

RITE 無機膜研究センター設立記念  
シンポジウム 2016/4/15

# 環境・エネルギー技術を支える 無機膜の開発 — ポリイミド膜 から炭素膜・ゼオライト膜へ

山口大学大学院創成科学研究科

喜多英敏

膜分離技術は、水処理関連分野では海水淡水化や浄水技術をはじめ下水・廃水処理にも利用され、医療・食品関連分野では透析膜や濾過膜として血液や食品の分離精製・濃縮に利用され、さらに半導体産業を支える超純水の製造にも欠かせない技術となっている。<sup>1)</sup>

これらの分野への応用については高分子膜による実用化が世界中で進んでおり、なかでも日本の高分子分離膜は世界最先端の技術レベルにあることはよく知られている。一方、低炭素化社会実現のための基盤技術として、省エネルギーで装置がコンパクト、連続運転が可能な膜分離法は地球温暖化ガス対策としての二酸化炭素の分離・回収や、水素エネルギーやバイオマスエネルギーなどの新エネルギーの開発における大規模なエネルギー削減技術としても注目されている。

さらに、製造業の全消費エネルギーの約40%を占める化学産業では、分離プロセスが消費エネルギーの40%を占め、そのほとんどが蒸留操作によると推定されており、最近、化学装置やプロセスの生産性や効率を飛躍的に向上させ、さらなる省エネルギーを達成するため、膜分離技術を化学プロセスに適用することが大きな課題となっている。化学工業への応用においては、高分子膜による気体分離や浸透気化分離が実用化しているが、分離対象が無機ガス、水溶液系にほとんど限定されている。近年ナノオーダーの細孔をもつ無機膜の研究が活発化し、気体および有機蒸気分離系ならびに非水溶液系での優れた分離性能が注目され、4月からはRITEに無機膜研究センターが設立された。<sup>2)</sup>

従来の製造プロセスでは分離工程と反応工程が独立しているため低い熱効率、装置構成の煩雑さなどの問題点が潜在していたが、膜分離プロセスを化学反応プロセスと複合化出来れば、化学反応プロセスの効率化、省エネルギー化が大いに期待できる。このような系でも耐熱性、耐薬品性に優れる無機膜への期待が大きい。

# 高効率化, 省エネルギー, 低環境負荷

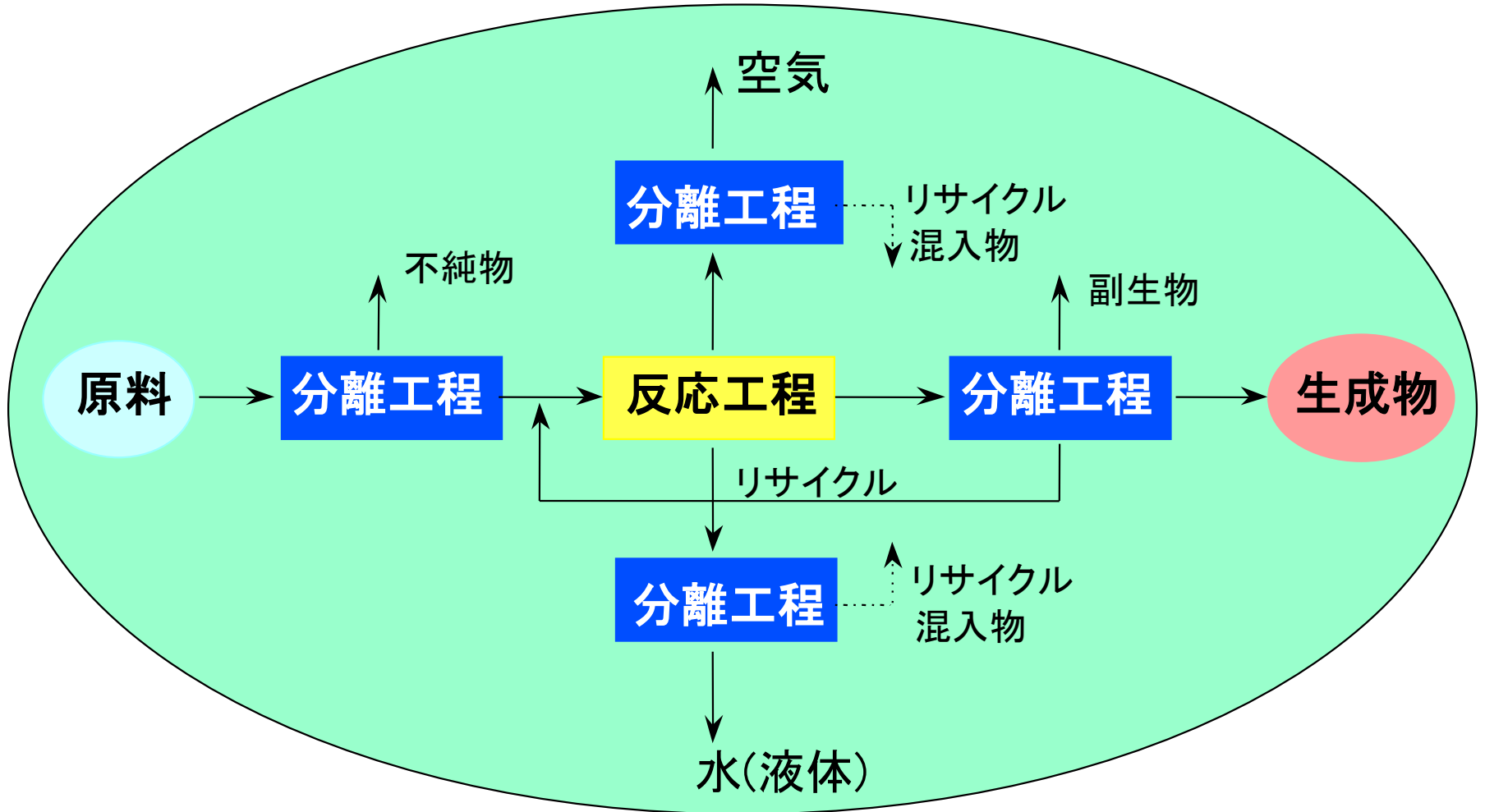
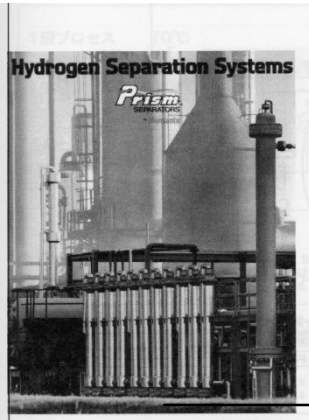


表1 分離膜の種類と特徴

膜の種類	分離機能	膜構造	駆動力	分離対象物	応用例
精密濾過膜	粒子の分離	多孔質	圧力差	懸濁物質、細菌	ビール・ワインなどの無菌濾過、無菌水の製造、血漿分離など
限外濾過膜	粒子の分離	多孔質	圧力差	タンパク質、酵素、エマルジョン、細菌、ウイルス	油分混合液の分離、ペイント回収、果汁の清澄、血漿濾過、無菌水の製造など
逆浸透膜	溶媒と溶質分離	多孔質	圧力差	無機塩、糖類、アミノ酸、BOD,COD成分	海水の淡水化、紙パルプ排水処理、IC用超純水製造など
透析膜	溶液中の溶質分離	非多孔質	濃度差	無機塩、糖類、尿素、尿酸、アミノ酸(分子量1000以上)	人工腎臓などの透析医療用化学/食品/薬品工業での低・高分子の分離
イオン交換膜	溶液中のイオン物質分離	陽/陰イオン交換膜	電位差	無機、有機イオン	海水濃縮(製塩)、アルカリ製造、メッキ工業の金属回収
気体分離膜	気体の分離	多孔質 非多孔質	圧力差 濃度差	H <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> Oなど	H <sub>2</sub> ・CO <sub>2</sub> の分離回収、工業用窒素富化・酸素富化、医療用酸素富化、人工肺など
浸透気化分離	混合液体の分離	非多孔質	濃度差	液体混合物	有機液体の脱水、共沸混合物・近沸点混合物の分離

# 気体分離膜の歩み

1961 最初の非対称膜

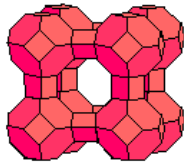


1980 PRISM 膜

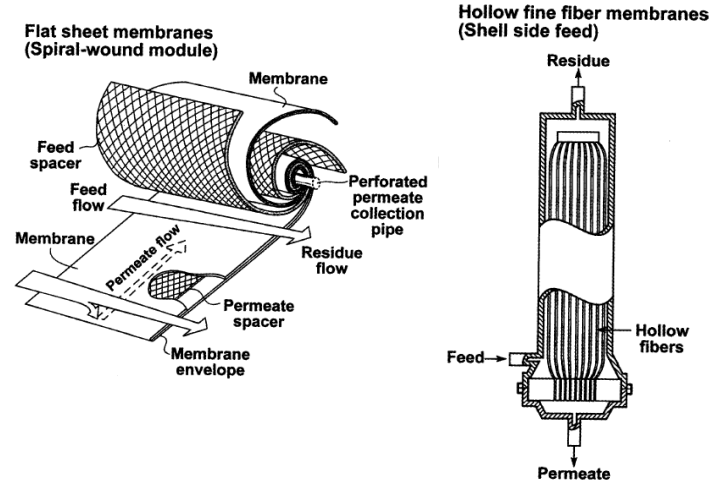
$H_2/CH_4$ ,  $N_2/O_2$ ,  $CO_2/CH_4$  Separation  
by Dow(generator), DuPont, Separex,  
Cynara, Grace, 宇部興産など

先端高分子膜材料の研究開発活発化  
化学構造と透過物資の相関性

1997 脱水用A型ゼオライト膜 実用化  
三井造船



~1970 逆浸透用スパイラル, 中空糸膜モジュール



1987ポリイミド中空糸膜モジュール  
宇部興産  $H_2/CH_4$



ポリイミドから  
ナノ多孔質膜へ  
(ゼオライト, 炭素, シリカ, MOF, TRポリマーなど)

Membrane separation offers the advantage of *low energy cost* relative to the more established gas separation processes (e.g. *adsorption* and *cryogenic distillation*).

