

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

2RF-2001 ルイス酸性ゼオライトを用いたCO₂高選択吸着剤の開発
(JPMEERF20202R01)

令和2年度～令和4年度

Development of CO₂ Selective Adsorbents using Lewis Acidic Zeolites

<研究代表機関>
国立大学法人東京大学

令和5年5月

目次

I. 成果の概要	 1
1. はじめに(研究背景等)	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 ルイス酸性ゼオライトを用いたCO ₂ 高選択吸着剤の開発..... 13	
(国立大学法人東京大学)	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	 27
IV. 英文Abstract	 29

I. 成果の概要

課題名 2RF-2001 ルイス酸性ゼオライトを用いたCO₂高選択吸着剤の開発

課題代表者名 伊與木 健太（国立大学法人東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 講師）

重点課題 主：【重点課題⑦】気候変動の緩和策に係る研究・技術開発

副：【重点課題④】環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

行政要請研究テーマ(行政ニーズ) (1-4) 地域循環共生圏・Society5.0を踏まえた新たな長期シナリオによる
脱炭素社会への道筋の研究

研究実施期間 令和2年度～令和4年度

研究経費

18,000千円(合計額)

(各年度の内訳: 令和2年度: 6,000千円、令和3年度: 6,000千円、令和4年度: 6,000千円)

研究体制

ルイス酸性ゼオライトを用いたCO₂高選択吸着剤の開発(国立大学法人東京大学)

他のサブテーマはない

研究協力機関

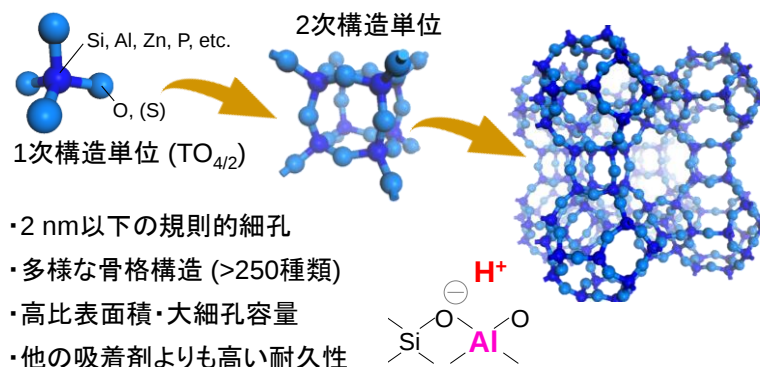
研究協力機関はない

本研究のキーワード CO₂回収、ネガティブエミッション、物理吸着、ゼオライト、Direct air capture

1. はじめに(研究背景等)

気候変動対策としての脱炭素化は国家としての重大使命であり、本研究を開始した2020年4月以降には日本においても2050年までのカーボンニュートラル宣言(2020年10月26日 首相所信表明演説)が出されるなど、研究開始前とは状況が大きく変わり、遂行期間(2020年度～2022年度)において加速度的に変化していった。そのような状況から、カーボンニュートラル達成に向けて重要な技術のひとつである、CO₂を回収し、貯留もしくは利用する技術(CCUS)の開発は必須となり、ブレークスルーが強く求められている。CO₂回収技術としては、吸収法、吸着法、膜分離法などが知られている。このうち、アミン溶液などを用いた化学吸収法が商業化し先行しているが、回収コストが高い、吸収剤の酸化劣化を防ぐことができない、再生のためのエネルギーが膨大である、減圧条件下に対応できないといった課題の解決が難しく、未解決のまま使用されている状況である。そこで、吸着法や膜分離法の開発が望まれているが、現状の吸着法においては用いる吸着剤の吸着容量の低さや同じく再生コストの高さなどが課題として挙げられている。また、CO₂発生源によって濃度が大きく異なる他、究極的にはネガティブエミッション技術として空気中からの直接回収(Direct Air Capture, DAC)が求められるなど、多くの点において研究開発が必要である。特にDACにおいては様々な競合技術が検討されているが、超低濃度のCO₂を回収しなければいけないことからいずれもコストの面で大きな課題を抱えており、革新的吸着剤が求められている。

本研究開発では、革新的なCO₂吸着剤の候補としてゼオライト(図0.1)の骨格にヘテロ金属原子を導入したルイス酸性ゼオライトに着目し、また合成法や合成後の後処理手法を開発することで高機能化することを目指した。ゼオライトとは結晶性の無機多孔質材料である。結晶構造ごとにアルファベット3文字の構造コードが国際ゼオライト学会より与えられており、MFI型やMOR型といった表記の仕方をする。ゼオライトはこれまでもCO₂吸着剤として検討されてきたが、多くはアルミノケイ酸塩であり、ブレンステッド酸性であることからCO₂との相互作用は強くない。一方ゼオライト骨格中にTi、Zn、Zr、Snなどを置換したゼオライトはルイス酸性を有することが知られているが、これまでは骨格への金属導入量が少なく、吸着剤としては用いられてこなかった。これに対し、研究代表者は種々の高Zn含有ゼオライトを始めとする新規ゼオライトを開発してきた。しかしながら、それら新規ゼオライトのCO₂吸着剤としての評価は行っておらず、特性評価およびそれらを用いた吸着システムの開発が求められている。



2. 研究開発目的

ゼオライトをベースとした種々のCO₂吸着剤を開発し、その評価を行う。性能評価の指針として、平衡吸着における容量だけでなく、再生の容易さや競合物質に対する選択性、CO₂濃度が変化した場合の性能も評価する。候補となるゼオライトとしては、シリケート骨格に対してヘテロ金属種の導入により骨格のもつ電荷や酸特性を変えて検討を行う。

吸着剤の再生方法として、温度スイング(Temperature swing adsorption, TSA)法および圧力スイング(Pressure swing adsorption, PSA)法がある。本研究では、広く可能性を探るために両方について評価装置の立ち上げから行い、より低エネルギーでの吸着剤再生の可能性を検討する。

3. 研究目標

全体目標	高吸着容量・高選択性を両立するCO ₂ 吸着剤の開発
サブテーマ1	ルイス酸性ゼオライトを用いたCO ₂ 高選択吸着剤の開発
実施機関	東京大学
目標	・種々のルイス酸性ゼオライトへの吸着点の大量導入 既存ゼオライト(例: Si/Ti = 100とするとTi 0.8 wt%程度)の約3倍となる骨格金属種導入量3 wt%を目指す。 ・CO₂吸着挙動の解明 金属導入量とCO₂吸着量との相関と脱着の容易さについて検討を行う ・吸着剤の最適化による高容量、高選択性の両立 現行材(アミン修飾メソポーラスシリカ)の3倍程度の75 mg-CO₂/g-zeoliteを目指す

4. 研究開発内容

本研究開発における研究開発計画は以下の3項目からなり、計画に従い実施した。

- 4.1 大量吸着点導入を目指したルイス酸性ゼオライトの合成
- 4.2 CO₂吸着評価手法の確立と吸着挙動解明
- 4.3 吸着剤の最適化

上記の研究計画に加えて、研究の進捗に従い必要になった項目、また予想を上回る優れた吸着剤を見出した事による展開として下記の2項目を当初の研究計画に加えて実施した。

- 4.4 Direct air capture (DAC) へ向けた極低濃度CO₂に対する吸着挙動
- 4.5 吸着プロセスと吸着剤コストの検討

これらについて研究開発内容を下記に示す。

4.1 大量吸着点導入を目指したルイス酸性ゼオライトの合成

ゼオライトは結晶性の無機多孔質材料であり、その骨格は主にアルミノシリケートからなっている。SiO₂は電氣的に中性であるが、4価のSi(IV)を3価のAl(III)に同型置換することにより、骨格は負電荷を帯び、その負電荷を補償するためにゼオライトの細孔内には正電荷をもったカチオン(無機のNa⁺やK⁺、有機のアンモニウムカチオンなど)が存在している。また、Alの他にZnやTi、Snなどといった金属種もゼオライト骨格に導入可能である。これらの金属導入量は限られた値であることが常であったが、研究代表者のこれまでの研究により、既存剤よりも金属導入量を向上させる材料合成法をいくつか開発してきている。共沈法や遊星ボールミル法によるものであるが、これらに共通するコンセプトとしては、あらかじめ導入する金属種がSiO₂中に高度に分散した非晶質を調製し、これを金属が導入された状態を保って結晶化させることにある。本方法を展開し、CHA型、MOR型、MFI型、FAU型など様々な骨格構造において、高い金属導入量の達成を目指した。金属導入量はCO₂吸着剤としての応用の際には、吸着点の数として現れると考えられ、また金属種による吸着点の質の変化についても興味深い。

4.2 CO₂吸着評価手法の確立と吸着挙動解明

CO₂吸着剤としての性能の指針としては、平衡吸着量、再生の容易さ、選択性などが寛容となる。その測定方法としても、静的吸着容量測定、吸着破過曲線による評価、温度スイング (Temperature swing adsorption, TSA) 法および圧力スイング (Pressure swing adsorption, PSA) 法による再生工程を含めた評価など、それぞれ評価可能な性能に違いがある。本研究においては、より実用を見据えた検討として、平衡吸着量だけにとどまらず、TSA法やPSA法を模擬した吸着評価を組み合わせ用いた。TSA測定においては熱天秤にガスフロー装置を接続し、プログラムにより繰り返し測定が自動で行えるようにし、PSA測定は減圧操作を手動にて行えるようにした。一方、温度を変化させた平衡吸着量のデータからは、吸着熱を求めることが可能であることから、各吸着点における吸着の強度を検討することができる。種々のサンプルについてこれらの吸着挙動を測定し、必要に応じて計算機による支援も加え検討を行った。

4.3 吸着剤の最適化

吸着剤に求められる要素は、吸着性能に限られず、脱着による再生の容易さやコストについても検討の必要がある。この点においては、容易に入手可能な既存剤や上記研究内容4.2にて合成した材料をさらに後処理により高機能化させることも有効であると考えられる。ゼオライトの後処理としては、骨格原子の脱離や挿入による骨格組成の調整、細孔内カチオンのイオン交換といった手法の他、ゼオライト結晶構造由来のマイクロ孔よりも大きなメソ孔の導入や原子レベルでの欠陥の修復といった新規手法が開発されている。これらの手法も組み合わせながら、吸着剤の性能を最適化するための検討を進めた。

4.4 Direct air capture (DAC) へ向けた極低濃度CO₂に対する吸着挙動

上記の研究開発において、当初は想定していなかった高い吸着性能を示す吸着剤の開発に成功したこと、予想を上回る高い吸着熱の発見など、研究の進展に伴い、DACへの適用可能性が見えてきた。また、国内外における研究開発および政治的な状況の変化から、日本発で独自のDAC技術開発が喫緊の課題であるという認識に至り、追加の研究開発項目として、極低濃度におけるCO₂吸着挙動を検討した。検討は大気濃度400 ppmに相当する相対圧 $P/P_0 = 4 \times 10^{-4}$ における平衡吸着量の比較および、PSAへの展開を考えた際に重要となる吸着速度の比較により行った。

4.5 吸着プロセスと吸着剤コストの検討

研究の進捗に伴い、より実用を意識した研究開発とするために吸着プロセスおよびそのコスト計算の検討が必要となったことから実施した。一般的な10%程度のCO₂濃度にかぎらず、上記4.4の研究開発が進展したことにより、DACを始めとしたより低濃度の場合に必要な性能も検討した。具体的なプロセスとしてTSAおよびPSAを用いたCO₂回収工程を想定し既存剤と比較した。DACは特に、空気中の400 ppmからの濃縮となるためコストが大きくなることが知られており、実用化およびシステムの普及のためには低コスト化が必須の検討課題と考えられている。検討した項目として、変動費として吸着剤コストおよびエネルギーの消費、固定費としては、装置および周辺設備のコストと建設費を考慮した。コストは1トンあたりのCO₂を回収するコストとして算出した。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

