

令和元年6月18日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06833

研究課題名(和文) 極性有機溶媒へ適用可能な高性能なナノろ過システムの開発

研究課題名(英文) Nano filtration system for polar organic solvent

研究代表者

西浜 章平 (Nishihama, Syouhei)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：00347668

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、極性有機溶媒へ適用可能な高性能なナノろ過システムの開発を目的として、(1)ゼオライトコーティング膜の調製法の確立、(2)MFI型ゼオライトコーティング膜を用いたポリエチレングリコール(PEG)のナノろ過、(3)MFI型ゼオライトコーティング膜を用いた金ナノ粒子のナノろ過について研究を行った。調製したMFI型ゼオライトコーティング膜は、ジメチルホルムアミド(DMF)中においても高いナノろ過性能を発揮し、5nmの金ナノ粒子を90%以上阻止可能であることを明らかにした。また、本ナノろ過システムに濃度分極モデルを適用し、その性能を定量的に評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、多くの化学工業において、製品を合成後の極性有機溶媒を中心とした反応溶液中から、未反応物や残留した反応試薬を簡便に分離する手法が求められている。これらの系に対しては、ナノろ過システムが最適であると考えられているにもかかわらず、極性有機溶媒へ適用可能な分離膜が存在しないため、他の分離手法を用いる必要が生じている。本研究では、無機材料であることから極性有機溶媒に対して高い耐久性を有するMFI型ゼオライトコーティング膜を調製し、極めて高いナノろ過性能を有していることを明らかにした。本研究で得られた成果は、新規な分離システムの開発に大きく貢献することが可能であると期待できる。

研究成果の概要(英文)：In the present work, nano filtration system for polar organic solvent system was investigated based on (1) preparation method of zeolite coated membrane, (2) nano filtration of polyethylene glycol with MFI-zeolite coated membrane, and (3) nano filtration of gold nano particles with MFI-zeolite coated membrane. The MFI-zeolite coated membrane has potential as nano filtration membrane in dimethylformamide (DMF) solvent, and nano filtration with high rejection yield for gold nano particles (5 nm) can be achieved. The nanofiltration system was quantitatively analyzed based on concentration polarization model.

研究分野：分離工学

キーワード：膜分離

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

液相膜分離システムは、膜のサイズ認識能により溶媒と溶質や懸濁粒子を高度に分離する手法である。現在は、有機高分子系の分離膜が、水処理や海水淡水化等の分野で幅広く利用されている。有機高分子膜は、加工が容易で、透過流束が高いという長所がある一方で、機械的強度や耐薬品性能が低いという欠点がある。特にアセトニトリルやジメチルホルムアミド等の極性有機溶媒中では膜が膨潤溶解するため利用できない。近年、多くの化学工業において、製品を合成後の極性有機溶媒を中心とした反応溶液中から、未反応物や残留した反応試薬を簡便に分離する手法が求められている。これらの系に対しては、ナノろ過システムが最適であると考えられているにもかかわらず、極性有機溶媒へ適用可能な分離膜が存在しないため、他の分離手法を用いる必要が生じている。従って、極性有機溶媒へ適用可能な分離膜およびナノろ過システムの開発は、必須の課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、極性有機溶媒へ適用可能な高性能なナノろ過システムの開発を目的として研究開発を行った。コーティングする無機粉末としては、細孔径や親水性・疎水性の制御が可能なゼオライトが有利であると考えられることから、ゼオライトをコーティングした無機分離膜の開発、および極性有機溶媒中における膜分離性能の評価試験を行った。

3. 研究の方法

本研究では、極性有機溶媒へ適用可能な高性能なナノろ過システムの開発を目的として、(1)ゼオライトコーティング膜の調製法の確立、(2)MFI 型ゼオライトコーティング膜を用いたポリエチレングリコール (PEG) のナノろ過、(3)MFI 型ゼオライトコーティング膜を用いた金ナノ粒子のナノろ過について研究を行った。

4. 研究成果

(1)ゼオライトコーティング膜の調製法の確立

ゼオライトコーティング膜の調製は、二次成長法を用いて行った。すなわち、まず各ゼオライトの種結晶を調製し、これを支持体に塗布した後に、別途調製した前駆体溶液中へ浸漬し、支持体ごと水熱合成した。本手法により、LTA 型ゼオライトコーティング膜、MFI 型ゼオライトコーティング膜、ならびに FAU 型ゼオライトコーティング膜を調製した。調製した膜は、走査型電子顕微鏡、および粉末 X 線回折により評価した。

