

促進輸送膜による気体分離

Separation of Gases with Facilitated Transport Membranes

鹿川 修一*・川上 満泰**

Shuichi Kagawa Mitsuyasu Kawakami

1. はじめに

気体分離膜として要求される基本的性能は高透過性と高選択性である。しかし、膜への溶解性および膜中での拡散性が気体によって異なることを利用する通常の高分子膜においてこれらを両立させることは極めて困難である。高性能分離膜の開発には新しい観点からのブレイクスルーが必要であり、その一つの方法として、最近、促進輸送膜が注目を浴びている¹⁻⁵⁾。

特定の気体分子と可逆的に反応するキャリアー（担体）を膜中に加えることによってキャリアーを媒介とする輸送が付加的に生じ、その気体の透過速度が増大する場合、これを促進輸送という。キャリアーを媒介とする輸送が生体内で起こることは古くから知られているところであり、気体の促進輸送に関する研究もまずヘモグロビンやミオグロビンによる O_2 の輸送機構を検討することから始まった。しかし、これらの天然 O_2 キャリアーは生体外では不安定なため、基礎的研究対象とはなりえても、気体分離への応用はまったく期待できないものであった。実用的な意義をもつ促進輸送膜として最初に登場したのは1967年WardとRobbらによって開発された CO_2 分離膜である⁶⁾。彼らはCs HCO_3 水溶液膜において CO_2/O_2 透過係数比が4,100にも達することを見出した。これを契機に、その後研究対象気体が拡げられ、 H_2S 、 CO 、オレフィン、 NO 等の促進輸送系が次々と開発されると共に、促進輸送の理論についても進展をみた。一方 O_2 については、室温付近で O_2 を可逆的に吸脱着しかつ安定な人工 O_2 キャリアーの開発を目指して多くの研究がなされてきたが、人工 O_2 キャリアーの合成は難しく、なかなか成功に至らなかった。このような中で、昨年米国Bend Research社の人工 O_2 キャリアーによる O_2 促進輸送

膜の特許が公開され⁷⁾、話題を呼んでいる。特許によれば O_2/N_2 分離係数は最高30、1段の操作で空気から88% O_2 富化空気を得ることができる。促進輸送膜の実用化に際してはキャリアーの寿命、成膜法、膜のジュール化等解決すべき課題は多いが、他に換えがたい高選択透過性の故にこの種の膜に対する期待は大きい。

ここでは気体の促進輸送の理論を概説した後に、促進輸送膜について研究の現況を紹介する。

2. 促進輸送の理論

促進輸送を数学的に解析する場合、反応モデルとして次の可逆2分子反応が一般に用いられる。



ここでAは被輸送分子、Bはキャリアー、ABは反応により生成する複合物である。この反応モデルは O_2 、 CO -ヘモグロビンや $NO-Fe^{2+}$ 系だけでなく、 $CO_2-HCO_3^-$ のようなかなり複雑な系にも数式を無次元化することにより適用できる。膜中では反応(1)を伴いながら図-1に示すような濃度分布が生じ、その濃度勾配に従ってAとABは右方向へ、Bは左方向へ拡散すること

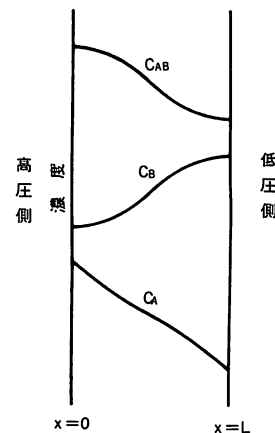


図-1 促進輸送膜の濃度プロファイル

* 長崎大学工学部工業化学科教授
〒852 長崎市文教町1-14

** 長崎大学工学部工業化学科助手

によりAの輸送が起こる。

定常状態では物質収支から次の関係が成立する。

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_1 C_A C_B - k_2 C_{AB} \quad (2)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = k_1 C_A C_B - k_2 C_{AB} \quad (3)$$

$$D_{AB} \frac{d^2 C_{AB}}{dx^2} = k_2 C_{AB} - k_1 C_A C_B \quad (4)$$

ここでDは拡散係数、Cは濃度を表わす。境界条件は次の通りである。

$$x=0 \text{ において, } C_A = C_A^0, \frac{dC_B}{dx} = \frac{dC_{AB}}{dx} = 0 \quad (5)$$

