

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2020-157275  
(P2020-157275A)

(43) 公開日 令和2年10月1日(2020.10.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 D 53/22 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/22	4 D 0 0 6
<b>B O 1 D 71/02 (2006.01)</b>	B O 1 D 71/02 5 0 0	4 G 0 7 3
<b>C O 1 B 39/38 (2006.01)</b>	C O 1 B 39/38	
<b>C O 1 B 39/46 (2006.01)</b>	C O 1 B 39/46	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2019-62651 (P2019-62651) 平成31年3月28日 (2019. 3. 28)	(71) 出願人 899000068 学校法人早稲田大学 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 (71) 出願人 000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町 4 5 6 〇 番地 (74) 代理人 100087398 弁理士 水野 勝文 (74) 代理人 100128783 弁理士 井出 真 (74) 代理人 100128473 弁理士 須澤 洋 (74) 代理人 100160886 弁理士 久松 洋輔
		最終頁に続く

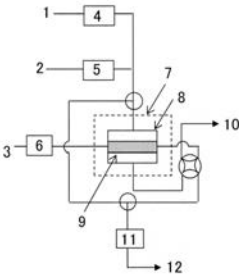
(54) 【発明の名称】 エチレンの分離方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 蒸留法や圧力スイング吸着法とは異なる方法により、複数の成分を含有する気体からエチレンを選択的に分離できる方法の提供。

【解決手段】 有機塩素化合物を含む第 1 気体に暴露されたゼオライト膜を用いるエチレンの分離であって、エチレンを含む複数の成分からなる第 2 気体を、前記第 1 気体に暴露された前記ゼオライト膜に接触させる工程を有し、前記ゼオライト膜が、対イオンがアルカリ金属イオンであるゼオライトにより構成されているエチレンの分離方法。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機塩素化合物を含む第 1 気体に暴露されたゼオライト膜を用いるエチレンの分離であって、

エチレンを含む複数の成分からなる第 2 気体を、前記第 1 気体に暴露された前記ゼオライト膜に接触させる工程を有し、

前記ゼオライト膜が、対イオンがアルカリ金属イオンであるゼオライトにより構成されていることを特徴とするエチレンの分離方法。

## 【請求項 2】

前記ゼオライト膜がアルミナにより構成されるアルミナ多孔質支持体上に形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレンの分離方法。

10

## 【請求項 3】

前記アルカリ金属イオンがナトリウムイオンであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のエチレンの分離方法。

## 【請求項 4】

前記ゼオライトが、MFI 型ゼオライト、BEA 型ゼオライト、FAU 型ゼオライトからなる群から少なくとも 1 種選択されるゼオライトであることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のエチレンの分離方法。

## 【請求項 5】

前記ゼオライト膜の Si / Al モル比が 1 ~ 1000 であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のエチレンの分離方法。

20

## 【請求項 6】

前記有機塩素化合物がクロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、クロロエチレン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンからなる群から少なくとも 1 種選択される化合物であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のエチレンの分離方法。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ゼオライト膜を用いたエチレンの分離方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

エチレンやプロピレンに代表されるオレフィンは、炭化水素系高分子の合成に用いられるが、未反応のオレフィンを含む原料が合成反応終了後に反応系内に残存することがある。未反応原料であるオレフィンを回収する際は蒸留プロセスが用いられているが、多くの段数と高い還流比が必要であることが多く、エネルギーを大量に消費している。そこで、省エネルギーかつ簡素化が可能な分離膜によるオレフィン高純度化プロセスの確立が望ま

40

## 【0003】

近年、無機多孔質支持体表面に形成させたゼオライト膜を用いたエチレン分離方法が報告されている。ゼオライトにより構成されるゼオライト膜は、分子のサイズや形状の違いにより選択的に分子を通過させる性質を有するため、分子ふるいとして広く利用されている。例えば、特許文献 1 は、X 型ゼオライト中の Na イオンを Ag イオンで交換した AgX 型ゼオライトを、多孔質支持体上に成膜したゼオライト膜複合体によるオレフィン分離性能を報告している。

## 【0004】

しかしながら、一般に炭化水素系高分子の製造は、有機塩素化合物存在下で行われるこ

50

とがある。このため、ゼオライト膜には、有機塩素化合物に暴露された後であっても、未反応オレフィンを回収できることが要求される場合がある。しかしながら、特許文献1には、ゼオライト膜複合体の分離性能に対する、有機塩素化合物の影響について何らの記載がないものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-174081号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、蒸留法や圧力スイング吸着法とは異なる方法により、複数の成分を含有する気体からエチレンを選択的に分離できる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、対イオンがアルカリ金属イオンであるゼオライト膜は、有機塩素化合物に暴露された後であってもエチレンを高選択的に分離できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

