

学 位 論 文 内 容 の 要 旨	
学位論文題目	Preparation and Gas Permeation Properties of AEI, CHA Zeolite Membranes as well as these Zeolites filled Mixed Matrix Membranes
氏 名	WU TING
<p>Gas separation is an important process in the field of chemical engineering and usually achieved by some energy-intensive processes such as absorption, adsorption and distillation. In the view of worldwide sustainable development and industrial demand of low costs and high efficiency, membrane based gas separation provides an alternate way to those energy-intensive processes due to less-environment impact, lower energy consumption and more efficiency. Polymer membranes are widely used in gas separation processes while the low performance as described in Robeson plot limited its application. Zeolite membranes are being developed and display much higher performance over polymer membranes. Recently, the CHA zeolite membranes attract much attentions in natural gas separations. AEI type zeolites, similar to CHA type zeolites, own a 3D pore structure system with the size of ~0.38nm that close to the kinetic diameter of light gases, indicating the ability for light gas separation by membrane processes. At the same time, mixed matrix membranes (MMMs), with less expensive and medium performance compared to zeolite membranes, are intensively investigated those years.</p> <p>With this respect, we devoted our attention to prepare and investigate gas permeation properties of AEI and CHA zeolite membranes as well as AEI-type, CHA-type zeolites filled mixed matrix membranes. This thesis can be distributed into seven Chapters.</p> <p>Chapter 1 is the overview of membrane based gas separation processes and the corresponding gas separation membranes as well as some importance applications.</p> <p>In Chapter 2, three AEI type AIPO-18 zeolites with crystal sizes of 300 to 700 nm, one CHA type SSZ-13 zeolite of ~400 nm and six CHA type SAPO-34 zeolites with crystal sizes range from 0.1 to 3 <math>\mu</math> m were prepared by using different gel compositions.</p> <p>In Chapter 3, AIPO-18 membranes were prepared by using combined TEAOH and DIPEA templates, single TEAOH template and single DIPEA template, respectively. AIPO-5 impurity was formed by using n(DIPEA) from 1.0 to 1.2 when synthesized at 478K for 48h. The corresponding gas permeation properties were also investigated. The as-synthesized AIPO-18 membranes through combined TEAOH and DIPEA templates displayed moderate CO<sub>2</sub> single gas permeance with lowest CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity. The obtained AIPO-18 membranes by single TEAOH template displayed highest CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity however lowest CO<sub>2</sub> gas permeance. The AIPO-18 membrane prepared with single DIPEA template displayed highest CO<sub>2</sub> single gas permeance and moderate CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity. Meanwhile, gas permeation properties of both pure and impure AIPO-18 membranes were affected by measuring conditions of temperature and pressure. CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> single gas permeances decreased dramatically by increasing temperature, while CH<sub>4</sub> single gas permeance was almost independent of temperature. Pressure also dramatically decreased CO<sub>2</sub> single gas permeance however slightly increased both N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> single gas permeances.</p> <p>In Chapter 4, two types CHA zeolite membranes (SAPO-34 and SSZ-13) are used for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub>/i-butane separations at both low (270 and 350kPa) and high (1.73MPa) pressures. The SSZ-13 membranes were more selective, with CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation selectivity as high as 280 and N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation selectivity of 12 at 270 kPa feed pressure. The CO<sub>2</sub>/i-butane separation selectivities were greater than 500,000 for SAPO-34 membranes but were smaller for SSZ-13 membranes (2,800-20,000) due to concentration polarization and possible O-ring sealing. SSZ-13 membranes separated CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures with higher selectivity (&gt; 200 at high pressure) than SAPO-34 membranes, but their permeances were only ~10% of the SAPO-34 membrane permeances because the SSZ-13 membranes are thicker. The effects of propane impurity with the different concentrations on the SAPO-34 and SSZ-13 membranes for both CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> are discussed. Propane continuously decreases CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeances for both SSZ-13 and SAPO-34 membranes at low pressures, but permeances decreased ten times faster for SAPO-34 membranes. Propane only changed selectivity slightly but steady state was not reached after seven days.</p> <p>In Chapter 5, gas permeation properties on PESU based flat mixed matrix membranes by filling CHA type SAPO-34, SSZ-13 and AEI type AIPO-18 zeolites were investigated. CHA type zeolites loaded PESU-MMMs showed higher gas separation performance than AEI type zeolites loaded PESU-MMMs. The PESU-MMMs by incorporating homogeneous SAPO-34 with the crystal size of 200 nm and SSZ-13</p>	

with the crystal size of 400 nm showed a continuous interface with less defects. SAPO-34 as the filler showed higher ideal selectivity and SSZ-13 as the filler displayed higher single gas permeability. Moreover, CO<sub>2</sub> single gas permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity was increased by increasing the filler loading from 20wt% to 30wt% for SAPO-34 with 200nm crystals size.

In Chapter 6, gas permeation properties on 6FDA-TrMPD (PI) based flat mixed matrix membranes by filling both homogeneous and heterogeneous SAPO-34 zeolites were investigated. Single gas permeability was dramatically improved by filling both homogeneous and heterogeneous zeolites along with decreasing a little ideal selectivity. Single gas permeability was improved as increasing the filler loading with 20wt%, 30wt% and 40wt%. Higher permeability membrane can be obtained by loading homogeneous zeolites. Meanwhile, using milling method to prepare 6FDA-TrMPD (PI)/SAPO-34 MMMs can improve both CO<sub>2</sub> single gas permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity.

Finally, Chapter 7 summarized the main contents of this thesis.