$$x=L \text{ において, } C_A = C_A^L, \frac{dC_B}{dx} = \frac{dC_{AB}}{dx} = 0 \quad (6)$$

$$\int_0^L (C_B + C_{AB}) dx = C_T L \quad (7)$$

ただしLは膜厚、 C_T は初めに加えたキャリアーの濃度である。さらに、解析を簡単にするために一般に $D_B = D_{AB}$ が仮定される。キャリアーと複合物の大きさはほぼ似たようなものだから、妥当な仮定である。

式(2)~(4)の解析解はWardにより二つの極限について導かれている⁸⁾。一つは反応(1)が十分に速く、膜中のいかなる点においても反応の平衡が成立し、拡散が律速の場合である。このとき膜を透過するAの全流束 J_T は次式で与えられる。

$$J_T = \frac{D_A}{L} (C_A^0 - C_A^L) + \frac{D_{AB} K_{eq} C_T}{L(1 + K_{eq} C_A^0)(1 + K_{eq} C_A^L)} (C_A^0 - C_A^L) \quad (8)$$

ここで K_{eq} は反応の平衡定数で、 $K_{eq} = k_1/k_2$ の関係にある。式(8)の右辺第1項は溶解-拡散に基づく流束 J_0 、第2項はキャリアー輸送による流束 J_C である。もう一つの極限は反応速度が極端に遅く、 C_B と C_{AB} が膜中一定とみなせる場合で、 J_T について次式が成立する。

$$J_T = -B_1 / \sqrt{K} \quad (9)$$

ここで

$$B_1 = \frac{K_1 C_A^L - K_2 - B_2 \cosh \sqrt{k} L}{\sinh \sqrt{k} L}$$

$B_2 = K_1 C_A^0 - K_2$, $K_1 = k_1 C_B$, $K_2 = k_2 C_{AB}$, $K = K_1/D_A$ である。

これら二つの極限の間については解析解は得られず、数値計算によらざるを得ない。反応が律速的かあるいは拡散が律速的かを判断するにはDamköhler数

$$\epsilon = k_2 L^2 / D_{AB} \quad (10)$$

が目安となる。 ϵ が大きければ拡散律速、小さければ反応律速である。

膜中で C_B 一定が仮定できる(キャリアーが大過剰の場合にこの仮定は受け入れられる) 特殊な場合についてはSmithとQuinnによって次の解析解が導かれている⁹⁾。

$$\phi = \frac{J_C}{J_0} = \frac{1 + F}{1 + (F/\phi) \tanh \phi} \quad (11)$$

ただし $F = D_{AB} K_{eq} C_B / D_A$

$$\phi = \frac{1}{2\sqrt{K}} \sqrt{\frac{k_1 C_B L^2}{D_A} \left(\frac{1 + F}{F} \right)}$$

$$C_B = C_T / (1 + K_{eq} C_A)$$

である。 ϕ は facilitation factor あるいは facilitation ratio といわれる (J_T/J_0 を facilitation factor と呼ぶこともある)。このモデルで反応律速のときは $\phi / \tanh \phi \ll F$ より、式(11)は

$$\phi = \frac{\phi}{\tanh \phi} \approx 1 + \frac{1}{12} \frac{k_1 C_B L^2}{D_A} + \dots \quad (12)$$

反応平衡のときは

$$\phi = 1 + F = 1 + \frac{D_{AB} K_{eq} C_B}{D_A} \quad (13)$$

となる。

このほかいろいろな促進輸送系について、実験結果を説明するための数値解法や近似解が発表されている。詳しくは他の総説を参照されたい^{1-3,5)}。

3. 促進輸送膜

これまでに検討されてきた促進輸送の系を表1に示す。対象気体は O_2 , CO_2 , H_2S , CO , オレフィン, NO などである。膜の媒質としては水や有機溶媒などの液体が一般に用いられる。イオン交換樹脂膜にイオン種のキャリアーを対イオンとして導入する場合も水溶液で空隙を満たす形で使用される。液体中では被輸送分子あるいはキャリアーの移動が容易であるからである。液体は、通常、多孔質支持膜の孔の中に浸させて用いられる。キャリアーとしては非揮発性の金属塩や金属錯体などがよく用いられる。

