ゼオライト膜—その現状と課題—

清住嘉道

産業技術総合研究所・東北センター コンパクト化学プロセス研究センター
〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1

Zeolite Membranes—a Present and an Issue—

Yoshimichi Kiyozumi

Research Center for Compact Chemical Process, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
Sendai 983-8551, Japan

Over the past decades, there is a worldwide interest in zeolite membranes because of their high thermal stability, high chemical resistance, high mechanical strength and molecular sieving properties. Pervaporation (PV) has advantages in separating azeotropes, close-boiling mixtures, and thermal sensitive compounds, and removing species present in low concentrations. Zeolite membranes are thus well suited for separating liquid-phase mixtures by PV. By now, LTA membranes with high selectivities and high fluxes for the separation of alcohol / water mixtures by VP for biomass ethanol have been commercially available by some company. In order to more widely use of zeolite membrane, for example, a search of membrane materials with higher acid-stability is still important. Here, unique micro-pore system property of some kind of zeolite which is one of the candidates for new zeolite membrane materials are discussed. And also review effects of zeolite layer itself, inner and outer substrate under the PV operation and the new estimate method for PV by using mass spectrometry.

Key words : zeolite membrane / pervaporation / dehydration / real-time monitoring

1. 緒 言

ゼオライトは、結晶性アルミノケイ酸塩の総称であり、その特異な構造からサブナノメートルの規則的な細孔を有している。また、地球表層付近に存在する元素の割合（クラーク数）で、上位3位を占める酸素・ケイ素・アルミニウムという“ありふれた”元素で構成されることから、地球にやさしい材料でもある。このゼオライトの分離膜素材としての利点は、①無機素材であるがゆえの耐熱性・耐薬品性、②天然および合成ゼオライトを併せて180種類以上あり、細孔径や親和性の多様性に富む。③親和性を分離用途によって選択可能、④規則的な細孔を有する

ため、分子ふるい的な分離が期待できる、⑤固体酸を有するため、触媒膜（反応と分離を同時に行える）としての応用が期待できるなど、魅力ある分離素材である。

近年のバイオマス原料からの化学品の製造は、カーボンニュートラルであるため、地球に優しいとされ、バイオ燃料など世界的に高い注目を集めている。中でもバイオエタノールは、ブラジルや米国などでガソリンへの混合燃料として利用されている。

本稿では、ゼオライト膜の歴史的背景や省エネルギーの観点からのゼオライト膜の利点、各種脱水ゼオライト膜の現状やゼオライト膜のより広範な利用のための課題などを中心に解説する。

2. ゼオライト膜の歴史的背景とその種類

Fig. 1に、ゼオライト膜の歴史的背景を示す。

Fig. 1 Historical background of the zeolite membranes.

1980年代に、高分子膜にゼオライトを添加した複合膜¹⁾が合成され、透過流束 $Q = \sim 0.2 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、分離係数 α (水/エタノール) = 300～10,000と優秀な成績が報告された。しかしながら、高分子の膨潤が原因で、透過流束が激減する、ゼオライト担持量に限界があるなどの問題があった。その後90年代初頭にかけて、ゼオライト担持量の増加と機械的安定性の向上を目的とした、各種多孔質支持体上にゼオライトだけから構成されるゼオライト膜が報告されるようになった。これらの中では、疎水性を示すシリカライト膜のアルコール選択透過に着目した研究例²⁾や、その優れた脱水性能と透過流束に着目したLTA型膜³⁾の研究例などがきっかけとなって、現在では10種類以上のゼオライト膜の合成手法やその分離性能が報告されている。アルコール類の濃縮に関しては、脱アルコールが可能な10員環のシリカライト膜があり、脱水膜としては水 (0.32 nm) とエタノール (0.45 nm) の細孔径から8員環のNa-LTA型を代表として、MOR型⁴⁾、T型⁵⁾ (エリオナイトとオフレタイトの混晶)、MER型⁶⁾、PHI型⁷⁾が報告されている。また、6員環を有したSOD型⁸⁾の報告もごく最近報告され、その分離係数は100万を超える。

二酸化炭素の分離には、12員環のFAU型⁹⁾や前出のT型、ゼオライトの仲間とされるアルミノフォスフェート (AlPO₄) であるSAPO4-34¹⁰⁾がよい性能を示すとされている。その他にも、炭化水素類の分離性能として、FAU型ゼオライト膜が透過速度 = $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、分離係数 (Benzene/alkane) = 100を示す¹¹⁾ことやMFIが透過速度 = $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、分離係数 (Benzene/alkane) = 50を示す¹²⁾ことや150～300℃、5～10 MPaで水と水素の分離が可能であると報告されている¹³⁾。また、水素分離用ゼオライト膜としては、LTA型ゼオライトを酸で溶解し、4員環と6員環のみを集合さ

