

《解 説》

ゼオライト膜の気相合成と応用

松 方 正 彦

大阪大学基礎工学部化学応用科学科

ドライゲルコンバージョンによる気相中でのゼオライトの結晶化手法について述べた後、特に気相輸送法を用いたゼオライト膜の合成法および結晶化・膜化機構について解説した。気相輸送法により再現性良くゼオライト膜を合成するためには、多孔質支持体上への乾燥アルミノシリケートゲル薄膜の製膜条件が極めて重要である。気相輸送法では、支持体細孔内にゼオライト結晶が緻密に生成し、ゼオライトとアルミナ多孔体のコンポジット層を形成する。ただし、アルミ源の選択によっては支持体表面に配向膜を合成することも出来る。ゼオライト膜の透過分離特性には、ピンホールの有無が重要であることは勿論のこと、混合物の透過に対しては、共存分子の吸着、透過分子の細孔内への吸着速度、形状選択性などが影響する。このため、単成分系の結果から混合物の分離特性を予測することは難しい。ゼオライト膜合成とその利用に関する研究をさらに発展させるには、乾燥ゲルのゼオライトへの結晶化過程のみならず、原料となるアルミノシリケートのゾルゲルの科学、およびゼオライト細孔内への分子の吸着・拡散挙動など多くの基礎研究が待たれる。

1. はじめに

ゼオライト膜に関する研究が活発に行われるようになってから、5年程が経過した。その間、研究の興味は、主として合成法の開発と、その最適化に向けられてきたと言ってよい。最近になって、ゼオライト膜の透過分離特性に主眼をおいた研究もなされるようになり、高選択性分離の実例も数多く報告されるようになってきた。A型ゼオライト分離膜に関しては、既に実用化段階に入っており、英国のベンチャー企業であるSMART社からは実験室における溶媒の脱水用に販売されている。また、山口大学の岡本、喜多らと三井造船は、A型膜のモジュール化に成功した¹⁾。これらA型膜は、その強い親水性から、浸透気化分離における水選択性膜として既往の有機高分子膜にない、極めて高い水選択性を発揮する²⁾。浸透気化分離は、液に膜片面を接触させ、膜の反対側を減圧にして気相とし、透過物質を回収する方法である。

ゼオライト膜に関する報告の数も飛躍的に増え続けており、1992年には高々10報程度であったものが、1996年には凡そ200報余りの関連研究の報告がなされた。1996年8月に韓国ソウルで開催された国際ゼオライト会議では、ゼオライト膜のセッションも始めて設けられ、この分野の最近の活況を示

している。

さて、ゼオライト膜の合成法は、ほとんどが水熱合成によってきたことは、当然とも思われる。しかし、従来法の水熱合成法をそのまま膜合成に適用すると、しばしば問題が生じる。膜合成の場合には、ゼオライト粒子が隙間なく緻密に生成する必要がある、これが従来水熱合成による粉末状ゼオライト合成と最も異なるポイントである。

我々は、あらかじめ、緻密なゲル薄膜を多孔質支持体上に製膜しておき、これを気相中でゼオライトへと結晶化することで緻密なゼオライト膜が得られるのではないかと考えた。そこで、まず気相中でゼオライトを結晶化する手法の開発を行い、その後、ゼオライト膜の結晶化へと研究を進めてきた。

本稿では、ゼオライト膜に期待される無機膜としての特質を述べた後、ゼオライト膜の気相を介した合成法と、その結晶化・膜化機構について述べる。最後に、その透過特性について若干触れたい。

2. 膜材料としてのゼオライト

有機膜に先駆けて、無機膜は1940年代に、アルミナ多孔質膜が、クヌッセン拡散係数(分子量)の違いに基づくウラン同位体のガス分離用に既に実用化されていた。その後高分子化学の発展に伴い、有機

高分子膜が、安価で高選択性であることから、主として海水の淡水化など水処理系に対して実用化されてきた。その間しばらく無機膜が省みられることは少なかったが、無機膜多孔質膜がガス分離に対して高選択性を示す実例が報告される^{8~9)}に至って、無機膜が再び研究対象とされるようになった。

無機高分子膜が期待されるのは、有機高分子膜と比較して、多くの無機材料が耐薬品性、耐熱性、機械強度に優れている点である。すなわち、有機高分子膜の場合には、有機溶媒中における膨潤による選択性の低下が問題となり、また耐熱温度は470Kを超えることは難しい。ゼオライトの場合には、一般的な無機材料としての特徴以外に、均一で剛直なマイクロ細孔をもつことから、形状選択性に基づく高選択性分離が期待されている。他にも親疎水性や、細孔壁-分子間相互作用に基づく分離機能が発現することが期待される。