本研究では支持体として、 γ -アルミナを採用し、形状としては平板および管状の 2 種類を用いた。実際のナノろ過試験においては、MFI 型ゼオライトをコーティングした管状膜を用いて行った。調製した MFI 型ゼオライトコーティング膜の代表的な表面および断面の SEM 写真を図 1 に示した。

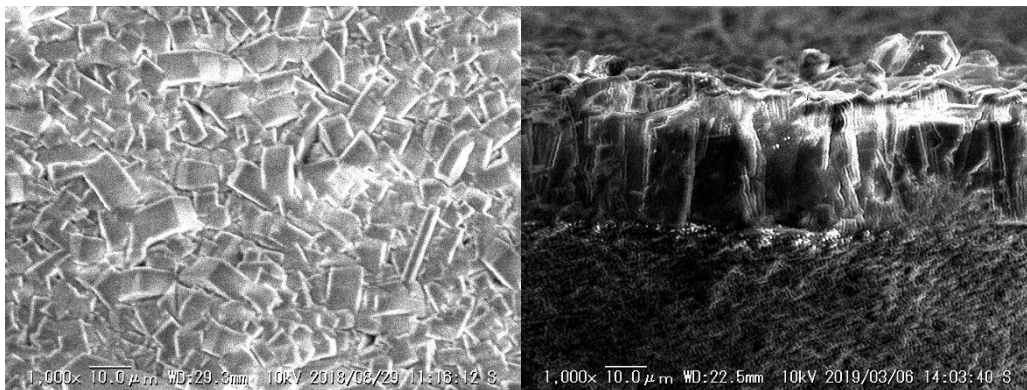


図 1 調製した MFI 型ゼオライトの SEM 写真

(2)MFI 型ゼオライトコーティング膜を用いたポリエチレングリコール (PEG) のナノろ過

上記で調製した MFI 型ゼオライトコーティング膜を用い、図 2 に示すような装置を用いて、クロスフロー型のナノろ過試験を行った。ナノろ過試験は、溶媒としてジメチルホルムアミド (DMF) を用い、モデル対象物質としてポリエチレングリコールを用いた。しかし、調製した MFI 型ゼオライトコーティング膜では、DMF 中の PEG の阻止はできなかった。一方で、溶媒を水として、水中の PEG のナノろ過を同じ膜を用いて行ったところ、高い阻止率が得られた。これは、PEG は水および DMF 中で存在形態が異なり、水中では凝集体として存在しているのに対し、DMF 中では孤立分散しているためであることが示された。従って、DMF 中のナノろ過のモデル対象物質としては PEG は不適切であることが明らかとなった。以降は、サイズの変化がないと考えられる金ナノ粒子を用いて検討を行った。

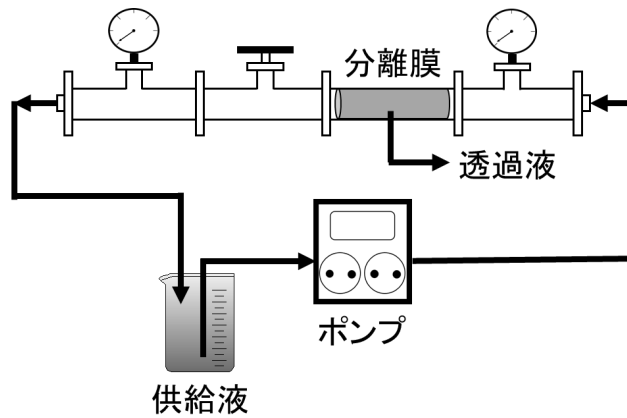


図2 クロスフロー型ナノろ過実験装置の概略

(3) MF1 型ゼオライトコーティング膜を用いた金ナノ粒子のナノろ過

MF1 型ゼオライトコーティング膜を用いた DMF 中の金ナノ粒子 (5 nm) のナノろ過試験を行った。透過試験の代表的な結果を図 3 に示す。これより、調製した MF1 型ゼオライトコーティング膜は DMF 中の PEG を 90%以上阻止可能であることが示された。

調製したゼオライトコーティング膜による DMF 中の金ナノ粒子のナノろ過について、圧力や膜面線速度などの操作パラメータを変化させ、ナノろ過性能について評価した。得られた結果を濃度分極モデルにより評価した結果、膜の調製法により、濃度分極の程度が異なることを定量的に明らかにした。また、濃度分極を考慮にいれた真の阻止率は、全ての場合において 97%以上となり、MF1 型ゼオライトコーティング膜が DMF 溶媒中に対して、極めて高い分離性を有していることが示された。

