《解説》

FAUを出発原料としてつくる高シリカ CHA 膜の合成と 酢酸水溶液からの脱水性能

清住嘉道*, 長谷川泰久*, 佐野庸治**

*産業技術総合研究所・東北センター **広島大学大学院工学研究院

脱AIしたFAU型ゼオライトを出発原料として用いて、様々なゼオライトを合成する「ゼオライト転 換法 | により高シリカCHA 膜 (Si/Al = ca.20)をα-アルミナ中空糸支持体の外表面に製膜することに成 功した。得られた高シリカCHA膜は、浸透気化分離による酢酸水溶液の脱水において、優れた分離性 能(透過流束O=8 kg/m²·h. 分離係数α=2500.75℃)を示すとともに、1700時間を超えても安定した 性能を有していた。転換法高シリカCHAの90 wt%酢酸水溶液に対する安定性を評価したところ.酢 酸水溶液処理では140℃においてもXRDにより評価した相対結晶化度に変化はなく,さらに²⁷Al-MAS-NMRスペクトルにおいても脱Alはほとんど観察されなかった。同様に、転換法高シリカCHAは、塩 酸や硫酸などの様々な無機酸水溶液での浸漬処理においても、高い耐酸性を示した。一方、N.N.N-ト リメチルアダマンタアンモニウムカチオン(TMAda⁺)を構造規定剤として用い.通常の非晶質シリ カ源およびアルミナ源から水熱合成するにより得られるCHA型ゼオライトのSSZ-13は,90 wt% 酢酸 水溶液に対して優れた耐酸性を示したが、硫酸水溶液処理の場合には、相対結晶化度は23%まで低下 するとともに、処理後のSi/Al比も17から68に増大した。この耐酸性の違いは、FT-IR測定から格子欠 陥量の差に起因することが明らかとなった。すなわち、SSZ-13に比べて、転換法高シリカCHAの格子 欠陥量は少なかった。また, BIB (Broad Ion Beam)-SEM 観察からも, SSZ-13の破断面には欠陥に起因 するメソ孔が観察されたのに対して、転換法高シリカCHAの破断面にはそうしたメソ孔がほとんど存 在していないことが確認された。以上の結果より、「ゼオライト転換法」により合成した高シリカ CHAは、格子欠陥が少なく優れた耐酸性を有していることが明らかとなった。

キーワード:ゼオライト膜,ゼオライト転換法,浸透気化,耐酸性,脱水膜

1. はじめに

液相系混合物の分離は、そのほとんどが蒸留塔で 実施されており、高度な精製では理論段数の増大や 複雑な蒸留プロセスとなる場合があり、結果として 消費エネルギーが大きい分離プロセスとなる。化学 工業で排出される二酸化炭素の約40%は蒸留操作

受理日:2014年1月8日

*〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹4-2-1 産業技術総合研究所・東北センター

E-mail: kiyozumi-y@aist.go.jp

に由来しているため、低コストで省エネルギーに分 離できる技術の開発が望まれている。これらの観点 から、ゼオライト膜を用いた液相系混合物の分離が 注目され、Na-LTA型膜によるバイオマスエタノー ルの濃縮が、蒸気透過(Vapor Permeation: VP)と前 段蒸留のハイブリッドプロセスにより実用化されて いる¹⁾。このNa-LTA型ゼオライトは骨格中のSi/Al 比が1であり、約0.4 nmのαケージが互いに連なっ た三次元の細孔を有している。細孔容積も0.24 cm³/g と200種類を超えるゼオライトの中でも大きく、か つその表面は親水性であり、水分子(0.26 nm)の 選択吸着と拡散透過が起こる。そのため、高い透過 流束と水の分離係数が得られる。2000 年当時の 75℃の90 wt%エタノール水溶液に対する Na-LTA 型

(19)

^{**〒739-8527} 東広島市鏡山一丁目4番1号 広島大学大学院工学研究院

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

ゼオライト膜の浸透気化分離性能は、透過流束が 2.15 kg/m²·h,分離係数が10,000以上であった²⁾。 その後、様々な改良が進み、現在では透過流束は数 +kg/m²·h,分離係数は10,000以上にも達しており、 Na-LTA型ゼオライト膜は蒸気透過分離によるバイ オエタノール脱水膜として稼働している³⁾。

