

シリカライト膜の透過機構と

粒界制御に関する研究

野村 弘

①

1998 年 博士論文

シリカライト膜の透過機構と  
粒界制御に関する研究

東京大学工学部化学システム工学科

野村 幹弘

## 目次

本研究の目的および論文の構成	1
第1章 緒論	
1.1 無機膜	4
1.1.1 無機膜について	4
1.1.2 細孔中の拡散	5
1.2 ゼオライト膜に関する既往の研究	6
1.2.1 ゼオライト膜の合成と透過性能	6
1.2.2 ゼオライト膜の透過機構の検討	7
1.2.2.1 ゼオライトへの吸着量の測定と解析	7
1.2.2.2 ゼオライト中の拡散係数の測定方法	9
1.2.2.3 ゼオライト中の拡散係数の算出	9
1.2.2.4 ゼオライト膜の透過機構	10
1.2.3 無機膜の後処理	10
1.3 引用文献	17
第2章 シリカライト膜の製膜およびキャラクタリゼーション	
2.1 緒言	21
2.2 実験	21
2.2.1 製膜方法	21
2.2.2 キャラクタリゼーション	21
2.2.3 透過実験	22
2.2.3.1 PV 透過実験	22
2.2.3.2 ガス透過実験	22
2.3 結果および考察	23
2.3.1 シリカライト膜のSEM 観察	23
2.3.2 製膜時間と膜性能の関係	23
2.3.3 製膜過程の検討	23
2.3.4 透過実験結果	24
2.4 結言	24
2.5 引用文献	39
第3章 対向拡散 CVD 法によるシリカライト膜の粒界制御	
3.1 緒言	40
3.2 実験	40
3.2.1 対向拡散 CVD 法	40
3.2.2 透過実験	40
3.2.3 単成分ガス吸着実験	41
3.2.4 シリカライト膜への蒸気吸着量評価	41
3.3 結果および考察	41
3.3.1 シリカ源供給方向の検討	41
3.3.2 TEOS 濃度の検討	42
3.3.3 処理前のシリカライト膜性能の影響	43
3.3.4 TMOS を用いた処理	44
3.3.5 単成分ガス吸着実験	44

3.3.6	水蒸気による CVD 膜の安定性	44
3.4	結言	44
3.5	引用文献	63
第4章 シリカライト膜による水/エタノールの透過		
4.1	緒言	64
4.2	透過モデル	64
4.2.1	透過係数による評価	65
4.2.2	オーバーオール拡散係数による評価	65
4.3	実験	66
4.3.1	PV および蒸気透過実験	66
4.3.2	吸着実験	66
4.3.3	拡散実験	67
4.3.4	エタノール発酵液からのエタノール回収	67
4.3.4.1	発酵	67
4.3.4.2	透過実験およびメンブレンバイオリアクター	67
4.4	結果および考察	68
4.4.1	PV 実験結果	68
4.4.2	供給側活量の影響	68
4.4.3	吸着実験と透過モデルを用いた透過機構の検討	68
4.4.4	透過側活量の影響	70
4.4.5	拡散実験	70
4.4.6	エタノール発酵液の分離	71
4.4.6.1	水/エタノール系とエタノール発酵液の PV 透過実験	71
4.4.6.2	発酵液成分が分離に及ぼす影響	72
4.4.6.3	メンブレンバイオリアクター	72
4.5	結言	73
4.5	引用文献	97
第5章 粒界の制御とエタノール透過の関係		
5.1	緒言	99
5.2	結果および考察	99
5.2.1	CVD 処理によるエタノールの透過流速の変化	99
5.2.2	粒界を考慮した透過モデル	99
5.2.3	PV 透過実験結果の再評価	100
5.2.4	透過側エタノール活量の変化	101
5.2.5	粒界透過量の妥当性	101
5.2.6	塩の存在による分離係数の上昇	102
5.3	結言	102
5.4	引用文献	114
第6章 総括		
		115
記号		117
参考		118
謝辞		120



## 本研究の目的と構成

近年、膜分離法では、高分子素材と比べて耐熱性、耐有機溶媒特性に優れる無機材料が膜の素材として用いられてきている。この無機膜の開発により、高温でのガス分離や有機溶媒系での分離などへの応用が期待されている。無機膜は、非多孔質と多孔質の膜に分類される。非多孔質の膜では、水素選択透過性であるパラジウム膜の研究などがさかんに行われてきた。しかし、非多孔質の場合は緻密な部分の物性で膜性能が決まるため、多孔質の膜の発展と共に研究の中心が多孔質の膜にシフトしてきていると考えられる。無機材料から細孔構造を持った膜を製作するには、焼結法、ゾル-ゲル法、CVD法、分相法、熱分解法、水熱合成法などがある。本研究では、水熱合成法により作られるゼオライトに注目する。

ゼオライトは他の製法の無機材料とは異なり結晶構造として数Å程度の規則的な細孔構造を持っている。その細孔構造はゼオライトの種類によって決まり、ちょうど炭化水素分子などと同程度の細孔径であるため、分子の大きさにより結晶中の拡散係数が大きく変わる「分子ふるい能」を持っている。そして、結晶構造を保ったまま、結晶中のシリカ/アルミ比などを変えることにより、親疎水性や固体酸性を制御できる。そのため、触媒、吸着剤等として工業的にも利用されている。このゼオライトには、A型、ZSM-5、フェリエライトなど多くの種類があり、その分子ふるい能と吸着性より膜の素材として大きな可能性があると考えられる。

本研究では、シリカライト-1（以下、単にシリカライトと記す。）を膜素材として用いた。シリカライトは [010] 面に  $5.6\text{ Å} \times 5.3\text{ Å}$  の細孔を持つ MFI 型の構造であり、アルミを含まない疎水的なゼオライトである。高分子や無機素材の中でも、疎水的な素材は少なく、シリカライトは非常に魅力的な素材であると思われる。また、その細孔径より、吸着剤としてキシレンの異性体分離などに用いられている。このシリカライトを膜化することにより、その疎水性、分子ふるい能を最大限に利用できると考えられる。現在、シリカライト膜の合成は、水熱合成法、気相輸送法などで行われている。そして、水/エタノールのパーペーパーレーション (PV) 分離で非常に高いエタノール選択性を示すことが知られている。

しかし、シリカライト膜を含めゼオライト膜には、いくつかの問題点がある。まず、

現在報告されているゼオライト膜は多結晶膜である。ゼオライト結晶には均質な細孔構造があるが、多結晶膜では結晶と結晶の間に「粒界」が存在し、ゼオライト本来の性質を100%利用できていない可能性が高いと考えられる。次に、透過性の評価がある定められた濃度における分離係数のみで行われている点である。そのため、分離系や供給濃度の違う場合には膜性能の比較ができない。その透過機構に関しても、吸着-拡散モデルなどが提案されているが、粒界の存在を含め、明確なものはない。そのため、与えられた分離系に対してどのような膜構造が最適であるか分からない状態である。

そこで、本研究の目的は次の2点とする。まず、多結晶シリカライト膜の粒界のみを塞いだ分子ふるい膜の製作を行う。次に、粒界などの膜構造を考慮したシリカライト膜の水/エタノール分離における透過機構の解明を行う。

本論文の構成を図0-1に示す。本論文は6章構成になっている。まず、第1章では、無機膜開発の流れ、および細孔中の拡散に関する理論、研究を示す。そして、ゼオライト膜の合成法およびその透過性能などについて説明を行う。第2章は、シリカライト膜の製膜とキャラクターゼーションである。製膜条件では反応時間に注目する。エタノール分離性能、ガス透過性能、SEM観察、XRD測定などにより膜構造の評価を行う。第3章では、シリカライト膜の粒界のみを塞いだ膜の製膜を行う。TEOS/オゾン対向拡散CVD法により、粒界を選択的に閉塞できることを示す。ここでは製膜条件を検討する。第4章では、まずPVと蒸気透過実験の比較を行う。次に、水/エタノール系について供給側の流量をそれぞれ独立に制御して、実験的に相互作用について検討する。そして、多成分吸着実験結果を用いて、吸着-拡散モデルより膜中の拡散係数の評価を行い、シリカライト膜の高いエタノール選択性の原因を明らかにする。次に、第5章では、CVD処理された膜のエタノールの透過性より、シリカライト結晶中のエタノールの拡散について検討する。第4章との比較により、シリカライト膜中のエタノールの透過について、結晶中と粒界の影響を分離して評価した。第6章は、本研究の総括と今後の課題を記す。

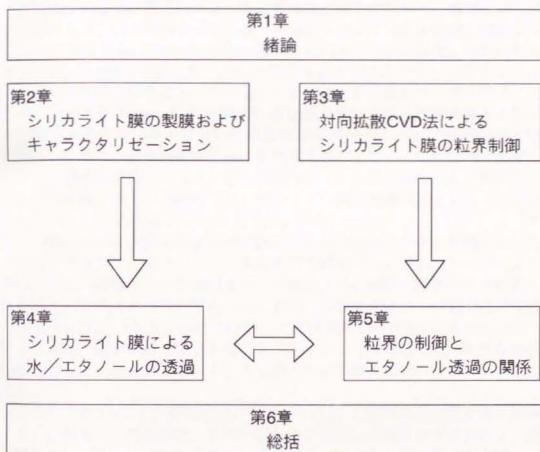


図0-1 本論文の構成

## 第1章 緒論

### 1.1 無機膜

#### 1.1.1 無機膜について

無機素材を用いて多孔膜を製膜する方法は、主に焼結法、ゾル-ゲル法、CVD法、水熱合成法、分相法、陽極酸化法、熱分解法などがあげられる。焼結法は、アルミナなどのセラミックスの微粉末をバインダーなどを用いて成型した後、焼結する方法である。この方法では、0.1mm~100mm程度の細孔をもつ膜が開発、市販されている。ゾル-ゲル法では粒径の揃ったゾルを支持材などの上にコーティングすることにより、更に小さい細孔径を得ることができる。分相法は、多孔質ガラス膜を製膜する方法で、ガラスを分相させ10nm~5 $\mu$ m程度の微細構造をつくる。数Å程度のスリット構造をもつ分子ふるいカーボンを用いた炭素膜膜はポリイミドなどの前駆体の熱分解法で製作する。また、陽極酸化法では、電極反応を利用して、10~250nm程度の均質なストレートの細孔を持つアルミナ膜を製膜できる。水熱合成法によるゼオライトの合成は次の節で取り扱う。本研究では、ゼオライト膜の修飾方法としてCVD法を用いているため、ここではCVD法に注目する。

通常、CVD法により膜を作る場合は焼結法などで作ったアルミナ基材などを用い、反応によりできたアモルファスシリカなどで製膜を行う。そのCVD法による製膜には原料を基材の片側からのみ供給する一方拡散法と、基材の両側から供給する対向拡散法がある。それぞれの特徴を図1-1に示す。本研究ではシリカのCVDに注目する。

一方拡散法では、CVD反応は気相もしくは膜表面で起きる。反応でできたアモルファスシリカは、膜面に降り積もり細孔を閉塞する。この方法では、均質な薄膜を製膜するのに適していると考えられる。ガス透過などの膜性能は、アモルファスの構造で決まる。

次に対向拡散CVD法の説明を行う。この方法は、2種類の反応種を膜の両側から供給する。それぞれの反応種は、基材の細孔中を拡散し、細孔中で反応する。最終的には、それぞれの反応種が拡散できなくなり反応が止まる。細孔径は反応種の大きさで決まり、均質な細孔径が得られると考えられる。

Okuboら(1989)は、一方拡散CVD法として、多孔質ガラス中でTEOSの熱分解CVD法により製膜した。ヘリウム/酸素の分離係数はクヌッセン拡散の分離係数を超える6となった。また、Yanら(1994)は、多孔質アルミ基材でTEOSの熱分解CVDを行った。膜の反対側を真空に引くことにより、細孔に効率的にアモルファスシリカを充填した。水素と窒素の分離係数は873Kで1000を超える値を示した。Tsapatsisら(1991)は、四塩化珪素/水系について、一方拡散と対向拡散法を比較した。対向拡散CVD法に比べて一方拡散法が高いヘリウム/窒素の分離係数を示した。

対向拡散法ではNakaoら(1994, 1995)が、TEOS/オゾン対向拡散法で非常に高いガス分離性能を持った膜の開発を行った。ヘリウム/窒素の最大の分離係数は313Kで950となった。どちらのガスも、アレニウスプロットより透過の活性化エネルギーが観察された。窒素とヘリウムの分子径より、この方法での細孔径は0.3[nm]程度と考えられる。また、信(1998)は、シリカ源としてTEOS、TMOS(tetramethyl orthosilicate)を用い、対向拡散CVD法でアルミナ多孔質基材に分子ふるい膜を製膜した。製膜はTEOSが573K、TMOSが498Kで行い、423Kでのヘリウム/窒素

の透過係数の比はそれぞれ 596、884 とどちらも非常に高い値となり、透過の活性化エネルギーが観察されたことより、分子ふるい性を示したと考えられる。この 2 つのシリカ源の違いは膜性能には大きな影響を及ぼさないと考えられる。

### 1.1.2 細孔中の拡散

IUPAC では、細孔径が 50nm 以上のものをマクロポア、2~50nm をメソポア、2nm 以下をマイクロポアと分類されている。これら細孔中の拡散は、細孔径と透過分子のサイズなどにより次のような種類がある。粘性流、クヌッセン拡散、表面拡散、毛管凝縮、分子ふるいである。細孔径が大きい粘性流領域では、透過分子の選択性はない。

クヌッセン拡散は分子同士の衝突よりも分子と細孔壁の衝突が支配的になるためにおこる。室温、1 気圧での分子の平均自由行程は数十 nm のオーダーであり、クヌッセン拡散は数~数十 nm のメソポアの領域の細孔径で観察される。拡散係数は次式で表される。

$$D_k = \frac{2}{3} r_p \bar{u} = \frac{2}{3} r_p \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{式 (1-1)}$$

このクヌッセン拡散では、透過速度は分子量の  $1/2$  乗に逆比例し、温度の  $1/2$  乗に比例する。

表面拡散は透過分子は細孔壁との吸着層内を拡散透過する現象である。この場合、透過分子の吸着特性が透過に大きな影響を及ぼしている。表面拡散現象は数~数十 nm のメソポアの領域の細孔径で拡散物質の吸着量が大きいときに観察される。一般に表面拡散での移動速度  $N_A$  は細孔表面を拡散する項と細孔中をクヌッセン拡散する項に分けられる。

$$N_A = -D_k \frac{dC_A}{dz} - D_s \rho \frac{dq_A}{dz} \quad \text{式 (1-2)}$$

右辺第 1 項がクヌッセン拡散、第 2 項が表面拡散の影響である。一般に吸着量は温度が高くなると小さくなるため、表面拡散の影響は比較的低温で観察される。この時の有効拡散係数は次のようになる。

$$(D_{eff})_A = D_k + D_s \rho \frac{dq_A}{dC_A} \quad \text{式 (1-3)}$$

毛管凝縮は 0.5~2 [nm] 程度の細孔中に透過分子が凝集することによって高い選択性が発現している。細孔内の凝集性は、一般に次のケルビンの式で表される。

$$p = p^* \exp \left( - \frac{2\gamma V_m}{RT r_0} \right) \quad \text{式 (1-4)}$$

細孔中の液体の蒸気圧  $p^*$  は、細孔壁と吸着物質の相互作用を無視すると、細孔径、細孔外部の蒸気圧、液体の表面張力、温度で表すことができる。

分子ふるいは、0.5 [nm] 程度の細孔で分子の大きさで分離を行う。分子ふるいでは



非常に高い選択性が期待できる。ゼオライト中の拡散はこの分子ふるいの領域に入っている。マイクロポア中の拡散については、([1.2.2.3]ゼオライト中の拡散係数の評価)で説明する。

## 1.2 ゼオライト膜に関する既往の研究

本研究では、水熱合成法により作られるゼオライトに注目する。ゼオライトは分子ふるい能を持つことと、結晶中のシリカ/アルミ比により様々な吸着特性を持つ点が特徴である。

分子ふるい能は、結晶構造に基づく数Å程度の規則的な細孔構造に起因する。その細孔は、珪素、アルミニウム、酸素のリングで構成されており、リングを構成する原子の数で細孔の大まかな大きさが決まる。細孔径とシリカ/アルミ比でゼオライトを分類したものを図1-2 (Nishiyama, 1997)に示す。図に示されているように、ゼオライトの細孔は炭化水素などの分子の大きさと同レベルであり、ゼオライトの種類によって細孔径が異なる。

また、ゼオライトの親水性、疎水性は一般に結晶のシリカ/アルミ比で決まる。シリカ/アルミ比が1であるA型ゼオライトは非常に親水的なゼオライトであり、脱水剤などにも利用されている。一方、シリカ/アルミ比が $\infty$ であるシリカライトは非常に疎水的である。

ここでは、本研究で取り扱うシリカライト (ZSM-5) 膜を中心に既往の研究を報告する。ZSM-5の結晶構造を図1-3に示す。[010]面に $5.6\text{\AA} \times 5.3\text{\AA}$ のストレートな細孔、[100]面に $5.5\text{\AA} \times 5.1\text{\AA}$ のジグザグな細孔を持つMFI型の構造である。シリカライトはZSM-5と同じ結晶構造でアルミ分を含んでいないものである。

### 1.2.1 ゼオライト膜の合成と透過性能

一般に、ゼオライトの合成は水熱合成法で行われる。水熱合成は、シリカ源、アルミナ源、アルカリ、そして場合によっては結晶化剤を加えて水性ゲルを作り、耐圧容器中で高温 ( $\sim 250^\circ\text{C}$ 程度) で合成する方法である。ZSM-5は、次のような原料ゲル [ $(1\sim 10)(\text{TPrA})_2\text{O} - (1\sim 2)\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - (25\sim 30)\text{SiO}_2 - (40\sim 480)\text{H}_2\text{O}$ ] を  $373\text{K} \sim 448\text{K}$  で水熱合成することにより得られる。(モービルオイル, 1971) ここで、TPrAはテトラプロピルアンモニウムイオンを示す。シリカライトはFlanigen (1978)により、 $(\text{TPrA})_2\text{O} - 48\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ の比で調整した水性ゲルを  $373\text{K} \sim 473\text{K}$  で水熱合成することにより得られた。

また、Xuら (1990) は、シリカ、アルミナ、アルカリの無水ゲルを、エチレンジアミン、トリエチルアミン水蒸気中で合成しZSM-5を作成した(図1-4)。この方法は、無水ゲルに蒸気の相で水と結晶化剤を供給するため、気相輸送法 (Vapor-phase transport method) と呼ばれている。この反応の特徴は、トータルのシリカ/アルミナ比が反応前後で変らない事と、ゲルを支持板に塗布すること等により様々な形状のゼオライトを作ることができることである。さらに、この気相輸送法で、エチレンジアミンの蒸気のみからZSM-5を合成した報告もある (Xu, W. et al. 1989)。

ゼオライトを初めて膜分離に使用した報告は、シリコンゴム膜の改質に疎水的なシリカライトを用いたものである。(Hennepe H. J. C. et al. 1987) シリコンゴム膜は水/エタノール分離においてエタノール選択性を示す (Kimura S. et al. 1983)。このシ



リコンゴム中に疎水的なシリカライトを含有させることにより選択性を上げた。Hennepe らは、この透過機構を、シリカライトの存在により水の透過経路が長くなるためにエタノールの選択性が上がると説明している(図 1-5)。Jia ら(1992)は、この方法で 77wt%シリカライトを含有させ、7wt%エタノール水溶液の PV 分離(295K)で、分離係数 59、透過流束  $0.07 [\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$  と、透過流束は小さいものの非常に高い分離係数を得た。

その後、シリコンゴム中のゼオライト比率が上がるほど選択性が高くなることより、シリコンゴムなどを用いずゼオライトのみの多結晶膜、もしくはゼオライトをアルミナ多孔質などの基材上に合成した報告が行われるようになってきた。まず、Sano ら(1991、1994)は、原料ゲルとして  $0.1 \text{ TPrABr} - 0.05 \text{ Na}_2\text{O} - 0.01 \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - (40 \sim 100)\text{H}_2\text{O}$  と非常に水の多いゲルを無攪拌で水熱合成することにより、テフロン上に ZSM-5 の多結晶薄膜を得た。また、Kusakabe ら(1996)は  $\alpha$ -アルミナ多孔質チューブ上に ZSM-5 型のゼオライト膜を製膜し、n-ブタンとイソブタンの選択性が 10~50 となることを報告している。また、Funke ら(1996a)はシリカライト膜を合成し、n-ヘプタン/イソオクタン混合物から n-ヘプタンを選択的に分離し、最大の分離係数は 57 であった。一方、Yan ら(1995)は基材を反応ゲルの上に置き(図 1-6)、基材上へのゼオライト結晶の堆積を無くし、基材上の結晶成長のみで緻密な膜の合成を行った。

一方、A 型ゼオライトでは、Kita ら(1995)により、非常に高い水選択性膜が開発された。348K での水/エタノール系の PV による分離係数は 10000 を超えた。

また、Dong ら(1992)は、無水ゲルを膜状に加工し、気相輸送法で ZSM-5 および ZSM-35 多結晶膜を作成した。Matsukata ら(1993、1997)、Kikuchi et al. 1997、Nishiyama et al. 1996、1997)は気相輸送法でモルデナイト、フェリエライト、MFI など様々なゼオライト膜を合成している。SEM 観察、透過実験結果より緻密なゼオライト膜が生成したと報告している。

## 1.2.2 ゼオライト膜の透過性能

### 1.2.2.1 ゼオライトへの吸着量の測定と解析

ゼオライトはモレキュラーシーブ材料であり、様々な方法で結晶中の吸着量や拡散係数の測定が行われている。吸着量は重量変化法、圧力変化法、クロマトグラフ法、ゼロ長カラム(ZLC)法、周波数応答法、IR スペクトル法、XRD 法などで測定される。

重量変化法では、ゼオライトサンプルを恒温に保ち、吸着物を蒸気で供給する。吸着量、吸着速度を電子天秤やクウォーツスプリングなどを用いてサンプルの重量変化で測定する。供給蒸気の蒸気圧を一定にでき、比較的容易に解析できる。([3.2.3]参照)

圧力変化法では、サンプルルーム中の蒸気の圧力変化より吸着速度を測定する。重量変化と比べて、一般にセンサーの感度が良いために、測定精度が高い。しかし、系の圧力が変わるために解析は若干複雑になる。

クロマトグラフ法(Lin Y. S. et al. 1986 など)、ゼロ長カラム(ZLC)法は、吸着分子のゼオライトカラムへの吸着による遅れ時間により吸着量、拡散係数の測定を行う方法である。拡散係数は、軸方向の分散やカラムのマクロ拡散などで制限される。

周波数応答法 (Yasuda Y. 1994 など) では、平衡系に周期的な摂動を加えて一定体積中の圧力変化を読み取り、吸着速度と平衡の関係を表わすものであり、多成分の吸着量、拡散係数が独立して解析することが可能である。

IR スペクトル法 (Pelmenchikov, A. G. et al. 1993 など) では、吸着物の IR スペクトルのピークの大きさの変化やピークのシフトを観察することにより、化学吸着を調べることができる。この方法では、化学吸着の吸着機構の検討ができる。

XRD 法 (Mentzen, B. F. et al. 1994 など) は、吸着によりゼオライトの結晶骨格に起こる歪みを測定する。この方法では、吸着サイトの違いによる結晶骨格の歪みを XRD により観察し、吸着量を評価している。

通常、ゼオライトへの平衡吸着量は Langmuir 型の吸着で表される。Langmuir 吸着は単層吸着であり、それぞれの吸着点が等価で独立であると考ええる。そのため、被覆率  $\theta$  の変化速度は、吸着分子、脱着分子に注目して次のように表される。

$$\dot{\theta} = k_a \cdot p \cdot N \cdot (1 - \theta) \quad \dot{\theta} = k_d \cdot N \cdot \theta \quad \text{式 (1-5)}$$