# ガス分離膜の主な種類・適用場面



圧縮空気から酸素を除去して窒素を得る。

**空気分離**



タイヤ充填、レーザーカッター、防爆、などに。

酸素富化。



圧縮空気から水蒸気を除去して乾燥空気を得る。

**除湿**



空圧機器、工作機械、分析機器、などに。

加湿。



アルコール水などの有機溶剤から水を除去。

**有機蒸気脱水**



工業・医薬用エタノール、バイオエタノール、イソプロパノール、ケトン、などの精製に。



CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>などの炭化水素混合物からCO<sub>2</sub>を除去。

**炭酸ガス分離**



天然ガス、バイオガスなどメタン濃縮に。



混合ガスから水蒸等の有用ガスのみを得る。

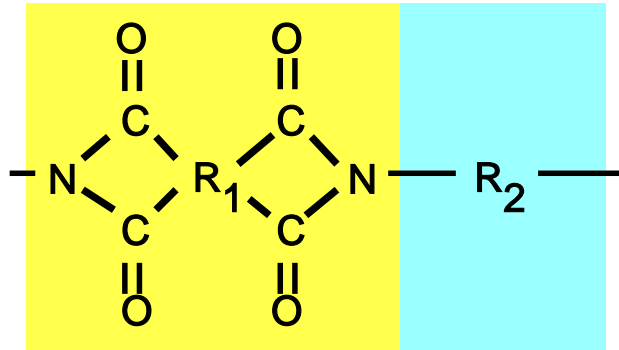
**水蒸分離**



製油所、メタノール製造、アンモニア製造、などの水蒸回収に。合成ガスの濃度調整に。

# ポリイミド膜における分子設計

## 一次構造の分子設計



酸二無水物成分

FMDA, BFDA  
BTDA, 6FDA  
DSDA

ジアミン成分

パラ・メタ配向性  
剛直構造  
メチル置換  
極性基

## 高次構造の制御

秩序（結晶）構造，炭酸ガス暴露  
エージング，クエンチング

## 光架橋・プラズマ処理

## 共重合体化（ミクロ相分離構造）

## 薄膜化・複合膜化

## 高選択高透過性高分子膜の分子設計

### ●溶解度選択性

高分子と透過分子との相互作用

### ●拡散選択性

高分子鎖の充填密度と運動性

◆分子鎖の剛直性

◆分子鎖の局所運動性

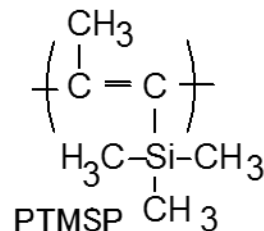
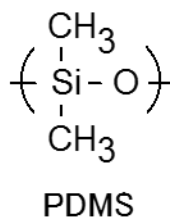
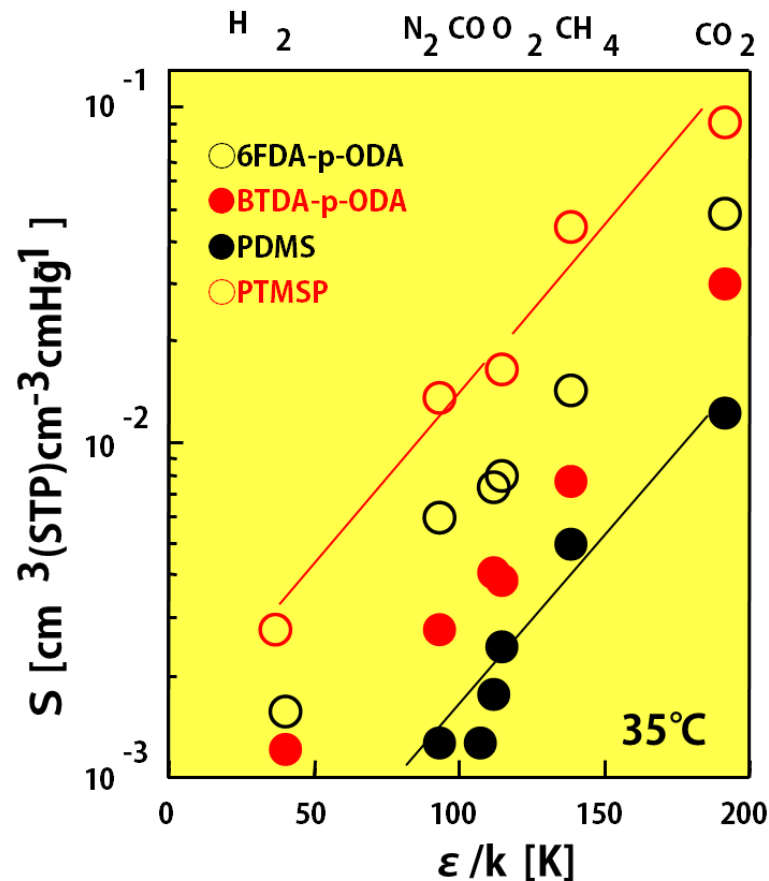
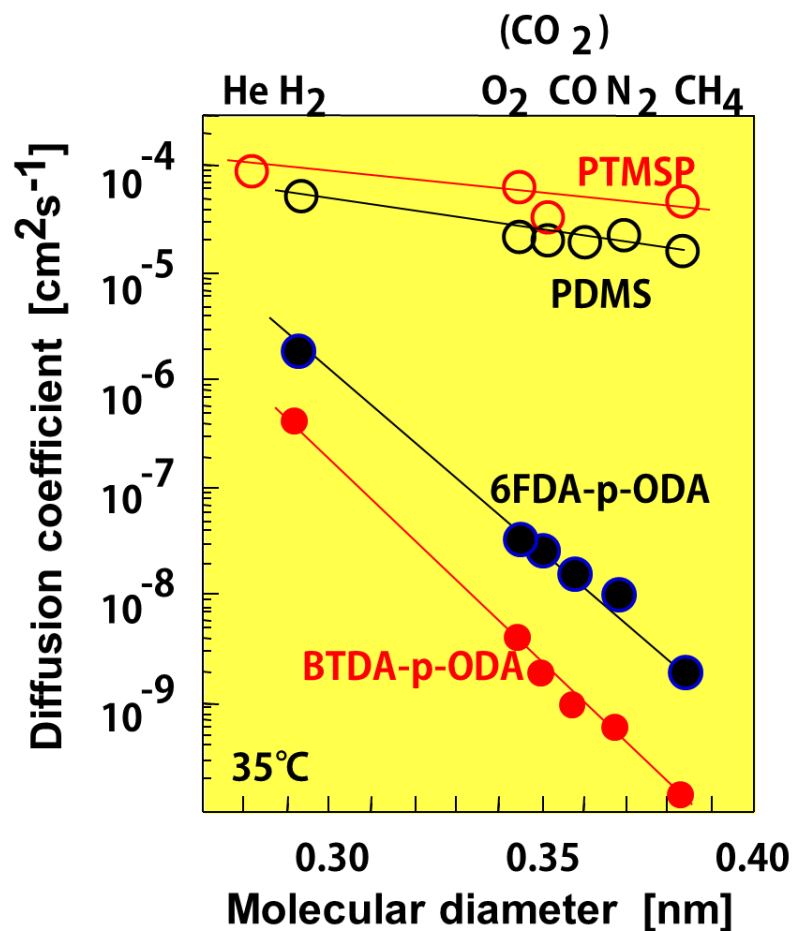
◆分子鎖間の相互作用

◆配座コンフォメーションの大小

◆側鎖のかさ高さ、動きやすさ

# 拡散選択性

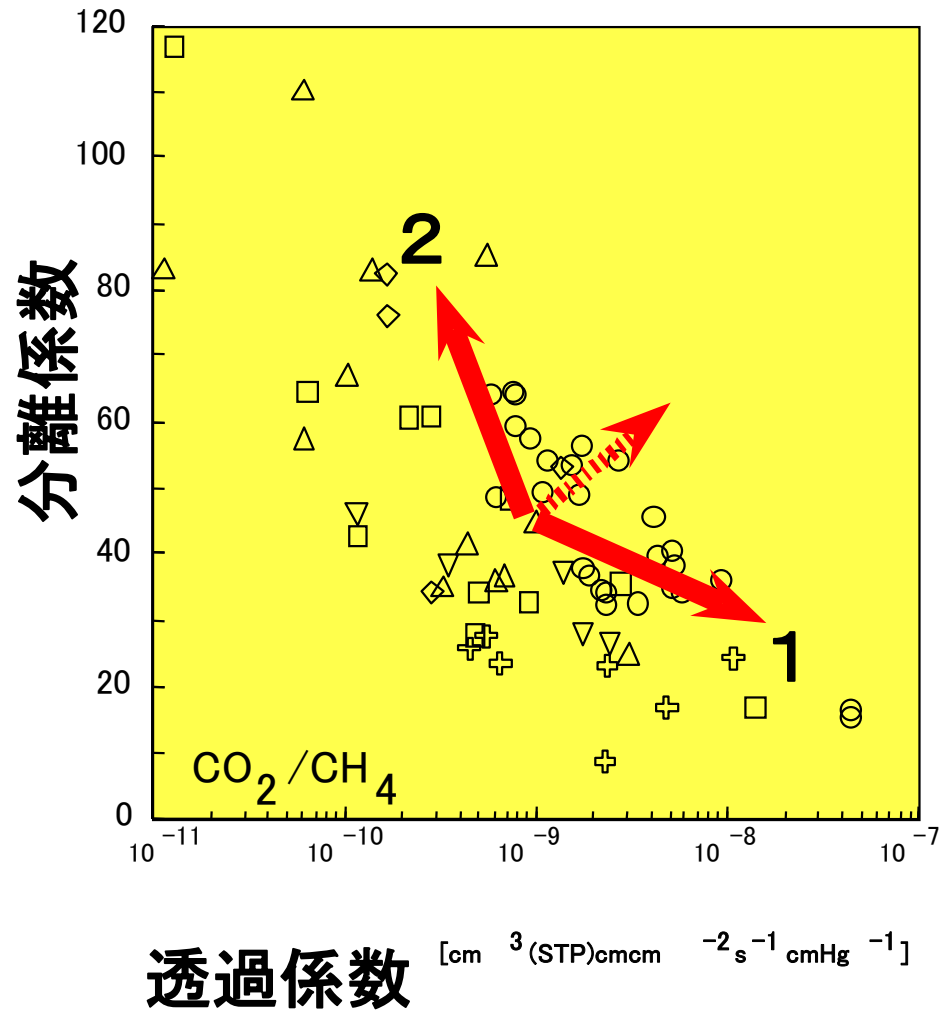
# 溶解度選択性



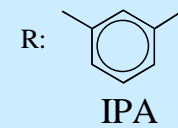
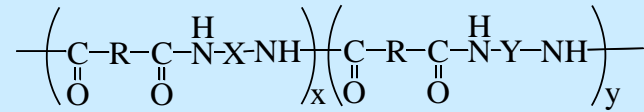
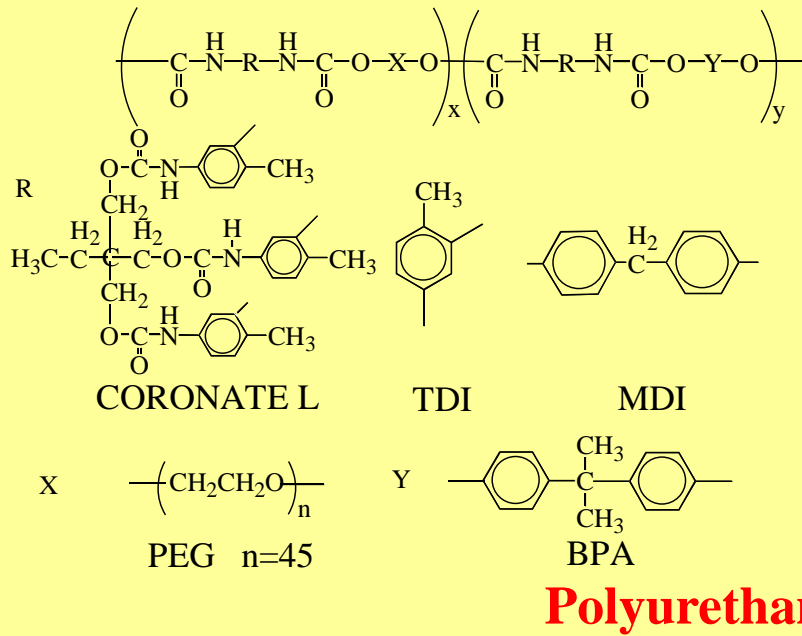


# 高選択高透過性分離膜の分子設計指針

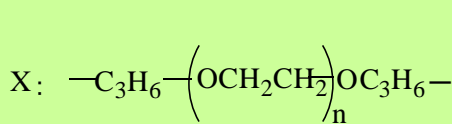
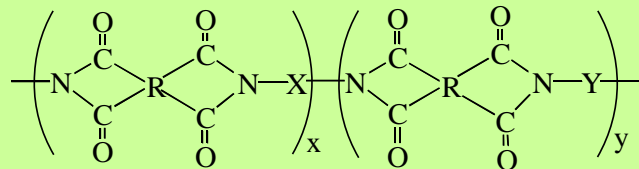
- ① 高分子鎖の充填を抑制  $\longrightarrow$  D(P) 増加, D(P)比 減少
- ② 局所運動の抑制  $\longrightarrow$  D(P) 減少, D(P)比 増加



