

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
関西大学 環境都市工学部	准教授	田中 俊輔

研究テーマ

ガソリン代替バイオブタノールの濃縮回収を指向した高効率分離膜の創製

研究報告

1. 研究の背景と目的

バイオブタノールはガソリンに比肩するエネルギー密度をもつことから、再生可能なバイオ液体燃料として期待されている。バイオマス発酵から生産されるブタノール濃度は1wt%程度であるため、液体燃料として利用するためには、これを濃縮・脱水する必要がある。しかし、既存の工業的蒸留操作による分離精製では、大きな熱エネルギーを必要とするため、バイオブタノールによってもたらされるエネルギーが相殺される。これに対して、膜分離法はプロセスがシンプルで、クリーンな方法である上、所要エネルギーも少ない分離法であり、分子ふるいや選択吸着の効果を有するゼオライトやシリカなどを膜素材とした研究開発が精力的に展開されている。しかし、ゼオライトやシリカは、アルコールよりも水を選択的に吸着するものが多く、低濃度のブタノールを選択的に透過し、濃縮する膜分離プロセスには適さない。

一方、金属イオンと有機架橋配位子から構成される多孔性金属錯体（MOF）は、有機-無機ハイブリッド骨格を有するため有機物に対して高い選択吸着性と高い吸着容量を併せ持つ。また、MOFは結晶性多孔体であり、そのナノ空間は高い規則性と均一性が担保されているため、結晶間に空隙が存在しない緻密な膜を作製すれば分子ふるい作用による膜分離が期待できる。本研究では、MOFの一つであるZIF-8を薄膜化する製膜方法の開発ならびに有機物選択透過膜に応用することに取り組んだ。

2. 研究成果および考察

MOFの中でもZnを金属中心とし、2-methylimidazole (Hmim) を配位子とするZIF-8は、構造安定性が高く、6員環からなる比較的狭い開孔径は吸着・分離に応用しやすい。本研究で調製したZIF-8は、水をほとんど吸着しない一方で、高いアルコール吸着容量をもつことが確認された（図1）。このことから、ZIF-8を欠陥なく薄膜化できれば本研究の目的である有機物選択透過膜への応用が拓ける。

一般的に、MOFの製膜にはゼオライト膜に倣った種結晶を用いる二次成長法が利用されるが、本研究ではイミダゾール基をもつシリル化剤を用いて、支持体表面をZIF-8表面の末端構造に模倣することにより、ZIF-8を不均一核生成・成長させる製膜方法を検討した。3-(2-imidazolin-1-yl)propyltriethoxysilane (IPTES) で表面修飾した多孔質アルミナ支持体上にZIF-8を製膜した。

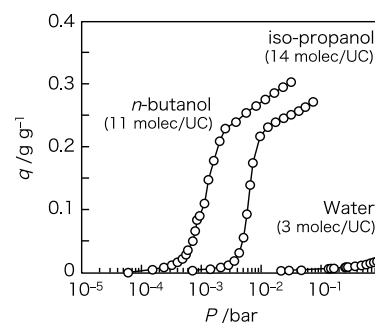


図1 ZIF-8によるアルコールおよび水の吸着等温線

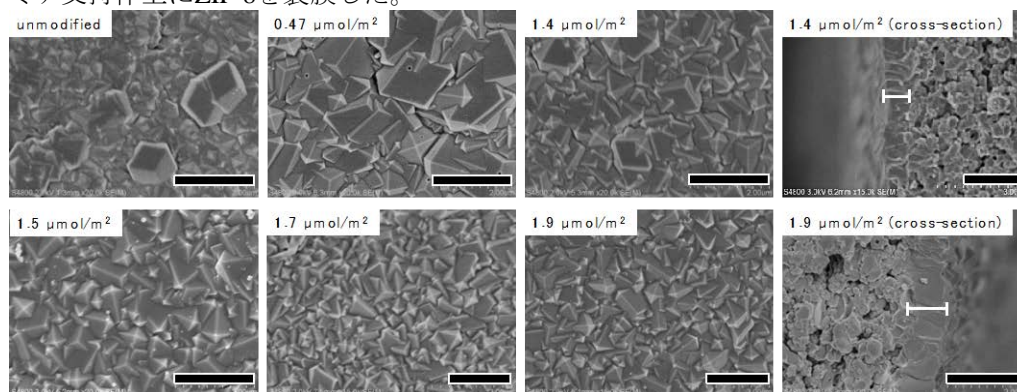


図2 IPTESを修飾した α -アルミナ支持体上に作製したZIF-8膜

図2にZIF-8膜表面および断面のFESEM像を示す。IPTESの表面修飾量の増加に伴い、ZIF-8膜の結晶粒が小さくなったことから、不均一核生成の表面密度の増加が示唆された。一方、膜厚はIPTES濃度に依存せず、およそ1 μm であった。また、IPTESの表面修飾量の増加に伴い、ZIF-8の粒子個数密度が増加した(図3)ことから、結晶粒の微細化が確認された。

