

マッチングファンド方式による産学連携研究開発事業

ゼオライト膜の高速連続製膜プロセスの開発

研究開発プロジェクト総括研究成果報告書

平成13年5月

総括代表者 岡本健一

(山口大学工学部・教授)

企業分担代表者 松尾保夫

(三井造船株式会社機械・システム事業本部・部長)

研究開発プロジェクトの背景・経緯と目的

近年、製造プロセスに対する省エネルギーかつ低環境負荷の実現、さらには製品の要求純度の高度化等への社会の強い要請に対して、これを実現できる革新的なシーズ技術として、目的物質だけを一段で分離・精製できる膜法が期待されているが、この膜プロセスの実用化には、一に多種多様な目的物質に対応可能な優れた分離膜の開発、特に耐熱、耐溶剤性で高選択高透過性の無機膜の開発が必要不可欠である。山口大学では、このような背景のもと、世界に先駆けて従来の高分子膜をはるかに上回る極めて高選択高透過性のゼオライト製浸透気化膜を開発した。さらに三井造船(株)との共同研究で膜のモジュール化を図り、現在、メンブレンリアクターとしてエステル化反応等の液相化学反応との複合化の実用化研究を進めている。ゼオライト膜は従来の高分子膜にはない耐久性に優れた、高性能な分離膜として、さらにはその触媒能の利用により分離と反応を複合化出来る新規なメンブレンリアクターとして幅広い展開が期待されているが、これまでのゼオライト膜の製膜方法は、我々の方法も含めて全てバッチ式で、多孔質支持体上に多結晶膜として長時間の水熱合成法で製膜されている。

本研究では、今後、製造プロセスの省エネルギー化・高効率化に資する革新的なゼオライト膜による膜分離技術を完成させるためには、膜モジュールの大量生産を念頭に置いたゼオライト膜の製膜時間短縮と連続製膜プロセスの開発が不可欠であるとの観点から、ゼオライト製膜の高速化および連続化を目的に、製膜課程における種結晶処理の自動化、マイクロ波加熱によるゼオライト膜水熱合成時間の短縮と連続化について、マッチングファンド方式による三井造船(株)との産学連携研究開発を実施した。

共同研究組織

総括代表者

岡本健一 (山口大学・工学部・教授)

研究分担者

喜多英敏 (山口大学・工学部・助教授)

田中一宏 (山口大学・工学部・助教授)

吉野 真 (山口大学・工学部・助手)

企業分担代表者

松尾保夫 (三井造船株式会社機械・システム事業本部機械工場技術部部長)

研究分担者

近藤正和 (三井造船株式会社技術本部機械制御技術開発センター主幹研究員)

阿部 淳 (三井造船株式会社機械・システム事業本部機械工場産機設計部課長)

杉本悦夫 (三井造船株式会社機械・システム事業本部機械工場技術部課長補佐)

山村忠史 (三井造船株式会社機械・システム事業本部機械工場技術部)

浦野進司 (三井造船株式会社機械・システム事業本部機械工場産機設計部課長)

川口清史 (三井造船株式会社機械・システム事業本部機械工場産機設計部課長)

村上清彦 (三井造船株式会社機械・システム事業本部機械工場産機設計部課長)

合 計 12名

研究期間

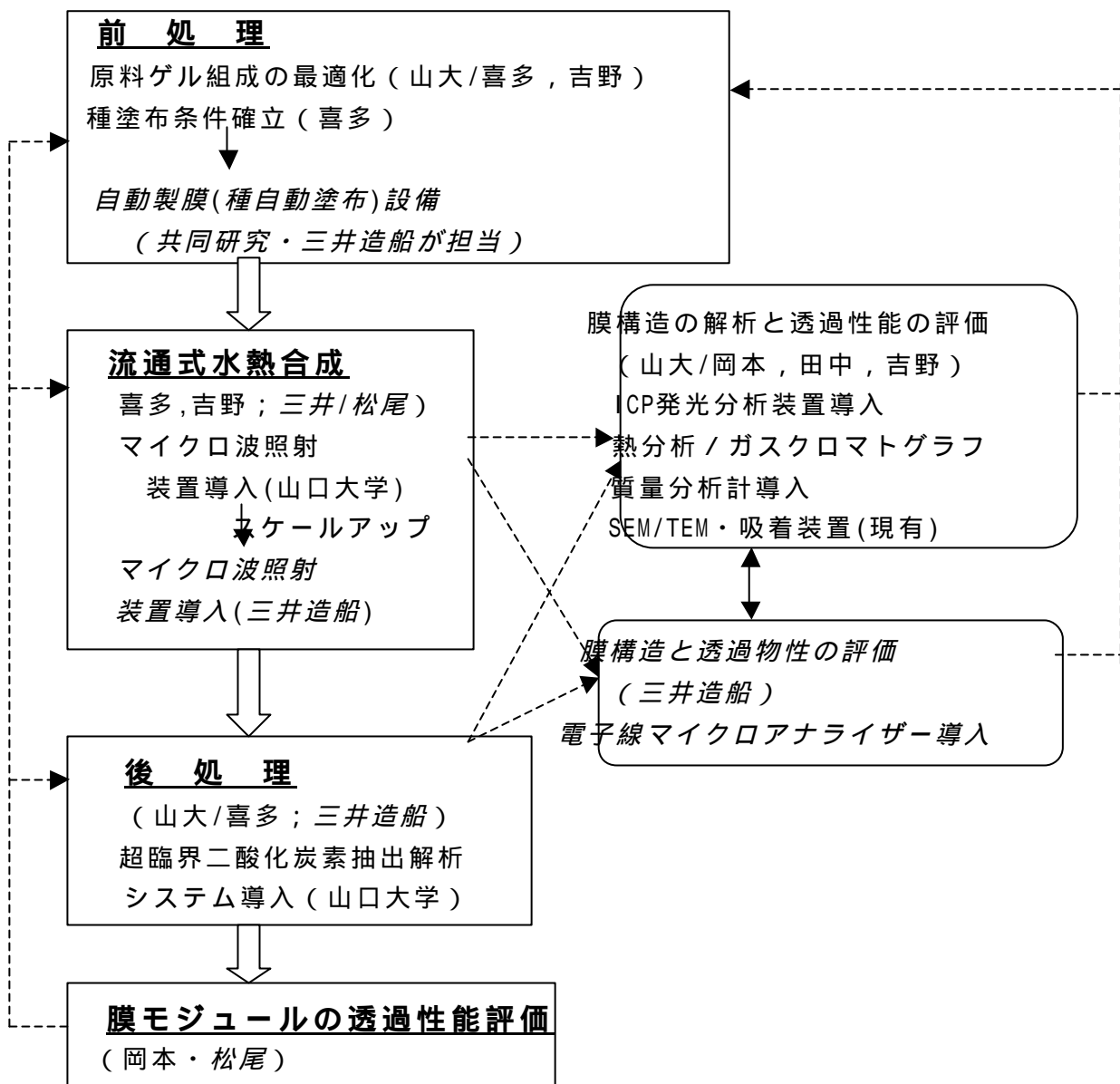
平成12年3月17日～平成13年3月31日

研究開発の実施状況等

(1) 研究開発の実施状況

ゼオライト膜の連続製膜プロセスを構築するには、1. 原料ゲルの調整と多孔質支持体の前処理工程、2. 水熱合成工程、3. 結晶化調整剤の除去等の製膜後の後処理工程の各要素技術を確立しなければならない。本研究では以下に示す役割分担のもとに研究を実施した結果、短期間で新規プロセス技術として注目されているマイクロ波加熱法を用いたゼオライト連続高速製膜法が確立できた。

連続製膜プロセスの構築 (総括：山大/岡本)



(2) 各機関別の研究開発目標、実施方法、成果

(2-1) 山口大学

製造プロセスの省エネルギー化・高効率化に資する革新的なゼオライト膜による膜分離技術を完成させるためには、膜モジュールの大量生産を念頭に置いたゼオライト膜の製膜時間短縮と連続製膜プロセスの開発が不可欠であるとの観点から、ゼオライト製膜の高速化および連続化を目的に、1.原料ゲルの調整と多孔質支持体の前処理条件、2.水熱合成条件、3.製膜後の後処理条件の各要素技術について検討した。

2-1-1 ゼオライト膜の作製

(a) アルミノシリケートゲルの調製

NaA型ゼオライト膜の作製は、アルカリ濃度 $H_2O/Na_2O = 60, 75, 90, 120, 180$ 、合成時間 10~90分、合成温度 100~120 と変化させて行った。図1にA型ゼオライト膜の作製手順を示す。出発原料にはSi源としてケイ酸ナトリウム、Al源として水酸化アルミニウムを用いた。原料を組成比 $H_2O/Na_2O = 60, Na_2O/SiO_2 = 1, SiO_2/Al_2O_3 = 2$ に調製して室温(20~30)でSi源とAl源を混合、攪拌することで均一なアルミノシリケートゲルを得た。 H_2O/Na_2O の調整は、最初に $H_2O/Na_2O = 60$ のゲルを作成しておき、次に水を適量加えて組成 $H_2O/Na_2O = 75, 90, 120, 180$ にした。

Y型ゼオライト膜は出発原料としてSi源に水ガラス、Al源にアルミン酸ナトリウムを用いた。原料を $H_2O/Na_2O = 45, Na_2O/SiO_2 = 0.88, SiO_2/Al_2O_3 = 25$ の組成比に調整して室温(20)でSi源とAl源を混合、攪拌(2~3時間)して白色のアルミノシリケートゲルを得た。ゲルは室温(25)で24時間エージングを行った。

(b) 支持体

ゼオライト結晶を析出させるための支持体には、円筒状セラミックス多孔質管(外径12mm,内径9mm,平均細孔径 $1.3\mu m$)を使用した。合成前に支持体は、耐水サンドペーパーで支持体表面の被膜を取り除いた後に脱イオン水で洗浄した。支持体に種結晶塗布を行う場合、種結晶には市販のNaA型ゼオライト結晶粉末またはNaY型ゼオライト結晶粉末を用い、粉末を脱イオン水でペースト状にして支持体上に擦り込み、薄く均一に塗布した後、60~70 で1時間乾燥させた。

(c) マイクロ波加熱

マイクロ波加熱には電子レンジ(発信周波数2451MHz)を用い、出力は1200W,600W又は200Wを使用した。反応容器には以下に示す1)開放式、2)密封式、3)連続式の装置を用いた。粉末合成の種結晶添付時は製膜に用いたと同じ市販のゼオライト粉末をゲル重量の1wt%添加した。

1) 開放系

図2に開放系のマイクロ波加熱装置図を示す。パイレックス反応管(全長35cm,外径4cm,内径3.2cm)に支持体およびゲルを150ml仕込み、家庭用電子レンジ(松下電器製NE-S30)の上部からでた玉入り冷却管等はマイクロ波漏洩防止のためにアルミホイルで覆った。開放系の特徴は従来の水熱合成と同様な装置で100での合成が可能なことである。上部にコンデンサーを取り付けているためゲル中の水分の損失はほとんどない。図3に開放系の温度上昇プロファイルを示す。温度測定にはマイクロ波の影響を受けない蛍光式光ファイバー温度計(NORTEC社製EMI-TS)を用い、ゲル上部(上から約3cm)の温度を測定した。マイクロ波出力については最初の2分間は600W、その

