Y型ゼオライトを出発原料とした高シリカチャバザイト膜の開発

長谷川泰久^{1)*}・阿部千枝¹⁾・佐藤剛一¹⁾・佐野庸治²⁾

- 1) 独立行政法人産業技術総合研究所 コンパクト化学システム研究センター
〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1
2) 国立大学法人広島大学 大学院工学研究科応用化学専攻
〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

Preparation of High-Silica Chabazite Membrane

Yasuhisa Hasegawa^{1)*}, Chie Abe¹⁾, Koichi Sato¹⁾, and Tsuneji Sano²⁾

- 1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Research Center for Compact Chemical System, Sendai 983-8551, Japan
2) Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan

Chabazite is one of potential materials for dehydration membranes because of its small pore aperture, large pore volume, and low aluminum content. The high-silica chabazite membranes could be prepared by the shorter hydrothermal reaction using Y-type zeolite particles and *N,N,N*-trimethyl-1-adamant ammonium. The permeation flux and separation factor of the membrane were $8.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and 86,000, respectively, for a 90 wt% 2-propanol solution at 343 K. Moreover, the dehydration performance, morphology, Si/Al ratio, and crystallinity of the membrane were unchanged after the immersion in a 20 wt% sulfuric acid solution for 21 days.

Key words : zeolite membrane / dehydration / chabazite / pervaporation / acid solution

1. はじめに

ゼオライトは、直径が0.3～1 nmの規則的なミクロ孔構造を有した無機素材である。このゼオライトを膜素材として利用すれば、優れた透過性、分離性、耐熱性、耐有機溶剤性を備えた分離膜となる。既に、LTA型ゼオライト膜は、バイオマスエタノールの脱水・濃縮に利用されているが¹⁾、酸性溶液および水熱条件下で、ゼオライト骨格が加水分解されやすく²⁾、その利用範囲は限定的だった。透過性および分離性に加えて、高い耐酸性をもつゼオライト膜があれば、有機酸の脱水濃縮、エステル合成等、より多くの応用が期待できる³⁾。

近年、膜材料として、チャバザイト (CHA) が注目されている。チャバザイトは、LTA型ゼオライトのように、球状空間が連結したミクロ孔構造を有しており⁴⁾、チャバザイト膜の優れた透過性と分離性は、このミクロ孔構造に由来している (ミクロ孔径 0.38 nm, ミクロ孔容積 0.28 mL g^{-1})⁵⁾。また、ゼオライト膜の Si/Al 比が高くなると、交換カチオン量が減少して骨格構造が加水分解されにくくなるので、耐酸性が向上する。チャバザイトは、構造規定剤を利用することで、Si/Al を 100 以上にできるので、ゼオライト膜の耐酸性を向上できる。

Yamanaka らは、構造規定剤にベンジルトリメチルアンモニウムを、原料に Y 型ゼオライトを使用して、Si/Al = 15～20 のチャバザイト膜を調製した⁶⁾。しかし、この調製法は、チャバザイトの結晶成長が遅く、膜調製に 7 日間もの水熱合成が必要だった。Sato らは、コロイダルシリカおよび水酸化アルミニウムを出発物質とし、*N,N,N*-トリメチル-1-アダマンタン

* Corresponding author

Tel: 022-237-3098

Fax: 022-237-7097

E-mail: yasuhisa-hasegawa@aist.go.jp

Fig. 1 SEM image of the fractured section of the high-silica chabazite membrane.

