

## 学位論文概要

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

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。本論文では、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て、製膜・応用・モデルの各要素技術の視点から研究を行った。膜開発に加え、溶媒脱水、水蒸気回収、膜の評価手法、透過モデリングなど多面的に研究を展開し、相互に関連付けてきた。

オルガノシリカ膜による分離は、微細孔を利用した“分子レベルのふるい分け”であるため、対象分子の大きさに応じて有効な膜細孔径が異なる。ゾル・ゲル法による製膜プロセスを詳細にモニタリングし、ゾル調製工程(液相)と焼成工程(固相)の二段階で起こる細孔形成を区別してそれぞれ定量化することで、細孔形成メカニズムを明らかにした。さらに、固相での脱水縮合反応が細孔径を決定づけるカギであること、固相での反応はゾル調製時の酸触媒量に強く依存することを明らかとした。酸触媒量を調整することで、膜細孔径を 0.4~0.6 nm の範囲で任意に制御可能とした。

分離対象に応じて膜細孔径を任意に制御可能となったため、有機溶媒の脱水に研究を展開した。細孔径を適切に制御することで、オルガノシリカ膜が各種アルコール、アセトン、NMP のすべてに対し優れた脱水性能を示すことを実験的に明らかにした。また、脱水性能が単成分ガスの透過性能と膜材料によらず高い相関関係にあることを見出し、この相関に基づいてガス透過性能から有機溶媒脱水性能を予測する新規手法を提案した。ガス透過法は吸着などによる膜性能変化を伴わずかつ簡便な手法であるため、本手法に基づいて有機溶媒脱水性能を予測することは脱水膜の開発に有用である。

さらに、オルガノシリカ膜の水蒸気/非凝縮性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。このオルガノシリカ膜は大気圧で運転した場合には安定であったが、加圧条件で運転した場合には経時的に水蒸気透過性が低下した。オルガノシリカ分離層の下地である親水的なシリカジルコニア中間層で水蒸気が凝縮し、中間層が緻密化したと考え、中間層がオルガノシリカナノ粒子で構成される改良型オルガノシリカ膜を新規に開発した。改良型は従来型と初期性能は変わらないが、加圧水蒸気下でも高い安定性を示した。さらに、水蒸気条件に応じた膜構造の最適化や金属ドーピングによる選択性の一層の向上にも成功した。また、オルガノシリカ膜は水蒸気透過性が極めて大きいため、分離対象の組成が膜モジュール入口から出口にかけて大きく変化する。このような場合に実験データから透過率を求める算出式が正確ではないことも見出し、数値シミュレーションに基づいて算出式の適用可能範囲を分かりやすくマッピングした。

上述の研究の中で、オルガノシリカ膜では水蒸気(分子径:0.2955 nm)が、最も小さな分子であるヘリウム(分子径:0.26 nm)よりも 10 倍以上高透過であるという特異的な透過現象を見出した。気体分離と液体分離では透過性は分子サイズに依存したことから、この特異性はヘリウムが常に気体であるのに対し、水蒸気が膜内で液相を形成することに由来すると考えられる。従来、気体の透過性と液体の透過性は同一指標で評価できていなかったが、化学ポテンシャルに基づいたモデルで気体と液体の透過性を比較可能であることを明らかにした。モデルと実験の双方より、膜内の相状態が気体から液体に変化すると水の透過性が最大で数十倍に増加することが示された。