3. ドライゲルコンバージョンによるゼオライト合成

BibbyとDale⁶⁾によって、1985年にエチレンジアミンを溶媒中でソーダライトの結晶化が報告され、水がゼオライト合成の必須の溶媒ではないことが認識された。その後、水を溶媒としないゼオライトの結晶化手法が検討されるようになった⁷⁾。90年代に入ってから、ドライゲルを気相中で直接結晶化させる手法が試みられるようになりつつある。

3.1 気相輸送法

1990年に、Xuらによって、水、エチレンジアミン(EDA)、トリエチルアミン(Et_3N)の混合蒸気中で、アルミノシリケートの乾燥ゲルがMFIへと結晶化することが報告された⁸⁾。その後Kimら⁹⁾と我々¹⁰⁾は、この合成法が、MFI以外にも、FER、GMEなど各種のゼオライト合成に有効であること

を示してきた。

図1には、我々がゼオライト合成に用いているオートクレーブを示す。気相輸送法では、結晶化剤を含まないシリカアルミナゲルを調製し、これを乾燥する。この乾燥ゲルを、オートクレーブ中段に仕込み、オートクレーブ底部に結晶化剤水溶液を入れる。結晶化剤蒸気と水蒸気は、加熱に伴ってゲル中に浸透し、ゼオライトへと結晶化する。結晶化剤蒸気が、気相を介して乾燥ゲルへと輸送されることから、この方法は、Kimらによって気相輸送(Vapor-phase Transport)法と名付けられた⁹⁾。

3.2 水蒸気処理法

気相輸送法では、結晶化剤が気化することが必要であり、MFI合成に一般に用いられるテトラプロピルアンモニウム(TPA)塩など4級アンモニウム塩は用いることができない。そこで、我々は気化できないテンプレートをあらかじめ乾燥ゲル中に混合し、これを水蒸気中で結晶化させる方法(Steam-assisted Method)を検討している(図1)。

テトラエチルアンモニウム(TEAOH)をテンプレートに用いると、水熱合成では得られない幅広いSi/Al₂比(約1000まで)のBEAが合成可能である¹¹⁾。また、数十nmのほぼ均一な粒子径をもつBEAが得られ、かつ例えばSi/Al₂比=30の場合には約2.5時間で結晶化が完結するなど結晶化が速いことが特徴である。BEA以外にも、18-Crown-6を用いるとハイシリカナFAUやEMTが得られる¹²⁾など、様々なゼオライトの合成が可能である。

さて、気相輸送法、水蒸気処理法は、いずれも乾燥ゲルを気相中で結晶化させる手法であり、水熱合成と異なり原料のゲルの結晶化はほぼ100%に達することが特長である。したがって、乾燥ゲルを多孔質支持体に塗布してゼオライト膜をする場合にも、完全な結晶化が期待できる。

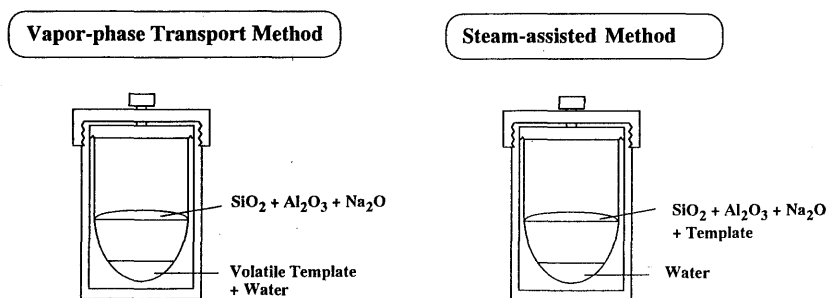


図1 ドライゲルコンバージョン用オートクレーブ

4. 気相を介したゼオライト膜の合成法と膜化機構

4.1 合成手順

図2に気相輸送法によるゼオライト合成法の一般的な手順を示す。まず、通常の水熱合成法と同様にアルミノシリケートとゲルの調製、熟成を行う。これに、多孔質支持体(我々の場合には平均細孔径0.1 μmのアルミナ非対称膜)を浸せし、ゲルを塗布後、所定の条件にて乾燥する。これを、オートクレーブに仕込み、気相輸送法で結晶化せしめる。オートクレーブから取り出した後、マッフル炉で焼成し、ゼオライト膜とする。焼成に伴って、有機テンプレートがゼオライト結晶内から除去されるが、その際ゼオライトの格子定数の変化によって、結晶の変形が起きる。これによるピンホールの生成を防ぐため、焼成の際の昇温速度はできる限り小さくすることが望ましく、我々は0.1K/minを採用している。なお、1K/minの昇温速度では速すぎる。

4.2 ゲルの製膜

気相輸送法におけるゼオライト膜合成では、オートクレーブ内で起きる現象(結晶化)を制御する因子は限られており(温度、ガス組成、結晶化時間)、原料ゲルの調製とその製膜の条件が、膜合成の成功にとって決定的である。

