

# 疎水性有機化合物で表面改質した 多孔質ガラス膜による水中からの有機溶剤の分離

産業技術総合研究所環境化学技術研究部門

神 哲 郎

## Separation of Organic Solvents in Water using Porous Glass Membrane Modified by Hydrophobic Silane Agent

Tetsuro Jin

Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry,  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

### 1. はじめに

ニューヨークの原油取引価格が2007年11月現在で1バレル当たり100ドルに迫る勢いで上昇を続け、加えてCO<sub>2</sub>排出に伴う地球温暖化現象に由来すると言われる異常気象や海面上昇が大きな問題となっていることから、石油に代わる、カーボンフリーあるいはカーボンニュートラルなエネルギー源が強く望まれている。このような背景から、醸造技術で環境に付加をかけずにアルコールを生産できるバイオマス技術が脚光を浴びている。

最近では水中のアルコール濃度を10%以上にできる技術や間伐材を原料とする木質バイオマスなどにより、技術そのものが大きく進化している。一方で、このようにして産したアルコールを分離精製する技術は蒸留が専らであ

り、もし、高性能な膜を通すことによって高濃度完成品が省エネ的にできれば、たいへん有効なエネルギー生産システムとなると考えられてきた。

それまでの分離膜は主に高分子膜が一般的であった。高分子膜は成形加工性に優れ軽く大量生産に向いていることから精力的に研究されてきたが、物理的・化学的耐久性に劣ることから、特に有機溶剤分離に関しては実用化に至っていなかった。1990年代、高シリカゼオライトの一種として知られるシリカライト、あるいは微量のアルミニウムを含むZSM-5を、アルミナを始めとする多孔質基材表面に「膜」として水熱合成して有機ガスやアルコールを分離する試みが多くなされた<sup>1-3)</sup>。分離操作開始直後は非常に大きな分離係数(数10)と大きな透過流速(数kgm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>) (詳細は共に後述する)を示したが、分離操作時間が長くなるにつれてその性能は徐々に低下し、最終的には実用に耐えられないレベルにまで劣化することがわかってきた。これは表面の疎水性の基になっている-O-Si-O

〒563-8577 大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-31

TEL 072-751-9642

FAX 072-751-9627

E-mail: tetsu-jin@aist.go.jp

-Si-O-が酸の影響で切断されて親水性のシラノール基が生成するためと考えられている。ゼオライト膜は物理的・化学的耐久性に優れる反面、水熱処理という比較的煩雑な作業が必要のため大量生産には不向きで、成形性の自由度も非常に小さい。加えて上記のような欠点が実用化の妨げとなっている。これらゼオライト以外にも様々なポーラス材料が膜として合成され、アルコール分離膜として検討されてきているが決定的な材料はまだ見つからない。

これまで当研究グループでは、多孔質ガラスをキーマテリアルとして分離膜を研究開発してきた。多孔質ガラスの創製はホウケイ酸ガラスの分相現象を利用してホウ酸リッチ相を酸で溶出してガラスを多孔化する。この溶出過程でホウ酸が溶出する際、シリカ表面に水酸基、すなわちシラノール基を生成しながら細孔が形成されるので、多孔質ガラス表面はシラノール基だらけということになる。このシラノール基は比較的反応性に富んでいるので、種々の有機化合物と反応させて表面の機能を制御することができる。さらに多孔質ガラスはガラスそのものが持つ物理的・化学的耐久性や成型加工性という特徴を兼ね備えた古くて新しい材料と言える<sup>4-6)</sup>。

本稿では、このような特徴を有する多孔質ガラス表面を炭素数が多いシランカップリング剤で表面改質した疎水性膜による、水中に含まれる微量のアルコール（5 wt%）の分離について

解説する。

## 2. 多孔質ガラスの表面改質

多孔質ガラスはボロシリケートガラスを管状に成形したものを分相処理した後、希硝酸水溶液でボレート相をリーチングして多孔質化する。この生産工程や分相メカニズム、表面特性については優れた総説があるので、過去のニューガラス誌（「多孔質ガラスの特性とその応用(1)-(3)」, Vol. 18, No. 1-3)<sup>7-9)</sup>を参照されたい。

