

多結晶ゼオライト膜における分子ふるい作用の発現



研究ノート

松方正彦*, 上山惟一

Appearance of Molecular Sieving Property
in A Polycrystalline Zeolitic Membrane

Key Words : Zeolite, Membrane, Vapor-phase transport method,
Molecular Sieving Property

1. はじめに

ゼオライトは0.3-1nmの均一で剛直な細孔をもつ一連の結晶性アルミノシリケートの総称

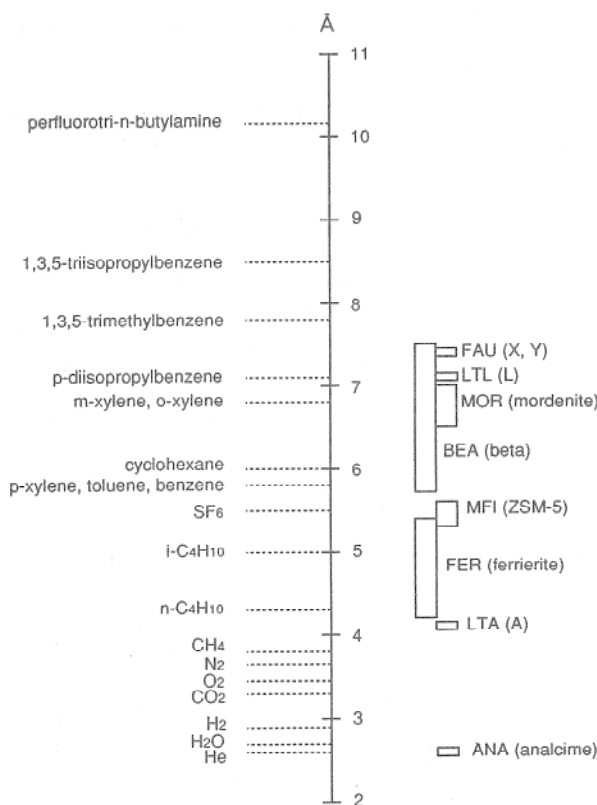


図1 代表的な分子の有効分子径とゼオライトの細孔入口径との関係

である。図1に種々の分子の有効性とゼオライトの細孔入口径の関係を示した。このようにゼオライトの細孔は小分子と同程度のサイズであり、分子が細孔内に入るか入らないか、あるいは細孔内拡散係数の差によって分子の大きさを見分け、分離する作用(分子ふるい作用)を発揮する。この性質を利用してゼオライトは古くから吸着分離剤などとして用いられてきた。

分子ふるい作用をもつゼオライトを薄膜化することができれば、分子レベルの超高度連続分離が可能無機膜の実現が期待できる。さらに既往の有機膜では耐えることの難しい高温における膜分離、反応分離プロセス、分子選択性のセンサーや非線形な特性をもった導電材料、光学材料などへの広範な展開も期待できる。

そこで我々は気相輸送法と呼ばれる新しいゼオライト合成法を用いてゼオライト薄膜を合成し、そのガス透過特性、浸透気化分離特性を検討している。本稿では、気相輸送法なるゼオライト合成法について述べた後、ゼオライト膜の一種であるモルデナイト膜の芳香族炭化水素分離特性について紹介する。

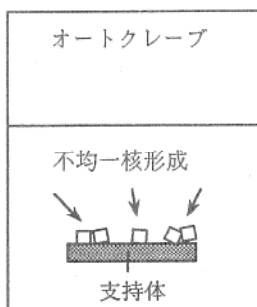
2. 気相輸送法によるゼオライト合成と薄膜化

図2には既往のゼオライト合成法である水熱合成法と本研究で開発した気相輸送法を比較して図示した。水熱合成法は液相中でゼオライトを核発生せしめる手法であるのに対し、気相輸送法は予め乾燥アルミノシリカゲルを調製しておき、これに結晶化剤となる有機試薬を気相から供給して結晶化せしめる手法である。気相輸

* Masahiko MATSUKATA
1960年9月29日生
平成元年早稲田大学理工学研究科
博士後期課程応用化学専攻修了
現在、大阪大学基礎工学部、化学
工学科、助手、工学博士、反応工
学
TEL 06-850-6256



(A) 水熱合成法



(B) 気相輸送法

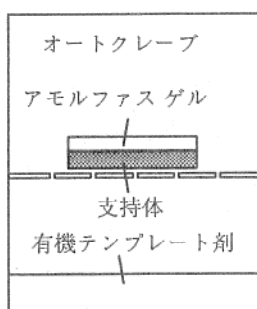


図2 水熱合成法と気相輸送法の比較

送法は Xu ら¹⁾ が乾燥アルミノシリカゲルを有機蒸気中で処理すると ZSM-5 が生成することを始めて見いだしたもので、我々³⁾ および Kim ら²⁾ が発展させてきた。

図2からもわかるように水熱合成法で膜を合成する場合には液相中に支持体を浸せきしておき、支持体上に緻密なゼオライト膜が成長する条件を探索することとなる。気相輸送法の場合には非晶質ゲルを緻密に製膜しておき、これを結晶化することによりゼオライト膜が得られることになる。