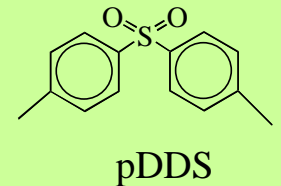
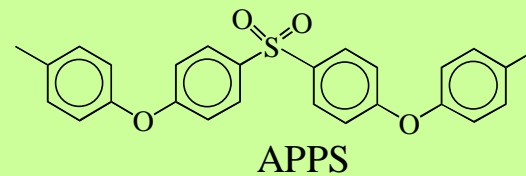
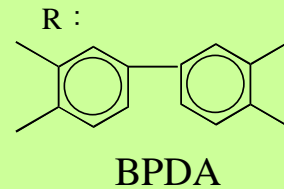
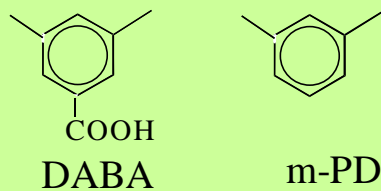
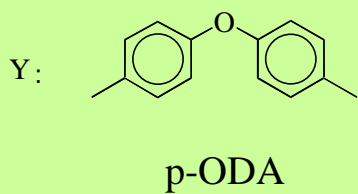
# 共重合体膜の分子設計



**Polyamide**



PEO1 n=9  
PEO2 n=23  
PEO3 n=52  
PEO4 n=201



**Polyimide**

***Membrane separation*** offers the advantage of ***low energy cost*** relative to the more established gas and liquid *separation processes*

## **Membrane Materials**

- Polymer      RO, NF, UF, MF, GAS

*Lack of resistance to solvent and heat*

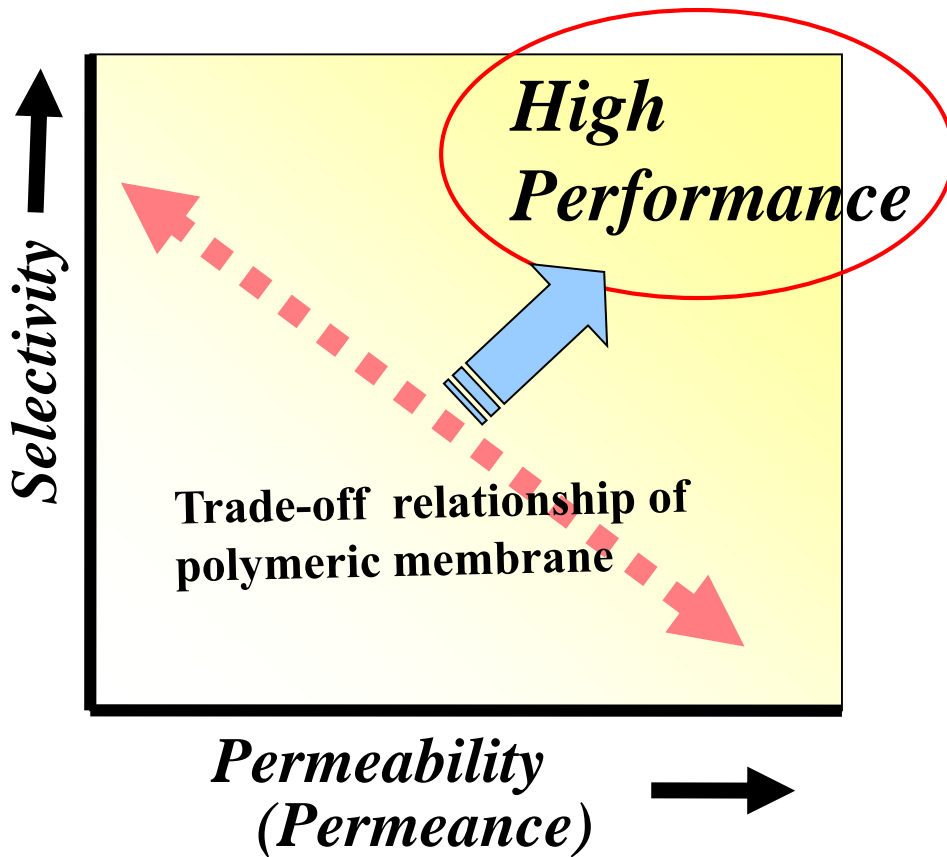
*Trade-off relation between  $P$  and  $\alpha$*

- Ceramic      UF, MF

*Complex and slow processing*

*Difficult module formation*

# Separation by Microporous Membrane



***Zeolite Membrane***

***Sol-gel Membrane***

***CVD Membrane (Silica)***

***Carbon Membrane***

***Porous Glass, MOF ...***

***Mixed Matrices Membrane***

**Polymer Membrane**

***TR polymer, PIM***

***Polyimide, SiR,***

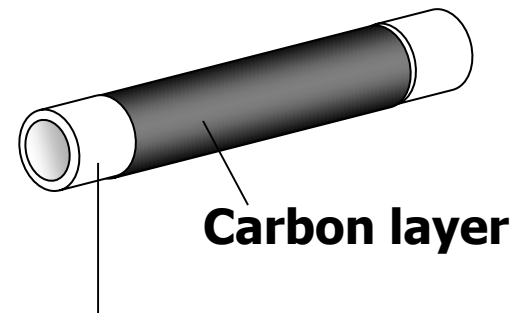
***Plasma polymerization ...***

# *Carbon Membrane*

Unsupported Carbon Membrane  
Flat-sheet film  
Hollow fiber or Fiber  
Capillary tube



Supported Carbon Membrane  
Flat or Tube



**Support**  
**Porous alumina tube**

H.Kita, Gas and vapor separation membranes based on carbon membranes, in Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation Ed. by Y.Yampolskii, I.Pinnau, B.Freeman, Wiley, 337-354(2006)

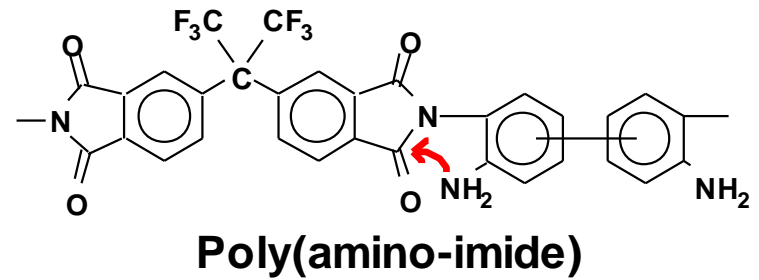
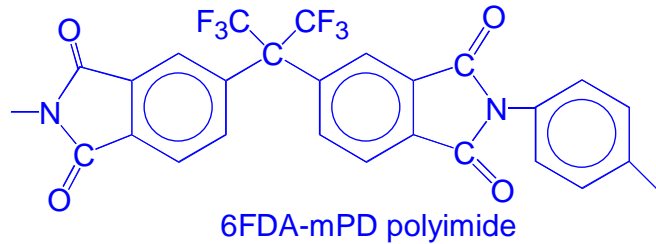
# Key steps for high performance carbon membranes

*Mechanical strength* → **Supported or Unsupported membranes**

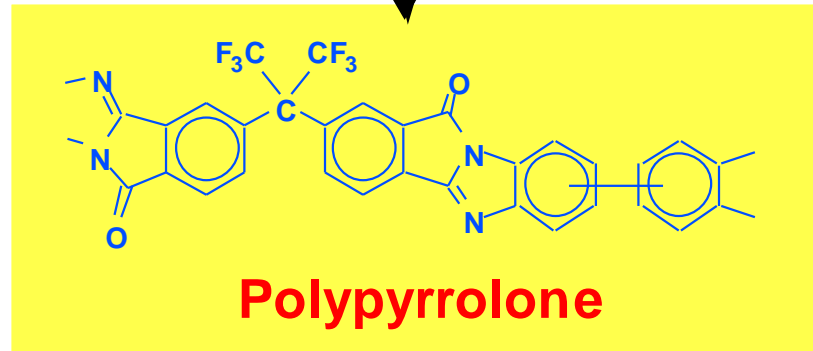
***High permeance  
and  
High selectivity*** → **Precursor selection  
Optimization of  
Carbonization process  
Pyrolysis Temp. , Time,  
Heating rate, Atmosphere · ·  
Regeneration  
Pre-treatment  
Post-treatment  
Activation, oxidation, · · ·**

***Challenges to  
Up-scaling*** → **Module design ,  
Continuous process  
Production cost · ·**

# Thermal Rearrangement and Solid Phase Carbonization



300°C



500°C - 800°C

Ind. Eng. Chem. Res., 38, 4424-4432 (1999)

Chem. Lett., 534-535(2002)

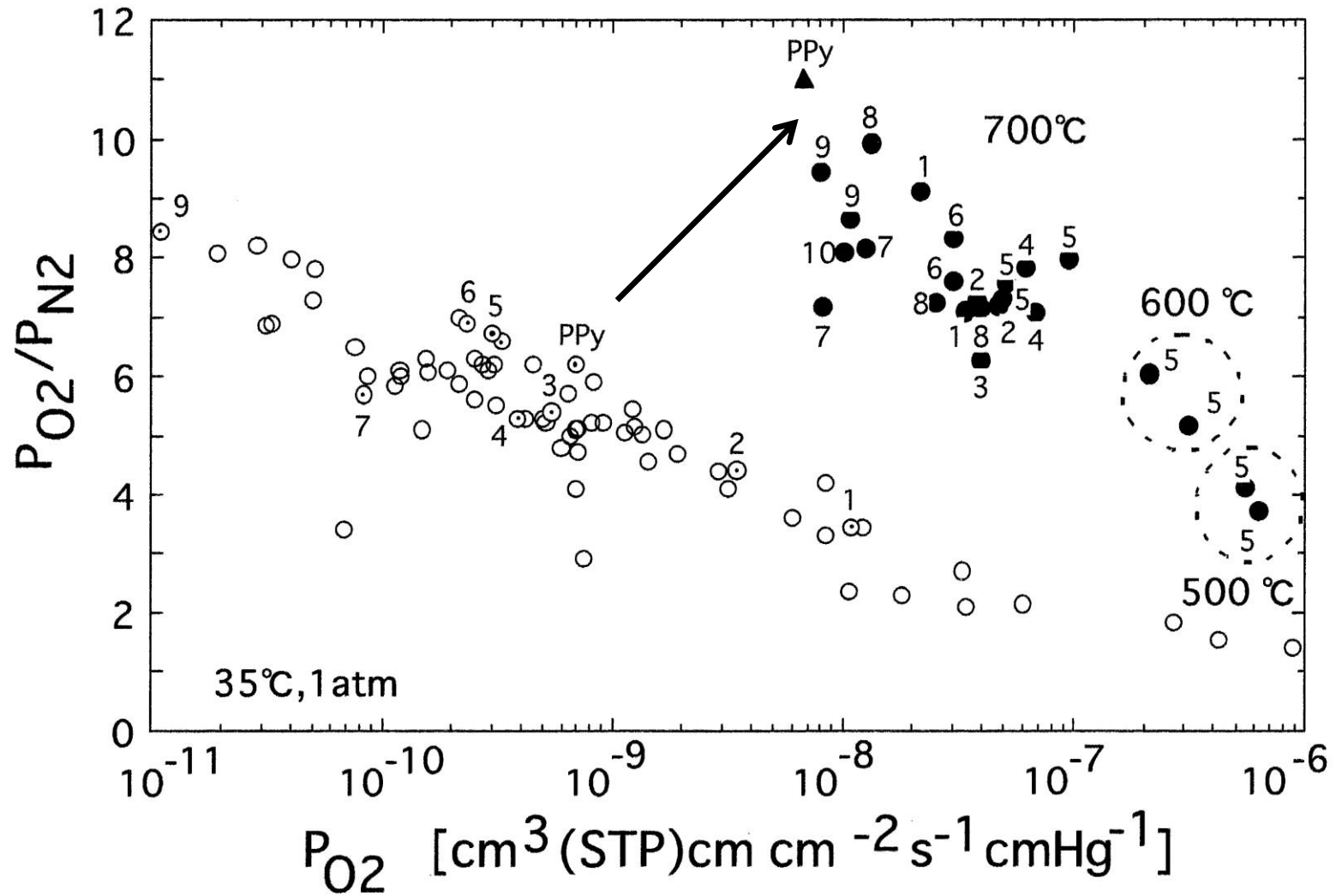
J. Membr. Sci., 261(1-2), 17-26(2005)