アンモニウムを構造規定剤として、 $\text{Si}/\text{Al} = 8$ のチャバザイト膜を調製した⁷⁾。この原料と構造規定剤の組み合わせであれば、2日間の水熱合成でチャバザイト膜を調製できた。しかし、チャバザイト多結晶層の厚さは約 $15\text{ }\mu\text{m}$ と厚く、透過流束が小さかった。

したがって、透過性と分離性に優れた高シリカチャバザイト膜を調製するには、更なる膜調製法の検討が必要である。本研究では、構造規定剤に N,N,N -トリメチル-1-アダマンタンアンモニウムを、原料にY型ゼオライトを使用し、高シリカチャバザイト膜を調製するとともに、その脱水特性および耐酸性について検討した。

2. 実験

2.1 膜調製

2次成長法を用いて、多孔質アルミナ管上にチャバザイト多結晶層を形成した。種結晶は、水酸化ナトリウム水溶液に N,N,N -トリメチル-1-アダマンタンアンモニウムヒドロキシド水溶液（ROH，セイケム社）およびY型ゼオライト粉末（東ソー製HSZ-360HUAおよびHSZ-390HUA）を加え、モル組成で $40\text{ SiO}_2 : 1\text{ Al}_2\text{O}_3 : 4\text{ Na}_2\text{O} : 8\text{ ROH} : 280\text{ H}_2\text{O}$ とした。室温で5分間攪拌した後、 433 K で40時間水熱処理することで、Y型ゼオライトからチャバザイトへと構造を転換させた⁸⁾。固液分離および洗浄を繰り返し、最後に $10\text{ wt\%}$ なるように蒸留水を加えてチャバザイト粒子の分散水溶液を得た。

2次成長水溶液は、種結晶と同様に水酸化ナトリウム水溶液に N,N,N -トリメチル-1-アダマンタンアンモニウムヒドロキシドおよびY型ゼオライト粉末を混合して調製した。モル組成は $x\text{ SiO}_2 : 1\text{ Al}_2\text{O}_3 :$

Fig. 2 XRD patterns of (a) chabazite seed particles, (b) α -alumina support tube, and (c) high-silica chabazite membrane.

$0.1x\text{ Na}_2\text{O} : 0.075x\text{ ROH} : 100x\text{ H}_2\text{O}$ とし、室温で3時間攪拌した。ここで、 $x = 14, 24, 45, 110$ および360とした。

支持体には、多孔質アルミナ管（外径 2.0 mm ，内径 1.5 mm ，空間率 55% ，平均孔径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用した。アルミナ管の両端をシリコン栓でキャップし、チャバザイト分散水溶液に30分間浸漬して、種結晶を付着させ、 393 K で1時間以上乾燥させた。このアルミナ管を、成長水溶液とともにオートクレーブに加え、 433 K で18時間加熱し、アルミナ管外表面にチャバザイト多結晶層を形成した。アルミナ管は蒸留水で洗浄し、室温で乾燥させた後、 773 K で10時間焼成して、チャバザイト膜とした。

チャバザイト膜の性状は、走査型電子顕微鏡（SEM，日立製Miniscope TM-1000）により観察し、組成はSEMに付属のエネルギー分散X線（EDX）により分析した。結晶構造はX線回折（XRD，リガク製SmartLab）により同定した。

2.2 浸透気化試験

チャバザイト膜の片端をSUS管に、他端をSUS棒に接続し、このチャバザイト膜を試験溶液に浸漬した⁹⁾。チャバザイト膜の内表面には、標準ガスとしてヘリウムを 1.0 mL min^{-1} で供給するとともに、ロータリーポンプで減圧した。試験溶液には、含水率の異なるエタノール溶液、2-プロパノール溶液および酢酸溶液を使用した。減圧管内を流れる物質の組成を質量分析計で分析することで、透過流束および分離係数を算出した⁹⁾。ただし、試験溶液が硫酸溶液のときは、分離性能の代わりに、濃縮器で回収した透過溶液のpHで評価した。

Table 1 Dehydration performances of the high-silica chabazite membrane prepared in this study

x^* (-)	Si/Al (-)	有機溶剤	含水率 (wt%)	温度 (K)	透過流束 ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	分離係数 (-)
24	7.9	2-プロパノール	10	343	6.1	54,000
45	18	メタノール	15	333	2.0	7
		エタノール	10	343	1.4	4,900
		2-プロパノール	10	343	8.5	86,000
		酢酸	50	348	10.2	24,000
110	35	2-プロパノール	10	343	5.7	61,000
360	59	2-プロパノール	10	343	6.0	10,000

