

平成 24 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	化学工学専攻
研究者 (ふりがな)	廣田雄一郎 (ひろたゆういちろう)
タイトル	SAPO-34 ゼオライト膜の蒸気透過機構の実験操作による解明
助 成 名	新任助教研究助成
採択金額	1,000,000 円

研究の背景

結晶性の多孔質材料であるゼオライトは、結晶構造に由来する 0.3-1.2 nm の均一な細孔、高い水熱安定性から触媒や吸着剤、分離膜への研究開発が盛んである。ゼオライト膜の性能向上には、膜の「構造」と「透過・分離能」、「透過機構」の 3 つを関連付けることが必要である。本研究では、アルコール分子の大きさとお水蒸気の凝縮によるアルコール分子の透過阻害効果の関係を明らかにし、より優れた透過・分離性能を有するゼオライト膜開発の指針を示すことを目的としている。

結果と考察

多孔質アルミナ支持体 (外径 1 cm 長さ 3 cm) 上に SAPO-34 ゼオライト膜を合成した。

合成した SAPO-34 膜の構造を、分子径の異なるガス (ヘリウム、二酸化炭素、窒素、メタン、四フッ化炭素) を用いた単独系ガス透過実験により評価した。その結果を図 1 に示す。

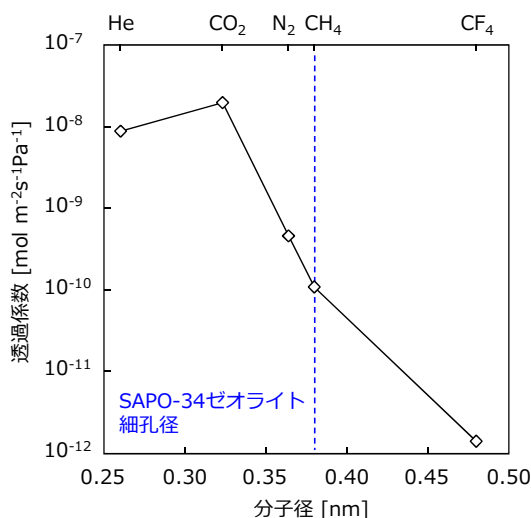


図 1 SAPO-34ゼオライト膜の単独系ガス透過特性

SAPO-34 ゼオライトは結晶構造に由来する 0.38 nm×0.38 nm の細孔を有する。この細孔径はメタンの分子径とほぼ等しく、水素や水蒸気、二酸化炭素、窒素、直鎖炭化水素のみが SAPO-34 ゼオライトの細孔を透過することができる。合成した SAPO-34 ゼオライト膜は分子径の大きなガスほど透過係数が小さくなる傾向を示した。ヘリウムと二酸化炭素の透過係数が逆転している理由は、SAPO-34 ゼオライトへの二酸化炭素の吸着効果による。また、SAPO-34 ゼオライトの細孔径よりも大きな四フッ化炭素の透過を僅かだが確認した。以上より、合成した SAPO-34 ゼオライト膜のガス透過経路には、①SAPO-34 ゼオライトの結晶構造に由来する「ゼオライト細孔」と、②結晶間・粒子間空隙などの「非ゼオライト細孔」の 2 つが存在するが、非ゼオライト細孔の寄与は非常に小さく、ゼオライト細孔が主であると確認できた。

次にメタノール、エタノール、2-プロパノール水溶液からの脱水試験を行った。その結果を図 2 に示す。

2-プロパノール (IPA) 分子は SAPO-34 ゼオライト細孔 (0.38 nm) よりも大きく、非ゼオライト細孔のみを透過する。水蒸気の存在下では IPA の透過は確認できなかった。これは水蒸気が選択的に細孔へ吸着・凝縮し、IPA 分子の透過を阻害しているからと考えられる。一方、メタノール (MeOH) とエタノール (EtOH) は直鎖のアルコール分子であり、SAPO-34 ゼオライト細孔を透過できる。つまり、透過経路はゼオライト細孔と非ゼオライト細孔の両方となる。しかし、水蒸気存在下では異なる透過挙動が確認できた。EtOH の透過係数は、供給中の水蒸気の濃度が増加するに伴って減少し、検出限界以下になった。IPA の場合と同様に、2つの透過経路で水蒸気による透過阻害現象が起きた結果と考えられる。一方 MeOH の場合、水蒸気存在下では MeOH 透過係数は 1/5~1/10 に減少したが、検出限界以下にはならなかった。ゼオライト細孔と非ゼオライト細孔のどちらにおいても水蒸気を選択的吸着・凝縮により MeOH 分子の透過は阻害されるが、透過を完全にブロックするには至らなかった。MeOH と EtOH 分子の長さは約 2 倍異なり、この差がゼオライト細孔と非ゼオライト細孔への透過抵抗に大きな差を生じさせていると考えられる。

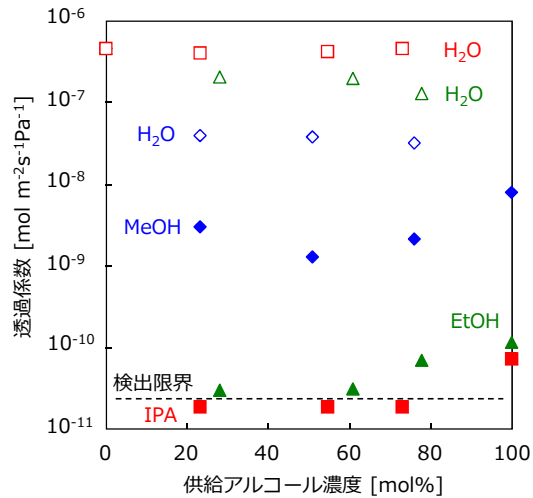


図2 SAPO-34ゼオライト膜の蒸気透過特性

結論と今後の課題

粒子間・結晶間空隙などの非ゼオライト細孔が極めて少ない SAPO-34 ゼオライト膜を多孔質アルミナ支持体上に合成した。この膜を用いた蒸気透過試験を行い、水蒸気によるメタノールとエタノール、2-プロパノール分子の透過阻害効果が大きく異なることを確認した。最も小さな分子であるメタノールは水蒸気による透過阻害効果が小さく、透過を完全にブロックすることは出来なかった。水/メタノール系において高い透過・分離性能を得るためには、①水蒸気による透過阻害効果を強くする（つまりゼオライト膜の親水性を高める）、あるいは②メタノール分子の透過抵抗を大きくする（細孔径を減少させる）ことが課題であり、有効な手法と考えられる。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品1	卓上マッフル炉 (KDF-S70)	344,137
備品2	中・高圧送液ポンプ (SP12-32SUS316)	274,050
消耗品		297,613
旅費		71,200
その他	化学工学会参加費, ゼオライト研究発表会参加費	13,000
合計		1,000,000

記入上の注意:

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。