駆動力を計算することができない。揮発前の膜への吸着性を把握できれば、その組成での蒸気圧を計算することは可能である。しかし、膜内部に吸着した組成を実測することは非常に難しく、粉末での吸着実験により吸着組成の推測が試

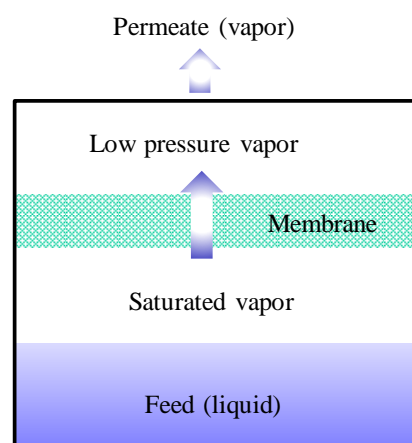


Fig. 1-21 Pervaporation principle.

みられている[94].

そこで、Fig. 1-21 に示すように、Wijmans や Baker らは供給側の成分  $i$  の分圧を供給温度での蒸気圧として考えることによって、分圧差を試算することを提案した[95].

よって、透過流束  $J_i$  を式(1-25)のように変形した.

$$J_i = \frac{S_i D_i}{l} (x_i \gamma_i p_i^S - y_i p^P) \quad (1-25)$$

$x_i$  は供給液における  $i$  成分のモル分率、 $\gamma_i$  は活量係数(Activity coefficient)であり、 $p^S$  は飽和蒸気圧(Pa)である。また、 $y_i$  は透過側におけるモル分率、 $p^P$  は透過側の全圧を表している。活量係数  $\gamma_i$  と飽和蒸気圧  $p^S$  は、それぞれ Wilson 式と Antoine 式を用いて計算することができる。さらに、Shah らは、NaA 型ゼオライト膜を用いて、供給側と透過側の分圧にフガシティー(fugacity/ Pa)を用いて  $J_i$  を表現した[63].

$$J_i = P_i (f_i^F - f_i^P) \quad (1-26)$$

ここで、 $f_i^F$  は供給側のフガシティー、 $f_i^P$  は透過側のフガシティーを示している。 $f_i^F$  は  $x_i \gamma_i p_i^S$  であり、 $p_i^S$  は Antoine 式から計算され、 $f_i^P$  は透過側の低圧下での実在気体から想定される。 $P_i$  は透過係数であり、先に述べたように吸着係数と拡散係数および膜厚の影響を含んでいる。

PV における選択性を示す指標として分離係数  $\alpha_{ij}$  が用いられ、供給側と透過側の成分  $i$  と  $j$  の濃度を用いて次式で表される。

$$\alpha_{i/j} = \frac{(y_i/y_j)}{(x_i/x_j)} \quad (1-27)$$

ここで、透過流束  $J_i$  は全透過流束  $J_{tot}$  を用いて次式で計算される。

$$J_i = y_i J_{tot} \quad (1-28)$$

よって、分離係数  $\alpha$  は式(1-26), (1-27), (1-28)を用いて次のように表される。

$$\alpha_{i/j} = \frac{x_j P_i (f_i^F - f_i^P)}{x_i P_j (f_j^F - f_j^P)} \quad (1-29)$$

PV の膜透過側は減圧であるため、透過側の分圧は供給側の分圧よりも非常に小さいと考え

られ、透過側フガシティーを 0 として仮定すると、

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i (f_i^P / f_j^P)}{P_j (x_i / x_j)} \quad (1-30)$$

と変形することができる。つまり、PV における分離係数  $\alpha$  は、膜の性能を示す透過係数  $P$  の比率と、物質のフガシティー  $f$  の比率との積で示すことができる。

Bowen は、式(1-30)を蒸気圧による分離係数  $a_{evap}$  と膜性能による分離係数  $a_{mem}$  に分割した[64]。そして、疎水性 Ge-ZSM-5 ゼオライト膜を合成し、各有機物/水系からの有機物の選択的分離を行い、式(1-31)を用いて各系における分離性の違いを考察した。

$$\alpha_{evap} = \frac{(f_i^P / f_j^P)}{(x_i / x_j)} \quad \alpha_{mem} = \frac{P_i}{P_j} \quad (1-31)$$

### 1.3 まとめ

本章では、まずゼオライトの歴史と合成法について述べ、ゼオライト膜の概要について述べた。1980年代後半から、従来技術であった高分子膜が分離性能・耐久性に限界を迎え、ゼオライト膜の研究開発が開始された。その性能は、高分子膜を遥かに凌駕するレベルであり、1990年代後半から A 型ゼオライト膜を中心に有機溶剤の脱水用途で実用化に至った。膜分離法は、分離の駆動力が化学ポテンシャルであるため、他の分離法に比べて省エネルギーな技術とされている。実際に、ゼオライト膜による膜分離法の経済性をバイオエタノール精製を例にして従来の吸着法および蒸留法と比較すると、圧倒的に省エネルギーであることを説明した。

ゼオライト膜は現在約 20 種類ほどが報告され、そのトポロジーによる細孔径効果、Si/Al 比による吸着効果によって、高い分離性が得られている。今後のゼオライト膜の伸長分野としては、ガス分離への展開が検討されており、特に二酸化炭素分離への適用が期

待されている。なかでも、火力発電からの二酸化炭素の分離、天然ガス田やバイオメタン精製プロセスでの二酸化炭素分離が検討されている。

最後に、ゼオライト膜を用いたガス分離、浸透気化分離の透過モデルを紹介した。高分子膜で適用されている溶解・拡散モデルに基づく吸着・拡散モデルと、表面拡散に基づく Maxwell-Stefan モデルを用いた透過流束について説明した。



## 参考文献

- [1] Editor, *Zeolite*, 35 (2018) 30.
- [2] S. Tsuneji, N. Tsunoji, *LPM Lett.*, 13 (2016) 2.
- [3] International Zeolite Association, Website; <http://www.iza-online.org/default.htm>
- [4] J. V. Smith., *ZEOLITES*, 4 (1984) 309.
- [5] Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 49 (2006) 4.
- [6] H. Jon, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Sano, *J. Cryst Growth*, 307 (2007) 177–184.
- [7] J. Li, A. Corma, J. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 7112.
- [8] M. Matsukata, N Nishiyama, K. Uemiyama., *Micropor. Mater.*, 1 (1993) 219
- [9] M. H. kim, H. X. Li, M. E. Davis., *Micropor. Mater.*, 1 (1993) 191.
- [10] Y. Hirota, K. Mutrata, S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egasira, K. Ueyama, *Materials Chemistry and physics*, 123 (2010) 507.
- [11] 辰巳敬監修, 機能性ゼオライトの合成と応用, シーエムシー
- [12] D. M. Bibbiy, M. P. Dale, *Nature*, 317 (1985) 157.
- [13] M. Itakura, Y. Oumi, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *Zeolite*, 27 (2010) 3.
- [14] T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane, *J. JPN. Petrol. Inst.*, 56 (2013) 4.
- [15] B. Sutobic´, L. Sekovanic´, *J. Cryst. Growth*, 75 (1986)561.
- [16] S.I. Zones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 3709.
- [17] S.I. Zones, Y. Nakagawa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2 (1994) 557.
- [18] Y. Kubota, H. Maekawa, S. Miyata, T. Tatsumi, Y.Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 101 (2007) 115.
- [19] H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, K. Okamoto, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995)

206.

- [20] Y. Kiyozumi, *MEMBRANE*, 34 (2009) 4.
- [21] H. Kita, *MEMBRANE*, 20 (1995) 3.
- [22] T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, D. Kitamoto, F. Mizukami, *Chem. Lett.*, (1992) 2413.
- [23] M. Kondo, M. Komori, H. Kita, K-I. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, 133 (1997).
- [24] G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Sep. Puri. Technol.*, 199 (2003).
- [25] T. C. Bowen, R. D. Bowen, J. L. Falconer, *J. Membr. Sci.*, 245 (2004) 1–33.
- [26] Y. Hasegawa, C. Abe, T. Ikeda, K. Sato, *J. Membr. Sci.*, 499 (2016) 538.
- [27] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *Chem lett.*, 209 (2017) 36–38.
- [28] N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, *J. Membr. Sci.*, 499 (2016) 65–79.
- [29] Y. Hasegawa, T. Tanaka, K. Watanabe, B.-H. Jeong, K. Kusakabe, S. Morooka, *Korean J. Chem. Eng.*, 19(2002) 309–313.
- [30] K. Kusakabe, T. Kuroda, S. Morooka, *J. Membr. Sci.*, 148 (1998) 13–23.
- [31] K. Kusakabe, T. Kuroda, K. Uchino, Y. Hasegawa, S. Morooka, *AIChE J.*, 45 (1999) 1220–1226.
- [32] C. Ji, Y. Tan, Y. Li, Y. S. Lin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 186 (2014) 80–83.
- [33] J. Caro, D. Albrecht, M. Noack, *Sep. Purif. Technol.*, 66 (2009) 143–147.
- [34] M. Kondo, M. Komori, H. Kita, K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, 133(1997) 133.
- [35] Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, K. Okamoto, *Sep. Purif. Technol.*, 25 (2001) 251.
- [36] S. Fujita, K. Yano, *Chemical Engineer of Japan*, 80 (2016) 9.
- [37] S. Khajavi, J. C. Jansen, F. Kapteijn, *J. Membr. Sci.*, 356 (2010) 52–57.

- [38] S. Khajavi, F. Kapteijn, J. C. Jansen, *J. Membr. Sci.*, 299(2007)63–72.
- [39] S. Khajavi, J. C. Jansen, F. Kapteijn, *J. Membr. Sci.*, 356 (2010) 1–6.
- [40] S. Imasaka, *The Society of Separation Process Engineer, Japan*, 46 (2016) 4.
- [41] M. Wakita, K. Kenji, *MEMBRANE*, 34(1) (2009) 52–55.
- [42] M. Li, J. Zhang, X. Liu, Y. Wang, C. Liu, D. Hu, G. Zeng, Y. Zhang, W. Wang, Y. Sun, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 225 (2016) 261–271.
- [43] X. Xu, W. Yang, L. Liu, L. Lin, *Advanced Mater.*, 12 (2000) 195–198.
- [44] T. Sano et al., *Zeolites*, 11 (1991) 842.
- [45] T. Sano et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65 (1992) 146.
- [46] E. R. Geus, m. J. den Exter, H. Bekkum, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 88 (1992) 3101–3109.
- [47] K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, M. Kondo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1.
- [48] Y. Hasegawa, T. Ikeda, T. Nagase, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, F. Mizukami, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 1–2.
- [49] M. Matsukata, *Nanotech Japan Bulletin*, 7 (2014) 6.
- [50] H. Negishi, T. Imura, D. kitamoto, T. Ikegami, H. Yanagishita, *J. Am. Ceramic.Soc*, 89(1) (2006) 124–130.
- [51] Z. P. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thomson, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, *J. Membr. Sci.*, 300 (2002) 456.
- [52] 喜多英敏監修, エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術, S&T 出版.
- [53] M. Matsukata, *Chemical Engineering of Japan*, 80 (2016) 9.
- [54] M. P. Titus, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 1413–1492.

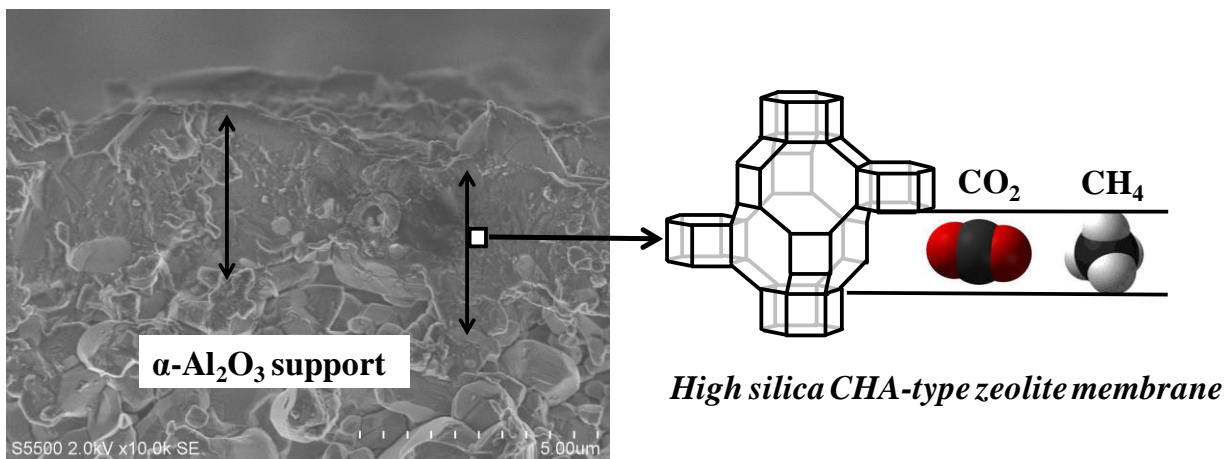
- [55] R. Krishna, J. M. V. Baten, *J. Membr. Sci.*, 360 (2010) 323–333.
- [56] N. Tanihara, M. Hayashi, *MEMBRANE*, 35 (2010) 1.
- [57] Daicel-Evonik Ltd., *The Society of Separation Process Engineer, Japan*, 46 (2016) 4.
- [58] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Z. Trznadel, *J. Hazardous Mater.*, 144 (2007) 698–702.
- [59] M. Scholz, T. Melin, M. Wessling, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 17 (2013) 199–212.
- [60] Y. Asari, *ENGINEERING MATERIALS*, 64 (2017) 3.
- [61] J. G. Wijmans, R. W. Baker, *J. Membr. Sci.*, 107 (1995) 1–21.
- [62] S. Araki, *Doctral thesis*, 2007.
- [63] D. Shah, K. Kssick, A. Ghorpade, R. Hannah, D. Bhattacharyya, *J. Membr. Sci.*, 179 (2000) 185–205.
- [64] T. C. Bowen, S. Li, R. D. Noble, J. L Falconer, *J. Membr. Sci.*, 225 (2003) 165–176.
- [65] H. Takaba, *Membrane*, 31(4) (2006) 195–201.
- [66] T. C. Bowen, R. D. Noble, J. L Falconer, *J. Membr. Sci.*, 245 (2004) 1–33.
- [67] T. Yoshioka, E. Nakanishi, T. Tsuru, M. Asaeda, *AIChE J.*, 47 (2001) 2052–2063
- [68] N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijin, E. J. M. Hensen, *J. Membr. Sci.*, 499 (2016) 65–79.
- [69] R. Krishna, *Chem. Eng. Sci.*, 45(7) (1990) 1779.
- [70] F. Kapteijn, W. J. W. Bakker, G. Zheng, J. Poppe, J. A. Moujjjin, *Chem. Eng. J.*, 57 (1995) 145.
- [71] M. Jolinde, V. D. Graaf, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *AIChE J.*, 45 (1999) 3.
- [72] R. Krishna, R. Baur, *Sep. Purif. Technol.*, 33 (2003) 213.
- [73] A. I. Skoulidas, D. S. Sholl, . Krishna, *Langmuir*, 19 (2003) 7977.

- [74] R. Krishna, *Int. Comm. Heat Mass Transf.*, 28 (2001) 1755.
- [75] F. Kapteijn, J. A. Moulijn, R. Krishna, *Chem. Eng. Sci.*, 55 (2000) 2923.
- [76] W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe, J. A. Moulijn, *J. Membr. Sci.*, 117 (1996) 57.
- [77] L. Sandström, E. Sjöberg, J. Hedlund, *J. Membr. Sci.*, 380 (2011) 232.
- [78] W. D. Shin, S. H. Hyun, C. H. Cho, M. H. Han, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 85 (2005) 313.
- [79] H. Guo, G. Zhu, H. Li, X. Zou, X. Yin, W. Yang, S. Qiu, R. Xu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45 (2006) 7053.
- [80] X. Gu, J. Dong, T. M. Nenoff, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 937.
- [81] J. C. Poshusta, V. A. Tuan, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3924.
- [82] Y. Hasegawa, T. Ikeda, T. Nagase, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, F. Mizukami, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 397.
- [83] Poshusta. J.C, Tuan. V. A, Pape. E. A, Noble, R. D, Falconer. J, L. *AIChE J.* 46 (2000) 779.
- [84] Li. S, Martinek, J. G. Falconer, J. L. Noble, R. D, Gardner. T. Q, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 3220.
- [85] M. Hong, J. L. Falconer, R. D. Noble., *J. Membr. Sci.*, 307 (2008) 277.
- [86] J. van den Berg, W. Zhu, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Membr. Sci.* 316 (2008) 35.
- [87] T. Tomita, K. Nakayama, H. Sakai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 68 (2004) 71.
- [88] S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, S. Yoshida, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 98 (2007) 62.
- [89] Y. Cui, H. Kita, K.-I. Okamoto, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 924.

- [90] S. M. Mirfendereski, T. Mazaheri, M. Sadrzadeh, T. Mohammadi, *Sep. Purif. Technol.*, 61 (2008) 317.
- [91] 竹内擁監修, 多孔質体の体質とその応用技術, フジテクノシステム.
- [92] S. Araki, S. Imasaka, S. Tanaka, Y. Miyake, *J. Membr. Sci.*, 144 (1998) 161.
- [93] D. -H. Park, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyame, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 66 (2003) 69.
- [94] M. Nomura, S. Nakao, T. Yamaguchi, *J. Membr. Sci.* 144. (1998) 161.
- [95] J.G. Wijmans, R.W. Baker, *J. Membr. Sci.*, 79 (1993) 101–113.

# 第 2 章

## ゼオライトを原料に用いた 高シリカ CHA 型ゼオライト膜の合成 と分離特性



## 2.1 緒言

膜分離法は、省エネルギー的かつ装置のコンパクト化が期待されるため注目されている[1,2]. 分離膜として、既存の高分子膜と比較し化学的・機械的耐久性を有するため、様々な構造のゼオライト膜が研究されてきた[1]. 化学産業において、すでに数種類のゼオライト膜が実用化に至っており、特に、A型ゼオライト膜はアルコールの脱水において幅広く適用されている[3,4]. しかしながら、これらのゼオライト膜は、アルミニウムを骨格中に多く含むため高い親水性を持つ一方で、水熱安定性に乏しいといった問題がある[5]. さらに、酸性溶液下でゼオライト骨格が崩壊するため、有機酸の脱水濃縮には使用できない[5]. 一方で、T型、MOR型ゼオライト膜は、骨格中のケイ素とアルミニウムの比(Si/Al比)が高いため耐酸性を有するものの、A型ゼオライト膜と比較すると骨格構造に起因して高い透過速度が得られず、処理量の不足が課題である[6].

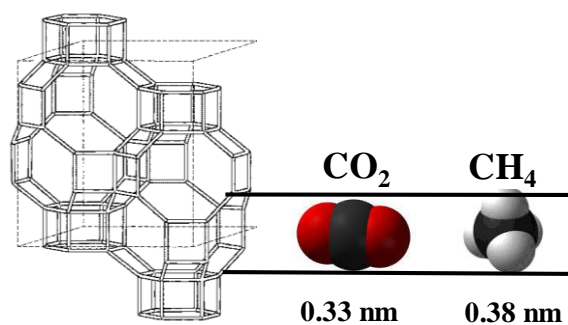


Fig. 2-1 Structure of CHA-type zeolite

近年、膜素材として、CHA型ゼオライトが注目されている[4,6,7-19]. CHA型ゼオライトは、Fig. 2-1に示すように8員環細孔径(0.38 × 0.38 nm)を有するため、A型ゼオライトと同様に分子ふるい効果によって、水分子と有機溶媒や、二酸化炭素とメタンの分離

に適している[4,6,7-19]. さらに、CHA型ゼオライトは3次元のマイクロ孔細孔構造を有するため、優れた拡散性を示し、高い透過速度が期待できる. また、CHA型ゼオライトはSi/Al比を2-∞で合成可能であり、Si/Al比高くすることで、



膜の耐久性を向上させることができる[20-23]. 以上より, Si/Al 比を 5 以上に向上させた高シリカ CHA 型ゼオライト膜 (以下, HS-CHA 膜と表記)が盛んに研究されている. Sato らは, Si/Al 比=8 の HS-CHA 膜を開発し, 含水率 50 wt% の N-メチルピロリドン水溶液の脱水において, 水透過速度が  $36 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  と優れた脱水速度を報告した[9]. Kida らは, 完全にシリカで構成されたオールシリカ CHA 膜(Si/Al =  $\infty$ )を合成し,  $10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  以上の二酸化炭素の透過速度を示した[4]. さらに, Kalipcilar らは, Si/Al 比=13.3 の HS-CHA 膜を用いて, 硝酸の脱水を評価し高い耐酸性を報告している[8].

HS-CHA 膜は高い透過速度・耐酸性を示す一方で, 製膜工程に 2-7 日と非常に長い水熱処理が必要とされる. 近年, HS-CHA 型ゼオライトの合成において, ゼオライト転換法(inter-zeolite conversion)が検討されている[24-27]. ゼオライト転換法とは, 原料のゼオライトを分解させた際に生成するナノパーツを構造規定剤(structure directing agent; SDA)によって他のゼオライトへ再構築する方法で, 通常のアモルファス原料を用いたゼオライト合成に比べ結晶化速度が速い. Takata らは, 原料にアモルファス物質と FAU 型ゼオライトを用いた時の HS-CHA ゼオライトの結晶化速度を比較した[27]. 原料としてアモルファス物質を用いた場合, HS-CHA 型ゼオライトの生成に 24 時間要するのに対して, FAU 型ゼオライトを用いた場合では 6 時間で HS-CHA 型ゼオライトが生成した.

本章では, HS-CHA 膜の工業的な製膜方法を検討した. ゼオライト転換法と種結晶の 2 次成長法を組み合わせることで, 多孔質アルミナ支持体管上への HS-CHA 膜の短時間合成を試みた. 合成した HS-CHA 膜を用いて, エタノール(EtOH), 2-プロパノール(IPA), 酢酸(AcOH)水溶液の浸透気化分離を評価した. さらに,

水素，二酸化炭素，窒素，メタンの単成分ガス透過試験を行い，二酸化炭素/メタンの2成分ガス分離性能を評価した．

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 HS-CHA 膜の合成方法

HS-CHA 型ゼオライト種結晶粒子は，既報を参考にして *N,N,N*-trimethyl-1-adamantammonium hydroxide (TMAdaOH, 25 wt%, セイケム)，NaOH (和光純薬工業)，FAU 型ゼオライト (HSZ-360HUA, HSZ-390HUA, 東ソー) から成るゲルで調製した (ゲル組成; TMAdaOH/SiO<sub>2</sub> = 0.2, NaOH/SiO<sub>2</sub> = 0.1–0.2, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 7–15, Si/Al = 10–25) [11, 12, 16, 27]. 合成ゲルをテフロン容器に移し，オートクレーブに仕込んだ後にオーブンをを用いて 433 K, 40 時間水熱処理を行った．オートクレーブをオーブンから取り出し冷却後，遠心分離機を用いて生成物を回収した．イオン交換水で生成物を洗浄し，pH が中性になるまで洗浄を繰り返した．得られた生成物を乾燥させ HS-CHA 型ゼオライトを得た．

調製した HS-CHA 型ゼオライトを種結晶として，多孔質アルミナ支持体管 (日立造船，外径 16 mm，内径 12 mm，長さ 60 mm，平均細孔径 0.8 μm) の外表面にラビング法にてコートした．種結晶の調製と同様に，TMAdaOH (25 wt%, セイケム)，イオン交換水，NaOH (和光純薬工業)，FAU 型ゼオライト (HSZ-360HUA, HSZ-390HU, 東ソー) を用いて膜合成ゲルを調製した (ゲル組成: TMAdaOH/SiO<sub>2</sub> = 0.076, NaOH/SiO<sub>2</sub> = 0.2, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 100, Si/Al = 10–50). テフロン管に HS-CHA 型ゼオライト種結晶をコートしたアルミナ支持体管を設置し，膜合成ゲルをアルミナ支持体管がすべて浸かるまで仕込んだ．テフロン管をオートクレー

ブに仕込んだ後にオーブンをを用いて 433–453 K, 5–20 時間水熱処理を行った。テフロン管から支持体管を取出し, イオン交換水で洗浄した。最後に, 電気炉にて 773 K で焼成することで TMA<sub>4</sub>O<sub>4</sub>OH を除去し, HS-CHA 膜を得た。HS-CHA 膜の合成条件について, Table 2-1 に示す。

Table 2-1 Synthesis conditions of HS-CHA membranes.

Membrane	Hydrothermal conditions		
	Si/Al of FAU-type zeolite	Time / h	Temperature / K
M1	10	5	453
M2	10	8	453
M3	10	16	433
M4	10	20	433
M5	25	16	433
M6	50	16	433

HS-CHA 型ゼオライト種結晶および HS-CHA 膜の骨格構造を, X 線回折装置 (XRD, リガク, Ultima-4) によって分析し, 化学組成を X 線光電子分析装置 (XPS, 日本電子, JPS-9010) とエネルギー分散型 X 線解析 (EDX, ブルーカー, QUANTAX) により算出した。種結晶の比表面積およびマイクロ孔容積を算出するため, 窒素吸着測定 (マイクロトラックベル, BELSORP-mini 2) を行った。比表面積は BET 法およびマイクロ孔容積は t-plot 法を用いて算出した [20]。ゼオライト層の厚みは電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, 日立ハイテク, S-5500) により観察した。

### 2.2.2 分離試験方法

HS-CHA 膜の脱水性能を浸透気化分離 (Pervaporation; PV) を用いて評価し

た．PV装置をFig. 2-2に示す．支持体の片側を金属治具で封じ，もう片側を装置に接続するために外径16 mmの金属管に取り付けた．1 Lの容器に水とエタノール(EtOH)，2-プロパノール (IPA)または酢酸 (AcOH)の2成分混合溶液を所定の濃度で調製し，溶液に膜が完全に浸るよう設置した．攪拌子で溶液を激しく攪拌しながら，透過側を真空ポンプによって減圧し，透過側の圧力をピラニ真空計(GP-1000TG，アルバック)によって測定した．透過した蒸気は液体窒素が充填されたコールドトラップによって捕集し，その重量を測定した．透過した液体と供給側の液体の水分濃度をガスクロマトグラフィーGC(MKS-500，京都電子工業)によって測定し，透過流束と分離係数により膜分離性能を評価した．透過流束 $J$ (Flux/  $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )は，式(2-1)を用いて算出した．膜を透過した液重量 $W$ (kg)を膜面積 $A$ ( $\text{m}^2$ )と測定時間 $t$ (h)で割ることにより $J$ を算出した．

$$J = W / (A \cdot t) \quad (2-1)$$

分離係数 $\alpha$ (Separation factor/ -)は，式(2-2)を用いて算出した．透過液 $y$ の $i$ 成分と $j$ 成分の濃度比と供給液 $x$ の $i$ 成分と $j$ 成分の濃度比で表される．

$$\alpha = (y_i/y_j) / (x_i/x_j) \quad (2-2)$$

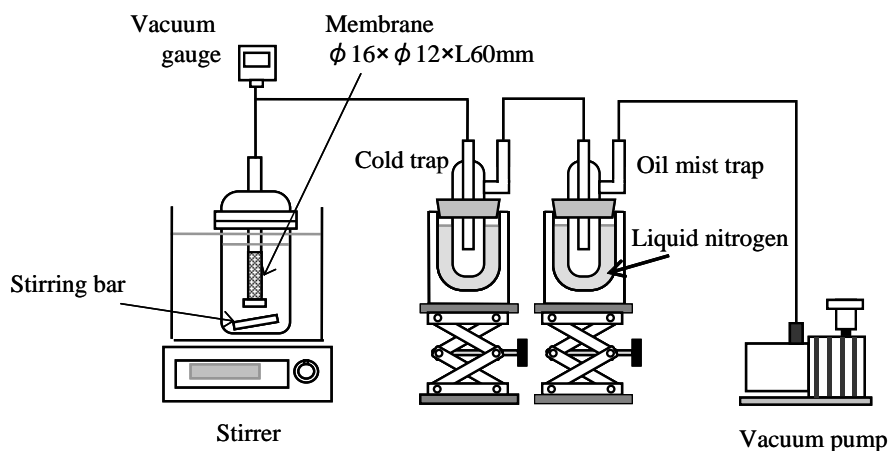


Fig. 2-2 Pervaporation apparatus.

Fig. 2-3 のガス透過装置を用いて、313 K での HS-CHA 膜の水素、二酸化炭素、窒素、メタンの単成分ガス透過試験を行った。透過側の圧力を大気圧として、膜の供給側圧力を 0.4 MPa まで加圧することで、膜間差圧を 0.3 MPa に維持した。透過したガス流量をデジタルフローメーターにて測定した。

次に、二酸化炭素/メタンの 2 成分混合ガス分離試験を 313–393 K で行った。各供給ガス組成はマスフローコントローラーによって調整し、同様にゼオライト膜と支持体の膜間差圧は 0.3 MPa に保った。ゼオライト膜を透過したガスの組成をガスクロマトグラフィーで分析し、デジタルフローメーターで流量を測定した。各ガスの透過係数(permeance/  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ )は、透過流束(Flux/  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )を膜間差圧で割ることで算出した。分離性については、各ガスの透過係数の比である選択率(Selectivity/-)を用いて評価した。さらに、二酸化炭素/メタン系において、バブリングを用いて所定の濃度の水蒸気を供給し、HS-CHA 膜の分離性能への影響を調査した。

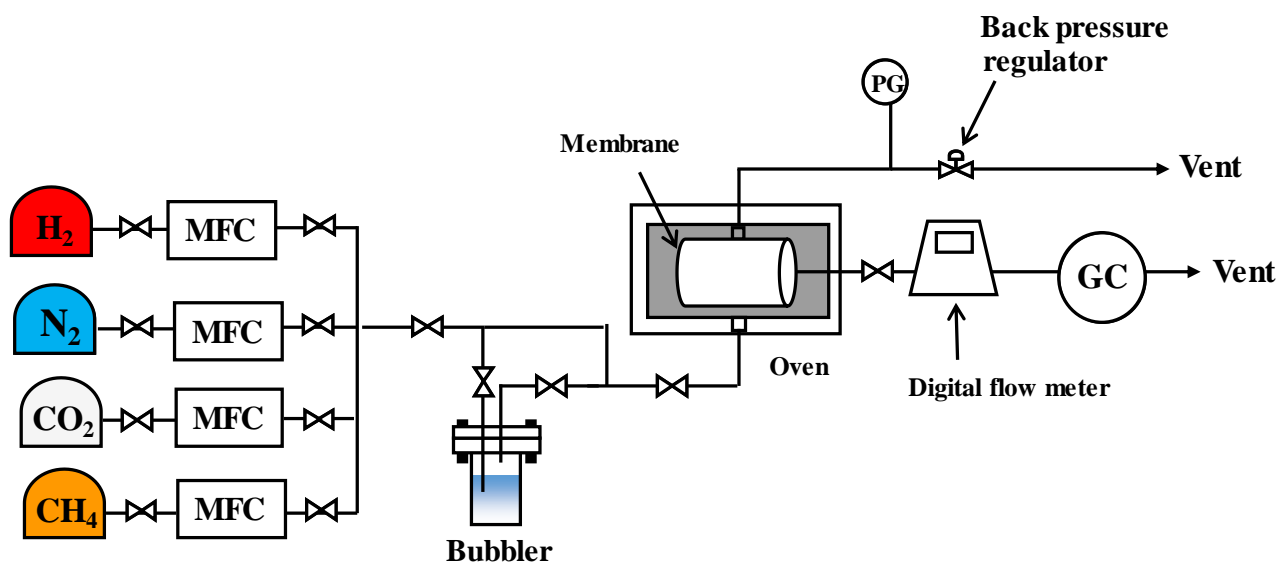


Fig. 2-3 Apparatus for gas permeation measurement and separation of gas mixtures.

