

シリカをベースとした革新的ナノろ過膜の開発

関西大学 環境都市工学部 荒木貞夫

Development of Innovative Silica-based Nanofiltration Membranes

Sadao Araki

Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University

近年、有機溶媒ナノろ過(Organic solvent nanofiltration; OSN)が食品、医薬品や石油化学産業において、有機溶媒を分離・回収し再利用を可能にする技術として注目を集めている。本研究では、Si原子間にエチレン基を有するビス(トリエトキシシリル)エタン(BTESE))と疎水性官能基としてプロピル基を有するプロピルトリメトキシシランとの共重合反応によって、有機溶媒の透過を可能にする疎水性 OSN 膜の調製を試みた。BTESE のシリコンアルコキシド中の濃度を変化させて疎水性シリカ膜を調製し、BTESE 濃度がおよぼす膜厚や細孔径への影響を把握した。また、疎水性シリカ膜における BTESE の添加の有無が OSN に及ぼす影響を把握した。

Recently, organic solvent nanofiltration (OSN) has attracted much attention as a technology that enables separation, recovery, and reuse of organic solvents in the food, pharmaceutical, and petrochemical industries. In this study, we attempted to prepare hydrophobic OSN membranes, which allow permeation of organic solvents, by co-condensation of bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) that have the organic linking ethane group between Si atoms and propyl trimethoxy silane that have propyl group as a hydrophobic functional group. The hydrophobic silica membranes were prepared at different content of BTESE in silica source, and the effects of BTESE content on membrane thickness and pore size were confirmed. The effects of the addition of BTESE for the hydrophobic silica membrane on OSN were also confirmed.

1. 研究背景

ナノろ過膜は逆浸透膜と限外ろ過膜の中間の分画分子量(200~1000)を有する細孔径1~2nm程度の多孔体と一般的には定義される¹⁾。近年、有機溶媒ナノろ過(Organic solvent nanofiltration; OSN)が食品、医薬品や石油化学産業において、これまで廃棄されていた有機溶媒を分離・回収し再利用を可能にする技術として注目を集めている。ナノろ過膜として高分子材料が一部実用化されているが、一般的に、膜材料の耐薬品性が乏しく、透過係数も低い。例えば、イタコン酸ジメチルの水素化反応は Ru 系の均一触媒下で行われる。この際の触媒 Ru-BINAP の分子量は 765 であり、生成物である 2-メチルブタン二酸ジメチルの分子量は 160 であるため、細孔径がおおよそ 200~700 のナノろ過膜を用いれば高価な Ru 触媒の回収・再利用が可能である。Nair らは市販の高分子ナノろ過膜を用いて実験したところ、初期段階では Ru-BINAP 阻止率 98% であるが、14 回操作を繰り返す

とその阻止率は約 75% まで低下すると報告している²⁾。

これらの課題を解決できる膜材料として有機官能基を有するセラミックである有機-無機ハイブリッド(Organic-Inorganic hybrid; OIH)膜が期待されている。セラミックスをベースとしているため、耐薬品性や耐熱性が高く、高温での運転も可能である。これまで、我々は有機官能基を有するシリカ源を膜材料として用いることで、疎水性表面を持ち有機選択性を示すオルガノシリカ膜(疎水性シリカ膜)の調製を行ってきた³⁾。このオルガノシリカ膜は高い疎水性を示すため、水中の有機溶媒の分離が可能である。本研究では、ビス(トリエトキシシリル)エタン(BTESE)のような Si 原子間に有機架橋基を有するシリカ源と疎水性官能基を持つシリコンアルコキシドとの共重合反応によって有機溶媒の透過を可能にする疎水性 OSN 膜の調製を試みた。一般的に、アモルファス Si-O ネットワークはおよそ 0.3nm 程度であるが、BTESE を用いることで加水分解されない Si-C-C-Si 結合が存在することにより、細孔を大きくすることが可能である。

本研究では、プロピル基を有する疎水性シリカ膜を、BTESE を用いたスペーサー法により調製した。調製した膜は FE-SEM(Field emission electron microscope)、FT-IR(Fourier transform infrared spectrometer)、接触角測定およびパーンプロメトリーによって特性評価を行った。疎水性シリカ膜の膜厚や細孔径におよぼすプロピルトリエトキシシラン(PrTMS)と BTESE の混合比の影響を検討し、OSN での透過係数と阻止率を評価した。