本研究開発における主な成果として以下がある。4.研究開発内容においても述べたように、5.1から5.3については当初の研究計画通りに研究を遂行し、設定した目標値を上回る成果が得られている。一方、研究の進捗による予想を超える優れた性能を有する吸着剤の開発および国内外の状況の変化により、5.4および5.5に相当する内容を追加した。追加の成果によって、基礎的な材料研究に終わらず、より実用的な見地からの検討

ができたと考えている。

- 5.1 高Zn導入ゼオライトの合成
- 5.2 Zn導入ゼオライトの特徴的なCO₂吸着挙動の解析
- 5.3 種々のゼオライト構造の影響と後処理による高機能化
- 5.4 DACへ向けた極低濃度域における特徴的な吸着挙動
- 5.5 プロセス計算による必要な吸着剤コストと寿命の推算

これらについて成果の概要を以下に示す。

5.1 高Zn導入ゼオライトの合成

Zn, Ti, Snといった金属種の骨格への導入によりゼオライトがルイス酸性を示すことが知られている。種々の金属について検討を行ったが、特に後述の特徴的なCO₂吸着挙動が見られたZnを中心にまとめる。Znなどの金属種はゼオライトの水熱合成条件において水酸化物や酸化物が沈殿しやすく、骨格への導入量が限られていることが知られていた。これに対して、開発した前駆体調製法を用いると、水酸化物や酸化物の沈殿生成を避け、高Zn含有量のゼオライトが合成可能であることを示した。ゼオライトの骨格構造としては、CHA型、MFI型、MOR型、FAU型、VSV型といった構造を検討した。

CHA型を例として結果を示す。CHA型においては、原料調製法の工夫と種結晶の添加により、Zn導入量17 wt%を達成し、設定した目標値を大きく上回る導入量を達成している。また、10日以上を要していた合成時間を種結晶の添加により7日以内に短縮することができている。X線回折パターンより、不純物がなく高い結晶化度のCHA型ゼオライトが得られることを確認した(図1.4)。SEM像からは、CHA型ゼオライトに特徴的であるキュービック状の粒子が観察された。UV-visスペクトルからは、骨格内のZnに由来する吸収のみが観察され、ZnOなどは生成していないことが確認された。その他の構造についてもX線回折パターン、SEM像、UV-visスペクトルなどを用いて、不純物としてのZnOが生成せず、純粋なゼオライトが得られていることを確認した。

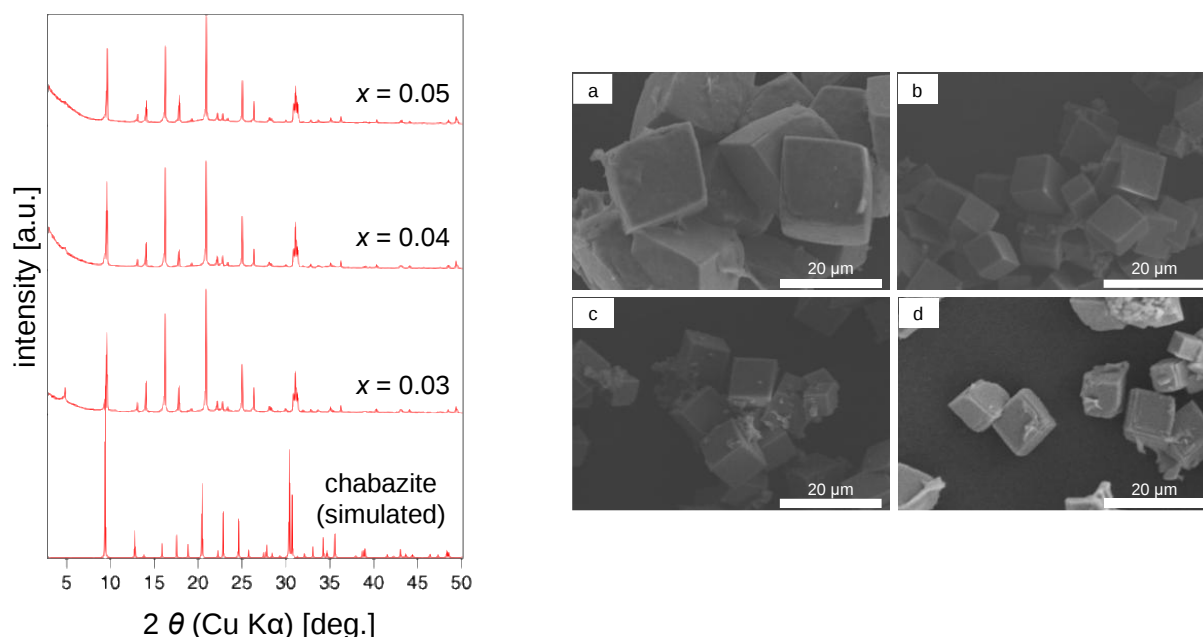


図1.4 ZnCHA-150-10-xサンプルのXRDパターン(左)とSEM像

5.2 Zn導入ゼオライトの特徴的なCO₂吸着挙動の解析

得られた各ゼオライトのCO₂吸着挙動は、吸着等温線による平衡吸着量の評価の他、複数の再生工程について検討を行った。温度スイング (Temperature swing adsorption, TSA) 法の場合は、通常のゼオライトにおいては200~300 °C以上が必要であるのに対して、120~80 °C程度での脱着が可能となれば大きなアドバンテージとなる。本研究においては、120 °Cおよび85 °Cを設定し、TSAにおける脱着率を測定した。前処理後の重量変化から1回目の吸着量を求め、温度を上げることによる脱着挙動を測定したところ、吸着したCO₂の残存により初期の重量まで戻らないことがわかった。その後10回繰り返しスイングさせ、良好なサンプルについて2回目以降は吸着量および脱着量ともに大きく変わらず、同じ幅でスイングしていることを確認している。CHA型について吸着量と脱着率の関係をまとめたプロットを図1.11に示す。興味深いことに、Zn含有量が増えるにつれて脱着率が向上し、最大で85 °Cにおいても0.90程度の脱着率を示すサンプルが得られた。比較対象のゼオライト (FAU) については0.50程度であることからZnCHAの高い脱着率がわかる。吸着量が減少傾向にあるのは、半径の大きいZnが骨格に置換したことにより、結晶骨格が歪み、細孔径の低下などが起こっていると考えられる。

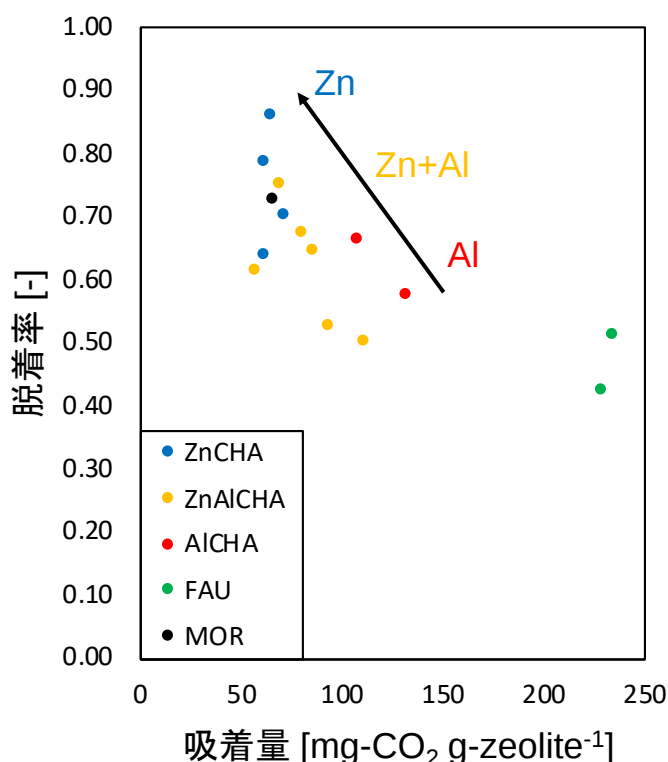


図1.11 TSAにおけるZnの導入による脱着率と吸着量の変化

同様の傾向は圧力スイング法 (Pressure swing adsorption, ここでは特にVacuum swing adsorption, VSAと呼ばれる範囲) により脱着率を測定した場合にも見られ、Zn導入ゼオライトはアルミノシリケートゼオライトと比較してCO₂と弱く相互作用していると考えられる (図1.12)。さらに、温度を変化させた吸着等温線を測定し、吸着熱を求めた。既報のアルミノシリケートと比較してZn導入ゼオライトに特徴的な点として、低吸着量の領域においては吸着熱が通常のゼオライトと比較して高く、吸着量が増大するに連れて急激に吸着熱が低くなることがわかった。吸着熱は吸着質であるCO₂とゼオライト吸着剤との相互作用の強さを示すと考えられ、これらの結果は脱着率の高さと整合するとともに、低吸着量において特異的に強い相互作用を示す吸着点が存在していることを示唆している。相互作用が強くなる要因として、Si⁴⁺をAl³⁺で置換した場合、1原子あたり1価の負電荷を誘起することと比較して、Zn²⁺により誘起される負電荷は1原子あたり2価となることから、骨格外カチオンが近距離に存在する確率が高いこと、または、半径の大きいZnの導入により骨格が歪み、CO₂の分子サイズに特異的にフィットする細孔を形成している可能性が挙げられる。

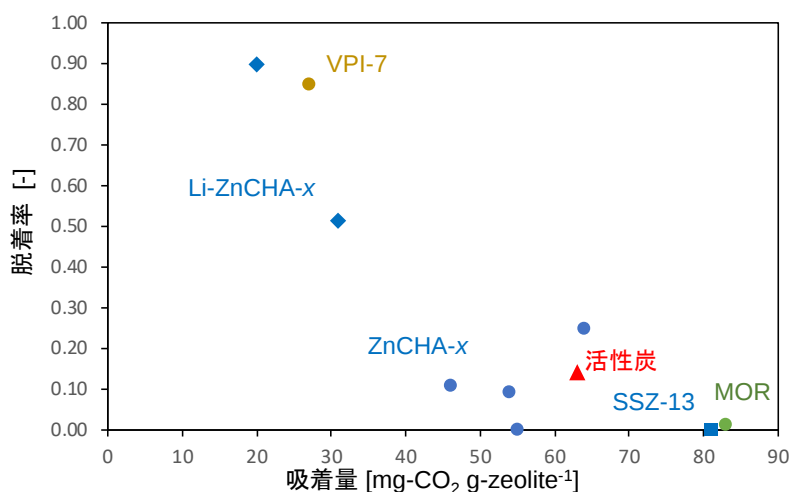


図1.12 VSA法による脱着率の評価結果

5.3 種々のゼオライト構造の影響と後処理による高機能化

MOR型、MFI型、FAU型といった構造についても検討を行った。最大のCO₂吸着量は結晶構造ごとに吸着可能な量がこれまでの研究により示されており、細孔容積が大きなFAU型のような構造は有利になる。また、骨格中のAlやZnといったSi以外の原子の導入量が増加することで吸着量が増加傾向にあるのは各構造において共通していた。一方、再生効率やCO₂選択性について構造や組成ごとに大きく異なっており、Alの多いFAU型などでは共存する水分の影響によりほぼCO₂を吸わなくなってしまうなどの課題がある。水分共存の影響については、湿度80%下にてあらかじめゼオライトに水分を吸着させ、水分子が吸着した状態のもののCO₂吸着を測定することにより検討を行った。また、MOR型やMFI型については合成後の後処理を行うことで、ゼオライトの結晶構造由来のミクロ孔よりも大きなメソ孔の導入や、欠陥の修復といった処理が可能であった。代表的なMFI型ゼオライトについて、X線回折パターンと窒素吸脱着等温線を図1.6および1.7に示す。これらのCO₂吸着特性については5.4において後述する。

