

氏名	柳波 ^{りゅう は}
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第697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 characterization of titanium silicalite-1, RHO zeolite and CHA zeolite membranes
論文審査委員	主査 山口大学 教授 喜多 英敏 山口大学 教授 今井 剛 山口大学 教授 佐伯 隆 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】

Zeolite membranes have attracted increasing attention in separation and/or membrane reactor fields, because of their thermal and chemical stability, and high separation performance. The MFI zeolites partially replaced framework Si⁴⁺ with some heteroatoms, such as titanium silicalite-1 (TS-1), exhibit catalytic activity for some reactions. Recently we have developed the membrane reactor through TS-1 membrane on porous tubular supports, which could combine the catalysis reaction of selective oxidation of IPA with H₂O₂, with the membrane separation through TS-1 membrane. The selective separation of CO₂ from natural gas and flu gas is of great potential importance, both in increasing the energy efficiency and in carbon capture. RHO and CHA zeolite can separate CO₂ from CH₄ with the remarkable selectivity on the basis of pore diameter and selective adsorption. Zeolite RHO and CHA membrane, therefore, have greatly potential for application on CO₂ separation.

In this thesis, we devoted our attention to investigate the preparation and application of three types of zeolite membranes such as TS-1, RHO and CHA membrane. This thesis was divided into 7 chapters. Introduction section was arranged in Chapter 1. Chapter 2 offered a detailed elucidation on the optimization of the preparation process of TS-1 membrane and on the catalytic performance of the resulting membranes. Chapter 3 and Chapter 4 were concerned with the preparation and characterization of RHO membrane in the presence of organic structural directing agent (OSDA) and in the absence of

OSDA, respectively. Chapter 5 offered a new fluoride route that was adopted for the preparation of CHA zeolite ($\text{Si}/\text{Al} = 2.5\text{--}3.5$) in the absence of OSDAs. Chapter 6 displayed a novel post-modification method using imidazolium-based room temperature ionic liquids (RTILs) precursors to patch CHA membrane defects for improving CO_2/CH_4 selectivity. Chapter 7 summarized the main results and conclusions obtained in this thesis.

In chapter 2, the TS-1 membrane with high catalytic activity was prepared on porous mullite tubular support by *in-situ* hydrothermal synthesis with the synthesis recipe of SiO_2 : 0.031Titanium n-butoxide: 0.35Tetrapropylammonium hydroxide: 28 H_2O . Optimized preparation process displayed well reproducibility. Supplementary addition of H_2O_2 to the synthesis solution after removals of bubbles in preparation process had great effect on the catalytic performance of as-synthesized TS-1 membrane. Furthermore, the pretreatment of support may have effect on the morphology of surface zeolitic layer of TS-1 membrane.

In chapter 3, pure RHO membrane with high density and well intergrowth have been prepared on the surface of porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tube support using 18 Crown 6 as OSDA. Fluoride salts such as NaF have great effect on the morphologies of RHO crystals and lead to well intergrowth of RHO zeolite crystals. Fluoride may favor the crystallization of RHO zeolite as a mineralizing agent. Higher content of organic template ($18\text{C}6/\text{Al}_2\text{O}_3=5$) may lead to form a dense intergrowth RHO zeolite crystal layer.

In chapter 4, an organic template-free route for synthesizing RHO membranes by the secondary growth method is provided. RHO zeolite membrane showed CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 ideal selectivities higher than the Knudsen selectivities. On the other hand, the ideal CO_2/N_2 selectivities were smaller than the reported adsorption selectivities. Contribution of non-zeolitic permeation is one reason for the smaller selectivity. Diffusivity of CO_2 is suspected to be small in RHO zeolitic pores due to the strong affinity lowering the CO_2 -selectivity of RHO membranes. RHO membranes showed dehydration performance in water/ethanol and water/isopropanol separations. The highest separation factor obtained for water/isopropanol was 1390 at an isopropanol feed concentration of 95 wt% with a total flux of $0.77 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. The membrane showed similar separation properties after 30 hours of total testing time, suggesting robustness of the membrane.