しかし、Na-LTA型ゼオライト膜は多水分系や酸性 雰囲気下では使用困難であるため.より広範で多種 多様の化学プロセスへの適用は不可能である。この ような観点から、耐酸性の優れたT(OFFとFERの 混晶)型⁴⁾, MOR型⁵⁾, MER型⁶⁾, PHI型⁷⁾, DDR 型⁸⁾ などのゼオライト膜が開発されてきた。これ らのゼオライト膜のSi/Al比は5程度から∞であり、 耐酸性はNa-LTA型ゼオライト膜よりは優れてい る。そのため酢酸水溶液からの脱水やエステル化反 応中に生成する水の除去に使用できる。例えば. 75 ℃の50 wt% 酢酸水溶液に対する T型ゼオライト 膜の浸透気化分離性能は、透過流束が1kg/m²・h. 分離係数は1,000であり、MOR 膜では透過流束が 0.6 kg/m²·h. 分離係数は300である。これらの耐酸 性ゼオライト膜は、Na-LTA型ゼオライト膜の浸透 気化分離性能の透過流束の半分以下であり、実用化 の観点からは透過流束の増大が不可欠である。

本稿では、脱水膜として有望と考えられる8員環 の三次元構造を有し、細孔径が約0.4 nm、ミクロ細 孔容積が0.22 cm³/g, Si/Al比が10~30まで選択でき る高シリカ型ゼオライト膜に着目した。脱AIした FAU型ゼオライトを出発原料、ベンジルトリメチ ルアンモニウム(BTMA⁺)を有機構造規定剤に用 いるゼオライト転換法によるCHA型ゼオライトの 合成、得られたCHA型ゼオライト結晶の耐酸性評 価、および酢酸水溶液からの浸透気化分離による高 シリカCHA型ゼオライト膜の脱水性能について概 要する。

 FAUからCHAへのゼオライト転換とその特長 予め脱AIしたFAU型ゼオライトを出発原料とし て用いて、ベンジルトリメチルアンモニウム (BTMA⁺)を有機構造規定剤として使用すること で、高シリカCHAに転換することが可能である⁹⁾。 N,N,N-トリメチルアダマンタアンモニウムカチオン (TMAda⁺)を有機構造規定剤として使用し、通常 の非晶質なシリカおよびアルミナ源を用いて水熱合

成する SSZ-13¹⁰⁾ も高シリカ CHA 構造であることが 既に知られている。転換法高シリカCHAの合成法 の特長は、市販品で入手しやすいBTMA⁺を有機構 造規定剤として使用することと、出発原料のFAU を酸処理しておくことで、骨格内の外れやすいとさ れるAIを予め取り除いてから使うことであろう。 そのため、得られる高シリカCHA結晶は、Si/Al比 が高いことによる耐酸性のみならず、CHA 骨格内 のAIの位置の制御も期待できる可能性がある。 CHA骨格内のイオン交換サイト(Alの位置)につ いては、Dyer¹¹⁾らが既に報告している(図1)。そ のうちのサイト I に存在するイオンは、交換するイ オンの大きさによっては、交換することができな い、または交換しにくい安定な位置とされる。従っ て、骨格内AlをサイトI形成に関与するAlサイト へ偏在させることができれば、より耐酸性・耐熱性 に優れたCHAになると期待される。

そこでゼオライト分離膜素材としてのポテンシャ ルを検討するために、得られた転換法高シリカ CHA結晶の耐酸性について評価した。図2に、 140 Cの90 wt% 酢酸水溶液浸漬後のXRDにより評 価した相対結晶化度とSi/Al比の経時変化を示す。 280 日後の相対結晶化度は96%であり、Si/Al比も 13.2から13.6に変化する程度であり、耐酢酸性は非 常に優れていることを示しており、酢酸水溶液から の脱水膜素材としても優れていることがわかった。 ちなみに、有機構造規定剤を使用せずにFAU(Si/Al = ca.5) とKOHから合成する通常の低シリカ CHA¹²⁾は、わずか1日90wt%酢酸水溶液に浸漬す るだけで非晶質化した¹³⁾。



