

HIROSHIMA UNIVERSITY 2018.11.6

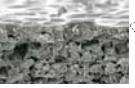
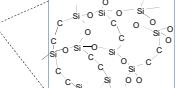
無機膜研究センターシンポジウム  
「未来を拓く無機膜環境・エネルギー技術シンポジウム」

## ナノ/サブナノ多孔性シリカ膜の現状と新しい展開

広島大学 大学院工学研究科  
化学工学専攻  
都留 稔了

tsuru@hiroshima-u.ac.jp  
tel:082-424-7714

Membrane Science & Technology, Hiroshima University

分離工学研究室	Separation Technology	
◆教授 都留 稔了	(082-424-7714)	tsuru@hiroshima-u.ac.jp
◆准教授 金指 正言	(082-424-2035)	kanezashi@hiroshima-u.ac.jp
◆助教 長澤 寛規	(082-424-7714)	nagasawa@hiroshima-u.ac.jp
<a href="http://home.hiroshima-u.ac.jp/membrane/">http://home.hiroshima-u.ac.jp/membrane/</a>		
高純度製品の生産、環境有害物質の除去といった分離操作は化学工業において重要なプロセスです。シリカ、チタニアなどの無機材料、および有機・無機ハイブリッド材料に着目し、評価技術の確立、透過・分離特性の検討を通じてあらゆる膜分離プロセスについて基礎から実用レベルの研究を行っています。また、ナノ/サブナノレベルの微小制限空間を、分離場としてのみならず反応場としても注目しています。		
<b>製膜</b> - metal oxide: $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ - organosilica: $\text{SiO}_{1.5}$ - non-oxide: $\text{SiC}$ , $\text{TiSiC}$ , carbon		
<b>Sol-gel processing</b> <b>Low-temperature plasma (low-pressure &amp; atmospheric)</b>		
 		
<b>ガス分離</b> - $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ (organosilica, F-doped $\text{SiO}_2$ ) - hydrogen/ organic gases - olefin/paraffin ( $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ etc.)		
<b>浸透化/蒸気透過</b> - dehydration of organic solvents (IPA, AcOH etc.) - organic/organic mixture (alkane/aromatics)		
<b>ナノ過/逆浸透/精密・限外ろ過</b> - aqueous solutions at high temperatures - nonaqueous solutions in NF and RO - filtration of oily water		
<b>膜型反応</b> - preparation of bimodal catalytic membrane - $\text{CH}_4$ steam reforming - organic hydride (methyl-cyclohexane) - $\text{CO}_2$ -free $\text{H}_2$ from $\text{NH}_3$		
<b>水素分離/製造</b> - metal-doped silica for increased stability - pore-size tuned organosilica		

Outline 3

HIROSHIMA UNIVERSITY

- 1.はじめに
  - 分離膜、および無機膜の概要
- 2. ゾルゲル法によるセラミック膜について
  - シリカおよびオルガノシリカ膜の構造制御
    - Spacer法: 架橋型アルコキシド
    - F-doped シリカ膜
    - ナノ・サブナノ細孔の測定
- 3. シリカおよびオルガノシリカ膜の応用
  - ガス分離:  $\text{H}_2$ , 有機ガス分離,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$
  - 浸透化: アルコール水溶液, 酢酸水溶液
  - ナノろ過/逆浸透: 脱塩, ロバスト性; 非水溶液系
  - 膜型反応器:  $\text{NH}_3$ , 有機ハイドライド, メタン水蒸気改質
  - プラズマCVDシリカ膜

HIROSHIMA UNIVERSITY Laboratory for Membrane Science and Technology

日本における膜工学の発展 4

HIROSHIMA UNIVERSITY

	水処理	気体分離	その他
1960	Loeb-Sourirajanによる RO膜の開発('59)		
1970	電着塗装		Cadotte et al.界面重合('76)
1980	排水処理 超純水	Prism®膜('80)	
1990	飲料水 海水淡水化	アクアルネッサンス MAC	C1化学 →ポリイミド(UBE, '85) シリカ膜による $\text{H}_2$ 分離('90) 高温 $\text{CO}_2$ 分離
2000		ACT	ゼオライト膜('93), 実用化('97)
2010		E-Water Megaton	
水処理膜:多くの国PFIにより、世界topの技術レベル 唯一の分離プロセス（超純水、浄水、排水処理） 圧倒的省エネルギー（海水淡水化）			
C1化学でポリイミド膜の実用化			

## 無機膜の特徴と用途など

HIROSHIMA UNIVERSITY

5

特徴	用途など
利点	
耐熱性	高温分離, スチーム殺菌
耐溶剤性	有機溶媒分離, 石油成分の分離
耐化学薬品性	洗浄性, 酸・アルカリでの分離
耐酸化性	化学洗浄(酸化剤)
機械的強度	逆洗
長寿命	
均一細孔	ただし, ナノ濾過膜は研究段階
高選択透過性	選択性と透過性を両立
リサイクル性	分別廃棄の必要性なし。
欠点	
加工性	シール, モジュール化
透過性	ナノ濾過では有機膜に劣る。
重量	有機膜に比べて重い。
コスト	高い原材料費・支持体, 製膜

