

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	Preparation and Gas Separation Performance of Mixed Matrix Membranes Using SAPO-34 and ZIF-8 (SAPO-34 と ZIF-8 を用いた Mixed Matrix Membranes の作製とガス分離特性)
氏 名 (Name)	劉 永生 (LIU YONGSHENG)

Compared with the conventional separation process, membrane technology is a promising alternative for hydrogen purification, natural gas purification and olefin/paraffin separation because of the low energy cost and small footprint. Polymer membranes have excellent processability and high reproducibility. Highly permeable polymer membranes have low selectivity. Therefore, the gas transport properties of polymer membranes are below an upper bound. Inorganic membranes exhibit excellent separation property and mechanical stability; however, their fabrication process is costly. The separation performance of polymer membranes could be improved to surpass the upper bound by blending inorganic particles. The obtained hybrid membranes are the so-called mixed matrix membranes (MMMs). In the MMMs, the inorganic particles are the dispersion phase (filler) and polymer as the continuous phase (matrix). The preparation cost of MMMs with inorganic particle powder and polymer matrix is expected to be lower than that of inorganic membranes. Hence, much attention has been paid on the development and application of MMMs. Various inorganic materials, such as zeolite, silica, carbon molecule sieve, and metal organic frameworks (MOFs), have been employed in the preparation of MMMs.

The silicoaluminophosphate-34 (SAPO-34) zeolite with 0.38 nm pore size and zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) particles with 0.34 nm aperture size are the promising filler candidate in the preparation of the MMMs, due to their pore size approaches the range of the sizes of the gas molecules. In this thesis, we had blended the SAPO-34 zeolite and ZIF-8 particles into the polyethersulfone (PES) and polyimides (PI) to prepare the MMMs. The separation performance and mechanism of the MMMs had been investigated.

In Chapter 2, the mechanochemically synthesized ZIF-8 nanoparticles were blended in the 4,4'- (hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride-2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine (6FDA-TrMPD) polyimide to prepare the MMMs. The reported ZIF-8 MMMs all used particles synthesized by solvothermal-synthesized method which requires organic solvents. Mechanochemically synthesis can avoid the use of organic solvent. The C₃H₆/C₃H₈ separation performance of the mechano-synthesized ZIF-8 MMM was similar to that of the conventional solvothermal-synthesized ZIF-8 MMM. This separation performance was in good agreement with the theoretical values predicted by using Maxwell model. Compared with the solvothermal synthesized ZIF-8, the mechanochemically synthesis method has some advantages including solvent-free, simple synthesis process, high yield, and large-scale production availability. These merits can be expected to promote the application of mechano-synthesized ZIF-8 in the membrane separation.

In Chapter 3, the commercialized SAPO-34 zeolite had been added to the PES membrane for the CO₂/CH₄ separation. It not only confirmed that the diffusivity selectivity was essential to the ideal selectivity but also identified that the commercial SAPO-34 was better than the lab-made SAPO-34 sample. The performance of the MMMs in this study was also superior to that of the reported SAPO-34/PES MMMs in literature. The comparison with the reported MMMs and our

MMMs reveals that it is possible to further improve the separation performance of the SAPO-34/PES MMMs.

In Chapter 4, the 6FDA-2,6-diaminotoluene (6FDA-mDAT) polyimides was selected as the polymer matrix to be blended with the SAPO-34 zeolite. Sieve-in-a-cages (defects) appeared in the MMMs due to the poor compatibility of the zeolite particles and polymer matrix. The silane coupling reagent, N-phenylaminopropyltrimethoxysilane (PhAPTMS), was the first time applied to modify the surface of the SAPO-34 particles in order to improve the compatibility of the filler and 6FDA-mDAT matrix. When the filler content was 5 wt%, the PhAPTMS-modified SAPO-34 both increased the gas permeability and selectivity compared with the neat polymer membrane and the original SAPO-34 MMMs. This was attributed to that the PhAPTMS enhanced the affinity of the filler particles with polymer matrix. When the filler content over 10 wt%, the separation performance of the silane modified SAPO-34 MMMs was lower than the original SAPO-34. This was due to the agglomeration of the silane-modified filler in the MMMs. Therefore, the silane was effective to enhance the separation performance of the SAPO-34/6FDA-mDAT MMMs when the filler content less than 10 wt% in this study.

Finally, Chapter 5 summarized the main contents of this thesis.