# 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

## (博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第 751 号	氏名	Wu Ting (呉 婷)
最終試験担当者	主 査 田 中 一 宏 審 査 委 員 新 苗 正 和 審 査 委 員 佐 伯 隆 審 査 委 員 酒 多 喜 久 審 査 委 員 熊 切 泉		
<p><b>【論文題目】</b>  <b>Preparation and Gas Permeation Properties of AEI, CHA Zeolite Membranes as well as these Zeolites filled Mixed Matrix Membranes</b>  <b>(AEI型とCHA型のゼオライト膜およびこれらのゼオライトを用いたMixed Matrix Membraneの作製とガス透過特性)</b></p>			
<p><b>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</b>          天然ガスの主成分である CH<sub>4</sub>は他の化石燃料に比べて環境への影響が比較的小さいエネルギー資源である。産出される天然ガスには配管腐食の原因となる CO<sub>2</sub>の分離除去が必要なものがあり、その割合は今後増加すると予想されている。現在は吸収法が主流であるがエネルギー消費量が多く、高効率の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離法が求められている。膜分離法は原理的にエネルギー消費量が少なく、一部のプロセスで実用化されている。しかし、用いられている膜素材は高分子である。高分子膜の分離性能は低く、より高い分離性能を示す膜素材の開発が求められている。細孔サイズが CH<sub>4</sub>分子と同じ AEI 型と CHA 型のゼオライトでできた膜は、細孔サイズよりも小さい CO<sub>2</sub>分子の透過速度は大きく、かつ、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離性も高いことから注目されている。しかし、原料などが高価であり、製造コストの低減が課題である。ゼオライト膜の製造コストの低減とは別のアプローチとして高分子膜にゼオライト微粒子を混合した Mixed Matrix Membrane(MMM)も注目されている。低コストで製膜性に優れた高分子の性質を活かしながら従来の高分子膜よりも高い性能を引き出す方法である。本論文では従来よりも安い原料を用いた AEI 型ゼオライト膜および未だ高い分離性能が得られていない CHA 型の SSZ-13 ゼオライト膜の作製およびこれらのガス透過特性などを検討した。また、独自に作製したゼオライト微粒子を用いた MMM の作製とそのガス透過特性を検討した。</p> <p>本論文の構成と内容は以下の通りである。</p> <p>第 1 章では、膜によるガス分離に関する既往の研究と実用化の状況を整理し、本研究の目的を明らかにした。</p> <p>第 2 章では、AEI 型および CHA 型ゼオライト結晶の調製方法について検討し、構造規定剤の種類を変えることにより異なる粒子サイズの結晶が得られることを明らかにした。これらは AEI 型ゼオライト膜および CHA 型ゼオライト膜の作製における種結晶、ならびに MMM のフィラー微粒子として用いた。</p> <p>第 3 章では、構造規定剤に安価な DIPEA を用いて CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離係数の高い AEI 型ゼオライト膜を作製できることを明らかにした。得られた膜は従来用いられていた高価な構造規定剤である TEOH で製膜した膜と同等の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離係数を示しながら、従来より高い透過速度を示すことを明らかにした。この膜の性能は CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離に対して報告されているゼオライト膜の最高性能に匹敵することが示された。また、支持体の表面細孔径により得られるゼオライト層の厚さが異なることを明らかにした。得られた膜の CO<sub>2</sub>に対する透過速度と CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離係数は操作温度を 25°C から 200°C に増加させると、どちらも約 1/8 に減少することを明らかにした。</p>			

第4章では、CHA型ゼオライト膜の調製条件を検討し、従来よりも高いCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離係数を示すSSZ-13ゼオライト膜の作製条件を明らかにした。実用化において問題となる微量の炭化水素不純物の一つの例としてプロピレンがCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離性能に及ぼす影響も明らかにした。

第5章では、CHA型およびAEI型の各ゼオライト微粒子の充填によりポリエーテルスルホン膜のガス透過性とガス分離性の両方を増加させることができることを明らかにした。

第6章では、CHA型ゼオライト微粒子の充填により高透過性ポリイミドのガス透過性が増加することを明らかにした。しかし、ポリイミドのMMMでは微粒子の凝集などが見られ、これによるガス分離性の減少を伴うことを明らかにした。

第7章では、この研究の総括を行い、その成果と今後の課題を述べた。

公聴会における主な質問内容は、以下のとおりである。

- ① AEI型ゼオライト膜の製造コスト低減の議論において比較対象としている膜は何か。
- ② 今回作製したゼオライト膜は重金属で汚染された水の浄化など他の分離対象系に対して利用できる可能性はあるか。
- ③ MMMにより高分子膜の性能がなぜ向上するのか。
- ④ MMMにすることで製造コストがどの程度低減できると考えられるか。
- ⑤ MMMのフィラーの合成条件において粒子径に影響を与える因子は何か。

この他にも多数の質問があり、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。

以上より、本研究は、天然ガスの精製などに応用が期待されるAEI型およびCHA型ゼオライト膜の製膜とその透過特性、並びにこれらのゼオライト微粒子の高分子膜への充填による高分子膜の透過特性の改善に関する有用な知見を与えるものであり、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、査読付き論文(計3編)の発表状況は下記のとおりである。

1. Ting Wu, Bin Wang, Zhanghui Lu, Rongfei Zhou, Xiangshu Chen, "Alumina-supported AlPO<sub>4</sub>-18 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation", *Journal of Membrane Science*, 471, 338-346 (2014).
2. Ting Wu, Merritt C. Diaz, Yihong Zheng, Rongfei Zhou, Hans H. Funke, John L. Falconer, Richard D. Noble, "Influence of propane on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations in CHA zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*, 473, 201-209 (2015).
3. Ting Wu, Kazuhiro Tanaka, Xiangshu Chen, Izumi Kumakiri, Hidetoshi Kita, "Synthesis and gas permeation properties of AEI zeolite membranes by DIPEA as a template", *Membrane*, Accepted (December 28th, 2017).