

# マイクロ波加熱を利用した CO<sub>2</sub> 回収ゼオライト膜の精密合成法の開発

## Development of microwave-assisted synthesis of defect-free CO<sub>2</sub>-selective zeolite membrane

研究代表者 東京工業大学大学院理工学研究科 廣田雄一郎

### 1. はじめに

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) は多くの天然ガス中に含まれる不純物であり、その分離除去が不可欠である。膜分離法は、膜に対する親和性の差、あるいは膜の細孔径と透過分子の大きさの関係を利用した分離法であり、分離に要するエネルギーが少なく、省エネルギーな分離プロセスとして研究開発ならびに実用化が進められている。

結晶性多孔質材料「ゼオライト」は、0.3–1.2 nm の均一な細孔と、高い水熱安定性から触媒や吸着剤、分離膜への開発研究と実用化がなされている。ゼオライト細孔と透過分子の大きさの関係を利用するゼオライトガス分離膜の実用化には、約 300 cm<sup>2</sup> の管状支持体上にゼオライト膜を合成し、これを複数セットにしたモジュールの使用が想定されている。天然ガスの主成分であるメタン (CH<sub>4</sub>) からの CO<sub>2</sub> 回収プロセスなどの CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 系の分離膜では、CH<sub>4</sub> 分子径 0.38 nm よりも大きな欠陥が存在すると分離性能が得られない。つまり、約 300 cm<sup>2</sup> に約 0.4 nm 径の欠陥さえ許さない精密な合成技術の確立が工業化に向けた課題である。図 1 に一般的なゼオライト膜の合成法である種結晶添加法を示す。本合成法は次の 3 ステップ、①多孔質支持体への種結晶の塗布、②ゼオライト合成溶液とともに密閉容器中での加熱による支持体表面へのゼオライト層の合成、③サンプルの洗浄ならびに焼成、で構成されている。本合成法では、塗布する種結晶の大きさや、合成溶液の濃度など、様々なパラメーターが相互に関係し、最終的に得られるゼオライト膜の透過・分離性能に影響を及ぼす。

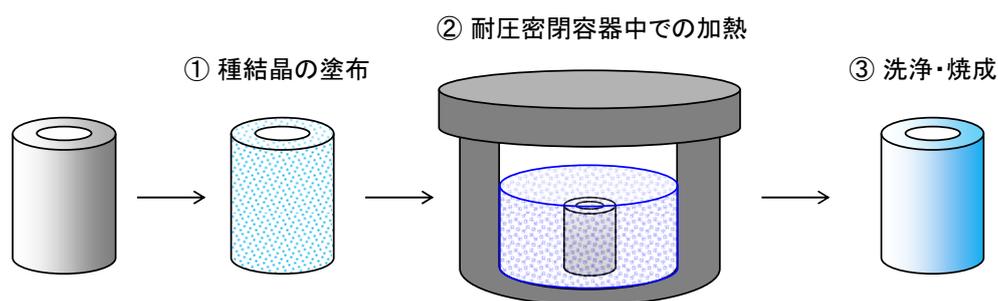


図 1 種結晶添加法によるゼオライト膜の合成手順

本研究では、新規な精密合成技術としてマイクロ波加熱 (MW 加熱) に着目した。従来の電気炉加熱 (CE 加熱) と異なり、MW 加熱は急速かつ均一な加熱を可能とする。加えて、マイクロ波照射による非熱効果が認められており、ゼオライトの合成時間が短縮できることが報告されている[1]。これらマイクロ波加熱の特徴は、ステップ②において合成容器内での温度勾配・

濃度分極の影響を低減し、欠陥のない緻密なゼオライト膜の合成技術に繋がると期待できる。一方で、加熱方法により異なる種類のゼオライトが得られる[2]など、ゼオライトのMW加熱合成には未解明な点が多い。

本研究では、優れた  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分離性能を示すことが報告されているリン酸系ゼオライト SAPO-34 を対象とし[3], MW 加熱および CE 加熱を利用した SAPO-34 膜の合成を行い、得られたサンプルの  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合系における透過分離性能を評価した。SAPO-34 膜の合成においては、2 種類の異なる濃度の合成溶液を用い、MW 加熱と CE 加熱を比較することで、MW 加熱が有用となる合成環境と、有用となる要因を明らかにすることを旨とした。