20

すなわち、本発明は、有機塩素化合物を含む第1気体に暴露されたゼオライト膜を用いるエチレンの分離であって、エチレンを含む複数の成分からなる第2気体を、前記第1気体に暴露された前記ゼオライト膜に接触させる工程を有し、前記ゼオライト膜が、対イオンがアルカリ金属イオンであるゼオライトにより構成されていることを特徴とするエチレンの分離方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、蒸留法や圧力スイング吸着法とは異なる方法により、複数の成分を含有する気体からエチレンを選択的に分離できる方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0010】

【図1】ゼオライト膜を用いたエチレンの分離性能評価装置の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】

本発明は、有機塩素化合物を含有する第1気体に暴露されたゼオライト膜を用いるエチレンの分離方法であって、エチレンを含む複数の成分からなる第2気体を、前記第1気体に暴露された前記ゼオライト膜に接触させる工程（以下、「分離工程」ともいう）を有するエチレンの分離方法である。ここで、本発明の分離方法で用いるゼオライト膜は、対イオンがアルカリ金属イオンであるゼオライトにより構成される。

40

【0013】

まず、第1気体が暴露されたゼオライト膜について説明する。

【0014】

ゼオライト膜に暴露される第1気体は、有機塩素化合物を含有する気体である。第1気体に含有される有機塩素化合物は、揮発性有機塩素化合物である。具体的には、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、クロロエチレン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等を例示することができる。本発明において、有機塩素化合物は構造異性体を含む。な

50

お、第1気体中の有機塩素化合物の濃度は、特に限定されるものではない。

【0015】

第1気体は、有機塩素化合物を含有していればよく、有機塩素化合物以外の成分を含有していても良い。有機塩素化合物以外の成分としては、例えば、含有炭化水素や窒素、酸素、水などの成分を挙げることができる。

【0016】

第1気体をゼオライト膜に暴露する方法は、特に限定されるものではなく、第1気体がゼオライト膜に接触する方法であればよい。例えば、ゼオライト膜が設置された反応容器内に第1気体を充填したり、ゼオライト膜が設置された反応容器内で第1気体を生成したりすることで、第1気体をゼオライト膜に暴露することができる。なお、第1気体は、加圧されたり減圧されたりした状態でゼオライト膜に暴露されてもよい。なお、暴露時間は特に限定されるものではない。

【0017】

次に、ゼオライト膜（第1気体に暴露されたゼオライト膜）に接触させる第2気体について説明する。

【0018】

ゼオライト膜に接触させる第2気体は、複数の成分からなる混合気体であり、少なくとも、エチレンとエチレン以外の他の成分（以下、「他の成分」ともいう）を含有する。なお、第2気体中のエチレンの濃度は、特に限定されるものではない。

【0019】

第2気体に含まれる他の成分としては、例えば、窒素、酸素、ヘリウム、アルゴン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水等の無機ガスや、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、アセチレン、プロピレン、プロパジエン、ブテン、ブタジエン等の炭化水素ガスを挙げることができる。なお、他の成分は、第2気体に少なくとも1種類含まれていればよく、2種類以上含まれていてもよい。

【0020】

次に、ゼオライト膜の具体的な構成について説明する。

【0021】

ゼオライト膜は、ゼオライトにより構成される膜であり、ゼオライト以外の成分を含んでいてもよい。ゼオライト以外の成分としては、例えば、シリカ、アルミナが挙げられる。ゼオライト膜は、ゼオライトが緻密に集合することで形成されており、第2気体に含まれるエチレン以外の他の成分の透過を阻止する。一方、ゼオライト膜には、ゼオライトの骨格構造に起因して、微細な細孔（分子レベルの細孔）が形成されており、この微細な細孔により第2気体に含まれるエチレンが透過する。

【0022】

本発明において、ゼオライト膜を構成するゼオライトは、対イオンがアルカリ金属イオンである。アルカリ金属イオンとは、具体的には、リチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）、ナトリウムイオン（ $\text{Na}^+$ ）、カリウムイオン（ $\text{K}^+$ ）、ルビジウムイオン（ $\text{Rb}^+$ ）、セシウムイオン（ $\text{Cs}^+$ ）、フランシウムイオン（ $\text{Fr}^+$ ）である。これにより、ゼオライト膜は、有機塩素化合物を含有する第1気体に暴露されたとしてもエチレン分離性能が劣化しにくく、長期的かつ選択的にエチレンを透過させることができる。本発明の分離方法において、ゼオライトの対イオンは、ナトリウムイオンであることが好ましい。これによりエチレンをより効率的に分離することができる。なお、本明細書において、ゼオライトの対イオンとは、ゼオライトの酸点の対イオンを指す。ゼオライト中のアルカリ金属量は、特に限定されるものではないが、アルカリ金属/A1モル比（アルミニウムに対するアルカリ金属のモル比）＝0.01～1.00とすることができる。

