新規シリカ基材に製膜した高速ガス選択透過 MFI ゼオライト膜

野村幹弘^{1)*}・杉山雄飛¹⁾・大浦琴音¹⁾・池田 歩¹⁾・松山絵美¹⁾・
俵山博匡²⁾・桑原一也²⁾

1) 芝浦工業大学 工学部 応用化学科

〒135-8548 東京都江東区豊洲3-7-5

2) 住友電気工業株式会社 光通信研究所

〒244-8588 横浜市栄区田谷町1

High Gas Permselective MFI Zeolite Membranes Prepared on Novel Silica Substrates

Mikihiro Nomura^{1)*}, Yuto Sugiyama¹⁾, Kotone Oura¹⁾, Ayumi Ikeda¹⁾,
Emi Matsuyama¹⁾, Hiromasa Tawarayama²⁾, and Kazuya Kuwahara²⁾

1) Shibaura Institute of Technology, Department of Applied Chemistry

3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

2) Sumitomo Electric Industries, Ltd. Optical Communications R&D Labs

1, Taya-cho, Sakae-ku, Yokohama 244-8588, Japan

MFI membranes with high gas permselectivities were successfully prepared on a novel porous silica substrate. Procedures for coating of MFI seed crystals are important due to ζ -potential difference between the silica substrates and the seed crystals. Dense MFI membranes were obtained from the seed slurry of pH 2, because the isoelectric pH of silica is 2. MFI membranes were crystalized at 180 °C for 16 h. The parent gel compositions were SiO₂ : TPABr : Na₂O : H₂O = 1 : 0.2 : 0.01 ~ 0.6 : 150 ~ 600 (mol/mol). Single gas permeation tests were performed by using N₂, SF₆, C₃H₆ and C₃H₈ at room temperature. N₂ permeance was 3.0×10^{-6} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ with high N₂/SF₆ permeance ratio of 108 through the membrane. This is one of the best results among the previously reported MFI membranes. This membrane showed the high hydrocarbon permeances. C₃H₆ permeance was 2.0×10^{-6} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ with C₃H₆/C₃H₈ permeance ratio of 6.16.

Key words : porous silica substrate / MFI zeolite membrane / gas separation / hydrocarbon separation

1. 緒 言

ゼオライトは、その結晶細孔に起因する分子ふるい能や吸着性をもつことより、多くの研究グループにより分離膜素材として検討されてきた。その中で

も、MFIゼオライト膜は、テトラプロピルアンモニウムイオン存在下で比較的容易に合成されることもあり、非常に検討例が多い^{1~3)}。1991年のMFIゼオライト膜の報告¹⁾では、テフロン板上へMFI多結晶の自立膜を作製していた。しかし、自立膜は機械的強度が不足することが多く、その後の検討は、多孔質アルミナ基材を中心とした多孔質セラミックス基材上への製膜が中心となっている。特に、近年では、基材にMFIゼオライトの種結晶を塗布し、その後、比較的希薄なアルカリゲル中で種結晶を成長させる²⁾

* Corresponding Author

Tel: 03-5859-8160

Fax: 03-5859-8160

E-mail: Lscathy@shibaura-it.ac.jp

Fig. 1 Photograph (top) and surface SEM image (bottom) of the porous silica substrate.

次成長法⁴⁾と言われる合成法の報告例が多くなっている。2次成長法の製膜のポイントの一つは、種結晶の塗布である。Hasegawaら⁵⁾は、種結晶サイズと種密度の検討を行い、種結晶密度の影響が大きいことを示した。本研究では、多孔質セラミックス基材としてシリカに注目した。シリカは、ゼオライトの原料成分の一つであることより、合成ゲル中で溶解し、基材表面付近のみのシリカ濃度が変化する。そのため、合成ゲルのシリカ濃度を下げることで、基材表面近傍のみでゼオライト結晶が成長できる条件を作り出せる。これより、極薄膜のゼオライト層が得られ、高い透過性をもつ膜が得られる可能性がある。また、シリカの ζ -電位⁶⁾は、アルミナとは大きく異なることより、種結晶コーティング条件を検討する必要がある。そこで、本研究では、多孔質シリカ基材へのMFIゼオライト膜の製膜条件を検討することで、高い分離性能を示す膜の開発を目的とする。特に、種結晶コーティング条件と結晶化時間などに注目して検討を行った。