* 成長水溶液のモル組成 $x \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.1x \text{ Na}_2\text{O} : 0.075x \text{ ROH} : 100x \text{ H}_2\text{O}$

3. 結果および考察

3.1 キャラクタリゼーション

Fig. 1に $x = 45$ で調製したチャバザイト膜破断面のSEM像を示す。アルミナ管の外表面は、ブロック状の結晶粒子で隙間なく覆われており、その厚みは3～4 μm だった。また、この多結晶層のSi/Al比は18だった。Fig. 2に示すように、この複合膜のXRDパターンは、アルミナ管およびチャバザイトの両方のピークを含んでおり、チャバザイトのピーク強度比は、種結晶粉末のものと概ね一致していた。これらの結果は、Y型ゼオライトおよびROHをそれぞれ出発原料および構造規定剤とすることで、アルミナ管上に無配向な高シリカチャバザイト層を短時間で形成できることを示している。

成長水溶液の組成が $x = 24 \sim 360$ のとき、Si/Al = 7.9～59のチャバザイト層を形成できたものの、 $x = 14$ では、チャバザイト層を形成できなかった。次に、粒子間空隙の有無を確認するため、焼成前の分離膜について、313 Kのエタノールに対する浸透気化試験を実施した。 $x = 24 \sim 110$ のとき、エタノールの透過流束は $0.01 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 未満だったのに対して、 $x = 360$ では $0.4 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ だった。これは、 $x = 360$ で調製したチャバザイト膜に、エタノール分子が拡散可能な結晶粒子間空隙が存在することを示している。

3.2 脱水特性

Table 1に空気焼成したチャバザイト膜の脱水特性を示す。343 Kの2-プロパノール溶液（含水率10 wt%）に対する透過流束は $5.7 \sim 8.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、分離係数は10,000以上で、成長水溶液の組成によらず、チャバザイト膜は水選択透過性を示した。しかし、有機溶剤の分子が小さくなるにしたがって、分離係数が低下した。また、エタノールおよびメタノール溶液の透過流束は、2-プロパノール溶液と比べ、極端に小さかった。Y型ゼオライトでは、 Na^+ から Rb^+ へのイオン交換によって有効細孔径が約0.1 nm減少

Fig. 3 Influences of the alcohol molecular size on the permeation fluxes of water and alcohols through the chabazite membranes with the Si/Al ratios of 3.2 and 18 for 75 mol% alcohol solutions at 333 K.

する¹⁰⁾。このような透過流束および分離係数の変化は、チャバザイトの有効孔径に起因すると推察している。分離活性層の膜厚、粒子間空隙等の影響も考えられる。

Fig. 3にSi/Al比の異なるチャバザイト膜の水およびアルコールの透過流束に与えるアルコール分子径の影響を示す。Si/Al = 3.2のチャバザイト膜では、メタノールの透過流束は、 $5.3 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ だった¹¹⁾。アルコールの透過流束は、アルコール分子径が大きくなるにしたがって減少し、2-プロパノールでは $3.7 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となった。Si/Al = 18のチャバザイト膜も同様の傾向を示したものの、Si/Al = 3.2と比べ、アルコールの透過流束は10～20倍も大きかった。これは、Si/Al比に由来したゼオライト孔の有効孔径の影響だと考えられる。Si/Al比が大きくなるにしたがって、交換カチオンの含有量が減少し、ゼオライト孔の有効孔径が大きくなる。そのため、高シリカチャバザイトで、アルコールの透過流束が大きくなった。

