

論文の要旨

題目 多孔質オルガノシリカ膜の開発と水分離プロセスへの応用

(Development of organosilica porous membranes and application to water separation)

氏名 森山 教洋

膜分離は、エネルギー消費の少ない分離技術として、近年、注目を集めている。特に、水は極めて基本的かつ重要な物質であり、水製造や脱水・脱湿など、液相のみならず気相における非常に多くのプロセスで、膜による水分離が必要とされる。適用系が多岐に亘るため、膜の使用環境も広い温度、圧力、pH 範囲に亘る。現在、実用化されている膜のほとんどは製膜が容易な高分子膜であるが、高温、高圧、高/低 pH など過酷な条件下では使用が困難である。したがって、過酷な条件下でも使用可能な無機多孔膜として、ゼオライト膜、シリカ膜の開発が盛んに行われている。特に、シリカ膜は水素ガスの分離において他材料の膜を凌駕する高い選択透過性を示すことから、水の分離においても高性能を示すことが期待されるが、ネットワークの骨格であるシロキサン結合 (SiOSi) が加水分解するために水熱安定性に乏しいことが知られている。一方で、シリコン原子間を有機架橋したシリカ膜であるオルガノシリカ膜は、シリカに由来する高いガス選択透過性を有しながらも水熱安定であり、水分離への応用が可能である。しかし、オルガノシリカ膜の水分離に関する報告は限定的であり、iso-propanol および tert-butanol の浸透気化脱水に集中している。特に、水蒸気/非凝縮性ガスの分離に関する報告はない。本研究では、オルガノシリカ膜によるオルガノシリカ膜による水分離の高度化と透過機構の理解を目的とし、製膜・応用・モデルの各要素技術の視点から研究を進め、相互に関連付けた。膜分離は上流/下流側の相状態によって、逆浸透 (液体/液体)、浸透気化 (液体/気体)、蒸気透過 (気体/気体) と分類されるが、ここでは中温-高温で運転されるが多い浸透気化および蒸気透過を研究の中心とした。本論文の構成は以下の通りである。

第1章では、膜による水分離を分離系および膜材料の視点から記述し、本研究の位置づけを示した。

第2章では、ゾルゲル法によって作製されるオルガノシリカ膜の細孔形成メカニズムを明らかにし、分離対象に応じて膜細孔径を任意に制御する技術を確立することを目的とした。膜の細孔は、前駆体である bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)の加水分解反応 ($\text{SiOEt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiOH} + \text{EtOH}$) と次いで起こる縮重合反応 ($2\text{SiOH} \rightarrow \text{SiOSi} + \text{H}_2\text{O}$) により形成される。製膜工程においては、ゾル調製工程 (液相, 第1工程) および膜焼成工程 (固相, 第2工程) で反応が進行すると考えられる。ここでは、ゾル調製時の酸触媒量が各工程における反応性と細孔構造に及ぼす影響を FT-IR, NMR, 窒素吸着、陽電子消滅寿命測定および膜の純ガス透過により詳細に評価した。酸触媒が少ないとき、加水分解が完全には進行せず、焼成後の膜の架橋度 (SiOSi の量) は小さかった。したがって、大きな膜細孔が形成されたと考えられる。酸触媒量が中程度であるときは、加水分解・縮重合が完全に進行し、高い膜の架橋度が得られた。さらに、膜焼成工程において、ゾルに残存していた多くの SiOH が高密度な固相で SiOSi 結合を形成した影響で、小さな膜細孔径が得られたと考えられる。

一方で、酸触媒量が多いとき、完全な加水分解・縮重合により高い架橋度は得られるものの、ゾル調製工程で縮重合がよく進行するために、ゾル調製工程(膨潤環境)で形成した SiOSi が膜の細孔構造を支配した。ゆえに、大きな膜細孔径となったと考えられる。上記のメカニズムに基づき、酸触媒量を制御することで、膜細孔径を任意に制御可能であることを明らかとした。

第3～4章では、有機溶媒の浸透気化脱水を研究対象とした。第3章では、細孔径を制御した膜を用いて、各種アルコール、アセトンおよび NMP の浸透気化脱水を行った。オルガノシリカ膜はいずれの溶媒に対しても安定であり、細孔径を適切に制御することで高い選択透過性を示すことが明らかとなった。また、純ガス透過および浸透気化脱水における透過率を透過分子の分子径に対してプロットすると、純ガス透過率と浸透気化透過率の間に高い類似性が確認された。これは、ガスと浸透気化の双方で分子ふるいによる分離が支配的であること、有機溶媒中においても膨潤等による細孔構造変化がないことに起因すると考えられる。

