

(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2014-140781

(P2014-140781A)

(43) 公開日 平成26年8月7日(2014.8.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/02 (2006.01)	B O 1 D 71/02 5 0 0	4 D 0 0 6
B O 1 D 69/04 (2006.01)	B O 1 D 69/04	4 G 0 7 3
B O 1 D 63/06 (2006.01)	B O 1 D 63/06	
B O 1 D 63/00 (2006.01)	B O 1 D 63/00	
B O 1 D 69/02 (2006.01)	B O 1 D 63/00 5 0 0	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-105450 (P2011-105450)	(71) 出願人	000005119 日立造船株式会社 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号
(22) 出願日	平成23年5月10日 (2011.5.10)	(74) 代理人	100079038 弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100060874 弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100106091 弁理士 松村 直都
		(72) 発明者	澤村 健一 大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

最終頁に続く

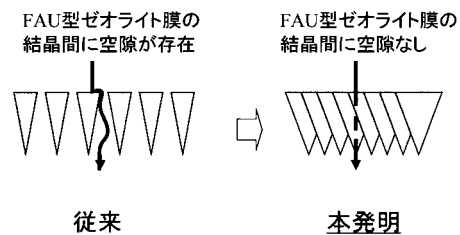
(54) 【発明の名称】 ガス分離用ゼオライト膜、その製造方法、ガス分離用ゼオライト膜エレメント、およびガス分離用ゼオライト膜モジュール

(57) 【要約】

【課題】 ゼオライト骨格の珪素 (S i) / アルミニウム (A l) の原子比が 1 0 以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜について、二酸化炭素等のガスの高選択的分離が可能であり、しかも膜の耐久性にも優れている、ガス分離用ゼオライト膜、およびその製造方法、ガス分離用ゼオライト膜エレメント、並びにガス分離用ゼオライト膜モジュールを提供する。

【解決手段】 ガス分離用ゼオライト膜の製造方法は、ゼオライト基材を非晶質状になるまで粉碎して、非晶質ゼオライト前駆体を調製し、ついで、非晶質ゼオライト前駆体を分散させた塗布液を多孔質基体に塗付し、非晶質ゼオライト前駆体塗布多孔質基体を、ゼオライト膜形成用反応溶液に浸漬し、水熱合成反応によって、多孔質基体上にゼオライト骨格の珪素 (S i) / アルミニウム (A l) の原子比が 1 0 以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜を形成する。製膜されたゼオライト膜は、フォージャサイト (F A U) 型ゼオライト膜であることが好ましい。

【選択図】 図 5



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ゼオライト基材を非晶質状になるまで粉碎して、非晶質ゼオライト前駆体を調製し、ついで、非晶質ゼオライト前駆体を分散させた塗布液を多孔質基体に塗付し、非晶質ゼオライト前駆体塗布多孔質基体を、ゼオライト膜形成用反応溶液に浸漬し、水熱合成反応によって、多孔質基体上にゼオライト骨格の珪素 (S i) / アルミニウム (A l) の原子比が 10 以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜を形成することを特徴とする、ガス分離用ゼオライト膜の製造方法。

【請求項 2】

製膜されたゼオライト膜が、フォージャサイト (F A U) 型ゼオライト膜であることを特徴とする、請求項 1 に記載のガス分離用ゼオライト膜の製造方法。 10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のゼオライト膜の製造方法によって製造されたガス分離用ゼオライト膜であって、吸着蒸気に水または n - ヘキサンを用いたパームポロメトリーにおいて、ケルビン式により算出されるケルビン直径 0 . 8 ~ 2 n m に相当する蒸気分圧時の空気またはヘリウムのガス透過率が、乾燥時のガス透過率の 0 ~ 10 % であることを特徴とする、ガス分離用ゼオライト膜。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のガス分離用ゼオライト膜が管状となされており、この管状ガス分離用ゼオライト膜の一端に、管板接続用の接続管が取り付けられていることを特徴とする、ガス分離用ゼオライト膜エレメント。 20

