

(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2010-17606

(P2010-17606A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.

B O 1 D 71/02 (2006.01)

B O 1 D 69/10 (2006.01)

F 1

B O 1 D 71/02

B O 1 D 69/10

テーマコード (参考)

4 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-177503 (P2008-177503)

(22) 出願日 平成20年7月8日(2008.7.8)

(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8
9号

(74) 代理人 100083149

弁理士 日比 紀彦

(74) 代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助

(74) 代理人 100079038

弁理士 渡邊 彰

(74) 代理人 100106091

弁理士 松村 直都

(72) 発明者 矢野 和宏

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

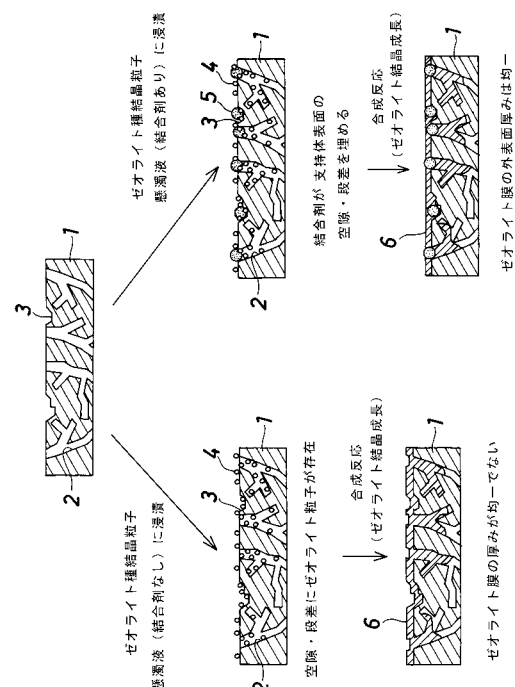
(54) 【発明の名称】ゼオライト分離膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】多孔質支持体表面に均一なゼオライト膜を成膜できかつ分離性能が高いゼオライト分離膜の製造方法を提供する。

【解決手段】多孔質支持体上にゼオライト膜を形成してなる分離膜の製造方法において、多孔質支持体表面にゼオライトの種結晶を担持する工程と、種結晶から水熱合成法により多孔質支持体上にゼオライト膜を形成する工程とを含み、前記多孔質支持体表面へのゼオライト種結晶の担持工程でゼオライト種結晶と共に Al_2O_3 および/または ZrO_2 を担持することを特徴とするゼオライト分離膜の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質支持体上にゼオライト膜を形成してなる分離膜の製造方法において、多孔質支持体表面にゼオライトの種結晶を担持する工程と、種結晶から水熱合成法により多孔質支持体上にゼオライト膜を形成する工程とを含み、前記多孔質支持体表面へのゼオライト種結晶の担持工程でゼオライト種結晶と共に Al_2O_3 および / または ZrO_2 を担持することを特徴とするゼオライト分離膜の製造方法。

【請求項 2】

前記多孔質支持体表面へのゼオライト種結晶の担持工程で、ゼオライト種結晶を分散させた種結晶担持用の懸濁液に Al_2O_3 を 0.02 重量% ~ 1 重量% および / または ZrO_2 を 0.01 重量% ~ 5 重量% 添加し、同懸濁液に多孔質支持体を浸漬することを特徴とする請求項 1 記載のゼオライト分離膜の製造方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の方法で得られたゼオライト分離膜。

【請求項 4】

前記ゼオライト分離膜を具備した膜モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体または気体の混合物から所望の成分を分離するゼオライト分離膜に関し、より詳細には、トウモロコシ、サトウキビ等のバイオマス原料を利用して発酵生成させるエタノール製造プラントにおいて、エタノール精製工程で使用されるエタノール/水の膜分離装置や、含水有機溶剤から水を除去して高濃度の有機溶剤を回収する膜分離装置に用いられるゼオライト分離膜の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ゼオライト結晶は、結晶内に分子サイズ程度の細孔を多数有し、ゼオライト分子の大きさや形状により分子を選択的に通過させる分子ふるいの性質を有している。ゼオライトは、この分子ふるいの性質を利用してガス分離膜や、逆透気化分離、逆浸透分離、ガスセンサー等への分野に広く応用されている。とりわけ、ゼオライト膜を、水と有機溶剤等を含む混合液から有機溶剤等を分離する分離膜として利用することが現在注目されている。