## 2. 実験

### 2.1. SAPO-34 膜の合成

SAPO-34 膜は図 1 に示した種結晶添加法により合成した。

既報[4]に従い合成した 100 nm 未満の SAPO-34 粒子を種結晶とし、これをエタノールに分散させた。調製した溶液を用い、多孔質アルミナ管(ノリタケ製、外形 1 cm×長さ 3 cm、平均細孔径 700 nm)外表面にディップコーティング法により種結晶を塗布した。

アルミニウムイソプロポキシド、リン酸、コロイダルシリカ、および構造規定剤であるテトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH) を用いて合成溶液を調製した。合成溶液の組成は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{P}_2\text{O}_5 : 0.6 \text{SiO}_2 : 4 \text{TEAOH} : X \text{H}_2\text{O}$  (モル比,  $X = 400$  or  $700$ ) である。種結晶を塗布した多孔質アルミナ管と、調製した合成溶液約 20 g を耐圧密閉容器(東栄社、マイクロ波・試料分解容器)中で加熱することで未焼成 SAPO-34 膜を得た。電気炉加熱 (CE 加熱) 合成では耐圧密閉容器(同上)を  $180^\circ\text{C}$  に加熱した電気炉に静置した。マイクロ波加熱 (MW 加熱) 合成では、四国計測工業社の  $\mu$  Reactor Ex を用いた。周波数 2.45 GHz のマイクロ波を用い、500 W の固定出力で室温から  $180^\circ\text{C}$  まで合成溶液を急速加熱した後、光ファイバー温度計で耐圧加熱容器内の温度を常時計測し、コンピューター制御により出力を変化させ、溶液温度を  $180^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  に維持した(図 2)。各々の加熱方法により得られた未焼成 SAPO-34 膜を洗浄・乾燥した後、大気雰囲気下  $500^\circ\text{C}$  で 8 時間焼成することで SAPO-34 膜を得た。

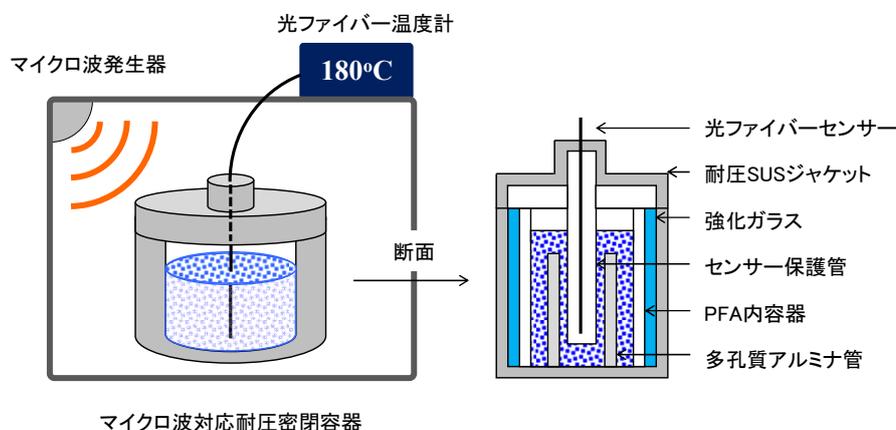


図 2 MW 加熱による SAPO-34 膜合成装置の概略図

## 2.2. SAPO-34 膜のキャラクタリゼーション

SAPO-34 膜の形成過程を X 線回折 (XRD) 測定により評価した。XRD 測定には, Bruker AXS 社の微小部 X 線回折装置 D8 DISCOVER  $\mu$  HR を用いた。

## 2.3. 単独系ガス透過実験

合成した SAPO-34 膜の緻密性および有効細孔径を評価するため, 分子径の異なるガスを用いた単独系ガス透過実験を行った。ガス透過実験装置の概要を図 3 に示す。膜サンプルをモジュールにセットし, 水素 ( $H_2$ , 分子径 0.29 nm), 二酸化炭素 ( $CO_2$ , 分子径 0.33 nm), メタン ( $CH_4$ , 分子径 0.38 nm) およびプロパン ( $C_3H_8$ , 分子径 0.43 nm) をそれぞれ供給し, 膜を透過したガスをアルゴン (Ar) により回収し, ガスクロマトグラフィーにより分析した。ガス透過性能は, 透過係数 (Permeance) [ $mol\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ ] で表した。なお, 有効膜面積は  $6.28\ cm^2$  であり, 透過温度は  $100^\circ C$  である。

