

気体分離膜による水素の分離・濃縮

Separation of Hydrogen by Permeation Through Polymeric Membranes

仲川 勤*

Tsutomu Nakagawa

1. はじめに

膜による分離技術は気体の分離の面においてもいちじるしく進歩したし、また周囲の状況も気体の膜分離を要求するようになって来ている。

現在、水素の分離は次のような用途を期待して開発、あるいは実用化されている。

(1) 開発としては「C1化学」におけるガス分離精製技術に組み込まれているものである。C1化学とは正式には通産省の大型プロジェクトの1つである「一酸化炭素等を原料とする基礎化学品の製造法」の研究である。ここでは表1に示す性能が目標。

(2) アンモニア合成のパージガスから水素の回収。水素と窒素および少量のアルゴンからの水素の分離。

(3) 水素製造プラント(30万 m^3 /時)のパージガスに含まれる水素の回収。

(4) 石油脱硫に用いた廃ガス中の水素の回収。

このうち(1)は H_2/CO の合成ガスを適当な組成比に調整するために膜透過を利用するもので、C1化学におけるように高温を要求しなければ米国のモンサント社のテキサス市にある工場で1977年以来、実用化されている。(2)は同じく、米国ルイジアナ州、ルーリングのアンモニア合成工場で実用化されているし、(3)はわが国では千葉五井地区の、岩谷ガス千葉工場で、また米国では米国フロリダ州のペンサコーラでも実用化され、水素、メタン、窒素の混合ガスから膜透過により水素

が回収されている。(4)はデュ・ボンで1965年をはじめ工業的規模での水素回収装が開発されたが販売されなかった。しかし石油の脱硫という混合ガスの分離の不利な条件(混合ガスが炭化水素、硫化水素、水素からなる)を克服できれば、ふたたび脚光を浴びるかも知れない。

2. 多孔質膜と非多孔質膜

水素を含む混合気体からの水素の膜分離は原理的には最も簡単なものである。水素は分子量も分子の大きさもヘリウムと共に最も小さい気体であるから、多孔質膜・非多孔質膜のいずれも分離に用いることが可能である。多孔質膜の場合は、孔の孔径と気体の平均自由行程 λ の間に $\lambda/r < 1$ の場合はクヌーセン流れと呼ばれる気体の移動が膜中に生じ、この場合気体の透過速度比は分子量の平方根に比例する。たとえば H_2/N_2 の場合 $(2/28)^{-1/2}$ であるから3.7倍水素の方が速く透過することになる。最近、多孔質バイコールガラスやファインセラミックの技術も進歩してきているから、クヌーセン流れを利用するようなファインな孔径を有する多孔質材料が実用化されるだろう。特に耐熱性が要求される分野に威力を発揮することになる。

非多孔質膜は有機高分子膜を意味するが、水素分離用としての膜材料そのものは、いちじるしい進歩が認められない。しかし、これまで合成されてきた高分子膜の超薄膜化が、他の気体の分離すなわち酸素濃縮膜

表1 C1化学において目標となっている分離膜の性能

分離	膜	使用圧力 kg/cm^2	最高使用温度 $^{\circ}\text{C}$	H_2/CO (容量比)	CH_4/CO (容量比)	透過係数
多孔質膜	無機膜	50 以上	400	2 ~ 3	—	10^{-4} 以上
	有機膜		150			
非多孔質膜(有機膜)		50 以上	100	20 以上	2 ~ 3	10^{-9} 以上

* 明治大学工学部工業化学科教授

〒214 川崎市多摩区東三田1-1-1

の技術開発の波及効果として進んできている。同時に多孔質高分子材料が実用化されるようになり、多孔質中空糸すなわち中空糸の壁が多孔質であるような材料も実用化されるようになった。これらは厳密にクヌーセン流れに利用できるものではないが、この多孔質層に非多孔質の薄膜を形成した新しい非対称中空糸が開発されている。