【0023】

本発明に係るゼオライト膜は、多孔質支持体上に形成されていることが好ましい。ここで、多孔質支持体上とは、多孔質支持体の外表面（多孔質支持体に設けられる孔の表面を除いた多孔質支持体の表面）と多孔質支持体の外部につながる孔の開口部（多孔質支持体

10

20

30

40

50

の外表面に露出する孔の開口部)を指す。多孔質支持体上に形成されるゼオライト膜は、多孔質支持体の外表面を覆うとともに、多孔質支持体の外部につながる孔を塞ぐ。なお、多孔質支持体上に形成されるゼオライト膜は、ゼオライト膜の一部分が、多孔質支持体に設けられる孔の内部に侵入し、その孔の表面上(つまり、内表面上)に形成されていてもよい。また、多孔質支持体上に形成されるゼオライト膜は、多孔質支持体上の全ての領域に形成されていてもよく、多孔質支持体上の一部の領域のみに形成されていてもよい。

【0024】

多孔質支持体としては、圧力差に耐える強度や、耐熱性を有するものであれば特に限定するものではなく、例えば、無機系多孔質支持体、無機有機ハイブリッド多孔質支持体等が挙げられる。

10

【0025】

無機系多孔質支持体としては、多孔質であれば特に制限されるものではなく、例えば、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、チタニア、窒化珪素、炭化珪素などのセラミックス焼結体、ステンレスなどの焼結金属、ガラス、カーボン成形体等を用いることができる。無機有機ハイブリッド多孔質支持体としては、特に限定するものではなく、例えば、前記無機系多孔質支持体と酢酸セルロース等の有機系支持体を混合又は積層させたものが挙げられる。強度、耐熱性、耐腐食性の観点で無機系多孔質支持体が好ましく、アルミナにより構成されるアルミナ多孔質支持体がより好ましい。

【0026】

多孔質支持体表面層の細孔径は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3.00\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらには $0.10\mu\text{m}$ 以上 $2.00\mu\text{m}$ 以下の範囲であることがより好ましい。当該支持体の細孔径の評価は、バブルポイント法や水銀圧入法などで行うことができる。尚、多孔質支持体表面層とは、ゼオライト膜を形成し得る支持体表面部分を指し、例えば、多孔質支持体の外表面から、多孔質支持体の厚さの25%程度までの部位である。また、ゼオライト膜を形成する支持体表面層以外の部分の細孔径は特に制限されないが、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3.00\mu\text{m}$ 以下が例示でき、 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $2.00\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、多孔質支持体の気孔率はエチレンを分離する際の強度及び透過流量を左右するため、20%以上60%以下の気孔率を有するものが好ましい。

20

【0027】

多孔質支持体の形状は、エチレンを有効に分離できる形状であれば制限されるものではなく、例えば、平板状、波板状、管状、円柱状、円錐状、円錐台状、円筒状、角柱状、角筒状、角錐状、角錐台状、円柱状、角柱状の孔が多数存在するハニカム状などが挙げられる。波板状、管状、円柱状、円錐状、円錐台状、円筒状、角柱状、角筒状、角錐状、角錐台状、又は円柱状の形状の多孔質支持体については、中心がくり抜かれた筒状のものが好ましく、筒は貫通しているものでもよいし、試験管状の貫通していないものであってもよい。

30

【0028】

本発明では、ゼオライト膜を構成するゼオライトは、MFI型ゼオライト、BEA型ゼオライト、及びFAU型ゼオライトからなる群から少なくとも1種選択されるゼオライトであることが好ましい。これによりエチレンをより効率的に分離することができる。ゼオライトの結晶構造は、X線回折測定(以下、「XRD」という。)により確認することができる。MFI型、BEA型、FAU型は国際ゼオライト学会によって定められたゼオライト結晶の構造コードである。MFI型ゼオライトとしては、例えばZSM-5などが知られている。

40

【0029】

本発明では、ゼオライト膜のSi/Alモル比(アルミニウムに対するケイ素のモル比)が1~1000であることが好ましい。MFI型ゼオライトの場合、ゼオライト膜のSi/Alモル比が5~100であることがより好ましい。これによりエチレンをより効率的に分離することができる。

【0030】

50

本発明に用いるゼオライト膜の膜厚は特に限定するものではないが、エチレンの透過性能が向上しやすい点で $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。エチレンの選択性や膜の強度が向上しやすい観点で $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

【0031】

ゼオライト膜は、公知の方法で製造することができるため、詳細な説明は省略する。公知の方法としては、例えば、特開2017-213488号公報や、特開2005-289735号公報や、特開2016-174996号公報に記載の方法が挙げられる。一例としては、種晶を基材の外表面に付着し、種晶が付着した基材を、ゼオライト膜合成用原料組成物（ゼオライトの構成成分を含む溶液）に浸漬して水熱合成する方法を挙げることができる。なお、基材として、多孔質支持体を用いれば、多孔質支持体上にゼオライト膜を形成することができる。