一方、水の透過流束は、Si/Al = 3.2では、メタノール<エタノール≒2-プロパノールだったのに対して、Si/Al = 18では、メタノール≒エタノール<2-プロパノールだった。この差異もゼオライト孔の有

Table 2 Comparison of the dehydration performances of the high-silica chabazite membranes

Si/Al (-)	有機溶剤	含水率 (wt%)	温度 (K)	透過流束 ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	分離係数 (-)	参考文献
7.9	2-プロパノール	30	343	5.8	31,000	12)
	酢酸	50	353	6.0	650	
15~20	酢酸	50	348	7.9	2500	6)
18	2-プロパノール	10	343	8.5	86,000	This work
	酢酸	50	348	10.2	24,000

Fig. 4 Influence of the acid treatment ($-\log[\text{H}^+] \approx -1$) on the dehydration performance of the high-silica chabazite membrane with the Si/Al ratio of 18 for a 90 wt% 2-propanol solution at 343 K.

効孔径に起因している。Si/Al = 3.2では、エタノール分子がゼオライト孔内にほとんど侵入できないのに対して、Si/Al = 18では、有効孔径が拡大したことで、エタノール分子が孔内に侵入でき、そのエタノール分子が水分子の拡散を阻害したと推察される。

Table 2で比較するように、本研究で開発した高シリカチャバザイト膜は、既報の高シリカチャバザイト膜より高い透過性と分離性を示した。これは、チャバザイト多結晶層の薄膜化および結晶度向上によるものである。

3.3 耐酸性

チャバザイト膜の耐酸性を評価するため、298 Kの硫酸水溶液（20 wt%）にチャバザイト膜を浸漬し、浸漬前後の脱水特性の変化を調査した。Fig. 4に硫酸水溶液への浸漬時間が脱水特性に及ぼす影響を示す。脱水特性は、343 Kの2-プロパノール溶液（含水率10 wt%）に対する浸透気化により評価した。硫酸水溶液に浸漬する前の透過流束および分離係数は、それぞれ $4.2 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ および39,000で、硫酸水溶液に浸漬しても、透過流束および分離係数に大きな変化はなかった。また、硫酸水溶液に21日間浸漬したチャバザイト膜の表面性状、Si/Al比および結晶度は、浸漬前とほとんど変わらなかった。Si/Al = 3.2のチャバザイト膜は、pH 2の硫酸溶液に接すると、酸に

Fig. 5 Dehydration performance of the high-silica chabazite membrane with the Si/Al ratio of 18 for acetic acid solutions at 348 K.

よってゼオライト結晶が破壊され、透過流束が大きく減少したが¹³⁾、Si/Al = 18のチャバザイト膜では、そのような現象が見られなかった。これらの結果は、高シリカチャバザイト膜が高い耐酸性を有することを示している。

Fig. 5に348 Kの酢酸水溶液に対するチャバザイト膜の脱水特性を示す。酢酸濃度が0 wt%のとき、透過流束は $27.9 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ で、酢酸濃度が高くなるにしたがって透過流束は減少し、90 wt% ($\approx \text{pH } 1.7$)のとき $0.92 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ となった。一方、分離係数は、酢酸濃度が99.7 wt%のとき1,200だったものの、それ以下の酢酸濃度では、10,000以上だった。

343 Kにおける90 wt%の酢酸溶液に対するチャバザイト膜の透過流束および分離係数は、それぞれ $0.92 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ および21,000で、Table 1に示したエタノール溶液に対する脱水特性に比較的近い値だった。これは、酢酸の分子径 ($0.4356 \text{ nm}^{14)}$ が、エタノールの分子径 (0.4299 nm^{14})に近いためであると考えられる。

Table 3に硫酸水溶液に対するチャバザイト膜の脱水特性を示す。回収した透過物のpHは5~7の弱酸性だった。回収溶液の酸性度が硫酸によるものと仮定すると、回収溶液中の硫酸濃度は $10^{-4} \%$ 未満となる。これは、チャバザイト膜が、硫酸水溶液に対しても高い水選択透過性を有することを示している。また、含水率20 wt%の硫酸溶液に対する透過流束は