### 2.2.3 分子シミュレーション解析

近年、材料開発分野における性能予測・分子構造設計の技術的検討ツールとして、分子シミュレーション技術の需要がますます高まっている。分子シミュレーションは、1-100 [Å]程度の領域に配置された10-1000個程度の分子を対象とする数値解析技術である。分子シミュレーションにより分子挙動を解析することで、材料の反応性、吸着性、電気的性質、機械的性質、熱的性質等の巨視的物性を推定することが可能となる[31]。

このシミュレーション技術を種々の物性を想定するための仮想実験技術と捉え、開発に伴う実験件数の多くを代替する様な活用方法が考えられている[31]。これは、実験件数を増加させるよりも解析件数を増加させる方がコスト、期間共に少ないリソースの消費で済むためである。また、直接的な観測が困難な情報(分子の吸着位置や拡散挙動など)を分子シミュレーション結果から抽出し、この情報を材料性能の考察、新材料の提案へ活用する様な利用方法も考えられる。機能性材料を用いる民間企業においても、前述の様な分子シミュレーション技術の活用による材料開発の加速が始まっている。

本研究では、汎用性が非常に高く、近年幅広い分野で使用されている **Materials Studio** (ダッソー・システムズ)を用いた。本ソフトは、金属、酸化物、ポリマー、カーボンナノチューブ(CNT)など、様々な材料の計算が可能で、医薬品、触媒、ポリマー混合物、金属合金、電池分野、分離膜など幅広い研究開発に用いられている。ゼオライトにおいても、ほぼすべての構造で計算が可能で、Si/Al比、カチオン種を変化させた時の構造安定性や、各分子に対する吸着量計算や拡散挙動の計算が可能である。

本章では、**Materials Studio** で、分子の挙動を可視化するための「**Visualizer**」

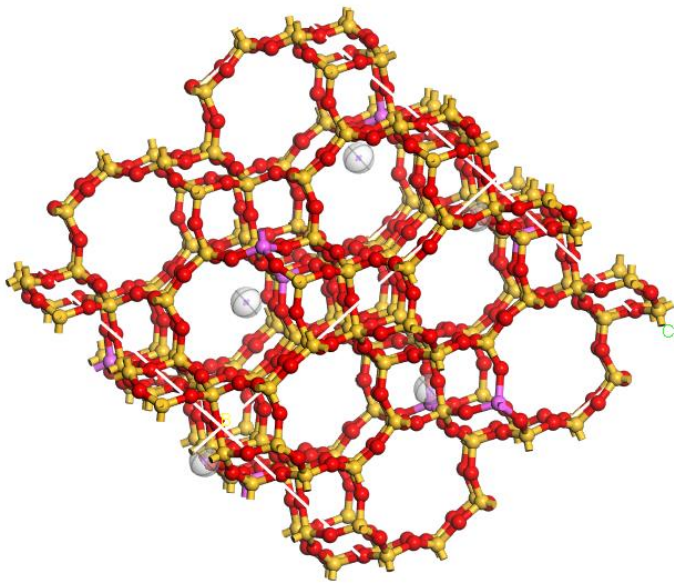


Fig. 2-4 CHA-type zeolite model  
calculated by Materials Studio.

および吸着計算を行うための「Sorption」を用いて、HS-CHA型ゼオライトに対する二酸化炭素、メタン、水の単成分ガス吸着をシミュレートした。本検討では、化学組成  $\text{Na}_n\text{Si}_{(96-n)}\text{Al}_n\text{O}_{192}$  スケールのCHA型ゼオライトを基に、Fig. 2-4に示すHS-CHA型ゼオライトモデル (Si/Al=19)を作成し、吸着計算を行った。ここで、赤色の原子が酸素、黄色の原子がケイ素、紫色の原子

がアルミニウムを示している。また、白の球体はナトリウムカチオンである。本章で検討した計算条件について、Table 2-2に示す。

Table 2-2 Calculation conditions using Materials Studio.

Quality [-]	Coarse
Force Field [-]	COMPASS
Fugacity [kPa]	101.3–1013
Temperature [K]	313–393
Adsorbate	$\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ , $\text{H}_2\text{O}$
Zeolite	CHA-type (Si/Al=19)
Cation	$\text{Na}^+$

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 HS-CHA 膜の合成条件

FAU 型ゼオライトおよびゲルの Si/Al 比を 10, 25 で調製した CHA 型ゼオライトの XRD パターンを Fig. 2-5 に示す. 得られたゼオライトには原料である FAU 型ゼオライトの結晶が観察されておらず, 原料の FAU 型ゼオライトから CHA 型ゼオライトへの転換を確認した. また, 合成ゲルの Si/Al 比によらず, CHA 型ゼオライトが単一相で得られた.

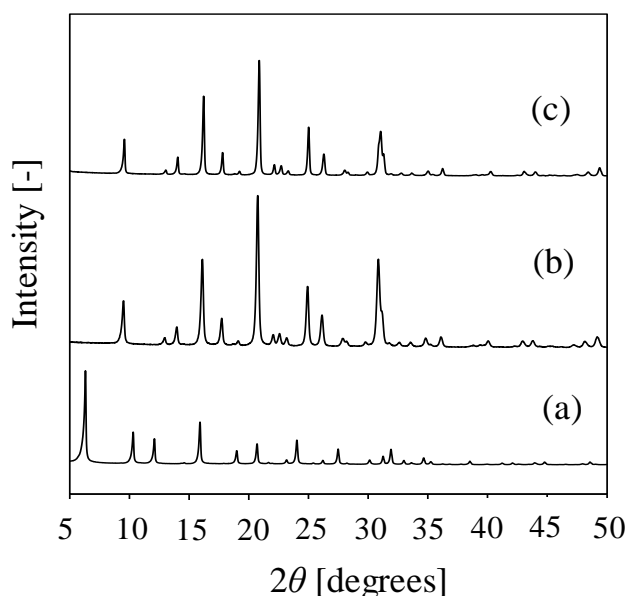


Fig. 2-5 XRD patterns of (a)FAU-type zeolite (Si/Al=7), (b)CHA-type zeolite (Si/Al=8.7) and CHA-type zeolite (Si/Al=21.3)

CHA 型ゼオライトの Si/Al 比を EDX 分析した結果, それぞれ 8.7 及び 21.3 と合成ゲルの Si/Al 比と概ね一致した. 各ゼオライトの FE-SEM 像を Fig. 2-6 に示す. CHA 型ゼオライト形状はキューブ状で, その大きさはそれぞれ 500 nm



(Si/Al=8.7), 800 nm (Si/Al=21.3)であった. Fig. 2-7 に, 各 Si/Al 比で調製した HS-CHA ゼオライトの窒素吸着等温線を示す. Si/Al 比を 8.7 から 21.3 に上げることで, 窒素の吸着量が増加し, また比表面積およびマイクロ孔容積も増加することが確認された. これは, 骨格中のアルミニウムが減少することで, 細孔内の交換カチオンが減少したことに起因したものと推測される.

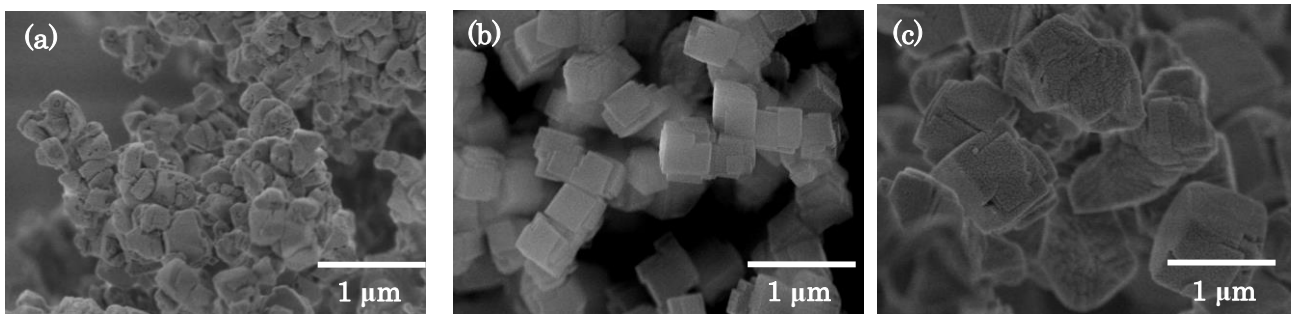


Fig. 2-6 FE-SEM images of (a) FAU-type zeolite (Si/Al=7), (b) CHA-type zeolite (Si/Al=8.7), and CHA-type zeolite (Si/Al=21.3)

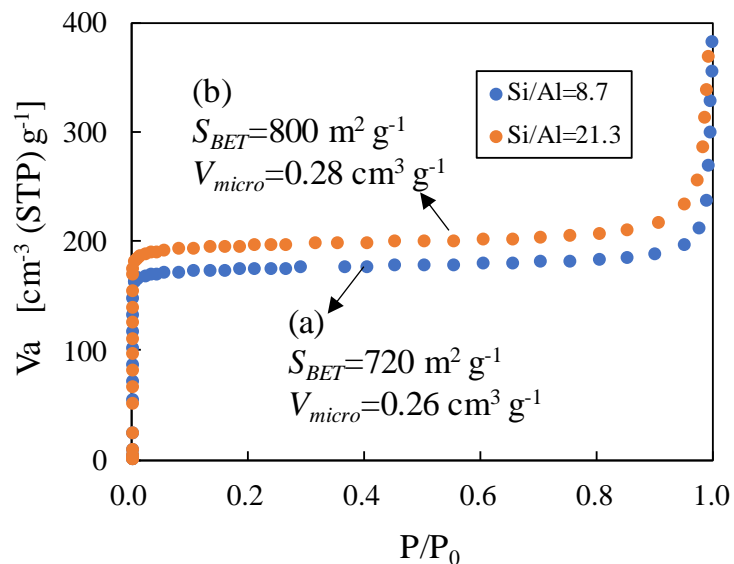


Fig. 2-7  $\text{N}_2$  adsorption isotherms of CHA-type zeolite (Si/Al=8.7) and CHA type zeolite (Si/Al=21.3)

Table 2-1 に示した M1-M3 膜の XRD パターンを Fig. 2-8 に示す. CHA 型ゼオライトの(1 0 0), (2 0 -1), (3 -1 -1)面に対応する  $2\theta=9.4^\circ$ ,  $20.5^\circ$ ,  $30.4^\circ$ にピークが観察され, また  $\alpha$ -アルミナ支持体に起因する  $2\theta=35.2^\circ$ ,  $37.9^\circ$ ,  $43^\circ$ に大きなピークが検出された. 原料に用いた FAU 型ゼオライトの典型的なピーク ( $2\theta=6.8^\circ$ ,  $11.9^\circ$ ,  $15.6^\circ$ )は検出されず,  $\alpha$ -アルミナ支持体外表面上に CHA 型ゼオライト層が形成していることを確認した.

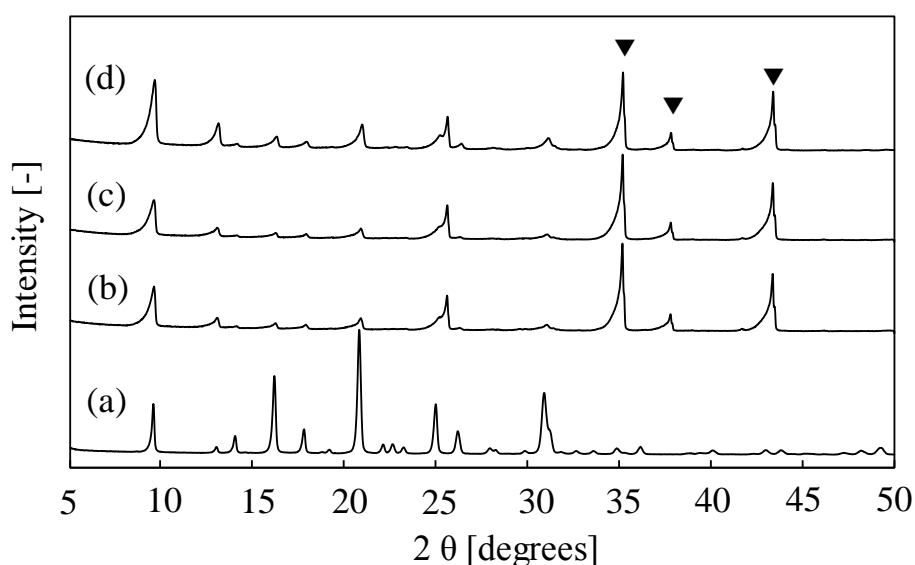


Fig. 2-8 XRD patterns of (a) CHA-type zeolite, (b) M1-membrane, (c) M2-membrane, and (d) M3-membrane. Triangle :  $\alpha$ -alumina support

各合成条件で調製した HS-CHA 膜の構造とそれらの PV 性能を Table 2-3 にまとめた. 膜表面の化学組成を XPS で分析した結果, Si/Al 比を 10 で調製した CHA ゼオライトの Si/Al 比は 11 であり, 形成したゼオライト層は HS-CHA 型ゼオライトであることを確認した. また, 原料の FAU 型ゼオライトの Si/Al 比を 10 から 50 に向上させると, 膜表面の Si/Al 比は 11 から 29 へ増加した. 本合成法では, 合成ゲルの Si/Al 比を変化させることによって直線的ではないものの

HS-CHA 膜の Si/Al 比を制御できることが分かった。しかしながら、Table 2-3 より Si/Al=29 の HS-CHA 膜は緻密性が得られなかった。

Table 2-3 Characteristics of HS-CHA membranes and their pervaporation performance 80 wt% EtOH solutions at 348 K

Membrane	Prepared membrane			
	Si/Al /-	Thickness / $\mu\text{m}$	Pervaporation performance	
			Flux / $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$	Separation factor /-
M1	11	-	2.8	260
M2	11	-	3.3	200
M3	11	4.5	2.5	300
M4	11	-	2.8	250
M5	23	3.0	6.3	200
M6	29	-		Leak

### 2.3.2 浸透気化分離特性

M1–M5 膜の PV 性能を 80 wt% エタノール水溶液で評価した。測定温度 348 K での透過流束および分離係数を、同じく Table 2-3 に示す。M1 膜の透過流束、分離係数は、それぞれ  $2.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、260 であった。一方、M2–M4 膜はより長い水熱合成時間で調製したが、透過流束と分離係数は M1 膜とほぼ同じ値であった。これらの結果から、本製法を用いることで、わずか 5 時間の水熱処理で高い分離性を有する HS-CHA 膜を合成できることを見出した。

合成ゲルの Si/Al 比を 25 で調製した M5 膜 (Si/Al = 23) は、エタノール水溶液の PV において、M1–M4 膜 (Si/Al = 11) よりも高い透過流束  $6.3 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

を示した. Fig. 2-9 に M3 と M5 膜断面の FE-SEM 像を示す. M3 膜のゼオライト層が約 4.5  $\mu\text{m}$  であるのに対して, M5 膜のゼオライト層は約 3.0  $\mu\text{m}$  であり, 膜厚が減少していることが分かった. Itakura らは, ゼオライト転換法による FAU 型ゼオライトからの RUT 型ゼオライトの結晶化速度を検討し, FAU 型ゼオライトの Si/Al 比を高くすることによる, 結晶化速度の低下を報告している[24]. これらの結果は, ゼオライト転換法を用いて原料の Si/Al を調整することによって, 高い透過流束を示す HS-CHA 膜が得られることを示唆している.

さらに, Fig. 2-7 に示したように, Si/Al 比を高くすることでゼオライト細孔内のカチオン量が減少するため, 細孔容積が増加し, 細孔内での水分子の拡散性が向上したことも透過流束向上に繋がったと考えられる.

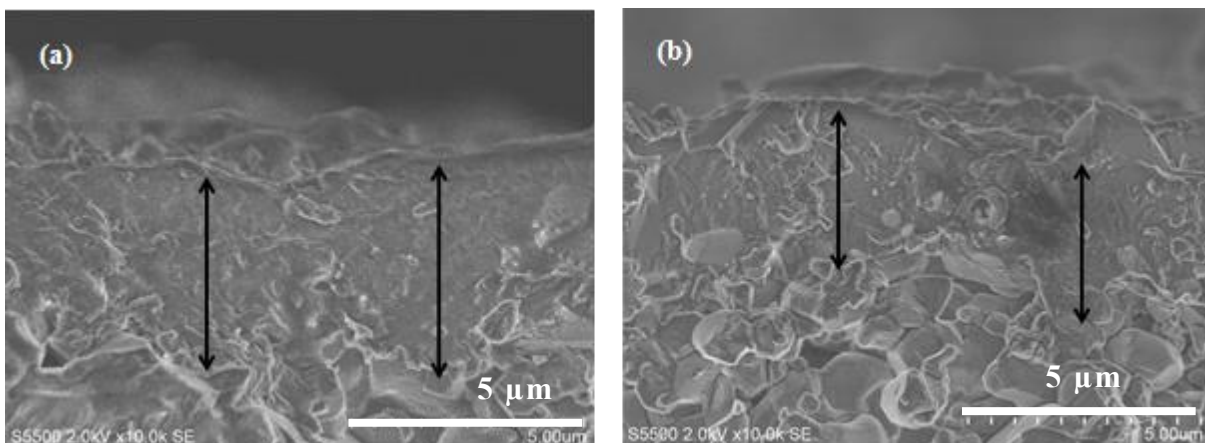


Fig. 2-9 FE-SEM images of cross-sections of (a) M3 and (b) M5 membranes.

異なる Si/Al 比の M3, M5 膜を用いて, 348 K でのエタノール(EtOH)水溶液, 2-プロパノール(IPA)水溶液の PV 性能を評価した. 各供給液条件, 透過流束, 分離係数を Table 2-4 に示す. 水/IPA 系において, M3 膜は優れた脱水性能を示した. 含水率 20 wt% の時, 透過流束が  $20 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , 分離係数が 1128 と A 型ゼ

オライト膜に匹敵する性能が得られた[3]. また, 実用化に至っている A 型や Y 型膜で適用できない, 含水率 50 wt% の高含水領域でも高い PV 性能が得られ, HS-CHA 膜の高い耐水性を確認した. しかしながら, 水/エタノール系では,  $2.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  と透過流束の大幅な減少が観察された. これは, エタノール(0.43 nm) と IPA(0.47 nm) の分子径に起因しているものと推測される. CHA 型ゼオライトの細孔径が 0.38 nm に対してエタノールの分子径は大きい, CHA 型ゼオライト細孔内への吸着が報告されている[16, 28]. よって, CHA 型ゼオライト細孔内に吸着したエタノールの存在により, 水の拡散が低下し透過流束が減少したと推察される. 一方, CHA 型ゼオライト細孔径に対して, IPA の分子径は十分に大きいため IPA の吸着量は少量であると報告されている[16, 28]. 以上より, 水/IPA 系の場合, 細孔内で水の拡散性が低下せず, 高い PV 性能が得られるものと考えられる.

M3, M5 膜を用いて, 温度 348 K での酢酸水溶液(含水率 30 wt%) の PV を評価した. どちらの膜でも高い分離係数が得られ, Si/Al=11 でも酢酸の脱水が可能であることが示唆された. M5 膜の透過流束および分離係数は, それぞれ  $5.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , 383 で得られ, Yamanaka らが合成した HS-CHA 膜(Si/Al=17) よりも高い透過流束が示された[11, 12]. さらに, M5 膜の耐酸性試験を行った. 含水率 70 wt% の酢酸水溶液に室温で 2 か月間浸漬した後, 同様に 348 K の PV 試験を行った. その結果, 透過流束, 分離係数共に変化は観察されず, 安定した PV 性能が維持されることを確認できた. また, Fig. 2-10 に示した膜表面の FE-SEM 像より, 2 か月間の酸処理前後でも膜の形態および膜厚に変化は見られなかった. 以上より, 本製法で合成した HS-CHA 膜は, 酸脱水において高い安定性を有することを確認できた.

Table 2-4 Pervaporation performance for water/organic mixtures at 348 K.

Membrane	Organic solvent	Water content / wt%	Si/Al	Flux / kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	Separation factor / -
M3	IPA	20	11	20	1128
M3		50	11	32	386
M3	EtOH	20	11	2.5	300
M5		20	23	6.3	200
M3	AcOH	30	11	2.1	401
M5		30	23	5.8	383

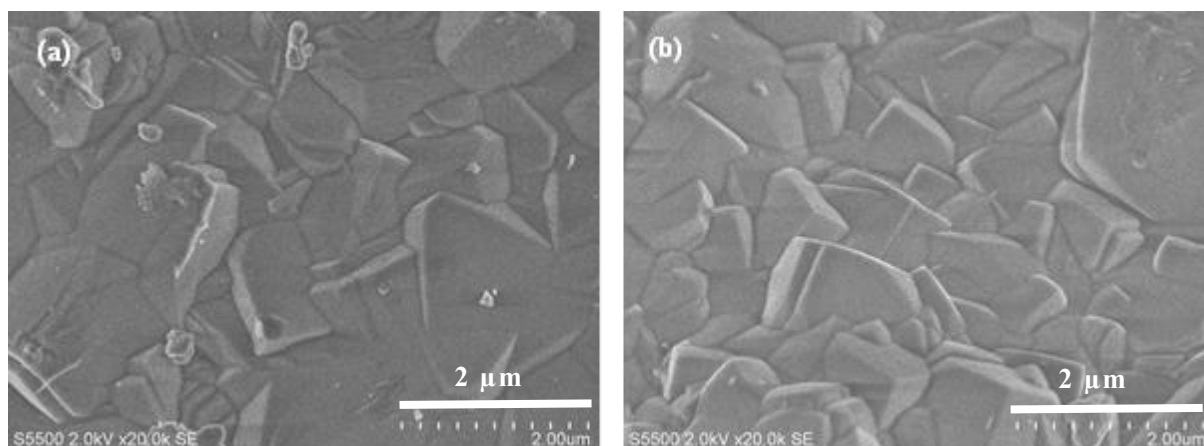


Fig. 2-10 FE-SEM images of M5 membrane surface before and after acid treatment with 70 wt% acetic acid solution at room temperature.

(a) before, (b) after.

### 2.3.3 ガス分離特性

M5 膜(Si/Al=23)の水素，二酸化炭素，窒素，メタンの単成分透過試験を行った。Table 2-5 に，測定温度 313 K，膜間差圧 0.3 MPa での単成分ガス透過係数を示す。CHA 型ゼオライトの細孔径が 0.38 nm であるのに対して，分子径がほぼ

同じであるメタン(0.38 nm)が最も小さな透過係数となり、分子ふるい効果が発現しているものと考えられる。一方、水素(0.29 nm)と窒素(0.36 nm)と比較して分子径がほぼ同じであるにも関わらず、二酸化炭素(0.33 nm)が最も高い透過係数  $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  を示すことが分かった。この値は、報告されている他の分離膜と比較し、非常に大きな値であった[4,7,8,13-15]。二酸化炭素は他の分子と比較し四重極子モーメントによる大きな電荷の偏りを有しているため、後で述べる CHA 型ゼオライトとの親和性によるものと推測される[8,13,15]。

Table 2-5 Single gas permeances of M5 membrane.<sup>a</sup>

Feed gas	Kinetic diameter / nm	Permeance / $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$
H <sub>2</sub>	0.29	$6.0 \times 10^{-7}$
CO <sub>2</sub>	0.33	$1.7 \times 10^{-6}$
N <sub>2</sub>	0.36	$1.2 \times 10^{-7}$
CH <sub>4</sub>	0.38	$1.8 \times 10^{-8}$

<sup>a</sup> Differential pressure was 0.3 MPa and measurement temperature was 313 K.

M5 膜(Si/Al=23)を用いて、二酸化炭素とメタンの 2 成分ガス分離特性を評価した。Fig. 2-11 に二酸化炭素およびメタンの透過係数および選択率の温度依存性を示す。測定温度 313–390 K、膜間差圧 0.3 MPa で二酸化炭素とメタンを等モルで供給した。測定温度 313 K の時、二酸化炭素とメタンの透過係数はそれぞれ  $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、選択率は 115 であった。Table 2-6 に既報の HS-CHA 膜の二酸化炭素/メタン分離性能をまとめた[4,7,8,13-15]。本製法で合成した HS-CHA 膜は、二酸化炭素の透過係数、選択率ともに非常に高い値であることが分かった。

313 K から測定温度を上げるに連れ、二酸化炭素の透過係数の減少が観察された。一方、メタン透過係数はほぼ一定の値を示し、結果として高温条件下で選択率は低下した。HS-CHA 膜による二酸化炭素とメタンの分離は、分子ふるい作用と二酸化炭素の選択的吸着作用によって行われることが報告されている[8]。二酸化炭素は、メタンと比較して四重極子モーメントに基づく非常に大きな部分電荷を有している[29]。また、ゼオライトは、骨格中のアルミニウムに伴うカチオン種に基づく双極子モーメントに起因して、細孔内に電荷を有することが知られている[30]。よって、ゼオライトの電荷と二酸化炭素の部分電荷の間にクーロン相互作用が生じることで、HS-CHA 型ゼオライトに二酸化炭素が選択的に吸着すると考えられる。

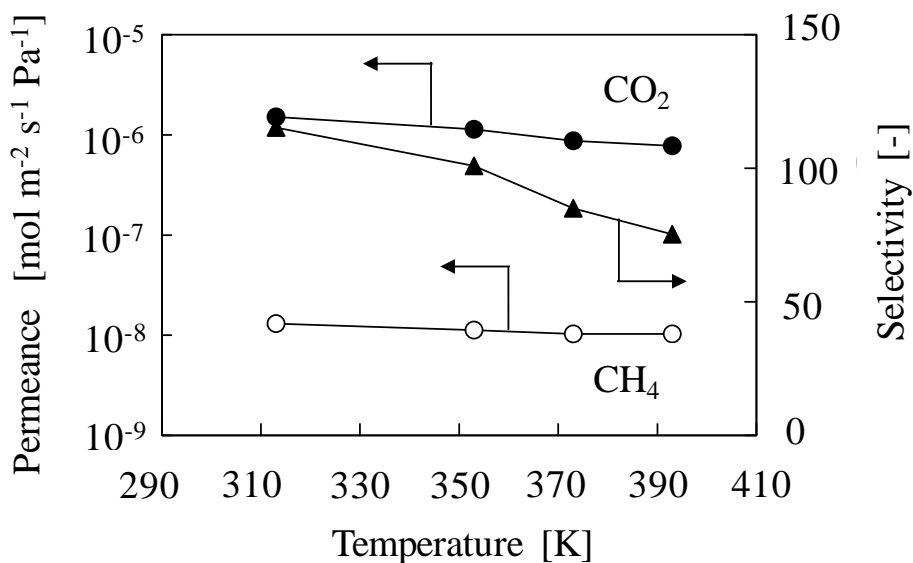


Fig. 2-11 Influence of feed temperature on equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation with M5 membrane at a differential pressure 0.3 MPa.



Table 2-6 Comparison of performance with other HS-CHA membrane  
for equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation.

Reference	Si/Al	Temperature / K	Feed pressure / MPa	CO <sub>2</sub> permeance / 10 <sup>-7</sup> mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	Selectivity / -
[8]	13.3	298	0.22	1.7	13
[15]	100 <sup>b</sup>	293	0.6	3	42
[14]	20 <sup>b</sup>	293	0.27	2.1±0.24	178±73
[7] <sup>a</sup>	5	303	0.2	0.34	22
[4] <sup>a</sup>	∞	313	0.2	17	54
[13]	10	303	0.2	2	300
In this study	23	313	0.4	15	115

<sup>a</sup> Single permeation test.

<sup>b</sup> Si/Al ratio of synthesis gel.

Materials Studio を用いて、CHA 型ゼオライトに対する二酸化炭素とメタンの吸着特性についてシミュレートした。Fig. 2-12 は、Fig. 2-4 で作成した HS-CHA 型ゼオライト (Si/Al=19) に対して、313 K で二酸化炭素とメタンを吸着させた様子を示す。緑色が二酸化炭素分子、赤色がメタン分子を示しており、CHA 型ゼオライト細孔内での存在分布を示している。二酸化炭素分子はゼオライト細孔内に局所的に存在することが確認された。これは、前述のとおりゼオライト細孔内の電荷に対して二酸化炭素分子の相互作用によるものと考えられる。これに対して、メタン分子は細孔内のあらゆる箇所に見られることが分かった。次に、Materials Studio を用いて、CHA 型ゼオライト (Si/Al=19) に対する二酸化炭素とメタンの単成分吸着量をシミュレートした。Fig. 2-13 は、313 K における二酸化炭素とメタンの吸着等温線を示している。二酸化炭素、メタンとも Langmuir

型の吸着等温線が得られ、二酸化炭素はメタンよりも3倍以上で吸着することが分かった。さらに、二酸化炭素吸着量について温度の影響をシミュレートした。Fig. 2-14に、313 Kと393 Kにおける二酸化炭素の吸着等温線を示す。高温条件において、二酸化炭素の吸着量が低下することが確認された。

以上の結果より、高温条件下における二酸化炭素透過係数の減少は、吸着量の低下が大きな原因と考えられる。低温条件下では、二酸化炭素の選択的吸着の寄与が大きいため、ゼオライト細孔への侵入が促進され、高い透過速度に起因すると考えられる。

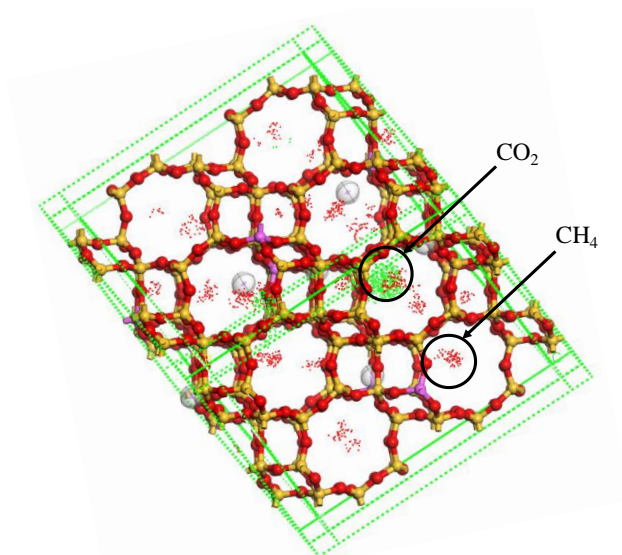


Fig. 2-12 HS-CHA zeolite model after adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> at 313 K.