ここで、定常状態では上の 2 式は等しくなる。 $K = k_a/k_d$  とすると、被覆率は次のように表される。

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{式 (1-6)}$$

シリカライトへのエタノールの吸着等温線の一例を図 1-7 に示す。(Sano T. et al. 1994) 活量の低い所で吸着量が急激に立ち上がり、その後はほぼ平衡に達する典型的な Langmuir 型の吸着である。

また、Langmuir 型の吸着で多層吸着の影響を考慮したのが、BET 型の吸着である。この場合は、1 層目は Langmuir 型と同じくそれぞれの吸着点が等価で独立であると考えており、2 層目以降はその単分子層の上に吸着すると考えている。

吸着点が互いに独立でない場合には、Freundlich 型などで解析を行うが、ゼオライトの吸着は通常 Langmuir 型で説明されているので、ここでは細かい説明は行わない。

シリカライトへの 2 成分吸着については、本研究で取り扱う水/エタノール系に注目する。Milstone ら (1981)、Bul ら (1985)、Lin ら (1986) などは、エタノール水溶液からのエタノール吸着量を、バッチでの外液濃度変化法で測定した。外液濃度変化法では、一定容量の密閉容器中に濃度と質量が既知の溶液と吸着質を入れ、恒温で定常を待つ。その後外部溶液の濃度減少量より吸着量を算出する方法である。Lin ら (1986) はエタノール吸着量算出の際に、シリカライト細孔中は吸着物が満たされており、その密度は液体状態の時と同じと仮定している。吸着等温線はすべて典型的な Langmuir 型となった。303K での飽和吸着量は、Bul ら、Lin らそれぞれ  $1.9[\text{mol kg}^{-1}]$ 、 $1.6[\text{mol kg}^{-1}]$  であった。一方、Klein ら (1983) は、水、エタノール混合蒸気の吸着総量をシリカライトの重量変化にて測定した。彼らは、拡張 Langmuir 法 (Langmuir mixture method) を用いて水、エタノールの吸着量を算出した。拡張 Langmuir 法では、吸着サイトは吸着物によらず一定であり、吸着物の相互作用は考えない。それぞれの成分の被覆率  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  は次のように表される。

$$\theta_1 = \frac{K_1 \cdot p_1}{1 + K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2} \quad \theta_2 = \frac{K_2 \cdot p_2}{1 + K_1 \cdot p_1 + K_2 \cdot p_2} \quad \text{式 (1-7)}$$

この方法により、シリカライトへの水、エタノール吸着量が予想できるが、それぞれの吸着熱をパラメーターとしており、わずかな吸着熱の違いが計算値に大きな影響を及ぼしてしまう。水、エタノール吸着では、いずれの文献もエタノールの吸着回収が目的のため、主にエタノールの吸着量について検討している。

#### 1.2.2.2 ゼオライト中の拡散係数の測定方法

次に粉末ゼオライトの拡散係数の測定法とその特徴を紹介する。

まず、測定法には大きく分けて、拡散分子がゼオライト中にない場合から測定をはじめめるケースと平衡状態で測定するケースに分けられる。

拡散分子がない場合は、重量変化法、圧力変化法、クロマトグラフ法、ゼロ長カラム (ZLC) 法、隔膜法などがあげられる。隔膜法以外は吸着量測定と同じである。

隔膜法 (例えば Hayhurst D. T. et al. 1988, Shah D. B. et al. 1993) は、ゼオライト単結晶をエポキシ樹脂など中に埋め込み、その単結晶中の透過分子のタイムラグと透過速度より拡散係数を計算する。この方法では、等方でないゼオライトの拡散係数の測定の可能性などがあるが、大きな結晶の作成、結晶の欠陥の評価に課題を抱えている。

ゼオライト中に拡散分子がある測定法は、周波数応答法、NMR 法、減圧脱着法 (増田ら、1997) などがあげられる。これらの方法はすべて多成分での測定が可能である。

NMR 法は磁場勾配パルス中での水素ラベルされた分子の拡散による、スピンエコー信号の減衰率より拡散係数を評価する。減圧脱着法は吸着分子がゼオライトの外に出てくる速度を質量分析機で分析し、拡散係数を測定している。

#### 1.2.2.3 ゼオライト中の拡散係数の評価

通常、ゼオライト結晶中の拡散係数は次であげる  $D_A$ ,  $D_0$  で定義される。 $D_A$  は通常の Fick の式で用いられる拡散係数、 $D_0$  は吸着濃度依存性を補正した修正拡散係数である。

$$J_A = -D_F \frac{dq_A}{dz} \quad D_F = D_0 \frac{d \ln p}{d \ln q_A} \quad \text{式 (1-8)}$$

定義より  $D_0$  には、吸着等温線が直線となる場合を除いて濃度依存性がある。吸着が Langmuir 型の場合は、式 (1-8) は次のように表される。

$$D_F = D_0 \frac{1}{1-\theta} \quad \text{式 (1-9)}$$

ゼオライトの場合は通常の円筒型の細孔とは異なり、分子を数個包括できるキャパティとそれをつなぐ数 Å 程度のウィンドウで構成されている。ゼオライト内の拡散を考えると、ウィンドウでのエネルギー障壁が重要と思われる。拡散分子はこのウィンドウでの遷移状態を経て活性化拡散する。そのため、ゼオライト中の拡散は、図 1-8 に示すようなホッピング現象で表される。このモデルでは、ある吸着サイトにある拡散分子が活性化して、次の吸着サイトにジャンプしていくものである。ゼオライト中の拡散分子濃度が低い場合や、吸着分子とゼオライトの吸着性が高い場合など、ゼオライト内での拡散分子同士の相互作用が無視できる場合は、拡散係数  $D_0$  はジャ

ンプの確率（アレニウス型）とジャンプの距離（サイトの距離）のみで決まる。そのため、 $D_0$ には濃度依存性がない。（例えば、Higashi et al. 1963; Ruthven et al. 1972; Shah et al. 1988; Masuda et al. 1992, 1996）そして、ゼオライト中の拡散係数のアレニウスプロットが直線になるという報告は数多くある（Kärger et al. 1992 など）。逆に、 $D_0$ に濃度依存性が出た場合（Ruthven et al. 1976 など）は、ゼオライト内での拡散分子同士の相互作用が原因であると思われる。そのような場合には、式（1-8）の後半部分の濃度依存の補正は使えない。

#### 1.2.2.4 ゼオライト膜の透過機構

ゼオライト膜の透過機構に関する研究は、現状では、実験結果より透過メカニズムを検討しているものが多い。Vroon ら（1996）は、単成分と 2 成分の ZSM-5 型ゼオライト膜の透過実験結果より一列拡散（Baertsch C. D. et al. 1996, van den Broeke L. J. P. 1995, Krishna R. 1995）を報告している。一列拡散はゼオライトなど分子の大きさと同レベルの細孔中を拡散する場合に、細孔中で分子の順番が変わらないことを表している。また、Funke ら（1996b）は、炭化水素異性体分離において吸着性が透過性に大きな影響を与えていることを示唆した。

一方、ゼオライト膜中の透過現象は、高分子で用いられている溶解-拡散モデルをもとにした、吸着-拡散モデルで説明されている。吸着-拡散モデルでは、細孔入口に透過分子が吸着し、膜中の濃度勾配により透過するモデルである。Barrer（1990）は、ゼオライト入口では表面拡散による流れと直接気相から分子が供給され、ゼオライト中の拡散が、サイトからサイトへのホッピングで起こるというモデルを提案した。Krishna ら（1995）は、Maxwell-Stefan 型のモデルを用いゼオライト膜の透過のシミュレーションを行った。Kapteijn ら（1994, 1995）や Bakker ら（1996）はシリカライト膜の炭化水素の透過に Maxwell-Stefan 型の解析を行った。彼らは Darken 式（式 1-9）を用いて膜中の濃度勾配の影響を考慮した。膜中濃度は単成分の吸着平衡より算出した。Nishiyama ら（1997）は、ゼオライト結晶中の拡散を、ゼオライト細孔の中心付近の拡散と壁にそった拡散に分離したパラレル拡散モデルを提案し、モルデナイト膜とフェリエライト膜の透過を解析した。

また、Takaba ら（1997）は、MD（分子動力学）シミュレーションにより、シリカライト膜のブタンの透過について検討した。n-ブタンの透過係数は実験値と同じオーダーであり、MD シミュレーションが膜透過にも有効であることを示した。

#### 1.2.3 無機膜の後処理

無機膜は一般に均質な細孔を製作し分離性能を得るものである。特にゼオライト膜では、ゼオライト結晶自身の細孔径は結晶構造で決まっているが、結晶と結晶の間に粒界ができ、その粒界の透過により性能が変わってしまう可能性がある。そのため、ここでは製膜後の処理により性能向上を図った報告を紹介する。

まず、CVD 法によりゾルゲル膜のピンホールを閉塞した研究を紹介する。Asaeda ら（1991）は、 $\text{SiH}_4$ /オゾン対向拡散 CVD 法によりゾルゲル膜のピンホールのみを選択的に閉塞した。CVD 処理により、ヘリウム/窒素の選択性は 300 以上となった。

ゼオライト膜は、多結晶膜なので結晶と結晶の間に間隙がある可能性がある。そのため、その結晶粒界を後処理した研究もいくつかある。Sano ら（1995）がシリカライ



ト膜の結晶粒界をシランカップリングで疎水化した。その結果、エタノールの選択性が向上した。また、Yan ら (1997) は、その分子径より ZSM-5 細孔に入らない 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンを粒界に拡散させ、炭化することによって高い選択性 (n-ブタンとイソブタンの透過速度の比が 458K で 322) を得た。Shuanshi ら (1994) は、ZSM-5 膜のエタノール選択性を上げるために、エタノール選択性のあるシリコーンゴムで粒界を処理した。シリコーンゴム処理により、エタノールの分離係数は 8 から 15 へと上昇した。

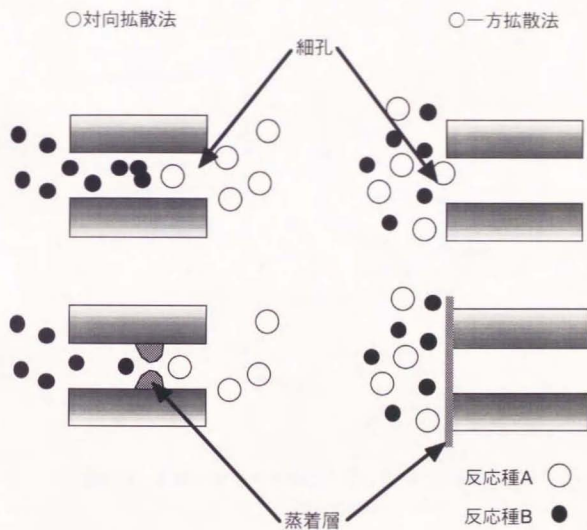


図1-1 対向拡散CVD法と一方拡散CVD法の模式図



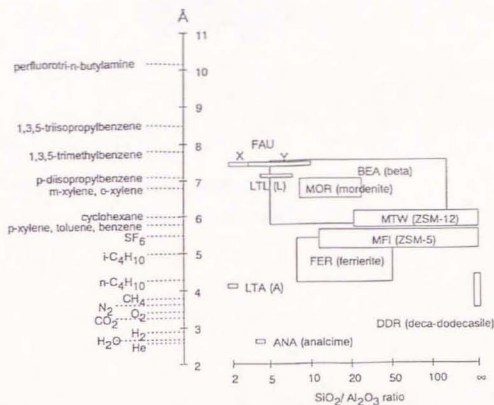


図1-2 各種ゼオライトの細孔径とSi/Al比の関係  
(Nishiyama, 1997)

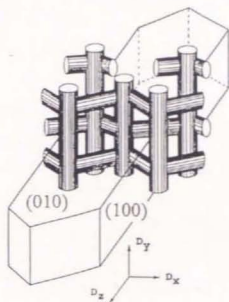


図1-3 シリカライト結晶の模式図  
(Caro et al. 1993)

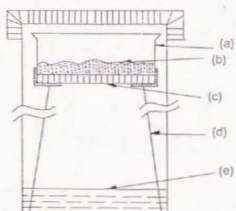


図1-4 気相輸送法によるゼオライトの合成  
(Xu et al. 1990)

オートクレーブ : (a) container; (b) amorphous gels; (c) porous  
sieve plate; (d) stainless steel support; (e) solution phase

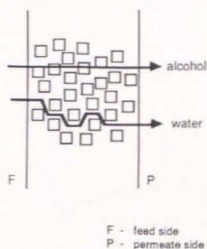


図1-5 シリカライト含有  
シリコンゴム膜の透過機構  
(Hennepe et al. 1987)

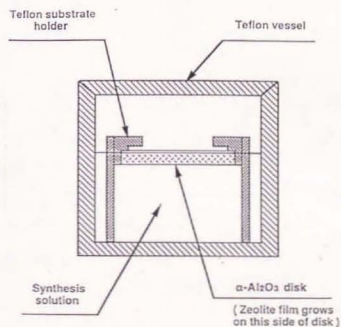


図1-6 ゼオライト合成用オートクレーブ  
(基材位置の一例)  
(Yan et al. 1995)

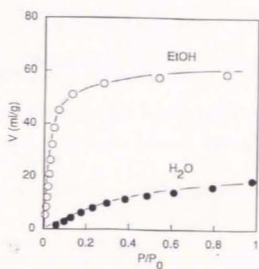


図1-7 303Kにおけるシリカライトへの  
水、エタノールの吸着等温線  
(Sano et al. 1994)

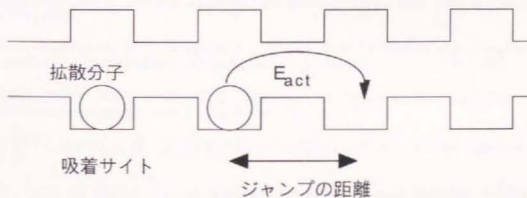


図1-8 ゼオライト中での拡散モデル

### 1.3 参考文献

- Baertsch, C. D.; Funke, H. H.; Falconer, J. L.; Noble, R. D. Permeation of aromatic hydrocarbon vapors through silicalite-zeolite membranes. *J. Phys. Chem.*, **100**, 7676 (1996)
- Bakker, W. J. W.; Kapteijn, F.; Poppe, J.; Moulijn, J. A. Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane. *J. Memb. Sci.*, **117**, 57 (1996)
- Barrer R. M., Porous crystal membranes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1123 (1990)
- H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen (editors), INTRODUCTION TO ZEOLITE SCIENCE AND PRACTICE: elsevier
- van den Broeke L. J. P. Simulation of diffusion in zeolitic structure. *AIChE J.*, **41**(11), 2399-2414 (1995)
- Bul, S.; Verykios, X.; Mutharasan R. In situ removal of ethanol from fermentation broths. 1. Selective adsorption characteristics. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1209 (1985)
- Caro, J.; Noack, M.; Richter-Mendau, J.; Marlow, F.; Petersohn, D.; Griepentrog, M.; Kornatowski, J. Selective sorption uptake kinetics of n-hexane on ZSM-5 - A new method for measuring anisotropic diffusivities. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13685 (1993)
- Chiou Y. H., Tsai T. G., Shih S. L., Wu C. N., Chao K. J., Synthesis and characterization of zeolite (MFI) membrane on anodic alumina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92** (6), 1061-1066 (1996)
- Dong, J.; Dou, T.; Zhao, X.; Gao, L. Synthesis of membranes of zeolites ZSM-5 and ZSM-35 by the vapour phase method. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1056 (1992)
- Flanigen, E.; Bennett, J. M.; Grose, W.; Cohen J. P.; Patton, R. L.; Krischner R. M.; Smith J. V. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature*, **271**, 512 (1978)
- Funke, H. H.; Argo, A. M.; Baertsch, C. D.; Falconer, J. L.; Noble, R. D. Separation of close-boiling hydrocarbons with silicalite zeolite membranes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**(13), 2499 (1996)
- Funke, H. H.; Kovalchick, M. G.; Falconer, J. L.; Noble, R. D. Separation of hydrocarbon isomer vapors with silicalite zeolite membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1575 (1996)
- Jia, M. D.; Peinemann, K. V.; Behling R. D. Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes. *J. Memb. Sci.*, **73**, 119 (1992)
- Hayhurst, D. T.; Paravar, A. R. Diffusion of C1 to C5 normal paraffins in silicalite. *Zeolites*, **8**, 27 (1988)
- Higashi K., Ito H. and Oishi J., Surface diffusion phenomena in gaseous diffusion, *J. Atomic Energy Soc. Japan*, **5**, 846 (1963)
- Hennep, H. J. C.; Bargemen, D.; Mulder M. H. V.; Smolders, C. A. Zeolite-filled silicone rubber membranes Part 1. *J. Memb. Sci.*, **35**, 39 (1987)
- Kapteijn, F.; Bakker, W. J. W.; Zheng, G.; Moulijn, J. A. Temperature- and occupancy-dependent diffusion of n-butane through a silicalite-1 membrane. *Microporous Materials.*, **3**, 227 (1994)
- Kapteijn, F.; Bakker, W. J. W.; Zheng, G.; J. Moulijn, A. Permeation and separation of light

- carbons through a silicalite-1 membrane. Application of the generalized Maxwell-Stefan equations. *Chem. Eng. J.*, **57**, 145 (1995)
- Kärger, J.; Bülow, M.; Haberlandt, R. On the consistency of zeolitic self-diffusion coefficients. *J. Colloid Interface Sci.*, **60**(2), 386 (1977)
- Kärger, J.; Pfeifer, H. Application of absolute rate theory to intracrystalline diffusion in zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 1569 (1980)
- Kärger J.; Ruthven D. M. Diffusion in zeolites. John Wiley & Sons, Inc. (1992)
- Kikuchi, E.; Yamashita, K.; Hiromoto, S.; Ueyama, K. Matsukata, M. Synthesis of zeolitic thin layer by a vapor-phase transport method : appearance of a preferential orientation of MFI zeolite. *Microporous Materials.*, **11**, 107 (1997)
- Kimura, S.; Nomura T. Pervaporation of organic substance water system with silicone rubber membrane. *Membrane*, **8**, 177 (1983)
- Kita, H.; Horii, K.; Ohtoshi, Y.; Tanaka, K.; Okamoto, K. Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water / organic liquid mixtures. *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 206 (1995)
- Kitao, S.; Asaeda, M. Gas separation performance of thin porous silica membrane prepared by Sol-Gel and CVD methods. *Key Eng. Materials.*, **61&62**, 267 (1991)
- Klein, S. M.; Abraham, W. H. Adsorption of ethanol and water vapors by silicalite. *AIChE Symp. Ser.*, **79**, 53 (1983)
- Krishna R.; Broeke L. J. P. van den, The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes, *Chem. Eng. J.* **57**, 155 (1995)
- Kusakabe, K.; Yoneshige, S.; Murata, A.; Morooka, S. Morphology and gas permeance of ZSM-5-type zeolite membrane formed on a porous  $\alpha$ -alumina support tube. *J. Memb. Sci.*, **116**, 39 (1996)
- de Lang, R. S. A.; Keizer, K.; Burggraaf, A. J. Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes. *J. Memb. Sci.*, **104**, 81 (1995)
- Lin, Y. S.; Ma, Y. H. Liquid diffusion and adsorption of aqueous ethanol, propanols, and butanols in silicalite by HPLC. *ACS Symp. Ser.*, **368**, 452 (1988)
- Masuda, T.; Murakami, N.; Hashimoto K. Intracrystalline diffusivities of coked HZSM-5 zeolite. *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2775 (1992)
- Masuda, T.; Fukada, K.; Fujikata, Y.; Ikeda, H.; Hashimoto K. Measurement and prediction of the diffusivity of Y-type zeolite. *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1879 (1996)
- Matsukata, M.; Nishiyama, N.; Ueyama, K. Synthesis of zeolite under vapor atmosphere. *Microporous Materials.*, **1**, 219 (1993)
- Matsukata, M.; Kikuchi, E. Zeolite membranes : Synthesis, properties, and prospects. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2341 (1997)
- Meier W. M.; Olson D. H. ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES. Butterworth-Heinemann (1992)
- Milestone, N. B.; Bibby, D. M. Concentration of alcohols by adsorption on silicalite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 732 (1981)



Mentzen, B. F.; Favre, R.; Cauwet, F. Characterization of Guest Molecules Sorbed in Zeolites of Known Structure. Part -Localization of Methanol at Several Pore Fillings in a Highly Siliceous MFI Silicalite Material. *Mat. Res. Bull.*, **29**(6), 587 (1994)

Nakao, S.; Satoh, Y.; Kimura, S. Pore size control of a porous glass membrane by TEOS / O<sub>3</sub> CVD in the opposing reactants geometry. *Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Membranes.*, 37 (1994)

Nakao, S.; Suzuki, T.; Tsuru, T.; Sugawara, T.; Kimura, S. Molecular sieve membrane prepared by TEOS / O<sub>3</sub> CVD in the opposing reactants geometry. *AIChE Annual meeting*, Miami USA, November; Paper 150j (1995)

Nishiyama, N.; Ueyama, K.; Matsukata, M. Synthesis of defect-free zeolite-alumina composite membranes by a vapor-phase transport method. *Microporous Materials.*, **7**, 299 (1996)

Nishiyama N. Synthesis of zeolitic membranes by Vapor-phase transport method and their permeation properties, 大阪大学博士論文 (1997)

Nishiyama, N.; Ueyama, K.; Matsukata, M. Gas permeation through zeolite-alumina composite membranes. *AIChE J.*, **43**(11A), 2724 (1997)

Niwa, M.; Kato, M.; Hattori, T.; Murakami, Y. Fine control of the pore-opening size of zeolite ZSM-5 by chemical vapor deposition of silicon methoxide. *J. phys. Chem.*, **90**, 6233 (1986)

Okubo, T.; Inoue, H. Introduction of specific gas selectivity to porous glass membranes by treatment with tetraethoxysilane. *J. Memb. Sci.*, **42**, 109 (1989)

Palekar, M. G.; Rajadhyaksha, R. A. Sorption in zeolite-1. *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1085 (1985)

Pelmschikov, A. G.; Morosi, G.; Gamba, A.; Zecchina, A.; Bordiga, S.; Paukshtis, E. A. Mechanisms of Methanol Adsorption on Silicalite and Silica: IR Spectra and ab-Initio Calculations. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11979 (1993)

Ruthven, D. M.; Derrah, R. I. Transition state theory of zeolitic diffusion. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **68**, 2332 (1972)

Ruthven, D. M.; Dortsch, I. H. Diffusion of SF<sub>6</sub> in 13X zeolite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 1043 (1976)

Sano, T.; Kiyozumi, Y.; Kawamura, M.; Mizukami, F.; Takaya, H.; Mouri, T.; Inaoka, W.; Toida, Y.; Watanabe, M.; Toyoda, K. Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite film. *Zeolites.*, **11**, 842 (1991)

Sano, T.; Yanagishita, H.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; Haraya, K. Separation of ethanol / water mixture by silicalite membrane on pervaporation. *J. Memb. Sci.*, **95**, 221 (1994)

Sano, T.; Hasegawa, M.; Ejiri, S.; Kawakami, Y.; Yanagishita, H. Improvement of the pervaporation performance of silicalite membranes by modification with a silane coupling reagent. *Microporous Materials*, **5**, 179 (1995)

Shah, D. B.; Hayhurst, D. T.; Evanina, G.; Guo, C. J. Sorption and diffusion of benzene in HZSM-5 and silicalite crystals, *AIChE J.*, **34**, 1713 (1988)

Shah, D. B.; Chokchai-acha, S.; Hayhurst, D. T. Measurements of transfer rates of C4 hydrocarbons across a single-crystal silicalite membrane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**(16), 3161 (1993)

Shuanshi F.; Xiaonong S.; Chunhua L. Jinqiu W. ZSM-5 zeolite membrane for pervaporation of ethanol - water mixtures. *Water Treatment*, **9**, 93, (1994)