図1 CHA構造中のイオン交換サイト



図2 90 wt% 酢酸水溶液 (140℃) による高シリカ CHA 結晶の酢酸耐性評価

Run No.	ゼオライト (Si/Al)	浸漬処理条件 (酸/日数)	XRD相対強 度(%)	浸漬後の Si/AI比
1	CHA(11)	塩酸/1	81	22
2	CHA(16)	塩酸/5	100	19
З	CHA(17)	塩酸/5	100	21
4	CHA(17)	硝酸/5	100	20
5	CHA(17)	硫酸/5	100	21
6	CHA(17)	リン酸/5	85	25
7	CHA(21)	リン酸/5	81	26
8	SSZ-13(17)	硫酸/5	23	68
9	SSZ-13(17)	リン酸/5	19	104

表1 各種酸水溶液による高シリカCHAの耐酸性評価

表1には、種々の5M無機酸水溶液で浸漬処理 (75℃) した結果をSSZ-13と比較して示す¹³⁾。塩酸 水溶液の場合.Si/Al比が16および17の粉末結晶で は、5日間浸漬後の相対結晶化度は100%, Si/Al比 も19および21とほとんど変化がなかった(Runs 2、 3)。また、硝酸および硫酸水溶液に浸漬した場合も 同様で、相対結晶化度ならびにSi/Al比もほとんど 変化しなかった(Runs 4, 5)。しかし、リン酸水溶 液に浸漬した場合,相対結晶化度は81~85%に低 下するとともに, Si/Al比も25~26に増大した。一 方, SSZ-13を硫酸およびリン酸水溶液に浸漬処理 した場合、相対結晶化度はそれぞれ23%および 19%と激減し、Si/Al比も68および104と顕著な脱 Alが観察された (Runs 8,9)。また, 硫酸水溶液処 理したRun5とRun8の試料について窒素吸着測定 を行ったところ、転換法高シリカCHAでは酸処理 前後で窒素吸着等温線に違いが見られなかったが. SSZ-13では窒素吸着量が約半分に減少した(図3)。 これらの結果から、同じSi/Al比を有するCHAでも 耐酸性に違いがあることがわかった。そこで、この



図3 5M 硫酸水溶液浸漬処理前後の(A) 転換法 CHA および(B) SSZ-13の窒素吸着等温線

●:処理前,○:処理後(75℃・5日間)



図4 Cu²⁺でイオン交換した転換法高シリカCHAの XRD-Rietveld解析結果モデル

耐酸性の違いを検討するために、転換法高シリカ CHAおよびSSZ-13をCu²⁺でイオン交換した試料を 調製し,XRD - Rietveld解析を行ったところ、両試 料ともCu²⁺イオンはD6Rの中心に位置しているこ とがわかった(図4)。すなわち、用いる有機構造 規定剤の種類やシリカ源・アルミナ源の種類によら ず、Si/A1比が15前後の高シリカCHAの場合、1ユ ニット当たり平均約1個のA1がD6Rに存在してい ることがわかった。したがって、この両CHAサン プル中のA1の位置にほとんど違いがなかったとい う結果は、転換法高シリカCHAとSSZ-13の耐酸性 の違いは他の要因に起因することを示している。

そこで,格子欠陥(シラノール基)量に関する知

見を得るために、転換法高シリカCHA, SSZ-13およ び脱AIしたFAUとTMAda⁺を用いて合成したCHAの 3種類の試料についてFT-IR測定を行った。その結果 を図5に示すが¹⁴⁾,便宜上,転換法高シリカCHAを CHA (FAU, BTMA), SSZ-13 を CHA (Am, TMAda), 脱AIしたFAUとTMAda⁺を用いて合成した試料を