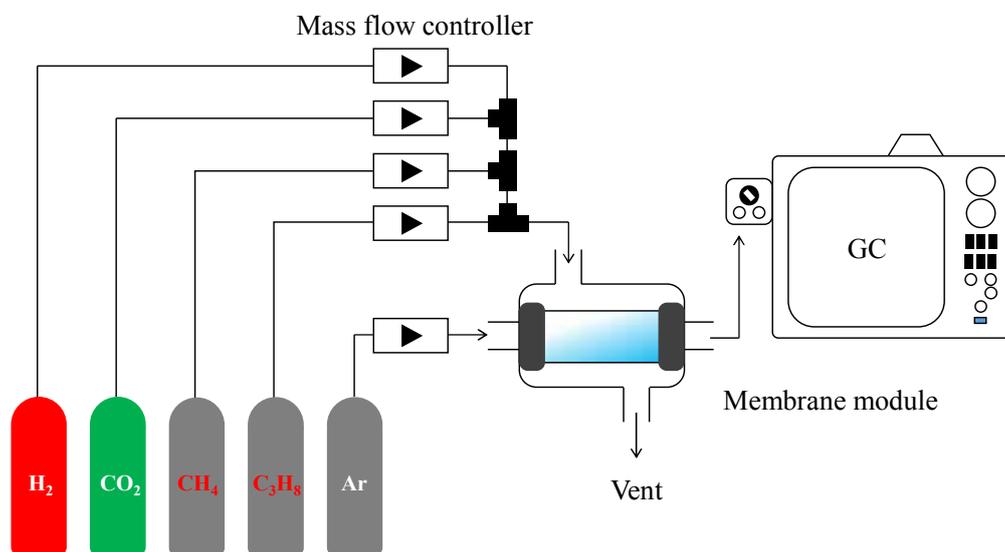


図 3 ガス透過実験装置の概略図

## 2.4. $CO_2/CH_4$ 混合系ガス透過実験

単独系ガス透過実験と同様の装置を用いて  $CO_2/CH_4$  混合系ガス透過実験を行った。  $CO_2$  および  $CH_4$  をそれぞれ  $90\ ml/min$  で供給し, 透過ガスを Ar (流量  $100\ ml/min$ ) で回収し, ガスクロマトグラフィーにより分析した。  $CO_2/CH_4$  分離性能は,  $CO_2$  透過係数と  $CH_4$  透過係数の比で表した。有効膜面積は単独系ガス透過実験同様  $6.28\ cm^2$  であり, 透過温度は  $35^\circ C$  とした。

### 3. 結果・考察

#### 3.1. XRD 測定による SAPO-34 膜の形成過程の比較

種結晶塗布後, および各々の加熱方法・合成溶液組成で得られたサンプルの XRD 測定結果を図 4 に示す. 合成溶液中の水組成(X)が 400 の系では, 加熱方法によらず, 合成 1.5 時間後にアルミナ支持体のピーク(図中の▲)と  $2\theta = 9.4^\circ$  に SAPO-34 の(100)面を示すピークが観察できた(図 4-a, b). また, MW 加熱を用いた系では, (100)面以外の SAPO-34 の結晶構造由来のピーク(図中の●)も観察できた(図 4-b). 更に合成時間が長くなるに伴い, SAPO-34 の結晶構造由来のピーク強度が高くなったことから, 多孔質アルミナ管上に SAPO-34 が形成できたことが確認できた. また, 種結晶塗布後のサンプルでは支持体上に SAPO-34 粒子が存在しているにもかかわらず, SAPO-34 由来の XRD ピークは観察できなかった. このことから, X=400 の系では, 合成 1.5 時間後の時点で, XRD ピークが観察できるほどの SAPO-34 膜がアルミナ支持体上に形成していると考えられる.

