

《解 説》

ゼオライト膜の調製とその性質

佐野 庸治*

物質工学工業技術研究所

ゼオライトの結晶化過程に関する知見を得るという観点から、ゼオライト結晶単独からなるゼオライト多結晶膜の調製について検討した。得られたZSM-5、シリカライト及びZSM-11ゼオライト膜の両面と断面の結晶形態及びAl濃度の解析から、(1)ゼオライト膜は結晶の積み重ねによって形成されること、及び(2)結晶化の初期にはシリケート種が優先的にゼオライト骨格に組み込まれ、Siリッチな結晶が形成されることが明らかとなった。SAPO-5、-11、-17多結晶膜についても同様な結果が得られた。

また、ステンレス及びアルミナ多孔質基板上にシリカライト膜を調製し、その分離膜素材としての可能性について検討した。多結晶膜であるため結晶粒界に基づく細孔や膜の前処理操作の際に生成する欠陥やクラックが問題になるものの、シリカライト膜は本質的にはアルコール選択透過型分離膜として利用できることが明らかとなった。

1. はじめに

結晶構造中に分子レベルの大きさの細孔を有する結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、固体酸触媒、気体や液体の吸着剤、陽イオン交換剤等として幅広く用いられている。最近、このゼオライトを気体や液体の分離膜へ応用しようという観点から、ゼオライト膜の調製に関する研究が活発に行なわれている¹⁾。これは、ゼオライトの持つ細孔及び高い耐熱性を利用しようとするものである。しかし、通常の水熱合成条件下で得られるゼオライトは粉末状であるため、ゼオライト膜は主として(1)ポリマー中へゼオライト結晶を分散させることにより、あるいは(2)無機多孔質存在下でゼオライトの結晶化を行いその表面にゼオライトを結晶化させることにより調製されている。

ところで、ごく最近ゼオライト結晶だけからなるゼオライト膜の調製に関する研究が注目されるようになってきた^{2~8)}。得られるゼオライト膜は多結晶膜でありその機械的強度は弱い、種々の気体の透過実験が行われている。著者らもゼオライトの結晶成長過程に関する知見を得るという観点から同様なゼオライト多結晶膜について検討しており、ZSM-5、シリカライト、ZSM-11膜が得られることを既に見出した^{9~15)}。膜の厚さ方向のAl濃度及び結晶形態の変化からゼオライトの結晶成長の経時変化

に関する知見を得ることができる。

本稿では、ゼオライト多結晶膜の調製及び分離膜素材としての可能性について、著者らの結果について概説する。

2. テフロン板を用いるゼオライト膜の調製

ゼオライト膜(シリカライト、ZSM-5、ZSM-11)は、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源、結晶化調整剤(R:テトラ-*n*-プロピルアンモニウムブロマイド(TPABr)あるいはテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド(TBABr)および蒸留水から調製した水性ゲル混合物(0.1TPABr(TBABr)・0.05Na₂O・0~0.01Al₂O₃・SiO₂・70~100H₂O)を図1のようにテフロン板存在下で所定の温度、時間水熱処

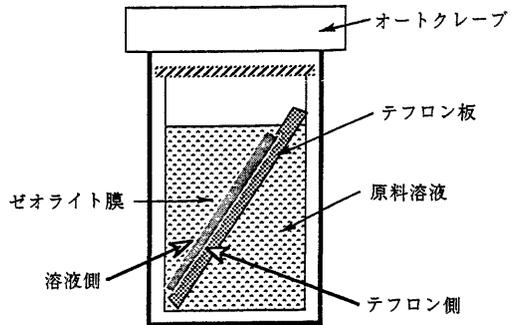


図1 ゼオライト多結晶膜の調製方法

* 現在：北陸先端科学技術大学院大学

表1 ゼオライト膜の調製条件とその結果

| Run No. | ゼオライト | 水熱合成条件 | | | | 生成物の形態 | |
|---------|--------|-----------------------------------|---------|--------|----|--------|----|
| | | H ₂ O/SiO ₂ | 温度 (°C) | 時間 (h) | 攪拌 | 膜 | 粉末 |
| 1 | ZSM-5 | 40 | 170 | 48 | 無 | | ○ |
| 2 | ZSM-5 | 70 | 170 | 48 | 無 | ○ | ○ |
| 3 | ZSM-5 | 80 | 130 | 48 | 無 | アモルファス | |
| 4 | ZSM-5 | 80 | 150 | 48 | 無 | アモルファス | |
| 5 | ZSM-5 | 80 | 150 | 16 | 有 | | ○ |
| 6 | ZSM-5 | 80 | 150 | 120 | 無 | ○ | ○ |
| 7 | ZSM-5 | 80 | 170 | 48 | 無 | ○ | |
| 8 | ZSM-5 | 80 | 170 | 48 | 有 | | ○ |
| 9 | ZSM-5 | 80 | 200 | 48 | 無 | | ○ |
| 10 | ZSM-5 | 100 | 170 | 48 | 無 | ○ | |
| 11 | シリカライト | 80 | 170 | 48 | 無 | ○ | |
| 12 | ZSM-11 | 80 | 170 | 48 | 無 | アモルファス | |
| 13 | ZSM-11 | 80 | 170 | 144 | 無 | ○ | |

合成条件：SiO₂/Al₂O₃=100, TPABr (TBABr)/SiO₂=0.1, OH⁻/SiO₂=0.1

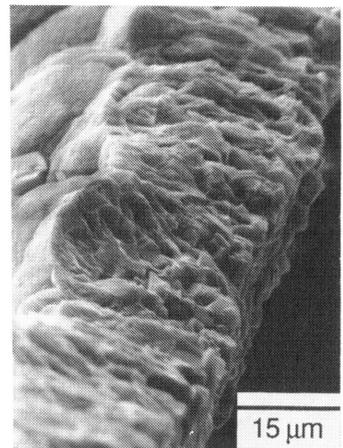
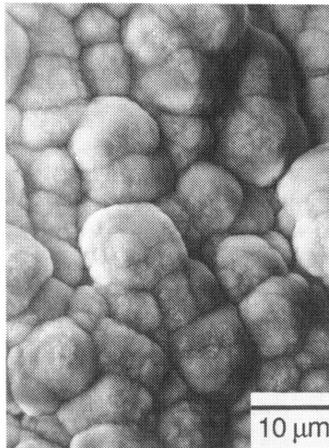
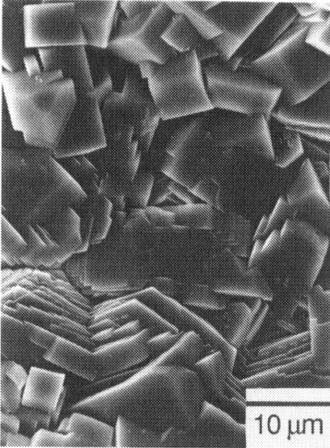
理することにより調製した。表1にはその調製条件とその結果を示す。生成するゼオライトの結晶形態は調製条件に大きく依存し、仕込水性ゲル混合物のH₂O/SiO₂比70以上、無攪拌下でZSM-5、シリカライト及びZSM-11ゼオライト多結晶膜がテフロン板上に得られた。ゼオライト膜の収量は、170°C・48時間の合成条件下では水性ゲル混合物から計算される量の80~90%であった。しかし、H₂O/SiO₂比が70以上の場合でも結晶化温度を200°CにするとZSM-5ゼオライト膜は得られなかった。