せたナノブロック膜が、分離係数 (H_2/N_2) = 1600を示すことが報告されている¹⁴⁾。

以上のように、ゼオライト膜はその特異な性質を利用した溶液分離や気体分離に用いられてきている。中でも、商品化されたゼオライト膜はLTA型膜¹⁵⁾は、脱水における分離係数 (α {水/エタノール} > 10,000) と透過流束 ($2.15 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ at 75℃) が非常に優れているためである。

3. 省エネルギーの観点からのゼオライト膜

ゼオライト膜の中でも、その高い水選択性と透過流束を誇るNa-LTA型膜は、世界的なバイオマスエタノール利用の拡大に伴って商品化されていることは述べたが、これは、蒸気透過 (VP) による蒸留支援型であり、蒸留と膜を組み合わせたハイブリッドプロセスである。このハイブリッドプロセスは、還流比を低く抑制することにより還流凝縮エネルギーを1/10以下に削減するところにメリットがある。省エネルギーの観点から、今後のゼオライト膜の化学プロセスへのさらなる導入に期待したい。

4. ゼオライト膜のより広範な利用促進のために

ゼオライト膜のより広範な利用促進のためには、より過酷な分離操作条件 (酸性側やより水リッチな系) でも適用可能なゼオライト膜が要求される。そのためには、①ゼオライト膜素材からの特性評価、②支持体の選定、③膜製造方法の最適化、④分離性能の評価法の最適化を行っていく必要がある。ここでは、各項目について詳細を述べる。

4.1 ゼオライト膜素材からの特性評価

脱水における高い分離係数と透過流束を有するLTA型ゼオライトに類似した、各種8員環ゼオライトのミクロ構造について、細孔径と細孔容積の関係をTable 1に示す。LTA型は、 α ケージ同士の結合で連なっていることから、細孔容積は 0.24 cc g^{-1} と大きい部類に属する。ここで、分離が全てゼオライト細孔のみで起こっていて、非分離成分が全くいたずらをしないとすれば、細孔容積は大きければ大きいほど高い透過流束を示すことになるはずである。分離が全てゼオライト細孔のみで起こる膜が製膜できるか否かは別として、細孔容積の大きさの観点からは、 α ケージ同士を二重8員環 (D8R) で繋いでいるRHO型は 0.26 cc g^{-1} の細孔容積を有しており、ゼオライトのミクロ孔構造からは、LTA型を凌ぐ細孔容

Table 1 Pore size and volume of 8-membered ring zeolites

ゼオライト	LTA	RHO	MER	KFI	PAU	CHA
ケージ	α	$\alpha, D8R$	$\gamma, D8R$	α, γ	$\alpha, \gamma, D8R$	Ellipsoidal
Si/Al	1	1-4	1-3	1-4	3	1-5
細孔径 [nm]	0.42	0.36	0.27-0.51	0.39	0.36	0.37-0.42
細孔容積 [cc/g]	0.24	0.26	0.10	0.21	0.22	0.23

Fig. 2 Pore opening system of 8-membered ring zeolites.

積を有している。やや一般的でないゼオライト種ではあるが、LTA型と同等以上の分離性能が期待できるかも知れない。また、 α ケージは持たないが、長円体構造で細孔容積が 0.23 cc g^{-1} と比較的大きなCHA型ゼオライトも一緒に掲載した。ここに示したゼオライト膜素材は、LTAのSi/Al比が1であるのに比較して、3～5と高いSi比で合成できるため、耐酸性の向上が見込めるため、中性付近で運転を余儀なくされるLTA型膜に比べて、分離係数はやや劣ると思われるものの、いままで適用が困難であった酸性側での分離やより水リッチな分離系に適用できる可能性はある。

8員環ゼオライトの細孔形状をFig. 2に示す。この細孔形状からわかるように、細孔の形状は α ケージと γ ケージをどのように繋いでいるかでゼオライトの種類が違うと見ることができる。MER型は γ ケージをD8Rで繋いだ細孔形状を有しており、KFI型は α ケージを γ ケージで繋いでいる。さらに複雑ではあるが、PAU型は α ケージ+D8R (RHO) を2個の γ ケージで連結している。このように、8員環族ゼオライトのミクロ孔構造は、細孔形状からも興味深く、ゼオライト膜表面に選択吸着した成分が細孔内を拡散していく際は、この細孔形状が非常に重要であろう。

