

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4890611号
(P4890611)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int. Cl.	F I
BO1D 71/02 (2006.01)	BO1D 71/02
BO1D 69/12 (2006.01)	BO1D 69/12
BO1D 53/22 (2006.01)	BO1D 53/22
BO1D 61/36 (2006.01)	BO1D 61/36
CO1B 39/38 (2006.01)	CO1B 39/38

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-514731 (P2009-514731)
 (86) (22) 出願日 平成19年5月21日 (2007.5.21)
 (65) 公表番号 特表2009-539592 (P2009-539592A)
 (43) 公表日 平成21年11月19日 (2009.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/054875
 (87) 国際公開番号 W02007/144247
 (87) 国際公開日 平成19年12月21日 (2007.12.21)
 審査請求日 平成22年4月22日 (2010.4.22)
 (31) 優先権主張番号 06115334.2
 (32) 優先日 平成18年6月13日 (2006.6.13)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ディーフェンバッハー, アルミン
 ドイツ, 67361、フライスバッハ、イム、ヴァーゼン、1

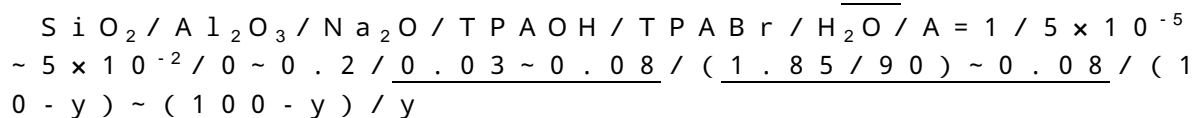
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複合膜の製造方法であって、MFI型ゼオライトを含む一種以上の微孔性分離層が、多孔性基板上での熱水合成により製造され、メタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、(C₁-C₄)-アルキル基を持つ第1級アミン、アンモニア、及びアセトンからなる群から選ばれる一種以上の化合物からなる群から選ばれる一種以上の添加物が該熱水合成の合成溶液に添加され、該合成溶液が次のモル組成を持ち、Aが添加物であり：



また、 $0 < y < 50$ 、

式中、合成溶液中のH₂Oと添加物Aのモル比が100～1：1であることを特徴とする製造方法。

【請求項2】

メタノール、n-プロパノール、およびn-プロピルアミンからなる群から選ばれる一種以上の化合物が添加物として添加される請求項1に記載の方法。

【請求項3】

yの値が15～35である請求項1に記載の方法。

【請求項4】

複数のゼオライト層が基板上に形成される請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法により得られた複合膜。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法により得られた複合膜の蒸気透過、ガス透過、またはパーバレーションによる物質の選別、及び液体の濾過のための使用方法。

【請求項 7】

ブタン/イソブタンまたはブテン/イソブテン混合物の分離のための請求項 6 に記載の使用方法。

【請求項 8】

エタノール/水混合物の分離のための請求項 6 に記載の使用方法。

10

【請求項 9】

イソプロパノール/水混合物の分離のための請求項 6 に記載の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも一種の多孔性基板と MFI 型ゼオライトを含む微孔性分離層とを含む複合膜の製造方法、本方法により得られる膜、及びそのガス分離やパーバレーションへの利用に関する。

【背景技術】

【0002】

複合膜の製造方法は公知である。このような膜は、一般的には、化学反応（合成）により分離層を形成する成分を含む溶液（合成溶液）に基板を接触させることにより製造される。

20

【0003】

無欠陥のゼオライト層はたいへん貴重で、このような欠陥がゼオライト気孔外で制御が不可能な流れをもたらすからであると報告されている（例えば、Poshuta et al., J. of Membrane Science 160 (1999), p. 115 - 125, or Wong et al., J. of Membrane Science 193 (2001), p. 141 - 161）。

【0004】

例えば欠陥のある膜の上に第二の膜を形成してこれらの欠陥を除くこと（例えば、Vroon et al., J. of Membrane Science 144 (1998), p. 65 - 76）またはゾルゲル法で欠陥を後処理すること（例えば、US 6,494,326）が提案されている。