得られたゼオライト多結晶膜のSEM写真を図2に示す。ZSM-5ゼオライト膜では結晶形態は膜の両面で大きく異なり、テフロン側(結晶化の初期に相当)は5~10μmの大きさの結晶から構成されていた。一方、溶液側(結晶化の後期に相当)には明瞭な形をした結晶は観察されなかった。しかし、K⁺イオン交換後のK/Al比はほぼ1.0であったことから、Alのほとんどはゼオライト骨格構造中に存在していると考えられる。このことは、溶液側もZSM-5ゼオライトの微結晶からできていることを示している。シリカライト膜の両面はともに明瞭な形をした結晶から構成されており、溶液側の結晶はテフロン側に比較して大きかった。ZSM-11ゼオライト膜の結晶形態はZSM-5ゼオライト膜と同様に両面で著しく異なり、テフロン側には形のはっきりした結晶は観察されなかった。これらゼオライト膜の両面での結晶粒子径の違いは、結晶化の進行にともなう原料溶液中のSi、Al濃度の減少及びそれともなう生成する結晶核の数の変化等によるものと思われる

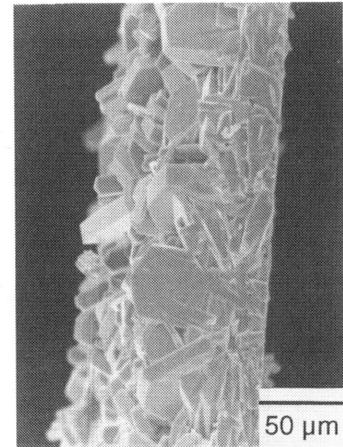
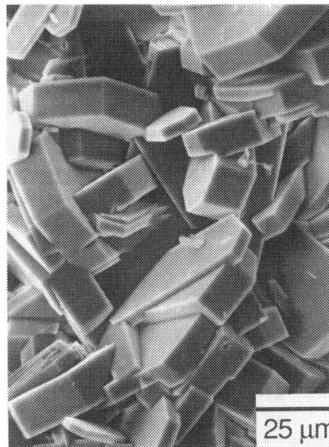
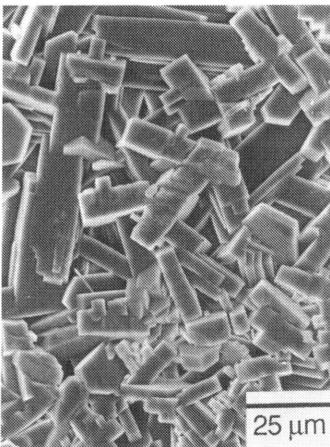
る。なお、いずれの多結晶膜の膜厚も一定でなく30~100μmであった。また、膜の機械的強度は非常に弱かった。

図3には結晶化温度170°Cで結晶化時間を変えて合成したZSM-5ゼオライト膜の両面のSEM写真を示す。テフロン側は結晶化時間とともに結晶が密になり、さらに結晶の面がフラットになっていくのが観察された。一方、溶液側には結晶化時間6、14時間ではテフロン側と同様な大きさの結晶が観察されたが、結晶化時間が24、48時間と長くなるにつれてその表面は微結晶で覆われてきた。表2にはこれらの膜の膜厚とEDXにより求めた表面SiO₂/Al₂O₃比を示す。なお、共存していたアモルファスゲルの表面SiO₂/Al₂O₃比も併せて示す。表面SiO₂/Al₂O₃比は分析箇所によりバラツクものの明瞭な傾向を示した。テフロン側のSiO₂/Al₂O₃比はいずれも仕込の値100に比べてかなり大きく、またその値は結晶化時間とともに若干増加した。テフロン側は結晶時間とともに溶液との接触が困難になること、また溶液中のAl濃度が結晶化時間とともに高くなっていることを考慮すれば、テフロン側にSiO₂/Al₂O₃比の大きな結晶が新たに生成することは考えにくい。したがって、このSiO₂/Al₂O₃比の増加は、結晶化初期に生成したゼオライト結晶の一部が再溶解し、再結晶するとき高シリカな結晶が成長したものと考えられる¹⁶⁾。溶液側の値は、結晶化時間6時間では仕込の値とほぼ同じであったが、その後結晶化時間とともに著しく減少した。この溶液側表面近傍でのAlの濃縮は、結晶化初期にはシリケート種が優先的

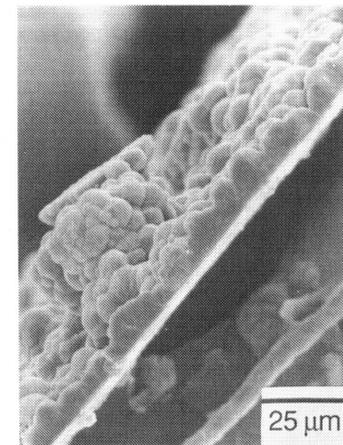
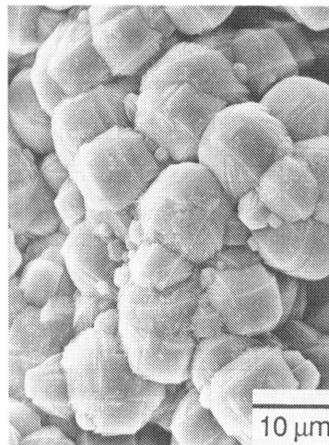
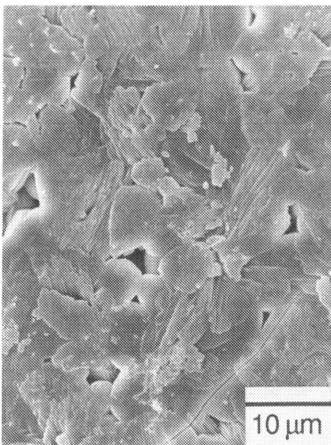
ZSM-5



シリカライト



ZSM-11



テフロン側

溶液側

断面

図2 ゼオライト多結晶膜のSEM写真

表2 結晶化時間を変えて合成したZSM-5ゼオライト膜の膜厚と表面SiO₂/Al₂O₃比

| 結晶化時間 (h) | 膜厚 (μm) | EDXにより求めた表面SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 | | |
|--------------|-------------------------|---|-----|----------|
| | | 膜 | | アモルファスゲル |
| | | テフロン側 | 溶液側 | |
| 3 | — | — | — | 101 |
| | | | | 98 |
| | | | | 136 |
| 6 | 20~50 | 189 | 103 | 80 |
| | | 302 | 158 | 76 |
| | | 242 | 103 | |
| 14 | 20~60 | 331 | 72 | 73 |
| | | 183 | 70 | 65 |
| | | 231 | 83 | |
| 24 | 30~80 | 354 | 35 | 67 |
| | | 234 | 33 | 81 |
| | | 401 | 76 | 53 |
| 48 | 30~100 | >600 | 26 | |
| | | | 41 | |
| | | 390 | 21 | |

にゼオライト骨格に組み込まれ、その後Alリッチなゼオライトが晶出することを示している¹⁷⁾。このことは、溶液中に共存していたアモルファスゲルの表面SiO₂/Al₂O₃比も結晶化時間とともに小さくなっていくことから示唆される。

ZSM-5ゼオライト膜の構造をさらに明らかにするため、結晶化時間48時間のゼオライト膜の断面のAl分布及び結晶性を調べた。図4にはEDX-STEM(ビーム径約200Å)により求めた膜断面のSiO₂/Al₂O₃比の変化を示す。テフロン側近傍のSiO₂/Al₂O₃比は仕込の値100に比べかなり大きな値(315)を示した。しかし、溶液側になるにつれてその値は小さくなり、溶液側近傍では仕込の値の約1/5であった。また、膜内には前後の値に比べSiO₂

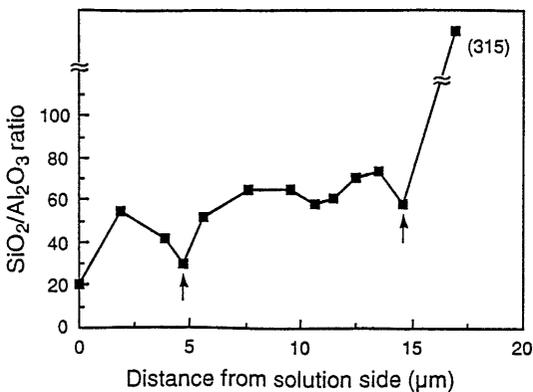


図4 ZSM-5ゼオライト膜断面のAlの分布

/Al₂O₃比の小さなすなわちAlリッチな箇所(図中の矢印)が存在した。図5及び6には膜断面のTEM写真と電子線回折像をそれぞれ示す。膜の内部には、回折像が単結晶図形を与える部分(a)以外に微結晶の凝集している部分(b)や粒界(c)も存在した。これらの回折像は単結晶図形ではなく、結晶性が低いことがわかる。図4のAlリッチな部分は結晶性の低い微結晶の凝集したものであった。