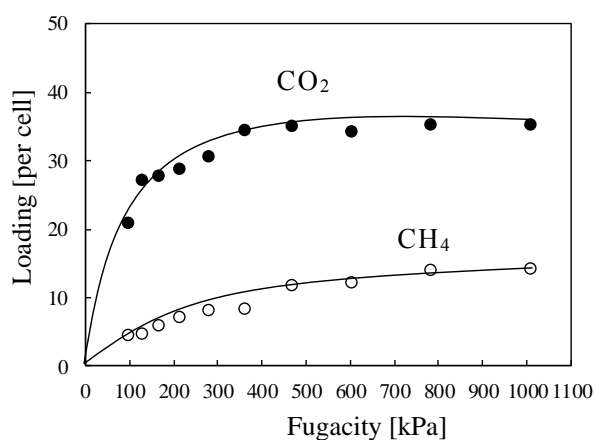


Fig. 2-13 Adsorption isotherm of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> at 313 K calculated by Materials Studio.

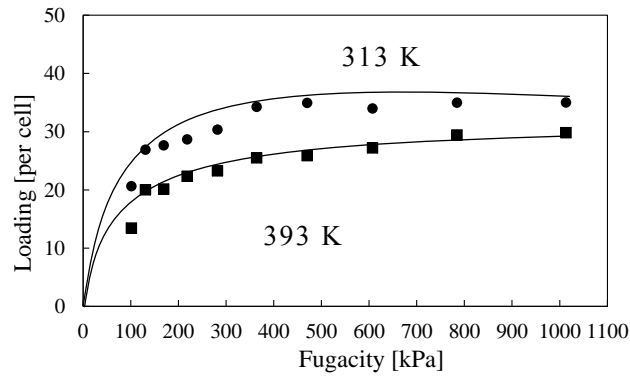


Fig. 2-14 Adsorption isotherm of CO<sub>2</sub> at 313 K and 393K calculated by Materials Studio.

Fig. 2-15 に二酸化炭素/メタン混合ガス分離における供給ガス中の二酸化炭素濃度の影響を示す. 313 Kにおける二酸化炭素とメタンの透過係数を示す. 供給ガスの二酸化炭素濃度が 15 mol%の時, 二酸化炭素とメタンの透過係数はそれぞれ  $4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $1.2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった. 二酸化炭素の供給濃度を 15 mol%から 40 mol%まで増加させると, 二酸化炭素の透過係数は  $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ まで増加し, それ以降はほぼ一定の値となった. HS-CHA 膜を透過する二酸化炭素は吸着による寄与が大きいことを述べたが, 供給濃度 40 mol%付近で二酸化炭素は飽和吸着となることが推察される. 一方, メタンの透過係数は, 供給ガス濃度に依存せずほぼ一定の値を示した. メタンの透過は HS-CHA 型ゼオライトへの二酸化炭素の吸着が影響しないことがわかった. これらの結果より, メタンは二酸化炭素とは別のルートで HS-CHA 膜を透過していることを示唆している. つまり, メタンは HS-CHA 膜の非ゼオライト孔のような欠陥を主に透過しているものと推測される.

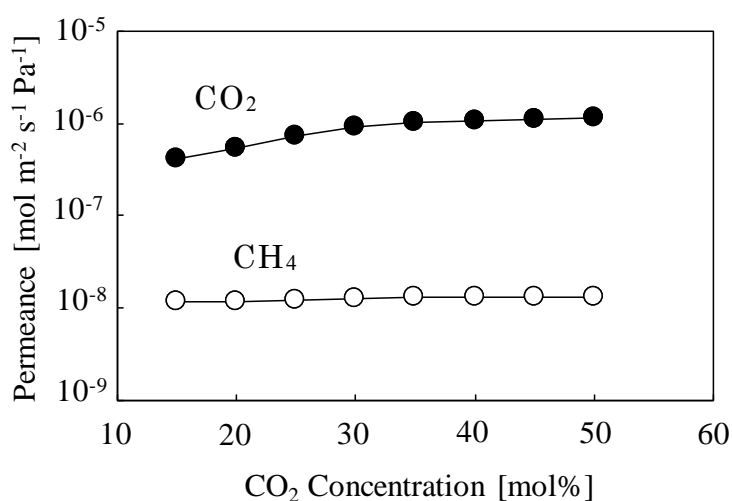


Fig. 2-15 Influence of CO<sub>2</sub> concentration on permeance of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with M5 membrane at a differential pressure 0.3 MPa at 313 K.

M5 膜の二酸化炭素/メタン分離に及ぼす水分の影響を評価した。天然ガス田やバイオメタン精製プロセスにおける実機ガスは、二酸化炭素とメタンを主成分とし、共存成分として水分を含んでいる[1]。まず、Materials Studio を用いて HS-CHA 型ゼオライト (Si/Al=19) に対する二酸化炭素と水の吸着量をシミュレートした。Fig. 2-16 に 313 K での二酸化炭素と水の吸着等温線を示す。HS-CHA 型ゼオライトに対して、水も同様に Langmuir 型の吸着等温線で得られた。二酸化炭素分子は四重極子モーメントによる部分電荷により HS-CHA 型ゼオライトに対する大きな吸着量を示すことを述べたが、水分子はさらに 2 倍以上の吸着量を示すこと分かった。水分子は、二酸化炭素分子よりも非常に大きな極性を有しており、HS-CHA 型ゼオライトと高い親和性を有することが確認された[1]。このため、HS-CHA 膜の実機適用に際しては、共存成分が二酸化炭素/メタン分離性能へ及ぼす影響を把握することが必要となる。

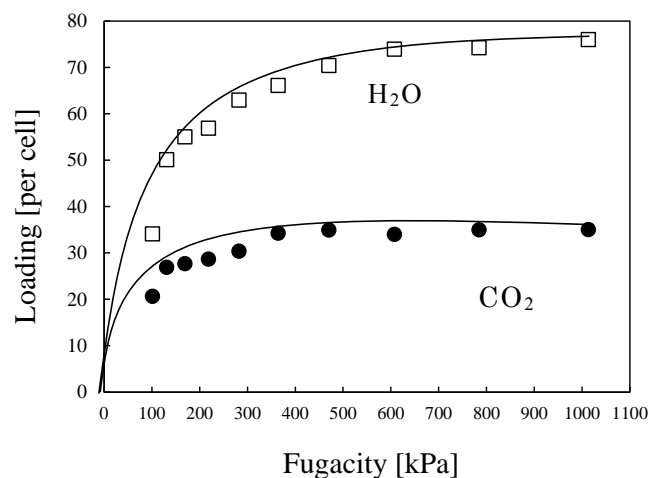


Fig. 2-16 Adsorption isotherm of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> at 313 K calculated by Materials Studio.

Fig. 2-17 に、試験温度 313 K で二酸化炭素とメタンを等モルで供給した際の分離性能に及ぼす水分濃度の影響を示す。供給ガス中の水分濃度を 0 vol% から 2.5 vol% まで添加することにより、二酸化炭素の透過係数、選択率の低下が観察された。しかしながら、水分が 0.35 vol% までは二酸化炭素の透過係数が  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  以上、選択率が約 100 で維持され、本章で合成した HS-CHA 膜には、水分が影響しない領域が存在することが分かった。現在、高分子膜を用いたバイオガス精製プロセスが実用化されている [32-35]。しかし、高分子膜は水分の影響を大きく受けるため、前処理装置によって水分を除去しており、非常に大きな動力を要している。これに対して、HS-CHA 膜は、水分濃度が影響しない範囲があるため、前処理設備の簡素化が期待できることが分かった。水分が 0.35 vol% の領域では、高分子膜は作動しないことが想定され、HS-CHA 膜の優位性が期待される。

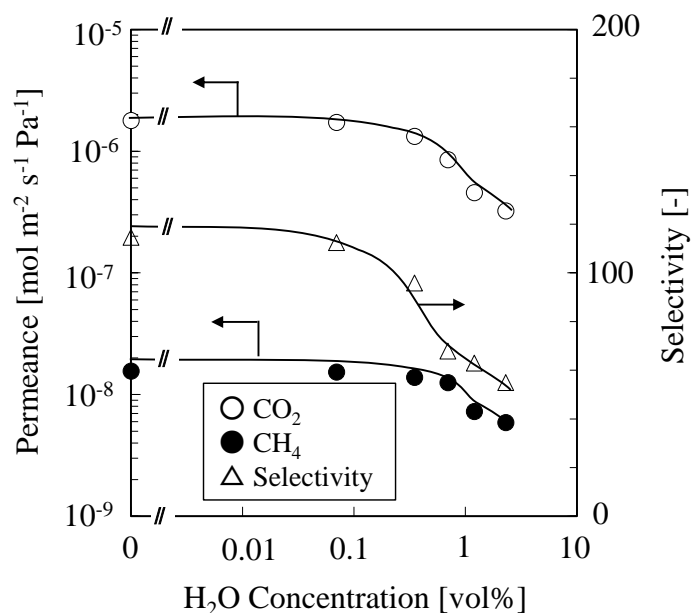


Fig. 2-17 Influence of H<sub>2</sub>O concentration on equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation with M5 membrane at a differential pressure 0.3 MPa at 313 K.

水分共存下における二酸化炭素/メタン分離における試験温度の影響を評価した。等モルの二酸化炭素とメタンに水分を 2.3 vol% 添加した混合ガスを供給した時の、(a)二酸化炭素とメタンの透過係数、(b)選択率を Fig. 2-18 に示す。実線と破線はそれぞれ水分添加の有無を示している。低温領域において、ドライ条件に対して、水分の添加により二酸化炭素の透過係数が大きく低下した。しかしながら、温度の上昇と共に二酸化炭素の透過係数がドライ条件に近づき、水分の影響が小さくなることが分かった。結果的に、選択率は水分共存条件下において、二酸化炭素と水分の HS-CHA 型ゼオライトに対する吸着・脱離の相互作用によって、最大値を示す温度域が存在することが明らかとなった (Fig. 2-18(b))[15].

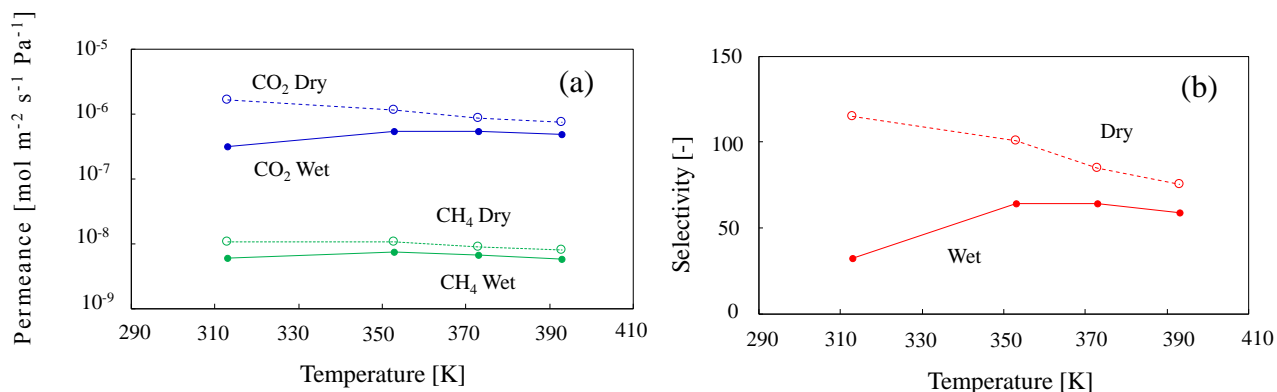


Fig. 2-18 Influence of feed temperature in the presence of H<sub>2</sub>O on equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation with M5 membrane at a differential pressure 0.3 MPa. (a)Permeance, (b)Selectivity.

## 2.4 結言

本章では、原料に FAU 型ゼオライト、構造規定剤に少量の TMAdaOH を用いた急速な反応によって、 $\alpha$ -アルミナ支持体管上に高シリカ CHA 型ゼオライト膜 (HS-CHA 膜) を合成した。

得られた HS-CHA 膜 (Si/Al=11) は、IPA の脱水において A 型ゼオライト膜に匹敵する PV 性能を示した。含水率 50 wt% でも高い分離性能が得られ、既存の A 型や Y 型ゼオライト膜で使用できない高含水領域でも適用できることが示唆された。エタノール水溶液の PV では、Si/Al 比を 11 から 23 に高くすることで、透過流束が大幅に向上した。Si/Al 比を高くすることで、ゼオライト層の厚みが減少していることが分かった。また、細孔内でのカチオンが減少するので細孔容積が増加し、水分子の拡散性が向上したものと考えられる。酢酸水溶液の PV も評価し、同じく Si/Al 比を上げることで透過流束が向上した。2 ヶ月の間 70 wt%

酢酸水溶液にて酸処理した結果、PV性能が維持され膜の形態にも変化は見られず、HS-CHA膜の高い耐酸性を確認した。

HS-CHA膜 (Si/Al=23)を用いて、水素、二酸化炭素、窒素、メタンの単成分透過試験を行った。各ガスの分子径に関わらず、二酸化炭素が最も高い透過係数を示すことが分かった。二酸化炭素は四重極子モーメントにより部分電荷を有しており、CHA型ゼオライトとの親和性が高いものと考えられる。

二酸化炭素とメタンの混合ガス分離特性を評価した。二酸化炭素とメタンが等モルの供給組成において、二酸化炭素の透過係数、選択率ともに他のHS-CHA膜を大きく凌駕する性能が得られた。しかし、高温条件下では二酸化炭素の透過係数が低下し、選択率が減少することが分かった。これらの結果について、分子シミュレーションソフト「Materials Studio」を用いて二酸化炭素およびメタンの吸着量について計算した結果、高温条件下で二酸化炭素の吸着量が低下することが分かった。HS-CHA型ゼオライトへの選択的な吸着が生じることで、高い二酸化炭素の透過係数が生じると考えられる。最後に、HS-CHA膜による二酸化炭素/メタン混合ガス分離性能に及ぼす水分の影響について評価した。水分を0.35 vol%まで共存させても、二酸化炭素の透過係数が $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上、選択率が約100を維持できることが分かった。実用化されている高分子膜を用いたバイオガス精製プロセスは膜装置前に水分を除去するための前処理装置が必要であり、現状それに大きな動力を要している。高分子膜を本章で合成したHS-CHA膜に置き換えることで、前処理装置を簡素化できる可能性を見出した。また、水分が多い条件でも膜温度を調整することで、分離性能低下を抑制できることが示唆された。

これらの結果より、本章で提案したHS-CHA膜は実用的で、その製膜方法は



経済的かつ工業的であると考えられる。

## 参考文献

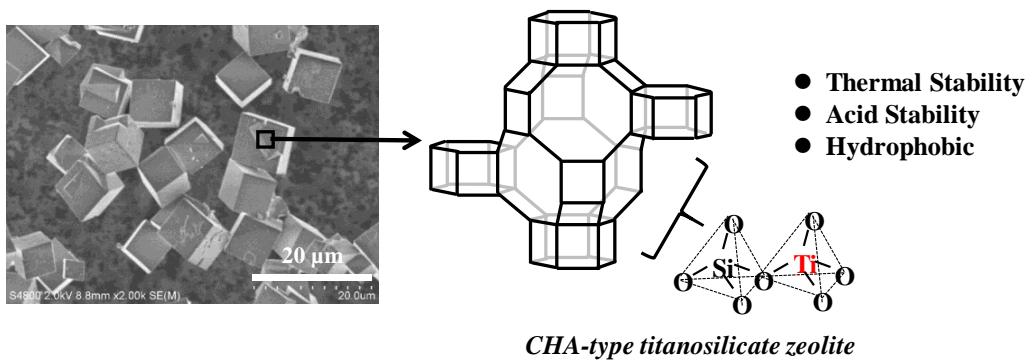
- [1] N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, , *J. Membr. Sci.*, 499 (2016) 65–79.
- [2] F. Lipnizki, R. W. Field, P.-K. Ten, *J. Membr. Sci.*, 153 (1999) 183–210.
- [3] K. Sato, K. Sugimoto, T. Nakane, *J. Membr. Sci.*, 307 (2008) 181–195.
- [4] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *J. Membr. Sci.* 522 (2017) 363–370.
- [5] Y. Cui, H. Kita, K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, 236 (2004) 17–27.
- [6] Y. Hasegawa, C. Abe, F. Mizukami, Y. Kowata, T. Hanaoka, *J. Membr. Sci.*, 415 (2012) 368-374.
- [7] H. Maghsoudi, M. Soltanieh, *J. Membr. Sci.*, 470 (2014) 159–165.
- [8] H. Kalpcilar, T. C. Bowen, R. D. Noble, J. L. Falconer, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3458–3464.
- [9] K. Sato, K. Sugimoto, N. Shimotsuma, T. Kikuchi, T. Kyotani, T. Kurata, *J. Membr. Sci.*, 409 (2012) 82–95.
- [10] N. Kossinov. C. Auffret, G. J. Borghuis, V. G.P. Sripathi, E. J. M. Hensen, *J. Membr. Sci.*, 484 (2015) 140–145.
- [11] N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, Y. Ide, M. Sadakane, T Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 158 (2012) 141–147.
- [12] N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, M. Sadakane, T. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 86 (2013) 1333–1340.
- [13] Y. Zheng, N. Hu, H. Wang, N. Bu, F. Zhang, R. Zhou, *J. Membr. Sci.*, 475 (2015) 303–310.

- [14] T. Wu, M. C. Diaz, Y. Zheng, R. Zhou, H. H. Funke, J. L. Falconer, R. D. Noble, Influence of propane on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations in CHA zeolite membranes, *J. Membr. Sci.*, 473 (2015) 201–209.
- [15] N. Kosinov, C. Auffret, C. Gücüyener, B. M. Szyja, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, *J. Mater. Chem. A.*, 2 (2014) 13083–13092.
- [16] Y. Hasegawa, C. Abe, T. Ikeda, K. Sato, S. Imasaka, M. Itakura, K. Yano, *Adv. Porous Mater.*, 4 (2016) 134–143.
- [17] J. Jiang, L. Wang, L. Peng, C. Cai, C. Zhang, X. Wang, X. Gu, *J. Membr. Sci.*, 527 (2017) 51–59.
- [18] J. Jiang, X. Wang, L. Peng, X. Wang, X. Gu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 250 (2017) 18–26.
- [19] J. Jiang, X. Wang, Y. Zhang, D. Liu, X. Gu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 215 (2015) 98–108.
- [20] Q. Zhu, J. N. Kondo, R. Ohnuma, Y. Kubota, M. Yamaguchi, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 112 (2008) 153–161.
- [21] J. Shang, G. Li, R. Singh, P. Xiao, J. Z. Liu, P. A. Webley, *J. Phys. Chem. C.*, 117 (2013) 12841–12847.
- [22] M. Miyamoto, T. Nakatani, Y. Fujioka, K. Yogo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 206 (2015) 67–74.
- [23] B. Liu, Y. Zheng, N. Hu, T. Gui, Y. Li, F. Zhang, R. Zhou, X. Chen, H. Kita, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 196 (2014) 270–276.
- [24] M. Itakura, K. Ota, S. Shibata, T. Inoue, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *J. Crystal Growth.*, 314 (2011) 274–278.

- [25] M. Itakura, T. Inoue, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, T. Sano, *Chem. Lett.*, 37 (2008) 9–10.
- [26] M. Itakura, I. Goto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 144 (2011) 91–96.
- [27] T. Takata, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 225 (2016) 524–533.
- [28] T. Nagase, Y. Kiyozumi, Y. Nemoto, N. Hirano, Y. Hasegawa, T. Ikeda, T. Inoue, T. Nishide, F. Mizukami, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 126 (2009) 107–114.
- [29] P. Bai, M. Tsapatsis, J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. C.*, 117 (2013) 23475–24387.
- [30] P. Bai, P. Ghosh, J. C. Sung, D. Kohen, J. I. Siepmann, R. Q. Snurr, *Fluid Phase Equilib.*, 336 (2014) 146–151.
- [31] 鵜崎ら, 「分子シミュレーション技術」, 三菱電機技報, Vol.83, No.8, (2009)
- [32] N. Tanihara, M. Hayashi, *MEMBRANE*, 35 (2010) 1
- [33] Daicel-Evonik Ltd., *The Society of Separation Process Engineer, Japan*, 46 (2016) 4.
- [34] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Z. Trznadel, *J. Hazardous Mater.*, 144 (2007) 698–702.
- [35] M. Scholz, T. Melin, M. Wessling, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 17 (2013) 199–212.

# 第 3 章

## CHA 型チタノシリケートゼオライト の合成と物理化学特性評価 および分離膜への応用



## 3.1 緒言

### 3.1.1 CHA 型ゼオライトの高度化

ゼオライトは、吸着剤や分離膜など様々な分離剤として実用化されている[1]. 近年、さらなる高性能な分離剤の開発において、高い分離性と耐久性から CHA 型ゼオライトが注目され盛んに研究されている[2-4]. CHA 型ゼオライトは、第 2 章でも述べたように、8 員環細孔径( $0.38 \times 0.38$  nm)を有するため、A 型ゼオライトと同様に分子ふるい効果による、水分子と有機溶媒や二酸化炭素とメタンの分離に適した材である[2-7]. また、3 次元細孔構造によって、ゲスト分子の高い拡散性が期待できる. さらに、CHA 型ゼオライトはケイ素とアルミニウムの比(Si/Al 比)を  $2-\infty$ で幅広く合成可能であり、ゼオライトの親・疎水性を制御することができる[3,4,8,9].

近年、天然ガス、燃焼排ガス、バイオガスからの二酸化炭素分離に向けて、CHA 型ゼオライトの適用が検討されている[1]. しかしながら、これらの二酸化炭素分離プロセスのほとんどは水分が共存した環境であることが知られており、ゼオライト骨格中のアルミニウムに基づく極性により水が選択的に吸着するため、二酸化炭素の分離性能が大きく低下することが課題となっている[6]. よって、骨格にアルミニウムを多く含むゼオライトは、二酸化炭素分離プロセスへの適用は難しい. そこで、Si/Al 比を高くした高シリカ CHA 型ゼオライト(以下、HS-CHA 型ゼオライトと表記)が合成され、耐熱性や疎水性など物理化学的特性の向上が報告されてきた[10-12]. Takata らは、Si/Al=13-67 の HS-CHA 型ゼオライトナノ粒子を合成し、触媒への応用を試みた[12]. 銅を担持した HS-CHA 型ゼオライト触媒は、NO<sub>x</sub> 転換反応において、1173 K で 4 時間の水熱処理後も高い性能を示した. Miyamoto らは、完全にシリカで構成したピュアシリカ CHA 型ゼオライト(Si/Al= $\infty$ )を合成し、高い二

酸化炭素吸着と二酸化炭素の吸着に対する水分の影響を抑制できることを見出した[4,6].

さらに、二酸化炭素分離プロセスは、硫化水素も共存した高圧環境とされ、非常に過酷な条件であるため、さらなるゼオライトの物理化学的特性の向上が求められている[1]. それゆえ、ゼオライト骨格のアルミニウムを、チタン、バナジウム、ガリウム、鉄、ホウ素、亜鉛などの元素に置換する研究が行われている[14-17]. すでに、MFI 型ゼオライトにチタンを組み込んだ TS-1(Titanium Silicalite-1)は、液相酸化反応の触媒として実用化されている[14,18,19]. 最近、Kunitake らによってCHA 型チタノシリケートゼオライト(以下、Ti-CHA 型ゼオライトと表記)が合成され、1273 K 以上の耐熱性が示された[20]. しかしながら、彼らの合成方法は多くのプロセスを要することが課題である. まず、出発原料の FAU ゼオライトを脱アルミニウム処理後、ポスト処理(post synthesis)によってチタンを組み込むことで Ti-FAU 型ゼオライトを調製し、その後、ゼオライト転換法(inter-zeolite conversion)によって Ti-CHA 型ゼオライトを合成した. この複雑な合成方法では、CHA ゼオライト骨格内のすべてのアルミニウムをチタンに置換できなかった. Eilersen らは、直接水熱処理を用いて骨格中にアルミニウムが完全でない Ti-CHA 型ゼオライトを調製した[21]. しかしながら、チタン源として非常に高価なチタニウムエトキシド(TEOTi)が用いられ、4 日もの水熱処理が必要である. さらに、得られた Ti-CHA 型ゼオライトの物理化学的特性について詳細に説明されていない.

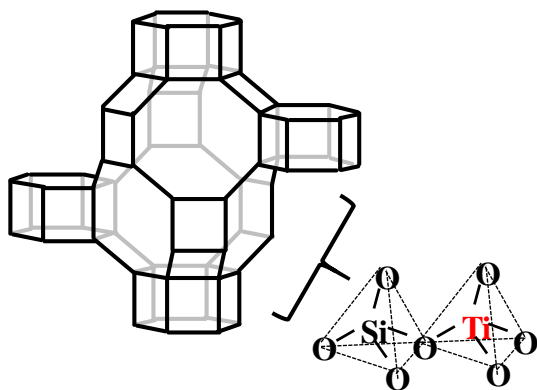


Fig. 3-1 CHA-type titanosilicate zeolite.

本章では、ケイ素源にコロイダルシリカ、チタン源に酸化チタンを用いて、完全にアルミニウムのない Ti-CHA 型ゼオライトを合成した. 構造規定剤(structure-directing agent; SDA)を用いて、24 時間の水熱処理で様々なケイ素とチタン比(Si/Ti 比)の Ti-CHA 型ゼオ

ライトを調製した。得られた Ti-CHA 型ゼオライトを 1423 K で熱処理し、塩酸で酸処理した。その後、Ti-CHA 型ゼオライトの結晶性、細孔構造を分析し、従来の CHA 型ゼオライト(以下、Al-CHA 型ゼオライトと表記)、ピュアシリカ CHA 型ゼオライト(以下、Si-CHA 型ゼオライトと表記)と比較することで、Ti-CHA 型ゼオライトの物理化学的特性について議論した。最後に、各 CHA 型ゼオライトの水蒸気吸着試験を行った。

### 3.1.2 Ti-CHA型ゼオライト膜

二酸化炭素分離プロセスへ適用する分離膜には、高い耐久性のほか、共存成分の影響を抑えるために疎水的な細孔構造が要求される[13,31]。また、細孔内を疎水性とすることで、細孔内に浸透した二酸化炭素分子の拡散性が向上し、高い透過速度が期待できる。疎水性ゼオライト膜としては、骨格が完全にシリカで構成されたピュアシリカ型のゼオライトが挙げられ、現在、MFI 型、DDR 型、BEA 型、CHA 型、STT 型ゼオライト膜が報告されている[31-37]。MFI 型ゼオライト膜は、水中から有機物を選択的に分離することが可能で、エタノールやブタノールなどのアルコールや酢酸の分離が報告されている[32, 33]。なかでも、DDR 型、CHA 型ゼオライトは二酸化炭素とメタンの分離に適した細孔径を有するため、天然ガスやバイオガス精製プロセスへの適用が期待されている[31,34]。最近、ピュアシリカ CHA 型ゼオライト膜が、Kida らによって合成され、 $10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  以上の二酸化炭素透過係数が示され、水蒸気暴露試験後も高い分離性能が維持された[13,31]。

本研究では、さらなる疎水性ゼオライト膜の開発に向けて、シリカをメインとしたゼオライト骨格に金属種としてチタンを組み込んだゼオライト膜の合成を試みた。チタンが骨格に組み込まれたゼオライト膜、いわゆるチタノシリケ



ートゼオライト膜は、一般的に TS-1 膜(Titanium Silicalite-1 membrane)が広く知られており、MFI 型ゼオライトのケイ素をチタンに一部置換したゼオライト膜である[38,39]. TS-1 膜では、Silicalite-1 型ゼオライト膜と同様に耐水性、耐熱性、耐久性に優れており、エタノール選択透過膜や過酸化水素共存下の液相酸化反応の触媒膜として利用が可能である[40]. ガス分離用途では、チタノシリケート ETS-4 膜が合成され、空気の窒素と酸素への分離が報告されている[41]. 近年では、チタノシリケート ETS-10 膜による、二酸化炭素/窒素分離やプロパン/プロピレン分離が報告された[42,43]. さらに、3次元細孔構造を有する BEA 型ゼオライトでチタノシリケート膜が合成され、ガス透過特性が評価されたが、高い分離性は示されなかった[44].

