

# 気体分離用高分子膜の素材設計と特色

## Design and Features of Membrane Materials for Gas Separation

仲 川 勤\*

Tsutomu Nakagawa

### 1. はじめに

膜による気体分離は、相変化を伴わないから、エネルギー的に有利であるといわれて、1950年頃より米国で、空気から酸素の濃縮、天然ガスからヘリウムの分離、石油精製の際の水素の分離濃縮など、パイロットプラント的な規模で試みられて来た<sup>1)</sup>。古くから高分子膜の気体の透過機構について、物理化学者の多くの研究<sup>2)</sup>があり、工業的な気体分離に重要な示唆を与えて来たといえよう。しかし、物理化学者の対象はその時点で入手できる高分子に限定されていた。約30年前から、合成高分子化学の進歩により、数多くの種類の高分子が合成され、気体の透過性が調べられて来ている。このような材料面からの情報と、省エネルギー的な分離技術の開発の要求から、現在、最も関心の高い分野となっている。

さて、混合気体の分離に、どのような膜を設計すれば良いかが、簡単に行えるならば、分離膜の開発の問題は解決しているはずであるが、現実はそのようなことはない。ここでは、「設計」というには遠いが、どのような考え方で分離膜が研究されて来ているかを述べることになる。

### 2. 膜透過の原理

以下の記述の理解を容易にするために、簡単に膜透過の原理を説明する。

膜に孔があいている場合、気体分子は小さいから、どの成分の気体も孔を透過するから、透過速度は大きい、分離性は低い。孔としての毛細管の中を気体が移動するとき、孔径  $r$  と気体が互に衝突するまでの平均距離  $\lambda$  の間に  $r/\lambda > 5$  の関係があるときは、気体の透過速度は気体の粘性に逆比例する。詳しくは(1)式で示される<sup>3)</sup>。孔径としては100 Å以上である。

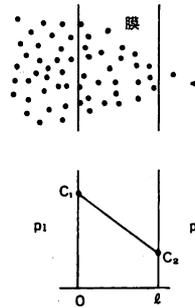


図-1 気体の膜への溶解と濃度勾配の形成

$$q = \frac{r^4 \epsilon}{8\eta} \cdot \frac{(P_1 - P_2)(P_1 - P_2)}{\ell \cdot RT} \quad (1)$$

ここで、 $\epsilon$  は膜の多孔度、 $\eta$  は気体の粘性、 $P_1$   $P_2$  は膜の両側の圧力、 $\ell$  は管の長さ、したがって膜厚である。さらに、孔径が小さくなって  $r/\lambda < 1$  となると、気体の細孔内の移動は分子量の平方根に逆比例するようになる(2)式。これをクヌーセン流れを示す膜という。

$$q = \frac{4}{3} r \epsilon \left( \frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{(P_1 - P_2)}{\ell \cdot RT} \quad (2)$$

$M$  は気体の分子量、 $R$  は気体定数である。気体の分子量は二酸化イオウ64、二酸化炭素44、ヘリウム4、水素2であるから、平方根の比となると、せいぜい5であり、これが分離係数となる。

さらに水径が小さくなって、ポリエチレンのフィルムのように“水ももらさぬ”膜となると、気体のこの膜の透過の機構は一変し、いわゆる非多孔膜の透過機構となる。非多孔膜は溶解・拡散の膜ともいわれるように、気体分子は膜の孔に相当する高分子鎖間隙にはストレートに入り得ず、膜の界面で気体の溶解で生じた濃度勾配を駆動力として移動する(図-1)。膜を透過する気体の量は

\* 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

表1 工業的に生産されている高分子膜の気体透過性 (30°C)