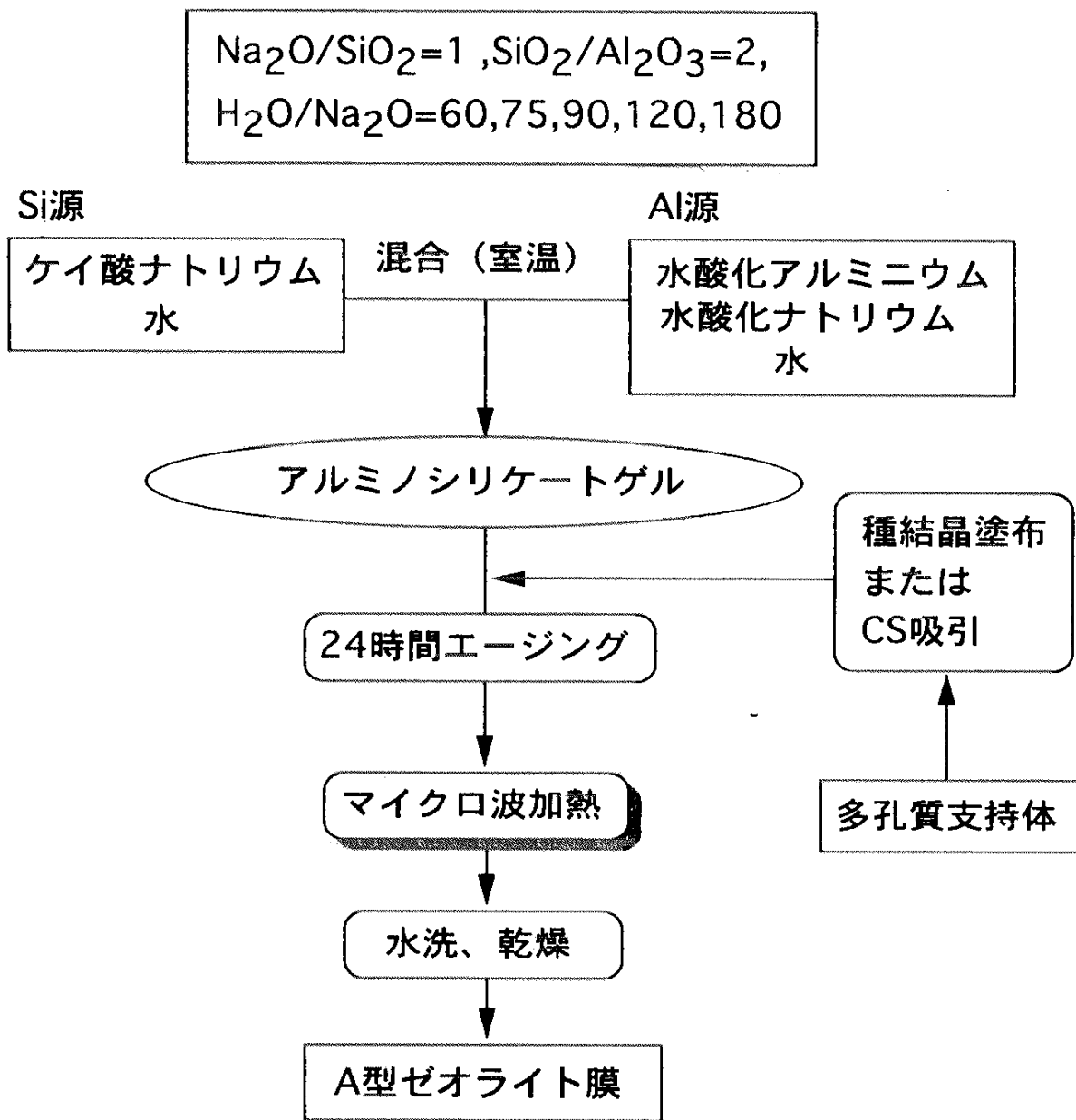


図1 マイクロ波加熱によるA型ゼオライト膜の作製手順

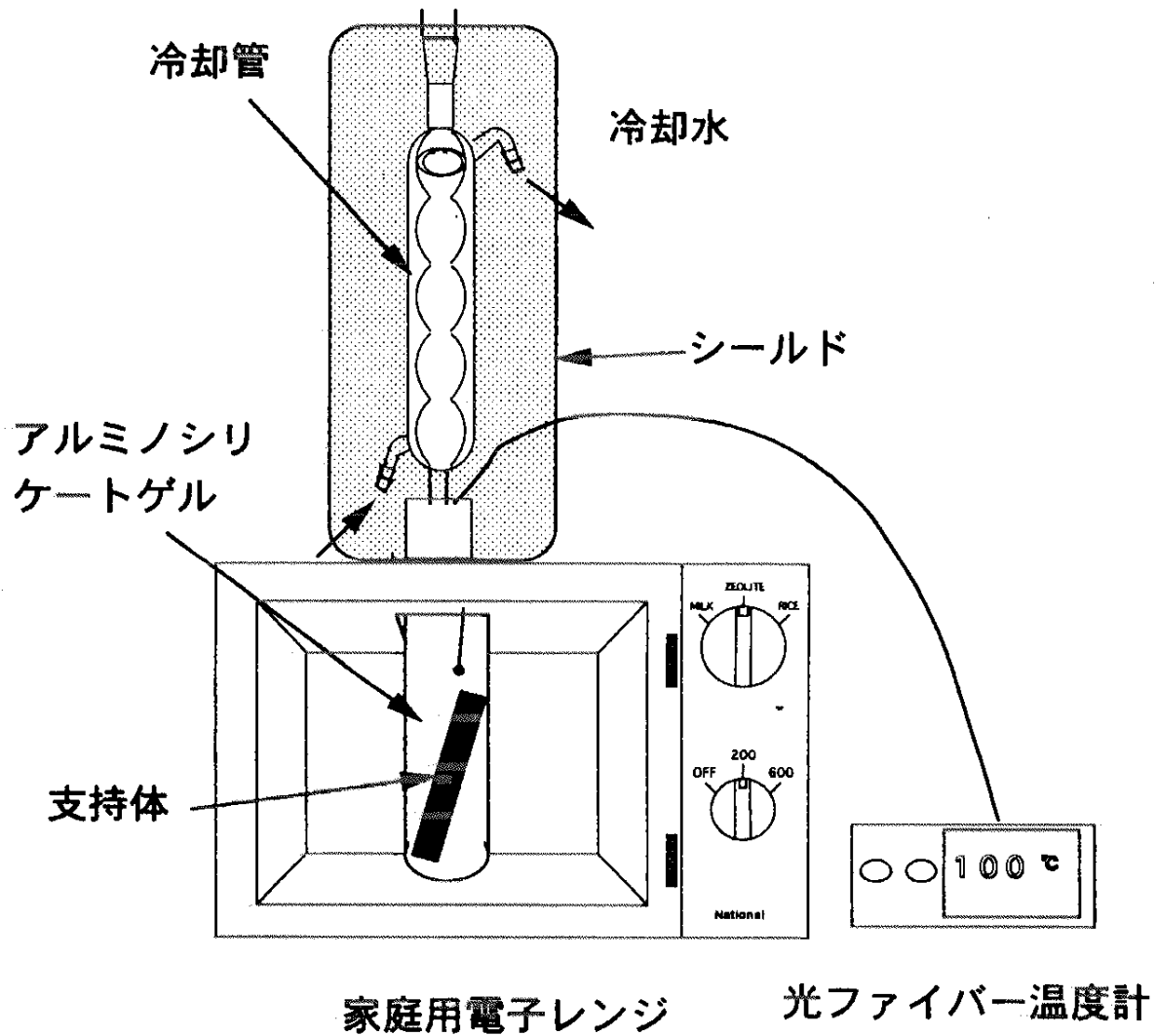


図2 開放系マイクロ波加熱装置
2450MHz (600W/200W)

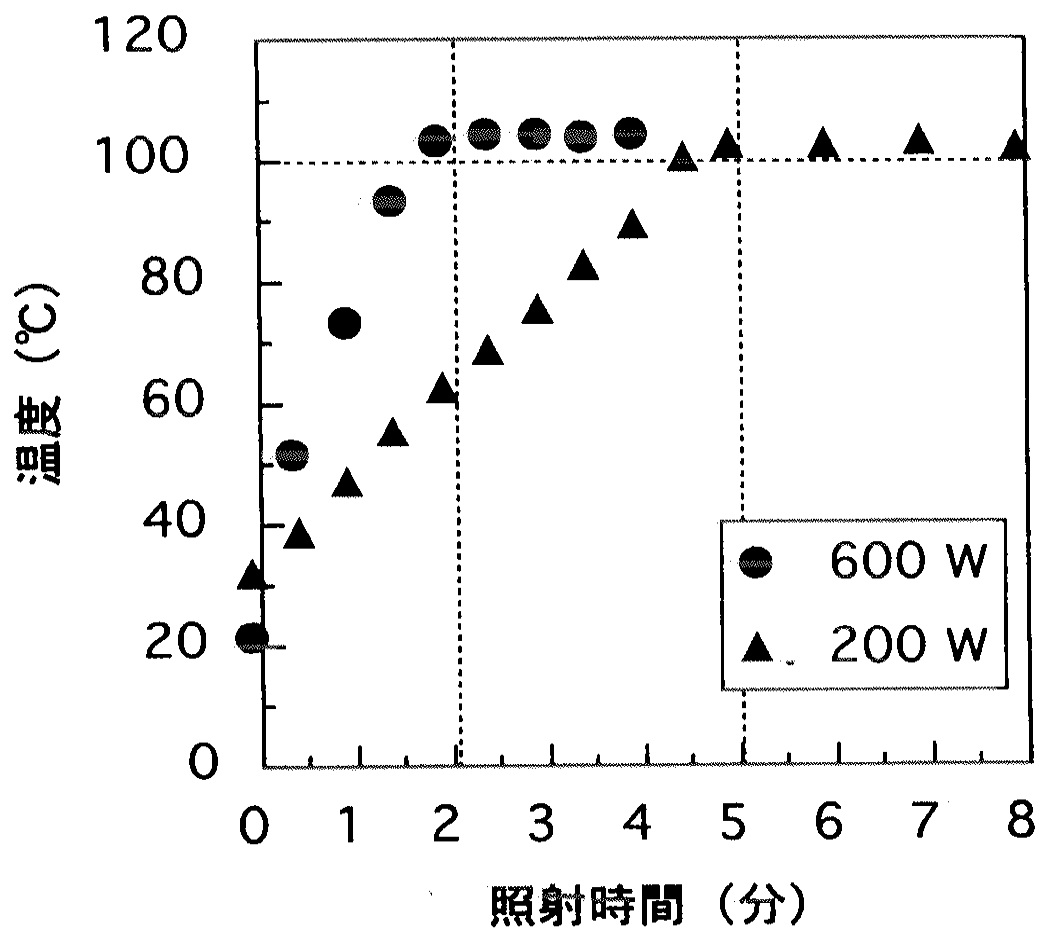


図3 マイクロ波加熱による開放系の温度上昇のプロファイル

後は 200W を照射した。

2) 密封系

図 4 に密封系のマイクロ波加熱反応装置 (CEM 社製 MARS-5) を示す。この装置は圧力センサー、光ファイバー温度計を用いて反応容器内の圧力・温度を出力によりコントロールできる。今回は昇温時間を設定できる RAMP TO TEMPERATURE 方式とし、マイクロ波出力 (~1200W)、昇温時間 (2~30 分)、圧力 (<200psi)、合成温度 (100~120)、保持時間 (5~30 分) を設定した。合成中の圧力、温度のデータはモニター及びプリンター出力によりリアルタイムでチェックした。図 5 にプリンター出力例を示す。テフロン製の反応容器 (高さ 125mm 外径 38mm 内径 33mm) にアルミノシリケートゲルを 50ml 入れた。膜合成は長さ 5cm の支持体を温度測定用のサファイアガラス棒に通した状態で合成した。

3) 連続式

図 6 に連続式のマイクロ波加熱装置写真を示す。この装置はマイクロ波加熱装置 (マイクロ電子製 MOH-1500EY) とゲルを供給するモノポンプ (兵神装備製 2NVL08F) からできている。このマイクロ波加熱装置はマイクロ波出力の最大値と合成温度が設定でき、昇温時は設定温度まで最大出力で、その後温度を保持するため出力が変動する機能を持っている。ポンプは連続的に液体を供給できる回転容積型の一軸偏心ネジポンプである。テフロン製容器に支持体とゲルを入れ、マイクロ波加熱装置内に設置し、温度は蛍光式光ファイバー温度計で測定した。合成は設定温度に昇温してからは常時ポンプを稼働させてゲルを供給し、排出したゲルは冷却後ポンプに戻して循環させた。設定温度 105、マイクロ波最大出力 1200W で行った。図 7 は大型のマイクロ波加熱装置である。

合成後は、膜を取り出し脱イオン水で十分に水洗を行い、製膜後のピンホールの有無を調べるため、膜の内側をアスピレータで減圧して水の吸い込み具合を調べた。製膜状態は緻密、ピンホール有り、緻密でないの 3 通りに分けて調べた。その後、膜は定温乾燥器に入れ 60~70 で乾燥 (1 日) させた。

膜の同定には、膜及び生成物の X 線回折測定 (XRD, Shimadzu XD-D1 (Cu-K) または Rigaku X-Ray Diffractometer RINT 2000) を行った。さらに膜表面又は断面を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立製 S-2300) で観察し、膜構造を評価した。

(d) 浸透気化分離実験

A 型ゼオライト膜の浸透気化 (PV) 分離実験は、水/エタノール系で操作温度 30~75、供給液濃度 2~50wt% H₂O、有効膜面積 18.84cm² で行った。Y 型ゼオライト膜の PV 分離実験はメタノール/MTBE 系 (10/90wt%)、操作温度 50、有効膜面積 18.84cm² で行った。PV 測定前には膜を真空乾燥器で 200 24 時間脱着した。

図 8 に PV 分離実験装置を示す。この装置は流通式であり、供給液を 25~30g/min (53~64cm/s) の流速で膜の上流側に供給し、膜を透過しなかった液は冷却して回収した。熱電対をセル及びセルの入口にセットして、操作温度を一定にした。膜の下流側は真空に引き、膜を透過した気体を液体窒素中のコールドトラップで捕集した。透過物の重量から透過流束 [kg/m²h] を求めた。液組成はガスクロマトグラフ (島津製 GC-8A)

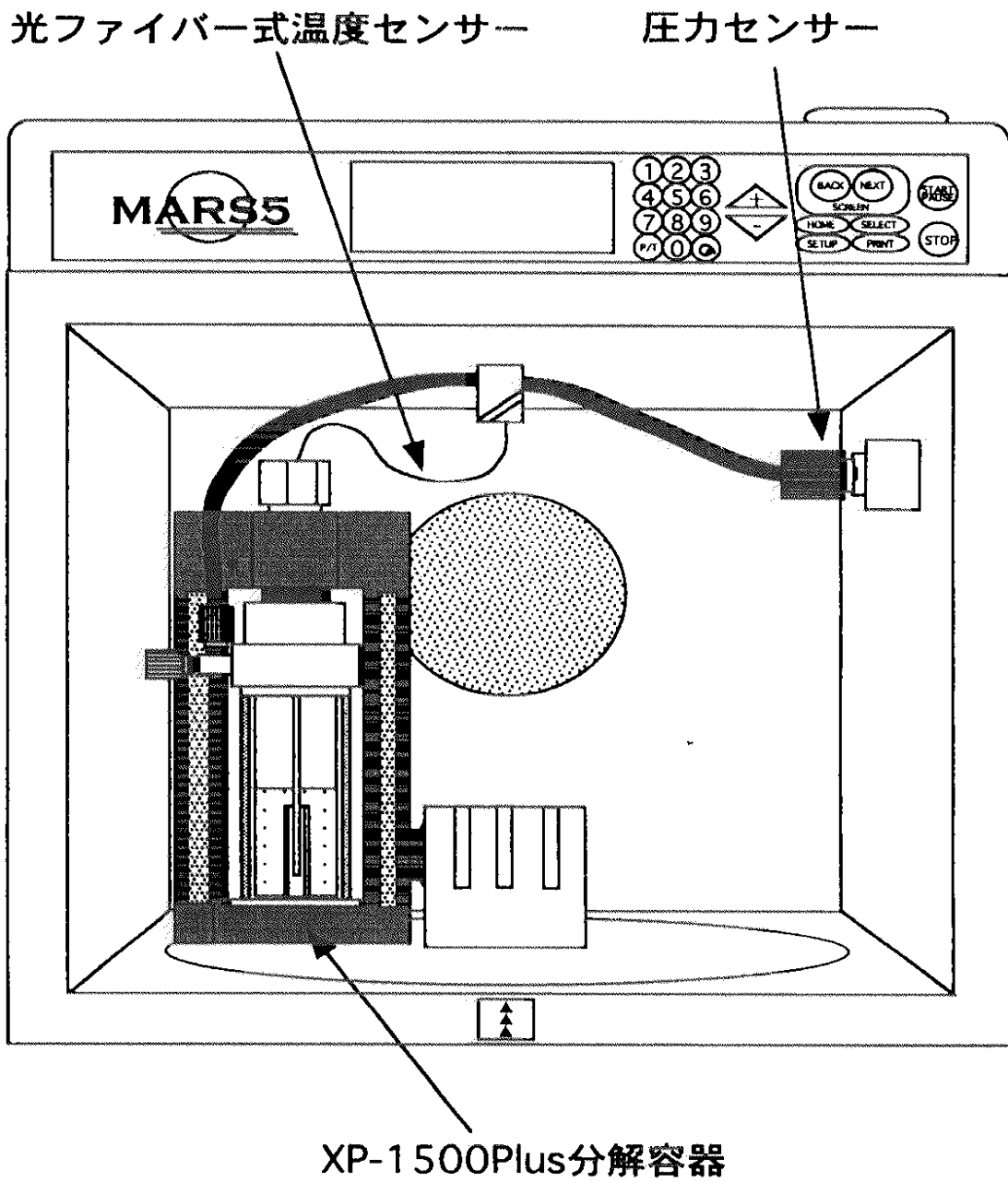


図 4 マイクロ波加速反応システム
完全密封系, MARS-5 (CEM社)