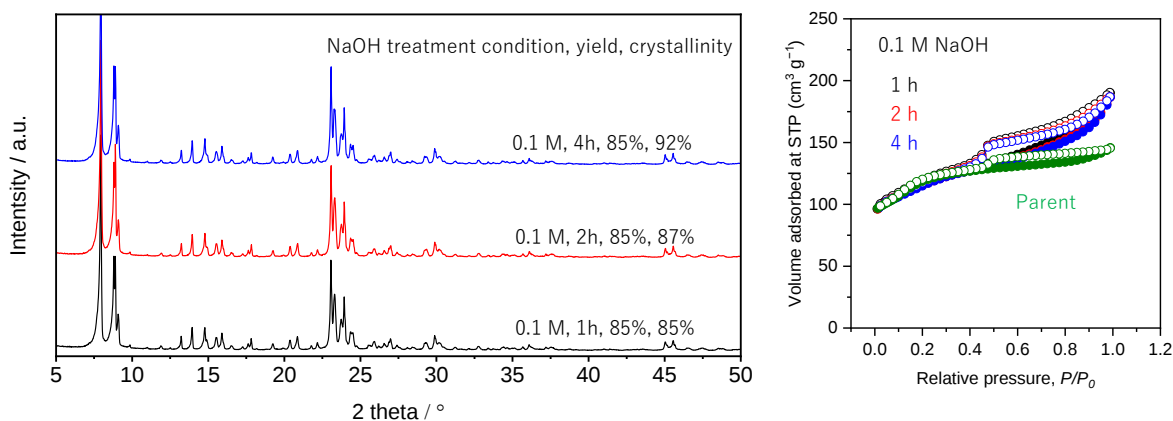


図1.6 0.1 M NaOHにより処理したMFI型ゼオライトのX線回折パターン(左図)と窒素吸脱着等温線の変化

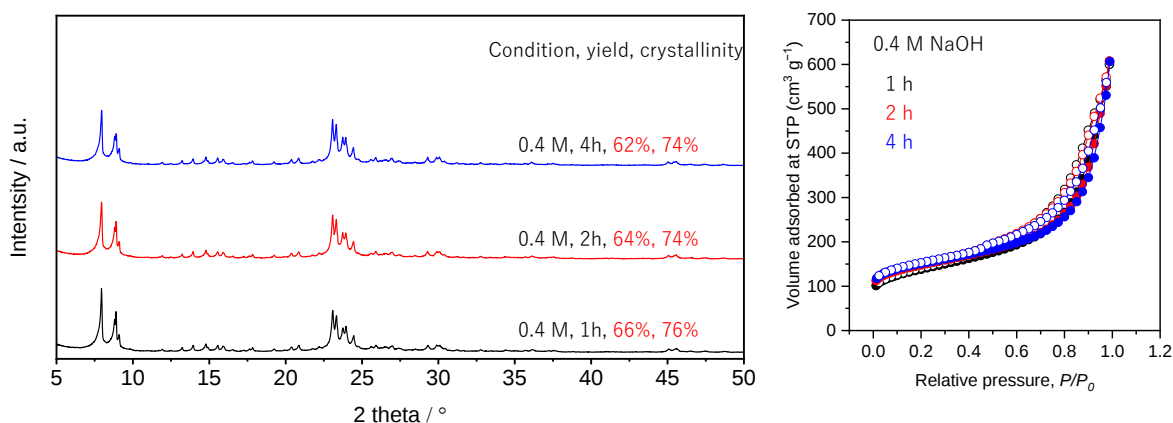


図1.7 0.4 M NaOHにより処理したMFI型ゼオライトのX線回折パターン(左図)と窒素吸脱着等温線の変化

5.4 DACへ向けた極低濃度域における特徴的な吸着挙動

DACによる空気中からの直接回収は、来るべきカーボンニュートラル達成へ向けて必須の技術になると考えられている。本研究計画を立てた際(2020年4月)にはDACの検討までは難しい予定であったが、昨今の状況の後押し、また上記開発ゼオライトの想定を超える高い吸着性能から、DACを想定した吸着性能評価も研究の後半において盛り込み検討を行った。具体的には、平衡吸着量による検討を行っており、吸着等温線におけるCO₂相対圧が 4×10^{-4} における吸着量を比較した。代表的なサンプルの吸着等温線を図0.2に示す。従来品と比較して開発品は極低圧での吸着量が增大しており、DAC向け吸着剤としての活用が期待される。CHA型について吸着量自体は少ないが組成の最適化により吸着量の増大が可能であることを示した。MOR型構造について、CO₂やN₂Oといった類似した構造の分子に対して低濃度での高い吸着性能を示すことが代表者が所属するグループを含めて近年報告されており、結晶構造中に特異的にこれらの分子を吸着し易い形状が存在していると考えられる。結晶構造の影響に加えて、骨格の組成や骨格外カチオンの影響について検討を行った。

MFI型ゼオライトに関して、アルカリ溶液処理前後でのCO₂吸着挙動の変化を図0.3に示す。アルカリ処理によりCO₂吸着量が増加することがわかった。アルカリ処理による効果としては、組成の変化によるものと、細孔構造の変化によるものの双方が寄与していると考えられる。特に細孔構造の変化については、吸着速度に大きく現れていることがわかった(図1.16)。アルカリ処理の進行に伴い、ゼオライトの結晶構造由来のマイクロ孔(< 2 nm)に対するより大きなメソ孔(< 50 nm)およびマクロ孔(> 50 nm)の割合が増加している。これらは細孔径の小さなマイクロ孔と比較すると分子の拡散性に優れており、吸着速度が向上したと考えられる。吸着および脱着の速度は、実用装置においてスイングする際の運転条件設定に大きく関わってくることから重要であると考えられる。

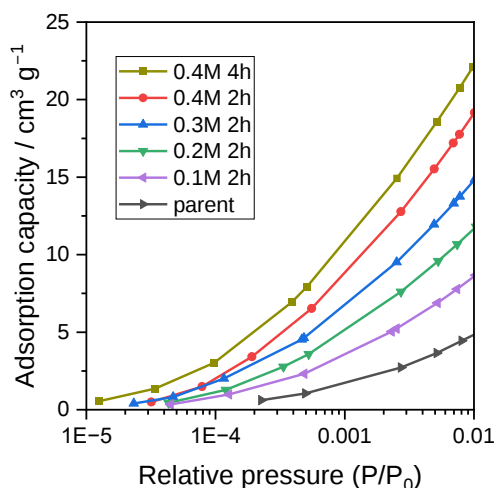


図0.3 アルカリ溶液処理を行ったMFI型ゼオライトにおける低圧下でのCO₂吸着等温線

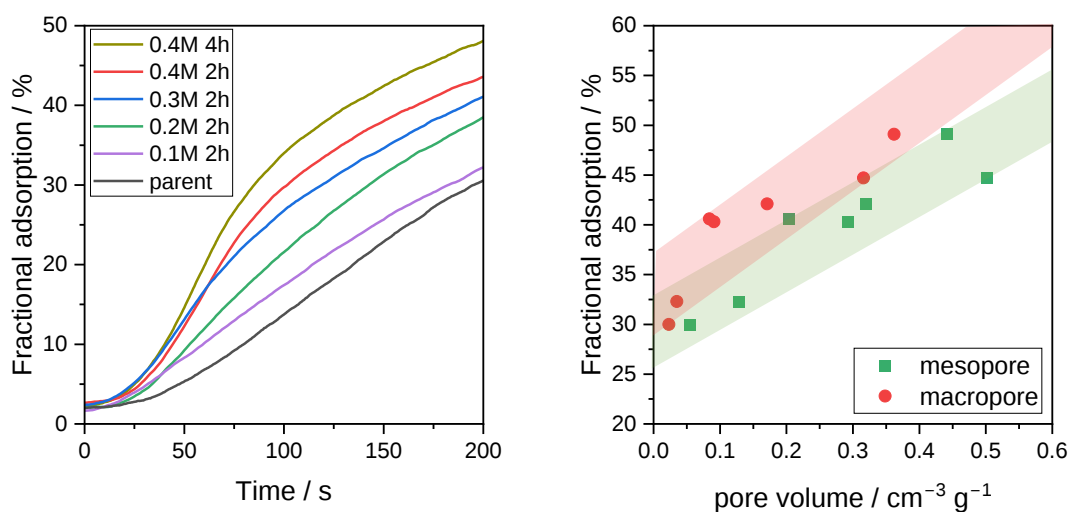


図1.16 MFI型ゼオライトにおける吸着速度(左)とメソ孔およびマクロ孔との関係(右)

5.5 プロセス計算による必要な吸着剤コストと寿命の推算

概要においては、DACに関するコスト計算結果について記述する。既往の研究にあるアミン修飾Metal-organic framework (MOF) を用いたDACプロセスを対象としたコスト計算を参考とし、同様の回収量を達成するためにゼオライトを用いた場合のコストを試算した(図1.18)。ゼオライトの価格はハニカムローターにおける検討をもとに、1000円/kgとして、寿命を10年と仮定した。MOFがその価格の高さだけでなく、寿命が短く交換頻度が高いことから吸着剤による変動費がかなり高くなるのに対して、ゼオライトを用いた場合にはかなり吸着剤に由来するコストが抑えられることが分かる。さらに、変動費のうちエネルギー消費においては、脱着のための熱が最も大きな割合を占めていることから、ゼオライトを用いた際に、温度スイングではなく圧力スイングによる動作が可能であれば、エネルギーコストも大きく低減させることが可能であることがわかった。一方、吸着性能としては、今回得られた中で最も吸着量が多いMOR型を用いたとしても、MOFの方が高いため、吸着塔などのサイズは大きくならざるを得ず、装置コストはゼオライトの方が上昇した。また、水分除去の前処理の影響もゼオライトの場合には無視することができず、コスト上昇の要因となっている。また、どの方式においても建設コストの大きさは無視できず、建設費を抑えるための工夫が必要であると考えられる。これらの積算の結果、MOFと比較してゼオライトを用いる場合にコスト面において有利であるという結論にいたった。

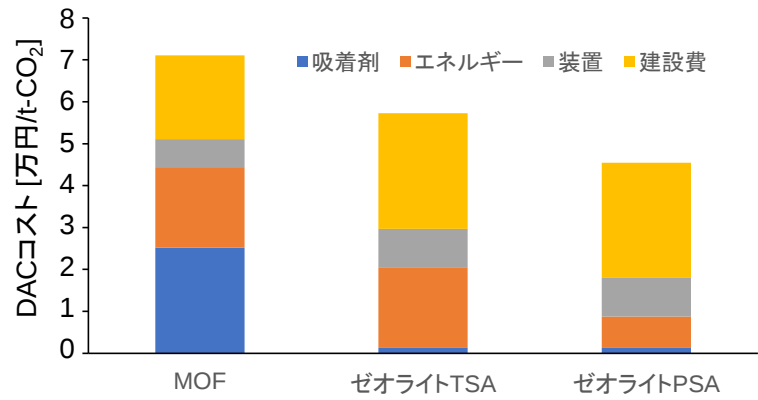


図1.18 DACコストの比較

5-2. 環境政策等への貢献

＜行政等が既に活用した成果＞

経済産業省の2050年カーボンニュートラルに向けた若手有識者研究会でのCO₂の分離回収技術の検討において、本研究開発のCO₂吸着剤開発成果を提示し、政策提言作成に貢献した。

本研究成果として得られた吸着剤の実用化へ向けた展開として、環境産業の事業者であるフタバ産業株式会社との共同研究が始まっている。

＜行政等が活用することが見込まれる成果＞

無機吸着剤を用いたCO₂回収技術について、これまでの性能を超える技術の可能性を示し、現実的なコストについて言及することができている。

CCUSやDACの実施支援や政策決定について、経済産業省と意見交換を行っている。

DAC関連技術について、活用する企業を年内に設立予定である。

5-3. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
高吸着容量・高選択性を両立するCO ₂ 吸着剤の開発	<u>目標を大きく上回る成果をあげた</u> 吸着容量の目標値を上回る吸着剤を開発するだけにとどまらず、吸着機構について得られた知見を合わせることで、予想を超えて極低濃度CO ₂ (空気中の400ppm相当)に対して高い吸着性能を示す吸着剤の開発にも成功した。さらに、実用を意識したコスト計算も行い、今後のCO ₂ 吸着システムを考える上で重要な知見を得た。

