●特集 ミニシンポジウム：無機多孔質薄膜の新展開

DDR 型ゼオライト膜の現状と課題

富田俊弘

日本ガイシ株式会社 商品開発センター 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2-56

Current Status of DDR-type Zeolite Membrane Development in NGK

Toshihiro Tomita

NGK Insulators, Ltd., New Products Development Center
2-56 Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya 467-8530, Japan

A DDR-type zeolite membrane with micropores of 0.36×0.44 nm was formed on a porous alumina substrate, and fluxes of various gases were measured. The DDR membrane showed high CO_2 flux (larger than 10^{-3} mol/m²s) in comparison with the flux of other gases in a single gas feed, but acted as a molecular-sieving membrane. The membrane separated CO_2 from CH_4 with a high selectivity of greater than 100 in a CO_2/CH_4 mixed feed. Therefore, the DDR membrane can be used in a CO_2/CH_4 separation system in a natural gas field. To enable commercialization, it is necessary to enhance the flux of CO_2 and to produce a large membrane.

Key words : DDR membrane / porous alumina substrate / molecular sieve / high CO_2 flux / CO_2 separation

1. はじめに

近年ゼオライトのマイクロ細孔を利用した分離膜の研究が数多くなされ、すでに液分離の分野では、LTA型ゼオライトを用いた脱水膜が商品化されている。しかしながら、ガス分離の分野では、実用化されたゼオライト膜はまだない。通常ゼオライト細孔には水分子が吸着しているが、ゼオライトをガス分離膜に適用する場合、細孔内水分子はガスの通過を阻害するため好ましくない。そのため膜材料には、水吸着性の弱いハイシリカ組成を選ぶ必要があるが、実用的なハイシリカゼオライトは、MFI型のシリカライトやBEA型など種類が限られている。また分離したいガス種の多くは、Fig. 1のように、キシレンなどを除けば0.5 nm以下であるため、ゼオライト細孔径は酸素8員環サイズが望ましい。Fig. 2に示したように、DDRは SiO_2 のみから骨格が構成される数少ないゼオライトであり、0.4 nm程度の8員環細孔を有しているためガス分離膜材料として有望である。本報告では多孔質アルミナを支持体としたDDR膜を紹介し、ガス分離挙動について述べる。最後に実用化に向けての課題にも言及する。

2. DDR膜の構成

DDR膜に限らず、ゼオライト膜は、セラミックやステンレスの多孔体表面に、水熱合成法で形成するのが一般的でありFig. 3のような断面構造を示す。合成されたゼオライト膜は、数ミクロン程度の無配向の多結晶集合体となることが多いが、最表層のゼオライト膜のみが分離に寄与するため、膜にはピンホール、クラック、粒界欠陥などが無いことが重要である。一方多孔体は、膜の支持層として機能するため、適度の機械的強度を保ちつつ、ゼオライト膜を透過したガスを阻害しないことが要求される。したがって、ゼオライト膜の開発には、膜合成条件の最適化とともに、膜形成に適した表面をもつ支持体を開発することも重要である。

3. DDR膜の作製

Fig. 4にDDR膜の合成手順を示した。まずM.C. den Exterらの方法²⁾で合成したDDR粉末をめのう乳鉢で粉碎し水中に懸濁させた。次に多孔質アルミ

Fig. 1 Various zeolites and kinetic diameter of gases.

Fig. 2 Structure of DDR type zeolite.¹⁾

Fig. 3 Cross-section of typical zeolite membrane.

Fig. 4 Synthetic flow of DDR membrane.

ナチューブを懸濁液に浸漬し、外表面に微細なDDR種結晶を付与した。一方で1-アダマンタンアミン(C₁₀H₁₇N)を構造規定剤としてコロイダルシリカ、エチレンジアミン、水を所定量混合して膜合成用ゾルを調製し、フッ素樹脂製内筒付の耐圧容器中で、

Fig. 5 Microstructure of DDR membrane observed by SEM.

Fig. 6 Apparatus of gas permeation test.

Fig. 7 Permeated flux of various single gas feed.

種付けした多孔質アルミナ上に130~170℃で膜を合成した。最後に大気中700℃で5時間熱処理し1-アダマンタンアミンを燃焼除去した。合成した膜は、X線回折計により結晶相を同定しDDR単相であることを確認した。また走査型電子顕微鏡(SEM)で膜表面と膜断面の微構造を観察した。その結果、Fig. 5のように3~4 μmの等粒の結晶が支持体表面を被覆しているのが観察され、約5 μm厚さの膜が均一に形成しているのが確認できた。

4. DDR膜のガス透過性能

透過試験はFig. 6に示したように、単一組成ガスあるいは2種類の混合ガスを用いWicke-Kallenbach法で行った。Fig. 7にDDR膜の単一組成ガスに対する

Fig. 8 ϕ 180 mm large ceramic filter for drinking water purification.

透過性能を示す。各種ガスのうち、DDRの細孔径 0.36×0.44 nm よりも小さい分子は膜を透過し大きな分子は透過しにくいことがわかった。また CO_2 は特に大きな透過性能を示した。各種ガスともに、 26°C と 100°C での性能を比較すると、多くのガスにおいて 100°C の透過量が小さく、 CO_2 では特に顕著であった。また2種類の成分を混合したガスで透過試験を行ったところ、いくつかの組み合わせでガス分離能が発現し、 CO_2 と CH_4 の混合ガスでは高い CO_2 透過係数と100を超える分離係数を示した。また混合ガスの供給圧力増加に伴い CO_2 透過量は増大した³⁾。

5. 実用化に向けて

DDR膜は、 CO_2 と CH_4 の混合ガスから CO_2 を効率よく分離できるため、生物由来のバイオガスや天然ガスからのメタン濃縮に応用できる可能性がある。しかしながら実用化のためには更なる透過性能の向

上と膜の大型化が課題である。透過性能の向上のためには、ゼオライト膜の薄膜化が有効であるが、薄膜化により支持体表面の欠陥が膜に影響を及ぼし性能低下をまねくため、支持体表面の平滑化も必要である。一方膜の大型化のためには、従来のチューブ形状から、複数本の細管を束ねたような蓮根型形状の支持体にゼオライト膜を形成できれば、1エレメントあたりの膜面積がチューブ形状に比べ10～100倍以上となり、コンパクトな膜分離システムが期待できる。現在水処理用途のセラミックフィルターとして、Fig. 8のような $\phi 180 \times L1000$ mm の大型フィルターが実用化されている。将来的に、このような大型セラミックフィルターを支持体としたDDR膜ができれば、天然ガスからのメタン濃縮などの大規模用途にも適用できる可能性がある。

文 献

- 1) Gies H : *Z.Kristallogr.*, **175**, 93-104 (1986)
- 2) den Exter, MC *et al.* : *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1159-1166 (1994)
- 3) Tomita T *et al.* : *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68**, 71-75 (2004)

(Received 18 July 2005;

Accepted 21 July 2005)

著者略歴

富田 俊弘 (とみた としひろ)
 1985年3月 名古屋大学大学院理学研究科博士前期課程修了 (地球科学)
 1985年4月 日本ガイシ株式会社入社
 現在に至る