Fig. 3に、これらのゼオライトのミクロ孔構造と細孔径が、ゼオライト膜の脱水性能に及ぼす影響を示す。英字3文字がゼオライトの種類を表している。現在までに報告されている論文等から、分離係数 α (水/エタノール) と透過流束 Q ($\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) をプロットしてみると、ごく最近報告されたSOD型⁸⁾ 膜は非常に高い α を示すものの、 Q が $0.15 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Fig. 3 Relationships between α (W/E) and Q ($\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) upon a various kind of zeolites membranes from patents and literatures.

(at 60°C) と低いのがわかる。これは、SOD型ゼオライトの細孔形状を考えると、6員環でSODケージが直接繋がっており、細孔容積も 0.16 cc g^{-1} と小さく、さらに 0.26 nm 程度の細孔をほぼ同じ大きさの水だけが透過してくるため、非常に高い分離係数を示すものの、透過流束は小さくなったものと解釈できる。また8員環族は、 α は $1000 \sim 10000$ 以上で Q が $1 \sim 3 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 程度の領域の性能であることがわかる。さらに、8員環と12員環の両方を持つMOR型やOFF型は、 α は 1000 程度で、 Q が $1 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 程度である。12員環のFAU型は、 α は数百で Q が数 $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ を示す。このように、ゼオライト素材の細孔径と細孔容積が、ゼオライト膜の脱水性能に及ぼす影響として整理できる。

Fig. 4は、同様に各種ゼオライト膜のミクロ孔容積に対する Q (上)の影響および細孔径に対する α (下)の影響をプロットしたものである。ミクロ孔容積が 0.2 cc g^{-1} 以上のゼオライト膜は Q が $1 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ を超えており、ミクロ孔容積が大きいほど Q が大きい傾向にあることがわかる。また、細孔径が小さいほど α は大きくなっていることもわかる。

以上のように、水とエタノールからの脱水を考えたとき、エタノール分子 0.453 nm に対する分子ふるいの効果は、細孔容積と飽和吸着量が比例することからも、ゼオライト素材の細孔径が 0.4 nm 未満で、さらに細孔容積が 0.2 cc g^{-1} 以上であれば、膜素材と

Fig. 4 Relationships between flux Q and micropore volume and between α and pore diameter upon a various kind of zeolites membranes.

して優秀な性能を発揮できるものと考えられる。

4.2 支持体の選定

ゼオライト膜は、各種多孔質中空糸状の支持体の外表面に製膜され、管内部を真空にして分離する場合がほとんどなので、ここでは①支持体外表面に製膜したゼオライト層、②支持体（多孔質部分）、③支持体の管内部、の3つにわけてそれぞれの影響について考察する。ただし、ここでは計算上、ゼオライトの細孔のみを拡散し、非分離成分であるエタノールが拡散に全く影響を与えない、という条件で計算を行ったことを注釈しておく。

Fig. 5に、ゼオライト層、支持体の多孔質部分、支持体の管内のそれぞれの圧力を仮定した位置、 P_f （ゼオライト層の表面）、 P_i （ゼオライト層と支持体の境界部）、 P_b （支持体の内側）および管内流量 N 、そのときの管内圧力 P_0 、支持体の膜厚 l を示す。

①の支持体外表面に製膜したゼオライト層は、かなり緻密なのでおそらく吸着拡散で透過していくはずであるから、Langmuirの式から透過流束 Q は、

$$Q = -\frac{q_s \rho D_s}{\delta} \ln \frac{1 + KP_i}{1 + KP_f} \quad (1)$$

で、表すことができる。

②の支持体の多孔質部分は、十分に大きな細孔径を有しているはずであるから、Knudsen流れで透過していくと仮定できるので、

Fig. 5 Calculation terms for zeolite layer and substrate.