## 応用分野: ガス分離

HIROSHIMA UNIVERSITY

6

プロセス	応用	膜
Established process		
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> 濃縮	polyimide (PI), polyamide (PA)
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ,	H <sub>2</sub> 回収(NH <sub>3</sub> 合成, 石油精製) PI, PA, brominated polysulfone	(より高温化が必要:silica, zeolite)
H <sub>2</sub> /CO		
water/air	乾燥, 脱湿, 高温脱湿	PI, Nafionなど (silica, zeolite)
Developing process		
VOC/air	廃ガスの清浄化	silicone rubber (SR), Carbon(C)
light carbon/N <sub>2</sub>	propylene/N <sub>2</sub> ,	SR(VOC選択), PI(N <sub>2</sub> 選択)
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	天然ガス脱酸, 燃焼排ガス	CA, PI, polyaramide, CHA,
He/CH <sub>4</sub>	He回収	SAPO, DDR, Silica, C
To-be-developed process		
C <sub>2</sub> +/CH <sub>4</sub>	NGL回収, Shale gas	SR
H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> 精製	Silica
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> 濃縮	C
有機ガス	alkane/alkene (C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> )	PI
	C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	C, Ag-Y, silica, ZIF-8

(Baker "Membrane Technology and Application" を基に作成)

## 応用分野: 蒸気系分離

HIROSHIMA UNIVERSITY

7

有機溶媒脱水プロセス		
水／アルコール	水/EtOH, 水/IPAなど	PVA, Chitsan; z-A*, Y, silica
水／炭化水素	水／アセトンなど	PVA, Chitsan; z-A*, Y, silica
水／酸	水/酢酸, 水／硫酸	z-MOR, CHA*, silica, Carbon
有機物選択透過プロセス		
VOC/水	TCE/水	SR
アルコール/水	EtOH/水, BuOH/水	z-MFI
有機溶媒混合プロセス		
パラフィン／芳香族	Benzene/cyclohexane	z-Y,
脱アルコール	MeOH/MTBE, MeOH/DMC	Silica, z-Y
異性体分離	m-xylene/p-xylene	z-MFI
*: commercialized		

実用化例は、まだまだ少ない。

## 応用分野: 液相系分離

HIROSHIMA UNIVERSITY

8

分野	具体的な応用例	使用膜	無機膜・ハイブリッド膜へ
無機化学	酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> など)の酸回収, 金属イオン濃縮	高分子	
有機化学	現像液のリサイクル 均一触媒・不均一触媒の回収 アルコールの精製・再利用 EG, propylene glycol精製・再利用 染料, インクの脱塩	高分子 高分子 高分子 高分子 高分子 高分子	
医薬・バイオ	溶媒回収	高分子, セラミック	
石油化学	脱蠟プロセス 原油の脱酸	ポリイミド	
			Nanofiltration: Principles and Applications, A Schaefer, A Fane and T Waite, Elsevier 2004
水溶液ROから非水溶液系ROへ 過酷条件(高温, 有機溶媒, pHなど)での分離 浄水は、無機膜がmajor player			

**20世紀は石油の世紀, 21世紀は水の世紀**

**20世紀は、水処理膜の世紀**

**21世紀は、石油処理膜の世紀**

- ✓ 石油(化学プロセス, CO<sub>2</sub>分離)分離のための膜開発は, challenging
- 過酷条件(高温, 高圧, 有機溶媒, 酸・塩基性など)
- ✓ 産官学の協力が必要

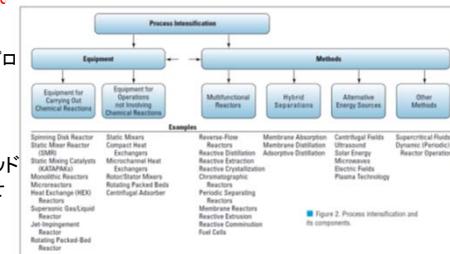
## Process Intensification

Ramshaw, one of the pioneers in the field, defined process intensification as a strategy for making dramatic reductions in the size of a chemical plant so as to reach a given production objective

2000年頃より一般してきた化学プロセスの概念

- downsizing
- hybrid separationが提案  
分離プロセスのハイブリッド  
反応と分離の組み合わせ

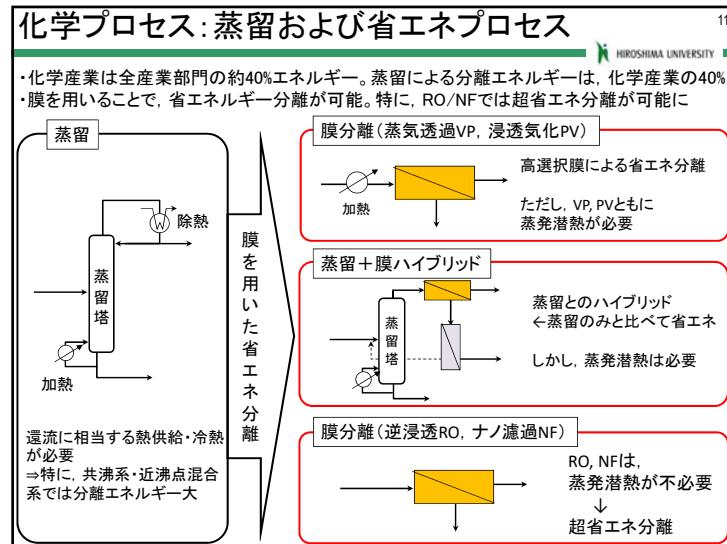
↓ 分離工学のProcess Intensificationの再定義



(Stankiewicz and Moulijn, Chemical Engineering Progress 2000)

