

《 解 説 》

バインダーレスゼオライト支持体上へのゼオライト膜の合成

鈴木憲次, 矢吹みゆき, 中村真二, 中山邦雄, 富田俊弘

日本ガイシ株式会社 商品開発センター NCMプロジェクト

セラミックスやステンレスからなる多孔質支持体上へ成膜したゼオライト膜は、その支持体との熱膨張挙動が大きく異なるために、構造規定剤除去のための熱処理時において、膜に欠陥が発生しやすいといった問題があった。我々は、膜と同質である支持体を作製することで、熱膨張差による欠陥発生が抑制できると考え、支持体と膜とがともにシリカライトからなる膜の合成を検討した。コロイダルシリカとTPAOHを混合し、攪拌・加熱することで得たアモルファス状の乾燥ゲルを、プレス成形したのち、DGC法により結晶化を行うことで、シリカライト結晶からなる多孔質支持体を得た。またTPA源として、TPABrを用いることで結晶粒径は増大し、TPAOHとTPABrの混合比により、粒径が制御できることがわかった。粒径の変化に伴い、支持体の強度、圧力損失も変化した。このシリカライト支持体上に通常の水熱法でシリカライト膜を成膜し、キシレン異性体の蒸気透過試験を行ったところ、高いパラキシレン選択性が得られた。このことより、シリカライト支持体上シリカライト膜が熱処理後も、非常に欠陥の少ない緻密な膜であることが明らかとなった。

1. はじめに

ゼオライト膜の支持体としては、通常アルミナやステンレス多孔体が用いられるが、それら支持体と膜であるゼオライトとは熱膨張挙動が大きく異なる¹⁻⁷⁾。図1にシリカライトおよびアルミナの熱膨張曲線を示した。アルミナは正の熱膨張係数を示すが、シリカライトは高温においては負の熱膨張係数を示す。そのため、500℃付近で構造規定剤を燃焼除去する際に膜に欠陥が発生し、分離選択性が得られにくいという問題が指摘されている。このような熱処理時の欠陥発生を抑制するため、幾つかの試みがされている。支持体であるアルミナの細孔内にゼオライトを埋設したコンポジット層を形成することで、熱膨張差による応力を緩和する方法⁸⁾、多孔質支持体の細孔をあらかじめ樹脂で充填し、非常に平滑な表面を形成した後、500 nm以下と非常に薄い膜を欠陥なく成膜することで、クラックの発生を抑える方

法⁹⁾、またアルミナ表面をメソポーラスシリカ層で被い、さらにTPAの3量体を構造規定剤として用いた2次成長法によりb軸配向した膜を作製し、ゼオライトと支持体との界面での応力を低減する方法¹⁰⁾などが報告されており、これらの方法により作製した膜は、高いガス分離選択性を示しており、非常に欠陥の少ない緻密な膜が得られることが示されている。これらに対して筆者らは、ゼオライト膜と同材質である支持体を作製し、支持体と膜との熱膨張差をなくすことができれば、それに起因したクラックの発生が抑制できると考え、支持体と膜とがともにシリカライトからなる膜の合成を試みた。本稿では、その開発経緯について概略を述べる。

2. バインダーレスゼオライト支持体の作製

一般的にセラミックスからなる多孔質支持体はセラミックス粉末原料粉末を成形、焼結して作製するが、ゼオライトは自己焼結性をもたないため、通常は粘土鉱物やアルミナ等のバインダーを添加し焼結させている。本研究では、シリカライト膜に含まれる構造規定剤 テトラプロピルアンモニウム (TPA) を除去する際の熱膨張挙動を支持体と一致させるため、TPAを含有したシリカライトのみからな