No.	フィルム	P(O <sub>2</sub> )×10 <sup>10</sup>	P(He)×10 <sup>10</sup>	P(CO <sub>2</sub> )×10 <sup>10</sup>	P(H <sub>2</sub> O)×10 <sup>10</sup>
1	ポリアクリロニトリル	0.0003	0.53	0.0018	300
2	ポリメタクリロニトリル	0.0012		0.0032	410
3	Lopac (Monsanto co.) <sup>a)</sup>	0.0035		0.0108	340
4	ポリ塩化ビニリデン	0.0053	0.31	0.029	1.0
5	Barex (Sohio co.) <sup>a)</sup>	0.0054		0.018	660
6	ポリエチレンテレフタレート	0.035	1.32	0.17	175
7	ナイロン-6	0.038	0.53	0.16	275
8	ポリ塩化ビニル (無可塑)	0.045	2.05	0.16	275
9	ポリエチレン (密度 0.964)	0.40	1.14	1.80	12
10	酢酸セルロース (無可塑)	0.80	16.0	2.40	6800
11	ブチルゴム	1.30		5.18	120
12	ポリカーボネート	1.40		8.0	1400
13	ポリプロピレン (密度 0.907)	2.20	38.0	9.2	65
14	ポリスチレン	2.63	18.7	10.5	1200
15	ポリエチレン (密度 0.922)	6.90	4.9	28.0	90
16	ネオプレン	4.0		25.8	910
17	テフロン	4.9		12.7	33
18	ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)	15.8		75.7	4060
19	天然ゴム	23.3		153	2600
20	ポリ(4-メチルペンテン-1)	32.3	101	92.6	
21	ポリジメチルシロキサン	605	233	3240	40000

a) アクリロニトリルの含有率の高い共重合体, b) 単位: cm<sup>3</sup>(STP), cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg

$$q = \frac{P}{\ell} (P_1 - P_2) \quad (3)$$

$$P = D \cdot S \quad (4)$$

Pは透過係数, Dは拡散係数, Sは溶解度係数である。

したがって, 膜の設計は多孔質では孔径, 多孔度の制御, 非多孔膜では透過係数の大きい膜素材, 厚さ $\ell$ を薄くできる膜素材, 高い圧力差に耐える膜素材を得ることである。これらの性質は高分子によって大きく異なるからである。表1に工業的に生産されている高分子膜の気体透過係数を示す。

### 3. 分離の対象となる混合気体の型と膜素材の設計

#### 3.1 分離の対象となる混合気体の型

気体の種類は多いが, 分離の対象となる混合気体を次のように分類してみる。(A) 水素, ヘリウムのような小さい分子と他の大きな気体との混合系, (B) 酸素, 窒素のように分子径, 分子量が類似している系, (C) 二酸化炭素, 二酸化イオウのように膜への気体溶解度係数が大きい気体と他の気体の混合系, (D) 錯体を形成する気体と形成しない気体の混合系で, (C)の型とも関連する。

#### (1) 水素またはヘリウムの分離用高分子膜の設計

この混合系でも分離の要求性能によって膜素材は異なる。(a) 天然ガス中のヘリウムのように濃度が0.1%と低く, 3段階の膜透過で60%まで濃縮する, (b) 化学工業で, 水素濃度60%から90%あるいはそれ以上に濃縮する, (c) CI化学における合成ガスH<sub>2</sub>/COの分離のように100°C以上に耐え, 分離係数\* 50以上で行う, などのケースがある。水素, ヘリウム, 窒素, メタン, 一酸化炭素等の気体の溶解度係数は, 高分子膜の化学構造が異なっても, それほど大きくは異なるから, 溶解度係数を利用する分離は困難で, 拡散係数の差を利用する。膜を構成する高分子鎖間隙が狭く, 水素やヘリウムは拡散し得るが, 窒素や一酸化炭素のように大きい分子は拡散し難い場合には水素, ヘリウムの他の気体に体する分離性は大きくなる。表1の高分子膜では, 酢酸セルロースより透過係数の小さいものでは,

\* 分離係数 $\alpha$ は透過側の分圧比対供給側の分圧比

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_{A2}/P_{B2}}{P_{A1}/P_{B1}} = \frac{P_{A2} P_{B1}}{P_{A1} P_{B2}} \quad P: \text{分圧}$$

