

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-39633

(P2017-39633A)

(43) 公開日 平成29年2月23日(2017.2.23)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO1G	25/00 (2006.01)	CO1G 25/00 ZAB	4D002
BO1J	20/06 (2006.01)	BO1J 20/06 A	4D012
BO1J	20/28 (2006.01)	BO1J 20/28 Z	4G048
BO1J	20/30 (2006.01)	BO1J 20/30	4G066
BO1J	20/34 (2006.01)	BO1J 20/34 E	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-164223 (P2015-164223)
 (22) 出願日 平成27年8月21日 (2015.8.21)

(71) 出願人 301021533
 国立研究開発法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (72) 発明者 上村 佳大
 茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内
 (72) 発明者 遠藤 明
 茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内
 Fターム(参考) 4D002 AA09 AC07 AC10 BA04 DA12
 DA21 EA07 FA01 GA01 GB04
 GB12 HA02

最終頁に続く

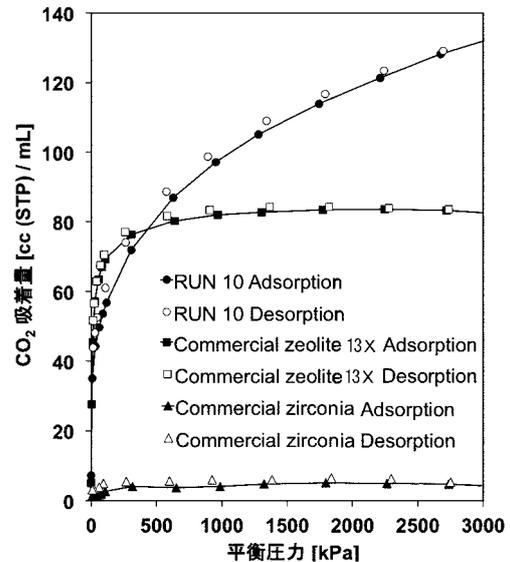
(54) 【発明の名称】 二酸化炭素吸着性を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体、その製造方法及び該水酸化ジルコニウムメソ多孔体からなる二酸化炭素吸着剤

(57) 【要約】

【課題】従来のゼオライトとほぼ同等かそれ以上の高いCO₂吸着量を有する吸着剤として有用な水酸化ジルコニウムメソ多孔体を提供する。所定のCO₂吸着量を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体からなるCO₂吸着剤を提供する。

【解決手段】pH13.0以上の水酸化ナトリウム水溶液に、硝酸ジルコニル等のジルコニウム原料を添加し、室温下で反応させた後、液相中に生じた固体沈殿物を液相から分離することにより、高比表面積及び高CO₂吸着量を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体が合成できる。

【選択図】 図10



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水が共存しない環境下において、平衡圧力10kPa、100kPa、1000kPa、3000kPaにおけるそれぞれの平衡CO₂吸着量V cc(STP)/mLが次の範囲であることを特徴とする水酸化ジルコニウムメソ多孔体。

20cc(STP)/mL	10kPaの時のCO ₂ 吸着量V	40cc(STP)/mL
40cc(STP)/mL	100kPaの時のCO ₂ 吸着量V	60cc(STP)/mL
80cc(STP)/mL	1000kPaの時のCO ₂ 吸着量V	100cc(STP)/mL
110cc(STP)/mL	3000kPaの時のCO ₂ 吸着量V	140cc(STP)/mL

【請求項 2】

10

水共存下において、平衡圧力10kPa、100kPa、1000kPa、3000kPaにおけるそれぞれの平衡CO₂吸着量V cc(STP)/mLが次の範囲である請求項1に記載の水酸化ジルコニウムメソ多孔体。

5cc(STP)/mL	10kPaの時のCO ₂ 吸着量V	40cc(STP)/mL
15cc(STP)/mL	100kPaの時のCO ₂ 吸着量V	50cc(STP)/mL
25cc(STP)/mL	1000kPaの時のCO ₂ 吸着量V	60cc(STP)/mL
35cc(STP)/mL	3000kPaの時のCO ₂ 吸着量V	80cc(STP)/mL

【請求項 3】

請求項1又は2に記載の水酸化ジルコニウムメソ多孔体からなることを特徴とする二酸化炭素吸着剤。

20

【請求項 4】

請求項1又は2に記載の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法であって、室温下又は室温から60℃の温度下、pH13.0以上の水酸化ナトリウム水溶液にジルコニウム原料を添加して反応させた後、液相中に生じた固体沈殿物を液相から分離することを特徴とする水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法。

【請求項 5】

分離後の固体沈殿物を、60℃以下で乾燥することを特徴とする請求項4に記載の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法。

【請求項 6】

前記ジルコニウム原料が、硝酸ジルコニル、塩化ジルコニウム及び炭酸ジルコニウムアンモニウムから選択される1種又は2種以上であることを特徴とする請求項4又は5に記載の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法。

30

【請求項 7】

請求項3に記載の二酸化炭素吸着剤を用い、室温下、0.1～3000kPa下での加圧・減圧操作のみにより二酸化炭素を吸脱着させることを特徴とする二酸化炭素の吸脱着方法。

【請求項 8】

水共存下において、二酸化炭素を吸脱着させることを特徴とする請求項7に記載の二酸化炭素の吸脱着方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、特定のCO₂吸着性を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体、該水酸化ジルコニウムメソ多孔体からなるCO₂吸着剤、該水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法、及び、該CO₂吸着剤を用いたCO₂吸脱着方法に関する。

【背景技術】

【0002】

火力発電所、石炭ガス化複合発電施設（IGCC：Integrated Gasification Combined Cycle）、製鉄所、化学プラント等から大量に排出される二酸化炭素（以下「CO₂」ということもある）は、地球温暖化の大きな要因になっている。CO₂回収・貯留技術（CCS：Carbon dioxide Capture and Storage）は、CO₂の大気中への排出削減効果が大きいこと

50

から、地球温暖化対策への選択肢の一つとして期待されている。

従来のCO₂分離・回収技術として、アミン溶液を用いた化学吸収法が挙げられる。アミン溶液はCO₂と化学反応を起こして強く結合する性質があり、排ガス中のCO₂とアミン溶液を吸収塔内で接触させることでCO₂を選択的に吸収することができる。CO₂を吸収したアミン溶液は、再生塔内で高温加熱によってCO₂とアミン溶液に分離され、その後CO₂だけを再生塔頂部から回収して濃縮する（特許文献1、2）。

【0003】

しかしながら、アミン溶液を用いた化学吸収法（従来技術）には、次のような問題点が存在する。

（1）強く化学結合したCO₂とアミン溶液を加熱分離する際に大量の熱エネルギーが必要となるため、CO₂分離・回収プロセスの高コスト化が不可避である。 10

（2）アミン溶液は、CO₂分離・回収工程において熱劣化や酸素劣化等を起こすため短寿命であるし、アミン溶液の性能劣化によってCO₂回収量が著しく低下する。また劣化アミン溶液の発生に伴い、劣化アミン溶液の廃液処理と補填が必要となり、これらがプロセスの煩雑化と高コスト化に繋がる。

（3）アミン溶液は反応性に富むが、一方で毒性や腐食性も高く、設備腐食や高環境負荷発生の原因となっている。加えて、アミン溶液は可燃性でもあるため、設備内での爆発や火災の危険性を伴う。

