

## 要 約

### 当該年度の実施内容と成果概要

膜分離プロセスは連続的処理および小型化などが可能であり、他の分離プロセスと比較して大幅な省エネルギーが期待されることから、多くの研究・技術分野で注目を集めている。特に、ゼオライトおよびシリカ等の無機多孔質膜は耐熱性、耐圧性、耐薬品性に優れており、高温高圧下での CO<sub>2</sub> 分離回収への応用が期待できる。また、ゼオライトは均一な細孔を有することから、形状選択性に基づく高選択的分離への適用が可能であり、他にも親疎水性、細孔表面との分子間相互作用による分離機能が発現することが期待される。本研究では、ゼオライトなどの無機ナノ多孔質材料の高配向薄膜成型を試み、新規な省エネルギー型 CO<sub>2</sub> 高選択的分離膜製造の技術開発を目的として以下の検討を実施した。

#### (1) 無機ナノ細孔構造体の合成および構造制御方法の検討

ゼオライト分離膜の原料となる各種ゼオライトの合成方法を検討し、Y 型ゼオライト、シリカライト-1、ZSM-5、A 型ゼオライト、KFI ゼオライト、DD3R、Rho ゼオライト、ZOL-A 有機骨格ゼオライトの各種のゼオライトの合成方法を確立した。また、鉍化剤、構造規定剤および錯形成剤を用いて水熱合成の反応溶液の組成を調整することによって、その結晶サイズおよび形態を制御することが可能となり、八面体状 Y 型ゼオライト、平板状シリカライト種結晶および ZSM-5 種結晶、および、立方体形態の A 型ゼオライト種結晶が得られた。

界面活性剤またはトリブロックコポリマーの共存下でケイ酸エチルの加水分解により Cubic 構造(MCM-48、SBA-16)や 2D ヘキサゴナル構造(SBA-3 や SBA-15)のメソ細孔シリカを合成し、TEM、XRD および窒素吸着により構造解析を行った。また、様々な細孔(3-8 nm)径の SBA-15 や SBA-16 の合成が可能になった。

#### (2) 細孔内表面と透過分子との親和性制御方法の検討

CO<sub>2</sub> の分離選択性を高めることを目的として、各種ゼオライトの CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 二成分吸着測定および膜分離シミュレーションを行った。二成分吸着測定により、これらのゼオライトが CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガス吸着において、CO<sub>2</sub> を極めて選択的に吸着することを見出した。また、DDR 型ゼオライトについて膜分離シミュレーションを行った結果、分離係数は平衡吸着量とほぼ等しく、分離係数を上げるためには、吸着量差が大きい、あるいは、細孔内での分子の追い越しができる細孔構造を持つゼオライトの探索が必要であることがわかった。一方で、透過速度は配向性に大きく影響を受けることも確認された。

メソポーラスシリカをアミノシランと反応させることにより表面のアミン修飾を行った。アミン修飾したメソ多孔体の吸着性能を評価したところ、水蒸気の影響を受けずに CO<sub>2</sub> を素早く吸着することが分かった。さらに、煮沸処理を行うとアミンの担持量が増加し CO<sub>2</sub> 吸着量が増大した。また、CO<sub>2</sub> はペアのアミノ基と化学吸着してカルバメートを形成していることが明らかになった。

### (3) 薄膜の配向性制御技術の開発

ゼオライト膜合成に用いる種結晶配向塗布膜の調製方法を確立するために、単結晶サファイア基板、陽極酸化アルミナ、および $\alpha$ -アルミナ基板へのシリカライト-1、A型ゼオライト、KFIゼオライト、DD3Rゼオライト、Rhoゼオライト、ZSM-5、Y型ゼオライト種結晶の塗布方法の検討を行った。

種結晶溶液のpHを調整し、超音波照射下で乾燥することによって、基板上に種結晶を均一に塗布することが可能となった。また、基板の表面平滑性が膜の配向性に影響し、基板表面に細孔径 $0.06\ \mu\text{m}$ の緻密層をコーティングした $\alpha$ -アルミナ基板を用いることにより、高配向かつ均一に種結晶を塗布することが可能となった。

また、シリカライト-1、A型ゼオライト、ZSM-5およびY型ゼオライトの二次成長膜化の際に、構造規定剤の種類の変更および錯形成剤の添加によりSi種あるいはAl種の二次成長溶液中の過飽和度を制御し、さらに、焼成した塗布膜を二次成長させることにより、 $1.5\sim 4\ \mu\text{m}$ の緻密な配向薄膜が得られることがわかった。しかし、完全に緻密化することはできておらず、 $\text{CO}_2$ 分離性能は依然として低い。