- 高効率・省エネルギーに製造
- downsizing
- hybridプロセス

- CO<sub>2</sub>削減
- 分散型コンパクト分離器
- プロセスintegration



## Outline

### 1. はじめに

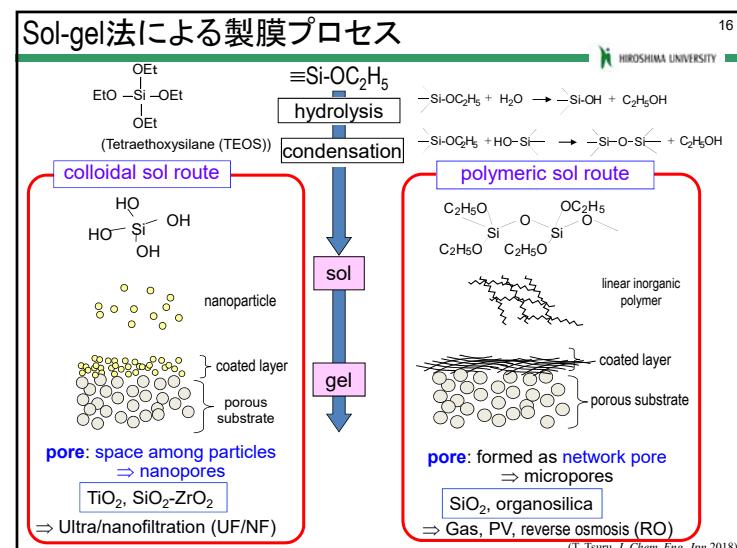
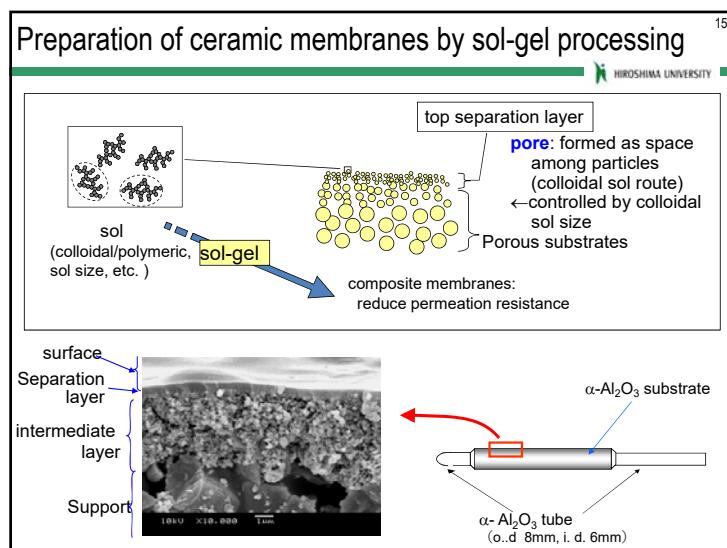
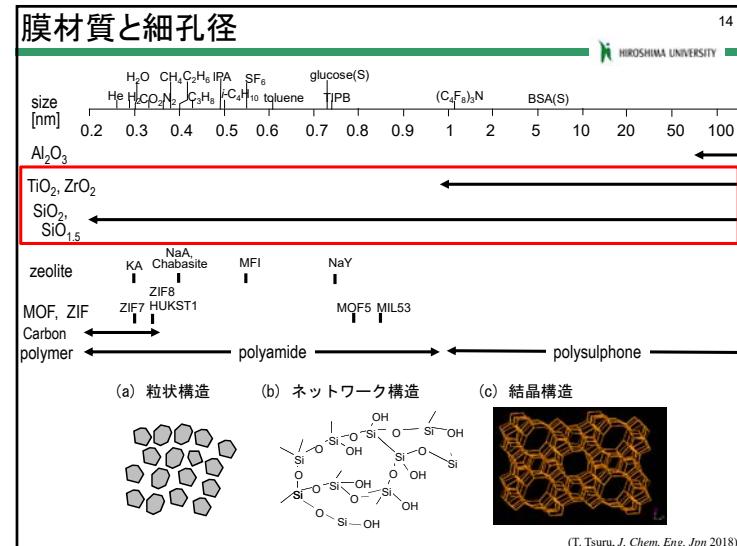
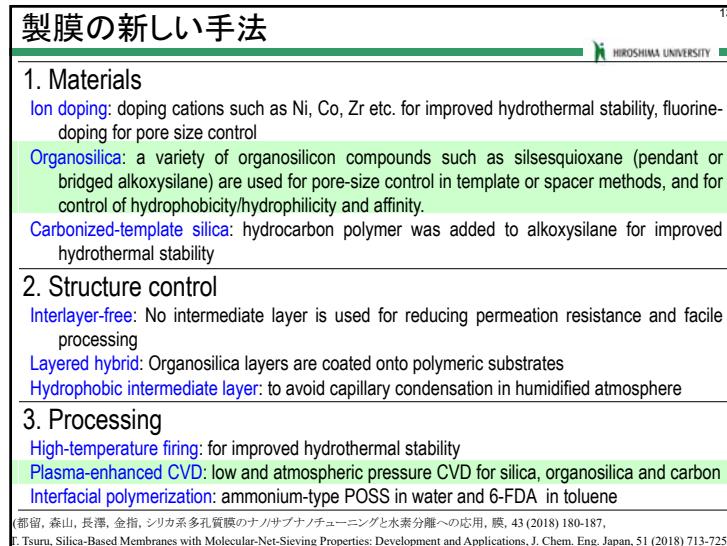
- 分離膜、および無機膜の概要