3. 気体透過係数

均質な高分子膜を通しての気体の透過は、通常、次の独立した物理的現象によって生ずると考えられている。

- (1) 高分子膜の表面への気体の溶解または吸着
- (2) 高分子膜を通しての溶解した気体の拡散
- (3) 脱着

拡散の過程は一般に遅いので、気体の分圧と高分子膜の界面に溶解した気体の濃度の間には平衡関係が成立すると見なされる。したがって、ヘンリーの法則の適用が考えられる。

$$C_i = S_i p_i \quad (1)$$

C_i は i 気体の界面での濃度、 S_i は溶解度係数、 p_i は気体の分圧を示す。高分子膜が結晶領域と無定形領域とからなる場合には気体の分子は無定形領域にのみ溶解すると考えられ、フィックの法則に従う拡散過程によって膜の中を移動する。

$$J_i = -D_i (dC_i/dx) \quad (2)$$

J_i は i 気体の移動速度すなわち透過速度、 D_i は拡散係数、 dC_i/dx は膜中の i 気体の濃度勾配を示す。気体の場合には一般に拡散係数は濃度 C_i に依存しないから境界条件が、

$$x = 0 \quad C_i = C_{i1}$$

$$x = l \quad C_i = C_{i2}$$

であるとき、式(2)は次のように積分できる。すなわち、定常状態の透過式である。

$$J_i = (D_i/l) (C_{i1} - C_{i2}) \quad (3)$$

式(1)、(3)より

$$J_i = \frac{D(S_i p_1 - S_i p_2)}{l} \quad (4)$$

ヘンリーの法則の溶解度係数が温度のみの関数であり、膜の両側が同じ温度のときは、

$$S_{i1} = S_{i2} = S_i$$

であり、式(4)は

$$J_i = (D_i S_i / l) (p_{i1} - p_{i2}) \quad (5)$$

透過係数は次のように定義されたものである。

$$P_i = D_i S_i = \frac{J_i l}{p_{i1} - p_{i2}} \quad (6)$$

または、

$$J_i = \frac{P_i (p_{i1} - p_{i2})}{l} \quad (7)$$

式(7)は気体の単位面積、単位時間あたりの透過速度で気体の透過係数、分圧差に比例し、厚さに逆比例することを示している。高分子膜による気体の分離の実験条件（膜の厚さ、分圧、透過面積）が同じであれば、透過係数 P_i の大小が混合気体の分離の大きさを決定することになるが、 P_i は式(6)に示されたように濃度勾配に寄与する溶解度係数 S_i と膜の中を気体分子が移動する速度に関する拡散係数 D_i の積であることから、 P_i を変えようとするならば、 S_i か D_i を変えるべく高分子膜の構造を変えなければならない。

均質膜では孔は高分子の熱振動によって統計的に生じている状態であって、自由容積と呼ばれる空間のみで拡散が起こっていると考えられている。これまで、多種類の均質膜が工業的に製造されているが、その気体透過係数の値は「材料と水分ハンドブック」¹⁾ や著書²⁾ の一部にまとめられている。表2には主な高分子膜の気体透過係数と、水素と窒素の気体透過係数比を示した。

4. 分離係数

気体透過係数 P が定数であり、高分子膜—気体の系で定まるならば、この P の大小で、まず気体透過膜としての適性のある程度判定することができるのはいうまでもなく、また気体の種類によって P が異なると分離の大きさを予測することができる。分離係数は本来実験的に決定されるものである。

いま、図-1に示すように、膜を隔膜として、高濃度側に供給された混合ガスの成分 A, B のモルを W_A, W_B 、低濃度側すなわち透過側にきた成分 A, B のモルが Y_A, Y_B であったとすると、分離係数 $\alpha_{A/B}$ は、次式で定義される。

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{W_A/W_B} = \frac{Y_A \cdot W_B}{Y_B \cdot W_A} \quad (8)$$

A, B のモル比 W_A/W_B は供給ガスのモル比であるから、これは実験者には明らかであるし、 Y_A/Y_B は透過した気体の分析によって明らかとなる。すなわち分離係数は元来、実験値である。しかし、 α は計算によって推定することもできる。混合ガス中の A, B が独