図5 各種高シリカCHAのFTIRスペクトル ((A):焼成後,(B):H⁺処理後,(a)CHA(FAU, BTMA), (b)CHA(FAU, TMAda),(c)CHA(Am, TMAda)

m x50.0k

CHA (FAU, TMAda) と記す。全ての試料において 孤立シラノール基,架橋水酸基Si (OH) AIおよび シラノールネスト(格子欠陥に対応)に帰属される ピークが3740 cm⁻¹,3610 cm⁻¹および3500 cm⁻¹付 近に観察された。孤立シラノール基に基づく3740 cm⁻¹のピーク強度には大きな違いはなかった。し かし,3500 cm⁻¹のピーク強度には大きな違いが観 察された。すなわち,有機構造規定剤にTMAda⁺を 用いた場合には格子欠陥が多く,このことが耐酸性 の低さの原因になっていると考えられる。また,架 橋水酸基に基づく3610 cm⁻¹のピーク強度は、TMAda⁺ を用いて合成したSSZ-13では非常に小さく,骨格 内AIの電荷補償は主にNa⁺により行われているこ とも明らかとなった。

この格子欠陥量の違いは,BIB (Broad Ion Beam)-SEM 観察からも間接的ではあるが確認された。図6 に観察されたBIB-SEM 像を示す。FAU 転換法高シ リカ CHA の破断面には、メソ孔はほとんど観察さ



図6 BIB-SEM 観察による高シリカ CHA 粉末の破断面像 (a: 転換法高シリカ CHA, b: aの拡大像, c: SSZ-13, d: cの拡大像)

50k SE(M,LA0)



Vol. 31, No. 1 (2014)

れなかったが,SSZ-13の破断面にはメソ孔が明確 に観察された。これらの結果から,骨格内に存在す るAlはD6R内に存在している確率が高く,また格 子欠陥が少ないことが転換法高シリカCHAの特長 であることがわかった。

3. FAU転換法高シリカCHA膜の合成

支持体には、当研究所で作製した多孔質α-アルミ ナ中空糸 (外径=2mmø, 内径=1.6mmø, 平均細 孔径=150 nm, 空隙率=42%)を用いた。この中空 糸支持体の外表面に高シリカCHA種晶を擦り込ん で固定化し、二次成長法により高シリカCHA多結 晶膜を中空糸外表面に形成した。二次成長液の組成 は、脱AIしたFAUゼオライト (Si/AI=20), NaOH, BTMAOH, 高シリカ CHA 種晶およびイオン交換水 を混合し、モル組成をSiO₂: 0.03 Al₂O₃: 0.1 NaOH: 0.2 BTMAOH: 10 H₂Oとした。なお、2 wt%の高シ リカCHA種晶も添加した。この二次成長液と中空 糸支持体の外表面に高シリカCHA種晶を擦り込ん だ支持体を圧力容器に密封して、130℃で3~11日間 水熱処理した。水熱合成終了後、室温まで冷却し中 空糸を取り出し、水洗および乾燥させた後、550℃ で20時間焼成することで、BTMA⁺を除去した高シ リカCHA膜を得た。

図7のSEM像から明らかなように、130℃で7日 間水熱処理した支持体の外表面は、楕円形の結晶で 緻密に被覆されていた。断面の観察結果から、多結 晶膜の厚さは2μm程度であった。この膜のX線回 折パターンを測定すると、支持体であるα-アルミナ およびCHAに起因する回折パターンのみが観察さ れ、CHA 膜が緻密に支持体外表面に形成されてい ることがわかった。また、この多結晶膜の組成をエ ネルギー分散型蛍光X線分析(EDX)により測定し たところ、Si/Al比は18であった。一方、二次成長温 度が高い場合(150℃)、MTN型ゼオライトがCHAと ともに副生した。これは、有機構造規定剤である BTMA⁺のホフマン分解により生成した有機化合物 がSDAとして作用したと考えられる。二次成長温 度が低い場合(110℃)、層状ケイ酸塩や出発原料の FAUに基づくX線回折ピークが観察された。なお、 脱AIしたFAUのSi/Al比が40以上の場合、CHAへ の転換が起こらず、CHA 膜は得られなかった。