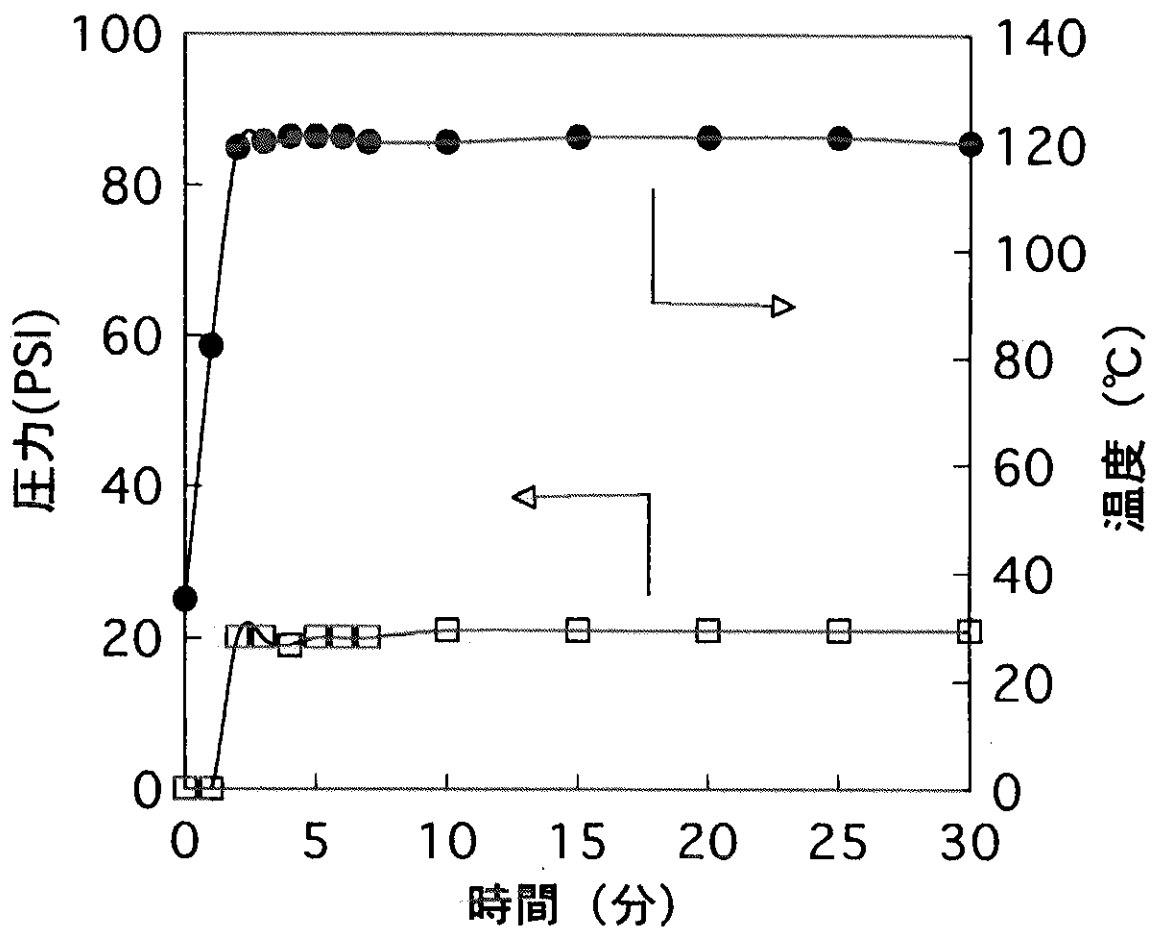
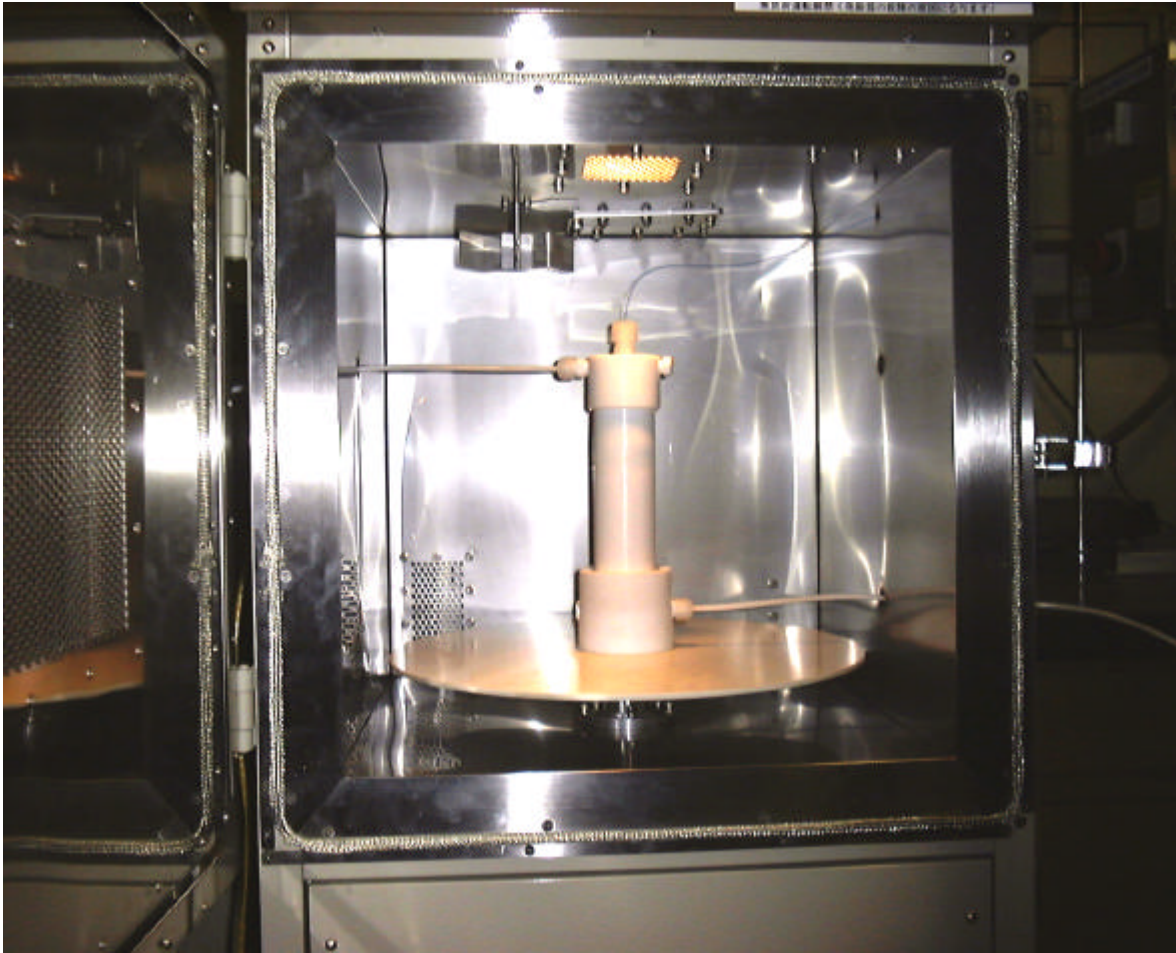


図5 マイクロ波加熱による完全密封系の
 圧力・温度上昇プロファイル
 (MARS-5使用)



**図 6 合成ゲルの連続供給式マイクロ波加熱
ゼオライト膜製膜装置**



**図7 ゼオライト膜製膜用大型マイクロ波加熱装置
(2450 MHz, 4.9 kW, Oven: W7m x D7m x H15m)**

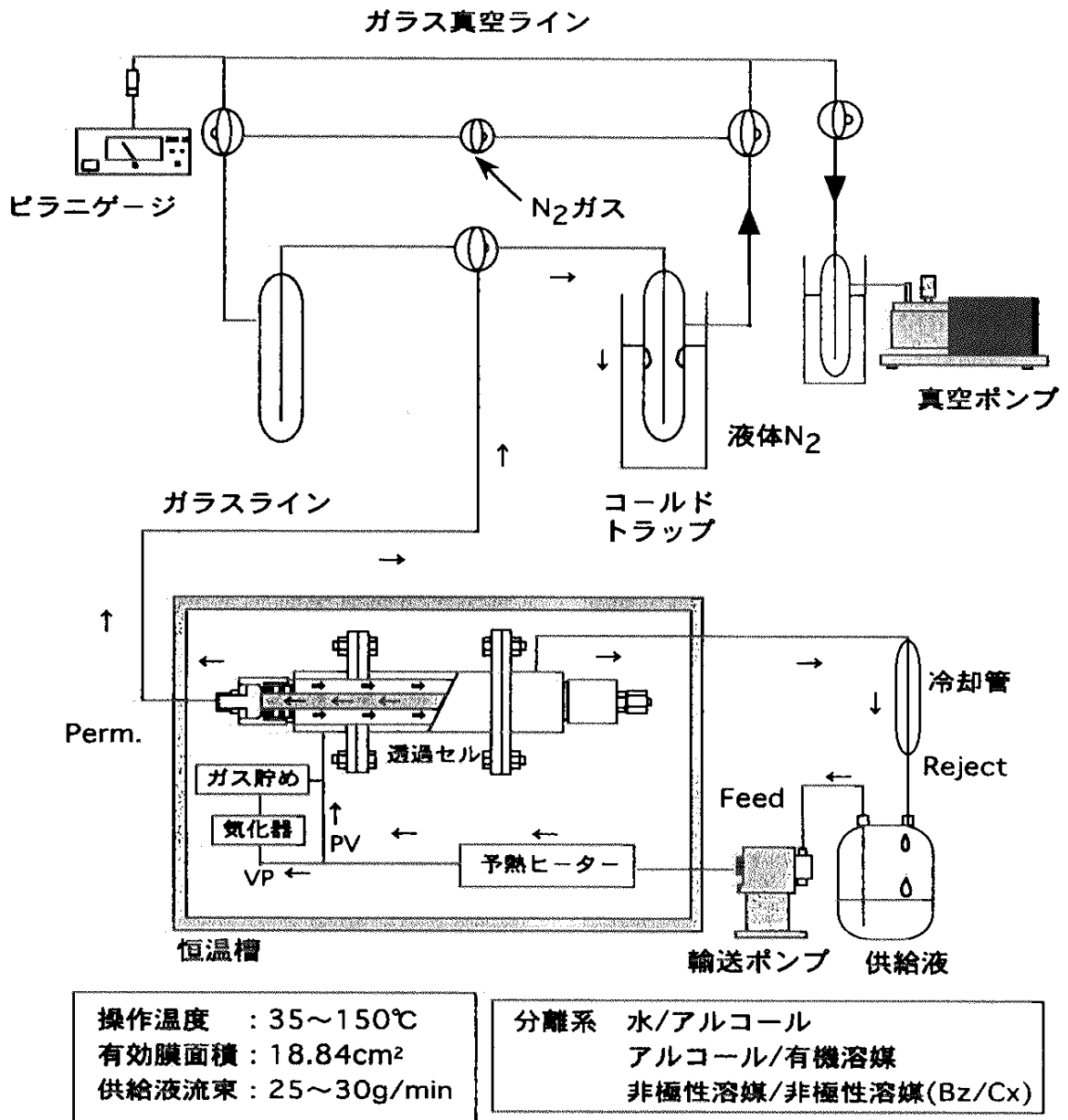


図 8 : PV,VP分離実験装置図

で決定した。

図 9 に透過セルを示す。セルはステンレススチール製で、内筒を付けることにより異なる長さ（10cm、15cm、20cm）の膜をセットできる。膜の両端 2.5cm にシリコングリースを薄く均一に塗布し、バイトン製 O-リング（12mm、10mm）および金属 O-リングで膜の両端を固定した。このセルを PV 用恒温槽にセットし、所定温度で P V 分離実験を行った。

2 - 1 - 2 結果と考察

1) A 型ゼオライト膜

種結晶を未塗布の支持体への製膜結果

図 10 に種結晶を塗布しない支持体上に製膜した A 型ゼオライト膜表面の SEM 写真を示す。膜の合成には組成 $H_2O/Na_2O=60, Na_2O/SiO_2=1, SiO_2/Al_2O_3=2$ のゲルを用いた。支持体をゲルに浸漬 24 時間エージングした場合や、エージングの無い場合、ともに合成時間 60 分までには均一な膜は得られなかった。緻密な膜を作製するために一回の合成時間を 90 分に延ばした膜では立方体の A 型ゼオライト結晶が多数析出していたが、アスピレータ減圧テストでは膜にピンホールが見られた。ゲルの条件をいろいろ変えて合成を行ったが 1 回の合成ではピンホールの無い膜は得ることができなかった。従って次に 2 度合成を試みた。

図 11 は 90 分マイクロ波を照射後、ゲルを交換してさらに 90 分マイクロ波を照射した試料表面の SEM 写真である。2 度目のマイクロ波照射時間を 30 分、60 分と増加させるにつれ膜は緻密になり表 1 に示すように浸透気化分離性能の優れた膜が得られることがわかった。合成時間 90 分 2 度合成の膜では支持体上には一辺が $1\sim 3\mu m$ の A 型ゼオライト結晶が多く析出していた。膜厚は約 $10\mu m$ であり A 型ゼオライト結晶が支持体表面を緻密に覆っていることが確認できた。最初の合成時間で析出した結晶が種結晶となって、2 度目のマイクロ波 90 分照射で膜が緻密に製膜されたと考えられる。

種結晶を塗布した支持体への製膜結果

種結晶を塗布した支持体上への製膜では表 1 に示したように照射時間 30 分から開放式、密封式および連続式のいずれの場合にも分離性能のある膜を合成することができた。図 12 に一連の A 型ゼオライト膜の XRD 測定結果をまとめた。いずれの膜も XRD 測定から膜は A 型ゼオライトと支持体のピークから成り立っていることが確認された。 $H_2O/Na_2O=75$, 合成時間 60 分の膜の SEM 観察によれば、膜の結晶サイズ約 $5\mu m$ 、膜厚は約 $10\mu m$ で支持体表面を緻密に覆っていた。