サブテーマ1目標	目標の達成状況
- 種々のルイス酸性ゼオライトへの吸着点の大量導入 既存ゼオライト(例: Si/Ti=100とするとTi0.8 wt%程度)の約3倍となる骨格金属種導入量3 wt%を目指す。 - CO₂ 吸着挙動の解明 金属導入量とCO₂吸着量との相関と脱着の容易さについて検討を行う - 吸着剤の最適化による高容量、高選択性の両立 現行材(アミン修飾メソポーラスシリカ)の3倍程度の75 mg-CO₂/g-zeoliteを目指す	<u>目標を上回る成果をあげた</u> - 当初の想定量よりも多い骨格へのZn導入量として、17 wt%を達成 <u>目標を大きく上回る成果をあげた</u> - Znの導入により吸着したCO₂の脱離率が飛躍的に向上することを見出した - 後処理と吸着挙動理解により吸着速度の向上を達成 <u>目標を大きく上回る成果をあげた</u> - 高い脱着率を示すサンプルにおいても、飽和吸着量として目標を上回る107 mg-CO₂/g-zeoliteを達成した。さらに予想を大きく上回る成果として、極低濃度条件(400 ppm相当)において48 mg-CO₂/g-zeoliteを達成。

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

1件

<主な査読付き論文>

- 1) R. Oishi, D. Li, M. Okazaki, H. Kinoshita, N. Ochiai, N. Yamauchi, Y. Kobayashi, T. Wakihara, T. Okubo, S. Tada, K. Iyoki: J. CO₂ Util., Precise tuning of the properties of MOR-type zeolite nanoparticles to improve lower olefins selectivity in composite catalysts for CO₂ hydrogenation, in press (2023) (IF:8.3)

6-2. 知的財産権

出願準備中のため特に記載すべき事項はない。

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表(査読なし)	0件
口頭発表(学会等)	16件
「国民との科学・技術対話」の実施	5件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究費の研究成果による受賞	1件
その他の成果発表	0件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

伊與木健太

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻博士課程修了、博士(工学)、現在、東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 講師

II. 成果の詳細

II-1 ルイス酸性ゼオライトを用いたCO₂高選択吸着剤の開発

国立大学法人東京大学

大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

伊與木健太

[要旨]

CO₂を回収し、貯留もしくは利用する技術 (CCUS) の開発はカーボンニュートラル達成へ向けて必須であり、そのための高機能吸着剤開発が強く望まれている。本研究開発では、無機の結晶性多孔質材料であるゼオライトを対象とし、特に骨格へのヘテロ金属種導入といった組成制御によるCO₂吸着剤の開発を行った。特にZnを大量に導入したCHA型ゼオライトは脱着率が大きく向上し、低エネルギーでの吸着剤再生の可能性が示唆された。さらに、その吸着挙動解析を通して、当初の想定を超えた極低濃度領域において優れたCO₂吸着性能を示すゼオライトが得られ、CO₂の空気中からの直接回収 (Direct air capture, DAC) への展開が大きく進展した。DACを含むプロセスのコスト計算を行い、既存剤と比較して開発ゼオライトを用いることで低コスト化の可能性が高いことを示した。

1. 研究開発目的

気候変動対策としての脱炭素化は国家としての重大使命であり、本研究を開始した2020年4月以降には日本においても2050年までのカーボンニュートラル宣言 (2020年10月26日 首相所信表明演説) が出されるなど、研究開始前とは状況が大きく変わり、遂行期間 (2020年度～2022年度) において加速度的に変化していった。そのような状況から、カーボンニュートラル達成に向けて重要な技術のひとつである、CO₂を回収し、貯留もしくは利用する技術 (CCUS) の開発は必須となり、ブレークスルーが強く求められている。CO₂回収技術としては、吸収法、吸着法、膜分離法などが知られている。このうち、アミン溶液などを用いた化学吸収法が商業化し先行しているが、回収コストが高い、吸収剤の酸化劣化を防ぐことができない、再生のためのエネルギーが膨大である、減圧条件下に対応できないといった課題の解決が難しく、未解決のまま使用されている状況である。そこで、吸着法や膜分離法の開発が望まれているが、現状の吸着法においては用いる吸着剤の吸着容量の低さや同じく再生コストの高さなどが課題として挙げられている。また、CO₂発生源によって濃度が大きく異なる他、究極的にはネガティブエミッション技術として空気中からの直接回収 (Direct Air Capture, DAC) が求められるなど、多くの点において研究開発が必要である。

本研究開発では、革新的なCO₂吸着剤としてゼオライトの骨格にヘテロ金属原子を導入したルイス酸性ゼオライトに着目し、また合成法や合成後の後処理手法を開発することで高機能化することを目指した (図1.1)。ゼオライトとは結晶性の無機多孔質材料である。ゼオライトはこれまでもCO₂吸着剤として検討されてきたが、多くはアルミノケイ酸塩であり、ブレンステッド酸性であることからCO₂との相互作用は強くない。一方ゼオライト骨格中にTi、Zn、Zr、Snなどを置換したゼオライトはルイス酸性を有することが知られているが、これまでは骨格への金属導入量が少なく、吸着剤としては用いられてこなかった。これに対し、研究代表者は種々の高Zn含有ゼオライトを始めとする新規ゼオライトを開発してきた。しかしながら、それら新規ゼオライトのCO₂吸着剤としての評価は行っておらず、特性評価およびそれらを用いた吸着システムの開発が求められている。

以上の背景を踏まえて、本研究における目的を以下に設定した。革新的CO₂吸着剤を開発し、その評価を行う。性能評価の指針として、吸着容量だけでなく、再生の容易さや競合物質に対する選択性、CO₂濃度が増加した場合の性能も評価する。

酸化ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化カリウム、フッ酸、テトラエトキシシラン (TEOS)、硝酸リチウム、硝酸アンモニウム、硝酸カリウムは富士フイルム和光純薬株式会社より入手した。水酸化アルミニウム、LUDOX HS-30およびAS-40 (コロイダルシリカ) は、Sigma-Aldrichから入手した。水酸化トリメチルアダマンチルアンモニウム (TMAdaOH) 水溶液は、SACHEM社から入手した。

CHA型ジシロケートゼオライトは、先行研究¹⁾を参考にして合成した。下記に示す各種反応条件において水熱合成を行い、固体生成物をろ過し、蒸留水で洗浄した後、80 °Cのオーブンで乾燥させた。その後、550 °Cまたは650 °Cで5時間焼成した。生成物は、XRD、SEMおよびN₂吸着によって評価した。

種結晶を添加しない合成法

水酸化リチウム水和物を水に溶解させたものにヒュームドシリカを加え、2時間攪拌した (混合物A)。TMAdaOH (N, N, N-トリメチルアダマンチルアンモニウムヒドロキッド) の水溶液に酢酸亜鉛を加え、5分間攪拌した (混合物B)。混合物AとBをテフロンカップで混合し、5分間攪拌した後 (混合物C)、T °Cのオーブンでt日間加熱した (T = 150、160、t = 7、10)。反応混合物の組成は、SiO₂: xZnO: 0.42TMAdaOH: 0.08LiOH: 30H₂O (x = 0.03-0.05) とした。生成物は必要に応じてZnCHA-T-t-xと表記している。

種結晶を添加する合成法

合成スキームは上記の種結晶無添加時と同様であるが、ZnCHA-150-10-0.05試料を種結晶として混合物Cに添加し、150 °Cのオーブンでt日間 (t = 5、7) 加熱した。反応混合物の組成は、SiO₂: xZnO: 0.42TMAdaOH: 0.08LiOH: 30H₂O (x = 0-0.10) とした。生成物は必要に応じて、ZnCHA-150-t-x-sと表記している。また、本郷製条件を元として、Ti、Gaなどの他の金属導入CHA型ゼオライトの合成も行った。

攪拌条件下での合成法

合成スキームは上記の種結晶無添加時と同様であるが、ZnCHA-150-10-0.05試料を種結晶として混合物Cに添加し、150 °Cのオーブンで7日間、40rpmにて回転させながら加熱した。反応混合物の組成は、SiO₂: xZnO: 0.42TMAdaOH: 0.08LiOH: 30H₂O (x = 0-0.15) とした。生成物は必要に応じてZnCHA-150-7-x-rと表記している。

アルミニウム添加条件下での合成法

合成スキームは上記の種結晶無添加時と同様であるが、混合物Bに水酸化アルミニウムを添加し、150 °Cのオーブンで7日間加熱した。反応混合物の組成は、SiO₂: xZnO: 0.42TMAdaOH: yAl(OH)₃: 0.08LiOH: 30H₂O (x = 0.05-0.20, y = 0.05-0.20) とした。生成物は必要に応じてZnAlCHA-x-yと表記した。

3.1.2 MOR型ゼオライトの合成

研究代表者の既報の論文^{1,2)}を参考にして、Al含有量が多いMOR型ゼオライトやZn導入MOR型ゼオライトを合成した。AlリッチMORについては、反応混合物組成を0.275Na₂O: 0.025Al₂O₃: SiO₂: 25H₂Oとした。水酸化ナトリウム水溶液にアルミン酸ナトリウムを添加し、透明な溶液が得られた後、ヒュームドシリカおよび必要に応じて種結晶を添加し、その後、流動性のある混合物が得られるまで、激しく攪拌した。水熱合成では、前駆体混合物を23 mLテフロン容器を備えたステンレス製オートクレーブに移し回転条件下で140 °Cにて加熱した。生成物はろ過により回収、洗浄し、乾燥後に白色粉末として得た。Znの導入には共沈法を用い、あらかじめZnがシリカマトリックス中に分散した非晶質ゲルを調製した。得られた前駆体を用いて反応混合物を調製しその組成は1.84Na₂O: 0.5(1-x)Al₂O₃: xZnO: ySiO₂: 120H₂O (x = 0.1-1, y = 4.0-8.0) とした。同様に水熱合成を行い、生成物を回収した。また、その他の市販品のMOR型ゼオライト (東ソー製合成ゼオライトおよび新東北化学工業製天然ゼオライト) を入手し比較に用いた。

3.1.3 MFI型ゼオライトの合成

既報³⁾に従い、アルミノシリケートおよびZn導入MFI型ゼオライトを合成した。Znの導入のための前駆体調製は遊星ボールミルを用い、ヒュームドシリカと酸化亜鉛を混合した。通常の水熱合成法に加えて、あらかじめ乾燥させたドライゲルを調製し、水蒸気存在下で結晶化させるドライゲルコンバージョン法も検討した。具体的には、反応混合物を調製した後に、80 °Cのホットプレート上で水分を蒸発させ、ドライゲルを調製した。水熱反応用のオートクレーブのテフロン内筒に入れたひと回り小さいテフロン容器に反応混合物を入れ、外側に水を1 g程度入れることで反応混合物と液体の水とが接しないようにした。水熱反応、ドライゲルコンバージョンともに反応温度は150-

190 °Cとし、生成物をろ過に分離、洗浄した。

3.1.4 ゼオライトの後処理による高機能化

Znの導入

ゼオライトを0.4 Mの硫酸により処理した後に、0.7-3.5 Mの硝酸亜鉛もしくは酢酸亜鉛を加え室温で攪拌した。溶液を乾燥させた後に、550 °Cにて焼成し生成物を得た。導入対象のゼオライトとしては上記にて合成したゼオライトの他、FAU型ゼオライトも市販品（東ソー製）を出発物質として用いた。