30

【0005】

また、クサカベは、J. of Chem. Eng. of Jap. 30 (1997)、p. 72 - 78 において、いろいろな個別のガスを用いた透過測定により、ゼオライト層の欠陥が透過速度や透過選択性に悪影響を与えるばかりか、ゼオライト結晶子の粒子境界の相互成長が透過性能に影響すると述べている。選択性を増加させるにはこれらの粒子境界の間隙を除く必要があると結論されている。しかし、この用法についての記載はない。

40

【0006】

リンらは、Chem. Mater. 10 (1998) 3716 - 3723 において、ゼオライト気孔と非ゼオライト気孔を有する膜の持つ高い n - ブタン/イソブタン選択性を報告している。この選択性は非ゼオライト気孔の小径または濃度によるものである。

【0007】

野村らは、J. of Membrane Science 187 (2001), pages 203 - 212 において、ゼオライト膜の場合、ゼオライト気孔を経由する質量移動（結晶内輸送経路）に加えて、膜のゼオライト結晶子間の質量移動（結晶間輸

50

送経路)が起きていると述べている。彼等はまた、エタノール/水混合物を用いたパーペレーションの測定により、シリカライト膜ではこのような結晶間輸送経路が選択的でありうることを示している。これらの結晶間輸送経路に影響を与えることができるか否か、またその方法については記載されていない。

【0008】

ホメリタキスらは、Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001)、p. 544 - 552において、MFI型膜を用いるo-キシレンとp-キシレンの分離において、ゼオライト気孔経由の輸送や膜のメソポーラスやマクロポーラス欠陥経由の輸送以外に、他の微孔性輸送経路、例えば粒子境界での輸送が存在することを述べている。この輸送経路の証拠は、o-キシレンとp-キシレンからなる供給混合物にノルマルヘキサンを添加した透過測定により示されている。膜製造中にこれらの微孔性輸送経路の形成に影響を与える方法については、述べられていない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、目的は、MFI含有膜の分離層中における微孔性選択的輸送経路の形成に影響を与え、選択性や透過性を向上させる方法を提供することである。

【0010】

この目的は分離層の熱水合成の際に特定の物質を添加することで達成できることが明らかとなった。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

したがって、本発明は、複合膜の製造方法であって、MFI型ゼオライトからなる一種以上の微孔性分離層が、多孔性基板上での熱水合成により製造され、線状の(C₁-C₄)-アルコール類、アンモニア、それぞれ(C₁-C₄)-アルキル基を有する第一級、第二級および第三級アミン、(C₁-C₄)-アミノアルコール、および(C₃-C₄)-ケトンからなる群から選ばれる一種以上の添加物が該熱水合成の合成溶液に添加されることを特徴とする製造方法に関するものである。

【0012】

本発明に係る添加物を添加することにより、膜の製造中の微孔性輸送経路の形成に狙い通りに影響を与えることができる。

30

【0013】

本発明に係る添加物を適当な量で添加すると、小さな結晶子が形成され、粒子界面が増加して、層の接着を不十分とさせることなく粒子境界での輸送特性に影響を与えることとなる。

【0014】

本発明により製造された膜は、目的分子の透過性が高く、選択性に優れることに特徴がある。

【0015】

本発明はまた、上記の方法により得られる複合膜に関する。

40

【0016】

本発明は、さらにまた、本方法により得られた複合膜の、蒸気透過、ガス透過、パーペレーションによる物質の選別や液体の濾過への利用に関する。

【0017】

「微孔性」は、国際純正応用化学連合(IUPAC)の「多孔性固体の特性評価に関する勧告」Pure & Appl. Chem., 66 (1994)、p. 1739 - 1758に記載の意味で用いる。したがって、微孔性とは、気孔の大きさが2nm未満であることを意味する。