第4章では、純ガス透過と浸透気化の透過機構の類似性に基づき、純ガス透過実験の結果に基づいて浸透気化性能を予測する方法を提案した。ここでは、BTESE を含む 5 種類の前駆体からなるオルガノシリカ膜と 2 種類の前駆体からなるシリコンカーバイド膜について、純ガス透過性能と浸透気化性能の間に相関を見出すことを試みた。浸透気化における水(分子径:0.2955 nm)の透過率は水素(分子径:0.289 nm)の透過率との間に高い相関性を示した。これは水と水素の分子径が類似しており、主として透過する細孔が同じであるためだと考えられる。透過率比に関しても同様に、分子径の類似したガス分子と溶媒分子を関連付けることで、純ガス透過と浸透気化の間に高い相関性が確認された。これらの相関に基づいて、純ガス透過性から、浸透気化性能を予測可能であることを明らかとした。純ガス透過は浸透気化に比べて非常に簡便であるため、本手法に基づく予測は、膜開発や膜の品質管理に有効であると考えられる。

第5～9章では、水蒸気と非凝縮性ガスの分離を行う湿りガス分離(80～200°C)を研究対象とした。膜の選択透過性が非常に高い場合、混合ガスの分離では膜モジュールの入口から出口にかけて供給流体の組成が大きく変化する。このような場合には、実験データから透過率を求める汎用算出式が正確ではないことを見出した。第5章では、湿りガス分離実験に先立ち、数値シミュレーションに基づいて、汎用算出式で透過率を正しく評価できる実験条件をマッピングした。

第6章では、オルガノシリカ膜の湿りガス分離性能を世界で初めて評価した。特に細孔径を 0.42 nm に制御した膜は、各種ゼオライト膜など既報トップ性能の膜と同程度の選択性を有しながら、3～10 倍高い水蒸気透過性を示し、処理量の面で大きなブレイクスルーを果たした。

第7章では、水熱安定性の観点から、オルガノシリカ膜の改良を行った。従来のオルガノシリカ膜は大気圧条件で運転した場合には高い安定性を示した。一方で、加圧条件で運転した場合には、オルガノシリカ分離層の下地であるシリカジルコニア中間層の内部で水蒸気が凝縮し、中間層の劣化を引き起こすという新たな課題を見出した。そこで、シリカジルコニアの代わりにオルガノシリカナノ粒子で中間層を構成した改良型オルガノシリカ膜を提案し、新規に開発した。改良型膜は 200°C の加圧水蒸気の透過実験において非常に安定であり、2週間後においても高い水蒸気選択透過性(水透過率: 5×10^{-6} mol/(m² s Pa)、水/窒素透過率比:350)を示した。

第8章では、オルガノシリカ細孔構造の最適化を目的として、サブナノ多孔膜とナノ多孔膜による湿りガス分離性能の比較を行った。ナノ多孔膜では、サブナノ多孔膜のような分子ふるいによる分離は期待できないが、高圧ではナノ細孔内での水蒸気の毛管凝縮を利用し、非凝縮性ガスの透過を阻害できる可能性がある。150°C の湿りガス分離において、ナノ多孔膜はサブナノ多孔膜の2倍程度の高い水透過率を示したが、常圧ではほとんど水蒸気/非凝縮ガス分離性が得られなかった。毛管凝縮が開始したと考えられる水蒸気圧 360 kPa-a では、透過率比が 10 まで向上したが、十分な分離性を得るには、より高圧が必要であることが予想される。一方で、サブナノ多孔膜は分子ふるいに基づく 500-700 の透過率比を全ての圧力で示した。したがって、中高温の水蒸気/非凝縮ガス分離には、サブナノ多孔膜を用いるのが適切であると結論付けた。

第9章では、Al イオンをドーピングすることで、オルガノシリカサブナノ多孔膜の親水化を試みた。Al ドープオルガノシリカ膜では、湿りガス雰囲気 (150°C, 水蒸気圧 200 kPa-a) における水素透過率が、乾燥雰囲気の場合よりも約 90% 小さかった。これは水蒸気存在によって水素の透過が約 90% 阻害されたことに相当し、通常のオルガノシリカ膜の約 50% 阻害よりも顕著であった。親水化された細孔内で水蒸気の凝縮が促進されたためと考えられる。結果として、Al ドープを行うことで、湿りガス分離 (水蒸気/水素, 水蒸気/窒素) における水蒸気選択性が向上した。

第10章では、逆浸透・浸透気化・蒸気透過の3つの透過モードの関係性を理論的・実験的に明らかにすることを目的とした。これらは、これまで独立した別個の(異なる)透過式で表現されていたが、ここでは、化学ポテンシャル勾配に基づいた多孔膜の透過モデル(化学ポテンシャルモデル)を展開し、活量基準の透過率である K 値を用いることで透過モードによらず膜の透過性を統一的に表現可能であることを理論的に示した。さらに、純水透過実験(上流-下流差圧:100 kPa, 150°C)において、上流圧を 100 kPa-a から 1000 kPa-a にかけて徐々に変化させることで、蒸気透過→浸透気化→逆浸透と変化させ、各透過モードでの透過流束を得た。得られた透過流束を上述のモデルに基づいて解析すると、透過モードに依らない連続的な K 値が得られ、モデルの妥当性が実験的に検証された。このように、3つの透過モードを連続的に評価したことは、世界で初めての成果である。

第11章では、本論文を総括し、結言とした。