表 2 高分子膜の気体透過係数

膜	温度	透過係数 $P \times 10^{10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right)$					
		H ₂	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	P _{H₂} /P _{N₂}
ポリジメチルシロキサン	20	390	216	1,120	352	181	2.15
天然ゴム	25	49.2	—	154	23.4	9.5	5.18
ポリブタジエン	25	42.1	—	138	19.0	6.45	6.53
エチルセルロース	25	26.0	53.4	113	14.7	4.43	5.87
エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル13.8モル%)	25	22.8	16.5	57	8.0	2.9	7.86
ポリエチレン (低密度)	25	13.5	4.93	12.6	2.89	0.97	13.9
ポリスチレン	20	—	16.7	10.0	2.01	0.315	—
ブチルゴム	25	7.23	8.42	5.18	1.30	0.325	22.5
ポリカーボネート	25	12.0	19	8.0	1.4	0.3	40.0
ポリエチレン (高密度)	25	—	1.14	3.62	0.41	0.143	—
エチレン-ビニルアルコール共重合体 (ビニルアルコール13.8モル%)	25	1.95	2.28	1.38	0.33	0.08	24.4
ポリ酢酸ビニル	20	—	9.32	0.676	0.225	0.032	—
ポリ塩化ビニル	25	0.065	2.20	0.149	0.044	0.0115	5.65
酢酸セルロース	22	3.80	13.6	—	0.43	0.14	27.1
ナイロン6	30	—	—	0.16	0.038	0.010	—
ポリアクリロニトリル	20	—	0.44	0.012	0.0018	0.0009	—
ポリ塩化ビニリデン	20	—	0.109	0.0014	0.00046	0.00012	—
ポリビニルアルコール	20	0.009	0.0033	0.00048	0.00052	0.00045	20

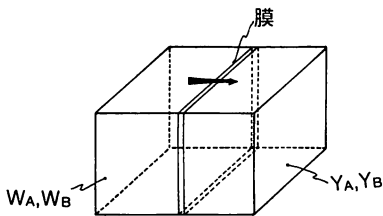


図-1 隔壁の膜と両側の気体の組成

立に(7)式に従って膜を透過するとし、膜の透過側には測定開始時点で、A、Bは全く存在しなかったとすると、t時間後の透過側のA、Bの濃度比は透過量の比に等しい。

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{Q_A}{Q_B} = \frac{P_A (P_{A1} - P_{A2}) At}{P_B (P_{B1} - P_{B2}) At} \quad (9)$$

また、供給側の混合ガスの濃度比は分圧の比と等しいから、

$$\alpha = \frac{Y_A \cdot W_B}{Y_B \cdot W_A} = \frac{P_A (P_{A1} - P_{A2}) \cdot P_{B1}}{P_B (P_{B1} - P_{B2}) \cdot P_{A1}} \quad (10)$$

$$= \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{(1 - \frac{P_{A2}}{P_{A1}})}{(1 - \frac{P_{B2}}{P_{B1}})} \quad (11)$$

(11)式で示される分離係数は計算値である。供給側の圧

力を高圧にするか、透過側の圧力が供給側の圧力と比較して極めて小さいという条件で測定すると(11)内は1に漸近するから分離係数 α は P_A/P_B に近づく。これがすなわち透過係数比である。換言すれば理論的な分離係数である。

しかしながら、実用的な膜による混合ガスの分離では、透過側の気体の圧力が小さくは利用できないから、供給側の圧力と透過側の圧力比 r を考慮した分離係数を示す式があれば便利である。Stern, Walawenderは次式(12)の分離係数を示す式を導いた³⁾。

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{(1 - W_A)/(1 - Y_A)}{(1 - W_A)/(1 - Y_A) + (\frac{1}{r})(\frac{P_A}{P_B} - 1)} \quad (12)$$

(12)式で r は高分子膜の両側の圧力比 p_1/p_2 である。したがって P_1/P_2 が大きくなると、この場合も分離係数 α はA、Bの透過係数比 P_A/P_B に漸近する。いずれにしても「理想的な分離係数が透過係数比である。」、〔透過係数比(理想的分離係数)、(11)式、(12)式及び分離係数(実験的)の比較〕