【0018】

好適な基板は、気孔直径が1~10μmの連続気孔を有するものであり、例えば、平デ

50

ディスク、チューブ、または毛細管の形状を有するものである。精密濾過や限外濾過用のセラミック膜に用いられる、いわゆる多流路装置の形のものも有利である。基板の幾何学的な形状とは別に、いわゆる非対称構造の基板で、基板の分離層が形成される面に最小の気孔径が存在するように気孔径が減少する連続層を複数持つものが好ましい。この最小気孔径は好ましくは0.5 ~ 100 nmであり、特に好ましくは1 ~ 60 nmである。好適な基板用の材料は数多くあり、例えば、スチール、またはアルミナや二酸化チタンなどの酸化セラミック材料、または主に二酸化チタンからなる金属酸化物混合物があげられるが、シリカ、二酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムや他の金属酸化物も、もし水溶性が低いなら好適である。

【0019】

好ましくは、この基板は適当な補助層を有することが好ましく、そこから突き出た膜がシール材に接触するような用途では、特に好ましくは公知の気密性で耐アルカリ性のソルダーガラスである。

【0020】

この基板は、他の操作（例えば、酸性及び/又はアルカリ性のH₂O₂水溶液での洗浄）の前に洗浄しておくことが望ましい。続く乾燥工程も有利である。

【0021】

この熱水合成は、好ましくは当業界の熟練者には公知の方法で実施される。

【0022】

この基板に直接前処理を施すことなく熱水合成を行ってもよい。しかしながらこれを、基板の塗布される面を完全にあるいは部分的に種粒子の層で覆う播種工程で行ってもよい。この種粒子は、粒度が1 ~ 1000 nmである非晶質または結晶質のものであり、合成する分離層と化学組成が実質的に一致するものである。ある好ましい例では、この粒子がMFIゼオライトでできていてもよい。

【0023】

種粒子は、別途水熱プロセスで合成される。合成用の溶液は、好ましくは次の組成を有する。

【0024】

100 molのSiO₂ / 0 ~ 1 molのNa₂O、好ましくは0 mol ~ 0.4 molのNa₂O / 4 mol ~ 40 molのTPAOH、好ましくは30 mol ~ 40 molのTPAOH（テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド） / 0 mol ~ 36 molのTPABr（TPABr = テトラプロピルアンモニウムブロマイド）、好ましくは0 ~ 10 molのTPABr、ただし、TPAOH + TPABrは < 36 molである / 800 mol ~ 10000 molのH₂O / 400 mol ~ 800 molのエタノール、好ましくは400 molのエタノール。なお、TEOS（テトラエチルオルソシリケート）は、SiO₂源として用いられる。

【0025】

上記テトラプロピルアンモニウム塩類は構造形成剤（鑄型）となる。これに代えて、他の鑄型、例えば1,6-ヘキサンジオールやピペラジンをを用いることも可能で、詳細な説明が、R. Szostak: モレキュラーシーブハンドブック、521頁に記載されている。

【0026】

この溶液を、密閉したオートクレーブ容器中で、10 ~ 500時間、60 ~ 100で、好ましくは60 ~ 80で、攪拌しながらあるいは静かに放置する。この懸濁液は、さらに純水で希釈または遠心分離による固体除去や、数回の水洗、続いて、前もってNaOHでpH 10 ~ pH 12に調整したりNH₃でpH 7 ~ 10に調整した脱塩水あるいは水に再分散の処理が行われる。

【0027】

基板への種粒子の塗布は、いろいろな方法で行われる。第一に、これはスリップ注型法でおこなわれる。即ち、好ましくは種粒子を含む水溶液を、基板の塗布される面に接触さ

10

20

30

40

50

せる。塗布されない面に較べて塗布される面には大きな圧力がかかるため、あるいは気孔の毛細管吸引のため、種粒子の周囲の溶液は気孔内に吸収され、種粒子は、もし気孔より大きければ、基板の塗布される面上に堆積する。