2. 実験方法

MFI種結晶およびMFIゼオライト膜の合成条件は、アルミナ基材へ製膜した既報⁷⁾をベースにして検討を行った。種結晶となるMFIゼオライト粉末の合成は水熱合成にて、130℃、20時間行った。合成ゲルの組成は、シリカ源としてコロイダルシリカ（日産化学製：スノーテックスS）、構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr：アルドリッチ製）を用い、 $\text{SiO}_2 : \text{TPABr} : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 0.25 : 0.15 : 40$ (mol/mol)とした。多孔質セラミックス基材として、多孔質シリカ（住友電工製、長さ3

Fig. 2 SEM image of the MFI crystals for seeding.

cm、細孔径500 nm、膜厚1.5 mm、有効膜面積6.28 cm²)もしくは多孔質 α -アルミナ（ノリタケ製、長さ3 cm、細孔径700 nm、膜厚1.5 mm、有効膜面積6.28 cm²)を用いた。Fig. 1に多孔質シリカ基材の表面写真とSEM像を示す。SEM像より、網目状の細孔が存在していることがわかる。種結晶コーティングは、上記の方法で作製したMFI粉末結晶を0.5 g L⁻¹となるように分散液に導入した。分散液のpH調整は、塩酸もしくは水酸化ナトリウムを用い、浸漬時間30 s、引き上げ速度0.5 cm s⁻¹とした。製膜時のシリカ源には、テトラメトキシシラン（信越化学製）を用い、合成ゲルの組成は $\text{SiO}_2 : \text{TPABr} : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.2 : 0.04 \sim 0.666 : 600$ (mol/mol)とした。MFIゼオライト膜の結晶化は、オートクレーブ中で180℃、4～16時間行った。その後、500℃、2時間、大気下で焼成することで、膜中のTPAイオンを除去した。

単成分透過試験用ガスにはN₂、SF₆、CH₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈を用い、室温にて圧力変化法により測定した。供給側に常圧で各種単成分ガスを流通させ、透過側を真空ポンプで減圧した。真空ポンプを透過側の系から遮断し、透過側の圧力変化を測定することで、透過率を算出した。MFI種結晶およびMFIゼオライト膜のキャラクタリゼーションは、X線回折装置（XRD：リガク：RINT-TTR III）および電子顕微鏡（SEM：日本電子：JSM7400F）を用いた。また、MFI種結晶の ζ -電位測定には、ナノ粒子解析装置（堀場製作所：SZ-100Z）を用いた。

3. 結果と考察

3.1 種結晶コーティング

Fig. 2に種結晶用の合成粉末のSEM像を示す。2～3 μm程度の球状の結晶が確認できる。XRD測定により、この粉末はMFI構造をもっていることが確認

Fig. 3 ζ -potential measurements for MFI seed crystals and silica powders by changing pH of the slurry. (ζ -potential of alumina powders were also plotted based on the literature data⁶⁾)

された。XRD 測定の半値幅よりシェラー式を用いて粒子径を算出したところ、約 500 nm となった。このことから、SEM 像より観察された球状の結晶は、MFI 結晶の凝集体であるといえる。以後、この MFI 結晶を製膜の種結晶として用いた。

MFI 結晶を水中に分散させ 0.5 g L^{-1} となるようにして、多孔質基材へコーティングした。コーティングを制御するためには、分散液の pH が重要である。Fig. 3 に、MFI 種結晶、多孔質シリカ基材を粉碎した粉末の ζ -電位の分散液 pH 依存性を示す。なお、図中にアルミナ粉末の ζ -電位の報告値を記す⁶⁾。等電点を示す pH は、MFI 種結晶が約 3、多孔質シリカ基材が約 2、アルミナが約 9.5 であった。いずれの場合も、等電点より高い pH では、 ζ -電位がマイナスであり、等電点より低い pH では、 ζ -電位がプラスである。例えば、pH が約 6 である純水中では、MFI 種結晶はマイナス、多孔質シリカ基材もマイナス、アルミナはプラスとなる。

次に、分散液の pH を 2 および 12 と制御した場合と、純水を分散液とした 3 パターンの種結晶コーティングについて検討を行った。Fig. 4 に、基材として多孔質シリカ基材、多孔質アルミナ基材を用い、コーティング後の表面 SEM 像を示す。上段が多孔質シリカ基材、下段が多孔質アルミナ基材の結果である。左の SEM 像は分散液の pH を 2 とした場合、中央の SEM

Fig. 4 Surface SEM images after seed slurry dipping on silica and alumina substrates.

