

共同研究

アロフェン膜を用いたゼオライト膜の作製と特性評価

金子 優* 佐伯 和彦* 鈴木 宗**

Preparation and Characterization of Zeolite Membranes Using Allophane
KANEKO Masaru, SAEKI Kazuhiko and SUZUKI Hajime

本研究では、ポリエステル製不織布上に粘土鉱物アロフェンをコーティングしたアロフェン膜シートを支持体として、その膜上への LTA ゼオライト膜の作製条件と膜の水蒸気吸着特性、及びエタノール／水混合溶液の分離特性について検討した。アロフェン膜へゼオライト種結晶を滴下法により固定した後に、水熱合成条件を検討した結果、合成液組成 $15 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ SiO}_2 : 800 \text{ H}_2\text{O}$ において、 60°C 、24 時間の条件で LTA ゼオライト単相が得られた。得られた LTA ゼオライト膜は緻密な膜構造とゼオライト特有の水蒸気吸着特性を示した。また、浸透気化法によるエタノール／水混合溶液の分離試験において一定の分離特性を示すことを確認した。

Key words: ゼオライト膜、アロフェン膜、水熱合成、浸透気化法、膜分離

1 はじめに

ゼオライト膜はエタノールやイソプロパノール等から水を分離するなど有機溶剤の脱水技術に利用されている。バイオマス原料のサトウキビなどから得られるバイオエタノールの脱水に商用規模で用いられるなど、普及が進んでいる^{1), 2)}。

代表的な分離方法の浸透気化 (PV) 法では、処理対象混合液と分離膜を用い、膜を減圧しながら混合液を通してすることで水分離が行われる。水分離には水親和性のある LTA ゼオライト膜 (以下、「LTA 膜」という。) が用いられている。

本手法は蒸留法に比べ低温で行えるので、蒸留法に替わる省エネルギー技術として期待されている。

LTA 膜は、主に管状の多孔質セラミック支持体上に水熱合成によって作製されている。この支持体は機械的強度、耐熱性、耐溶剤性に優れている一方で、高価で比較的重く難加工性の課題を有する。

本研究ではこれらの課題を解決するために、品川ゼネラル (株) が既に製品化している、ポリエステル製不織布に粘土鉱物の一種であるアロフェンをコーティングしたアロフェン膜³⁾を用いた。その膜上に LTA 膜を成膜することで、軽量で加工性の良い水分離膜の作製を試みるとともに、その膜特性について検討した。

2 研究の方法

2. 1 水熱合成処理条件の検討

ケイ素 (Si) 原料にはケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、アルミ (Al) 原料には、アルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) の試薬を用いた。Si 原料と Al 原料は別々に水酸化ナトリウム (NaOH) と純水 (H_2O) を用いて調整した。それらの溶液を混合し 1 時間攪拌して合成液を調製した。混合後の各成分の組成は以下のとおりとし、 H_2O のモル比を $n=400$ と $n=800$ の 2 通り調製した。

$15 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ SiO}_2 : n \text{ H}_2\text{O}$ ($n=400, 800$)

合成液はテフロン容器を用いて、温度 60°C または 90°C で所定時間水熱合成し生成物を得た。

生成物は合成液を濾別後、 60°C 、24 時間乾燥した後、X 線回折装置 ((株) マックサイエンス製 MXP-3) を用いて粉末 X 線回折 (XRD) 測定により結晶相の同定を行った。

2. 2 LTA 膜の作製と評価

2. 2. 1 アロフェン膜への種結晶の固定

LTA ゼオライト合成の起点となるゼオライト種結晶には市販の LTA ゼオライト粉末を用いた。コーティング液は、純水 10 ml に LTA 粉末 0.1 g、0.5 g、2.5 g をそれぞれ秤り取り、超音波で 10 分間分散して作製した。続いて、図 1 に示すように、種結晶のアロフェン膜への固定を以下の 2 通り実施した。

(1) 滴下法

コーティング液をアロフェン膜 (直径 40 mm) にピペットで 3 ml 滴下し、室温で乾燥した。

(2) ディップコーティング法

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

** 品川ゼネラル株式会社 ケミカル事業部

コーティング液にアロフェン膜を垂直に浸漬し、その後ゆっくり引き上げ、室温で乾燥した。

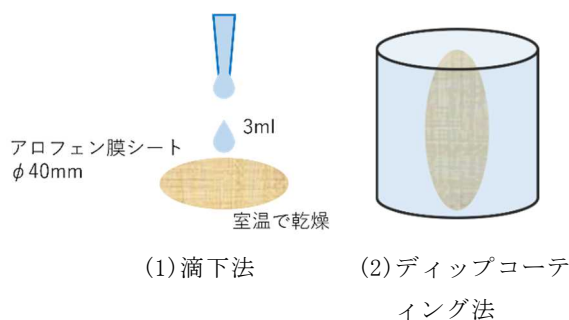


図1 種結晶の固定方法

2. 2. 2 LTA 膜の作製

種結晶を固定したアロフェン膜シートを合成液の入ったテフロン容器中に立てて合成を行った。合成条件は前項において LTA が単相で得られた条件を用いた。水熱処理後、シートを取り出し、純水を入れた容器中に1時間浸漬してシートを洗った後、60℃で24時間乾燥した。

