

Title	Synthesis of Zeolitic Membranes by Vapor-Phase Transport Method and Their Permeation Properties
Author(s)	西山, 憲和
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3129359
DOI	10.11501/3129359
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	にし 西	やま 山	のり 憲	かず 和
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)			
学位記番号	第 1 3 3 4 5 号			
学位授与年月日	平成 9 年 6 月 30 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当			
学位論文名	Synthesis of Zeolitic Membranes by Vapor-Phase Transport Method and Their Permeation Properties (気相輸送によるゼオライト膜の合成とその透過特性)			
論文審査委員	(主査) 教授 上山 惟一 (副査) 教授 木村 尚史 教授 東稔 節治 教授 新田 友茂			

論 文 内 容 の 要 旨

従来の有機膜に比べ耐熱性、耐薬品性、機械強度に優れた無機膜、およびそれを用いた膜反応器が期待されている。ゼオライトは構造に固有で均一な0.5~1.0 nmの細孔を有しており、またその細孔径制御も比較的容易なことから、新しい無機膜の材料として注目されている。現在、ゼオライト膜の合成法として主に水熱合成法が試みられている。水熱合成法では支持体を原料溶液に侵漬し、不均一核形成により支持体上にゼオライト結晶を析出させる。それに対し、本論研究では、気相輸送法と呼ばれる新規な手法によるゼオライト膜の合成を試みた。気相輸送法とは乾燥ゲルを結晶化剤蒸気雰囲気下で処理して結晶化させる手法である。現在までにゼオライト膜に関する論文は数多く報告されているが、ピンホールのないゼオライト膜が得られたという報告は少なく、ゼオライト結晶間に空隙が存在しないゼオライト膜の合成手法が問題となっている。

本論文では1章に緒言、7章に結言が述べられている。

2章では、新規な合成手法である気相輸送法により、ZSM-5、フェリエライト、アナルサイムなど様々のゼオライトの合成が、可能であることを見出した。また、XRD、SEM、固体NMR測定により、ゼオライトの結晶化過程を解明した。

3章では、気相輸送法により、アルミナ支持体上に各種ゼオライト膜(フェリエライト(FER)、アナルサイム(ANA)、ZSM-5(MFI)、モルデナイト(MOR))を合成した。緻密なゼオライト膜の合成条件を探索し、ゲルのpHが重要な因子であることを見出した。pHが12近傍の高pH領域でゲルを調製する必要があることを明らかにした。1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(TIPB)の透過試験により、FER膜およびMOR膜が実質上、ピンホールのない膜であることを確認した。

4章では、XRD、SEM、FE-SEM、EDXによりゼオライト膜の形成過程を解明した。アルミナ支持体上のゲルが結晶化時に支持体の細孔内部に浸透し、ゼオライト-アルミナのコンポジット層を形成することを明らかにした。このコンポジット層が緻密層であるものと思われる。

5章では、FER膜とMOR膜の無機ガス透過特性について、検討した。ゼオライト膜内の拡散を、細孔の中心およ

び壁近傍を通る分子の並列拡散と考える並列拡散モデルを構築し、実験値を用いてパラメーターフィッティングを行った。並列拡散モデルにより、ゼオライトの細孔一分子間の相互作用や細孔径の効果をうまく、表現することができた。

6章では FER 膜と MOR 膜の芳香族炭化水素のパーバーパレーションについて検討した。FER 膜と MOR 膜のベンゼン・p-キシレン (1 : 1) 混合物の分離係数はそれぞれ100, 160となり、高選択性が得られた。細孔内での分子のすれ違いは困難であると考えられ、細孔入口で形状選択性が発現したものと思われる。ゼオライト膜における芳香族炭化水素の高選択性分離の可能性を示した。

論文審査の結果の要旨

膜状のゼオライトを合成することが出来れば、耐熱性、耐薬品性および機械強度が従来の有機膜に比べて優れ、かつ構造に固有で均一な0.5-1.0 nm の細孔を有しているため、生成ガスあるいは反応ガスを分離しながら高温で操作する膜反応器、有機溶剤の分離、ガス分離、各種センサー等としての用途が期待される。本論文は、気相輸送法と呼ばれる新しいゼオライト合成法によるゼオライト膜の開発研究、および得られたゼオライト膜の分離特性に関する研究とから構成される。

第2章においては、気相輸送法により、ZSM-5、フェリエライト、アナルサイムなどのゼオライト合成が可能であること、およびその結晶化過程を XRD, SEM, 固体 NMR 測定により明らかにした。

第3章において、アルミナ支持体上に気相輸送法により、フェリエライト (FER), アナルサイム (ANR), ZSM-5 (MFI), モルデナイト (MOR) を合成し、緻密な膜の合成条件を探索した。その結果、ゲルの PH が重要な因子であることを見だし、pH が12近傍の高 pH 領域でゲルを調整する必要があることを明らかにした。また、得られた FER および MOR 膜がピンホールのない膜であることを1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (TIPB) の透過試験により確認した。

第4章では、ゼオライト膜の形成過程を XRD, SEM, FE-SEM, EDX により検討し、アルミナ支持体上のゲルが結晶化時に支持体内部に浸透し、ゼオライト-アルミナのコンポジット層を形成することを明らかにした。

第5章においては、ゼオライト膜内の拡散に対して細孔の中心付近を通る分子と壁付近を通る分子の並列拡散とするモデルを構築し、FER 膜および MOR 膜による無機ガス透過実験データを良く説明することを示した。

第6章では、FER 膜および MOR 膜を用いて芳香族炭化水素のパーバーパレーションを行ない、ベンゼンとパラキシレンの 1 : 1 混合物の分離係数は FER 膜の場合100, MOR 膜の場合160であった。細孔内での分子のすれ違いは困難と考えられるので、ここに得られた高選択性は細孔入り口での形状選択性が発現したものと考えられ、ゼオライト膜による芳香族炭化水素分離の可能性を示すものである。研究の背景・位置づけおよび結論は、それぞれ第1章および第7章にまとめられている。

以上のように、本論文では広い応用範囲をもつ機能性材料としてのゼオライト膜の合成手法を開発して、合成機構を明らかにすると共に優れた分離性能を持つ膜を実現している。また、その分離機構を説明する並列拡散モデルも提出しており、各種ゼオライト膜の合成および応用に関する先駆的研究として位置づけられる。

博士 (工学) の学位論文として価値があるものと認める。