まずはじめに、乾燥ゲルを多孔質支持体上に製膜する必要がある。表1には種々のpHに調整したアルミノシリケートゲルを用いて、スライドガラス上に製膜を試みた結果を示す¹³⁾。乾燥温度は363Kである。製膜が可能であるか否かは、ゲルの原料とpHに著しく依存する。水ガラスを用いる場合にはpH>11.6、コロイダルシリカを用いる場合にはpH>12.0とする必要があった。それ以下のpHでは、乾燥中に目視で確認できる亀裂がゲル薄膜に生じ、やがて剥離してしまう。表1には同条件で調製した乾燥ゲル粉末のBET比表面積を併せて示してある。pHが高い程乾燥ゲルの比表面積は小さく、乾燥ゲルを支持体上に製膜するにはできるだけゲルを緻密にする必要があることがわかる。ゲルの構造が緻密でないと、乾燥過程で水蒸気がゲルから蒸発するにしたがって、ゲルの収縮が起き剥離の原因となる。

4.3 支持体の影響

さて、ゲルを適当な条件で調製し、これを多孔質アルミナ上に塗布して、気相輸送法により結晶化した結果の例¹³⁾を、表2に示す。

水ガラスからはアナルサイム(ANA)膜が、コロ

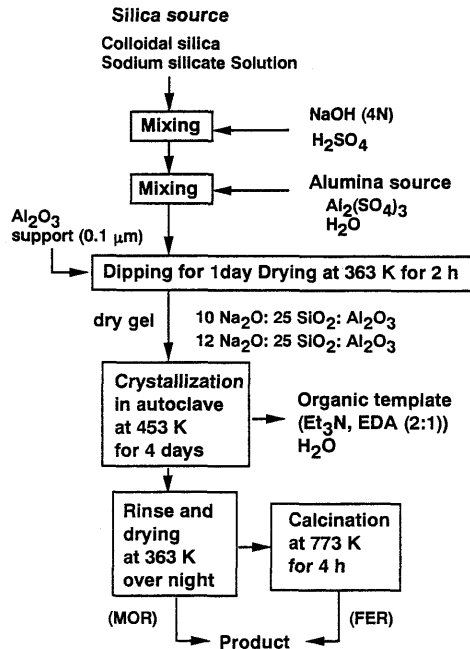


図2 気相輸送法によるゼオライト膜合成法

表1 スライドガラスに製膜した乾燥ゲルの製膜性

Silica source	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	pH	Specific surface area [m ² g ⁻¹]	Compactness
Sodium Silicate Solution	50	11.66	0.21	good
		11.45	0.27	poor
	25	11.82	0.20	good
		11.58	0.43	poor
Colloidal Silica	25	11.28	5.22	poor
		12.13	0.11	good
	11.81	0.16	poor	
		11.54	0.20	poor

SiO₂ / Na₂O = 2.1.

表2 気相輸送法により得られるゼオライト膜の構造に及ぼす表面処理の影響

	Silica source	pH	Products
No treatment	Sodium silicate solution	11.7	ANA
	Colloidal silica	12.0	MOR
Surface treatment	Sodium silicate solution	11.7	FER
	Colloidal silica	12.0	MFI

SiO₂/Al₂O₃ = 25, SiO₂/Na₂O = 2.1. Vapor: ethylenediamine, triethylamine and water. Temperature: 453 K. Crystallization time: 4 days.

イダルシリカからはモルデナイト (MOR) 膜が得られた。原料ゲルの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は 25 であり、支持体のアルミナが一部溶解して生成ゼオライト中に取り込まれたため、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低いゼオライトが生成したものと考えられる。こうした、アルミナ支持体の部分的な溶解と、生成ゼオライト骨格中へのアルミニウムの取り込みは、水熱合成によるゼオライト膜合成においてもしばしば指摘されている¹⁴⁾。

支持体からのアルミニウムの溶出は、支持体表面をあらかじめコロイダルシリカでコーティングすることで、ある程度抑制が可能である。表 2 に見られるように、表面処理によって FER, MFI といった、よりハイシリカなゼオライト膜が合成できる。ただし、シリカ源によって生成ゼオライト相が異なる。

4.4 膜生成機構

気相輸送法によって合成した MOR, FER 膜を用いて、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (TIPB) の浸透気化法による透過実験を室温で行ったところ、いずれの膜も TIPB の透過流束は FID 型ガスクロマトグラフの検出限界以下であった。したがって、両ゼオライト膜はほぼピンホールが無く、緻密であると考えられる。

図 3 に、MOR, FER 膜表面の SEM 像を示す。両者ともに生成ゼオライトの形状は、水熱合成によって得られるものとよく似ており、この像からは気相輸送法ならではのという特徴はみられない。また、MOR, FER 膜ともに結晶間に多くの隙間が観察さ