以上の結果から、テフロン板上に生成するゼオライト多結晶膜は図7のようにゼオライト結晶の積み重ねによって形成されることが明らかとなった。しかし、結晶核はどこで発生しどこで成長したのか(溶液中あるいはテフロン板表面)、あるいは最初に生成したゼオライト結晶はテフロン板表面のどのような部分と相互作用して固定されたのかなどゼオライト膜の成長過程の詳細については現段階では明らかではない。

3. セルロース成形体を用いるゼオライト膜の調製

ZSM-5ゼオライトの合成に種々のアルコールが結晶化調整剤として有効であることは既に報告されている^{18,19)}。これは、水酸基が何らかの結晶成長の場を提供していることを示唆している。このような観点から、多くの水酸基を有するセルロース繊維がからみあってできている濾紙を用いてゼオライト膜の調製を検討した。

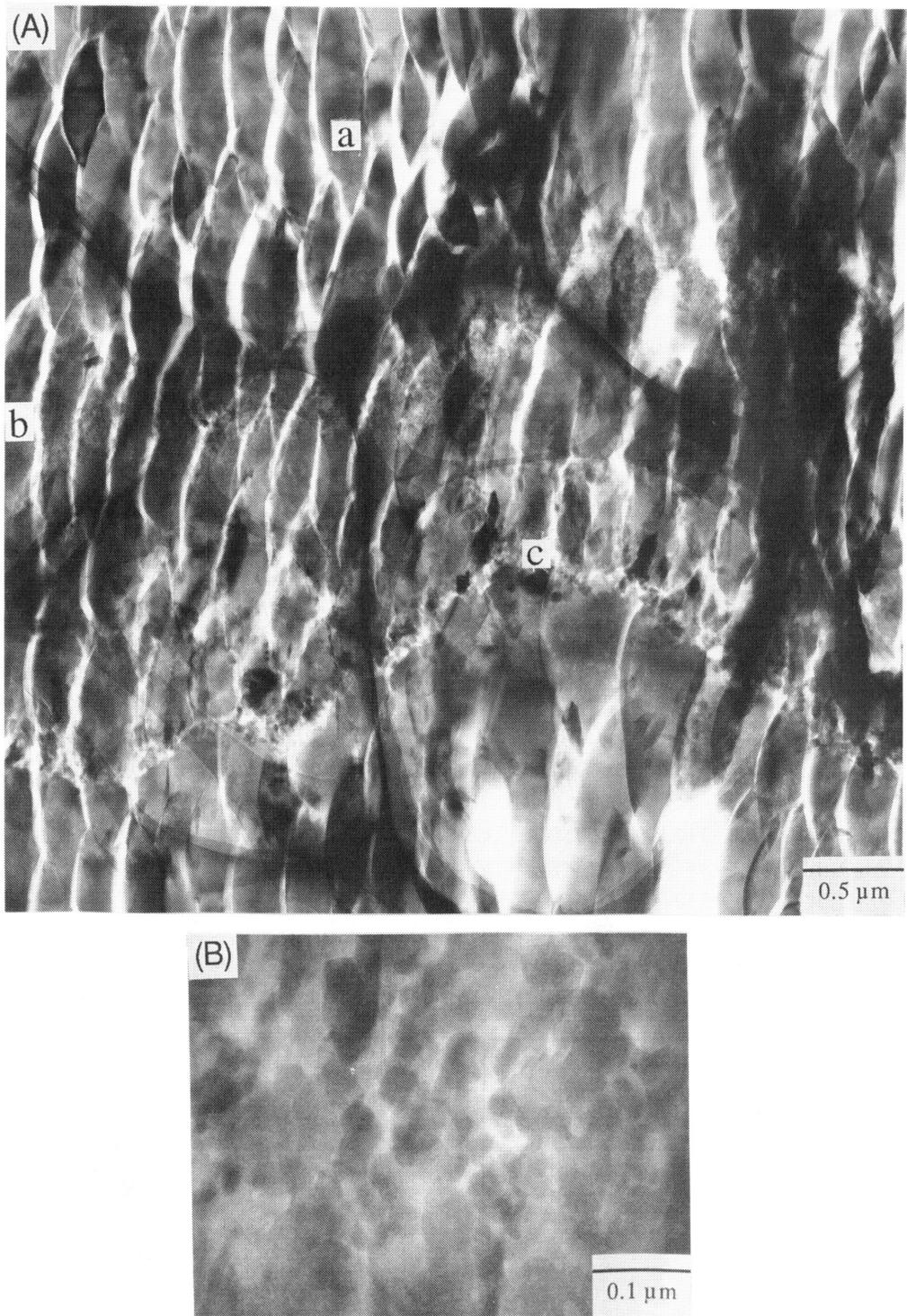


図5 ZSM-5ゼオライト膜のTEM写真
(A) 膜の断面
(B) (A)のbの部分(高倍率)

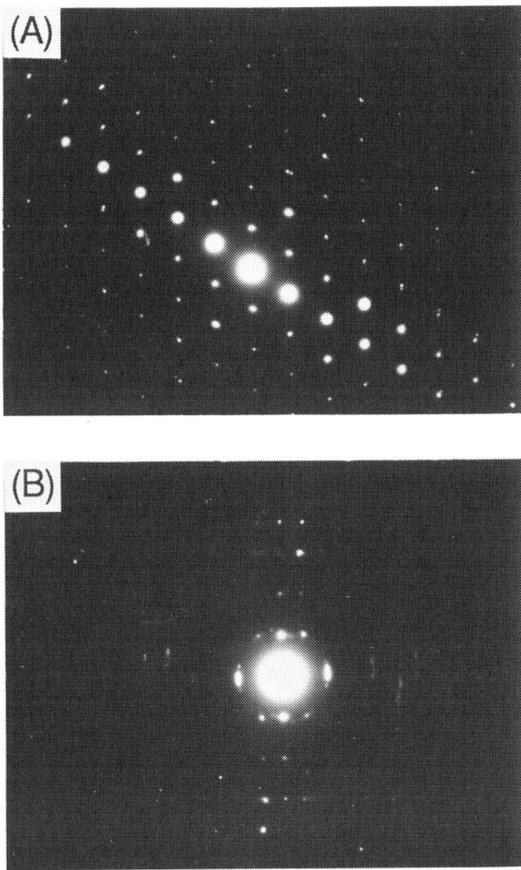


図6 ZSM-5ゼオライト膜の電子線回折像
 (A) 図5のaの部分
 (B) 図5のbの部分

図8には濾紙を用いて合成したセルロース-シリカゼオライト複合体の薄膜X線回折図を示す。結晶化時間とともに濾紙に基づく回折ピークが減少し、濾紙の表面がゼオライトで覆われていくことがわかる。この複合体の形状は用いる濾紙の形を変えることにより自由にコントロールすることができる。図9に