受理日：2005年10月3日

〒467-8530 名古屋市瑞穂区須田町2-56

日本ガイシ (株) 商品開発センター

e-mail: kenken@ngk.co.jp

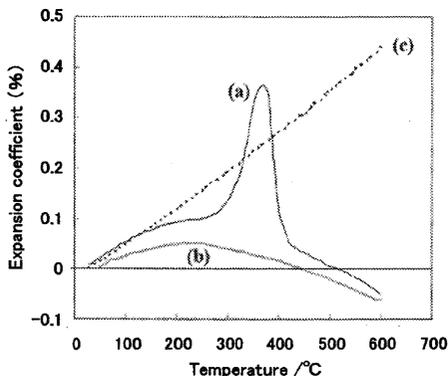


図1 熱膨張曲線 (昇温速度5°C/min)。(a) TPA含有シリカライト, (b) シリカライト, (c) アルミナ

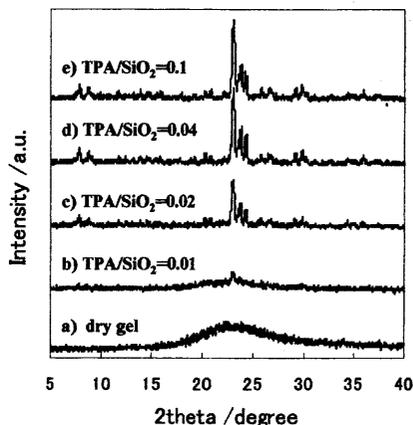


図3 成形体のXRDパターン。(a) DGC前(乾燥ゲル), (b)-(e) DGC後

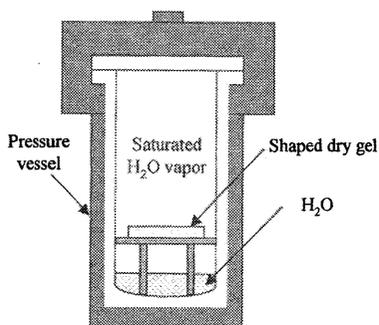


図2 DGC法によるシリカライト成形体の合成

る支持体の作製を目指した。シリカライト成形体については、水上らにより報告されている¹¹⁻¹⁶⁾。これは粉体から直接ゼオライトを得る方法であるドライゲルコンバージョン (DGC)¹⁷⁻¹⁸⁾を展開・応用したもので、アルコキシシランをTPA水溶液中で加水分解した後に加熱乾燥して得たアモルファス状のゲルをあらかじめ成形し、水蒸気の存在下で加熱、結晶化させることで、通常の使用に耐える機械的強度を有するゼオライト成形体を得られている。筆者らは、このようなゼオライト成形体をゼオライト成膜用の多孔質支持体として使うことを考え、成形体の種々の性質 (結晶性、強度、ガス透過性) に与える作製条件 (温度、時間、原料組成等) の影響について検討を行った。

シリカ源としてコロイダルシリカ (スノーテックスS, 日産化学), TPA源としてテトラプロピルアンモニウム (TPAOH, 10%水溶液, 和光純薬工業) を用い、シリカとTPAOHが所定の割合

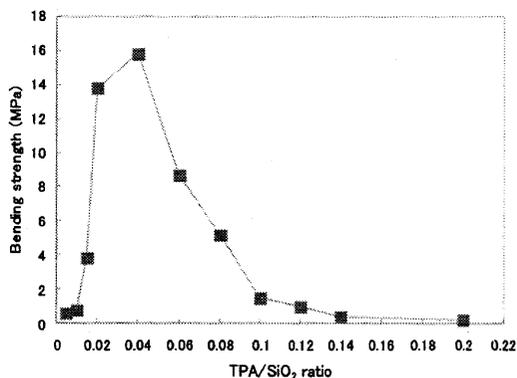


図4 シリカライト成形体の4点曲げ強度

(TPA/SiO₂ = 0.005 ~ 0.2) となるように混合後、80°Cにて加熱攪拌しながら、重量が変化しなくなるまで水分を蒸発させることで、乾燥ゲル粉末を得た。得られた粉末を粉碎・ふるい後、金型一軸成形 (プレス圧力: 50 MPa) し、棒状の成形体 (4×4×50 mm) を得た。その成形体を、フッ素樹脂内筒付ステンレス耐圧容器中に水に触れないように設置し、180°C-18 h水蒸気処理し、結晶化 (DGC法) を行った (図2)。図3に乾燥ゲルとDGC後の成形体のXRDパターンを示した。TPA/SiO₂ ≥ 0.01の範囲でMFIのピークが出現し、TPA/SiO₂ ≥ 0.04ではほぼ完全に結晶化した。成形体の結晶化前後の体積変化はほとんどなく、成形時の形状を結晶化後も維持した。このゼオライト成形体の強度を4点曲げ試験 (JIS R1601に準拠) により評価した。その結果を図4に