【0028】

第二に、しかし、種粒子の基板への接着を適当な助剤を用いて行ってもよい。ここでは、モノマー状のまたはポリマー状の4級アンモニウム塩、例えば、ポリ-DADMAC（ラジフロク（R））、（DADMAC = ジアリルジメチルアンモニウム塩化物）が特に好ましい。

【0029】

一般に、当業界の熟練者には公知の混合物が、熱水合成（以降、短縮して「合成」と称す）用の合成溶液として用いられる。一方、ケイ素含量の高いMFIゼオライト（高シリカゼオライト）形成に適した混合物が好ましく、即ち、 $20 < \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 <$ が好ましい。シリカライトが特に好ましい。

10

【0030】

これらのゼオライトの製造法は、WO-A2005/068057に記載されている。なお、この文献を、引用により本明細書の一部として組み込む。

【0031】

高アルミニウム含量のゼオライト、特にZSM5も好ましい。

【0032】

この合成溶液は、次のモル組成を持つ。なお、Aは、本発明に係る添加物である。

20

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} / \text{TPAOH} / \text{TPABr} / \text{H}_2\text{O} / \text{A} = 1 / 5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ 、好ましくは $6 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} / 0 \sim 0.2$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.02 / 0 \sim 0.1$ 、好ましくは $0.03 \sim 0.08 / 0 \sim 0.1$ 、好ましくは $0.03 \sim 0.08 / (10 - y) \sim (100 - y)$ 、好ましくは $(20 - y) \sim (50 - y) / y$

また、 $0 < y < 50$ 。

【0033】

適当なら、この合成溶液がイソプロパノールを含んでいてもよい。

【0034】

アルコールの中では、本発明に係る好ましい添加物Aは、メタノールや、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールであり、特に好ましくはメタノールとエタノールである。アミンの中で好ましいのは、第一級及び第二級アミンであり、特に好ましくは第一級アミンである。アミンのアルキル基は、好ましくはメチル、エチル、n-プロピル基であり、n-プロピルアミンが特に好ましい。また、アンモニアが好ましい。好ましいアミノアルコールは、エタノールアミンである。好ましいケトンはアセトンである。特に好ましい添加物Aは、メタノールや、エタノール、n-プロパノール、n-プロピルアミンである。本発明に係る添加物の2種以上の混合物を用いてもよい。

30

【0035】

添加物Aの合成溶液y中のモル分率は、好ましくは15～35であり、特に好ましくは20～35、非常に特に好ましくは25～35である。

40

【0036】

合成溶液中の H_2O とAのモル比は、通常100～1：1であり、好ましくは10～2：1、特に好ましくは5～2：1である。

【0037】

上記のテトラプロピルアンモニウム塩は構造形成剤（鑄型）となる。これに代えて、他の鑄型、例えば1,6-ヘキサンジオールやピペラジンを用いることも可能である。詳細な説明が、例えば、R. Szostak：モレキュラーシーブハンドブック、521頁に記載されている。

【0038】

この SiO_2 源は、通常レバシル（H.C. Starck）などのコロイダルシリカ

50

ゾル、またはTEOS（テトラエチルオルソシリケート）などの有機シリコン化合物である。

【0039】

本発明において、「添加」や「添加する」とは、本発明に係る添加物Aに関し、添加物を、フリーな状態で合成溶液に添加することを意味する。

【0040】

例えば、有機シリコン化合物類をSiO₂源として使用する場合、化学量論量で結合している化合物Aが合成バッチ内に存在する可能性があり、この化合物が合成の際に遊離されてくる。例えば、TEOSを用いると、4当量のエタノールが放出され、y値は4となる。

10

【0041】

この場合も、本発明の方法により希望するように結晶間輸送経路での輸送に影響を与えることができる。

【0042】

合成バッチに該当する添加物を添加したり、合成バッチから該当する添加物を除くことで、これを行うことができる。例えば、TEOSをSiO₂源として用いる場合、yの値が>4であれば、エタノールの添加となり、y値が<4の場合は、例えば減圧下で回転エバポレーター中でのエタノールの除去となる。