【0004】

上記の問題を回避するために、近年、化学吸収法に代替するCO₂分離・回収技術の開発が求められており、固体吸着剤を利用したCO₂分離・回収技術の開発について検討されている。 20

固体吸着剤は、ナノスケールの細孔構造を持つ多孔質材料であり、高い細孔表面積を有する。この細孔表面にCO₂吸着能を付与することで、多孔質材料にCO₂を吸着させることができる。アミン溶液に比べて固体吸着剤の優位な点は、固体吸着剤の細孔表面に吸着したCO₂を脱着する際に加熱操作を必要とせず、CO₂導入圧(10~3000kPa)下での加圧・減圧操作(圧力スイング吸脱着法)のみによってCO₂の吸脱着が可能となることである。また、固体吸着剤はアミン溶液に比べて毒性、腐食性、可燃性が低く、安全性とハンドリング性に優れた低環境負荷な材料である。アミン溶液の代わりに固体吸着剤を用いることで、CO₂分離・回収プロセスの低コスト化と省エネルギー化が期待される。 30

【0005】

固体吸着剤に要求される性能を以下に記す。

（1）CO₂吸着能を有し、既存のゼオライト13Xとほぼ同等かそれ以上の高いCO₂回収量を有する材料であること。

（2）CO₂分離・回収の際に熱エネルギーを必要としない、再生利用可能な材料であること。このとき、室温(25℃)・CO₂導入圧(10~3000kPa)下での加圧・減圧操作(圧力スイング吸脱着法)のみによってCO₂の吸脱着が可能であること。

（3）低コストで合成可能な材料であること。また、合成手法が簡便であること。

（4）毒性、腐食性、可燃性等が低く、環境負荷の低い材料であること。

（5）材料劣化を起こさない、高い耐久性を有すること。 40

【0006】

上記の性能のうちいくつかを満足する固体吸着剤として、ゼオライトが挙げられる（非特許文献1、2参照）。

ゼオライトは、ミクロスケールの規則的な細孔を有し、耐久性に優れ、同時に毒性、腐食性や可燃性が低く、低環境負荷で安全性の高い多孔質材料であって、その細孔内表面にCO₂吸着能を有するため、加熱操作を必要とせず、加圧・減圧操作のみでCO₂の吸脱着が可能となる。

しかしながら、ゼオライトを用いてCO₂分離・回収する際に、以下の問題点がある。

（1）ゼオライトは、特にIGCCのような1000kPa以上の高圧領域においてはCO₂回収量が不十分であり、例えば、25℃、1600kPaの環境下において、ゼオライトは約3.6mmol/mLの 50

CO₂回収量を示すが、これよりも高いCO₂回収量を有する固体吸着剤の開発が必要である。

(2)ゼオライトは、真密度が低く、重量の軽い材料であるため、これを吸着塔に充填して排ガスを流通した際、吸着塔内で固体吸着剤の流動化が起こり、固体吸着剤のCO₂吸着量が低下する。また、固体吸着剤の流動化を防止するため造粒が必要となり、これによって最終的な固体吸着剤のCO₂吸着量が著しく低下する。

(3)ゼオライトの場合、圧力を10-3000kPaで吸脱着させた際の有効吸着量が低い(約1.5mmol/mL)。

(4)実際の排ガス中には微量水分が含まれており、ゼオライトの場合、水の阻害によってCO₂吸着性能が著しく低下する。このため、ゼオライトを用いる場合は、あらかじめ除湿プロセスを導入し、400以上の高温でゼオライトに吸着した水分を除去する必要がある。このため除湿プロセスの導入は、分離回収に係るエネルギー消費量を増大させる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平7-313840号公報

【特許文献2】特開2011-194388号公報

【特許文献3】特表2009-525250号公報

【特許文献4】特開2004-323257号公報

【0008】

20

【非特許文献1】R. Gupta et al. "Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review" Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 1438-1463.

【非特許文献2】J.R. Long et al. "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials" Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 6058-6082.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述したとおり、固体吸着剤を利用したCO₂分離・回収技術も検討されているが、ゼオライトを含め、既存のアミン溶液に代替できるような固体吸着剤は未だ見つかっていない。

30

【0010】

本発明は、こうした現状を鑑みてなされたものであって、従来のゼオライト13Xとほぼ同等かそれ以上の高いCO₂吸着量を有するCO₂吸着剤として有用な水酸化ジルコニウムメソ多孔体を提供することを課題とする。

また、本発明は、所定のCO₂吸着量を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体からなるCO₂吸着剤を提供することを追加的な課題とする。

また、本発明は、従来法よりも簡便で、且つ加熱することなく製造することができる水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法を提供することを追加的な課題とする。

また、本発明は、CO₂吸着剤を用いたCO₂吸脱着方法を提供することを追加的な課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、前記課題のもと各種の固体吸着剤について検討し、その過程で、(ア)水酸化ジルコニウムは、ゼオライトと同様に優れた耐久性を有し、同時に不燃性で毒性や腐食性も少ない、環境負荷の低い材料であること、(イ)水酸化ジルコニウムはゼオライトに比べて真密度が高く重量の大きい材料であるため、排ガス流通による固体吸着剤の流動化を低減できる可能性が考えられたことから、水酸化ジルコニウム多孔体に着目した。

【0012】

水酸化ジルコニウム多孔体は、酸化ジルコニウム製造用の出発素材、触媒や触媒担体用材料としてではあるが、比表面積が高いものも知られている(特許文献3、4参照)。

50

例えば、特許文献 3 には、水酸化ナトリウムとジルコニウム原料を混合した出発溶液に硫酸塩を添加して、溶液温度を低温に保持し(-2)その後水熱処理を施すことで高比表面積水酸化ジルコニウムの合成に成功したことが記載されている。

また、特許文献 4 には、アンモニアとジルコニウム原料を混合した出発溶液を70 以上で8時間以上熟成することで300m²/g以上の比表面積を有する水酸化ジルコニウムを合成したことが記載されている。

【0013】

しかしながら、これらの水酸化ジルコニウム多孔体は、CO₂吸着性能について全く検討されておらず、CO₂吸着性能に適したメソ多孔構造を有しているとはいえないし、また、それらの合成方法は、比表面積が大きな水酸化ジルコニウムを得るために、高温でかつ長時間の水熱処理や長時間の熟成操作を必要とするもので、製造工程の面でも必ずしも望ましいものではなかった。

10

【0014】

本発明者は、水酸化ジルコニウム多孔体に着目し、その可能性についてさらに検討を進める過程で、水酸化ジルコニウム多孔体はその表面特性によってCO₂吸着能を有することを知見したが、一方で、高いCO₂吸着性能を達成するためには、CO₂吸着性能に適したメソ多孔構造を有するものの合成が必要であることも認識した。

【0015】

本発明者は、高いCO₂吸着性能を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体を得るべく、その製造方法や製造条件等について、さらに検討を加えた結果、特定の条件下で、ジルコニウム原料である金属塩の加水分解・重縮合反応を行うことにより、室温か又は同程度の低温度下、短時間で、高いCO₂吸着性能を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体を製造しうることを知見した。

20

【0016】

本発明は上述のような検討結果や知見に基づいて完成に至ったものであり、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) 水が共存しない環境下において、平衡圧力10kPa、100kPa、1000kPa、3000kPaにおけるそれぞれの平衡CO₂吸着量V_{cc}(STP)/mLが次の範囲であることを特徴とする水酸化ジルコニウムメソ多孔体。