示した。TPA/SiO₂比が増すにつれ強度が増加し、TPA/SiO₂ = 0.04 で最大強度を示した。さらにTPA/SiO₂が増すと、反対に強度が低下する傾向を示した。シリカライトが結晶化するためには、その結晶内の細孔の交差点にTPA分子が1分子必要である(シリカライト単位格子中にTPAが4分子)と仮定した場合、その時のTPA/SiO₂比は4/96 ≒ 0.04となる。TPA/SiO₂比 < 0.04となる組成領域ではTPAが不足しており、シリカライトへの結晶化が十分におこらない箇所が成形体中に存在し、そのため強度が発現しにくく、一方TPA/SiO₂比 > 0.04となる領域ではシリカ分は完全にシリカライトへ結晶化するものの、過剰のTPAが結晶粒界に存在し、粒子間の結合を妨げ、そのため強度が得られないという可能

性が考えられる。

分離膜の支持体は、実用に耐えうる強度を有することや緻密でかつ薄いゼオライト膜を形成できる平滑な表面構造を有することに加え、膜を透過するガスの流れを阻害しない高いガス透過性(低圧力損失)が求められる。これら支持体の特性を支配する一つの因子として、支持体を構成するゼオライト結晶の粒子径が考えられる。我々は支持体を構成する結晶の粒子径を変えるべく、種々の合成条件を検討した。TPA/SiO₂比を0.04と一定にしながら、TPA源としてTPAOHとテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr, 和光純薬工業)、アルカリ源としてTPABrと等モルのNaOHを使用したところ、全TPAに対するTPABrの混合割合が増すに従い、連続的にシリカライト結晶粒径が増加することがわかった(図5, 6)。この原因は定かではないが、TPAOHを用いた場合、シリカライト結晶の核の発生数が多く、最終的に比較的小さい粒子が数多く得られ、一方TPABrを用いた場合、シリカライト結晶核の発生が少なく、成長が優先されるため、比較的大きな粒子が得られると推察している。

図7, 8に示したとおり、成形体を構成する粒径が増加するに伴い、成形体の曲げ強度は低下するものの、Heガス透過係数は向上した。

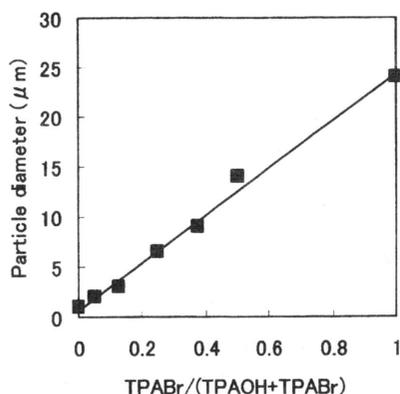


図5 TPABr/(TPAOH + TPABr) 比に伴うシリカライト粒子径の変化

3. ゼオライト支持体へのゼオライト膜成膜

前章で作製したシリカライト支持体を成膜ゾル(SiO₂:0.25TPAOH:0.25TPABr:125H₂O)中に浸漬

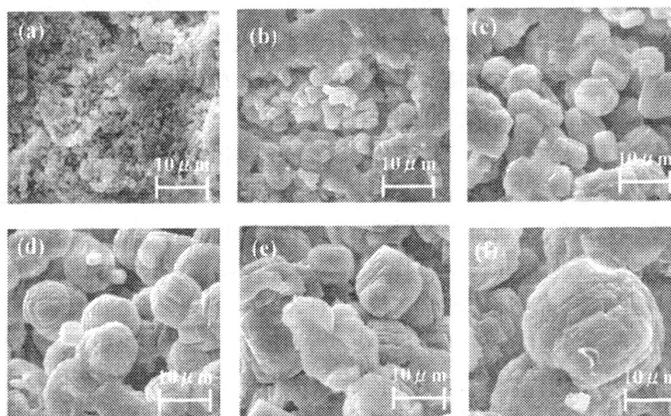


図6 シリカライト成形体の破断面SEM像。TPABr/(TPAOH + TPABr) ratio: (a) 0, (b) 0.125, (c) 0.25, (d) 0.375, (e) 0.5 and (f) 1