### 2. ゾルゲル法によるセラミック膜について

- シリカおよびオルガノシリカ膜の構造制御
- Spacer法: 架橋型アルコキシド
- F-doped シリカ膜
- ナノ・サブナノ細孔の測定

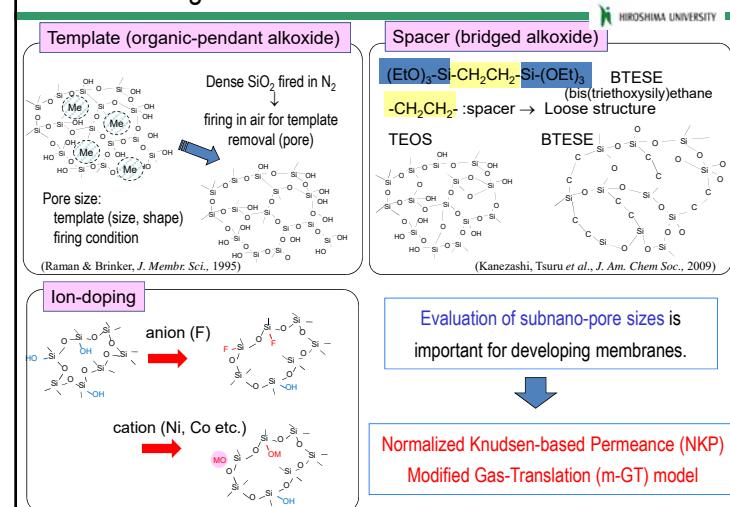
### 3. シリカおよびオルガノシリカ膜の応用

- ガス分離: H<sub>2</sub>, 有機ガス分離, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>
- 浸透気化: アルコール水溶液, 酢酸水溶液
- ナノろ過/逆浸透: 脱塩, ロバスト性; 非水溶液系
- 膜型反応器: NH<sub>3</sub>, 有機ハイドライド, メタン水蒸気改質
- プラズマCVDシリカ膜