Q : flux, N : flow amount, P_f : outer side of zeolite layer pressure, P_i : inner side of zeolite layer pressure, P_b : inner side of substrate pressure, P_0 : an outlet pressure of substrate.

$$Q = -\frac{\varepsilon d}{3l} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{1/2} (P_i - P_b) \quad (2)$$

で、表すことができる。

③の支持体の管内部は、流量 N は空洞のため粘性流れで透過していくと仮定できるので、

$$N = \pi Q D_0 L = \frac{\pi D_i^4}{256 L \eta RT} (P_0^2 - P_b^2) \quad (3)$$

で、表すことができる。

以上の各式を用いて、以下にゼオライト層、支持体の多孔質部分、支持体の管内部の影響について述べる。

4.2.1 支持体外表面に製膜したゼオライト層の影響

(1) 式に、実用化されたLTA型膜¹⁵⁾の例で計算するために、75℃のときの90 wt%エタノール水溶液に対する浸透気化特性のデータを挿入して、ゼオライト層と支持体境界部 P_i での圧力に対する Q を計算した結果をFig. 6に示す。その結果、 P_i での圧力が100 Pa以下になると Q が著しく減少することがわかった。すなわち、 P_i の圧力が100Paのとき、 Q は4.16 kg m⁻² h⁻¹を示しているのに対して、1000Paでは Q が2.66 kg m⁻² h⁻¹とかなり減少する結果となった。この結果は、支持体境界部 P_i での圧力損出ができるだけ少ない方が、透過流束 Q を稼げるということを示してお

Fig. 6 Effects of inner part of substrate (P_i) pressure upon an LTA membrane. Calculate by an equation (1) at 70 °C Feed solution : Water (10 wt%) / EtOH (90 wt%), Substrate : 40% porosity mullite tube (od.= 12 mm, id.= 10 mm).

り, そのためにはできるだけ膜厚が薄く, 飽和吸着量が大きく, かつ自己拡散係数が大きなゼオライト膜を創ることが必要となる. ちなみに, 今回計算に用いたLTA型膜は, もし支持体のない自立膜で浸透気化分離ができるとしたら, Q が $4.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ほどある (Fig. 6 の Q 軸の交点) と考えられる. また, Q が $4.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 以上あるLTA型膜が報告されているが, これはLTA膜内にゼオライト本来の細孔以外に, 結晶粒界を使った分離機構であると考えられる.

4.2.2 支持体の多孔質部分の影響

次に, ②の支持体の多孔質部分の影響について (2) 式から式 (2') 式を導き, 支持体の細孔径 (d) と空間率 (ε) および膜厚 (l) が, Q に与える影響について計算した.

$$(P_i - P_p) \propto \frac{l}{\varepsilon d} \quad (2')$$

ここでは, 支持体を通常用いられているムライトで計算した. 空間率 (ε) = 40%, 細孔径 = $2 \mu\text{m}$, 膜厚 = 1 mm として計算に用いた. また, 空間率 (ε) を倍の 80% にした場合の計算した結果を Fig. 7 に示す. 無機多孔質材料で空間率が 80% のものがないことは承知しているが, 計算をわかりやすくするために, 敢えてこの数字を使った. この結果, $Q = 1 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ を得るときの (Fig. 7 の中央のライン) P_i と P_p 間の差圧は, ムライトが 2000 Pa に対して空間率の倍の支持体を用いた場合には, 220 Pa となり, Fig. 6 で示した支持体境界部 P_i での圧力に対する Q を計算した結果と照らし合わせると, 当然 P_i が小さいほど Q は高くなることから, 空間率の大きな支持体

Fig. 7 Effects of different porosity substrate
 ε = Mullite porosity = 40% and 80%
 l = Mullite thickness = 2 mm, d = Mullite pore diameter = $2 \mu\text{m}$.

を用いた方が Q を高くできることから有利なことがわかる. 同様に支持体の細孔径が大きく, 膜厚は薄いほど支持体境界部 P_i での圧力が低下しにくいため, 高い Q が得られることになる.

4.2.3 支持体の管内部の影響

③の支持体の管内部の物質移動について, (3) 式から (3') 式を導いた.

$$(P_p - P_0) \propto \frac{D_0 L^2}{D_i^4} \quad (3')$$

Fig. 8 に, 支持体の外径を内径 + 2 mm と仮定し, Q が $2 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 得られる膜であり, 支持体の下流側 P_0 を 1 kPa, 温度 120 °C で運転しているときの P_0 からの距離 L と, その場所 P_p の圧力の関係を内径 D_i が 1 mm ~ 100 mm に変化した場合を計算した結果を示す. その結果, 支持体内径が 100 mm ある場合は, 距離 L が 1000 mm あっても操作圧力である 1 kPa を保っていることになる. しかしながら, 支持体内径が 10 mm になると距離 L が 1000 mm では, 1.8 kPa になり, さらに支持体内径が 3 mm では, 4.6 kPa となる. 支持体内径が 1 mm では, 管内を操作圧力では引くことができない.

