

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7111850号

(P7111850)

(45)発行日 令和4年8月2日(2022.8.2)

(24)登録日 令和4年7月25日(2022.7.25)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 D 71/02 (2006.01)

B 0 1 D 71/02

B 0 1 D 69/10 (2006.01)

B 0 1 D 69/10

B 0 1 D 69/12 (2006.01)

B 0 1 D 69/12

B 0 1 D 71/26 (2006.01)

B 0 1 D 71/02 5 0 0

B 0 1 D 71/36 (2006.01)

B 0 1 D 71/26

請求項の数 7 外国語出願 (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-4716(P2021-4716)
 (22)出願日 令和3年1月15日(2021.1.15)
 (65)公開番号 特開2021-109177(P2021-109177
 A)
 (43)公開日 令和3年8月2日(2021.8.2)
 審査請求日 令和3年2月3日(2021.2.3)
 (31)優先権主張番号 10-2020-0005590
 (32)優先日 令和2年1月15日(2020.1.15)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 韓国(KR)

(73)特許権者 510273880
 コリア ユニバーシティ リサーチ アンド
 ビジネス ファウンデーション
 KOREA UNIVERSITY RE
 SEARCH AND BUSINESS
 FOUNDATION
 大韓民国、02841 ソウル、ソンプ
 クーグ、アナムーロ 145
 (74)代理人 100139594
 弁理士 山口 健次郎
 (74)代理人 100090251
 森田 憲一
 (72)発明者 チェ ジュンギョ
 大韓民国、06155, ソウル、カンナ
 ムーグ、サムソンノ 107ーギル,
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低温熱処理工程を用いたチャバサイトゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

CHAゼオライト分離膜を150～300℃の温度及びオゾン雰囲気下で焼成させる段階を含む、CHAゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法であって、
0.001～1.5g/minのオゾンの注入速度でオゾンの総注入量が0.05～75vol%となるように注入され、0.1～20℃/minの昇温速度で0.1～168時間焼成させる、前記方法。

【請求項2】

175～275℃の温度で行われることを特徴とする、請求項1に記載のCHAゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法。

【請求項3】

前記CHAゼオライト分離膜は、CHA種層が形成された支持体上に、有機構造指向剤：SiO₂：H₂O：Na₂O：Al₂O₃が1～100：100：1000～20000：1～500：0～50のモル比で含む二次成長溶液を添加し、水熱合成させる段階を含む方法によって製造されることを特徴とする、請求項1に記載のCHAゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法。

【請求項4】

前記有機構造指向剤は、TMAdaOH(N,N,N-trimethyl adamantyl ammonium hydroxide)、TMAdaBr(N,N,N-trimethyl adamantyl ammonium bromide)、TMAda

F (N, N, N-trimethyl adamantyl ammonium fluoride)、TMAdaCl (N, N, N-trimethyl adamantyl ammonium chloride)、TMAdaI (N, N, N-trimethyl adamantyl ammonium iodide)、TEAOH (tetraethyl ammonium hydroxide)、TEABr (tetraethyl ammonium bromide)、TEAF (tetraethyl ammonium fluoride)、TEACl (tetraethyl ammonium chloride)、TEAI (tetraethyl ammonium iodide) 及びシクロヘキシルアミン (cyclohexylamine) からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする、請求項 3 に記載の CHA ゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法。

10

【請求項 5】

前記水熱合成は、100～200℃の温度で12～240時間行われることを特徴とする、請求項 3 に記載の CHA ゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法。

【請求項 6】

前記水熱合成後に分離膜を30～200℃の温度で1～24時間乾燥させる段階をさらに含む、請求項 3 に記載の CHA ゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法。

【請求項 7】

前記支持体は、 α -アルミナ、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリイミド、シリカ、ガラス、ガンマーアルミナ、ムライト (mullite)、ジルコニア (zirconia)、チタニア (titania)、イットリア (yttria)、セリア (ceria)、バナジア (vanadia)、シリコン、ステンレススチール及びカーボンからなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする、請求項 3 に記載の CHA ゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、CHA (Chabazite) ゼオライト分離膜中の欠陥構造を調節する方法に関し、より詳細には、オゾンを用いた低温における焼成によって分離膜中の有機構造指向剤を除去するとき、CHA ゼオライト分離膜構造中に形成される欠陥の量及びサイズを減少させ、水分が含まれている排ガス及びバイオガスからCO₂又は水を効果的に分離できるCHAゼオライト分離膜分離性能を向上させる、CHAゼオライト分離膜中の欠陥構造を調節する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ゼオライト分離膜を用いた混合物質の分離は、分離膜内の透過物質の吸着と拡散速度の差によって決定される。このような点から、 $0.37 \times 0.42 \text{ nm}^2$ の気孔サイズを有するCHAゼオライトは、0.33 nmのサイズを有するCO₂をN₂ (0.364 nm) とCH₄ (0.38 nm) から分離することに適した気孔構造を有している。CHAゼオライト分離膜の高いCO₂/N₂ 及びCO₂/CH₄ 分離性能を報告する文献は、次の通りである (Avila et al., Journal of Membrane Science, 2009, 335, 32-36; Li et al., Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49, 4399-4404)。また、CHAゼオライト分離膜は、透過蒸発法に基づいて様々な有機物の脱水工程に用いることができ、高い酸安定性に基づいて、苛酷な酸性条件でも高い分離性能を維持することができる (Hasegawa et al., Journal of Membrane Science, 2010, 347, 193-196)。