フッ化物水溶液を用いた処理

ゼオライトを処理溶液に加え、40-170 °Cにて3-24 時間水熱処理を行った。処理溶液組成はTEAOH: NH_4F : H_2O = 0-1: 0-1.14: 15 (標準条件: 0.1: 0.1: 15)とした。ここでTEAOHは水酸化テトラエチルアンモニウム、 NH_4F はフッ化アンモニウムである。処理を行ったサンプルは洗浄、乾燥し白色粉末を得た。

アルカリ性溶液を用いた処理

ゼオライトを所定の濃度の水酸化ナトリウム溶液 (0.5-2 M) に加え、80-120 °Cにて1-24時間処理を行った。処理後のサンプルは洗浄、ろ過、乾燥により白色粉末を得た。

酸性溶液を用いた処理

ゼオライトを所定の濃度の硫酸 (0.5-2 M) に加え、80-120 °Cにて1-24時間処理を行った。処理後のサンプルは洗浄、ろ過、乾燥により白色粉末を得た。

3.1.5 材料の評価

ゼオライト試料の細孔容積は、Autosorb-iQ2MP (アントンパール社製) を用いた窒素吸着等温線の解析により測定した。圧力変化とそれに伴う吸着量を測定し、その結果を横軸に相対圧力、縦軸に吸着量をとって等温線上にプロットする。等温線の形状は、細孔の有無や大きさ、吸着エネルギーによって変化することが知られている。サンプルの結晶相はX線回折 (XRD) 装置 (Rigaku Ultima IV) により回折パターンを得ることで同定し、各ピークの積分強度より相対結晶化度を得た。粒子形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

3.2 CO_2 吸着挙動解析

3.2.1 吸着等温線による評価

各サンプルの CO_2 吸着等温線の取得にはBELSORP Max (マイクロトラックベル) を用いた。サンプルは測定前に前処理を行うことで吸着している水分を除き、各測定温度において平衡吸着量を求めた。研究の進捗に伴って、Direct air capture (DAC) に有効と思われるゼオライトがいくつか得られたことから、当初の研究計画に加えて、極低圧の吸着等温線 (空気中の CO_2 濃度400 ppmなので相対圧 $P/P_0 = 4 \times 10^{-4}$) も取得し、吸着量を比較した。

3.2.2 VSA (vacuum swing adsorption) 法による評価

下図1.2に示す熱天秤 (島津社製DTG-60) にガスを流通させ、真空引きを行うことで、VSA法による CO_2 吸着挙動を調べた。

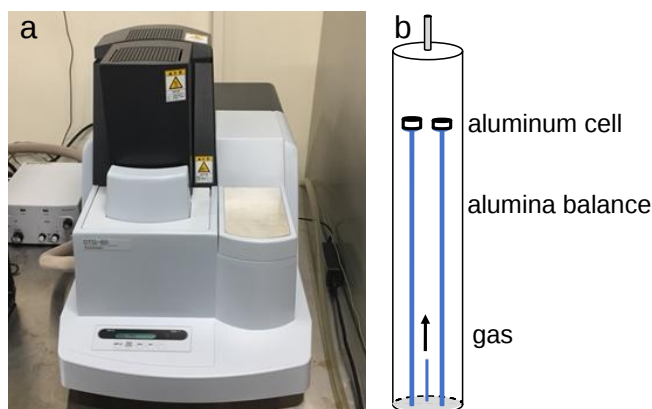


図1.2 用いた熱天秤とガスフロー図

3.2.3 TSA (temperature swing adsorption) 法による評価

上記のVSAに用いたものと同様の熱天秤(島津社製DTG-60)にガスを流通させることでTSA法によるCO₂吸着挙動を調べた。温度プロファイルは下図1.3に示す通りとし、繰り返し回数を3回もしくは10回として測定した。

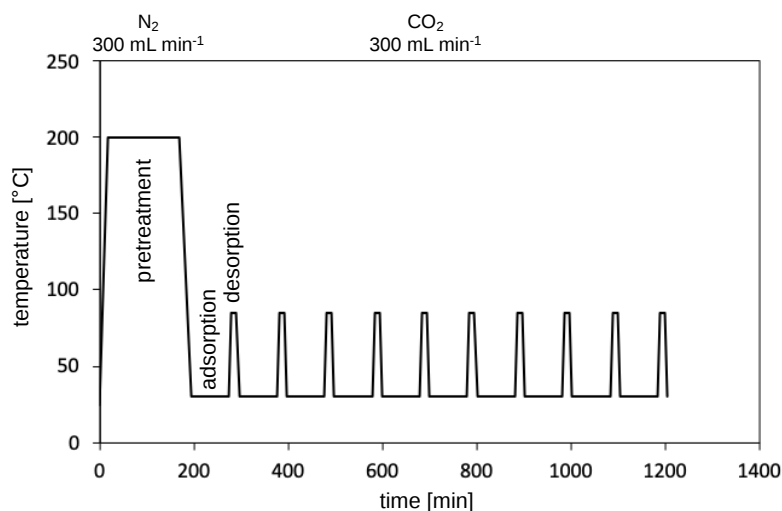


図1.3 TSA法における温度プロファイル

3.3 プロセス計算

より実用を目指した検討とするため、当初の研究計画に加えて、ガス火力からの排ガス(CO₂ 約3%)回収およびDirect air capture (DAC, CO₂ 約400 ppm)プロセスをモデルケースとして、開発材のゼオライトを温度スイングおよび圧カスイングにより用いた場合のCO₂ 1トンあたりの回収コストを求め、近年盛んに研究されているMetal-organic framework (MOF) と比較を行った。既報⁴⁾を参考に前提条件として、CO₂回収量112 t/h、電気料金 12 円/kWhとして計算を行った。ゼオライトはハニカムなどは用いずにペレット状にて吸着塔に充填されるとし、必要な吸着管のサイズを求めた。必要エネルギーとしては、前処理による水分除去、吸着のための送風、脱着のための加熱または減圧を考慮した。その他必要な装置を含み、建設費を考慮した。

4. 結果及び考察

4.1 ゼオライト吸着剤の合成

4.1.1 CHA型ゼオライトの合成

種結晶を用いない場合には10日の合成時間を要し、さらに不純物として層状ケイ酸塩が副生した。層状ケイ酸塩の生成はSEM像からも確認された。ゼオライトは一般に反応条件における準安定相として得られ、長時間の反応においてはオストワルドステップルールに則ってより安定な相へ生成物に変化する場合が多く知られている。一方、種結晶の添加により結晶化時間は7日以内にまで短縮可能であり、不純物がなく高い結晶化度のCHA型ゼオライトが得られることを確認した(図1.4)。SEM像からは、CHA型ゼオライトに特徴的であるキュービック状の粒子が観察された。UV-visスペクトルからは、骨格内のZnに由来する吸収のみが観察され、ZnOなどは生成していないことが確認された。

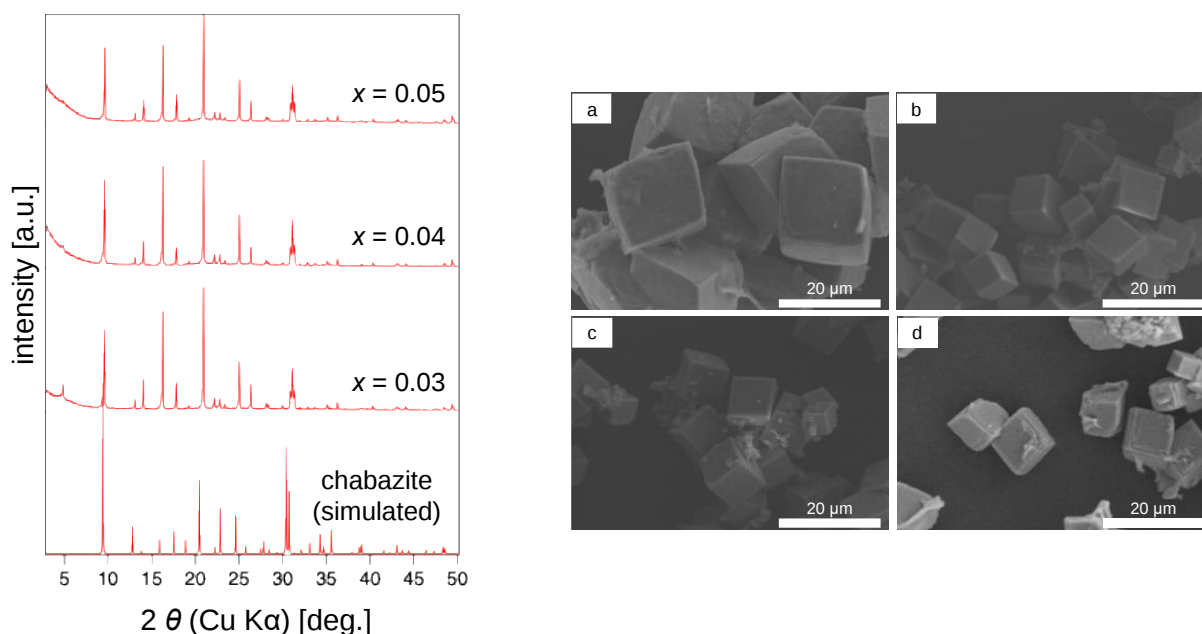


図1.4 ZnCHA-150-10-xサンプルのXRDパターン(左)とSEM像

同様に、ZnとAlの両方を含むもの、Alのみを含むものについても結晶化を確認し、各種CHA型ゼオライトを得ることができた。Zn含有量向上のために、原料調製法の工夫、種結晶の種類の工夫および亜鉛水酸化物や酸化物を沈殿させないための反応混合物の最適化により、既報の値を超える高いZn含有量のCHA型ゼオライト(17 wt% Zn)を有するCHA型ゼオライトの合成に成功した。

4.1.2 MOR型ゼオライトの合成と後処理

得られたMOR型ゼオライトの代表的なX線回折パターンを図1.5に示す。回折パターンより、十分に結晶化したMOR型ゼオライトが得られていることを確認した。Znを導入した場合にも結晶構造は保たれていることを確認した。アルカリ性溶液を用いた後処理により結晶性の低下(80%程度)が見られた。

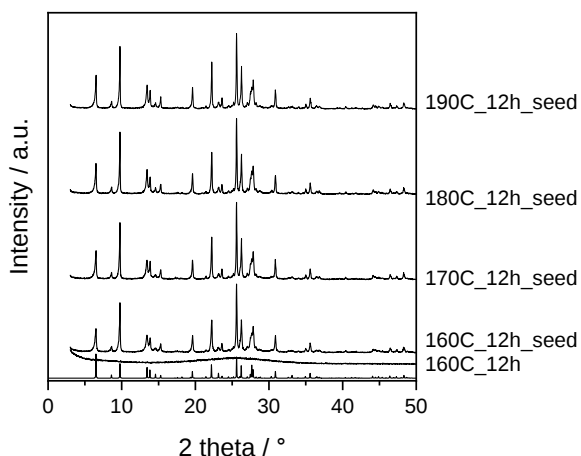


図1.5 MOR型ゼオライトのX線回折パターン

4.1.3 MFI型ゼオライトの合成と後処理

X線回折パターンより、合成により得られた生成物は十分に結晶化したMFI型ゼオライトが得られていることを確認した。図1.6および1.7にそれぞれ濃度の異なるNaOH溶液で処理したMFI型ゼオライトのX線回折パターンおよび窒素吸脱着等温線を示す。0.1 Mにて処理したサンプルは高い結晶性を保っていることが分かる。一方、0.4 Mにて処理したサンプルにおいては結晶性の低下が顕著である。吸着等温線も結晶性の低下と対応してマイクロ孔

容積も減少しており、一致した傾向を示している。一方、アルカリ溶液処理により、ゼオライトの結晶構造に由来するマイクロ孔に加えてより大きなメソ孔が見られるようになり処理の進行に伴って増加している。また、アルカリ溶液処理はシリケート種を溶解させやすいことから、生成物は処理前と比較してSi/Al比が低下していた。