この多孔質ガラスを140℃で3h真空乾燥し、トルエン中に疎水性有機シランカップリング剤（オクタデシルジメチルクロロシラン、ODS, 図1参照）を過剰量溶解してこれに先の多孔質ガラスを入れ、所定時間環流して表面改質を行った。次に余分なODSを洗浄するため何も添加していないトルエン中で数時間環流し風乾して分離膜を得た<sup>10)</sup>。

このようにして創成した多孔質ガラスならびにシリカ膜の表面をで表面改質して各評価に供した。

分離操作は図2に示す装置を用いてパーバレーション法（PV法）で行った。分離種はエタノールとし、蒸留水に5 wt%溶解して供

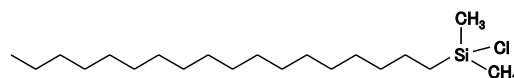


図1 オクタデシルジメチルクロロシラン（ODS）の構造モデル

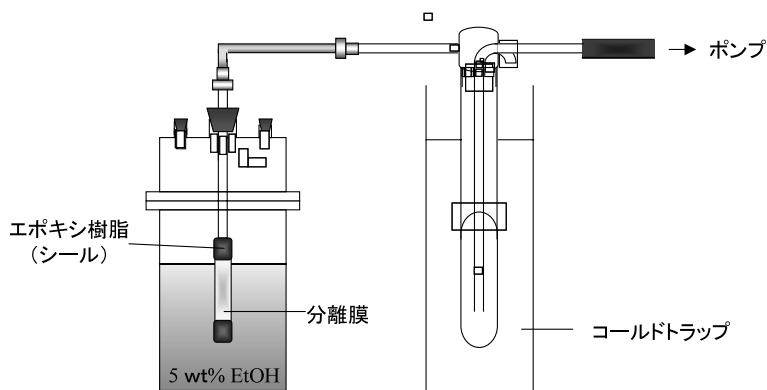


図2 パーバレーション装置概略図

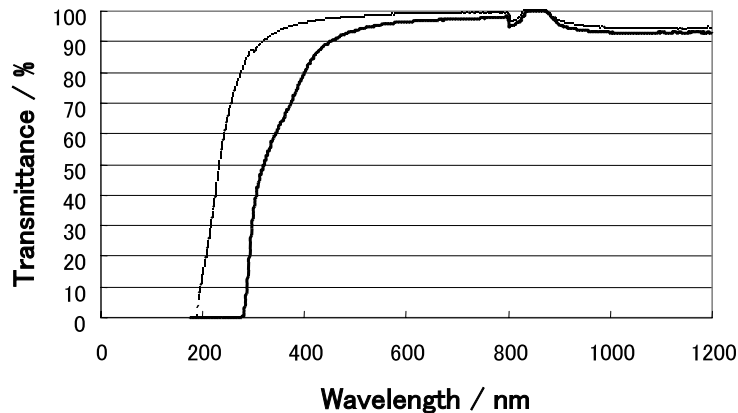


図3 未処理多孔質ガラス（細線）および ODS 改質多孔質ガラス（太線）の UV-VIS 透過スペクトル

給液とした。分離係数 ( $\alpha$ ) は以下の式を用いて算出した。

$$\alpha = \frac{X_{\text{EtOH}}/X_{\text{H}_2\text{O}}}{Y_{\text{EtOH}}/Y_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$X_{\text{EtOH}}$  ならびに  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  は透過側のエタノールならびに水の重量,  $Y_{\text{EtOH}}$  ならびに  $Y_{\text{H}_2\text{O}}$  は供給 (Feed) 側のエタノールならびに水の重量を表す。

透過流束 (Flux) は以下の式を基に算出した。

Flux = 膜を透過した透過物の重量 / (膜面積 × 分離操作時間)

### 3. 自立膜としての多孔質ガラス膜によるエタノールの分離

ODS で改質した前後では多孔質ガラスの外観に何も変化はない。図 3 に UV-VIS 透過スペクトルを示す。ODS で改質する前は, 250 nm 以上の領域で 80% 以上の透過率であったが, 改質後は, 400 nm 以上の領域で 80% 以上の透過率であった。このように可視域の光に対しては透明であることから, 将来, 多孔質ガラスの細孔内で可視光にアクティブな菌などを飼育しながら同時にアルコールのような有機溶剤を分離する膜が出来るかもしれない。

