

研究テーマ

「イオン液体修飾ゼオライト膜の水蒸気選択透過性向上メカニズムの解明」

研究責任者 所属機関名 名古屋工業大学 生命・応用化学類

官職又は役職 准教授

氏 名 廣田雄一郎 メールアドレス hirotay@nitech.ac.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏 名

(令和5年度募集) 第36回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

CO₂とH₂からのメタノールやCO合成は、Carbon Capture and Utilization (CCU) 技術の1つである。通常の反応器に分離膜を組み込んだ膜型反応器の実現により、両反応の大幅なプロセス効率化が期待されている。その実現には、200度以上の高温下で小さく軽いH₂を透過させず、副生成物である水蒸気(H₂O)を回収可能な膜の開発が必要である。申請者の既往研究において、H₂O選択透過性を有するゼオライト膜表面へ、同じくH₂O選択透過性を有するイオン液体を修飾することで(図1)、その性能が向上することを見いだした。しかしながら、その性能向上メカニズムは未解明であった。本研究課題では、親水性の異なるゼオライト膜表面へイオン液体を修飾し、そのガス透過性とH₂O/H₂混合系での透過分離特性を比較することで、H₂O選択透過性の向上メカニズムの解明に取り組んだ。

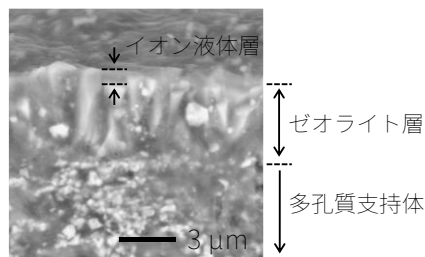


図1 イオン液体修飾ゼオライト膜の断面電子顕微鏡像

まず、イオン液体修飾がH₂O非共存下でのガス透過性へ及ぼす効果を評価した。ゼオライト膜の親水性に依存せず、イオン液体の修飾後、H₂を含むガス透過性の低下を確認した。これはイオン液体のもつ低いガス溶解性による。イオン液体修飾ゼオライト膜のH₂O非共存下でのガス透過性は、最表面のイオン液体層が支配していることが判った。

次に、イオン液体修飾前後のゼオライト膜を用い、供給混合ガス中のH₂O濃度を変えたH₂O/H₂混合系透過分離試験を通じて、ゼオライト膜の親水性がH₂O、H₂透過性へ及ぼす効果を評価した。以下のことが確認でき、イオン液体修飾ゼオライト膜のH₂O選択透過能の向上は、

①イオン液体層と親水性ゼオライト層の協奏効果による H_2 透過阻害と、②膜への H_2O 収着挙動の変化により発現していると考えられる。

- イオン液体を修飾した親水性ゼオライト膜では、イオン液体層による H_2 透過阻害に加え、ゼオライト細孔内での H_2O 分子の毛管凝縮による H_2 透過阻害が起きている。
- H_2O の透過特性は、再表面のイオン液体層が支配的であり、ゼオライト層の親水性の影響は少ない。膜への H_2O 収着が、ゼオライトの H_2O 吸着特性からイオン液体の H_2O 吸着特性へ変化したことが寄与している可能性が高い。

今後は、当該膜の膜型反応器への応用を進めると同時に、学術論文・解説記事としての投稿、学会や所属機関開催のテクノフェアでの発表を通じ、ゼオライト膜を扱う企業等へ技術の宣伝をし、社会実装に繋げたい。

2. 実施内容および成果の説明

2. 1. はじめに

CO_2 と H_2 からのメタノールや CO 合成は、Carbon Capture and Utilization (CCU) 技術の 1 つである。通常の反応器に分離膜を組み込んだ膜型反応器の実現により、両反応の大幅なプロセス効率化が期待されている。その実現には、200 度以上の高温下で小さく軽い H_2 を透過させず、副生成物である水蒸気 (H_2O) を回収可能な膜の開発が必要である。