20cc(STP)/mL	10kPaの時のCO ₂ 吸着量V	40cc(STP)/mL	30
40cc(STP)/mL	100kPaの時のCO ₂ 吸着量V	60cc(STP)/mL	
80cc(STP)/mL	1000kPaの時のCO ₂ 吸着量V	100cc(STP)/mL	
110cc(STP)/mL	3000kPaの時のCO ₂ 吸着量V	140cc(STP)/mL	

(2) 水共存下において、平衡圧力10kPa、100kPa、1000kPa、3000kPaにおけるそれぞれの平衡CO₂吸着量V_{cc}(STP)/mLが次の範囲である(1)に記載の水酸化ジルコニウムメソ多孔体。

5cc(STP)/mL	10kPaの時のCO ₂ 吸着量V	40cc(STP)/mL	
15cc(STP)/mL	100kPaの時のCO ₂ 吸着量V	50cc(STP)/mL	
25cc(STP)/mL	1000kPaの時のCO ₂ 吸着量V	60cc(STP)/mL	
35cc(STP)/mL	3000kPaの時のCO ₂ 吸着量V	80cc(STP)/mL	40

(3) (1)又は(2)に記載の水酸化ジルコニウムメソ多孔体からなることを特徴とする二酸化炭素吸着剤。

(4) (1)又は(2)に記載の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法であって、室温下又は室温から60 の温度下、pH13.0以上の水酸化ナトリウム水溶液にジルコニウム原料を添加して反応させた後、液相中に生じた固体沈殿物を液相から分離することを特徴とする水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法。

(5) 分離後の固体沈殿物を、60 以下で乾燥することを特徴とする(4)に記載の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法。

(6) 前記ジルコニウム原料が、硝酸ジルコニル、塩化ジルコニウム及び炭酸ジルコニウムアンモニウムから選択される1種又は2種以上であることを特徴とする(4)又は(5)に

50

記載の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法。

(7)(3)に記載の二酸化炭素吸着剤を用い、室温下、0.1~3000kPa下での加圧・減圧操作のみにより二酸化炭素を吸脱着させることを特徴とする二酸化炭素の吸脱着方法。

(8)水共存下において、二酸化炭素を吸脱着させることを特徴とする(7)に記載の二酸化炭素の吸脱着方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明の水酸化ジルコニウムメソ多孔体は、高いCO₂吸着量(単位体積当たりのCO₂吸着量)を有するもので、そのCO₂吸着量は、従来のゼオライトよりも高く、従来のアミン溶液と比べてもほぼ同等かそれ以上である。また、CO₂導入圧(CO₂導入圧0.1~3000kPa)下での加圧・減圧操作のみによってCO₂を吸脱着可能であって、アミン溶液を用いた化学吸収法のようなCO₂分離の際に熱エネルギーを必要としないため、水酸化ジルコニウムメソ多孔体のCO₂吸着剤としての利用は、省エネルギーなCO₂分離・回収プロセスを可能とする。

また、本発明の水酸化ジルコニウムメソ多孔体は、水共存下においてもCO₂導入圧(CO₂導入圧0.1~3000kPa)下で加圧・減圧操作のみによってCO₂を吸脱着可能であって、ゼオライトの除湿プロセスの際に熱エネルギーを必要としないため、水酸化ジルコニウムメソ多孔体のCO₂吸着剤としての利用は、水共存下において省エネルギーなCO₂分離・回収プロセスを可能とする。

本発明の製造方法によれば、高温・長時間の水熱処理を必要とせず、室温下や60℃以下の低い温度下、短時間で約300m²/g以上の高い比表面積を有するとともに、高いCO₂吸着量を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体を製造することができる。

また、本発明の水酸化ジルコニウムメソ多孔体は、CO₂導入圧1000kPaにおいて約4mmol/mLのCO₂吸着量を示し、ゼオライトの約1.1倍(3.7mmol/mL、実測値)であり、さらに、CO₂導入圧3000kPaで約5.4mmol/mLのCO₂吸着量を示し、ゼオライトの約1.5倍(3.7mmol/mL、実測値)高いCO₂吸着量を示す。

【0018】

さらに、本発明の水酸化ジルコニウムメソ多孔体は、10-3000kPaで加圧・減圧操作を行った場合、約3.8mmol/mLの有効CO₂吸着量(3000kPaと10kPaでの平衡CO₂吸着量の差)を示し、既存のゼオライト(1.5mmol/mL、実測値)よりも約2.5倍高い。また、水酸化ジルコニウムメソ多孔体は100-3000kPaで加圧・減圧操作を行った場合、約3.2mmol/mLの有効CO₂吸着量(3000kPaと100kPaでの平衡CO₂吸着量の差)を示し、既存のゼオライト(0.6mmol/mL、実測値)よりも約5.3倍高い。ゼオライトは500kPa以上ではCO₂吸着量がほとんど増加せず、500-3000kPaの加圧・減圧操作で有効な吸脱着はほとんど行えないのに対し、本発明の水酸化ジルコニウムメソ多孔体は、500kPa以上でも圧力の増加とともにCO₂吸着量が増加するので、500-3000kPaの加圧・減圧操作で有効な吸脱着を行うことができる。

【0019】

さらに、本発明の水酸化ジルコニウムメソ多孔体は、水共存下でも、CO₂導入圧1000kPa及び3000kPaにおいてそれぞれ約1.4mmol/mL以上及び1.9mmol/mL以上のCO₂吸着量を示す。一方で水共存下では、ゼオライトのCO₂吸着量は著しく低下する。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明に係るCO₂吸着性能を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体合成プロセスの模式図。

【図2】本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の粉末X線回折(XRD)パターンを示したグラフ。

【図3】本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の示差熱重量分析(TG-DTA)結果を示したグラフ。

【図4】本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の走査型電子顕微鏡観察(FE-S

10

20

30

40

50

EM) 写真。

【図5】pH13.27の水酸化ナトリウム水溶液に様々な量の硝酸ジルコニル2水和物を添加して得られた本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の77KにおけるN₂吸脱着等温線を示したグラフ。RUN 2の等温線は、その値を50cm³(STP)/g縦軸方向にシフトさせている。

【図6】pH13.27の水酸化ナトリウム水溶液に様々な量の硝酸ジルコニル2水和物を添加して得られた本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の77KにおけるN₂吸脱着等温線を示したグラフ。RUN 4,5の各等温線は、その値を50cm³(STP)/gずつ縦軸方向にシフトさせている。

【図7】pH13.39の水酸化ナトリウム水溶液に様々な量の硝酸ジルコニル2水和物を添加して得られた本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の77KにおけるN₂吸脱着等温線を示したグラフ。RUN 7,8,9の各等温線は、その値を50cm³(STP)/gずつ縦軸方向にシフトさせている。

【図8】pH13.39の水酸化ナトリウム水溶液に様々な量の硝酸ジルコニル2水和物を添加して得られた本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の77KにおけるN₂吸脱着等温線を示したグラフ。RUN 11,12,13の各等温線は、その値を50cm³(STP)/gずつ縦軸方向にシフトさせている。