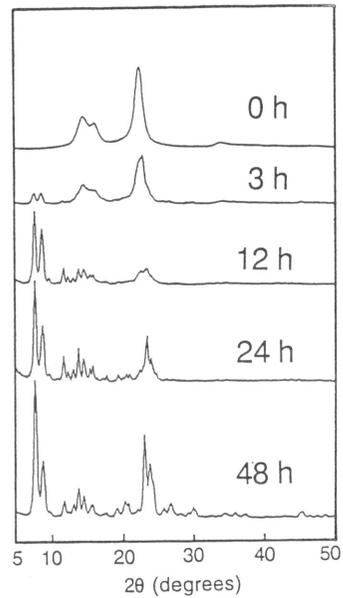


図8 複合体の薄膜X線回折図

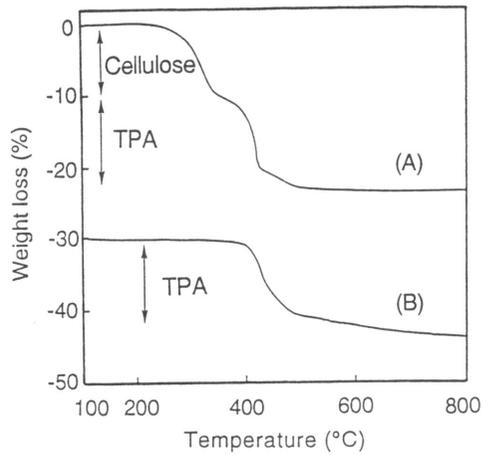


図9 複合体のTG曲線
 (A) 濾紙を用いて調製した膜
 (B) テフロン板を用いて調製した膜

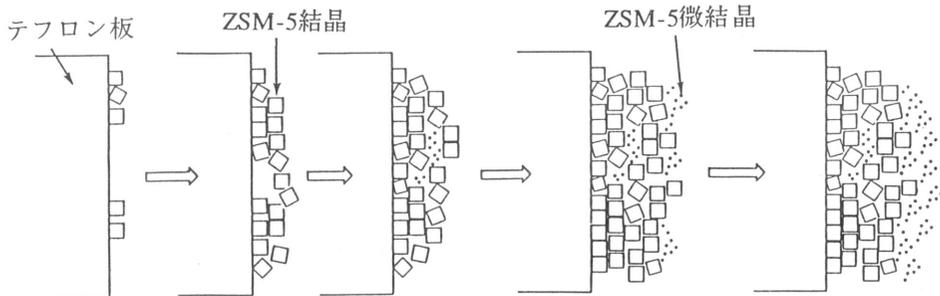


図7 ZSM-5ゼオライト膜の成長過程

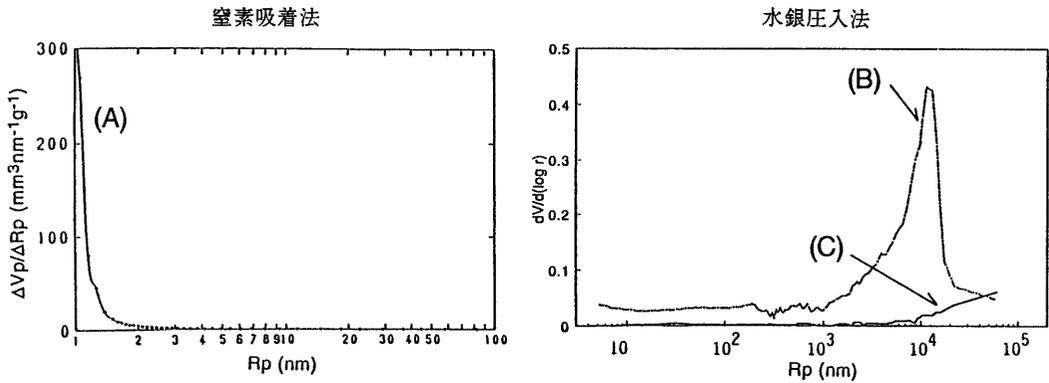


図10 シリカゼライト膜の細孔分布
 (A)(B) 濾紙を用いて調製した膜
 (C) テフロン板を用いて調製した膜

は複合体の熱分析の結果をテフロン板上に生成したシリカゼライト膜の結果と併せて示す。テフロン板を用いて調製したシリカゼライト膜のTG曲線には、380～500℃に結晶化調整剤であるTPAカチオンの分解に起因する重量減少が観察された。一方、複合体のTG曲線にはこの重量減少以外に250～350℃に重量減少が観察された。これは複合体中に含まれているセルロースの燃焼に基づくものである。なお、500℃・20時間焼成後においてもシリカゼライト膜は粉化せず焼成前の形状をそのまま保持した。このことは、膜を構成する個々の結晶は強く結合していることを示している。

テフロン板及び濾紙を用いて調製したゼオライト膜はいずれも多結晶膜であり結晶粒界に基づくマクロ孔の存在が当然予想される。図10には窒素吸着および水銀圧入法により求めたシリカゼライト膜の細孔分布を示す。テフロン板を用いて調製したシリカゼライト膜の細孔分布曲線にはメソ孔及びマクロ孔の範囲にピークは観察されず、結晶粒界に基づく細孔やクラックは存在しないことがわかる。一方、濾紙を用いて調製したシリカゼライト膜には細孔径が約 10^4 nm程度のマクロ孔が存在した。このマクロ孔は濾紙の焼失により生成したものであり、分離素

材として利用する場合には分離性能及び機械的強度の点から問題になる。そこで、膜をSi、Al及びTi等のアルコキッドで処理し、その後焼成することによりこのマクロ孔を金属酸化物で埋めることを試みた。Alアルコキッドを用いた場合、このマクロ孔を1回の処理で完全に消失することはできなかったが、その細孔容量は約1/3に減少した。

ところで、こうして得られたゼオライト多結晶膜の機械的強度はまだ弱く、そのままの形では分離膜素材として用いることはできなかった。

4. 多孔質基板を用いるゼオライト膜の合成

膜の機械的強度をさらに向上させる目的で無機多孔質基板上へのゼオライト多結晶膜の調製を検討した。膜調製の際には多孔質基板はオートクレーブの

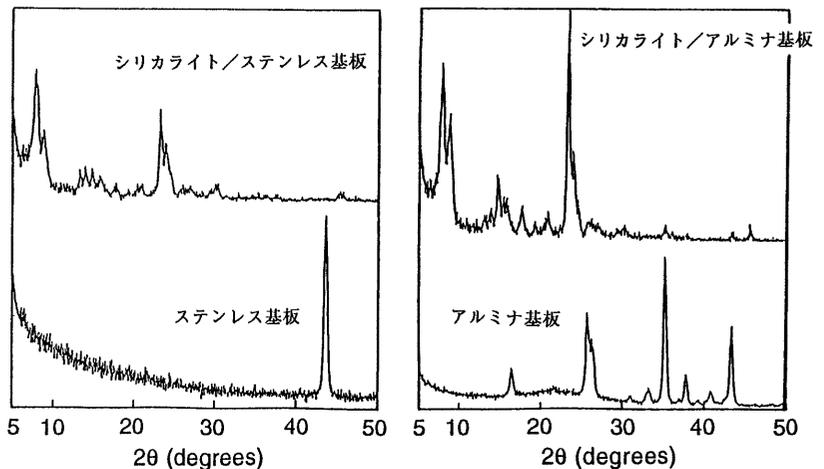
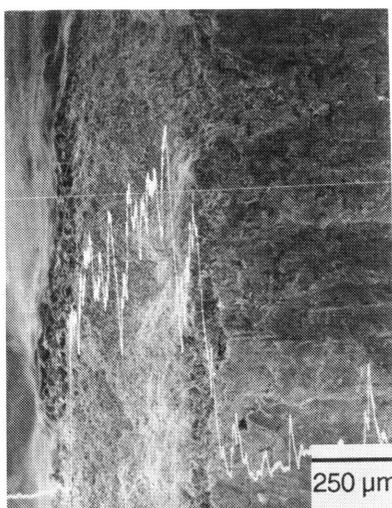
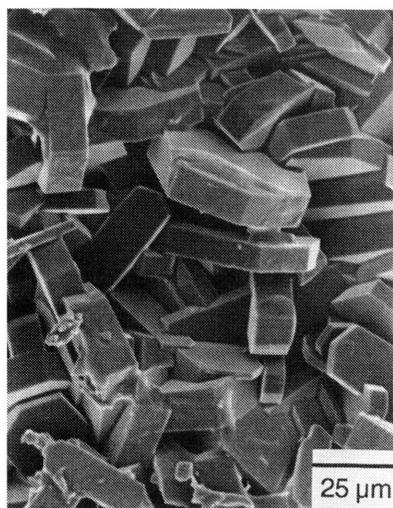