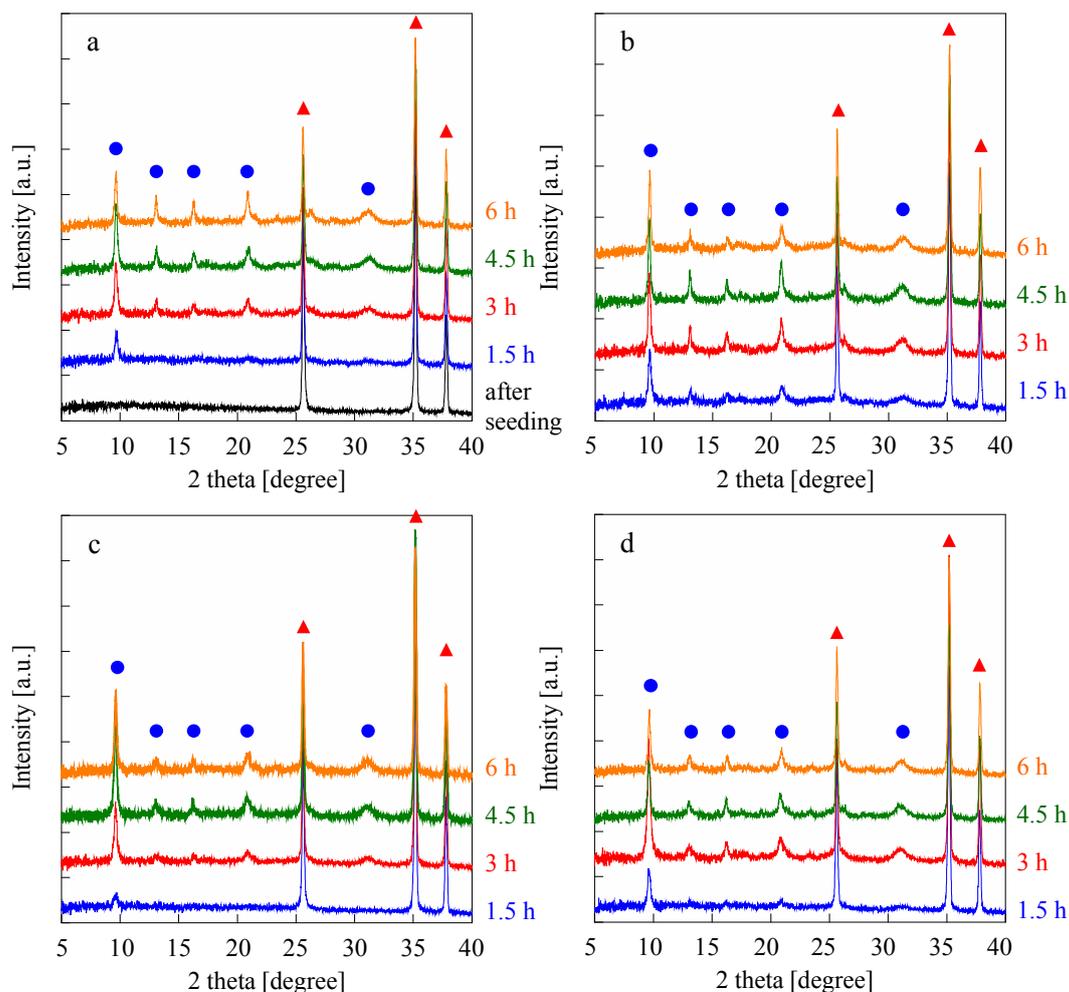


図 4 XRD パターン(●SAPO-34 ピーク, ▲アルミナ支持体ピーク)

a) X=400(CE 加熱), b) X=400(MW 加熱), c) X=700(CE 加熱), d) X=700(MW 加熱)

一方、X=700 の系では加熱方法により違いが確認できた。MW 加熱を利用した合成 1.5 時間後のサンプルでは、X=400 の系と同様に、SAPO-34 の(100)面を示す大きなピークが確認できたが、CE 加熱では非常に小さなピークしか観察できなかった(図 4-c, d)。また、MW 加熱を利用した場合においても、X=400 の系で確認できた(100)面以外のピークは確認できなかった。以上の結果から、X=700 の系は X=400 の系よりも SAPO-34 膜の形成速度が遅いことが示唆される。