最適製膜条件をまとめると以下のようになる。

【種結晶塗布密封式】

ゲル組成 $H_2O/Na_2O=120, Na_2O/SiO_2=1, SiO_2/Al_2O_3=2$, 合成温度 120 , 合成時間 30 分

【種結晶塗布開放式】

ゲル組成 $H_2O/Na_2O=75, Na_2O/SiO_2=1, SiO_2/Al_2O_3=2$, 合成温度 100 , 合成時間 30 分

【種結晶塗布連続式】

ゲル組成 $H_2O/Na_2O=75, Na_2O/SiO_2=1, SiO_2/Al_2O_3=2$, 合成温度 100 , 合成時間 30 分

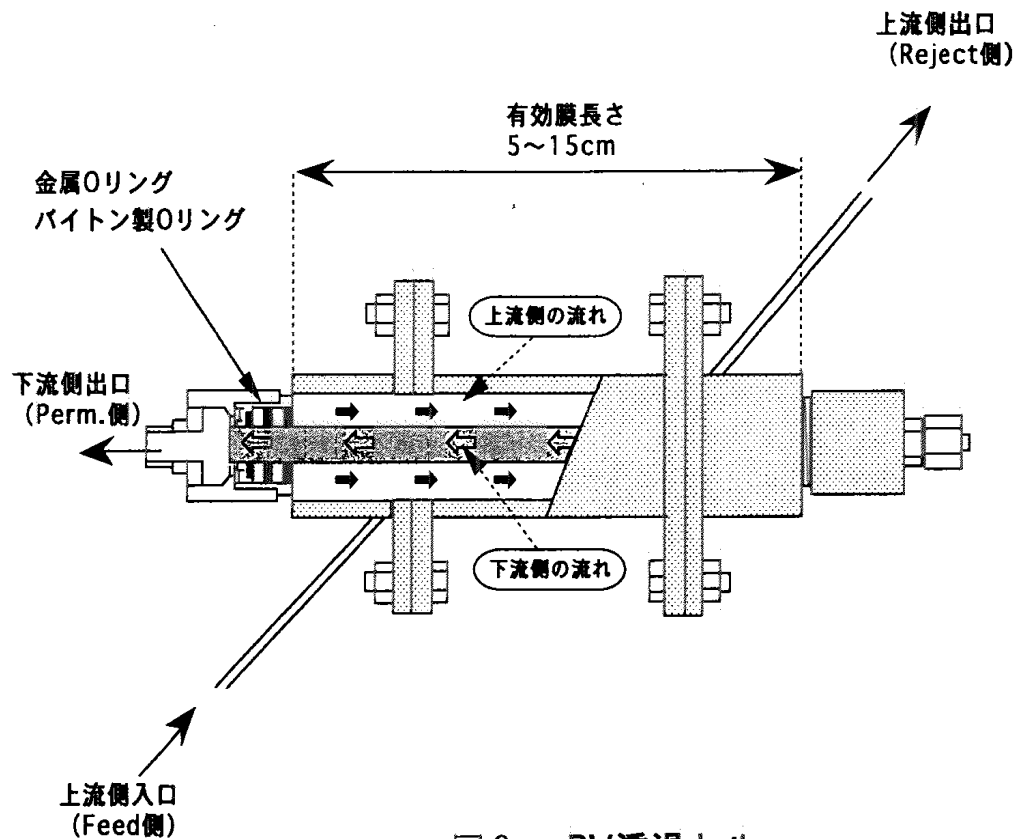


図9 PV透過セル

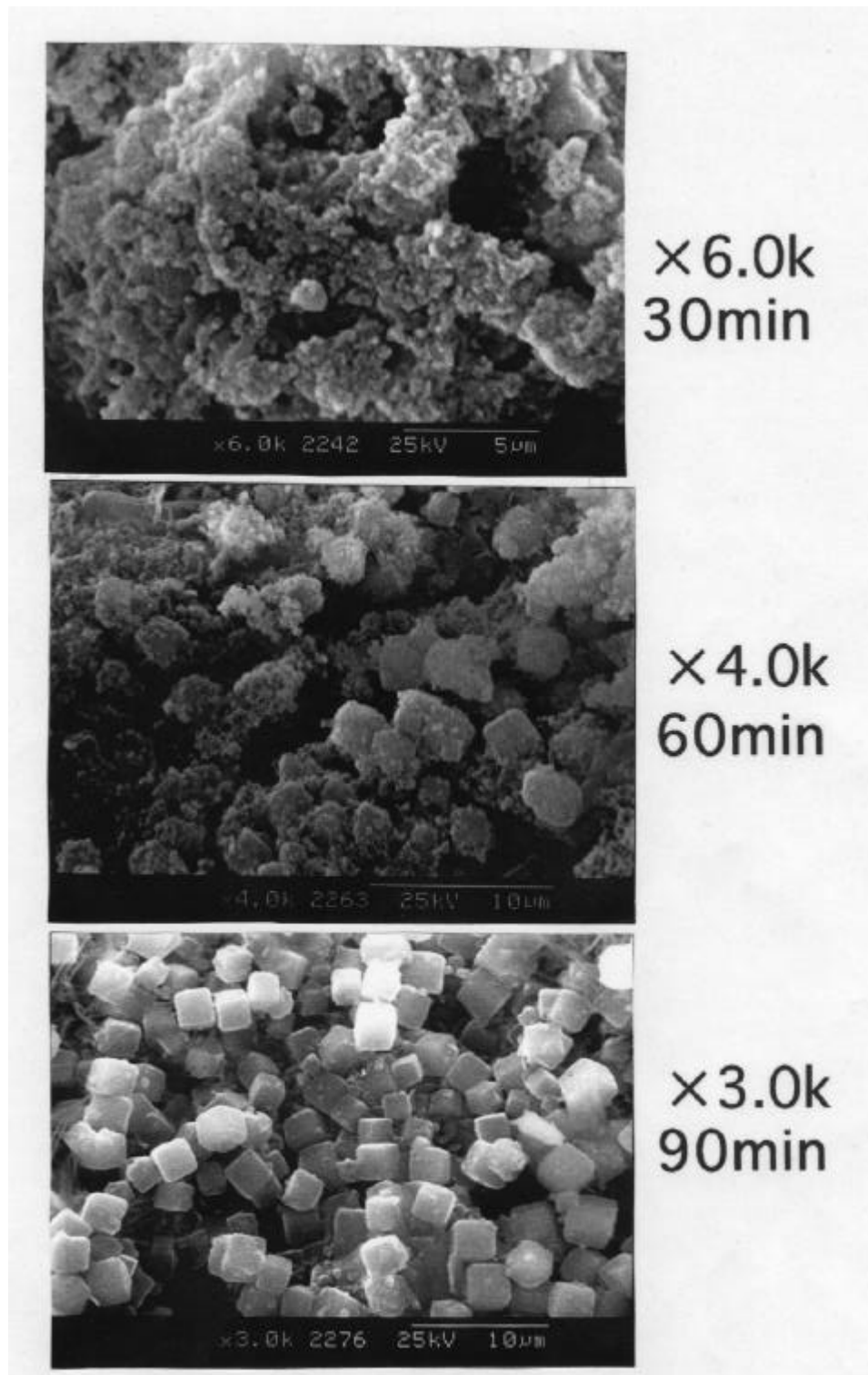


図 1 0 マイクロ波加熱による NaA ゼオライト膜表面の SEM 写真

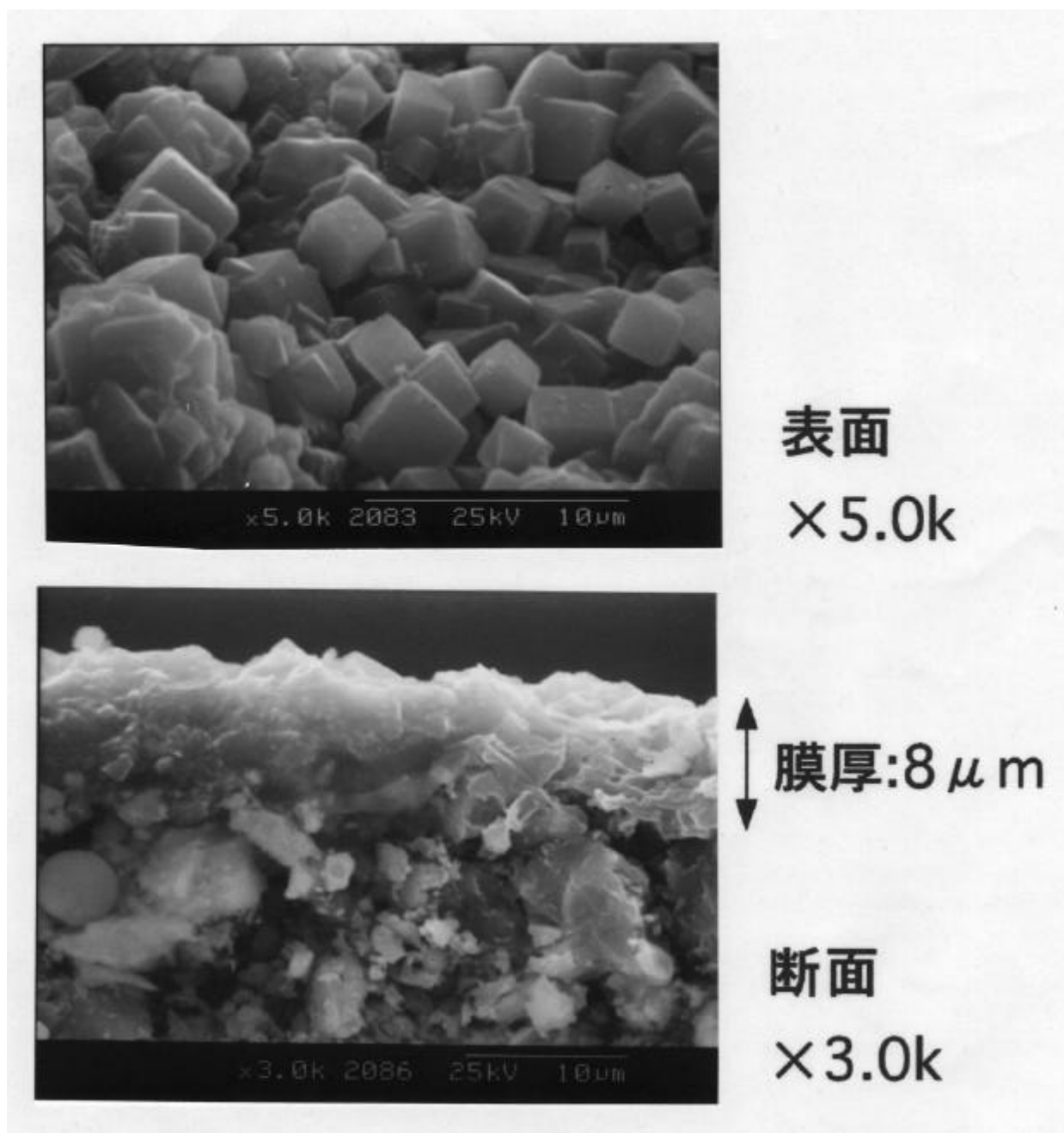


図 1 1 種結晶を用いずにマイクロ波加熱により合成したゼオライト膜表面のSEM写真

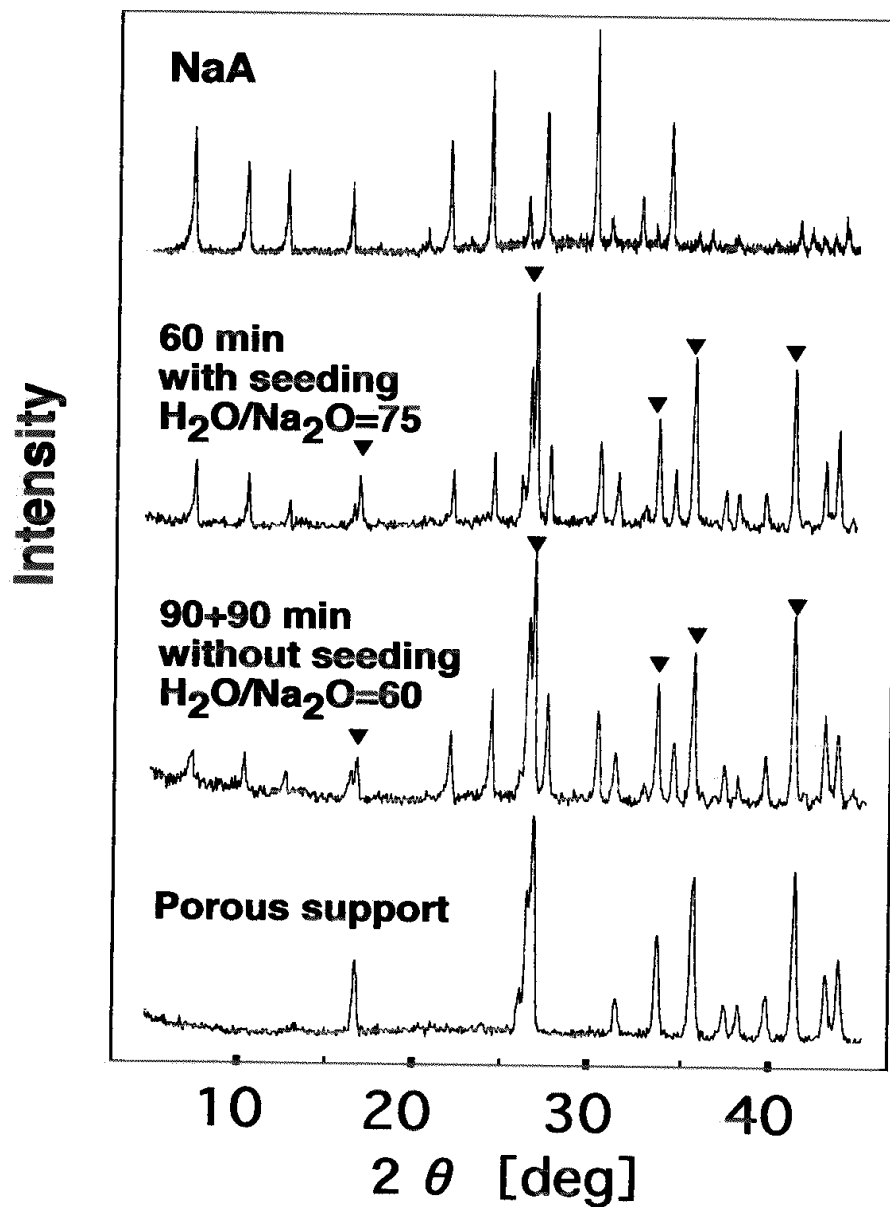


Fig. 12 X-ray diffraction patterns of NaA zeolite membrane synthesized by microwave heating at 100°C

【種結晶未塗布開放系】

ゲル組成 $H_2O/Na_2O=60, Na_2O/SiO_2=1, SiO_2/Al_2O_3=2$, 合成温度 100 , 合成時間 90 + 90 分の 2 度合成