500°C - 800°C

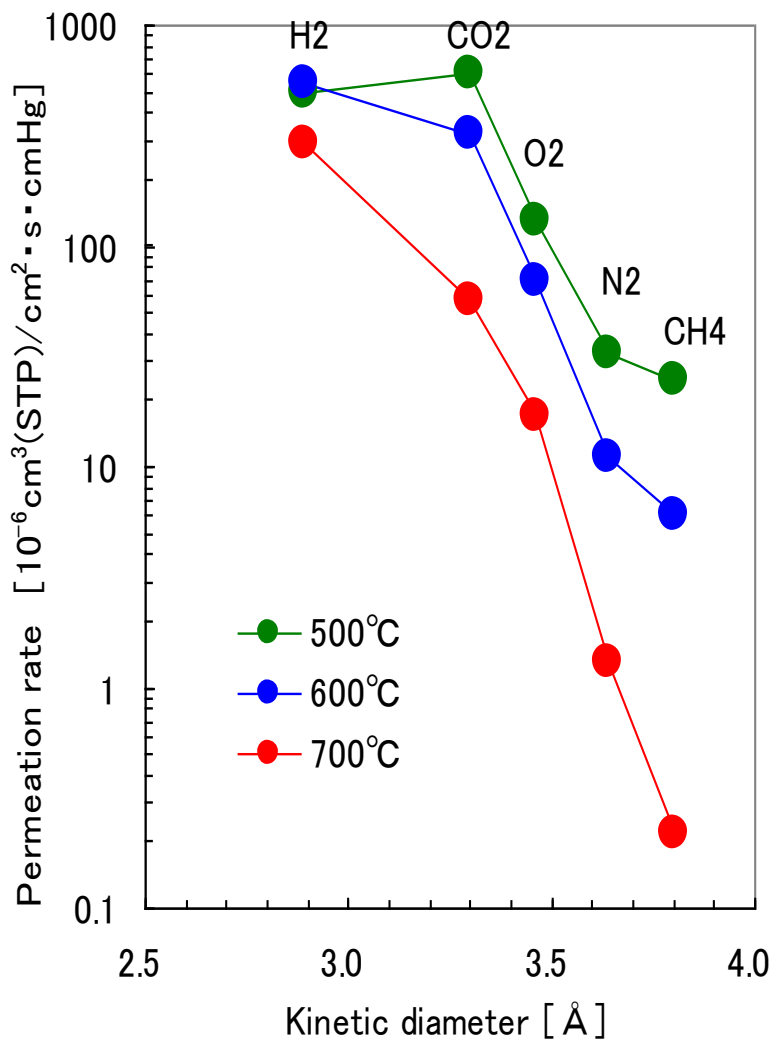
Chem. Comm., 1051(1997)

**Carbon membranes**

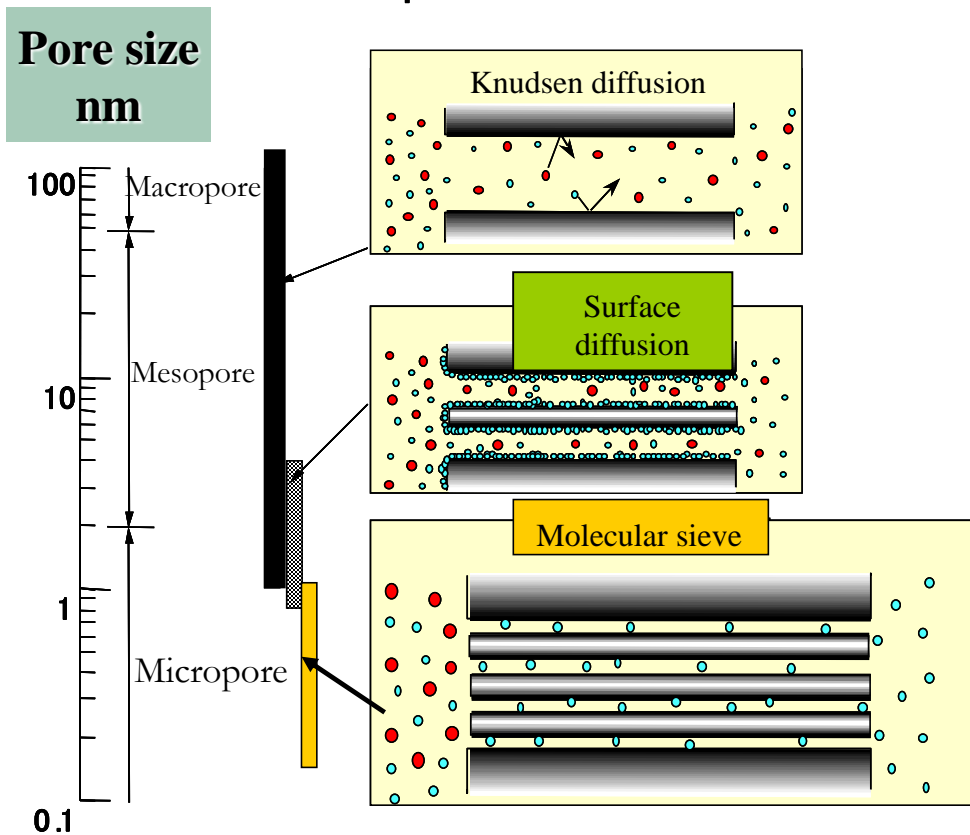
# Polyimide → Carbon membrane







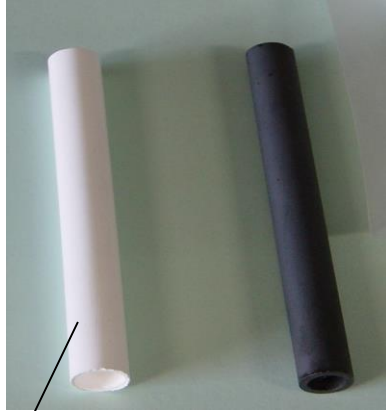
### Separation Mechanism through Microporous Membrane



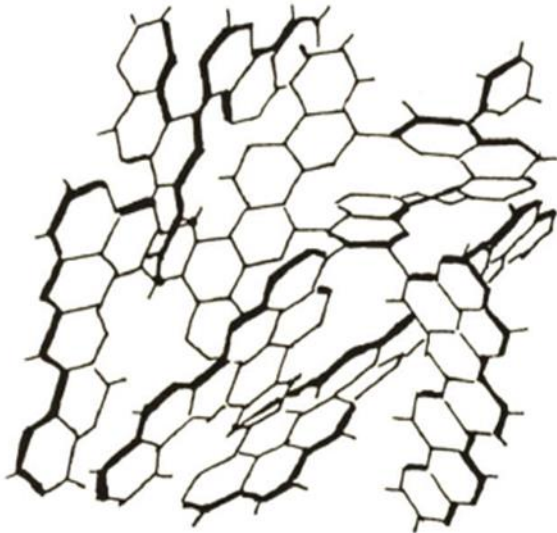
**Gas permeation rate of carbon membrane derived from different pyrolysis temperature (35°C, 1 atm)**

# 炭素膜

## 複合膜



多孔質アルミナ支持体



# 分離対象系

## 気体分離

水素分離：製油所、アンモニア製造などの水素回収, 水素製造(リフォーマ, 水分解)...

$H_2/CH_4$ ,  $H_2/CO_2$ ,  $H_2/O_2$

空気分離：窒素富化(防爆, 不活性ガス...), 酸素富化(燃焼用, 医療用...)  $O_2/N_2$

二酸化炭素分離：天然ガス, バイオガスのメタン濃縮, 地球温暖化ガスの分離回収

$CO_2/CH_4$ ,  $CO_2/N_2$

除湿, 加湿, 有機蒸気脱水

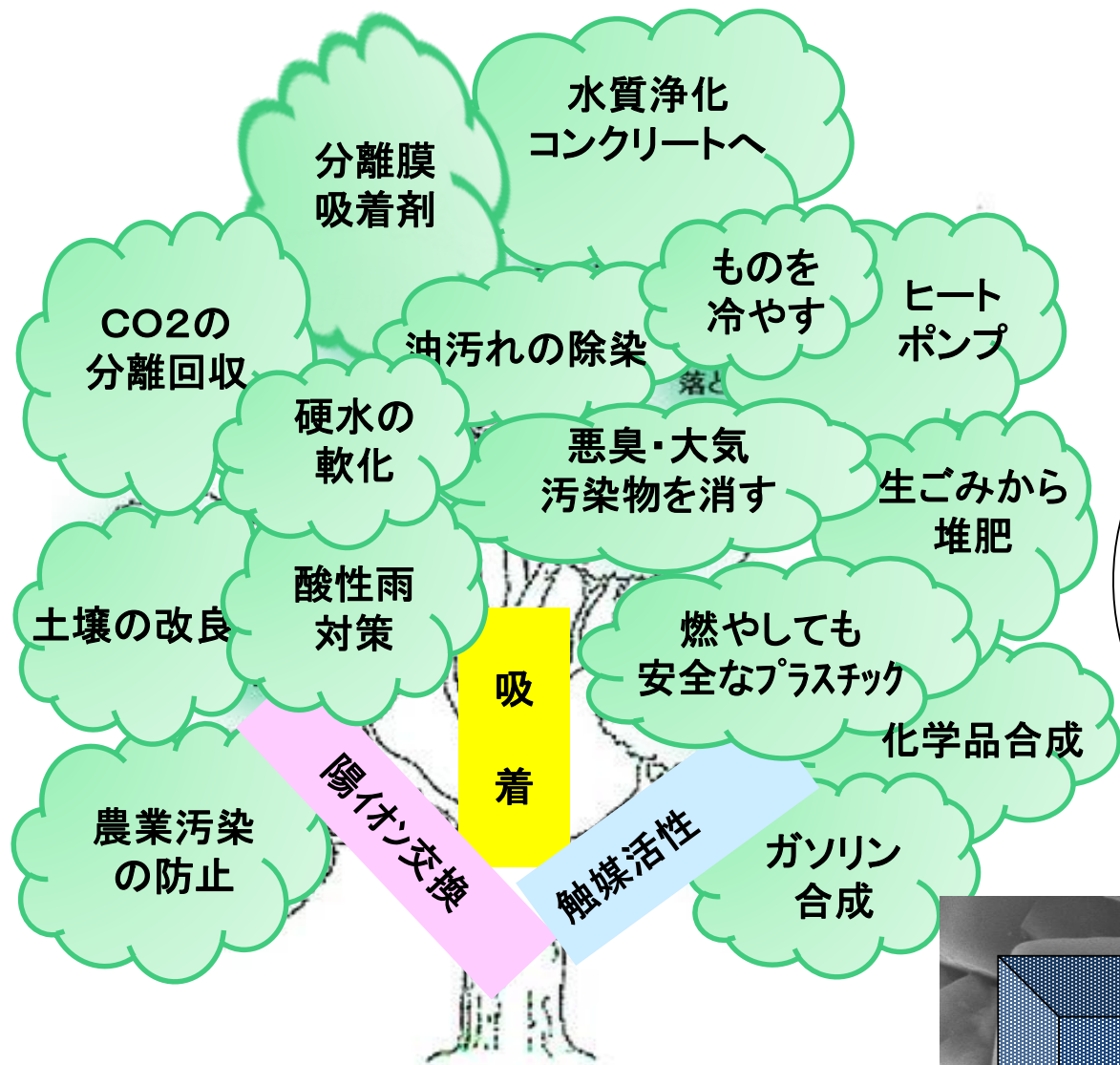
近沸点蒸気混合物分離(オレフィン/パラフィン...)