XRD 測定によるキャラクタリゼーション結果から、合成溶液の濃度によらず、MW 加熱には合成初期段階における SAPO-34 膜の形成を加速させる効果があり、その効果は希薄な合成溶液を利用する系において顕著であることが判った。

### 3.2. 単独系ガス透過実験による SAPO-34 膜の緻密性の評価

支持体である多孔質アルミナ管、および各々の加熱方法・合成溶液組成で得られたサンプルの単独系ガス透過実験結果を図 5 に示す。

X=400 の系では、加熱方法によらず、合成 1.5 時間後の時点で、SAPO-34 がもつ細孔よりも小さな  $H_2$  および  $CO_2$  と、細孔と同程度の大きさである  $CH_4$  および細孔よりも大きな  $C_3H_8$  の透過係数に明確な差が確認できた(図 5-a, b)。これは、支持体表面で SAPO-34 が結晶化し、結晶成長により支持体表面を覆って膜を形成、更に膜の緻密化が進行することで SAPO-34 細孔が主な透過経路となり、SAPO-34 細孔と同程度の大きさの  $CH_4$  および細孔よりも大きな  $C_3H_8$  の透過抵抗が増大した結果である。今回の結果から、X=400 の系では合成 1.5 時間後の時点で欠陥の少ない SAPO-34 膜が形成しており、合成時間が長くなるに連れて緻密性が向上していることが確認できた。また、合成 1.5 時間後の MW 加熱と CE 加熱合成 SAPO-34 膜の  $CH_4$  および  $C_3H_8$  透過係数を比較すると、MW 加熱合成 SAPO-34 膜の透過係数がより小さく、CE 加熱合成よりも緻密な SAPO-34 膜の形成が確認できた。

一方、X=700 の系では、X=400 の系と比較し、同合成時間において  $CH_4$  と  $C_3H_8$  透過係数が高かった(図 5-c, d)。この結果から、X=700 の系は X=400 の系と比較し、SAPO-34 膜の形成速度が遅いことが確認できた。また、X=700 の系の MW 加熱合成と CE 加熱合成を比較すると、MW 加熱を利用した系で  $CH_4$  と  $C_3H_8$  透過係数の低下が早く、SAPO-34 膜の形成速度が早いことも確認できた。

合成 1.5 時間後における SAPO-34 膜の緻密性は、X=400(MW 加熱) > X=400(CE 加熱) > X=700(MW 加熱) > X=700(CE 加熱) の順であり、この結果は「合成溶液の濃度によらず、MW 加熱には合成初期段階における SAPO-34 膜の形成を加速させる効果があり、その効果は希薄な合成溶液を利用する系において顕著である」という XRD 測定結果と一致する。

