

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06548

研究課題名(和文) 酢酸分離用無機系逆浸透膜の開発

研究課題名(英文) Development of inorganic based reverse osmosis membranes for acetic acid separation

研究代表者

野村 幹弘 (Nomura, Mikihiro)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：50308194

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：酢酸分離用無機系逆浸透膜の開発を行った。製膜は、シリカ源としてフェニル基を2つもつDiphenyldimethoxysilaneを用い、対向拡散CVD法により行った。蒸着温度270℃にて、90%を超える高い阻止性能を示し、透過流束が $17.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と目標の3倍以上となった。次に、基材を構成する素材による硫酸耐久性へ与える影響について検討した。アルミナを基材とした膜では48時間の硫酸浸漬後に阻止性能を示さなくなったが、シリカを基材とした膜では、初期と同程度の阻止性能を示した。これより基材が酸耐久性に大きな影響を与えていることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Inorganic reverse osmosis membranes for acid separation have been developed. The membranes were prepared by using a counter diffusion CVD method using Diphenyldimethoxysilane having two phenyl groups as a silica source. High rejection of sulfuric acid over 90% with the total flux of  $17.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  was found through the membrane deposited at 270 °C. The flux was more than three times higher than the target flux. Next, the influence on the sulfuric acid durability was investigated by changing the membrane substrates. The membrane deposited on a  $\gamma$ -alumina substrate showed no selectivity after immersion in sulfuric acid for 48 hours, while the membrane deposited on a silica substrate kept its selectivity. We found that the membrane substrates have a great influence on acid durability.

研究分野：膜分離工学

キーワード：無機系逆浸透膜 対向拡散CVD法 酢酸 酸安定性

### 1. 研究開始当初の背景

酢酸は年間 300 万トン生産量がある基幹化学品である。酢酸脱水プロセスの省エネルギー化には、酢酸水溶液を液相で分離することが望まれる。そこで、逆浸透分離の適用が考えられる。逆浸透膜分離は、非常に分離効率が良い方法であるが、これまで開発された逆浸透膜は高分子素材で構成されており、酢酸を初めとした酸に耐久性がある分離膜は開発されていない。

### 2. 研究の目的

本研究での開発目標は、酸水溶液の逆浸透透過試験において、阻止率 70% 以上、全透過流束  $5 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  以上とする。この目標を達成するために、以下のポイントを検討する。現在、想定しているシリカ系逆浸透膜の特徴は、フェニル基の酸化耐性にあると考えられている。そこで、フェニル基を複数もつ Diphenyldimethoxysilane (DPhDMOS) をシリカ源として検討することを行う。耐久性に関しては、基材中間層の影響が大きいので、従来用いられていた  $\gamma$ -アルミナ層とシリカ層の比較を行う。酸の代表として、ここでは硫酸を用い、耐久性、透過性の評価を行う。

### 3. 研究の方法

支持体としてチューブ型の多孔質  $\gamma$ -アルミナを用いた。対向拡散化学蒸着法に用いる酸化剤として  $\text{O}_3$ 、シリカ源として Phenyltrimethoxysilane (PhTMOS) もしくは DPhDMOS を用い、240 ~ 360 で蒸着させた。以下、直径 3 mm の支持体にペーマイトゾルを塗布・焼成し対向拡散化学蒸着法により処理した膜を 3Al 膜と記述する。TEOS :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{HNO}_3$  : Ethanol = 1:4:0.1:5 (mol ratio) で混合し、シリカゾルを作製した。直径 10 mm の支持体にシリカゾルを塗布後に、400 で焼成し得られた膜を 10Si 膜と記述する。逆浸透試験は、 $10^{-3} \text{ M}$  の硫酸水溶液を 4.0MPa で供給し行った。溶液の濃度は pH・導電率計 (Eutech 社、Cyber Scan PC10) を用いて求めた。

シリカ源の熱分解挙動は、DPhDMOS の加水分解粉末の熱重量変化により評価した。昇温速度は  $3 \text{ min}^{-1}$  とし、加熱雰囲気は酸素またはオゾンとした。

耐久試験は、作製した逆浸透膜を 70 wt% の硫酸水溶液に浸漬することで行った。全透過流束と阻止率は次の式を用いて求めた。

$$\text{全透過流束} = m / (A * \Delta t) \quad (1)$$

$$\text{阻止率} = (1 - C_p / C_b) * 100 \quad (2)$$

m はサンプリングした透過液重量 [kg]、A は膜面積 [ $\text{m}^2$ ]、t はサンプリング時間 [h]、 $C_p$  は透過液濃度 [ $\text{mol L}^{-1}$ ]、 $C_b$  は供給液濃度 [ $\text{mol L}^{-1}$ ] である。