## 浸透気化分離(PV)

バイオエタノール, 有機液体の脱水: 水/EtOH, IPA, アセトン...

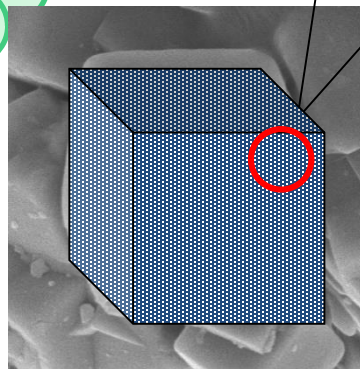
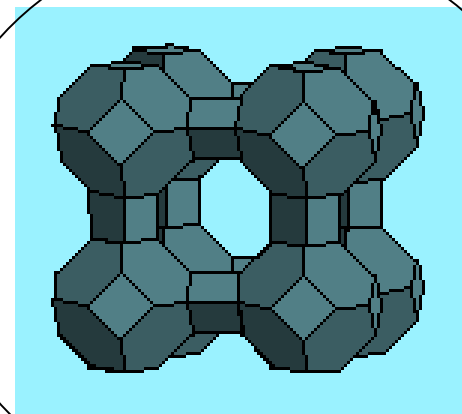
有機液体混合物(共沸, 近沸点混合物)の分離:  
ベンゼン/シクロヘキサン, アルコール/エーテル

製膜性、耐薬品性に優れる



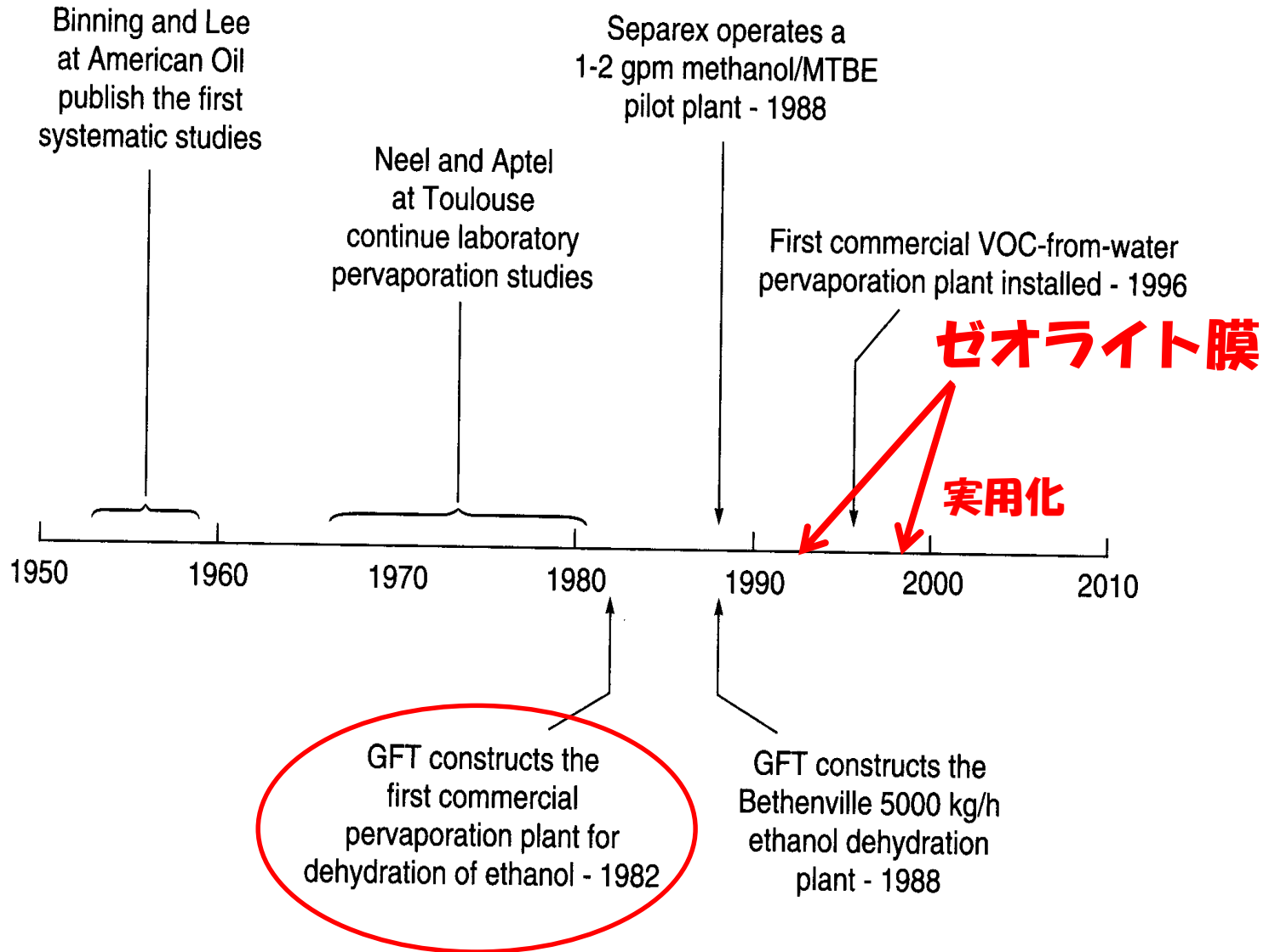
# ゼオライト

## ゼオライト結晶モデル



A型ゼオライト

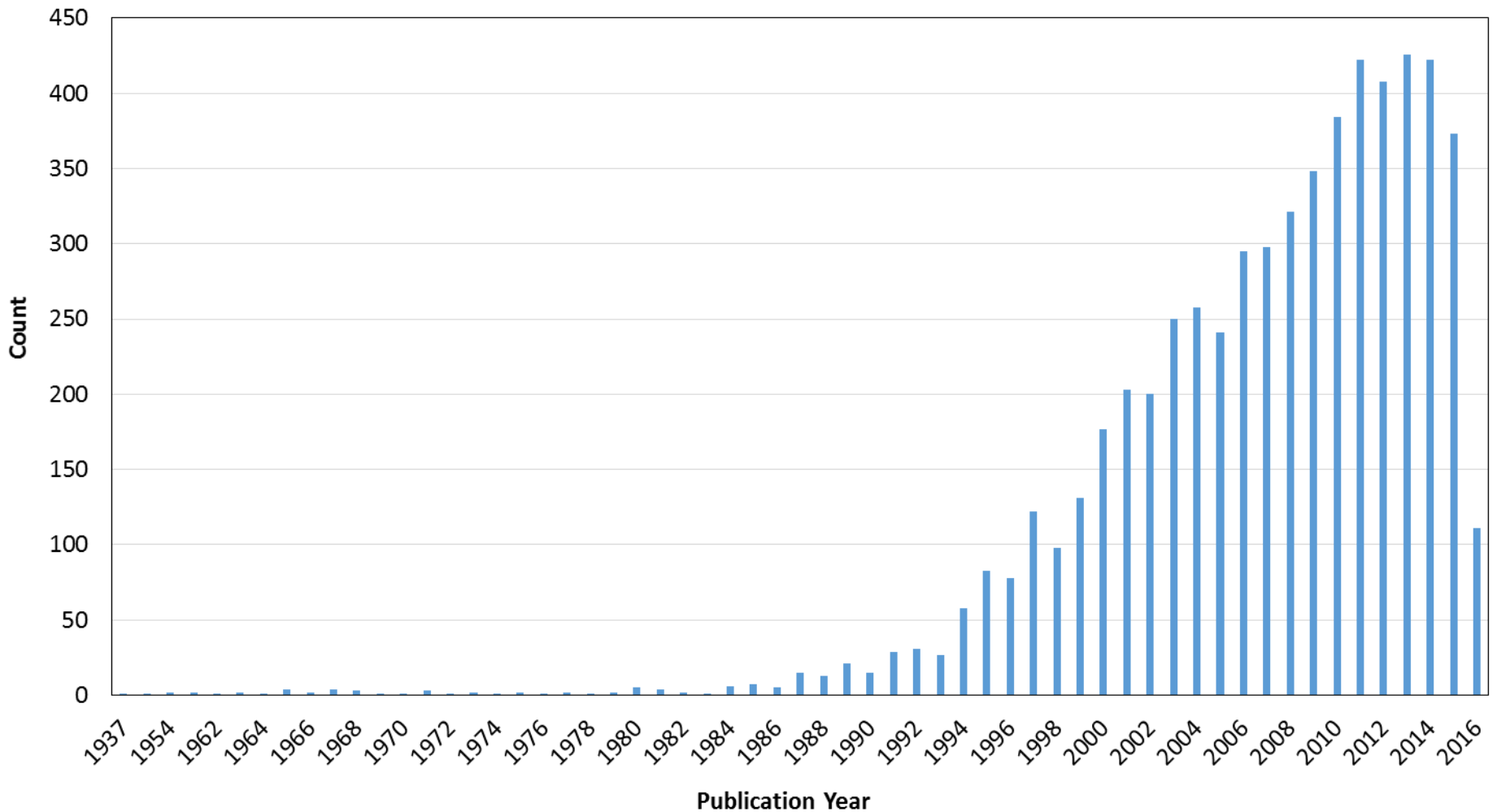
# Milestones in the development of pervaporation (R.W.Baker 2012)

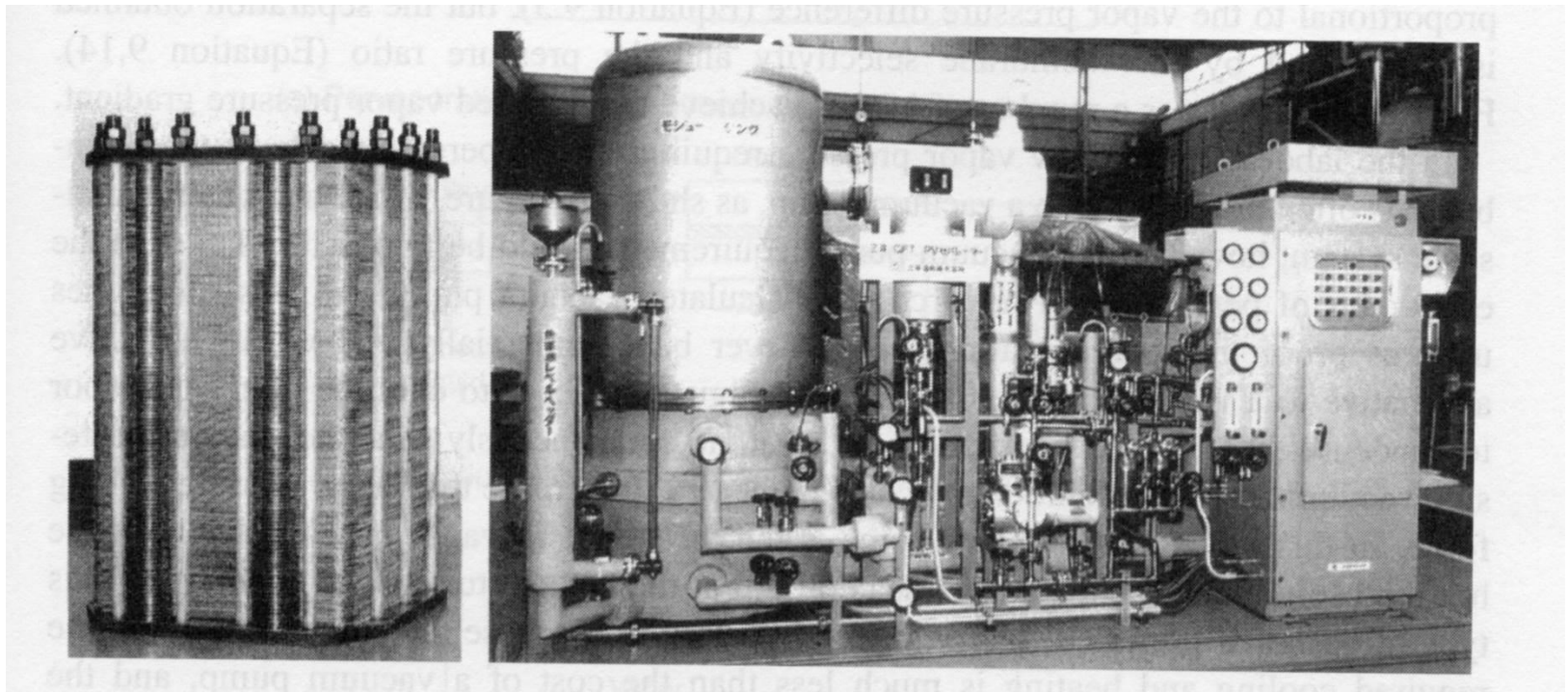


# Zeolite Membrane or Zeolite Membranes

SciFinder®

Book, Conference, Dissertation, Journal, Letter,  
Patents, Preprint, Report, Review