【種結晶塗布による従来加熱法】

ゲル組成 $H_2O/Na_2O=60, Na_2O/SiO_2=1, SiO_2/Al_2O_3=2$, 合成温度 100 , 合成時間 3 ~ 4 時間

浸透気化分離性能

表 1 に水/エタノール系での A 型ゼオライト膜の PV 分離性能を示す。種結晶を塗布した支持体への製膜の場合、密封式では加熱時間 30 分で透過流束は 2 [kg/m²h] 以上で高い水選択透過性能をもち、従来加熱の膜と同等の性能を示した。開放式、連続式では H_2O/Na_2O 比を 120 から 75 まで低下させると短時間で分離性能の良い膜が得られた。また、いずれも種結晶塗布した場合には、ゲルのエージングを行わないでも優れた分離性能を有する膜が作製できた。

図 13 に水/エタノール系 (75) での A 型ゼオライト膜の PV 分離における供給液濃度依存性を示す。マイクロ波加熱法による種結晶塗布した膜 (100 , 30 分) および塗布なし膜 (100 , 90 + 90 分) は、供給液中の水濃度の増加につれて透過流束は増加し 50 wt% 付近から飽和する傾向を示した。これらは従来加熱法の膜 (100 , 3.5 時間) と同様な傾向を示した。図 14 に水/エタノール系 (10/90wt%) における透過流束の温度依存性を示す。温度の増加に伴い透過流束は増加した。直線の傾きから求めた透過の活性化エネルギーは、マイクロ波合成 : 種結晶塗布あり (100 30 分) で 32 kJ/mol、種結晶無し (100 , 90 + 90 分) で 32 kJ/mol、従来水熱合成 : (100 3.5 時間) で 35 kJ/mol であった。マイクロ波で作製した膜は、従来加熱の膜とほぼ同様な温度依存性を示した。

以上、マイクロ波加熱法による A 型ゼオライト膜の製膜法は、従来の水熱合成法にくらべ短時間で高性能な製膜プロセスであることが明らかとなった。

表1 マイクロ波加熱により作成したA型ゼオライト膜の浸透気化分離性能

Gel ²⁾ H ₂ O/Na ₂ O	Synthesis condition					Pervaporation	
	Aging	Seed coat	Heating Time(min)	Microwave power (W)	Reaction vessel ³⁾	Flux (kg/m ² h)	Separation factor
60	○	○	60	600	A	1.6	3000
75	-	○	60	600	A	2.1	10000
75	-	○	45	600	A	1.8	10000
75	-	○	45	1200	A	2.0	10000
75	-	○	30	600	A	1.7	8200
75	-	○	30	1200	A	1.9	10000
75	-	○	30	1200	B	1.2	4100
90	-	○	60	600	A	1.6	1100
120	-	○	30	600	A	-	-
120	-	○	30	600	C	2.2	5300
75	○	-	90+90	600	A	1.7	1600
60	○	-	90+90	600	A	1.7	9900
60	-	○	240	Conventional heating		2.2	10000

1) H₂O/EtOH (10/90 wt%) at 75°C2) SiO₂/Al₂O₃=2.0, Na₂O/SiO₂=1.03) A: opened system (batch wise), B: opened system (continuous),
C: closed system

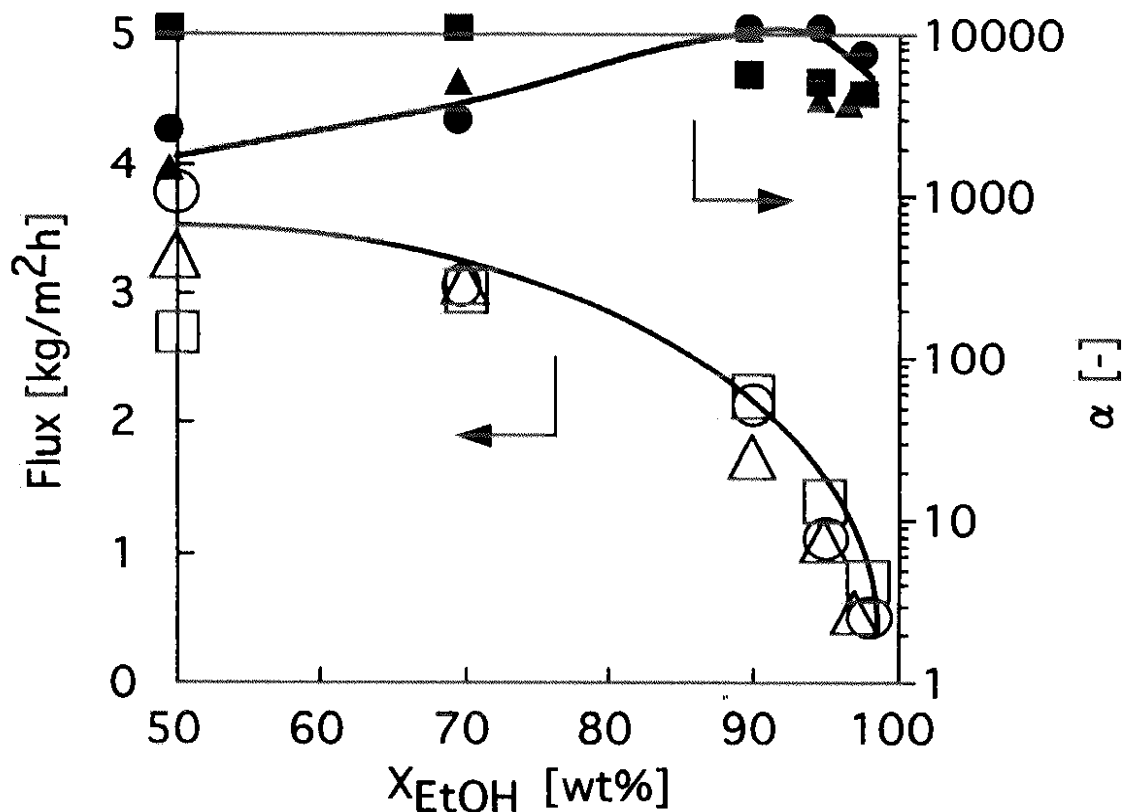


図 13 水/エタノール系(75℃)でのA型ゼオライト膜のPV分離性能の供給液濃度依存性

マイクロ波合成 (種結晶有, 100℃, 30分): □, ■

マイクロ波合成 (種結晶無, 100℃, 180分): △, ▲

従来法水熱合成 (100℃, 240分): ○, ●

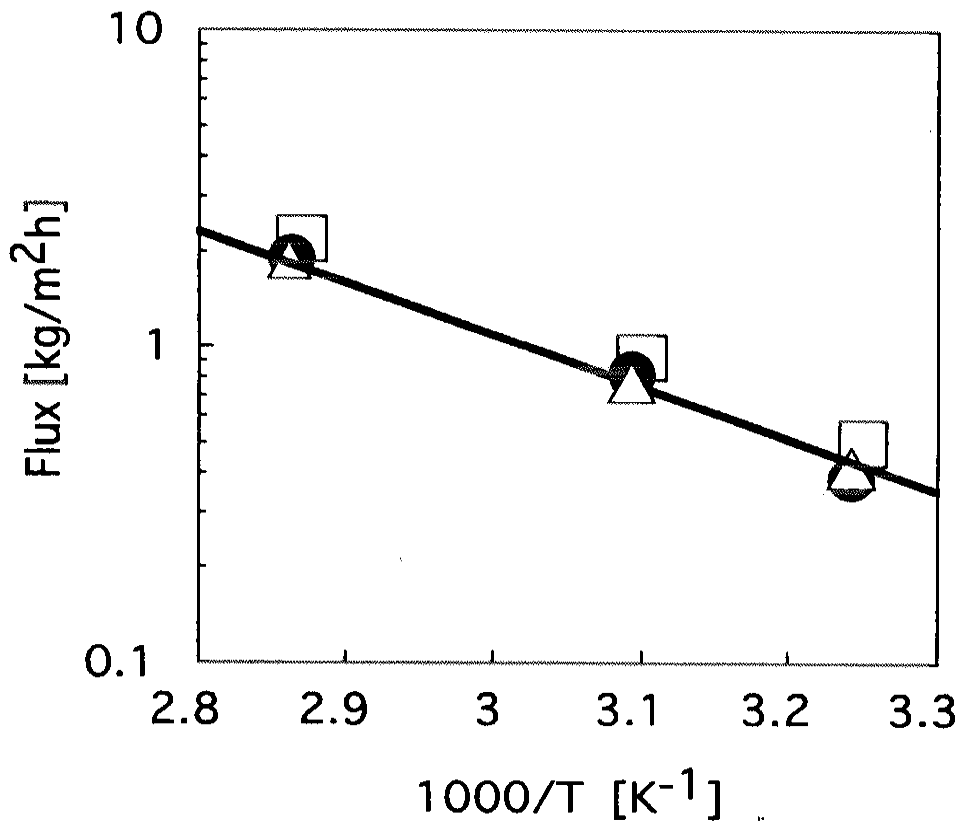


図 14 A型ゼオライト膜の水/エタノール系 (10/90wt%)の透過流束の温度依存性

マイクロ波合成 (種結晶有, 100°C, 30分)

□: $\Delta E = 32 \text{ kJ/mol}$

マイクロ波合成 (種結晶無, 100°C, 90+90分)

△: $\Delta E = 32 \text{ kJ/mol}$

従来水熱合成 (100°C, 240分)

●: $\Delta E = 35 \text{ kJ/mol}$

2) Y型ゼオライト膜

製膜結果

支持体上に種結晶塗布した場合、合成時間 60 分からほぼピンホールのない膜が得られた。ゲル組成は従来加熱と同じ組成で合成できた、即ち $H_2O/Na_2O = 45$, $Na_2O/SiO_2 = 0.88$, $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ である。

図 15 に開放式と連続式で製膜した Y 型ゼオライト膜表面の SEM 写真を従来加熱の膜とともに示す。合成時間 1 時間では膜表面は凹凸があり、ピンホールが多数観察されたが、合成時間 3 時間の膜表面は凹凸が殆どなく均一であり、Y 型ゼオライト結晶が緻密に膜化していた。種結晶未塗布の製膜も合成時間 3 時間及びゲルを交換した 3+3 時間で行ったが、緻密な膜は得られなかった。SEM 観察から、合成時間 3 時間では膜表面には Y 型ゼオライト結晶 ($1\mu m$ 以下) が多数析出しているが、ピンホールも多数存在することがわかった。又、繰り返し合成した合成時間 3+3 時間の膜でもピンホールがまだ存在した。緻密な膜にするには更に繰り返し合成を数回行う必要がある。種結晶未塗布の Y 型膜の製膜は今後の検討課題である。

図 16 にゲルを循環した連続式で製膜した膜の XRD 測定結果を示す。ゲルの供給速度を 10、18、42ml/min と変えて行ったゲル供給速度が異なる 3 つの膜の X 線回折ピークを比較するとほとんど差はないが分離性能は表 2 に示したように 18ml/min の膜が最も高い分離性能を示した。ゲルの循環速度が速すぎると結晶が成長する前に結晶が流れてしまい支持体上に堆積しにくいと考えられる。今後、反応容器の形状、合成温度、マイクロ波出力、合成時間等の詳細な検討により膜性能のさらなる向上が期待される。

浸透気化分離性能

表 2 にマイクロ波加熱法で製膜した Y 型ゼオライト膜のメタノール/MTBE 系の PV 分離結果を示す。照射時間 60 分から分離性能のある膜が得られた。また、全体的にマイクロ波加熱で作製した Y 型ゼオライト膜は、メタノール/MTBE 系の PV 分離において従来加熱による膜よりも高い透過流束 ($1.5 \sim 2.7 [kg/m^2h]$) を示した。また、合成時間 3 時間以降の膜は高い透過流束 (約 $1.5 [kg/m^2h]$ 以上)、メタノール選択性 (分離係数 3000 以上) を示した。

連続式の装置を用い合成途中 (75 分または 90 分後) に新しいゲルに交換したマイクロ波加熱では合成時間 90+90 分の膜の方が 75+75 分の膜に比べて膜の X 線回折ピークが大きく、PV 分離性能も高かった。結晶化が 75 分から 90 分の間で進行し緻密な膜が形成されたと考えられる。これらの膜は特に透過流束が高い値を示したことから Y 型ゼオライト結晶が均一に薄く析出したものと考えられる。SEM 観察によると膜厚は約 $10\mu m$ であった。

蒸気透過分離性能

Y 型ゼオライト膜においてはベンゼン/シクロヘキサン系で蒸気透過分離実験を行った。メタノール/MTBE 系で透過流束 $1.56 [kg/m^2h]$ 、分離係数 5900 を示した開放式合成時間 4 時間の膜で、 $150^\circ C$ でベンゼン/シクロヘキサンの分離性能は透過流束 $0.10 [kg/m^2h]$ 、分離係数 88 と高いベンゼン選択透過性を示した。従来加熱の Y 型ゼオライト膜と比較してマイクロ波加熱の膜は、既報の膜性能 ($Q=0.01 [kg/m^2h]$, $\alpha=41$) よりも高い透過流束、分離係数を示した。