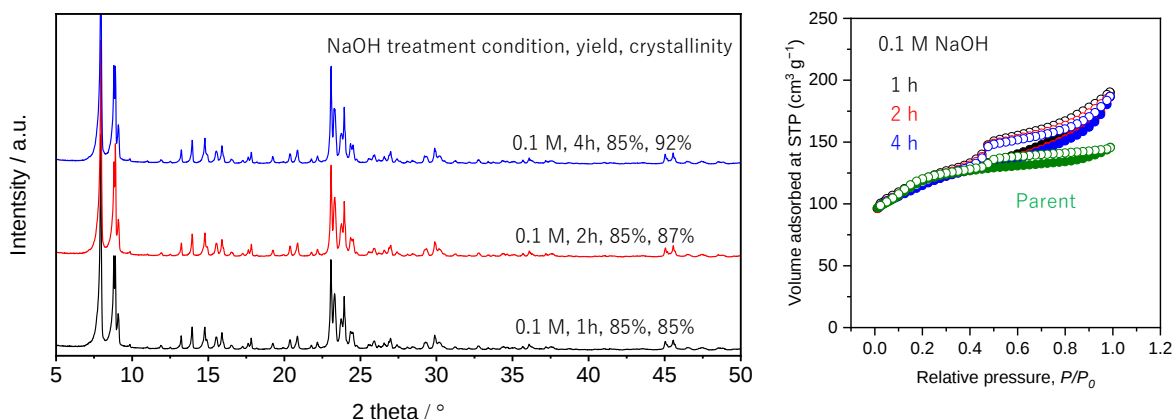


図1.6 0.1 M NaOHにより処理したMFI型ゼオライトのX線回折パターン(左図)と窒素吸脱着等温線の変化

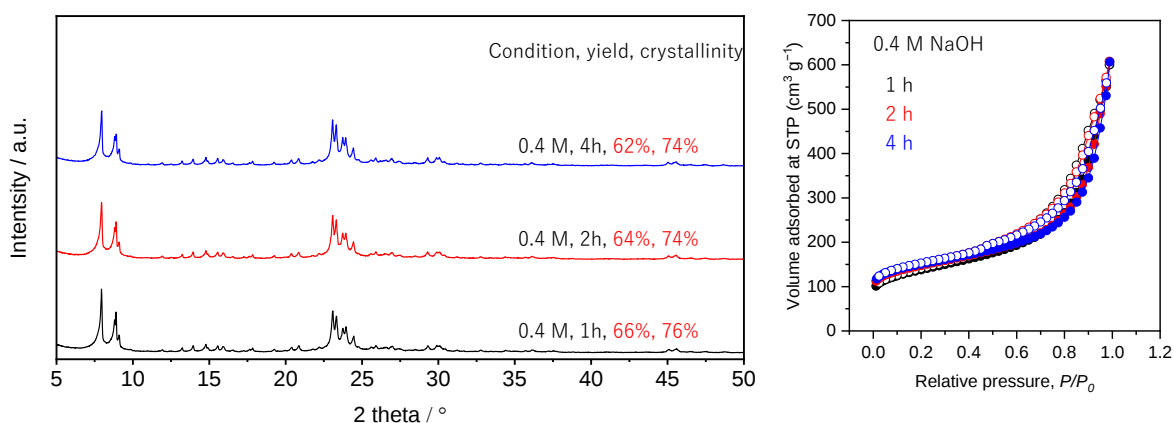


図1.7 0.4 M NaOHにより処理したMFI型ゼオライトのX線回折パターン(左図)と窒素吸脱着等温線の変化

FAU型ゼオライトに関して、市販のゼオライトに対して脱Al処理とそれにより生じた欠陥へのZn原子の導入を検討した(図1.8)。X線回折パターンより、生成物は一部のサンプルにおいて結晶性が低下しているが、処理後も結晶構造を保っており、酸化亜鉛のピークは確認されなかった。また、UV-visスペクトルより、骨格内に導入されたZnのピークのみが見られたことから、Znの骨格への導入に成功したと考えられる。その他のゼオライトについても適宜合成、吸着特性評価を実施した(図1.9)。

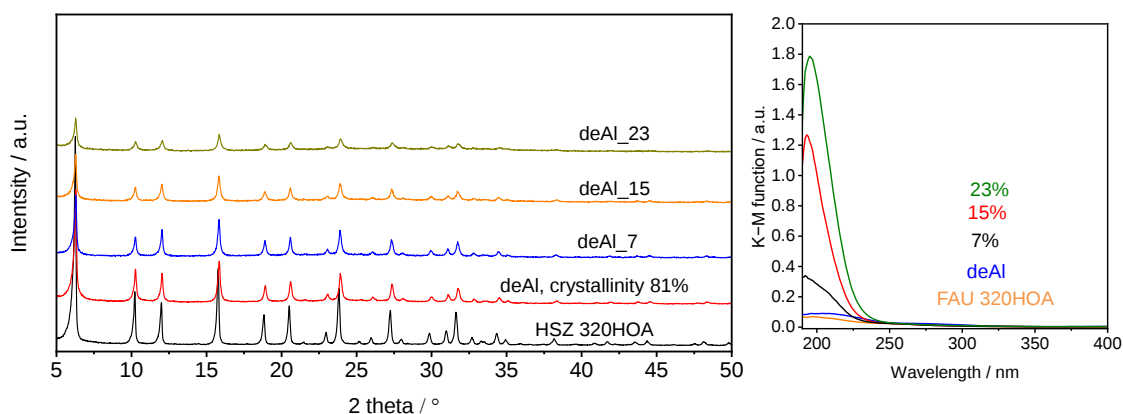


図1.8 Zn導入FAU型ゼオライトのX線回折パターン(左)とUV-visスペクトル(右)

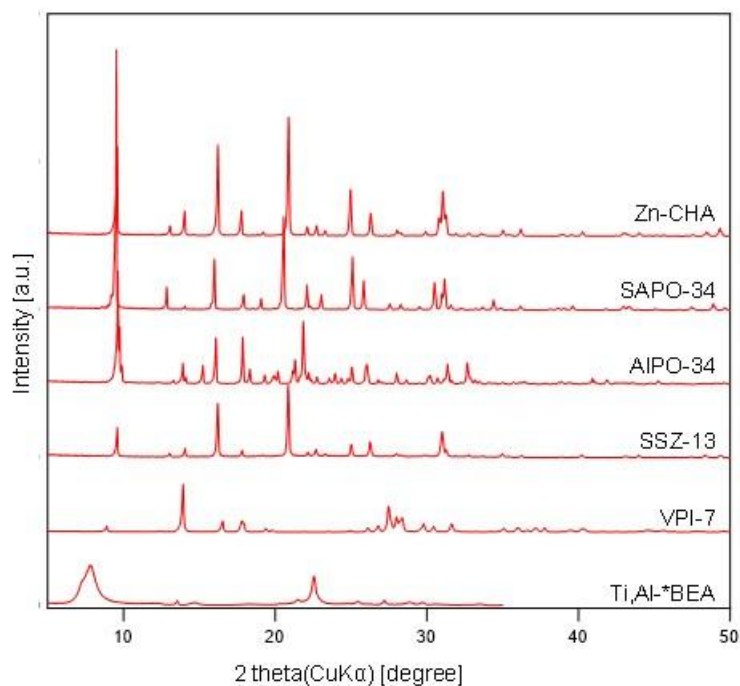


図1.9 合成したその他のゼオライトの粉末X線回折パターン

4.2 CO₂吸着挙動解析

4.2.1 吸着挙動の温度依存性と脱着率

図1.10に30 °C~85 °Cでスイングした典型的なTSA測定結果を示す。前処理後の重量増加変化より1回目の吸着量を求めることができるが、温度を上げて初期の重量まで戻らない(= 吸着したCO₂が抜けきらず残存している)ことがわかる。その後10回繰り返しスイングさせた際には、2回目以降は吸着量および脱着量ともに大きく変わらず、同じ幅でスイングしている。ここで脱着率を(脱着量の平均値)/(1回目の吸着量)として定義し、サンプル間の比較に用いた。

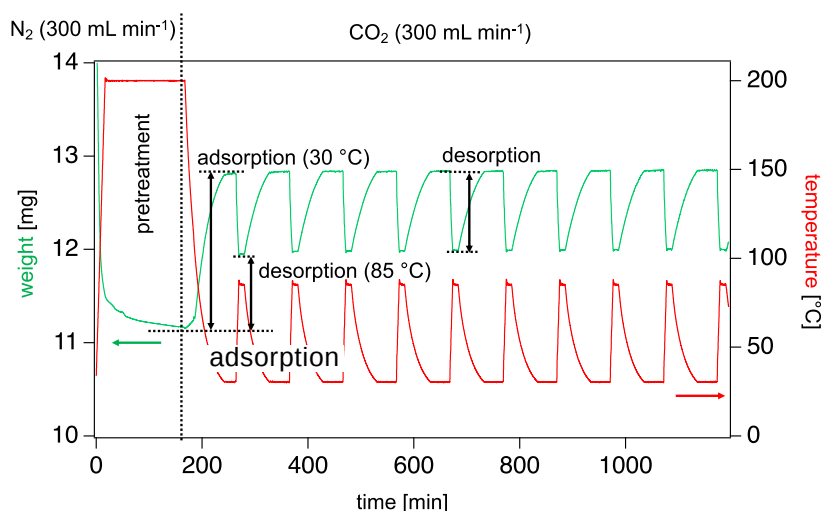


図1.10 典型的なTSA測定結果

CHA型ゼオライトについて、TSAにより測定された脱着率を図1.11に吸着量との関係としてまとめたものを示す。興味深いことに、Zn含有量が増えるにつれて脱着率が向上し、最大で85 °Cにおいても0.90程度を示すサンプル

が得られた。比較対象のゼオライト(FAU)については0.50程度であることからZnCHAの高い脱着率がわかる。吸着量が減少傾向にあるのは、半径の大きいZnが骨格に置換したことにより、結晶骨格が歪み、細孔径の低下などが起こっていると考えられる。

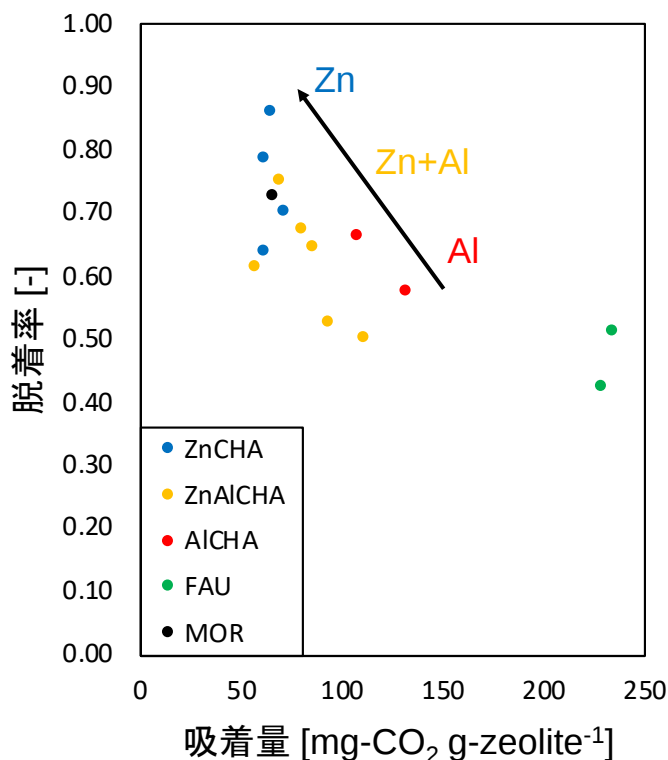


図1.11 TSAにおけるZnの導入による脱着率と吸着量の変化

4.2.2 吸着挙動に関する考察と吸着熱の測定

同様の傾向はVSAにより脱着率を測定した場合にも見られ、Zn導入ゼオライトはアルミノシリケートゼオライトと比較してCO₂と弱く相互作用していると考えられる(図1.12)。

