

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06893

研究課題名(和文)環境調和型プロセスの実現を目指したナノ多孔質膜の開発と共存水蒸気の影響の解明

研究課題名(英文)Development of nano-porous membranes and study on the influence of water vapour

研究代表者

熊切 泉 (Kumakiri, Izumi)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：20618805

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：タンニンやフェノール樹脂を前駆体として、セラミック支持体上に炭素膜を合成した。前駆体への鉄添加と低温焼成の組み合わせにより、膜の水素透過性を大きく損なわずに選択性を向上できた。タンニンを含む前駆体から得た膜は、高い二酸化炭素/窒素分離性を示した。膜は親水的で、空気中の湿度により容易に孔が閉塞し、開孔には加熱脱気処理が必要であった。従来の誘導加熱炉・3mm、30mm長さのセラミックファイバー支持体に代えて、窒素雰囲気電気炉を用い従来よりも遅い昇温・降温プログラム条件下で12mm、100mm長さのセラミック支持体上への製膜を試み、この条件でも製膜できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の蒸留法や吸着法に比べて、省エネルギーで環境調和型の膜は、新しい分離プロセスとして期待されている。さらに、反応と分離を複合化した次世代の化学反応器としての利用も盛んに検討され始めている。このような新しい用途で使用できる膜として炭素膜の合成条件などを検討し、水素や二酸化炭素分離性を向上した。汎用的な設備で製膜できることも示した。これらの結果は、分離や合成プロセスの省エネ化や膜合成の大型化に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Carbon membranes were synthesized on ceramic supports using tannin and phenol resin as the precursor. Combination of iron-additives and low-temperature calcination improved the hydrogen selectivity maintaining the flux. Membranes prepared with a tannin containing precursor showed high CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity. Membranes showed hydrophilic properties. Their micro-pores were plugged by the humidity in the air. Both heat and vacuum were required to remove adsorbed water from the pores. Membrane synthesis was tried with more general facilities: instead of using induction heating oven and ceramic fibers (3mm, 30mm length), a standard electric furnace with nitrogen atmosphere and ceramic tubes (12mm, 100mm length).

研究分野：膜分離

キーワード：膜 ガス分離 液分離

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

膜分離法は、従来の蒸留法や吸着法に比べて、省エネルギー、省スペースであることに加えて、環境汚染源となる物質を複製しない環境調和型プロセスである。さらに、モジュール化でき、簡易な設備での連続操作による分離ができるなどの優位性を持つことから、新しい分離プロセスとして強く期待されている。今日、高性能な分離膜の開発に加えて、分離膜と反応を複合化した膜反応器の研究も、その可能性の高さと波及効果の大きさから、国内や欧米の研究グループによる研究開発が活発化している（例えば、第7次ヨーロッパプロジェクト”*New Frontiers in (Trans)esterification Pervaporation Membrane Reactors*”、アメリカ DOE プロジェクト”*Energy Efficient Membrane-Based “Hybrid” Hybrid Process for Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture*”）。

膜分離法はその特徴から、小・中規模での利用にも大きなポテンシャルがある。例えば、水素ステーションでの水素キャリアの脱水素反応との複合化（SIP プロジェクト “*エネルギーキャリア有機ヒドライドを用いた水素供給技術の開発*”）や、発酵やガス化などのバイオマス転換技術との複合化（H2020 プロジェクト”*BIONICO*”）を始めとした新しい用途の検討が始まっている。

一方、従来の高分子膜は、安価に大面積の製膜が可能であるが、透過・分離性能には限界がある。また、耐熱、耐溶剤性の制限があり、脱水素反応温度（メチルシクロヘキサンの場合 200～280）や、有機酸を含む発酵液の分離等の新しい用途で、安定に使用できる膜は限られる。新しい膜として、近年、高分子膜を凌駕する性能の、様々な種類の無機膜が報告され始めた。中でも、ナノ多孔質な無機膜は、日本が先導している分野で、ゼオライト脱水膜が世界に先駆けて日本企業により実用化してもいる（*ゼオライト, 27(2010)*）。これら新規なナノ多孔質無機膜は、バイオマスの転換を始めとした革新的な環境調和型エネルギー・化学合成プロセスの実現に大いに貢献できると期待されている。