図11 多孔質基板上に形成したシリカゼライト膜の薄膜X線回折図

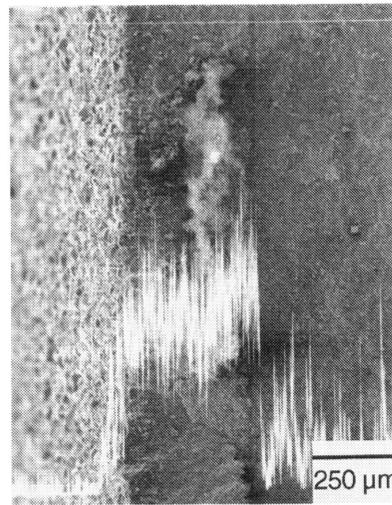
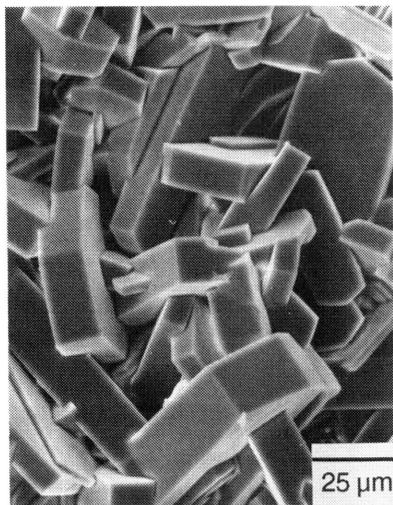
底に静置した。図11及び12には多孔質基板（ステンレス及びアルミナ多孔質基板）上に形成したシリカライト膜の薄膜X線回折図とSEM写真及びSi線分析の結果をそれぞれ示す。いずれの場合も薄膜X線回折図にはシリカライトの回折ピークだけが観察され、基板のピークは検出されなかった。Si線分析により求めたシリカライト膜の厚さはステンレス及びアルミナ基板の場合それぞれ約460 μm 及び約400 μm であった。図13にはステンレス基板から剥

離したシリカライト膜の断面のSEM写真を示す。基板に近い部分は小さな結晶からなっており、また密には詰まっておらず粒界が存在しているように見える。一方、溶液側すなわち結晶化の終わりの段階でできた部分は結晶も大きく密に詰まっていた。図14には水銀圧入法で測定したこの膜の細孔分布を示す。図から明らかなように細孔径約500nmのメソ孔が存在した。もしこのような細孔が膜を貫通していれば、シリカライト膜は分離膜として作用する

ステンレス基板



アルミナ基板



表面

断面

図12 多孔質基板上に形成したシリカライト膜の表面と断面のSEM写真とSi線分析

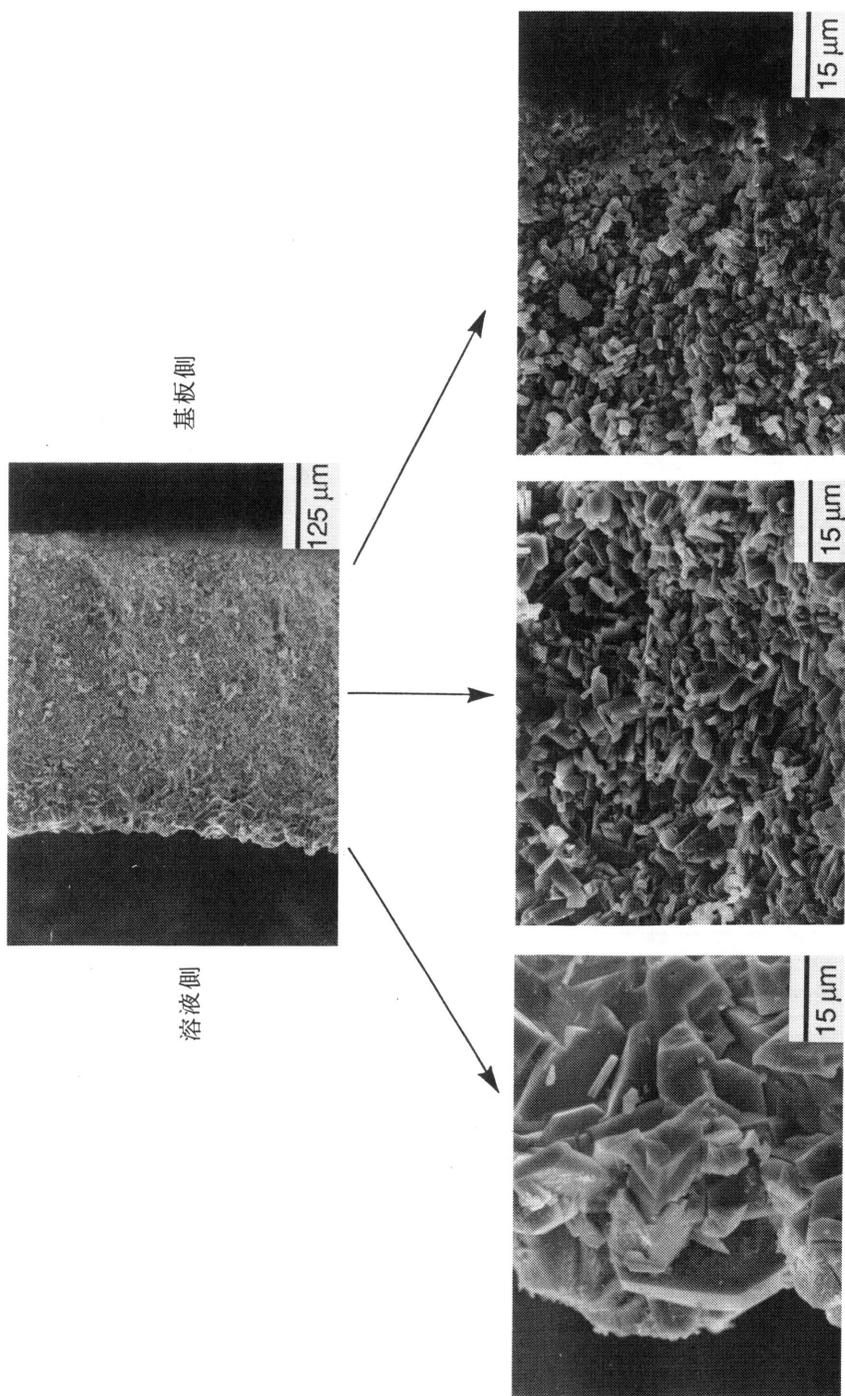


図13 ステンレス基板から剥離したシリカライト膜の断面のSEM写真

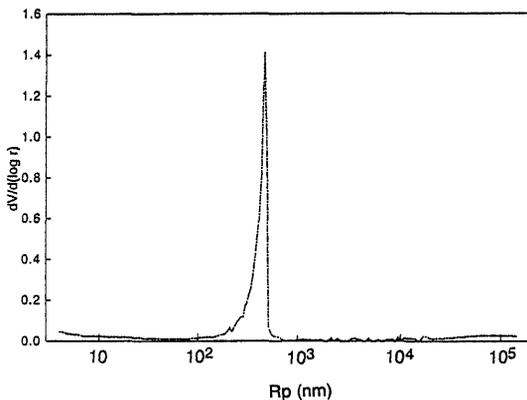


図14 ステンレス基板から剥離したシリカゼライト膜の細孔分布

とは考えられない。しかし、後述のように分離性能を示したということ、及び細孔分布測定後のシリカゼライト膜の溶液側に近い部分は白く、水銀が染み込んだように見えなかったことから、存在するメソ孔は基板に近い部分の結晶粒界に基づく細孔と思われる。これらの結果から、シリカゼライト膜は多孔質基板上に比較的緻密に形成されていることがわかる。