2. 実験方法

支持体として γ -アルミナ中間層を形成させたジルコニア中空糸状支持体を用いた(Araki et al., 2007)。ジルコニア中空糸支持体は相転換法によって調製した(Lee et al., 2015)。疎水性シリカ膜はゾルゲル法によって調製した。エタノール 12.5mL にシリカ源として PrTMS と BTESE を所定の混合割合で合計 0.05mol 加えて攪拌した。1.0mol L⁻¹ の HNO₃ 3.75mL を攪拌しながら、混合溶液中に 1.0mL min⁻¹ の速度で滴下した。滴下後、室温で 6h 攪拌することでシリカゾルを調製した。 γ -アルミナ中間層を形成したジルコニア中空糸状支持体上にシリカゾルをディップコートした。室温で 3h 乾燥後、453K で 3h 焼成することで、疎水性シリカ膜を調製した。

調製した膜の膜厚を測定するために FE-SEM(S-4800, 日立ハイテクノロジーズ)によって観察した。膜表面の親・疎水性を評価するために、自動接触角計(DMs-400, 協和界面科学)を用いて水の接触角を測定した。疎水性シリカ膜の細孔径を Fig.1 に示す装置でパーンプロメトリーにより評価した。凝縮性ガスとしてヘキサンを用い、非凝縮性ガスに He を用いた。供給温度を 315K、供給流量を 200mL min⁻¹、差圧を 100kPa、スイープガスには N₂ を用い、流量を石鹼膜流量計(VP-2U, 堀場エステック)を用いて測定し、ガスクロマトグラフ(GC-17A, 島津製作所)

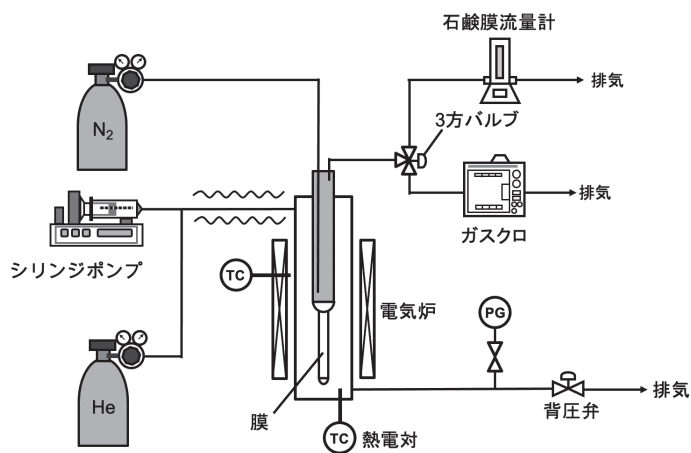


Fig.1 Schematic diagram of the apparatus for permeometry.

により濃度を測定し He 透過係数を算出した。溶媒に N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用い、溶質にはメチルオレンジ(MO, 分子量 327)を用いた。溶質濃度は 1 mM とした。調製した供給液をプランジャーポンプにより圧力容器内に充てんし、容器出口の圧力調整弁を用いて 30 bar まで加圧した (Fig.2)。得られた透過液の重量から透過係数 [$L m^2 h^{-1} bar^{-1}$]、供給液および透過液の溶質濃度から阻止率 [%] を算出した。透過液の濃度は紫外可視分光光度計 (アズワン (株)、ASUV-6300 PC) により算出した。

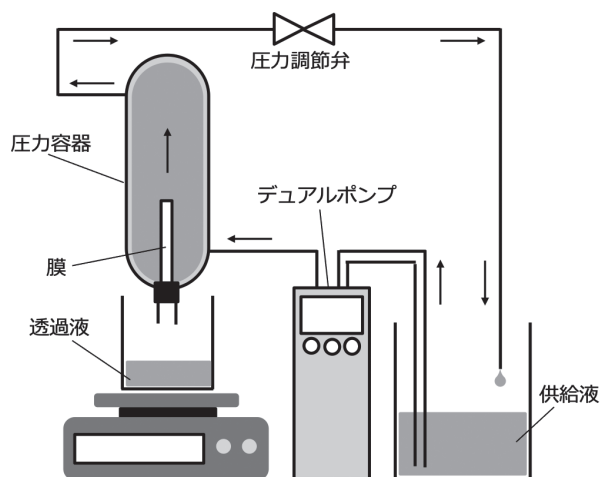


Fig.2 Schematic diagram of the apparatus for OSN.