Takaba, H.; Koshita, R.; Mizukami, K.; Oumi, Y.; Ito, N.; Kubo, M.; Fahmi, A.; Miyamoto, A. Molecular dynamics simulation of iso- and n-butane permeations through a ZSM-5 type membrane. *J. Memb. Sci.*, **134**, 127 (1997)

Tsapatsis, M.; Kim, S.; Nam, S. W.; Gavalas, G. Synthesis of hydrogen permselective SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes from the chloride precursors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2152 (1991)

Vroon, Z.A.E.P.; Keizer, K.; Gilde, M. J.; Verweij, H.; Burggraaf, A. J. Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes. *J. Memb. Sci.*, **113**, 293 (1996)

Xu, W.; Li, J.; Wenyuan, L.; Huiming, Z.; Bingchang, L. Nonaqueous synthesis of ZSM-35 and ZSM-5. *Zeolites*, **9**, 468 (1989)

Xu, W.; Dong, J.; Li, Jinping; Li, Jianquan; Wu F. A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 755 (1990)

Yan, S.; Maeda, H.; Kusakabe, K.; Morooka, S.; Akiyama, Y. Hydrogen permselective SiO<sub>2</sub> membrane formed in pores of alumina support tube by chemical vapor deposition with tetraethyl orthosilicate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2096 (1994)

Yan, Y.; Davis, M. E.; Gavalas, G. R. Preparation of zeolite ZSM-5 membranes by in-situ crystallization on porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1652 (1995)

Yan, Y.; Davis, M. E.; Gavalas, G. R. Preparation of highly selective zeolite ZSM-5 membranes by a post-synthetic coking treatment. *J. Memb. Sci.*, **123**, 95 (1997)

Yasuda, Y. Frequency Response Method for Investigation of Gas/Surface Dynamic Phenomena. *Heterogeneous Chemistry Reviews* **1**, 1 (1994)

木村尚史、中尾真一、大矢晴彦、中川勤 編、膜学実験シリーズ 第 巻 人工膜編 (1993)

草壁克己「無機膜によるモレキュラーシービング」化学工学会第 28 回秋季大会研究発表講演要旨集 S310

信 登、東京大学工学系研究科化学システム工学科修士論文 (1998 年)

都留稔了、須藤崇、河原俊一、小笠原啓隆、吉岡朋久、浅枝正司、化学工学会第 30 回秋季大会研究発表講演要旨集、M308 (1997)

富永博夫、ゼオライトの科学と応用

増田隆夫、藤方恒博、池田英雄、橋本健治、化学工学会第 30 回秋季大会研究発表講演要旨集、U220 (1997)

モービルオイル、特公昭 46-10064

## 第2章 シリカライト膜の製膜およびキャラクタリゼーション

### 2.1 緒言

シリカライト膜の合成方法は既報 (Sano et al., 1991, 1994) に従い、水熱合成法により、ステンレス多孔板の上にシリカライトを降り積もらせる方法を取る。この方法では、基材にアルミナなどアルミを含む物を使わないため、アルミフリーのシリカライト膜の製膜が可能である。膜厚 300~400  $\mu\text{m}$  程度で、表面が密で基材側がルーズな非対称のシリカライト膜が得られる。製膜過程は Sano ら (1992) より、次のように考えられている。まず、小さなシリカライト結晶が液中に大量に発生し、重力によりステンレス基材上に降り積もる。次に、シリカライト結晶間に結晶核が発生し、結晶がインターグロースするというものである。

本章では、合成時間が膜構造、透過性能におよぼす影響を、SEM 観察、XRD 測定、水/エタノール系の PV などを用いて検討する。

### 2.2 実験

#### 2.2.1 製膜方法

以下の原料を、次のような比率 (0.1TPrABr - 0.1 NaOH -  $\text{SiO}_2$  -  $80\text{H}_2\text{O}$ ) で混合し、1 時間以上十分均一になるように攪拌後を用いた。用いた試薬を下の表 1-1 に示す。

表 1-1 合成に用いた試薬

シリカ源	Cataloid SI-30 コロイダルシリカ、 $\text{SiO}_2$ 30wt.% (触媒化成)
アルカリ源	NaOH (和光 1 級)
テンプレート	TPrABr (東京化成、純度 98% 以上)
水	脱イオン水 (MILLIPORE Milli-RX-12)

基材は厚さ 2mm、直径 50mm、細孔径 10  $\mu\text{m}$  のステンレスのディスクを用いた。水熱合成は、ステンレス製のオートクレーブ中でエアオープン (yamato DN43H) を用いて 443K、12~144 時間無攪拌で行った。図 2-1、2-2 に昇温時と降温時のオープンセンサー温度と反応器温度を示す。反応器はステンレス製でありオープンの温度変化に対して遅れが生じる。昇温時は約 3 時間、降温時は約 10 時間の遅れが生じた。本研究では、製膜時間としてオープンセンサー温度が 443K になった時点からオープン電源を切った時点とした。このため本研究で示した反応時間は目安である。洗浄、乾燥後、エアオープンで 773K、20 時間焼成しテンプレートを除去する。図 2-3 に焼成の温度変化パターンを示す。膜のクラック防止のため、573K から 773K までの昇温時間を 33 時間とした。

#### 2.2.2 キャラクタリゼーション

膜のキャラクタリゼーションとして、SEM 観察、XRD 測定、膜厚測定を行った。

SEM 観察は、Hitachi S-900 を用い、膜表面、断面について行った。倍率は 300 倍~100000 倍である。

ゼオライトの同定及び配向性の観察は XRD 測定によって行った。測定条件は、X-ray generator 18kW、Target 1.54050 Å (Cu)、Monochromator 40.0kV 50.0mA、Sampling Width 0.0200deg、Scanning Speed 4.0000 deg/min、Divergence Slit 1.0deg、Scattering Slit 1.00deg、Receiving Slit 0.30mm である。

膜厚は、うず電流損失を利用して膜厚が測定できる MINITEST 500 を用いて測定した。

また、ゼオライト合成後のゲルの濃度測定として、ケイ素濃度は ICP、TPrA イオン濃度は TOC、Br イオン濃度は蛍光 X 線で行った。

## 2.2.3 透過実験

### 2.2.3.1 PV 透過実験

水/エタノールの分離実験は PV 法で行った。PV は図 2-4 に示されるような通常の方法で行った。モジュールの温度は 303K で行った。透過実験の前にシリカライト膜を空気中 473K で焼成し、吸着物を取り除いている。有効膜面積は  $1.26 \times 10^{-3} \text{ [m}^2\text{]}$  である。

また、シリカライトの粒界を調べるために、シリカライトの細孔中に入らないと考えられている 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの PV を行った。

### 2.2.3.2 ガス透過実験

単成分ガス透過実験は図 2-5 の様な装置で行った。膜の片側に単成分のガスを供給し透過したガスの速度を石鹼膜流量計もしくは圧力変化法で測定した。透過係数が高い場合は石鹼膜流量計、透過係数が小さい場合は圧力変化法で測定した。n-ブタンの透過係数が  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ [mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}\text{]}$  の範囲で、石鹼膜流量計と圧力変化法の透過係数はほぼ同じであった。膜モジュールはオープン中で室温から 473K までコントロールした。使用したガスを、それぞれの分子径と透過実験での供給圧力とともに表 1-2 に示す。

表 1-2 ガス透過に用いた気体と分子径

透過ガス	ヘリウム	窒素	n-ブタン	イソブタン	SF <sub>6</sub>
分子径 [nm]	0.26	0.36	0.43	0.50	0.55
供給圧力 [Mpa]	0.2	0.2	0.06	0.15	0.2

シリカライトの細孔径 ( $0.56 \times 0.53 \text{ nm}$ ) より、窒素もしくは n-ブタンとイソブタン、SF<sub>6</sub> の透過速度の比が大きくなると予想される。すべての PV、ガス透過実験の前には、室温での窒素の透過速度を測定し、吸着物などによる透過性能の変化がないことを確認した。窒素の透過速度が低下した場合には、透過速度が戻るまで、473K にて酸素の透過を行った。SF<sub>6</sub> の分子径 (0.55 nm) はシリカライト細孔と同じレベルであるため、室温での SF<sub>6</sub> の透過係数を膜の粒界およびピンホールの評価の基準としている。



## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 シリカライト膜のSEM観察

図 2-6 (a) ~ (c) に 48 時間反応のシリカライト膜の表面、断面、基材接触面の SEM 写真を示す。シリカライト膜はステンレス基材からはがし観察した。この膜は厚さ約 300  $\mu\text{m}$  であり、断面写真は膜表面から深さ 50  $\mu\text{m}$  程度の断面の観察である。表面の SEM 写真より、数十  $\mu\text{m}$  程度の六角形状のシリカライト結晶がランダムに配置していることが分かる。また、基材側の結晶は表面付近と比べて小さく、結晶径は数  $\mu\text{m}$  程度である。断面写真より、この膜の緻密層は表面付近にあり 10  $\mu\text{m}$  程度の厚みであると思われる。緻密部分より下のシリカライト結晶の大きさは基材付近までほとんど変わっていない。

### 2.3.2 製膜時間と膜性能の関係

製膜時間として、12 時間、24 時間、48 時間、96 時間の 4 点で製膜を行った。製膜時間 96 時間以上では、すべて基材からシリカライト多結晶体が剥がれ測定不能であった。

図 2-7 に製膜時間と膜厚の関係を示す。膜厚は 12 時間では始まっており、24~48 時間でほぼ一定になっていると思われる。この時の、反応残液のシリカ濃度、TPA イオン、Br イオンの濃度の経時変化を図 2-8 に示す。シリカ濃度は反応初期に大きく下がり、その後 48 時間まではあまり減少しなかった。これは、膜厚の変化と対応している。しかし、48 時間から 96 時間にかけてシリカ濃度が減少した。96 時間反応後にはオートクレーブ中に膜多結晶体とは別のシリカライト粉末が観察された。そのため、シリカ濃度の減少は膜の成長とは別に粉末が発生しているためだと考えられる。確認のため、反応残液の上澄み液を乾燥させ SEM 観察を行った。反応前の原液から 96 時間反応後までを図 2-9 (a) ~ (f) に示す。原液から 24 時間までは均質なゲルであるが、48 時間から 96 時間では乾燥したゲルの形状が変化していた。96 時間反応後のゲルを拡大したものが図 2-9 (f) である。明らかに結晶状の物質が観察された。水が多くゲル溶液中での核発生が押さえられるような条件でも、長時間反応により結晶の核が発生した。

次に、製膜時間と水/エタノール PV 透過性能を図 2-10 に示す。膜によって若干のばらつきはあるが、製膜時間が長くなると分離係数は大きくなり、透過流速が小さくなっている。

製膜時間が 48 時間、96 時間の時の膜表面の SEM 写真を図 2-11 (a) ~ (b) に示す。それぞれの膜に対する透過性能は図 2-10 中に示してある。この表面写真より、反応時間が長くなると表面の結晶径が大きくなっているのが分かる。

### 2.3.3 製膜機構の検討

シリカライト粉末と 96 時間合成膜について XRD 分析を行った。それぞれの XRD チャートを図 2-12 に示す。ピーク強度に差があるものの、どちらもシリカライト特徴的なピークが確認できる。

さらに、24 時間合成膜を加えて、代表的なピークの大きさを図 2-13 に示す。24h

合成膜は、比較的粉末に近い形をしており配向性は小さいと考えられる。96 時間合成膜は散乱角 ( $2\theta$ ) 8.87 および 45.47 のピーク比がかなり小さくなっており、13.19 のピーク比が大きい。ピークの絶対値は大きいので、結晶化度が高く溶液側に (001) 面を配向をしている傾向があると思われる。しかし、シリカライトの (001) 面には、大きな孔はあいておらず、(100) 面は  $5.5 \times 5.1 \text{ \AA}$ 、(010) 面は  $5.6 \times 5.3 \text{ \AA}$  現状のエタノール分離ではシリカライトの配向性よりも、結晶化度や結晶の大きさが分離に利いていると考えられる。

以上、透過実験結果や XRD 観察結果などから製膜過程は次に様になっていると考えられる。初期の製膜過程は、Sano ら (1992) が提案しているように小さなシリカライト結晶が液中に大量に発生し、重力によりステンレス基材上に降り積もっている。その後、液中での反応は少なくなり、降り積もったシリカライトがインターグロースして多結晶膜ができる。24 時間以降は、表面が密になり、新たなゲルが供給されないため、表面の結晶のみ成長し、成長速度が一番早いと考えられる (001) 面を中心に成長すると考えられる。また、ゲルの SEM 写真より、さらに長時間反応させると、ゲル中で新たな核発生が起こり粉末のゼオライトも平行して生成すると思われる。

### 2.3.4 透過実験結果

供給側エタノール濃度 4.65 [wt%] の PV において、分離係数 63.7、透過流束  $0.601 [\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$  と比較的性能の良いシリカライト膜について、単成分ガス透過実験を行った。この膜の合成時間は 48 時間である。298K と 473K での透過実験結果を図 2-14 に示す。横軸に表 1-2 で示した透過ガスの分子径、縦軸はそれぞれの供給圧力で割った透過係数  $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$  を示す。298K、473K とともにシリカライトの細孔である  $5.5 \text{ \AA}$  付近で透過係数が下がった。298K での n-ブタンとイソブタンの透過係数の比は 18.4 と比較的良好な分離性能を示した。しかし、シリカライト細孔に入らない 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの PV では、 $0.023 [\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$  の透過流束が観察された。これより、エタノールの分離性能も良い膜であるが、シリカライト結晶と結晶の間の若干ではあるが粒界が存在することが示唆された。

### 2.4 結言

既報 (Sano et al., 1991, 1994) に従いステンレス多孔質板上にシリカライト膜を合成した。シリカライト膜のエタノール分離係数は反応時間が長くなると大きくなることが分かった。XRD 測定などより、合成時間が長くなるとシリカライトの (001) 面で配向してくることが示唆された。しかし、1,3,5-トリイソプロピルベンゼンが透過することより、若干粒界が存在していることが示唆された。



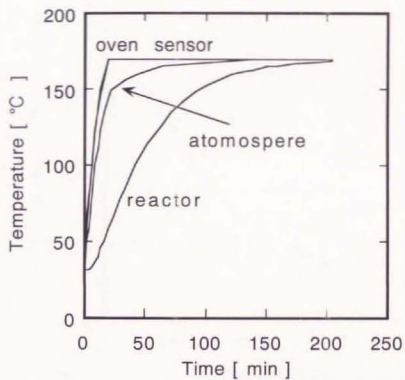


図2-1 エアオープンとリアクターの温度変化（昇温）

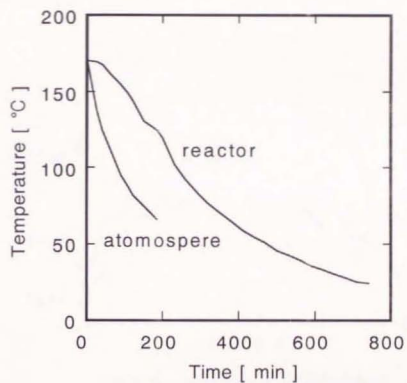


図2-2 エアオープンとリアクターの温度変化（降温）

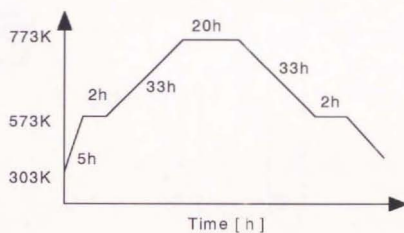


図2-3 シリカライト膜焼成条件

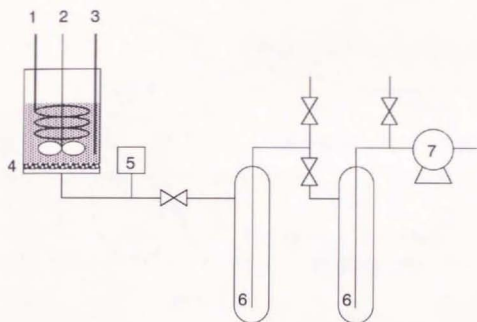


図2-4 パーベーパーレーション装置の模式図

1: ヒーター; 2: スターラー; 3: サーモメーター; 4: シリカライト膜  
5: ピラニー真空計; 6: コールドトラップ; 7: 真空ポンプ

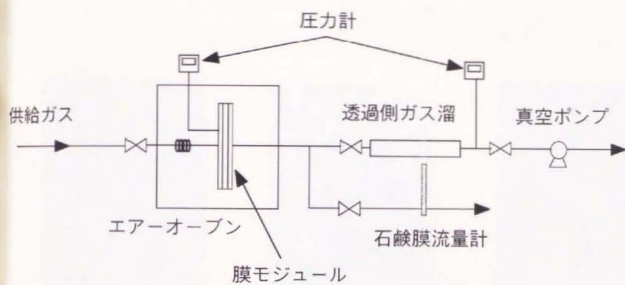


図2-5 ガス透過装置の模式図

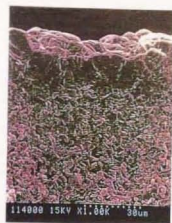




(a) surface



(b) support side



(c) cross section

図2-6 48時間合成のシリカライト膜のSEM写真

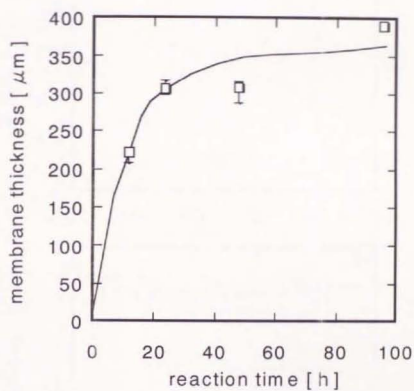


図2-7 合成時間とシリカライト膜厚の関係

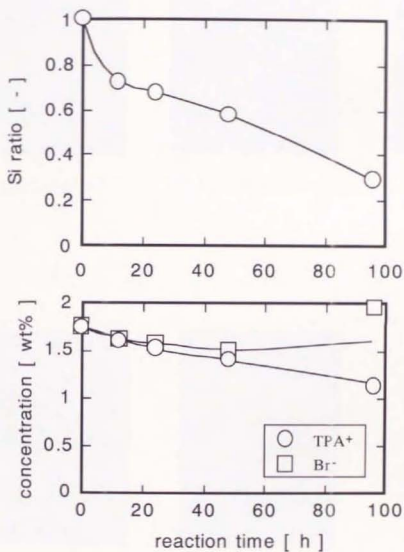


図2-8 合成時間とシリカ、テンプレートの残液中の濃度



(a) original sol



(b) 12 hours



(c) 24 hours



(d) 48 hours



(e) 96 hours



(f) 96 hours

図2-9 反応残留ソルのSEM写真

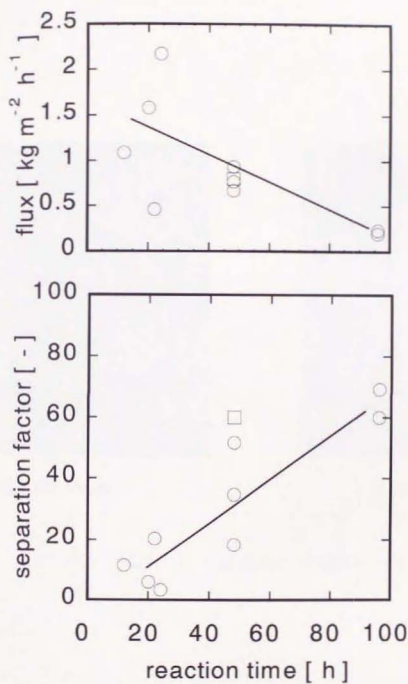


図2-10 合成時間と水／エタノール分離性能

○：本研究

□：佐野ら、膜, 19, 171 ( 1994 )



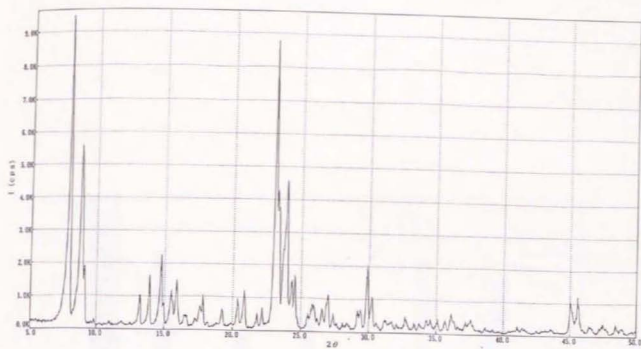


( a ) 48 hours

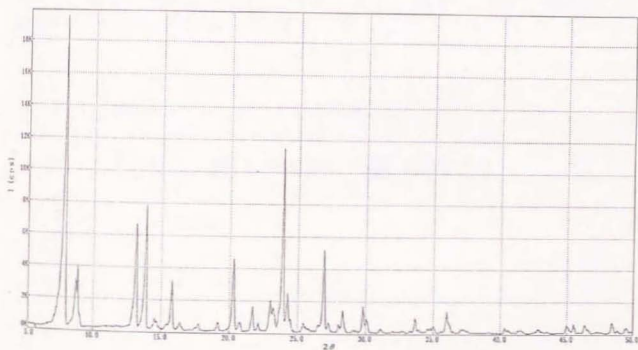


( b ) 96 hours

図2-11 シリカライト膜表面のSEM写真



シリカライト粉末



96時間合成膜 (表面)

図2-12 シリカライト粉末と96時間合成膜のXRD測定

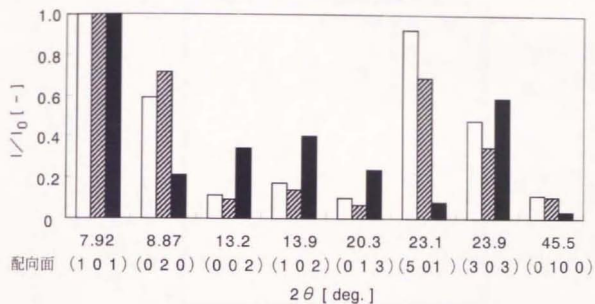


図2-13 シリカライトの代表的なピーク

□ 粉末： ▨ 24時間合成： ■ 96時間合成

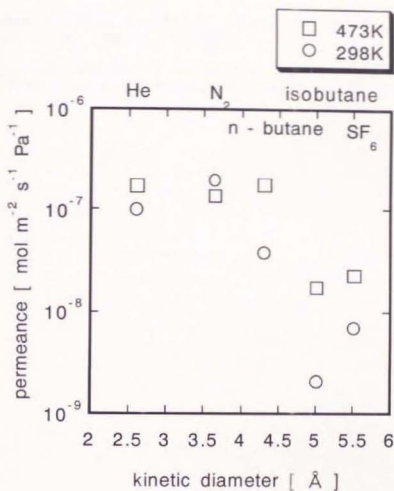


図2-14 シリカライト膜の単成分ガス透過

## 2.5 参考文献

- Sano, T.; Kiyozumi, Y.; Kawamura, M.; Mizukami, F.; Takaya, H.; Mouri, T.; Inaoka, W.; Toida, Y.; Watanabe, M.; Toyoda, K Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite film. *Zeolites*, **11**, 842 (1991)
- Sano, T.; Mizukami, F.; Takaya, H.; Mouri, T.; Watanabe, M. Growth process of ZSM-5 zeolite film. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 146 (1992)
- Sano, T.; Yanagishita, H.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; Haraya, K. Separation of ethanol / water mixture by silicalite membrane on pervaporation. *J. Memb. Sci.*, **95**, 221 (1994)



### 第3章 シリカライト膜の粒界制御法

#### 3.1 緒言

前章までは、シリカライト膜構造について検討を行ってきた。しかし、このシリカライト膜は、水/エタノール分離で非常に高い性能を示すものの、ゼオライト結晶間に粒界を持ちゼオライトの特徴の1つである分子ふるい能を十分に利用できていない可能性がある。そこで、本章ではシリカライト膜の粒界のみを制御し、分子ふるい能をもつ膜の開発を行った。粒界を完全に閉塞できれば、シリカライト結晶が持つ均質な細孔により、非常に高い分離性能が得られることが期待される。