無機膜の課題には、高分子膜に比べてコストが高いこと、膜合成のスケールアップや実際の運転条件下での膜性能や寿命が未知であることなどがあげられ、これらを克服するためには、1) 透過・選択性のさらなる向上、2) 簡易な製膜法の開発、3) 不純物を含む系での膜性能の検討と、必要であれば耐久性の向上が必要である。

### 2. 研究の目的

ナノ多孔質な無機膜の一種である炭素膜は、極めて高い水素分離性能を示す反面、水素の透過性が低い課題がある。そこで炭素膜の水素透過性の向上を、炭素膜の前駆体への鉄添加と低温焼成の組み合わせにより行う。異なる前駆体を用いた評価などから、膜の微細構造や透過機構を解明する。

これまでのクリーンルームでのディップコートによる前駆体の支持体（30mm 長）表面への展開と誘導加熱炉を用いた急速昇温・降温による炭化方法から、一般的な実験室でのディップコート・雰囲気調整電気炉を用いた炭化と、膜の長尺化（100mm 長）を試みる。

水蒸気の影響を検討し、必要であれば膜表面の疎水化を試みる。

ゼオライト膜と比較し、炭素膜の特徴を明らかにする。

### 3. 研究の方法

- 前駆体の種類や濃度、鉄の添加量や焼成条件（例えば、焼成温度:400～900）等を変化させて、炭素膜を製膜する。
- 膜の構造を、XRD、EPMA、SEM、TEM、XPS、吸着測定などから分析する。
- 膜の性能を、単成分のガス透過試験、二成分混合ガスの分離試験や二成分混合水溶液分離で評価する。耐酸性を評価する。
- シランカップリング剤による表面修飾を試みる。

#### 4. 研究成果

前駆体の種類：ミモザ由来のタンニンは、焼成時のタンニン層の収縮が大きく炭化膜には大きなクラックが生じ、検討した焼成条件ではクラックのない膜は得られなかった。一方、オルガノソルプリグニンやフェノール樹脂（ベルパール、エア・ウォーター社製）を用いた場合には、大きな欠陥がなく分離性を示す膜が得られた。鉄を添加することで、リグニン、リグニンとミモザの混合、フェノール樹脂を前駆体として用いたいずれの場合でも水素透過性をほぼ維持しながら、水素/窒素選択性が向上した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察から、数 nm 以下のサイズの非結晶性とみられる鉄が分散している様子が観察された。EPMA や TEM-EDS で分析から、鉄元素が炭素材料全体にほぼ均一に分布していることも分かった。鉄イオンが前駆体の緻密化を促進し、膜の細孔構造がネック状になっていることが推測された。

製膜条件の変更（汎用的な合成法の探索）：誘導加熱炉に代えて窒素雰囲気下電気炉を用い製膜した。焼成条件（昇温速度や保持温度）を変えて試験を行い、適した焼成条件を検討した。また、従来用いていた Φ3mm、長さ 30mm、孔径 100nm (NOK 社製)のセラミックファイバー（販売停止）に代えて、Φ12mm、長さ 100mm、孔径 1.3 μm の多孔質セラミックス管（ニッカトー社製）を用いた。汎用的な炉を用いた焼成でも、前駆体濃度や焼成条件を調整することで欠陥のない膜が得られた。これらの基礎データは、膜合成の大型化を推進できるとして期待できる。