そこで、本章では、二酸化炭素とメタンの分離に適した細孔構造である CHA 型ゼオライトの骨格にチタンを組み込んだ CHA 型チタノシリケートゼオライト膜(以下、Ti-CHA 膜と表記)を調製した. Ti-CHA 型ゼオライトを種結晶としてアルミナ支持体に塗布し、2次成長法により Ti-CHA 膜を合成した. まず、緻密なゼオライト膜を合成にするためには支持体の細孔径と種結晶サイズのマッチングが必要と考え、Ti-CHA 型ゼオライトの粒子径制御について検討した. 一般的に、ナノサイズのゼオライトの調製方法は、ボトムアップ法およびトップダウン法が知られている. トップダウン法の例としてはボールミルなどが挙げられる. その簡便さから産業界において広く用いられているが、不均一な粒子径や結晶性の低下などが課題とされるため、触媒などの反応剤としての利用は難しい. そこで、本章ではボトムアップ法として、近年注目されている Seeding 法を用いた Ti-CHA 型ゼオライトの細粒化を検討した[11,12]. Seeding 法とは、合成ゲルに種粒子として予め調製しておいたゼオライト粒子を添加することによ

り，核発生を促進させる合成方法である．得られた Ti-CHA 膜を用いて，水素，二酸化炭素，窒素，メタン，六フッ化硫黄の単成分ガス透過試験を行った．次に，二酸化炭素とメタンの混合ガス分離特性を評価し，水蒸気の影響について高シリカ CHA 型ゼオライト膜(以下，HS-CHA 膜と表記)と比較した．

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 各 CHA 型ゼオライトの合成方法およびナノ粒子化

ケイ素源としてコロイダルシリカ (40 wt%, ALDRICH, LUDOX, AS-40), チタン源として酸化チタン (アナターゼ型, 和光純薬工業), SDA として *N,N,N*-trimethyl-1-adamantammonium hydroxide (TMAdaOH, 20 wt%, セイケム)を用いた．コロイダルシリカ，酸化チタンおよび TMAdaOH を混合し，混合溶液が中性になるまでフッ化水素酸(46 wt%, 和光純薬工業)を添加した．その後，攪拌しながら加熱することで，水を完全に蒸発させた．生成物をメノー乳鉢で粉碎し，水を加えて合成ゲルを調製した．ゲルのモル組成は， $1.0 \text{ SiO}_2 : x \text{ TiO}_2 : 1.4 \text{ TMAdaOH} : 1.4 \text{ HF} : 6.0 \text{ H}_2\text{O}$  である ( $x : \text{Si/Ti} = 15, 30$  および  $57$ )．調製したゲルをオートクレーブに移し，オーブンをを用いて 423 K で 24 時間水熱処理した．オートクレーブをオーブンから取り出し冷却後，ろ過し生成物を回収した．イオン交換水で生成物を洗浄し，24 時間減圧乾燥した．最後に，焼成炉で 973 K で 10 時間焼成することで，Ti-CHA 型ゼオライトを得た．次に，Seeding 法を用いて Ti-CHA 型ゼオライトナノ粒子の調製した．コロイダルシリカ，酸化チタンおよび TMAdaOH を混合し，予め調製しておいた Ti-CHA 型ゼオライトを所定の量で添加した．その後は，上記の Ti-CHA 型ゼオライトと同様の方法で合成した．ゲルのモル組成は、

1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.033 TiO<sub>2</sub>: 1.4 TMAdaOH: 1.4 HF: 6.0 H<sub>2</sub>O である(Si/Ti=30).

Al-CHA 型ゼオライトは，第 2 章と同じ方法で合成し，TMAdaOH(25 wt%，セイケム)，水酸化ナトリウム(和光純薬工業)，FAU 型ゼオライト(東ソー，HSZ-360HUA，HSZ-390HUA)から成るゲルで調製した．ゲルのモル組成は，1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.05 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.2 TMAdaOH: 0.2 NaOH: 7.0 H<sub>2</sub>O である．

Si-CHA 型ゼオライトは，TMAdaOH (20 wt%，セイケム)，フッ化水素酸(46 wt%，和光純薬工業)およびコロイダルシリカ (40 wt%，ALDRICH，LUDOX、AS-40)からなる合成ゲルにて，Ti-CHA 型ゼオライトと同様の方法で調製した．ゲル組成は，1.0 SiO<sub>2</sub>: 1.4 TMAdaOH: 1.4 HF: 6.0 H<sub>2</sub>O である．

Ti-CHA 型ゼオライトの骨格構造を X 線回折装置(XRD，リガク，Ultima-IV)によって同定した．ゼオライトの形態と粒子径は，電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM，日立ハイテクノロジーズ，HITACHI S-480)により観察した．ゼオライト骨格内のチタン種の結合状態について，赤外線分光光度計(FT-IR，島津製作所，IR Affinity-1S)，および，紫外可視分光光度計(UV-vis，日本分光，V-550)で分析した．FT-IR スペクトルは，臭化カリウム錠剤法で測定した．UV-vis スペクトルは酸化マグネシウムを基準物質とし，酸化マグネシウムとの混合物を測定することで得た．Ti-CHA 型ゼオライトの Si/Ti 比は，誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP，島津製作所，ICPS-7510)で測定した．イオン交換水(20 g)とフッ化水素酸(5 ml)の混合溶液に Ti-CHA 型ゼオライト(0.01 g)を溶解させ、ICP 測定を行った．

各ゼオライトの比表面積およびマイクロ孔容積を算出するため，窒素吸着測定(マイクロトラックベル，BELSORP-mini II)を行った．比表面積は BET 法で，また，マイクロ孔容積は t-plot 法を用いて算出した[8]．

### 3.2.2 物性評価方法

各 CHA 型ゼオライトの物理化学的耐久性を評価した。各 CHA 型ゼオライトを空気雰囲気下，1273–1423 K で 24 時間熱処理した。さらに，CHA 型ゼオライトの耐酸性を 5M の塩酸水溶液で，348 K で 5 日間酸処理することで評価した。これらの耐久試験を行った後，結晶性を XRD，細孔構造を窒素吸着測定，化学形態および化学組成を，UV-vis と ICP により分析した。

各 CHA 型ゼオライトの 313 K での水蒸気吸着特性を評価した(マイクロトラックベル, Belsorp-max)。水蒸気の吸着量を吸着等温線から算出し，各 CHA 型ゼオライトで比較した。

### 3.2.3 Ti-CHA 膜の合成方法

Ti-CHA 膜は，合成ゲル中で支持体表面上の種結晶を水熱処理により 2 次成長させることで調製した。合成ゲルは Ti-CHA 型ゼオライトと同様の方法で調製した。ゲルのモル組成は，1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.033 TiO<sub>2</sub>: 1.4 TMAOH: 1.4 HF: 6.0 H<sub>2</sub>O である (Si/Ti =30)。

異なる粒子径の Ti-CHA 型ゼオライトを種結晶として，ラビング法により  $\alpha$ -アルミナ多孔質支持体(日立造船，外径 16 mm，内径 12 mm，長さ 40 mm，平均細孔細孔径 1.0  $\mu$ m)の外表面に担持した。すべての種結晶は，0.01 g で統一して担持した。種結晶を担持した支持体に合成ゲルを厚さ約 5 mm で塗布し，支持体全面を PTFE テープでシールした。オートクレーブに移し，423 K で 72 時間水熱合成を行った。合成後，水洗し 24 時間減圧乾燥を行った。最後に，焼成炉で 853 K で 12 時間焼成して SDA を除去することで，Ti-CHA 型ゼオライト膜を得た。

Ti-CHA 型ゼオライト膜の骨格構造を X 線回折装置(XRD, リガク, Ultima-IV) によって同定した. ゼオライト膜の形態・厚みを, 電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, 日立ハイテクノロジーズ, HITACHI S-480)により観察した. ゼオライト骨格内のチタン種の結合状態は, 紫外可視分光光度計(UV-vis、日本分光, V-550)で分析した. Ti-CHA ゼオライト膜の Si/Ti 比を調べるため、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP, 島津製作所, ICPS-7510)で測定した. ICP は, 調製した膜表面を紙やすりで削り, 採取した粉末をフッ化水酸で溶解することで測定した.

### 3.2.4 ガス分離試験方法

Fig. 3-2 に示す装置を用いて, Ti-CHA 膜の水素, 二酸化炭素, 窒素, メタン, 六フッ化硫黄の単成分ガス透過特性を評価した. モジュールに膜を設置し, 背圧調整弁で膜の外側を加圧し, 膜間差圧が 0.1 MPa になるように各ガスを供給した. 膜の内側には, スウィープガスとして窒素を供給した. 試験前にはゼオライト細孔内に存在する吸着水を除去するため, 前処理として膜間差圧 0.1 MPa, 膜温度 393 K で窒素を供給しながら 5 時間乾燥した.

試験温度 313–433 K で, 透過したガス流量を石鹼膜流量計, 濃度をガスクロマトグラフィーで測定した. 得られた透過流束(Flux/ mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)を膜間差圧で割ることで, 単成分ガス透過係数(Permeance/ mol m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>)を算出した.

Ti-CHA 膜を用いて, 二酸化炭素とメタンの 2 成分混合ガス分離特性を評価した. 膜間差圧 0.1 MPa にて, 膜の内側にはスウィープガスとして窒素を供給した. 等モルの二酸化炭素とメタンの混合ガスがマスフローコントローラーで調整し, 試験温度 313–433 K で透過した二酸化炭素とメタンガスの流量と濃度

を石鹼膜流量計およびガスクロマトグラフィーで分析した．それぞれの透過係数を算出し，分離性を評価するため選択率(Selectivity/-)を算出した．選択率は，二酸化炭素とメタンの透過係数の比で計算した．

さらに， Ti-CHA 膜の二酸化炭素/メタン混合ガス分離における水分の影響を調査した．試験温度 313 K で，シリンジポンプを用いて 5 vol%まで水蒸気を供給し，Ti-CHA 膜の分離性能への影響を評価した．

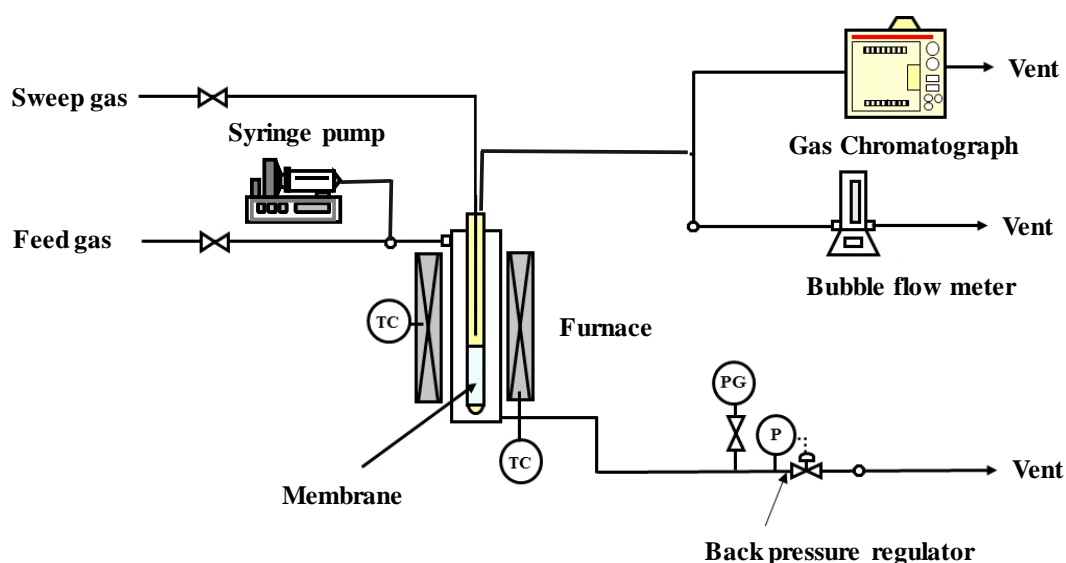


Fig. 3-2 Schematic diagram of experimental apparatus

## 結果と考察

### 3.3.1 Ti-CHA 型ゼオライトの合成条件と構造評価

Si/Ti =15-57 で調製した生成物と様々な酸化チタンの XRD パターンを Fig. 3-3 に示す．すべての生成物において CHA 型ゼオライト構造が均一相で得られたことを確認した．合成ゲルの Si/Ti 比を高くするほど，結晶性の高い CHA 型ゼオライトが得られることが分かった．さらに，酸化チタンに起因するピークは

観察されず、CHA型ゼオライト骨格内へチタン種が導入されている可能性が示唆された。

本章で調製した各CHA型ゼオライトの化学組成、BET表面積、細孔容積をTable 3-1に示す。ゲルのSi/Ti比を15から57に高くすることによって、Ti-CHA型ゼオライトのSi/Ti比は45から578の範囲で増加することが分かった(Samples 1-3)。これに対して、BET比表面積とマイクロ孔容積はSi/Ti比に関わらずほとんど違いは見られなかった。Ti-CHA型ゼオライト(Sample 1-3)のFE-SEM像をFig. 3-4に示す。すべてのサンプルの形態はCHA型ゼオライト特有のキューブ状で、粒子径は2-8  $\mu\text{m}$ であった。

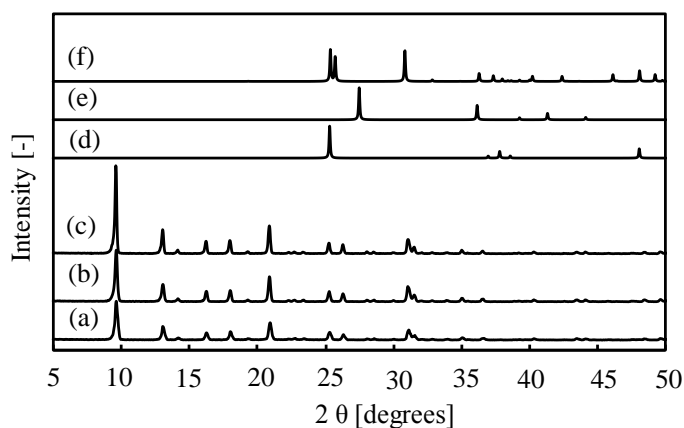


Fig. 3-3 XRD patterns of (a) Ti-CHA zeolite (Si/Ti=15), (b) Ti-CHA zeolite (Si/Ti=30), (c) Ti-CHA zeolite (Si/Ti=57), (d) Anatase  $\text{TiO}_2$ , (e) Rutile  $\text{TiO}_2$ , (f) Brookite  $\text{TiO}_2$ .

Table 3-1 Physicochemical properties of various CHA-type zeolites

Sample	Synthesis gel		Product			
	Si/Ti	Si/Al	Si/Ti	Si/Al	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	$V_{\text{micro}} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$
1	15	-	45	-	863	0.302
2	30	-	347	-	813	0.295
3	57	-	578	-	883	0.314
4	-	10	-	11	776	0.277
5	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	714	0.250

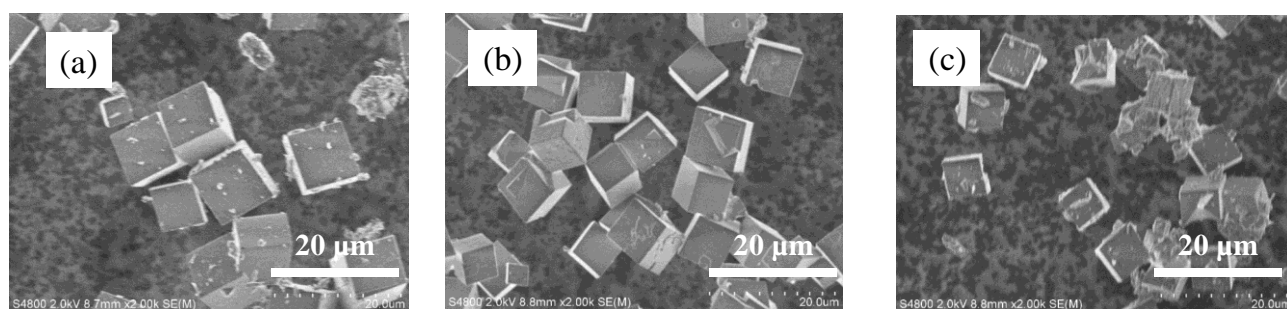


Fig. 3-4 FE-SEM images of (a) Ti-CHA zeolite (Sample 1), (b) Ti-CHA zeolite (Sample 2), and (c) Ti-CHA zeolite (Sample 3).

CHA型ゼオライト骨格のチタン種の化学形態をFT-IRおよびUV-visを用いて分析した。Fig. 3-5にTi-CHA型ゼオライトのFT-IRスペクトルを示す。すべてのTi-CHA型ゼオライトにおいて、Si-O-Ti結合に起因する $970\text{ cm}^{-1}$ 付近の弱いピークが検出され、ゼオライト骨格へチタンが組み込まれていることが示唆された[25-28]。Fig. 3-6にTi-CHA型ゼオライトのUV-visスペクトルを示す。すべてのTi-CHA型ゼオライトで、4配位のチタン種に基づく $220\text{ nm}$ 付近でのピークが検出され、ゼオライト骨格へのTiの導入を確認できた[14,20]。しかしながら、すべてのTi-CHA型ゼオライトで $330\text{ nm}$ 付近にもピークが観察され、これはアナターゼ型酸化チタンの存在を示している[14]。つまり、すべてのチタン種がゼオライト骨格に組み込まれている訳ではないことが分かった。チタン源として使用した酸化チタンが、XRDでは検出されない小さな粒子あるいはクラスターとして存在している可能性が考えられる。

Fig. 3-6の $220\text{ nm}$ と $330\text{ nm}$ 付近のピークを用いて、Ti-CHA型ゼオライトのチタン種について考察した。 $330\text{ nm}$ のピーク高さを $220\text{ nm}$ のピーク高さで割ることで、ピーク比を算出した。Sample 1-3のピーク比はそれぞれ0.39, 0.07, 0.05であった。これらの結果より、Sample 1 (Si/Ti = 45) はゼオライト中にアナター



ーゼ型酸化チタンを多く含み， Sample 3 (Si/Ti = 578)のチタン種は主に骨格に組み込まれていると推測される。

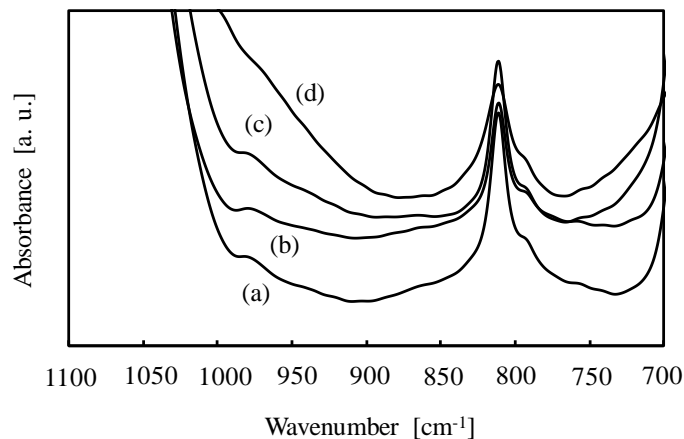


Fig. 3-5 FT-IR spectra of (a) Ti-CHA zeolite (Sample 1), (b) Ti-CHA zeolite (Sample 2), (c) Ti-CHA zeolite (Sample 3), and (d) Si-CHA zeolite (Sample 5).

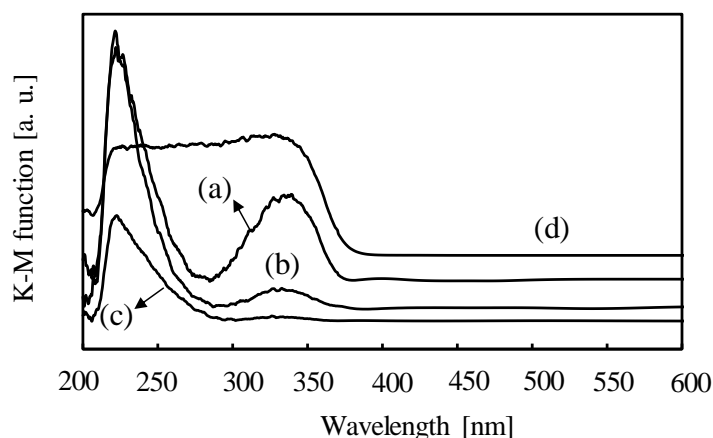


Fig. 3-6 UV-vis spectra of (a) Ti-CHA zeolite (Sample 1), (b) Ti-CHA zeolite (Sample 2), (c) Ti-CHA zeolite (Sample 3), and (d) Anatase-type TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.2 物理化学的特性

#### 3.3.2.1 耐熱性評価

本章で合成したCHA型ゼオライト(Samples 1-5)の耐熱性を評価した。各CHA型ゼオライトの熱処理前後のXRDパターンをFig. 3-7に示す。1273 Kの熱処理によって、Al-CHA型ゼオライト(Sample 4)は結晶構造が崩壊した。ゼオ

ライト骨格内のアルミニウム原子の脱離によって崩壊したものと考えられる。これに対して、Ti-CHA 型ゼオライト(Samples 1-3), および, Si-CHA zeolite (sample 5)は, 1423 K で熱処理しても結晶構造が維持され, ゼオライト骨格のアルミニウムを無くすことにより耐熱性が向上することが確認された。特に, Si/Ti=347 の Ti-CHA 型ゼオライト(Sample 2)では, ピーク強度もほとんど変化しなかった。

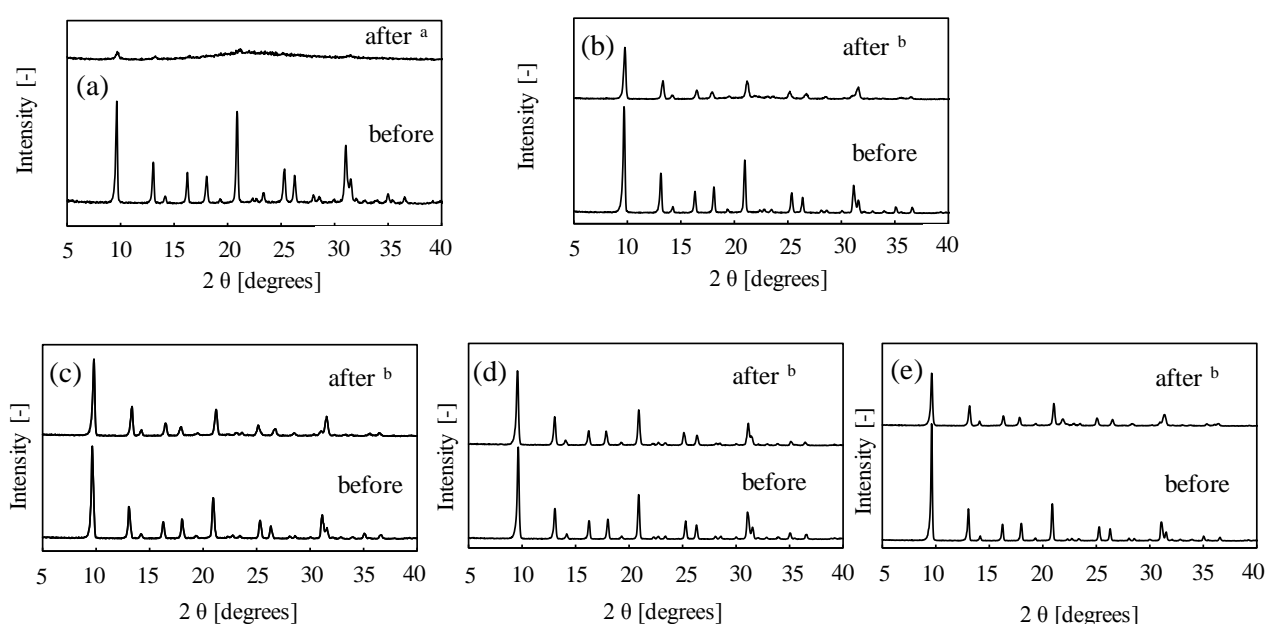


Fig. 3-7 XRD patterns of various CHA zeolites after thermal treatment at 1273-1423 K. (a) Al-CHA zeolite (Sample 4), (b) Si-CHA zeolite (Sample 5), (c) Ti-CHA zeolite (Sample 1), (d) Ti-CHA zeolite (Sample 2), and (e) Ti-CHA zeolite (Sample 3).

<sup>a</sup> at 1273 K, <sup>b</sup> at 1423 K

熱処理前後での CHA 型ゼオライト(Samples 1-5)の BET 比表面積, および, ミクロ孔容積を Table 3-2 にまとめた。1423 K の熱処理後, Si-CHA 型ゼオライト(Sample 5)の BET 比表面積, ミクロ孔容積は低下した。一方, Ti-CHA 型ゼオライト(Sample 2)では, BET 比表面積, ミクロ孔容積ともに, ほとんど変化は観

察されなかった。この結果から、シリカベースのゼオライト骨格にチタンを導入することで、CHA 型ゼオライトの耐熱性を向上できることを見出した。Kunitake らは、1273 K までの耐熱性を有するアルミニウム含有 Ti-CHA 型ゼオライトを合成した[20]。本章で合成した Ti-CHA 型ゼオライトは、彼らよりもより高い耐熱性を示すことが分かった。しかしながら、1423 K の熱処理試験によって、Sample 1 (Si/Ti = 45) と Sample 3 (Si/Ti = 578) の Ti-CHA 型ゼオライトの BET 比表面積、ミクロ孔容積は低下した。

Table 3-2 BET Surface area and micropore volume of CHA zeolites after thermal treatment at 1423 K.

	Sample 1		Sample 2		Sample 3		Sample 4		Sample 5	
	before	after	before	after	before	after	before	after	before	after
$S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	863	557	813	819	883	689	776	238	714	462
$V_{\text{micro}} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$	0.302	0.194	0.295	0.286	0.314	0.242	0.277	$4.58 \times 10^{-3}$	0.250	0.160

Fig. 3-8 に、ルチル型酸化チタンおよび熱処理後の Ti-CHA 型ゼオライト (Samples 1-3) の UV-vis スペクトルを示す。1423 K での熱処理後の Sample 1 (Si/Ti = 45) では、4 配位およびアナターゼ型酸化チタンに起因する 220 nm, 330 nm 付近のピークのほかに 380 nm 付近にもピークが検出された。このピークは、ルチル型酸化チタンの存在を示唆している。1423 K の熱処理による Sample 1 の BET 比表面積およびミクロ孔容積の減少は、アナターゼ型酸化チタンがルチル型酸化チタンへ相転移したことによるものと推察される。アナターゼ型酸化チタンを 1173 K 以上で熱処理すると、ルチル型酸化チタンに転移することが知られている。また、ゼオライト骨格中のチタンの脱離も生じている可能性も考えられる。以上の現象により、1423 K の熱処理によって Sample 1 の細孔構造が変化したと推測される。一方、Sample 2 (Si/Ti = 347) と Sample 3 (Si/Ti =

578)では、熱処理を行ってもルチル型酸化チタンのピークは観察されなかった。これは、Samples 2 と 3 に含まれるアナターゼ型酸化チタンが少量であるため、UV-vis スペクトルではルチル型酸化チタンが検出されなかった可能性も考えられる。1423 K での熱処理による Sample 3 の BET 比表面積およびマイクロ孔容積の低下は、単にゼオライト骨格に組み込まれたチタン量が少ないことによるものと推測される。以上より、本研究の方法で合成した Ti-CHA 型ゼオライトは、1423 K 以上の安定性を有し、最適な Si/Ti 比は 347 であった。

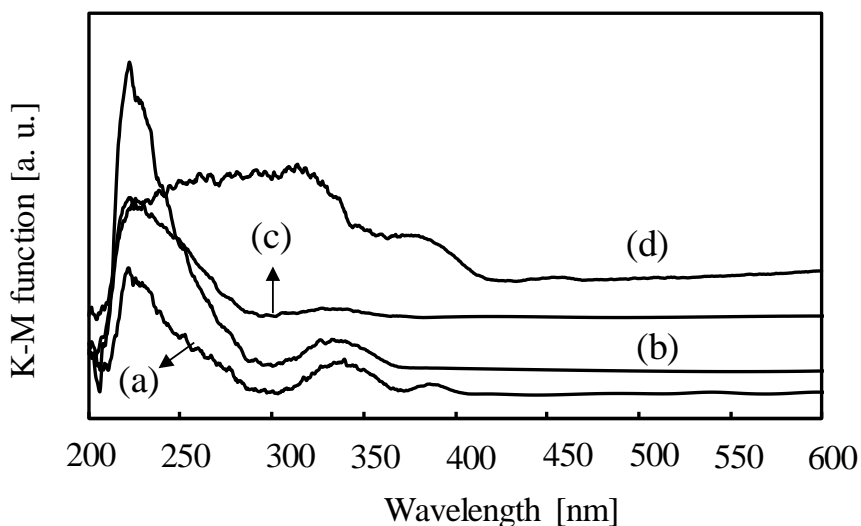


Fig. 3-8 UV-vis spectra of (a) Ti-CHA zeolite (Sample 1), (b) Ti-CHA zeolite (Sample 2), (c) Ti-CHA zeolite (Sample 3) after thermal treatment at 1423 K, (d) Rutile-type  $\text{TiO}_2$

### 3.3.2.2 耐酸性評価

Fig. 3-9 に酸処理前後の CHA 型ゼオライト (Samples 1-5) の XRD パターンを示す。5 M 塩酸によって処理することで、Al-CHA 型ゼオライトの結晶性は崩壊した。酸によって、ゼオライト骨格からアルミニウムが浸出し、ゼオライト骨格が分解したと考えられる[29]。Ti-CHA 型ゼオライト (Samples 1-3) と Si-CHA 型ゼオライト (Sample 5) は、348 K の塩酸で 5 日間酸処理しても、結晶構造が

維持された。アルミニウムを骨格に含有しないCHA型ゼオライトは、酸に対して優れた安定性を示すことが確認された。

Table 3-3 に、酸処理後のCHA型ゼオライト(Samples 1-5)のBET比表面積およびミクロ孔を示す。Sample 2 (Si/Ti = 347)と Sample 3 (Si/Ti = 578)において、BET比表面積、ミクロ孔容積の増加が観察された。

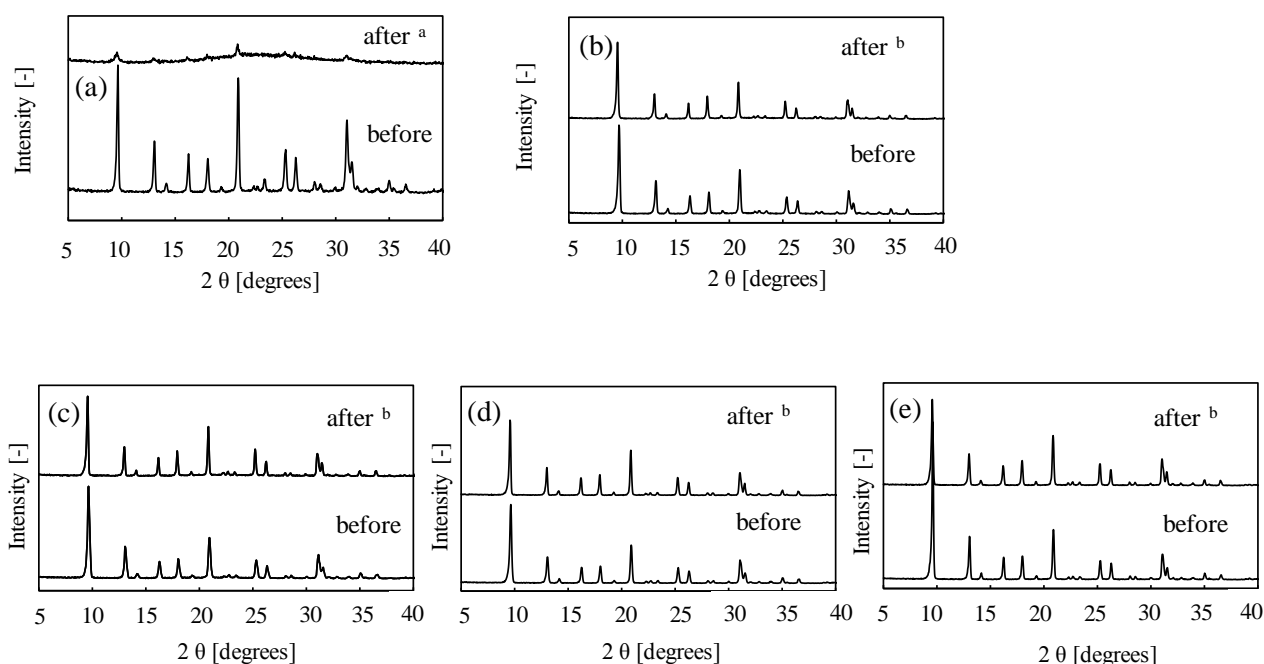


Fig. 3-9 XRD patterns of various CHA zeolites after acid treatment with 5M HCl solution at 348 K for 5 days.