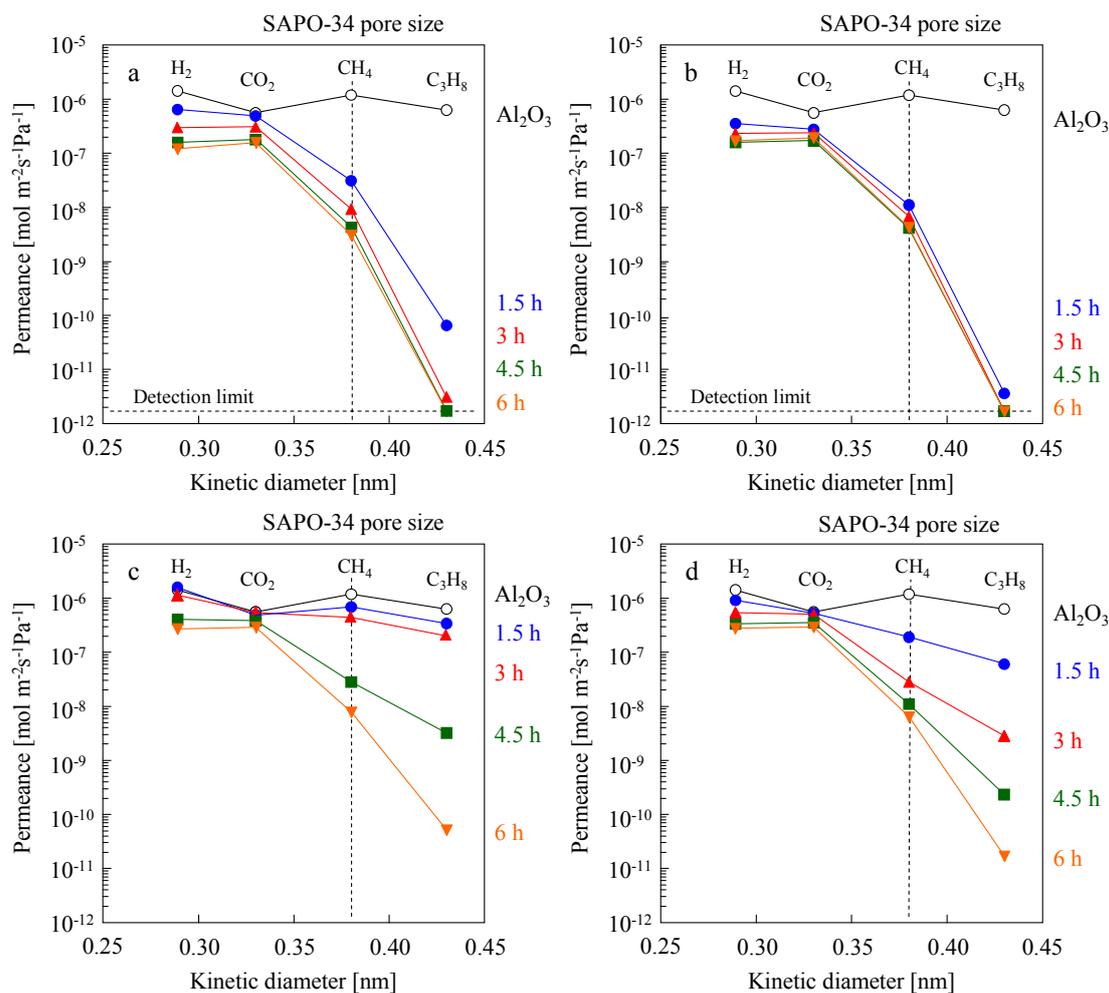


図5 単独系ガス透過特性

a) X=400 (CE 加熱), b) X=400 (MW 加熱), c) X=700 (CE 加熱), d) X=700 (MW 加熱)

### 3.3. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合系での透過分離性能の比較

支持体および各々の加熱方法・合成溶液組成で得られたサンプルの CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合系ガス透過実験結果を図6に示す。図中の合成0時間が支持体の透過分離性能である。いずれの加熱方法・合成溶液組成においても、合成時間が長くなるに伴い、CH<sub>4</sub> 透過係数が低下していった。これは先述したように、支持体表面で SAPO-34 が結晶化し、結晶成長により支持体表面を覆って膜を形成、更に膜の緻密化が進行することで SAPO-34 細孔が主な透過経路となり、SAPO-34 細孔と同程度の大きさの CH<sub>4</sub> の透過抵抗が増大した結果である。合成 1.5 時間後の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離係数は、

$$X=400(\text{MW 加熱}) > X=400(\text{CE 加熱}) > X=700(\text{MW 加熱}) > X=700(\text{CE 加熱})$$

の関係にあり、XRD 測定および単独系ガス透過実験から得られた結果と一致する。

また、いずれの加熱方法・合成溶液組成においても合成6時間後に CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離係数 50

以上の SAPO-34 膜が得られ、特に X=400(CE 加熱) および X=700(MW 加熱) の系では分離係数 100 近くの高い CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離能をもつ SAPO-34 膜の作製に成功した。今後、支持体の種類や種結晶塗布量などの更なる最適化により、より優れた CO<sub>2</sub> 選択透過 SAPO-34 膜の合成が期待できる。