し、耐圧容器内180℃、3~18hで水熱合成することで、シリカライト支持体上シリカライト膜を得た。図9に粒径0.8μmシリカライト支持体上に180℃-18

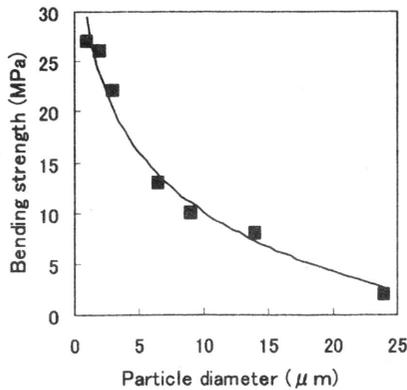


図7 シリカライト支持体の粒子径と曲げ強度の関係。成形：CIP成形 (100 MPa)

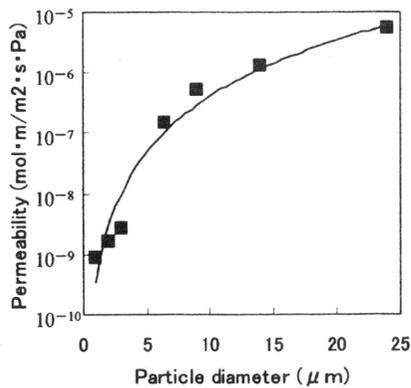


図8 シリカライト支持体の粒子径とHeガス透過係数の関係

hで成膜した時のシリカライト膜の表面および破断面のSEM像を示した。シリカライト内に含まれるTPAを大気中500℃、4hで燃焼除去した(昇温速度：0.1℃/min, 降温速度：0.5℃/min)。キシレン異性体透過試験は、Wicke-Kallenbach法により、次の通り行った。石英ガラス管にポリイミド樹脂で接着させたシリカライト膜を電気管状炉内に挿入し、N₂ガスをC₈異性体混合液内でバブリングさせることに発生させた蒸気(パラキシレン/メタキシレン/オルトキシレン/エチルベンゼン、各々約3000 ppm)を炉内に導入した。膜を透過してきたガスをHeスイープガスにより捕集し、ガスクロマトグラフィー(検出器 FID)により、透過ガスのFluxおよび組成を求めた。

キシレン異性体透過試験結果を表1に示す。パラキシレンの透過速度は150℃で極大値を示した。一方、オルトキシレン、メタキシレン透過速度の温度依存性は小さかった。150℃でのメタキシレン、オルトキシレンに対するパラキシレンの分離係数は、それぞれ193、202が得られた。このような高い分離係数は、筆者らのグループが支持体との熱膨張差の影響を受けないシリカライト自立膜を用いて得たキシレン透過試験の結果⁷⁾と同等であり、シリカライト支持体上に成膜することで熱処理後もクラック発生のない緻密な膜が得られることがわかった。ここでパラキシレンの透過速度に極大値がみられるのは、透過機構として吸着-拡散モデルを仮定した場合、高温ほどシリカライト細孔中のキシレンの拡散が速くなることと、低温ほどゼオライト膜表面へのキシレン吸着量が多くなることの相互効果により定性的に説明できると考えられる。