ODS で表面改質した後, 多孔質ガラスを粉碎して IR スペクトルを測定した (図 4)。その

結果, CH 伸縮振動に基づくピークが処理後のガラス試料で観察された。さらに, OH 伸縮振動に基づく  $3600 \text{ cm}^{-1}$  付近のブロードなピークが表面改質前の多孔質ガラスで観察されたが表面改質後の試料では大幅に減少していた。このことから, ODS で改質した多孔質ガラスは疎水的になっていることが示唆された。実際, 何も処理していない多孔質ガラス管を水に投げると沈んでいくが, 疎水処理した多孔質ガラス管はいつまでも浮いている。このことから, 多孔質ガラス表面は強力に疎水的になっていることがわかる。

ODS 表面改質の時間依存性を窒素吸着による細孔分布測定によって検討した結果を図 5 に示す。未処理の多孔質ガラスの場合, 表面積が  $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であったが ODS による表面改質が進行するにつれて徐々に減少し, 表面改質を 60 時間行くと  $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  まで減少した。さらに細孔容積も改質時間に伴って減少し, 60 時間後にはほぼ 0 になった。このことから ODS 分子は多孔質ガラスの外表面のみならず, 細孔内表面も改質していることが示唆される。

次に, PV 法によるアルコールの分離特性をまとめた結果を表 1 に示す。

分離係数は 100 を超えて非常に高い値を示した。一方で, 透過流束 (Flux) は  $10^{-3}$  オーダーであり, 実用に際してはとても小さな値であっ

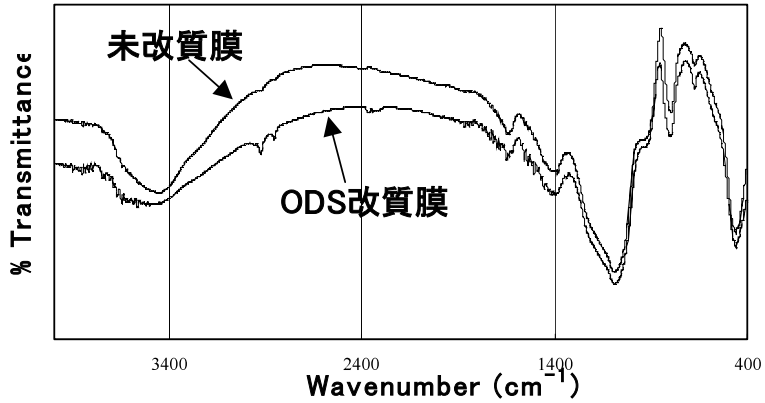


図4 未処理多孔質ガラスおよび ODS 改質多孔質ガラスの IR スペクトル

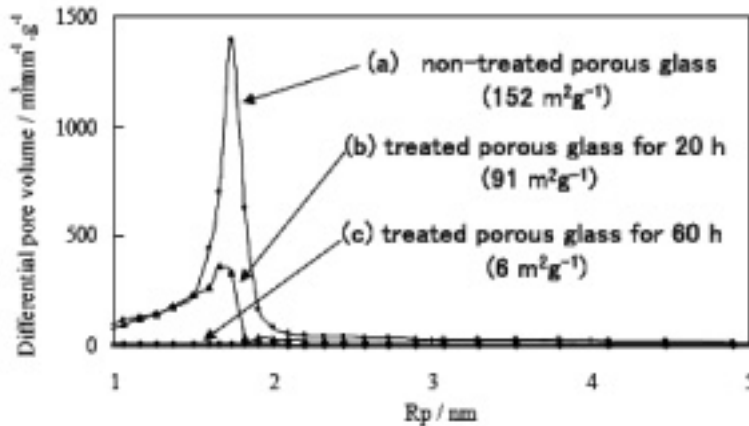


図5 多孔質ガラスの細孔容積および表面積の ODS 改質反応時間依存性

表1 ODS 改質多孔質ガラス（細孔径 2 および 4 nm）によるエタノール分離特性結果

Pore size of PG	Flux / kg/m <sup>2</sup> h	Separation factor / α
4 nm	2.8 × 10 <sup>-5</sup>	120
2 nm	3.3 × 10 <sup>-5</sup>	135

た。これは多孔質ガラスの膜厚が 0.5 mm と非常に厚いため透過抵抗が大きくなったと考えられた。このように、分離係数は実用段階に入っている一方で、透過流束が非常に少ない（1 kgm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> が実用レベルの最低限と言われている）ので、自立膜としての多孔質ガラス管を用いたモジュールは実用化が難しいと判断されている。

