フェニル基を有するシランで化学修飾した 多孔質シリカ膜における CO₂ 選択透過性

柴田昌幸・大矢晴彦・相原雅彦・根岸洋一

横浜国立大学工学部物質工学科 ㊦ 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

The Permselectivity for CO₂ of Porous Silica Membrane Modified by Phenyltriethoxysilane

Masayuki Shibata, Haruhiko Ohya, Masahiko Aihara
and Yoichi Negishi

Department of Material Science and Chemical Engineering,
Yokohama National University,
156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240 (Japan)

Porous silica membrane was modified with phenyltriethoxysilane and was used to separate N₂-CO₂ and N₂-CO₂-H₂O mixtures. The experiment of the separation for N₂-CO₂ mixture, the separation factor for CO₂ ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$) was 0.9 in the case of using porous silica membrane (S membrane), however, when the silica membrane modified with phenyl silane coupling reagents (SC membrane) was used, the highest separation factor for CO₂ ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$) reached 1.19. This was due to the fact that the phenyl group modified the surface of porous, and increased affinity of CO₂. So, CO₂ was easy to condense on the surface of porous, and N₂ become difficult to permeate. For this reason, the separation factor for CO₂ can be improved. Further, the experiment of SC membrane in the separation for N₂-CO₂-H₂O mixture, the highest separation factor for CO₂ ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$) was 1.66, which is higher than that for N₂-CO₂ mixture.

Key words : Carbon dioxide, Chemical Modification Porous silica membrane, exhaust gas, gas separation

1. 緒 言

地球環境問題の中で、最もクローズアップされているのが地球温暖化である。この温暖化の主要原因物質とされているのが、化石燃料の消費で排出される CO₂ である。日本では CO₂ 総排出量の約 60% が、火力発電などの大量固定発生源（その約半分が火力発電）から排出されている¹⁾。ゆえに、ここから排出された燃焼排ガスから、

いかに低コストで CO₂ を分離・回収するかが大きな課題となっている。ここで、CO₂ 回収法として吸収法¹⁻³⁾、吸着法^{2, 4)}、膜分離法^{5, 6)} など様々な回収方法が検討されている。現在では化学吸収法が実用化されているが、再生用蒸発源の確保や吸収液の劣化など問題が多い。その点、排ガスから選択的に CO₂ を透過する分離膜があれば、化学吸収法の約半分のエネルギーで CO₂ を回収することができる⁷⁾。ここで、われわれは透過性、安定

性に優れる無機多孔質膜に注目した。今までの無機膜の研究は細孔径制御の検討^{8, 9)}が主で、分子量や分子径の近い気体同士の分離は困難であった。しかし、最近細孔の表面を化学修飾して、その親和性を利用したガス分離膜が研究され始めている¹⁰⁾。ここで、本研究では、多孔質シリカ膜にシランカップリング法によって、有機官能基（フェニル基）を修飾した膜を用いて、排ガスからのCO₂選択透過性を検討した。

2. 実験

2.1 製膜法

2.1.1 多孔質シリカ複合膜 (S 膜)

多孔質基板として、TOTO 社製の多孔質チューブ（内径; 5.1 mm, 外径; 3.6 mm, 平均孔径; 0.5 μm）を用いた。上記の多孔質チューブに、メタルーアルコキシド法¹¹⁾によって多孔質シリカ複合膜を作製した (Fig. 1 参照)。このようにして作製した膜を S 膜とする。S 膜の平均細孔径は、4.5 nm であった。

2.1.2 シランカップリング膜 (SC 膜)¹²⁾

脱水したトルエン 500 ml に、シランカップリング剤 [フェニルトリエトキシシラン: C₆H₅Si (OEt)₃] (チッソ (株) 製) を溶解させた。この溶液に用意した多孔質シリカ複合膜 (S 膜) を入れ、シランカップリング反応させた。このようにして作製された膜を SC 膜とする。

2.2 実験装置および実験操作

膜性能評価装置の概略図を Fig. 2 に示した。この際、配管に H₂O が凝縮するのを防止するために、リボンヒーターを巻いて配管を 120°C 以上に保った。この装

Fig. 1 The preparation method for porous silica membrane.