40

【0003】

ゼオライト分離膜の作製過程において、気孔中に存在する有機構造指向剤を高熱で焼成することによって気孔を活性化させる段階が必須である。しかし、ゼオライト分離膜と支持体間の熱膨張差によって、高温においてゼオライト分離膜にゼオライト気孔の他に追加

50

の欠陥が発生する (Exter et al., Zeolites, 1997, 19, 13-20)。このとき、生成された欠陥は、通常、ゼオライト固有の気孔に比べて大きい気孔サイズを有し、非選択的通路を提供してしまう。このため、高熱で焼成されたゼオライト分離膜は、固有の分子体能力を失って分離性能が大きく減少する場合が多い。

【0004】

ゼオライト分離膜の焼成温度を下げるために様々な研究が行われてきており、その一つがオゾン環境で焼成を行うことである。オゾンは半減期を持つ不安定な物質であり、崩壊して酸素ラジカルを放出する。この時に発生した酸素ラジカルが、ゼオライト構造中に存在する有機構造指向剤を低い温度でも酸化させて除去することができる。

【0005】

オゾンの半減期は高温で急減する。文献によれば、オゾンの半減期は、120℃で1.5時間であるが、250℃では1.5秒と大幅に減少する (Batakliiev et al., Interdiscip Toxicol, 2014, 7, 47-59)。オゾンの崩壊によって発生する酸素ラジカルが、ゼオライト構造中に存在する有機構造指向剤を焼成する核心酸化剤であるが、オゾンが分離膜の表面に当たる前に崩壊する場合には、酸素ラジカルが有機構造指向剤の焼成に影響を与えることができないという問題点がある。

【0006】

一方、CO₂の選択的な分離を必要とする排ガス処理或いはバイオガス高質化工程のストリームには水蒸気が存在する。実工程のストリームに存在する水分は、ゼオライト分離膜のCO₂に対する選択的な吸着及び拡散を妨害する役割を担い、これによってCO₂透過度の減少が起きる。したがって、ゼオライト分離膜の実用的なCO₂分離のためには、実工程と類似に、水分存在下でのCO₂分離性能の測定及び評価が必要である。

【0007】

そこで、本発明者らは、上記の問題点を解決するために鋭意努力した結果、CHA分離膜の焼成工程において注入気体中にオゾンを含む場合、気孔中の有機構造指向剤の焼成を、より低い温度である150～300℃で行うことができ、追加の工程無しで、高温焼成で発生する分離膜中の欠陥を制御し、最適のCO₂、H₂又はHe分離性能を有するゼオライト分離膜を製造できることを確認し、本発明を完成するに至った。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、CHA分離膜の有機構造指向剤の高温焼成工程で発生する分離膜中の欠陥を制御し、追加の工程無しで、CO₂、H₂又はHe分離性能を有する分離膜を製造する方法及び該方法によって製造された分離膜を提供することにある。

【0009】

また、本発明の他の目的は、前記分離膜を用いたCO₂、H₂又はHeの分離方法を提供することにある。

【0010】

また、本発明のさらに他の目的は、前記分離膜を用いた、酸などを含有する用水又は水分を含む有機溶媒を処理する水処理、脱水処理又は廃水処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の目的を達成するために、本発明は、CHAゼオライト分離膜を150～300℃の温度及びオゾン雰囲気下で焼成させる段階を含むCHAゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法を提供する。

【0012】

本発明はまた、前記方法によって欠陥構造が調節され、0.001～1%の欠陥密度を有することを特徴とするCHAゼオライト分離膜を提供する。

【0013】

本発明はまた、前記CHAゼオライト分離膜を用いて、CH₄、CO、SO₂、N₂、

10

20

30

40

50

CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 及び C_3H_8 からなる群から選ばれる分子と CO_2 、 H_2 又は He とを含む混合物から CO_2 、 H_2 、又は He を分離する方法を提供する。

【0014】

本発明はまた、前記 CHA ゼオライト分離膜を用いて水と有機溶媒との混合物から水を分離する方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施例において、焼成及び熱処理温度による CHA 分離膜の蛍光共焦点顕微鏡イメージを示す写真である。