Table 3 Dehydration performances of the high-silica chabazite membrane for sulfuric acid solutions

含水率 (wt%)	温度 (K)	透過流束 ($\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	透過物の pH
25	313	0.05	5.2
50	313	1.9	5.5
80	313	5.1	6.5
80	343	16.3	5.9

$0.05 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ と小さかったものの、含水率および溶液温度が高くなるにしたがって透過流束は増大し、343 Kの硫酸水溶液（含水率80 wt%）では、透過流束は $16.3 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ となった。これは、含水率および溶液温度が高くなるにしたがって、硫酸溶液の水蒸気圧が高くなるためである¹⁵⁾。尚、今回行った実験条件下では、硫酸の蒸気圧は $6.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 未満だった¹⁵⁾。

4. まとめ

出発原料および構造規定剤に、それぞれY型ゼオライトおよびN,N,N-トリメチル-1-アダマンタンアンモニウムを使用することで、Si/Al = 8~59の高シリカチャバザイト膜を調製できた。343 Kの2-プロパノール溶液（含水率10 wt%）に対して、この高シリカチャバザイト膜の透過流束および分離係数は、それぞれ $8.5 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ および86,000だった。このように、この高シリカチャバザイト膜は、従来の高シリカチャバザイト膜と比べて、優れた脱水特性を示しただけでなく、酢酸および硫酸といった酸性溶液中でも安定だった。

文 献

- Morigami Y, Kondo M, Abe J, Kita H, Okamoto K : *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 251-260 (2001)
- Hasegawa Y, Nagase T, Kiyozumi Y, Hanaoka T, Mizukami F : *J. Membr. Sci.*, **349**, 189-194 (2010)
- Hasegawa Y, Abe C, Mizukami F, Kowata Y, Hanaoka T : *J. Membr. Sci.*, **415-416**, 368-374 (2012)
- Baerlocher Ch, McCusker LB, Olson DH : “Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed.”, Elsevier, Amsterdam (2007)
- Hasegawa Y, Abe C, Nishioka M, Sato K, Nagase T, Hanaoka T : *J. Membr. Sci.*, **363**, 256-264 (2010)
- Yamanaka N, Itakura M, Kiyozumi Y, Ide Y, Sadakane M, Sano T : *Micropor. Mesopor. Mater.*, **158**, 141-147 (2012)
- Sato K, Sugimoto K, Shimotsuna N, Kikuchi T, Kyotani T, Kurata T : *J. Membr. Sci.*, **409-410**, 82-95 (2012)
- Yamanaka N, Itakura M, Kiyozumi Y, Sadakane M, Sano T : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 1333-1340 (2013)
- Hasegawa Y, Kimura K, Nemoto Y, Nagase T, Kiyozumi Y, Nishide T, Mizukami F : *Sep. Purif. Technol.*, **58**, 386-392 (2008)
- Hasegawa Y, Tanaka T, Watanabe K, Jeong BH, Kusakabe K, Morooka S : *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 309-313 (2002)
- Hasegawa Y, Abe C, Nishioka M, Sato K, Nagase T, Hanaoka T : *J. Membr. Sci.*, **364**, 318-324 (2012)
- 杉田美樹, 武脇隆彦, 大島一典, 藤田直子 : 特開2011-121045
- Hasegawa Y, Hotta H, Sato K, Nagase T, Mizukami F : *J. Membr. Sci.*, **347**, 193-196 (2010)
- van Leeuwen ME : *Fluid Phase Equilibria*, **99**, 1-18 (1994)
- Pessoa FLP, Siquiera Campos CEP, Uller AMC : *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 5170-5175 (2006)

(Received 20 November 2013 ;

Accepted 9 December 2013)