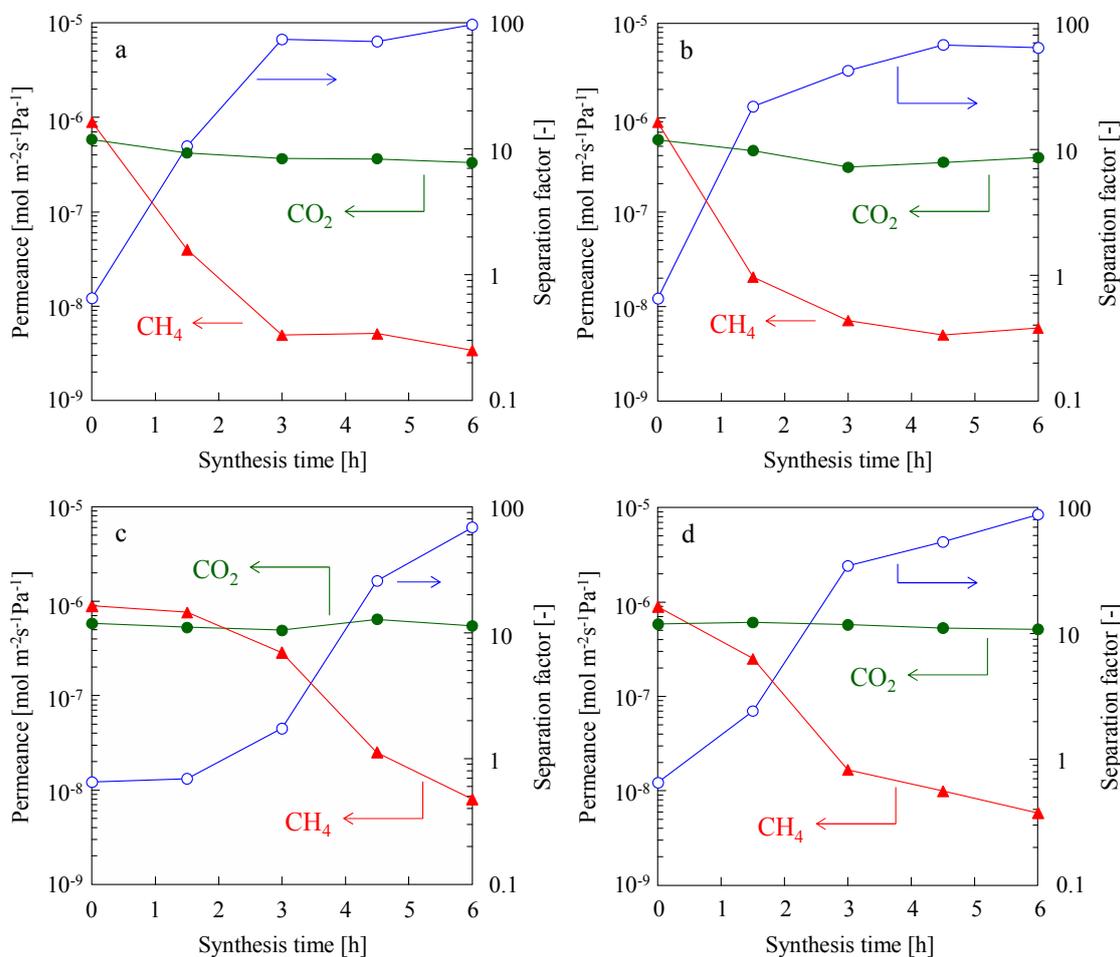


図 6 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合系ガス透過特性

a) X=400(CE 加熱), b) X=400(MW 加熱), c) X=700(CE 加熱), d) X=700(MW 加熱)

### 3.4. SAPO-34 膜形成速度に対する加熱方法と合成溶液濃度の影響

XRD 測定による形成過程観察, 単独系ガス透過実験および CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合系ガス透過実験より, 「合成溶液の濃度によらず, MW 加熱には合成初期段階における SAPO-34 膜の形成を加速させる効果があり, その効果は希薄な合成溶液を利用する系において顕著である」という結果が得られた。

この結果は, 加熱方法による昇温速度の違いと SAPO-34 の結晶化領域により説明できると考えられる。図 7 に純水 20 g を耐圧密閉容器に仕込み, MW 加熱と CE 加熱した際の容器内温度の経時変化を示した。MW 加熱では約 5 分後に合成温度である 180°C に到達したのに対