### 4. 研究成果

図 1 に PhTMOS 膜の硫酸分離性能の蒸着温度依存性を示す。図の上段は硫酸阻止率、下段は全透過流束を表し、横軸は蒸着温度である。蒸着温度 240 から 360 で作製した PhTMOS 膜は、90% 以上の硫酸阻止率が得られ、酸逆浸透分離シリカ複合膜の開発に成功した。一方、全透過流束は蒸着温度 360 の膜で最大で  $1.3 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  と目標値の  $5 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  より低かった。また 400 で蒸着させた膜は硫酸阻止率 5%、全透過流束は  $0.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  であった。

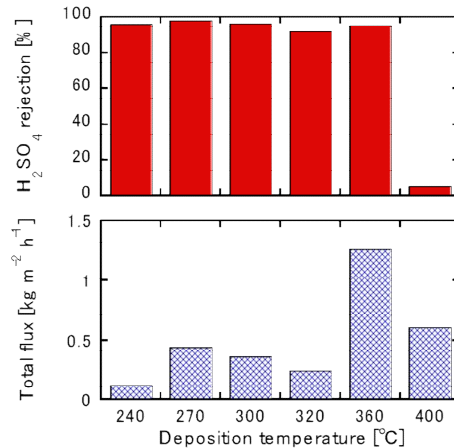


図 1 PhTMOS 膜の硫酸逆浸透性能の蒸着温度依存性

阻止率を保ちながら高い透過流束を得るため、シリカ源にフェニル基を 2 つもつ DPhDMOS に着目した。シリカ複合膜上の有機置換基の量が増加することで、大きな細孔が得られ全透過流束が向上すると考えた。図 2 に DPhDMOS 膜の硫酸逆浸透性能の蒸着温度依存性を示す。蒸着温度 240 から 270 の DPhDMOS 膜は、硫酸阻止率 80% 以上が得られた。300 以上で蒸着した DPhDMOS 膜は、蒸着温度が高くなるほど、阻止率が低下し、蒸着温度 320 と 360 の DPhDMOS 膜は硫酸分離性能が得られなかった。

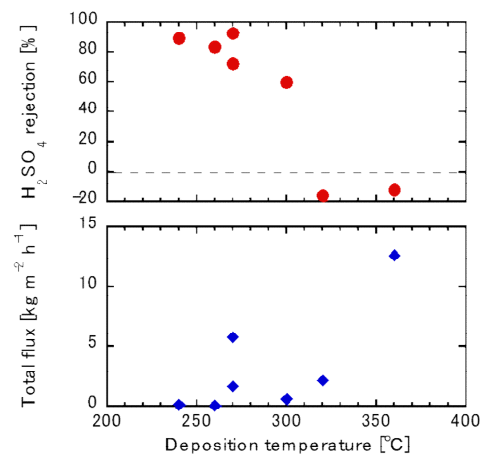


図 2 DPhDMOS 膜の硫酸逆浸透性能の蒸着温度依存性

蒸着温度 270 の DPhDMOS 膜は、全透過流束  $5.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、硫酸阻止率 92%を示した。これより、シリカ源を DPhDMOS にすることで、硫酸阻止率を保ちながら、全透過流束を向上させることに成功した。

以下は、選択性の最も高かった DPhDMOS の 270 蒸着について述べる。図 3 に逆浸透試験における 3 膜、10 膜の全透過流束および阻止率を示した。どちらの膜も 90%を超える高い阻止性能を示した。そして、3 膜と比較し 10 膜は、全透過流束が  $5.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  から  $17.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  へと約 3 倍に向上した。いずれの膜も阻止率は目標値である 70%を大きく超えており、最終目標を達成できた。