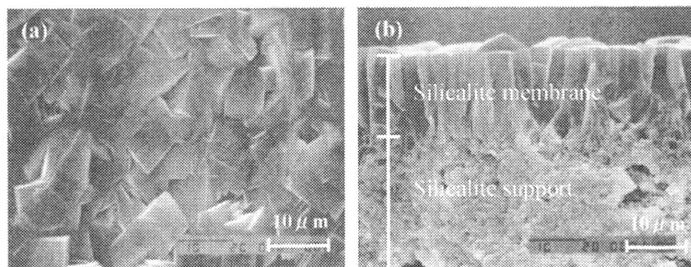


図9 シリカライト支持体上シリカライト膜のSEM像。(a) 膜表面、(b) 破断面。成膜条件：180℃-18 hr, SiO₂: 0.25TPAOH:0.25TPABr:125H₂O

表1 キシレン蒸気透過試験結果。パラキシレン/メタキシレン/オルトキシレン/エチルベンゼン 各々約3000 ppm, バブルリングガス: N₂ (100 kPa), スイープガス: He (100 kPa)

| Temp. (°C) | Permeance/[10 ⁻⁹ mol/(m ² sPa)] | | | | Separation factor | | |
|------------|---|----------|----------|---------------|-------------------|---------|----------|
| | p-xylene | m-xylene | o-xylene | ethyl benzene | (p-/m-) | (p-/o-) | (p-/etb) |
| 30 | 0.01 | 0.80 | 0.82 | n.d. | 0.02 | 0.02 | — |
| 100 | 6.3 | 0.34 | 0.36 | 0.01 | 18 | 17 | 508 |
| 150 | 62 | 0.30 | 0.28 | 10.0 | 193 | 202 | 5.8 |
| 200 | 46 | 0.27 | 0.26 | 10.3 | 159 | 166 | 4.3 |
| 250 | 25 | 0.25 | 0.26 | 5.3 | 97 | 94 | 4.5 |
| 300 | 14 | 0.31 | 0.33 | 3.2 | 46 | 43 | 4.5 |
| 350 | 8.5 | 0.27 | 0.30 | 2.1 | 31 | 28 | 4.1 |
| 400 | 5.8 | 0.27 | 0.29 | 1.6 | 21 | 19 | 3.7 |

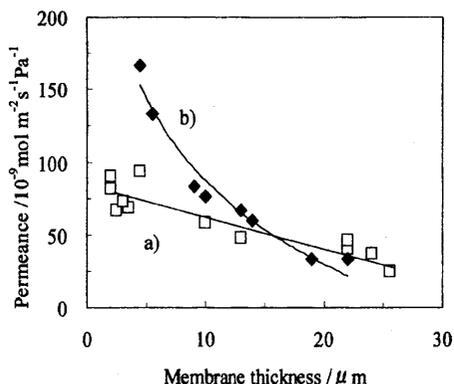


図10 キシレン透過性能のシリカゼライト膜厚依存性 (200°C)。

a) 支持体粒径: 0.8 μm, b) 支持体粒径: 5 μm

支持体のガス透過性の影響を確認するため、5 μmの粒径からなるシリカゼライト支持体を作製し、同様にキシレン透過性能を評価した。図10にキシレン透過性能のシリカゼライト膜厚依存性について支持体粒径による比較を示した。膜厚が15 μm以上のときは支持体のガス透過性の違いによるキシレンの透過性能の差はみられないが、膜厚が薄くなるにつれ、ガス透過性の高い粒径5 μmの支持体では、より高いパラキシレン透過性を示すようになる。これは、支持体粒径が0.8 μmの場合、その高い圧力損失により本来シリカゼライト膜が有するガス透過性を阻害しているためといえる。

4. まとめ

シリカゼライトからなる多孔質支持体を作製し、それにシリカゼライト膜を成膜することで、支持体と膜

との熱膨張挙動が一致した膜の作製に成功した。この膜でキシレン異性体蒸気透過試験を行い、高いパラキシレン選択性を得た。熱処理による欠陥の発生がない緻密な膜が得られることを確認した。我々はこの膜の大膜面積化を進めた結果、これまでに外径φ13 mm×800 mmLの単管を作製し、高い分離係数を得ることに成功している。実用化に向けては、現状の透過量では必要膜面積が膨大となるため、薄膜化による透過速度の向上を図るとともに、大面積であるモノリス形状のような大型支持体への展開が求められる。

