

資源開発のための高性能オイル吸着材の開発

ー 工業用高分子をナノ多孔化する新製法を発見 ー

解禁日時：平成25年10月22日（火） 午後18時

配布日時：平成25年10月21日（月） 午後14時

独立行政法人 物質・材料研究機構

先端的共通技術部門 高分子材料ユニットの研究者らは、石油随伴水などのオイル成分を含んだ汚染水を低コストで浄化できる高性能オイル吸着材を開発した。新しいオイル吸着材は、資源開発の現場において、省エネルギーで経済的な水浄化システムの実現を可能にする。

【概要】

1. 独立行政法人物質・材料研究機構(理事長：潮田 資勝)先端的共通技術部門 高分子材料ユニット(ユニット長：一ノ瀬 泉)の分離機能材料グループの研究者らは、工業的に広く使用されているエンジニアリングプラスチックを原料として、直径が10ナノメートルの細孔を持つナノ多孔体を作製することに成功、高性能なオイル吸着剤を開発した。
2. 石油や天然ガスの開発では、オイル成分を含んだ大量の汚染水が生じており、環境汚染を防止するための低コストで効率的な水処理システムが求められている。汎用性高分子のナノ多孔化技術は、高性能のオイル吸着材の製造方法として期待されてきた。しかし、これまで方法では、ナノレベルの微細な高分子多孔体は形成できず、吸着材としての高性能化を阻んでいた。
3. 工業的な高分子多孔体の製造法には、高分子溶液の相分離現象¹⁾が広く利用されてきた。物質・材料研究機構では、深冷下での高分子と溶媒の相分離現象に着目し、エンジニアリングプラスチックの内部に溶媒のナノ結晶を形成させることに成功した。このナノ結晶を独自の方法で除去することで、極細のナノ細孔が連続的に繋がった高分子ナノ多孔体を形成することに成功した。開発された高分子ナノ多孔体は、シートやペレット、ファイバーとして得ることができる。また、特定の条件下では、半径1.9ナノメートルの微細なナノ細孔を形成することができた。
4. 得られた高分子ナノ多孔体は、1グラム当たり300m²を越える著しく大きな表面積を有し、水中のオイル成分を効率的に吸収できる。石油随伴水²⁾に含まれるクレゾールというオイル成分の吸着実験では、1グラム当たり260mgを越える吸着量が確認された。さらに開発された吸着材は、高温にすると吸着したオイルを脱着する。このため、吸着材として繰り返して利用することができる。また、二酸化炭素などのガスの吸着特性にも優れており、ガス分離材料としての応用にも期待が持たれる。
5. 本成果は、英国科学雑誌「Nature Communications」オンライン版で日本時間平成25年10月22日18:00(現地時間22日10:00)に公開される。(論文：S. Samitsu*, R. Zhang, X. Peng, M. R. Krishnan, Y. Fujii, I. Ichinose* “Flash Freezing Route to Mesoporous Polymer Nanofibre Networks” *Nature Communications* 4:2653 | DOI: 10.1038/ncomms3653)

研究の背景

世界的に水需要が増加する中、水資源の確保・保全是早急に解決すべき課題である。エネルギーと水問題は、古くから相互に深く絡み合っており、例えば、成熟した油田では井戸から原油と一緒に大量の随伴水が湧き出してくる。オイルサンドなどの非在来型石油資源では、新しいタイプの随伴水が生じている。また、シェールガスの採掘・採取には水圧破碎法³⁾を用いるため、大量の水が必要不可欠であり、水不足の地域では開発が進んでいない。このように従来型の油ガス田や、オイルサンド／シェールガスなどの非在来型の資源開発では、掘削・抽出工程における技術課題としてだけでなく、経済性や環境保全の面からも実現可能な分離機能材料による高度な水処理技術が求められている。