合成ガスである水素と一酸化炭素の分離をポリイミド(DuPontのKapton)膜を用いて行った結果を表3に示す⁴⁾。水素と一酸化炭素の混合系は触媒があれば

表3 ポリイミドフィルムによる水素、一酸化炭素の分離⁴⁾ (供給側, 50%CO, 50%H₂)

圧力差 (気圧)	温度 (°C)	透過量 (ml/m ² ·day)	透過ガス中の 一酸化炭素の濃度 (%)	分離係数			
				(11) 式	(12) 式	透過係数比	実測
3.4	40	0.9	3.1	31.3	38.3	71.5	31.2
3.4	63	1.4	3.6	27.1	33.0	61.6	26.8
3.4	84	2.0	4.4	24.3	28.1	54.1	21.8
3.4	122	3.9	5.0	—	—	—	13.7
6.8	80	3.8	3.8	—	—	—	25.3
34.0	83	26.7	3.1	41.6	41.4	44.0	31.2

反応する系、換言すれば、二種の気体は相互作用の大きい気体である。このため、理想的な分離係数（透過係数比）が、実測値とかなり異っている。このことは、実際の混合気体の透過量がそれぞれの分圧と透過係数から計算される透過量の、70~80%すぎないことから明らかである。興味深いことに、(11)式と(12)式から計算された分離係数は良く類似しており、しかも実測された分離係数にも近い。水素と窒素の混合系では、全く相互作用がない系と考えて良く、この場合、いずれの分離係数も近い数値を示す筈である。水素、一酸化炭素の分離の系では、それぞれの気体の透過係数だけの比較は問題がある。

5. 水素分離用の高分子膜

5.1. 研究段階にある高分子膜

わが国において、現在進められている合成ガスである水素と一酸化炭素の混合気体から水素を分離する膜としては、表1に示されるように100°Cで $P_{H_2}10^9$ 、 P_{H_2}/P_{CO} は20以上である。表4にはすでに明らかに

されている既製の高分子の、これに関連したデータを示した。また、表5には水素の膜分離に関する特許を示した。さらに、最近の公開特許に見られる高分子膜

表4 高分子膜の水素、一酸化炭素の透過性⁴⁾

高分子膜	水素の透過係数 $P_{H_2} \times 10^{10}$		P_{H_2}/P_{CO}	
	30°C	100°C	30°C	100°C
ポリエチレンオキサライド	1.8	54	4.3	—
ポリエチレン	20	—	5.3	—
ポリスチレン	11	11	12.0	5.8
ポリ塩化ビニル	8	55	12.9	4.5
ポリ(P-キシリレン)	2.8	12	25.4	14.1
酢酸セルロース	13	44	37.2	25.8
ポリスルホン	14	37	37.8	30.8
ポリ弗化ビニル	0.6	8.4	66.7	12.0
マイラー-S型	1.4	8.7	74.0	51.0
ポリイミド	2.0	7.5	74.0	55.6
ポリ(塩化-Pキシリレン)	1.4	8.4	110.0	52.5
カプロラクタム	1.5	12	115.0	37.6
ダクロン	1.3	8.3	110.0	50.0
セロハン	0.008	1	—	—

透過係数: ml(STP) · cm² · sec · cmHg

表5 水素の膜分離に関する最近の特許

発明の名称	対象となる気体	発明の内容	特許公開番号 (会社名)
ガス分離法	H ₂ , He	ポリエチレンテレフタレート100部にポリエチレン-1, 2-ジフェノキシエタン, P, P'-ジカルボキシレート5~100部ブレンドする。	49-123997 (旭化成)
合成ガス混合物の製法	H ₂ , CO	水素と一酸化炭素との混合ガスは大気圧以上(10~100気圧), オキソアルコール合成反応に好適な組成とする H ₂ の透過速度, 1×10^{-5} cm ² /cm ² · sec · cmHg. H ₂ /COの分離係数10~50	54-130483 (モンサントCo.)
気体混合物からの気体の分離方法	H ₂ , N ₂	直列選択性バリエーターによりアンモニア合成排ガスから水素を分離回収	54-130484 (モンサントCo.)
気体回収方法	H ₂	アクリロニトリル-スチレン共重合体, セルロース膜など選択的な気体透過性膜を特定の枚数使用	55-134603 (モンサントCo.)
異方性膜及びその製法	H ₂ , CH ₄	ポリスルホンなど中空繊維の表面に1-ホルミルピペリジンを形成させ, H ₂ , CH ₄ の分離に用いる H ₂ の透過速度50~200 × 10 ⁻⁶ cm ² /cm ² · sec · cmHg	55-149330 (モンサントCo.)
ガス分離方法	H ₂	ポリアクリロニトリルまたはアクリロニトリル共重合体で, 空孔率40%以上の膜表面活性層を有する内径50 μ以上1 mm以下の中空系	56-111005 (三菱レイヨン)