【図2】本発明の一実施例において、測定された蛍光共焦点イメージを映像処理して欠陥の位置を示す写真である。

【図3】本発明の一実施例において、焼成及び熱処理温度による CHA 分離膜の欠陥密度を示すグラフである。

【図4】本発明の一実施例において、焼成及び熱処理温度による CHA 分離膜の、乾燥な状況における CO_2/N_2 分離性能を示すグラフである。

【図5】本発明の一実施例において、焼成及び熱処理温度による CHA 分離膜の、乾燥な状況における CO_2/CH_4 分離性能を示すグラフである。

【図6】本発明の一実施例において、焼成及び熱処理温度による CHA 分離膜の、水分が含まれた状況における CO_2/N_2 分離性能を示すグラフである。

【図7】本発明の一実施例において、焼成及び熱処理温度による CHA 分離膜の、水分が含まれた状況における CO_2/CH_4 分離性能を示すグラフである。

【図8】本発明の一実施例において、熱処理温度による CHA 分離膜の、 30°C における CO_2/N_2 分離性能の変化を示すグラフである。

【図9】本発明の一実施例において、熱処理温度による CHA 分離膜の、 30°C における CO_2/CH_4 分離性能の変化を示すグラフである。

【図10】本発明の一実施例において、低温熱処理を経た CHA 分離膜の、乾燥な条件及び水分の存在する条件で温度による H_2/N_2 分離性能を示すグラフである。

【図11】本発明の一実施例において、低温熱処理を経た CHA 分離膜の、乾燥な条件及び水分の存在する条件で温度による He/N_2 分離性能を示すグラフである。

【図12】本発明の一実施例において、中性及び酸性条件で $\text{H}_2\text{O}/\text{エタノール}$ 分離性能の変化を示すグラフである。

【図13】本発明の一実施例において、 $\text{H}_2\text{O}/\text{酢酸}$ 分離性能の変化を示すグラフである。

【図14】本発明の一実施例において、 $\text{H}_2\text{O}/\text{イソプロピルアルコール}$ 分離性能の変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

別に断らない限り、本明細書で使われる全ての技術的及び科学的用語は、本発明の属する技術の分野における熟練した専門家に通常理解されるのと同じ意味を有する。一般に、本明細書で使われる命名法は、本技術分野によく知られており、通常用いられるものである。

【0017】

CHA 分離膜の焼成工程において注入気体中にオゾンを含む場合、気孔中の有機構造指向剤の焼成を、既存工程に比べて低い温度である $100\sim 300^\circ\text{C}$ で行うことができるため、高温焼成で発生する分離膜中の欠陥形成の程度を制御でき、最適の二酸化炭素分離性能を示すことを確認した。

【0018】

したがって、本発明は、一観点において、 CHA ゼオライト分離膜を $150\sim 300^\circ\text{C}$ の温度及びオゾン雰囲気下で焼成させる段階を含む、 CHA ゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法に関する。

【0019】

10

20

30

40

50

また、本発明は、他の観点において、前記方法によって欠陥構造が調節され、0.001～1%の欠陥密度を有することを特徴とするCHAゼオライト分離膜に関する。

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

ゼオライト分離膜の欠陥は、主に、高い温度で焼成する過程で発生する。本発明では、焼成温度を下げるために、強い酸化剤であるオゾンを使用し、ゼオライト構造の膨脹／収縮に大きな影響を及ぼさない300℃以下の低い温度でゼオライト分離膜の熱処理を行う。この過程で、熱処理及び焼成温度によるゼオライト分離膜の欠陥形成の程度を確認する。そのために、CHAゼオライト分離膜を合成し、低温熱処理又は一般の高温焼成をした後、蛍光共焦点顕微鏡イメージから欠陥形成の程度を定性的に確認する。また、乾燥な状態又は水分の存在する状態でCO₂/N₂及びCO₂/CH₄の分離性能を測定することによって、特定の熱処理温度範囲でCHAゼオライト分離膜が高い分離性能を維持することを確認した。

【0022】

一般に、CHA分離膜の焼成は、480～600℃で空気を酸化剤として用いて行う。しかし、注入気体中にオゾンを含む場合には、気孔中の有機構造指向剤の焼成を遥かに低い温度（150～300℃）で行うことができるので、高温焼成で発生する分離膜中の欠陥を制御できる。本発明は、分離膜の欠陥を単純に除去するのではなく、欠陥の構造を調節する効果がある。

【0023】

本発明において、焼成段階の温度は、150～300℃、好ましくは170～280℃、より好ましくは175～275℃の温度で行うことができる。

【0024】

前記範囲で焼成するとき、高温焼成で発生する分離膜中の欠陥を制御することができる。

【0025】

本発明において、0.001～1.5g/minのオゾンの注入速度でオゾンの総注入量が0.05～75vol%となるように注入され、0.1～20℃/minの昇温速度で0.5～168時間焼成させることができ、オゾンと酸素を共に注入することができる。