【図9】pH13.49の水酸化ナトリウム水溶液に様々な量の硝酸ジルコニル2水和物を添加して得られた本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の77KにおけるN₂吸脱着等温線を示したグラフ。RUN 15,16,17の各等温線は、その値を50cm³(STP)/gずつ縦軸方向にシフトさせている。

【図10】本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体RUN 10、市販のジルコニア、及び市販のゼオライト13Xの298KにおけるCO₂吸脱着等温線を示したグラフ(水共存なし)。

【図11】本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体RUN 11、市販のジルコニア、及び市販のゼオライト13Xの298KにおけるCO₂吸脱着等温線を示したグラフ(水共存なし)。

【図12】本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体RUN 12、市販のジルコニア、及び市販のゼオライト13Xの298KにおけるCO₂吸脱着等温線を示したグラフ(水共存なし)。

【図13】本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体RUN 13、市販のジルコニア、及び市販のゼオライト13Xの298KにおけるCO₂吸脱着等温線を示したグラフ(水共存なし)。

【図14】本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体RUN 10及び市販のゼオライト13Xの298KにおけるCO₂吸脱着等温線を示したグラフ(水共存下)。

【図15】本発明の実施例の水酸化ジルコニウムメソ多孔体RUN 13及び市販のゼオライト13Xの298KにおけるCO₂吸脱着等温線を示したグラフ(水共存下)。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造方法は、室温下又は室温から60の温度下で、ゾル-ゲル反応を利用した方法、言い換えれば、ジルコニウム原料の加水分解・重縮合反応を利用して無機構造体を得る液相合成法によるものであり、室温下で、水酸化ナトリウム水溶液にジルコニウム原料を反応させた後、液相中に生じた固体沈殿物を分離することにより、約302m²/g以上の高い比表面積を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体を製造する方法と、該製造方法により得られた水酸化ジルコニウムメソ多孔体からなるCO₂吸着剤を提供するものである。

【0022】

図1に、本発明における水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造プロセスを示す。

水を溶媒とした強塩基下で、ジルコニウム原料を含む無機前駆体溶液を調製後、室温で数時間の攪拌を行い、水酸化ジルコニウムナノ粒子(一次粒子)を均一核発生させる。そ

10

20

30

40

50

の後、水酸化ジルコニウムナノ粒子は液相中で凝集し、約数 μm の大きさを持った二次粒子として沈殿する。最終的に、遠心分離によって液相から分離した沈殿粒子を空気乾燥することで、凝集粒子間の間隙にメソ細孔が形成され、水酸化ジルコニウムメソ多孔体を得る。メソ細孔を有した水酸化ジルコニウムの表面を CO_2 吸着サイトとして利用することができる。

【0023】

本発明においては、上記合成プロセスにおける塩基性水溶液として、 $\text{pH}13.0$ 以上の水酸化ナトリウム溶液を用い、これにジルコニウム原料を添加することにより、加熱することなく、室温下、短時間で、液相中に固体沈殿物として高比表面積及び高 CO_2 吸着量を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体を得ることができる。

10

【0024】

本発明において、水酸化ナトリウム水溶液に添加するジルコニウム原料としては、硝酸ジルコニル、塩化ジルコニウム及び炭酸ジルコニウムアンモニウム等が用いられ、好ましくは、硝酸ジルコニルが用いられる。

【0025】

ジルコニウム原料の添加後、室温で数時間、好ましくは24時間攪拌した後、室温下で数時間、好ましくは5分以上静置することにより、液相中に、水酸化ジルコニウムナノ粒子が凝集した固体沈殿物が得られる。得られた固体沈殿物は、遠心分離後、純水を用いて洗浄することにより、残存する水酸化ナトリウム及び硝酸成分等の副生成物を完全に除去する。

20

洗浄後の固体沈殿物の乾燥方法は、特に限定されないが、好ましくは、 $25\sim 60$ の範囲において、 $12\sim 24$ 時間空気雰囲気下で乾燥させるのが好ましい。

【実施例】

【0026】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0027】

(実施例1：水酸化ジルコニウムメソ多孔体の製造)

以下の手順で、水酸化ジルコニウムメソ多孔体を製造した。

純水600gに水酸化ナトリウムを添加し、室温下で10分攪拌して、 pH が、12.84、13.27、13.39、及び13.49である4種類の水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

30

次いで、得られた水酸化ナトリウム水溶液に、硝酸ジルコニル2水和物を3、5、7、10、15、20、25または30g添加し、室温下で24時間攪拌し、5分間室温で静置した(組成条件は表1参照)。

その結果、 pH が12.84の水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合には沈殿が起こらなかったが、それ以外の水酸化ナトリウム水溶液では、液相中に固体沈殿物が得られた。

【0028】

液相中に生じた固体の沈殿物を、吸引濾過で、分離し、得られた固体沈殿物を超純水で数回洗浄し、残存している水酸化ナトリウム及び硝酸成分を完全に除去した。

洗浄後、固体沈殿物を 60 で、12時間、空気雰囲気下で乾燥させた。

40

なお、 pH が12.84の水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合には、濾紙による吸引濾過では粒子が細か過ぎて回収できず、遠心分離、乾燥によって粒子は回収できたが、後述の N_2 吸脱着測定によれば、回収粒子は細孔を有するものとは言えなかった。

【0029】

(実施例2：乾燥後の固体沈殿物のキャラクタリゼーション)

実施例1で得られた乾燥後の固体沈殿物について、粉末X線回折(XRD)、示差熱重量分析(TG-DTA)、走査型電子顕微鏡観察(FE-SEM)、 N_2 吸脱着測定、及び CO_2 吸脱着測定を行った。

比較のため、市販のゼオライト13Xについてもキャラクタリゼーションを行った。

【0030】

50

【表 1】

サンプル	硝酸ジルコニル2 水和物 [g]	超純水 [g]	NaOH 水溶液のpH	
RUN 1	5	600	13.27	
RUN 2	7	600	13.27	10
RUN 3	10	600	13.27	
RUN 4	15	600	13.27	
RUN 5	20	600	13.27	
RUN 6	3	600	13.39	
RUN 7	5	600	13.39	
RUN 8	7	600	13.39	20
RUN 9	10	600	13.39	
RUN 10	15	600	13.39	
RUN 11	20	600	13.39	
RUN 12	25	600	13.39	
RUN 13	30	600	13.39	
RUN 14	15	600	13.49	30
RUN 15	20	600	13.49	
RUN 16	25	600	13.49	
RUN 17	30	600	13.49	

【0031】

粉末 X 線回折 (XRD) の結果

図 2 に pH = 13.39 (RUN 10) の水酸化ナトリウム水溶液に硝酸ジルコニル 2 水和物を添加して得られた生成物 (固体沈殿物) の XRD 回折パターンを示す。結晶に由来する回折パターンは確認されず、 $2\theta = 20-40^\circ$ 及び $2\theta = 40-70^\circ$ の範囲にブロードなハローパターンを示したことから、生成物是非晶質構造をとっている。他の組成で調製した固体沈殿物においても、RUN 10 と同様な非晶質由来の XRD パターンが確認された。

一方で、pH = 12.84 の水酸化ナトリウム水溶液に硝酸ジルコニル 2 水和物を添加しても、水酸化ジルコニウムの沈殿が起こらなかったことから、今回の実験系において、水酸化ナトリウム水溶液の pH は 13.27 以上で調製することが望ましい。