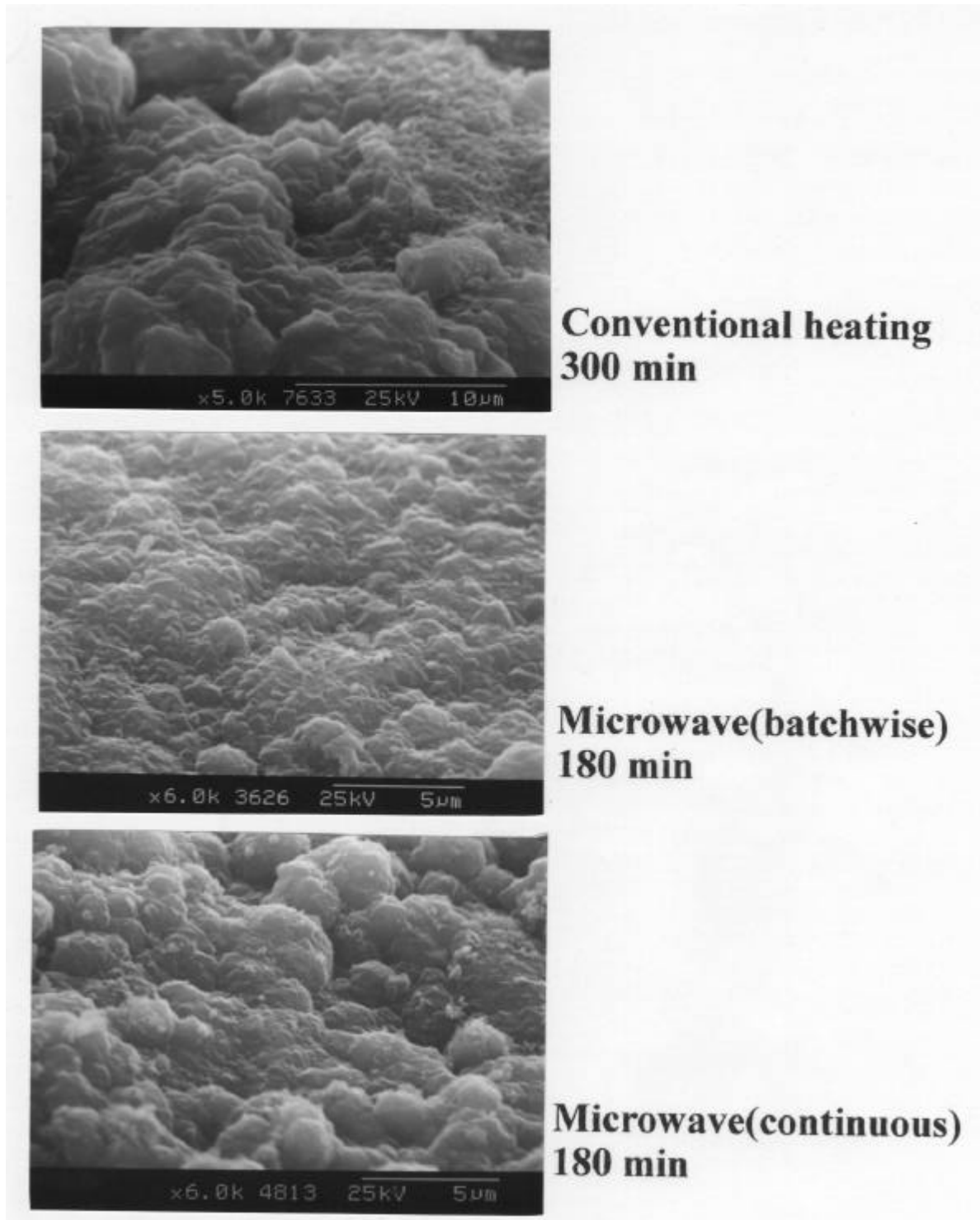


図 1 5 NaYゼオライト膜表面のSEM写真

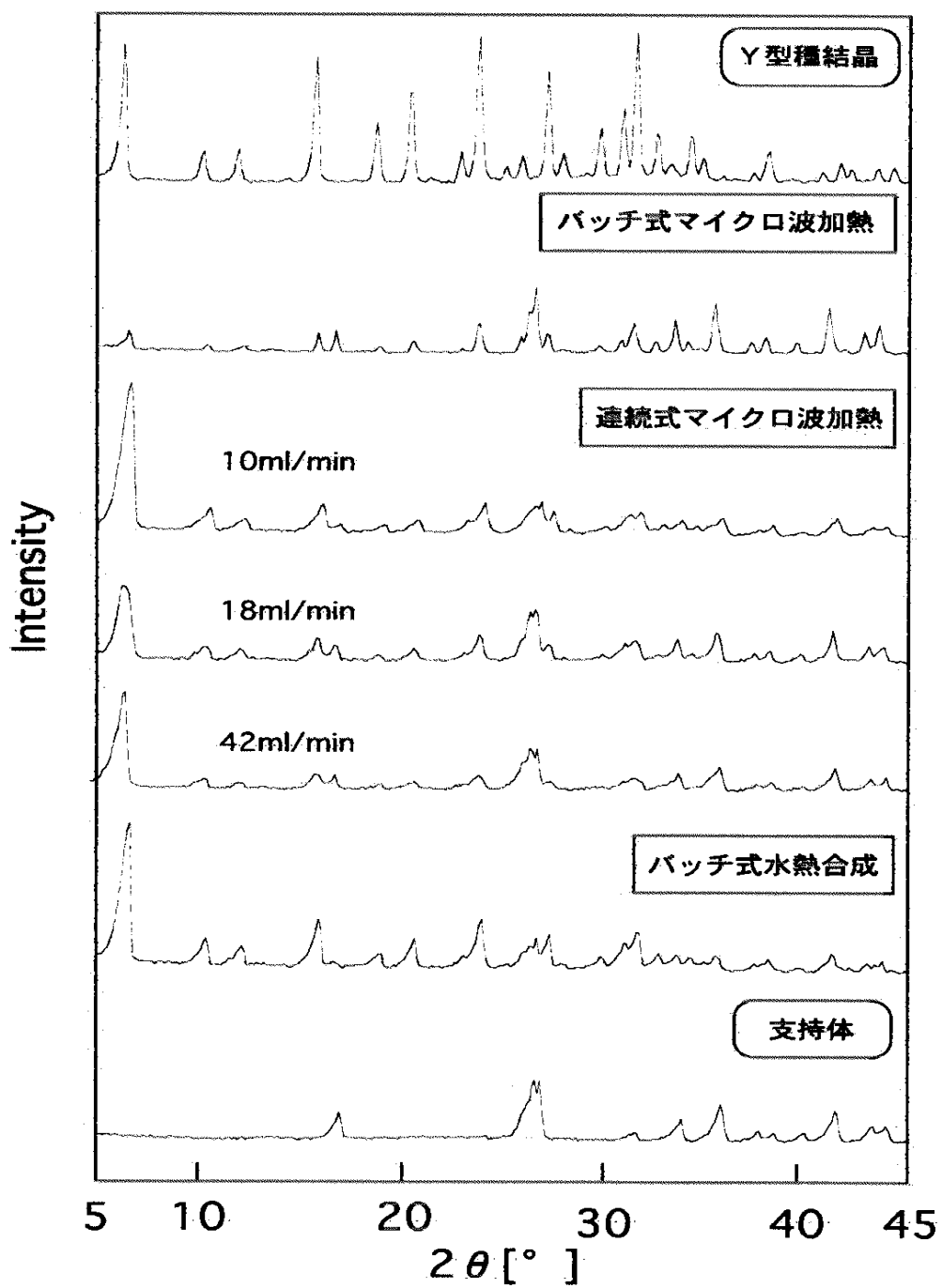


図 1 6 連続式マイクロ波加熱により作製した Y 型ゼオライト膜の X 線回折図

表2 マイクロ波加熱法により作成したY型ゼオライト膜の浸透気化分離性能

Gel ²⁾ H ₂ O/Na ₂ O	Seed coat	Heating Time(min)	Microwave power (W)	Reaction vessel ³⁾	Flux (kg/m ² h)	Separation factor
45	○	120	600	A	2.1	190
45	○	150	600	A	2.1	1700
45	○	180	600	A	1.5	3500
45	○	240	600	A	1.6	5900
45	○	75+75	600	B	2.4	900
45	○	90+90	600	B	2.3	5600
45	○	180	1200	B	2.7	1600
45	○	180	1200	(10ml/min) B	1.1	2200
45	○	60	600	(18ml/min) C	2.1	360
45	○	80	600	C	2.4	390
45	○	90	600	C	2.1	1300
45	○	300	Conventional heating		1.7	5300

1) MeOH/MTBE (10/90 wt%) at 50°C

2) SiO₂/Al₂O₃=25, Na₂O/SiO₂=0.88

3) A: opened system (batch wise), B: opened system (continuous),
C: closed system

(2 - 2) 三井造船株式会社

近年、省エネルギー対策、環境保全の立場から化学プロセスに膜分離を利用することが非常に注目されている。膜分離プロセスは蒸留法などの比べて省エネルギーでリサイクルによる省資源化が可能な環境調和型の分離プロセスとして注目されており、近年開発が進められているゼオライトからなる高性能な水選択性の分離膜は、耐久性、分離性、及び透過性において従来の高分子膜よりはるかに優れておりその幅広い展開が期待されている。しかしこれまでのゼオライト膜の製膜方法は、全てバッチ式で多孔質支持体上に人手によりゼオライトの種結晶を塗布した後に長時間の水熱合成を行うことにより製膜されている。このため、今後の膜分離プロセスの発展による膜の大量生産を考えた場合には、製膜時間の短縮をはかるとともに省力化を行った連続製膜プロセスの開発が不可欠である。

本研究ではこのような観点から、ゼオライト膜の製膜工程の中で前処理工程として行われている種結晶塗布工程の自動化とマイクロ波加熱を利用したゼオライト膜の水熱合成時間の短縮について検討を行った。

(2 - 2 - 1) 種結晶塗布工程の自動化

従来のNaA型膜の製膜工程

従来のバッチ式による製膜工程ではNaA型ゼオライト膜はムライト製セラミック多孔質支持体の素管（ニッカトー（株）製、アルミナ65%含有、長さ80cm、内/外径9/12mm、平均細孔径1 μ m、気孔率約40%）の外表面を600番以上の研磨紙で研磨を行い、膜表面の凹凸を10数 μ にし、水で溶いたNaA型ゼオライトの種結晶を研磨面に塗布し、素手またはシリコンゴム製の手袋をした手で3～5分間膜面に摺込み、種結晶を付着させる。一方合成容器には所定の原料組成に調合したアルミノシリケートゲルを仕込んでおき、前処理（種結晶塗布）したムライト製素管を合成容器に入れ、大気圧下100で3.5時間の水熱合成を行うことにより素管の外表面にNaA型ゼオライト膜が合成される。合成された膜は合成容器から取り出し十分に水洗を行い乾燥させることによりNaA型膜が完成する。これらの工程の中でムライト製素管を研磨し、ゼオライトの種結晶を塗布し擦り込む工程は人手によっており、1本の素管を処理するのに約10分を要している。これは膜面積1 m^2 分の膜を製膜するのに人手が約6時間かかることになり、大量生産を考える場合には、これらの工程の省力化が大きな課題となっている。

研磨工程

1) 従来の研磨作業

自動化仕様を検討するにあたり、従来人手で行っている作業を細分化し定量化を行った。人手作業では個人差もあるが、平均値として次のような数値であった。

- ・ 研磨材料 : サンドペーパー600番
- ・ サンドペーパーの摺動速度 : 50cm/s
- ・ 研磨時間 : 5分
- ・ 研磨時の押付力 : 握力
- ・ 研磨量 : 1.0g (乾燥後)
- ・ 研磨面の表面粗さ : 15 μ m

2) 研磨装置

研磨工程の自動化にあたり、最適な運転条件を検討するため、運転条件を変える事が可能な研磨装置を製作した。研磨方式としてはいろいろな方式が考えられ、各方式についてテストを含めた検討を行い、最終的には素管を回転させ、研磨材を素管に押付けながら、素管の長手方向に摺動させて研磨する方法によることとした。以下に検討結果を示す。

素管のセット

研磨する素管のセット方向については垂直に配置した場合、素管をセットする時の操作性が悪くなり、素管を破損する可能性が高いため、水平にセットすることとした。

素管への回転伝達及び支持方法

素管の全外表面を研磨材で研磨するには素管を回転させておく方法が一般的である。素管に回転力を伝達する方法としては、図17に示すように、素管の端部に動力を伝える軸回転方式を検討したが素管の材料がセラミックであり、回転駆動軸を素管に押付けるときに素管の端部が破損することがあり、また研磨時砥石による押付け荷重に対して素管の端部で荷重を受けることになり素管に曲げ応力が生じることになり、素管の端部が破損する可能性が高いため、素管の下側にローラーを配置し、それにより回転力を伝達するローラー方式を検討した。この方式のテストを行ったところ、素管端部の破損もなく砥石押付け時の素管への回転伝達も問題なく行われたのでこの方式を採用した。この方式では砥石による押付け荷重荷重に対してもローラー全体で支持が出来、素管への曲げ応力がかからないため破損はほとんど考えられない。

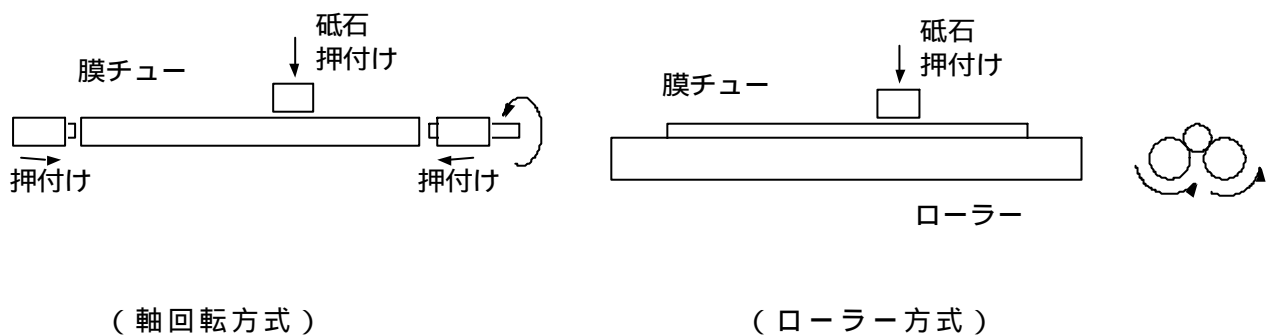


図17 素管への回転伝達方式

研磨材

研磨剤については、サンドペーパーを使用した場合、消耗が早く取替え回数が増え省力化にならないため、砥石を使って交換頻度を減らすこととした。使用する砥石は砥石の粗さと研磨表面の粗さの関係を検討した結果、図18に示すように600番以上の砥石であれば従来方法と同等の表面粗さを得られることが分かった。

研磨材の押付けおよび移動

研磨材を素管に押付ける方法としては空気圧を用いる方法とした。押付け荷重としては、従来の人手で研磨する際の接触荷重は1kgf程度であると考えられ砥石の素管

への押付け力は最大 3kgf で調整出来るようにした。また砥石の摺動速度は最大で 1.5m/s まで調整出来るようにした。

研磨装置の仕様

図 19 に実験に使用した研磨装置の写真を示す。研磨装置はサンドペーパーの代わりに砥石 (15×10×30 mm) を使用し、手の圧力に代わりにエアシリンダを用いて砥石を素管に押付け、砥石を軸方向に摺動させると共に、周方向の研磨のためにローラで素管を回転させながら研磨する機構である。また研磨中は砥石前後 (軸方向) を流水で洗浄しながら研磨を行う構造となっている。素管をセットすれば自動的に設定した条件 (チューブ回転数、砥石押付け力、砥石摺動速度、摺動回数) で研磨を行うようになっており、砥石の交換とチューブのセット以外は人手を必要としない。装置の仕様を表 1 に示す。