5. SAPO膜の調製

次に、ゼオライト類似の結晶構造を有する結晶性シリコアルミノリン酸塩(SAPO)膜の調製について検討した。膜の調製は、アルミナ源、リン源、シ

リカ源、結晶化調整剤(R)および蒸留水から調製した水性ゲル混合物($1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{R} \cdot 47\text{H}_2\text{O}$)をゼオライト膜の合成の場合と同様テフロン板存在下で所定の温度、時間水熱合成することにより調製した。

表3に種々のSAPO膜の調製条件とその結果を示す。SAPO-5, -11, -17, -34および-41の場合にはテフロン板上に多結晶膜が得られた。その収量は、仕込水性ゲル混合物の量から計算される量の10~20%であった。また、膜厚は均一ではなく30~200 μm であった。図15にはこれらのSAPO膜の両面及び断面のSEM写真を示す。結晶形態は両面で著しく異なり、テフロン側は小さな多くの結晶の集まりからできていた。一方、溶液側はテフロン側よりも大きな結晶から形成されていた。

次に、膜の組成分析を行った結果を表4に示す。EDXによる表面P/Al比は、膜の両面でほとんど差がみられなかったが、Si/Al比はいずれのSAPO膜においても、テフロン側が溶液側よりも小さくなっていることが明らかとなった。ICPにより分析したバルクの組成はいずれの膜においても両面の間の値を示した。テフロン側から溶液側に向かって結晶成長が起ることを考えると、これらの結果は、結晶化の初期においてはSiがSAPO骨格構造内に取り込まれ難く、結晶性アルミノリン酸塩(AIPO)に近い結晶が優先的に生成していることを示しており、ZSM-5ゼオライト膜の場合と同様な結果であった。

表3 SAPO膜の調製条件とその結果

| Run No. | SAPO | シリカ源 | アルミナ源 | 結晶化調整剤 | 水熱合成条件 | | 膜 |
|---------|---------|------|-------|--------------------|--------|-------|---|
| | | | | | 温度(°C) | 時間(h) | |
| 14 | SAPO-5 | CS | AIP | DEA | 200 | 24 | ○ |
| 15 | SAPO-5 | CS | AIP | DEA | 200 | 72 | ○ |
| 16 | SAPO-5 | CS | AIP | DEA | 200 | 120 | ○ |
| 17 | SAPO-5 | TEOS | AIP | DEA | 200 | 24 | ○ |
| 18 | SAPO-5 | TEOS | AIP | DEA | 200 | 72 | ○ |
| 19 | SAPO-11 | CS | AIP | Pr ₂ NH | 150 | 133 | ○ |
| 20 | SAPO-16 | CS | AIP | キヌクリジン | 200 | 48 | × |
| 21 | SAPO-17 | CS | AIP | シクロヘキシルアミン | 200 | 50 | ○ |
| 22 | SAPO-20 | CS | ベーマイト | TMAOH | 125 | 68 | × |
| 23 | SAPO-31 | VN-3 | AIP | Pr ₂ NH | 125 | 133 | × |
| 24 | SAPO-34 | CS | AIP | TEAOH | 200 | 120 | ○ |
| 25 | SAPO-37 | VN-3 | ベーマイト | TPAOH | 200 | 24 | × |
| 26 | SAPO-40 | VN-3 | ベーマイト | TPAOH + Am | 200 | 24 | × |
| 27 | SAPO-41 | VN-3 | ベーマイト | TBAOH | 200 | 144 | ○ |

CS: コロイダルシリカ, VN-3: 高純度シリカ粉末, TEOS: オルトケイ酸エチル
 DEA: ジエチルエタノールアミン, Pr₂NH: ジ-n-プロピルアミン, TMAOH: 水酸化テトラメチルアンモニウム, TEAOH: 水酸化テトラエチルアンモニウム, TPAOH: 水酸化テトラプロピルアンモニウム, TBAOH: 水酸化テトラブチルアンモニウム, Am: 酢酸アンモニウム

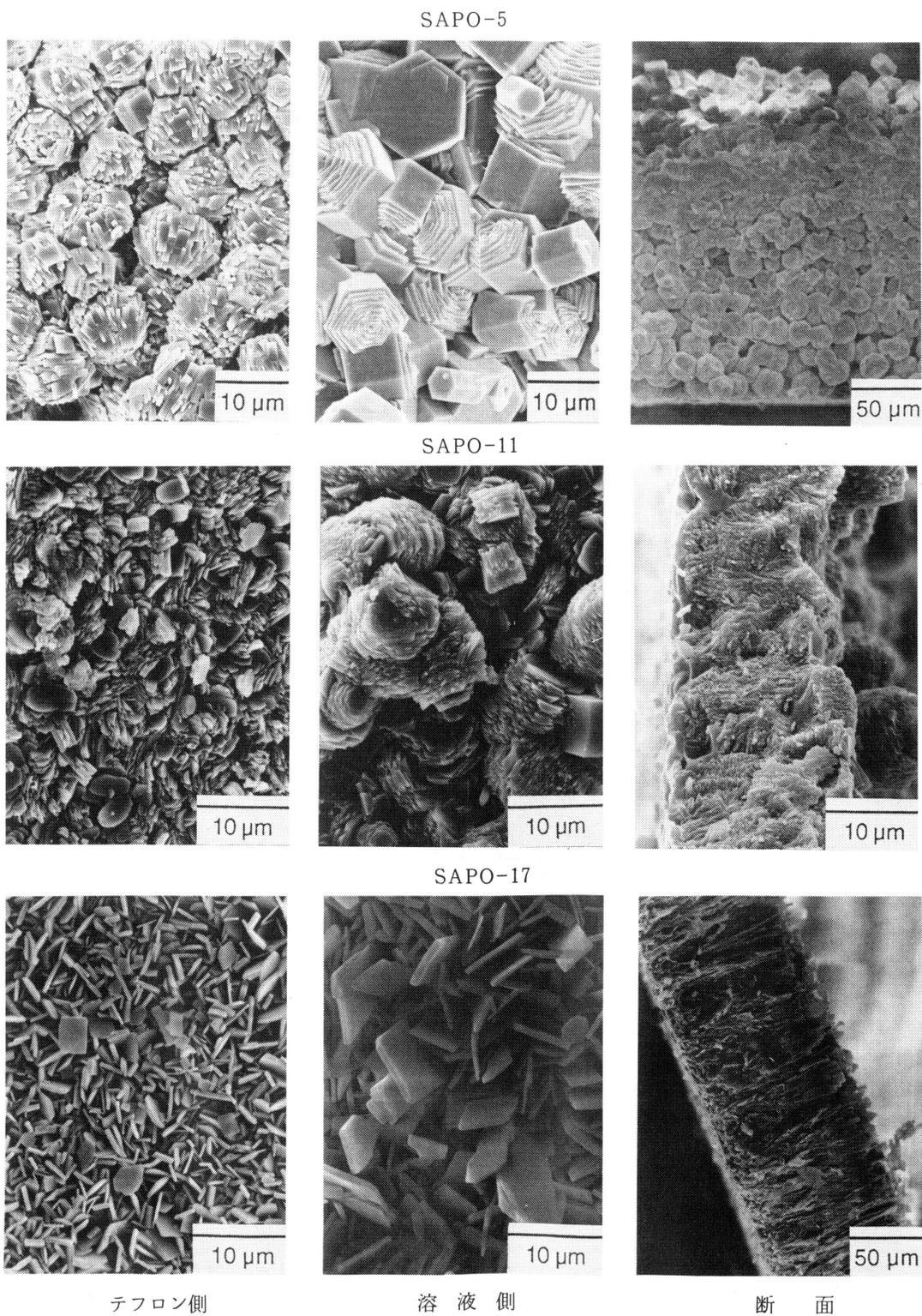


図15 種々のSAPO多結晶膜のSEM写真

表4 種々のSAPO膜の膜厚と表面組成

| Run No. | 膜厚 (μm) | 表面組成 | | | | バルク組成 | |
|---------|-------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| | | テフロン側 | | 溶液側 | | P/Al | Si/Al |
| | | P/Al | Si/Al | P/Al | Si/Al | | |
| 16 | 160~190 | 1.09 | 0.03 | 1.03 | 0.20 | 0.943 | 0.051 |
| 18 | 190~230 | 1.13 | 0.15 | 1.10 | 0.17 | 0.876 | 0.156 |
| 19 | 30~50 | 1.05 | 0.06 | 1.05 | 0.18 | 0.921 | 0.106 |
| 21 | 100~120 | 1.03 | 0.04 | 1.07 | 0.22 | 0.950 | 0.095 |
| 24 | 80~100 | 1.02 | 0.11 | 1.09 | 0.28 | | |
| 27 | 150~180 | 1.10 | 0.04 | 1.03 | 0.26 | | |