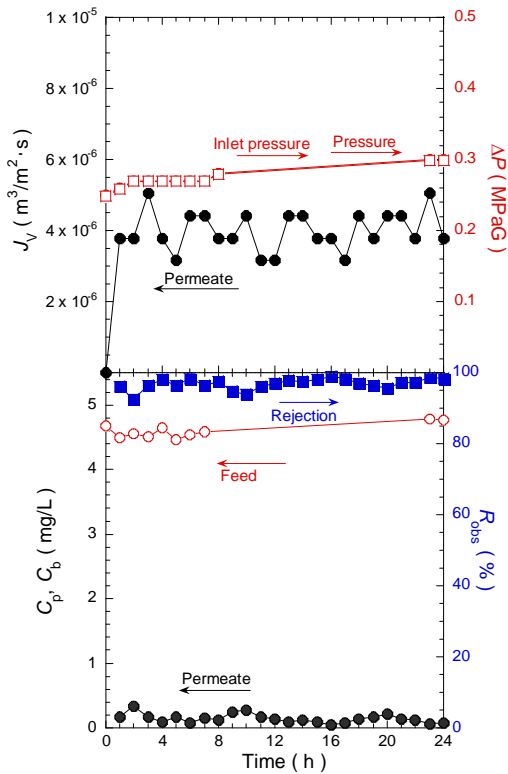


図3 MF1 型ゼオライトコーティング膜による DMF 中の金ナノ粒子のナノろ過の代表的な結果

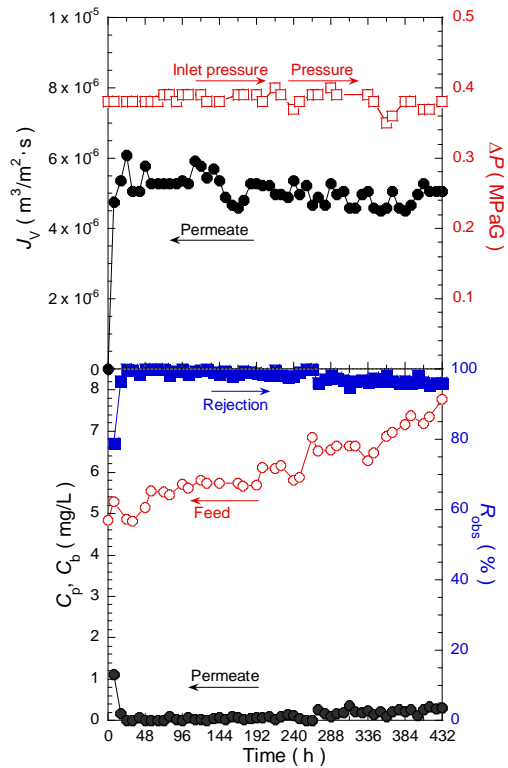


図4 MF1 型ゼオライトコーティング膜による DMF 中の金ナノ粒子のナノろ過の長時間試験

最後に、ナノろ過の長時間試験を行った、結果を図 4 に示す。18 日程度は 90%以上の高い阻止率を得ることが可能であったが、それ以降は阻止率の若干の低下が確認された、一方で透過流束および圧力にはほとんど変化はなく、安定した運転が可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 4件)

Ultrafiltration System in DMF Using MFI Zeolite-Coated Membrane

俵慎二、西浜章平、吉塚和治

The 31th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2018)

2018年12月1日、Chiang Mai University、チェンマイ・タイ

Ultrafiltration for Polar Organic Solvent Using Inner Pressure Type Zeolite-Coated Tubular Membrane

俵慎二、西浜章平、吉塚和治

The 30th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2017)

2017年12月2日、KAIST、大田・韓国

MFI型ゼオライトコーティング膜によるDMF中のPEGの限外ろ過

俵慎二、西浜章平、吉塚和治

第54回化学関連支部合同九州大会

2017年7月1日、北九州国際会議場

Nanofiltration System for Polar Organic Solvent Using Zeolite-Coated Membrane

渡里哲平、西浜章平、吉塚和治

The 29th International Symposium on Chemical Engineering

2016年12月3日、フェニックス・シーガイア・リゾート コンベンションセンター

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

特記事項無し

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：吉塚和治

ローマ字氏名：Kazuharu Yoshizuka

所属研究機関名：北九州市立大学

部局名：国際環境工学部

職名：教授

研究者番号(8桁): 70191567

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。