【0026】

本発明において、前記CHAゼオライト分離膜は、CHA種層が形成された支持体上に、有機構造指向剤：SiO₂:H₂O:Na₂O:Al₂O₃が1～100:100:1000～20000:1～500:0～50のモル比で構成された二次成長溶液を添加し、水熱合成させることができる。前記有機構造指向剤は、TMA₃OH(N,N,N-trimethyladamantylammonium hydroxide)、TMA₃Br(N,N,N-trimethyladamantylammonium bromide)、TMA₃F(N,N,N-trimethyladamantylammonium fluoride)、TMA₃Cl(N,N,N-trimethyladamantylammonium chloride)、TMA₃I(N,N,N-trimethyladamantylammonium iodide)、TEA₄OH(tetraethylammonium hydroxide)、TEA₄Br(tetraethylammonium bromide)、TEA₄F(tetraethylammonium fluoride)、TEA₄Cl(tetraethylammonium chloride)、TEA₄I(tetraethylammonium iodide)及びシクロヘキシルアミン(cyclohexylamine)からなる群から選ばれる1種以上でよく、好ましくは、TMA₃OH及び／又はTEA₄OHを使用するが、これに限定されるものではない。

【0027】

本発明において、前記水熱合成は、100～200℃の温度で12～240時間行うことができ、好ましくは、110～180℃の温度で12～120時間行うことができる。

前記温度及び時間の範囲で行うとき、気体透過に適切な厚さを持つ連続するCHAゼオライト分離膜の合成に有利である。

【0028】

本発明において、前記水熱合成は、1回又は2回行うことができるが、これに限定されない。

【0029】

本発明において、前記水熱合成後に、分離膜を30～200℃の温度で1～24時間、好ましくは50～100℃の温度で5～12時間乾燥させる段階をさらに含むことができる。

【0030】

本発明において、前記支持体は、 α -アルミナ、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリイミド、シリカ、ガラス、ガンマーアルミナ、ムライト (mullite)、ジルコニア (zirconia)、チタニア (titania)、イットリア (yttria)、セリア (ceria)、バナジア (vanadia)、シリコン、ステンレススチール及びカーボンからなる群から選ばれる1種以上でよいが、これに限定されるものではない。

【0031】

本発明に係るCHAゼオライト分離膜は、本発明に係るゼオライト分離膜の欠陥構造の調節方法によって欠陥構造が調節され、一般焼成を経たCHAゼオライト分離膜の欠陥密度に比べて1/10000～1/10倍に減少し、0.001～1%の低い欠陥密度を有することを特徴とする。

【0032】

ここで、欠陥密度とは、映像処理されたイメージにおいて、明るいピクセルが全ピクセル中に占める比率を意味し、個数に関するパーセント (%) を示す。

【0033】

本発明の一実施例で製造されたCHAゼオライト分離膜を用いて、乾燥な状況又は水分の存在する状況でCO₂/N₂及びCO₂/CH₄の分離性能を測定することによって、特定の熱処理温度範囲においてCHAゼオライト分離膜が高い分離性能を維持することを確認した。さらに、二酸化炭素を含むフィード (feed) 中に水分が存在するか否かにかかわらず、高い二酸化炭素分離性能を維持できることを確認した。

【0034】

したがって、本発明のさらに他の観点において、前記CHAゼオライト分離膜を用いて、CH₄、CO、SO₂、N₂、O₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆及びC₃H₈からなる群から選ばれる分子とCO₂、H₂、Heとを含む混合物から、CO₂、H₂、Heを分離する方法に関する。

【0035】

本発明において、前記混合物は、水分を含む排ガス、合成ガス、排出ガス、天然ガス又はバイオガスでよい。二酸化炭素を含むフィード (feed) 中に水分が存在するか存在しないか (乾燥状態) にかかわらず、高い二酸化炭素分離性能が維持できる。

【0036】

本発明に係るCHAゼオライト分離膜を利用する用途において、二酸化炭素の分離には二酸化炭素の分離、捕集又は除去などのいずれをも含む。

【0037】

本発明に係るCHAゼオライト分離膜は、H₂、Heなどの様々な気体の分離、捕集又は除去などに用いることができる。

【0038】

また、本発明の一実施例において、製造されたCHAゼオライト分離膜を用いて、強い酸性条件でも、酸などを含有する用水又は水分を含む有機溶媒から安定的に高い酸又は有機溶媒の脱水性能を示すことを確認した。

【0039】

したがって、本発明の他の観点において、前記CHAゼオライト分離膜を用いて、水と有機溶媒との混合物から水を分離する方法に関する。

【0040】

本発明において、前記有機溶媒は、メタノール (methanol)、エタノール (ethanol)、プロパノール (propanol)、乳酸エチル (ethyl lactate)、エチレングリコール (ethylene glycol)、プロピレングリコールモノエチルエーテル (propylene glycol monoethyl ether acetate)、シクロヘキサノール (cyclohexanol)、クロロホルム (chloroform)、酢酸 (acetic acid)、乳酸 (lactic acid)、ギ酸 (formic acid)、クエン酸 (citric acid)、シュウ酸 (oxalic acid)、尿酸 (uric acid)、リンゴ酸 (malic acid)、アセトン (acetone)、ジエチルエーテル (diethyl ether)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (diethylene glycol dimethyl ether)、ジメチルホルムアミド (dimethyl formamide)、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide)、1,4-ジオキサン (1,4-dioxane)、グリセロール (glycerol)、ヘキサメチルホスホルアミド (Hexamethylphosphoramide)、ヘキサメチルリン酸トリアミド (hexamethylphosphoric triamide)、アセトニトリル (acetonitrile)、N-メチルピロリジン (N-Methylpyrrolidine)、ニトロメタン (nitromethane)、テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran)、トリエチルアミン (triethanolamine)、プロピレングリコールモノメチルエーテル酢酸 (propylene glycol monoethyl ether acetic acid)、テトラクロロメタン (tetrachloromethane)、ジクロロエタン (dichloroethane)、メチレンクロリド (methylene chloride)、ベンゼン (benzene)、クロロベンゼン (chlorobenzene)、ポリアリーールエーテル (polyaryletherketone)、キシレン (xylene)、トルエン (toluene)、ペンタン (pentane)、ヘキサン (hexane)、ヘプタン (heptane)、ヘキサメチルジシラザン (hexamethyldisilazane) のようなアルコール、極性溶媒、芳香族溶媒、非極性溶媒でよい。