30

【0003】

一方、ゼオライト膜をフィルターとして利用するには、ゼオライト膜単体では強度に問題があるため、通常はセラミック焼結材からなる多孔質支持体表面にゼオライト膜を成膜した状態でこれを用いる。ゼオライト膜を多孔質支持体に成膜する方法において、ゼオライト膜は、耐熱温度が焼結温度よりはるかに低いため、焼結法により多孔質支持体に成膜することはできない。このため、従来からバインダーや接着剤を用いて、ゼオライト膜を多孔質支持体に成膜する方法等が行われており、代表的な方法として水熱合成法による方法がある。水熱合成法は、ゼオライトの種結晶（シリカ源とアルミナ源が主成分）として含む懸濁液に多孔質支持体を浸漬し、所定の温度条件下で水熱反応により懸濁液中のゼオライト種結晶を核として膜を成長させ、多孔質支持体表面にゼオライト膜を成膜する方法である（非特許文献 1、2 参照）。

40

【0004】

また、前記ゼオライトの種結晶を含む懸濁液に多孔質支持体を浸漬する代わりに、懸濁液を刷毛で直接多孔質支持体に塗布する方法が知られている（特許文献 1 参照）。

【非特許文献 1】Okamoto et al. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40,163-175

【非特許文献 2】Kita et al. Separation Purification Technology 25(2001)261-268

【特許文献 1】特開平 7 - 126522 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 5 】

ゼオライト分離膜の分離性能を効率的に発揮するためには、多孔質支持体表面に形成されるゼオライト膜厚を均等化することが必要不可欠である。特に、ゼオライト膜厚が部分的に異なっていると、薄い部分では物理強度の脆弱化と分離性能の低下を招き、一方、厚すぎる部分では膜透過速度の低下を引き起こすこととなる。

【 0 0 0 6 】

前記ゼオライトを成膜する方法では、ゼオライト膜の均等化を行う方法として、ゼオライト結晶を水熱反応によって成長させる反応要因（反応時間、種結晶懸濁液濃度等）に着目して行われてきた。その例として、ゼオライト膜厚みを均等化するために、ゼオライト結晶成長の反応時間を変化させた場合では反応時間を短くすることにより、ゼオライト膜厚は減少して膜透過速度は向上することになるが、ゼオライト結晶成長自体も十分でないため、分離に供する結晶構造がうまく構築されない。一方、反応時間を長くすると、ゼオライト膜厚は厚くすることはできるが、ゼオライト結晶が長時間によって変質して分離に要する結晶構造から変化してしまうことになる。

10

【 0 0 0 7 】

また、出発物質であるゼオライト種結晶（粒子状）の懸濁液濃度を変化させる場合、支持体表面の粗さ（空隙・段差等）の影響を減じるために、懸濁液の濃度を高くすると生成するゼオライト膜が厚くなり過ぎ、透過物質（被分離物質）の物質移動抵抗となる。このような状況では膜透過速度が低下するという問題があった。

20

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明は、多孔質支持体表面に均一なゼオライト膜を成膜できかつ分離性能が高いゼオライト分離膜の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、前記課題を解決すべく、実験を重ねた結果、セラミック等の多孔質支持体にゼオライト分離膜を製造する細に方法において、ゼオライト生成の出発物質であるゼオライト種結晶を支持体に担持させる際に、ゼオライト種結晶を分散させた懸濁液に Al_2O_3 および/または ZrO_2 （以下、これらを「結合剤」と総称することもある）を添加することによって、この懸濁液に支持体を含浸・乾燥させた後、支持体表面の粗面部分（空隙・段差等）に粒子径の大きな結合剤を存在させることができるため、水熱合成によって生成するゼオライト膜の粗さを少なくすることが可能となり、膜性能（膜透過速度、分離係数）を向上させることができることを見出した。

30

【 0 0 1 0 】

請求項1の発明は、多孔質支持体上にゼオライト膜を形成してなる分離膜の製造方法において、多孔質支持体表面にゼオライトの種結晶を担持する工程と、種結晶から水熱合成法により多孔質支持体上にゼオライト膜を形成する工程とを含み、前記多孔質支持体表面へのゼオライト種結晶の担持工程でゼオライト種結晶と共に Al_2O_3 および/または ZrO_2 を担持することを特徴とするゼオライト分離膜の製造方法である。