について、次項で述べる。

水素、ヘリウムを高い分離係数で他の分子量の大きい気体より分離するためには、膜構造は高分子鎖の間隙が緻密であることが必要である。耐熱性を要求される用途においてはポリイミド膜が合成され多くの特許が出願されている。

A) 芳香族ポリイミド膜

a. 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物, 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル, 4,4'-ジアミノジフェニルスルホンとからフェノール系溶媒に可溶の特定の共重合体とすることにより単純な工程と操作により、すぐれた性能を示す膜が得られる。

(宇部興産, 特開昭56—126405; 21602)

b. 芳香族ポリイミド多孔質膜の表面に芳香族ポリアミック酸溶液を塗布, これを加熱する。常温から200℃までのガス分離膜。(宇部興産, 特開昭57—209608)

また, 芳香族ポリアミック酸溶液の薄膜を水または低級アルコールで凝固させ, ついで加熱してアミド結合をイミド環化する。

(宇部興産, 特開昭57—209607)

c. 芳香族ポリイミドをそのポリマーに可溶性溶媒と不溶性溶媒との混合液に溶解し, このドープ液から薄膜を作り, 加熱, 乾燥し再現性のある透過膜を得る。

(宇部興産, 特開昭57—170934; 170935; 170936)

d. 芳香族テトラカルボン酸と芳香族イミドとを等モル溶媒中で重合して得られるポリマーを薄膜化し, メタノール, 水, アセトンで処理, この凝固膜をイソペンタン, シクロヘキサンで膨潤, 150℃で乾燥。

(宇部興産, 特開昭58—3603; 5343; 11006)

e. 芳香族ポリイミドをフェノール系溶媒に溶解し, 金属塩や金属錯体化合物を添化したり, 芳香族炭化水素を添加することによって良好な透過膜を得る。

(宇部興産, 特開昭58—6205; 6206)

f. 芳香族ポリイミド多孔質膜をつくり, 芳香族ポリアミック酸溶液を塗布, 加熱して得る膜や耐熱のポ

リ(2,6-ジフェニルフェニレンオキシド)やポリスルホンの溶液を塗布乾燥し, 一酸化炭素に対する分離性の高い膜を得る。

(宇部興産, 特開昭58—8513; 8514; 58—8735)

g. 芳香族ポリマーの薄膜を反応性官能基を有するヘキサメチレンジイソシアナートエチレンジプロマイドで一部架橋, 必要によりイミド環を形成させた膜を得る。(宇部興産, 特開昭58—5344)

B) その他の水素およびヘリウムの分離膜

a. 微多孔質ポリ(4-メチルペンテン-1)にたとえばポリメチルメタクリレート(1%キシレン溶液を1g/m²で塗布した膜を得る。

$R_{H_2} = 0.15 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$. $R_{CH_4} = 0.00049$
水素とメタンの透過速度比は306となる。

(旭ダウ, 特開昭57—132530)

b. N-アシル化複素環式溶剤を含有する液状担体中の膜形成重合体の溶液をプレカーサの形態で与え, 次に水を包含する液状凝固剤中で凝固させることにより水素分離に適した異方性中空繊維を形成する。

(モンサント, 特開昭55—149330)

c. ポリアクリロニトリルの多孔質膜で, 表面活性層を有する膜。水素と一酸化炭素の分離, 天然ガスからヘリウムの回収に適する。

(三菱レイヨン, 特開昭56—111005)

d. ビニルピリジンとアクリル酸またはメタアクリル酸エステルとのラジカル重合, アニオン重合の共重合体を原料とし, 厚さ0.01~500μの膜。天然ガスからヘリウムの回収に適する。