【0041】

本発明に係るCHAゼオライト分離膜は、酸 (acid) などを含む用水又は水分を含む有機溶媒を処理する水処理、脱水処理、廃水処理などに用いることができる。

【0042】

以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。これらの実施例は単に本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲がこれらの実施例によって制限されないことは、当業界における通常の知識を有する者にとって明らかであろう。

【0043】

〔実施例〕

実施例1：CHA分離膜の製造

CHA種粒子をアルミニウム支持体上に均一に蒸着させた後、種粒子の二次成長を用いてCHAゼオライト分離膜を合成した。この過程で、種粒子を合成溶液中で水熱合成させるために、有機構造指向剤であるTMA₃OH (N, N, -trimethyladamantyl ammonium hydroxide)、TEAOH (Tetraethyl ammonium hydroxide) とSi、Al及びアルカリ金属イオン原料を入れた合成溶液を用意した。用意した合成溶液に、種が蒸着された支持体を入れ、水熱合成を行ってCHAゼオライト分離膜を得た。

【0044】

実施例2：CHAゼオライト分離膜の高温焼成及び低温焼成

実施例 1 で合成した C H A ゼオライト分離膜（まだ気孔が開いていない状態である。）を、一般の高温焼成又は低温で熱処理することによって、構造中に存在する有機構造指向剤を除去した。酸素を用いた一般の高温焼成は、 550°C で $200\text{ mL}/\text{min}$ の速度で空気を流しながら 12 時間行われ、オゾンを用いた低温熱処理は、 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ の区間で $\sim 5\text{ vol}\%$ の O_3 を形成させるために O_2 気体を $1,000\text{ mL}/\text{min}$ の速度でオゾン発生器に流しながら連続して 48 時間熱処理を行った。

【0045】

実施例 3：C H A ゼオライト分離膜の特性分析

実施例 2 の方法で熱処理した C H A ゼオライト分離膜の特性を把握するために、蛍光共焦点顕微鏡測定を行った。完成した C H A ゼオライト分離膜を、 $\sim 1\text{ nm}$ サイズの染料で染色した後、共焦点顕微鏡で測定を行う場合、概略 1 nm 以上のサイズを有する欠陥の構造が確認できる。これから、焼成及び熱処理温度による C H A ゼオライト分離膜の欠陥形成程度を定性的に確認した（図 1）。また、欠陥の形態をより細密で正確に観察するために、共焦点顕微鏡イメージを映像処理して C H A ゼオライト分離膜の欠陥をより正確に示した（図 2）。分析の結果、一般の高温焼成を経た C H A ゼオライト分離膜には連続するクラック（c r a c k）状の欠陥が形成され、 5.3% の欠陥密度を有するのに対し、オゾンベースの低温熱処理を経た C H A ゼオライト分離膜には遥かに少ない欠陥が形成され、当該欠陥も連続するクラックではなく、散在する（s c a t t e r e d）点の形態を帯び、 $0.007\sim 0.07\%$ の欠陥密度を有すると分析された。欠陥密度は、図 2 の欠陥のピクセル（明るい部分）が全ピクセル中に占める比率を意味する。

【0046】

実施例 4：C H A ゼオライト分離膜の CO_2 分離特性の分析

オゾンベースの低温熱処理を経た C H A 分離膜は、乾燥な排ガスの CO_2/N_2 分離において、最大で 4 の CO_2/N_2 分離係数（図 4）を示し、乾燥なバイオガス高質化の CO_2/CH_4 分離において、最大で 400 の分離係数（図 5）を示した。これは、一般の高温焼成を経た C H A 分離膜が乾燥条件の CO_2/N_2 及び CO_2/CH_4 分離においてそれぞれ最大で 3 及び 20 の分離係数を示したことに比べて向上した値に該当する。水分を含む排ガスの CO_2/N_2 分離において、最大で 15 以上の分離係数を示し（図 6）、水分を含むバイオガス高質化の CO_2/CH_4 分離において、最大で 200 以上の分離係数を示した（図 7）。これは、一般の高温焼成を経た C H A 分離膜が、水分条件の CO_2/N_2 及び CO_2/CH_4 分離においてそれぞれ最大で 10 及び 100 の分離係数を示したことに比べて向上した値に該当する。