ユニークな分離性能の発現：タンニンを含む前駆体から得た炭素膜が優れた CO<sub>2</sub> 分離性能を示すことを見出した。単成分試験に加えて、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> の二成分混合ガスの分離試験を行ったところ、二成分分試験での CH<sub>4</sub> 透過性は極めて小さく検出限界程度であった。CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 系では、操作条件（圧力、流速）の影響を検討した。CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離性能は操作圧力の低下に伴い増加した。ウルトラミクロ孔は混合ガス中の二酸化炭素の吸着により閉塞すると推測される。吸着が支配的な透過機構のため、供給圧を増加しても二酸化炭素の透過量は比例して増加しない。一方、二成分系での窒素の透過量は、ほぼ供給側の窒素分圧の上昇に比例して透過量は増加した。二成分系では窒素は、二酸化炭素で閉塞していない欠陥を主として透過していると考えられる。結果として供給圧の増加により選択性が減少したと考えられる。膜は供給側 2 気圧、透過側 1 気圧の条件で、分離係数 190 を示した。これは、単成分の透過性比から計算した理想分離係数よりも 5 倍以上大きい値であった。この結果も、膜細孔に二酸化炭素が選択的に吸着して窒素の透過を阻害したことを示唆している。また、膜は空気中の水蒸気を吸着し、ミクロ細孔が水により閉塞するため、空気中で保存した膜の透過性は著しく減少した。吸着した水の除去は、室温での減圧では不十分で、110 程度の加温が必要であった。フッ素樹脂やシランカップリング剤による表面修飾を行うことで、膜の疎水性を向上することを試みた。しかしながら、コーティングによる透過性の阻害の影響が大きく、十分な透過性を示す膜が得られなかった。炭素膜の用途の 1 つとして考えらえる天然ガス（CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離）において、天然ガス中に含まれる水蒸気に

よる負の影響が懸念される。そこで、脱水膜（例えば、親水的なゼオライト膜）と炭素膜を組み合わせることをノルウェー工科大学の研究者らと議論し、本件についての共著論文を発表した。

ゼオライト膜に比した利点：本研究では従来の 800 程度の焼成に代えて、500 前後の低温焼成を用いた。この条件では従来法に比べて炭素化が進まないため、膜には前駆体由来の多くの置換基が残存していると考えられる。膜は高い親水性を示した。鉄を分散した前駆体から合成した膜の水透過量は、鉄を含まない場合よりも小さくなった。鉄により形成するネック構造を有する微細な孔が水蒸気の凝縮により閉塞し やすいことが原因の 1 つに考えられる。 上記のようにして合成した炭素膜と、水熱合成により合成したゼオライト膜の耐酸性比較も行った。膜を pH4 の塩酸水溶液に 1 日浸漬後、アルコール水溶液の分離 試験とゼオライト膜では XRD 分析を行った。脱水膜として市販されている A 型ゼオライト膜は非晶化してしまうが、炭素膜は A 型ゼオライト膜と比べて安定で分離性能に大きな劣化はみられなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 He Xuezhong, Kumakiri Izumi, Hillestad Magne	4. 巻 247
2. 論文標題 Conceptual process design and simulation of membrane systems for integrated natural gas dehydration and sweetening	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 116993 ~ 116993
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2020.116993	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kumakiri I., Tamura K., Sasaki Y., Tanaka K., Kita H.	4. 巻 57
2. 論文標題 Influence of Iron Additive on the Hydrogen Separation Properties of Carbon Molecular Sieve Membranes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 5370 ~ 5377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.7b05265	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 I. Kumakiri, K. Tamura, Y. Sasaki, K. Tanaka, H. Kita
2. 発表標題 Enhanced selectivity of carbon molecular sieve membranes by an addition of iron compounds to the precursor
3. 学会等名 EuroMembrane 2018, Valencia (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢野 達士, 熊切 泉, 野中 寛
2. 発表標題 リグニンを前駆体とする炭素膜の浸透気化性能に与える合成条件の影響
3. 学会等名 化学工学会広島大会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Yano, I. Kumakiri
2. 発表標題 Development of carbon membranes for concentrating fermented alcoholic solutions
3. 学会等名 The 17th Young Scientist Seminar (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 He, Xuezhong,, Izumi Kumakiri, eds.	4. 発行年 2020年
2. 出版社 CRC Press	5. 総ページ数 184
3. 書名 Carbon Membrane Technology: Fundamentals and Applications	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ノルウェー	ノルウェー工科大学		