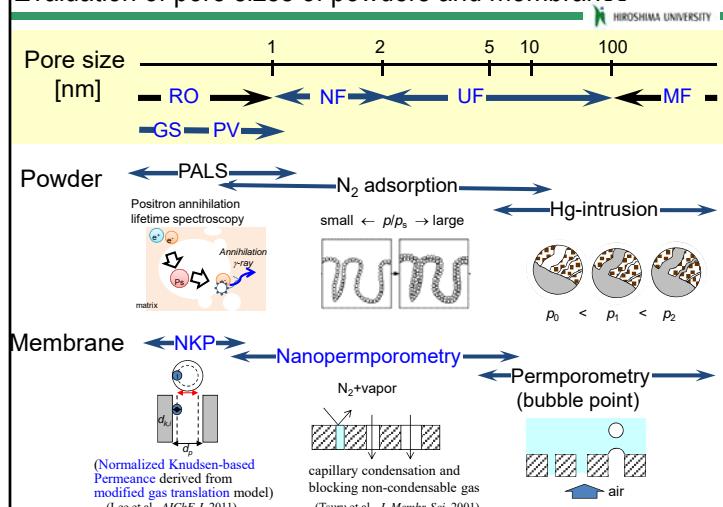




## Subnano-tuning of silica-networks



## Evaluation of pore sizes of powders and membranes



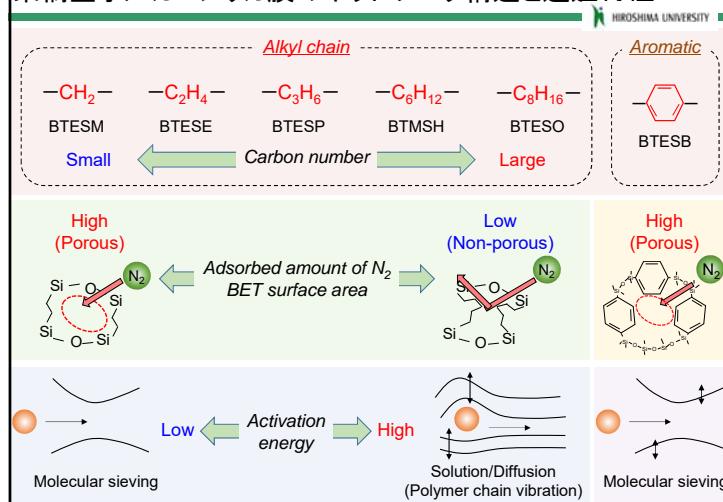
## Outline

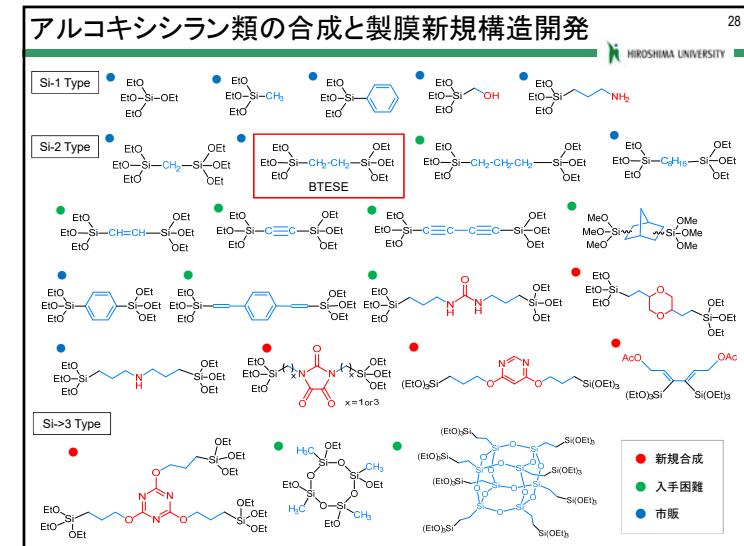
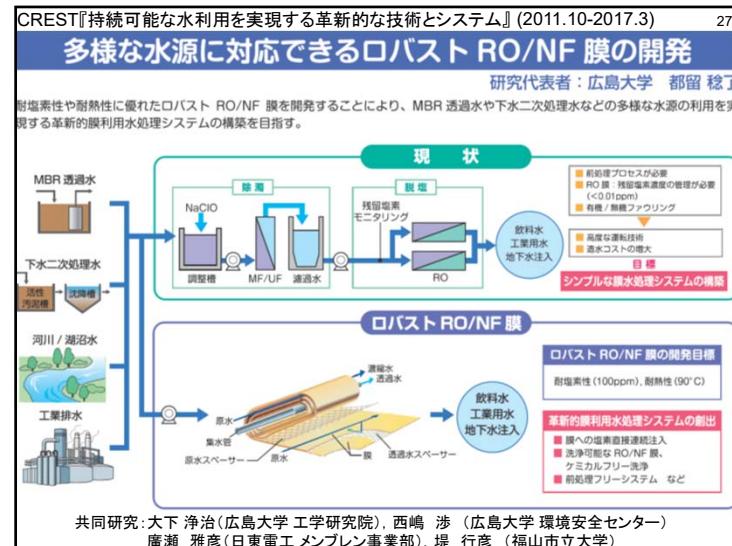
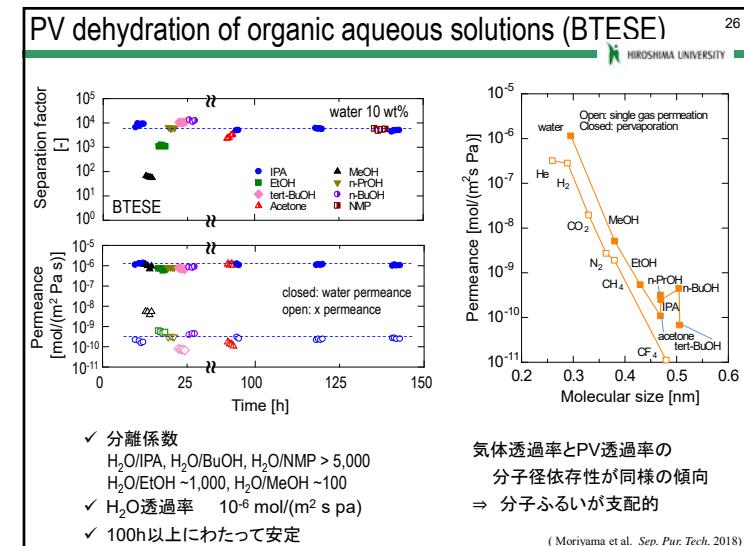
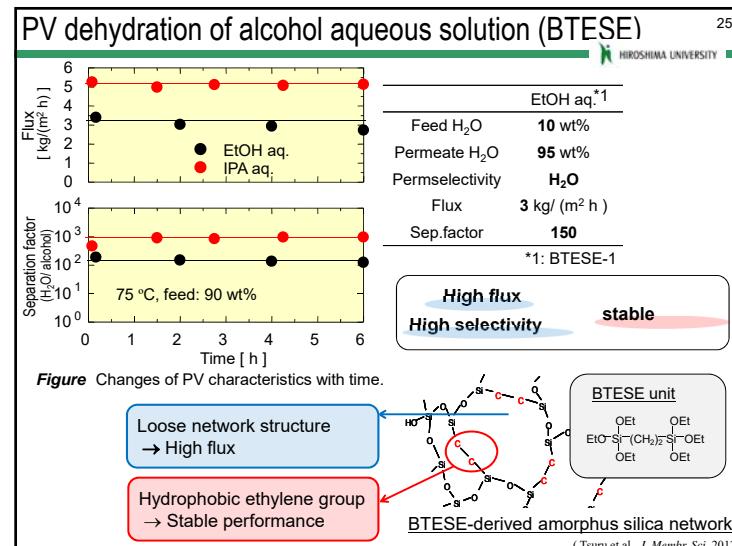
1. はじめに
    - 分離膜、および無機膜の概要
  2. ゾルゲル法によるセラミック膜について
    - シリカおよびオルガノシリカ膜の構造制御
      - Spacer法: 架橋型アルコキシド
      - F-doped シリカ膜
    - ナノ・サブナノ細孔の測定
  3. シリカおよびオルガノシリカ膜の応用
    - ガス分離:  $H_2$ , 有機ガス分離,  $CO_2/CH_4$
    - 浸透気化: アルコール水溶液, 酢酸水溶液
    - ナノ過／逆浸透: 脱塩, ロバスト性, 非水溶液系
    - 膜型反応器:  $NH_3$ , 有機ハイドライド, メタン水蒸気改質
    - プラズマCVDシリカ膜

