

多孔質材料細孔内の液相拡散機構と ゼオライト膜による水の選択分離に関する研究

学位論文内容の要旨

急速な経済成長を背景に一次エネルギー消費量の増大が進んでおり、化学工業プロセスのエネルギー消費効率のさらなる向上が求められている。化学工業プロセスを構成する単位操作の大部分は反応、分離操作であり、これらの操作には多孔質固体材料が触媒、分離材として広く用いられている。近年、多孔質固体触媒を用いる反応プロセスは高温条件下での気相反応から比較的低温で行える液相反応への転換が進んでいる。さらに、液相酸化反応への多孔体の適用が模索されている。しかし、最適な多孔質固体触媒の設計を行う上で重要となる細孔内の液相拡散に関する情報は十分ではなく、拡散機構解明が求められている。また、液相混合物の分離は蒸留操作によって実施されており、蒸留のみで高度精製を行う場合には蒸留塔段数の増加や複雑なプロセスが必要となりエネルギー多消費型プロセスとなる。このため、エネルギー消費の少ない新規分離プロセスの開発が求められる。そこで本研究では、ミクロ-メソ多孔体細孔内の液相拡散機構の解明を行うとともに、水/有機混合溶液からの水の高透過速度と高分離能を実現するゼオライト膜の合成と、これを利用した高度分離プロセスの開発を目的とした。

第1章の序論に続き、第1部では、多孔質材料細孔内の液相拡散係数測定方法の提案と拡散機構の解析を行った。第2章では、まずベンゼン/シクロヘキサン溶液のラマンスペクトルから溶液中のベンゼン濃度の経時変化を in-situ で測定することが可能であることを見出した。そこで、この溶液をモデルにラマン分光法を利用した定容法による新規多孔質材料細孔内の液相拡散係数測定法を提案した。次に、ベンゼン分子径と同程度の細孔径を有する MFI 型ゼオライトの一種であるシリカライトを吸着剤に用い、攪拌速度、ペレットサイズ、粒子サイズの測定条件を変え、細孔内拡散係数の実測を行い、測定値の妥当性の検証を行った。その結果、溶液の攪拌速度、ペレットサイズ、シリカライトの粒子サイズに依らず細孔内拡散係数は等しい値を得た。これより、本研究で提案した拡散係数測定法では、境界膜および粒子間の物質移動抵抗が無視小の条件で細孔内拡散係数を測定可能であることが明らかとなった。さらに、気相、液相でのシリカライト細孔内のベンゼンの拡散係数を実測し、比較した。この結果、ベンゼン分子はシリカライトの細孔壁の影響を強く受けながら細孔内を移動するため、バルク相の状態に依らず同一の機構で細孔内を拡散することが判明した。

第3章では、細孔サイズの異なる8種類の多孔質材料を用い、ベンゼン/シクロヘキサン溶液系におけるベンゼンの液相細孔内拡散係数を実測した。その結果、細孔内でのベンゼンの液相拡散係数は細孔の大きさに依存しており、メソ孔はミクロ孔に比べ細孔径が大きいにも関わらずベンゼンの液相細孔内拡散係数はミクロ孔内のものと同程度かそれより小さい値となることが判明した。次に、各多孔質材料細孔内でのベンゼンの液相拡散係数の活性化エネルギーを求め比較した。その結果、メ

ソ孔領域での活性化エネルギーはマクロ孔領域の値に近い値であり、メソ細孔内でのベンゼンの拡散は細孔内に吸着した分子と細孔内を拡散する分子との分子間相互作用を強く受けて拡散することを明らかにした。さらに、液相細孔内拡散機構は形状拡散領域、遷移領域、分子拡散領域の3つの領域に分類することができることを示した。

第4章では、ベンゼンを拡散物質とし、異なる2種類の溶媒を用い細孔サイズの異なる多孔質材料細孔内の液相拡散係数を実測した。その結果、メソ多孔体細孔内でのベンゼンの液相拡散係数は、ベンゼン/シクロヘキサン系に比べ、ベンゼン/イソプロパノール(IPA)系で小さい値となることを見出した。また、ベンゼン吸着量は拡散係数と同様にベンゼン/シクロヘキサン系に比べ、ベンゼン/IPA系で小さい値を示し、メソ細孔内ではIPA分子が細孔表面のシラノール基と親水的な親和力により、細孔表面に積極的に吸着することで拡散分子が拡散するための有効径が小さくなり、拡散係数が小さい値となることを示した。