10 膜では、目標値の 3 倍以上と、大きな進展を見せたと言える。この理由として、基材厚みの違いが考えられる。反応中の有効オゾンの濃度の変化の可能性がある。

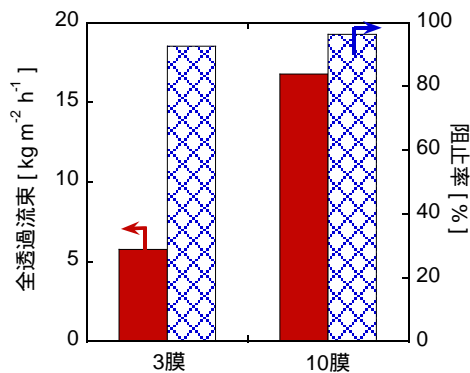


図 3 3 基材、10 基材への DPhDMOS270 蒸着膜の逆浸透試験における全透過流束および阻止率

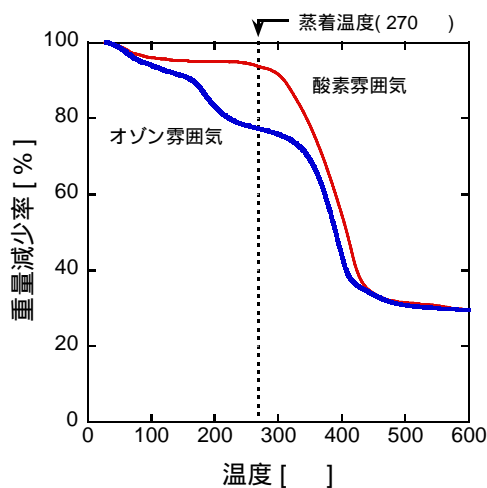


図 4 酸素雰囲気およびオゾン雰囲気での DPhDMOS 加水分解粉末の熱分解挙動

そこで、フェニル基の分解挙動を検討した。図 4 に、酸素雰囲気、およびオゾン雰囲気での DPhDMOS 加水分解粉末の熱分解挙動を示す。蒸着温度である 270 では、酸素雰囲気下では、オゾン雰囲気下に比較して、重量減少率が小さい。これより、蒸着時のオゾン濃度が低下に伴い、フェニル基の残存量が増加

したと考えられる。支持体厚みの厚い 10 膜では、反応中の有効オゾン濃度が減少し、膜中に残存するフェニル基が増加したことで、高い透過流束を実現できたと説明できる。

次に、基材を構成する素材による硫酸耐久性へ与える影響について検討した。図 5 に今回検討したシリカ複合膜の、模式図を示す。図に示すように、今回検討した膜の構造は大きく分けて 3 種となる。一番下の  $\alpha$ -アルミナ層が機械的強度を担保している。この細孔径は 150nm 程度である。前節ではこの厚みについて議論した。その上に、 $\gamma$ -アルミナ層をコーティングして検討を進めてきた。この細孔径は 4~6nm 程度である。最終的に分離に重要なシリカ蒸着層は、この中間層内に蒸着する。ここで、細孔径がコーティング前の 150nm では、蒸着層の膜厚が厚くなり、透過流束が低下するため、中間層が必要である。しかし、この中間層は分離対象である酸に直接接触するために酸安定性が求められる。この中間層の違いによる安定性を以下に示す。図 6 に耐久試験結果を示す。10Al 膜では 48 時間浸漬すると阻止性能を示さなくなった。一方、10Si 膜では、100 時間程度の浸漬後にも、初期と同程度の阻止性能を示した。 $\gamma$ -アルミナと比較して、シリカが酸に対する耐久性をもつためだと思われる。これより基材を構成する中間層が酸耐久性に大きな影響を与えていることを見出した。酸に強いシリカ素材を用いることで、膜の酸耐久性を向上させた。

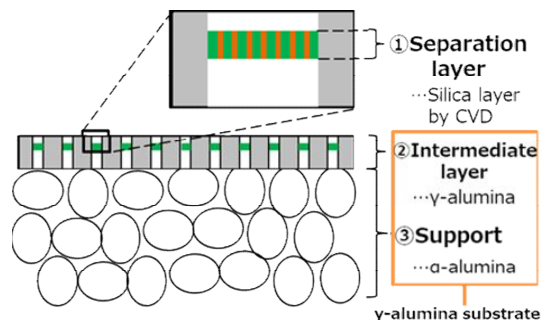


図 5 シリカ複合膜の構造の模式図

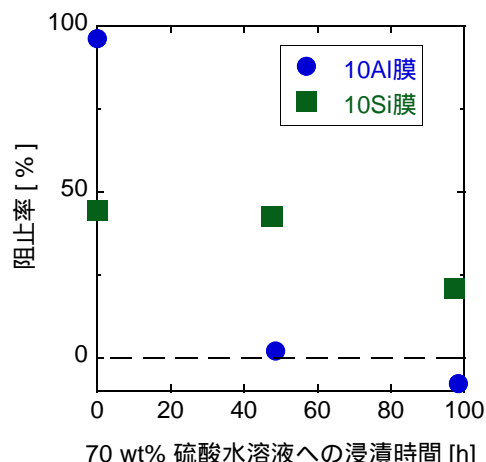


図 6 10Al 膜と 10Si 膜の硫酸浸漬耐久試験結果

以上より、酸化剤濃度を制御することで膜の透過性を向上し、基材の構成素材により耐久性を向上させ、当初の目的を達成した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計4件)