In chapter 5, CHA membranes were prepared in the absence of OSDAs. The crystallization kinetics of the fluoride-derived CHA and the effects of gel $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, gel F⁻/ SiO_2 ratio, fluoride source and synthesis temperature on

the morphology and composition of crystals were investigated. A certain amount of the specific fluoride source (NH_4F) dominated the crystallization of CHA phase in the competitive growth of MER/CHA phases. The fluoride-derived CHA by in-situ synthesis had a particle size of 15-20 μm . Seeded-in-gel synthesis increased the crystallization rate and resulted in the smaller crystals with higher BET surface area and micropore volume. The location of fluorine anion in zeolite framework and the role of fluoride salts on CHA crystallization were also demonstrated.

In chapter 6, the novel precursors were used for membrane surface modification for CHA membranes. Imidazolium-based room temperature ion liquids (RTIL) were effectively grafted on membrane surface by silylation reaction in order to reduce the numbers and sizes of the defects, and thus CO_2/CH_4 selectivities of the membranes were greatly improved. The influences of the type of the cation of RTILs, the type of the balanced anions and treatment conditions on membrane performance were studied. CO_2/CH_4 selectivity of modified membranes was mostly depended on the type of the balanced anion of RTILs, which indicates that the adsorption properties of RTILs over CO_2 are important for CO_2/CH_4 separation by membranes.

【論文審査結果の要旨】

ゼオライト膜は熱化学的安定性を有し、高い分離性能を示すことから、分離や膜反応において注目されている。チタノシリケート (TS-1) などの部分的にヘテロ原子がゼオライトのフレームワーク中の Si^{4+} を置換した MFI 型ゼオライトは触媒活性を示し、TS-1 膜では膜分離に触媒反応を組み合わせることが可能である。また、天然ガスや煙道ガスからの CO_2 選択分離は、燃料の発熱量の増加や炭素回収の点から重要であるが、RHO と CHA ゼオライトの孔径と極性に基づく優れた CO_2 選択性から、RHO と CHA ゼオライト膜は CO_2 分離への適用に大きな可能性を秘めている。本論文ではこれらの TS-1 膜、RHO 膜、および CHA 膜の 3 種類のゼオライト膜の製膜とその応用について検討した。

本論文は第 7 章から構成されている。第 1 章に緒言、第 2 章に TS-1 膜の製膜過程の最適化と触媒性能の解明を、第 3 章に有機構造規定剤を用いた RHO 膜の製膜と特性評価を、第 4 章に有機構造規定剤を用いない RHO 膜の製膜と特性評価を記述した。第 5 章は有機構造規定剤を用いずにフッ素を用いて合成した CHA ゼオライト膜の製膜と特性評価を、第 6 章は CHA 膜の欠陥を塞ぎ CO_2/CH_4 選択性を向上させるために室温イオン液体 (RTILs) を用いた新しいゼオライト膜の後修飾法の開発を述べ、第 7 章で本論文の結論をまとめた。

本論文の内容詳細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、出発原料モル比が、 SiO_2 : チタニウム - n - プロキシド : テトラ - n - プロピルアンモニウムヒドロキシド : H_2O = 1.0 : 0.031 : 0.35 : 28 の合成レシピで、*in-situ* で水熱合成して多孔質ムライト支持体上に製膜した TS-1 膜が高い触媒活性を示すことを明らかにした。最適化された製膜過程は良い再現性を示した。製膜過程で気泡を取り除いた後、合成液に H_2O_2 を補充することが、TS-1 膜の触媒活性に大きな影響を与えることも見出した。さらに、支持体の前処理方法が TS-1 膜表面の形態に影響を与えることを明らかにした。合成液のエイジング温度も TS-1 膜の結晶径に影響を与えた。