3.1 O_2

ヘモグロビンは蛋白質のグロビンと Fe^{2+} のポルフィリン錯体であるヘムとからできている。そこで種々の修飾を加えたポルフィリン錯体(I)(構造を図-2に示す)が、ヘモグロビンの機能を解明するためのモデル化合物として合成されてきた¹⁰⁻¹³⁾。一方、1938年に妻木¹⁴⁾ によってN, N'-ビス(サリチリデン)エチレンジア

ミン-Co²⁺錯体(II)が可逆的なO₂キャリアー機能を示すことが見出されて以来、同様な機能を有する金属錯体の合成が試みられてきた。代表的なものに、シッフ塩基(II~IV)、アミノ酸(V)、鎖状ポリアミン、環状ポリアミン等を配位子とするCo²⁺錯体がある¹³⁾。さらにBuschらは(VI)に代表されるシッフ塩基型のCo²⁺およびFe²⁺錯体について精力的に研究している¹⁵⁾。これまで知られているO₂キャリアーとしてはCo²⁺やFe²⁺を含む錯体が多いが、最近ではCu⁺¹⁶⁾やMn²⁺¹⁷⁾など他の金属錯体でもO₂キャリアー機能が見出されている。研究の進展と共にこれらの金属錯体のO₂キャ

リアー機能は向上し、中心金属イオンの不可逆的酸化や配位子の変性についても改善されてきている。高機能、長寿命の新しいO₂キャリアーの開発は今後ますます活発になるものと予想される。

一方、これらのO₂キャリアーを用いて実際にO₂の促進輸送が確められた例は、Bend Research社の特許等最近のものを除けばその数は少なく、生体系O₂キャリアーのヘモグロビン¹⁸⁾やミオグロビン¹⁹⁾、人工O₂キャリアーではCo²⁺-ジヒスチジン錯体(V)²⁰⁾の水溶液に限られる。しかもこれらはいずれも低性能、短寿命で実用化には至っていない。

これに対し、Bend Research社の特許は前述の通り実用化が期待できる系として注目されている。特許の実施例には主に化合物II, VIの遷移金属錯体を用いられている。代表的な膜性能を表2に示す。四座配位子の場合にはアキシャル塩基が加えられるが、これはキャリアーのO₂吸脱着性能を向上させると同時に寿命を延ばす効果があるといわれる。O₂の透過係数P(O₂)は通常の高分子膜の中で最も透過性の高いポリジメチルシロキサンのP(O₂)=50×10⁻⁹cm³・cm/cm²・s・cmHgより高い。O₂/N₂分離係数は最高で30に達し、1段の透過でO₂濃度88%の生成ガスが得られる。膜の寿命も比較的長く、3ヶ月以上に亘って約65~80%のO₂濃縮空気が得られる。

一方、筆者らは膜媒質として揮発性の低い高分子液体(例えば液体ポリエチレングリコールやポリエチレンイミン)を用いた促進輸送膜の研究を進めており、O₂についてはエチレンイミンのオリゴマーであるテトラエチレンペンタミン(tetren)液膜にCu⁺塩を加えた系において促進輸送が生じることを認めた(図-3²¹⁾)。この系ではtetrenは膜媒質であると同時に金属配位子としても働く。O₂/N₂透過速度比は高圧側圧力P_hによって変化し、P_hが低い領域では20に達する。しかし透過性能が徐々に劣化する点が大きな課題である。

3.2 CO₂

CO₂の促進輸送はO₂の場合と共に最もよく研究されている。CsHCO₃水溶液膜を用いたWardとRobb

表1 気体の促進輸送膜

気体	キャリアー	膜素材	応用
O ₂	ヘモグロビン	H ₂ O	医療用酸素富化 燃焼装置
	Co ²⁺ -ジヒスチジン	H ₂ O	
	Co ²⁺ -シッフ塩基	有機溶媒	
	Cu ⁺	液体ポリエチレンイミン	
CO ₂	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	H ₂ O	SNG ²⁾ の製造 バイオガスの 精製
	エチレンジアミン カチオン 金属塩	イオン交換樹脂 液体ポリエチレン グリコール	
H ₂ S	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	H ₂ O	石炭ガスの 脱硫
CO	Cu ⁺	H ₂ O 液体ポリエチレン イミン	合成ガスの 精製
オレ フィン	Ag ⁺	H ₂ O イオン交換樹脂	オレフィンの 回収
NO	Fe ²⁺	DMF	—