分子ふるい膜の用途としては、高温でのガス分離などが予想される。そのため、酸素や熱などに弱いカーボン (Yan et al. 1997) やシリコンゴム (Shuanshi et al. 1994) ではなく、アモルファスシリカを用いた処理を行う。また、分子ふるい能を得るには、シリカライトの固有の細孔を残し、粒界のみ選択的に処理しなければならない。そこで本研究では粒界の閉塞に TMOS-TEOS/オゾン系対向拡散 CVD 法を用いる。対向拡散 CVD 法は 2 種類の反応種を膜の両側から供給し、膜中で反応させる方法である。反応種の拡散速度により反応が終了するため、ピンホールなどの不均質な処理ができる点が特徴である。今回はシリカ源としてオルトケイ酸テトラメチル (TMOS) もしくはオルトケイ酸テトラエチル (TEOS)、酸化物としてオゾンを選んだ。図 3-1 に反応種、細孔径の大きさの関係を示す。TMOS と TEOS は共にシリカライトの細孔 ( $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ ) よりも大きく、結晶の中にはほとんど進入しないと考えられている。(Niwa et al., 1986) そのため、粒界のみの処理が可能となる。また、TEOS/オゾン対向拡散 CVD 法で多孔質ガラスを修飾した膜の窒素、ヘリウムの透過係数の比は、313K で 950 となった。(Nakao et al., 1994, 1995) これより、TEOS/オゾン対向拡散 CVD 法で制御される細孔径は  $3 \text{ \AA}$  程度と考えられる。これは、シリカライトの細孔より十分小さく、この方法によりシリカライト膜の粒界のみが選択的に処理できると考えられる。

#### 3.2 実験

##### 3.2.1 対向拡散 CVD 法

対向拡散 CVD 装置の模式図を図 3-2 に示す。膜モジュールはエアオープン中に  $473 \text{ K}$  に保った。シリカ源である TEOS 及び TMOS はバブラーより窒素もしくは酸素キャリアーで膜モジュール部に供給した。バブラーの温度は  $333 \text{ K} \sim 373 \text{ K}$  の間で制御し、配管中で蒸気が凝集しないように、配管は  $403 \text{ K}$  に保った。シリカ源のキャリアーガス速度は  $3.33 \times 10^{-6} [\text{m}^3 \text{ s}^{-1}]$  とし、TEOS の濃度は  $0.73 \sim 2.08 [\text{mol m}^{-3}]$  とした。オゾンは無声放電式オゾン発生器 (日本オゾン株式会社) で酸素より発生させ、シリカ源とは反対側に供給した。供給ガスの速度は  $1.67 \times 10^{-6} [\text{m}^3 \text{ s}^{-1}]$  であり、オゾンの濃度は  $0.2 [\text{mol m}^{-3}]$  とした。

##### 3.2.2 透過実験

透過実験は単成分ガス透過実験と  $303 \text{ K}$  での 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの PV を行った。それぞれの実験は [2.2.3.1]、[2.2.3.2] と同じ方法で行った。

### 3.2.3 単成分ガス吸着実験

単成分のガス吸着実験は重量変化法で行った。重量変化法による吸着実験は、図 3-3 の様な装置を用いて行った。シリカライト膜サンプルは石英製のバスケットに入れ電子天秤にセットする。サンプルルームを十分真空に引いた後、吸着蒸気を導入する。吸着量を電子天秤の重量変化で評価した。吸着実験の条件は透過実験に合わせ、サンプル温度は 303K~473K、供給ガス圧力は 0.06~0.20 [MPa] とした。測定に用いたサンプルは、シリカライト膜はステンレス基材を取り除いてシリカライト結晶のみとして用いた。吸着サンプルは測定前にエアオープン中 773K で焼成し吸着物を取り除いた。

### 3.2.4 シリカライト膜への蒸気吸着量評価

シリカライト膜への、水もしくはエタノール蒸気の吸着が透過性に及ぼす影響は、毛管凝集 (式 1-4) を利用した細孔径分布測定装置 (Katz et al. 1986; Asaeda et al. 1991; Cao et al. 1993; Gallaher et al. 1994; Huang et al. 1996) を応用して製作した。この方法は、数 nm と非常に小さい細孔中で飽和蒸気圧が小さくなる現象を利用している。まず、水など凝集性の強い蒸気を膜面に供給する。細孔中の蒸気圧はケルビン式 (式 1-4) より細孔径により表される。その後、細孔中への凝集平衡後に、無機ガスの透過速度を測定する。この無機ガスの透過速度の変化により、膜透過に寄与する部分への凝集量が評価できる。供給蒸気の活量を変えることにより、膜の有効細孔径が評価できる。

装置図を図 3-4 に示す。蒸気吸着量評価実験前に、装置、膜モジュールは十分脱気しており、吸着物が無い状態とした。まず、蒸気が吸着していない状態でヘリウムもしくは  $\text{SF}_6$  の透過速度を測定する。その後、活量をコントロールした水もしくはエタノール蒸気を膜モジュールに供給し定常を待つ。ヘリウムもしくは  $\text{SF}_6$  の透過速度を透過側容器の圧力変化で測定した。透過速度よりシリカライト膜への吸着を評価することができる。透過ガスの分子径から考えると、ヘリウムの透過では主にシリカライト中の吸着状態、 $\text{SF}_6$  では主に粒界中での吸着状態を評価できると思われる。

膜モジュールはエアオープンで 303K に保たれている。供給側のタンクは約 10l、透過側は  $1.1 \times 10^{-3} \text{ [m}^3\text{]}$  であり、供給側のタンクは透過側に比べて十分大きくガスの透過による実験中の圧力変化は無視できる。供給蒸気の液溜は恒温層で、278K~300K の間で制御した。透過ガスの供給圧力は  $9.8 \times 10^4 \text{ [Pa]}$  とした。

## 3.3 結果および考察

前章の図 2-10 で示したように、本研究で合成したシリカライト膜は合成条件が同じでも、透過性能が若干異なる。そこで本章ではシリカライト膜の合成時間を示すと共に、 $\text{SF}_6$  の室温での透過係数を膜性能の評価基準とした。

### 3.3.1 シリカ源供給方向の検討

今回基材として使用した膜は、第 2 章で示したように、膜面がタイトな非対称構造である。そこで、TEOS/オゾン系についてシリカ源である TEOS の膜モジュール供給

濃度を  $2.08 \text{ [mol m}^{-3}\text{]}$  と固定した場合の TEOS の供給方向について検討を行った。

まず、TEOS をルーズな基材側から供給した。使用したシリカライト膜の合成時間は 12 時間であり、室温での  $\text{SF}_6$  の透過係数は  $4.23 \times 10^{-9} \text{ [mol m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}\text{]}$  である。CVD 処理の開始時に膜モジュール温度が 2 分で  $10.5^\circ\text{C}$  上昇した。5.5 時間反応後、反応器内でシリカライト膜が割れていることが確認された。急激な CVD 反応が原因であると考えられる。この時の表面と断面の SEM 写真を図 3-5 に示す。わずか 5.5 時間の反応にも関わらず、表面、断面に多量のアモルファスシリカが観察された。シリカライトの多結晶構造が CVD 反応により破壊されていることが分かる。

次に、TEOS を緻密な表面側から供給した。用いたシリカライト膜は 22 時間合成であり、室温での  $\text{SF}_6$  の透過係数は  $5.98 \times 10^{-9} \text{ [mol m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}\text{]}$  である。この場合は上と違い、反応初期に顕著な温度変化、および膜の破壊は観察されなかった。25 時間反応後の表面の SEM 写真を図 3-6 に示す。この写真からは、CVD より生成したアモルファスシリカは観察されない。タイトな表面から TEOS を供給した場合は CVD 反応を制御できることが分かった。

図 3-7 は TEOS 供給方向の違いを比べたモデル図である。この図は、シリカライト膜の断面の模式図であり、シリカライト膜は緻密な部分とルーズな支持部分に分けられている。図 3-7 (a) は TEOS をルーズな基材部分から供給し、オゾンを緻密な表面側から供給したモデルを示している。TEOS の緻密な表面部分の拡散が遅いのに対して、オゾン (酸化剤) はシリカライト膜を透過できる。その結果として、ルーズな支持部分での TEOS、オゾンの濃度が非常に高くなると考えられる。TEOS 濃度が高いため、非常に早い反応が起こり膜が壊れたと考えられる。

一方、図 3-7 (b) は TEOS を緻密な表面から供給した場合である。この場合、緻密層中への TEOS の拡散は遅いため、上のケースに比べて膜中での TEOS の濃度は低いと考えられる。その為、膜中での反応が穏やかになり、膜が破壊されなかったと考えられる。

以後、TEOS は緻密な表面から供給する。

### 3.3.2 TEOS 濃度の検討

この節では、供給 TEOS 濃度の影響を調べた。ここまでは反応器入口での TEOS の濃度は、 $2.08 \text{ [mol m}^{-3}\text{]}$  であった。表 3-1 に、CVD 処理による、*n*-ブタン、イソブタンの単成分の透過係数の変化を示す。それぞれの分子径 (*n*-ブタン:  $0.43 \text{ nm}$ 、イソブタン:  $0.50 \text{ nm}$ ) により、CVD 処理により単成分の透過係数の比が高くなることが予想される。9 時間の対向拡散 CVD 法により、*n*-ブタン、イソブタンの透過係数の比は 4.04 まで上昇した。しかし、その後の 8 時間の処理により、それぞれの透過係数が大きくなり透過係数の比も 2.07 まで減少した。以上より、この 8 時間の処理によりシリカライト膜に欠陥ができたと考えられる。

そこで、CVD 反応を穏和にするために、TEOS バブラーの温度を  $333 \text{ K}$  に下げ、反応モジュール入口の TEOS の濃度を  $0.73 \text{ [mol m}^{-3}\text{]}$  とした。用いたシリカライト膜の合成時間は 48 時間、室温での  $\text{SF}_6$  の透過係数は  $3.98 \times 10^{-9} \text{ [mol m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}\text{]}$  である。表 3-2 に室温でのそれぞれのガスの単成分透過係数を示す。8 時間の CVD 処理では *n*-ブタンの透過係数はほとんど変わらないのに対して、イソブタンの透過係数が  $1/3$  程度になった。その結果、 $288 \text{ K}$  での *n*-ブタンとイソブタンでの透過係数の比は 87.8 と非常に高い値となった。

図 3-8 に 473K での 4 時間処理と 16 時間処理の室温と 473K の単成分透過実験結果を示す。ヘリウムや窒素などシリカライト中も拡散できるような小さな分子では、反応前後で透過係数がほとんど変わらないのに対して、イソブタンや  $\text{SF}_6$  など分子径の大きいものは透過係数が大きく下がっている。以上より、対向拡散 CVD 処理で粒界が閉塞できていると考えられる。

それぞれのガスの透過係数と CVD 処理時間の関係を図 3-9 に示す。最初の 8 時間の反応ですべてのガスの透過係数は下がっているが、その後の 8 時間の反応ではほとんど透過係数が変化していない。これより、この膜では 8 時間の処理で反応が止まり、粒界が均質に処理されたと考えられる。

シリカライトの細孔中に入らないと考えられる 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの PV を行い残存粒界の確認を行った。本研究で製膜したシリカライト膜は 303K の 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの PV で、 $0.02[\text{kg m}^2 \text{h}^{-1}]$  程度である。しかし、16 時間処理後の PV では、8 時間フラックスが観察されなかった。実験精度から考えると、この時の透過流量は  $0.001[\text{kg m}^2 \text{h}^{-1}]$  以下である。また、すべての CVD 処理膜は 473K 酸素雰囲気下で安定であった。

以上より、穏やかな反応条件を取ることで、対向拡散 CVD 処理を用いてシリカライト膜の粒界のみが十分閉塞できたと考えられる。

### 3.3.3 処理前のシリカライト膜の粒界の影響

ここまで CVD 処理に用いてきたシリカライト膜の処理前の  $\text{SF}_6$  の透過係数は  $3.98 \sim 7.19 \times 10^{-9} [\text{mol m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$  である。この節では処理できる限界を調べるためにルーズな膜に CVD 処理を行った。48 時間合成のシリカライト膜を用い、その膜の室温での  $\text{SF}_6$  の透過係数は  $2.54 \times 10^{-8} [\text{mol m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$  であった。ここでは、TMOS と TEOS をシリカ源として用いた。最初の 5.5 時間は TEOS のみを使用し、その後の 4.5 時間の反応には TEOS と TMOS の混合物 (0.9 TEOS - 0.1 TMOS) を用いた。図 3-10 に単成分ガス透過実験結果を示す。これより、分子径の小さなヘリウム、窒素の透過係数が下がっており、 $\text{SF}_6$  の透過係数はあまり変わっていないことが分かる。

この膜の 27 時間処理後の表面の SEM 写真を図 3-11 に示す。図 3-6 (初期の  $\text{SF}_6$  透過係数  $4.23 \times 10^{-9} [\text{mol m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ) と比較すると、表面にうすすらアモルファスシリカが堆積しているのが観察される。透過実験結果と表面の SEM 観察より、ルーズなシリカライト膜を基材の膜とした場合は表面にアモルファスシリカ層が堆積し透過を阻害していると考えられる。これより、TEOS/オゾン対向拡散 CVD 法でシリカライト膜の粒界を制御するためには、処理前のシリカライト膜の室温の  $\text{SF}_6$  の透過速度が  $10^{-8} [\text{mol m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$  よりも小さい必要があると考えられる。

以上の現象を模式図 3-12 で説明する。このモデル図は、シリカライト膜の断面であり、図 3-12 (a) は粒界が狭い場合、図 3-12 (b) は粒界がルーズな場合を示している。図 3-12 (a) では CVD 反応により粒界が制御できる。しかし、図 3-12 (b) では、最初の粒界が大きすぎるため、オゾンが粒界を抜け、シリカライト膜表面にアモルファスシリカが降り積もってしまう。結果として、シリカライト細孔のみを閉塞し分子径の小さなガスの透過速度が大きく減少してしまったと考えられる。



### 3.3.4 TMOS を用いた処理

次に、TMOS をシリカ源として CVD 処理を行った。図 3-1 にそれぞれの構造式を示してある。TMOS は TEOS と比べて、末端のアルキル基の炭素の数が一つ少なく分子径が小さい。信 (1998) は、アルミナ多孔質膜を基材として対向拡散 CVD 法のシリカ源に TEOS と TMOS を用いて製膜を行った。これより最適な反応温度は、TMOS が 473K ~ 498K 程度、TEOS は 573K 程度と異なるが、製膜後の膜性能に大きな違いは見られなかった。TMOS による 48 時間合成後のシリカライト膜の CVD 処理によるガス透過性能の変化を図 3-13 に示す。TEOS の場合と同じく、分子径の大きいイソブタン、 $\text{SF}_6$  の透過係数のみが減少している。これより、信の研究で予想された通り、シリカ源として TMOS でも TEOS と同様に粒界の制御が可能であると考えられる。

### 3.3.5 単成分ガス吸着実験

吸着-拡散モデルでは、膜面での平衡吸着量が重要な値となる。そこで、ここでは、透過実験と同じ圧力、温度での単成分ガスの吸着実験を行った。図 3-14 は n-ブタン、イソブタン、 $\text{SF}_6$ 、窒素の単成分吸着結果のアレニウスプロットである。窒素、イソブタンはプロットが直線上に乗り、アレニウス型の吸着をしていることが示唆される。しかし、吸着量の多い n-ブタンと  $\text{SF}_6$  は、低い温度のところで吸着量が頭打ちになっている。これは、シリカライト中が吸着分子で満たされており、物理的に吸着が阻害されているためと考えられる。

### 3.3.6 水蒸気による CVD 膜の安定性

CVD 処理膜は 473K の酸素焼成では性能が変化しなかった。ここでは、水蒸気処理による膜性能変化を示す。図 3-15 は CVD 膜と、303K で水活量 0.8 にて 20 時間以上水蒸気処理した膜のエタノール透過性能の違いである。水蒸気処理により明らかにエタノール透過量が増えている。CVD 処理により生成したアモルファスシリカは水に弱いことが示唆された。さらに、蒸気吸着量評価実験で粒界中の水の吸着性を調べた。図 3-16 に吸着蒸気として水を用いた場合のシリカライト膜と CVD 処理膜の  $\text{SF}_6$  の透過速度を示す。透過ガスとして  $\text{SF}_6$  を用い、主に粒界中の水の吸着性を調べた。シリカライト膜は水を吸着させても透過速度は小さくならず、粒界中で水が凝集していないことが示唆される。一方、CVD 処理した膜は水の供給活量が 0.6 程度まではシリカライト膜と変わらないが、その後、 $\text{SF}_6$  の透過速度が大きく下がった。これより、一度 CVD 処理されたシリカライト膜の粒界は、処理により粒界が親水化していると考えられる。

### 3.4 結言

TEOS のバブラー温度を下げ穏和な反応条件を用いることにより、TEOS/オゾン対向拡散 CVD 処理を用い、シリカライト膜の粒界を選択的に閉塞することができた。CVD 処理されたシリカライト膜は、288K で n-ブタン、イソブタンの透過係数の比が 87.8 と非常に高い値を示した。この CVD 処理膜は、473K での酸素雰囲気下では安定であったが、水蒸気処理により壊れることが示唆された。



表 3-1. CVD 処理膜の室温でのブタンガスの透過係数  
(TEOS 2.08 mol m<sup>-3</sup>)

	permeances [ 10 <sup>-9</sup> mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]		permeance ratio
	<i>n</i> -butane	isobutane	
CVD 1h	17.5	9.58	1.82
CVD 9h	3.66	0.91	4.04
CVD 17h	5.86	2.83	2.07
CVD 25h	1.82	0.78	2.33

表 3-2. CVD 処理膜の室温での各種単成分ガスの透過係数  
(TEOS  $0.73 \text{ mol m}^{-3}$ )

membrane	permeances [ $10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ]					ratio of isobutane
	He	N <sub>2</sub>	<i>n</i> -butane	isobutane	SF <sub>6</sub>	
silicalite	-	-	-	-	-	9.1 <sup>b</sup>
CVD 4h	106	281	50.9	1.64	4.49	31.1
CVD 8h	97.7	240	40.9	0.466	2.80	87.8
CVD 16h	50.2	73.5	19.7 <sup>a</sup>	0.367	1.12	53.7

a: 圧力変化法による透過係数測定

b: 11 枚のシリカライト膜の平均

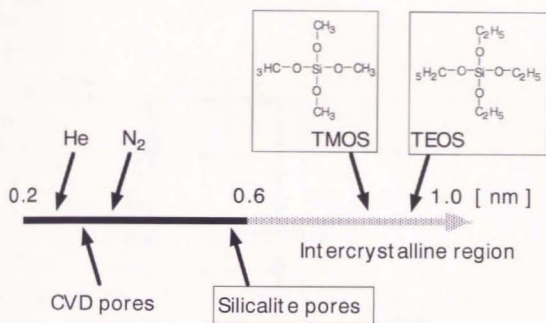


図3-1 分子径とシリカライト細孔径の関係

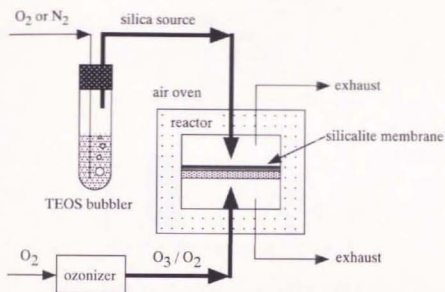


図3-2 対向拡散CVD装置の模式図

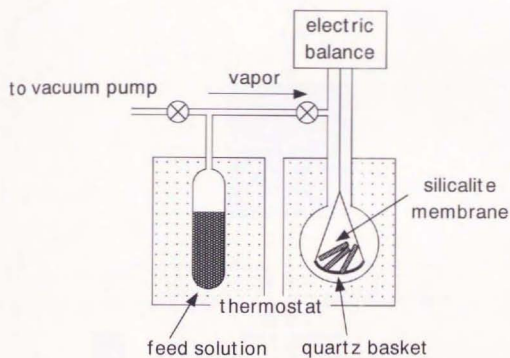


図3-3 重量変化法による吸着量測定装置の模式図

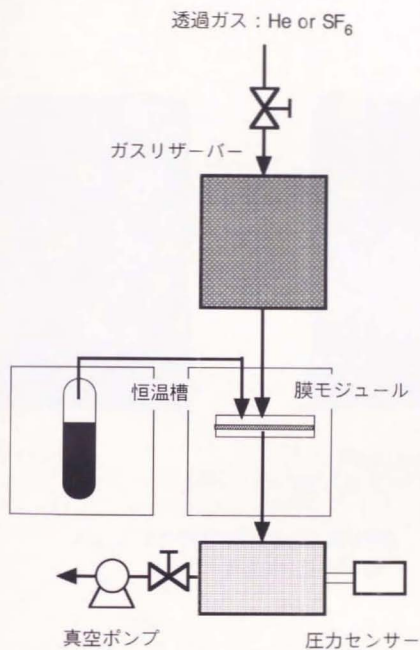
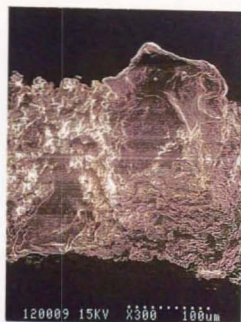


図3-4 吸着蒸気量の評価





( a ) surface



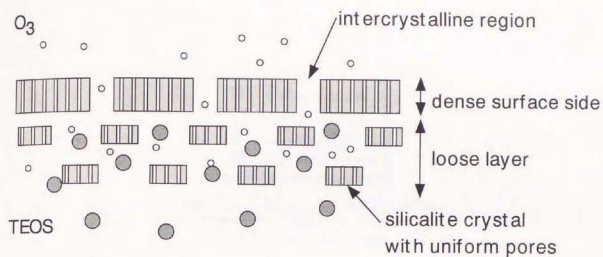
( b ) cross section

図3-5 5.5時間CVD処理膜のSEM写真  
・シリカ源は基材側から供給

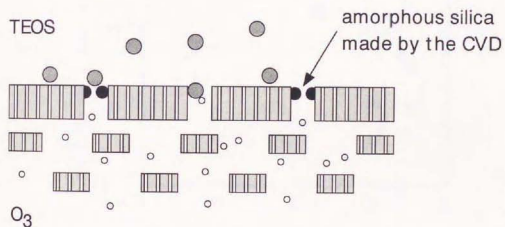


図3-6 25時間CVD処理膜の表面SEM写真

- ・シリカ源表面側から供給
- ・初期 $\text{SF}_6$  透過係数： $4.23 \times 10^{-9} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$



(a) TEOS supplied from the looser support side



(b) TEOS supplied from the dense surface side

図3-7 CVD反応の模式図 (TEOS供給方向の影響)

