

氏名	きゅう れいほう 邱 灵芳
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第695号
学位授与年月日	平成28年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程) 環境共生系専攻
学位論文題目	Preparation and permeation performance of zeolite membranes for ethanol dehydration, CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> separation and H <sub>2</sub> purification
論文審査委員	主査 山口大学 教授 喜多 英敏 山口大学 教授 中倉 英雄 山口大学 教授 新苗 正和 山口大学 准教授 田中 一宏 山口大学 准教授 熊切 泉

## 【学位論文内容の要旨】

With the rapid development of global economy, energy requirements have increased remarkably. On one hand, the need for alternative gasoline and diesel fuels is becoming more urgent. Anhydrous ethanol is considered to be an excellent alternative clean-burning fuel to gasoline. However, there is a minimum-boiling azeotrope during ethanol/water distillation. Thus, special process for removal of the remaining water is required for manufacture of anhydrous ethanol. On the other hand, fossil fuels are the mainly demanded energy today. To reduce greenhouse effect mainly caused by a combustion product CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> separation is necessary. Moreover, to reduce the dependence on fossil resources applying renewable source of H<sub>2</sub> is very energy-efficient and "clean". Therefore, it's an urgent task to realize H<sub>2</sub> purification and separation with cost effective and efficient means. Due to the controllable hydrophilicity and pore size, zeolite membrane is a good candidate for ethanol dewatering, CO<sub>2</sub> separation and H<sub>2</sub> separation. In this respect, we focus to optimize synthesis conditions and permeation measurement conditions of zeolite membranes. This dissertation is composed of five main sections.

The second part of this dissertation is mainly on sodalite crystal preparation. Higher synthesis temperature of 200 °C induces uniform sodalite crystals with particle size of (100-200) nm. Effect of  $n(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$  on crystallite size is obvious and the crystallite size became smaller with lower  $\text{Si}^{4+}$  concentration. In addition, high water concentration can't induce pure sodalite crystals.

The third part is about sodalite membranes. Effects of composition of synthesis solution, synthesis temperature and crystallization time on the formation of sodalite membranes were studied. Ethanol/water and iso-propanol/water mixtures with different concentrations are used and PV is carried out at 75 °C.

In the fourth section, a thin and well-intergrown zeolite T membrane with high  $\text{CO}_2$  permeability and selectivity was prepared by the two-step varying-temperature hydrothermal synthesis process. The influence of synthesis parameters such as synthesis temperature and crystallization time during the two-step durations on crystals growth and separation performance was investigated systematically. Compared with the conventional hydrothermal synthesis at a constant temperature, the two-step method is more effective to synthesize a thin and continuous zeolite membrane layer in short time. Under the optimized conditions,  $\text{CO}_2$  permeance and  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  selectivity of the membrane reached  $6.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  and 80 for the  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixture (50/50) at 35 °C, respectively.

The fifth section is about characterization and single gas permeation performances of silicalite-1 membranes prepared in fluoride mediate. Synthesis parameters such as synthesis time, synthesis temperature, silica source, seed crystal size and supports are discussed. Silicalite-1 membrane prepared using TEOS is thinner. The  $\text{H}_2$  permeance and permselectivity of this membrane are  $9.99 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  and 50.0, respectively. Silicalite-1 membranes prepared at higher temperatures are favor of high  $\text{H}_2$  permeance. Finally, the silicalite-1 membrane on mullite prepared at 185 °C for 14 h shows a good  $\text{H}_2$  permeation stability within 203d.

The sixth section in this dissertation is to modify silicalite-1 membrane surface with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). After modification, the effective pore size of silicalite-1 membrane is reduced significantly. Single gas permeation mechanism is changed to some extent due to the smaller pore size. Permselectivity of H<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> increased from 26.9 to 647, and H<sub>2</sub> permeance keeps a comparable value of  $2.50 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Moreover, the modified silicalite-1 membrane shows permselectivities of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> increase to higher than Knudsen diffusion factors. It is noted that the modified silicalite-1 membrane also shows stable H<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> permeability for 120 h.