10

【0032】

上述した方法で得られたゼオライト膜において、ゼオライトの対イオンが、アルカリ金属イオンである場合、そのゼオライト膜を、本発明の分離方法に用いることができる。一方、上述した方法で得られたゼオライト膜において、ゼオライトの対イオンが、アルカリ金属イオン以外の他のイオンである場合や、所望のアルカリ金属イオンでない場合には、それらのイオンを所望のアルカリ金属イオンにイオン交換することで、本発明の分離方法に用いるゼオライト膜を得ることができる。イオン交換の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、アルカリ金属イオンを含む水溶液にゼオライト膜を浸漬する方法を挙げることができる。水溶液中のアルカリ金属の濃度は、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.001$ モル%以上 $1.00$ モル%以下とすることができる。

20

【0033】

次いで、本発明のエチレンの具体的な分離方法について説明する。

【0034】

本発明のエチレンの分離方法は、上述した分離工程を有する。分離工程に使用するゼオライト膜は、対イオンがアルカリ金属イオンであるゼオライト膜である。

【0035】

分離工程では、第1気体に暴露されたゼオライト膜に第2気体を接触させる。

【0036】

第2気体をゼオライト膜に接触する位置は、特に限定されるものではなく、ゼオライト膜全体に接触されてもよく、一部の領域に接触されてもよい。例えば、厚み方向で対向する2つのゼオライト膜の表面のうち、いずれか一方の表面のみに対して第1気体を接触することができる。この場合、第2気体から分離されるエチレンは、ゼオライト膜を透過して他方の面から排出される。

30

【0037】

多孔質支持体上にゼオライト膜が形成されている場合、分離工程では、多孔質支持体上のゼオライト膜に対して第2気体を接触する。多孔質支持体上にゼオライト膜が形成されている場合であっても、第2気体は、ゼオライト膜の少なくとも一部の領域に接触すればよい。例えば、多孔質支持体が、対向する2つの表面（多孔質支持体上の面）を有し、その少なくとも一方の表面上にゼオライト膜が形成されている場合、その一方の表面上に形成されるゼオライト膜（その表面）に対し、第2気体を接触することができる。この場合、第2気体から分離されるエチレンは、ゼオライト膜を透過するとともに多孔質支持体を透過し、多孔質支持体における他方の面から排出される。

40

【0038】

なお、ゼオライト膜において、第2気体を接触する領域は、第1気体が暴露された領域であってもよく、暴露されていない領域であってもよい。

【0039】

ゼオライト膜に第2気体が接触することにより、第2気体からエチレンが分離される。さらに詳しくは、ゼオライト膜に第2気体を接触させると、選択的にエチレンがゼオライ

50

ト膜を透過する。つまり、分離工程の処理が行われることで、第2気体中のエチレンは、選択的にゼオライト膜を透過し、第2気体から分離される。この際、エチレンと同伴する窒素や一酸化炭素等の他の成分はゼオライト膜により阻害され、透過量は極めて少ない。

#### 【0040】

第2気体に含まれる他の成分として水素や一酸化炭素が含まれる場合、本発明における分離は、下記式(1)で表される分離係数(・)が2以上、好ましくは3以上の性能を有するゼオライト膜を用いて行うことができる。

$$\text{分離係数} = (P_e / P_o) / (S_e / S_o) \cdots \cdots (1)$$

10

#### 【0041】

上記式(1)において、 $P_e$ は、ゼオライト膜を透過した気体中のエチレンのモル濃度(mol%)を示し、 $P_o$ は、ゼオライト膜を透過した気体中の窒素(又は一酸化炭素)のモル濃度(mol%)を示し、 $S_e$ は、ゼオライト膜に供給した第2気体中のエチレンのモル濃度(mol%)を示し、 $S_o$ は、ゼオライト膜に供給した第2気体中の窒素(又は一酸化炭素)のモル濃度(mol%)を示す。

#### 【0042】

また、本発明における分離方法において、ゼオライト膜のエチレン透過度は、効率的にエチレンを分離できる観点から、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 以上が好ましく、 $3.0 \times 10^{-8} \text{ mol} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 以上であることがより好ましい。なお、本明細書において、透過度とは、単位分圧差で単位面積のゼオライト膜を通過する単位時間あたりのガスのモル数(透過流量)を指し、気体(エチレン)の温度が20における透過度を指す。透過度は、気体の分圧差を0.2MPa、膜面積を0.0006m<sup>2</sup>、及び膜温度を20の条件で行う試験に基づいて得ることができる。