(a) Al-CHA zeolite (Sample 4), (b) Si-CHA zeolite (Sample 5), (c) Ti-CHA zeolite (Sample 1), (d) Ti-CHA zeolite (Sample 2), and (e) Ti-CHA zeolite (Sample 3).

Table 3-3 BET Surface area and micropore volume of CHA zeolites after acid treatment with 5M HCl solution at 348 K for 5 days.

	Sample 1		Sample 2		Sample 3		Sample 4		Sample 5	
	before	after	before	after	before	after	before	after	before	after
$S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	863	763	813	980	883	985	776	77.2	714	696
$V_{\text{micro}} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$	0.302	0.273	0.295	0.354	0.314	0.351	0.277	0.037	0.250	0.242

Fig. 3-10 は、ICP 分析による酸処理前後の Ti-CHA 型ゼオライト(samples 1-3) の Si/Ti 比を示している。Sample 1 の Si/Ti 比は、45 から 68 に増加したのに対して、Sample 2 と Sample 3 の Si/Ti 比は、それぞれ 347 から 304, 578 から 478 に減少した。以上から、酸処理によって、Sample 1 ではチタン量が減少し、Sample 2 と 3 では、ケイ素量が減少していることが示唆された。

Fig. 3-11に酸処理後のTi-CHA型ゼオライト(Samples 1-3)のUV-visスペクトルを示す。すべてのTi-CHA型ゼオライトで、4配位チタン種に起因する220 nm付近のピークがはっきりと検出された[14, 20]。よって、ゼオライトの骨格内にチタン種が存在していることを確認した。同様に、4配位に基づく220 nmのピークとアナターゼ型酸化チタンに基づく330 nmのピークの比を用いて、Ti-CHA型ゼオライトのチタン種の状態について考察した。Sample 1から3のピーク比は、酸処理前は0.38, 0.07, 0.05であったのに対して、それぞれ0.19, 0.05, 0.02に変化していた。すべてのTi-CHA型ゼオライトのピーク比は、酸処理前に比べて小さい値となった。これらの変化は、ゼオライト中のアナターゼ酸化チタン種が酸処理によって減少したことを示唆している。

酸処理前後のSi/Ti比とUV-visスペクトルの結果から、Ti-CHA型ゼオライトの細孔内に、アナターゼ酸化チタンとケイ素種が少量で存在していた可能性が考えられる。つまり、酸処理によるSamples 2と3のBET比表面積とマイクロ孔容積の増加は、ゼオライト細孔内に少量存在していたアナターゼ型酸化チタンおよびケイ素種が減少したためであると推察される。以上より、Ti-CHA型ゼオライトのBET比表面積とマイクロ孔容積は、酸処理によって向上できることを見出した。

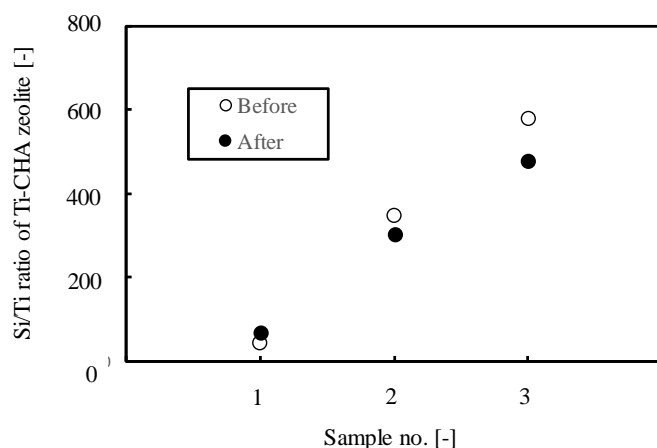


Fig. 3-10 Si/Ti ratio of Ti-CHA zeolite before and after acid treatment with 5M HCl solution at 348 K for 5 days.

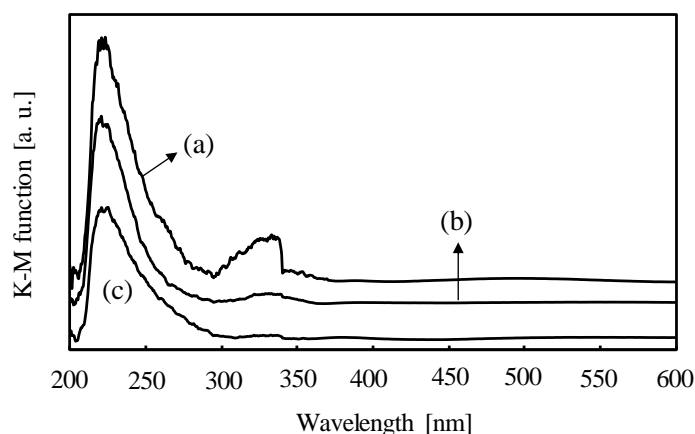


Fig. 3-11 UV-vis spectra of (a) Ti-CHA zeolite (Sample 1), (b) Ti-CHA zeolite (Sample 2), (c) Ti-CHA zeolite (Sample 3) after acid treatment with HCl solution at 348 K for 5 days.

### 3.3.2.3 水蒸気吸着特性

各CHA型ゼオライトの水蒸気吸着特性を評価した。Fig. 3-12にTi-CHA型ゼオライト(Sample 3)、Al-CHA型ゼオライト(Sample 4)およびSi-CHA型ゼオライト(Sample 5)の313 Kにおける水蒸気吸着等温線を示す。3種のゼオライトの中でAl-CHA型ゼオライトが最も高い水吸着量を示した。ゼオライトは、骨格内に存在するアルミニウムに基づく細孔内カチオン種によって部分電荷を有している[11]。それゆえ、高い極性を持つ水と強い相互作用が生じることで、高い水

吸着量を示したと考えられる。また Si-CHA 型ゼオライトに対する水吸着量は、Al-CHA 型ゼオライトと比較し大きく低下した。これは、Si-O-Si 結合で構成されている骨格構造が疎水性細孔構造を形成しているためである[12]。Ti-CHA 型

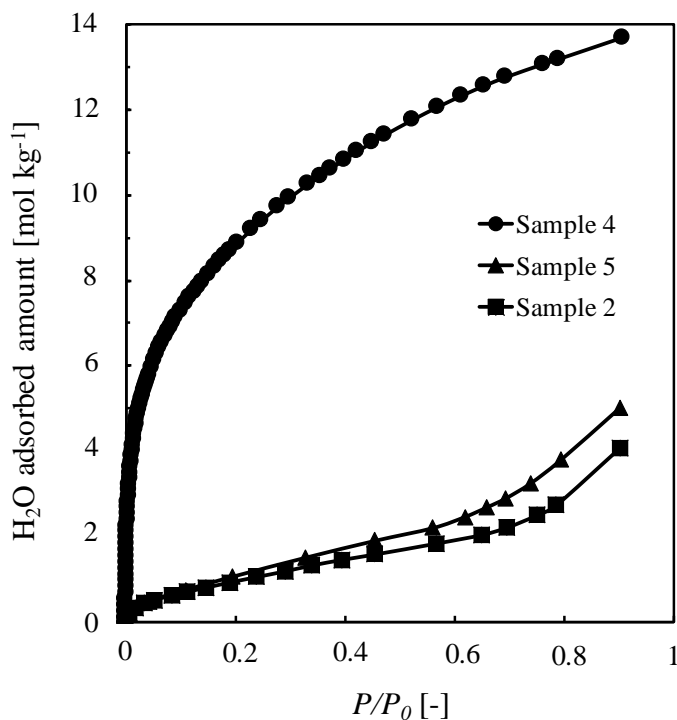


Fig. 3-12 H<sub>2</sub>O adsorption isotherms of (a) Al-CHA zeolite (Sample 4), (b) Si-CHA zeolite (Sample 5), and (c) Ti-CHA zeolite (Sample 2) at 313 K.

ゼオライトはさらに小さな水吸着量となった。BET 比表面積および細孔容積は Si-CHA 型ゼオライトと比較して大きいにも関わらず、水蒸気吸着量は小さい値であった。これらの結果は、Si-O-Ti 結合により形成されている細孔構造が、Si-O-Si 結合由来の細孔構造よりもさらなる疎水性を有していることを示唆している。あるいは、Si-CHA 型ゼオライトの細孔は Ti-CHA 型ゼオライトの細孔と比較し、わず

かに親水性である可能性がある。XRD パターンにおけるピーク強度に大きな違いは見られなかったが、Si-CHA 型ゼオライトの結晶性は Ti-CHA ゼオライトより低い可能性がある。よって、Si-CHA 型ゼオライトの細孔内には、Ti-CHA 型ゼオライトと比較し、多くのシラノール基が生じているものと推測される[12,13]。

### 3.3.3 Ti-CHA 膜の構造評価



ゼオライト分離膜の合成において、緻密なゼオライト層を形成させるためには、支持体上に種結晶粒子を均一にコーティングすることが重要な因子である [45,46]. そのためには、支持体の細孔径に対して、種結晶の粒子径を適切にマッチングさせる必要がある。本章で用いた  $\alpha$ -アルミナ支持体管の細孔径は約 1.0  $\mu\text{m}$  であるのに対し、前項で合成した Ti-CHA 型ゼオライトの粒子径は数  $\mu\text{m}$  と大きすぎると考えられるため、Seeding 法を用いて Ti-CHA 型ゼオライトの細粒化を検討した。合成ゲルに Ti-CHA 型ゼオライト (Sample 2) を 40–250 mg 添加して調製した生成物の XRD パターンを Fig.3-13 に示す。わずかにピーク強度に違いが見られるが、どの生成物も CHA 型ゼオライト構造が均一相で得られ、CHA ゼオライトの生成を確認した。一方、Ti-CHA 型ゼオライト (Sample 2) と比較すると、すべての CHA 型ゼオライトでピーク強度が低下することが確認された。

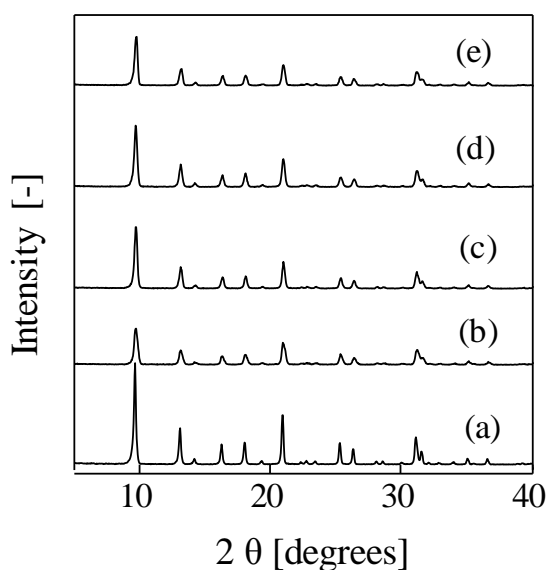


Fig. 3-13 XRD patterns of (a)Ti-CHA zeolite (Sample 2), (b) Ti-CHA zeolite (40 mg), (c) Ti-CHA zeolite (70 mg), (d) Ti-CHA zeolite (130 mg), (e) Ti-CHA zeolite (250 mg).

得られた Ti-CHA 型ゼオライト (Samples 2,6–9) の化学組成, BET 比表面積およびマイクロ孔容積を Table 3-4 にまとめた。ICP 分析により Samples 6–9 の Si/Ti 比

は 234–587 であり，合成ゲルへのゼオライト添加量による Si/Ti 比の傾向は見られなかった．また，BET 比表面積およびマイクロ孔容積についても，ゼオライト添加量による傾向はほとんど見られなかった．Sample 2 と比較すると，BET 比表面積，マイクロ孔容積ともに，若干ではあるものの下回る値となった．

Seeding 法を用いて合成した Ti-CHA 型ナノゼオライト(Samples 6–9)のチタン種の化学状態について，UV-vis を用いて分析した．Fig. 3-14 に UV-vis スペクトルを示す．すべての Ti-CHA 型ナノゼオライトで，4 配位を示す 220 nm 付近でのピークが検出され，ゼオライト骨格内へのチタンの導入を確認した．また，アナターゼ型酸化チタンにも基づく 330 nm 付近のピークはほとんど観察されておらず，大部分のチタン種がゼオライト骨格に組み込まれていると考えられる．

Table 3-4 Physicochemical properties of Ti-CHA-type zeolites.

Sample	Synthesis gel	Product		
	Additive amount of Ti-CHA-type zeolite [mg]	Si/Ti	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{micro}}$ [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]
2	0	347	813	0.295
6	40	234	755	0.268
7	70	587	770	0.274
8	130	394	823	0.269
9	250	425	758	0.271

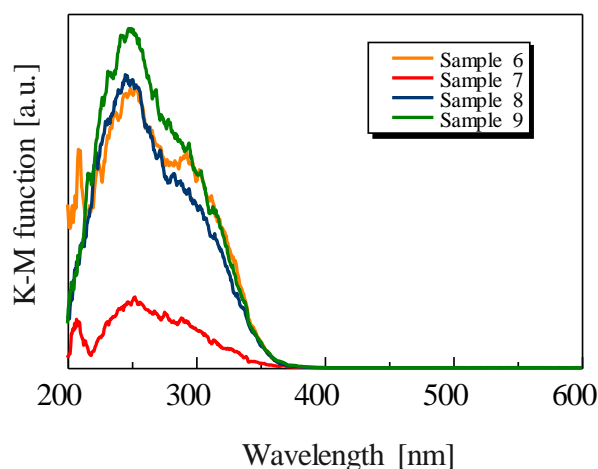


Fig. 3-14 UV-vis spectra of (a) Ti-CHA nanozeolite (40 mg), (b) Ti-CHA nanozeolite (70 mg), (c) Ti-CHA nanozeolite (130 mg), (d) Ti-CHA nanozeolite (250 mg).

Ti-CHA 型ナノゼオライト (Samples 6-9)の FE-SEM 像を Fig. 3-15 に示す。どの形態も CHA ゼオライト特有のキューブ状であり,その粒子径はどれも 1 $\mu$ m 以下であった。Seeding 法を用いることによって, Ti-CHA 型ゼオライトのナノ粒子化を確認できた。さらに,合成ゲルへのゼオライト添加量によって Ti-CHA 型ナノゼオライトの粒子径に変化が見られた。Ti-CHA 型ナノゼオライト(Samples 6-9)の粒子径について, FE-SEM 像から 100 個抽出し, Fig. 3-16 に示す粒子径分布を得た。Ti-CHA 型ナノゼオライト Samples 6-9 の平均粒子径は,それぞれ 748, 624, 555 および 455 nm であった。合成ゲルへのゼオライト添加量と Ti-CHA 型ナノゼオライトの平均粒子径の関係を示す。ゼオライト添加量を増やすにつれて,平均粒子径が減少した。これは,ゼオライト添加量を多くすることでゼオライト結晶ができる反応場が増えるためであると推測される。合成ゲルに添加したゼオライトはフッ化水素酸によって一旦分解されるが,すべて溶解するのではなく中間体(Nano Parts)が生成する[47,48]。その後, SDA, ケイ素源およびチタン源と反応する事で, Ti-CHA 型ナノゼオライトが結晶化される。つまり,合成ゲルへのゼオライト添加量を多くするほど中間体の生成数が増え,それぞれの中間に原料が供給されそれぞれで結晶化が生じるため,粒子がそれほど成長せず反応が止まり,ゼオライト結晶が細粒化すると推測される。

以上より, Ti-CHA 型ゼオライトにおいても, Seeding 法を用いることによって細粒化することができ,平均粒子径が数  $\mu$ m から約 0.45  $\mu$ m の範囲で,粒子径を制御できることが分かった。また,これらの Ti-CHA 型ナノゼオライトの耐熱性について評価した結果, 1423 K でも安定性を確認でき,物理化学的耐久性を有していると考えられる。

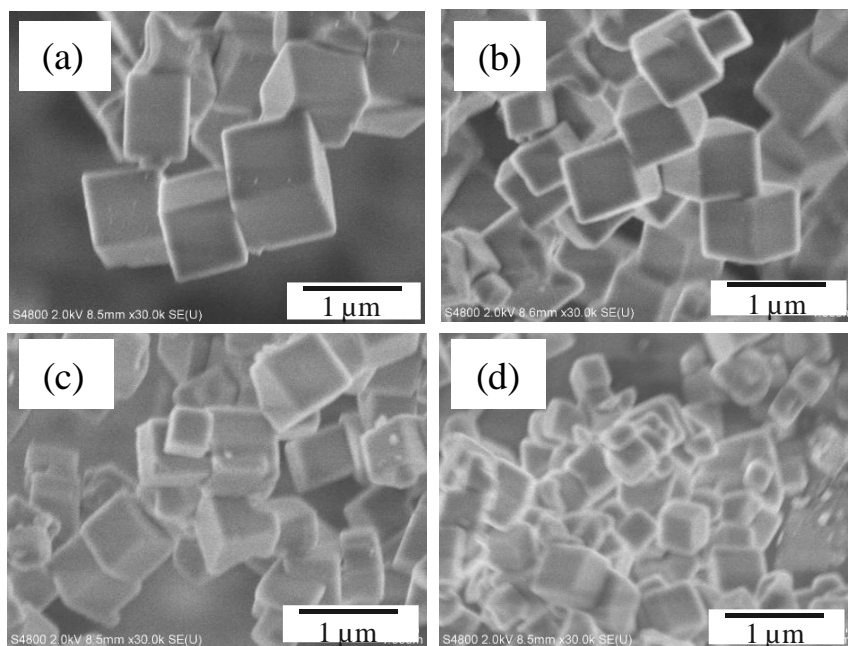


Fig. 3-15 FE-SEM images of (a) Sample 6, (b) Sample 7, (c) Sample 8), and (d) Sample 9.

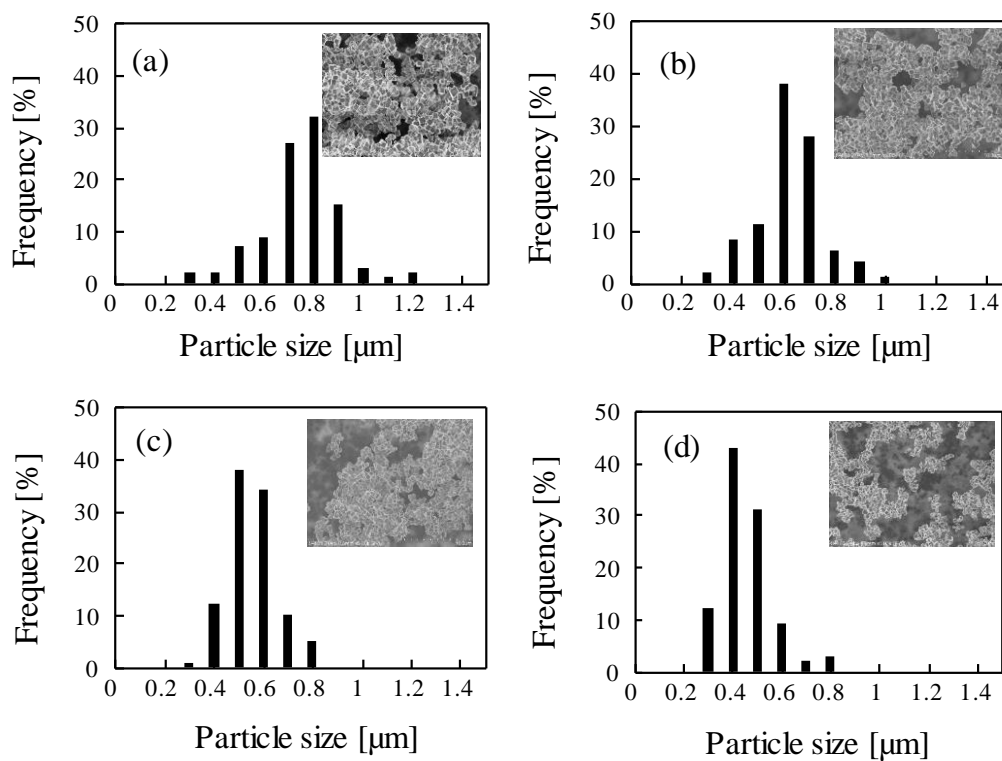


Fig. 3-16 Particle size distribution of (a) Sample 6, (b) Sample 7, (c) Sample 8, (d) Sample 9.

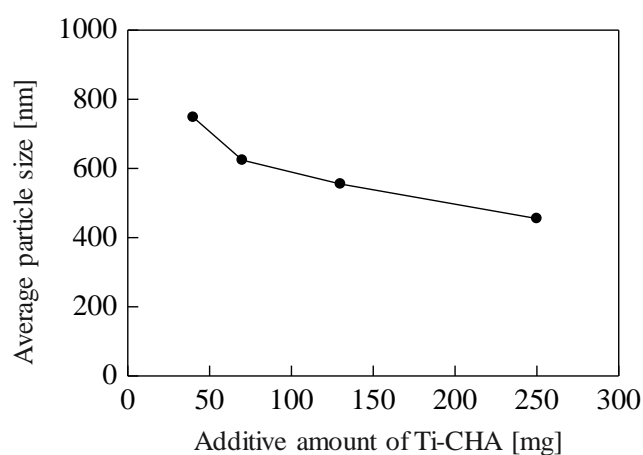


Fig. 3-17 Influence of additive amount to Ti-CHA zeolite particle size.

Ti-CHA 型ゼオライトを種結晶として、Ti-CHA 膜を調製した。各 Ti-CHA 膜の合成条件を Table 3-5 に示す。異なる粒子径の Ti-CHA 型ゼオライト (Samples 2, 6-8) を種結晶に用いて、423 K で 72 時間の水熱処理で膜化を試みた。調製したゼオライト層の Si/Ti 比を ICP で分析した結果、155-287 の範囲であった。小さな粒子径の種結晶を用いることで、膜の Si/Ti 比が大きくなる傾向があったが、種結晶の Si/Ti 比との相関は見られなかった。

Table 3-5 Synthesis condition of Ti-CHA membranes and Si/Ti ratio of prepared membranes.

Membrane	Ti-CHA zeolite seed crystal			Prepared membrane
	Sample No.	Si/Ti ratio	Average particle size [μm]	Si/Ti ratio
M-0	2	347	6.0	172
M-40	6	234	0.75	155
M-70	7	587	0.62	287
M-130	8	394	0.55	276

M0-M130 膜の XRD パターンを Fig. 3-18 に示す。すべての膜サンプルで(10

0), (2 0 -1), (3 -1 -1)面に対応する  $2\theta = 9.4^\circ$ ,  $20.5^\circ$ ,  $30.4^\circ$ にピークが観察され, CHA 型ゼオライトの生成を確認した. また,  $\alpha$ -アルミナ支持体に起因するピークもピーク検出され,  $\alpha$ -アルミナ支持体外表面上に CHA 型ゼオライト層が形成していることを確認した. また, 合成した各膜でピーク強度に大きな違いは見られなかった.

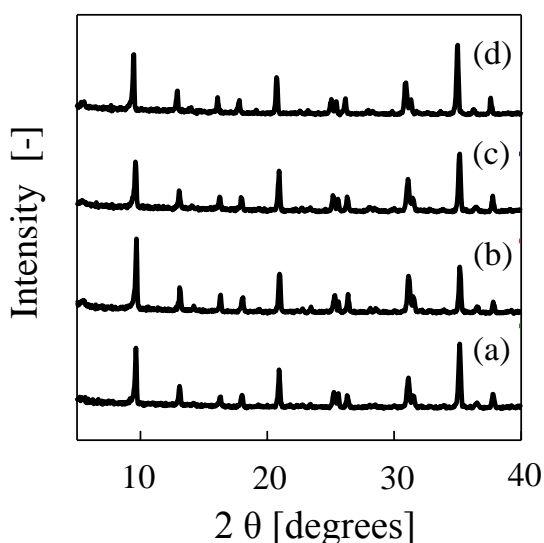


Fig. 3-18 XRD patterns of (a) M-0 membrane, (b) M-40 membrane, (c) M-70 membrane, (d) M-130 membrane.

合成した Ti-CHA ゼオライト膜のチタン種の化学状態について, UV-vis を用いて分析した. Fig. 3-19 に Ti-CHA ゼオライト膜の UV-vis スペクトルを示す. 何れの Ti-CHA ゼオライト膜においても 220 nm 付近にピークが検出され, ゼオライト骨格内へチタン種が組み込まれていることが確認できた. よって, 合成したゼオライト膜は, Ti-CHA 膜であることを確認した. 330 nm 付近でのピークは確認されなかったものの, すべての Ti-CHA ゼオライトで 280 nm 付近に新たなピークが検出された. これは, 6 配位チタン種に基づくピークであり, 粒子と比べて組み込まれたチタン種の状態が異なっていることが分かった[14]. 6 配位

チタン種は光触媒などに用いられることから，細孔内が親水化している可能性が考えられる．

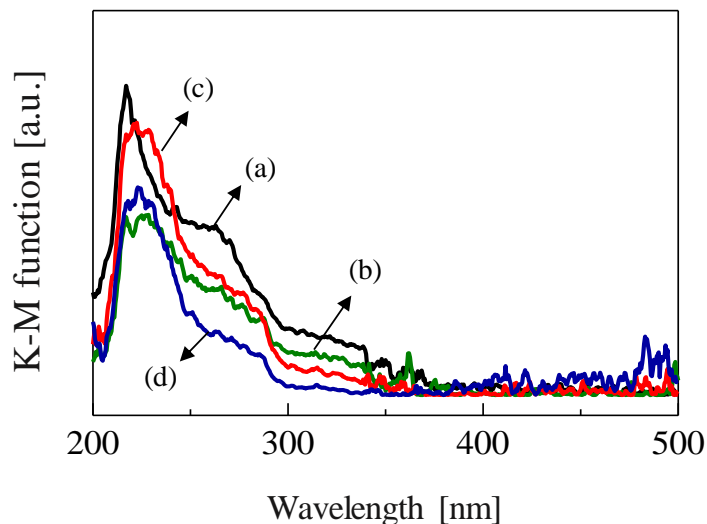


Fig. 3-19 UV-vis spectra of (a) M-0 membrane, (b) M-40 membrane, (c) M-70 membrane, (d) M-130 membrane.

Fig. 3-20 および Fig. 3-21 に，Ti-CHA 膜の表面形態および膜断面の FE-SEM 像を示す．すべての膜表面で CHA 型ゼオライト特有のキューブ状の結晶粒子が観察され，数  $\mu\text{m}$  程度の粒子同士で構成されていることが分かった．種結晶の 2 次成長による多結晶層が形成されていることを確認した．しかし，用いる種結晶によって，緻密性に違いが観察された．マイクロメートルサイズの種結晶を用いて調製した M-0 膜には所々に空隙が見られる．ナノサイズの粒子を種結晶に用いた場合でも M-40, 130 膜でわずかに空隙が観察された．一方，M-70 膜は結晶粒子で隙間なく構成されていることが分かった．また，ゼオライト層の厚みも，用いる種結晶の粒子径によって変化が見られた．マイクロメートルサイズの種結晶を用いて調製した M-0 膜のゼオライト層は，膜厚が約  $20 \mu\text{m}$  あったが，ナノサイズの種結晶を用いて調製した M-40, M-70, M-130 では約  $10 \mu\text{m}$  で

あった．用いる種結晶の粒子径を小さくすることにより，ゼオライト層が薄膜化することが分かった．ナノサイズの種結晶を用いた膜同士では，FE-SEM 観察では違いがほとんど確認できなかった．

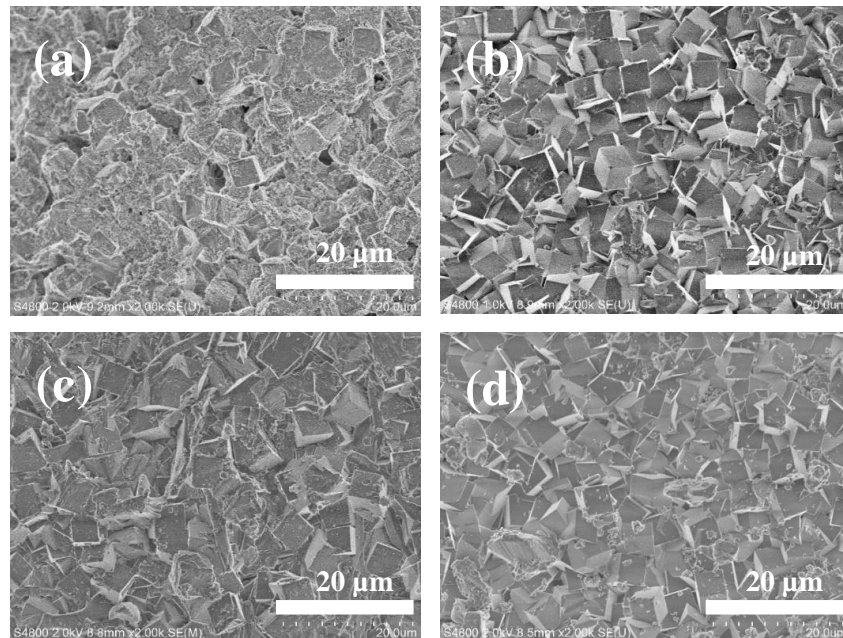


Fig. 3-20 FE-SEM images of surface of (a) M-0 membrane, (b) M-40 membrane, (c) M-70 membrane, and (d) M-130 membrane.