(帝人, 特開昭56—166903)

C) ポリグルタミン酸膜

筆者は主鎖が剛直なα-ヘリックス構造を有するポリ(α-アミノ酸)膜では側鎖構造の大きさが, 気体透過性に大きく影響するものと考え研究を続けてきた。各種の気体の透過性をまとめて表6に, また窒素に対する水素の分離を図-2にまとめた。この結果,

表6 ポリ(α-アミノ酸)膜の気体透過性⁵⁾

Membrane	$P \times 10^{10}$, cc(STP) · cm/cm ² · sec · cmHg, 20°C				
	O ₂	H ₂	CO ₂	Ar	N ₂
PLL (Poly-L-leucine)	8.61	54.1	38.3	7.54	1.92
PMLG(Poly-γ-methyl-L-glu)	0.81	6.10	10.6	0.58	0.23
PMt (Poly-L-methionine)	0.41	3.04	4.31	0.25	0.09
PBLG (Poly-γ-benzyl-L-glu.)	0.28	2.42	1.67	0.15	0.06
PLY-Z (Poly-N ^E -carboboxy-L-lys.)	0.02	0.43	0.10	0.01	0.003
PG (Poly-L-glu)	0.0006	0.12	0.006	0.0004	0.0001

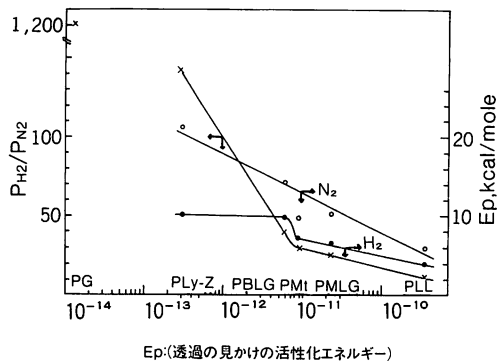


図-2 ポリ(α-アミノ酸)膜とP_{N2}と水素/窒素の分離性およびEp(水素), Ep(窒素)⁵⁾

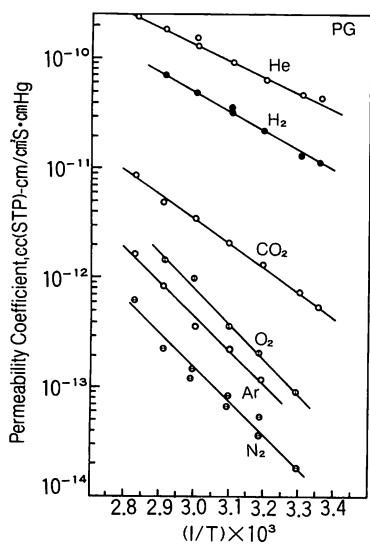


図-3 ポリグルタミン酸膜の気体透過性の温度依存性⁵⁾

側鎖構造が大きくなると膜は緻密になることがわかるが、ポリグルタミン酸膜ではカルボキシル基の水素結合により、α-ヘリックス間隙は非常に緻密となり、水素やヘリウムのような小さな気体の拡散のみが生じ、大きな気体はほとんど拡散し得ない。したがって、水素と窒素あるいはヘリウムと窒素の透過性係数比は極めて大きくなる。すなわち、 $P_{H_2}/P_{N_2}=1,200$, $P_{He}/P_{N_2}=4,000$ である。このポリグルタミン酸膜の気体透過係数の温度依存性を図-3に示した。高温においても分離性は低下していないことが明らかである。ただしこの型の膜は水蒸気存在で分離性が低下するおそれがある。

5.2. 実用化された水素分離膜——多成分膜 (multi-component membrane)^{6,7)}

一般には、孔径が大きく、膜透過速度が物質の粘性に逆比例するハーゲン・ポアズイユ流れを示す多孔質の基材が用いられるので、塗布層が分離機能を示すのが普通である。しかし、分離係数が大きい高分子素材で多孔質膜がつくられるとき、非貫通孔を有し、この部分が超薄層として得られる場合がある。模式的に示すと、図-4のごとくなる。図-4のBの部分は貫通孔であるが、Aの部分は非貫通孔であり、この部分は l_1 の厚さの均質層であるから、この部分の気体分離性を利用