第2部においては、親水性シリカライトナノクリスタル積層膜の開発と水/有機混合溶液からの選択脱水和新規分離プロセスの開発を行った。第5章では、まずアルミナフィルター上に単分散なシリカライトナノクリスタルを濾過法により均一に積層させ、その上部に水熱合成法によりシリカライト保護層を形成し、最後に液相酸化処理により親水性を付与した親水性シリカライトナノクリスタル積層膜の開発に成功した。次に、パーバレーション(PV)法によりアセトン-水混合溶液からの分離試験を行った。その結果、選択的な水の分離に成功し、従来法で合成した緻密な親水性シリカライト膜に比べ約100倍速い透過速度を示した。これより、高い分離係数、水の高透過速度には水分子が透過する親水的なチャンネルの増加が原因となることを明らかとした。

第6章では、水の透過速度、分離係数の向上を目的として、まずナノクリスタルの積層厚について検討した。その結果、ナノクリスタルが単分子層の条件では、保護層形成時に膜は緻密な膜となり、ほとんど水は透過しないことを明らかにした。一方、ナノクリスタル層を1.3、4.0 μm とした膜では、水の透過速度、分離係数は向上し、保護層形成時のナノクリスタルの二次成長による結晶成長量が透過速度、分離係数に影響を及ぼすことを明らかにした。次に、異なる3種類の粒子径の異なるナノクリスタルを用い、親水性シリカライトナノクリスタル積層膜を合成し、アセトン-水混合溶液からの分離試験を行った。その結果、ナノクリスタルサイズを小さくすることで、水の透過速度、分離係数が向上することを明らかとした。

第7章では、まず酢酸、エタノール、アセトン、イソプロパノールを有機溶媒に用い親水性シリカライトナノクリスタル積層膜を用いたPVによる水/有機混合溶液からの水を選択分離能を検討した。その結果、有機溶媒の種類に関わらず水の透過係数は等しく、水のみを原料とした場合と透過係数が等しいことを明らかとした。さらに、分離特性は有機溶媒と積層膜表面シラノール基との親和性に影響を受けることを明らかとした。次に、以上の結果から、新規高度分離プロセスとして、蒸留とゼオライト膜によるPVを組み合わせた分離プロセスの提案を行い、プロセスシミュレーター(Pro II)を用いプロセス全体の消費エネルギーを評価し、従来の蒸留のみによるプロセスと比較を行った。その結果、提案する新規分離プロセスは従来のプロセスに比べエネルギー消費量の約60%を削減可能であることを明らかとし、新規分離プロセスの有効性を示した。

本研究では、新規液相細孔内拡散係数測定法を開発し、多孔体細孔内のベンゼンの液相拡散機構を明らかとした。また、熱安定性、耐酸性に優れる親水性シリカライトナノクリスタル積層膜を開発し、種々の水/有機混合溶液からの水を選択分離に成功した。さらに、蒸留と本膜を用いたPVとを組み合わせたプロセスが、蒸留のみのプロセスに比べ省エネルギープロセスとなることを明らかとした。本研究の成果は化学工業プロセスの省エネルギー化に大きく貢献するものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 教 授 荒 井 正 彦

副 査 教 授 向 井 紳

副 査 准教授 多 湖 輝 興

学 位 論 文 題 名

多孔質材料細孔内の液相拡散機構と ゼオライト膜による水の選択分離に関する研究

近年、液相反応への多孔質固体触媒の適用が模索されている。しかし、固体触媒の設計を行うために必要な細孔内の液相拡散に関する情報は十分ではなく、拡散機構の解明が求められている。また、化学プロセス内の蒸留塔による高度分離はエネルギー多消費型プロセスとなるため、エネルギー消費の少ない新規分離プロセスの開発が求められている。そこで本研究では、ミクロ-メソ多孔体細孔内の液相拡散機構の解明を行うとともに、その知見を基にした水/有機混合溶液からの水の高透過速度と高分離能を実現するゼオライト膜の合成と、これを利用した高度分離プロセスの開発を目的とした。