次に、各有機物のエタノール溶液にZIF-8を加えて、各有機物の吸着量を測定した。ZIF-8による炭化水素/エタノール2成分系の吸着量を図4に示す。また、メシチレン/ヘキサン混合液(メシチレン5~15 vol%)およびベンゼン/ヘキサン混合液(ベンゼン5~15 vol%)の膜分離試験を行った。ヘキサンまたはベンゼン/エタノールの2成分系では、ZIF-8はエタノールより非極性分子をより多く吸着した。一方、メシチレン/エタノールではメシチレンよりもエタノールを多く吸着した。ZIF-8は非極性分子よりも極性分子の吸着に優れることから、ヘキサン、ベンゼンはZIF-8のSODケージ内を容易に拡散できるのに対して、メシチレンは分子サイズが大きいため拡散できないことが示唆された。膜分離特性を図5に示す。いずれの分離系においてもヘキサンの透過流束は供給液のメシチレン、ベンゼン濃度の増加とともに減少し、それに伴い分離係数も減少した。これはメシチレン、ベンゼンによるヘキサンの透過阻害のためであると考えられる。

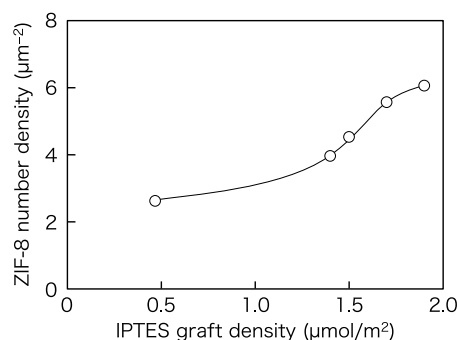


図3 IPTES 修飾密度と ZIF-8 の粒子個数密度の関係

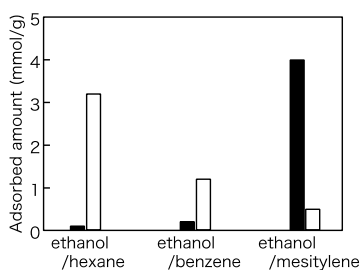


図4 ZIF-8による有機物 2成分系の吸着量

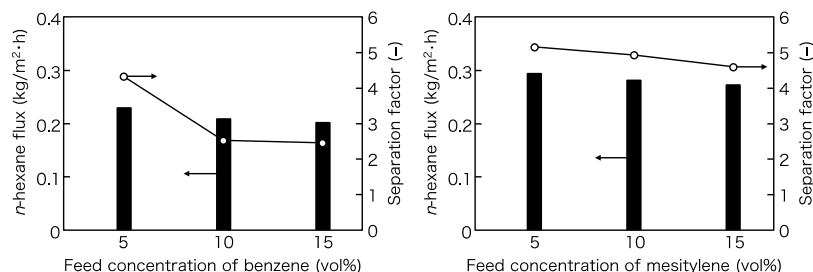


図5 有機物 2成分系における ZIF-8 膜の分離特性 (左) ベンゼン/ヘキサン (右) メシチレン/ヘキサン

3. 将来展望

ゼオライトと比べて細孔径の制御範囲が広いMOFを緻密に薄膜化できれば、分離膜プロセスの適用範囲が大幅に増大し、種々の省エネプロセスが実現できる。本研究では、ZIF-8を*in situ*で簡便に製膜する手法を実証した。本手法の提案・実証によって、ブタノール選択透過膜の作製と分離性能の最適化の見通しが得られたことに加えて、CO₂分離回収やオレフィン/パラフィン分離、ナノろ過など種々の省エネ膜分離への応用の可能性が示された。現在、ブタノール濃縮分離における膜機能評価を実施しており、本手法の汎用性拡大を通じて、透過性と選択性に優れた分離膜の開発を推進していく予定である。

4. 研究発表

- "Seeding-free aqueous synthesis of crystal-size-engineered ZIF-8 MOF membranes," Shunsuke Tanaka, Kenta Okubo, Miki Sugita, Takahiko Takewaki, 15th International Conference on Inorganic Membranes, 2018年6月20日 (Dresden, Germany)
- "Hierarchical pore development of ZIF-8 MOF by simple salt-assisted mechanosynthesis," Shunsuke Tanaka, Takuya Nagaoka, Aya Yasuyoshi, Yasuhisa Hasegawa, Joeri F. M. Denayer, *Crystal Growth & Design*, **18** (2018) 274–279.
- "Grain size control of ZIF-8 membranes by seeding-free aqueous synthesis and their performances in propylene/propane separation," Shunsuke Tanaka, Kenta Okubo, Koji Kida, Miki Sugita, Takahiko Takewaki, *Journal of Membrane Science*, **544** (2017) 306–311.
- "Aqueous-system-enabled spray drying technique for synthesis of hollow polycrystalline ZIF-8 MOF particles," Shunsuke Tanaka, Ryo Miyashita, *ACS Omega*, **2** (2017) 6437–6445.
- "ZnOを用いたZIF-8 MOF膜の気相輸送合成," 田中俊輔, 酒本和樹, 稲田英明, 日本膜学会第40年会, 1A-3, 2018年5月9日 (早稲田大学)
- "ZIF-8 MOFの薄膜化と浸透気化分離への応用," 田中俊輔, 大久保健太, 膜シンポジウム2017, P-32, 2017年11月13日 (富山大学)