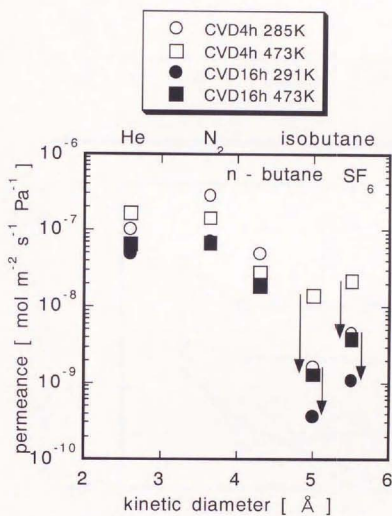


図3-8 CVD処理による透過係数の変化

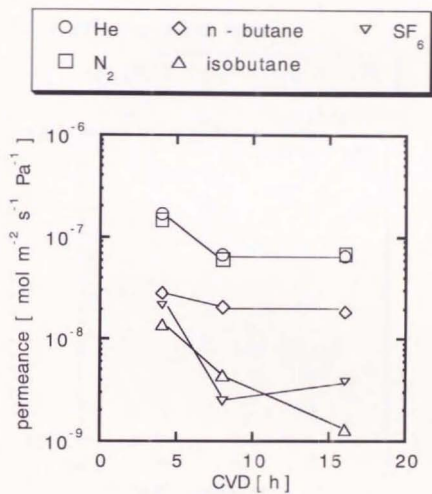


図3-9 473Kにおけるそれぞれのガスの透過係数と  
CVD処理時間の影響

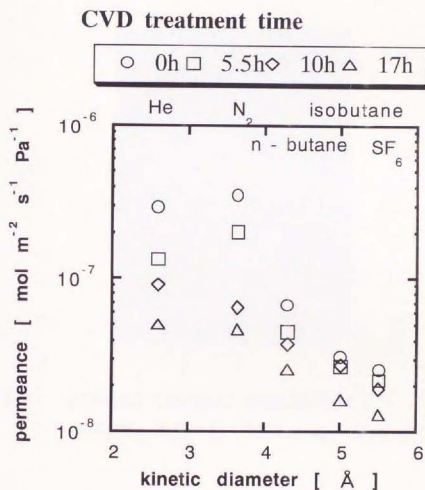


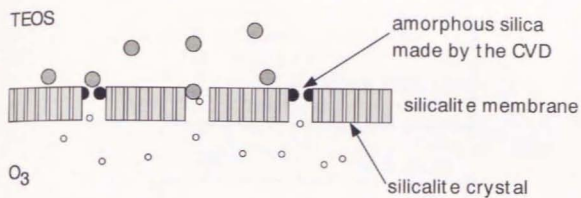
図3-10 ルーズなシリカライト膜をCVD処理した場合の  
室温での透過係数変化



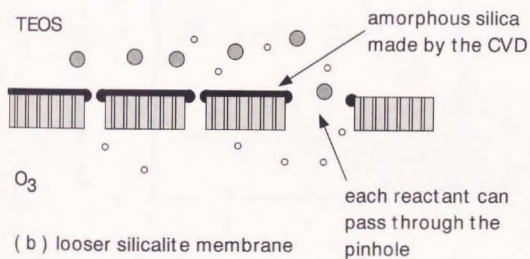


図3-11 27時間CVD処理膜の表面SEM写真

・初期 $\text{SF}_6$ 透過係数： $2.54 \times 10^{-8} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$



(a) dense silicalite membrane



(b) looser silicalite membrane

図3-12 CVD反応の模式図（シリカライト膜の性能の影響）

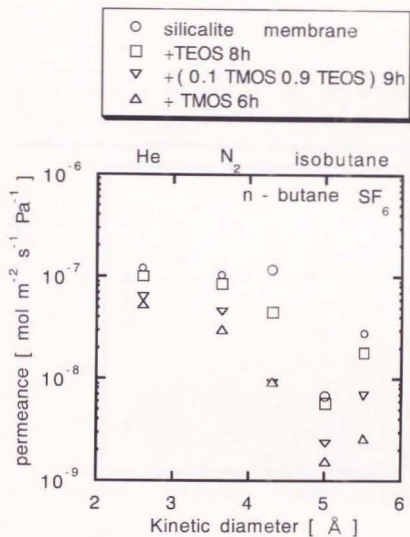


図3-13 シリカ源としてTMOSとTEOSを用いた場合の  
473 Kにおける透過係数変化

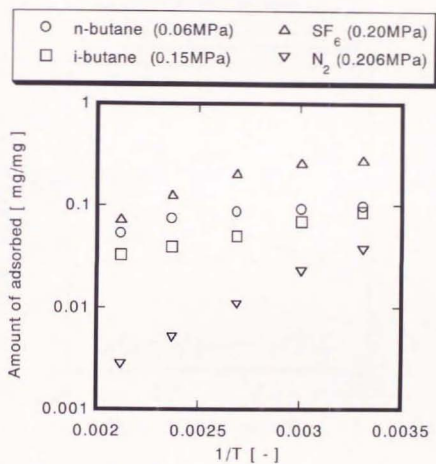


図3-14 シリカライト膜への各種単成分ガスの収着

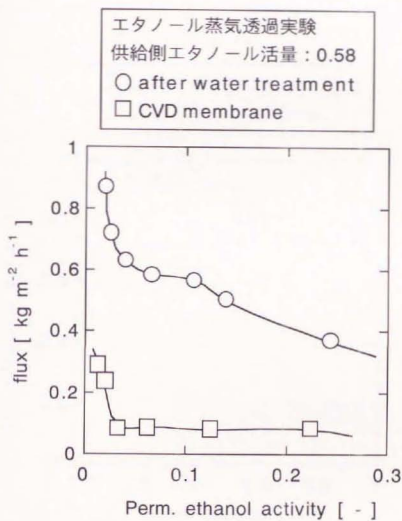


図3-15 水処理によるCVD膜の性能変化

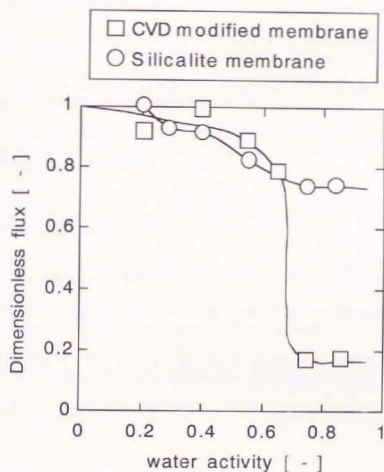


図3-16 シリカライト膜とCVD処理膜の水吸着による $\text{SF}_6$ の透過速度の減少



### 3.5 引用文献

- Asaeda, M.; Kitao, S. Separation of molecular mixtures by inorganic porous membrane of ultra fine pores. *Key Eng. Materials.*, **61&62**, 295 (1991)
- Cao, G. Z.; Meijerink, J. Brinkman, H. W.; Burggraaf, A. J. Permporometry study on the size distribution of active pores in porous ceramic membranes. *J. Memb. Sci.*, **83**, 221 (1993)
- Gallaher, G. R.; Liu, P. K. T. Characterization of ceramic membranes 1. Thermal and hydrothermal stabilities of commercial 40 Å membranes. *J. Memb. Sci.*, **92**, 29 (1994)
- Huang, P.; Xu, N.; Shi, J.; Lin, Y. S. Characterization of asymmetric ceramic membranes by modified permporometry. *J. Memb. Sci.*, **116**, 301 (1996)
- Katz, M. G.; Baruch, G. New insights into the structure of microporous membranes obtained a new pore size evaluation method. *Desalination*, **58**, 199 (1986)
- Nakao, S.; Satoh, Y.; Kimura, S. Pore size control of a porous glass membrane by TEOS / O<sub>2</sub> CVD in the opposing reactants geometry. *Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Membranes.*, 37 (1994)
- Nakao, S.; Suzuki, T.; Tsuru, T.; Sugawara, T.; Kimura, S. Molecular sieve membrane prepared by TEOS / O<sub>2</sub> CVD in the opposing reactants geometry. AIChE Annual meeting, Miami USA, November; Paper 150j (1995)
- Niwa, M.; Kato, M.; Hattori, T.; Murakami, Y. Fine control of the pore-opening size of zeolite ZSM-5 by chemical vapor deposition of silicon methoxide. *J. phys. Chem.*, **90**, 6233 (1986)
- Shuanshi F.; Xiaonong S.; Chunhua L. Jinqu W. ZSM-5 zeolite membrane for pervaporation of ethanol - water mixtures. *Water Treatment*, **9**, 93, (1994)
- Yan, Y.; Davis, M. E.; Gavalas, G. R. Preparation of highly selective zeolite ZSM-5 membranes by a post-synthetic coking treatment. *J. Memb. Sci.*, **123**, 95 (1997)
- 信 豊、東京大学工学系研究科化学システム工学科修士論文 (1998)

## 第4章 シリカライト膜による水/エタノールの透過

### 4.1 緒言

前章までは、シリカライト膜および CVD 処理膜の製膜条件について検討した。第4章、第5章ではシリカライト膜の水、エタノールの透過機構について検討を行う。

ゼオライト膜の評価は分離係数と透過流速のみで行われているのが現状である。このゼオライト膜の透過性の評価にはいくつか問題点がある。まず、実験的には、膜の両側で透過分子の活量を制御していない点があげられる。そのため、分離系の違いによって比較できないばかりでなく、同じ分離系でも供給濃度が違えば比較できないケースも考えられる。また、透過機構の検討に必要な膜中濃度は平衡吸着量で議論されることが多い(例えば、Broeke 1995、Vroon et al. 1996)。しかし、多成分吸着濃度を実験的に求め、議論した報告はない。ゼオライト膜の透過機構が明らかにになれば、最適な膜構造などの指標が得られ、膜設計が可能になると考えられる。

そこで、本章では、シリカライト膜が水/エタノールの PV 分離において非常に高いエタノール選択透過性を示す (Sano et al. 1994) ことに注目し、その透過機構の検討を行う。

透過実験では、水/エタノールの活量を独立して制御できる蒸気透過法により、水、エタノールの相互作用を評価する。PV 法では、供給側は液体であり水/エタノールの活量は透過実験温度とエタノール(水)の濃度で決定してしまう。そのため、水、エタノールそれぞれの相互作用を比較する場合などには適していない。一方、蒸気透過法では片方の活量を一定にし、もう一方の活量のみを変えて、それぞれの透過に対する影響を比較することができる。

次に、エタノールの選択性の原因を調べる。透過流速と膜中濃度の差の比より膜中の拡散係数を評価する。そして2成分吸着実験を行い、透過実験結果を用いて、膜中の拡散係数を計算する。この吸着量と拡散係数を比較することにより、選択性の原因が膜への吸着性か膜中の拡散性の影響か検討する。

また、透過実験では膜中の濃度が一定でないため、バッチセルを用いて膜中濃度一定条件での水/エタノールの拡散実験を行う。この場合、水/エタノールの移動速度はラジオアイソトープラベルによって測定する。

エタノールの分離では、バイオマスからのエタノールの選択的回収が重要な課題となっている。発酵液などからエタノールを回収できれば、分離と同時に生成物阻害も避けることができ、非常に効率的なシステムを構成することが出来る。この章の最後では、シリカライト膜を用いてエタノール発酵液の分離を行い、その透過現象の検討を行う。

### 4.2 透過モデル

PV における高分子膜の透過機構はさまざまな研究グループにより研究されており、溶解-拡散モデルで説明されている。(Binning R. C. et al. 1961, Paul D. R. et al. 1975, Lee C. H. 1975, Mulder M. H. V. et al. 1984, Kataoka T., et al. 1991a, b, など) 溶解-拡散モデルでは、それぞれの透過分子が膜に溶解し、膜中の濃度勾配を駆動力として透過が起こる。

一方、[1.3.2.2.]で示したようにゼオライト膜の透過機構では吸着-拡散モデルが提

案されている。本章では、この吸着-拡散モデルを用いて膜中のオーバーオール拡散係数を評価する。

#### 4.2.1 透過係数による評価

膜分離実験には、膜の供給側と透過側の相により、逆浸透法（RO 法）、浸透気化法（PV 法）、蒸気（ガス）透過法の 3 種類がある。RO 法は、供給側、透過側ともに液相である。PV 法は供給側が液相で、透過側が気相であり、蒸気透過法は両側とも気相である。

シリカライト膜の水/エタノール分離は PV 法で評価されてきた。PV 法での透過性能の評価は、通常、透過流束  $[ \text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1} ]$  と分離係数  $[ - ]$  で行う。分離係数は次の式で表される。

$$\text{分離係数 } (\alpha) = [ X_{\text{EtOH}} / X_{\text{H}_2\text{O}} ]_{\text{perm}} / [ X_{\text{EtOH}} / X_{\text{H}_2\text{O}} ]_{\text{feed}}$$

本研究では、供給側の相の違う PV 法と蒸気透過法を比較するために、透過係数  $[ \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1} ]$  を用いる。これは透過流束を注目成分の供給側の蒸気圧で割ったものであり、単位ドライビングフォース（活量）あたりの透過流束を表している。この透過係数は蒸気透過実験では、実験条件より供給蒸気圧を測定できるが、PV 法では供給側が液体のため蒸気圧を測定することができない。そこで、PV 法の場合は、膜面での気液平衡を仮定した。つまり、供給液と気液平衡にある蒸気を膜面に供給したとして、膜面での蒸気圧を計算した。蒸気圧の計算には Antoine の式、活量の計算には Wilson の式を用いた。

#### 4.2.2 オーバーオールの拡散係数による評価

膜中の拡散を一定としオーバーオールの拡散計数で評価を行う。オーバーオールの拡散係数の算出は吸着-拡散モデルに基づき、以下の仮定を用いて評価した。

○膜中の拡散は Fick 型である。

○膜中の拡散係数は一定である。

○膜面では、溶液（蒸気）とシリカライト膜の吸着平衡が成り立つ。

○膜厚は一定である。

吸着-拡散モデルと以上の仮定より透過流束は次の式で表される。

$$J_A = \frac{D_A}{x} \cdot (C_{A-\text{feed}} - C_{A-\text{perm}}) \quad \text{式 (4-1)}$$

本章では、シリカライト膜中の拡散性と吸着性の比を比較するために、まず、濃度補正をしない  $D_A$  で拡散係数を評価した。その後、拡散係数自身の妥当性を検討する [4.4.4] では  $D_A$  を式 (1-9) で濃度補正を行っている。

### 4.3 実験

シリカライト膜は 48 時間合成膜を用いた。また、本研究ではシリカライト膜の膜厚を評価していないため、透過実験はすべて同じ膜を用い、拡散係数は膜厚で割った形  $D_A/\delta$  [ $\text{m s}^{-1}$ ] で評価を行った。

#### 4.3.1 PV および蒸気透過実験

シリカライト膜の水/エタノール透過は、303K での PV 法および蒸気透過法で行った。それぞれの透過実験の前にシリカライト膜を空气中 473K で焼成し、吸着物を取り除いている。室温での窒素透過速度で、吸着物が残っていないことを確認した。PV は図 2-4 に示される通常の方法で行った。有効膜面積は、 $1.26 \times 10^{-3} [\text{m}^2]$  である。

蒸気透過実験は、図 4-1 に示されるような装置で行った。水およびエタノールはバブラーで蒸気とし He キャリヤーで膜モジュールに供給した。膜モジュールはエアオープン中で 303K に保たれている。透過蒸気も He ガスをスウィープガスとして回収した。供給蒸気及び透過蒸気はガスクロマトグラフィー (Shimadzu, GC-8A) に直接供給し濃度を測定した。供給蒸気の流量はバブラー温度を 268K~303K の間でコントロールして制御を行った。そして、水およびエタノールの蒸気圧は Antoine の式および Wilson の式で計算した。また、透過側の蒸気圧はスウィープガスの速度を変えることにより、コントロールしている。供給側のキャリヤーガスの速度は  $5.0 \times 10^{-6} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$  とし、透過側のスウィープガスの速度は  $0.2 \times 10^{-6} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}] \sim 4.5 \times 10^{-6} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$  とした。有効膜面積は、 $5.0 \times 10^{-4} [\text{m}^2]$  である。

#### 4.3.2 吸着実験

シリカライト膜へのエタノールと水の吸着実験は、重量変化法と吸着-脱着法で行った。測定に用いたサンプルは、シリカライト膜はステンレス基材を取り除いてシリカライト結晶のみとして用いた。吸着サンプルは測定前にエアオープン中 773K で焼成し吸着物を取り除いた。

3.2.3 と同様、単成分吸着実験は重量変化法で行った。サンプルルームはエアオープン中で、透過実験と同じ 303K にコントロールしてある。蒸気圧は、液溜の温度を 268K~303K の間で変化させコントロールした。供給液は測定前に凍結脱気法を 4 回以上繰り返し十分脱気してある。蒸気圧の計算には Antoine の式を用いた。

吸着-脱着法による吸着量の測定装置の模式図を図 4-2 に示す。この方法は、吸着平衡に達したサンプルより吸着物を脱着して分析するため、単成分、多成分の吸着量が測定可能である。まず、サンプルルーム中のシリカライト膜を 473K で 2 時間以上脱気して吸着物を取り除く。その後、オイルバスでサンプルルームを 303K にコントロールした。液溜より吸着蒸気をサンプルルームに導入し平衡を待つ。平衡時間は試行錯誤で求め、最低 870 分待った。重量変化法と同じく、液溜をウォーターバスで温度コントロールし蒸気圧を変えた。次に、サンプルを 473K に加熱し、吸着物を脱着する。十分脱着するため、脱着時間は 1 時間以上とした。実験後、シリカライト膜サンプルの重量を測定し、吸着物が残っていないことを確認している。脱着した吸着物は液体窒素のコールドトラップで回収した。分析は、脱着物を 373K で蒸気とし、直接ガスクロマトグラフィー (Shimadzu, GC-14A) に導入し、吸着量と濃度を測定した。この方法で測定する場合は、サンプルルーム中の供給蒸気も同時に評価してしまう。



そのため、サンプルを入れない状態でそれぞれの供給蒸気圧においてブランクを取り差を吸着量としている。使用したサンプルの体積は約  $5 \times 10^{-6} [\text{m}^3]$  であり、サンプルルームの体積 ( $2.8 \times 10^{-6} [\text{m}^3]$ ) に比べて十分小さい。

単成分エタノールの活量 0.2~0.8 の領域は、重量変化法で測定し、水/エタノール 2 成分吸着実験など、その他の測定は、吸着-脱着法で測定を行った。

#### 4.3.3 拡散実験

拡散実験は図 4-3 の様な拡散セル (谷村, 1993) を用いて測定した。この実験では膜中濃度が一定条件での膜中の拡散係数が測定可能である。ラベルとして  $^{14}\text{C}$  と  $^3\text{H}$  を用いた。この 2 種類では RI のピークが違うので、同時に測定が可能である。膜の両側に同じ濃度のエタノール水溶液を満たし、その後、 $^{14}\text{C}$  でラベルしたエタノールと  $^3\text{H}$  でラベルされた水を拡散セルの片側に導入した。 $^{14}\text{C}$  のフラックスより拡散係数を算出した。セル全体を水浴に入れ 303K に保った。また、膜中のエタノール濃度は、単成分のエタノールの吸着量と変わらないと仮定して、前節の吸着量より内挿で推測した。この方法では、拡散係数の濃度依存性が無視でき拡散係数を一定とおける。ここでは、RI ラベルの導入による物性の変化は無視している。

#### 4.3.4 エタノール発酵液からのエタノール回収

##### 4.3.4.1 発酵

エタノール発酵には糖としてグルコースを用いた。微生物には、乾燥パン酵母 (オリエンタル酵母社製) を用いた。培地の組成は次のようにした。水 11 中に、グルコース 100~120g、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$  1.0g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1.0g、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  1.0g、塩化アンモニウム 3.0g、酵母抽出物 1.5g である。培地は塩化アンモニウムを加える前に、オートクレーブ中で 383K で 20 分加熱殺菌した。

発酵は発酵層中で 303~308K で行った。発酵液は空気中の酸素を溶解させるために 30~60rpm でゆっくり攪拌した。発酵液の pH は 1.0 規定の水酸化ナトリウムを適宜加えることにより、4.0 に保った。16 時間の発酵で、発酵液のエタノール濃度は 3.5~5.0 [wt%] となった。その時の酵母数は  $5.0 \times 10^8 [\text{counts ml}^{-1}]$  を超えていた。

##### 4.3.4.2 透過実験およびメンブレンバイオリアクター

発酵液の PV は図 2-4 で示される通常の装置を用い 303K で行った。有効膜面積は  $1.26 \times 10^{-1} [\text{m}^2]$  である。供給側の発酵液は約 500 [ml] であり、供給側のエタノール濃度の影響を調べるために、発酵液と発酵液に純エタノールを加えたものの透過実験を行った。供給側のエタノール濃度は 4.0~20.0 [wt%] である。PV 実験による透過流速、透過側エタノール濃度は、すべて数時間以内に定常となった。

連続発酵を行いながらの長時間のバイオリアクター実験は図 4-4 の様な装置で行った。PV 透過部分は上で説明したものと同じである。発酵液は発酵槽と PV 部分を循環しており、発酵液の総量は 3500 [ml] とした。発酵槽及び PV 部分はともに 303K に保たれている。また、発酵液中のグルコース濃度を 3.0 [wt%] 以上に保つために随時グルコースを加えた。

## 4.4 結果および考察

### 4.4.1 PV 実験結果

図 4-5 にシリカライト膜の 303K での水/エタノール混合物の PV 分離結果を示す。透過液のエタノール濃度はすべて気液平衡線より高くエタノールが選択透過していることが分かる。供給液濃度が 4.65 [wt%] の時、分離係数が最大の 64 となった。低透過流束は供給液のエタノール濃度の上昇とともになだらかに増加した。

### 4.4.2 供給側活量の影響

次に、PV 透過実験結果と蒸気透過実験結果を比較して供給側の活量の影響を調べた。比較には透過係数 [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ] を用いた。透過側の活量は PV、蒸気透過実験ともに 0.01 以下と非常に小さい状態とした。まず、PV と単成分蒸気透過実験の比較を行った。図 4-6 に 303K でのエタノールの PV と蒸気透過実験結果を示す。縦軸はエタノールの透過係数、横軸は供給側のエタノールの活量である。PV では水/エタノールの混合物の分離、蒸気透過実験はエタノール単成分の透過であるにも関わらず、両者の透過係数はほぼ一致した。これより、シリカライト膜のエタノール透過の場合、供給側のエタノールの相によらずエタノールの透過は供給側の活量で説明できると考えられる。また、エタノール透過に関して水の影響はほとんどないと予想される。

同様に、水の透過係数と供給活量の関係を図 4-7 に示す。単成分の水の蒸気の透過係数は活量によらずほぼ一定の値を示した。しかし、エタノール混合物の分離である PV では、透過係数が大きく減少している。エタノールが共存することによって水の透過が阻害されていることが分かる。

上記のような PV 実験では共存するエタノールの活量は 0.11~0.82 と大きく変化している。そこで、次に供給側のエタノール活量一定条件で水の活量を変化させた実験、また、水の活量一定でエタノールの活量のみを変化させた実験よりそれぞれの相互作用を比較する。結果を図 4-8、図 4-9 に示す。図 4-8 は供給エタノール活量を約 0.51 と一定にしたときの、エタノールの透過に対する水の活量の影響を表している。これより、単成分の蒸気透過実験で予想されたように、エタノールの透過係数は水の活量によらずほぼ一定であることが分かった。一方、図 4-9 は水の活量を約 0.54 と固定した場合の水の透過係数である。共存するエタノール活量の上昇とともに水の透過係数が小さくなった。これより、シリカライト膜では水の透過は共存するエタノールにより阻害されることが明らかになった。

### 4.4.3 吸着実験と透過モデルを用いた透過機構の検討

前節で、水の透過がエタノールで阻害されることが分かった。ここでは、吸着-拡散モデルを用いて、水の透過の減少の原因を吸着性によるものか拡散性によるものか明らかにする。ここでは、図 4-9 で示した水の透過係数がエタノールにより大きく減少している条件に注目した。具体的には、透過実験と同じ活量での 2 成分吸着実験を行い、透過実験結果と式 (4-1) を用いて膜中の拡散係数を計算する。そこで、吸着量の変化と拡散係数の変化のどちらかが、透過係数の変化の原因であるか検討する。



まず、予備実験として 3.2.4 で示したシリカライト膜への蒸気吸着量評価法で、エタノールの吸着性について調べた。このシリカライト膜は 2.3.4 で粒界があることが示唆されている。そのため粒界中で水もしくはエタノールが凝集しては、4.2.2 での膜均質の仮定が成り立たなくなる。透過ガスをヘリウムと  $\text{SF}_6$  としたシリカライト膜の水、エタノールの吸着性の評価を図 4-10、4-11 に示す。水もしくはエタノールが膜中で凝集すれば、それぞれのガスの透過速度が小さくなるはずである。図 4-10 はヘリウムを透過ガスとしており主にシリカライト結晶中の吸着評価した。これより、水はほとんどシリカライト結晶中には吸着していないことが示唆される。また、水、エタノールともに吸着量は活量によらずほぼ一定であり、結晶中ではどちらも凝集していないと考えられる。図 4-11 は透過ガスが  $\text{SF}_6$  であり粒界の吸着性を表している。水の吸着では、 $\text{SF}_6$  の透過速度はほとんど下がらず、粒界で水は凝集していないことが分かった。エタノールの吸着では、活量が小さい点で透過速度は 0.4 程度まで下がる、その後は活量依存性がなく粒界中で凝集していないと考えられる。以上より、水、エタノールともに結晶中、粒界中で凝集しないことが分かった。そこで、ここでは、4.2.2 で示したような膜均質のモデルを用いた。