【請求項 5】

請求項 4 に記載の管状ガス分離用ゼオライト膜エレメントが複数個、管板に取り付けられており、二酸化炭素 (C O ₂) 等を含む混合ガスが、各管状ガス分離用ゼオライト膜エレメントの外側に供給されて、各エレメントのゼオライト膜を透過した二酸化炭素等の透過ガスが分離されるようになされていることを特徴とする、ガス分離用ゼオライト膜モジュール。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、分離性能に優れるガス分離用ゼオライト膜、およびその製造方法、ガス分離用ゼオライト膜を具備するガス分離用ゼオライト膜エレメント、並びにガス分離用ゼオライト膜エレメントを具備するガス分離用ゼオライト膜モジュールに関するものである。 30

【背景技術】**【0002】**

近年、代表的な地球温暖化ガスである二酸化炭素は、発電所、セメントプラント、鉄鋼プラント、および化学プラントなどから排出されているが、地球温暖化防止の観点から、二酸化炭素の高効率回収技術の開発が急務となっている。

【0003】

従来、二酸化炭素の回収法としては、アミン吸収法などの化学吸収法、圧力スイング吸着法 (P S A) などの物理吸着法などの技術が利用されているが、吸収液または吸着剤の再生に伴うエネルギー消費が大きく、より高効率な回収法が開発が期待されている。 40

【0004】

一方、ゼオライト膜を用いる膜分離法は、連続的操作が可能で、吸収液または吸着剤の再生が不要であることから、高効率な二酸化炭素回収技術として期待が高まっている。

【0005】

下記の特許文献 1 および 2 では、二酸化炭素促進輸送膜として、有機高分子膜が使用されコートが記載されている。このような有機高分子膜を用いることにより二酸化炭素 (C O ₂) / (H ₂) 分離選択性 10 以上と、高選択的に二酸化炭素を回収することができる。

【 0 0 0 6 】

ところで、一般に、ゼオライト膜は耐久性に優れ、ゼオライトの細孔構造に由来する分子篩や、特異な吸着特性による高選択的な分離が期待されている。

【 0 0 0 7 】

下記の非特許文献 1 には、ゼオライト骨格の珪素 (S i) / アルミニウム (A l) の原子比が 1 0 以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜が記載されており、具体的には、A 型ゼオライト (L T A)、フォージサイト型ゼオライト (F A U)、チャバサイト型ゼオライト (C H A) 型などが挙げられている。

【 0 0 0 8 】

また、下記の非特許文献 2 には、従来型の F A U 型ゼオライト膜のガス透過について、

10

パームポロメトリープロファイルが開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 8 - 3 6 4 6 3 号公報

【 特許文献 2 】 特許第 4 2 6 4 1 9 4 号公報

【 非特許文献 1 】 J. Caro et al., Sep. Purif. Technol., 66 (2009) 143-147.

【 非特許文献 2 】 M. Noack et al., Micropor. Mesopor. Mater. 102 (2007) 1-20.

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 1 0 】

しかしながら、上記特許文献 1 および 2 に記載の従来法によれば、有機高分子膜が、高圧二酸化炭素による可塑化のために劣化するなど、膜の耐久性に課題を抱えている。

【 0 0 1 1 】

また、上記非特許文献 1 によれば、アルミニウム (A l) を多く含むゼオライトにおいては、ゼオライト結晶表面が負に強く帯電しているため、負電荷を帯びている原料 (ゼオライト前駆体) がゼオライト結晶粒界内には反発して進入できず、そのため結晶粒界に空隙が残りやすく、ガス分離選択性が劣るといった問題があった。

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、ゼオライト骨格の珪素 (S i) / アルミニウム (A l) の原子比が 1 0 以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜について、二酸化炭素等のガスの高選択的分離が可能であり、しかも膜の耐久性にも優れている、ガス分離用ゼオライト膜、およびその製造方法、ガス分離用ゼオライト膜を具備するガス分離用ゼオライト膜エレメント、並びにガス分離用ゼオライト膜エレメントを具備するガス分離用ゼオライト膜モジュールを提供しようとすることにある。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、上記の点に鑑み鋭意研究を重ねた結果、従来一般的に行われてきたゼオライト種結晶を多孔質基体に塗付するということを行わず、代わりに、原料ゼオライトを非晶質状になるまで粉碎して、非晶質ゼオライト前駆体を調製し、ついで、非晶質ゼオライト前駆体を分散させた塗布液を多孔質基体に塗付し、その後、水熱合成反応することによって、結晶粒界における空隙の少ない、ゼオライト骨格の珪素 (S i) / アルミニウム (A l) の原子比が 1 0 以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜を合成できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