【 0 0 1 1 】

請求項2の発明は、前記多孔質支持体表面へのゼオライト種結晶の担持工程で、ゼオライト種結晶を分散させた種結晶担持用の懸濁液に Al_2O_3 を0.02重量%～1重量%および/または ZrO_2 を0.01重量%～5重量%添加し、同懸濁液に多孔質支持体を浸漬することを特徴とする請求項1記載のゼオライト分離膜の製造方法である。

40

【 0 0 1 2 】

請求項3の発明は、請求項1または2記載の方法で得られたゼオライト分離膜である。

【 0 0 1 3 】

請求項4の発明は、前記ゼオライト分離膜を具備した分離膜モジュールである。

【 0 0 1 4 】

本発明で用いる多孔質支持体は、例えばアルミナセラミックなどの無機材料で構成され、蒸気ガス・溶液の高透過性能を得るために粒子径の大きなアルミナ粉末を用いて焼成し

50

たものである。多孔質支持体の表面の平均孔径は、分離物質の透過速度、ゼオライト膜の厚みの適正化および均一化を図るために、好ましくは $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。多孔質支持体は、ゼオライト膜を支持することができる強度、好ましくは $3.0 \sim 13 \text{ kg/mm}^2$ 、より好ましくは $5.0 \sim 13 \text{ kg/mm}^2$ を有し、同支持体の厚みは好ましくは $1.0 \sim 5.0 \text{ mm}$ である。多孔質支持体は、分離物質の透過性に優れた多孔質構造をなし、多孔質支持体の窒素ガスを用いた透過速度は、好ましくは $100 \sim 3000 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm})$ 、より好ましくは $200 \sim 6000 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm})$ である。

【0015】

まず、多孔質支持体上にゼオライトの種結晶を担持する工程では、A型やY型などのゼオライト種結晶を水中に分散させた懸濁液に多孔質支持体を浸漬する、該懸濁液を多孔質支持体の表面に刷毛塗りまたは印刷する、などの方法を採用することができ、浸漬法は生産性に優れており望ましい。種結晶を多孔質支持体表面に均一で適度な量で付着させるには、懸濁液中のゼオライト種結晶の濃度は、好ましくは $0.01 \sim 1.0$ 重量%、より好ましくは $0.01 \sim 0.5$ 重量%である。多孔質支持体の表面にゼオライト種結晶を付着させた後、必要であればこれを乾燥する。

【0016】

本発明は、多孔質支持体表面へのゼオライト種結晶の担持工程でゼオライト種結晶と共に Al_2O_3 および/または ZrO_2 を担持することを特徴とする。

【0017】

なお、 Al_2O_3 は、ゼオライト結晶や多孔質支持体にも含まれているが、ゼオライト中のものは結晶化されており、多孔質支持体中のものは同支持体を構成しており、いずれも結合剤としては作用しない。

【0018】

請求項2の発明では、前記多孔質支持体表面へのゼオライト種結晶の担持工程において、ゼオライト種結晶を分散させた種結晶担持用の懸濁液に Al_2O_3 を 0.02 重量%～ 1 重量%、好ましくは 0.05 重量%～ 0.5 重量%、および/または ZrO_2 を 0.01 重量%～ 5 重量%、好ましくは 0.02 重量%～ 0.5 重量%添加するが、 Al_2O_3 を 0.02 重量%～ 1 重量%および/または ZrO_2 を 0.01 重量%～ 5 重量%とする理由は、結合剤が不足すると前記の効果が得られないことと、結合剤が支持体表面に過剰に存在すると、反応出発物質であるゼオライト結晶粒子の相対的な存在割合が少なくなり、これが支持体表面を被覆するに充分でなくなるためである。

【0019】

結合剤の添加量を適切な範囲に保つことによって、水熱合成によって生成するゼオライト膜の粗さを少なくする(ゼオライト膜の欠陥を少なくする)ことが可能となり、膜性能として膜透過速度と分離係数の両方が向上できる。

【0020】

つぎに、水熱合成法により多孔質支持体上にゼオライト膜を形成する工程では、種付着多孔質支持体をゼオライト合成反応用の溶液またはスラリーに接触させ、加熱処理し、水熱合成法によりセラミック焼結材の表面にゼオライト膜を形成する。その後、ゼオライト膜の洗浄、乾燥を行う。

【0021】

水熱合成法は、密閉容器または圧力容器内で昇温速度を制御して行うことが好ましい。

【0022】

形成されたゼオライト膜は、ゼオライトの組成によって、或る範囲に限定された結晶構造的な微細孔を有し、その孔径によって、例えば、水とエタノールやイソプロパノール等のような有機物との混合液から、水のみを分離するフィルターとして作用する。