像は純水を分散液とした場合、右の SEM 像は分散液の pH を 12 にした場合の結果を示している。左上の SEM 像より、多孔質シリカ基材に pH 2 でコーティングした場合に、一面に MFI 種結晶がコーティングされていることがわかる。一方、純水でコーティングした場合の MFI 種結晶の担持量は明らかに少ない。pH 2 では、MFI 種結晶はプラス、多孔質シリカ基材が中性付近となっている。液中では MFI 種結晶は、おのおのの荷電の反発力で分散でき、分散液が比較的安定となっている。多孔質シリカ基材は中性なので、MFI 種結晶との反発力はなく、均質な種結晶コーティングができたと考えられる。純水の場合は、上記で記したとおり、MFI 種結晶はマイナス、多孔質シリカ基材もマイナスとなっており、基材と種結晶の電子的な反発も影響したと思われる。多孔質アルミナ基材では、今回の条件では、すべて種結晶担持量が小さかった。pH 2 では、基材、種結晶いずれもプラス、純水では、基材、種結晶がプラスとマイナス、pH 12 では、いずれもマイナスとなっている。純水でのコーティング量が小さいことは、MFI 種結晶のスラリー中での分散性が影響した可能性がある。以上より、種結晶コーティングにてコーティング分散液の pH は非常に重要であることが示された。

3.2 MFI ゼオライト膜結晶化条件の検討

MFI 種結晶コーティング後、多孔質シリカ基材、多孔質アルミナ基材への MFI ゼオライト膜の結晶化を行った。結晶化前の多孔質シリカ基材と多孔質アルミナ基材の室温の N_2 透過率は、それぞれ、 $8.2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。今回用いた基材では、多孔質アルミナ基材の透過抵抗が小さかった。これらの基材に、純水で MFI 種結晶をコーティングし、 $\text{SiO}_2 : \text{TPABr} : \text{Na}_2\text{O} :$

Fig. 5 Permeation properties through the membranes prepared by changing pH of the coating slurry.

H₂O = 1 : 0.2 : 0.04 : 600 (mol/mol) の合成ゲルで、16時間の結晶化を行った。XRD測定にて、いずれの基材上で得られた膜もMFI構造をもつことが示された。焼成後のN₂透過率は、多孔質シリカ基材が $3.6 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、多孔質アルミナ基材が $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。N₂/SF₆透過率比はいずれの基材でも30以上であった。ベースとなる基材の抵抗は多孔質アルミナ基材が小さいにもかかわらず、製膜後は多孔質シリカ基材上のMFI膜のN₂透過率が大きくなった。N₂透過率は、基材とゼオライト層の直列抵抗モデルで説明ができ、いずれの膜でもMFI結晶中のN₂拡散係数が等しいと仮定する。この仮定を用いると、多孔質シリカ基材と多孔質アルミナ基材上へ製膜したMFIゼオライト膜の有効厚さの比は3.8となる。詳細な議論には、MFI結晶中のN₂拡散係数の評価や微細な膜構造の議論が必要であるが、N₂透過率が高いことより、以後、多孔質シリカ基材の検討を行った。

多孔質シリカ基材の結晶化では、まず、Na₂O濃度を検討した。MFI種結晶コーティング時のpHは2、結晶化時間は16時間と固定した。シリカに対する原料ゲルのNa₂O濃度を高くしSiO₂ : TPABr : Na₂O : H₂O = 1 : 0.2 : 0.167 : 600 (mol/mol) とした場合に、得られた膜のN₂/SF₆透過率比は13.7と高くなかつ

Fig. 6 Permeation properties through the membranes prepared by changing crystallization periods.

た。また、Na₂O濃度をSiO₂ : TPABr : Na₂O : H₂O = 1 : 0.2 : 0.666 : 600 (mol/mol) と、さらに上昇させた場合は、N₂/SF₆透過率比が1.4とクヌーセン拡散比(2.2)より小さくなり、分離性能が出現しなかった。この時、多孔質シリカ基材が結晶化中に、原料ゲルへ溶解した。多孔質シリカ基材は、アルカリに溶解することより、高濃度Na₂O中では製膜できないと思われる。以後、Na₂O濃度比はSiO₂ : Na₂O = 1 : 0.04 (mol/mol) と固定して検討した。