4. FAU転換法高シリカCHA膜の浸透気化特性

表2に90 wt%エタノール水溶液および50 wt%酢 酸水溶液により評価した75℃における転換法高シ リカCHA膜の浸透気化分離性能を示す。90 wt%エ タノール水溶液系では、130℃・7日で合成した膜 の透過流束および分離係数はそれぞれ4.2 kg/m²·h および1170であった。一方、同じ膜を用いて 50 wt%酢酸水溶液系で浸透気化分離性能を評価し たところ、透過流束および分離係数がそれぞれ 8.0 kg/m²·hおよび2,500 に上昇した(なお、透過液 中の酢酸濃度は0.04 wt%)。また、長期耐久性を評 価したところ、図8に示すように1700時間までは浸 透気化分離性能に変化はなかった。なお、この耐久 性試験後の膜の化学組成を分析したところ、Si/AI 比は18.2 であり、製膜直後のSi/AI比とほとんど差

図7 130℃-7日の水熱処理により得られた転換法高シリカCHA膜のSEM像 (a: 表面, b: 断面)

X2 WKANY / CHARVILLER									
Run	合成条件 (℃-日)	α (水/エタノール)	$\begin{array}{c} Q_{\cancel{K}/\cancel{L}\not{g}} & J - \mu \\ (\textbf{kg/m}^2 \cdot \textbf{h}) \end{array}$	α (水/酢酸)	Q水/酢酸 $(kg/m^2 \cdot h)$				
1	110-7	50	3.1	720	4.1				
2	110-11	120	2.5	1120	3.8				
3	130-3	20	~60 (Leak)	33	~50 (Leak)				
4	130-5	800	3.6	1800	5.1				
5	130-7	1170	4.2	2500	8.0				
6	130-11	1200	3.3	1170	4.2				
7	150-5	120	2.7	870	3.1				
8	150-7	120	2.5	800	2.6				
9	150-11	200	2.1	820	2.2				

表2 転換法高シリカCHA膜の浸透気化分離性能



図8 転換法高シリカCHA膜の50wt%酢酸水溶液を用 いた長期浸透気化分離試験

はなく、またX線回折ピーク強度も変化はなかった。

表3に各種ゼオライト膜による酢酸水溶液の脱水 性能をまとめた。本高シリカCHA膜の浸透気化分 離性能は、これまでに報告されているゼオライト膜 の中でも最も高かった。MSM-1¹⁵⁾(三菱化学(株): b軸配向のSSZ-13膜)も同様に酢酸水溶液からの脱 水膜として優れた性能を有していることから、高シ リカCHA 膜は耐酸性に優れた脱水膜や天然ガスか らのCO₂分離膜としても期待できる。なお、ストロ ンチウムを含んだ二次成長液を用いて製膜する CHA膜¹⁶⁾(Si/Al=3.2)の90 wt%エタノール水溶液 系における透過流束および分離係数がそれぞれ 4.5 kg/m²·hおよび80,000であったことから、転換法 高シリカCHA膜ではSi/Al=3.2のCHA膜に比較し て親水性が低下すること、および焼成過程での膜の 緻密さの低下が示唆される。

次に,転換法高シリカCHA膜の脱水性能に及ぼ す酢酸供給液の温度と濃度の影響について検討し た。供給液温度の上昇とともに透過流束は増大し,

分離係数はほぼ一定であった。一方、供給液濃度が 高くなるとともに、透過流束および分離係数は低下 する傾向が見られた。75℃の80 wt%酢酸水溶液ま では、透過流束および分離係数がそれぞれ7.9 kg/ m²·hおよび2.500であった。しかし、それ以上の濃 度では透過流束および分離係数は徐々に低下し. 90 wt% 酢酸水溶液では透過流束および分離係数が それぞれ4.2 kg/m²·hおよび1.100.99 wt% 酢酸水溶 液では透過流束および分離係数がそれぞれ1.1 kg/ m²·hおよび700となった。99 wt%酢酸水溶液での 浸透気化分離性能評価後、イオン交換水で洗浄して から再び50 wt% 酢酸水溶液で浸透気化分離性能を 評価した。透過流東および分離係数がそれぞれ 7.7 kg/m²·hおよび2,500 に戻ったことから, 膜表面 における水の蒸気圧の低下に起因する性能低下であ り、転換法高シリカCHA膜自身の劣化や崩壊では ないことが明らかとなった。