で定義されるが, 便宜上透過係数比が用いられることが多い。

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad P: \text{透過係数}$$

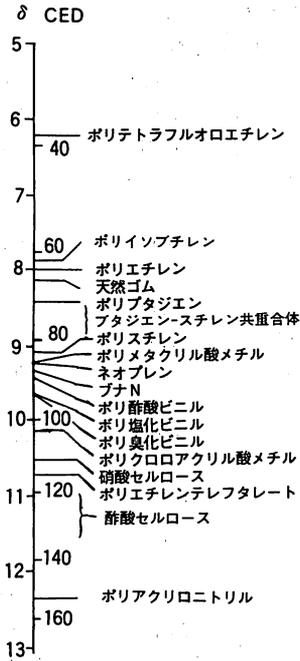


図-2 高分子の分子間凝集エネルギー密度(CED) および溶解度パラメータ (δ)

$P_{He}/P_{N_2}$ が100以上,  $P_{H_2}/P_{N_2}$ で35以上の値を示す。カナダで天然ガス中のヘリウムの分離にも酢酸セルロース膜が用いられた。著者らの研究例では、側鎖構造が直接影響する主鎖がα-ヘリックス構造を有する高分子で、側鎖基が水素結合で緻密な網目構造を示すポリグルタミン酸膜では $P_{H_2}/P_{N_2}$ が1,200という大きな値が得られている<sup>4)</sup>。

高分子鎖間の相互作用が大きいほど、分子間隙は小さくなるが、この判断は、分子間凝集エネルギー密度でなされる場合がある。図-2には種々の高分子の分子間凝集エネルギー密度を示す。この平方根は溶解度パラメータと呼ばれ、高分子を溶かす溶媒を見出す時の尺度に利用される値である。たとえば、ポリアクリロニトリルは分子間凝集エネルギーが大きく分子間隙も緻密である。この高分子では、水素と窒素の分離性は大きくても、透過係数の値、そのものが小さくなる。透過速度Rは透過係数だけでなく、P/ℓと厚さℓが重要となり、これがいかに小さく成り得るが問題である。もし、 $10^{-5}$  cm (0.1 μm) の膜厚が達成できるとすれば、透過係数が $10^{-10}$  cm<sup>3</sup> (STP)・cm/cm<sup>2</sup>・s・cm Hgのオーダーで、 $10^{-5}$  cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>2</sup>・s・cm Hgが得られる。 $10^{-10}$ ~ $10^{-11}$ が透過係数として低い側のリミットと考えられる。

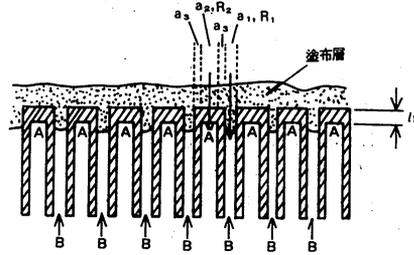


図-3 多成分膜における非貫通孔、貫通孔と塗布層の模式図

ポリスルホンからクヌーセン流れを示す微多孔膜を容易に得ることができるが、この高分子は $P_{H_2}/P_{CO}$ が40という膜素材である。この微多孔膜の孔をシリコンゴムのように分離はほとんどないが、透過係数の大きい高分子で埋め、図-3に模式的に示す膜断面図から明らかなように、非貫通孔を利用することで、分離性を少なくとも、クヌーセン流れの、 $H_2/CO$ の平方根比の逆数3.7より大きくすることができる。モンサント社の“プリズムセパレータ”はこの種の膜である。図-3の膜の構成で、孔を埋めたシリコンゴムの層と非貫通孔を被覆しているシリコンゴムと膜素材からなる“複合膜”の層を透過する気体の和で透過量が得られるとする ( $a_3$ からの透過の寄与を無視)。

$$q \doteq \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} (p_1 - p_2) a_2 + R_1 (p_1 - p_2) a_1 \quad (5)$$