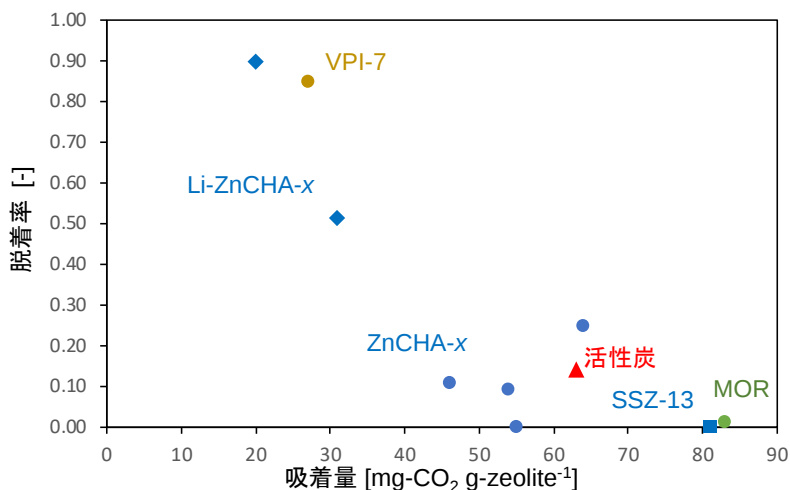


図1.12 VSA法による脱着率の評価結果

CO₂の吸着様式は、骨格との相互作用及び、骨格外カチオンとの相互作用が考えられるが、イオン交換により骨格外カチオンを変えた際に吸着挙動が変化し、またカチオンをプロトン(H⁺)とした場合には大きく吸着量が減少したことから、骨格外カチオンがCO₂の吸着点として支配的に働いていると考えられる。点電荷の骨格外カチオン

とそれにより誘起されるCO₂の誘起双極子が相互作用していると考えられる。この際に、骨格外カチオンの電荷状態はゼオライト骨格の負電荷により変化すると考えられる。アルミノシリケートとZn導入ゼオライトをプロトン型とした際に、酸強度が異なり、Znにより誘起される場合のほうが弱いことが知られている。このことは、その他の骨格外カチオン電子状態にも同様の差異が見られる可能性を示唆しており、Znを導入した骨格が誘起する負電荷を補償しているカチオンの方がCO₂との相互作用が弱くなったと考えられる。吸着等温線について温度を変化させて測定することで、吸着熱を計算することができる。Zn-CHAについて吸着熱を測定した結果を図1.13に示す。

図1.13 Zn-CHAのCO₂吸着における吸着熱

既報のアルミノシリケートと比較してZn導入ゼオライトに特徴的な点として、低吸着量の領域においては吸着熱が高く(=相互作用が強い点に吸着している)、吸着量が増大するに連れて急激に吸着熱が低くなる(=相互作用が弱い点が残っておりそこへ吸着する)。この結果は、脱着率の高さと整合するとともに、低吸着量において特異的に強い相互作用を示す吸着点が存在していることを示唆している。相互作用が強くなる要因として、Si⁴⁺をAl³⁺で置換した場合、1原子あたり1価の負電荷を誘起することと比較して、Zn²⁺により誘起される負電荷は1原子あたり2価となることから、骨格外カチオンが近距離に存在する確率が高いこと、または、半径の大きなZnの導入により骨格が歪み、CO₂の分子サイズに特異的にフィットする細孔を形成している可能性が挙げられる。これらの結果は、当初の予想を大きく超えるものであり、低吸着量において強い相互作用を示す特徴から、より低濃度での吸着挙動に着目するに至った。特に近年注目を集めるDirect air capture (DAC)技術は、カーボンニュートラル達成への切り札のひとつと考えられており、革新的な吸着剤が強く求められている。

4.2.3 DACを目指した極低濃度領域への展開

各種ゼオライトのCO₂吸着等温線をリニアスケールと片対数スケールで表示したものを図1.14に示す。サンプルの数字において標準品をサンプル-1とし、Zn導入等を行ったサンプルのうち最も性能が良かったものをサンプル-2として示している。通常のリニアスケールの等温線においては、高相対圧側のデータを読み取りやすく、吸着容量は構造や組成に依存して変化している事がわかる。また、等温線の形はそれぞれのゼオライトにて異なっており、低圧側の立ち上がりに違いが見られる。低相対圧での吸着の様子がより見やすくなるのが片対数表示である。CO₂の空気中濃度は400 ppm程度であり、図中に点線により示した相対圧が400 ppmに相当する。従来品と比較して開発品は極低圧での吸着量が増大しており、DAC向け吸着剤としての活用が期待される。MOR型構造について、CO₂⁵⁾やN₂O⁶⁾といった類似した構造の分子に対して低濃度での高い吸着性能を示すことが代表者が所属するグループを含めて近年報告されており、結晶構造中に特異的にこれらの分子を吸着し易い形状が存在していると考えられる。結晶構造の影響に加えて、骨格の組成や骨格外カチオンの影響について検討を行った。

図1.14 合成したゼオライトのリニアスケール(上)と片対数スケール(下)のCO₂吸着等温線

MFI型ゼオライトに関して、アルカリ溶液処理前後でのCO₂吸着挙動の変化を図1.15に示す。アルカリ処理によりCO₂吸着量が増加することがわかった。特に0.4 MのNaOHを用いて処理した場合に、結晶化度が低下しているにも関わらず吸着量が増加していることは、興味深い。アルカリ処理による効果としては、組成の変化によるものと、細孔構造の変化によるものの双方が寄与していると考えられる。特に細孔構造の変化については、吸着速度に大きく現れていることがわかった(図1.16)。アルカリ処理の進行に伴い、ゼオライトの結晶構造由来のマイクロ孔(< 2 nm)に対するより大きなメソ孔(< 50 nm)およびマクロ孔(> 50 nm)の割合が増加している。これらは細孔径の小さなマイクロ孔と比較すると分子の拡散性に優れており、吸着速度が向上したと考えられる。吸着および脱着の速度は、実用装置においてスイングする際の運転条件設定に大きく関わってくることから重要である。

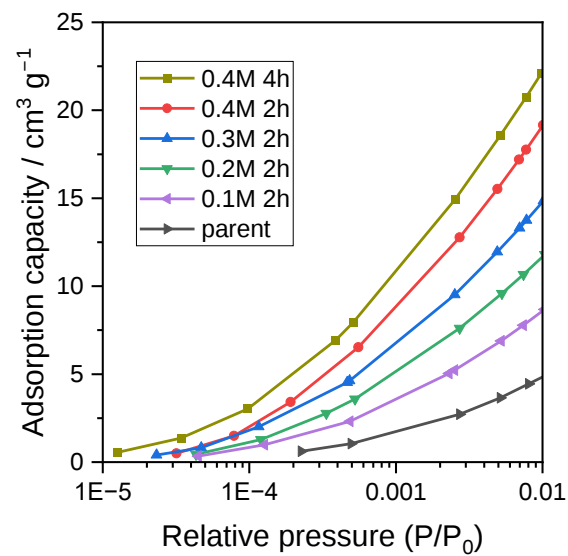
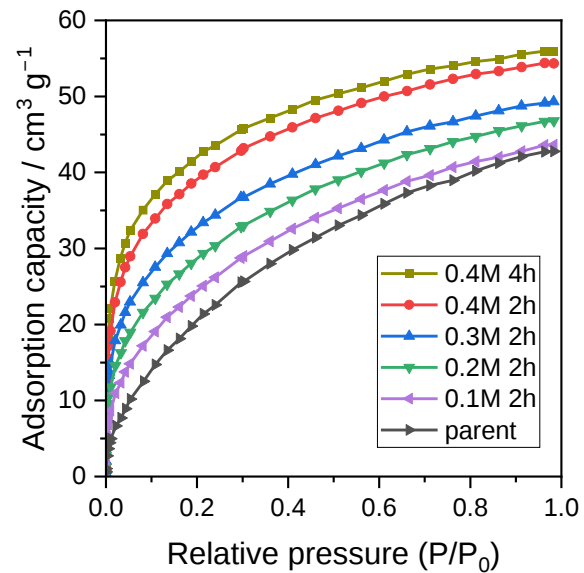


図1.15 アルカリ溶液処理を行ったMFI型ゼオライトにおける
リニアスケール(上)および片対数スケール(下)のCO₂吸着等温線

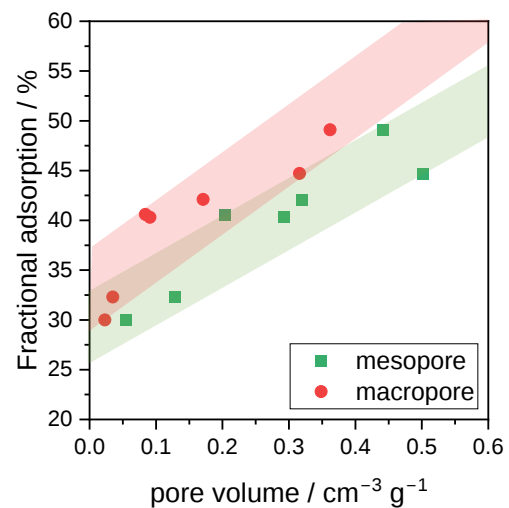
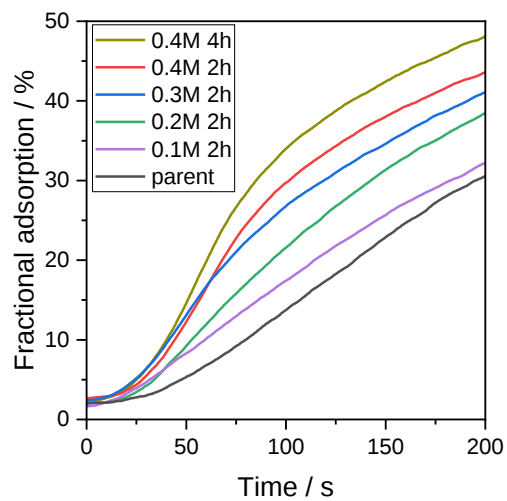


図1.16 MFI型ゼオライトにおける吸着速度(左)とメソ孔およびマクロ孔との関係(右)

4.3 実用化を目指したプロセス評価及びコスト比較、今後の展開

ゼオライトを吸着剤として用いるハニカムローター型の装置を想定し、コスト計算を行った。一般的な排ガスとして、石炭火力などで想定されるCO₂ 14%含む排ガスをハニカムローターを用いたTSAプロセスを用いて回収したとして、寿命を20,000サイクル(1日に10サイクル、年間200日稼働させたとして10年)と仮定すると、ゼオライト価格が1000円/kg程度であれば、本研究において達成している吸着容量において吸着剤のコストは500円/t-CO₂程度となり、回収コストとして1000~2000円/t-CO₂を目指す上で許容される範囲であると考えられる(図1.17)。