3) 研磨装置の運転実験

実験では “ 押付け力 ” “ 摺動 (ストローク) 回数 ” をパラメータにとり、素管の研磨量との関係を計測した。また、表面状態の観察の為、EPMA による表面観察を行った。尚、自動研磨機の摺動アームの摺動速度と素管の回転数を固定パラメータとして定めた。これは自動研磨機が軸方向に対する研磨を押付けシリンダアームの摺動で、周方向の研磨をローラの回転で行っているためローラの回転速度と摺動速度の関係によっては未研磨領域の発生と研磨ムラを引き起こす原因になるためであり、今回の実験では全ての条件を通して 1 回の摺動 (1/2 ストローク) の間に粗管の全表面が研磨できるように定めた。素管の全周を研磨する為には素管が 1 回転する時間に砥石が摺動する距離は砥石の長さ (L=30 mm) 以下としなければならない。この実験では素管回転数を約 150rpm、摺動速度を 50 mm/sec とし、素管 1 回転の間の摺動距離を 20 mm (余裕率 150%) とした。研磨量は研磨前後の素管の重量差から求めているが、素管の乾燥状態による影響を最小限にするため、70 の恒温槽で 3hr 乾燥させた後で計測を行った。

実験は No.600J (硬いコンパウンド) の砥石を使用して、砥石押付け用エアシリンダの圧力を 0.05MPa、0.10MPa、0.20MPa の 3 圧力とし、摺動数を 10 ストローク (往復)、20 ストロークで研磨を行った。それぞれの押付け圧力に対し 3 本から 5 本の素管を用いて研磨し研磨量を計測した。

実験結果を図 20 に示す。砥石の押付け圧力が高いほど研磨量は多くなり、20 ストロークの摺動数の場合、0.2Mpa の圧力で押付けて研磨すれば研磨量は 2.0g 以上となり、また同じ押付け力の場合、ストローク数を減らすと研磨量がほぼストローク数に比例して減ることが分かった。手作業の場合の研磨量は 1.0g であるので、砥石の押付け圧力を 0.1MPa、摺動数を 20 ストロークとすれば手作業による研磨と同等であると考えられ、この条件で研磨した素管と従来の手作業による研磨を行った素管について、従来法による種結晶塗布を行い製膜を行ったところ、両方の場合とも表面にゼオライトが合成されており、製膜結果に差異はないことが確認された。これらのことから人手による研磨に代わり、研磨装置による自動研磨で研磨することが可能であることが確認でき、大幅な省力化が可能となった。

種結晶塗布・擦り込み工程

1) 従来種の結晶塗布作業

種結晶塗布工程の機械化を検討するにあたり、手作業で行っている種塗布の工程を細分化し定量化した。手動での作業は個人差もあるが平均値としては以下のものであった。

・種塗布量	約 0.3 g (塗りこみ・乾燥後)
・塗布方法	ハケ塗り
・種結晶濃度	30 ~ 50 %
・擦り込み材料	シリコンゴム手袋
・擦り込み速度	20 ~ 40 cm / s
・擦り込み押付け力	握力
・擦り込み時間	約 4 分

2) 種結晶塗布装置

種結晶塗布・擦り込み工程自動化の最適な運転条件を検討するため、擦り込み時の運転条件を変える事が可能なテスト装置を製作した。種結晶塗布方法や擦り込み方法としてはいろいろな方式が考えられたが、本装置では以下の方式のものとした。

種結晶塗布

種結晶は水に溶けているのではなく混合している状態であり、静置すると沈殿がおり、また水分が少なくなると固まってしまう性質がある。このため運転停止時などに種結晶が固着しない様に考慮して、機械的動作の少ないエアによる噴霧方式とした。

種結晶擦り込み

種を研磨した管に擦り込む場合、手作業の場合はシリコンゴム製の手袋をはめてこずする方法をとっており、手の表面の弾力により、管の広範囲に力が加わっているが、機械で擦り込む場合、管との接触部材が手動の場合と同様にゴムを使っても荷重を1方向から加えるだけであり、管の周方向で擦り込みが均一に行われにくいという問題がある。そこで今回の装置では管の周方向に均一に荷重を与える方法として、タイヤのチューブ状のようなグリッパで管をはさみ、チューブに圧力をかけたエアを入れ、グリッパを膨らませることにより管の全周に荷重を加える方式を採用した。擦り込み時の摺動速度や接触荷重などについては、手動による場合と同程度の効果が出るよう装置の運転条件を変更できる様にした。

種結晶塗布装置の仕様

図 2-1 に実験に使用した種結晶塗布装置の写真を示す。

種結晶塗布装置の構造は2つのグリッパ(手作業の手に相当する)があり、グリッパにはタイヤのチューブ状のシリコンゴム製グリッパチューブに圧力をかけたエアを入れ膨らませることで研磨管に密着させ、グリッパを摺動させることで種結晶の塗布を行う構造となっている。

まず純水噴出ノズルから純水で十分に管を湿らせた後、純水でペースト状にした種結晶をスプレー式のポンプによって管に噴霧する。スプレーが全周方向をカバーしていない為、管を半回転させた後、もう一度種結晶の噴霧を行い、その後グリッパによって所定の圧力(握力)をかけたまま摺動させることで種結晶の擦り込みを行う機構と

なっている。装置の仕様を表3に示す。

表3 種晶塗布装置の仕様

項目	仕様
1) ワーク ワーク材質 外径 肉厚 全長 円筒度 ワーク取付け取り外し	多孔質セラミック支持体チューブ 12±0.3 mm 1.5 ^t ±0.3 mm 800mm±1.0 mm max 1.5mm/800mm (全長に対して) 手動
2) 自動研磨装置 型式 砥石 砥石ヘッド走行駆動 砥石ヘッド走行速度 ワーク回転駆動 ワーク回転数 ワーク押付力 ワーク外表面洗浄 ワーク洗浄水	横型、砥石ヘッド往復方式(ワーク回転機構付) #600 角形砥石 ステッピングモータ付スライダ 0 ~ 1500 mm/sec. 25W ? 1/36 減速機付 DC モータ 12 ~ 250rpm (可変) max 3kgf (精密レギュレータによる調整式) 銅管ノズル式(ヘッド一体型 数量: 2個) 水道水圧力 1kg/cm ² 程度、流量 10LPM 程度
3) 種晶塗布装置 形式 種晶 クランプヘッド材質 クランプヘッド走行駆動 クランプヘッド走行速度 ワーク回転駆動 ワーク回転数 ワーククランプ力 純水、種晶塗布 純水、種晶圧送ポンプ	横型、擦り込みクランプヘッド往復方式 種ゼオライト(ペースト状) エア式ラバーチューブ 100W AC サーボモータ+スライダ 0 ~ 500 mm/sec 10W-1/30 減速機付 DC モータ 3 ~ 70rpm (可変) 10 ~ 30kgf 程度 (電空レギュレータによる無段階調整式) エアボルトガン式 (絞り弁による流量調整) エアダイアフラム式(テフロン仕様)

注1) ワーク回転は純水塗布、種晶塗布の際に使用

3) 種結晶塗布装置の運転実験

種結晶塗布の実験では、種結晶の濃度が濃すぎると噴霧が均一に行われずムラが出来ることがあったが、種 / 純水 = 1 / 5 の濃度で噴霧すればムラなく塗布できることがわかった。しかし噴霧による塗布のため、従来のハケ塗りに比べ種結晶の使用量が多く、今後種結晶の回収や消費量の削減を検討する必要がある。

種結晶擦り込みの実験では、グリッパのエア圧力、摺動数をパラメーターとして擦り込み管への種結晶の付着量の計測と擦り込み表面の目視観察を行い、さらに処理した管を水熱合成をしてゼオライトが合成されて製膜が出来ているかを液浸透検査により判定した。付着量の計測については、種結晶塗布装置での処理後、擦り込み管の表面を乾いたキムワイパで軽く拭き取った後、70 の恒温槽で3時間の乾燥処理をして計測した。

表4 擦り込み条件による製膜結果

グリッパ圧力 (MPa)	摺動数	種付着量 (g)	擦り込み表面状況	製膜結果
0.25	10	0.31	グリッパ部が磨耗し管にゴムが付着	-
0.25	20	0.30	グリッパ部が磨耗し管にゴムが付着	-
0.17	10	0.28	湿った状態で擦り込み不十分	×
0.17	20	0.25	乾燥し擦り込み十分	○
0.17	30	0.30	乾燥し擦り込み十分	○
0.10	10	0.19	湿った状態で擦り込み不十分	×
0.10	20	0.16	湿った状態で擦り込み不十分	×
0.10	30	0.18	湿った状態で擦り込み不十分	×

表4に実験結果を示す。グリッパのエア圧力が0.25MPaと高い場合、シリコンゴム製のグリッパが擦り込み管に削られ、擦り込み管にシリコンゴムの跡がついてしまう現象がみられ、またエア圧力が0.1MPaと低い場合は、擦り込み管へのグリッパ力が低いため、摺動回数を増やしても擦り込み管の表面が乾燥した状態にならず擦り込みが不十分であると思われた。エア圧力が0.17MPaの場合には、摺動回数を20回以上にすれば擦り込み管の表面が乾燥した状態になり擦り込みが十分なされていると思われた。これらの擦り込み処理した管を従来の方法で水熱合成処理をして製膜して、膜表面を液浸透検査により確認したところ、図22に示すように、擦り込みが十分にされた管はピンホールもなく表面にゼオライト膜が合成されていることが確認できた。しかし擦り込みが不十分と思われた膜は表面にピンホールが多く見られ合成が不十分であった。

今回の実験で、従来人手によって行われていた種結晶塗布工程を自動化処理出来ることが実証され、本工程の大幅な省力化が可能なことが確認できた。

(2-2-3) マイクロ波加熱による水熱合成装置

山口大・三井造船(株)の研究グループでは、すでに世界に先駆けゼオライト膜の実用化に貢献し、NaA型ゼオライト膜については多くのプラントに適用されつつある。また、NaYおよびT型ゼオライトについても工業的に製膜できる見通しが得られ、実機プラントに適用されようとしている。しかしながら、従来の製膜法はバッチ式で、多孔質支持体上に多結晶膜として長時間の水熱合成を必要とするため、ゼオライト膜の高コスト化と製膜に要する多量のエネルギーロスをまねいている。昨今の製造プロセスに対する環境負荷の低減と製品純度の高度化等の強い社会要請から、ゼオライト膜の製膜技術に対する省エネルギー化・高効率化が求められている。

そこで、石油、ガス等の燃焼や電気ヒータ等による加熱法(物質の表面を外部から加熱し、内部へ熱伝導・対流により徐々に加熱する方法、以降従来加熱法と称す)に対し、マイクロ波が物質内部に浸透・吸収され、熱に変換される加熱法であるマイクロ波加熱法は

- ・高速加熱(マイクロ波は、瞬間的に被加熱物の中に浸透し熱に変換されるため、従来加熱に比べて短時間で加熱できる。)
- ・高い熱効率(被加熱物自体が発熱体となるため、周囲媒体を熱するロスがなく、高い熱効率が得られる。)
- ・高速熱応答性(マイクロ波は、光速で伝播する高速応答性を有する。そのため、瞬時起動、停止および出力調整による温度制御が容易である。)
- ・均一加熱(被加熱物の各部分が同時に発熱するので、均一加熱が可能である。)
- ・選択加熱(誘電損で発熱するため、損失の大きなものに選択的に吸収され、必要な部分のみ加熱可能である。)

等の特徴を有し、その特徴に着目した山口大では、ゼオライト膜製膜法への応用に関する基礎研究を家庭用電子レンジで行った。その結果、製膜時間の大幅な短縮と製膜の高効率に繋がる

との結論が得られた。しかしながら、山口大で開発されたマイクロ波加熱によるゼオライト膜の創製法は実験室規模の製膜手法で、実用化するためにはこの創製手法をスケールアップする必要があるが、ゲル状況、加熱状況、マイクロ波の照射装置等製膜に関するスケールアップ因子は分かっていない。ここでは、マイクロ波加熱によるゼオライト膜の製膜に関するスケールアップ因子を調査し、その結果に基づいてスケールアップ化したマイクロ波加熱装置について報告する。

ゼオライト膜製膜に関する因子

山口大では、ゼオライト膜の合成時間の短縮、連続式製膜、種結晶なしの製膜法の確立を目的に NaA 型ゼオライト、NaY 型ゼオライトおよび ZSM-5 ゼオライト製膜へのマイクロ波加熱の適用が検討され、その最適性膜条件が見出された。検討された製膜因子としては原料ゲルの組成、熟成時間、合成温度、合成時間、合成容器、マイクロ波照射時間、攪拌速度等である。

マイクロ波加熱装置のスケールアップ

山口大の成果をもとにマイクロ波加熱装置のスケールアップを検討した。山口大の NaA 型および NaY 型ゼオライト膜製膜に実績のある最適性膜条件は開放系であるので、この形態を雛型とした大型マイクロ波加熱装置の概観を図 2-3 に、その仕様を表 5 に示す。

表5 大型マイクロ波加熱装置の仕様

項 目	定 格 仕 様
電 源 入 力	三相、60Hz、AC200V、11KVA
接 地	D種（第三種接地相当、接地抵抗100以下）
冷 却 水	最小12L/min、（マイクロ波発振機用、コンデンサ用）
発 振 出 力	4.9kW（約0.5kW～最大出力まで連続可変）
発 振 周 波 数	2450±50MHz
マイクロ波照射部	<p>材料：SUS304</p> <p>扉：片蝶番・片開き方式、観察窓付属</p> <p>寸法：幅 700mm</p> <p>奥行き 700mm</p> <p>高さ 1350mm</p> <p>ターンテーブル：被加熱部搭載位置...直径300mm円周上4等分の位置</p> <p>回転数...約6rpm</p>
塗 装	<p>マンセル#N7、ステンレスは無塗装</p> <p>なおマイクロ波照射部、制御盤などは貴社ご指定になります</p> <p>但し、メーカーよりの標準購入品はメーカー標準色とします</p>
重 量	<p>マイクロ波照射部：約300kg</p> <p>マイクロ波発振機など応用機器：約330kg</p>

検討された製膜因子は開放系での最適製膜条件をもとにし、原料ゲルの組成、合成時間、マイクロ波照射時間である。すなわち、NaA型ゼオライト膜用のアルミノシリケートゲル組成として $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ を固定し、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 60 \sim 180$ まで変化させた。

また、NaY 型用のアルミノシリケートゲル組成は $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.88$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ に固定し、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ を 45 ~ 60 まで変化させた。

円筒状ムライト多孔質支持体外表面（外径 12mm、内径 9mm、長さ 800mm、平均細孔径 $1\ \mu\text{m}$ 、気孔率約 40%）の皮膜を本研究で開発された自動研磨装置で取り除いた後、脱イオン水で洗浄した。市販の NaA 型あるいは NaY 型ゼオライト結晶粉末を種晶自動塗布装置で、この支持体外表面上へ薄く均一に塗布した後、60 ~ 70 °C で 3 時間乾燥させた。

