難脱硫成分を分離可能なオイル耐性ろ過フィルターの探索

藤　井　義　久*

Research for Oil Resistant Filter Membrane Suitable for Eliminating the Hardly Desulfurizing Agent

Yoshihisa FUJII*

It is not easy to solve the ongoing issues of worldwide environmental pollution. In both the chemical and petrochemical industries, the nanofiltration of organic solvents may make a significant contribution to improved energy efficiency in the production process. Polymer-based membranes are widely used for gas separation, filtration, desalination of seawater, wastewater treatment, etc. Chemical, petrochemical, energy and environment-related industries, however, strongly require highly durable membranes applicable under extreme conditions, since the present polymeric membranes gradually or sometimes rapidly deteriorate with time due to undesired swelling, clogging, and chemical reactions. In this study, new polymer-inorganic hybrid membrane which is oil resistant and suitable for eliminating the hardly desulfurizing agent was prepared.

１．研究の背景と目的

石油・化学関連産業で使用されているエネルギーの４０％が分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されており，地球温暖化防止の観点からも，相変化を伴わない膜分離プロセスが大規模な省エネルギー化を達成しうる有力な候補として注目されている．今後、非在来型油ガス田の利用がよりいっそう高まると，随伴水処理の問題は喫緊の課題であり，その解決にはロバストな膜による分離プロセスが必要不可欠である．

近年は，無機素材を利用した膜の開発も進んできており，過酷な分離系への応用が期待されている．金属－有機構造体(ＭＯＦ)やゼオライトなどの多孔体は規則的なナノ細孔を有し，優れた分離特性を示すことが知られている．しかしながら，これらの無機系材料は優れた化学的安定性・分離特性に反して，硬いが脆いといった膜としての機械的強度に乏しいうえ，大面積・高速合成に適していないため，マクロスケールで膜状など様々な「形」に成形することは非常に困難であった．一方，高分子分離膜は，操作が簡便で装置の小型化や連続的な分離が行えるため，将来的に欠かせない分離技術であるにもかかわらず，オイル浄化の分野における実用例はまだ少ない[1~2]．実用化への障壁を高分子材料科学の視点から捉えると，高分子特有の有機溶剤による「溶解あるいは膨潤・可塑化」と熱による「軟化」が挙げられる．特に，オイルに含まれるＢＴＸ（ベンゼン，トルエン，キシレン）の可塑化の効果は著しい，そこで，本研究ではオイル成分を含む高温液体の分離においても膜機能が低下しないオイル耐性ろ過フィルター材料の創出を目的とし，高分子分離膜への無機微粒子の添加と，有機溶媒の濾過特性について検討した．

２．実験方法

基材となる高分子としてポリスルホン(PSF)を，無機微粒子としてシリカをそれぞれ用いた．PSF 膜は、15～25 wt%の *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液からバーコーターを用いて一定速度で濾紙あるいは多孔性基材上に製膜した．非対称膜を作製するために，製膜後に数秒程度大気中で乾燥させ，水に 1 時間浸漬することで液液相分離に起因する構造を形成した．膜構造は走査型電子顕微鏡(SEM)観察に基づき評価した．

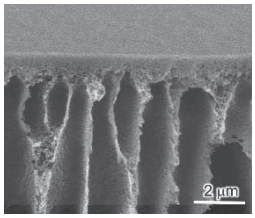

図　１．非対称膜の SEM 像

2018年3月8日 受理
* 豊田理研スカラー
三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻

有機溶剤の濾過特性は，分子サイズの異なるアルカン（*n*－ヘキサン，*n*－ヘプタン，*n*－オクタン，*n*－デカン）を原液として用いて，減圧条件における流束を測定することで評価した．さらに，難脱硫成分の分離性能については，標識分子として 4,6－ジメチルジベンゾチオフェン(DDBT)を用いた濾過性能評価に基づき検討した．