第3章では18クラウン6を有機構造規定剤として用いることで、緻密でよく相互成長したRHO膜を α - Al_2O_3 多孔質支持体上に初めて製膜出来ることを明らかにした。フッ化ナトリウムはRHO結晶の形態に大きな影響を及ぼし、RHO結晶の相互成長を導くこと、さらに、有機構造規定剤の濃度を高くすることで、緻密なRHOゼオライト膜を形成出来ることが判った。

第4章では、有機構造規定剤を使わずに二次成長法によってRHO膜が製膜出来ることを明らかにした。有機構造規定剤を用いない方法では、適切な前駆体懸濁液のモル組成、水熱合成条件、種層の形成がRHO膜の形成に大きな影響を与えた。構造規定剤を用いない方法では、膜を合成する際に、高価な有機構造規

定剤の消費や焼成時の欠陥の形成、規定剤焼成時の排ガスによる環境への汚染を避けられ、実用化に有利な方法である。

第5章では、CHAゼオライト($\text{Si}/\text{Al}=2.5\sim\infty$)の有機構造規定剤を用いた、種結晶を用いた製膜と種結晶を用いない製膜方法について述べた。CHAの結晶化速度、溶液の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成比の影響と F/SiO_2 組成比の影響、フッ素源の種類、合成温度について検討した。特にフッ化アンモニウムを添加した場合、MER相の成長に比べて、CHA相の結晶化が支配的となることを明らかにした。フッ素源を加えて種を用いずに合成したCHAの粒径は $15\sim 20\mu\text{m}$ であったが、種を用いた合成により、結晶化速度が増加し、高いBET表面積とマイクロ孔体積を有する小さな結晶を得ることができた。ゼオライトフレームワーク中へのフッ素イオンの取り込みとCHA結晶化におけるフッ化塩の影響を実証出来た。

第6章では、新しい前駆体を用いたCHA膜の表面修飾法を報告した。イミダゾリウムを基にした室温イオン液体(RTIL)を用いて、欠陥の数や大きさを減らすためのシリル化反応によりCHA膜表面をグラフト化した結果、 CO_2/CH_4 選択性が大きく向上することを明らかにした。RTILsのカチオン種、対アニオン種、処理条件の影響について検討し、修飾したCHA膜の CO_2/CH_4 選択性はRTILsの対アニオン種に大きく依存し、RTILsの CO_2 吸着特性が CO_2/CH_4 の膜分離において重要であることを示した。

第7章ではこの研究の総括をおこない、これまでの既報の膜と比べると、より安価な合成原料から優れた膜を合成でき、これらの膜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) RHOゼオライトの吸着性能とRHO膜での性能の比較について、2) 未修飾のCHA膜と修飾したCHA膜の選択性発現機構の違いについて、3) 透過物性のシミュレーションの詳細とHeと N_2 測定の差異の説明について、4) TS-1膜の触媒能の反応機構の説明について、5) 最後に示された今後のゼオライト膜研究の指針についてなどであった。

以上のいずれの質問に対しても、発表者からの確かな回答がなされた。

以上から、本研究は、新規なRHOゼオライト膜と天然ガス精製に應用が期待されるCHAゼオライト膜の製膜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. Rongfei Zhou, Yuqin Li, Bo Liu, Na Hu, Xiangshu Chen, Hidetoshi Kita, Preparation of chabazite membranes by secondary growth using zeolite-T-directed chabazite seeds, *Microporous and Mesoporous Materials*, 175, 128-135(2013)
2. Bo Liu, Yihong Zheng, Na Hu, Tian Gui, Yuqin Li, Fei Zhang, Rongfei Zhou, Xiangshu Chen, Hidetoshi Kita, Synthesis of low silica-CHA zeolite chabazite in fluoride media without organic structural directing agents and zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 196, 270-276(2014)
3. Bo Liu, Izumi Kumakiri, Kazuhiro Tanaka, Xiangshu Chen, Hidetoshi Kita, Preparation of Rho zeolite membranes on tubular supports, *Membrane*, 2016(掲載決定済)