浄水場や工業排水の浄化などの水処理分野では、凝集沈殿法や活性汚泥法、あるいは蒸留法などの技術が広く利用されてきた。最近では、逆浸透膜を用いた創水技術や膜分離活性汚泥法⁴⁾などの新しい水処理技術が急速に普及しており、水資源の多様化に大きく貢献している。一方、資源開発現場で発生する随伴水は、多種類の金属／無機イオンや有機分子を大量に含むため、複数の異なる水処理法を組み合わせる必要があり、難易度が高い課題となっている。石油随伴水の処理では、水と油を大雑把に分離する油／水分離装置を通した後に、水中に残留したコロイド状の懸濁物質を凝集沈殿法で除去するプロセスが主流である。しかし、このプロセスでは、水中に溶解しているオイル成分を除去することが困難であり、純度の高い再生水を得るために、活性炭を用いた高度な吸着法の利用が検討されている。一方、活性炭は有機分子に対して優れた吸着除去特性を示すが、再利用するための再生プロセスでは、高温での再賦活処理や強い薬品による化学処理といった負荷の大きな工程が必要となる。このため、吸脱着を繰り返す連続運転では、コスト面での課題が残っている。適用可能な経済性を達成するためには、水処理プラント全体の運転コストの大幅な低減が不可欠である。このような理由から、水中に溶解しているオイル成分の吸着および脱離による回収が、穏和な条件下で繰り返して実施できる高性能の吸着材が求められていた。

成果の内容

今回の研究では、工業的に利用されてきた相分離法による多孔体形成技術を深く再考し、高分子溶液の急速冷却をコアとする新たな製造方法を検討することで、直径 10 ナノメートルの微細な細孔を多数有する高分子ナノ多孔体を製造することに成功した (図 1)。また、この多孔体の用途開発として、ガスや液体に対する吸着性能を詳細に研究し、後述のように、ナノ多孔体が水中に溶解したオイル成分に対して、大きな吸着容量と著しい温度依存性を有する優れた吸着材であることを明らかにした。

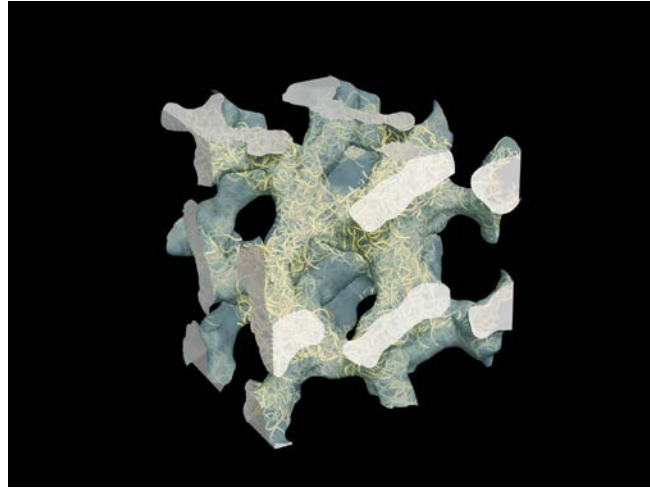


図 1. 高分子ナノ多孔体の模式図。直径 10~20 ナノメートルのナノファイバー状高分子集合体が高度に分岐し、緻密な 3 次元ネットワーク構造を構築する。このような高分子ナノ多孔体は、著しく大きな比表面積を有し、その表面層でガスや液体の分子を素早く吸収する。黄色はナノファイバーを構成する高分子鎖の集合体を示す。

高分子ナノ多孔体の具体的な製造方法は、以下の通りである。まず、工業的に流通している高分子樹脂を汎用の有機溶媒（例えば N,N-ジメチルホルムアミド）に溶解する。この高分子溶液を液体窒素中で急速に冷却し、ガラス状態に固化する。その後、融点以下の低温（通常、 -80°C ）で溶媒分子をゆっくりと結晶化させると、溶媒分子のナノ結晶相およびナノ結晶から排出されることにより濃縮された高濃度の高分子相に分離する。このような相分離構造では、結晶領域と高分子領域が約 20 ナノメートルの空間スケールで 3 次元的に入り組んだネットワーク構造（図 1）を形成する。高分子溶液を冷却することで相分離構造を形成する手法は、従来から熱誘起相分離法として知られているが、通常、サブミクロン程度の細孔が形成される。一方、本研究では、高分子溶液を毎分 10°C 以上の大きな冷却速度で固化させることにより、従来法に対して 10–100 倍緻密なナノ相分離構造を形成することに成功した（図 2）。また、 -80°C という低温での溶媒置換により、相分離構造を保持したまま溶媒分子を抽出することが可能となり、高分子のナノ相分離構造を固定化することに成功した。