a. Substitute Natural Gas

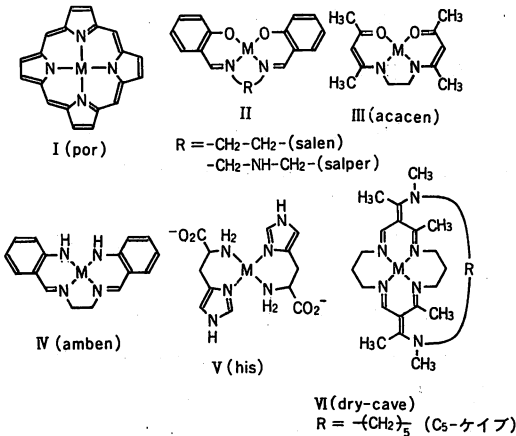
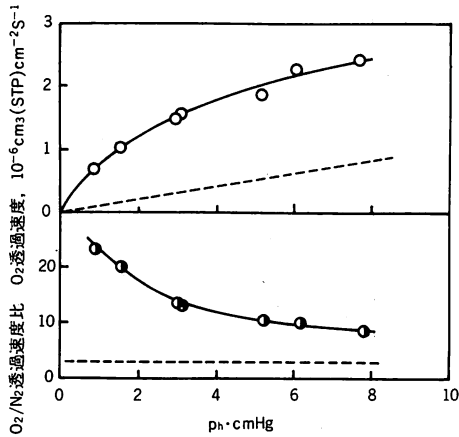


図-2 代表的な酸素キャリアー

表2 Bend Research社のO₂製造用促進輸送膜^{a)}

キャリアー	濃度 (M)	アキシャル塩基	膜媒質	O ₂ 透過係数 (10 ⁻⁹ cm ³ ・cm/cm ² ・s・cmHg)	O ₂ /N ₂ 分離係数	生成側圧力 (mmHg)	生成ガスのO ₂ 含量 (%)
Co ²⁺ -Cs-ケイブ	0.2	1-Melm	DMSO	75	25	1	87
Co ²⁺ -salpr	1.0	—	DMSO/ γ-ブチロラクトン (1/1)	150	30	2	88
Co ²⁺ -3-MeOsalen	0.3	DMAP	DMSO/DMAC (1/1)	78	11	10	72

a. 25°C, 供給側O₂分圧=160mmHg

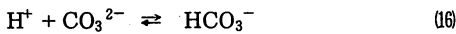
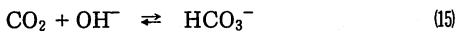
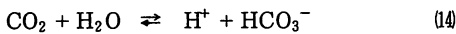


(破線はtetren のみの場合の特性を示す。)

図-3 Cu⁺-tetren (0.41mol/kg) 液膜における O₂ の促進輸送 (40°C)²¹⁾

の仕事⁶⁾が促進輸送膜による気体分離の研究に強い刺激を与えたことは前述のとおりである。彼らの結果によると CO₂/O₂ 分離係数は純水の膜で22であるのに対し、CsHCO₃ 飽和 (6.4N) 溶液の膜では1,500に増大する。ただしこの場合、塩析効果による O₂ の透過性の低下が大きな要因であり、CO₂ の透過性は約2倍に増大するだけで、J_T は平衡モデルから予想される値よりかなり小さい。