次に、MFI種結晶コーティング条件の検討を行った。合成ゲル組成はSiO₂ : TPABr : Na₂O : H₂O = 1 : 0.2 : 0.04 : 600 (mol/mol)、結晶化時間は16時間とした。Fig. 5に実験を行ったすべての膜のN₂透過率およびN₂/SF₆透過率比を示す。N₂透過率は、コーティング条件によらず、 $4 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 前後で、大きな変化はなかった。最もN₂/SF₆透過率比が高い膜はpH 2でコーティングした膜で、79.3となった。この時のN₂透過率は $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。一方、純水(pH 6)もしくはpH 12でコーティングした膜は、N₂/SF₆透過率比は40未満となり、高い選択性は見られなかった。この結果は、Fig. 4で示したMFI種結晶コーティング後のSEM像で示されたコーティング量とも対応している。また、本研究で検討した膜は、オートクレーブ中に2本もしくは3

Fig. 7 SEM images of surface and cross-sectional images for the MFI membranes prepared by changing crystallization period. Average thicknesses of the MFI layers are also plotted in the figure.

本の基材を導入し結晶化を行っている。pH 2でコーティングした膜の透過率比がばらついているが、同時に合成した膜のいずれかは、 N_2/SF_6 透過率比が40以上となっていた。そのため、他のpHでコーティングした膜とは有意な差があると言える。以後、MFI種結晶のコーティングはpH 2で行った。

最後に、結晶化時間の検討を行った。合成ゲルの組成を $SiO_2 : TPABr : Na_2O : H_2O = 1 : 0.2 : 0.04 : 600$ (mol/mol)とし、結晶化時間を4時間～16時間とした、得られた膜の透過性能をFig. 6に示す。 N_2 透過率は、結晶化時間によらず、 $4 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 前後で、大きな変化はなかった。一方、12時間合成の膜サンプルが少ないが、概ね、結晶化時間が長くなるに従い、 N_2/SF_6 透過率比は増加する傾向を示したと言える。 N_2 透過率変化が小さいことから考えて、結晶化初期の4時間で大まかな結晶化は終わり、その後は、 SF_6 透過に関わる大きな結晶粒界の閉塞が進んだと考えられる。そこで、Fig. 7に結晶化時間が4時間から16時間の膜の表面および断面のSEM像を示す。図中に、断面SEM像から観察した平均膜厚を示す。結晶化4時間で平均膜厚が24 μm で最も厚くなった。その後、結晶化8時間で11 μm と半分くらいになり、12時間後は11 μm 、16時間後は13 μm とそれほど大きな変化はなかった。結晶化4時間の表面SEM像を見ると、サイズが2 μm 程度のMFI結晶がランダムに配列している。結晶サイズはFig. 2で示したMFI種結晶と同レベルであるが、結晶形態は異なっている。種結晶は球状であり、ゼオライト微結晶が凝集したように見えるが、結晶化4時間の場合は、角張った結晶構造が観察される。これより、種結晶

Fig. 8 Relationship between N_2 permeance and N_2/SF_6 permeance ratio through MFI membranes.

が結晶化時に一度溶解して、その後、結晶化して出来た構造と考えられる。結晶化8時間では、平均膜厚が半分以下になっている。この4時間の結晶化処理では、一度、基材上へ堆積したMFI層が溶解したといえる。また、結晶化8時間のSEM像からは、0.5 μm 程度のMFI微結晶が多数観察される。MFI層の溶解により、膜面付近で2次核発生が起こり、微結晶が作製されたと推測できる。また、MFI結晶サイズも3 μm 程度とわずかに大きくなった。結晶化、12時間と16時間では、メインとなるMFI結晶サイズが大きくなっている。結晶化時間16時間では、MFI結晶サイズは約5 μm である。2次核発生によると思われる微結晶サイズも、結晶化時間に伴い大きくなっている。以上をまとめると、この膜の結晶化は2段階で進行していると言える。まず、初期の4時間で種結晶の溶解による核発生が起こり、その後の4時間で、結晶化したMFI膜の溶解による2次核発生が起こる。その後は、膜上のMFI結晶が少しずつ成長している。合成ゲル中で核発生が支配的でない要因として、 $SiO_2 : H_2O = 1 : 600$ (mol/mol)と、比較的低いシリカ濃度での結晶化を行っていることがあげられる。最後のMFI結晶の成長に伴いピンホールが減少し、高い N_2/SF_6 透過率比を示す膜となる。

3.3 ガス透過試験

Fig. 8に本研究で得られたすべての膜の N_2/SF_6 透過率比と N_2 透過率の関係を示す。参考までに、既

Fig. 9 Single gas permeances for hydrocarbons.