【0032】

示差熱重量分析 (TG-DTA) の結果

図 3 に pH = 13.39 (RUN 10) で調製した水酸化ナトリウム水溶液に硝酸ジルコニル 2 水和

40

50

物を添加して得られた固体沈殿物の示差熱重量分析(TG-DTA)の結果を示す。室温から200に見られる重量減少(TG)は生成物内に吸着した水分の蒸発に由来する。200 から800 までに見られる重量減少は生成物表面に存在するOH基の脱離によるものである。また、430 付近に見られるシャープなDTAピークは、水酸化ジルコニウムから酸化ジルコニウムへの構造転移を示しており、XRD及びTG-DTAの結果から、生成物是非晶質構造を有した水酸化ジルコニウムであることがわかる。他の組成で合成した生成物についても類似したTG-DTAプロファイルが確認されている。

【 0 0 3 3 】

走査型電子顕微鏡観察 (FE-SEM) の結果

図4にpH=13.39 (Run 10)で調製した水酸化ナトリウム水溶液に硝酸ジルコニル2水和物を添加して得られた固体沈殿物のFE-SEM観察結果を示す。 10

FE-SEM観察の結果、マイクロメートルオーダーの2次粒子が得られており、粒子表面を拡大観察すると、水酸化ジルコニウムナノ粒子が凝集構造をとっていることが分かった。

【 0 0 3 4 】

N₂吸脱着測定結果

図5～9にRUN 1-17の77KにおけるN₂吸脱着等温線を示す。測定前に前処理を行い、水酸化ジルコニウムメソ多孔体(RUN 1～17)は24時間、室温で真空排気を行っている。RUN 1～17で得られた生成物は吸脱着等温線にヒステシスを示すことから水酸化ジルコニウムナノ粒子の凝集構造体にメソ細孔が形成されていることが示唆された。また、硝酸ジルコニル2水和物の添加量を増加させると、ヒステシスの形も変化したことから、凝集構造 20
に変化が起きていることを示唆する。

【 0 0 3 5 】

比表面積、細孔容積、平均一次粒子径の算出

N₂吸脱着測定結果からBrunauer-Emmett-Teller(BET)法及びGurvich法で算出したセリアメソ多孔体の比表面積及び細孔容積を表2に示す。また、BET比表面積から見積もった水酸化ジルコニウムナノ粒子の平均一次粒子径を表2に示す(なお、平均一次粒子径の見積もりは、F.Rouquerol,J.Rouquerol,K.Sing著「Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications」P6-8に記載の式(1,1)に基づく)。

【 0 0 3 6 】

【表 2】

サンプル	BET 比表面積 [m ² /g]	細孔容積 [m ³ /g]	平均一次粒子径 [nm]
RUN 1	384	0.233	4.9
RUN 2	383	0.234	4.9
RUN 3	320	0.185	5.9
RUN 4	328	0.191	5.7
RUN 5	316	0.187	5.9
RUN 6	305	0.168	6.1
RUN 7	306	0.171	6.1
RUN 8	302	0.17	6.2
RUN 9	321	0.185	5.8
RUN 10	396	0.254	4.7
RUN 11	380	0.241	4.9
RUN 12	381	0.25	4.9
RUN 13	374	0.275	5.0
RUN 14	323	0.19	5.8
RUN 15	317	0.188	5.9
RUN 16	316	0.193	5.9
RUN 17	315	0.192	6.0

10

20

30

40

50

【0037】

pH = 13.27 ~ 13.49 で得られた水酸化ジルコニウムメソ多孔体は 302 ~ 396 m²/g の比表面積及び 0.168 ~ 0.275 cm³/g の細孔容積を示し、水酸化ジルコニウムメソ多孔体 RUN 10 が最も高い比表面積 396 m²/g を示し、RUN 13 が最も大きい細孔容積 0.275 cm³/g を示した。

【0038】

以上、XRD、TG-DTA、SEM、及び N₂ 吸脱着測定の結果、pH 13.0 で調整した水酸化ナトリウム水溶液にジルコニウム原料である硝酸ジルコニル 2 水和物を投入することで、直径約 4.9 ~ 6.2 nm の多面体形状の水酸化ジルコニウムナノ粒子が生成し、これらが凝集して三次元構造を形成していることがわかった。N₂ 吸脱着測定の結果、水酸化ジルコニウムナノ粒子の凝集構造を形成させることで、約 300 ~ 400 m²/g の高比表面積及び 0.17 ~ 0.28 cm³/g の細孔容積を有する水酸化ジルコニウムメソ多孔体を短時間で合成できることがわかった。

【0039】

CO₂ 吸脱着測定の結果

図 10 ~ 13 に水酸化ジルコニウムメソ多孔体、市販のジルコニア、及び市販のゼオラ

イト13Xの298KにおけるCO₂吸脱着等温線を示す。

ここでは水酸化ジルコニウムメソ多孔体(RUN 10,11,12,13)を選択し、CO₂吸着能について評価した。

【0040】

図10～13に示すように、水酸化ジルコニウムメソ多孔体は室温のCO₂導入圧(CO₂導入圧10～3000kPa)下で加圧・減圧操作のみによってCO₂を吸脱着可能であることがわかった。

【0041】

特筆すべきことは、1000-3000kPaの圧力範囲において水酸化ジルコニウムメソ多孔体は市販のジルコニアやゼオライト13Xよりも高いCO₂吸着量を示すことである。

図10において、例えばRUN 10は、CO₂導入圧3000kPaでゼオライト13Xは約83cm³/mL(換算して3.7mmol/mL)、ジルコニアは約4cm³/mL(換算して0.2mmol/mL)のCO₂吸着量を示した。これらと比較すると、水酸化ジルコニウムメソ多孔体RUN 10は132cm³/mL(換算して5.9mmol/mL)を示すことから、ゼオライト13Xの約1.6倍、ジルコニアの約30倍高いCO₂吸着量を有することがわかった。

【0042】

上記【0041】と同様に、図11～13において、RUN 11,12,13は1000-3000kPaの圧力範囲において水酸化ジルコニウムメソ多孔体は市販のジルコニアやゼオライト13Xよりも高いCO₂吸着量を示す。

【0043】

さらに重要なことは、圧力変動によるCO₂回収を実施するために、平衡圧力差におけるCO₂吸着量を評価する必要がある。10-3000kPaで加圧・減圧操作を行った場合(3000kPaと10kPaでの平衡CO₂吸着量の差)、水酸化ジルコニウムメソ多孔体RUN 10は約94cm³/mL(換算して4.2mmol/mL)の有効CO₂吸着量を示し、既存のゼオライト33cm³/mL(1.5mmol/mL、実測値)よりも約2.8倍高い。100-3000kPaで加圧・減圧操作を行った場合(3000kPaと100kPaでの平衡CO₂吸着量の差)、水酸化ジルコニウムメソ多孔体RUN 10は約76cm³/mL(換算して3.4mmol/mL)の有効CO₂吸着量を示し、既存のゼオライト14cm³/mL(換算して0.6mmol/mL、実測値)よりも約5.4倍高い。ゼオライトは500kPa以上ではCO₂吸着量がほとんど増加せず、500-3000kPaの加圧・減圧操作で有効な吸脱着はほとんど行えないが、本発明の水酸化ジルコニウムメソ多孔体は、500kPa以上でも圧力の増加とともにCO₂吸着量が増加するので、500-3000kPaの加圧・減圧操作で有効な吸脱着を行うことができる。