RはP/ℓで与えられる透過速度,  $a_1, a_2$ はそれぞれ微孔の面積の割合および微孔を除く部分の面積の割合で ( $a_1 + a_2 + a_3 = 1$ ) ある。(5)式の第1項は複合膜の二層モデルから計算された透過量であり、第2項は孔を埋めたシリコンゴム層を透過する気体の量である。Henisらは別のモデルで透過性を計算している<sup>5)</sup>が、(5)式の方がわかり易い。膜素材をポリスルホンからポリアクリロニトリル、酢酸セルロース等にかえ、超薄層を有する微多孔膜が得られるならば、同様の手法で、水素分離性は20~30程度で、高い透過速度の分離膜を得ることができる。ポリイミドも分子間隙の緻密な耐熱性高分子である。デュボン社の“カプトン”、宇部興産の“ユービレックス”があるが、ジアミノジフェニルエーテル部分は化学式が同じであっても、テトラカルボン酸基が結合している部分の構造によって水素の透過係数や $P_{H_2}/P_{CO}$ が異なるので、種々のポリイミドを合成することで、さらにすぐれた耐熱性の水素分離膜が得られよう。カプトンの $P_{H_2}/P_{CO}$ は室温で70、ユービレックスでは100以上の値が得られている。

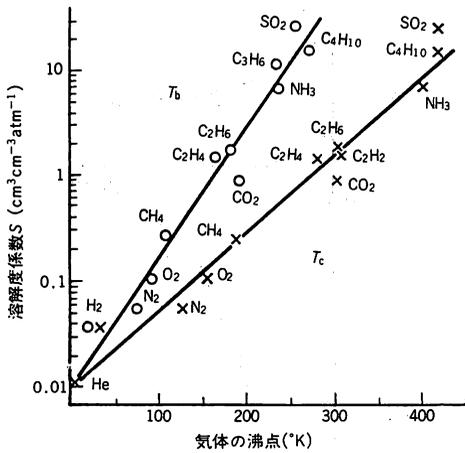
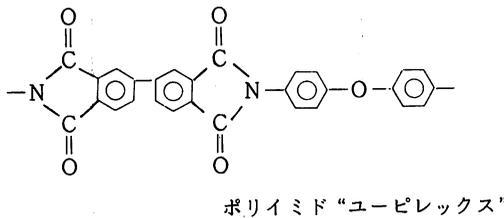
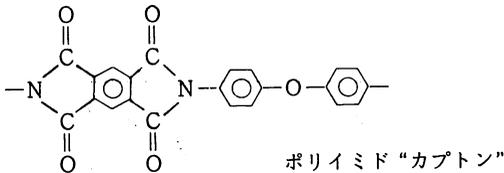


図-4 天然ゴムに対する気体の沸点と溶解度係数 (25°C),  $T_b$ : 沸点,  $T_c$ : 臨界温度



(2) 二酸化炭素など凝縮性気体の分離用高分子の設計

高分子膜の化学構造が異なり、気体の透過係数が桁違いに異なっても、特定の気体たとえば二酸化炭素に限定すると、膜に対する溶解度係数はそれほど大きくは変化しない。そこで、天然ゴムを高分子膜の代表として、気体の溶解度係数を沸点と臨界温度でプロットすると、図-4となる<sup>6)</sup>。このことは沸点の高い気体は溶解度係数が大きいことがわかる。一方、拡散係数は分子径の大きい気体ほど小さいから、この二つの積である透過係数はそれほど大きくはならない。しかし、窒素やメタンなどと比較すると大きな透過係数である。一般の高分子膜では窒素を1とすると二酸化炭素は15~30の大きさである。したがって、二酸化炭素、二酸化イオウを窒素と分離するには分離係数は、どの高分子膜を用いても似たような値であり、分離には透過係数の大きい膜素材を用いれば良いことになる。しかし、