図 4-12 に、303K におけるシリカライト膜への水、エタノール単成分の吸着実験結果を示す。エタノールの吸着等温線は Langmuir 式でフィッティングしている ( $K = 1.2 \times 10^{-3} [\text{Pa}^{-1}]$ )。単成分のエタノールの吸着量は粉末での吸着量とほぼ同じレベルであった。(Sano et al., 1994)

図 4-13 には吸着-脱着法による水/エタノール 2 成分吸着実験結果を供給側のエタノールの活量でプロットした。供給側の水の活量は約 0.54 と一定にした。エタノールの吸着量は、単成分の吸着量にフィッティングした Langmuir 曲線にのっている。一方、水の吸着量は供給側の活量がほぼ一定であるにも関わらず、エタノールの存在により大きく減少していることが分かる。これより、シリカライト膜は水/エタノール系の吸着で競争吸着によりエタノールを選択的に吸着することが明らかになった。

次に、吸着-拡散モデルより、拡散係数を膜厚で割った値（以下、拡散係数と記す）を算出する。図 4-14 は単成分吸着実験結果と蒸気透過実験結果より算出した拡散係数である。それぞれのデータは、図 4-6、図 4-8、図 4-12 の値を用いている。水の拡散係数はほぼ一定であるが、エタノールの拡散係数は供給側の活量の上昇とともになだらかに上昇している。膜厚を断面 SEM 写真から  $10 \mu\text{m}$  と仮定すると、それぞれの拡散係数は  $10^{-12} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$  のオーダーとなる。シリカライト (ZSM-5) 中のエタノールの拡散係数は、 $2.24 \times 10^{-14} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$  (ZSM-5 Si/Al=990, 303K, LC 法 Lin et al., 1988)、 $2.35 \times 10^{-14} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$  (シリカライト, 308K, LC 法 Nayak et al., 1988) である。文献値と今回の計算値は若干の実験条件の違いはあるが、2 桁ほど今回の計算の方が大きい。その原因としては、膜厚の評価、拡散係数の濃度依存性の評価、粒界の影響などが考えられる。詳しい検討は次の 5 章で行う。

混合系での拡散係数も 2 成分吸着実験と蒸気透過実験から算出する。水の供給側活量が 0.54 の場合の結果を表 4-1 に示す。吸着透過のデータは、図 4-9、図 4-13 の値を用いている。混合系でのエタノールの拡散係数は図 4-14 で示した単成分の値とほぼ同じとなった。水の拡散係数は混合系の方が若干高くなっているが、水の吸着量が非常に小さい部分の評価であり、この程度の差は誤差範囲であると考えられ、単成分と混合系の拡散係数は同レベルであると考えられる。

以上より、シリカライト膜の高いエタノール選択性は吸着-拡散モデルより、エタ

ノールの選択的吸着によることが分かった。

#### 4.4.4 透過側活量の影響

次に、透過側活量の影響を調べる。ここまでの評価はすべて透過側のエタノールの活量が非常に低いところで行っている。そのため、膜中のエタノールの濃度が非常に小さいところを調べていたことになる。そこで、透過側の活量の大きい点でも検討し、膜中のエタノールの濃度が高いところについて、吸着-拡散モデルの検証を行った。この節では、まず、基材側での濃度分極の影響を調べ、次に、拡散係数の濃度依存性について検討した。

[2.3.1] で明らかにになったように今回用いているシリカライト膜は非対称構造であり、透過側には、分離に効いていないと思われるシリカライト層とステンレス基材がある。厚みにすると2.5 [mm] 程度の境界層があると考えられる。エタノールの物質移動係数から考えると、この程度の境界層で起こる濃度分極は無視できると考えられる。しかし確認のために、シリカライトのタイトな面、ルーズな面両方からエタノールを供給し、それぞれの透過係数を比較した。供給側の活量を2点振った結果を図4-15に示す。これより、どちらの面から供給しても、透過側エタノール濃度と透過係数の関係はほぼ同じであることが分かった。透過側の支持体は非常にルーズであり、エタノールの透過に影響を及ぼしていないことが分かった。

この実験結果より、[4.2.2] で提案した吸着-拡散モデルを用いて膜中の拡散係数を評価した。図4-16は透過側の活量を一定にした場合の供給側活量と拡散係数の関係を示している。この時の膜中濃度は、図4-12の単成分エタノール吸着実験結果をLangmuir式でフィッティングして算出した。さらに、ここでは式(1-9)を用いて、拡散係数の濃度依存性を補正してある。透過側エタノール活量が小さいところで、非常に拡散係数が小さくなっている。Langmuir型の平衡吸着濃度を仮定しているため、透過側の活量が大いところでは膜中濃度差は非常に小さくなっている。一方、透過側の活量が小さい点では膜中濃度差が非常に大きい。そのため、供給側を振った図4-12のケースとは膜中濃度分布が異なっている。図4-16では、拡散係数が透過側の活量に対して直線的に変化しており、このような濃度分布は数学的に説明できない。

以上より、膜の両側の活量が大い点で単純な吸着-拡散モデルでは透過現象が説明できないことが明らかになった。さらなる解析は5章で境界とシリカライト結晶内の拡散を分離して行う。

#### 4.4.5 拡散実験

図4-17にそれぞれのカウント数の変化の1例を示す。この時のエタノール水溶液の濃度は10.7 [wt%]であった。供給側のカウント数はほぼ一定であり、透過側はほぼ直線に乗っている。この傾きから算出される拡散係数より、タイムラグを推算すると、1分程度でありこの結果とは合わない。これは、シリカライト膜は非対称であり透過側のルーズなシリカライト結晶へのエタノールの吸着が原因であると考えられる。しかし、250分程度で透過速度は十分定常になっていると考えられる。また、透過側には2mmのステンレス基材がついており、ここでの濃度分極を計算したところ、このフラックスでは最大15%程度の影響があると思われる。以後、拡散係数はRラ

ベルの移動速度から計算する。

図4-18に $^{14}\text{C}$ でラベルされたエタノールの拡散係数と $^3\text{H}$ より計算した水の拡散係数を、PV実験結果より計算した拡散係数と示す。エタノール膜中濃度は、図4-12での単成分の値よりLangmuir吸着を仮定して算出した。単成分の水の拡散係数は透過実験と拡散実験とほぼ同じであるが、エタノールの拡散係数は透過実験より算出した方が1桁近く大きくなっている。この原因としては、エタノールがシリカライト膜中で一列拡散 [1.2.2.2] している可能性が考えられる。パッチの拡散実験の場合、一列拡散では膜の反対側にほとんど拡散しないことが考えられる。

次に、エタノール存在下での水の拡散係数を計算する。ただし、 $^3\text{H}$ の拡散は水とエタノールの両方で起こるので補正が必要である。(Yasuda et al. 1971)  $^3\text{H}$ は水で供給しているが、水とエタノールのHの交換は十分速く、RIラベルによる化学的性質の変化はないと考えている。しかし、この実験では、エタノールの透過速度が圧倒的に多いため正確な評価ができなかった。

RIラベルによる拡散係数の評価より、シリカライト膜中でエタノールが一列拡散していることが示唆された。

#### 4.4.6 エタノール発酵液の分離

バイオマスエネルギーはクリーンなエネルギー源としての可能性を持っている。エタノール発酵によりバイオマスをエタノールやガスホルムなど使用可能な形にすることができる。ここで、エネルギーとしてエタノールを使う場合、エタノール濃度を99.5%以上に濃縮する必要がある。(Klass D. L. et al. 1981, Furter W. F. 1993) そこでメンブレンリアクターとして、膜を用いて発酵液からエタノールを選択的に回収すれば、生成物阻害も避けることができ、非常に高い効率でエタノールを得ることができる。しかし、現在報告されているエタノール発酵液のメンブレンリアクターでは、膜としてシリコンゴム膜などを用い、エタノールの分離係数は9程度であり、十分な選択性がないと考えられる。(Nakao S. et al. 1987, Strathmann H. et al. 1991, Wei Z. et al. 1995, Mori Y. et al. 1990, Shabtai Y. et al. 1991) 本節では、非常に高いエタノール選択性を持つシリカライト膜の発酵液の透過性を調べ、メンブレンリアクターとしての可能性を探る。

##### 4.4.6.1 水/エタノール系とエタノール発酵液のPV透過実験

図4-19に303Kでの48時間合成のシリカライト膜のエタノール水溶液とエタノール発酵液の分離結果を示す。4.3.1節で報告した膜と同様に、このシリカライト膜も非常に高いエタノール選択性を示す。供給液のエタノール濃度が4.95 [wt%]の時の透過側エタノール濃度は69.2 [wt%]であり、エタノールの分離係数は44.0となった。供給側のエタノールが19.8 [wt%]の時の分離係数は31.5だった。

次に、エタノール発酵液の分離を行った。透過流速はほとんど変わらないのに対し、透過側エタノール濃度が非常に高くなっている。供給側に発酵液原液である4.73 [wt%]を用いたときは、透過側エタノール濃度は81.0 [wt%]となり、分離係数は85.9となった。発酵液にエタノールを加えて20.0 [wt%]とした場合は、透過液のエタノール濃度は98.2 [wt%]と水とエタノールの共沸混合物の濃度を越えた。そし

て、分離係数は218となった。両者は、水/エタノールのPV実験結果よりも高い。また、発酵液透過後のシリカライト膜を水/エタノールのPV実験を行ったところ、発酵液透過前と分離係数の変化はなかった。

図4-20に発酵液PVの透過流束と透過液エタノール濃度の経時変化を示す。透過液のエタノール濃度は800分間ほぼ一定の値を示した。一方、透過流束は時間とともに減少し、約600分で定常となった。この場合透過流速の変化は分離係数に大きな影響を与えないことが分かった。

#### 4.4.6.2 発酵液成分が分離に及ぼす影響

前節で、発酵液の分離係数が非常に大きくなることが分かった。発酵液分離実験後、通常の水/エタノール分離実験を行うと分離係数が元に戻ることで、糖など発酵液成分が透過に影響を与えていることが予想される。そこで、この節では、発酵液成分をグルコース、酵母、塩の3種類に分け、純粋な水/エタノール溶液にそれぞれの成分を加えて透過実験を行い、影響を調べた。

5 [wt%] のエタノール水溶液に、上記の3種類の成分を1種類ずつ発酵で用いたときと同じ濃度加えた。透過実験結果を、純粋なエタノール水溶液と発酵液の透過とともに、図4-21に示す。この場合、透過流束と透過液濃度は100分以内に定常になり、以後200分以上一定の値を示した。純エタノール水溶液の実験と、酵母を加えた場合、グルコースを加えた場合は、透過液エタノール濃度はほとんど変化しなかった。しかし、0.7 [wt%] の塩を加えた場合の透過液濃度は約75 [wt%] となり、他の結果より10 [wt%] 程度高い値を示し、発酵液と同じレベルとなった。これより、発酵液中の塩の寄与で高いエタノール透過液濃度が得られたことが明らかになった。

この原因としては、塩は不揮発性でありシリカライト膜中で濃縮析出していることが考えられる。この塩の析出により第2章で示唆された、粒界もしくはピンホールが閉塞した、もしくは、塩の存在により気液平衡が変わり水が蒸発しにくくなったことが考えられる。この点に関しては第5章で検討を行う。

#### 4.4.6.3 メンブレンバイオリアクター

以上より、シリカライト膜による発酵液分離は、塩の効果により非常に高いエタノール選択性を示すことが分かった。しかも、連続的にエタノールが濃縮回収できれば、生産物阻害なども防ぐことができ、エタノール生産効率も上げることができると思われる。そこで、この節では、PV透過実験とエタノール発酵槽を組み合わせたメンブレンリアクターにより48時間にわたってエタノール連続回収を行った。図4-22に実験結果を示す。実験開始時は発酵液のエタノール濃度は3.67 [wt%] であったが、600分後には5 [wt%] 程度になり、その後安定した。供給液濃度が安定した後は、透過液濃度は75 [wt%] で非常に高い値でほぼ一定となった。しかし、透過流束は時間とともに減少した。初期透過流束は $0.5 [\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$  であったが、48時間後には $0.1 [\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$  以下になった。500 [ml] の発酵液のPVでは、透過流束は600分後でも $0.4 [\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$  程度に保たれていた。しかし、膜表面にゲル層などは観察されなかった。膜中に蛋白質などが吸着して透過流束が減少したと考えられる。このメンブレンバイオリアクターの実験では、PV実験に比べて供給液量が7倍大き



いため、吸着する物質の量が多く透過流束の減少も大きくなったと考えられる。しかし、シリカライト膜は 773K で焼成することにより、初期の透過流束が回復する。

#### 4.5 結言

シリカライト膜の水/エタノール透過において、エタノールの透過は水の影響をほとんど受けず、水の透過はエタノールの存在により阻害されることが分かった。そして、2 成分吸着実験と透過流束の比より、水の透過の減少の原因はシリカライトへのエタノールの選択的吸着によることが分かった。

しかし、膜の透過側のエタノール濃度をあげた場合、吸着-拡散モデルでは、膜中の透過現象を表せない。

一方、エタノール発酵液の PV 分離では、発酵液中の塩の効果により、エタノールの分離係数が 218 と非常に高い値を示し、メンブレンバイトリアクターへの可能性が示された。(1993)

表 4-1 シリカライト膜への吸着実験結果と拡散係数計算  
( 温度 303 K )

feed activity [ - ]	water	0.55	0.53	0.53	0
	ethanol	0	0.059	0.14	0.22
water permeance [ $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ]		15.8	8.4	5.1	-
water adsorbed [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]		1	0.2	0.1	-
$D_i / x$ [ $10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ ]	water	3	7	8	-
	ethanol	-	1	3	2



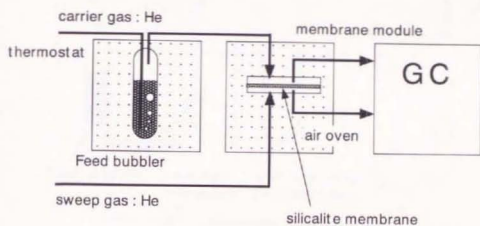


図4-1 蒸気透過実験装置の模式図

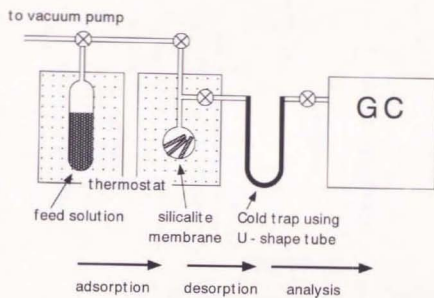


図4-2 吸着-脱着法による吸着量測定装置の模式図

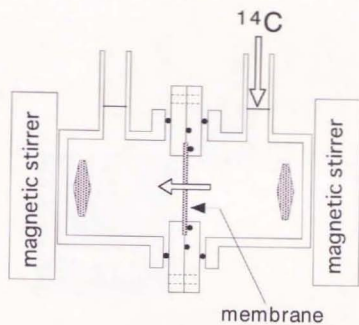


図4-3 RI 拡散セルの模式図

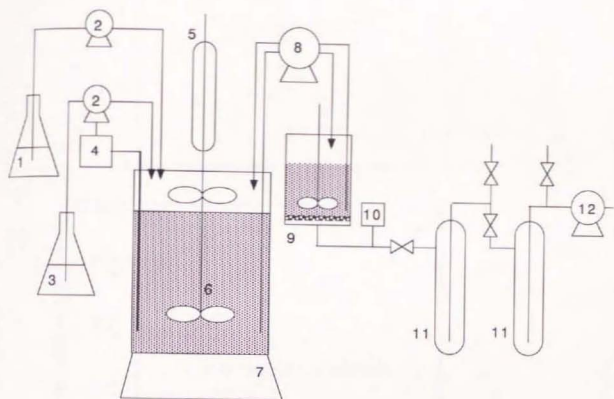


図4-4 シリカライト膜を用いたメンブレンバイオリアクターの模式図

- 1: fresh medium; 2: peristaltic pump; 3: 1N NaOH; 4: pH controller  
 5: cooler; 6: stirrer; 7: fermenter; 8: circulation pump  
 9: pervaporation membrane module; 10: Pirani gauge  
 11: cold trap ( liquid  $N_2$  ); 12: vacuum pump

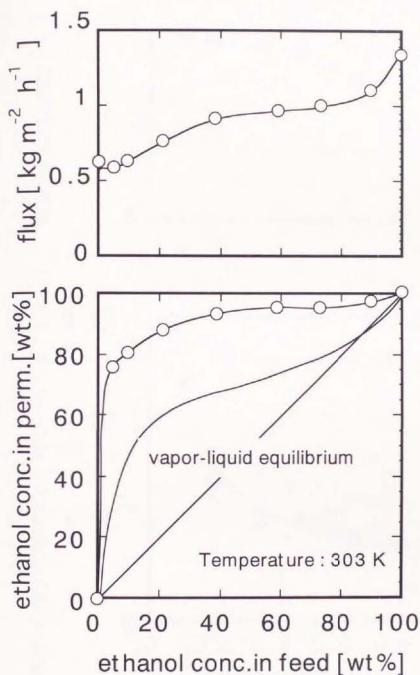


図4-5 シリカライト膜の水／エタノールPV実験結果

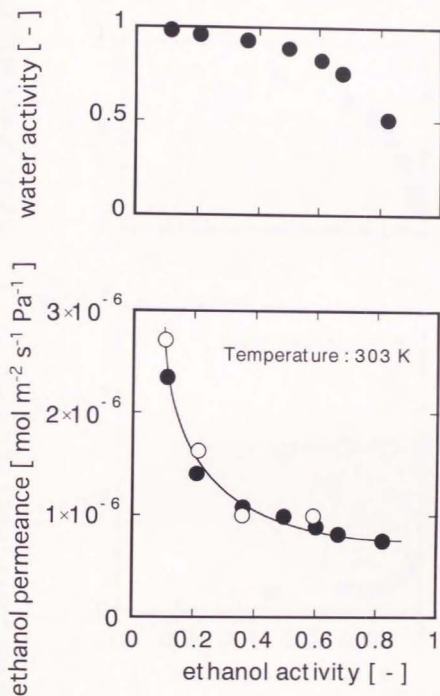


図4-6 エタノールの透過係数と供給側エタノール活量の関係  
水／エタノール混合系PV (●)、純エタノール蒸気透過 (○)



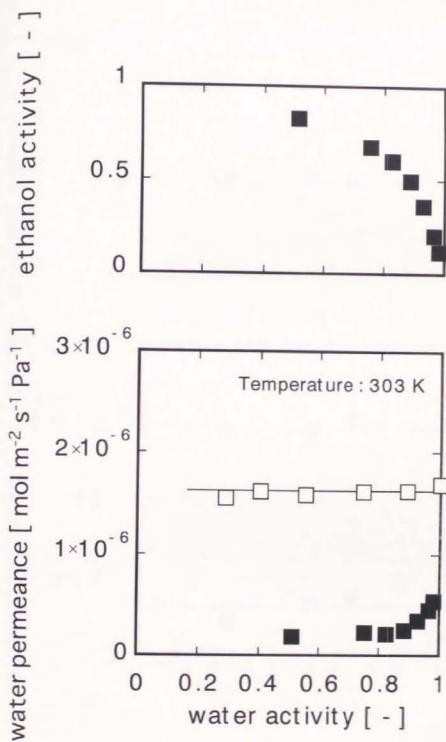


図4-7 水の透過係数と供給側水活量の関係  
水/エタノール混合系PV (■)、純水蒸気透過 (□)

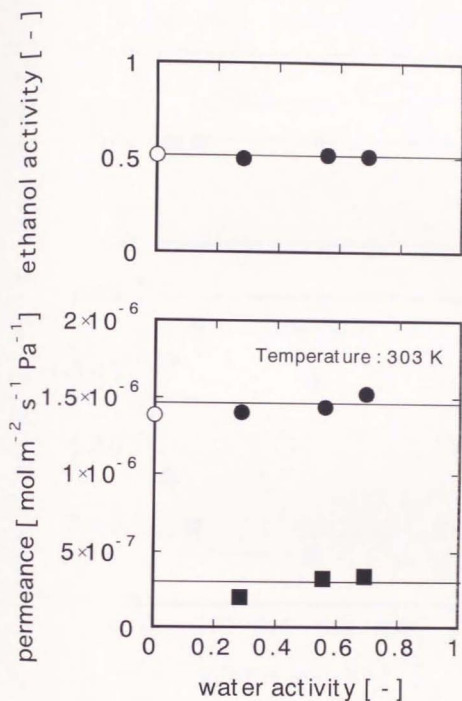


図4-8 エタノール活量一定条件時の水、エタノールの透過係数  
水透過係数 (□、■)、エタノール透過係数 (○、●)

Open keys : 混合系

closed keys : 単成分

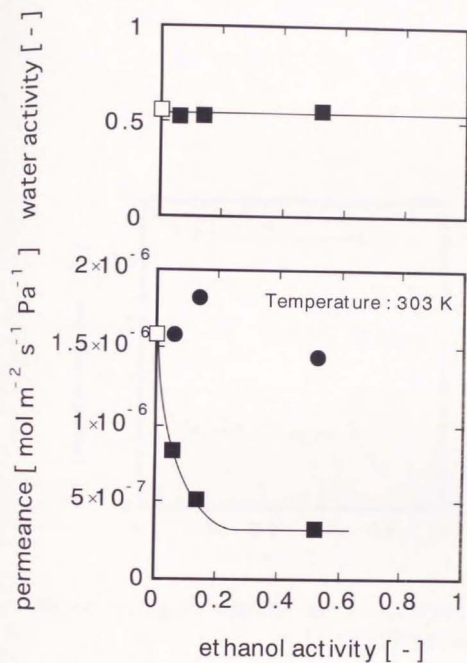


図4-9 水活量一定条件時の水、エタノールの透過係数  
 水透過係数 (□、■)、エタノール透過係数 (○、●)  
 Open keys : 混合系  
 closed keys : 単成分

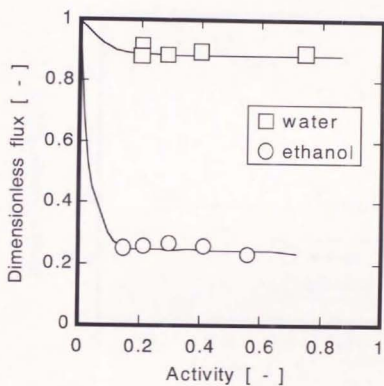


図4-10 シリカライト膜の水、エタノールの吸着による  
ヘリウムの透過速度の減少

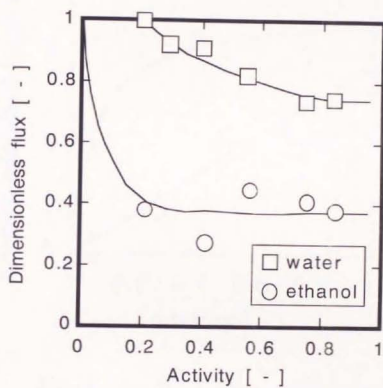


図4-11 シリカライト膜の水、エタノールの吸着による  
SF<sub>6</sub>の透過速度の減少

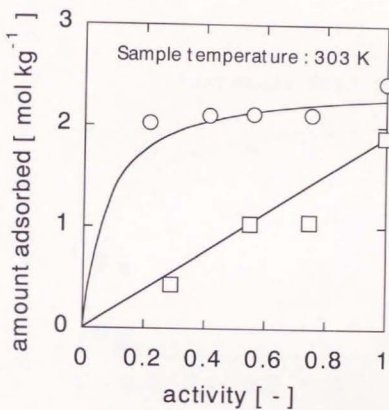


図4-12 シリカライト膜への単成分吸着等温線  
水 (□)、エタノール (○)