文 献

- 1) S. H. Park, R.-W. G. Kunstleve, H. Graetsch, and H. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1989 (1997).
- 2) 佐野庸治, 川上雄資, 清住嘉道, 柳下宏, 膜 (Membrane), **19**, 171 (1994).
- 3) E. R. Geus and H. van Bekkum, *Zeolites*, **15**, 333 (1995).
- 4) M. J. den Exter, H. van Bekkum, C. J. M. Rijn, J. A. Kapteijn, J. A. Moulijn, H. Schellevis, and C. I. N. Beenakker, *Zeolites*, **19**, 13 (1997).
- 5) J. Dong, Y. S. Lin, M. Z.-C. Hu, R. A. Peascoe, and E. A. Payzant, *Microporous Mater.*, **34**, 241 (2000).
- 6) Z. A. E. P. Vroon, K. Keizer, A. J. Burggraaf, and H. Verweij, *J. Membr. Sci.*, **144**, 65 (1998).
- 7) H. Sakai, T. Tomita, and T. Takahashi, *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 297 (2001).
- 8) C. Chau, I. Prevost, J.-A. Dalmon and S. Miachon, *Eur. Pat.* 02290252.2-2113(US 6,582,495) (2001).
- 9) J. Hedlund, F. Jareman, A.-J. Bons, and M. Anthonis, *J. Membr. Sci.*, **222**, 163 (2003).

- 10) Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, *Science*, **300**, 456 (2003).
 - 11) S. Shimizu, Y. Kiyozumi, and F. Mizukami, *Chem. Lett.*, 403 (1996).
 - 12) S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. Pal-Borbely, R. M. Mihalyi, and H. K. Beyer, *Adv. Mater.*, **8**, 759 (1996).
 - 13) I. Kiricsi, S. Shimizu, Y. Kiyozumi, M. Toba, S. Niwa, and F. Mizukami, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **60**, 89 (1997).
 - 14) I. Kiricsi, S. Shimizu, Y. Kiyozumi, M. Toba, S. Niwa, and F. Mizukami, *Appl. Catal. A*, **156**, 335 (1997).
 - 15) I. Kiricsi, S. Shimizu, Y. Kiyozumi, M. Toba, S. Niwa, and F. Mizukami, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **21**, 453 (1998).
 - 16) 水上富士夫, 表面科学, **19**[10], 658 (1998).
 - 17) W. Xu, J. Dong, J. Li, and F. Wu, *Chem. Soc., Chem Commun.*, 755 (1990).
 - 18) M. Matsukata, N. Nishiyama, and K. Ueyama, *Microporous Mater.*, **1**, 219 (1993).
-

Preparation of Zeolite Membrane on Binderless Porous Zeolite Support

Kenji Suzuki, Miyuki Yabuki, Shinji Nakamura, Kunio Nakayama, and Toshihiro Tomita
NCM Project, New Products Development Center, NGK Insulators, Ltd.

Several authors have reported that zeolite membranes are likely to be cracked during the calcination process due to the thermal expansion mismatch between the membrane and the support such as in the case of alumina, zirconia and stainless steel. In this study, a binderless silicalite support for a silicalite membrane has been prepared by the dry gel conversion method to avoid crack formation. An amorphous dry gel powder was prepared by evaporation of a mixture of colloidal silica and tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) as template. The silicalite porous support was obtained by crystallization of the shaped dry gel in water vapor at 180 °C for 18h. The maximum bending strength of the support was obtained at a TPAOH/silica molar ratio of 0.04 in the starting gel. Also, it was shown that the crystal size of the silicalite support increased with tetrapropylammonium bromide (TPABr) contents. The silicalite membrane on the silicalite support was prepared by conventional hydrothermal synthesis. Xylene isomer vapor permeation was carried out by the Wicke-Kallenbach method to examine the quality of the silicalite membrane. The silicalite membrane on the silicalite support has a high p-xylene selectivity for the xylene isomer mixture at temperatures above 150 °C. Therefore, it was shown that the silicalite membrane on the silicalite support has little cracks after the calcination process.

Keywords: thermal expansion, silicalite membrane/support, dry gel conversion, xylene isomer separation