5. 支持体の改良による高性能化

ゼオライト膜による脱水プロセスでは、膜の反対 側(円筒状支持体の外表面にゼオライト層がある場 合は支持体の内表面)を減圧することにより分離を 行う。支持体内の水分子の移動はKnudsen拡散が支 配的となるため、透過流束は支持体の空隙率 ϵ およ び細孔径dに比例し、厚さLに反比例する。すなわ ち、L/ ϵ dが小さい支持体を用いることにより透過流 束は増大することになる。実際に、転換法高シリカ CHA膜の二次成長条件を同じにして製膜し、 α -ア ルミナ中空糸支持体のL/ ϵ dを小さくした場合、予想 通り透過流束は10.2 kg/m²・hに増大した。一方、 α -アルミナ中空糸支持体のL/ ϵ dを大きくした場合、透

Membrane source	Measurement conditions	Separation factor α (W/AcOH)	Flux Q (kg m ⁻² h ⁻¹)	remark	Reference
MFI	50 wt% AcOH, @90℃	23	0.61		Matsukata et.al., Vol.218(2003) 185-194
MFI(Sn)	5 wt% AcOH, @90°C	7.7	0.49	Si/Sn=25	J.Wang et.al., Vol.335(2009) 23-33
MOR	50 wt% AcOH, @90℃	840	1.24		Matsukata et.al., Vol.32 (2003) 199-206
MOR	50 wt% AcOH, @130℃ (VP)	500	10.9	b-axis orientation Hybrid-system VP	Sato et.al., Vol.385(2011) 20-29
T(OFF+ERI)	50 wt% AcOH, @75℃	780	0.94		Okamoto et.al., Vol.236(2004)17-27
MCM-22 SAPO ₄ -34	50 wt% AcOH, @75℃	78	0.2		Nishiyama et. al., Vol.372(2011)269-276
CHA(SSZ-13)	Gas separation (CO ₂ /CH ₄ , H ₂) Dehydration for HNO ₃	Break the azeotropes at 69.5 wt % HNO ₃ .	0.12	Adamantanamine SUS-tube	Falconer et.al., Chem. Mater. 14 (2002) 3458
CHA(SSZ-13)	50 wt% AcOH, @75℃	~ 2000	~4	Adamantanamine b-axis orientation	Mitsubishi chemicals PCT O2010/098473A1
СНА	50 wt% AcOH, @75℃	1000~2500	8	Interzeolite conversion of FAU	This work

表3 各種ゼオライト膜による酢酸水溶液の脱水性能の比較

過流束は3.1 kg/m²·hに減少した。分離係数はいず れの膜も2000~2500であった。支持体の強度や種 晶の付着状態との兼ね合いはあるが,支持体の透過 抵抗をできるだけ小さくして製膜することで,透過 流束は向上する。

6. おわりに

本稿では、転換法高シリカCHA膜について、膜 素材としての特長を耐酸性の評価の立場から概要 し、膜形成の特長や支持体の影響について述べた。 ゼオライト膜は、その研究が始まって20余年が経 過し、Na-LTA型膜による蒸留とのハイブリッドシ ステムを用いた、バイオマスエタノールの脱水濃縮 が実用化されたとはいえ、より多岐にわたる化学プ ロセスへの適用が求められて久しい。ここでは触れ ることができなかったが、触媒作用を生かしたメン ブレンリアクターとしての利用による化学反応プロ セスのシンプル化、省エネ化も精力的に研究されて いる。