20

#### 【0043】

本発明では、第2気体からエチレンを分離する前に、ゼオライト膜が吸着している水分を予め除去する脱水工程(以下、「脱水工程」ともいう)を行ってもよい。脱水工程が行われることでエチレンをさらに高選択的に分離することができる。脱水工程における脱水方法は特に限定するものではないが、例えば、分離性能を高めるため減圧下500以下で加熱処理する方法が挙げられる。エネルギー消費量が低い点で100以上が好ましく、50以上がより好ましい。分離性能とエネルギー消費量の観点で50以上400以下がさらに好ましい。なお、脱水工程における脱水は、減圧下で行ってもよいが、大気圧下で行われても良い。また、脱水工程における脱水は、酸素雰囲気で行われてもよく、非酸素雰囲気で行われても良い。

30

#### 【0044】

分離工程において、ゼオライト膜に第2気体を接触する方法は特に限定されるものではないが、例えば、温度を調整したゼオライト膜に第2気体を接触してもよい。ゼオライト膜の温度は、-104以上であることが好ましく、更には-20以上、また更には0以上が好ましい。これにより、ゼオライト膜の細孔内(多孔質支持体を用いる場合には、多孔質支持体の孔内)において、エチレンの凝縮が抑制され、より高選択的に分離を行うことができる。また、ゼオライト膜の温度は、150以下であることが好ましく、更には100以下であることが好ましい。これにより、エチレンをより高選択的に透過させることができる。

40

#### 【0045】

また、分離工程では、ゼオライト膜に接触する第2気体の圧力を調整してもよい。ゼオライト膜に接触する第2気体の圧力は、例えば、0.1MPa~10MPaとすることができる。

#### 【0046】

なお、本発明の分離方法は、ゼオライト膜により分離されたエチレンを回収する回収工程(以下、「回収工程」ともいう)を含んでいてもよい。回収工程において、エチレンの

50

回収方法は、特に限定されるものではないが、通常、ゼオライト膜で分離されたエチレンは、第2気体を接触した面に対向する面（以下、「対向面」ともいう）から排出される。このため、例えば、対向面に回収装置を配置することにより、ゼオライト膜で分離されたエチレンを回収することができる。

#### 【0047】

本発明のゼオライト膜は、系外から大量の熱エネルギーを加えることなく、複数の成分からなる第2気体からエチレンを選択的に分離することができる。また、本発明のゼオライト膜は、有機塩素化合物に対する耐久性に優れることから、ゼオライト膜が劣化することなく長期的に安定してエチレンを透過・分離することが可能である。このため、本発明の分離方法によれば、従来の蒸留法や吸着剤を用いた圧力スウィング吸着法に比べて極めてエネルギー効率が良いため、省エネルギー製造プロセスを提供することができる。

10

#### 【実施例】

#### 【0048】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。

#### 【0049】

（X線回折測定）

一般的なXRD装置（装置名：RINT Ultima II、理学電機製）を使用し、試料のXRD測定を行った。測定条件は以下のとおりとした。

線源 : CuK 線 (  $\lambda = 1.54$  )  
測定モード : ステップスキャン  
スキャン条件 : 毎分  $4^\circ$   
発散スリット :  $2/3^\circ$   
散乱スリット :  $2/3^\circ$   
受光スリット :  $0.3\text{ mm}$   
ステップ幅 :  $0.02^\circ$   
測定範囲 :  $2\theta = 5 \sim 40^\circ$

20

#### 【0050】

（組成分析）

ゼオライトの対イオン及びSi/Alモル比は、エネルギー分散型X線分光法（EDS）で測定・同定した。測定・同定には一般的なSEM-EDS装置（装置名：JSM-IT100 InTouch Scope、日本電子（株）製）を用いた。

30

#### 【0051】

（エチレンの分離評価）

図1に示す分離性能評価装置を用いて、ゼオライト膜の分離性能を評価した。分離性能の評価では、第2気体として、エチレン/窒素のモル比が20/80の混合ガス、又はエチレン/水素/一酸化炭素/二酸化炭素のモル比が20/61/14/5の混合ガスを用いた。ゼオライト膜を透過した透過ガスは、スニープガス（He）により回収し、ガスクロマトグラフィーにより定量分析を実施した。測定には一般的なガスクロマトグラフ装置（装置名：Agilent 7890B、アジレント・テクノロジー（株）製、TCD検出器）を用いた。エチレン分離性能を示す分離係数は上記式（1）により算出した。