したがって, 内径はできるだけ大きく, 長さは短く, 外径は小さくというのが, 本来のゼオライトが持つ優れた透過流束を十分発揮できる支持体への要求となる.

5. ゼオライト膜の製造法の最適化

現在のゼオライト膜の一般的な合成法は, LTA 型

Fig. 8 Relationships between P_p pressure and L .

膜をはじめとして、ムライトやアルミナなどの多孔質支持体外表面に、種結晶を付着させて二次成長させて製膜している。それゆえに、支持体外表面の細孔径や平滑さと種結晶の粒子径、付着方法、付着量、均一さがゼオライト膜の分離性能に与える影響は大きいし、その化学的因子を把握することは重要な課題である。この他にも、二次成長時における合成溶液組成、温度、時間はもちろん、膜の後処理（洗浄や乾燥など）にも注意が必要となる。

ここでは、シリカライト膜での種結晶粒子径と付着量の影響について、結晶空隙をブタン異性体 ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$) で評価した結果や、PHI型膜の二次成長原料溶液の仕込み前の攪拌時間の影響と二次成長温度の影響について検討した結果について述べる。

5.1 シリカライト膜合成における種結晶の大きさと付着量の影響¹⁶⁾

実験は以下のように行った。支持体は、ニッカト一製ムライトチューブ (PM[®], 平均細孔径 = $2\text{ }\mu\text{m}$, 気孔率 = 40%) を用いた。シリカライト種結晶は、Perrson らの報告¹⁷⁾ により予め 110 nm, 210 nm, 430 nm, 890 nm の 4 種類の平均粒子径のものを合成し、濃度が 10 g/L の懸濁水溶液を調製した。この懸濁液に、ムライトチューブを 12 時間浸漬させ、乾燥後に $\text{SiO}_2 : 0.05\text{Na}_2\text{O} : 0.1\text{TPABr}$ (Tetrapropyle ammonium bromide) : $80\text{H}_2\text{O}$ の化学組成で調製した二次成長液で、 $160\text{ }^\circ\text{C} - 24$ 時間二次成長させて、乾燥 ($100\text{ }^\circ\text{C} - 12$ 時間)、焼成 ($550\text{ }^\circ\text{C} - 24$ 時間) を行い、種晶の大きさが異なるシリカライト膜を得た。また、110 nm の種晶懸濁水溶液の濃度を 40 g/L および 100 g/L の濃度を変えたものを調製し、同様の種付けおよび二次成長を行い、付着量を変えたシリカライト膜を得た。このようにして製膜した種結晶の大きさを変えたものおよび種結晶の付着量を変えたシリカライト膜の、結晶粒子間の空隙を評価するために、He を膜表面にスイープガスとして流し、10 員環ゼオライ

トの結晶粒界を評価するのによく用いられる $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (分子径 = 4.3 nm) および $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (分子径 = 5.0 nm) の単成分および二成分で管内に流してそれぞれのガスがどれくらい透過してくるかを調べた。Fig. 9 にシリカライト膜合成における種結晶の粒子径の影響および種結晶付着量の影響を示す。 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ では、単成分および二成分系共に種結晶径が大きくなるにしたがって、若干透過量が増加していた。一方、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ では種結晶径が小さいほど透過量が増加することがわかった。このことは、種結晶径がムライトチューブ表面の細孔径よりあまり小さいと製膜したシリカライト膜内に、結晶粒子間の空隙が大ききものが存在してしまうことを意味しており、結果として $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ と $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の選択性が低くなる。ちなみに、ここで使用したムライトチューブの平均細孔径が $2\text{ }\mu\text{m}$ で、十分な $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ と $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の選択性が出現する種結晶の大きさは 430 nm ~ 890 nm であるので、ムライトチューブの平均細孔径に対して、21.5% ~ 44.5% の大きさの種結晶を用いれば、結晶粒子間の空隙が十分に小さな緻密なシリカライト膜が製膜できることになる。

次に、種結晶の付着量の影響については、結晶粒子径の影響と同様に、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ では、単成分および二成分系共に種結晶径が大きくなるにしたがって、若干透過量が増加する傾向がみられた。しかし、付着量が多いほど $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の透過量が増加した。これは、種結晶の付着量が多すぎると、結晶粒子間の空隙が大きくなることを示している。

以上のように、シリカライト膜合成における種結晶の大きさと付着量の影響は、種晶の大きさが用いる支持体の細孔径に比較して、21.5% ~ 44.5% の大きさの種結晶を用い、種結晶量は支持体 1 g に対して、種結晶 0.5 mg 以下であれば二次成長後の膜内に結晶粒子間の空隙が少ないシリカライト膜が製膜できる。