40

【 0 0 1 4 】

上記の目的を達成するために、請求項 1 のガス分離用ゼオライト膜の製造方法の発明は、ゼオライト基材を非晶質状になるまで粉碎して、非晶質ゼオライト前駆体を調製し、ついで、非晶質ゼオライト前駆体を分散させた塗布液を多孔質基体に塗付し、非晶質ゼオライト前駆体塗布多孔質基体を、ゼオライト膜形成用反応溶液に浸漬し、水熱合成反応によって、多孔質基体上にゼオライト骨格の珪素 (S i) / アルミニウム (A l) の原子比が

50

10以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜を形成することを特徴としている。

【0015】

請求項2の発明は、請求項1に記載のガス分離用ゼオライト膜の製造方法であって、製膜されたゼオライト膜が、フォージャサイト（FAU）型ゼオライト膜であることを特徴としている。

【0016】

請求項3の発明は、請求項1または2に記載のゼオライト膜の製造方法によって製造されたガス分離用ゼオライト膜であって、吸着蒸気に水またはn-ヘキサンを用いたパームポロメトリーにおいて、ケルビン式により算出されるケルビン直径0.8~2nmに相当する蒸気分圧時の空気またはヘリウムのガス透過率が、乾燥時のガス透過率の0~10%であることを特徴としている。

10

【0017】

請求項4のガス分離用ゼオライト膜エレメントの発明は、請求項1~3に記載のガス分離用ゼオライト膜が管状となされており、この管状ガス分離用ゼオライト膜の一端に、管板接続用の接続管が取り付けられていることを特徴としている。

【0018】

請求項5のガス分離用ゼオライト膜モジュールの発明は、請求項4に記載の管状ガス分離用ゼオライト膜エレメントが複数個、管板に取り付けられており、二酸化炭素（CO₂）等を含む混合ガスが、各管状ガス分離用ゼオライト膜エレメントの外側に供給されて、各エレメントのゼオライト膜を透過した二酸化炭素等の透過ガスが分離されるようになされていることを特徴としている。

20

【発明の効果】

【0019】

請求項1のガス分離用ゼオライト膜の製造方法の発明は、ゼオライト基材を非晶質状になるまで粉碎して、非晶質ゼオライト前駆体を調製し、ついで、非晶質ゼオライト前駆体を分散させた塗布液を多孔質基体に塗付し、非晶質ゼオライト前駆体塗布多孔質基体を、ゼオライト膜形成用反応溶液に浸漬し、水熱合成反応によって、多孔質基体上にゼオライト骨格の珪素（Si）/アルミニウム（Al）の原子比が10以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜を形成するもので、請求項1の発明によれば、ゼオライト骨格の珪素（Si）/アルミニウム（Al）の原子比が10以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜について、二酸化炭素等のガスの高選択的分離が可能であり、しかも膜の耐久性にも優れているという効果を奏する。

30

【0020】

請求項2の発明は、請求項1に記載のガス分離用ゼオライト膜の製造方法であって、製膜されたゼオライト膜が、フォージャサイト（FAU）型ゼオライト膜であるもので、請求項2の発明によれば、他のゼオライト種と比較して、CO₂分離など、高いガス透過分離性能が得られるという効果を奏する。

【0021】

請求項3の発明は、請求項1または2に記載のゼオライト膜の製造方法によって製造されたガス分離用ゼオライト膜であって、吸着蒸気に水またはn-ヘキサンを用いたパームポロメトリーにおいて、ケルビン式により算出されるケルビン直径0.8~2nmに相当する蒸気分圧時の空気またはヘリウムのガス透過率が、乾燥時のガス透過率の0~10%であることを特徴とするもので、請求項3の発明によれば、ゼオライト結晶細孔内の分離場による、高い分離性能が得られるという効果を奏する。

40

【0022】

請求項4のガス分離用ゼオライト膜エレメントの発明は、請求項1~3に記載のガス分離用ゼオライト膜が管状となされており、この管状ガス分離用ゼオライト膜の一端に、管板接続用の接続管が取り付けられているもので、請求項4の発明によれば、膜エレメントの膜モジュールへの取付けが、ガスの漏洩なく容易に行えるという効果を奏する。