3. 実験結果および考察

調製した疎水性シリカ膜の断面 FE-SEM 画像を Fig.3 に示す。 γ -アルミナ層の厚みは約 $0.7 \mu m$ から $1.5 \mu m$ であり、これまで報告した値と同程度であった (Araki et al. 2018)。BTESE 濃度が 0 から 20 mol% のシリカ源を用いて調製した膜のそれぞれのシリカ層の厚さは約 20 nm から 30 nm でほぼ一定であるのに対して、BTESE 濃度 100 mol% の膜は約 $1.2 \mu m$ であった。支持体のゾルへの浸漬時間、ゾルから支持体を引き上げる際の速度はシリカゾルの種類に関係なく一定である。BTESE 濃度が 0、7.5、20、100 mol% で調製したシリカゾルの粘度はそれぞれ、2.7、2.9、3.3、5.9 mPa \cdot s であった。BTESE 濃度 100 mo%

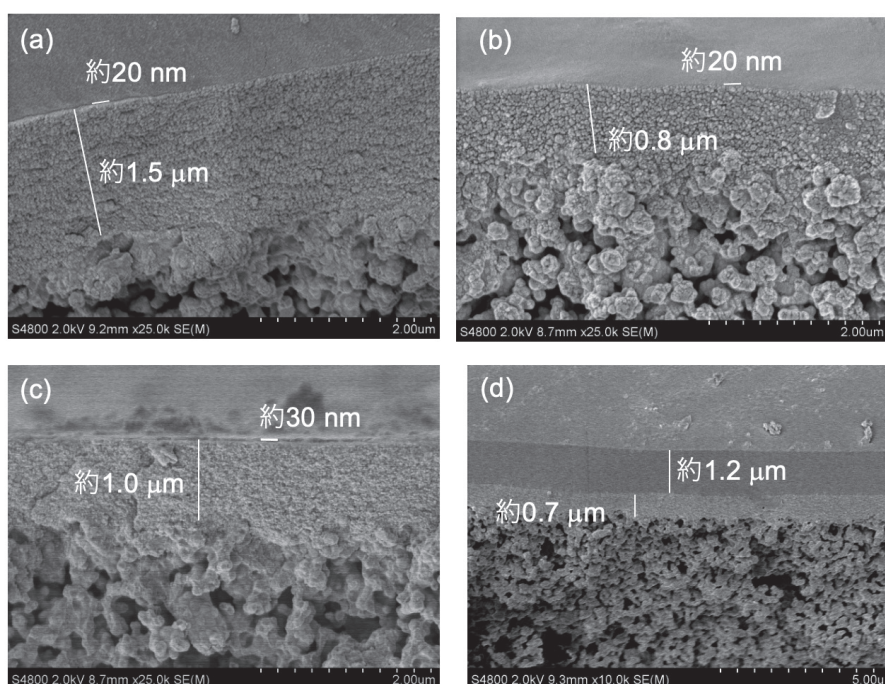


Fig.3 FE-SEM images of cross-sections of membranes prepared from silica sources with BTESE contents of (a) 0 mol%, (b) 7.5 mol%, (c) 20 mol%, and (d) 100 mol%.

のシリカゾルが他の条件のものと比較して2倍程度高く、膜厚の大きな違いの原因の一つとして粘度の違いが考えられる。

Fig.4 に各 BTESE 濃度で調製したシリカ膜におけるヘキサンを凝縮性ガスとして用いたパームポロメトリーの結果を示す。また、無次元 He 透過係数(Dimensionless He permeance ; DPH)が0.5の時のケルビン径を平均細孔径とすると、BTESE 濃度が0、7.5、20 で調製した膜はそれぞれ、1.32nm、0.82nm および2.21nm の平均細孔径を有していた。つまり、BTESE 濃度を変更することで、分離