報^{8~14)}のMFI膜の透過性能も同じ図中に示した。既報の透過データもすべて室温(25℃~30℃)での透過試験結果である。本研究で得られた膜は、既報のトレードオフラインを越える高いN₂/SF₆透過率比を示すことがわかった。最も高い透過率比は108であった。この膜のN₂透過率は、 $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。今回調査を行った範囲で、N₂/SF₆透過率比が100を越える膜として最もN₂透過率が高い膜が得られた。結晶化前の多孔質シリカ基材のN₂透過率は、 $8.2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と今回製膜した膜のN₂透過率とそれほど変わらない。N₂透過率が減少せずに、高いN₂/SF₆透過率比を示すことは、分離層であるMFI層が非常に薄いことを示唆している。

Fig. 9に、この膜の単成分炭化水素透過試験結果を示す。縦軸に室温での各透過分子の透過率、横軸に透過分子のL-J径を示す。MFIゼオライトの細孔径より小さな分子であるCH₄、C₂H₆、C₃H₆の透過率は、 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $2.2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とN₂透過率と同レベルであった。L-J径が5.1 nmであるC₃H₈の透過率は、 $3.2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と減少した。その結果、C₃H₆/C₃H₈透過率比は6.2となった。また、MFI細孔である0.53 × 0.56 nm付近のL-J径を示す分子の透過率が減少したことより、この膜の透過は、MFI細孔に起因する分子ふるい機構と推測される。

4. 結 言

新規な多孔質シリカ基材にMFIゼオライト膜を製

膜した。pH 2でMFI種結晶コーティングすることで、種結晶塗布量が最大になった。N₂/SF₆透過率比は、結晶化時間の増加と共に上昇する傾向を示し、結晶化時間16時間で108を示した。この時のN₂透過率は $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となり、今回調査したMFIゼオライト膜としては、最も高い性能を示したといえる。炭化水素透過試験では、C₃H₆の透過率 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、C₃H₆/C₃H₈透過率比6.2と高い透過選択性を示した。

文 献

- 1) Sano T, Kiyozumi Y, Kawamura M, Mizukami F, Takaya H, Mouri T, Inaoka W, Toida Y, Watanabe W, Toyoda K: *Zeolites*, **11**, 842-845 (1991)
- 2) McLeary EE, Jansen JC, Kapteijn F: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **90**, 198-220 (2006)
- 3) Yu M, Noble RD, Falconer JL: *Acc. Chem. Res.*, **44**, 1196-1206 (2011)
- 4) Xomeritakis G, Gouzinis A, Nair S, Okubo T, He M, Overney RM, Tsapatsis M: *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3521-3531 (1999)
- 5) Hasegawa Y, Ikeda T, Nagase T, Kiyozumi Y, Hanaoka T, Mizukami F: *J. Membr. Sci.*, **280**, 397-405 (2006)
- 6) Gunkoa VM, Zarkoa VI, Lebodab R, Chibowskic E: *Adv. Colloid Interface Sci.*, **91**, 1-112 (2001)
- 7) Zhou R, Zhu M, Chen X, Kita H: *Chem. Lett.*, **39**, 388-389 (2010)
- 8) Drobek M, Motuzas J, Loon M, Dirrix RWJ, Terpstra RA, Julbe A: *J. Membr. Sci.*, **401-402**, 144-151 (2012)
- 9) Tang Z, Kim SJ, Gu X, Dong J: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **118**, 224-231 (2009)
- 10) Zhao Q, Wang J, Chu N, Yin X, Yang J, Kong C, Wang A, Lu J: *J. Membr. Sci.*, **320**, 303-309 (2008)
- 11) Çulfaz PZ, Çulfaz A, Kalıpcılar H: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **92**, 134-144 (2006)
- 12) Au LTY, Chau JLH, Ariso CT, Yeung KL: *J. Membr. Sci.*, **183**, 269-291 (2001)
- 13) Arruebo M, Coronas J, Menendez M, Santamaria J: *Sep. Purif. Tech.*, **25**, 275-286 (2001)
- 14) Kalıpcılar H, Çulfaz A: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **52**, 39-54 (2002)

(Received 24 February 2014 ;

Accepted 8 April 2014)