Fig. 2 The schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 3 Relationship between the trans-membrane pressure and the pure gas permeation fluxes of N₂, CO₂ and H₂O through membrane SC at 423K.

置に膜をセットし、純ガス (N₂, CO₂, H₂O) 透過実験を操作温度 298~523 K, 操作圧力 0.05~0.20 MPa の条件下で行った。N₂ と CO₂ は石鹼膜流量計, H₂O はコールドトラップの重量変化法で透過流束を求めた。

次に, N₂-CO₂ 系, N₂-CO₂-H₂O 系混ガス分離実験では, N₂ と CO₂ を同一圧力で送り出して混合し, 流量調整によってモル比を調節した。この混ガスをエバポレーター内で蒸発させた H₂O と, 混合することによって3成分の混ガスを作成し, セル内に送り込んだ。透過側では, H₂O をコールドトラップで捕集し, 重量変化法によって透過流束を算出した。残りの透過ガスについては石鹼膜流量計によって透過流束を算出した。

2.3 分析方法

供給ガス, 透過ガスについて, ガス組成をガスクロマトグラフィ (日立 GC-164T, カラム: WG-100. ジーエルサイエンス (株)) によって分析した。分析結果から (1) 式によって分離係数を算出した。

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{y_{\text{CO}_2}/y_{\text{N}_2}}{x_{\text{CO}_2}/x_{\text{N}_2}} \quad (1)$$

Fig. 4 Relationships between reciprocal of the absolute temperature and permeabilities of N₂, CO₂ and H₂O.

3. 結果および考察

3.1 純ガス透過実験による透過機構の検討

操作圧力と透過流束の関係の一例を Fig. 3 [シランカップリングされた膜 (SC 膜) 使用] に示した。ここで, 操作温度を T=423 K と一定にした。Fig. 3 より, どのガスについても操作圧力と透過流束は比例関係が得られた。次に透過係数と操作温度との関係を Fig. 4 に示した。非凝縮性ガス (N₂) や, 凝縮性の弱いガス (CO₂) の透過係数は, 温度の低下につれ, わずかに増大するヌードセン流れ¹³⁾の影響が支配的である。一方, 凝縮性の強いガス (H₂O) の透過係数は, 温度の低下につれ大きな透過係数になる, いわゆる表面拡散¹³⁾の影響を強く受けていると考えられる。また, S 膜 (多孔質シリカ膜) と SC 膜を見比べると, 全てのガスの透過流束について SC 膜の方が S 膜より低い値を取っていることがわかる。この現象から, シランカップリングすることによって細孔径が小さくなったと推測される。

3.2 N₂-CO₂ 混ガス分離実験

Fig. 5, 6 に操作圧力に対する透過流束, CO₂ 分離係数の関係を示した。実験条件は, 操作温度 423K, 供給側のガス組成を N₂:CO₂=6:1 (モル比) と一定に行った。Fig. 5 より, S 膜については N₂, CO₂ と

Fig. 5 The effects of trans-membrane pressure on the permeation fluxes of N₂ and CO₂ for N₂-CO₂ system at 423K.

Fig. 7 The effects of absolute temperature on the permeation fluxes of N₂ and CO₂ for N₂-CO₂ system at trans-membrane pressure of 0.147 MPa.

に比例関係が成り立っているが、SC 膜については、CO₂の方は比例関係が成り立っているが、N₂の方は操作圧力の上昇に従って透過流速が僅かに下にずれていること

Fig. 6 The effects of trans-membrane pressure on the separation factor for CO₂ in N₂-CO₂ system at 423K.

Fig. 8 The effects of absolute temperature on the separation factor for CO₂ in N₂-CO₂ system at trans-membrane pressure of 0.147 MPa.