1. “無機逆浸透膜の現状と可能性”, 野村ら, 膜, 42(4), 115-120 (2017), <https://doi.org/10.5360/membrane.42.115>
2. “炭化水素類分離のためのアモルファスシリカベース分離膜の作製”, 池田, 野村, 石油学会誌 59(6), 259-265 (2016), <https://doi.org/10.1627/jpi.59.259>
3. “化学蒸着法によるシリカ膜のガス・蒸気分離”, 池田ら, 膜, 40(4), 205-210 (2015), <https://doi.org/10.5360/membrane.40.205>
4. “水処理用無機系逆浸透膜の開発”, 池田ら, 機能材料, 35(8), 12-18 (2015)

##### [学会発表](計20件)

1. “酸分離用シリカ系逆浸透膜の透過性および耐久性の向上”, 竹内ら, 化学工学会第83年会, PD354, (2018)
2. “無機逆浸透用シリカ多孔質基材の開発”, 竹内ら, 化学工学会第82年会, PD345, (2017)
3. “硫酸逆浸透用無機多孔質基材の開発”, 竹内ら, 日本膜学会第39年会, P-31S, (2017)
4. “耐酸性シリカ系逆浸透膜の開発”, 竹内ら 化学工学会関東支部東京大会, A101, (2017)
5. “新規プリカーサーによる硫酸逆浸透シリカ膜の開発”, 野村ら, 化学工学会第49回秋季大会, BF306, (2017)
6. “耐酸性無機分離膜用シリカ基材の開発”, 柴田ら, 化学工学会膜工学分科会第16回無機膜研究会, (2017)
7. “硫酸逆浸透膜用シリカ中間層の開発”, 竹内ら第7回CSJ化学フェスタ2017, P3-098, (2017)
8. “無機逆浸透膜の現状と可能性”, 野村, 日本膜学会第39年会, (2017)
9. “シリカ系逆浸透膜による水系分離の可能性”, 野村, 無機マテリアル学会講演会~水をととのえる, (2017)
10. "Sulfuric acid separation through inorganic reverse osmosis membranes", M. Nomura et al., 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17), EO-08 (2017)
11. “無機逆浸透膜による酸分離”, 竹内ら, 分離技術会 年会2016, S7-P7, (2016)
12. “Strong acid separation through silica hybrid membranes”, A. Ikeda et al., 14th

International Conference on Inorganic Membranes, P2.9, (2016)

13. “Acid separation through inorganic reverse osmosis membranes”, M. Nomura et al., 5th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering (5th ASCON-IEEChE), Poster083, (2016)
14. “酸分離用無機逆浸透膜の耐久性向上”, 廣瀬ら, 日本膜学会第37年会, P-3S, (2015)
15. “酢酸濃縮のための無機逆浸透膜”, 池田ら, 第20回JPIJS若手研究者のためのポスターセッション, P04, (2015)
16. “無機逆浸透膜の透過機構の検討”, 関本ら分離技術会 年会2015, S7-P1, (2015)
17. “シリカ系逆浸透膜の透過メカニズム”, 池田ら, 化学工学会第47回秋季大会, E322, (2015)
18. “Inorganic RO membranes for acid separation”, A. Ikeda et al., 9th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS9), PB-2-11, (2015)
19. “Inorganic reverse osmosis membranes for separation of acid solutions”, M. Nomura et al., 3rd International Conference on Membranes (ICM2015), IT-10, (2015)
20. “Inorganic reverse osmosis membranes synthesized by using a chemical vapor deposition method”, A. Ikeda et al., World Engineering Conference and Convention (WECC2015), PS2-4-9, (2015)

##### [図書](計1件)

1. “「2017年 水処理・水利用の技術と市場」第2章 無機系逆浸透(RO)膜の開発” 野村ら, シーエムシー出版, (2017)

##### [産業財産権]

##### ○出願状況(計2件)

名称: 分離膜及びその製造方法  
発明者: 野村幹弘, 池田歩  
権利者: 芝浦工業大学  
種類: 特願  
番号: 2016-052268  
出願年月日: 2016年3月16日  
国内外の別: 国内

名称: 分離膜及び分離方法  
発明者: 野村幹弘, 池田歩  
権利者: 芝浦工業大学  
種類: 特願  
番号: 2017-049438  
出願年月日: 2017年3月15日  
国内外の別: 国内

##### ○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等：特になし

6．研究組織

(1)研究代表者

野村 幹弘 (Mikihiro Nomura)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：50308194