【0047】

実施例 5：C H A ゼオライト分離膜の乾燥状態における CO_2 分離特性の分析

乾燥な状況で CO_2/N_2 と CO_2/CH_4 分離性能を分析して図 4（排ガス）及び図 5（バイオガス）に示し、 30°C での結果を要約してそれぞれ図 8 及び図 9 に示した。オゾンベースの熱処理温度が $175\sim 300^{\circ}\text{C}$ である区間において、 CO_2/N_2 及び CO_2/CH_4 分離における CO_2 透過度（p e r m e a n c e） $\times$ 選択度（S F）がそれぞれ、 $(8.0\sim 10)\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 及び $(1.7\sim 2.5)\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ と略一定に維持されることが確認できる。当該 CO_2/CH_4 分離性能は、一般の高温焼成を経た分離膜の CO_2 分離性能に比べて 4 $\sim$ 6 倍向上した値に該当する。

【0048】

実施例 6：C H A ゼオライト分離膜の、水分の存在する状態における CO_2 分離特性の分析

水分の存在する状況で CO_2/N_2 と CO_2/CH_4 分離性能を分析して図 6（排ガス）及び図 7（バイオガス）に示し、 30°C での結果を要約してそれぞれ図 8 及び図 9 に示した。オゾンベースの熱処理温度が $175\sim 275^{\circ}\text{C}$ である区間において、 CO_2 の透過度 $\times$ 選択度が他の熱処理温度（ 150°C 及び 300°C ）におけるに比べて高く、当該区間における CO_2/N_2 及び CO_2/CH_4 分離性能はそれぞれ、 $(9.2\sim 16)\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 及び $(1.2\sim 3.4)\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ と略一定に維持されることが確認できる。

$2 \cdot s - 1 \cdot Pa^{-1}$ であった。当該 CO_2/CH_4 分離性能は、一般の高温焼成を経た分離膜の CO_2 分離性能に比べて3～7倍向上した値に該当する。

【0049】

実施例7：CHAゼオライト分離膜の、乾燥及び水分の存在する条件における H_2/N_2 分離特性の分析

オゾンベースの低温熱処理を経たCHA分離膜の、乾燥又は水分の存在する状況における H_2/N_2 分離性能を分析して図10に示した。乾燥条件ベースの $30^\circ C$ で4.7の H_2/N_2 分離係数を示し、温度が高くなるにつれて次第に向上して $200^\circ C$ では8.8の H_2/N_2 分離係数を示した。水分が存在する条件ベースの $30^\circ C$ では4.7の H_2/N_2 分離係数を示し、同様に、温度が高くなるにつれて次第に向上して $200^\circ C$ では8.8の H_2/N_2 分離係数を示した。

10

【0050】

実施例8：CHAゼオライト分離膜の、乾燥及び水分の存在する条件における He/N_2 分離特性の分析

オゾンベースの低温熱処理を経たCHA分離膜の、乾燥又は水分の存在する状況における He/N_2 分離性能を分析して図11に示した。乾燥条件ベースの $30^\circ C$ で1.5の He/N_2 分離係数を示し、温度が高くなるにつれて次第に向上して $200^\circ C$ では4.6の H_2/N_2 分離係数を示した。水分が存在する条件ベースの $30^\circ C$ では2.1の H_2/N_2 分離係数を示し、同様に、温度が高くなるにつれて次第に向上して $200^\circ C$ では4.5の H_2/N_2 分離係数を示した。

20

【0051】

実施例9：CHAゼオライト分離膜の中性及び酸性条件におけるエタノール脱水能力の分析

オゾンベースの低温熱処理を経たCHAゼオライト分離膜の、中性及び酸性条件におけるエタノールの脱水能力を分析して図12に示した。水／エタノール混合物は、15～25%の水と75～85%のエタノールとの混合物からなり、酸性の場合は、クエン酸(citric acid)をさらに添加してpH 2に調節された。温度は、 $80 \sim 100^\circ C$ に維持された。中性及び酸性条件において $1.0 \sim 2.5 kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ の水透過度を示し、1600～2000の高い分離係数で高純度に脱水が行われた。特に、pH 2～3の強い酸性条件でも4時間において安定的に高い酢酸脱水性能を維持した。

【0052】

実施例10：CHAゼオライト分離膜の酢酸(acetic acid)脱水能力の分析

オゾンベースの低温熱処理を経たCHAゼオライト分離膜の、中性及び酸性条件におけるエタノールの脱水能力を分析して図13に示した。水／酢酸混合物は、10～15%の水と85～90%の酢酸との混合物からなり、温度は $100^\circ C$ に維持された。当該条件において $1.3 \sim 1.8 kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ の水透過度を示し、300～900の高い分離係数で高純度に脱水が行われた。特に、pH 2という強い酸性条件でも6時間において安定的に高いエタノール脱水性能を維持した。