40

#### 【0052】

図1に示す評価装置についてより詳細に説明する。図1に示す評価装置では、マスフローコントローラー4、5により供給量を調整した、エチレンガス1と他の成分のガス2（窒素ガス、又は水素と一酸化炭素と二酸化炭素の混合ガス）の混合ガスを、ヒーターにより加熱して、大気圧に保持したモジュール8に供給した。モジュール8は、円筒型のゼオライト膜付多孔質支持体9の外側表面に混合ガスを供給し、ゼオライト膜付多孔質支持体9の内側表面から透過ガスを排出させた。供給する混合ガスの総供給量は100 ml/minに固定し、エチレンガス1と他の成分のガス2の比率を、実施例または比較例に応じて変化させた。ゼオライト膜付多孔質支持体9（ゼオライト膜）の温度は、恒温槽7の温

50



度を調整することで変化させた。また、透過側にはキャリアガスとしてヘリウムガス3を、100 mL/minの速度で流した。ゼオライト膜を透過した透過ガスを含む回収ガスを分取し、ガスクロマトグラフ11にて分析を行ない、ゼオライト膜を透過した透過ガスの透過率 ( $\text{mol} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ ) および分離係数を算出して評価を行った。

#### 【0053】

##### 参考例1

特許文献(特開2017-213488号公報)と同様の方法で、FAU型ゼオライトにより構成されるゼオライト膜を、多孔質支持体上に形成した。得られた多孔質支持体のゼオライト膜部分に対して、XRD測定を行った。XRD測定による構成相の同定により、その結晶相(ゼオライト)がFAU型であることを確認した。また、SEM-EDS測定により当該ゼオライト膜部分の対イオンがNaであり、Si/Alモル比が1.2であることを確認した。

10

#### 【0054】

得られたNaFAU型ゼオライト膜付多孔質支持体を、図1に示す評価装置の恒温槽内へ取り付け、恒温槽の温度を60に保持した状態で、エチレン/水素/一酸化炭素/二酸化炭素のモル比が20/61/14/5の混合ガスとなるようにゼオライト膜表面へ供給し、エチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO透過度、及び分離係数を表1に示す。

#### 【0055】

##### 実施例1

参考例1でエチレン分離性能評価を実施したNaFAU型ゼオライト膜付多孔質支持体を、SUS製密閉容器内に設置し、そこでトリクロロメタン( $\text{CHCl}_3$ )蒸気に31日間暴露させた( $\text{CHCl}_3$ 蒸気圧: 21 kPa、20)。その後、参考例1と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO透過度、及び分離係数を表1に示す。

20

#### 【0056】

##### 参考例2

特許文献(特開2005-289735号公報)を参考に、BEA型ゼオライトにより構成されるゼオライト膜を、多孔質支持体上に形成した。得られた多孔質支持体のゼオライト膜部分に対して、XRD測定によって構成相の同定を行い、その結晶相(ゼオライト)がBEA型であることを確認した。また、当該ゼオライト膜部分の対イオンがNaであることを確認した。

30

#### 【0057】

得られたNaBEA型ゼオライト膜付多孔質支持体を、参考例1と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO透過度、及び分離係数を表1に示す。

#### 【0058】

##### 実施例2

参考例2でエチレン分離性能評価を実施したNaBEA型ゼオライト膜付多孔質支持体を、実施例1と同様の方法で $\text{CHCl}_3$ 蒸気に32日間暴露させた。その後、参考例1と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO透過度、及び分離係数を表1に示す。

40

#### 【0059】

##### 参考例3

特許文献(特開2016-174996号公報)を参考に、MFI型ゼオライトにより構成されるゼオライト膜を、多孔質支持体上に形成した。得られた多孔質支持体のゼオライト膜部分に対して、XRD測定によって構成相の同定を行い、その結晶相(ゼオライト)がMFI型であることを確認した。当該ゼオライト膜部分の対イオンがNaであり、Si/Alのモル比が20であることから、NaZSM-5型ゼオライトであることを確認した。

#### 【0060】

50

得られたNaZSM-5型ゼオライト膜付多孔質支持体について脱水処理（120℃、2h、N<sub>2</sub> 50mL/min）を実施した後、恒温槽の温度を40℃にした以外は参考例1と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO透過度、及び分離係数を表1に示す。なお、NaZSM-5型ゼオライトについて、脱水処理したのは、細孔内に吸着した水分を除去するためである。

#### 【0061】

##### 実施例3

参考例3でエチレン分離性能評価を実施したNaZSM-5型ゼオライト膜付多孔質支持体を、実施例1と同様の方法でCHCl<sub>3</sub>蒸気に30日間暴露させた。その後、膜温度を40℃にした以外は参考例1と同様の条件で、エチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO透過度、及び分離係数を表1に示す。

10

#### 【0062】

##### 参考例4

特許文献（特許第6389625号公報）を参考にして、実施例1と同様の方法で作製したNaFAU型ゼオライト膜付多孔質支持体からAgFAU型ゼオライト膜付多孔質支持体を得た。参考例1と同様の条件で、エチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO透過度、及び分離係数を表1に示す。