れ、支持体表面に生成したゼオライト層は明らかに緻密ではない。

図 4 は、両膜およびアルミナ支持体断面の SEM および FE-SEM 像である。SEM 像からわかるように、アルミナ支持体中にゲルが浸透し、コンポジット膜が形成されている。さらに高倍率の FE-SEM 像から、生成物が支持体のアルミナ粒子間隙を緻密に充填している様子がわかる。さて、支持体表面に生成したゼオライト層を紙ヤスリなどで削り取ってしまっても、膜の XRD は明瞭なゼオライト回折線を与えるため、支持体細孔内にゼオライトが生成していることは明らかである。したがって、緻密なのは支持体とゼオライトのコンポジット層ということになる。

ここで注目したいのは、ゼオライト膜の FE-SEM 像には、数十 nm 程度の粒子が無数に観察される点である。こうした数十 nm の大きさをもつ構造は、粉末状ゼオライトにおいてもしばしば観察される。例えば、FER は鱗片状の結晶形態をとることがよく知られているが、この鱗片状の結晶をよく観察すると、実は数十 nm の径をもつ針状晶の集合体であることが見てとれる。したがって、ゼオライト膜を構成している数十 nm の粒子は、ゼオライトの結晶そのものと思われる¹⁵⁾。

最近、我々は膜の結晶化過程を検討している中で、塗布したアルミノシリケート種は、その場で結晶化するばかりでなく、極めて mobile であることを見出

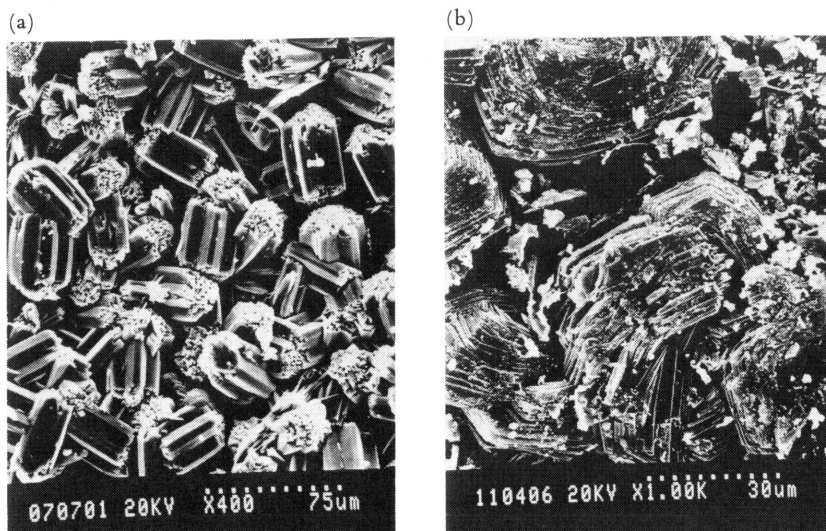


図 3 気相輸送法で合成した膜の表面 SEM 像

(a) MOR 膜, (b) FER 膜

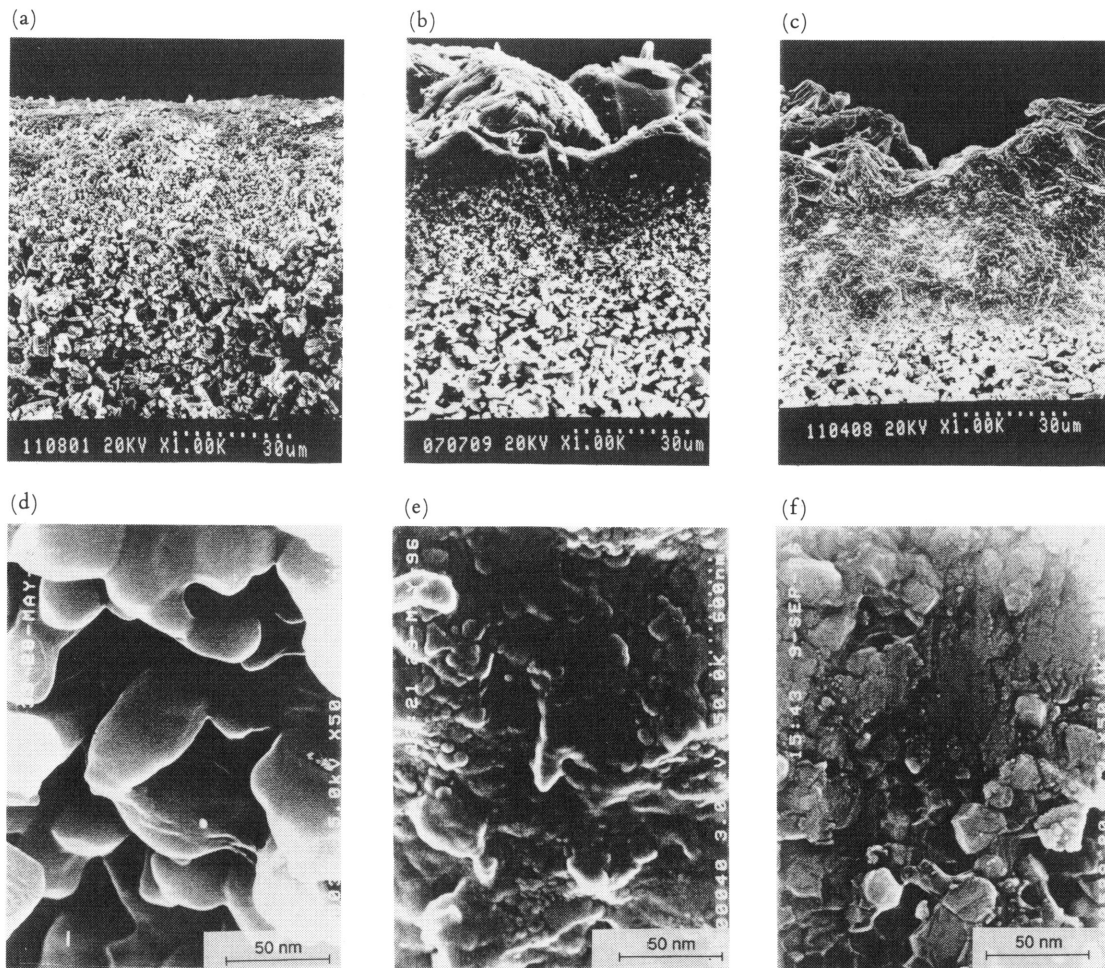


図4 膜断面の(a) - (c) SEM像, (d) - (f) FE-SEM像
(a), (d) アルミナ支持体, (b), (e) FER膜, (c), (f) MOR膜