2. 2. 3 LTA 膜の構造及び水蒸気吸着特性

得られた LTA 膜の表面及び断面状態を調べるため、走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子 (株) 製 JSM-IT200LA) を用いて観察した。また、LTA 膜の構造を調べるため、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) (日本分光 (株) 製 FT/IR-4600) により、赤外線吸収スペクトルを測定した。

また、LTA 膜の水蒸気吸着特性を評価するため、水熱合成した LTA 膜を 110℃で3時間乾燥後、恒温恒湿装置 ((株) 東洋製作所製 AGX-326) を用いて、温度 40℃で相対湿度 40、60、80 %における試料 1 g 当たりの吸湿量を求めた。比較対象として、アロフェン粉末のみの吸湿量も同様に求めた。

2. 3 LTA 膜のエタノール／水分離特性評価

分離試験に用いる分離膜の作製法を図2に示す。アロフェン膜シートを中央に φ6 mm の円形の穴が開いた PET シートで挟み、その中央に種結晶として LTA ゼオライト 0.1 g を 10 ml の純水に分散した懸濁液を滴下した。次に、シートを容器に立てて 60℃、24 時間水熱処理して分離膜を作製した。

作製した LTA 膜のエタノール／水分離特性評価のた

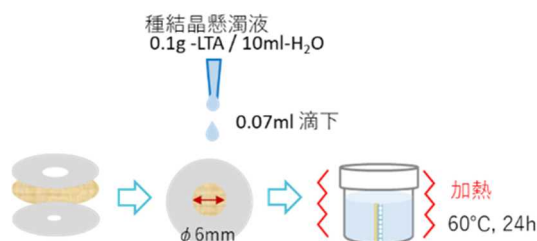


図2 分離膜の作製法

め、浸透気化 (PV) 法による透過試験を実施した。使用した PV 装置の概略図を図3に示す。

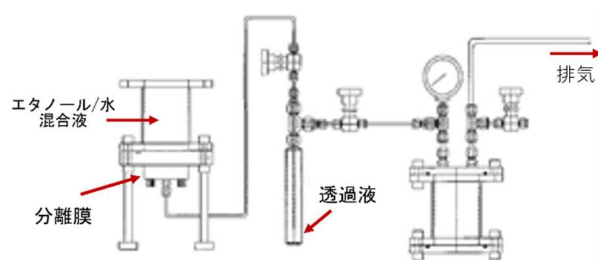


図3 PV 法装置の概略図

試験に用いる供給液はエタノール／水混合溶液とし、市販特級エタノール (99.5 %) 50 ml と純水 50 ml を混合した溶液を用いた。試験中は供給液を 40℃に保った。供給液と分離膜を通過した透過液のエタノール濃度を比較することによりエタノールと水との分離特性を評価した。エタノール濃度はピクノメータ法により測定した。

3 結果及び考察

3. 1 ゼオライト膜の合成と膜特性

LTA ゼオライトが得られる水熱処理条件を決定するため、異なる条件における生成物の XRD 測定を行った。測定の結果、合成液の水のモル比 $n=400$ の場合は、合成温度 60℃及び 70℃ともに LTA ゼオライトの単相は得られなかった。一方、 $n=800$ では図4に示すとおり、60℃、24 時間、及び 90℃、4 時間で単相が得られた。

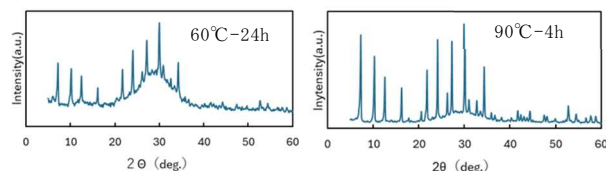


図4 生成物の XRD 図

この2つの条件でアロフェン膜シート上に作製した LTA 膜表面の SEM 像を図5に示す。60℃で得られた膜は空隙や亀裂は認められず緻密な膜であることが確認できた。一方、90℃では、クレーター状の空隙が認められることから、60℃の条件がゼオライト膜の成膜に適していることが分かった。

図6に 60℃の条件で得られた LTA 膜の断面 SEM 像を示す。図より厚さ約 0.9 μm の緻密な膜が形成されていることが確認できた。その緻密層の上に結晶粒子が積み重なり厚さ約 8.5 μm の膜を形成していることが観察された。