第1章序論は序論であり、固体触媒内の拡散機構とその測定法、および液体混合物の分離技術と問題点を整理し、これら問題点を解決する新規分離法を提案している。

本論文は2部構成に成っている。第1部は第2章から第4章から成り、多孔質材料細孔内の液相拡散係数測定方法の提案と拡散機構の解析を行っている。

第2章では、ラマン分光法を利用した定容法による新規多孔質材料細孔内の液相拡散係数測定法を提案している。MFI型ゼオライトであるシリカライト内について、本法をシクロヘキサン溶媒中のベンゼンの拡散係数測定に適用している。シリカライトの細孔径はベンゼン分子サイズと同等であるため、細孔壁の影響が支配的であり、気相と液相では同一の機構で細孔内を拡散することを明らかにした。

第3章では、細孔サイズの異なる8種類の多孔質材料を用い、ベンゼン/シクロヘキサン系におけるベンゼンの液相細孔内拡散係数を実測した。その結果、メソ細孔内でのベンゼンの拡散は細孔内に吸着した分子と細孔内を拡散する分子との分子間相互作用を強く受けるため、ミクロ孔に比較して液相細孔内拡散係数は小さい値となることを見出した。さらに、液相細孔内拡散機構は形状拡散領域、遷移領域、分子拡散領域の3つの領域に分類することができることを示した。

第4章では、ベンゼン/シクロヘキサン系とベンゼン/イソプロパノール (IPA) 系について8種類の多孔体内のベンゼンの拡散係数を実測した。その結果、メソ細孔内では溶媒であるIPA分子が細孔表面のシラノール基上に吸着することでベンゼン分子が拡散するための有効径が小さくなり、シ

クロヘキサン溶媒に比較して拡散係数が小さくなることを見出した。

第2部は、第5章から第7章から成り、親水性シリカライトナノクリスタル積層脱水膜の開発と水/有機混合溶液からの選択脱水プロセスの開発を行った。

第5章では、まずアルミナフィルターを担体として親水性シリカライトのナノクリスタル積層膜の開発を行った。そして、この膜を用いたパーバレーション(PV)法によりアセトン-水混合溶液からの選択脱水に成功し、従来法で合成した緻密な親水性シリカライト膜に比べ約100倍速い透過速度を実現した。

第6章では、粒子径が60,100,150 nmの親水性シリカライトのナノクリスタルを積層した膜を用いてアセトン-水混合溶液からの分離試験を行った。その結果、ナノクリスタルサイズを小さくすることで、水の透過速度、分離係数が向上することを明らかにした。

第7章では、酢酸、エタノール、アセトン、イソプロパノールを有機溶媒に用い親水性シリカライトナノクリスタル積層膜を用いたPVによる水/有機混合溶液からの水の選択分離能を検討した。その結果、有機溶媒の種類に関わらず水の透過係数は水のみを原料とした場合に等しいことを見出した。そして、分離特性は有機溶媒と積層膜表面シラノール基との親和性に影響を受けることを明らかにした。さらに、蒸留とゼオライト膜によるPVを組み合わせた分離プロセスの提案を行い、プロセスシミュレーター(Pro 2)を用いたプロセス全体の消費エネルギーを評価した。提案プロセスは蒸留のみを用いたプロセスに比べてエネルギー消費量の約60パーセントを削減可能であることを明らかにした。

第8章は結論であり、第2章から第7章の成果を纏めた。

これを要するに、著者は新規液相細孔内拡散係数測定法を考案して、多孔体細孔内のベンゼンの液相拡散機構を解析することに成功している。この拡散機構を基に、熱安定性、耐酸性に優れる親水性シリカライトナノクリスタル積層膜を開発し、種々の水/有機混合溶液からの水の選択分離に成功するとともに、蒸留と本膜を用いたPVとを組み合わせたプロセスが、蒸留のみのプロセスに比べ省エネルギープロセスとなることを明らかにした。これら成果は細孔内物質移動の観点から液相反応用固体触媒の設計法ならびに高度分離・精製用脱水膜の開発に貢献するところ大なるものがある。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。