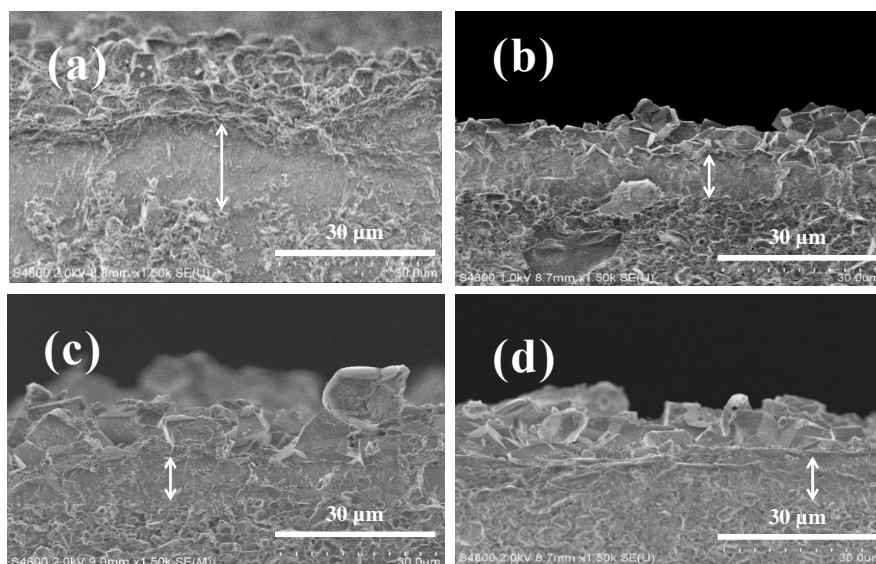


Fig. 3-21 FE-SEM images of cross-section of (a) M-0 membrane, (b) M-40 membrane, (c) M-70 membrane, and (d) M-130 membrane.



### 3.3.4 ガス分離特性

Ti-CHA 膜(M-0, 40, 70, 130)の水素, 二酸化炭素, 窒素, メタンおよび六フッ化硫黄の単成分ガス透過試験を行った. Fig. 3-22 に, 試験温度 313 K, 膜間差圧 0.1 MPa での各ガスの透過係数を示す. どの Ti-CHA 膜も CHA 型ゼオライトの細孔 0.38 nm と分子径がほぼ同じであるメタンでは透過係数が小さな値となり, それ以上に大きな六フッ化硫黄はさらに小さな値を示した. 分子ふるい効果が作用しているものと考えられる. 一方, 透過気体の分子径に関わらず, 二酸化炭素が最も高い透過係数を示すことが分かった. M-130 膜で  $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  の二酸化炭素透過係数が示され, この値は本論文の HS-CHA 膜と同等であり, 既報の CHA 型ゼオライト膜と比べて非常に高い値が得られた[20,49-52]. 次いで, 分子径の順に, 水素, 窒素で大きな値となった. この結果は, 第 2 章の HS-CHA 膜(Si/Al=23)と同様の傾向となった. 二酸化炭素の部分電荷とゼオライ

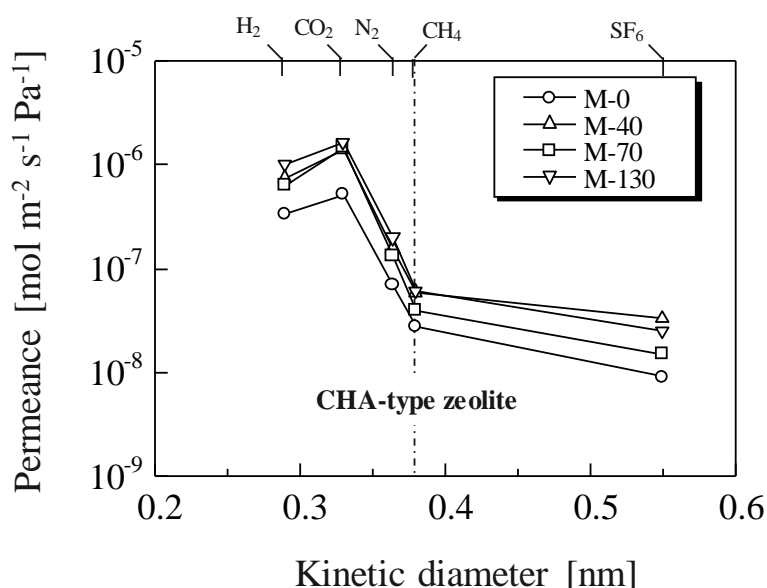


Fig. 3-22 Single gas permeance of Ti-CHA membrane at a differential pressure 0.3 MPa and 313 K.

トの極性による親和性により, 二酸化炭素の透過が促進されることを述べた. しかしながら, 本章で合成した Ti-CHA 膜には, 骨格にアルミニウムがないため, 実質的にはゼオライトに極性がない. Kida らも, 理論上極性を示さないピュアシリカ CHA 型ゼオライト膜でも, 同様に二酸化炭素が高い透過係数を示

すことを報告している[13,31]. これは, 膜の外表面との相互作用によるものと推察される. アルミニウムが存在しないことによって, ゼオライト細孔内は極性がなくほとんど疎水的であるが, 膜表面にはゼオライト骨格の末端に水酸基が存在している. よって, この水酸基と二酸化炭素との間に相互作用が生じ, 透過が促進されたと推測される.

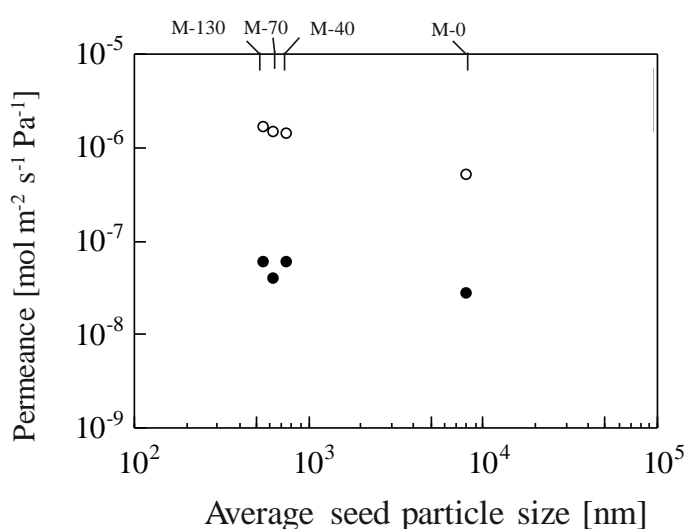


Fig. 3-23 Influence of seed particle size to permeance of Ti-CHA zeolite membrane.

Fig. 3-23 に種結晶の粒子径と二酸化炭素およびメタンの透過係数の関係をまとめた. 小さな種結晶を用いることで, どちらの透過係数も増加する傾向が見られた. これは, Fig. 3-21 の断面像で示したように, 小さな種結晶を用いることによるゼオライト層の薄膜化が起因したと考えられる. さらに, より小さな種結晶を用いることで, Fig. 3-21 で

膜厚に違いは観察されなかったが, 二酸化炭素の透過係数が増加した. 本章で採用した支持体の細孔径約 1.0  $\mu\text{m}$  に対して, ナノ粒子を種結晶とすることで, 支持体の内部へわずかにゼオライト層が形成している可能性が考えられる. よって, FE-SEM 観察では確認できなかったものの, 実際には有効膜厚が減少していることが推測される. あるいは, 小さな種結晶を用いることで, 表面 FE-SEM 像からは確認できなかったが, ゼオライト多結晶層を構成している粒子の微細化による影響も考えられる. 本章では各種結晶の担持量を統一していることから, 塗布された種結晶数が異なっている. よって, 小さな種結晶を用いるほど担

持粒子数が多く、膜成長時での核発生数が多くなると推測される。それゆえ、Seeding法を用いたナノ粒子化でも述べたように、生成する結晶粒子が小さくなると考えられる。以上より、膜を構成する結晶が細粒化することによって、二酸化炭素が透過するための細孔数が増え、透過速度の向上に繋がったと推測される。

次に、各 Ti-CHA 膜の緻密性について議論した。Fig. 3-24 に、単成分ガス透過係数から算出した水素/六フッ化硫黄および二酸化炭素/メタンの選択率を示す。どの膜も Knudsen 拡散から算出される選択率より大きな値が得られ、大きな結晶粒界やクラックは存在しないものと考えられる。M-70 膜で水素/六フッ化硫黄および二酸化炭素/メタンの両方で最も高い選択率が得られ、最も緻密なゼオライト層を形成していることが分かった。これは、Fig. 3-20 でも観察されたように、M-70 膜が最も緻密に結晶粒子で構成されていたことに起因する。以上より、用いる種結晶の大きさを制御することで、緻密性の高い Ti-CHA 膜を合成できることが分かった。

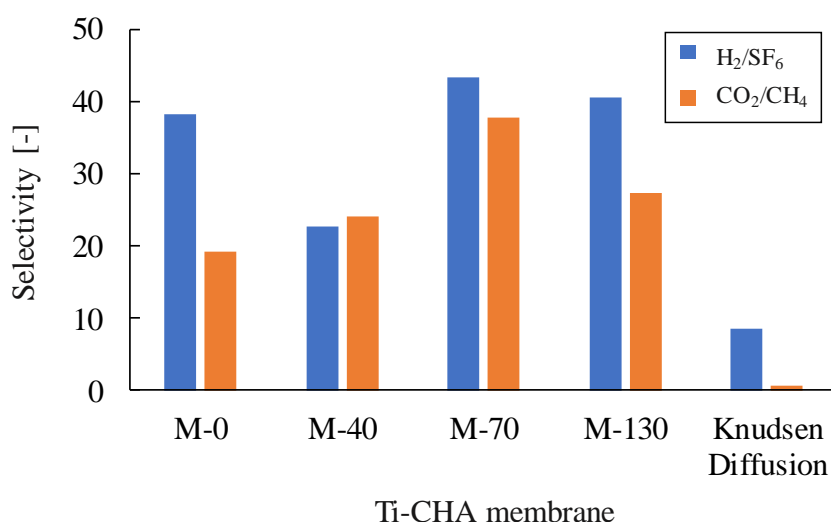


Fig. 3-24 Selectivity obtained by single-gas permeance of Ti-CHA zeolite membrane.

Fig. 3-25 に M-70 膜を用いた，単成分系および 2 成分系での二酸化炭素，メタンの透過係数と選択率の温度依存性を示す．測定温度 313–433 K，膜間差圧 0.1 MPa にて二酸化炭素とメタンを等モルで供給した．単成分系，2 成分系ともに，313 K から試験温度の上昇に伴って，二酸化炭素の透過係数が直線的に減少した．一方，メタンの透過係数は試験温度に依らず，ほぼ一定の値となり，結果として選択率も低下した．ゼオライト表面の水酸基との相互作用による親和性によって二酸化炭素の透過が促進されるが，高温条件下ではこの作用が低下するものと考えられる．

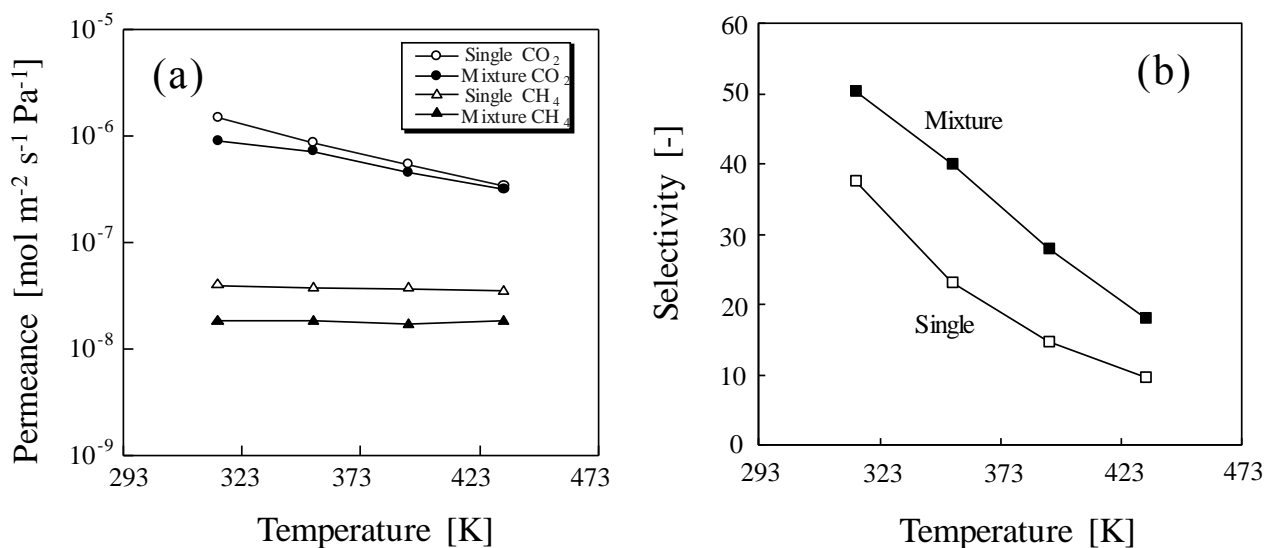


Fig. 3-25 Influence of feed temperature on equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation with M-70 membrane at a differential pressure 0.1 MPa.

(a) Permeance, (b) Selectivity.

また，単成分系に比べて，2 成分系での透過係数が減少することが分かった．特にメタン透過係数が顕著に低下した．その結果，選択率は 2 成分系の方が高い値となった．2 成分系の場合，二酸化炭素が選択的に吸着することによって，膜表面およびゼオライト細孔内には二酸化炭素が優先的に存在することが想定さ

れる．よって，メタン分子は二酸化炭素分子によりブロックされ，吸着が阻害されることで透過係数が減少するものと推測される．また，細孔内に優先的に二酸化炭素が存在していることによって，欠陥などから浸透したメタンの拡散性が低下することも原因の一つと考えられる．

Ti-CHA 膜(M-70 膜)の二酸化炭素/メタンの混合ガス分離性能に及ぼす水分の影響を評価した．試験温度 313 K で二酸化炭素とメタンを等モルで供給した際の分離性能に及ぼす水分濃度の影響を把握し，第 2 章で合成した HS-CHA 膜(Si/Al=23)と比較した．Fig. 3-26 に供給ガス中の水分濃度に対する二酸化炭素の透過係数と選択率の減少率を示す．Fig. 3-26(a)に HS-CHA 膜，(b)に Ti-CHA 膜の結果を示す．供給混合ガスへの水分量を増加することによって，HS-CHA 膜では約 0.1 vol%から二酸化炭素，選択率が大幅に減少した．最終的には，濃度 2.5 vol%まで水分を添加することで，二酸化炭素の透過係数が 20 %以下，選択率が約 50%まで減少することが分かった．一方，Ti-CHA 膜は，水分を 0.1 vol%添加しても全く二酸化炭素の透過係数，選択率の低下は見られなかった．さらに，1 vol%まで水分を添加しても，二酸化炭素透過係数は 80%を維持し，選択率はほぼ 100%で維持されることが分かった．これは，Fig. 3-12 の各 CHA 型ゼオライト粒子の水吸着試験でも得られたように，Ti-CHA 膜でも高い疎水性細孔を有していることを確認できた．また，試験温度 313 K での飽和水蒸気濃度は約 4 vol%であるのに対して，それ以上の 5 vol%添加しても，選択率は 70%以上も維持できることが分かった．

以上より，Ti-CHA 膜は水分共存下において，従来の HS-CHA 膜より優れていることが見出された．バイオガス精製プロセスにおける前処理装置のより簡素化が期待される．

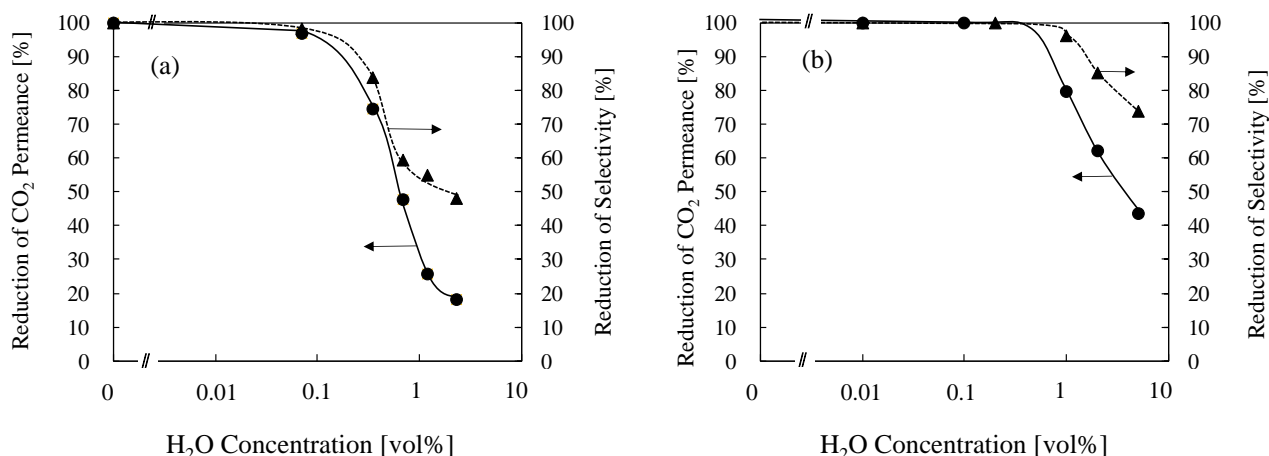


Fig. 3-26 Influence of H<sub>2</sub>O concentration on equimolar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation at 313 K  
 (a) HS-CHA membrane at a differential pressure 0.3 MPa.  
 (b) Ti-CHA membrane at a differential pressure 0.1 MPa.

### 3.4 結言

本章では、アルミニウムの代わりにチタンを骨格に組み込んだCHA型チタノシリケートゼオライト(Ti-CHA型ゼオライト)を提案した。安価な酸化チタンおよびコロイダルシリカを原料に用いて、様々なSi/Ti比のTi-CHA型ゼオライトを24時間の直接水熱処理で合成した。チタン種はゼオライト骨格に4配位で存在していることが確認できたが、原料に用いたアナターゼ型酸化チタンも残存していることが分かった。

Ti-CHA型ゼオライトの物理化学的特性を評価し、従来のCHA型ゼオライト(Al-CHA型ゼオライト)、ピュアシリカCHA型ゼオライト(Si-CHA型ゼオライト)と比較した。その結果、Ti-CHA型ゼオライトが最も優れた耐熱性と耐酸性を示すことがわかった。Ti-CHA型ゼオライトを1423 Kで熱処理しても、結晶性および細孔構造がほとんど変化しなかった。また、343 Kの5 M塩酸水溶液で5

日間酸処理を行っても、同じく結晶性に変化は見られず、BET 比表面積、ミクロ孔容積が若干増加した。これは細孔内に少量存在していたアナターゼチタン種やケイ素種が、酸処理によって除去されたためと考えられる。さらに、水蒸気吸着試験を行い、他の CHA 型ゼオライトと比較した。Ti-CHA 型ゼオライトが最も少ない水蒸気吸着量となり、高い疎水性の細孔構造を有していることが分かった。水分が共存する二酸化炭素分離プロセスに適用できる可能性が見出された。

現状報告例のない、CHA 型チタノシリケートゼオライト膜(Ti-CHA 膜)を合成した。緻密性の高いゼオライト層を合成するため、種結晶の細粒化を検討し、Seeding 法を用いることによって、マイクロからナノオーダーまで Ti-CHA 型ゼオライトの粒子径を制御できた。各粒子径の Ti-CHA 型ゼオライトを種結晶に用いて、Ti-CHA 膜を合成した結果、ナノサイズの種結晶を用いることによって、ゼオライト層の薄膜化が観察され、どの膜もキューブ状の結晶で構成されていることが分かった。Ti-CHA 膜のチタン種の状態について UV-vis によって分析した結果、粒子同様に骨格内にチタン種が組み込まれていることを確認した。

Ti-CHA 膜 を用いて、水素、二酸化炭素、窒素、メタン、六フッ化硫黄の単成分透過試験を行った。高シリカ CHA 膜(HS-CHA 膜)と同様に、各ガスの分子径に関わらず、二酸化炭素が最も高い透過係数を示すことが分かった。 $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  の二酸化炭素透過係数が示され、既報の CHA 型ゼオライト膜と比べても非常に高い値が得られた。これは、膜表面の水酸基との相互作用によって、二酸化炭素の透過が促進するものと考えられる。

最後に、Ti-CHA 膜による二酸化炭素/メタン混合ガス分離性能に及ぼす水分の影響について評価し、HS-CHA 膜と比較した。水分を 1 vol%まで共存させて

も、二酸化炭素の透過係数および選択率の減少は見られず、HS-CHA 膜より優位性が示された。

以上の結果から、Ti-CHA 膜はバイオガス精製も含めて、さらに過酷な環境とされる天然ガス精製への適用が期待される。



## 参考文献

- [1] N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, *J. Membr. Sci.*, 499 (2016) 65–79.
- [2] Y. Hasegawa, C. Abe, F. Mizukami, Y. Kowata, T. Hanaoka, *J. Membr. Sci.*, 415 (2012) 368–374.
- [3] J. Shang, G. Li, R. Singh, P. Xiao, J. Z. Liu, P. A. Webley, *J. Phys. Chem. C.*, 117 (2013) 12841–12847.
- [4] M. Miyamoto, T. Nakatani, Y. Fujioka, K. Yogo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 206 (2015) 67–74.
- [5] N. Kossinov, C. Auffret, G. J. Borghuis, V. G.P. Sripathi, E. J. M. Hensen, *J. Membr. Sci.*, 484 (2015) 140–145.
- [6] M. Miyamoto, Y. Fujioka, K. Yogo, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 20186–20189.
- [7] N. Kosinov, C. Auffret, C. Gucuyener, B. M. Szyja, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, *J. Mater. Chem. A.*, 2 (2014) 13083–13092.
- [8] Q. Zhu, J. N. Kondo, R. Ohnuma, Y. Kubota, M. Yamaguchi, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 112 (2008) 153–161
- [9] B. Liu, Y. Zheng, N. Hu, T. Gui, Y. Li, F. Zhang, R. Zhou, X. Chen, H. Kita, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 196 (2014) 270–276
- [10] M. Itakura, T. Inoue, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, T. Sano, *Chem. Lett.*, 37 (2008) 908–909.
- [11] M. Itakura, I. Goto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 144 (2011) 91–96.

- [12] T. Takata, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 225 (2016) 524–533.
- [13] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *J. Membr. Sci.*, 522 (2017) 363–370.
- [14] M. Tamura, W. Chaikittisilp, T. Yokoi, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 112 (2008) 202–210.
- [15] Q.-H. Xia, T. Tatsumi, *Mater. Chem. Phys.*, 89 (2005) 89–98.
- [16] V.R. Choudhary, S.K. Jana, *Appl. Catal. A: Gen.*, 224 (2002) 51–62.
- [17] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 10316–10322.
- [18] Y. Han, H. S. Zehng, N. Guan, *Catal. Commun.*, 3 (2002) 221–225
- [19] X. Meng W. Fan, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Catal.*, 244 (2006) 192–198.
- [20] Y. Kunitake, T. Takata, Y. Yamasaki, N. Yamanaka, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 215 (2015) 58–66.
- [21] E. A. Eilertsen, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Damin, F. Bonino, B. Arstad, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Cat. Chem.*, 3 (2011) 1869–1871.
- [22] Y. Hasegawa, C. Abe, T. Ikeda, K. Sato, S. Imasaka, M. Itakura, K. Yano, *Adv. Porous Mater.*, 4 (2016) 134–143.
- [23] N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 158 (2012) 141–147.
- [24] N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, M. Sadakane, T. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 86 (2013) 1333–1340.
- [25] C-H. Huang, H. Bai, S-L Liu, Y-L Huang, *Micro. Nano. Lett.*, 6 (2011) 646–649.
- [26] X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today.*, 51 (1999) 233–254.

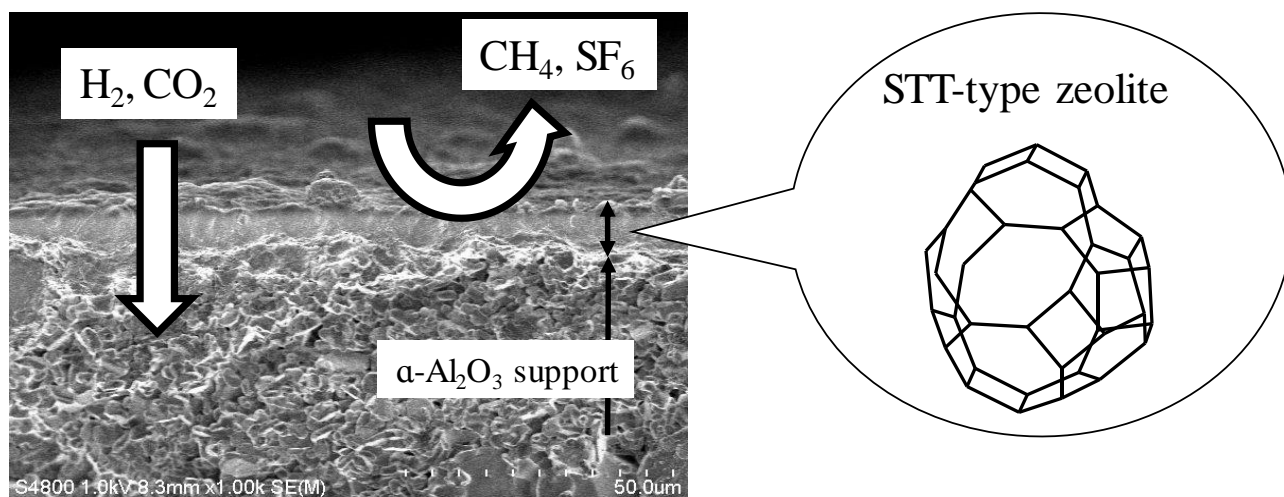
- [27] C. He, B. Tian, J. Zhang, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 344 (2010) 382–389.
- [28] M. Zhang, L. Shi, S. Yuan, Y. Zhan, J. Fang, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 330 (2009), 113–118.
- [29] Y. Cui, H. Kita, K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, 236 (2004) 17–27.
- [30] P. Bai, P. Ghosh, J. C. Sung, D. Kohen, J. I. Siepmann, R. Q. Snurr, *Fluid Phase Equilib*, 336 (2014) 146–151.
- [31] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *Sep. Purif. Technol.*, 197 (2018) 116–121.
- [32] K. Ueno, H. Negishi, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Oumi, *Sep. Purif. Technol.*, 174 (2017) 57–65.
- [33] K. Ueno, H. Negishi, T. Okuno, T. Saito, H. Tawarayama, S. Ishikawa, M. Miyamoto, S. Uemiya, Y. Sawada, Y. Oumi, *Sep. Purif. Technol.*, 187 (2017) 343–354.
- [34] T. Tomita, K. Nakayama, H. Sakai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 68 (2004) 71–75.
- [36] Y. Yin Fong, S. Bhatia, *J. Appl. Sci.*, 7(15) (2007) 2040–2045.
- [37] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *Chem lett.*, 209 (2017) 36–38.
- [38] X. Chen, P. Chen, H. Kita, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 115 (2008) 164–169.
- [39] P. Chena, X. Chena, X. Chen, H. Kita, *J. Membr. Sci.*, 330 (2009) 369–378. TS-1
- [40] 喜多英敏監修, エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術, 2014.
- [41] G. Guan, K. Kusakabe, S. Morooka, *Separ. Sci. Technol.*, 37(5) (2002) 1031–1039.
- [42] I. Tiscornia, I. Kumakiri, R. Bredesen, C. Tellez, J. Coronas, *Sep. Purif. Technol.*, 73 (2010) 8–12.
- [43] I. Tiscornia, S. Irusta, C. Tellez, J. Coronas, J. Santamaría, *J. Membr. Sci.*,

311 (2008) 326–335.

- [44] M. Sasidharan, A. Bhaumik, *India J. Chem.*, 51A (2012) 1080–1084.
- [45] H. Negishi, T. Imura, D. Kitamoto, T. Ikegami, H. Yanagishita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [1] (2006) 124–130.
- [46] Y. Hasegawa, T. Ikeda, T. Nagase, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, F. Mizukami, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 397–405.
- [47] M. Itakura, Y. Oumi, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *Zeolite*, 37 (2010) 74–80.
- [48] T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane, *J. JPN. Petrol. Inst.*, 56 (2013) 4.
- [49] H. Maghsoudi, M. Soltanieh, *J. Membr. Sci.*, 470 (2014) 159–165.
- [50] H. Kalpcilar, T. C. Bowen, R. D. Noble, J. L. Falconer, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3458–3464.
- [51] Y. Zheng, N. Hu, H. Wang, N. Bu, F. Zhang, R. Zhou, *J. Membr. Sci.*, 475 (2015) 303–310.
- [52] T. Wu, M. C. Diaz, Y. Zheng, R. Zhou, H. H. Funke, J. L. Falconer, R. D. Noble, *J. Membr. Sci.*, 473 (2015) 201–209.

# 第 4 章

## STT 型ゼオライト膜の調製と ガス分離特性



## 4.1 緒言

天然ガスやバイオガス精製，ランドフィル，フレアガスや燃焼排ガス処理などのガス分離プロセスに向けて，ゼオライト膜を用いた膜分離プロセスが注目されている．これらのプロセスは，水分や硫化水素が共存した高圧環境下で行われることがほとんどで，高い耐久性を有しかつ疎水的な細孔を持つゼオライト膜の研究開発が進められている[1]．これらの要件を満たすゼオライト膜として，アルミニウムを骨格に持たずシリカだけで構成されたオールシリカゼオライト膜が注目されている[2]．現在，オールシリカゼオライト膜の合成が可能なゼオライトとして，MFI型，DDR型，BEA型，CHA型ゼオライトが報告されている[2-5]．上記の二酸化炭素分離プロセスのほとんどで，水素，窒素，二酸化炭素の分離が必要で，固有の細孔径からDDR型とCHA型ゼオライト膜が有望とされている．

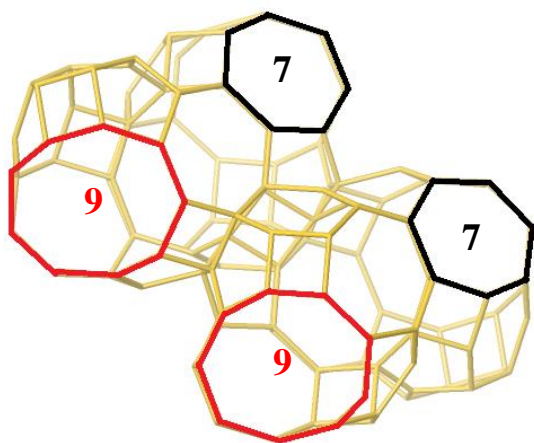


Fig. 4-1 STT-type zeolite

このほかに，近年，STT型ゼオライトが注目されている．STT型ゼオライトは，比較的細孔容積が大きいことが報告されており，高いガス拡散性が期待できる[6]．多くのゼオライトは3次元的な細孔構造であるのに対し，STT型ゼオライトは2次元構造を有する特徴的な構造であり，Fig. 4-1に示すように骨格内に9員

環(0.37×0.55 nm)および7員環(0.25×0.35 nm)の細孔を持ち，分子ふるい効果により水素(0.29 nm)，二酸化炭素(0.33 nm)および窒素(0.36 nm)などを選択的に透過

させることが可能である[7]. また CHA 型ゼオライトの細孔径が 8 員環の 0.38 nm であるに対して, 9 員環ではあるが少し小さい 0.37 nm の細孔を有するため, メタン(0.38 nm)などに対しても高い分離性の発現が期待できる.