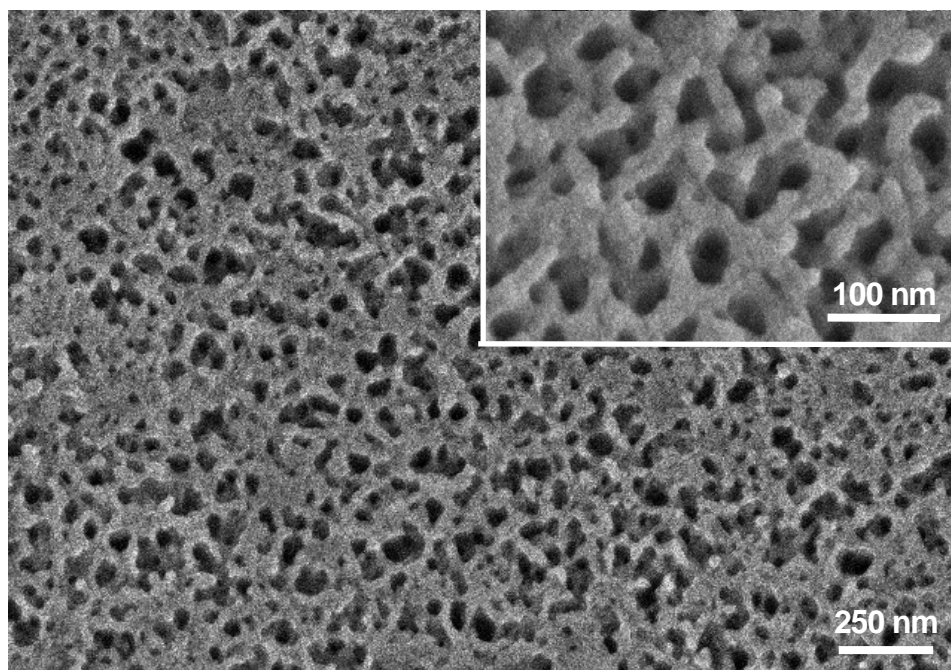


図2. ポリスチレンから作製したナノ多孔体の断面の走査電子顕微鏡像。

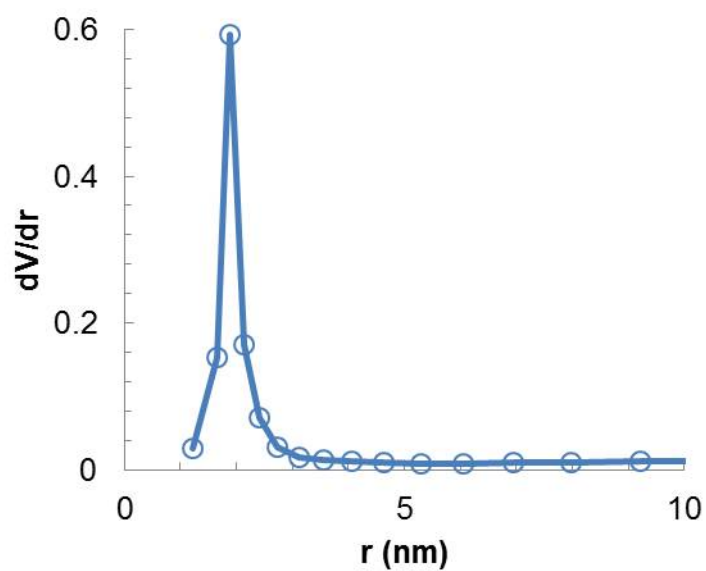


図3. ポリエーテルイミドから作製したナノ多孔体の細孔分布。横軸は細孔半径、縦軸は細孔容量を半径で微分した値を示す。半径 1.9 ナノメートルでの縦軸（微分値）の急速な立ち上がりは、この半径で細孔容量が急激に増加していることを表す。ピーク幅が非常に狭く、半径の揃ったナノ細孔が形成されている。

既に、アタクチックポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリ（p-フェニレンエーテルスルホン）、ポリアクリロニトリル、ポリエーテルイミド、ポリ塩化ビニルなどの汎用高分子からナノ多孔体を製造できることを確認している。また、高分子の溶媒や濃度を適切に選択すると、細孔半径が 1.9 ナノメートルの極細のナノ細孔を形成することも可能であった（図 3）。さらに、紡糸法や塗布法といった伝統的な高分子加工技術との組み合わせにより、ファイバーやシート、ペレットなどの様々な形状の高分子ナノ多孔体を製造できることを実証した（図 4）。