【0044】

上記【0043】と同様、10-3000kPa及び100-3000kPaで加圧・減圧操作を行った場合、水酸化ジルコニウムメソ多孔体RUN 11,12,13は既存のゼオライトよりも高い平衡圧力差におけるCO₂吸着量を示す。

なお、RUN 1～9,14～17についてはCO₂吸着量を確かめていないが、RUN 10～13と同様の比表面積を有するとともに、RUN 10～13と同様にN₂吸脱着等温線においてヒステリシスが見られることから、RUN 10～13と同様のCO₂吸着性能を有するものと考えられる。

【0045】

図14および15は、水酸化ジルコニウムメソ多孔体(RUN 10及び13)及びゼオライト13Xにあらかじめ水を吸着させ、前処理せずに、CO₂吸脱着測定を行った結果である。ここでは水酸化ジルコニウムメソ多孔体(RUN 10及び13)及びゼオライト13Xの水吸着量をそれぞれ、約23wt%及び19-26wt%と調整して、測定を行った。

【0046】

水酸化ジルコニウムメソ多孔体は多量の水分共存下において、CO₂吸着量の低下は見られるものの、100-3000kPaの圧力範囲でCO₂吸脱着性能を保持していた。このとき、水酸化ジルコニウムメソ多孔体はCO₂導入圧100kPaで約22cm³/mL(換算して1mmol/mL以上、CO₂導入圧1000kPaで約35cm³/mL(換算して1.4mmol/mL)以上、CO₂導入圧3000kPaで約43cm³/mL(換算して1.9mmol/mL)以上のCO₂吸着量を示した。一方で、ゼオライト13Xは水の先行吸着によってCO₂の吸着が阻害され、CO₂の吸着性能は著しく低下し、10-3000kPa