### (4) 欠陥のない薄膜の合成方法の開発

多孔質アルミナ支持体をナノサイズの容器として、支持体の細孔内に膜厚が $2\ \mu\text{m}$ でCubic構造のメソ細孔シリカMCM-48薄膜合成した。さらに、MCM-48/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ のアミン修飾によりガス透過膜を調製した。 $\text{CO}_2$ の分離性能を評価するために、 $\text{CO}_2$ と $\text{N}_2$ の混合ガス( $\text{CO}_2/\text{N}_2=20/80$ )を透過させたところ、 $\text{CO}_2$ 選択透過性を示し、透過比は $40\ ^\circ\text{C}$ のときに50を示し、さらに $160\ ^\circ\text{C}$ では23を示し、 $\text{CO}_2$ の高温分離の可能性を示した。また、スピニング法によって、膜厚が $150\text{-}300\ \text{nm}$ のMCM-48の薄膜を合成できた。

## Summary

### Study and progress in 2004

Membrane separation process is generally more energy efficient and easier to operate than the other separation processes. In particular, inorganic membranes such as zeolite and silica are suitable for the separation of carbon dioxide at high temperature and high pressure, because they can be proof against severe conditions. Zeolites are adequate to act as separation membrane, because zeolites have a regular structure, uniform pore size, and the high affinity between zeolite pore walls and CO<sub>2</sub> gas molecules. This project is focused on development of highly oriented zeolite membrane having high permeation rate and high selectivity of CO<sub>2</sub>.

To achieve the objectives, three research items have been carried out as follows.

(1) Synthesis of new micro- and mesoporous compounds and control of its nano-structures.

In order to control the morphology of seed crystal of zeolite for membrane preparation, synthetic method of zeolites, such as zeolite Y, silicalite-1, ZSM-5, zeolite A, KFI zeolite, DD3R, Rho zeolite, and ZOL-A organic-inorganic hybrid zeolite have been studied. Crystal size and morphology of zeolite was controlled by using mineralizing agent, structure directing agent, and organic ligand, and seed crystals of octahedron zeolite Y, coffin shape silicalite-1, and cubic zeolite A were successfully obtained.

Mesoporous silica was also synthesized by hydrolysis of ethylsilicate in the presence of template such as surfactant and triblock copolymer and characterized by TEM, XRD and N<sub>2</sub> adsorption study. In this report cubic structured mesoporous silica MCM-48 having uniform pore sizes from 2.2 was successfully synthesized.

(2) Control of affinity between molecules of permeant gas and pore surface of membranes.

CO<sub>2</sub> adsorption and separation properties of synthesized zeolites were examined by both the adsorption experiment and grand canonical ensemble molecular dynamics simulation (GCMD) technique. It was found that, these zeolites are suitable for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation due to preferential adsorption of CO<sub>2</sub>. The result of GCMD simulation of permeation by a mixture of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gases through DDR-type zeolite

membrane shows that the value of the selectivity for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> is almost equal to the ratio between the amount adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, and shows that the orientation of the zeolite membrane has a great influence on the separation performance.

In order to enhance the affinity with CO<sub>2</sub>, amine modification of mesoporous silica MCM-48 was performed by grafting method using amino-silanes as silylating agents. From the evaluation of CO<sub>2</sub> adsorption properties of MCM-48, it was found that amine modified mesoporous silica was effective for CO<sub>2</sub> adsorption in the presence of moisture. Further more, amount of amine loading and adsorbed CO<sub>2</sub> was increased by boiling treatment of MCM-48 support. FT-IR analysis revealed that CO<sub>2</sub> molecules adsorbed on pair amine sites to form carbamate species.

### (3) Control of crystal orientation of membranes.

Seed crystal coating of the zeolite synthesized in this study on single crystal sapphire, anodic alumina, and  $\alpha$ -alumina substrate, and the secondary growth of seed crystal to synthesis zeolite membrane were studied. Dropping aqueous suspensions of seed crystals adjusted pH on the substrate and drying the suspensions under ultrasonication enabled oriented coating of zeolite seed crystal. And then, it was found that the  $\alpha$ -alumina support coated dense layer was suitable for an oriented coating of zeolite seed crystals. Silicalite-1, zeolite A, ZSM-5, and zeolite Y membrane with the thickness of 1.5 ~ 4  $\mu\text{m}$  were successfully synthesized on the  $\alpha$ -alumina substrates by addition of various structure directing agent and organic ligand to the solution of secondary growth and calcination of seed crystal on the substrate. However, because these membranes contained defect pores and cracks slightly, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance is still low.

### (4) Development of synthetic method of mesoporous thin film without defect.

Mesoporous silica MCM-48 membrane was synthesized inside a disk-like porous alumina support as the nano sized container. Then the obtained MCM-48 membrane was modified by chemical grafting of aminosilanes. The membrane properties were evaluated by CO<sub>2</sub> separation from a mixture of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> ( CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 ). As a result, CO<sub>2</sub> was selectively permeated and the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity was 50 at 313K and 23 at 433K, respectively. This result showed a possibility of CO<sub>2</sub> separation at high temperature. It was found that increasing affinity of pore wall of membrane with CO<sub>2</sub> is effective for enhancing the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity. MCM-48 membrane with the thickness of 150-300 nm was also synthesized by spin-coating process.