し、CE 加熱では約 60 分要していることが判った。MW 加熱ではその急速加熱により、SAPO-34 膜の形成(SAPO-34 の結晶核発生ならびに結晶成長)に適した温度環境を素早く実現することが可能である。このため、MW 加熱を利用することで合成溶液の濃度によらず合成初期段階における SAPO-34 膜形成の加速に繋がったと考えられる。

また、希薄な合成溶液を利用する系において MW 加熱効果が顕著となった要因として、合成溶液濃度により SAPO-34 膜形成の温度領域が異なることが考えられる。合成溶液の濃度が高い系(今回の X=400 の系)では、SAPO-34 の結晶核発生・結晶成長が 180°C への昇温過程でも起きており、180°C よりも低温な環境下においても SAPO-34 膜形成が進行している。一方、希薄な合成溶液を用いる系(今回の X=700 の系)では、180°C よりも低温な環境下において SAPO-34 の結晶核発生・結晶成長が起こりにくく、180°C への昇温過程では SAPO-34 膜の形成が進行していない、あるいは形成速度が非常に遅い。以上の現象から、X=400 の系よりも X=700 の系において MW 加熱による急速加熱の効果に違いが現れたと考えられる。今後、X=400 の系で更に短時間で合成したサンプルの評価や、180°C よりも低温環境下で SAPO-34 膜が得られるのかどうか、上記の仮説の検証を行う必要がある。

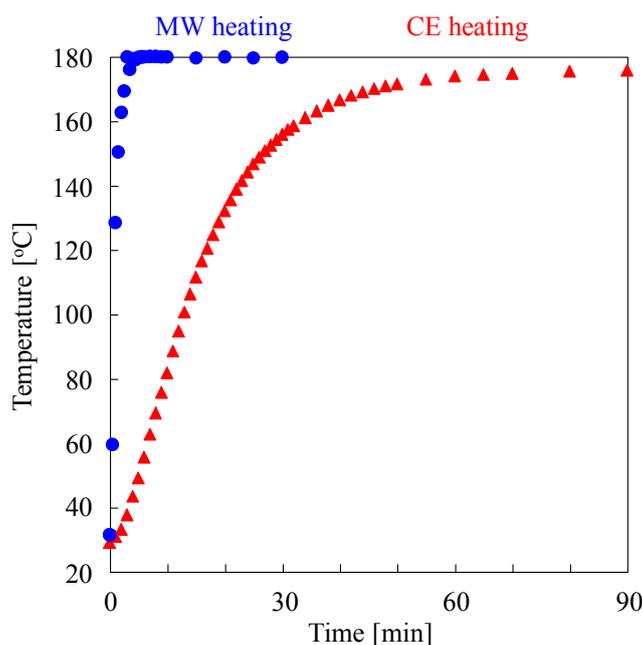


図 7 加熱方法の違いによる純水の温度上昇過程の比較

#### 4. おわりに

2種類の異なる濃度の合成溶液を用い、MW加熱とCE加熱それぞれによりSAPO-34膜を合成・比較することで、MW加熱が有用となる合成条件を実験的に明らかにすることに成功した。本研究で得られた「SAPO-34の結晶化・結晶成長の起こりにくい合成環境においてMW加熱による急速加熱効果が現れる」という知見は、SAPO-34のみならず他のゼオライトにも適用可能なものと考えられる。ゼオライトのMW加熱合成は、従来のCE加熱では合成が困難であった環境における粉末、膜を含むゼオライト合成に繋がると期待できる。

本研究は、公益財団法人JFE21世紀財団2013年度技術研究助成の援助により遂行されました。また、XRD測定には東京工業大学大岡山分析支援センターの支援により実施されました。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- [1] J. Jacob et al., *Journal of Materials Science*, Vol.30, p.5321, 1995.
- [2] H.L. Zubowa et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.109, p.542, 2008.
- [3] J.C. Poshusta et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.37, p.3924, 1998.
- [4] Y. Hirota et al., *Materials Chemistry and Physics*, Vol.123, p.507, 2010.