【0023】

50

請求項5のガス分離用ゼオライト膜モジュールの発明は、本発明によるゼオライト膜の製造方法によって製造されたガス分離用ゼオライト膜エレメントが複数個、管板に取り付けられており、二酸化炭素(CO₂)等を含む混合ガスが、各管状ガス分離用ゼオライト膜エレメントの外側に供給されて、各エレメントのゼオライト膜を透過した二酸化炭素等の透過ガスが分離されるようになされているもので、請求項5の発明によれば、膜エレメントを省スペースで複数個具備できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明によるガス分離用ゼオライト膜エレメントの一例を示す縦断面図である。

【図2】本発明によるガス分離用ゼオライト膜モジュールの一例を示す縦断面図である。

【図3】FAU型ゼオライト膜の結晶粒界構造を説明するためのパームポロメトリーの概念図である。

【図4】本発明のFAU型ゼオライト膜と従来のFAU型ゼオライト膜とのパームポロメトリープロファイルの違いを説明するためのもので、ケルビン直径と相対ガスのガス透過速度の間隙を示すグラフである。

【図5】本発明のFAU型ゼオライト膜と従来のFAU型ゼオライト膜との違いを説明する模式図である。

【図6】本発明によるFAU型ゼオライト膜の合成法と従来のFAU型ゼオライト膜の合成法との違いを説明する模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

つぎに、本発明の実施の形態を、図面を参照して説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】

本発明によるガス分離用ゼオライト膜の製造方法は、ゼオライト基材を非晶質状になるまで粉碎して、非晶質ゼオライト前駆体を調製し、ついで、非晶質ゼオライト前駆体を分散させた塗布液を多孔質基体に塗付し、非晶質ゼオライト前駆体塗布多孔質基体を、ゼオライト膜形成用反応溶液に浸漬し、水熱合成反応によって、多孔質基体上にゼオライト骨格の珪素(Si)/アルミニウム(Al)の原子比が10以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜を形成するものである。

【0027】

すなわち、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、従来一般的に行われてきたゼオライト種結晶を多孔質基体に塗付するという事は行わず、代わりに、ゼオライトを非晶質状になるまで粉碎して調製した非晶質ゼオライト前駆体を多孔質基体に塗付し、その後、非晶質ゼオライト前駆体塗布多孔質基体を、ゼオライト膜形成用反応溶液に浸漬し、水熱合成することによって、結晶粒界における空隙の少ない、ゼオライト骨格の珪素(Si)/アルミニウム(Al)の原子比が10以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜を合成できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0028】

本発明によるガス分離用ゼオライト膜の製造方法によれば、ゼオライト骨格の珪素(Si)/アルミニウム(Al)の原子比が10以下の高アルミニウム含有ゼオライト膜について、二酸化炭素等のガスの高選択的分離が可能であり、しかも膜の耐久性にも優れている。

【0029】

また、一般に、ゼオライト膜は耐久性に優れ、ゼオライトの細孔構造に由来する分子篩や、特異な吸着特性による高選択的な分離が期待されている。分子の大きさがゼオライトの細孔径よりも小さい場合であっても、ゼオライトと分子の親和力を制御することによって、例えば水素のような小分子から、二酸化炭素のような大きい分子を選択的に透過分離させることが可能である。

【0030】

二酸化炭素は、水素などのガスと比較して強い四重極子を持っているため、ゼオライト中のカチオンと静電的な相互作用に基づく、強い親和力を持つ。

【0031】

従って、二酸化炭素を水素などの小分子から分離するためのゼオライト膜としては、二酸化炭素の選択的吸着サイトとなる Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 H^+ 、 $(\text{NH}_4)^+$ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} などのカチオンサイトを多く含むようなものであれば、特に限定されるものではないが、このようなゼオライトとして、ゼオライト骨格の Si/Al 比が10以下の高 Al 含有ゼオライト、具体的にはFAU型、LTA型、CHA型などが挙げられる。

【0032】

一方で、上記ゼオライトのように Al を多く含むゼオライトを製膜する場合、結晶間のナノレベルの空隙を埋めるのは困難であり、全体の膜透過に対し結晶間の空隙経由の透過量を小さくするが困難であるというのが実情である。