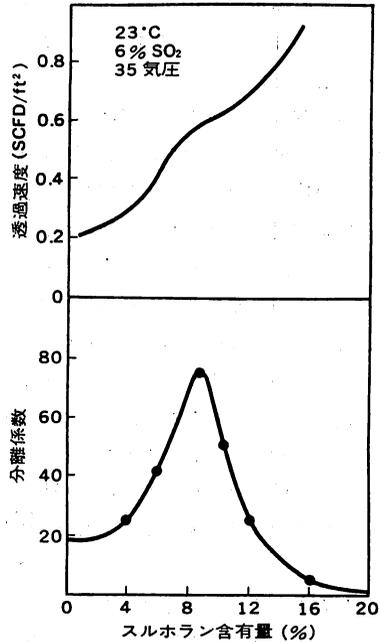


図-5 ポリフッ化ビニリデン膜の改良

より高い透過性、分離性を得るには、凝縮性気体に大きい溶解性を示す物質を膜に添加してやれば良いであろう。このような考えで、スルホランと呼ばれ高沸点液体をポリフッ化ビニリデンに添加し、二酸化イオウと窒素の透過性を調べた結果が図-5<sup>7)</sup>である。未添加の膜の分離係数が18から添加によって最高80の値が得られている。しかし、スルホランの添加量が8%を越えると透過速度は増加をつづけるが、分離係数が急速に低下してくる。ここに膜設計の難かしさがある。スルホランのような油状の物質は高分子に対し可塑化効果を示す。この結果、窒素の拡散係数も著しく増大することによるのであろう。

同様の考え方で、ポリアクリル酸エステル膜に、二酸化イオウ、二酸化炭素に溶解性の高いエチレングリコールを50%添加すると、二酸化イオウの透過係数  $5 \times 10^{-7}$ 、窒素に対する分離係数1100という高い値を示す膜<sup>8)</sup>が得られている。

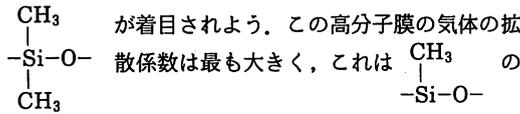
高分子膜に対する大きな気体の溶解度係数は、必ずしも類似の化学構造から期待できない。たとえば二酸化炭素  $CO_2$  に似た構造のポリアクリル酸エステル  $-CH_2-CH_2-CO_2R$  にしても  $P_{CO_2}/P_{N_2} = 31$  でやや大きいとは言え、添加物の効果には遠く及ばない。高分子マトリックスに気体が溶解すると液状の添加物質に溶解するのは溶解する量が異なる。気体の透過係数が大きい一般の高分子膜は二酸化イオウや二酸化炭素に

対しても大きいから、ポリジメチルシロキサン、ポリ(4-メチルペンテン-1) (表1参照)などをそのまま用いることができる。

(3) 酸素と窒素の分離用高分子膜の設計

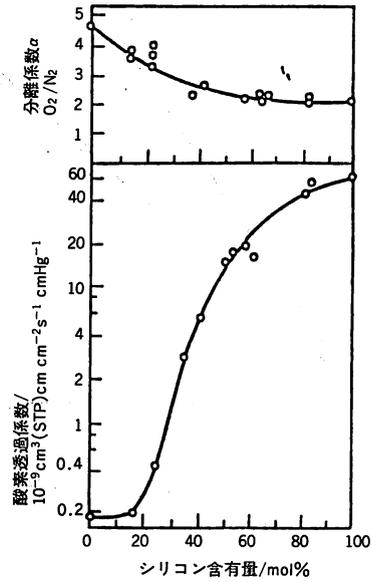
酸素富化空気の製造に関心が高いが、要求性能は大きくわけて燃焼用と医療用により異なる。前者では、得られる酸素濃度は28%~30%で良いが、大きい透過量が必要である。これに対し、後者は医療的な効果から酸素濃度40%が必要であるが透過量は4~8 l/分で良い。これによって設計すべき膜素材が異なる。