#### 【0063】

##### 比較例1

参考例1と同様の方法で作製したNaFAU型ゼオライト膜付多孔質支持体を0.01モル%のAgNO<sub>3</sub>水溶液に2h浸漬した後、蒸留水で複数回洗浄してAgFAU型ゼオライト膜付多孔質支持体を得た。当該ゼオライト膜部分の対イオンがAgであることを確認した。当該膜付多孔質支持体を、実施例1と同様の方法でCHCl<sub>3</sub>蒸気に31日間暴露させた。その後、参考例1と同様の条件で、エチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO透過度、及び分離係数を表1に示す。

20

#### 【0064】

##### 【表1】

	ゼオライト膜	CHCl <sub>3</sub> 暴露 時間(日)	膜温度 (℃)	透過度(×10 <sup>-8</sup> mol/m <sup>2</sup> /s/Pa)		分離係数 (エチレン/CO)
				エチレン	CO	
参考例1	NaFAU	0	60	6.2	1.3	5
実施例1	NaFAU	31	60	17	3.6	5
参考例2	NaBEA	0	60	30	4.5	6
実施例2	NaBEA	32	60	27	3.9	7
参考例3	NaZSM-5	0	40	10	0.6	17
実施例3	NaZSM-5	30	40	45	3.0	15
参考例4	AgFAU	0	60	36	0.6	64
比較例1	AgFAU	31	60	25	17	1

30

#### 【0065】

表1から、ゼオライト膜における対イオンがアルカリ金属イオンである場合には、有機塩素化合物であるトリクロロメタンに暴露した後においても分離性能を保持していることが分かる。また、実施例1～3では、分離係数が1よりも大きく、有機塩素化合物に暴露した後であっても、エチレンとCOを含む混合ガスからエチレンを選択的に分離可能であることが分かる。特に、FAU型及びZSM-5型のゼオライトが用いられる実施例1及び3においては、トリクロロメタン暴露後に分離係数を保持したままエチレン透過度が増加していることが分かる。

40

#### 【0066】

##### 参考例5

参考例1と同様の方法で作製したNaFAU型ゼオライト膜付多孔質支持体を0.1モル%のLiCl水溶液に2h浸漬した後、蒸留水で複数回洗浄してLiFAU型ゼオライト膜付多孔質支持体を得た。当該膜付多孔質支持体を、図1に示す評価装置の恒温槽内へ取り付け、恒温槽の温度を80℃に保持した状態で、エチレン/窒素のモル比が20/8

50

0 の混合ガスとなるようにゼオライト膜表面へ供給し、エチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、窒素透過度、及び分離係数を表 2 に示す。

【 0 0 6 7 】

参考例 6

参考例 1 と同様の方法で作製した N a F A U 型ゼオライト膜付多孔質支持体について、参考例 5 と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、窒素透過度、及び分離係数を表 2 に示す。

【 0 0 6 8 】

参考例 7

参考例 1 と同様の方法で作製した N a F A U 型ゼオライト膜付多孔質支持体を 0 . 1 モル % の K C l 水溶液に 2 h 浸漬した後、蒸留水で複数回洗浄して K F A U 型ゼオライト膜付多孔質支持体を得た。当該膜付多孔質支持体について、参考例 5 と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、窒素透過度、及び分離係数を表 2 に示す。

【 0 0 6 9 】

参考例 8

参考例 1 と同様の方法で作製した N a F A U 型ゼオライト膜付多孔質支持体を 0 . 1 モル % の R b C l 水溶液に 2 h 浸漬した後、蒸留水で複数回洗浄して R b F A U 型ゼオライト膜付多孔質支持体を得た。当該膜付多孔質支持体について、参考例 5 と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、窒素透過度、及び分離係数を表 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

参考例 9

参考例 1 と同様の方法で作製した N a F A U 型ゼオライト膜付多孔質支持体を 0 . 1 モル % の C s C l 水溶液に 2 h 浸漬した後、蒸留水で複数回洗浄して C s F A U 型ゼオライト膜付多孔質支持体を得た。当該膜付多孔質支持体について、参考例 5 と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、窒素透過度、及び分離係数を表 2 に示す。

【 0 0 7 1 】

参考例 1 0

参考例 2 と同様の方法で作製した N a B E A 型ゼオライト膜付多孔質支持体について、恒温槽の温度を 6 0 にした以外は参考例 5 と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、窒素透過度、及び分離係数を表 2 に示す。

【 0 0 7 2 】

【表 2】

	ゼオライト膜	膜温度 (°C)	透過度 ( $\times 10^{-8} \text{ mol/m}^2/\text{s/Pa}$ )		分離係数 (エチレン/窒素)
			エチレン	窒素	
参考例 5	L i F A U	80	18	1.8	10
参考例 6	N a F A U	80	8.0	0.45	18
参考例 7	K F A U	80	3.0	0.22	14
参考例 8	R b F A U	80	10	1.1	10
参考例 9	C s F A U	80	4.0	0.22	18
参考例 1 0	N a B E A	60	11	1.5	7