#### 4. 多孔質アルミナ基材上にディップコートしたシリカ膜

先の研究結果を鑑み、膜厚を十分に薄くすれば大きな透過流束が得られるものと考えられたため、シリカコーティング膜の検討を行った。

市販の多孔質アルミナ基材上にディップコートしたシリカ膜の創成は次のようにして行った。基材は緻密層（細孔径 0.2 μm）を外側に有する多孔質アルミナ管を用いた。この外表面にディップコートによりシリカゾル液をエタノールで希釈して基材表面にこれをコートして熱処理した<sup>11)</sup>。

一般的な製膜手順を図 6 に、用いたディップ

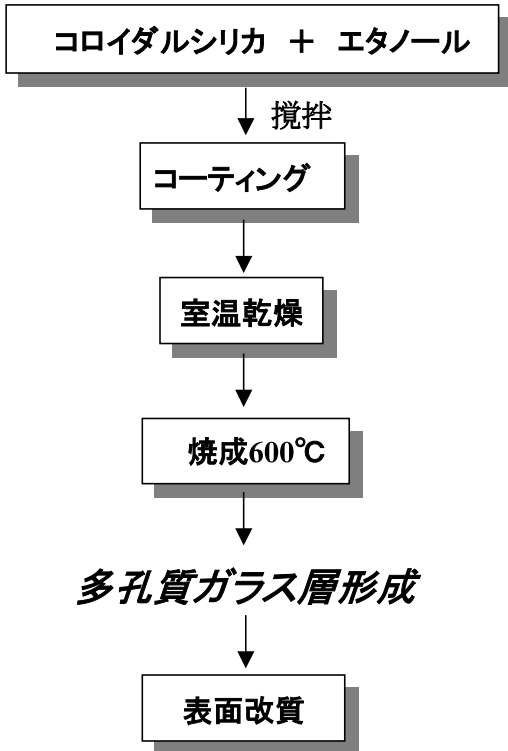


図6 ディップコーティング法によるシリカ膜の創製工程

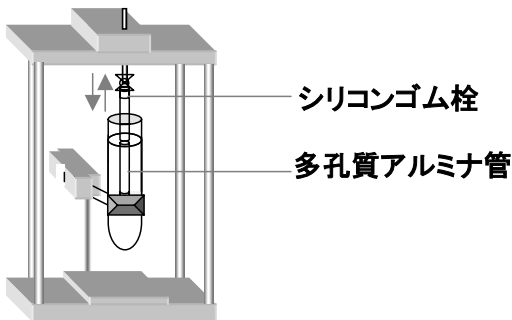


図7 ディップコート装置概略図

コート装置を図7に示す。製膜はすべてディップコーティング法で行っている。まず、比較的大きな粒径のシリカコロイドで中間層を形成した後、小さな粒径のシリカコロイドで最外層を形成した。このようにして製膜した後、上記と同様の条件で疎水性シランカップリング剤で表面改質して各測定に試料を供した。

工程に沿って作成した膜の破断面のSEM写

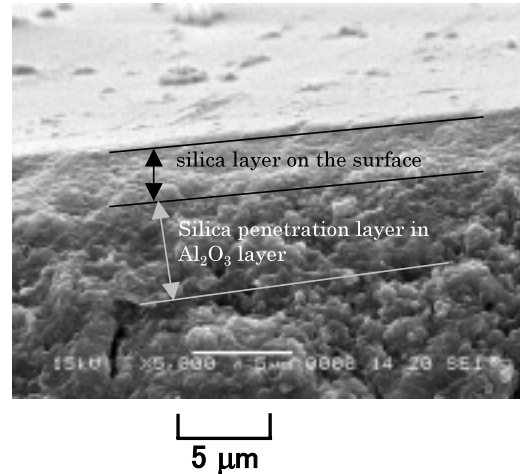


図8 シリカをディップコートした多孔質アルミナ基材の破断面SEM像

真を図8に示す。シリカコーティング層が3~4 μm厚で均一に生成していることが観察された。実際の膜はアルミナ基材とシリカ緻密層の間にシリカ中間層を形成している。よって分離に寄与するシリカ緻密層は1 μm程度である。