5.2 PHI 型膜の合成における二次成長温度と原料溶液の攪拌時間の影響

次に、Low-silica 8 員環族であり、耐酸性を有した PHI 型膜の合成における合成法の影響について述べる。Fig. 10 に PHI 型膜をムライトチューブ外表面に製膜する際の、二次成長温度の影響および二次成長原料溶液の攪拌時間が分離係数 α と透過流束 Q に与える影響を示す。なお、実験は二次成長原料溶液 = $18.5\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 7\text{Na}_2\text{O} : 3.5\text{K}_2\text{O} : 1300\text{H}_2\text{O}$ で、二次成長時間は 24 時間、浸透気化分離試験は 70 wt% エタノール水溶液で $60\text{ }^\circ\text{C}$ とした。二次成長温度の影響は、 $85\text{ }^\circ\text{C} - 100\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲では Q はほぼ一定であったのに対して、 α は温度が高いほど増加し、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ で

Fig. 9 Effects of seed crystal size and seed amount upon a silicalite membrane synthesis.

は >10000 に達した。また、二次成長の原料溶液の攪拌時間を1～4時間に変えた場合の影響は、攪拌時間が多くなるほど α は増加し、 Q は低下する、いわゆるトレードオフの関係であることがわかった。以上のように、二次成長温度や二次成長の原料溶液の攪拌時間の違いが、分離性能に大きく関係していることがわかる。

5.3 LTA型膜の合成における二次成長時間と後処理の影響

Fig. 11に、Na-LTA型膜の二次成長時間の影響および後処理の効果として、二次成長終了後のオートクレーブからの回収時間の影響を示す。なお、二次成長原料溶液は、 $2\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{Na}_2\text{O} : 120\text{H}_2\text{O}$ で、攪拌時間1時間、二次成長温度は 100°C 、浸透気化分離試験は、70 wt%エタノール水溶液で 60°C とした。二次成長の時間を2～5時間と長くするほど透過流束 Q は減少した。これに対して、分離係数 α は4.5時間で最大の10000を示したが、それ以上長くすると6000に減少した。これは、LTA型膜が二次成長によりムライト支持体上に製膜できてから、さらに二次成長を続けることで、膜側からの二次成長溶液への

Fig. 10 Effects of synthesis temperature and aging time upon a PHI membrane synthesis.

溶解が起こるのではないかと考えられる。特にLTA型ゼオライトは、 100°C -3時間程度で結晶化が終了する、ゼオライトの中でも最も結晶化の速いものの一つであるため、このような短時間で敏感な現象が起こると考えることができる。

また、同様に二次成長後のオートクレーブから膜を回収するまでの時間に対しても、浸透気化分離性能は左右される。すなわち、オートクレーブをクエンチして回収するまでの時間が短い場合は、 $\alpha = >10000$ で、 $Q = 0.65 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であるのに対して、回収までの時間が80分と長い場合は、 $\alpha = 3700$ で、 $Q = 0.81 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であった。以上のように、結晶化の速いLTA型膜では、浸透気化分離において、二次成長時間および膜回収までの時間に非常に敏感であることを注意すべきである。

ここまで、ゼオライト膜の製造方法の影響について、シリカライト膜やPHI型膜、LTA型膜を例にあげ述べてきたが、ゼオライトの種類により最適化の要因は様々であり、目的のゼオライト膜の十分な分離性能を発揮させるための製造法の開発は、ゼオライト膜のより広範な利用促進のために重要な課題である。また、実験室規模でのデータから実用に耐え

Fig. 11 Effects of synthesis time and recovery time upon a LTA membrane synthesis.

後処理の影響 (NaA膜)

回収まで時間 [min]	Q [kg m ⁻² h ⁻¹]	α [-]
10	0.65	> 10 ⁵
80	0.81	3700

Fig. 12 Schematic illustration of a membrane holder and a PV apparatus attached with mass spectrometer.