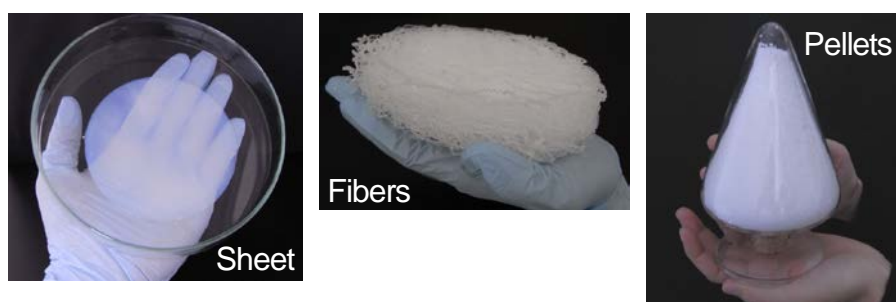


図 4. 様々な材料形状に加工された高分子ナノ多孔体の外観（シート、ファイバー、ペレット）。

高分子ナノ多孔体は、直径が約 10 ナノメートルのナノファイバー状の高分子集合体が無数に分岐して繋がった 3 次元の緻密なネットワーク構造で形成されている。この独自のネットワーク構造により、多孔体内部には 3 次元に連通したナノ細孔が形成され、液体や気体の素早い拡散性と高分子表面層による優れた吸着特性を示す。実際、このナノ多孔体は、加圧下で導入された二酸化炭素のガス分子を 1 分以内に大量に吸着し、真空排気により吸着したガスを容易に脱着する。さらに検討を進めた結果、水中に溶解したオイル分子に対して優れた分離性能を示すことが見出された。具体的には、水中に溶解した m-クレゾール（随伴水に含まれる主要な有機分子の一つ）の吸着実験では、市販の吸着材と比較して著しく大きな「吸着量の温度依存性」が確認された。ポリ（p-フェニレンエーテルスルホン）から作製した高分子ナノ多孔体は、200°C以上の耐熱性を有する。この高分子ナノ多孔体を用いて m-クレゾールを吸着させた場合、20°Cで 230mg/g 吸着する条件でも、80°Cでは 100mg/g まで吸着量が減少する。即ち、20°Cで吸着させ 80°Cで脱着させるプロセスを考えると、最大 130mg/g に達する濃縮性能が期待できる（図 5）。一方で、比較実験に用いた市販の活性炭（または高分子吸着材）では、20°Cと 80°Cの吸着量の差は、最大でも 50mg/g に留まった。即ち、今回得られた高分子ナノ多孔体では、市販の吸着材よりも大きな吸着容量の温度依存性を実現することができた。

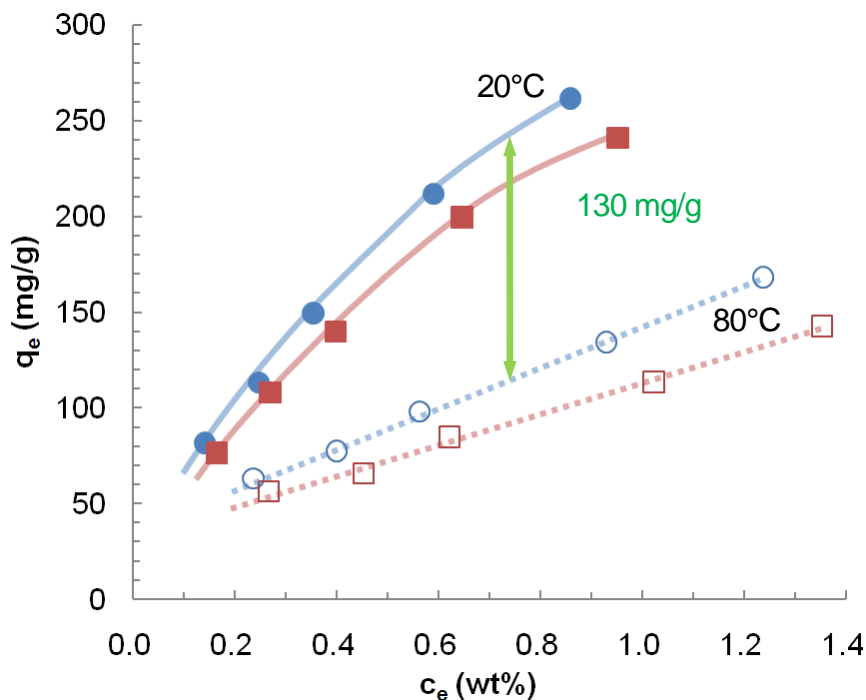


図5. m-クレゾール水溶液の吸着等温線。横軸は水溶液の濃度、縦軸はその濃度での最大吸着量を示す。実線は20°C、点線は80°Cでの吸着量を示す。20°Cでは大きな吸着量が得られるのに対して、80°Cでの吸着量は大きく減少している。赤と青のラインは、異なる高分子を用いて製造した高分子ナノ多孔体における実験結果を示している。20°Cと80°Cの吸着量の変化の最大値は130 mg/gに達する。