【発明の効果】

【0023】

本発明では、多孔質支持体上にゼオライト膜を形成してなる分離膜の製造方法において

10

20

30

40

50

、多孔質支持体表面にゼオライトの種結晶を担持する工程で、ゼオライト種結晶と共に Al_2O_3 および / または ZrO_2 を担持することにより、支持体表面の粗い部分(空隙・段差等)に、ゼオライト種結晶粒子に比較して粒子径の大きな結合剤を埋めるように存在させることができる。このため、そのあとの水熱合成によって生成したゼオライト膜は結合剤を介して支持体表面の粗さに影響を受けずに、一定の膜厚で同表面に形成することができる。このように、多孔質支持体表面に形成されるゼオライトの膜厚を均等化することにより、ゼオライト分離膜の膜透過速度および分離性能の両方を向上させることができる。ゼオライト種結晶を含む懸濁液が結合剤を含む場合と含まない場合について、形成されたゼオライト膜表面の状態を図1に模式的に示す。図中、(1)は多孔質支持体、(2)は支持体(1)の多孔、(3)は支持体(1)表面の粗い部分(空隙・段差等)、(4)はゼオライト種結晶、(5)は支持体(1)表面の粗い部分(3)を埋めるように担持された結合剤、(6)は支持体(1)表面に形成されたゼオライト膜である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

つぎに、本発明を具体的に説明するために、本発明の実施例およびこれとの比較を示すための比較例をいくつか挙げる。

【0025】

実施例 1

A型ゼオライト種結晶(東ソー社製)を純イオン水中に分散させた懸濁液(濃度:重量%)に、粒度D50 = 0.50 μm の Al_2O_3 を 0.02 重量% ~ 1 重量% 添加し、この懸濁液にアルミナセラミックからなる多孔質支持管(外径16mm、内径12mm、平均細孔径=1.0 μm)を浸漬し、これにゼオライトの種結晶および結合剤を担持した。

20

【0026】

その後、種と結合剤を付着した多孔質支持管を室温で2時間放置した後、37℃で1晩乾燥した。

【0027】

つぎに、種と結合剤を付着した多孔質支持管をゼオライト合成反応用のゲル液(組成 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 2:2:1:160$)に浸漬した状態で、100℃で4時間加熱した。水熱合成法によりセラミック焼結材の表面にA型ゼオライト膜を形成した。その後、ゼオライト膜を純水で洗浄した後、室温で1昼夜乾燥させた。こうして分離膜を製造した。

30

【0028】

実施例 2

A型ゼオライト種結晶(東ソー社製)を純イオン水中に分散させた懸濁液(濃度:重量%)に、 Al_2O_3 の代わりに、粒度D50 = 0.53 μm の ZrO_2 を 0.01 重量% ~ 5 重量% 添加した以外、実施例 1 と同様の操作を行った。

【0029】

比較例 1

A型ゼオライト種結晶(東ソー社製)を純イオン水中に分散させた懸濁液に、 Al_2O_3 および ZrO_2 を添加しなかった以外、実施例 1 と同様の操作を行った。

【0030】

40

性能試験

実施例および比較例で得られた分離膜について、分離膜の一端部を緻密質アルミナからなる封止栓(材質は特に限定されない)により封止するとともに、分離膜の他端部とこれに接続すべき管部材との接続のための、緻密質アルミナからなる接続管(材質は特に限定されない)を設けた膜モジュールを得た。

【0031】

前記膜モジュールを組み込んだ分離装置を用いて、以下の条件でエタノール/水の浸透気化試験(PV試験)を行った。この分離装置を図2に示す。図中、(11)はスターラで、その上に恒温槽(12)が載せられ、同槽(12)の水中に膜モジュール(13)が配置されている。(14)は真空計、(15)は液体窒素によるトラップ、(16)は真空トラップ、(17)は真空ポンプであ

50

る。

【0032】

P V 試験条件：膜有効面積 = 10.1cm²

エタノール/水 = 90重量% / 10重量%

反応温度 = 75

【0033】

下記の式に従って分離係数を求めた。

【0034】

分離係数 = (C_{Water} / C_{EtOH})_{透過側} / (C_{Water} / C_{EtOH})_{供給側}

C_{Water} : 水の濃度

C_{EtOH} : エタノール濃度

10

【0035】

試験結果を図3および図4に示す。これらからわかるように、ゼオライト種結晶と共に結合剤を担持した実施例1および2では、結合剤の添加のない比較例1に比べて、透過速度および分離係数の両方が向上した。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】ゼオライト種結晶を含む懸濁液が結合剤を含む場合と含まない場合について、形成されたゼオライト膜表面の状態を示す模式図である。