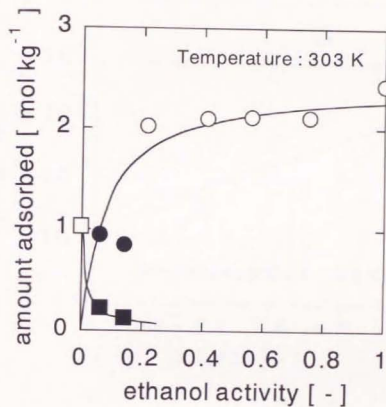


図4-13 シリカライト膜への2成分吸着実験結果  
 水 (□、■)、エタノール (○、●) .  
 Open keys : 単成分、closed keys : 混合系  
 水の活量 : 0.54

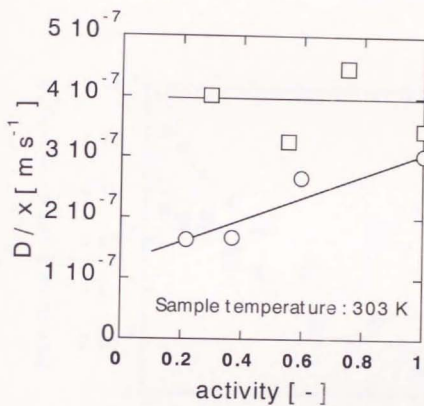


図4-14 透過実験と吸着実験より算出した単成分拡散係数  
水 ( $\square$ )、エタノール ( $\circ$ )

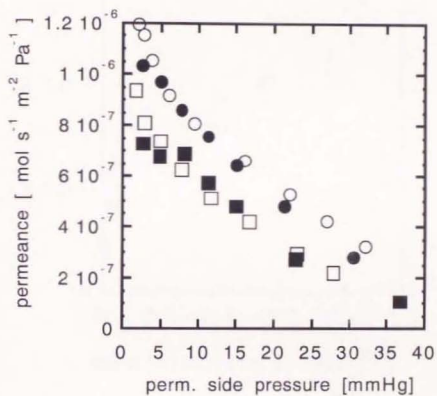


図4-15 シリカライト膜のエタノールの透過係数  
 供給側蒸気圧：○ 63mmHg：□ 45mmHg  
 open 供給側緻密：close 透過側緻密

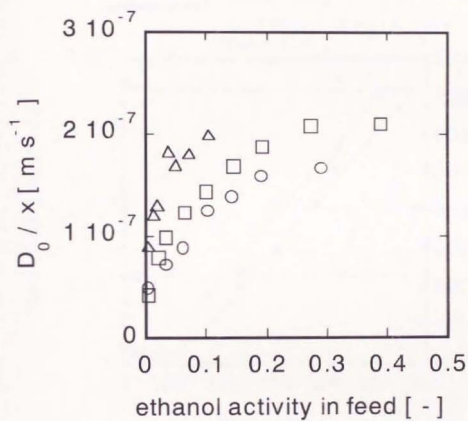


図4-16 透過側活量と修正拡散係数の関係

供給側活量： $\square$ 0.80： $\circ$ 0.58： $\triangle$ 0.23

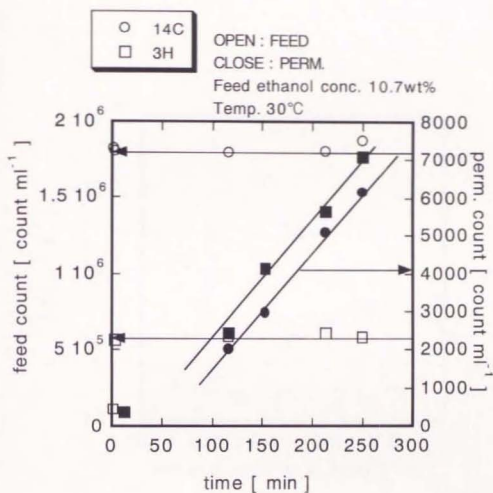


図4-17 供給側透過側のP14Cカウント数の変化の1例

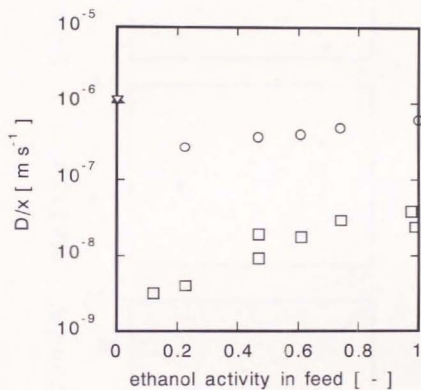


図4-18 RI拡散実験とPV実験より算出した拡散係数

○ PV (エタノール)、□ RI (エタノール)

△ PV (水)、▽ RI (水)



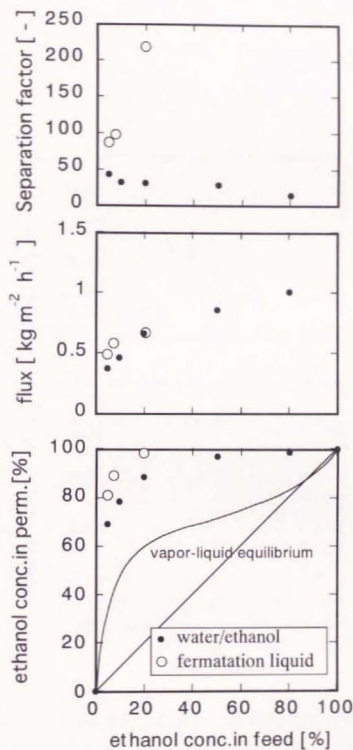


図4-19 エタノール発酵液とエタノール水溶液のPV分離

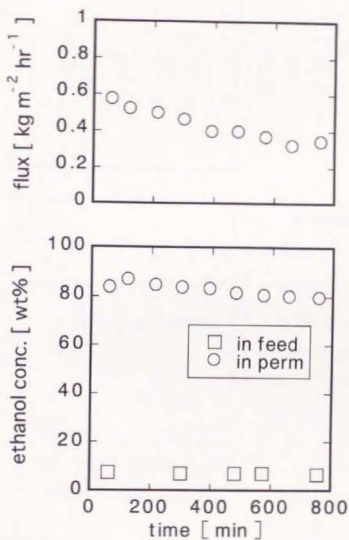


図4-20 エタノール発酵液の分離

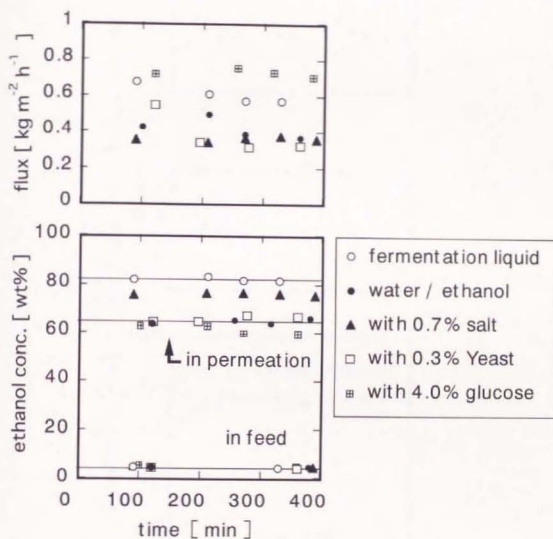


図4-21 発酵液成分がエタノール水溶液PVに及ぼす影響

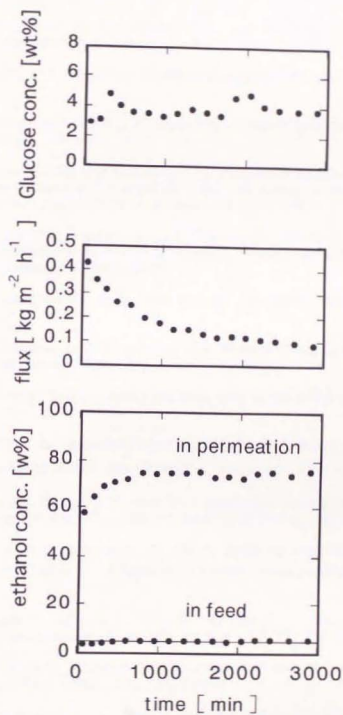


図4-22 シリカライト膜を用いた連続発酵

#### 4.6 引用文献

- Binning R. C., Lee R. J., Jennings J. F. and Martin E. C., Separation of liquid mixtures by permeation, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45 (1961)
- Baertsch C. D., Funke H. H., Falconer J. L. and Noble R. D., Permeation of aromatic hydrocarbon vapors through silicalite-zeolite membranes, *J. Phys. Chem.*, **100**, 7676 (1996)
- van den Broeke L. J. P. Simulation of diffusion in zeolitic structure. *AIChE J.*, **41**(11), 2399-2414 (1995)
- Furter W. F., Production of fuel-grade ethanol by extractive distillation employing the salt effect, *Sep. Purif. Methods*, **22**: 1-21 (1993)
- Kataoka T., Tsuru T., Nakao S. and Kimura S., Permeation equations developed for prediction of membrane performance in pervaporation, vapor permeation and reverse osmosis based on the solution-diffusion model, *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 326 (1991 a)
- Kataoka T., Tsuru T., Nakao S. and Kimura S., Membrane transport properties of pervaporation in ethanol-water system using polyacrylonitrile and cellulose acetate membranes, *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 334 (1991 b)
- Klass D. L., Emert G. H., Fuels from biomass and wastes, *Ann arbor science*, Michigan (1981)
- Krishna R. and Broeke L. J. P. van den, The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes, *Chem. Eng. J.*, **57**, 155 (1995)
- Lee C. H., Theory of reverse osmosis and some other membrane permeation operations, *J. App. Poly. Sci.*, **19**, 83 (1975)
- Lin Y. S. and Ma Y. H., Liquid diffusion and adsorption of aqueous ethanol, propanols, and butanols in silicalite by HPLC, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **368**, 452 (1988)
- Mori Y., Inaba T., Ethanol production from starch in a pervaporation membrane bioreactor using *Clostridium thermohydrosulfuricum*, *Biotechnol. Bioeng.*, **36**: 849-853 (1990)
- Mulder M. H. V. and Smolders C. A., On the mechanism of separation of ethanol / water mixtures by pervaporation . Calculations of concentration profiles, *J. Membrane Sci.*, **17**, 289 (1984)
- Nakao S., Saitoh F., Asakura T., Toda K., Kimura S., Continuous ethanol extraction by pervaporation from a membrane bioreactor, *J. Memb. Sci.*, **34**: 273-287 (1987)
- Nayak V. and Moffat J., Sorption and diffusion of alcohols in heteropoly oxometalates and ZSM-5 zeolite, *J. Phys. Chem.*, **92**, 7097 (1988)
- Paul D. R. and Paciotti J. D., Driving force for hydraulic and pervaporative transport in homogeneous membranes, *J. Poly. Sci.*, **13**, 1201 (1975)
- Sano T., Yanagishita H., Kiyozumi Y., Mizukami F. and Haraya K., Separation of ethanol / water mixture by silicalite membrane on pervaporation, *J. Membrane Sci.*, **95**, 221 (1994 a)
- Shabtai Y., Chaimovitz S., Freeman A., Katchalski-Katzir E., Linder C., Nemas M., Perry M., Kedem O., Continuous ethanol production by immobilized yeast reactor coupled with membrane pervaporation unit, *Biotechnol. Bioeng.*, **38**: 869-876 (1991)

Strathmann H., Gudernatsch W., Continuous removal of ethanol from bioreactor by pervaporation, *Bioprocess Technol.* **11**:67-89 (1991)

Vroon Z. A. E. P., Keizer K., Gilde M. J., Verweij H. and Burggraaf A. J., Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes, *J. Membrane Sci.*, **113**, 293 (1996)

Wei Z., Xingju Y., Quan Y., Ethanol fermentation coupled with complete cell recycle pervaporation system: dependence of glucose concentration, *Biotechnol. Tech.* **9**: 299-304 (1995)

Yasuda H., Lamaze C. E., Peterlin A. Diffusive and hydraulic permeabilities of water in water-swollen polymeric membranes. *J. Polym. Sci. Part A-2*, **9**, 1117-1131 (1971)

谷村 志乃夫、東京大学博士論文 (1993)



## 第5章 粒界の制御とエタノール透過の関係

### 5.1 緒言

第4章では粒界を持つシリカライト膜のエタノールの透過機構について検討した。シリカライト膜のエタノール選択透過性はエタノールの選択吸着性によることが分かったが、膜の両側でのエタノール活量が高いところで、膜中の拡散が説明できなかった。これは粒界中とシリカライト結晶中の拡散を同じと仮定したためであると考えられる。しかし、ゼオライト膜の透過の既往の研究では、ゼオライト結晶中で透過ルートが2種類ある場合の検討 (Nishiyama et al. 1997) や、膜入口で透過分子が表面拡散してくる寄与を検討した研究 (Barrer 1990, Lang et al. 1995) や、膜中での拡散の相互作用を検討した研究 (Kapteijn et al. 1994, 1995, Bakker et al. 1996) などがあるが、透過に対する粒界の影響を検討した例はない。そこで、この章では第3章で製膜した粒界を処理したシリカライト膜と未処理のシリカライト膜のエタノールの透過速度を比べ、シリカライト結晶と粒界中の透過を分離した透過モデルを提案する。提案したモデルを、PV 透過実験、蒸気透過実験を用いて検証する。

### 5.2 結果および考察

シリカライト膜の製膜法は2章で示してある。また、CVD 膜は[3.3.4]で示したTMSO 処理膜であり、十分に粒界は閉塞していると考えられる。PV は図2-4 示される通常の装置を用いて行い、蒸気透過実験の詳細は、[4.3.1]に示してある。

#### 5.2.1 CVD 処理によるエタノールの透過流速の変化

図5-1 にシリカライト膜とCVD 処理膜の純エタノールの透過流速を示す。実験は303K にて蒸気透過実験で行った。CVD 処理膜は図3-13 でガス透過性能を示した膜、シリカライト膜は図4-6 で示したデーターである。それぞれ供給側のエタノールの活量を振り、透過側のエタノールの活量は0.01 程度とした。どちらの透過流速も供給側エタノール活量に対して、直線関係がある。シリカライト膜は活量に対して正の傾きであるがCVD 処理膜は活量が変化してもほとんどフラックスが変わらなかった。この差が粒界中のエタノール透過特性の違いであると考えられる。

#### 5.2.2 粒界を考慮した透過モデル

[5.2.1]の結果を元に、シリカライト結晶中と粒界中のエタノールの透過を分離するモデルを提案する。透過のイメージ図を図5-2 に示す。このモデルは次の仮定で成り立っている。まず、結晶中、粒界中の透過には吸着-拡散モデルを適用し、供給側膜中濃度と透過側膜中濃度の差を透過のドライビングフォースと考える。そして、シリカライト結晶中の濃度は、図4-12 で用いたシリカライトへのLangmuir 吸着で表されとする。粒界中の濃度は活量に比例すると仮定する。粒界中のエタノール濃度のイメージは、BET 吸着でありその2 層目以降が拡散すると考えている。細孔内の拡散係数は結晶中の方が小さいが、粒界と結晶では透過するパス数が結晶中の方が多いため、

それぞれの影響を検討しなければならない。また、粒界の大きさは数 nm 程度と考えているが、[4.4.3]で示したように、粒界中では水もエタノールも凝集しないので、上のような仮定が可能であると考えられる。

以上の仮定から考えると、図 5-1 の現象は次のように説明できる。まず、CVD 処理膜は粒界がほとんどないため、シリカライト結晶中の透過が支配的になっている。エタノールのシリカライト膜への吸着等温線は、図 4-12 に示されるように非常に急に立ち上がる Langmuir 型である。そして、エタノールの量が 0.2 程度でほとんど飽和吸着量と同程度の吸着量であり、エタノールの量が上昇しても吸着量は増えない。透過側の濃度は一定であるので、この供給側の流量範囲では膜中の濃度勾配はエタノールの流量によらずほぼ一定となる。そのため、図 5-1 の様に透過流速も流量によらずほぼ一定となる。シリカライト膜の方は、結晶中と粒界の透過流速を足したものとなっていると考えられる。結晶中の寄与は上で述べたように流量によらずほぼ一定である。そのため、図 5-1 で示したように、それぞれのプロットを直線で結ぶと、流量 0 との切片がシリカライト結晶中でエタノール濃度が飽和している場合の結晶中の透過分、傾きが粒界中の透過分と考えられる。供給側流量が小さい場合では、結晶中の透過流速も下がると予想されるが、今回は測定していない。

### 5.2.3 水/エタノール PV 透過実験結果の再評価

水/エタノール PV 分離実験結果の解析を行った。PV では透過側の流量が非常に小さくエタノールの透過流速は図 5-3 の様に表されると考えられる。

4 種類の膜のエタノール成分フラックスと供給エタノール流量の関係を図 5-4 に示す。No.1 膜は 96 時間合成、No.2~4 膜は 48 時間合成である。ここでは、No.1 と No.2 膜に注目する。どちらのプロットも直線上に非常に良く乗り、図のように切片が同じで傾きが違うことが分かる。本章で提案したモデルより、これらの膜は結晶中の透過速度はほぼ同じであるが、粒界中の透過が違っていると考えられる。水/エタノール PV 分離における No.1 膜のエタノールの最大の分離係数は 90.9、No.2 膜では 44.0 である。最大の分離係数は粒界が小さい方が高いが、流量が大きい点での透過流速は No.2 膜の方が 4 倍以上大きい。このときの No.2 膜の透過液エタノール濃度は 96.7% と非常に高い。以上より、実際の膜設計では分離係数や透過流速などの視点から最適な膜を選ぶ必要があると思われる。

次に、水の透過現象について検討した。No.1 膜と No.2 膜では、本研究で提案したモデルによると、結晶中のエタノールの透過流速がほぼ同じで、粒界中の透過が大きく違っていると考えられる。そのため、水がシリカライト結晶中を主に透過した場合、それぞれの膜では水の透過流速はほとんど同じになると考えられる。No.1 膜と No.2 膜の水/エタノール PV 分離における、水の成分透過流速と供給側エタノールの流量の関係を図 5-5 に示す。この 2 点は明らかに違い、水はシリカライトの粒界を主に透過していると考えられる。図中の直線の傾きの比は、図 5-4 でのそれぞれの傾きの比と同じである。これより、供給側のエタノールの流量が大きい条件では、エタノールの場合と同じモデルで水の透過が説明できると思われる。しかし、供給側のエタノールの流量が 0.2 より小さい点では、水の透過流速はそれぞれの直線を大きくはずれており、膜中のエタノール濃度が低い場合では、結晶中の水の透過を考慮すべきだと思う。

## 5.2.4 透過側エタノール活量の変化

ここまでは、透過側を低活量で固定して供給側の活量変化のみ議論してきた。しかし、その場合は、膜中で濃度の高いところから低いところまで存在している。そこで、供給側の活量を一定にし、透過側の活量を上げた。図 5-6 に供給側一定時における透過側変化に対応した透過流束のモデル図を示す。本章で提案したモデルでは、シリカライト結晶中では Langmuir 型の吸着を仮定しているため、透過側の活量が大きくなると結晶中の拡散の寄与はほとんどなくなる。透過側活量が小さい点のみで結晶中の拡散が利いてくると思われる。

図 5-7 にシリカライト膜と CVD 処理膜のエタノール透過流束と透過側の活量の関係を示す。透過側の活量は 0.58 であるので、今回提案したモデルでは、粒界の影響は活量 0.58 の切片を通る負の傾きの直線となる。CVD 処理膜では透過側の膜中濃度が活量 0.1~0.2 程度でほぼ飽和となるので活量の大きい点での透過量はほとんどない。シリカライト膜は活量 0.2 より低い点で直線からずれ結晶中の寄与が大きくなっていることが示唆される。

[4.3.4]では、透過側の活量を変えたときの拡散係数は解析できなかった。そこで、ここではシリカライト中の拡散係数について、CVD 処理膜とシリカライト膜について計算した。CVD 処理膜はすべて結晶中の拡散、シリカライト膜についてはモデルより、図 5-7 の直線部分を差し引いた部分を結晶中の透過と考えた。膜中のエタノール濃度は、図 4-12 より Langmuir 式で計算した。[4.3.4]と同じく式 (1-9) を用いて濃度補正してある。結果を図 5-8 に示す。今回の実験範囲では、シリカライト膜中のエタノールの拡散係数にはほとんど濃度依存性がなく、式 (1-9) が適用可能であると考えられる。これより、シリカライト結晶中のエタノールの透過では、膜中でのエタノール濃度が高い場合でも、透過に対するエタノール同士の相互作用が小さいと考えられる。([1.2.2.3] 参照)

さらに、供給側活量を振って場合についても同様にシリカライト結晶中の影響を調べた。図 5-9 は、供給側活量 0.80、0.58、0.23 における、透過側活量と修正拡散係数の関係である。これより、今回実験した範囲では、すべての条件で膜中の拡散係数はほぼ一定である。

また、[4.4.3]で膜厚と拡散係数をシリカライト結晶中のエタノールの拡散係数の文献値より議論している。図 5-9 よりシリカライト結晶中の  $D_0/x$  は、エタノールの濃度によらず、ほぼ  $6 \times 10^{-8} \text{ [m}^2 \text{ s}^{-1}]$  であり、緻密層は  $3.7 \mu\text{m}$  程度と推測される。SEM 観察より、シリカライト膜の緻密部分の厚みは  $10 \mu\text{m}$  程度であるので、 $3.7 \mu\text{m}$  は許容範囲であると思われる。しかし、厳密な議論には、膜構造のさらなるキャラクタリゼーションが必要である。

## 5.2.5 粒界透過量の妥当性

今回提案したモデルは、膜中の濃度を与えるものである。ここでは、粒界中の透過量が妥当であるか簡単に検討する。

まず、パラメーターとして必要なものは、粒界の有効膜厚、粒界面積(膜面積に占める粒界の割合)、粒界中のエタノールの拡散係数である。有効膜厚は前節で拡散係数から推測した  $3.7 \mu\text{m}$  を用いる。また、粒界中のエタノールの濃度は供給側活量が 1 の時に液体状態と同じ密度と考え算出した。エタノールの透過流束は実験値で、

図5-7のフィッティングラインより計算している。透過流束を決めて、粒界の面積割合から拡散係数を計算しているため、右下がりのグラフとなる。結果を303Kでのエタノール溶液の自己拡散係数と、ZSM-5中の拡散係数(Si/Al=990, 303K, LC法 Lin et al., 1988)とともに図5-10に示す。粒界割合が0.0001より大きい範囲で粒界中の拡散係数は自由溶液中とZSM-5中の間に入っている。幾何学的には30  $\mu\text{m}$ 程度の結晶で数nm程度の均質が粒界があった場合、粒界割合は0.0001~0.001程度であると思われる。以上より、今回提案したモデルの粒界中のイメージは、少なくとも物理的に矛盾はしていないと思われる。

### 5.2.6 塩の存在による分離係数の上昇

[4.3.6.2]で発酵液中の塩の存在により水/エタノールPVの分離係数が上昇することを明らかにした。まず、図4-19で示されたように発酵液のPVでは、純粋な水/エタノールのPVと比べて透過流束が低下していない。この章で提案したモデルでは、粒界が閉塞すると水、エタノール両方の透過流束が減るはずである。これより、塩による気液平衡のずれが原因であると考えられる。一般に塩は溶解すると溶媒和をつくる。溶媒和はイオンや分子が溶媒と分子集団をつくっており、気液平衡がずれる。塩の中では塩化カルシウムに注目した。図5-11にエタノール-水-塩化カルシウムの溶媒和によるエタノール濃度の変化の1例を示す。加えた塩化カルシウムのモル濃度は、0.0471~0.0848である。(大江ら)この図ではエタノール原液濃度0.2[mol分率]程度のところで塩効果により約0.4[mol分率]となる。図4-19より、この程度エタノール濃度が変われば、十分分離係数の上昇が説明できる。実際加えた塩化カルシウム濃度は0.7[wt%]とこの図での値(約15wt%~)と比べて非常に低い濃度である。これは膜界面付近では濃度分極により塩濃度が上昇しているためであると思われる。