申請者らの既往研究^[1]において、 H_2O 選択透過性を有する Na^+ 型 ZSM-5 ゼオライト膜表面へ、同じく H_2O 選択透過性を有するイオン液体を修飾することで、その性能が向上することを見いだした。しかしながら、その性能向上メカニズムは未解明であった。本研究課題では、親水性の異なる ZSM-5 ゼオライト膜表面へイオン液体を修飾し、そのガス透過性と、 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合系の透過分離特性を比較することで、 H_2O 選択透過性の向上メカニズムの解明に取り組んだ。

2. 2. 実験内容

先行研究^[2]を参照し、親水性の高い Na^+ 型 ZSM-5 ゼオライト膜 (NaZ-5 膜) と、親水性の低い H^+ 型 ZSM-5 ゼオライト膜 (HZ-5 膜) を合成した。合成した 2 つの ZSM-5 膜へ図 2 に示したシロキサン骨格をもつイオン液体を塗布、300 度加熱することでイオン液体修飾を行った。単独系ガス透過試験により、作製した ZSM-5 膜の緻密性の確認と、イオン液体修飾がガス透過性へ

及ぼす効果を評価した。

イオン液体修飾前後の膜の $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合系透過分離試験を行い、ゼオライト膜の親水性が H_2O 、 H_2 透過性へ及ぼす効果を検討した。透過分離試験は、膜の透過側に回収用ガスを流すスイープ法で実施し、透過試験温度は 200 度とした。供給側全圧は大気圧、 H_2O 分圧を 0 から 10 kPa の範囲で変化させ、供給混合ガス中の H_2O 濃度依存性を測定した。

透過性には、単位面積、単位時間、膜を介した対象成分の単位差圧あたりの透過量を表す透過率 [$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$]を用い、膜の選択性は透過率の比によって計算した。

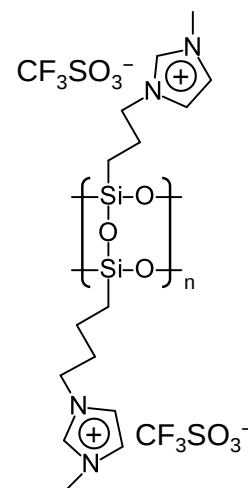


図2 修飾に用いたシロキサン骨格をもつイオン液体

2. 3. 結果と考察

図3にNaZ-5膜とHZ-5膜の H_2 と SF_6 単独系ガス透過試験の結果を比較した。透過試験は、膜の透過側に回収ガスを供給するスイープ法により実施し、透過試験温度を200°C、供給側・透過側全圧は大気圧とした。縦軸の H_2/SF_6 理想選択性は、 H_2 透過率を SF_6 透過率で除した値である。 SF_6 の動的分子径(0.55 nm)はZSM-5ゼオライトの細孔径(0.55×0.51 nm)と近く、合成したZSM-5ゼオライト膜に大きな欠陥がなければ、高い H_2 透過率と高い H_2/SF_6 理想選択性を示す。今回合成した2種類のZSM-5ゼオライト膜は、 H_2 透過率が1.6–6.6 $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 、 H_2/SF_6 理想選択性が95–204であった。HZ-5膜の H_2 透過率がNaZ-5膜よりも高かった要因は、内包するカチオンサイズの違いによると考えられる。NaZ-5膜と比較し、小さな H^+ を内包するHZ-5膜では有効細孔径が大きくなり、分子の拡散性が向上したと考えられる。以上の結果より、大きな欠陥を有さず、緻密性の似た2種類のZSM-5膜の作製に成功した。