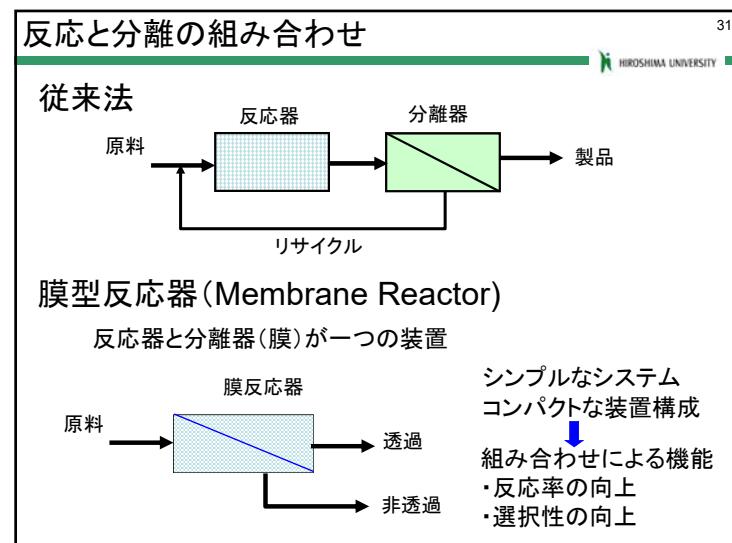
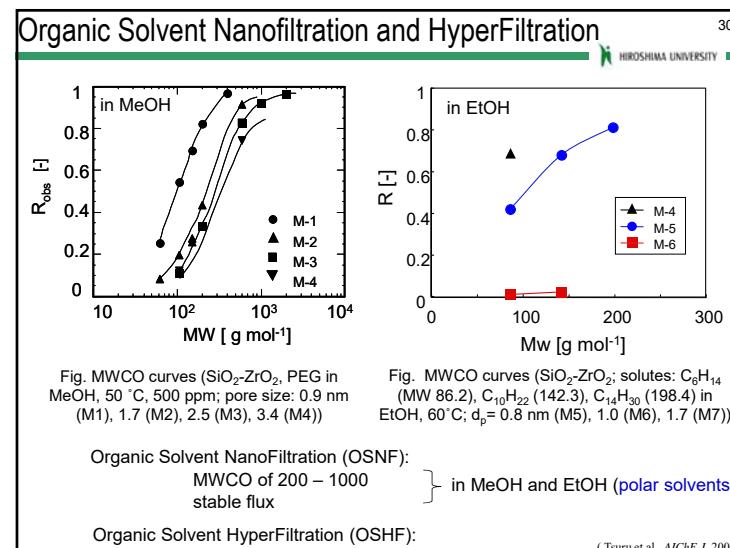
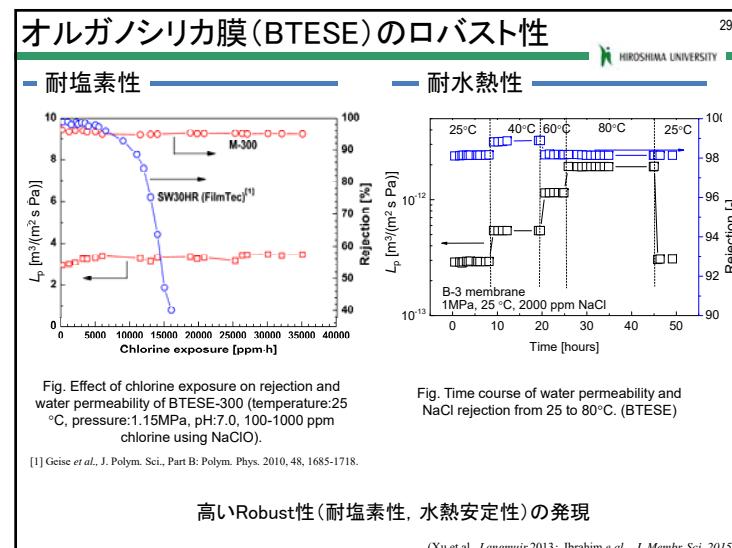
HIROSHIMA UNIVERSITY

