

S字型CO₂吸着等温線を示す ゼオライトの賦形化技術と操作条件の確立

樋口 雄斗*

Development of Packing Techniques and Operation Conditions of Zeolites Exhibiting S-shaping-type CO₂ Adsorption Isotherms

Yuto HIGUCHI*

Zeolites exhibiting gate-opening CO₂ adsorption behavior, resulting in the S-shaping-type adsorption isotherms, have attracted attention from researchers for the development of energy-saving CO₂ capture processes. While the zeolites exhibiting gate-opening CO₂ adsorption can be applied as CO₂ adsorbents, the gate-opening pressure, at which a significant increase in CO₂ uptake occurs, must be controlled according to the CO₂ concentration targeted in flue gases. Therefore, in this study, the operating conditions affecting the gate-opening pressure such as the adsorption temperature, were investigated to demonstrate the applicability of the zeolites to various CO₂ capture conditions. Furthermore, practical CO₂ adsorption processes using zeolites require pelletization of zeolite powders to suppress the pressure drop in the CO₂ adsorption columns. However, pelletization of zeolite powders often reduces the CO₂ adsorption capacity and retards the gate-opening adsorption behavior. Therefore, not only the control of gate-opening pressure but also pelletization techniques for zeolite powders were investigated to enable the practical use of zeolites in CO₂ adsorption process.

1. 研究背景と目的

カーボンニュートラルの実現に向けて、工場や発電所から排出される二酸化炭素 (CO₂) を効率的に回収する技術が求められている。中でも、多孔質材料の一種である「ゼオライト」は規則的なナノ空間とそれに通じる均一な細孔を有することから、CO₂の固体吸着材としての利用がこれまで試みられてきた。ゼオライトはCO₂に対して高い吸着能を有する一方で、吸着したCO₂を回収するためにCO₂の分圧を極低圧側まで下げる必要がある。したがって、CO₂回収時に多大なエネルギーを必要とすることが課題として挙げられる。そこで注目したのが、著者のこれまでの研究で合成した「ゲート型」とよばれるCO₂吸着挙動を示すゼオライトである¹⁻³⁾。ゲート型吸着とは、ある閾圧力においてCO₂の吸着量が急激に増加する挙動を指し、その際にCO₂の吸着等温線はS字型を示すことがある。このS字型CO₂吸着等温線を示すゼオライトを用いれば、ゲート圧 (CO₂吸着量が急激に増加する際の圧力) 近傍のわずかな圧力スイングで多量のCO₂を回収することが可能となる。ただし、実際のCO₂回収プロセスでは、排ガス中のCO₂濃度は状況により異なるため、種々のCO₂濃度に対応したゲート圧が求められる。加えて、ゼオライトを実CO₂回収プロセスに利用する際には、ハンドリングのしやすさに加えて、吸着カラム内での圧力損失を低減させる観点から、ゼオライト粉末をペレット化 (賦形化) する必要がある。そこで本研究では、我々がこれまでに合成したゲート型CO₂吸着挙動を示すゼオライトの実CO₂回収プロセスへの利用に向けて、ゲート圧の制御と賦形化手法の確立を目指した。

2. CO₂吸着温度がゼオライトのゲート型吸着挙動に与える影響

本研究で対象とするGME型ゼオライトのゲート型CO₂吸着挙動は次のように明らかとされている。まず、GME型ゼオライトのストレートチャンネルの部分にCO₂が吸着する。その後、ストレートチャンネル内に一定量のCO₂が吸着すると、GMEケージ入口付近のNa⁺が移動することでCO₂がGMEケージ内に拡散して吸着する。この一連の流れにより、ゲート開閉 (2段階目の吸着量の増加) が生じる。そこで、CO₂の吸着量に影響を与える吸着温度に焦点を当て、吸着温度がGME型ゼオライトのゲート型吸着挙動に与える影響を検討した。図1(a)に吸着温度を15~55°Cの間で変化させた際のGME型ゼオライトのCO₂吸着等温線を示す。吸着温度の増加に伴い、ゲート圧が高圧側にシフトしていることが確認できた。この結果より、CO₂の吸着温度を変化させることによって、ゲート圧を制御することが可能であることが示唆さ

2026年2月24日 受理

* 豊田理研スカラー

関西大学環境都市工学部エネルギー環境・化学工学科

れた (図1(b))。これは、2段階目のCO₂吸着量増加を発現させるために必要な1段階目のCO₂吸着量が温度の増加により減少することで、ゲート開閉に必要なCO₂吸着量に達するためにより高いCO₂分圧が必要になったためであると考えられる。

3. GME型ゼオライトの賦形化とCO₂吸着挙動への影響

GME型ゼオライトの賦形化を行う上で、ダイス成型器を使用した。賦形化したゼオライトは図2の通りである。内径0.3 cmの成型器で作製したゼオライトペレットを測定用試料セル内に直接封入することでCO₂吸脱着測定を行った。その結果、ペレット状態の場合でも粉末試料と同様のCO₂吸着挙動を示すことが確認できた (図3)。本賦形化では、高分子バインダーや加熱処理を