こうした骨格構造を構成する元素の結晶内での不均一性はDavisらによっても報告されている²⁰⁾。なお、膜の両面でSi/Al比は大きく変化しているにもかかわらずP/Al比にはほとんど差が見られなかったのは、Siの骨格構造への取り込みがP原子のみとの置換ではなく、AlとP両原子との置換によっても進行していることに起因するものと思われる²¹⁾。このことは、バルクSi/Al比の大きいSAPO-5膜の²⁹Si NMRスペクトルにおいて、Si(4Al)に帰属される-90 ppmのピーク以外にSi(4Si)に帰属される-111 ppmにピークが観測されたことから妥当と思われる(図16)。

さらに、AlPOの骨格構造へのSiの取り込みに及ぼすシリカ源の違いについて見ると、シリカ源と

してコロイダルシリカの代わりにオルトケイ酸エチルを用いた場合、膜の両面のSiO₂/Al₂O₃比はほとんど同じであり(表4のRun No.18)、AlPO骨格構造中へのSiの取り込みは用いるシリカ源に大きく依存することが明らかとなった。このことは、コロイダルシリカ中のシリケート種は重合しポリマーとして存在しているのに対し、オルトケイ酸エチルより生成するシリケート種はモノメリックで反応性が高いことに起因するものと思われる。

6. 分離膜素材としての可能性

まず、ステンレス製多孔質基板の上に形成したシリカライト膜を用いて、アルコール/水の分離性能を浸透気化法により調べた。浸透気化法は膜の透過側を真空にして分離を行うプロセスで、有機系溶液を分離するのに適した膜分離法である²²⁾。膜の分離性能は、5 vol% エタノール水溶液を用いて通常の液透過測定装置(図17)で調べた。膜透過流束Q及び分離係数 α は以下のように定義した。

$$\text{膜透過係数 } Q (\text{kg/m}^2 \text{ h}) = \frac{\text{透過量}}{\text{膜断面積} \times \text{測定時間}}$$

$$\text{分離係数 } \alpha (\text{EtOH/H}_2\text{O}) = \frac{\text{透過液の成分比(エタノール/水)}}{\text{供給液の成分比(エタノール/水)}}$$

表5には浸透気化特性に及ぼす膜の前処理条件を検討した結果を示す。100°Cで乾燥したシリカライト膜の透過流束は著しく小さく、膜には結晶粒界に起因する細孔やクラックがほとんどないことを示している。真空加熱処理した膜では加熱温度の上昇とともに透過流束及び分離係数は大きくなった。この分離係数の増大は膜が水選択透過型からエタノール選択透過型に変化していることを示している。500°CでTPAカチオンを完全に焼失した膜の場合、その

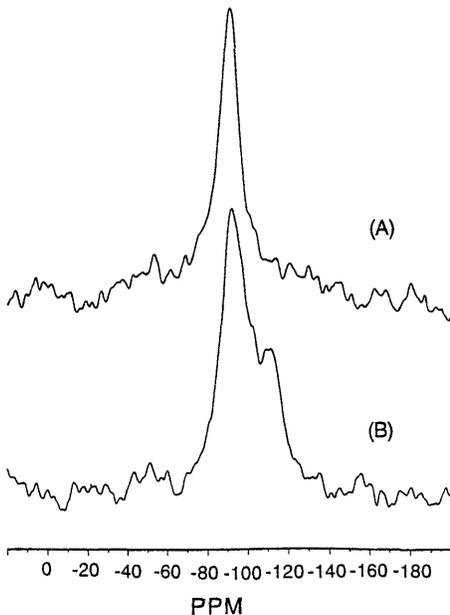


図16 SAPO-5膜の²⁹Si NMRスペクトル
(A) バルク Si/Al \approx 0.05
(B) バルク Si/Al \approx 0.16

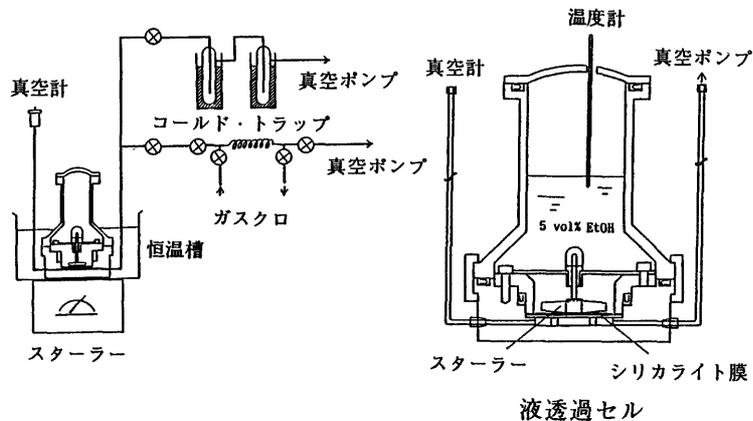


図17 液透過測定装置

表5 浸透気化特性に及ぼす膜の前処理条件の影響

| 処理条件 | 膜透過流束 Q (kg/m ² ·h) | 分離係数 α (EtOH/H ₂ O) |
|--------------|-------------------------------------|--|
| 乾燥 100°C 12h | 0.00303 | 0.38 |
| 真空 300°C 6h | 0.00840 | 0.58 |
| 真空 380°C 6h | 0.0394 | 7.8 |
| 焼成 500°C 20h | 0.760 | 58 |

供給液のエタノール濃度：5 vol %
供給液温度：60°C

透過流束は乾燥処理した膜の約250倍となった。また、分離係数 α は約60で、この値は今までに報告されている有機及び無機膜の中で最も高い値である。これらの結果は、TPAカチオンの焼失とともにシ

リカライトが疎水性になっていくこと、及びシリカライト結晶の細孔を通してエタノールが優先的に透過していることを示唆している。

図18には調製したシリカライト膜の分離性能をまとめた。図から明らかのように同じように調製した膜でも透過液のエタノール濃度には大きなバラツキがあった。これは、膜の前処理操作の際に生成する欠陥やクラックによるものと思われる。図19には最も分離係数の高かった膜を用いて浸透気化特性に及ぼす供給液温度の影響を調べた結果を示す。供給液温度の上昇とともに透過流束は単調に増加したが、分離係数は供給液温度とともに若干減少した。