【0033】

ゼオライト膜は一般に多結晶膜であるため、その透過分離性能はゼオライト固有の物理化学的特性だけでなく、それを構成する結晶の粒界構造に大きく依存する。

【0034】

例えば、ゼオライト膜を構成するゼオライト結晶間の空隙が大きくなると、分離対象分子はゼオライト結晶細孔内ではなくゼオライト結晶間空隙を透過することになるため、ゼオライト細孔内の吸着特性に由来する本来の分離機能が発揮されないという問題が生じる。

【0035】

上記の非特許文献1によると、アルミニウム(Al)を多く含むゼオライトにおいては、ゼオライト結晶表面が負に強く帯電しているため、負電荷を帯びている原料(ゼオライト前駆体)がゼオライト結晶粒界内には反発して進入できず、そのため結晶粒界に空隙が残しやすいと推察している。

【0036】

本発明によるガス分離用ゼオライト膜の製造方法により製膜されたゼオライト膜は、フォージャサイト(FAU)型ゼオライト膜であることが好ましい。

【0037】

本発明によるガス分離用ゼオライト膜は、管状または中空系状多孔質基体上にゼオライトを製膜させたもののどちらも用いることができるが、高圧条件であればゼオライト膜エレメントの耐圧性の観点から、管状の方が好ましい。逆に、低圧条件では単位体積当りの膜面積向上といった観点から、中空系状の膜エレメントを用いることもできる。またゼオライト種としては特に限定されるものではないが、例えばゼオライト骨格の珪素(Si)/アルミニウム(Al)の原子比が1~3の緻密なFAU型ゼオライト膜が好ましい。

【0038】

本発明によるゼオライト膜の製造方法によって製造されたガス分離用ゼオライト膜は、吸着蒸気に水または n -ヘキサンを用いたパームポロメトリーにおいて、ケルビン式により算出されるケルビン直径0.8~2nmに相当する蒸気分圧時の空気またはヘリウムのガス透過率が、乾燥時のガス透過率の0~10%であるものである。本発明のガス分離用ゼオライト膜によれば、ゼオライト結晶細孔内の分離場による、高い分離性能が得られるという利点がある。

【0039】

また、本発明による二酸化炭素(CO_2)を含む混合ガスから二酸化炭素を分離するガス分離用ゼオライト膜エレメントは、本発明によるガス分離用ゼオライト膜が管状となされており、この管状ガス分離用ゼオライト膜の一端に、管板接続用の接続管が取り付けられているもので、本発明のガス分離用ゼオライト膜エレメントによれば、膜エレメントの膜モジュールへの取付けが、ガスの漏洩なく容易に行えるという利点がある。

【0040】

10

20

30

40

50

図 1 に、本発明によるガス分離用ゼオライト膜エレメントの一例を示す。

【 0 0 4 1 】

同図において、ガス分離用ゼオライト膜エレメント (1) は、本発明のゼオライト膜の製造方法によって製造された管状のガス分離用ゼオライト膜 (2) の一端に、管板接続用のセラミック製または金属製接続管が取り付けられ、同ガス分離用ゼオライト膜 (2) の他端に、管板接続用のセラミック製または金属製封止部材 (3) が取り付けられているものであり、例えば、二酸化炭素 (CO_2) を含む混合ガスから二酸化炭素を分離するガス分離用ゼオライト膜エレメントとして用いられるものである。

【 0 0 4 2 】

図 2 に、本発明によるガス分離用ゼオライト膜モジュールの一例を示す。

10

【 0 0 4 3 】

同図において、本発明によるガス分離用ゼオライト膜モジュール (1 0) は、ケーシング (1 1) 内の頂壁近くに水平状管板 (1 2) が設けられ、この管板 (1 2) に、上記図 1 に示す本発明による管状ガス分離用ゼオライト膜エレメント (1) が所要数、吊下状かつ並列状に取り付けられている。ケーシング (1 1) 内において管板 (1 2) の下方には、所要数のバッフル板 (1 3) が管板 (1 2) と平行状に設けられている。バッフル板 (1 3) の取付数は、ケーシング (1 1) の大きさにもよるが、通常、2 ~ 3 0 枚である。各バッフル板 (1 3) には複数の開口部が設けられており、これらの開口部を本発明による管状ガス分離用ゼオライト膜エレメント (1) が貫通している。また、バッフル板 (1 3) はケーシング (1 1) の内面に気密に係合している。ケーシング (1 1) の胴壁上部に処理流体入口 (1 4) が設けられ、胴壁下部には処理流体出口 (1 5) が設けられ、ケーシング (1 1) の頂壁中央部には透過ガス排出口 (1 6) が設けられている。