合成には大型マイクロ波加熱装置（発信周波数 2451MHz）を用い、約 0.5kW ~ 4.9kW の出力を用いた。反応容器の形状は、パイレックス反応管（全長 400 ~ 1000mm、外径 40 ~ 150mm、内径 35 ~ 130mm）に冷却管を取り付けたものである。種結晶を塗布した 200mm 長の支持体をゲル組成 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 75$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ のゲル中に仕込み、出力 0.6kW で 30 分間合成して膜を得た。SEM 観察によれば、山口大の膜と同様膜厚 $10\ \mu\text{m}$ 程度で支持体表面が約 $5\ \mu\text{m}$ の結晶サイズで覆われていた。図 2 4 に、この膜の水 / IPA 系 (95 / 5) での浸透気化分離における供給濃度依存性を示す。マイクロ波加熱による膜は、従来法と同様の供給濃度依存性を示した。

結論

ゼオライト膜モジュールの大量生産を念頭においた高速連続製膜プロセスの構築のため、製膜の前処理工程である研磨処理と種結晶塗布処理の自動化を検討した。その結果、内 / 外径 9 / 12mm、長さ 800mm のムライト製の素管の自動研磨処理については、素管をローラー上で保持・回転させておき、600 番の砥石を 0.1Mpa の圧力で素管に押付ながら長手方向に 20 往復摺動させることにより、従来の手作業による研磨と同等の研磨処理ができた。また自動種結晶塗布処理については素管を両端で保持した状態で種結晶噴霧機を移動させながら種を吹き付け、その後シリコンゴム製のタイヤチューブ状のグリッパに素管をはさみ、グリッパに 0.17Mpa の空気圧をあたえて素管の外表面を 20 ストローク以上摺動させることにより従来の手作業による種結晶塗布と同等の処理ができた。このことにより、従来は 10 本の素管の前処理に約 1.5 時間の人手を必要としていたが、今回開発した自動化システムを使用することにより人手がほとんど不要となり大幅な省力化が可能となることが確認された。

またマイクロ波過熱を利用した実用化規模のゼオライト膜の製膜に関するスケールアップ因子を検討し、組成 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 75$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ のゲルを用いて前述の自動研磨及び自動種結晶塗布処理した長さ 200 mm の管を、大型マイクロ波加熱装置を使って出力 0.6KW で 30 分の合成処理を行ったところ、管の表面に NaA 型のゼオライト膜が合成されていることが確認でき、今後スケールアップの検討を進めることにより、実用化規模のマイクロ波加熱を利用した製膜方法が確立できる見通しを得た。

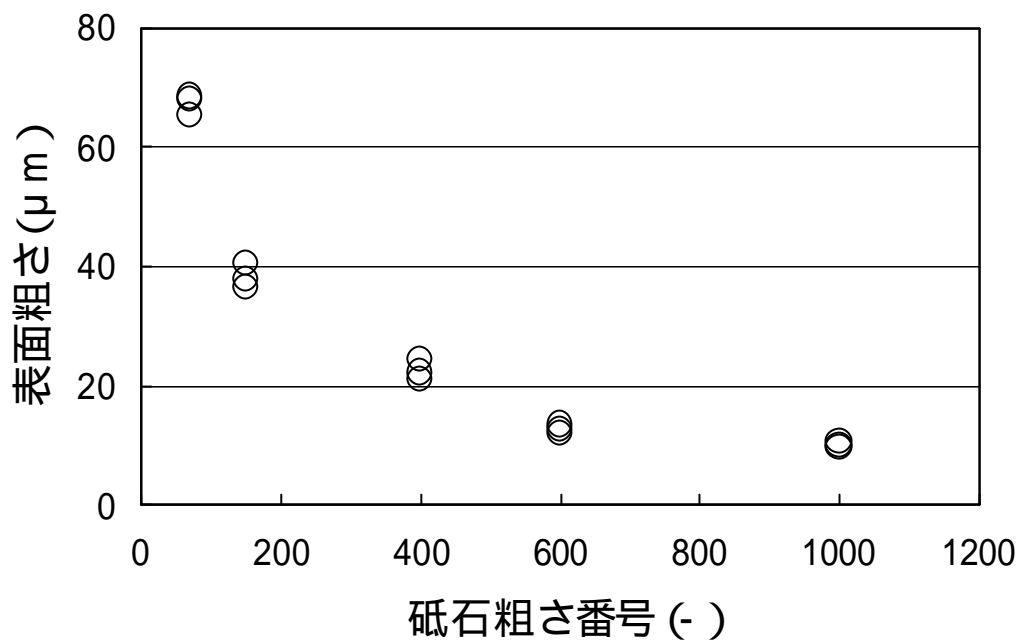


図 1 8 砥石の粗さと研磨面表面粗さの関係

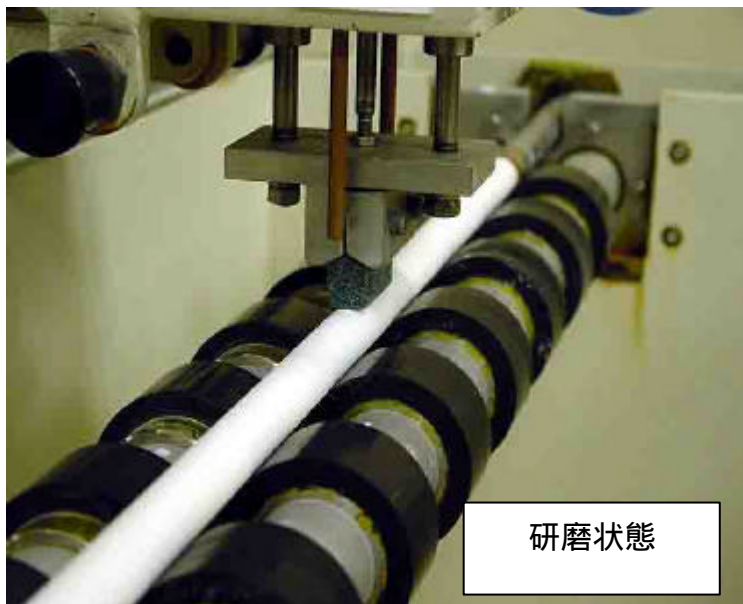


图 1 9 研磨装置写真

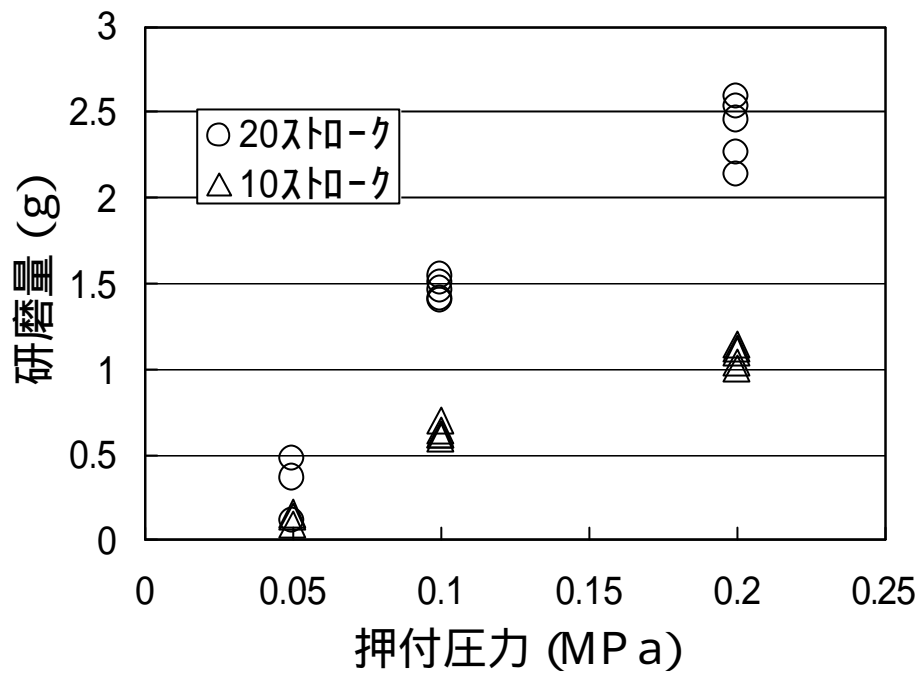


図 2 0 砥石押付圧力と研磨量



図 2 1 種結晶塗布装置写真



図 2 2 種結晶塗布状況による製膜合成結果



図 2 3 マイクロ波加熱装置写真

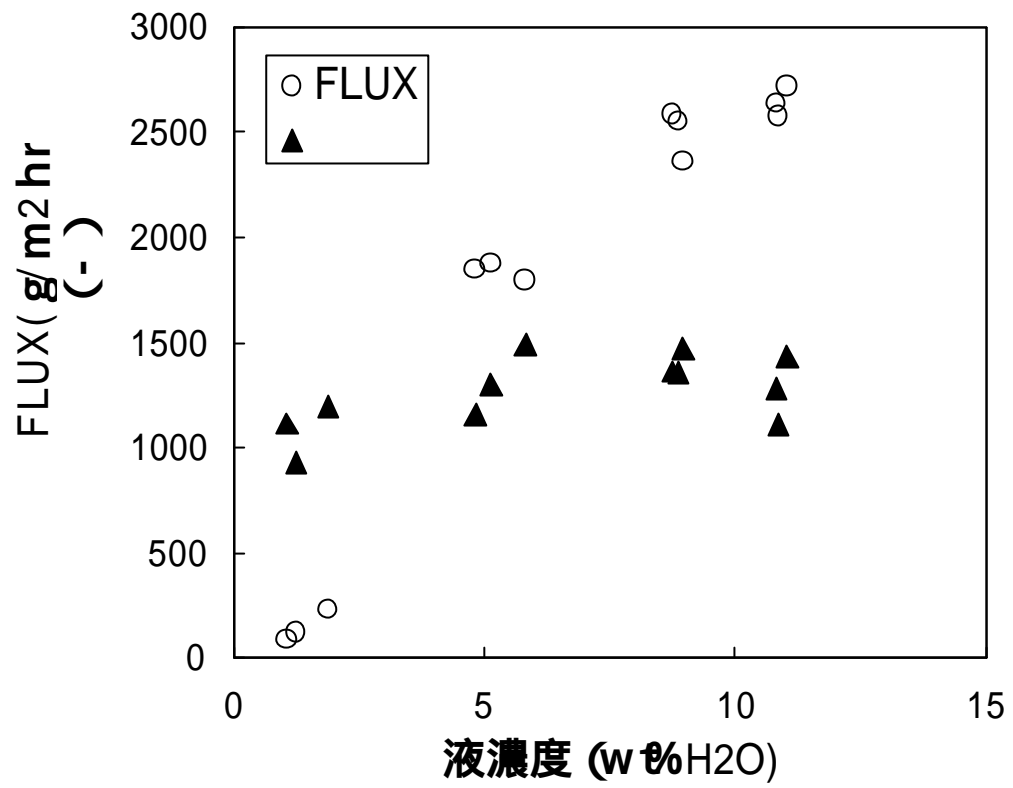


図 2 4 NaAゼオライト膜のIPA / 水系(95)の性能

ま と め

(1) 当該研究開発プロジェクト全体の進捗状況及び成果のまとめ

ゼオライト膜モジュールの大量生産を念頭に置いた高速連続製膜プロセスとして、1) 製膜の前処理行程である研磨処理と種結晶塗布処理の自動化により大幅な省力化が可能になった。2) マイクロ波加熱法によるA型およびY型ゼオライト膜の製膜法の合成条件を確立した。3) 原料ゲル組成ならびにマイクロ波照射条件を最適化し、従来加熱法に比べて短時間で分離選択性の優れたゼオライト膜の製膜が可能になった。マイクロ波加熱法で製膜したA型およびY型ゼオライト膜はとくに透過流速が従来加熱法の膜に比べて大きく、緻密な薄膜が支持体上に短時間に製膜可能である。さらに、A型ゼオライト膜においては原料ゲルを交換して製膜する事で種結晶をもちいない種なし合成も可能となった。さらに実用規模のゼオライト膜製膜に関するスケールアップ因子を検討し本方法の実用化の目処を得た。以上の成果は、ゼオライト製膜プロセスの生産性向上ならびに自動化システムによる品質向上に資するところ大である。

(2) 今後の展開

今回の開発の中で課題となった種結晶塗布工程での種結晶の使用量を減らす検討を行うとともに、本研究で確立したマイクロ波加熱法によるゼオライトの高速連続製膜法を、従来人手を使い長時間を必要としていたゼオライト膜の製膜合成工程を省力化し短時間で製膜が可能な実用技術として確立するため、今回設置した装置を利用した実用規模の膜での水熱合成の最適運転条件の検討を行い、ゼオライト膜の高速連続製膜プロセスの完成度をより高くし、平成14年3月までに最終的な実用化の目処を得たいと予定している。

最後に、平成11年度マッチングファンド方式による産学連携研究開発事業により行われた本研究の遂行に当たり、日本学術振興会およびNEDO担当各位をはじめご支援をいただいた皆様方に厚くお礼を申し上げます。

キーワード： ゼオライト膜、膜分離、水熱合成、マイクロ波加熱、無機膜

研究成果発表

- 1 岡本健一，最近のゼオライト膜の動向
化学装置，42，37(2000)
- 2 喜多英敏，マイクロ波加熱によるゼオライト膜の製膜
ケミカルエンジニアリング，45，446(2000)
- 3 喜多英敏，マイクロ波加熱によるゼオライト膜の作成
マイクロ波応用技術研究会(2000年5月)
- 4 喜多英敏，原田敏行，芝田哲三，岡本健一
マイクロ波加熱法によるゼオライト膜の製膜とその透過物性
膜シンポジウム2000，膜，No.12，109(2000)
- 5 喜多英敏，芝田哲三，川上英治，岡本健一

ゼオライト膜の高速連続製膜法の検討
化学工学会第66年会 , E115(2001)

6 H. Kita

Continuous Synthesis of Zeolitic Membrane by Microwave Heating
International Workshop on Zeolitic and Microporous Membranes 2001

7 H. Kita, T. Harada, T. Shibata, X. Lin, K. Okamoto ,

Microwave vs. Conventional Hydrothermal Synthesis of LTA, FAU and MFI Zeolite
Membranes and Their Permeation Properties

222nd American Chemical Society Meeting 2001

8 喜多英敏

ゼオライト膜のマイクロ波合成

マイクロ波効果・応用シンポジウム 2001