我々がこれまで気相輸送法によって合成に成功したゼオライトは ZSM-5、フェリエライト、KZ-1、KZ-2、モルデナイトなどである。この合成法には仕込み組織と同じ Si/Al 比をもつゼオライトが合成できるなどの特長がある。

ゼオライトの薄膜化に当たって支持体には平均細孔径 $0.1 \mu\text{m}$ のアルミナ多孔質板を用いた。アルミノシリケートゲルを調製し、それをディッピング法により支持体に塗布、乾燥後、気相輸送法により結晶化した。緻密なゼオライト膜を得るための最も重要なポイントは (1) ゲル調製時の pH および (2) 支持体とゲルの濡れであっ

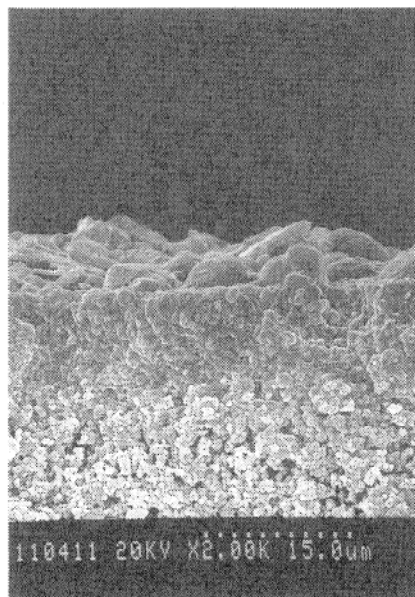


図3 モルデナイト膜の横断面のSEM像

た^{4,5)}。図3にはモルデナイト膜横断面のSEM写真を示す。アルミナ支持体中にモルデナイトが染み込んだように形成されている。膜は多結晶体であり、結晶はランダムに配向していた。

3. ゼオライト膜の分離機能

モルデナイト膜の片側を室温で液相の1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (TIB) に接触させ、片側を真空排気したところ、TIBは全く透過しなかった。TIBの有効分子径 (0.85nm) はモルデナイトの細孔径 ($0.65 \times 0.70 \text{nm}$) より大きいため、この結果は結晶粒界にピンホールは存在せず膜が緻密であることを示している。

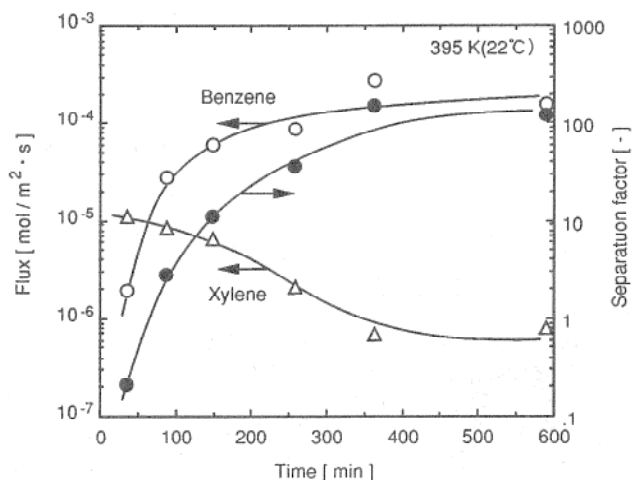


図4 予めキシレンを吸着させたMOR膜のベンゼン/p-キシレン混合物の浸透気化特性

TIBの透過試験と同様に室温にてベンゼン/p-キシレン混合液を膜の片側に接触させ、他方から真空排気して透過分離試験(浸透気化分離)を行なった結果を図4に示す。

予め膜をキシレンに接触させておいたため、始めはp-キシレンの透過流束が大きい、徐々にベンゼンが優先的に透過するようになり、定常状態ではベンゼン/p-キシレンの分離係数が約100となった。この条件下での気液平衡から予測される分離係数は11.5であり、極めて高い選択性が得られた。モルデナイトは一次元の直線的な細孔構造をもっており、細孔内では芳香族炭化水素がすれちがうことは難しい。従って、ここで得られた高い選択性はモルデナイトの細孔入口においてより嵩高いp-キシレンが選択的に排除されベンゼンが優先的に膜内に取り込まれた、すなわち分子ふるい機能が発現した結果と考えることができる。

4. お わ り に

本稿では気相輸送法を用いたピンホールのない緻密なゼオライト膜の合成法、およびゼオライト膜による形状選択性分離の例を示した。ゼオライト膜の開発研究はここ2年ほどの間に世

界的にも爆発的な活況を呈しており、その盛り上がり故製膜しただけで論文になる時期はわずか2年程で終わってしまった。今後とも種々の緻密なゼオライト膜の合成法の確立に努めると共に、形状選択性を用いた分離プロセスの開発、各種センサーの開発など広範囲へ研究を展開したいと考えている。

6. 参 考 文 献

- 1) Xu, W., Dong, J., Li, J., Li, J., and Wu, F., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 755 (1990).
- 2) Kim, M. H., Li, X. H. and Davis, M. E., Microporous Materials, 1, 191 (1993).
- 3) Matsukata, M., Nishiyama, N. and Ueyama, K., Microporous Materials, 1, 219 (1993).
- 4) Matsukata, M., Nishiyama, N. and Ueyama, K., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 339 (1994).
- 5) Matsukata, M., Nishiyama, N. and Ueyama, K., Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 1183 (1994).