燃焼用：膜厚が関与するといっても、透過係数が大きい方が透過量には有利であるから、まず透過係数が最も大きいポリジメチルシロキサンの基本構造である

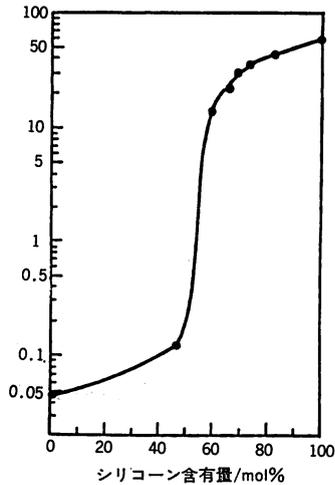


分子間隙が大きいこと、-Si-O-を軸に回転するエネルギーが極めて小さいことによる。分子間隙が広いということは拡散係数のちがいにとづく分離性は期待できない。ポリジメチルシロキサン膜の酸素/窒素の分離係数2というのは、一般の高分子膜が3~5、場合によっては6~10という分離係数を示すことを考えると低い。しかし、30%の酸素濃度はこの膜を用いる1段階の透過で得られるからあとは膜厚の問題が残る。知られているところでは、ポリジメチルシロキサンは25μm以下の薄膜が得られ難く、このため共重合体が考えられた。ポリジメチルシロキサンは縮合型の高分子であり、水酸基とエーテル結合で長鎖となるジオール型のモノマーとの共重合体が考えられる。最初に行われたのは、ポリジメチルシロキサンとビスフェノールAを含むポリカーボネートとのブロック共重合体である。

この共重合体膜の酸素の透過係数及び分離係数に対するジメチルシロキサン単位の影響を図-6に示す。ポリカーボネートの酸素の透過係数は $1.8 \times 10^{-10}$ でポリ



(a)



(b)

図-6 ポリカーボネート-ジメチルシロキサン(a)、ポリビニルフェノール-ジメチルシロキサン(b)の共重合体膜の酸素透過係数に対するシリコン含有量の影響

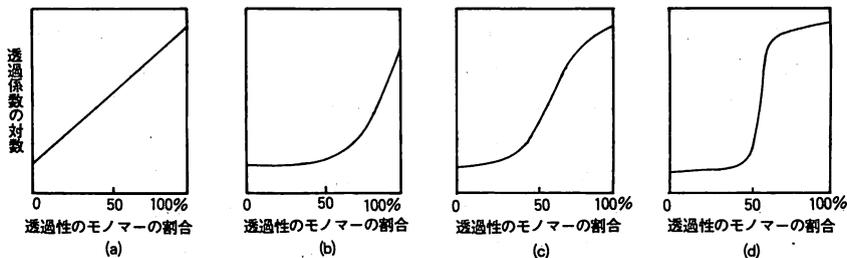


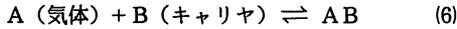
図-7 透過性のモノマーの割合と共重合体膜の透過性の型



は $10^{-8}$ ~ $10^{-9}$ の透過係数の増大と薄膜化が興味深い。  
 酸素も錯体を形成し得るが、これについては次項で述べる。

#### (4) 錯体を形成し得る気体の分離用高分子膜

非多孔膜で、気体の選択的な膜へのとり込みを、その物理化学的な親和性にもとづく“溶解”という現象を利用することについては前述した。これを拡張して可逆的な化学反応である錯体形成反応によって、選択的に特定の気体を分離する膜を設計することができる。



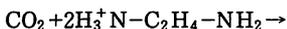
$$\frac{[AB]}{[A][B]} = \text{安定化定数} \quad (7)$$