20

【 0 0 4 4 】

上記本発明による多管式のガス分離ゼオライト膜モジュール (1 0) の実施形態において、例えば、水素 (H_2) と二酸化炭素 (CO_2) の混合流体を分離する場合、処理流体入口 (1 4) からケーシング (1 1) 内に、水素 (H_2) と二酸化炭素 (CO_2) の混合流体を供給する。混合流体は、バッフル板 (1 3) 同士の間隙および管状ゼオライト膜エレメント (1) 同士の間隙を、正面よりみてジグザグ状に蛇行してケーシング (1 1) 内を通過する。各管状膜エレメント (1) を透過してくる二酸化炭素 (CO_2) が透過ガス排出口 (1 6) より排出され、非透過流体である水素 (H_2) は、バッフル板 (1 3) と管状膜エレメント (1) 同士の間隙および管状膜エレメント (1) 同士の間隙を通過して、最終的に排出口 (1 5) から流出する。

30

【実施例】

【 0 0 4 5 】

つぎに、本発明の実施例を比較例と共に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 4 6 】

実施例 1

本発明によるガス分離用ゼオライト膜の製造方法により、例えばゼオライト骨格の珪素 (Si) / アルミニウム (Al) の原子比が 1 ~ 3 である緻密な F A U 型ゼオライト膜の合成例を以下に示す。

40

【 0 0 4 7 】

(緻密な F A U 型ゼオライト膜合成)

まず、F A U 型ゼオライト基材 (商品名 Y 型ゼオライト、東ソー社製) を、非晶質になるまでボールミルを用いて約 1 2 0 時間粉碎した。非晶質状になったかどうかの判断は、X 線回折 (X R D) 測定にて F A U 型ゼオライトに起因する結晶ピークが消失したことにより確認した。

【 0 0 4 8 】

つぎに、非晶質状ゼオライト前駆体の粉末を水に分散させ、非晶質ゼオライト前駆体塗布液を調製した。次いで調製した非晶質ゼオライト前駆体を、多孔質 - アルミナ管 (日

50

立造船社製)にディップコートにより塗付した。乾燥後、非晶質ゼオライト前駆体塗布多孔質 - アルミナ管基体を、モル組成 $H_2O / Na_2O = 57.4$ 、 $Na_2O / SiO_2 = 1.3$ 、 $SiO_2 / Al_2O_3 = 12.8$ を有するゼオライト膜形成用反応溶液に浸漬し、温度 $100^\circ C$ で、4時間45分間水熱処理し、水熱合成反応によって、多孔質 - アルミナ管基体上にゼオライト骨格の珪素 (Si) / アルミニウム (Al) の原子比が $1 \sim 3$ である緻密な高アルミニウム含有ゼオライト膜を合成した。

【0049】

(ゼオライト膜の結晶粒界構造解析)

合成後のFAU型ゼオライト膜の結晶粒界構造は、パームポロメトリーにより評価した。

10

【0050】

図3に、FAU型ゼオライト膜の結晶粒界構造を説明するためのパームポロメトリーの概念図を示す。

【0051】

このパームポロメトリーによる評価方法では、水などの蒸気を空気、ヘリウムなどのガスにより所定の分圧まで希釈し、これをゼオライト膜の供給側に流通させ、ガスの透過度を測定する。蒸気分圧に応じて吸着、毛管凝縮が起きるため、ガスは水によってブロックされていない細孔を通じて透過することになる。

【0052】

従って、ガス透過度の蒸気分圧依存性を測定すると、ゼオライト膜を貫通している細孔径の分布が評価できる。各分圧に対応する細孔径の推定には定法である以下のケルビン式が用いられる。