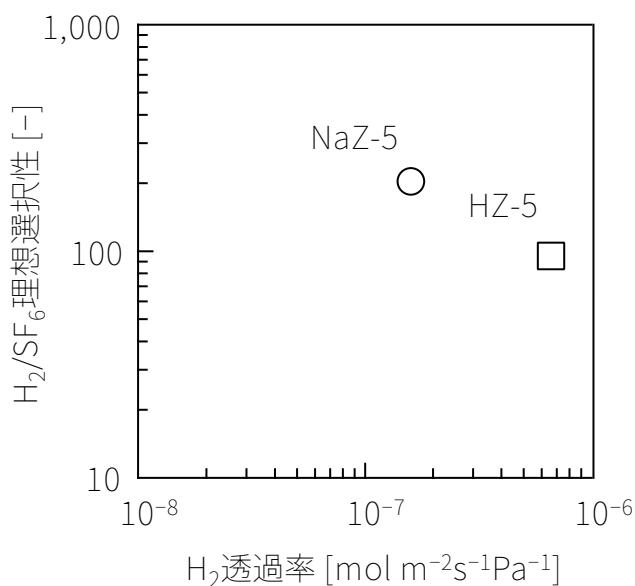


図3 単独系ガス透過試験の結果

今回合成した2種類のZSM-5ゼオライト膜は、 H_2 透過率が1.6–6.6 $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ 、 H_2/SF_6 理想選択性が95–204であった。HZ-5膜の H_2 透過率がNaZ-5膜よりも高かった要因は、内包するカチオンサイズの違いによると考えられる。NaZ-5膜と比較し、小さな H^+ を内包するHZ-5膜では有効細孔径が大きくなり、分子の拡散性が向上したと考えられる。以上の結果より、大きな欠陥を有さず、緻密性の似た2種類のZSM-5膜の作製に成功した。

図4にイオン液体修飾前後のNaZ-5膜とHZ-5膜の $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合系透過分離試験の結果を示す。図中の点線は H_2 単独系(H_2O 非共存下)での H_2 透過率を表している。