この反応を利用した膜分離系を単純な溶解-拡散を利用した場合と比較して、図-8に示す。このような透過は促進輸送と呼ばれる。図-8(b)は移動キャリアの例で、酸素-ヘモグロビンの系がこれである。ヘモグロビンでは実用的な膜に用い難いが、これと類似の性質を示すコバルト錯体が見出され(古くから知られていたが)、膜に加えられ、酸素富化膜として研究されている。移動キャリアでは多孔膜の孔に、キャリアを溶解した溶液を保持させた“液体膜”の形態をとることになる。コバルト錯体を添加した膜では、酸素の透過係数 $2.8 \times 10^{-8}$ 、酸素/窒素の分離係数9という大きい値が得られている<sup>14)</sup>。Ag<sup>+</sup>を移動キャリアとしてエチレンやプロピレンをエタン、プロパン等で分離するのも同様の考えであり、安定化定数約90を示すこの系で、分離係数200以上の膜がある。移動キャリアの透過速度は次式で示される。

$$J_A = \frac{\Delta \mu_A}{ResA} \left( 1 + \frac{ResA}{ResB + ResAB} \right) \quad (8)$$

ここで、ResAは、Aの単純拡散による抵抗(透過速度の逆数)、ResB、ResABはそれぞれキャリアおよび錯体の膜内の移動の抵抗である<sup>15)</sup>(図-8参照)。したがって、キャリアB、錯体ABの分子径が余り大きくなると、促進輸送の効果を示す(8)式の第2項が小さくなるのが考えられる。

固定キャリアによる気体分離膜では二酸化炭素が、ジアミンと次の反応でカルバマートを生成する反応を利用する。



ポリ四フッ化エチレンにスルホン化されたポリスチレンをグラフトし、強酸性イオン交換膜とした後、エチレンジアミンに浸漬して膜を調整する。この膜では

二酸化炭素/窒素の分離係数600という高い値が得られている<sup>16)</sup>。

#### 4. あとがき

混合気体の型とこれに対応する気体分離膜の設計に役立つべく、これまでの研究を基に筆者の考え方をまとめてみた。設計には当然、理論的根拠が必要であるが、詳細は尚、実験結果に依存する要素も多い。“こんなはずではなかった”膜が得られても、設計のどこに誤りがあったのか詳細に点検して、より秀れた分離膜を実用化して行きたいものである。

#### 参考文献

- 1) 仲川 勤, 化学装置, **21**, (7), 25 (1979).
- 2) たとえば, R.M.Barrer, Nature, **140**, 106 (1937).
- 3) D.F.Bradley and R.W.Baker, Polymer Engineering and Science, **11**, (No 4), 284 (1971).
- 4) T.Nakagawa, Y.Fujiwara, N.Minoura, J.Memb.Sci., **18**, 111 (1984).
- 5) J.M.S.Henis and M.K.Tripodi, ibid, **8**, 233 (1981).
- 6) J.Van Amerongen, Rubb. Chem. Technol., **37**, 1103 (1964).
- 7) D.R.Seidrel, F.P.Mc Candles, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., **13**, 76 (1972).
- 8) D.L.Kuehne, et al., ibid, **19**, 609, 616 (1980).
- 9) W.J.Ward, W.R.Browall and R.M.Salomme, J.Membrane Sci., **1**, 99 (1976).
- 10) 仲川 勤, 膜, **1**, 93 (1976).
- 11) 浅川史朗ら, National Technical Report **29**, No 1, 93 (Feb. 1983).
- 12) 田嶋一郎ら, Polymer Preprints, Japan, **33**, No 7, 1795 (1984).
- 13) T.Kajiyama, S.Washizu and Y.Ohmori, J.Membrane Science, (1985) in press.
- 14) ベンド・リサーチ・コーポレーテッド, 特開昭59-12707
- 15) A.Katchalsky, P.F.Curran, 生物物理学における非平衡の熱力学, 青野 修他訳, みすず書房, 東京 (1975).
- 16) O.H.LeBlanc, Jr., W.J.Ward, S.L.Matson, S.G.Kimura, J.Membrane Sci., **6**, 339 (1980).