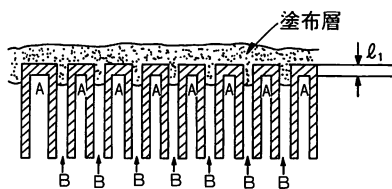


図-4 多成分膜における非貫通孔、貫通孔と塗布層の模式図

表7 ポリジメチルシロキサン系+多孔質ポリスルホン複合膜のH₂/COの分離性能⁷⁾

	α-メチルスチレン/ジメチルシロキサンプロック共重合体 + ポリスルホン多孔質	架橋ジメチルシロキサン + ポリスルホン多孔質
供給ガス	H ₂ , CO	H ₂ , CO
塗布物質の分離係数	2.1	2.3
多孔質層の分離係数	3.0	3.23
H ₂ の透過速度*1	5.3×10 ⁻⁴	2.06×10 ⁻⁴
複合膜の分離係数	15.6	21.2
複合膜のH ₂ の透過速度*1	6.7×10 ⁻⁵	3.6×10 ⁻⁵
ポリスルホンのH ₂ /COの分離係数	40	40

* 1 cm³(STP)/cm²·sec·cmHg

表8 モンサントの多成分膜によるアンモニア合成の廃ガス中の水素の分離・濃縮⁸⁾

組成 (モル%)	水スクラバー へ*の供給	分離膜へ の供給	透過側の 気体の組成
水素	61.0	62.2	87.3
窒素	20.5	20.9	7.1
メタン	10.5	10.7	3.6
アルゴン	6.0	6.1	2.0
アンモニア	2.0	<200ppm	—
圧力, kg/cm ²	140.6	140.6	70.3
温度, °C	4	32	32
流速, N m ³ /hr	3,868	3,821	1,591

* アンモニアを除去するための洗浄

することが可能である。このためには、Bの貫通孔の“孔埋め”を行う必要がある。このミクロな孔の部分のみを埋め込むのは困難であるため、多孔質膜の表面全体を塗布することになる。この形果、分離性を有する超薄層部分も覆われるから、塗布材料としてはただ透過係数が大きければよい。このために最も気体透過性の大きいポリジメチルシロキサンやその誘導体が塗布されたのが多成分膜と称せられているものである。この型の複合膜の分離性を表7に示した⁷⁾。多孔膜基材であるポリスルホンの水素/一酸化炭素の透過係数比が約3であることは分子量の平方根比(CO/H₂)が3.74であることから、クヌーセン流を示す微多孔膜である。塗布後の多成分膜でも分離係数がポリスルホンの40に較べて、15~21であるのは貫通孔の部分の覆う

ポリジメチルシロキサン膜の低い分離性が作用しているからであろう。また、アンモニア合成の廃ガス中の水素の分離濃縮の例を表8に示した⁸⁾。

6. あとがき

高分子膜の気体透過性、特に水素の分離性について概略を述べた。この分野は現在、最も研究が盛んであり、この原稿を記している間にも、C1化学における水素/一酸化炭素の膜分離の研究結果が7月7日(昭和84年)に発表される案内が着いた。高分子膜の気体分離が工業化されている系であり、今後、飛躍的な発展が期待される。

参 考 文 献

- 1) 高分子学会・高分子と吸湿委員会編；「材料と水分ハンドブック」共立出版，昭和43年。
- 2) 仲川 勤 監修；「ガス分離技術および膜の産業利用」フジテクノシステム，昭和58年。
- 3) S. A. Stern, W. P. Walawender, Separ. Sci., 4 (2), 129(April, 1969)
- 4) F. P. Mc Candless, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11 (4), 470(1972).
- 5) T. Nakagawa, N. Minoura and Y. Fujiwara, J. Memb. Sci., 18, 111(1984).
- 6) J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, J. Memb. Sci., 8, 233(1981).
- 7) モンサント・カンパニー USP 4,230,463.
- 8) モンサント・カンパニーより提供された資料より。