10

20

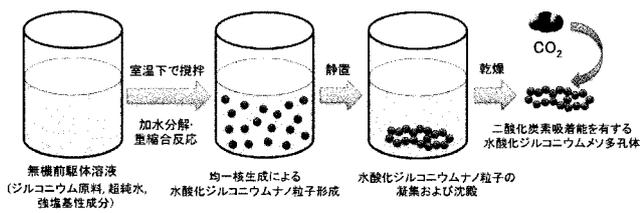
30

40

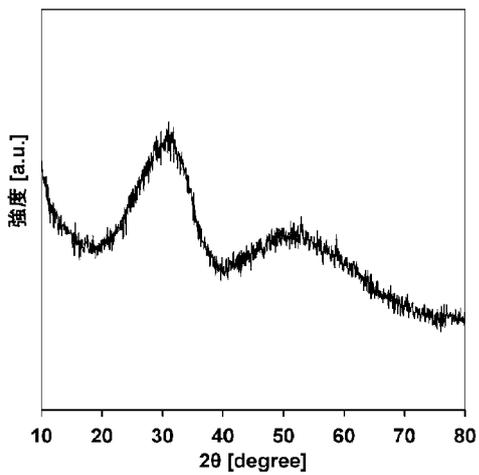
50

の圧力範囲においてCO₂吸着量は、ほぼ0に近い値をとった。

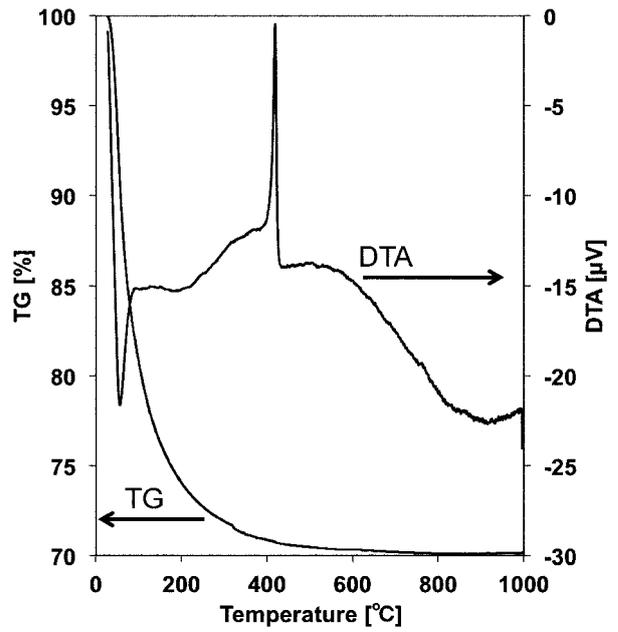
【 図 1 】



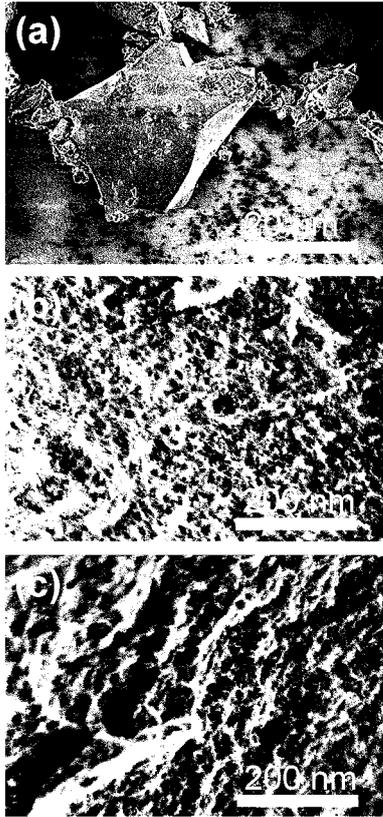
【 図 2 】



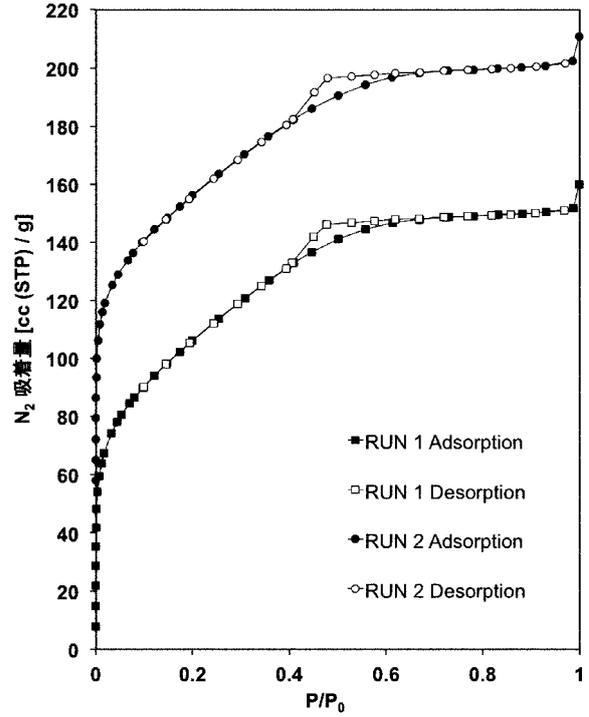
【 図 3 】



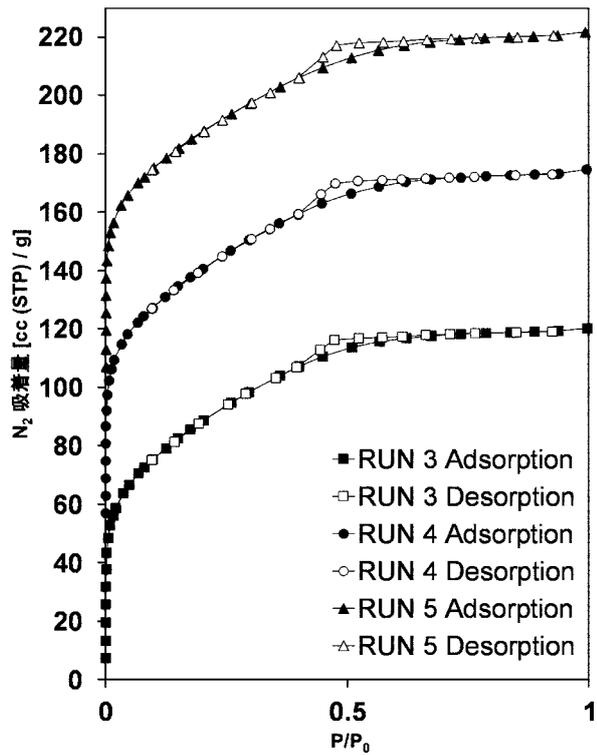
【 図 4 】



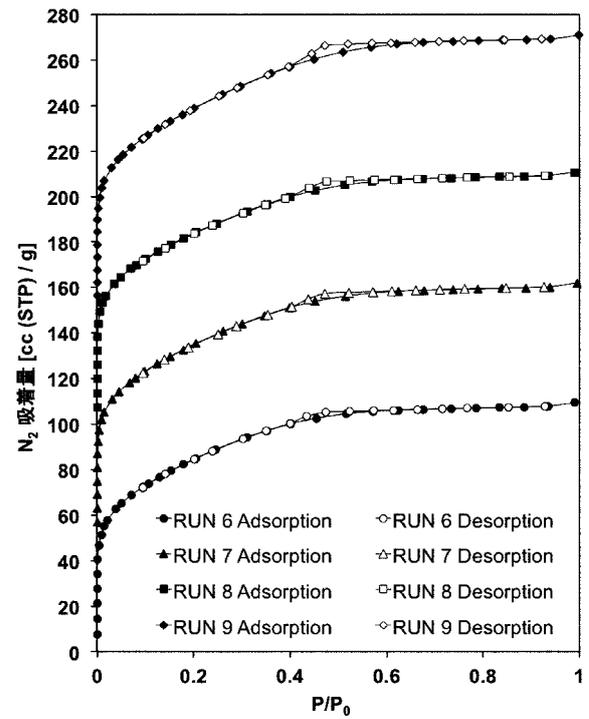
【 図 5 】



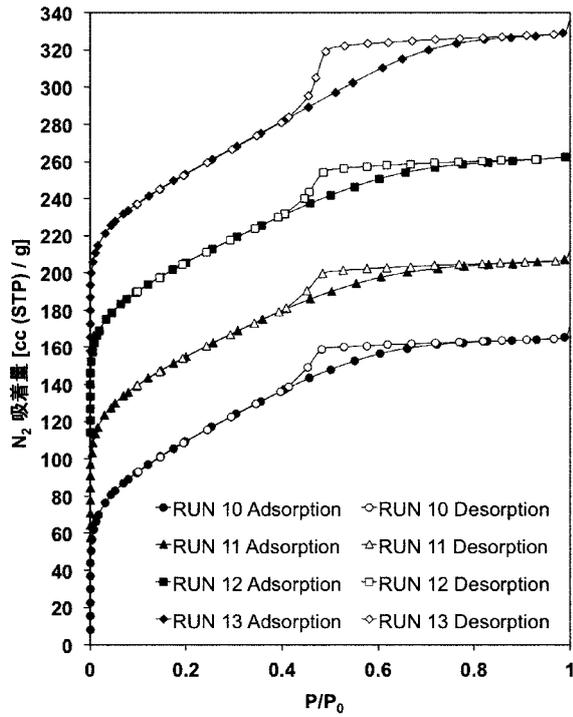
【 図 6 】



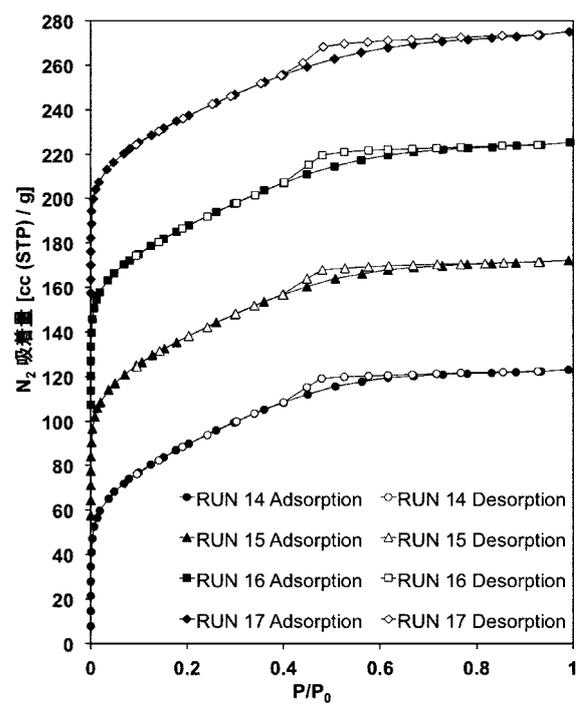
【 図 7 】



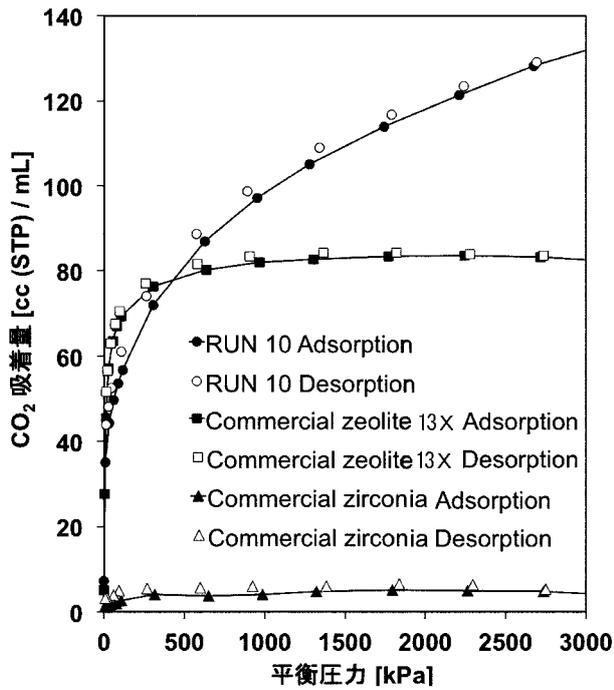
【 図 8 】



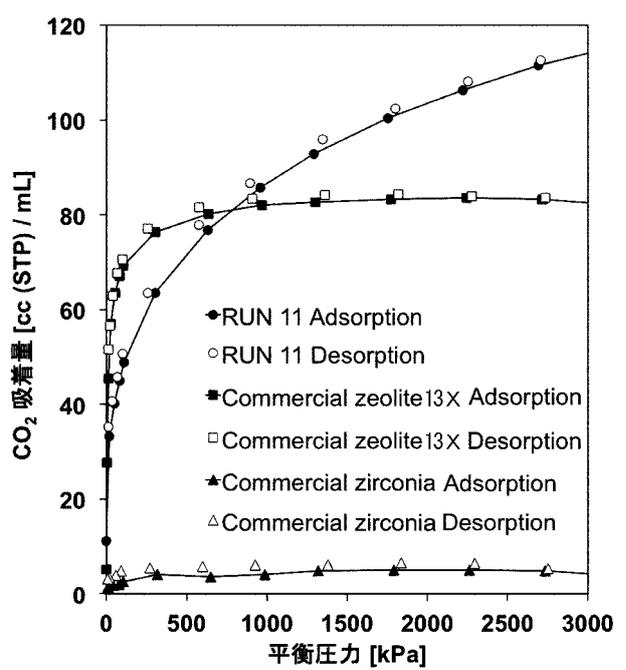
【 図 9 】