GFT PV装置(三井造船)

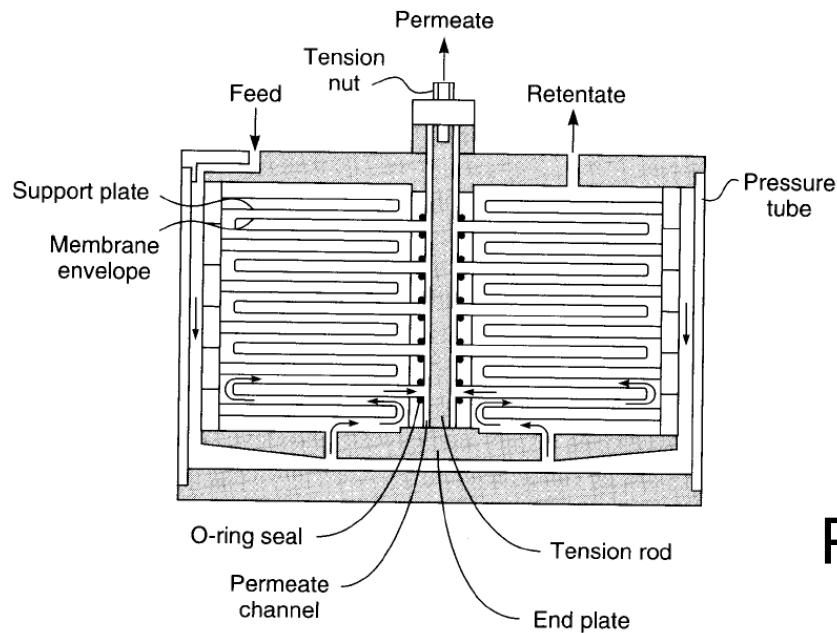


Plate and frame module

表1 水選択透過膜による水／エタノールの浸透気化分離例

膜	水濃度	温度	透過流束	分離係数
	[wt %]	[°C]	[kg/(m <sup>2</sup> h)]	
マレイン酸架橋ポリビニルアルコール複合膜 (G F T)	5	80	0.24	9500
ポリアクリル酸ポリイオンコンプレックス	5	60	1.63	3500
イオン化キトサン(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	10	60	0.1	6000
ポリイミド(PMDA-ODA)	10	75	0.012	850
アクリルアミド／シリカ	10	50	0.3	3200
A型ゼオライト	10	75	2.2	>10000

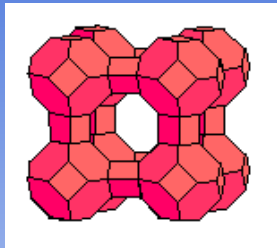
*Membrane Separation*

*Catalysis*

Molecular Sieving

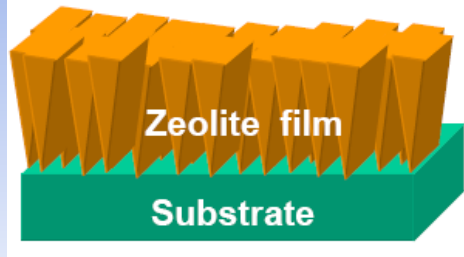
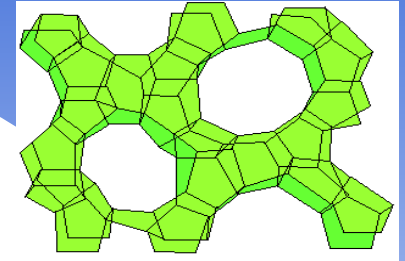
1990's

Membrane Reactor



**Zeolite Membrane**

LTA, FAU(EMT), MFI, T, MOR, FER, BEA, SAPO, TS-1, ETS-10, MCM ...

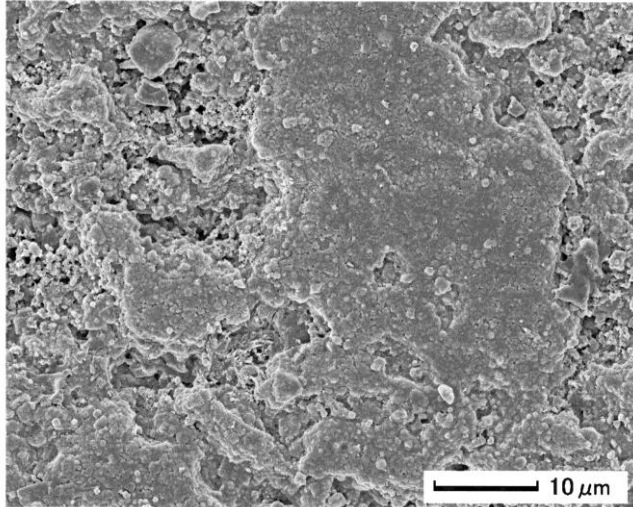


More than 200 plants of dehydration by PV and VP are operating

Membrane Reactor(ex. *Membrane-aided Esterification*)

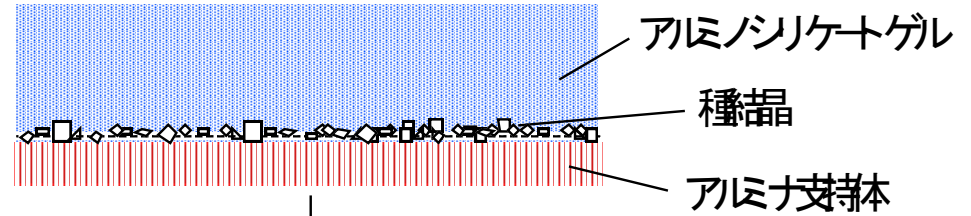


30分後

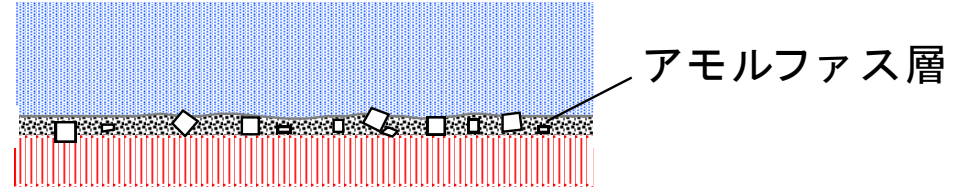


(X2000)

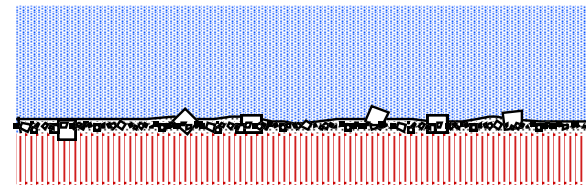
1. 反応開始時(種結晶処理した支持体をゲルに浸漬)



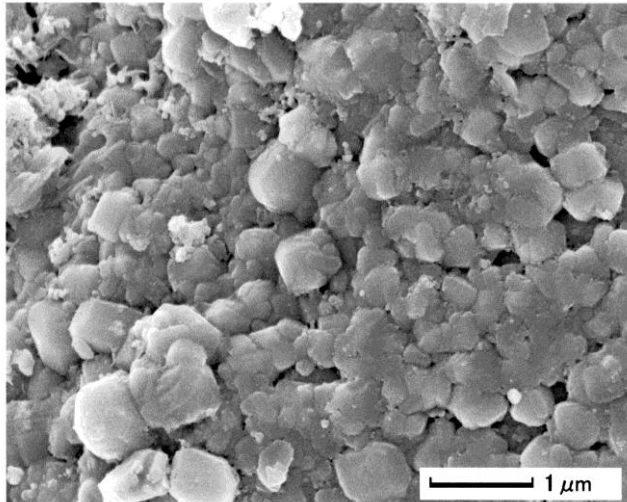
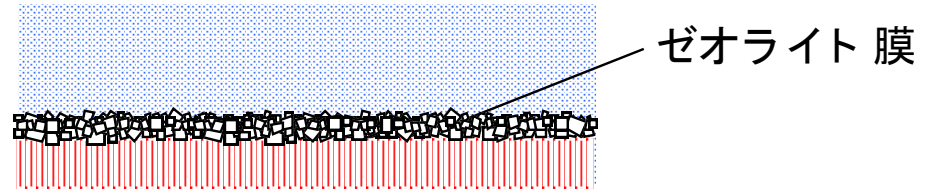
2. 反応1h後(支持体表面にアモルファス層が形成)