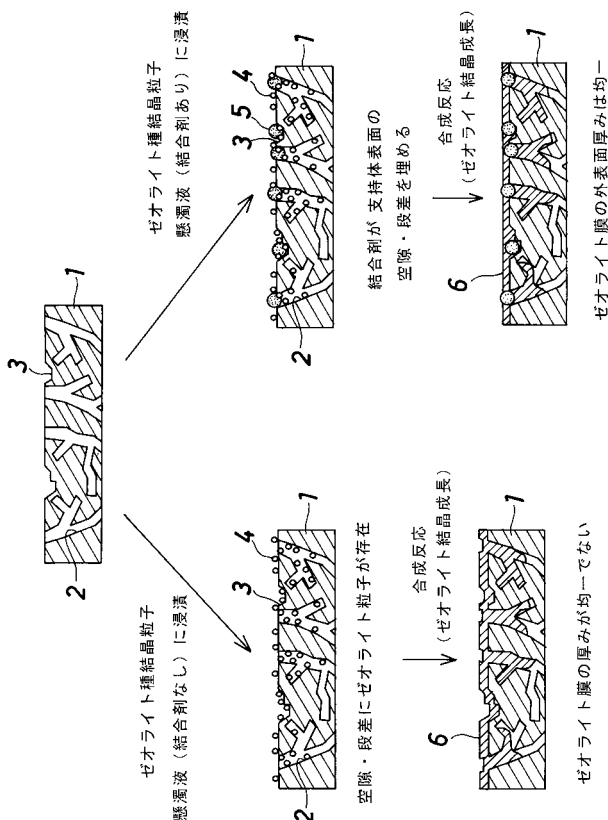
20

【図2】エタノール/水の浸透気化試験(PV試験)を行うための試験装置を示す概略図である。

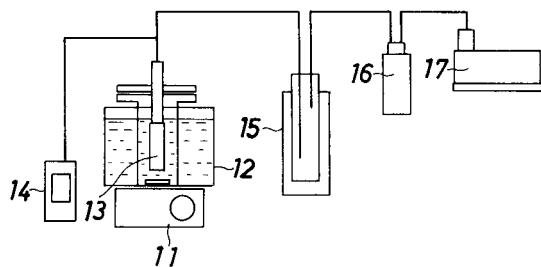
【図3】エタノール/水の浸透気化試験(PV試験)の結果を示すグラフである。

【図4】エタノール/水の浸透気化試験(PV試験)の結果を示すグラフである。

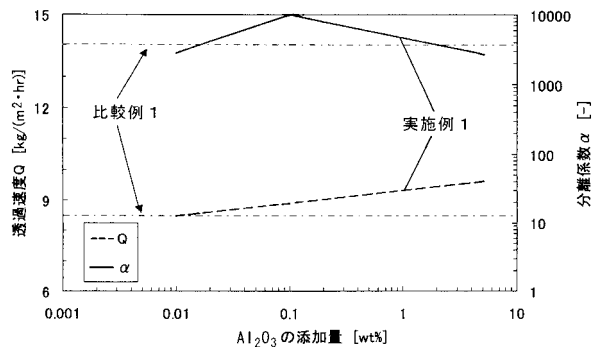
【図1】



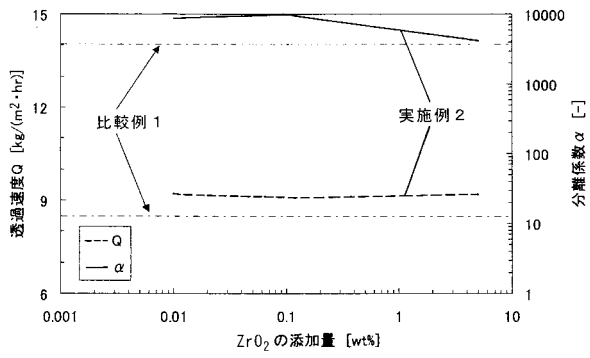
【図2】



【図3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 辰己 浩史

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 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

Fターム(参考) 4D006 GA25 HA21 MA02 MA09 MC03X NA45 NA50 NA64 PA02 PB14
PB32