STT 型ゼオライト膜はほとんど報告されていないのが現状であるが, ごく最近, Kida らによってオールシリカでの STT 型ゼオライト膜(ピュアシリカ STT 型ゼオライト膜)が初めて合成された[8,9]. 高い水素の透過速度が示され, トルエンに対する高い選択性が発現している. このため, トルエン, メチルシクロヘキサン(MCH), 水素混合系からの水素製造において, オールシリカ STT 型ゼオライト膜の適用を提案している. 一方でその製膜は一般的方法では困難で, ドライゲル中での膜合成が必要とされる. よって, 実用化するには非常に困難な製法と考えられ, 合成法の開発は必要不可欠である.

そこで本章では, オールシリカ STT 型ゼオライト膜(以下, Si-STT 膜と表記)に着目し, 製膜方法の確立および膜の緻密性の向上を目的として成膜条件の検討を行ない, さらにガス透過特性を把握した.

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 Si-STT 型ゼオライトの合成方法

製膜のための種結晶として用いる Si-STT 型ゼオライトは, 既報を参考に合成した[7]. テフロンビーカーに Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 和光純薬工業)を 17.304 g 加え, 構造規定剤 (Structure directing agent; SDA) である *N, N, N*-trimethyl-1-adamantammonium hydroxide (TMAAdOH, 20 wt%, セイケム)を 35.166 g 混合した. 混合液を室温で一晩攪拌(250rpm)し, TEOS を加水分解した. TEOS の加水

分解により生成したエタノールおよび水を加熱することにより蒸発させた。得られた固形物をメノウ乳鉢で粉砕し、TMAdaOH と等モル量のフッ化水素酸と水を加えることで、モル比が  $1.0\text{SiO}_2:0.50\text{TMAdaOH}:0.50\text{HF}:7.5\text{H}_2\text{O}$  となるように調整した。合成ゲルをテフロン製オートクレーブに移し、423K で 3, 3.5, 5, 9 日間水熱合成し、生成物を水洗、減圧乾燥した。調製した粒子の結晶構造を X 線回折装置(XRD, リガク, RINT TTRⅢ)で、形態・粒子径を電解放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, 日立ハイテクノロジーズ, S-4800)で分析した。また、比表面積、細孔容積について窒素吸着(マイクロトラック・ベル, BELSORP-mini II)により評価した。

#### 4.2.2 Si-STT 型ゼオライト膜の合成方法

調製した Si-STT 型ゼオライト粒子を、ボールミルで 48 時間粉砕した。粉砕した Si-STT 型ゼオライト粒子を、ラビングによりアルミナ多孔質支持体(日立造船, 外径 16 mm, 内径 12 mm, 長さ 40 mm, 平均細孔径  $1.0\ \mu\text{m}$ )に担持し、973 K で 12 時間焼成した。モル比が  $1.0\ \text{SiO}_2: 0.15\text{-}0.45\ \text{TMAdaOH}:24\text{-}54\ \text{H}_2\text{O}$  となるように調整した溶液中に種結晶を担持した多孔質支持体を浸漬し、423 K で 6-10 日間水熱合成を行った。合成後、膜を煮沸洗浄し、773 K で 10 時間焼成することで、Si-STT 膜を得た。得られた膜の結晶構造を XRD, 形態および断面を FE-SEM で評価した。Si-STT 膜のガス分離特性は、第 3 章と同じガス透過試験装置および条件によって評価した。ガス透過性能は、透過係数(Permeance/ $\text{mol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{Pa}^{-1}$ ), および、その比率で算出した選択性(Selectivity/-)を用いて評価した。



## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 Si-STT 型ゼオライト粒子の特性と形態制御

各合成時間で調製したサンプルの XRD パターンを Fig. 4-1 に示す[10]. 合成前および 3 日間までの合成時間ではアモルファスに由来するピークが観察され, 結晶性の粒子の生成は確認されなかった. 一方, 合成時間が 3.5 日間以降のサンプルでは, STT 型の構造を有する XRD ピークが確認できた. また, STT 型のピーク形状が複雑であり, はっきりと明言はできないが, 確認した限りではその他の不純物に由来するピークは確認できなかった.

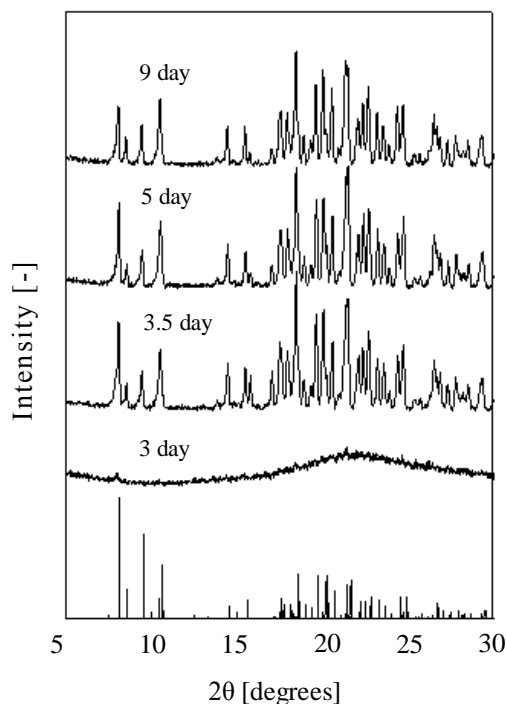


Fig. 4-1 XRD patterns for the samples at different hydrothermal synthesis times.

各合成時間(3, 3.5, 5 および 9 日間)で調製した Si-STT 型ゼオライトの FE-SEM による粒子の形状および表面の観察結果を Fig. 4-3 に示す. 合成時間が 3 日間のサンプルでは, 不定形の粒子が確認できた. 一方で, 3.5-9 日間合成を行ったサンプルでは, Si-STT 型の特徴を有する結晶性粒子が確認できた. また, 合成時間の増加に対応し, 結晶粒径が大きくなる傾向が確認できた. 3.5 日間合成では約 85  $\mu\text{m}$  であったのに対し, 9 日間合成では 150  $\mu\text{m}$  であった. 従って, 本条件下では 3-3.5 日で Si-STT 型ゼオライトが生成し, それ以降で結晶成長が起きていると考えられる. 一方, 合成時間 9 日のサンプルにおいては, 5 日では観

察されなかった結晶が崩壊している様子が観察された。

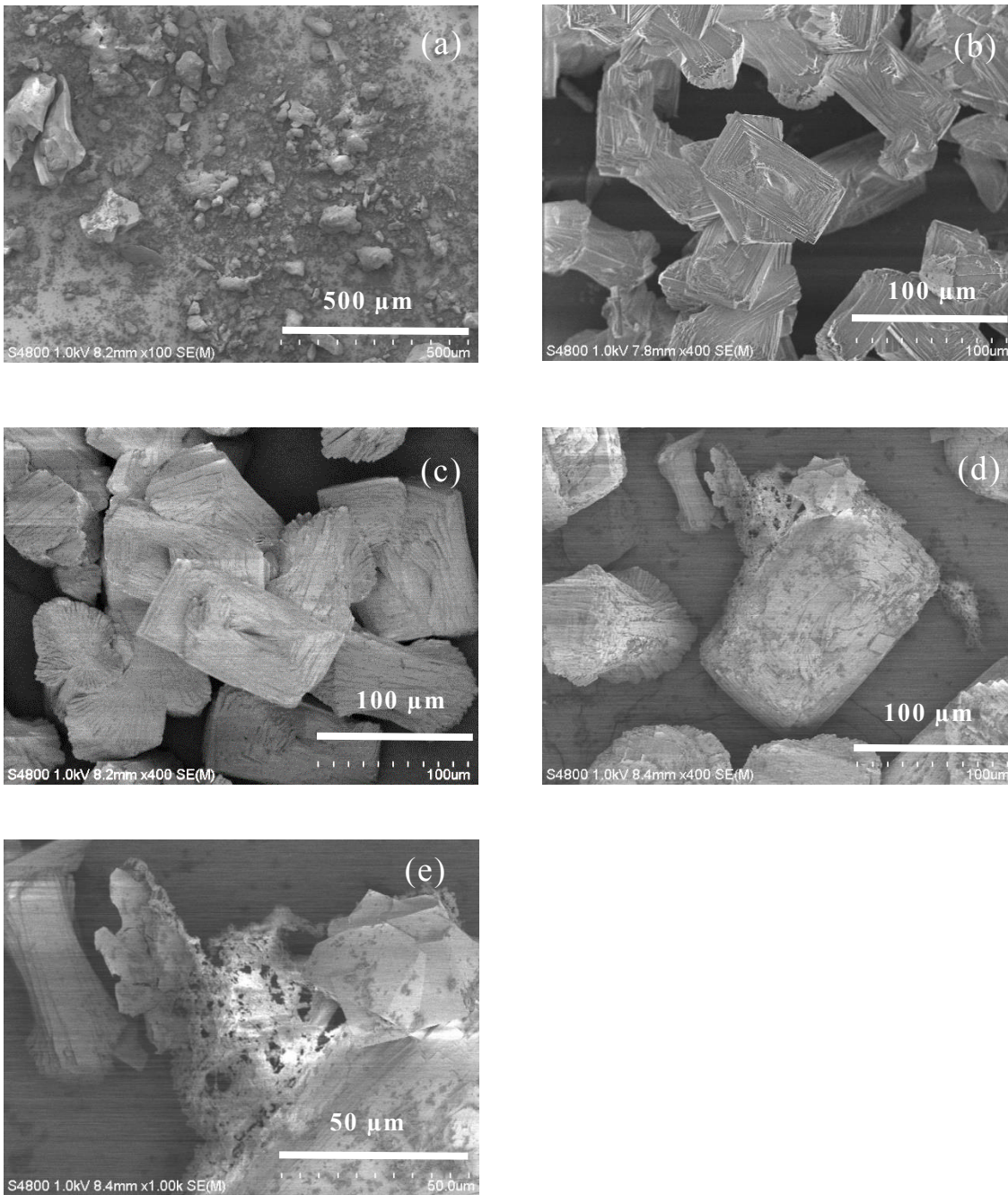


Fig. 4-3 FE-SEM images of samples at hydrothermal times of (a) 3 days, (b) 3.5 days, (c) 5 days, (d) 9 days and (e) magnified figure of (d).

5日間合成を行った Si-STT 型ゼオライトの空気雰囲気下における TG 曲線を Fig. 4-4 に示す. 373, 673 および 873 K 付近にそれぞれ重量減少を確認した. また, 示差熱分析から 673 および 873 K 付近の重量減少において, 発熱反応を確認した. 373 K 付近の重量減少は, ゼオライト表面に吸着していた水蒸気の蒸発による重量変化であり, 673 および 873 K 付近は, 結晶内に存在する TMA<sub>4</sub>O<sub>4</sub> が酸化分解したことによる重量変化であると考えられる. 673 K での重量減少は TMA カチオンの分解と酸化, 873 K での重量減少は TMA カチオンの熱分解生成物の分解と酸化に起因していると考えられる[11].

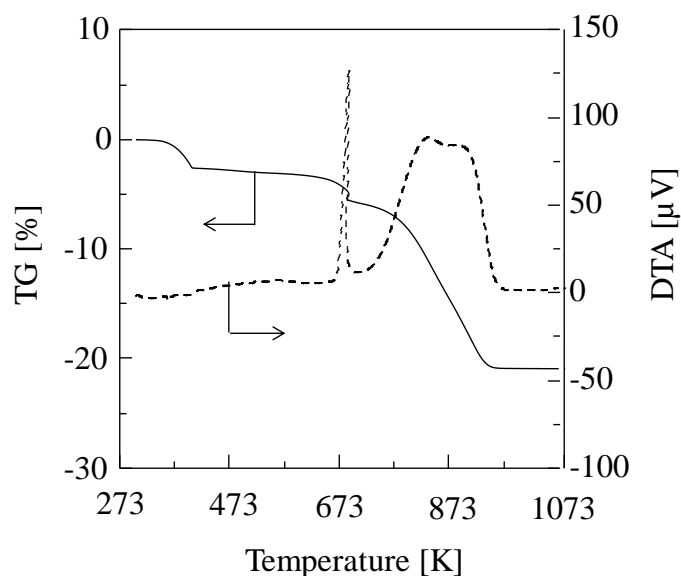


Fig. 4-4 TG and DTA measurements of STT-type zeolite.

以上の結果から, 重量変化の前後である焼成温度 473, 773 および 973 K における窒素吸着を測定した. 5日間合成を行った STT 型ゼオライトを, 473, 773 および 973 K で焼成した時の窒素吸着等温線を Fig. 4-5 に示す. 473 K 焼成では吸着量が低い値となった. 細孔内に構造規定剤が残存しており, 窒素の吸着を阻害したことが考えられる. 一方で, 773 および 973 K 焼成ではゼオライト特有の IUPAC での I 型の吸着等温線を示し, マイクロ孔の存在が示唆された. また,

BET 法により全細孔容積と比表面積，BJH 法によりメソ孔容積，MP 法によりミクロ孔容積をそれぞれ算出した結果を Table 1 に示す．焼成温度を高くすると，細孔容積，比表面積ともに大きくなる傾向が確認できた．高温で焼成を行うことで細孔中に含まれる構造規定剤が分解し，窒素が Si-STT 型ゼオライトの細孔にアクセスできるようになったためと考えられる．

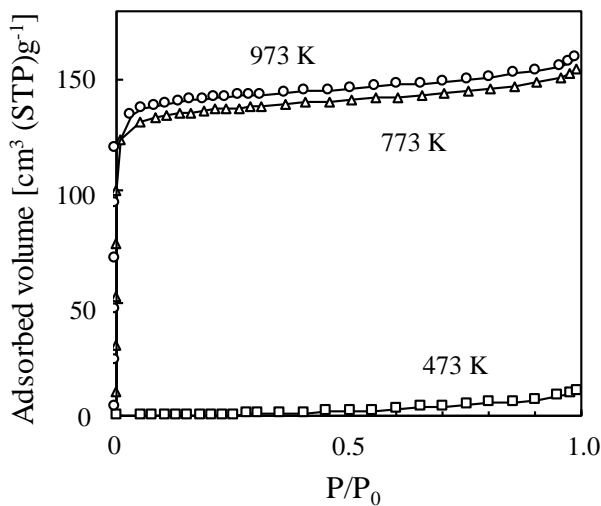


Fig. 4-5 N<sub>2</sub> adsorption isotherm of STT type zeolites calcined at 473 K, 773 K and 973 K.

緻密なゼオライト層を合成するために，種粒子として約 100 μm ではサイズが大きすぎると考えられ，ボールミルによって粉碎をした．粉碎後の XRD パターンを Fig. 4-6 に示す．粉碎後の STT 型ゼオライトの XRD パターンは，強度比に変化はあるものの，ピーク位置に大きな変化はなく 48 時間の処理でも STT 型を維持していることが示された．

Table 1 Pore characteristics of STT-type zeolite calcined at different temperature.

Sample	BET Specific surface area [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]		
		Total	Meso	Micro
as made	0.5	0.017	-	-
473 K	1.4	0.013	-	-
773 K	543	0.239	0.04	0.17
973 K	566	0.246	0.04	0.19

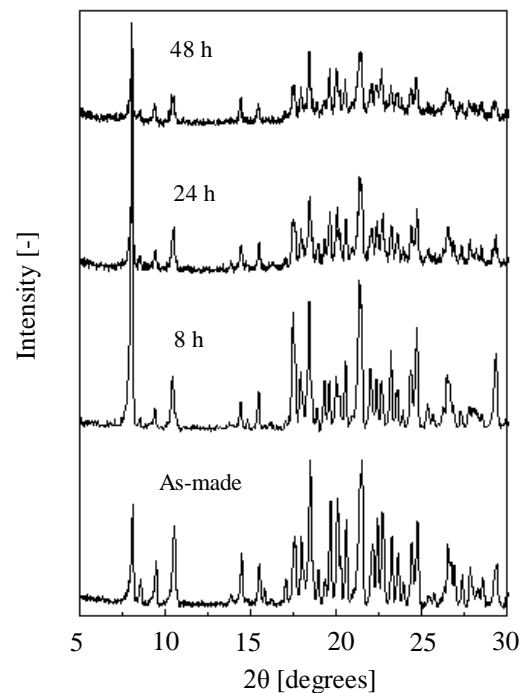


Fig. 4-6 XRD patterns for STT-type zeolites after ball milling for 8 h, 24 h and 48 h.

Fig. 4-7 に粉碎後の FE-SEM 像を示す. 8 時間の処理ではもともとの  $100\ \mu\text{m}$  の粒子が残存していたが, 24 時間処理すると観察されなくなり, 48 時間では約  $1\ \mu\text{m}$  以下の比較的均一な粒子となった. 従って, 膜調製用の種粒子として 48 時間ボールミル処理したものを用いた.

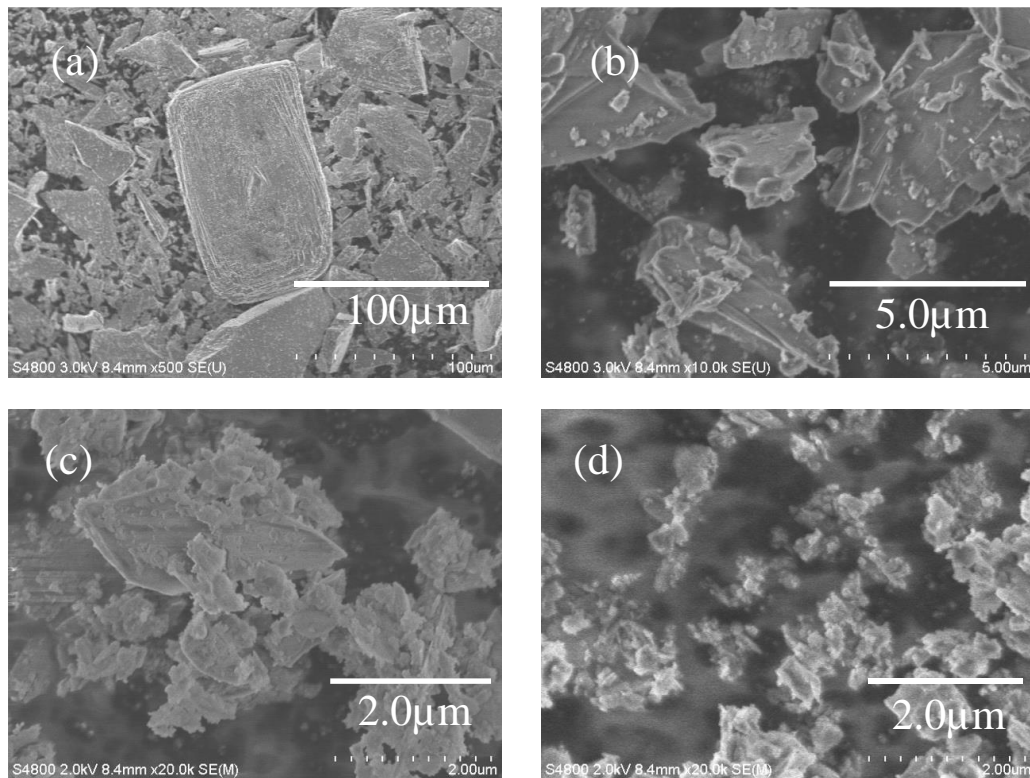


Fig. 4-7 FE-SEM images of STT-type zeolites after ball milling for (a) 8h, (b) magnified figure of (a), (c) 24h and (d) 48h.

#### 4.3.2 Si-STT 型ゼオライト膜の合成条件と構造評価

各合成時間にて  $1.0\ \text{SiO}_2 : 0.25\ \text{TMAOH} : 54\ \text{H}_2\text{O}$  の溶液で 2 次成長させた膜の表面の XRD による分析結果を Fig. 4-8 に示す. いずれの膜においても STT 型ゼオライトに由来する  $6^\circ$  と  $11^\circ$  のピークが確認できた. また, 合成時間の増加に伴い,  $20\sim 30^\circ$  付近のピーク強度が高くなる傾向が確認でき, 結晶性が向上していることが示唆された.

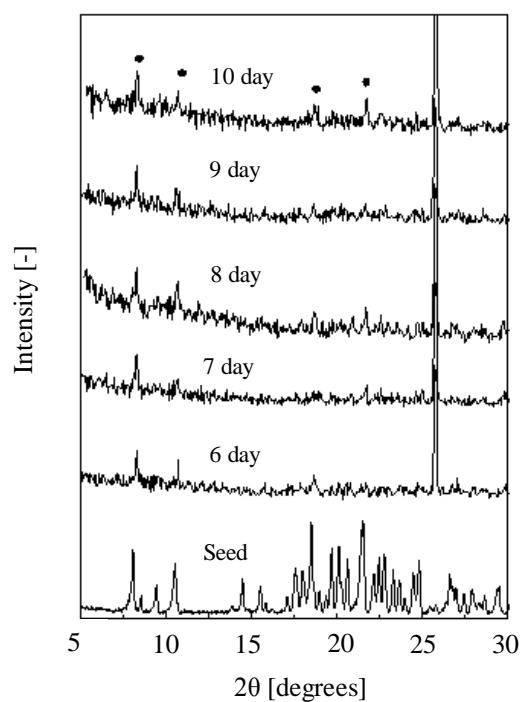


Fig. 4-8 XRD patterns for STT-type zeolite membranes prepared at different hydrothermal synthesis times.

水熱合成時間 6 日，8 日，10 日で調製したゼオライト膜表面および断面の FE-SEM 画像を Fig. 4-9 に示す．それぞれの膜表面は STT 型ゼオライトと思われる均一な結晶性粒子で覆われていた．また，これらの粒子の形状は類似しており，本実験条件の合成時間の範囲では，膜表面の結晶構造には大きく影響しないことが示唆された．また，膜断面の FE-SEM 像から，いずれの膜においても膜厚は 7-10  $\mu\text{m}$  であり，大きな変化はないことが確認できた．

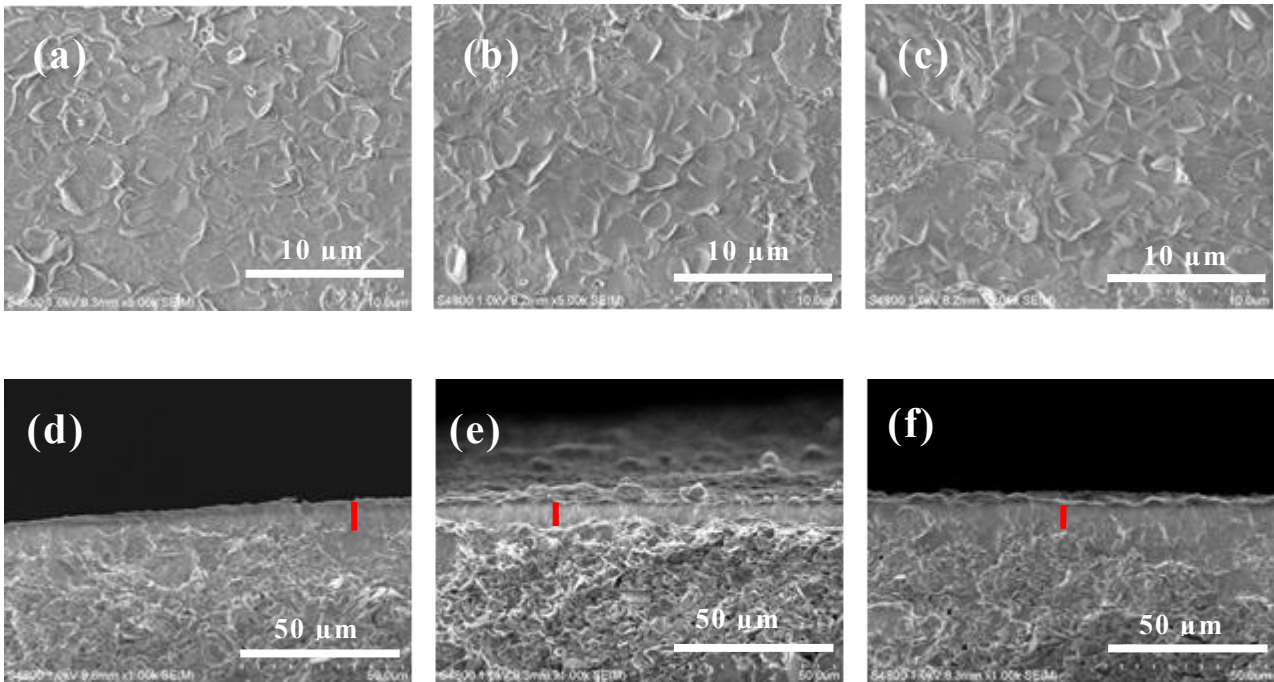


Fig. 4-9 FE-SEM images of STT type zeolite membranes prepared at hydrothermal synthesis times of (a) 6 days, (b) 8 days and (c) 10 days. Cross-sectional images of (d) 6 days, (e) 8 days and (f) 10 days.

各合成時間で調製した膜のそれぞれのガスの透過係数を Fig. 4-10 に示す。水素および二酸化炭素の透過係数は合成時間の増加とともに増加した。XRD の結果から、結晶性が増加した事により、細孔内の拡散性が向上したことが考えられる。一方で、メタンおよび六フッ化硫黄の透過係数は、8 日間で極小値を取った。つまり、8 日まではメタンや六フッ化硫黄が透過可能なクラックやピンホールの形成が抑制され、その後また形成される

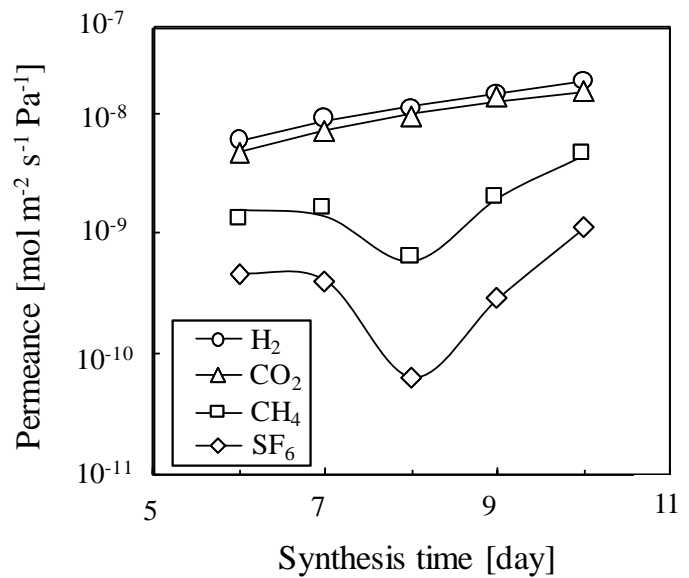


Fig. 4-10 Effect of hydrothermal synthesis time on permeance.

傾向であった。結晶の成長が影響しているものと考えられるが、クラックが微量存在するだけで、メタンや六フッ化硫黄の値は大きく変わるため、水素や二酸化炭素と傾向が異なつたと考えられる。粒子の合成時に 9 日では結晶の溶解とみられる現象が起こることが確認されている (Fig. 4-3)。膜合成時にも 8 日以降には結晶成長とともに、メタンや六フッ化硫黄の透過に大きな影響を及ぼすクラックやピンホールが、溶解によって形成された可能性が考えられる。以降の実験では 8 日間で 2 次成長させて Si-STT 型ゼオライト膜を合成した。

次に、2 次成長時の溶液中の水比の影響を検討した。それぞれの水組成で調製した膜の表面の XRD パターンを Fig. 4-11 に示す。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=34-54 で調製した膜については明確に STT 型ゼオライトに起因するピークが確認された。一方、H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=24 で調製した膜においては 6°と 11°に僅かにピークが確認されたのみであり、結晶性が低いことが示唆された。水組成を変えて調製した STT 型ゼオライト膜の各単ガスの透過係数を Fig. 4-12 に示す。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=24 の合成液で調製した膜では、それぞれのガス透過係数は高い値を示し、選択率は Knudsen 拡散での比率に近い値であった。一方で、水組成の増加に伴い、各ガスの透過係数は低下した。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=54 の膜では H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>=169 (313 K)を示し、H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=24 の 7.6 から大幅に向上した。欠陥が減少し、分離性能が向上したことが考えられる。本実験条件では、合成液の水組成は H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=54 が最適であることが確認できた。



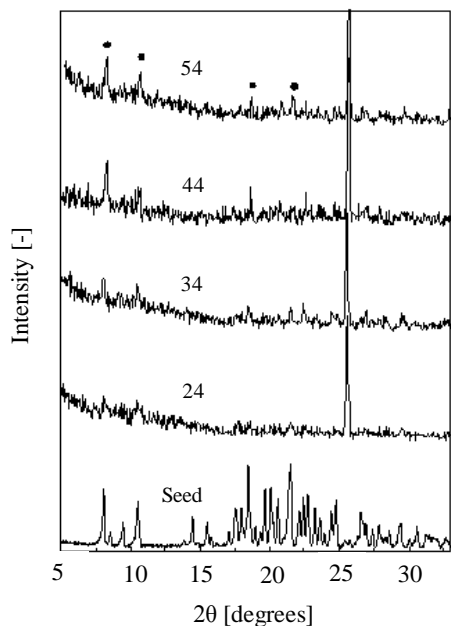


Fig. 4-11 XRD patterns for STT-type zeolite membranes prepared with different  $H_2O/SiO_2$  ratios.