３．結果および考察

図２は，高分子中に直径 100 nm 程度のシリカ微粒子を混合して作製した高分子/シリカ微粒子複合膜のＳＥＭ像である．シリカ微粒子の添加について行った本予備検討から，高分子中に無機微粒子であるシリカが分散し，高分子鎖と密着している様子が観察された．次に，ポリスルホン(PSF)からなる非対称膜にシリカ微粒子を導入するため，PSF の DMF 溶液にシリカを添加し，高速脱泡撹拌機で十分に混合した．図３は，シリカ混合 PSF の DMF 溶液から作製した非対称膜の SEM 像である．SEM 像から，PSF 溶液にシリカ微粒子を混合した系では，水浸漬中の液液相分離の過程でシリカが水相に流出し，相分離後の空洞（水相が存在していた空間）に凝集してしまうことが示唆された．シリカの凝集は，溶液濃度およびシリカ添加量などを変えても改善されることはなかった．そこで，シリカ微粒子の分散性を向上させるために，透析を行って中性にした粒径 100 nm のコロイダルシリカの混合を検討した．図４は，コロイダルシリカを添加して作製した非対称膜断面の SEM 像である．コロイダルシリカを無機微粒子として用いることで，細孔内へのシリカの凝集が抑制されることが示唆された．コロイダルシリカが非対称膜の細孔の壁面に取り込まれている様子の典型例を SEM 像に赤丸で示している．実際の系では，コロイダルシリカの添加量を増やすことで，高分子／シリカ複合膜の物性を制御することが出来る．

濾過フィルターとして種々の有機溶剤に対する性能を評価するために、非対称膜表面に非晶質のカーボン薄膜を積層し分離機能層とした．分子サイズの異なるノルマルアルカンの透液性について検討した結果，流束の大小関係は，*n*－ヘキサン ＞ *n*－ヘプタン ＞ *n*－オクタン ＞ *n*－デカンであり，その値はそれぞれ 88, 41, 14, 10 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$であった．つまり，ノルマルアルカンで比較した場合，分子サイズが大きくなるにしたがい，流束は低下したといえる．また，オイル中の難脱硫成分である 4,6－ジメチルジベンゾチオフェン(DDBT)を標識分子として行った濾過実験では，ヘキサン中から DDBT をほぼ完全に分離することが出来，阻止率は 100％であることが明らかとなった．

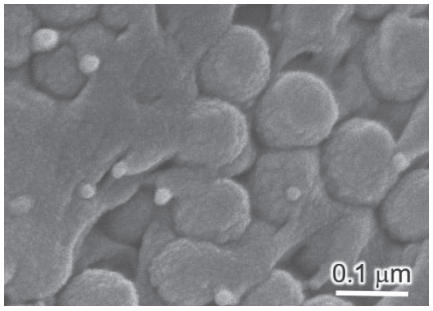

図 ２．高分子／シリカ微粒子複合膜の SEM 像

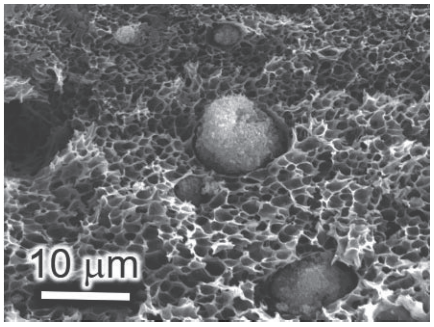

図 ３．シリカを添加した非対称膜断面の SEM 像

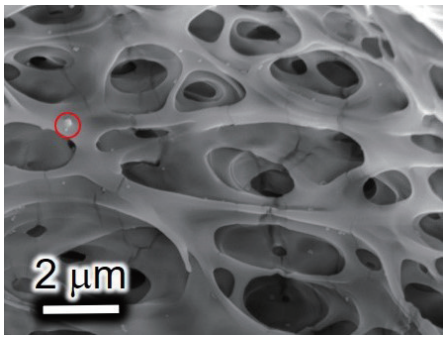

図 ４．コロイダルシリカを添加した非対称膜断面の SEM 像

４．まとめ

本研究では，オイル中の難脱硫成分を分離可能な高分子からなる濾過フィルターの作製を行い，その可能性が示唆された．今回の濾過機構は細孔の大きさによるサイズ分離であるが，現実の系で使用される分離システムでは難脱硫成分よりも分子サイズが大きい有効成分（透過して欲しい成分）が存在することが予想される．そのため，今後の展開として，本研究で得られた成果をもとに分離膜の選択性についても研究を継続する予定である．

REFERENCES

（1）S. Karan, S. Samitsu, X. Peng, K. Kurashima and I. Ichinose, “Ultrafast Viscous Permeation of Organic Solvents through Diamond-Like Carbon Nanosheets”, *Science*, **335**, 444-447 (2012).

（2）S. Karan, Q. Wang, S. Samitsu, Y. Fujii and I. Ichinose, “Ultrathin Free-standing Membranes from Metal Hydroxide Nanostrands”, *J. Membr. Sci.*, **448**, 270-291 (2013).