30

【0053】

実施例11：CHAゼオライト分離膜のIPA(isopropyl alcohol)脱水能力の分析

オゾンベースの低温熱処理を経たCHAゼオライト分離膜のIPA脱水能力を分析して図14に示した。水／IPA混合物は、20%の水と80%のIPAとの混合物からなり、温度は $70^\circ C$ に維持された。当該条件において $1.3 \sim 2.4 kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ の水透過度を示し、8000～22000の高い分離係数で高純度に脱水が行われた。

40

【0054】

本発明によれば、ゼオライト分離膜の作製過程中的の焼成段階で形成される分離膜における欠陥のサイズ及び量を調節できる方法は、既存の一般焼成方法に比べて低い温度で焼成を行い、高温工程で形成される欠陥の量を減らすことができる。

【0055】

本発明では、強い酸化剤であるオゾンを用いて、ゼオライト構造の膨脹／収縮に大きな

50

影響を及ぼさない300℃以下の低い温度でゼオライト分離膜を熱処理することによって、欠陥の形成が最小化し、且つ水分及び乾燥条件におけるCO₂/N₂、CO₂/CH₄、H₂/N₂及びHe/N₂分離性能が向上する効果がある。

【0056】

以上、本発明内容の特定の部分を詳細に記述してきたが、当業界における通常の知識を有する者にとって、このような具体的記述は単に好ましい実施様態に過ぎず、これによって本発明の範囲が制限されない点は明らかであろう。したがって、本発明の実質的な範囲は、請求項及びそれらの等価物によって定義されるといえよう。

10

20

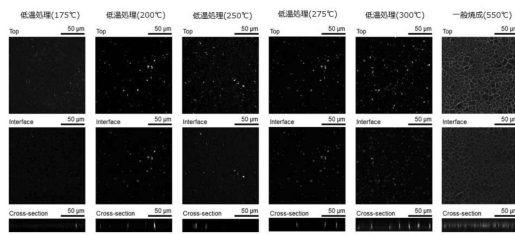
30

40

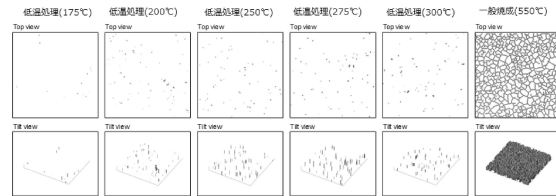
50

【図面】

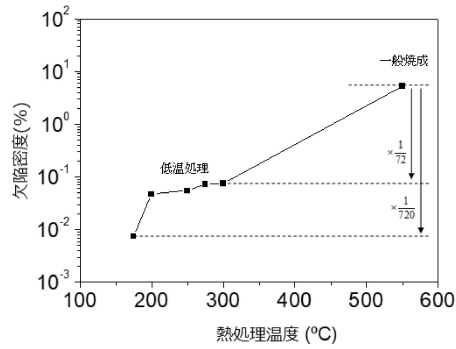
【図 1】



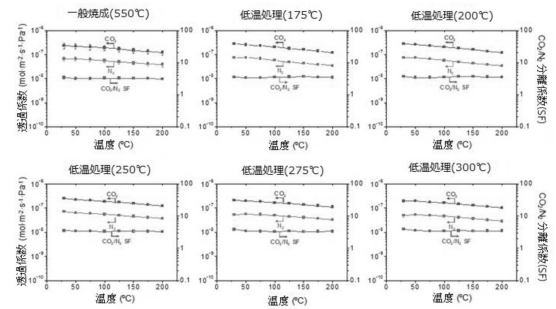
【図 2】



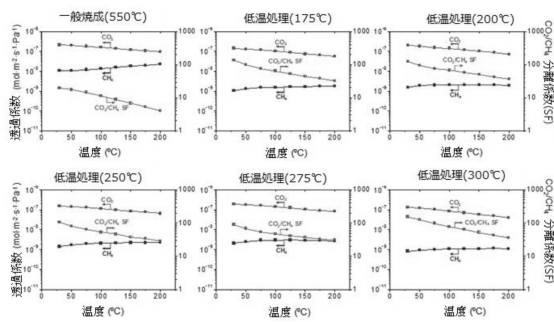
【図 3】



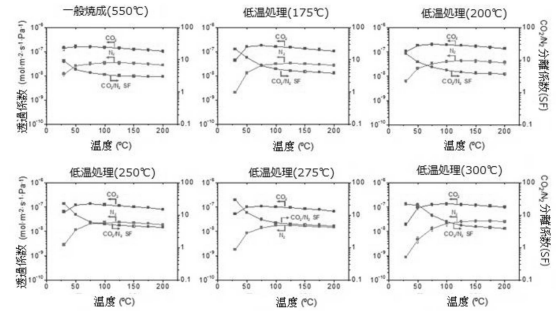
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