した¹⁶⁾。このことから、支持体表面に塗布したゲルは結晶化過程で支持体内部に浸透し、ピンホールを勝手に埋めてしまうことが期待できる。よって、ゼオライトの結晶化・膜化の機構から考えて、ピンホールの無い緻密なゼオライト膜は原理的に合成が可能と結論できる。なお、当初考えていたような乾燥ゲル薄膜がそのままゼオライト化する機構は、今のところ支持されない。

図5には、気相輸送法によるゼオライト膜生成機構を、水熱合成法の場合と比較して示した。水熱合成による膜生成機構には様々な提案がなされており、また現実に複数の膜生成機構が存在するようであるが、ピンホールの無い緻密な膜を合成するためには、支持体表面に生成したゼオライト結晶間の Inter-

growthが不可欠とする意見が多い^{17, 18)}。一方、気相輸送法の場合には、支持体細孔内にゼオライト結晶を緻密に生成させることが重要となる。

4.5 配向膜の合成

これまで述べてきた、気相輸送法によって合成されたゼオライト膜は、すべてランダムに配向した多結晶膜である。しかし最近、我々は気相輸送法においても、生成ゼオライト結晶の配向性を制御できる場合があることを見出した¹⁹⁾。図6, 7には、それぞれMFI配向膜の表面SEM像およびXRDを示す。MFIは支持体表面に対してb軸が垂直に配向している。また、これまで述べてきた場合と異なり、ゼオライト結晶は、支持体表面でかなり緻密に生成している。

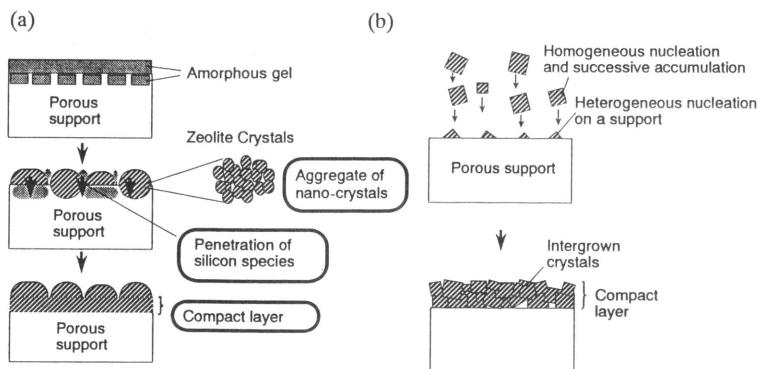


図5 ゼオライト膜の生成機構

(a) 気相輸送法, (b) 水熱合成法

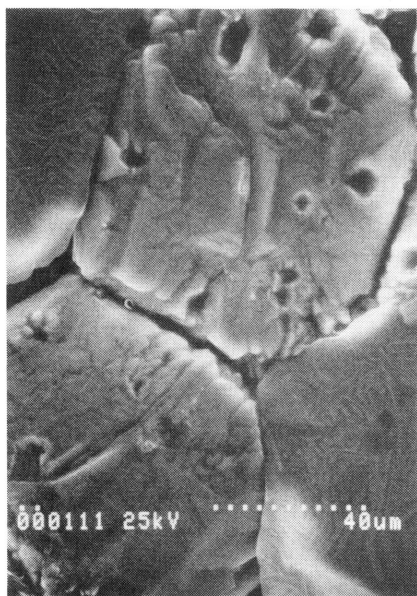


図6 MFI 配向膜表面のSEM像

従来、アルミナ源として硫酸アルミニウムを用いてきたが、配向膜ではアルミン酸ナトリウムを用いた。もちろん、ゲルの調製条件（温度、濃度、時間など）は厳密に制御する必要があるが、基本的にはアルミナ源を変えるだけで、ゼオライトの配向性を制御できたことになる。