波及効果と今後の展開

開発されたオイル吸着材は、吸着容量の大きな温度依存性を有するため、穏和な運転条件での油／水分離プロセスの設計を可能にする。即ち、経済的に応用可能な随伴水処理システムを構築するためのコア技術として有望であると考えられる。現在主流になっている石油随伴水の浄化技術は、懸濁物質の分離除去技術である。この技術に加えて、水中に溶解しているオイル成分を低コストで分離除去することが可能になれば、資源開発における環境保全に大きく貢献する。

一方、極細のナノファイバー構造を利用することで、特定のガスを素早く吸収することも可能である。このため、大型プラントから排出される二酸化炭素の分離回収や、メタンと二酸化炭素の混合ガスからのメタンの精製などへの応用も検討されている。また、疎水性のナノ細孔は、高湿度状態でも水が凝縮しないが、アルコールやヘキサンなどの有機蒸気は効率よく凝縮する。このような蒸気を選択的な凝縮特性は、アルコール精製プロセスにも応用できる可能性がある。

高分子ナノ多孔体はシート状に成型することが可能であり、濾過フィルターとして用いると、

水中に分散した5ナノメートルのコロイド粒子を90%以上除去することができた。海水淡水化用の逆浸透膜の基材には、エンジニアリングプラスチックの一つであるポリスルホンの多孔膜が用いられているが、透過性を向上させるために薄膜化が求められている。本技術によりポリスルホンから得られた多孔性シートは、0.2ギガパスカルの弾性率を示しており、極薄の耐圧性基材としての利用も期待できる。

現状では、高分子ナノ多孔体の安定性が必ずしも十分ではなく、高濃度のオイルを含む高温の石油汚染水に応用する場合、長期間の繰り返し使用には限界がある。しかし、高分子鎖に架橋構造を導入することにより、ナノ多孔体の構造安定性が向上すると考えられる。現在NIMSでは、ベンチトップ型連続水処理システムの設計を進めており、油田から回収された随伴水を用いてラボスケールでの実証試験を実施していく予定である。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

独立行政法人 物質・材料研究機構

先端的共通技術部門 高分子材料ユニット

分離機能材料グループ

研究員 佐光 貞樹 (さみつ さだき)

又は、

同部門 高分子材料ユニット

ユニット長 一ノ瀬 泉 (いちのせ いずみ)

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

TEL : 029-851-3354 (内線 8326)

FAX: 029-852-7449

E-mail : SAMITSU.Sadaki@nims.go.jp or ICHINOSE.Izumi@nims.go.jp

(報道担当)

独立行政法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026

FAX: 029-859-2017

用語解説

- 1) 相分離現象：固体・液体・気体のように物質状態の異なる複数の相が同一の温度・圧力下で互いに混じり合わず、分離した状態で共存する現象。液体中に結晶が析出する場合は固体・液体相分離と呼び、溶質濃度の異なる 2 つの液体相に分離する現象を液体・液体相分離と呼ばれる。
- 2) 石油随伴水：陸上や海底の油田を採掘する際に、原油やガスとともに排出される水。採掘によって地下からくみ出される地下水や掘削のために地上から注入された水などがその主因である。原油成分にある有機分子を大量に含む他、掘削する地層の特徴に応じて、塩分、有機酸、重金属等も同時に含有する複雑な溶液組成を示す。
- 3) 水圧破碎法：油やガスを含む地層に対して、高圧の水を強制的に注入することにより、地層に細かな割れ目を形成し、その割れ目を通して地層から原油やガスを効率的に抽出する掘削手法。この新しい掘削法の登場により、これまで採掘が困難だった低品質の地層からの採掘が経済的に可能になった。「シェール革命」とよばれるエネルギー需給の大きな変革の原動力として注目されている。注入する水に砂や少量の添加物質を加えるなどの改良により、地層の割れ目をさらに安定化する方法も検討されている。
- 4) 膜分離活性汚泥法：下水や工場排水の浄化に用いられる活性汚泥法の改良法である。浄化された再生水と活性汚泥の分離に分離膜を用いることで、スペースの小型化や再生水の水質向上が可能になる。