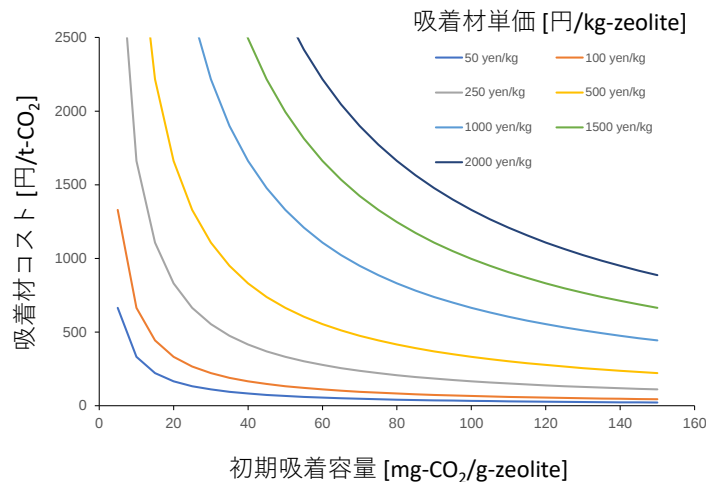


図1.17 初期吸着容量および吸着剤単価とCO₂ 1トンあたりコストの概算

また、当初の予定を超える研究成果の創出と、国内外の状況の変化に伴い、Direct air captureへの展開の可能性が現実味を帯びてきたことから、コスト計算を行った。引用文献⁴⁾にて計算されていたMetal-organic framework (MOF) を用いたDACのコスト計算を参考として、同様の回収量を達成するためにゼオライトを用いた場合のコストを試算した(図1.18)。ゼオライトの価格は前述のハニカムローターにおける検討をもとに、1000円/kgとして、寿命を10年と仮定した。MOFがその価格の高さだけでなく、寿命が短く交換頻度が高いことから吸着剤による変動費がかなり高くなるのに対して、ゼオライトを用いた場合にはかなり抑えられることが分かる。さらに、変動費のうちエネルギー消費においては、脱着のための熱が最も大きな割合を占めていることから、ゼオライトを用いた際に、温度スイングではなく圧力スイングによる動作が可能であれば、エネルギーコストも大きく低減させることが可能であることがわかった。一方、吸着性能としては、今回得られた中で最も吸着量が多いMOR型を用いたとしても、MOFの方が高いため、吸着塔などのサイズは大きくなるを得ず、装置コストはゼオライトの方が上昇した。また、水分除去の前処理の影響もゼオライトの場合には無視することができず、コスト上昇の要因となっている。また、どの方式においても建設コストの大きさは無視できず、建設費を抑えるための工夫が必要であると考えられる。これらの積算の結果、MOFと比較してゼオライトを用いる場合にコスト面において有利であるという結論にいたった。

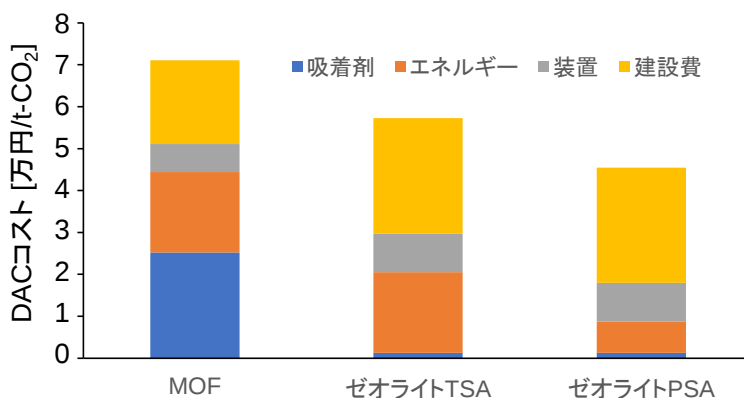


図1.18 DACコストの比較

5. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
高吸着容量・高選択性を両立するCO ₂ 吸着剤の開発	<u>目標を大きく上回る成果をあげた</u> 吸着容量の目標値を上回る吸着剤を開発するだけにとどまらず、吸着機構について得られた知見を合わせることで、予想を超えて極低濃度CO₂(空気中の400 ppm相当)に対して高い吸着性能を示す吸着剤の開発にも成功した。さらに、実用を意識したコスト計算も行い、今後のCO₂吸着システムを考える上で重要な知見を得た。

サブテーマ1目標	目標の達成状況
• 種々のルイス酸性ゼオライトへの吸着点の大量導入 既存ゼオライト(例: Si/Ti=100とするとTi0.8 wt%程度)の約3倍となる骨格金属種導入量3 wt%を目指す。 • CO₂ 吸着挙動の解明 金属導入量とCO₂吸着量との相関と脱着の容易さについて検討を行う • 吸着剤の最適化による高容量、高選択性の両立 現行材(アミン修飾メソポーラスシリカ)の3倍程度の75 mg-CO₂/g-zeoliteを目指す	<u>目標を上回る成果をあげた</u> • 当初の想定量よりも多い骨格へのZn導入量として、17 wt%を達成 <u>目標を大きく上回る成果をあげた</u> • Znの導入により吸着したCO₂の脱離率が飛躍的に向上することを見出した • 後処理と吸着挙動理解により吸着速度の向上を達成 <u>目標を大きく上回る成果をあげた</u> • 高い脱着率を示すサンプルにおいても、飽和吸着量として目標を上回る107 mg-CO₂/g-zeoliteを達成した。さらに予想を大きく上回る成果として、極低濃度条件(400 ppm相当)において48 mg-CO₂/g-zeoliteを達成。

6. 引用文献

- 1) Ching-Tien Chen, Kenta Iyoki, Hiroki Yamada, Sohei Sukenaga, Mariko Ando, Hiroyuki Shibata, Koji Ohara, Toru Wakihara, Tatsuya Okubo, J. Phys. Chem. C, 123, 20304–20313, 2019.
- 2) Natsume Koike, Watcharop Chaikittisilp, Kenta Iyoki, Yutaka Yanaba, Takeshi Yoshikawa, Shanmugam Palani Elangovan, Keiji Itabashi and Tatsuya Okubo, Dalton Trans., 46, 10837-10846, 2017.
- 3) Peidong Hu, Kenta Iyoki, Hiroki Yamada, Yutaka Yanaba, Koji, Ohara, Naonobu Katada, and Toru Wakihara, Microporous Mesoporous Mater., 288, 109594, 2019.
- 4) 国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター, LCS-FY2020-PP-06, 2020.
- 5) Donglong Fu, Youngkyu Park, Mark E. Davis, PNAS, 119 e2211544119, 2022.
- 6) Keita Yamashita, Zhendong Liu, Kenta Iyoki, Ching-Tien Chen, Shoko Miyagi, Yutaka Yanaba, Yusuke Yamauchi, Tatsuya Okubo, and Toru Wakihara Chem. Commun., 57, 1312–1315, 2021.

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- 1) R. Oishi, D. Li, M. Okazaki, H. Kinoshita, N. Ochiai, N. Yamauchi, Y. Kobayashi, T. Wakihara, T. Okubo, S. Tada, K. Iyoki: J. CO₂ Util., Precise tuning of the properties of MOR-type zeolite nanoparticles to improve lower olefins selectivity in composite catalysts for CO₂ hydrogenation, in press (2023) (IF:8.3)

<査読付き論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

【サブテーマ1】

- 1) Kenta Iyoki, Tatsushi Yoshioka, Masanori Takemoto, Yukichi Sasaki, Akira Endo, Takahiko Takewaki, Tatsuya Okubo, Toru Wakihara, 9th Conference of the Federation of the European Zeolite Associations, Stabilization effects of pore fillers in post-synthetic, liquid-mediated modification of zeolites, 国際、2023年
- 2) Kenta Iyoki, The 5th International Symposium on Smart Materials and Process towards Sustainable Future, Efficient Synthesis and Post-synthetic Stability Improvement of Zeolites, 国際、2023年
- 3) Kenta Iyoki, The 14th Japan-Korea Symposium on Materials and Interfaces, Post-synthetic treatments for improving stability of zeolites, 国際、2022年
- 4) 大石琉聖、岡崎未奈、木下泰嘉、Duanxing Li、小林芳男、山内紀子、大久保達也、脇原徹、多田昌平、伊與木健太、第38回ゼオライト研究発表会、二酸化炭素水素化のための複合化触媒におけるMOR型ゼオライトナノ粒子の形態制御、国内、2022年
- 5) Kenta Iyoki, 4th International Symposium on Porous Materials 2022, Stabilization of zeolites via post-synthetic, liquid-mediated modification with the aid of pore-fillers, 国際、2022年
- 6) 伊與木健太、化学工学会新潟大会、ゼオライトの結晶化挙動と高効率な合成法開発、国内、2022年
- 7) Kenta Iyoki, Ryusei Oishi, Duanxing Li, Hiroka Kinoshita, Mina Okazaki, Anand Chokkalingam, Peidong Hu, Noriko Yamauchi, Yoshio Kobayashi, Shohei Tada, 12th International Conference on Environmental Catalysis, Influence of Zeolite Properties on Bifunctional Catalysts for One-pass Lower Olefins Synthesis via CO₂ Hydrogenation, 国際、2022年
- 8) 伊與木健太、粉末粉体冶金協会第129回講演大会、合成法と後処理法の開発によるゼオライトの作り込み、国内、2022年
- 9) 伊與木健太、セラミックス協会関東支部講演会、ゼオライトの合成とCCUSへの応用、国内、2022年
- 10) Kenta Iyoki, 2022 Tsinghua-UTokyo Joint Symposium on Chemical Engineering, Post-synthetic modification of zeolites for improvement of stability, 国際、2022年
- 11) Kenta Iyoki, Materials Oceania 2021, Rational Synthesis and Stability Improvement of Zeolites, 国際、2021年
- 12) Kenta Iyoki, UTokyo-NTU Joint Conference 2021, Rational Synthesis and Stability Improvement of Zeolites, 国際、2021年
- 13) Kenta Iyoki, Kakeru Kikumasa, Takako Onishi, Yasuo Yonezawa, Anand Chokkalingam, Tatsuya Okubo, Toru Wakihara, 8th Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA 2021),

Extremely Stable Zeolites Developed via Liquid-Mediated Self-Defect-Healing, 国際、2021年

- 14) 伊與木健太、化学工学会 第86年会(国内)、2021年、液相を媒介した協奏的相互作用によるゼオライトの超高耐久化技術の開発
- 15) 伊與木健太、第126回触媒討論会(国内)、2020年、ゼオライトの超高耐久化手法の開発
- 16) 伊與木健太、東京大学国際オープンイノベーションシンポジウム(国内)、2020年、ゼオライト触媒によるイノベーション

(3)「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

- 1) 第362回化学システム工学専攻公開セミナー「ゼオライトの効率的合成法および高機能化手法の開発」
(主催: 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻、2021年5月20日、オンライン、観客約50名)にて講演
- 2) エコプロonline2021にて動画を公開「環境問題解決へ向けた孔の研究」
- 3) UTalk(一般向けサイエンスカフェ)にて講演「小さな孔で世界を変える」2022年1月8日、オンライン
- 4) オープンキャンパスにてミニ講座の動画を公開「環境問題に立ち向かう化学と工学: 小さな孔の話」2022年8月3-4日
- 5) 甲府東高校の生徒への研究紹介、2022年10月27日

(4) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

化学工学会研究奨励賞(内藤雅喜記念賞)、2021年3月、伊與木健太

(6) その他の成果発表

特に記載すべき事項はない。

IV. 英文Abstract

Development of CO₂ Selective Adsorbents using Lewis Acidic Zeolites

Principal Investigator: Kenta IYOKI

Institution: Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1

Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, JAPAN

Tel: 03-5841-7368 / Fax:03-5800-3806

E-mail: k_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

[Abstract]

Key Words: CO₂ capture, Negative emission, Physical adsorption, Zeolites, Direct air capture

The development of technology to capture, store, and utilize CO₂ (CCUS) is essential for achieving carbon neutrality, and the development of highly functional adsorbents for this purpose is strongly desired. In this research, zeolites, inorganic crystalline porous materials, were targeted, and CO₂ adsorbents were developed by controlling its composition, especially by introducing hetero-atom species into their frameworks. In particular, the CHA-type zeolite with a large amount of Zn introduced into the framework showed a significant improvement in the desorption rates, suggesting the possibility of low-energy regeneration of the adsorbents. The cost of the process including DAC was calculated, and the developed zeolite was compared with the reported adsorbents based on metal-organic-frameworks. The cost calculation of the process including DAC showed that there is a high possibility of cost reduction by using the developed zeolite compared to the state-of-the-art adsorbents.