この膜を同様の手法でODSで改質し、PV法による有機溶剤分離を行った結果を表2に示す。有機溶剤の種類として、親水的であるエタノールと疎水的なアセトンの2種類を用いた。両者の透過流束はいずれも1 kgm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>程度となり、膜厚を薄くしたことによる透過抵抗の減少が現れた。一方で、エタノール水溶液の場合、分離係数は大きく低下した。これは、ディップコート膜の作成時に各段階で焼成過程を経るため、シリカ表面のシラノール基が減少することによるODS改質量の減少に起因するとい考えられている。しかしながら、アセトン水溶液の分離では、アセトンの分離係数が25前後と比較的大きな値を示した。このことから、当該膜は親水的な有機溶剤よりも疎水的な有機溶剤に効果的であることが示唆された。

今後、製膜後においてシラノール基を増加させるような処理を施して改質量を向上させれば、より高いパフォーマンスを有する有機溶剤分離膜になることが期待できる。

表2 シリカをディップコートした多孔質アルミナ基材によるエタノールおよびアセトン分離特性結果  
ディップコート装置概略図

Feed	Temp.		Flux		Separation Factor	
	K		kgm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>		$\alpha_{EtOH}$	$\alpha_{Acetone}$
5 wt%エタノール水溶液	303		0.90		8.4	-
	313		1.24		8.2	-
5 wt%アセトン水溶液	303		1.20		-	26
	313		1.85		-	24

## 5. おわりに

結果として、有機ポリマー膜のような疎水性表面とガラスの強靱性を兼ね備えた新しい分離膜ができた。この膜はゼオライト膜のように、疎水性が破れることなく分離性能を持続することから繰り返し使用可能であり、発酵槽の浮遊物の膜表面への付着を防ぐことが出来れば発酵槽中からのアルコールの直接分離も可能である。

加えて、より疎水的な有機溶媒が、本方法では効果的に分離できるという示唆が得られた。エタノールに比べてより疎水的なアルコールとしてブタノールが知られている。第2次世界大戦中から日本では、燃料として十分に使用可能なブタノールがバイオマス技術で生産できるか検討されてきた。世界に目を向けても、デュボンやBPがバイオマス技術によるブタノール生産を研究していることが報道されている。しかしながら、発酵で作る場合、ブタノールはエタノールより細胞毒性が強いため発酵液中のブタノール濃度が上がらない点と、ブタノール以外

にアセトン、酢酸等を副生するため、収率が低くかつ発酵槽からの直接的な分離操作が必要な点が欠点であり、なかなか普及しない原因にもなっている。上記の問題点を克服する技術が、「その場」での分離が出来るか否かに集約されていると言っても過言ではあるまい。

現在燃料用のブタノールの市場は未開であることから、この方面でのビジネスチャンスは非常に大きいことがわかる。このような背景から、当該ガラス膜による有機溶媒の水中からの直接分離は、世界的に見て大きく優位な位置にあると言えるのではないだろうか。

## 参考文献

- 1) T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami and K. Haraya, *J. Membrane Sci.*, 95, 221-228 (1994).
- 2) M. Nomura, T. Yamaguchi and Shin-ichi Nakao, *J. Membrane Sci.*, 144, 161-171 (1998).
- 3) M. D. Jia, K. V. Peinemann and R. D. Behling, *J. Membrane Sci.*, 82, 15-26 (1993).
- 4) T. Yazawa, K. Kuraoka and W. Du, *J. Phys. Chem.*, 103, 9841-9845 (1999).
- 5) T. Yazawa, K. Kuraoka, T. Akai, N. Umesaki, and W. Du, *J. Phys. Chem. B*, 104, 2109-2116 (2000).
- 6) 矢澤 哲夫, 表面, 29(12), 971-977 (1991).
- 7) 矢澤 哲夫, ニューガラス, 18(1), 44-48 (2003).
- 8) 矢澤 哲夫, ニューガラス, 18(2), 44-48 (2003).
- 9) 矢澤 哲夫, ニューガラス, 18(3), 44-48 (2003).
- 10) Tetsuro Jin, Koji Kuraoka and Tetsuo Yazawa, *Desalination*, 148, 17-18 (2002).
- 11) C. Su, T. Jin, Y. Matsumura, K. Kuraoka and T. Yazawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3053-3058 (2005).