現在、配向膜が生成する理由を検討しているが、アルミニウム源を変えると、乾燥ゲル中のアルミニウムの配位状態、ゲルの重合度、モルフォロジー、などが変化することがわかってきた。例えば、 ^{27}Al -MAS NMR では、硫酸アルミニウムを用いて調製した乾燥ゲル中には4配位と6配位のアルミニウム

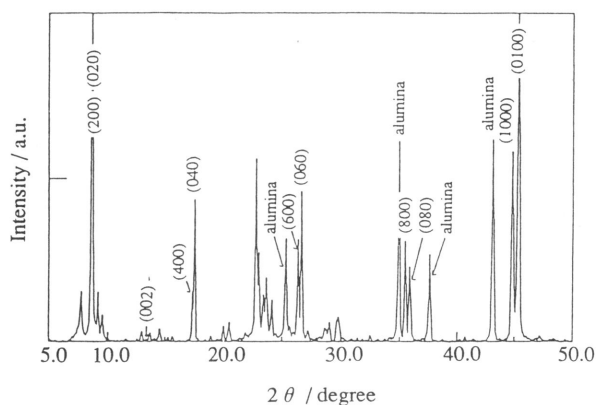


図7 MFI 配向膜のXRD

が共存するが、アルミン酸ナトリウムから調製した乾燥ゲルからは6配位のアルミニウムは検出されない。アルミナ源中のカウンターイオンがゲルの構造、ひいては生成ゼオライト層の構造に決定的な影響をもつように思われる。

4.6 ゼオライト膜の構造制御

以上述べてきたように、気相輸送法を始めとしたドライゲルコンバージョンによって、気相中でゼオライト膜の合成が可能であり、結晶化・膜化機構から考えて、原理的にピンホールのない緻密なゼオライト膜の合成は可能である。その構造制御には、原料の選択、ゲル調製条件、乾燥ゲルの薄膜化手法がいずれも決定的な影響をもつ。アルミノシリケートのゾルゲルの化学を探求し、その精密な制御法を確立することが必要である。

5. ゼオライト膜の透過特性

最近、水-アルコールの浸透気化分離^{1,2,20)}、直鎖状脂肪族炭化水素と分枝状脂肪族炭化水素(n-イブタン系など)の分離¹⁸⁾、水素と炭化水素の分離²¹⁾など、ゼオライト膜が高い選択性を発揮する例が多く報告されるようになってきた。それらは、すでに他で解説したものも多い²²⁾ので、本稿では、筆者らが合成した FER 膜について実験的に得られた、興味深い透過現象の例を述べたい。

5.1 ピンホールの影響

図8は、種々の条件で合成した FER 膜を用いて水素とメタン、それぞれ単独系で透過実験を行った結果である。横軸の水素の透過流束は、ピンホールを通して流れた水素量と対応していると考えている。最も右側のプロットは、アルミナ支持体をそのまま用いたときの結果であり、最も左側のプロットはピンホールのない(TIPBが流れない) FER 膜を用いた結果である。図中には、粘性流およびクヌッセン拡散より予測される透過流束の比を併せて示してある。

膜が緻密になる(ピンホールが埋まる)にしたがって、水素に対してメタンの透過流束が相対的に大きくなり、クヌッセン拡散から予測される値から離れていく(Region II)。これは、ピンホールが埋まるにしたがって、透過に対する分子-細孔壁の相互作用(表面拡散)の寄与が大きくなるためと思われる。

さらに、ピンホールが無くなると、再び水素の透過が優先するようになる(Region III)。これは分子がほとんどゼオライトの細孔内を支配的に流れるようになり、分子径の小さい水素の透過がメタンに対して相対的に速くなるためと思われる。

5.2 共存物質の影響

表3には、ベンゼン吸着の前後における水素透過流束を比較した。膜はピンホールのない MOR 膜を用いた。0.036 MPaの差圧でベンゼン蒸気の透過実験を行うと、実験後にはベンゼンはゼオライト細孔内に強く吸着して残留する。そのため、383 Kで1 h 真空排気しても水素の透過流束は、ベンゼン吸着前と比較してわずか1/500にしかならない。さらに400 Kで10 h 真空排気を行っても、吸着前には戻らない。細孔内に吸着したベンゼンを完全に除去して透過流束をベンゼン吸着前に戻すには、770 K程度で焼成することが必要である。これは、細孔内に存在する共存物質は分子の透過に著しい影響を及ぼす例である。