使用せず、圧縮成型のみでペレットを作製した。したがって、GME型ゼオライトの場合、圧縮成型のみでペレット形状とゲート型CO₂吸着挙動を維持できることが明らかとなった。一般的に、結晶構造の柔軟性によりゲート型吸着挙動を引き起こす金属有機構造体の場合は、ペレット化により構造柔軟性が失われ、ゲート型吸着挙動が緩慢化することが明らかとなっている⁴⁾。一方で、GME型ゼオライトの場合は、結晶構造が変化するのではなく、ゼオライト内部のNa⁺が移動することでゲート型吸着挙動が生じる。したがって、今回の賦形化の際に構造が固定化されてもゼオライト内部でNa⁺は自由に移動できるため、ゲート型CO₂吸着挙動が緩慢化しなかったと考えられる。

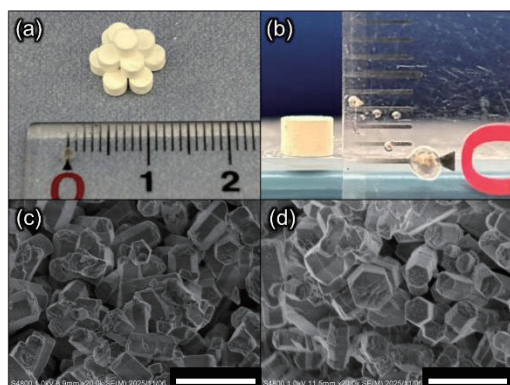


図2 圧縮成型により作製したGME型ゼオライトペレット, (a) (b) 外観, (c) ペレット表面のGME型ゼオライト粒子, (d) ペレット断面のGME型ゼオライト粒子 (c, d: scale bar 2.00 μm).

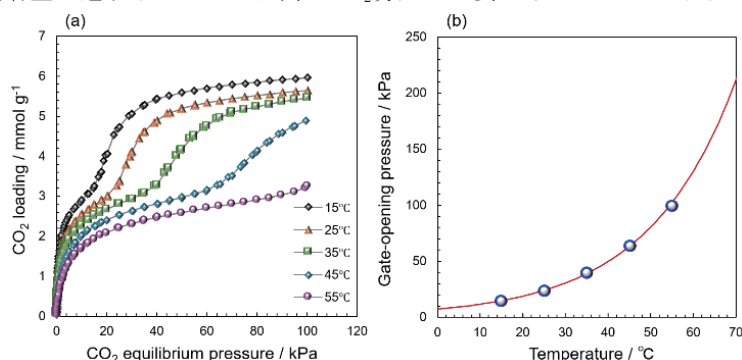


図1 (a) 各温度におけるGME型ゼオライトのCO₂吸着等温線, (b) GME型ゼオライトに対するCO₂ゲート圧の温度依存性。

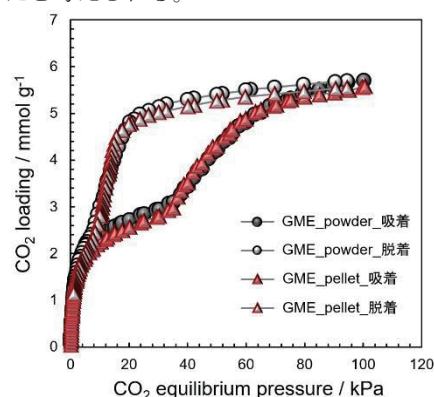


図3 GME型ゼオライトの賦形化がCO₂吸着挙動 (298 K) に与える影響。

4. 結言

本研究では、GME型ゼオライトが示すゲート型CO₂吸着挙動を吸着温度の操作によって制御可能であることが明らかとなった。また、GME型ゼオライト粉末を賦形化するには、圧縮成型のみを行うことによって、ペレット形状の維持に加えてゲート型吸着挙動も維持することが可能であることが明らかとなった。これらの結果は、ゲート型吸着挙動を示すGME型ゼオライトを実際のCO₂回収プロセスで利用する際に有益な特性である。また、本研究ではゼオライト賦形化時にポリジメチルシロキサン (PDMS) とよばれる高分子をバインダーにして、GME型ゼオライトの水 (H₂O) に対する吸着能を抑制することにも取り組んだが、H₂Oの吸着量を抑制するまでには至らなかった。今後は、疎水性高分子との組み合わせにより、排ガスや大気中に含まれるH₂Oの吸着を抑制しつつ、ターゲットとなるCO₂のみを吸着可能な賦形化手法の開発を目指す。

REFERENCES

- 1) Y. Higuchi, S. Miyagawa and S. Tanaka, *CrystEngComm*, **24** (2022) 3859-3864.
- 2) Y. Higuchi, S. Miyagawa, Y. Oumi, S. Inagaki and S. Tanaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15** (2023) 38463-38473.
- 3) Y. Higuchi, C. Yasuda, Y. Suetsugu, S. Inagaki and S. Tanaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17** (2025) 69795-69806.
- 4) S. Hiraide, H. Arima, H. Tanaka and M. T. Miyahara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (2021) 30213-30223.