【0043】

場合によれば、上記シリケート中に存在するアルミニウム、アルミニウムイソプロピレートなどの有機アルミニウム化合物、塩化アルミニウムなどの可溶性アルミニウム塩、硝酸塩、または硫酸塩が、Al₂O₃源となることもある。

20

【0044】

用いる水は、好ましくはイオン交換体で脱塩した水、特に好ましくはイオン交換体で脱塩後少なくとも1回蒸留したものである。

【0045】

この合成溶液は、例えば、水と、本発明に係る添加物、TPAOH、TPABr、及び適当なら、上記アルミニウム源とを前もって混合し、1~120分間、好ましくは5~60分間混合し、SiO₂源を次いで、溶解状、コロイド状または懸濁状で1~100分かけて、特に2~50分かけて添加して合成される。TEOSをSi源として用いる場合、これをまず水と鋳型の一部で加水分解し、適当ならそれから、Al源、アルカリ、残りの鋳型、および残りの水と混合する。

30

【0046】

この溶液を、さらに1~200分間、好ましくは5~100分間攪拌し、1~150分間、好ましくは5~50分間、静置する。これらの工程の間は、温度を5~100℃に、好ましくは15~40℃に保つ。

【0047】

水、TPAOH、TPABr、および適当ならアルミニウム源とを前もって混合し、1~120分間、好ましくは5~60分間混合し、SiO₂源を、溶解状態、コロイド状または懸濁状で、1~100分、好ましくは2~50分かけて添加して本発明に係る合成バッチを作ってもよい。

40

【0048】

この溶液を次いで、さらに1~200分、好ましくは5~100分混合し、1~150分間、好ましくは5~50分間、静置する。

【0049】

加水分解が終了後に、本発明に係る添加物を合成バッチに添加する。あるいは、有機シリコン化合物をSiO₂源として用いた場合に、加水分解により化学量論的に対応する化合物が生成する場合には、化合物を除くことにより、SiO₂源から化学量論的に生成する量より小さな量にすることができる。

【0050】

50

これらの工程の間は、温度を5～100 に、好ましくは15～40 に保つ。

【0051】

この後に実際の合成が始まり、1～100時間、好ましくは5～50時間、特に好ましくは10～20時間、100～250、好ましくは140～210、特に好ましくは170～190の合成温度で、この溶液を種粒子の付着した基板に接触させる。接触は、いろいろな方法で実施可能であり、合成期間中に、合成溶液を動かさずに放置してもよいし、連続的にあるいは一定間隔または非規則な間隔で、同方向あるいは異方向に塗布される基板上で動かしてもよい。この合成溶液を、基板の塗布される表面に主に接触させ、裏面にはあまり接触させないことが好ましい。もし、例えば筒状の膜のように内側の塗布が望ましいなら、合成溶液のチューブの外側への接触を難しくするのも有利である。塗布されない表面を、合成溶液をほとんど通さない除去可能な層で適当に保護すれば、これを行うことができる。チューブの内側を塗布する場合、この保護を、PTFEなどのテープを巻きつけたり、適当なポリマー溶液をはけ塗りして行ってもよい。あるいは、塗布の必要のない表面への合成溶液の接触を防止するのに、合成中、基板の気孔を、WO₂O₅/O₆8O₅6A₁に記載の、気孔に侵入可能なあるいは合成溶液が基板の気孔を通過するのを防止する媒体で塞ぐこともできる。この媒体は、次のもののいずれかである。

10

【0052】

- ・合成溶液がほとんど溶解しない液体
- ・熔融状態で気孔に導入された固体で、合成の終了後、熔融または適当な溶媒で溶解して除去されるもの
- ・塗布されない表面の近く空間に存在し少なくとも部分的に基板の気孔中に存在する空気や窒素などのガスで、その圧力が合成溶液が基板の塗布される面から塗布されない面へ移動しないように調整されたもの