がわかる。また、Fig. 6よりSC膜の方がS膜に比べてCO₂分離係数が高くなっていることがわかる。この2つの現象の理由を、前述の3.1で考察したように、シランカップリングによって細孔径が小さくなったからだと考えると、分子径の小さなN₂分子の方が透過しやすくなり、CO₂分離係数が多孔質シリカ膜(S膜)よりも低い値を取るはずである。このことは、Fig. 6のグラフでの現象に反する。ここでシランカップリングには細孔径を小さくするほかに、膜にガスの親和性を持たせる働きがあることが報告されている¹⁴⁾ので、この働きが上記の2つの現象を引き起こしたと考える。細孔の表面にシランカップリングによって有機グループ(フェニル基)が化学修飾されて、CO₂とのアフィニティーが強く

Fig. 9 The effects of trans-membrane pressure on the permeation fluxes of N₂, CO₂ and H₂O through membrane SC for N₂-CO₂-H₂O system at 423K.

なると推測する。このことによって、CO₂分子が細孔の表面で凝縮しやすくなり、N₂が透過しにくくなったためにCO₂分離係数が高くなったと考えられる。次に、Fig. 7, 8に操作温度に対する透過流束、CO₂分離係数のグラフを示した。ここで、操作圧力は $\Delta P=0.147$ MPa, 供給側のガス組成をN₂:CO₂=6:1 (モル比)と一定にした。Fig. 7からもN₂, CO₂ともにS膜よりSC膜の方が低い透過流束の値を取っていることがわかる。また、操作温度の上昇につれ、透過流束が僅かに減少していることがわかる。この現象は、N₂, CO₂ともにヌードセン流れの影響を受けていると考えられ、操作温度の上昇につれ分子運動が活発化(細孔壁との衝突回数の増加)したために、透過しにくくなったと推測される。Fig. 6, 8でシランカップリングされた膜(SC膜)の方に注目すると、操作圧力の上昇、操作温度の低下に伴ってCO₂分離係数が上昇していることがわかる。この現象は、操作圧力の上昇、操作温度の低下に伴って、細孔表面でCO₂が凝縮しやすくなり、N₂が透過しにくくなったことが原因だと推測される。Fig. 8より、シランカップリングされた膜(SC膜)で最高 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}=1.19$ ($\Delta P=0.147$ MPa, $T=423$ K)のCO₂分離係数が得られた。

Fig. 10 The effects of trans-membrane pressure on the separation factor for CO₂ in N₂-CO₂-H₂O system at 423K.

3.3 N₂-CO₂-H₂O 混ガス分離実験

操作圧力に対する透過流束の関係の一例をFig. 9 [シランカップリングされた膜(SC膜)使用]に示した。ここで、操作温度を $T=423$ K, 供給側のガス組成をN₂:CO₂:H₂O=6:1:1 (モル比)と一定にした。このグラフを見ると、操作圧力の上昇に従ってH₂Oの透過流束は増大した。しかし、N₂, CO₂では、操作圧力の上昇に従って、透過流束が減少していることがわかる。この現象は、操作圧力の上昇に従って膜の細孔表面にH₂Oが凝縮しやすくなり、H₂O分子によって細孔が閉塞され、他のガス(N₂, CO₂)を透過しにくくした¹⁵⁾ことが原因だと推測される。Fig. 10に操作圧力に対するCO₂分離係数の関係を示した。この図をN₂-CO₂系(Fig. 6参照)のときと比較した。S, SC両膜ともにCO₂分離係数がN₂-CO₂系よりも高い値を示していることがわかる。この現象は、CO₂がガスの状態だけでなく、H₂Oに溶解して透過してくるものもあるために起こった現象だと推測される。次に、操作温度に対する透過流束の関係の一例をFig. 11 (SC膜使用)を示した。ここで、操作圧力は $\Delta P=0.147$ MPa, 供給側のガス組成をN₂:CO₂:H₂O=6:1:1 (モル比)と一定にした。温度の低下に従ってH₂Oの透過流束は上昇し、N₂, CO₂の透過流束は減少した。これも操作圧力の上昇と同様に、操作温度の低下でもH₂Oが凝縮しやすくなり、H₂O分子が細孔を閉塞するために、N₂, CO₂が透過しにくくなると推測される。また、Fig. 12

Fig. 11 The effects of absolute temperature on the permeation fluxes of N_2 , CO_2 and H_2O through membrane SC for N_2 - CO_2 - H_2O system at trans-membrane pressure of 0.147 MPa.