【 0 0 7 3 】

表 2 から、ゼオライト膜における対イオンがアルカリ金属イオンである場合には、エチレンと窒素の混合ガスからエチレンを選択的に分離可能であることが分かる。

【 0 0 7 4 】

参考例 1 1

参考例 3 と同様の方法で作製した N a Z S M - 5 型ゼオライト膜付多孔質支持体を、0 . 1 モル % の L i C l 水溶液に 2 h 浸漬した後、蒸留水で複数回洗浄して L i Z S M - 5 型ゼオライト膜付多孔質支持体を得た。当該膜付多孔質支持体について、恒温槽の温度を

60 にした以外は参考例 1 と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO 透過度、及び分離係数を表 3 に示す。

【0075】

参考例 1 2

参考例 3 と同様の方法で作製した Na Z S M - 5 型ゼオライト膜付多孔質支持体について、参考例 1 1 と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO 透過度、及び分離係数を表 3 に示す。

【0076】

参考例 1 3

参考例 3 と同様の方法で作製した Na Z S M - 5 型ゼオライト膜付多孔質支持体を、0.1 モル % の K C l 水溶液に 2 h 浸漬した後、蒸留水で複数回洗浄して K Z S M - 5 型ゼオライト膜付多孔質支持体を得た。当該膜付多孔質支持体について、参考例 1 1 と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO 透過度、及び分離係数を表 3 に示す。

【0077】

参考例 1 4

参考例 3 と同様の方法で作製した Na Z S M - 5 型ゼオライト膜付多孔質支持体を、0.1 モル % の R b C l 水溶液に 2 h 浸漬した後、蒸留水で複数回洗浄して R b Z S M - 5 型ゼオライト膜付多孔質支持体を得た。当該膜付多孔質支持体について、参考例 1 1 と同様の条件でエチレン分離性能評価を実施した。エチレン透過度、CO 透過度、及び分離係数を表 3 に示す。

【0078】

【表 3】

	ゼオライト膜	膜温度 (°C)	透過度 ( $\times 10^{-8} \text{ mol/m}^2/\text{s/Pa}$ )		分離係数 (エチレン/C)
			エチレン	CO	
参考例 1 1	L i Z S M-5	60	37.5	3.1	11
参考例 1 2	N a Z S M-5	60	12.9	0.5	23
参考例 1 3	K Z S M-5	60	8.8	0.6	15
参考例 1 4	R b Z S M-5	60	13.4	1.4	10

【0079】

表 3 から、ゼオライト膜における対イオンがアルカリ金属イオンである場合には、エチレンと CO を含む混合ガスからエチレンを選択的に分離可能であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明のエチレン分離方法によれば、有機塩素化合物を含む気体に暴露された後であっても、エチレンを含む気体からエチレンを分離することが可能である。

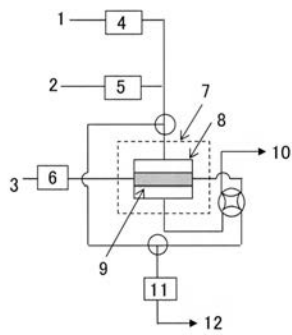
【符号の説明】

【0081】

- 1 エチレンガス
- 2 窒素ガス又は水素 / 一酸化炭素 / 二酸化炭素の混合ガス
- 3 ヘリウム
- 4 マスフローコントローラー
- 5 マスフローコントローラー
- 6 マスフローコントローラー
- 7 恒温槽
- 8 モジュール
- 9 ゼオライト膜付多孔質支持体 ( 塗漬し部 )
- 10 排気
- 11 ガスクロマトグラフ

## 1 2 排気

【 図 1 】



## フロントページの続き

(74)代理人 100192603

弁理士 網盛 俊

(72)発明者 酒井 求

東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内

(72)発明者 松方 正彦

東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内

(72)発明者 摩庭 篤

神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1 東ソー株式会社 東京研究センター内

(72)発明者 内田 雅人

神奈川県綾瀬市早川 2 7 4 3 番地 1 東ソー株式会社 東京研究センター内

F ターム(参考) 4D006 GA41 KA90 KE16Q MA02 MA03 MA04 MA06 MA31 MB04 MB11  
MC02 MC03 MC04 MC05 PA10 PB62 PB63 PB64 PB65 PB66  
PB67 PB68 PB70  
4G073 BA03 BA04 BA05 BA06 BA07 BD15 BD18 CZ13 CZ49 CZ50  
DZ02 FA04 GA01 GA03 GA40 GB02 UA20 UB40