20

【0053】

種粒子と合成溶液の調整と熱水合成とを、事実上アルミニウムをこの溶液中に放出しない容器内で行うことが好ましい。低Alのスチール及び/又はPTFE、PFA、(PTFE=ポリテトラフルオロエチレン、PFA=ペルフルオロアルコキシコポリマー)、ポリプロピレン等の有機ポリマー、または溶液に接触する表面が上記の材料の少なくとも一種で覆われた材料が特に好適である。

【0054】

合成の後、水または酸性溶液で1回または数回洗浄することが、微量のアルカリを除去するのに好ましい。この酸性溶液は、無機酸または酢酸やギ酸などの有機酸の水溶液であってよく、その酸濃度は、 $10^{-5} \sim 1 \text{ mol/l}$ 、好ましくは $10^{-4} \sim 0.01 \text{ mol/l}$ であり、その洗浄処理時間は、5～120分、好ましくは10～90分である。

30

【0055】

通常、次いで5～40で、1～100時間、好ましくは10～30時間乾燥を行い、その際、乾燥させる材料上を、流通ガスまたは静置ガスで、好ましくは窒素や空気のガスで覆う。

【0056】

乾燥後には、通常、膜を熱処理する。熱処理では、加熱速度が0.1～1K/分で200～600まで、好ましくは350～500に加熱するが、その際、300～400の中間温度で100～500分間維持することが好ましい。

40

【0057】

最終温度で30分～300分維持した後、0.1K/分～10K/分の速度で冷却する。密着したゼオライト層を作るために、このようにして得た膜を、次いで、少なくとも一種の他の層を形成するもう一つの工程に導くこともできる。

【0058】

この膜は、モジュール中で使用することが好ましいが、その際、上記の膜の少なくとも一種を、MFI層が透過物側の空間から供給側の空間を隔てるように密閉する。もしこの膜が、チューブ状または多流路型の装置である場合、この密閉は、エラストマーからなる

50

リングにより行われるか、少なくとも装置の一端をポリマーまたはセラミックの注型化合物に曝し、次いでこの注型化合物を切除して行われる。供給側空間がチューブの外部にありチューブのシールされない側の末端が閉鎖されているチューブ状のモジュールの場合、一端のみでの注型が望ましい。

【0059】

好ましくは、一種以上のモジュールが一つの膜ユニットに収められる。当業界の熟練者には公知のいろいろな方法で、この膜ユニットは、ガスの分離（この際、供給流はガス状で膜と接触する）やパーベーレーション（分離用の混合物（供給流）は液体状で膜と接触し、膜を通過する流体（透過流）はガス状で取り出される）に使用される。分離する混合物は、通常20～300、好ましくは50～200の温度で、膜に接触せられる。膜の供給側圧力は、通常1～100、好ましくは1～35 bar（絶対圧）である。透過流側の圧力は、1～20000、好ましくは10～0000 mbar（絶対圧）であり、供給側の圧力は、通常透過側より高い。透過流側の圧力は、真空ポンプ及び/又は圧縮機及び/又は望ましい透過流側圧力に相当する透過流混合物の固有圧力に導くような温度での透過流の凝縮により、透過流を除去することで形成される。しかし、透過流側に掃引ガスを流して透過成分の分圧を下げてよい。好適な掃引ガスとしては、例えば窒素や水蒸気があげられる。

10

【0060】

パーベーレーションの場合、複数の装置上に必要な膜面積を分割し、液体-気相遷移による熱損失を補償するために膜装置の間に一個以上の熱交換器をつなげることが有利であろう。