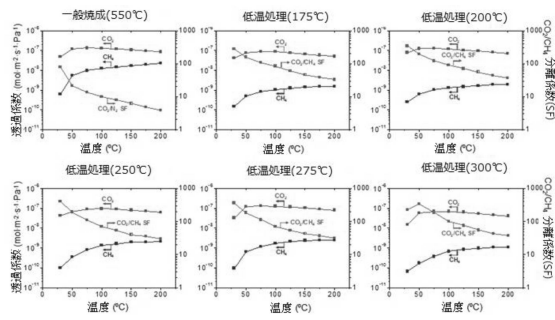
20

30

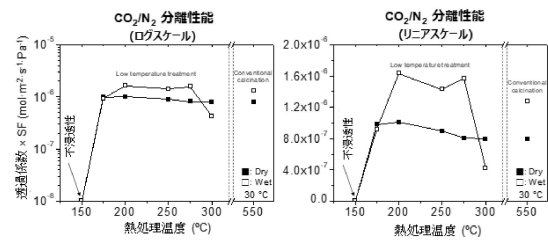
40

50

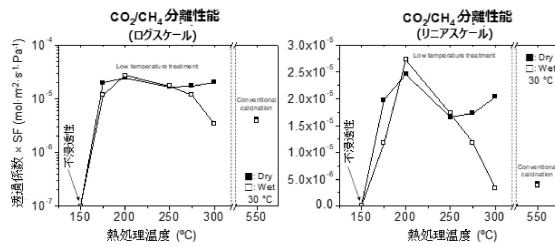
【図 7】



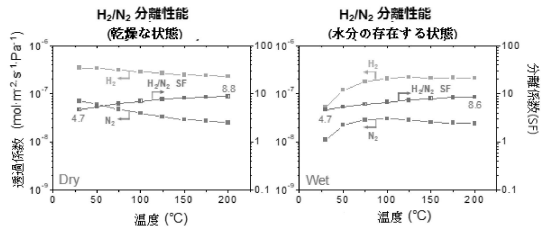
【図 8】



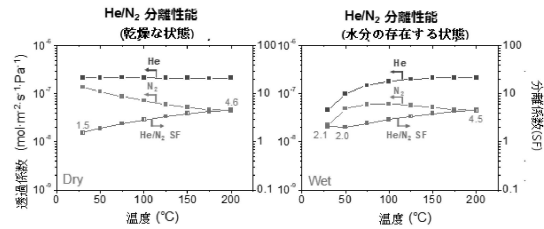
【図 9】



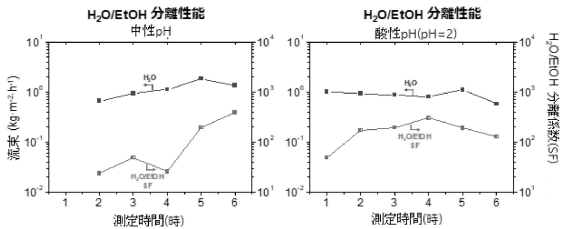
【図 10】



【図 11】



【図 12】



10

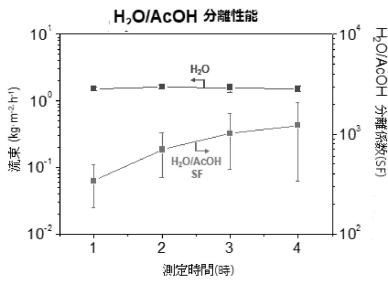
20

30

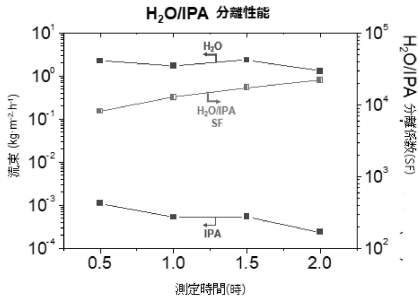
40

50

【図 1 3】



【図 1 4】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 D 71/68 (2006.01)**B 0 1 D 71/36****B 0 1 D 71/64 (2006.01)****B 0 1 D 71/68****C 0 1 B 39/48 (2006.01)****B 0 1 D 71/64****C 0 1 B 39/48****1 1 - 1 2 , 3 0 1**(72)発明者 **イ クァンニョン****大韓民国, 0 4 3 8 9 , ソウル, ヨンサンーグ, ハンガンーデロ, 2 6 , 1 0 1 - 1 8 0 7**(72)発明者 **イ ミンソン****大韓民国, 0 3 4 0 3 , ソウル, ウンピョンーグ, ソオルンーノ 7 - ギル, 1 4 - 4 , 3 0 2**審査官 **富永 正史**

(56)参考文献

特開 2 0 1 1 - 1 2 1 0 4 0 (J P , A)**国際公開第 2 0 1 3 / 1 2 5 6 6 1 (W O , A 1)****米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 0 0 6 1 9 4 (U S , A 1)****特表 2 0 1 7 - 5 3 4 5 4 4 (J P , A)****特表 2 0 1 9 - 5 1 4 8 1 8 (J P , A)****特開 2 0 2 1 - 1 0 9 8 2 7 (J P , A)****特開 2 0 1 8 - 0 3 0 1 3 0 (J P , A)**

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2**B 0 1 D 5 3 / 2 2****C 0 1 B 3 9 / 4 8**