Laboratory for Membrane Science and Technology

## 架橋型オルガノシリカ膜のネットワーク構造と透過特性



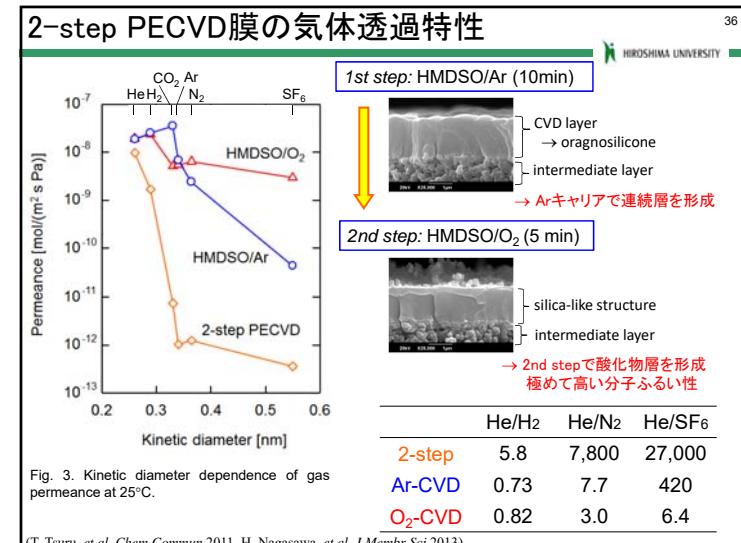
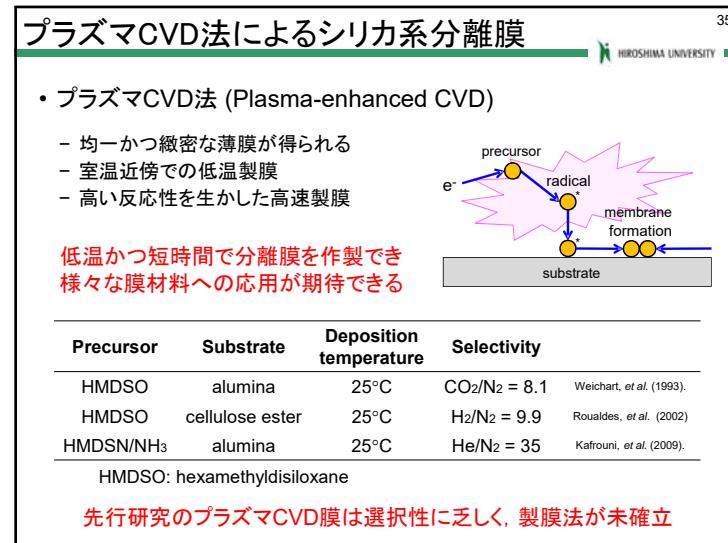
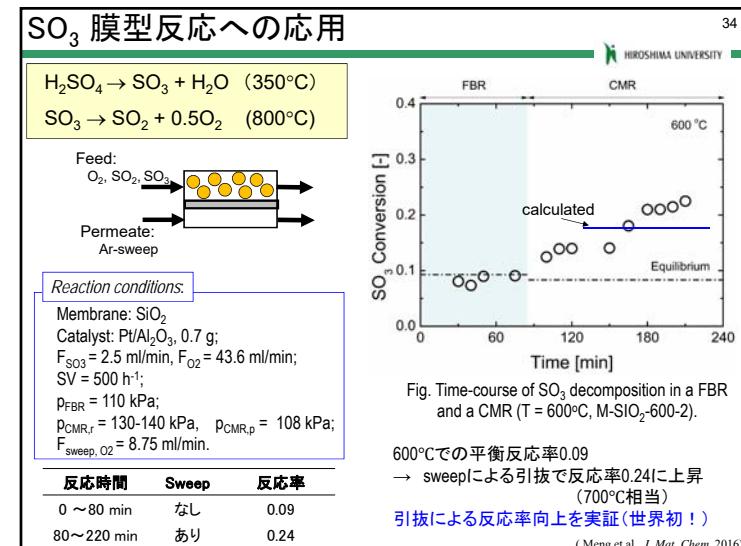
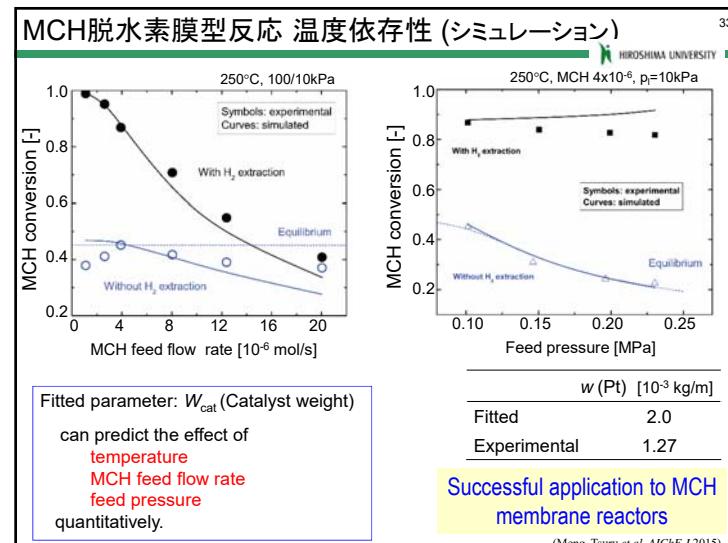