得るスケールアップへの製造法の開発も重要であることは、言うまでもない。

6. 分離性能の評価法の最適化と進歩¹⁸⁾

浸透気化分離性能は、通常一定時間ごとに透過液の重量および組成を測定した積分値である。このため、浸透気化分離が始まった最初の数分程度の挙動を測定することは、ほぼ困難である。Fig. 12に、質量分析計を組み込んだ浸透気化装置を示す。この装置の特徴は、透過液の一部をコントロールバルブにより、適量だけ質量分析計（四重極質量分析計）に導入して、透過成分を測定することにより分離係数を測定でき、膜内部にキャピラリー管を挿入しておき、そこに内部標準ガスとしてヘリウムまたはアルゴンを一流量流せるようにしたことで、この内部標準ガスに対して透過成分がどの程度透過したか（透過流束）を測定できる点である。我々は、この装置をRMA（Real-time Monitoring Analyzer）と名づけて、シリカライト膜およびLTA型膜の初期の分離

係数 α と透過流束 Q を測定した。その結果をそれぞれ、Fig. 13（シリカライト膜）およびFig. 14（LTA型膜）に示す。

ここで使用したシリカライト膜は、5.1節で述べたように、結晶量は支持体1 gに対して、種結晶0.5 mg以下として、種結晶の大きさは890 nmを使用して製膜したものである。このシリカライト膜を、RMAにセットし分離液に浸す前に内部標準ガスであるアルゴンだけを流しながら、空气中で真空中に引きながら質量分析計でアルゴン、窒素、酸素だけであることを確認した。その後、分離液（エタノール4.2 mol%水溶液：90 wt%エタノール水溶液）に浸し、40℃で浸透気化分離を継続した。

その結果、浸透気化分離開始直後の数時間では、計算されるシリカライト膜中の水の量（0.2 mmol）よりも圧倒的に多い水（55 mmol）が測定された（Fig. 13中の細線）。また、エタノール（Fig. 13中の太線）は浸透気化分離開始直後に約3.5 mmol m⁻² s⁻¹に上昇してから12時間後まで一定であった。このことは、疎水性のシリカライト膜であっても、浸透気化分離開始直後はエタノールよりも水が選択的に透過していることを意味している。その後、約6時間後には水の透過量が減少していき、定常状態を示した。

同様に、LTA型膜を用いてRMAにより浸透気化分離を行った結果をFig. 14およびFig. 15に示す。分離係数 α は水とエタノールの質量分析の比から計算し、ヘリウムに対する透過量の比から透過流束を計算した。ここで使用したLTA型膜は、5.3節で述べたように二次成長時間4.5時間のものである。その結果、浸透気化分離開始直後は α が8500であったが、時間とともに徐々に上昇し、約1時間後には質量分析計の検出限界を上回った（Fig. 14）。また、 Q も同様に浸透気化分離開始直後の0.38 kg m⁻² h⁻¹から徐々に上昇し、約1時間後には0.6 kg m⁻² h⁻¹に上昇した（Fig.

Fig. 13 Time-course changes in the permeation fluxes of argon, ethanol and water by silicalite membrane.

15). その後、徐々に減少しているが、これは分離液中の水の濃度が減ってきたために、組成が変化したためと考えられる。

以上のように、浸透気化分離特性の評価にあたり、質量分析計と組み合わせることで、従来十分に評価できなかった分離性能のごく初期の挙動の評価や、定常状態までの挙動が評価できる。さらに、質量分析計の十分に速い応答性を利用し、同位体溶液（重水や重エタノール）を使用して過渡応答性などを評価できる。

7. おわりに

ゼオライト膜は、その研究が始まって高々20年程度であるが、省エネルギー性が高い蒸留と膜のハイブリッドシステムにより、水／アルコール分離への展開が商業化された。しかしながら、水／アルコール分離以外に、有機溶媒分離に適したゼオライト膜の開発が求められている。この要求に応えるためには、ゼオライト本来の物性やミクロ構造をしっかりと把握し、分子サイズを正確に見分けて、ゼオライト膜の設計指針に生かしていく必要がある。ここでは、誌面の関係で十分には述べる事ができなかったが、支持体の表面平滑性と浸透気化分離性能の関係といった、ゼオライト膜合成の初歩ともいえる問題もある。ゼオライト膜合成にあたり最適な支持体をより安価に開発していく上でも、セラミックス製造企業との協力関係を密にして進めていかないとはいけなく、ポストシンセシスとして膜表面の研磨の効果、さらには二次成長の複数回処理などの膜性能を本来持っているレベルまで向上させる手段、実用化へ向けてのモジュールの最適化など、まだまだ取

Fig. 14 Time-course changes in the separation factor α upon a PV by LTA membrane PV temperature: 40 °C, Feed solution: Water (10 wt%)/EtOH (90 wt%).

Fig. 15 Time-course changes in the permeation flux Q upon a PV by LTA membrane PV temperature: 40 °C, Feed solution: Water (10 wt%) / EtOH (90 wt%).