20

【0053】

$$\ln(P/P_s) = -4 \gamma / (R \cdot T \cdot d_k)$$

式中、 P/P_s は相対圧、 γ は表面張力、 V はモル体積、 R はガス定数、 T は温度、 d_k はケルビン直径を表す。

【0054】

また本実施例のパームポロメトリーでは、以下の条件にて測定を行った。

【0055】

前処理： 温度 $300^\circ C$ 、時間・1時間

測定温度： $40^\circ C$

ガス：空気

蒸気：水

ゼオライト膜面積： 10 cm^2

30

(ガス分離試験)

本発明によるガス分離用ゼオライト膜の製造方法により合成したゼオライト膜の透過分離能の評価は、上記図1に示す管状ガス分離用ゼオライト膜エレメント(1)を作製し、これを上記図2に示すステンレス鋼製の実験用多管式ガス分離ゼオライト膜モジュール(10)に、68個取り付け、ゼオライト膜の脱水処理として、 $150^\circ C$ の温度で加熱乾燥を行った。

40

【0056】

管状ガス分離用ゼオライト膜エレメント(1)の外側に二酸化炭素(CO_2) - 水素(H_2)の混合ガスを供給し、膜透過ガスの流量および組成を測定することによって、二酸化炭素(CO_2)および水素(H_2)のゼオライト膜透過度を算出した。二酸化炭素(CO_2) / 水素(H_2)の分離試験を行った際の詳細条件を以下に示す。

【0057】

・供給ガス組成：二酸化炭素(50%) / 水素(50%)

・供給ガス全圧(絶対圧)：4 atm

・供給ガス露点： $-20^\circ C$ 以下

・供給ガス流速： 10 L (STP) / min

50

- ・透過側全圧：大気圧
- ・有効膜面積：3.4 m²
- ・分離試験温度：40

図4は、本発明のFAU型ゼオライト膜と従来のFAU型ゼオライト膜とのパームポロメトリープロファイルの違いを説明するためのもので、ケルビン直径と相対ガスのガス透過速度の間隙を示すグラフである。

【0058】

同図において、従来のFAU型ゼオライト膜では、例えばケルビン直径2nm程度のときの相対ガス透過度は約45%であり、これはケルビン直径2nm以下の細孔経由のガス透過の寄与は全ガス透過の100-45=55%程度であると判断される。

10

【0059】

一方で、本発明のFAU型ゼオライト膜においては、ケルビン直径0.8~2nmのときの相対ガス透過度は約2%であり、これはケルビン直径2nm(0.8nm)以下の細孔経由のガス透過の寄与は全ガス透過の100-2=98%程度であると判断される。

【0060】

図5は、本発明のFAU型ゼオライト膜と従来のFAU型ゼオライト膜との違いを説明する模式図である。

【0061】

同図を参照すると、上記の結果と、FAU型ゼオライトの細孔径が0.74nm程度であることを踏まえると、従来のFAU型ゼオライト膜ではゼオライト結晶間に大きな空隙が多く存在しているのに対し、本発明によるFAU型ゼオライト膜ではゼオライト結晶間に空隙がほとんど存在していないと判断される。

20

【0062】

図6は、本発明によるFAU型ゼオライト膜の合成法と従来のFAU型ゼオライト膜の合成法との違いを説明する模式図である。

【0063】

同図を参照すると、本発明によるガス分離用ゼオライト膜の製造方法において、このように緻密なFAU型ゼオライト膜が合成できた理由としては、ゼオライト膜の合成法に違いがあったと推察している。

【0064】

すなわち、従来のゼオライト膜合成法では原料(ゼオライト前駆体)が負電荷を帯びているため、強い負電荷を帯びた結晶粒界内には反発して進入できず、そのため結晶粒界に原料が供給されないため空隙が残ったと推察される。

30

【0065】

一方、本発明の合成方法では、ゼオライトを非晶質状になるまで粉碎して調製した非晶質ゼオライト前駆体を多孔質基体に塗付したことで、高濃度の前駆体層中で結晶発生・結晶成長するため、結晶粒界内にも原料(前駆体)が進入し、結晶粒界に空隙が残らないFAU型ゼオライト膜が調製できたものと推察することができる。