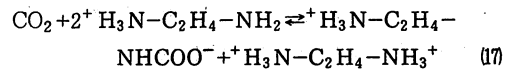
CO₂ の運搬機構は複雑で次のようないくつかの反応が含まれている：



膜の高圧側では反応(14)~(16)の正反応により HCO₃⁻ が生成し、この HCO₃⁻ が膜中を拡散して低圧側で逆反応により CO₂ を放出する。このとき生成する CO₃²⁻ は膜中を低圧側から高圧側へ拡散して戻る。三つの反応のうち(14)と(15)は(16)に比べて遅い反応である。もし反応律速であれば触媒を加えることによりキャリア輸送を増大させることができる。そこで CO₂ の水和反応(14)の触媒効果が調べられ、亜セレン酸塩、亜テルル酸塩のような弱酸のアニオン、アミン類、アミノ酸、さらには carbonic anhydrase とよばれる酵素などの添加が、分離選択性の向上に有効であることが見出された^{4, 22, 23)}。Ward と Robb によれば CsHCO₃ 飽和水溶液に触媒として亜ヒ酸ナトリウム 0.5N を加えた膜では、透過係数は純水の場合の約5倍に増大し、CO₂/O₂ 分離係数は4,100に達する⁶⁾。触媒の添加により平衡モデルが適用できるようになることも確かめられてい

る²⁴⁾。

一方、GE社の Le Blanc らはキャリアーとなるイオン種を対イオンとしてイオン交換樹脂膜に保持することを試み、エチレンジアミンモノカチオン型の膜で CO₂ の促進輸送が生じることを見出した²⁵⁾

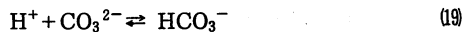


膜はポリテトラフルオロエチレンにスルホン化ポリスチレンをグラフトして得られる強酸性陽イオン交換樹脂膜をエチレンジアミン水溶液に浸漬したものである。CO₂/N₂ 分離係数600が得られている。多孔質膜の孔の中に毛細管現象により保持する従来の液膜に比べてイオン交換樹脂膜の方が保持力に優れているという。

筆者らは液体ポリエチレングリコール (PEG) に種々のアルカリあるいはアルカリ土類金属塩を加えた膜で CO₂ の輸送が促進されることを見出した²⁶⁾。これは PEG に金属カチオンが取り込まれることにより活性化された対アニオンが塩基として働き、酸塩基相互作用によって CO₂ を取り込むことを利用したものである。したがって対アニオンの塩基性が強いほど CO₂ 選択性の向上が著しくなる。またアルカリよりもアルカリ土類金属塩を用いた方がより有効である。CO₂/N₂ 透過係数比は PEG 単独では19であったものが 0.02 mol/kg の CaF₂ を加えた膜では110に向上する。

3.3 H₂S

H₂S の促進輸送は炭酸塩あるいはリン酸塩水溶液膜で認められており、Matson らは石炭ガス中の H₂S の除去への応用について検討している²⁷⁾。炭酸塩 (K₂CO₃) 溶液の場合に次の反応が膜中で生じる：



膜の高圧側で溶解した H₂S は反応(18)により HS⁻ を生じ、同時に生成する H⁺ は反応(19)により HCO₃⁻ を生じる。こうして HS⁻ と HCO₃⁻ に濃度勾配が生じ、これらのイオンは高圧側から低圧側へ拡散する。低圧側ではこれらの反応が逆方向に進行することにより H₂S が放出され、CO₃²⁻ は高圧側へ向って拡散していくことになる。供給側 H₂S 分圧 2.8psi (20psi の CO₂ が共存) のとき透過係数は約 4,000 × 10⁻⁹ cm³ · cm/cm² · s · cm Hg、H₂S/N₂ 分離係数は1,000以上に達する。反応(18)と(19)はいずれも十分に速く、したがって拡散律速と考えられている。

この膜を用いて石炭ガスの精製を行う場合、共存する CO₂ が問題となる。つまり HCO₃⁻/CO₃²⁻ 系キャリ

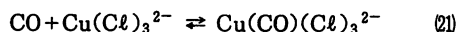
ヤーはCO₂の輸送に対してもキャリアーとなるので、その分だけH₂Sの輸送に有効なキャリアーが減少することになる。したがってH₂Sの透過性は共存するCO₂の分圧によって変化する。石炭ガスの精製プロセスではH₂Sのみを選択的に除去し、CO₂はできるだけ残存させることが要求される。そこでH₂Sの選択性のみを増大させる方法として膜の間に空隙 (gas gap) を設けることが考案された。Matsonらの結果によれば空隙層の数が増すほどH₂S/CO₂の透過速度比は増大する。これはH₂SとCO₂のキャリアー輸送を比較した場合、前者は拡散律速であるのに対し後者はどちらかといえば反応律速であるという違いによって説明される。拡散律速の場合は空隙の抵抗は無視できるが、反応律速になると空隙界面での反応の回数が増えるためにキャリアー輸送の効果は小さくなるのである。