**Silica-based membrane reactor**

reaction system	reaction temperature	catalysts	dry or steamed	permeate/ retentate
Steam reforming of methane (SRM) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ $\Delta H = +164.5 \text{ kJ/mol}$	500~600°C	Ni	hydro-thermal	$\text{H}_2/\text{CH}_4, \text{CO}_2$
$\text{NH}_3$ $\text{NH}_3 \leftrightarrow 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2$ $\Delta H = +46 \text{ kJ/mol}$	400~500°C	Ru	dry	$\text{H}_2/\text{NH}_3, \text{N}_2$
Organic hydride $\text{MCH} \xrightarrow{\text{Pt}} \text{TOL} + 3\text{H}_2$ $\Delta H = +204.6 \text{ kJ/mol}$	200~300°C	Pt	dry	$\text{H}_2/\text{TOL}, \text{MCH}$
$\text{SO}_3$ decomposition $\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2$ $\Delta H = +98.9 \text{ kJ/mol}$	500~600°C	Pt	dry	$\text{O}_2, \text{SO}_2/\text{SO}_3$

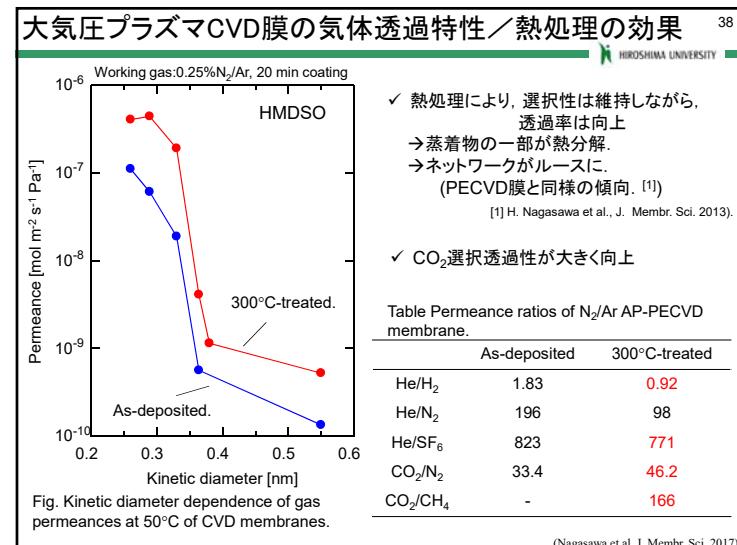
(Tsuru et al., AIChE J. 2004)  
(Li et al., AIChE J. 2013)  
(Meng et al., AIChE J. 2015)  
(Meng et al., J. Mater. Chem. A 2016)



**大気圧プラズマCVDによる低温製膜** 37

常温・常圧において、反応性の高いラジカルやイオンが高密度に存在する反応場

- ✓ 大気圧下でのプラズマ生成  
→常温・常圧での製膜, dry process
- ✓ 減圧型と比べて、高濃度の反応場  
→高速での製膜
- ✓ 連続化が可能  
→大面積処理



**Outline** 39

- はじめに
  - 分離膜、および無機膜の概要
- ゾルゲル法によるセラミック膜について
  - シリカおよびオルガノシリカ膜の構造制御
    - Spacer法: 架橋型アルコキシド
    - F-doped シリカ膜
    - ナノ・サブナノ細孔の測定
- シリカおよびオルガノシリカ膜の応用
  - ガス分離: H<sub>2</sub>, 有機ガス分離, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>
  - 浸透化: アルコール水溶液, 酢酸水溶液
  - ナノろ過/逆浸透: 脱塩, ロバスト性; 非水溶液系
  - 膜型反応器: NH<sub>3</sub>, 有機ハイドライド, メタン水蒸気改質
  - プラズマCVDシリカ膜

HIROSHIMA UNIVERSITY Laboratory for Membrane Science and Technology