したい溶質に応じた最適な細孔径を持つナノろ過膜が調製できる可能性が示唆された。一方、BTESE のみで調製した膜の DPH はケルビン径が6.4nm で0.6であった。パームポロメトリーでは膜と凝縮性との親和性が重要になる。疎水性を判断する指標として、水の接触角を測定した。BTESE 濃度が10%程度までは約90°の水接触角を示し、比較的高い疎水性を示した。BTESE 濃度が増加すると接触角は低下し、BTESE のみで調製した膜は約60°であった。シリカ源中の BTESE 濃度が増加することは、膜中のプロピル基の減少を意味するため、接触角の低下が観察されたと考えられる。従って、BTESE のみで調製した膜の DPH が高い値で維持された原因は、ヘキサンの親和性が低下したために細孔の閉塞が起らなかった可能性が考えられる。

BTESE 濃度が0mol% (PrTMS のみ)で調製した疎水性シリカ膜で MO/NMP における OSN 試験を行ったところ、NMP の透過が確認されず、透過係数は $0.001\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ 以下であった。一方で、BTESE 濃度が7.5mol%で調製した疎水性シリカ膜の NMP の透過係数は $0.06\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ であり、BTESE を添加することで透過係数が60倍以上向上した。また、MO の阻止率は99%以上であった。BTESE と PrTMS を混合して疎水性シリカ膜を調製することで高い阻止率を有した OSN 膜の調製に成功した。BTESE 濃度0mol%で調製した膜の細孔径は7.5mol%のものとは比べて大きいにも関わらず、NMP 透過係数が低かった。この原因の一つとして、膜中に存在する細孔の数に起因していると考えられる。He のガス透過係数を比較すると BTESE 濃度0mol%の膜では $6 \times 10^{-9}\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ であるが、BTESE 濃度7.5mol%の膜では $1 \times 10^{-7}\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ であり10倍以上高かった。つまり、BTESE の混合により、7.5mol%まではプロピル基が高密度で存在する細孔数の増加が示唆された。BTESE のような Si 原子間に有機架橋基が存在するシリカ源を添加することで OSN に用いることができる疎水性シリカ膜の細孔特性を制御できることが示唆された。

4. 結論

Si 原子間に有機架橋基が存在するシリカ源である BTESE と PrTMS の共重合によって、

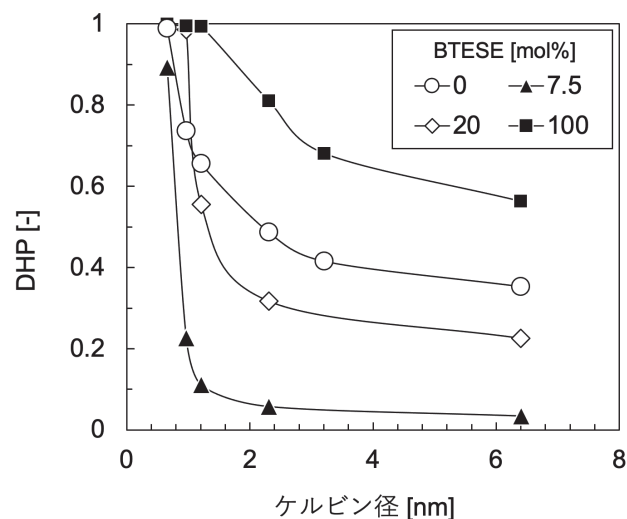


Fig.4 Pore size distributions of hydrophobic silica membranes.

有機溶媒との親和性が高いプロピル基を有する疎水性シリカ膜を調製した。BTESE の添加量によって疎水性のシリカ膜の細孔径と気孔率の制御の可能性が示唆された。また、シリカ源に BTESE 7.5mol% 添加した疎水性シリカ膜は MO/NMP において 99% 以上の高い MO 阻止率と NMP 透過係数 $0.06\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ を示した。今後は、社会実装に向け、現在の研究成果が活かせるよう透過係数の向上や耐久性について検討を行っていく予定である。

5. 謝辞

2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) 都留稔了, 膜(MEMVRANRE), 23, 70(1998)
- 2) D. Nair, H. Wong, S. Han, I.F.J. Vankelecom, L.S. White, A.G. Livingston, A.T. Boam, Org.Process.Res.Dev 13, 863 (2009)
- 3) S. Araki, D Gondo, S. Imasaka, H. Yamamoto, Journal of Membrane Science, 514, 458 (2016)