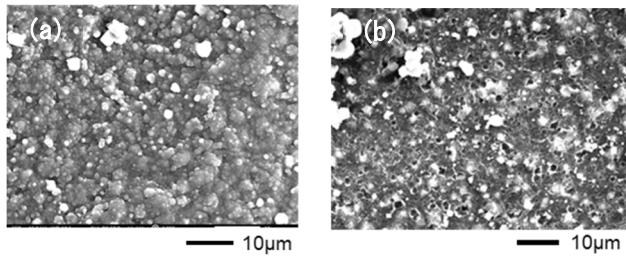


図5 LTA膜表面のSEM像
a) 60°C, 24h, b) 90°C, 4h

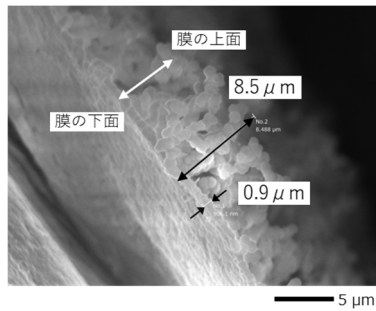


図6 LTA膜断面のSEM像

図7に60°C、24時間水熱処理により得られたLTA膜及び試薬LTAゼオライトのFT-IR測定結果を示す。約 1000cm^{-1} のピークは、T-O-Tbond(T=Si, Al)の非対称伸縮振動、約 1650cm^{-1} のピークはOH変角振動、約 3400cm^{-1} のブロードなピークはOH伸縮振動に帰属される。これらに帰属されるゼオライト膜のスペクトルは、試薬と同様なスペクトルを示すことから、LTA膜はLTAゼオライトの構造をもつことが確認できた。

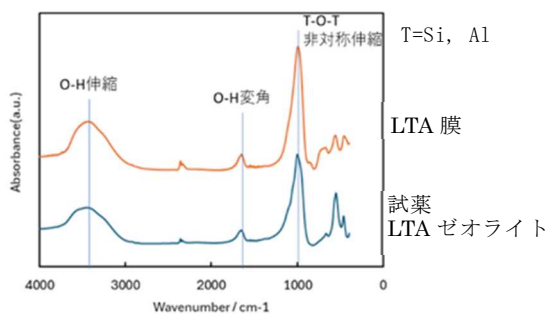


図7 FT-IR測定結果

図8にLTA膜の水蒸気吸湿試験結果を、比較対象としてアロフェン粉末の結果と併せて示す。吸湿率は、試料を110°Cで3時間乾燥した後、温度40°Cで相対湿度40、60、80%における試料1g当たりの吸湿量から求めた。

アロフェン粉末は、低湿度から高湿度へと相対湿度が上昇するにつれて吸湿率が段階的に増加する。一方、一般的なゼオライトは、低湿度域から吸湿率が高くなり、高湿度域まで特性が維持される。本研究で得られた膜も同様な傾向を示した。このことから得られた膜はゼオライトの特徴を有した膜であることを確認できた。

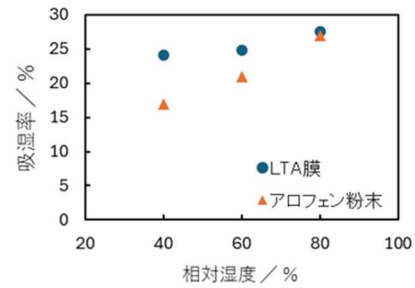


図8 水蒸気吸湿試験結果

3. 2 LTA膜のエタノール／水分離特性評価

試験前の供給液と分離膜を通過した透過液のエタノール濃度を測定した結果を図9に示す。分離試験の結果、エタノール濃度は供給液48%から透過液は2%へ低下し、水とエタノール混合液の分離特性を確認できた。一方でLTA膜は、供給開始から約72時間で約20mlの透過液を回収したが、その後は膜欠陥の発生により膜分離が継続できず、耐久性に課題があることが明らかになった。したがって、エタノール／水分離膜の実用化には、膜の緻密層の厚膜化やLTA結晶粒子間の緻密化などを図る必要があると考えられる。

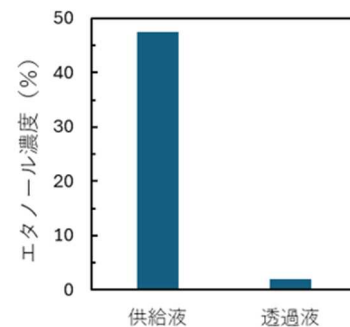


図9 分離膜のエタノール／水混合液に対するPV試験結果

4 おわりに

本研究ではアロフェン膜シートを用いて、その膜上に水熱合成でLTA膜を作製し、その膜特性について評価し、以下の結果が得られた。

- (1) 合成液組成 $15\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : 800\text{H}_2\text{O}$ において、温度60°C、24時間の合成条件で単相のLTA結晶相を有したLTA膜が得られた。
- (2) 得られたLTAゼオライト膜の水蒸気吸着特性はLTAゼオライト粉末と同様の傾向を示した。
- (3) エタノール／水混合溶液のPV分離試験によりLTA膜は一定のエタノール／水分離能を有することを確認できた。

参考文献

- 1) M. Kondo, T. Yamamura, E. Sugimoto and H. Kita :
"Trans. Mat. Res. Soc. Japan.", 32(3), 709, (2007)
- 2) T. Kyotani: "ANALYTICAL SCIENCES", 22(6), 961-964,
(2006))
- 3) 松本泰治, 鈴木宗, 飯塚一智, 佐伯和彦, 明渡純 :
アロフェン膜複合体、それを用いたシート, 及びア
ロフェン膜複合体の製造方法, JP 6778863, (2020)