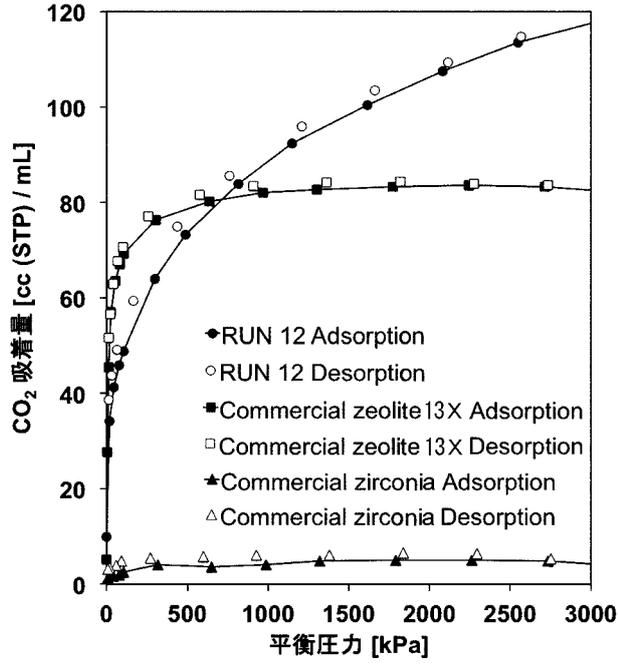
【 図 1 0 】



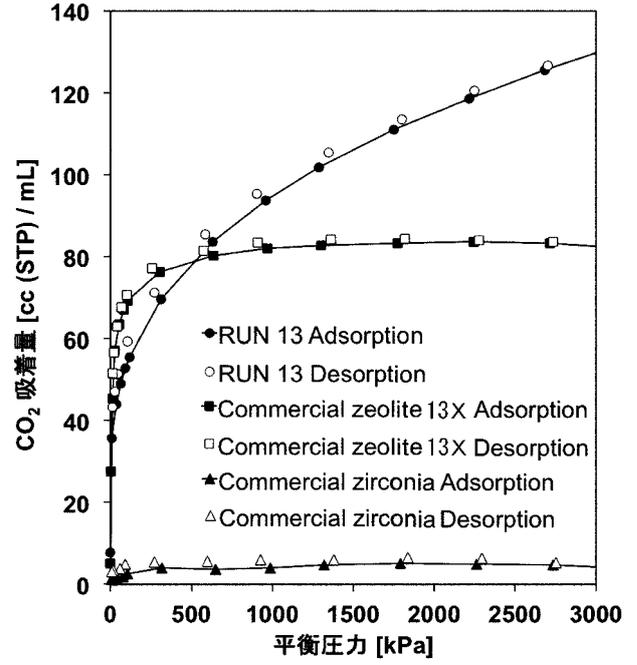
【 図 1 1 】



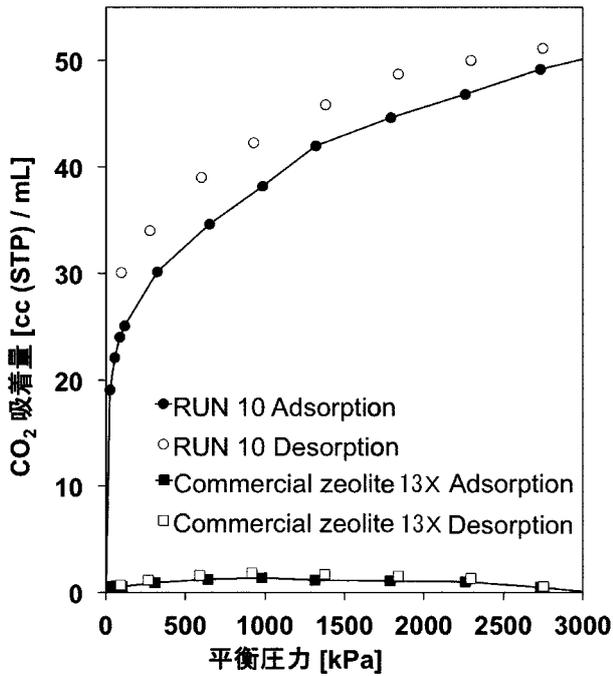
【 図 1 2 】



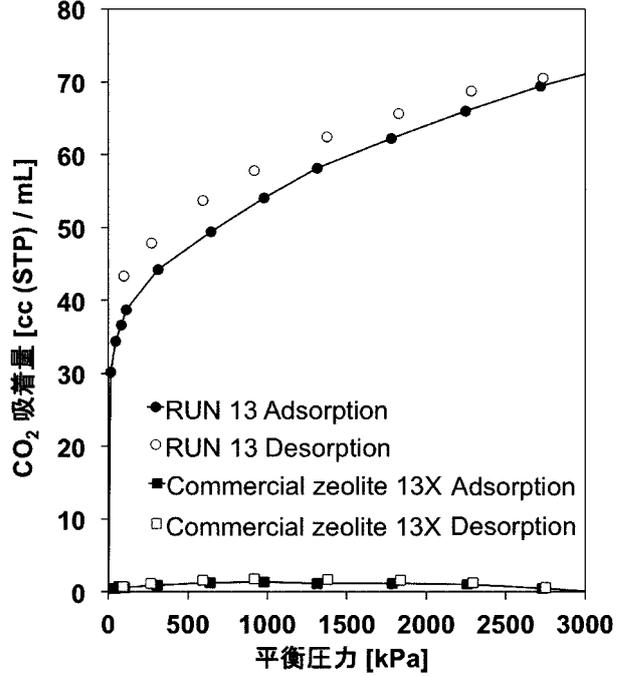
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 0 1 D 53/62	(2006.01)	B 0 1 D	53/62	
B 0 1 D 53/81	(2006.01)	B 0 1 D	53/81	
B 0 1 D 53/047	(2006.01)	B 0 1 D	53/047	
B 0 1 D 53/96	(2006.01)	B 0 1 D	53/96	

Fターム(参考) 4D012 BA01 CA03 CD07 CE03 CF03 CG01 CG05
4G048 AA02 AB02 AC08 AD04 AE07
4G066 AA13D AA14D AA23B AA38A AA43A AA51A AA53A BA20 BA25 BA26
BA31 BA36 CA35 DA02 FA03 FA05 FA11 FA21 FA34 FA36
FA38 FA40 GA40