【0066】

また、上記のように、本発明によるガス分離用ゼオライト膜の製造方法により合成した緻密なFAU型膜を用いて、二酸化炭素(CO₂)/水素(H₂)の分離試験を行った結果、二酸化炭素(CO₂)/水素(H₂)の分離選択性が10を超える、高選択的分離が可能であることが分かった。

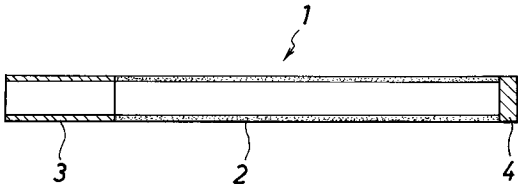
40

【符号の説明】

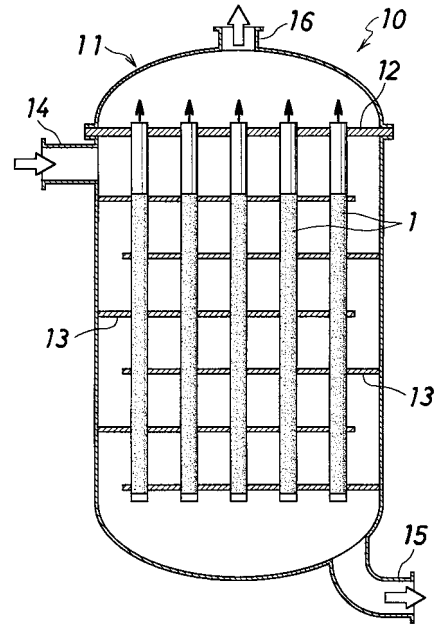
【0067】

- 1：ガス分離用ゼオライト膜エレメント
- 2：ガス分離用ゼオライト膜
- 10：ガス分離用ゼオライト膜モジュール

【 図 1 】

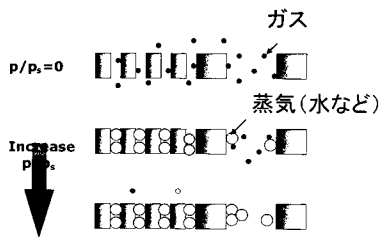


【 図 2 】



【 図 3 】

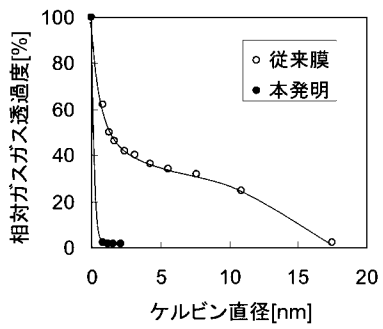
パームポロメトリーの概念図



【 図 5 】

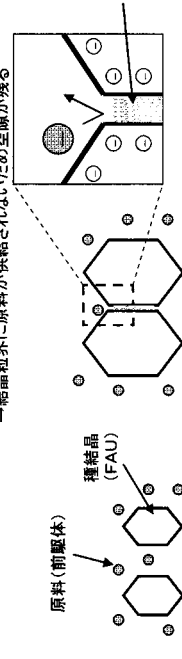


【 図 4 】



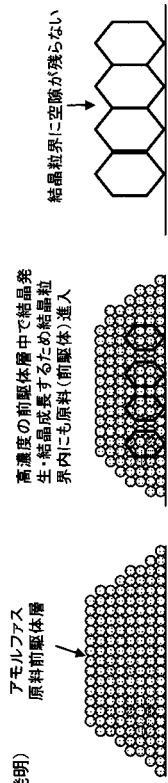
【 図 6 】

原料(ゼオライト前駆体)が負電荷を帯びているため、強い負電荷を帯びた結晶粒界内には反発して進入できない
→結晶粒界に原料が供給されないため空隙が残る



(従来)

(本発明)



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 53/22	(2006.01)	B 0 1 D 69/02	
C 0 1 B 33/46	(2006.01)	B 0 1 D 53/22	
		C 0 1 B 33/46	

(72)発明者 清水 岳弘
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

(72)発明者 八木 崇晴
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA21 JA12A JA30C JA30Z JB20 LA06 MA02 MA06 MA22
MA26 MB04 MC03X NA46 NA50 PA01 PB19 PB64 PB66 PC31
4G073 BD03 BD18 CM29 CZ05 FB30 FC03 FD25 GA01 GA40 UA06
UB40