20

【0061】

しかし、この膜ユニットを、当業界の熟練者に公知の蒸気透過方法（パーベーレーションとは異なり供給流体が蒸気の状態に膜に接触せられる）で操作してもよい。

【0062】

この膜プロセスは、一段で行ってもよい。即ち、供給流が連続して及び/又は平行に透過する膜装置からの未透過流と透過流が、または複数の膜装置からの混合透過流が、他の処理をすることなく膜ユニットから排出されるようにしてもよい。あるいは、この膜プロセスを二段以上で行ってもよい。ある段からの透過流を、それぞれ次の段に送り、この段の未透過物を供給流体と混合して第一段に送ってもよい。このような配列は公知である（例えば、Sep. Sci. Technol. 31 (1996), 729以下参照）。

30

【0063】

本発明に係る複合膜は、蒸気透過やガス透過、またはパーベーレーションによる物質の選別や、液体の濾過に好適である。

【0064】

本複合膜は、好ましくは炭化水素混合物の分離に、特に好ましくは線状や分岐状炭化水素異性体の分離、n-ブタンとイソブタン、またはn-ブテンとイソブテンの分離に好適である。

【0065】

極性の異なる液体もパーベーレーションで分離可能であり、例えばアルコールと水、特にエタノール/水またはイソプロパノール/水の混合物の分離が可能である。

40

【0066】

本発明を以下の実施例で説明する。

【0067】

実施例1

a) 基板の前処理

TiO₂からなる三枚のチューブ状の多孔性基板（長さ250 mm、外径10 mm、内径6 mm、内部の孔径5 nm、末端にソルダーガラスが付着）に、まずスリップ注型法により種粒子（シリカライト結晶、寸法30～100 nm）を付着させた。その後、このチ

50

ューブを、0.75 K/時間の速度で400 に加熱し、400 で7時間維持し、次いで、0.75 K/時間の速度で室温にまで冷却した。その後、このチューブの外側をPTFEテープで巻きつけ、次のようにして得た合成溶液に浸漬した。

【0068】

b) 合成溶液の調整

この合成溶液の組成を表に示す。SiO₂、Al₂O₃、およびNa₂Oの原料は、シリカゾルレバシル(R) 300/30%(クルトオベルマイヤー、ドイツ)で、その組成は、SiO₂/Al₂O₃/Na₂O比で、90/0.15/1.66であった。水(イオン交換と二回の蒸留で精製したもの)、TPAOH(40%水溶液、アルファイーゼル)、TPABr(メルク)、及び表中に示した本発明の添加物を、ポリプロピレン製コニカルフラスコに入れ、室温で30分間攪拌した。次いで、攪拌しながらレバシルを滴下した。

【0069】

【表1】

膜	合成溶液中のモル比 ¹⁾	添加物の種類
1	90/0.225/1/4.15/1.85/1990/0	添加物なし
2	90/0.225/1/4.15/1.85/1490/500	メタノール
3	90/0.225/1/4.15/1.85/1490/500	エタノール
4	90/0.225/1/4.15/1.85/1490/500	n-プロパノール
5	90/0.225/1/4.15/1.85/1490/500	エタノールアミン
6	90/0.225/1/4.15/1.85/1490/500	n-プロピルアミン
7	90/0.225/1/4.15/1.85/1790/200	エタノール
8	90/0.225/1/4.15/1.85/1640/350	エタノール
9	90/0.225/1/4.15/1.85/1390/600	エタノール
¹⁾ SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /Na ₂ O/TPAOH/TPABr/H ₂ O/添加物		

【0070】

c) 熱水合成:

合成は、冷オートクレーブに、合成溶液と、前処理乾燥オープン中に、外側をテフロン(登録商標)テープで巻いた種粒子の付着した基板を入れ、180 の温度で24時間処理して行った。合成の後、このテフロン(登録商標)テープは除去した。

【0071】

d) 後処理:

この膜をメスシリンダーに入れ、0.1 Mギ酸と水で交互に4回、それぞれ30分間、攪拌下で洗浄した。その後、この膜を、室内空气中で約16時間乾燥し、次いで完全循環式加熱炉に入れ、まず約0.3 K/時間の速度で450 に加熱し、その温度で400分間維持した。17 K/時間の速度で室温まで冷却した。