## 【論文審査結果の要旨】

本論文では、高性能な分離膜として注目されているゼオライト膜をとりあげ、地球温暖化対策として実用化が急がれているバイオ燃料であるバイオマスエタノールの分離精製や省エネルギープロセスとして注目される有機液体の脱水膜プロセスへの適用、天然ガスからの二酸化炭素の分離や再生可能な水素の分離精製など、近年、新規な高性能分離膜の応用が期待されているエネルギー分野へのゼオライト膜の適用を検討している。

制御可能な親・疎水性とゼオライト細孔径により、ゼオライト膜はこれらの分離精製膜素材として良い候補であるが、膜の微細構造の制御は分離性能に大きな影響を及ぼす。ゼオライト結晶の大きさ、結晶の配向性、表面形態、ゼオライトの成分組成などのほか、膜合成時の種結晶の特性も膜形成に影響を与え、膜厚や構成する多結晶膜の結晶粒界の大小を決定し膜性能を左右する。本研究においては、上記の分離目的に適合すると考えられるソーダライト、T型ゼオライトおよびシリカライト-1膜のこれらの製膜条件を詳細に検討して、気体分離および浸透気化分離性能を明らかにした。

本論文の構成と内容は以下の通りである。

第1章ではこれまでの既往のゼオライト膜の研究についてまとめ、本研究の目的を明らかにしている。

第2章では主にソーダライト結晶の調製方法について、合成温度、合成時間、モル組成、シリカ源などの合成パラメーターの影響について議論し、200°Cの従来より高い合成温度にすることで、粒径100~200nmの均一なソーダライト結晶を得て、純粋なソーダライト膜合成が可能であることを明らかにした。

第3章では、ソーダライト膜について、エタノール/水、イソプロパノール/水の混合液を用いた浸透気化分離性能に及ぼす、合成温度、結晶化時間の影響を検討した。膜は水選択透過性を示したが長期間の安定性が課題であることが明らかになった。

第4章では、天然ガス中の二酸化炭素分離膜への適用を目的に、高いCO<sub>2</sub>透過速度と選択性を有する薄くて、良く相互成長したT型ゼオライト膜を水熱合成プロセスの温度を変える2段階法で合成できることを明らかにした。結晶成長における合成温度と結晶化時間を2段階として分離性能を検討し、一定温度での従来の水熱合成と比較して、2段階法が短い時間で薄くて欠陥のないゼオライト膜製膜により効果的であることを明らかにした。最適化した合成条件下で製膜したT型ゼオライト膜の35°CでのCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(50/50)混合気体に対するCO<sub>2</sub>透過速度は $6.2 \times 10^{-8} [\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{sPa}]$ 、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離選択性は80と高い性能を示した。

第5章では、高価な結晶化調整剤を低減できるフッ素化合物を用いてシリカライト-1膜の製膜方法を検討している。合成時間、合成温度、ケイ素源、種結晶、支持体などの合成パラメーターについて検討してシリカライト-1膜の気体透過性能を明らかにし、高いH<sub>2</sub>透過速度が長期間安定した性能であることを実証した。

第6章ではシリカライト-1膜の欠陥を閉塞して分離性能をさらに向上させる目的で、3-アミノプロピルエトキシシラン (APTES) を用いた膜の修飾について検討し、修飾後、膜透過速度が大きく減少することなく分離性能を増加出来ることを明らかにし、水素分離膜への適用可能性を示した。

第5章ではこの研究の総括をおこなっている。ゼオライトは均一な分子サイズの細孔や触媒能に加えて、調節可能な親・疎水性や優れた耐熱性や化学的な安定性を持つために、触媒、吸着剤、イオン交換剤や薬剤徐放などの機能材料として広く実用化され、分離膜としても脱水膜としてA型ゼオライト膜が実用化している。今後、シリカライト-1膜やT型ゼオライト膜が優れた気体分離膜としてその実用化が期待されると結論した。

公聴会における主な質問内容は、

1) ゼオライト膜の安定性、とくにソーダライト膜について、2) 多孔質支持体への結晶化における表面の役割について、3) ゼオライト膜の工業化における、合成温度などの製膜条件の影響の有無について、4) 合成時のFイオンの役割とさまざまなフッ化物を利用したときの製膜状況、5) 実用化できる膜性能および今後の実用化の課題についてなど多数の質問があった。

以上のいずれの質問に対しても、発表者からの的確な回答がなされた。

以上から、本研究は、優れた気体分離膜としてその実用化が期待されるゼオライト膜の製膜と透過物性に関して多くの有用な知見を与え、新規性、独創性、信頼性、および有効性ともに優れており、博士(工学)の学位論文に十分値するものと判断した。

論文の内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである。(関連論文3編)

1. Xiaoliang Zhang, Lingfang Qiu, Xiangshu Chen, Hidetoshi Kita, Preparation of Zeolite T Membranes by a Two-step Temperature Process for CO<sub>2</sub> Separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2013**, 52(46), 16364-16374
2. Lingfang Qiu, Izumi Kumakiri, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Dehydration performance of sodalite membranes prepared by secondary growth method, *Membrane*, **2015**, 40(6), 349-354
3. Izumi Kumakiri, Lingfang Qiu, Bo Liu, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Takashi Saito, and Ryoichi Nishida, Application of MFI zeolite membrane prepared with fluoride ions to hydrogen/toluene separation, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **2016** (掲載決定済).