図9には、FER 膜を用いた芳香族炭化水素の浸

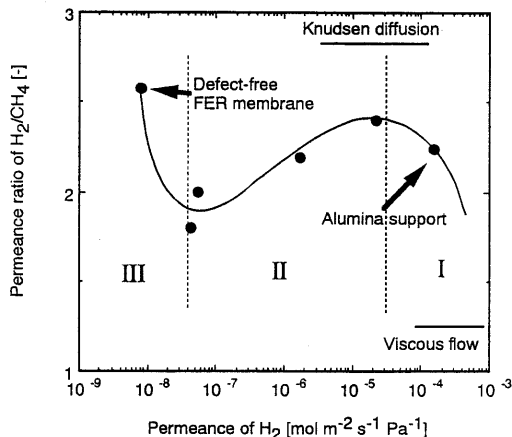


図8 FER膜の水素、メタン透過特性
透過温度、303 K

表3 FER膜のH₂透過に及ぼす
ベンゼン吸着の影響

	Permeability of H ₂ [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]
Before permeation of benzene	1.12 × 10 ⁷ (310 K)
After permeation of benzene	
accompanied by evacuation (383 K, 1 h)	2.47 × 10 ¹⁰ (310 K)
accompanied by evacuation (400 K, 10 h)	3.48 × 10 ⁸ (310 K)

Permeability of C₆H₆ = 1.14 × 10⁹ (323 K), Δp(C₆H₆) = 0.036 MPa.

透気化による透過・分離試験結果¹⁵⁾を示す。単成分系および2成分混合系の実験結果を比較して示してある。ベンゼン-パラキシレン混合系では、FER膜は101と非常に高い選択性を示した。これは単独系の実験結果で得られた透過流束の比(103)と良く一致する。一方、パラキシレン/オルトキシレン系では、選択性は単成分系から予測される値(5.1)より小さくなるものの、パラ選択性(3.2)を示した。なお、1 nm程度のピンホールが存在する場合には選択性は全く現れない。

FERは1次元をもち、かつ細孔内での芳香族炭化水素のすれ違いは起きにくい(Single-file Diffusion)ことを考えると、これら選択性の発現の原因は、供給側の細孔への取り込み速度(細孔内への吸着速度)の違いによると思われる。また、いずれも分子が小さく立体障害の少ない分子が優先的に透過しており、細孔内への吸着速度の違いには形状選択性も寄与していると思われる。

5.3 透過・分離特性を支配する因子

以上述べてきたように、ゼオライト膜の透過分離性能は、ピンホールの有無、分子と細孔壁の相互作

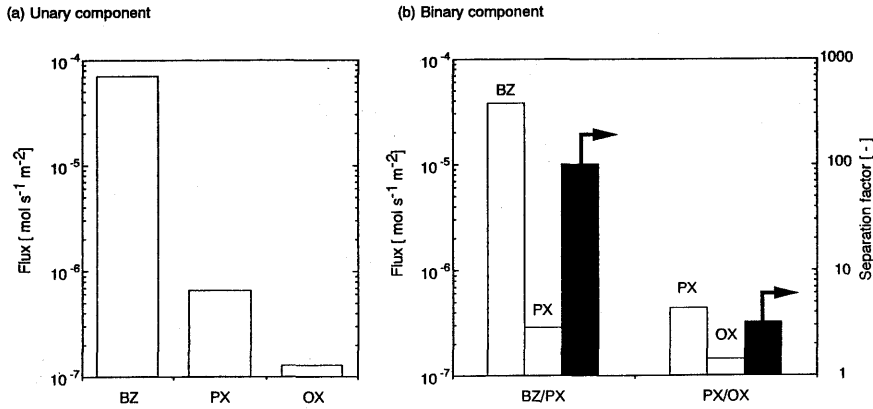


図9 FER膜によるベンゼン/パラキシレンおよびパラキシレン/オルトキシレンの浸透気化分離結果
透過温度, 303K

用(表面拡散), 細孔入口付近の吸着現象, 形状選択性, といった複数の因子によって支配される。このため, 単成分系の透過試験結果から混合物の透過分離特性を予測することは難しく, また興味深い点でもある。

6. おわりに

最近になって, 「気相輸送法を用いてピンホールのないゼオライト膜は合成出来る」と, ようやく自信をもって言えるようになった。しかし, 再現性のよい合成法の確立はまだみだである。オートクレーブに仕込むまでの, 乾燥ゲル薄膜調製の精密な制御が何よりも重要であり, 原料ゲルの混合方法, 熟成温度, 乾燥条件がわずかに変わっても影響は甚大である。本文中で述べたように, アルミノシリケートのゾルゲルの科学に対する理解を, 是非とも深めなくてはならない。これをしっかりしないと, ゼオライトの結晶化過程の制御に至らない。イオン交換, CVD などによる膜性能の精密な制御など, 試してみたいことは山ほどあるが, 膜合成の再現性をなくしては夢のまた夢である。やはり, モノを扱っている以上, Materials Scienceに立脚したエンジニアリングをしなくてはいけないと, つくづく実感している。