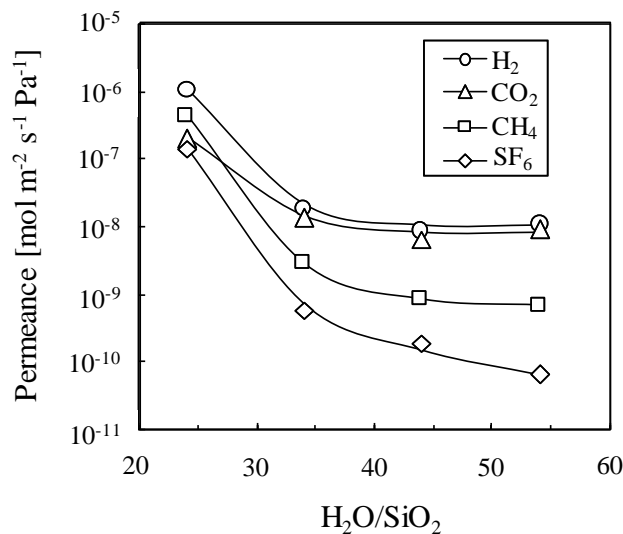


Fig. 4-12 Effect of the  $H_2O/SiO_2$  ratio on permeance.

SDA/SiO<sub>2</sub> 比を変えて調製した膜の表面の XRD による分析結果を Fig. 4-13 に示す。いずれの条件においても STT 型ゼオライト特有のピークが確認できた。SDA/SiO<sub>2</sub>=0.15 の条件で調製した膜では 9°付近のピーク強度が比較的高く、配向性が違う可能性も考えられる。SDA/SiO<sub>2</sub>=0.25-0.45 の範囲では結晶性に大きな違いは観察されず、STT 型ゼオライト層が形成されているものと考えられる。

SDA 濃度を変えて調製した STT 型ゼオライト膜の各単ガスの透過係数を Fig. 4-14 に示す。SDA/SiO<sub>2</sub>=0.15 の合成液で調製した膜に関しては、リークが極端に多く、測定不可であった。SDA/H<sub>2</sub>O=0.25-0.45 の条件で調製した膜に関しては、透過係数は SDA/SiO<sub>2</sub> 比が大きくなると増加傾向を示した。水素や二酸化炭素と比較し、メタンおよび六フッ化硫黄の透過係数は著しく増加し、結果として透過係数比は減少した。SDA 濃度の増加に伴い緻密性が低下することが示唆された。本実験条件では、SDA/SiO<sub>2</sub>=0.25 が最適条件であることが確認できた。

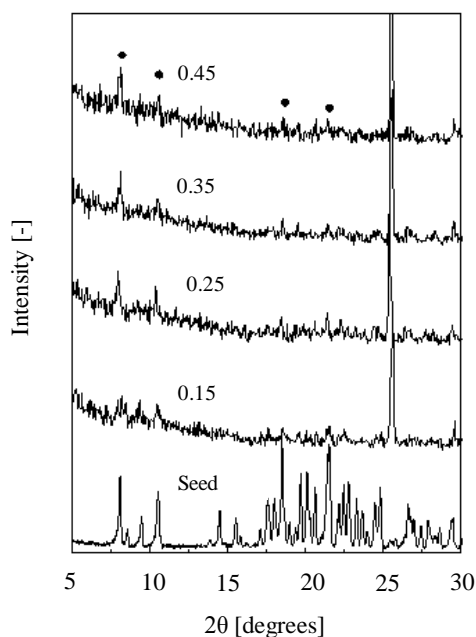


Fig. 4-13 XRD patterns for STT-type zeolite membranes prepared with different SDA/SiO<sub>2</sub> ratios. H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=54

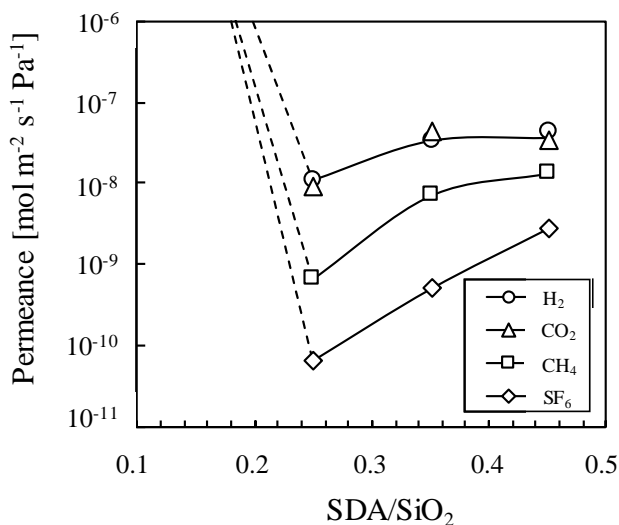


Fig. 4-14 Effect of the SDA/SiO<sub>2</sub> ratio on permeance.

これらの検討結果から 1 SiO<sub>2</sub>: 0.25TMAOH :54H<sub>2</sub>O の二次成長溶液組成で 8 日間合成した膜が最も高い緻密性と高い水素、二酸化炭素透過係数を示すことを確認した。この膜のガスの透過係数と温度の逆数の関係を Fig. 4-15 に示す。温度によって分子の運動が活性化され透過が増加する場合は次式で表される活性化拡散で物質の移動が行われる。

$$P = P_0 e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

ここで  $P$  は透過係数 ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ),  $P_0$  は頻度因子 ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ),  $E_A$  は活性化エネルギー ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  は気体定数 ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), そして  $T$  は温度 ( $\text{K}$ ) である。

Fig. 4-15 より水素、メタンは活性化拡散の傾向を示した。代表的な活性化拡散の透過としてアモルファスシリカにおける水素やヘリウムの透過が挙げられる。この時の水素及びヘリウムの透過の活性化エネルギーは、それぞれ、 $13\text{-}15 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $8\text{-}10 \text{ kJmol}^{-1}$  である [12]。従って、Si-STT 型ゼオライト膜での透

過においては、温度の依存性が分子ふるい膜としては低いと考えられる。また、六フッ化硫黄ではほとんど温度依存性を示さなかった。二酸化炭素に関しては活性化エネルギーが負の値となった。アルミニウムを含むCHA型ゼオライト膜での二酸化炭素の透過は、温度の増加とともに低下することが報告されている[13-17]。ゼオライトは一般的に、アルミニウムを骨格内に含むことで付随するカチオンなどの影響からゼオライト自体の極性が大きい。そのため、四重極子モーメントを持つ二酸化炭素はゼオライトに吸着するため、温度の増加とともに吸着量が減少し、結果として透過係数が低下すると考えられる。それに対し本研究で調製したSi-STT型ゼオライト膜は、理論上骨格内にアルミニウムを含有していないため、僅かに存在する電荷の偏りにより、二酸化炭素が吸着していた可能性はあるが、その影響が小さかったと考えられる。以上の結果より、Si-STT型ゼオライト膜は高温条件下での二酸化炭素分離プロセスへの適用が期待される。

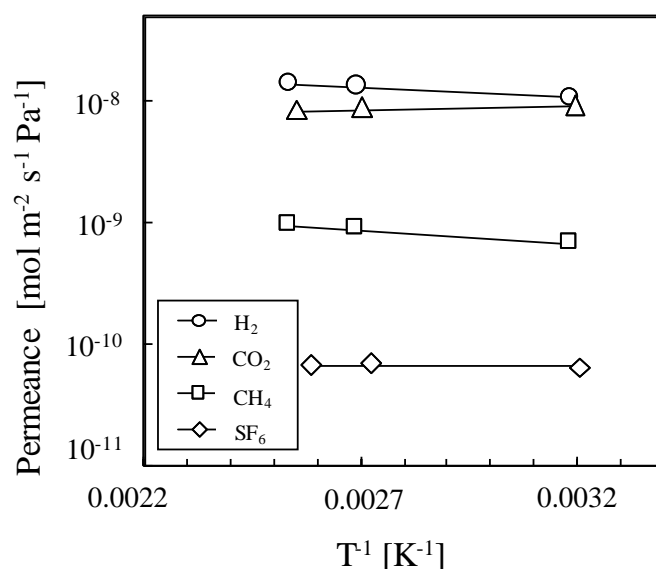


Fig. 4-15 Effect of the feed temperature on permeance.

Table 4-2 Pre-exponential factor and activation energy of Si-STT-type zeolite membrane.

	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	SF <sub>6</sub>
P <sub>0</sub> [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	4.18×10 <sup>-8</sup>	6.10×10 <sup>-9</sup>	4.22×10 <sup>-9</sup>	7.54×10 <sup>-11</sup>
E <sub>A</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	3.53	-1.11	4.9	0.41

#### 4.4 結言

本章では、二酸化炭素分離に向けた新しいゼオライト膜として、オールシリカの Si-STT 型ゼオライト膜を合成し、その製膜方法とガス透過特性について詳細に検討した。

STT 型ゼオライト膜の種結晶として用いるための粒子について、合成時間およびボールミルによる粉砕時間の検討を行った。種結晶として用いる Si-STT 型ゼオライトは 1.0SiO<sub>2</sub>:0.50TMAdaOH:0.50HF:7.5H<sub>2</sub>O の溶液を用いて 3.5 日以上 423K で合成すると得られることが確認された。ボールミルの処理を 48 時間とすることで、結晶構造を維持したまま、1μm 以下の比較的均一な Si-STT 型ゼオライト粒子を得ることができた。

合成した Si-STT 型ゼオライト粒子を種結晶としてアルミナ多孔質支持体に担持し、TEOS および TMAdaOH を含む水溶液を用いて膜化の検討を行った。最も高い緻密性を有する膜を合成するための水および TMAdaOH の最適組成は、1.0SiO<sub>2</sub>:0.25TMAdaOH:54H<sub>2</sub>O であった。1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.25 TMAdaOH: 54 H<sub>2</sub>O のモル比で調整した溶液を用いて 423 K, 8 日水熱合成した Si-STT 型ゼオライト膜は、最も高い水素と六フッ化硫黄の透過係数比 169 を示した。

本章での検討によって、Si-STT 型ゼオライト膜の合成方法について新しい知見を得た。それは、工業的にも適用できる製膜であると考えられる。

## 参考文献

- [1] N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, *J. Membr. Sci.*, 499 (2016) 65–79.
- [2] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *J. Membr. Sci.*, 522 (2017) 363–370.
- [3] W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe, J. A. Moulijn, *J. Membr. Sci.*, 117 (1996) 57.
- [4] L. Sandström, E. Sjöberg, J. Hedlund, *J. Membr. Sci.*, 380 (2011) 232.
- [5] T. Tomita, K. Nakayama, H. Sakai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 68 (2004) 71.
- [6] A. Cosseron, T. Daou, L. Tzanis, H. Nouali, I. Deroche, B. Coasne, V. Tchamber, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 173 (2013) 147.
- [7] M. Cambor, M. Diaz-Cabanas, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2878.
- [8] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *Chem Lett.*, 209 (2017) 36–38.
- [9] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *Chem Lett.*, 46 (2017) 12.
- [10] Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (4th Revised Edition), Editors; M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, Elsevier, Amsterdam (2001)
- [11] M. Itakura, K. Ota, S. Shibata, T. Inoue, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *J. Crystal Growth.*, 314 (2011) 274.
- [12] S. Araki, N. Mohri, Y. Yoshimitsu, Y. Miyake, *J. Membr. Sci.*, 290 (2007) 138.
- [13] N. Kosinov, C. Auffret, C. Gücüyener, B. Szyja, J. Gascon, F. Kapteijn, E. Hensen, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 13083.
- [14] H. Maghsoudi, M. Soltanieh, *J. Membr. Sci.*, 470 (2014) 159–165.
- [15] H. Kalpcilar, T. C. Bowen, R. D. Noble, J. L. Falconer, , *Chem. Mater.* 14 (2002)

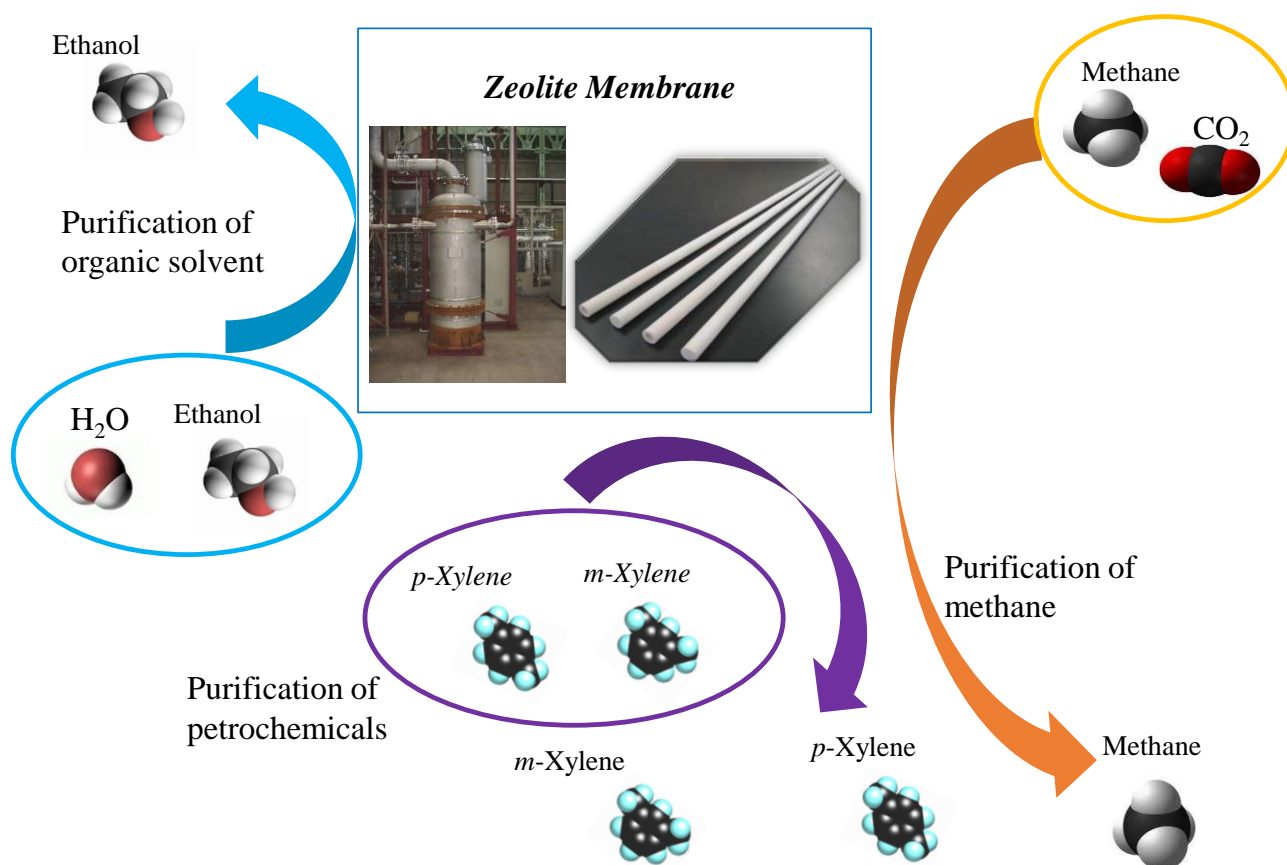
3458–3464.

[16] N. Kossinov, C. Auffret, G. J. Borghuis, V. G.P. Sripathi, E. J. M. Hensen, *J. Membr. Sci.*, 484 (2015) 140–145.

[17] Y. Zheng, N. Hu, H. Wang, N. Bu, F. Zhang, R. Zhou, *J. Membr. Sci.*, 475 (2015) 303–310.

# 第 5 章

## 総括





## 5.1 本論文の総括と工業的意義

本研究では、今後のゼオライト膜の伸長分野である酸性溶媒の脱水やバイオガス精製・天然ガス精製プロセスでの二酸化炭素分離に向けて、高シリカ型ゼオライト膜に着目し、分離性能・耐久性向上について提案した。骨格を形成するシリコンとアルミニウム比(Si/Al 比)を $\infty$ まで高くすることができ、有機溶剤の脱水やメタンからの二酸化炭素分離に有効な細孔構造を有するCHA型ゼオライト、STT型ゼオライトの製膜条件を最適化した。

第2章では、Si/Al比が10以上の高シリカCHA型ゼオライト膜(HS-CHA膜)の合成条件を探索した。これまで、その合成に多くの時間を要してしたが、原料にゼオライトを使用するゼオライト転換法を適用することによって、わずか5時間でHS-CHA膜を製膜した。ゼオライト膜のSi/Al比も原料ゲルの組成を変化させることで、10から29まで向上し制御できることが確認された。よって、本研究での製膜方法は、経済的かつ工業的であると考えられる。HS-CHA膜を用いてPervaporation法による脱水試験を検討した結果、水/IPA系において、すでに商業化されているA型ゼオライト膜に匹敵する透過速度が得られ、A型やY型ゼオライト膜では適用できない水分濃度領域でも使用できることがわかった。さらに、Si/Al比を10から23まで高くすることで、酢酸の脱水速度が向上し、加えて高い耐酸性も確認できた。HS-CHA膜(Si/Al=23)を用いて、二酸化炭素とメタンの混合ガス分離特性を評価した結果、二酸化炭素の透過係数、選択率ともに他のHS-CHA膜を大きく凌駕する性能が得られた。また、二酸化炭素/メタン混合ガス分離性能に及ぼす水分の影響について調査した結果、水分を0.35 vol%まで共存させても、二酸化炭素の透過係数が $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上、

選択率が約 100 を維持できることが分かった。以上より、すでに実用化されている高分子膜を用いたバイオガス精製プロセスにおいて、HS-CHA 膜に代替できる可能性を見出した。高分子膜プロセスでは水分を除去するための前処理装置に多大なエネルギーを要しており、HS-CHA 膜を適用することで前処理装置の簡素化が期待できる。

第 3 章では、完全にアルミニウムを無くし、代わりにチタンを骨格に導入した CHA 型チタノシリケートゼオライト膜(Ti-CHA 型ゼオライト膜)を提案した。天然ガス精製プロセスでは、高圧かつ水蒸気や硫化水素も多量に共存する過酷な環境とされ、ゼオライト自体の耐久性向上が課題とされている。そこで、まず、Ti-CHA 型ゼオライト粒子の耐久性について、従来の高シリカ CHA 型ゼオライト(HS-CHA 型ゼオライト)、および、オールシリカ CHA 型ゼオライト(Si-CHA 型ゼオライト)と比較検討した。その結果、Ti-CHA 型ゼオライトが最も優れた耐熱性と耐酸性を示すことが確認された。Ti-CHA 型ゼオライトを 1423 K で熱処理しても、結晶性および細孔構造にほとんど変化は見られなかった。また、343 K の 5 M 塩酸水溶液で 5 日間酸処理にも、結晶性に変化は見られず、他の CHA 型ゼオライトよりも優れた耐酸性が示された。さらに、水蒸気吸着試験を行い、他の CHA 型ゼオライトと比較した。Ti-CHA 型ゼオライトが最も小さい水蒸気吸着量となり、高い疎水性の細孔構造を有していることが分かった。以上より、Ti-CHA 型ゼオライトの二酸化炭素分離プロセスに向けた膜化の意義を見出した。

現状報告例のない、CHA 型チタノシリケートゼオライト膜(Ti-CHA 膜)を、CHA 型チタノシリケートゼオライトを種結晶とする 2 次成長法で合成した。Seeding 法を用いて、種結晶をナノ粒子まで細粒化することで、緻密な Ti-CHA

膜が得られることがわかった。Ti-CHA 膜のガス分離特性では、HS-CHA 膜と同じく高い二酸化炭素の透過速度を示すことが示され、既報の CHA 型ゼオライト膜と比べても非常に高い値が得られた。Ti-CHA 膜の二酸化炭素/メタン混合ガス分離性能に及ぼす水分の影響について、HS-CHA 膜と比較した。水分を 1 vol% まで共存させても、二酸化炭素の透過係数および選択率の減少は見られず、HS-CHA 膜に対する優位性が示された。以上の結果から、Ti-CHA 膜はバイオガス精製も含めて、さらに過酷な環境とされる天然ガス精製への適用の可能性が見出された。

第 4 章では、膜がほとんどない報告されていないオールシリカ STT 型ゼオライト膜(Si-STT 膜)の製膜条件を検討した。STT 型ゼオライトは 2 次元細孔構造を有し、CHA 型ゼオライトと比較し若干細孔径が小さいため、メタンに対する選択性の向上が期待できる。本研究では、従来の合成法の課題を克服するために、合成ゲル中での 2 次成長法を用いて製膜検討を行った。また、種結晶サイズを最適化するために、ボールミルで粉砕したオールシリカ STT 型ゼオライトを用いた。緻密な Si-STT 膜を得るための合成ゲル組成を探索した。シリカに対する水分量、構造規定剤量を変化させることで、最適な合成ゲル組成を見出した。その結果、水素と六フッ化硫黄の選択率で高い値が得られた。また、CHA 型ゼオライト膜では、試験温度の増加で二酸化炭素の透過係数が減少したが、Si-STT 膜ではそのような挙動は観察されず、高温条件下での適用可能性が示唆された。

## 5.2 今後の展望

本研究の成果に基づいて、HS-CHA 膜の製品化が検討されている。まずは酸性媒体の脱水市場への展開が見込まれた。また、バイオガス精製や天然ガス精製プロセスでの二酸化炭素分離に向けては、早期に実証試験を行うことで、高分子膜との経済的・性能面での優位性について検証していく。

Ti-CHA 膜は、HS-CHA 膜を超える物性・性能が見出され、非常に魅力的なゼオライト膜である。今後、天然ガス精製プロセスも含めて、HS-CHA 膜でも適用が難しい過酷な分離系での実用化に向けて、研究を進めていく。

そのほか、キシレンなど異性体炭化水素分離などの石油化学分野においても、蒸留に代わる膜分離法は期待されつつあり、新規ゼオライト膜の研究を継続して進めて行く所存である。

## 研究業績

### [学術論文]

1. Sadao Araki, Yasato Kiyohara, Satoshi Imasaka, Yoshikazu Miyake, Preparation and pervaporation properties of silica–zirconia membranes, *Desalination*, 266(1) (2010) 46–59.
2. Sadao Araki, Satoshi Imasaka, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake, Pervaporation of organic/water mixtures with hydrophobic silica membranes functionalized by phenyl groups, *Journal of Membrane Science*, 380 (2011) 41–47.
3. Sadao Araki, Daisuke Gondo, Satoshi Imasaka, Hideki Yamamoto, Permeation properties of organic compounds from aqueous solutions through hydrophobic silica membranes with different functional groups by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 514 (2016) 458–466.
4. Hasegawa Yasuhisa, Abe Chie, Ikeda, Takuji, Sato Koichi, Imasaka Satoshi, Itakura Masaya, Yano Kazuhiro, Influence of the Synthesis Parameters on the Morphology and Dehydration Performance of High-Silica Chabazite Membranes, *Advanced Porous Materials*, 4 (2016) 134–143.
5. Sadao Araki, Ami Okabe, Akira Ogawa, Daisuke Gondo, Satoshi Imasaka, Yasuhisa Hasegawa, Koichi Sato, Kang Li, Hideki Yamamoto, Preparation and pervaporation performance of vinyl-functionalized silica membrane, *Journal of Membrane Science*, 548 (2017) 66–72.
6. Satoshi Imasaka, Masaya Itakura, Kazuhiro Yano, Suguru Fujita, Masashi Okada, Yasuhisa Hasegawa, Chie Abe, Sadao Araki, Hideki Yamamoto, Rapid preparation

of high-silica CHA-type zeolite membranes and their separation properties, *Separation and Purification Technology*, 199 (2018) 298–303.

7. Ami Okabe, Satoshi, Imasaka, Sadao Araki, Hideki Yamamoto, Removal of Toluene from Hydrogen Using Hydrophobic Silica Membrane, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol. 61, No.4, 2018, 219–226.
8. Satoshi Imasaka, Atsushi Nakai, Sadao Araki, Hideki Yamamoto, Synthesis and gas permeation properties of STT-type zeolite membranes, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol.61, No.5, 2018, In press.
9. Satoshi Imasaka, Hiroyasu Ishii, Sadao Araki, Hideki Yamamoto, Synthesis of CHA-type titanosilicate zeolites using titanium oxide as Ti source and evaluation of their physicochemical properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, In press.

#### [学会誌]

1. 今坂怜史, ゼオライト膜による CO<sub>2</sub> 分離, 分離技術誌, 2016 年, 第 46 巻, 4 号, pp.27–32.

#### [特許]

1. WO2017142056A1

「ゼオライト分離膜およびその製造方法」

今坂怜史, 板倉正也, 矢野和宏, 山本秀樹, 荒木貞夫

2. 特願 2018-040807

「CHA 型チタノシリケート分離膜およびその製造方法、並びにガス分離方法」

今坂怜史, 荒木貞夫, 山本秀樹, 石井甫泰

## [国際学会]

1. Satoshi Imasaka, Masaya Itakura, Kazuhiro Yano, Suguru Fujita, Yasuhisa Hasegawa, Chie Abe, Preparation of high-silica CHA zeolite membrane using zeolite as starting materials and its separation property, International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015(ZMPC2015), Hokkaido, (2015. 6).
2. Satoshi Imasaka, Masaya Itakura, Kazuhiro Yano, Suguru Fujita, Yasuhisa Hasegawa, Chie Abe, Sadao Araki, Hideki Yamamoto, Separation property of high-silica CHA-type zeolite membrane, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, Nara, Japan (2016. 7)
3. Takashi Nakai, Sadao Araki, Satoshi Imasaka, Yasuhisa Hasegawa, Koichi Sato and Hideki Yamamoto; Preparation of All-Silica STT-Type Zeolite Membranes, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, Nara, Japan (2016. 7).
4. Hiroyasu Ishii, Satoshi Imasaka, Sadao Araki, Hideki Yamamoto, Synthesis and Characterization of Titanium Chabazite without Aluminum by Hydrothermal Treatment, 66th Canadian Chemical Engineering Conference, 00211, (2016).
5. Hiroyasu Ishii, Satoshi Imasaka, Sadao Araki, Hideki Yamamoto, Improvement of Thermal Stability of CHA Type Zeolite Substituted Titanium for Aluminum, 3th International Research Symposium on Engineering and Technology, Singapore (2017.12).

## [国内学会]

1. 今坂怜史, 板倉正也, 矢野和宏, 藤田優, 長谷川泰久, 阿部千枝, ゼオライトを出発原料に用いた高シリカ CHA 膜の合成と分離特性, 化学工学会年会 (2015. 3).

2. 今坂怜史, 板倉正也, 矢野和宏, 藤田優, 長谷川泰久, 阿部千枝, 荒木貞夫, 山本秀樹, 高シリカ CHA 型ゼオライト膜のガス分離特性, 化学工学会年会 (2016. 3).
3. 中井堯志, 荒木貞夫, 今坂怜史, 山本秀樹, 長谷川泰久, 佐藤剛一, オールシリカ STT 型ゼオライト膜の合成, 化学工学会年会(2016. 3).
4. 石井甫泰, 今坂怜史, 荒木貞夫, 山本秀樹, Ti-CHA 型ゼオライトナノ粒子の合成および耐熱性評価, 化学工学会第 49 回秋季大会, 愛知 (2017.9).
5. 荒木貞夫, 中井堯志, 今坂怜史, 山本秀樹, STT 型ゼオライト膜の合成とガス透過特性, 化学工学会第 49 回秋季大会, 愛知 (2017.9).
6. 岡部有未, 今坂怜史, 荒木貞夫, 山本秀樹, 疎水性シリカ膜を用いた水素/トルエン混合ガス分離, 第 47 回石油・石油化学討論会 鳥取大会, 鳥取 (2017.11).
7. 荒木貞夫, 中井堯志, 今坂怜史, 山本秀樹, STT ゼオライト膜を用いた CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離, 第 47 回石油・石油化学討論会 鳥取大会, 鳥取 (2017.11).
8. 岡部有未, 長谷川泰久, 佐藤剛一, 今坂怜史, 荒木貞夫, 山本秀樹, 中空糸状支持体を用いたビニル基修飾シリカ膜の調製および浸透気化分離性能の評価, 化学工学会金沢大会 2017, 金沢 (2017).
9. 石井甫泰, 今坂怜史, 荒木貞夫, Ti-CHA 型ゼオライト膜の合成およびガス透過特性, 第 33 回ゼオライト研究発表会, 岐阜, (2017.12).
10. 佐藤直登, 大久保優斗, 今坂怜史, 荒木貞夫, 山本秀樹, ZnO 中空糸の合成と ZIF-8 転換への検討, 化学工学会第 83 年会, 大阪 (2018.3).
11. 大久保優斗, 宮本仁美, 今坂怜史, 荒木貞夫, 山本秀樹, CHA 型ゼオライト膜を用いた有機二成分系の分離, 化学工学会第 83 年会, 大阪 (2018.3).



## 謝辞

本博士学位論文を作成するに当たり、関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科教授 山本 秀樹 博士には、終始多大なるご指導とご教示を賜りました。企業の研究・開発者として、化学工学を通じていかに社会に貢献するかを深く学ばせて頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科准教授 荒木 貞夫 博士には、終始多大なるご指導とご教示を賜りました。研究方針や投稿論文など博士学位論文に関わる事だけでなく、社会人博士としての考え方など本当に多くの事を学ばせて頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科教授 三宅 孝典 博士，教授 池永 直樹 博士には大変ご多忙の中ご指導とご教示を賜りました。厚く御礼申し上げます。

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス部門研究部門 ナノ空間設計グループ 主任研究員 長谷川 泰久 博士，阿部 千枝氏には、ゼオライト膜の合成方法，透過モデルなど数え切れないほどの多大なるご指導とご教示そして多大なるご支援を頂き賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

本論文を作成する機会を与えて頂くとともに、格別のご指導，ご支援，ご配慮を頂きました日立造船株式会社 安田 俊彦 博士，藤田 優 氏ならびに分離膜グループ長 岡田 正史 氏に心から感謝の意を表します。そして、辛いとき・くじけそうになったとき，いつも温かい励ましの言葉・的確なご指導を頂き

ました，板倉 正也 博士，来田 康司 博士，権藤 大亮氏に心から感謝申し上げます．誠にありがとうございました。

水蒸気吸着測定などご協力を頂きました，関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科教授 林 順一 博士をはじめプロセスデザイン工学研究室の皆様心から感謝致します．また，研究にご支援を頂きました，中井 堯志氏，石井 甫泰氏，岡部 有未氏及びプロセスデザイン研究室の皆様深く感謝致します．

最後に，社会人として博士課程へ進学し，苦しいときもいつも励ましの言葉を頂いた，父 武司，母 伸子，兄 直之，妹 睦美のご支援とご理解があったからこそ，博士学位論文を完成することができました．心から感謝致します。