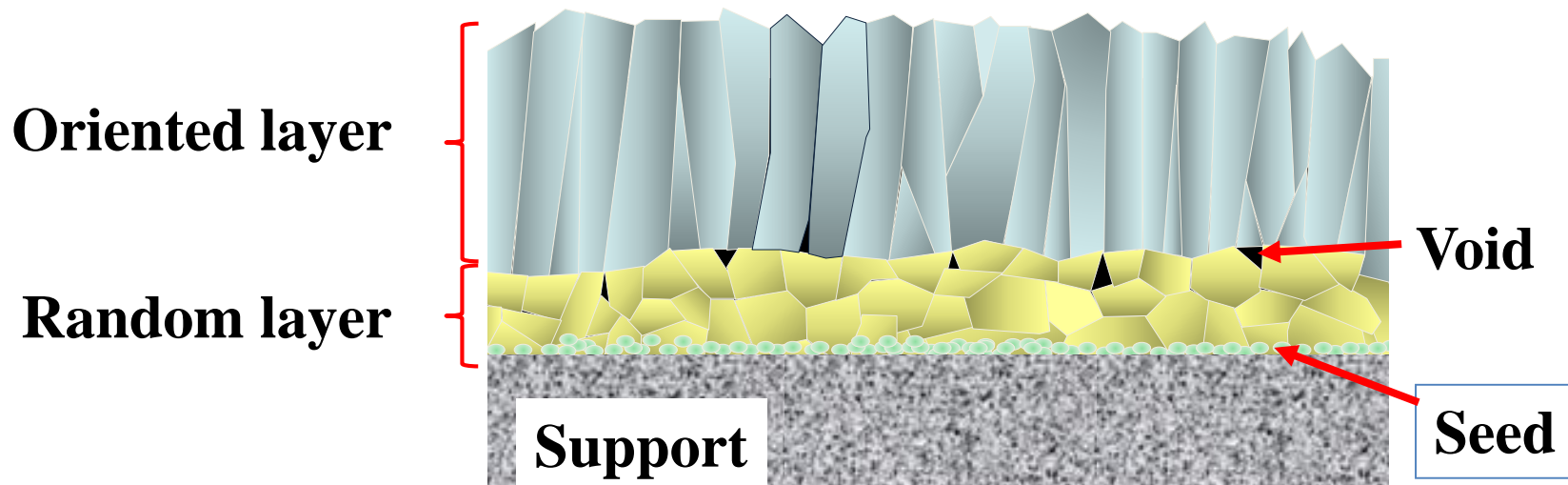
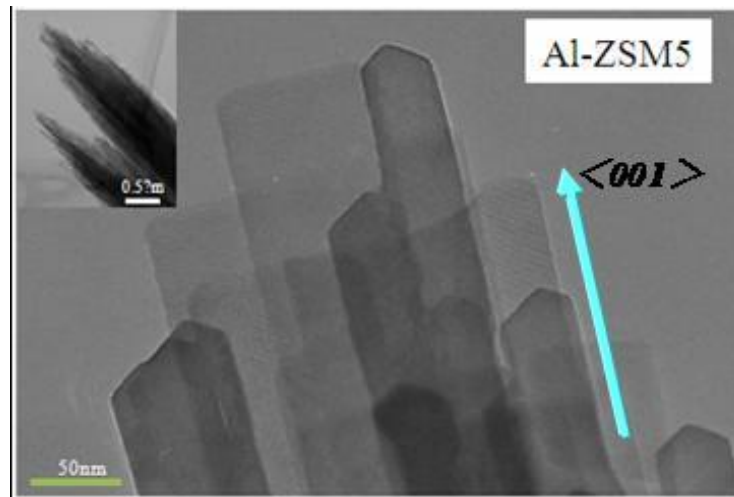
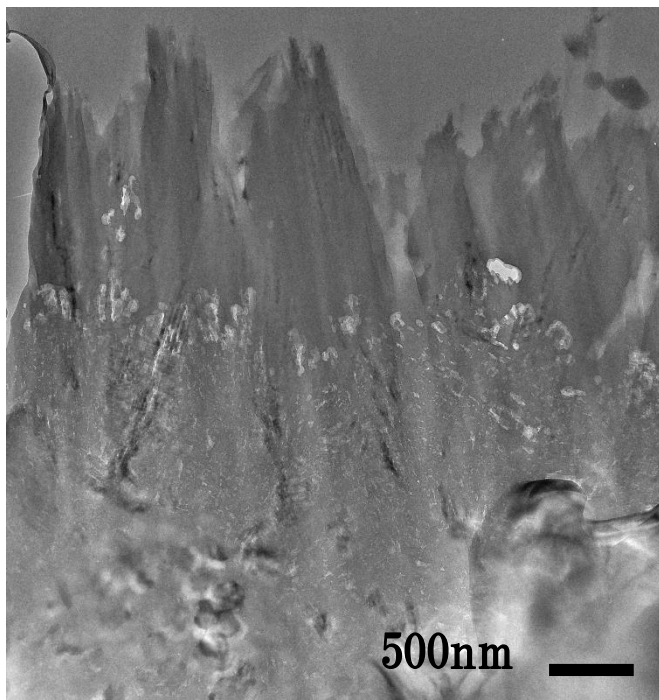
3. 反応2h後(ゼオライトが結晶化し始める)



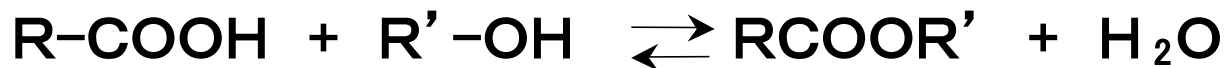
4. 反応3h後(緻密なゼオライト膜が形成)



A型ゼオライト 膜の製膜機構



# Application of Membrane Separation to Chemical Reaction

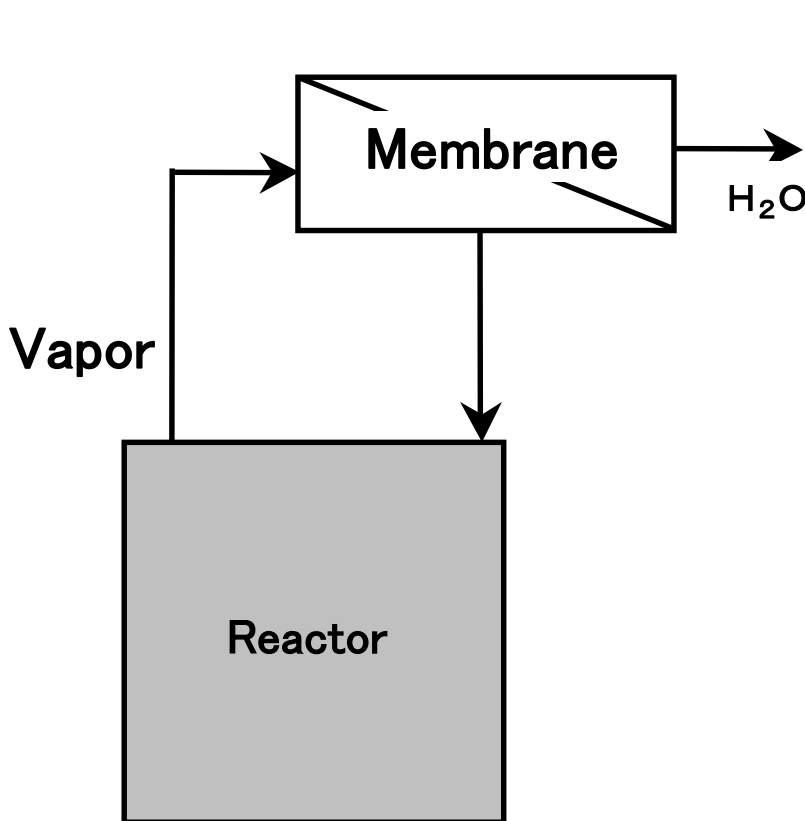


Carboxylic Acid

Alcohol

Ester

Water



Removing Water

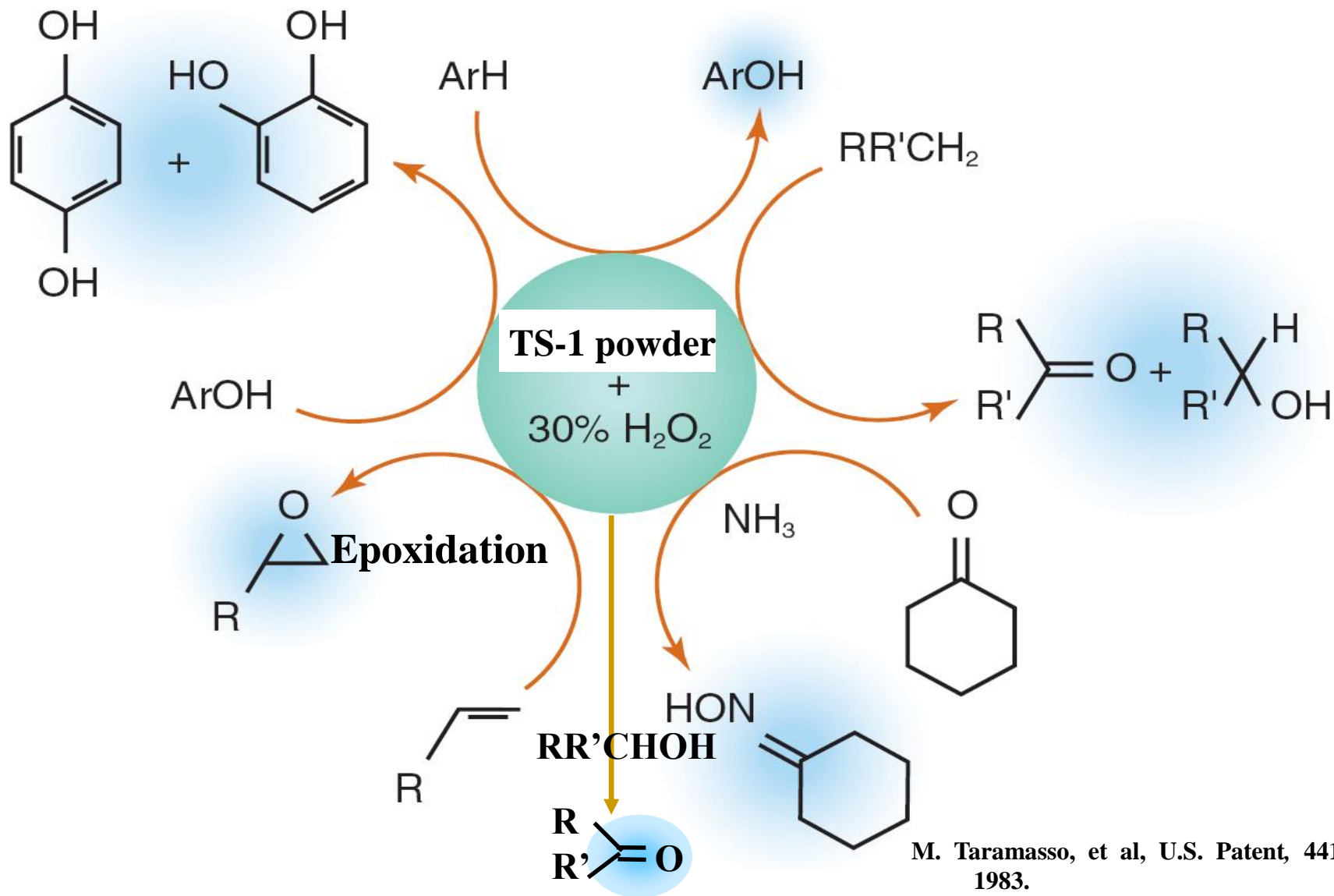
Increasing of conversion  
Short reaction time  
Cutting materials

Vapor permeation

High temperature of reaction  
No contact with mixture

Increasing reaction rate  
Improvement membrane durability

# Titanium or zirconium silicalite-1 membranes



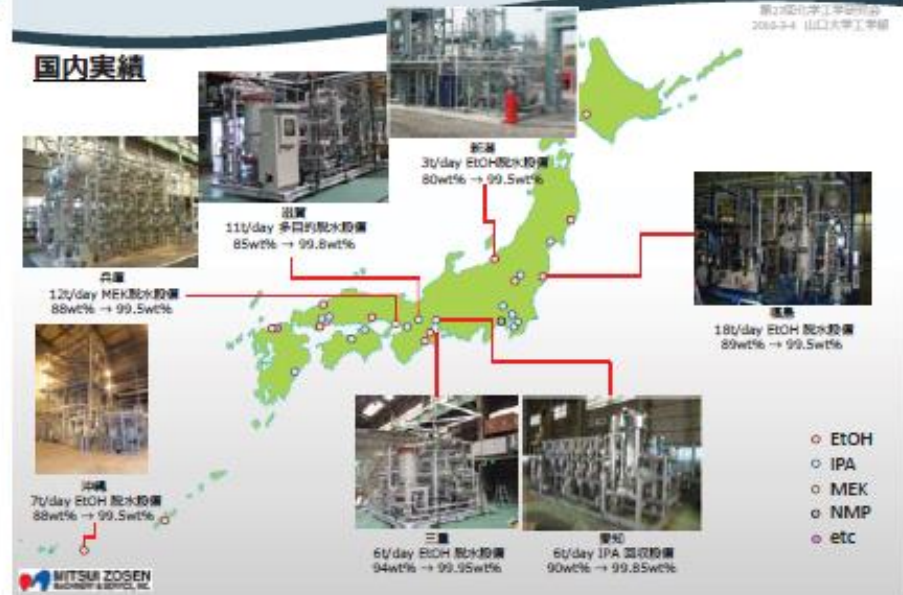
M. Taramasso, et al, U.S. Patent, 4410501, 1983.