いろいろな種類のゼオライト膜を自由自在に操り, 高度な分離を達成したい。筆者らの目標のひとつは, ゼオライトメンブレンリアクターの開発と, それによる化学反応プロセスの刷新である。目標に向かってさらに邁進したい。

謝辞

本解説で述べた成果の大部分は, 大阪大学基礎工学部化学応用科学科, 上山惟一教授, 西山憲和助手, 早稲田大学応用化学科, 菊地英一教授との協同研究により得られたものである。また, FE-SEM, SEM, XRDを用いた分析は, 大阪大学GHAS室にお世話になっている。記して謝意を表する。

引用文献

- 1) USP-5554286.
- 2) H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, and K. Okamoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 206 (1995).
- 3) S. W. Nam and G. R. Gavalas, *AIChE symposium series*, **85**, 68 (1989).
- 4) G. R. Gavalas, C. E. Megiris, and S. W. Nam, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1829 (1989).
- 5) M. Tsapatsis, S. Kim, S. W. Nam and G. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2152 (1991).
- 6) D. M. Bibby and M. P. Dale, *Nature*, **317**, 157 (1985).
- 7) 例えば Q. Huo, S. Feng, and R. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 1486. W. Xu, J. Li, W. Li, H. Zhang and B. Liang, *Zeolites*, **9**, 468 (1989).
- 8) W. Xu, J. Dong, J. (Jinping) Li, J. (Jianquan) Li, and F. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 755.
- 9) M. H. Kim, H. X. Li, and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **1**, 191 (1993).
- 10) M. Matsukata, N. Nishiyama, and K. Ueyama, *Microporous Mater.*, **1**, 219 (1993), *Microporous Mater.*, **7**, 109 (1996).
- 11) P. R. H. Prasad Rao and M. Matsukata, *Chem. Commun.*,
- 12) 菊地英一, 木津功一, 小松原祥子, 松方正彦, 上山惟一, 第12回ゼオライト研究発表会予稿集, p. 45 (1996).

- 13) N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Micro-porous Mater.*, **7**, 299 (1996).
- 14) 例えば E. R. Geus, M. J. Den Exter, and H. Van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3101 (1992).
- 15) FER 膜 についての実験結果. N. Nishiyama, T. Matsufuji, K. Ueyama, M. Mataukata, Submitted to *J. Membr. Sci.*
- 16) 松藤高明, 西山憲和, 上山惟一, 松方正彦, 第12回ゼオライト研究発表会にて発表.
- 17) M.-D. Jia, K.-V. Peinemann, and R.-D. Behling, *J. Membr. Sci.*, **82**, 15 (1993).
- 18) Y. Yan, M. E. Davis, and G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1652 (1995).
- 19) E. Kikuchi, K. Yamashita, S. Hiromoto, K. Ueyama, and M. Matsukata, Submitted to *Micro-porous Mater.*
- 20) T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, D. Kitamoto, and F. Mizukami, *Chem. Lett.*, 2413 (1992). T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Haraya, *J. Membr. Sci.*, **95**, 221 (1994).
- 21) F. Kapteijn, W. J. W. Bakker, J. Van de Graaf, G. Zheng, J. Poppe, and J. A. Moulijn, *Catal. Today*, **25**, 213 (1995).
- 22) 松方正彦, 表面, **34**, 385 (1996), 触媒, **38**, 585 (1996).

Synthesis of Zeolitic Membranes in Gas Phase and Their Applications

Masahiko MATSUKATA

Department of Chemical Engineering, Osaka University
1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560, Japan

Synthetic procedure and formation mechanisms of zeolitic membranes by a vapor-phase transport (VPT) method are described after crystallization techniques of zeolites by dry gel conversion are briefly introduced. In synthesizing zeolitic membranes with good reproducibility by the VPT method, conditions for forming a dry aluminosilicate gel thin layer on a porous support are essential. A compact composite layer of zeolite and porous alumina can be formed by the VPT method because zeolite is crystallized in the pores of support. It is possible to synthesize a preferentially oriented zeolitic membranes by the selection of alumina source. Co-adsorption, the rate of molecules entering into zeolitic pores, and molecular sieving property as well as permeation through pinholes significantly influence the permeation and separation properties of zeolitic membranes. It is, thus, difficult to predict separation properties for multicomponent mixtures by using the results of permeation tests for unary systems. Further progress of zeolitic membrane synthesis and its utilization requires fundamental research in broad fields of science such as sol-gel science of aluminosilicate systems, and adsorption and diffusion of molecules in zeolitic pores, other than crystallization of dry gels to zeolites.

Key words: Zeolitic membranes, Synthesis, Dry gel conversion, Vapor-phase transport, Permeation properties.