### 5.3 結言

CVD処理膜のエタノール透過実験結果をもとに、結晶・粒界透過モデルを提案した。単純な吸着-拡散モデルでは説明できなかった透過側の流量が高い条件についても、この粒界中と結晶中の透過を分離したモデルにより、PV、蒸気透過などのエタノールの透過現象が非常に良く説明された。また、この結果より、4章で示された塩による分離係数の上昇は、塩の溶媒和であることが示唆された。



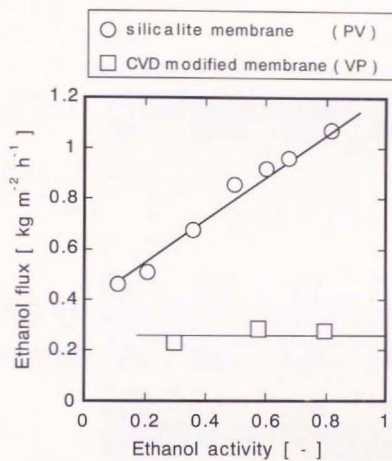


図5-1 CVD処理によるエタノール透過流束の変化  
(供給側活量の影響)

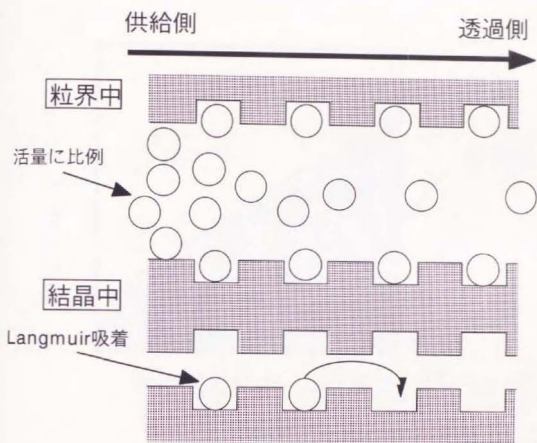


図5-2 粒界-結晶中の透過モデル（膜断面）



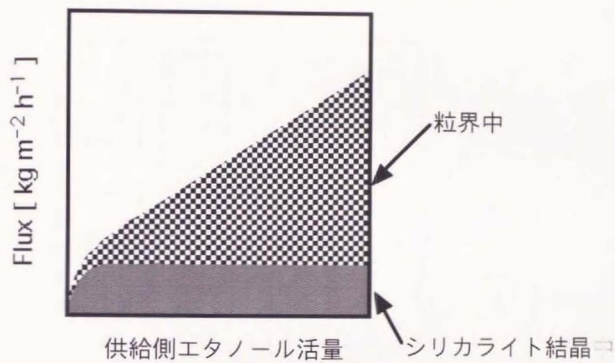


図5-3 供給側活量変化におけるエタノール透過

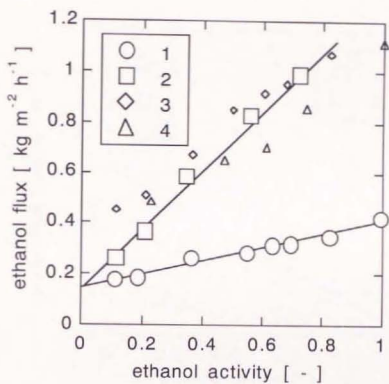


図5-4 シリカライト膜の水／エタノールPV分離における  
エタノールの成分フラックス

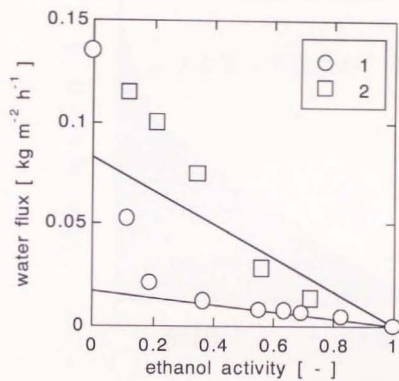


図5-5 シリカライト膜の水／エタノールPV分離における  
水の成分フラックス

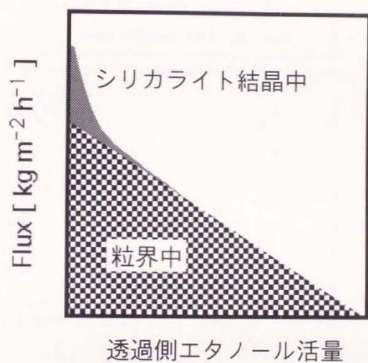


図5-6 供給側活量変化におけるエタノール透過

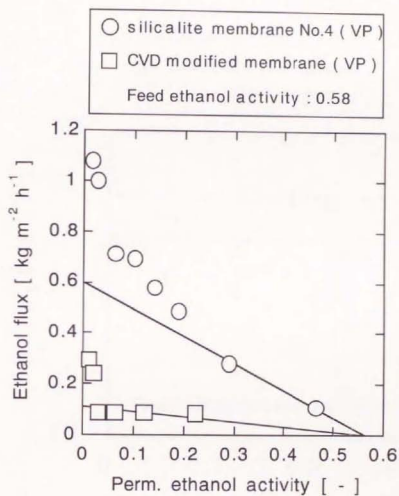


図5-7 CVD処理によるエタノール透過流束の変化  
 (透過側活量の影響)

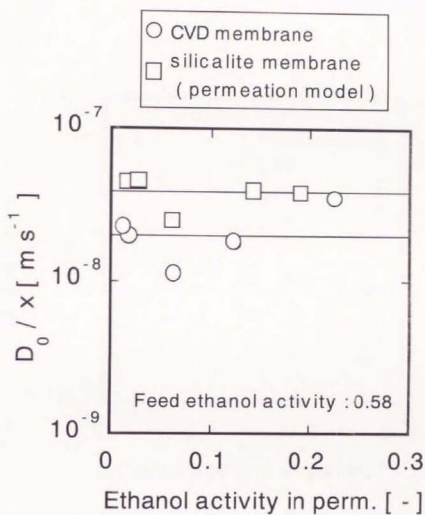


図5-8 透過側活量の変化とシリカライト膜中のエタノールの修正拡散係数の関係



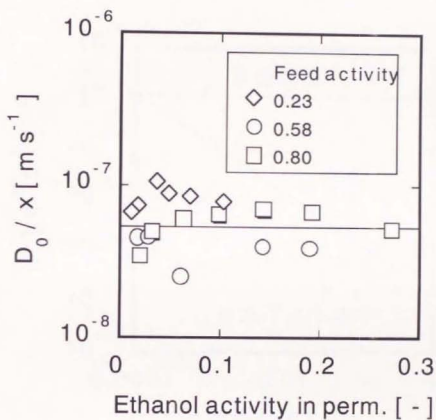


図5-9 透過側活量の変化とシリカライト膜中のエタノールの修正拡散係数の関係

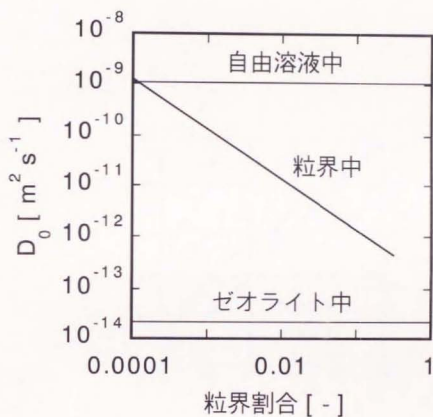


図5-10 粒界中の拡散係数推測  
(303K、有効膜厚 $3.7 \mu\text{m}$ )

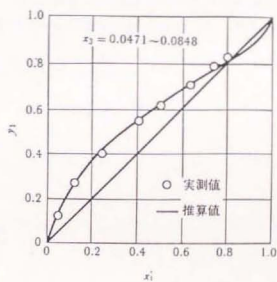


図5-11 エタノール-水-塩化カルシウム系 (1atm) における  
塩効果によるエタノールモル分率の変化  
(大江ら、気液平衡データ集-塩効果編、講談社サイエンティフィック)

#### 5.4 引用文献

- Bakker, W. J. W.; Kapteijn, F.; Poppe, J.; Moulijn, J. A. Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane. *J. Memb. Sci.*, **117**, 57 (1996)
- Barrer R. M., Porous crystal membranes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1123 (1990)
- Kapteijn, F.; Bakker, W. J. W.; Zheng, G.; Moulijn, J. A. Temperature- and occupancy-dependent diffusion of n-butane through a silicalite-1 membrane. *Microporous Materials*, **3**, 227 (1994)
- Kapteijn, F.; Bakker, W. J. W.; Zheng, G.; J. Moulijn, A. Permeation and separation of light carbons through a silicalite-1 membrane. Application of the generalized Maxwell-Stefan equations. *Chem. Eng. J.*, **57**, 145 (1995)
- de Lang, R. S. A.; Keizer, K.; Burggraaf, A. J. Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes. *J. Memb. Sci.*, **104**, 81 (1995)
- Lin Y. S. and Ma Y. H., Liquid diffusion and adsorption of aqueous ethanol, propanols, and butanols in silicalite by HPLC, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., **368**, 452 (1988)
- Nishiyama, N.; Ueyama, K.; Matsukata, M. Gas permeation through zeolite-alumina composite membranes. *AIChE J.*, **43**(11A), 2724 (1997)
- 大江ら、気液平衡データ集-塩効果編、講談社サイエンティフィック

## 第6章 総括

本研究は、シリカライト膜の粒界の制御と透過現象の解明を目的に行われた。

水熱合成法によりステンレス多孔板上に合成したシリカライト膜は、数十 $\mu\text{m}$ のシリカライト結晶がインターグロスした多結晶膜である。合成時間が長くなるとエタノールの分離係数が大きくなるが透過流束は小さくなる。また、SEM観察とXRD測定より合成時間が長いと膜面にシリカライトの(001)面が配向してくる傾向がある。シリカライトの(001)面には細孔は空いておらず、合成時間が長くなると粒界が緻密になり、エタノールの選択性が向上していると考えられる。しかし、シリカライト細孔中に入らないと考えられる。エタノールの選択性は高いものの1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(TIPB)が $0.023 [\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}]$ 透過することより、若干粒界が残っていると考えられる。

次に、粒界の制御のためにTEOS/オゾン対向拡散CVD法を適用した。TEOSの分子径はシリカライト膜の細孔より大きく粒界のみの処理が可能であると考えられる。また、TEOS/オゾン対向拡散CVD法でできる細孔径は $0.3 [\text{nm}]$ 程度であり、シリカライト固有の細孔径より小さいため、この方法により粒界のみの閉塞が可能であると考えられる。TEOSバブラー温度が $333\text{K}$ と穏和な反応条件を用いることにより、膜を壊さずに反応を行うことができた。CVD処理膜は、TIPBの透過が確認できず、ガス透過ではヘリウムの透過速度はほとんど変わらずに、分子径の大きいイソブタンと $\text{SF}_6$ の透過性が落ちた。以上より、設計通りシリカライトの細孔を残し粒界のみを閉塞できたと考えられる。 $473\text{K}$ での酸素透過速度は安定しており、TEOSは完全にアモルファスシリカになっていると考えられる。

また、一般にゼオライト膜のPV透過は分離係数と透過流束のみで評価されていた。そこで、蒸気透過実験を行い、供給側の水、エタノールの活量をそれぞれ独立に制御して、実験的に相互作用の影響を明らかにした。水の透過はエタノールの存在により阻害されることが分かった。そして、初めてシリカライト膜への2成分吸着実験を行い、エタノールが競争吸着により選択的に吸着することを定量的に明らかにした。そして、この吸着実験に吸着-拡散モデルを用いて、エタノール存在下での水の透過流束の減少が吸着性の違いによることを明らかにした。しかし、膜の両側でのエタノール

活量が高い点では、本研究で仮定したモデルでは膜中の拡散を説明できなくなった。

ゼオライト膜の透過機構は吸着-拡散モデルをベースとして検討されてきたが、粒界の影響を検討したものはなかった。そこで、本研究では粒界と結晶中の透過の分離を行った。透過は、膜中の濃度差をドライビングフォースとし、膜中濃度を結晶中では Langmuir 吸着、粒界中では活量に比例するというモデルで実験結果を説明できた。この結果より、PV 透過では供給活量が小さいときは粒界中の透過の寄与が大きく、供給活量大きい点では粒界の寄与が大きくなる。そのため、水/エタノール系のような吸着性で分離を行う系では、単に粒界の寄与を減らすのではなく、最適な粒界があることが明らかになった。

今後の課題としては、まず、粒界中のポテンシャルを明らかにするべきである。本研究では、シリカライトに非常に良く吸着するエタノールを透過分子として選んだために、粒界中でもエタノールを選択的に透過した。しかし、同じ膜でもブタンの異性体分離の視点で見ると、CVD 処理で選択性が上がることで、この粒界中での選択性はない。粒界中のポテンシャルを正確に理解できれば、必要な分離系に応じて、最適な粒界幅などを設計できると考えられる。

次に、膜のキャラクタリゼーションが必要であると思われる。本研究では、透過モデルにより粒界と結晶中の分離を行ったが、粒界中での拡散性の定量的評価には粒界の物理的イメージが必要である。また、膜厚はエタノールの拡散係数より推測したが、さらなる透過機構の検討には、粒界、結晶それぞれの評価が必要である。

以上、本研究では分子ふるい材料であるシリカライトを用いた膜の製膜、透過機構の検討を行ってきた。対向拡散 CVD 法により、シリカライト膜の粒界を選択的に閉塞した膜を製膜した。そして、結晶中と粒界中を分離した透過モデルを提案し、粒界を幅など膜構造を制御することにより、分離系に適した最適な膜設計が可能であることを示した。



# 記号

$C_A$	[ mol m <sup>-3</sup> ]	A 成分の濃度
$C_{A-feed}$	[ mol m <sup>-3</sup> ]	A 成分の供給側膜中濃度
$C_{A-perm}$	[ mol m <sup>-3</sup> ]	A 成分の透過側膜中濃度
$D_A$	[ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	A 成分の膜中の拡散係数
$(D_{eA})_l$	[ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	有効拡散係数 (表面拡散の項含む)
$D_k$	[ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	クヌッセン拡散係数
$D_s$	[ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	表面拡散係数
$D_f$	[ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	拡散係数
$D_0$	[ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	修正拡散係数
$J_A$	[ mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	A 成分の透過流束
$K$	[ Pa <sup>-1</sup> ]	Langmuir 定数 ( $K=k_a/k_d$ )
$K_1$	[ Pa <sup>-1</sup> ]	成分 1 の Langmuir 定数
$K_2$	[ Pa <sup>-1</sup> ]	成分 2 の Langmuir 定数
$k_a$	[ Pa <sup>-1</sup> ]	吸着速度定数
$k_d$	[ - ]	脱着速度定数
$M$	[ - ]	分子量
$N$	[ - ]	吸着点の個数
$N_A$	[ mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	A 成分の物質移動速度
$p$	[ Pa ]	圧力
$p_1$	[ Pa ]	成分 1 の圧力
$p_2$	[ Pa ]	成分 2 の圧力
$p^*$	[ Pa ]	細孔中の圧力
$q_A$	[ mol kg <sup>-1</sup> ]	A 成分の単位質量当たりの吸着量
$R$	[ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	気体定数
$r_0$	[ m ]	細孔径
$T$	[ K ]	温度
$u$	[ m s <sup>-1</sup> ]	分子の平均の速さ
$V_m$	[ m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	モル体積
$x$	[ m ]	有効膜厚
$z$	[ m ]	拡散方向
$\gamma$	[ N m <sup>-1</sup> ]	表面張力
$\theta$	[ - ]	被覆率
$\theta_1$	[ - ]	成分 1 の被覆率
$\theta_2$	[ - ]	成分 2 の被覆率
$\rho$	[ kg m <sup>-3</sup> ]	流体密度

## 参考

本論分の内容は以下の形で報告されている。

### 論文など

“ゼオライト膜による有機化合物の分離”

上野 航、野村 幹弘、山口 猛央、中尾 真一

ケミカルエンジニアリング、**41**、803 (1996)

“Silicalite Membranes Modified by Counterdiffusion CVD Technique.”

Mikihiro Nomura, Takeo Yamaguchi and Shin-ichi Nakao

*Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (10), 4217-4223 (1997).

“シリカライト膜による有機溶媒の分離”

上野 航、野村 幹弘、山口 猛央、中尾 真一

*Membrane*, **23**(1), 38-43 (1998)

“Ethanol / water transport through silicalite membranes.”

Mikihiro Nomura, Takeo Yamaguchi and Shin-ichi Nakao

*J. Membr. Sci.* in press.

“Ethanol extraction from fermentation liquid using silicalite membrane.”

Mikihiro Nomura, Tang Bing and Shin-ichi Nakao

*Biotech. and Bioeng.* submitted for publication.

“Effect of intercrystalline region for ethanol transport through silicalite membrane.”

Mikihiro Nomura, Takeo Yamaguchi and Shin-ichi Nakao

in preparation.

### 国際学会発表

Mikihiro Nomura, Wataru Ueno, Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao  
Preparation and transport phenomena of silicalite molecular sieving membrane  
学会、International Congress on Membrane and Membrane Processes  
(Pacifico Yokohama Conference Center)

日時、1996 年 8 月 22 日

Mikihiro Nomura, Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao  
Silicalite Membranes Modified by CVD Technique  
学会、Korean Institute of Chemical Engineers (The Korea Exhibition Center)  
日時、1996年5月11日

Mikihiro Nomura, Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao  
Preparation of silicalite molecular sieving membranes modified by counter diffusion CVD technique  
学会、North American Membrane Society (Inner Harbor, Baltimore, Maryland)  
日時、1997年6月3日

国内学会発表

野村幹弘、中尾真一、清住嘉道、柳下宏  
Transport Phenomena of Ethanol / Water Mixtures through Silicalite Membrane  
学会、化学工学会 (北海道大学工学部)  
日時、1995年9月29日

野村幹弘、湯斌、中尾真一  
シリカライト膜によるエタノール発酵液からエタノールの高濃度回収  
学会、日本生物工学会 (九州大学工学部)  
日時、1995年10月13日

野村幹弘、山口猛央、中尾真一  
対向拡散 CVD 処理によるシリカライト膜の改良とその気体透過性  
学会、化学工学会 (同志社大学田辺キャンパス知真館)  
日時、1996年9月19日

野村幹弘、山口猛央、中尾真一  
シリカライト膜による水/エタノール分離の透過機構の検討  
学会、化学工学会 (東京農工大学小金井キャンパス)  
日時、1997年3月28日

野村幹弘、山口猛央、中尾真一  
シリカライト膜中の拡散係数の測定と透過機構  
学会、化学工学会 (九州産業大学)  
日時、1997年9月10日

## 謝辞

本博士論文は、私一人の力で完成したものではありません。以下に、様々な形で御指導、御助力してくださった方々に、簡単ながら謝辞を述べたいと思います。

木村尚史教授には、卒論、修士そして博士過程に戻って来たとき、いつもいつも暖かく見守っていただき感謝しております。「研究は情熱だ。」と言っておられたのが印象的です。

中尾真一教授には、研究の指導はもちろん、色々なところへ勉強に行くことを積極的に支援していただき感謝しております。研究の大局観に注目する姿勢は、いつも見習うべきだと思っています。本当に辛抱強く指導していただき感謝しております。

菅原孝技術官には、装置製作についてお世話になりました。今後は、菅原さんのように隙のない装置を作れるようになりたいと思っています。

都留稔彦先生には、修士のテーマを始め非常にお世話になりました。研究に対する姿勢、特にその好奇心の旺盛さにはいつも感心していました。都留先生が広島大学に行かれてから、その存在の大きさを実感いたしました。

山口猛央先生には、具体的な研究のやり方や論文の書き方などを含め、公私ともに非常にお世話になりました。ぼやぼやしている自分を辛抱強く指導していただき、非常に感謝しております。

王曉琳先生は、自分が研究室に戻ってきたときにちょうどドクター取得の追い込み時期で、周りに惑わされずに黙々と仕事をされていたのが印象的でした。自分もそうなりたいたいと思いつつと目標にできました。

工業技術院物質工学工業技術研究所の水上富士夫氏、柳下宏氏、清住嘉道氏、北陸先端科学技術大学院大学の佐野庸治先生には、シリカライト膜製膜のノウハウを教えてくださいいただき感謝しております。このシリカライト膜がこの研究のすべてのスタートでした。ありがとうございました。

辰巳敬先生には、ゼオライトの輪読会やゼオライト夏の学校などで、ゼオライトの基礎を教えてくださいいただき感謝しております。辰巳先生の切れ味鋭い解説は非常に印象深いです。

大久保達也先生には、発表会、輪読会、飲み会などで声をかけていただき感謝しております。研究を含め、色々な意味で非常に刺激となりました。

研究生の湯斌さんの多大な実験で[4.4.6]ができました。日本に来た当初は、文化の違いなどで悩んでいたようでしたが、最後の頑張りには頭が下がりました。ありがとうございました。

(財)高分子素材センターの末松日出雄氏、相澤百々世さんには、単成分蒸気吸着実験で日程の都合や装置操作などで大変お世話になりました。また、Balagopal N. Nair氏は、同じ無機膜に携わっており、研究上のアドバイス、英語の指導、お酒の飲み方など、色々ありがとうございました。

黒木彰康技術官、船越正機助手には、試作室での作業で非常にお世話になりました。

無理な注文なども受け付けていただき感謝しています。

九州大学の諸岡成治教授、東北大学の宮本明教授、早稲田大学の松方正彦先生、学会でのアドバイスや研究室を見学させていただき、非常に感謝しております。

東北大学の川勝孝博先生には、学会などで研究のアドバイスをありがとうございます。研究を含め、良い意味で目標としています。

木村研究室、分離システム工学研究室、中尾研究室の約4年間で一緒に過ごした皆様（姜吉潤氏、深田啓輔氏、市村重俊氏、甲斐照彦氏、鈴木健雄氏、香川浩哉氏、熊切泉さん、櫻井亜摘子さん、外崎剛氏、六平雅樹氏、王保国氏、崔龍鎮氏、時政泰彦氏、宮崎洋介氏、仁木智裕氏、松村洋氏、三井田砂理氏、古溝健治氏、伊藤大知氏、上野航氏、鈴木拓生氏、波田匠氏、信彥さん、八木田典広氏、朴常燾氏、ウディッキーアソビ氏、栗田隼人氏、清水洋子さん、鈴木茂二郎氏、張衛東氏、長田麻由佳さん、加藤高弘氏、千葉敬氏、藤本秀樹氏、松田恵利也氏、順不同）研究室で一緒に生活できて楽しかったです。特にスポーツ大会は、勝っても負けても楽しかったです。ありがとうございました。研究面では、横槍ばかりであまり寄与できなかったかもしれませんが、自分としては1人1人状況に応じ、お互いの成長となるように、ディスカッションなりアドバイスをしてきたつもりです。ここには書ききれませんが1人1人思い出があります。皆さんのおかげで、何とかここまでたどり着きました。非常に感謝しております。

最後に、この研究を精神面、生活面、研究面、、、すべての面で支えてくれた人々に感謝いたします。

平成10年3月

野村 幹弘

Special Thanks to

My Parents!,

Aya, Lisa, I.&K. Yanagi, Dr. Matsuno, Dr. Sakurai, Dr. Saitoh, BF renrakukai, Rika, Kanto-shibu wakatenokai, Suzuki-h11, S. Takamiya, K. Whichmotor, Iro & Chobi, Dr. Kuramoto, K. Tase, R. Yoshikawa, K. Koyano, KK-2 '94, Kimura-ken '89 - '92, Tama-suke, Toichan, Santaroh, Yonechu,,,,,, all my friends

Muddy Fox, Macintosh LC475, CITIZEN OXY, Carp, Dallas' cap, "Aishi-aisare ikirunosa",,,,