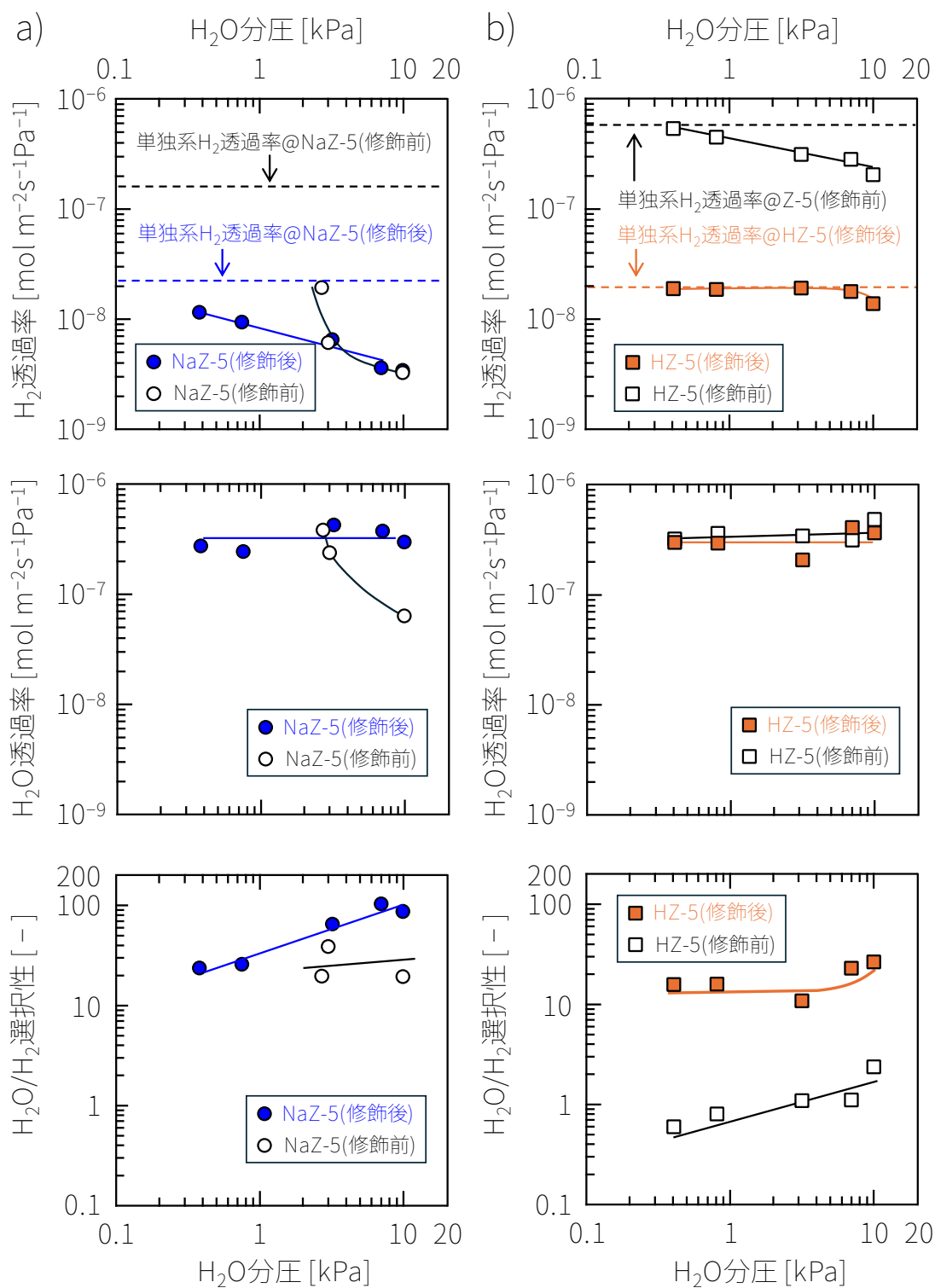


図4 H₂O/H₂透過分離試験の結果 (a) NaZ-5膜の修飾前後, (b) HZ-5膜の修飾前後

*スweep法による測定, 透過試験温度: 200°C, 供給側・透過側全圧: 大気圧

まず, イオン液体修飾前の NaZ-5 膜と HZ-5 膜の H₂O/H₂ 選択性と透過率を比較する. NaZ-5 膜は H₂O/H₂ 選択性 20–39 と H₂O 選択透過性を示した一方, HZ-5 膜の選択性は約 1 であった.

NaZ-5 膜と比較し、HZ-5 膜の H_2O 選択透過性は極めて低いことが判った。ZSM-5 ゼオライト膜が内包するカチオン種は膜の H_2O 選択透過性に大きく影響し、この結果は先行研究²と一致した。親水性の NaZ-5 膜の H_2 透過率は、供給混合ガス中の H_2O 分圧の増加に伴い、急激に低下した。これは、 H_2O 分圧の増加に伴い、膜への H_2O 吸着量が増加し、ゼオライト細孔内での H_2 透過阻害効果が現れたことによる。 H_2O 分圧の増加による HZ-5 膜の H_2 透過率の減少幅は小さく、NaZ-5 膜同様の現象は起きているが、その低い親水性により透過阻害効果が弱いことが確認できた。 H_2O 透過率に着目すると、NaZ-5 膜では H_2 透過率同様に H_2O 分圧の増加に伴い低下した。これは、 Na^+ 型 ZSM-5 ゼオライトの H_2O 吸着特性に由来すると考えられる。 Na^+ 型 ZSM-5 ゼオライトの H_2O 吸着等温線はラングミュア型に近い特性を示し、 H_2O 分圧の増加により H_2O 吸着量が比例的に増加しない（図 5）。結果として、 H_2O 透過率が減少したと考えられる。HZ-5 膜で H_2O 透過率が増加した要因は表面拡散機構によると考えられる。

次に、イオン液体修飾後の膜の透過率と選択性について議論する。 H_2O 非共存下での H_2 透過率は、イオン液体の修飾により大きく低下した。これはイオン液体の低い H_2 溶解性による。修飾後の 2 つの膜の H_2 透過率はほぼ同じであり、 H_2O が存在しない条件下での H_2 透過性は修飾したイオン液体層が支配的であることが判った。 H_2O 存在下において、イオン液体修飾後の親水性 NaZ-5 膜の H_2 透過率は H_2O 分圧の増加に伴い、さらに低下した。 H_2O 分圧 1 kPa 未満の条件下でのイオン液体修飾後の親水性 NaZ-5 膜の H_2 透過率は、修飾前の H_2O 分圧 2.7 kPa 条件での値よりも小さかった。 H_2O 分圧の増加に伴い、イオン液体修飾 NaZ-5 膜の H_2 透過率はさらに低下したが、 H_2O 分圧が 3 kPa よりも大きい条件下では修飾前の NaZ-5 膜とほぼ同じであった。一方、親水性の低い HZ-5 膜へイオン液体修飾を行った膜では、 H_2O 分圧が 7 kPa 未満の条件下で H_2 透過率の低下が見られなかった。以上の結果より、イオン液体修飾 NaZ-5 膜で確認できた H_2O 分圧 1 kPa 未満下での H_2 透過阻害は、イオン液体層の低い H_2 溶解性と、親水性ゼオライト細孔内での H_2O 分子の毛管凝縮による H_2 透過阻害の協奏効果により発現していることが確認できた。 H_2O 透過率に着目すると、イオン液体修飾後の 2 つの膜はほぼ同じ値を示した。特に、親水性 NaZ-5 膜はイオン液体修飾により、 H_2O 分圧依存性が変化し、修飾後は H_2O 分圧によらずほぼ一定の値を示した。これらの結果から、イオン液体修飾後の膜の H_2O 透過性は、イオン液体層が支配的であると言える。この H_2O 分圧依存性の変化は膜への H_2O 収着挙動の変化、ゼオライトとイオン液体の H_2O 吸着あるいは H_2O 吸収特性の違いが寄与していると考えられる。図 5 に NaZ-5 粉末とイオン液体の H_2O 吸着および吸収等温線を比較した。NaZ-5 粉末では相対圧力が 0.1 未満の範囲で H_2O 吸着量が急激に増加した後、吸着量の増加が緩やかになった。一