【0072】

e) 透過試験:

透過試験のために、この膜を試験モジュールに入れた。供給側空間の透過流側空間からの封鎖は、Oリングシールを用いて行った。Oリングは、ガラスが付着した基板の末端にまで押し込んだ。

【0073】

この試験モジュールを炉に入れた。

【 0 0 7 4 】

測定の前に膜を脱気し、供給ラインと炉は 1 3 0 に予熱した。個々のガス、 H_2 、 N_2 、1 - ブテン、及びイソブテンの流速を測定した。個々のガスの測定後、供給側空間と透過側空間を脱気した。

【 0 0 7 5 】

試験ガスは、ガスボンベから導いた 5 0 / 5 0 の比率の 1 - ブテン / イソブテン混合物（リンデ社、ガスの純度はいずれも 9 9 . 5 %）である。この試験ガスを、ガスボンベから試験モジュールの供給側に導いた。この試験モジュールで、後部圧調整器を用いて供給側圧力を 2 . 5 b a r（絶対圧）に調整した。透過流量及び未透過流量は、市販の石鹼泡カウンターを用いて行った。

10

【 0 0 7 6 】

透過量の測定中、試験モジュールの温度は 1 3 0 に保った。

【 0 0 7 7 】

試験モジュール（透過流圧力：約 1 b a r（絶対圧））から出てくる透過流を、G C - M S 装置のサンプリンググループに導き、そこで分析した。

【 0 0 7 8 】

測定結果を次表に示す（1 - ブテン透過速度 $J_{i-butene}$ および透過選択性 P S）。成分 i の透過速度は、成分 i の部分的透過流密度を、成分 i の供給側と透過側間の部分的な差圧で割った値である。透過選択性は透過速度の比である。

20

【 0 0 7 9 】

【表 2】

膜	$J_{1-butene}$ in $m^3_N/(m^2 h bar)$	PS
1	0.66	22.0
2	1.39	22.8
3	1.72	18.9
4	1.83	13.3
5	1.11	15.7
6	2.39	12.4
7	1.56	11.4
8	1.48	14.4
9	2.76	9.2

30

【 0 0 8 0 】

この結果より、ゼオライト膜の輸送性能を、いろいろな添加物を添加することで変えることができることがわかる。選択性をほとんど失うことなく、非常に大きな 1 - ブテン透過速度の増加が可能である。

40

【 0 0 8 1 】

f) パーペーパーレーション試験：

パーペーパーレーション試験のために、膜 3 を試験モジュールに入れた。エタノールと水の混合物（5 重量%のエタノール）を液体状態で、4 0 の温度で膜に供給した。透過側の圧力は 1 3 m b a r であった。この測定では、透過流が 0 . 8 k g / (m₂ h) であった。透過流中のエタノール濃度は 6 8 重量%であった。

フロントページの続き

- (72)発明者 フォス, ハルトヴィッヒ
ドイツ、67227、フランケンタール、ヴァインビートリング、19
- (72)発明者 シューホ, グンター
ドイツ、67071、ルートヴィッヒスハーフェン、ウルリヒ - フォン - フッテン - シュトラーセ、5
- (72)発明者 ノアック, マンフレート
ドイツ、12683、ベルリン、マイスヴェーク、92
- (72)発明者 フォイクト, インゴルフ
ドイツ、07743、イエーナ、アン、デア、オイレ、24
- (72)発明者 リヒター, ハネス
ドイツ、07629、ヘルムスドルフ、アム、バート、4
- (72)発明者 カロ, ユルゲン
ドイツ、13129、ベルリン、ミューレンシュトラーセ、32

審査官 富永 正史

- (56)参考文献 国際公開第2005/068057(WO, A1)
特開平07-089714(JP, A)
特表平10-506363(JP, A)
特開平05-043218(JP, A)
特開2002-316026(JP, A)
特開2005-177535(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 61/00-71/82
B01D 53/22
C01B 39/38