Fig. 12 The effects of absolute temperature on the separation factor for CO_2 in N_2 - CO_2 - H_2O system at trans-membrane pressure of 0.147 MPa.

使用記号

J : 透過流束	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
P : 透過係数	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
ΔP : 圧力差	$[\text{MPa}]$
T : 絶対温度	$[\text{K}]$
x_i : 供給ガスのモル分率	$[-]$
y_i : 透過ガスのモル分率	$[-]$
α : 分離係数	$[-]$

に操作温度に対する CO_2 分離係数の関係を示した。この図より、 N_2 - CO_2 - H_2O 系で最高 $\alpha_{CO_2/N_2} = 1.66$ ($\Delta P = 0.147$ MPa, $T = 393$ K) の CO_2 分離係数が得られた。

4. 結 言

- 1) S, SC 両膜共にガスが透過する際、 H_2O は表面拡散、 N_2 , CO_2 はヌードセン流れの影響が支配的であると推測される。
- 2) シランカップリングされた膜 (SC 膜) は、細孔の表面にフェニル基が化学修飾され、 CO_2 とのアフィニティーが強くなった。このために、細孔の表面で CO_2 が凝縮しやすくなり、 N_2 が透過しにくくなると推測される。
- 3) シランカップリングされた膜 (SC 膜) で N_2 - CO_2 系分離実験を行った結果、最高 $\alpha_{CO_2/N_2} = 1.19$ の

分離係数が得られた。また、 N_2 - CO_2 - H_2O 系の場合では最高 $\alpha_{CO_2/N_2} = 1.66$ の分離係数が得られた。

参考文献

- 1) T. Suda, M. Fujii, K. Yoshida, M. Iijima, T. Seto and S. Mitsuoka: Energy Convers. Mgmt., **33** (5-8), 317 (1992)
- 2) 縄田秀夫, 飯嶋正樹, 泉順, 松本曠世, 光岡薫明: 三菱重工技報, **29** (4), 296 (1992)
- 3) 松本曠世, 北村光, 鎌田敏弘, 西川信行, 石橋道生: 化学工学論文集, **18** (6), 804 (1992)
- 4) 高橋隆昌, 丹下久仁彦: 省エネルギー, 1992 年, 臨時増刊, 104 (1992)
- 5) S. Nii, H. Takeuchi and K. Takahashi: J. Chem. Eng. Jpn., **25** (1), 67 (1992)
- 6) H. Yanagishita, H. Nozoye and T. Nakane: Desalination, **90**, 55 (1993)
- 7) 原谷賢治: 化学工学, **57** (9), 676 (1993)
- 8) M. Jia, K.-V. Peinemann and R.-D. Behling: J. Memb. Sci., **57**, 289 (1991)
- 9) E. M. Flanigen: Pure Appl. Chem., **52**, 2191 (1980)
- 10) 岩元和敏, 妹尾学: 生産研究, **42** (8), 466 (1990)
- 11) M. Niwa, H. Ohya, Y. Tanaka, N. Yoshikawa, K. Matsumoto and Y. Negishi: J. Memb. Sci., **39**, 301 (1988)
- 12) 李龍澤, 岩元和敏, 妹尾学: 膜, **13** (3), 171 (1988)
- 13) Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome and H. Inoue: J. Chem. Eng. Jpn., **16** (2), 120 (1983)
- 14) T. Okui, T. Okubo and H. Nagamoto: ICOM'93

338 柴田・大矢・相原・根岸：フェニル基を有するシランで化学修飾した多孔質シリカ膜におけるCO₂選択透過性

Abstracts/Oral Presentations, session 3, Aug.
30- Sept. 3 1993, Heidelberg (1993)

15) M. Asaeda, L. D. Du and K. Ikeda: J. Chem.
Eng. Jpn., **19** (3), 238 (1986)

(受付 1994年3月29日)