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	劉 永生 (LIU YONGSHENG)
審 査 委 員	主 査 : 田中 一宏
	副 査 : 新苗 正和
	副 査 : 佐伯 隆
	副 査 : 酒多 喜久
	副 査 : 小淵 茂寿
論 文 題 目	Preparation and Gas Separation Performance of Mixed Matrix Membranes Using SAPO-34 and ZIF-8 (SAPO-34 と ZIF-8 を用いた Mixed Matrix Membranes の作製とガス分離特性)
【論文審査の結果及び最終試験の結果】	
<p>膜によるガス分離は原理的にエネルギー消費量が少ないため、その普及は化学プロセスの低炭素化に貢献する。既にポリイミドや酢酸セルロースなどの高分子膜が水素精製プロセス、窒素富化空気製造、産生する天然ガスの脱炭酸工程などにおいて実用化されている。現在、実用化されている高分子膜よりも高い分離性を有する膜が得られれば、膜分離の適用範囲を広げることができ、化学工業のエネルギー消費量の削減を一層進めることができる。例えば、プロピレンとプロパンの分離は蒸留法で行われているが、両ガスの沸点が近い消費エネルギーが高く、代替法の開発が期待されている。また、天然ガスへの需要の増加に伴い、産生するガスから二酸化炭素を分離除去する分離膜として、従来よりも高い分離性を持つ分離膜の開発が期待されている。しかし、高分子膜の分離性能の限界が明らかになっており、現在の膜よりも高い性能を示す高分子膜の開発は困難である。</p> <p>ガス透過分離の原理が異なるシリカ膜やゼオライト膜などの無機膜の開発は進み、一部で実用化されている。無機膜はサブ nm オーダーのマイクロ孔を持つ素材を連続層に成形したものである。マイクロ孔による分子ふるい機構によりガスを分離できる。その分離性能は高分子膜よりも著しく高く、ガス透過速度も高い。しかし、製造コストが高いため、ガス分離プロセスへの無機膜の適用例は極めて少なく、工業的な利用が進んでいない。</p> <p>分子ふるい性能に優れたゼオライトの微粒子を高分子膜に分散させると、ゼオライト膜と高分子膜との中間的なガス分離性能を示す膜が得られることが知られている。このような膜は Mixed Matrix Membrane (MMM) と呼ばれる。製膜性に優れた高分子膜と分離性能が高い無機微粒子を組み合わせることで、従来の高分子膜の性能を超える性能を持つ膜を無機膜より安価に作製できると期待されている。本研究ではプロピレン/プロパン分離および二酸化炭素/メタン分離に適する MMM の製造法および特性評価を行っている。</p>	

(様式 9 号)

第 1 章では本研究の背景と目的をまとめている。第 2 章ではプロピレン/プロパン分離に適する分子ふるい物質として期待されている ZIF-8 を微粒子とする MMM の作製法と特性評価を行っている。従来のソルボサーマル法と比べて、環境への負荷が小さく、また、大量生産に適したメカノケミカル法により合成した微粒子も MMM の作製に利用可能であることを実証した。微粒子の凝集が MMM の作製においてしばしば問題となるが、ボールミルによる粉砕が有効な解消法であることも示している。得られた MMM のガス透過分離性の圧力および温度依存性を解析し、分散した微粒子のマイクロ孔が分離に利用されていることを示した。第 3 章では SAPO-34 ゼオライト微粒子を用いた MMM の作製と二酸化炭素/メタンに対する分離性能を検討している。市販の微粒子を用いて作製した MMM が、実験室で合成した約 $0.1\mu\text{m}$ のナノサイズの微粒子を用いて作製した MMM よりも高い性能を示すことを報告している。物理化学的考察から、市販の SAPO-34 微粒子がラボで合成した微粒子よりも二酸化炭素/メタン分離に適した結晶構造を持つことを明らかにしている。この MMM にも未だ欠陥が存在することも明らかにし、第 4 章でその欠陥の解消方法を検討している。微粒子の含有率が高くない範囲ではかさ高い側鎖を持つシリル化剤を用いた表面修飾が有効であることを示している。最後に得られた知見を要約し、今後の展望と課題を第 5 章にまとめている。

公聴会には本学の教員や学生に加えて膜メーカーの研究者が参加し、活発な質疑応答がなされた。主な質問内容は、メカノケミカル合成法が大量生産に適している理由、MMM の寿命と耐久性に影響を及ぼす因子、シリル化粒子の含有率を増やすと膜中で凝集が生じやすくなる理由、微粒子のサイズが膜中における微粒子の分散性に及ぼす影響、などについてであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士(工学)の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 3 編)

- 1) 著者氏名 : Ting WU, Yongsheng LIU, Izumi KUMAKIRI, Kazuhiro TANAKA, Xiangshu CHEN, Hidetoshi KITA : Preparation and Permeation Properties of PESU-Based Mixed Matrix Membranes with Nano-Sized CHA Zeolites, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 52 pp. 514-520, 2019.
- 2) Yongsheng Liu, Hidetoshi Kita, Kazuhiro Tanaka, Kota Imawaka, Shunsuke Tanaka, Takahiko Takewaki : Mechanochemically synthesized ZIF-8 nanoparticles blended into 6FDA-TrMPD membranes for $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ separation, *Journal of Applied Polymer Science*, <https://doi.org/10.1002/app.50251>, 2021.
- 3) Yongsheng LIU, Kyosuke TAKATA, Yu MUKAI, Hidetoshi KITA and Kazuhiro TANAKA : Nano-porous Zeolite and MOF Filled Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, *Proceedings of the 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2019) MATEC Web of Conferences*, <https://doi.org/10.1051/matecconf/202133304008>, 2021.