より広範なゼオライト膜の利用のためには, ゼオ ライト膜素材の特長を理解するとともに, 膜形成と 分離のメカニズムの解明, 化学工学的な見地からの プロセス設計など多方面からの英知を集積させるこ とが重要である。なお最近,TMAda⁺存在下でFAU からわずか一日でCHA膜が合成できることも見出 されており¹⁷⁾,ゼオライト膜の今後のさらなる応 用展開を期待したい。

謝 辞

高シリカ CHA 粉末の BIB-SEM 観察は,産業技術 総合研究所環境化学部門の遠藤明氏の多大なご協力 をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 相澤正信, 清水岳弘, 辰巳浩史:特開2006-212551.
- K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 163 (2001).
- 3) 例えば、http://www.hitachizosen.co.jp/products/products 009.html
- Y. Cui, H. Kita, K. Okamoto, J. Membr. Sci., 236, 17 (2004).
- G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, Sep. Purif. Technol., 32, 199 (2003).
- Y. Hasegawa, T. Nagase, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, Sep. Purif. Technol., 73, 25 (2010).
- Y. Kiyozumi, Y. Nemoto, T. Nishide, T. Nagase, Y. Hasegawa, F. Mizukami, Micropor. Mesopor. Mater., 116, 485 (2008).
- 8) J. Kuhn, K. Yajima, T. Tomita, J. Gross, F. Kapteijn, J.

Membr. Sci., 321, 344 (2008).

- M. Itakura, T. Inoue, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, T. Sano, Chem. Lett., 37,908 (2008).
- 10) S.I. Zones, US Patent. 4,544,538 (1985).
- A. Dyer, M. Zubair, Micropor. Mesopor. Mater., 22, 135 (1998).
- H. Robson, Editor, "Verified synthesis of zeolitic materials" 2nd-edition, ELSEVIER, p123 (2001).
- 13) N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, Y. Ide, M. Sadakane,

T. Sano, Micropor. Mesopor. Mater., 158, 141 (2012).

- N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, M. Sadakane, T. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 86, 133 (2013).
- 15) Mitsubishi Chemical Engineering Corporation, PCTO2010/098473A1.
- Y. Hasegawa, C. Abe, M. Nishioka, K. Sato, T. Nagase, T. Hanaoka, J. Membr. Sci., 364, 318 (2010).
- 17) 長谷川泰久,阿部千枝,佐藤剛一,佐野庸治,膜, 39, 56 (2014).

Synthesis of High-silica CHA Membrane by Interzeolite Conversion of FAU and its Pervaporation Performance for Acetic Acid Solution

Yoshimichi Kiyozumi*, Yasuhisa Hasegawa* and Tsuneji Sano**

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tohoku **Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

High-silica CHA membrane with Si/Al ratio of ca. 20 was successfully synthesized on outer surface of α alumina tube by interzeolite conversion of dealuminated FAU. The high-silica CHA membrane showed extremely high flux and high separation factor (Q = 8 kg m⁻² h⁻¹, α = 2500, 75°C) for acetic acid solution by pervaporation with long term stability. Acid stability test of the high-silica CHA was carried out by 90 wt% acetic acid and some kinds of inorganic acid solutions such as hydrochloric acid and sulfuric acid. The high-silica CHA exhibited high acid stability. There were no changes in XRD patterns, Si/Al ratio and ²⁷Al MAS NMR spectra even after the acid stability test at 140°C for 280 days. Therefore, it can be concluded that the high-silica CHA obtained by interzeolite conversion of FAU is an attractive membrane material for dehydration of acetic acid solution. On the other hand, in the case of SSZ-13, both considerable decrease of XRD intensity (23%) and increase of the Si/Al ratio were observed by treatment with 6M sulfuric acid solution.

The difference in the acid stability between SSZ-13 (TMAda⁺) and CHA (BTMA⁺) was found to be due to the difference in the number of structural defects in the zeolite framework. BIB-SEM and FT-IR measurements revealed that the number of structural defects of SSZ-13 was much higher than that of CHA synthesized by FAU interzeolite conversion. These results strongly indicate that the interzeolite conversion method has an attractive potential for development of zeolite membrane.

Key words: interzeolite conversion, acid stability, zeolite membrane, pervaporation, dehydration

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.