以上のように、シリカライト結晶だけからなるシリカライト多結晶膜は、高性能なアルコール選択透過型分離膜として利用できることが明らかとなった。

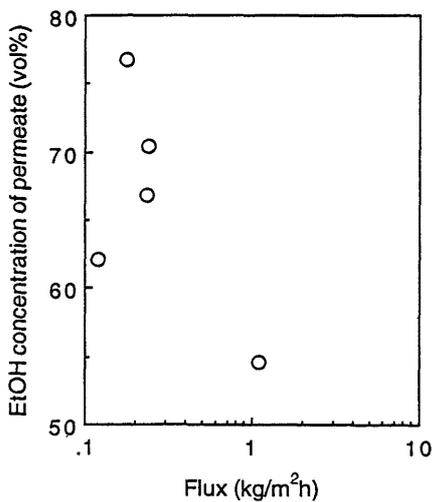


図18 シリカライト膜の浸透気化特性
供給液エタノール濃度：5 vol %
供給液温度：30°C

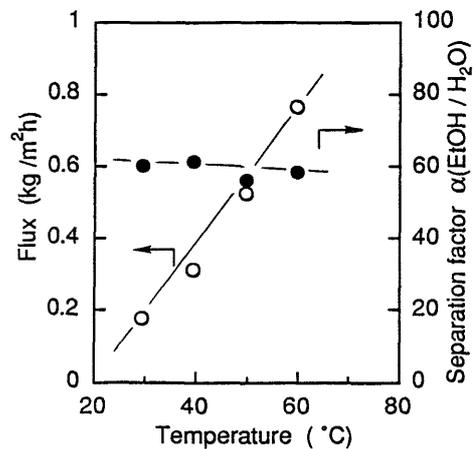


図19 浸透気化特性に及ぼす供給液温度の影響
供給液エタノール濃度：5 vol %

気体の分離膜としての可能性については、著者らも検討をはじめたが、モービル社の Haagら及びデルフト工科大学の Bekkumらにより詳細に行われている。Haagらはテフロン板を用いる著者らの方法と全く同様な方法で調製したシリカライト多結晶膜を用いて *n*-ヘキサンと 2-2-ジメチルブタンの混合ガスの透過実験を行っている²⁾。これら 2つのガスの透過係数に大きな違いがあることから、シリカライトの細孔を通してガス分子の拡散が行われていると考えている。Bekkumらは多孔質セラミックス(粘土)基板上にシリカライト膜を調製し、水素、酸素、メタン、ブタン、二酸化炭素等の透過実験を行い、その分離性能を調べている⁶⁾。現在のところ高い分離性能は得られていないようである。

7. おわりに

ゼオライトの結晶成長に関する知見を得るといった興味本意から始めたゼオライト膜の調製及びその分離膜素材としての可能性について解説した。ここで得られた膜はいずれも多結晶体であるが、膜内には分離性能に影響を与えるような結晶粒界による細孔や欠陥、クラックは本質的にはほとんど存在しないことがわかった。しかし、膜の前処理操作の際に欠陥やクラックが生成しやすく、安定した分離性能を再現性良く得ることは困難であった。そのため、今後こうした多結晶膜を分離膜素材として利用するためにはこれらの欠陥やクラックの生成をいかに抑制するかが大きな課題である。しかし、ゼオライト膜のより高度な応用を考えた場合には、基板上にいくかに結晶をある方位をもって隙間なく緻密に作っていくかがこれからのポイントであろう。

最近、ここで紹介したゼオライト膜以外に ZSM-35、グメリナイト及び A 型ゼオライト等の結晶構造の異なるゼオライト膜も調製されており、こうしたゼオライト膜が分離膜素材以外の様々な分野に応用されることを期待したい。

文 献

- 1) 例えば,
 - (a) D. L. Wernick, E. J. Osterhuber, *J. Membrane Sci.*, **22**, 137 (1985).
 - (b) M. Demertzis, N. P. Evmiridis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **82**, 3647 (1986).
 - (c) H. J. C. te Hennepe, D. Bargeman, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **35**, 39 (1987).
 - (d) A. Ishikawa, T. H. Chiang, F. Toda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 764 (1989).
- (e) T. Bein, K. Brown, C. J. Brinker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 887 (1989).
- (f) M. Goldman, D. Fraenkel, G. Levin, *J. Appl. Polym. Soc.*, **37**, 1791 (1989).
- (g) K. Suzuki, Y. Kiyozumi, T. Sekine, K. Obata, Y. Shindo, S. Shin, *Chem. Express*, **5**, 793 (1990).
- (h) M. Jia, K. Peinemann, R. Behling, *J. Membrane Sci.*, **73**, 119 (1992).
- (i) 特開昭 59-213615.
- (j) 特開昭 63-291809.
- (k) US Pat. 4800187 (1989).
- 2) J. G. Tsikoyiannis, W. O. Haag, *Zeolites*, **12**, 126 (1992), US Pat. 5019263 (1991), 5069794 (1991).
- 3) M. W. Anderson, K. S. Pachis, J. Shi, S. W. Carr, *J. Mater. Chem.*, **2**, 255 (1992).
- 4) J. Dong, T. Dou, X. Zhao, L. Gao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1056 (1992).
- 5) G. J. Myatt, P. M. Budd, C. Price, S. W. Carr, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1103 (1992).
- 6) E. R. Geus, M. J. den Exter, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3101 (1992).
- 7) 橋本健治, 増田隆夫, 佐藤敦司, 河野充宏, 原 博久, 化学工学会第 57 年会, B120 (1992).
- 8) 吉田高市, 小野高弘, 第 8 回ゼオライト研究発表会, B2 (1992).
- 9) T. Sano, Y. Kiyozumi, M. Kawamura, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanabe, K. Toyoda, *Zeolites*, **11**, 842 (1991).
- 10) T. Sano, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 146 (1992).
- 11) T. Sano, Y. Kiyozumi, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **2**, 141 (1992).
- 12) 清住嘉道, 向吉郁朗, 佐野庸治, 水上富士夫, 日化, 877 (1992).
- 13) T. Sano, Y. Kiyozumi, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, F. Mizukami, I. Mukoyoshi, H. Shoji, *J. Mol. Catal.*, **77**, L19 (1992).
- 14) 清住嘉道, 松田正治, 前田和之, 佐野庸治, 水上富士夫, 触媒, **34**, 368 (1992).
- 15) T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, D. Kitamoto, F. Mizukami, *Chem. Lett.*, 2413 (1992).
- 16) T. Sano, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, M. Watanabe, *Zeolites*, **12**, 131 (1992).
- 17) E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Bloom, *Appl. Catal.*, **1**, 210 (1981).
- 18) P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **33**, 113 (1987).
- 19) 川村吉成, 神徳泰彦, 佐野庸治, 高谷晴生, *Chem. Express*, **5**, 45 (1990).
- 20) D. Young, M. E. Davis, *Zeolites*, **11**, 277 (1991).
- 21) M. Mertens, J. A. Martens, P. J. Grobet, P. J. Jacobs, in D. Bathomeuf, E. G. Derouane, W. Höldrich (eds.), *Guidelines for Mastering the properties of Molecular Sieves*, NATO ASI Series B: Physics, Vol. 221, Plenum, New York, 1990, p. 1.
- 22) 山田純男, 膜, **6**, 168 (1981).

Synthesis of Zeolite Film and its Properties

Tsuneji SANO

National Institute of Materials and Chemical Research

Zeolite and molecular sieves are widely used in many chemical processes such as heterogeneous catalysis and gas or liquid separation. Recently, great interest has been focused on zeolite films due to their uniform pore sizes and resistance to high temperatures. More recently, we succeeded in preparing polycrystalline zeolite films of ZSM-5, silicalite, ZSM-11 and SAPO by using a Teflon slab, a filter paper and a porous substrate. As the Al distribution and the change in the morphology along the width of film reflected the time course of the crystal growth, we could get much information regarding the crystal growth process by analyzing the film obtained. It was found that the polycrystalline zeolite films are formed through a successive accumulation of zeolite crystals. It was also found that during the initial crystallization of zeolite, the zeolite crystals with high $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios are generated.

Next, we investigated the liquid separation potential of the zeolite film. Separation of ethanol/water mixture was carried out by pervaporation through the silicalite film on a porous stainless steel support. It was found that the film has the high ethanol permselectivity with a separation factor $\alpha(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})$ of approximately 60 compared to various membranes reported up to now, indicating that the silicalite film is effective for alcohol concentration process.

Key words: Zeolite film, Silicalite, ZSM-5, Separation, Pervaporation.