A. C. Esposito, et al, U.S. Patent, 4480135, 1984

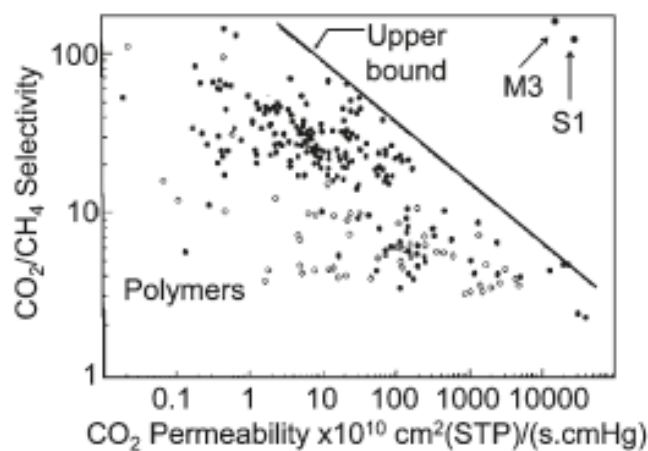
### 海外実績 (バイオエタノール関連)



### 国内実績



*R.D.Noble et al.,  
Acc. Chem. Res. 2011, 449, 1196*

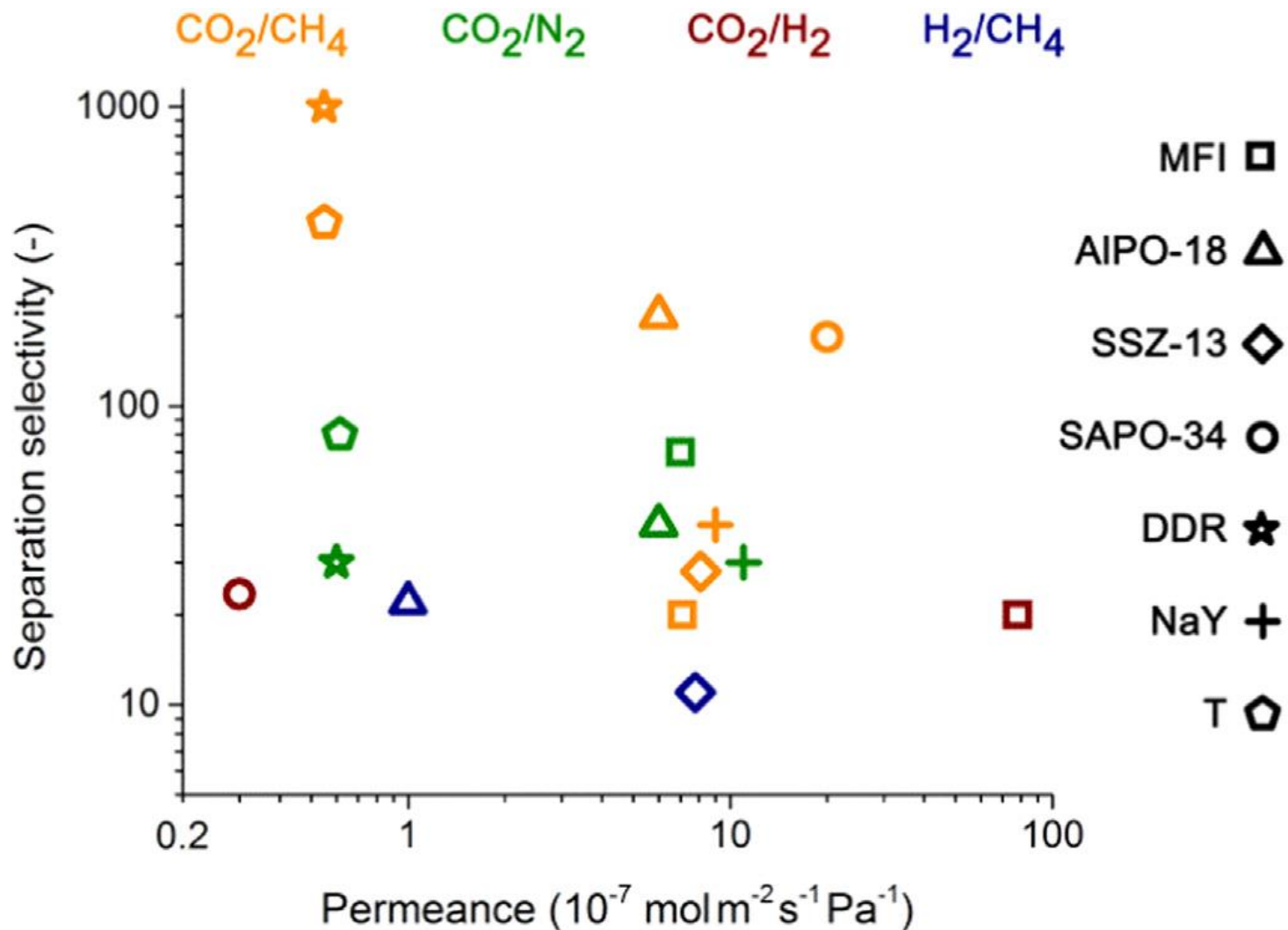


**FIGURE 3.** Comparison of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation selectivity versus CO<sub>2</sub> permeability for polymeric and SAPO-34 membranes M3 and S1 at 295 K and feed and permeate pressures of 222 and 84 kPa, respectively. Thicknesses of membranes M3 and S1 were 5 and 2.5 μm, respectively (estimated from SEM images of the cross section of broken membranes). Reproduced with permission from 8. Copyright 2006 John Wiley and Sons.

**Table 2.** Comparison of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separations through Zeolite Membranes

membrane/support	pore diameter (nm)	temp (°C)	permeance (mol/m <sup>2</sup> ·s·Pa)	selectivity	ref
FAU/alumina tube	0.74	30	0.4–3 × 10 <sup>-7</sup>	20–100	Kusakabe et al. <sup>20</sup>
FAU/alumina disk	0.74	50	3.9 × 10 <sup>-8</sup>	20	Gu et al. <sup>27</sup>
silicalite-1/stainless steel net	0.55	20	7.0 × 10 <sup>-7</sup>	68	Guo et al. <sup>21</sup>
Na-ZSM-5/alumina tube	0.55	35	1.0 × 10 <sup>-7</sup>	40	Shin et al. <sup>28</sup>
NaA/carbon	0.42	22	3.4 × 10 <sup>-7</sup>	6.0 <sup>a</sup>	Zhou et al. <sup>23</sup>
T-type/mullite tube	0.41	35	4.6 × 10 <sup>-8</sup>	107	Cui et al. <sup>24</sup>
DDR/alumina tube	0.36 × 0.44	29	6.0 × 10 <sup>-8</sup>	20 <sup>b</sup>	van den Bergh et al. <sup>25</sup>
<b>SAPO-34/alumina tube</b>	<b>0.38</b>	<b>22</b>	<b>1.2–1.5 × 10<sup>-6</sup></b>	<b>21–32</b>	<b>this study</b>

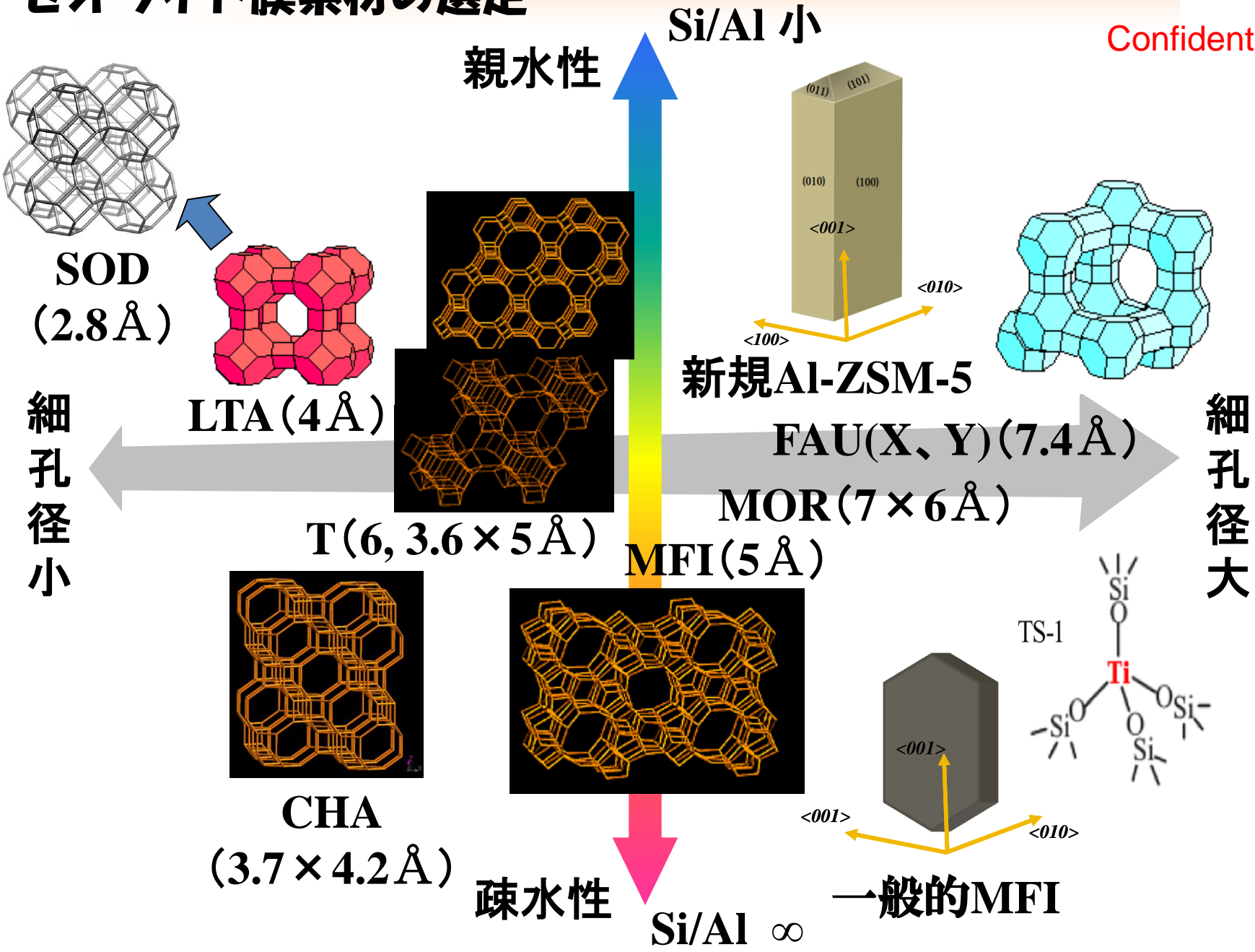
<sup>a</sup> Ideal selectivity based on single-gas permeations. <sup>b</sup> CO<sub>2</sub>/air separation.



Reported examples of mixture gas separation by various supported zeolite membranes. In each case the measurements were performed in the temperature range of 20–35 °C, pressure range of 100–600 kPa with (nearly) equimolar mixtures. Ref., N.Kosinov, et al., J. Memb. Sci., 499(2016)65–79

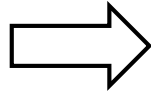
# ゼオライト膜素材の選定

Confidential





***Challenges to  
Up-scaling***



**Module design ,  
Continuous production process  
Production cost · ·**

Thermal stability

***There are a huge number of  
potential separation applications  
for microporous inorganic membranes***

Relative comparison between polymeric and  
inorganic membrane