方，イオン液体の吸収量は相対圧力約 0.4 まで，一次的に増加するような結果が得られた．この結果を踏まえると，イオン液体修飾前の NaZ-5 膜では，先述したとおり， H_2O 分圧の増加により膜への H_2O 吸着量が比例的に増加せず，結果として H_2O 透過率が減少した．イオン液体修飾後の膜では， H_2O 分圧の増加により膜への H_2O 吸収量が比例的に増加し，結果として H_2O 分圧によらず，ほぼ一定の H_2O 透過率を示したと考えられる．

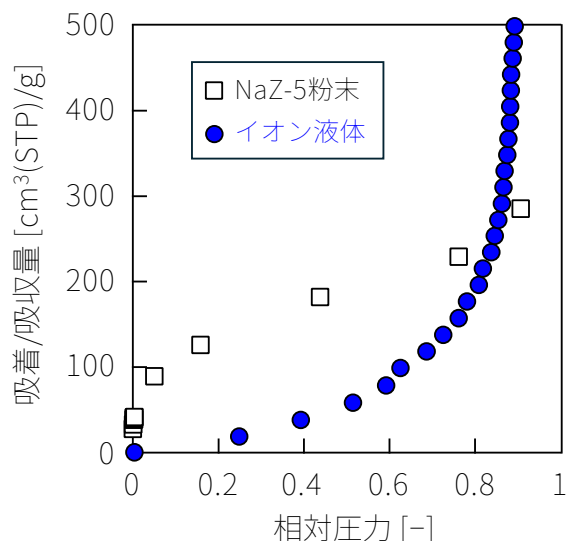


図 5 NaZ-5 粉末とイオン液体の H_2O 吸着/吸収等温線（測定温度：25 度）

2. 4. 結言

親水性の異なる ZSM-5 ゼオライト膜表面へイオン液体の修飾と，そのガスおよび H_2O 透過特性の比較から，イオン液体修飾 NaZ-5 膜の H_2O 選択透過能の向上は，①イオン液体層と親水性ゼオライト層の協奏効果による H_2 透過阻害と，②膜への H_2O 収着挙動の変化により発現していると考えられる．

2. 5. 参考文献

- [1] 谷香澄ら，「高温下における水蒸気選択性向上にむけたゼオライト膜へのイオン液体修飾」，日本膜学会「第 45 年会」・「膜シンポジウム 2023」合同大会 P-10S
- [2] K. Sawamura ら，*Chem. Asian J.*, **2009**, *4*, 1070–1077.

2. 6. 本研究課題に関連する学会発表

- [1] Y. Hirota ら, “Ionic liquid-containing silsesquioxane modified NaZSM-5 membranes for H₂O/H₂ separation at high temperature”, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2024, P1-05 (2024 年 7 月, 大阪) .
- [2] 谷香澄ら, 「イオン液体修飾ゼオライト膜の H₂O/H₂ 透過分離能：ゼオライト層の親水性の影響」, 膜シンポジウム 2024, P-27S (2024 年 11 月, 滋賀) .