り組むべき課題は多い。今後の産学官のより一層の協力体制の強化を望んで拙稿を閉じる。

使用記号

q_s	: 飽和吸着量
ρ	: ゼオライトの密度
D_s	: 自己拡散係数
δ	: ゼオライト層の膜厚
l	: 支持体の膜厚
L	: 支持体管内の出口からの距離
K	: Langmuir 吸着定数
ε	: 支持体の空間率
d	: 支持体の細孔径
M	: 分子量
D_0	: 支持体の外径
D_i	: 支持体の内径
η	: 粘性係数
π	: 円周率

文 献

- 1) te Hennepe HJC, Bargeman D, Mulder MHV, Smolders CA : *J. Membr. Sci.*, **35**, 39 (1987)
- 2) Sano T, Yanagishita H, Kiyozumi Y, Kitamoto D, Mizukami F : *Chemistry Letters*, 2413 (1992)
- 3) Kondo M, Komori M, Kita H, Okamoto K-i : *J. Membr. Sci.*, **133**, 133 (1997)
- 4) Li G, Kikuchi E, Matsukata M : *Sep. Puri. Tech.*, **32**, 199 (2003)
- 5) Cui Y, Kita H, Okamoto K-i : *J. Membr. Sci.*, **236**, 17 (2004)
- 6) Nagase T, Kiyozumi Y, Hasegawa Y, Mizukami F : *Clay Sci.*, **12**, 100 (2006)
- 7) Kiyozumi Y, Nemoto Y, Nishide T, Nagase T, Hasegawa Y, Mizukami F : *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 485 (2008)
- 8) Khajavi S, Jansen JC, Kapteijn F : *J. Membr. Sci.*, **326**, 153 (2009)
- 9) Hasegawa Y, Sotowa K-i, Kusakabe K, Morooka S : *Micropor. Mesopor. Mater.*, **53**, 37 (2002)
- 10) Li S, Falconer JL, Noble RD : *Micropor. Mesopor. Mater.*, **110**, 310 (2008)
- 11) Jeong BH, Hasegawa Y, Sotowa K-i, Kusakabe K, Morooka S : *J. Membr. Sci.*, **213**, 115 (2003)
- 12) Matsufuji T, Nishiyama N, Matsukata M, Ueyama K : *J. Membr. Sci.*, **178**, 25 (2000)
- 13) Sawamura K-i, Shirai T, Takada M, Sekina Y, Kikuchi E, Matsukata M : *Catal. Today*, **132**, 182 (2008)
- 14) Nishiyama N, Yamaguchi M, Katayama T, Hirota Y, Miyamoto M, Egashira Y, Ueyama K, Nakanishi K, Ohta T, Mizusawa A, Satoh T : *J. Membr. Sci.*, **306**, 349 (2007)
- 15) Morigami Y, Kondo M, Abe J, Kita H, Okamoto K-i : *Sep. Puri. Tech.*, **25**, 251 (2001)
- 16) Hasegawa Y, Ikeda T, Nagase T, Kiyozumi Y, Hanaoka T, Mizukami F : *J. Membr. Sci.*, **280**, 397 (2006)
- 17) Persson AE, Schoeman BJ, Sterte J, Otterstedt J-E : *Zeolite*, **14**, 557 (1994)
- 18) Hasegawa Y, Kimura K, Nemoto Y, Nagase T, Kiyozumi Y, Nishide T, Mizukami F : *Sep. Pur. Tech.*, **58**, 386 (2008)

第2部化学科入学
 1979年8月 同大学同学科中退
 1979年9月 通商産業省工業技術
 院化学技術研究所に
 所名変更。工業触媒
 部に配属
 1991年9月 韓国科学技術院化学
 工学科 招聘研究員
 1994年10月 通商産業省工業技術
 院物質工学工業技術
 研究所に所名変更
 主任研究官に昇任
 1998年9月 九州大学大学院工学
 研究科より博士（工
 学）取得
 2000年4月 （独）産業技術総合研
 究所に所名変更 主
 任研究員
 2003年5月 （独）産業技術総合研
 究所東北センター
 主任研究員に配属
 現在に至る
 2007年4月 日本大学工学部 客
 員教授を兼任
 2008年4月 山形大学理学部 客
 員教授を兼任

(Received 19 April 2009 ;

Accepted 23 April 2009)

著者略歴

清住 嘉道（きよすみ よしみち）

1975年3月 長野県立長野工業高
 等学校工業化学科
 卒業

1975年4月 通商産業省工業技術
 院東京工業試験所第
 6部入所

1976年4月 東京理科大学理学部