3.4 CO

COのキャリアーとしてはヘモグロビン²⁸⁾以外ではCu⁺の錯イオンが検討されてきた。Standard Oil社のHughesとSteigelmannはアンモニアアルカリ性の塩化第一銅水溶液を用い、CO濃度40wt%のエタンとの混合ガスからCO濃度が90wt%以上に濃縮されることを見出した²⁹⁾



一方、SmithとQuinnは塩酸性下でのCl⁻との錯陰イオンCu(Cl)_x^{1-x}をキャリアーとして用いた³⁰⁾。アンモニアの代わりにCl⁻を用いると、アンモニアのような蒸気圧がないこと、およびO₂によるCu²⁺への酸化を受けにくいことなどの利点がある。彼らの用いた条件下では次の可逆反応が生じる：

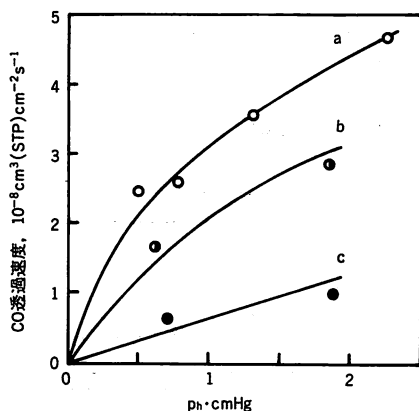
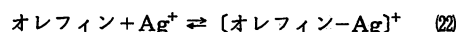


この系におけるCOの促進輸送の効果はかなり大きく、0.2M CuCl, 0.2M HCl, および1.0M KClの水溶液膜でfacilitation factor (J_T/J₀)は40に達する。

筆者らは前述のCu⁺-tetren系液膜においてO₂ばかりでなくCOの輸送も促進されることを認めた³¹⁾。図-4はCu⁺の濃度を変えた場合の結果を示したもので、キャリアー濃度が高くなるほど促進効果が増大することがわかる。本系の場合、Cu(Cl)₃²⁻-H₂O系よりは促進効果は小さいが、Cu⁺の不均化が起こりにくいことや液の蒸気圧が小さい等の特長がある。

3.5 オレフィン

エチレンやプロピレンなどのオレフィンの促進輸送にはキャリアーとしてAg⁺イオンが検討されてきた：



a: [Cu⁺] = 0.39 mol/kg, b: [Cu⁺] = 0.08 mol/kg, c: [Cu⁺] = 0

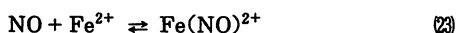
図-4 Cu⁺-tetren液膜におけるCOの促進輸送(30°C)³¹⁾

SteigelmannとHughesはAgNO₃水溶液膜を用いてエチレン41wt%を含むメタンおよびエタンとの混合ガスからエチレンが90wt%以上に濃縮されることを見出した³²⁾。また、Ag⁺水溶液にさらに第二成分として遷移金属塩あるいはアルカリ土類金属塩を添加するとキャリアー輸送の効率が向上して分離係数が増大する、という興味深い結果を得ている。たとえば1M AgNO₃水溶液ではエチレンの分離係数は約40にすぎないが、これにさらに3MのZn(NO₃)₂やAl(NO₃)₃を加えると約700にも達する。その原因は明らかでないが、高価なAg⁺塩を多量に使用しなくて済むという利点がある。

一方、LeBlancらはポリフェニレンオキドをスルホン化して得られるイオン交換樹脂をAg⁺型にした膜でエチレンの促進輸送を調べ、エチレン透過係数2,300 × 10⁻¹⁰ cm³ · cm/cm² · s · cmHg, エチレン/エタン透過係数比290を得ている²⁵⁾。

3.6 NO

NOはFe²⁺イオンと可逆的に錯体を形成する：



Wardはジメチルホルムアミド (DMF) 液膜を用いてこの反応に基づくNOの促進輸送の解析的検討を行っている³³⁾。DMFを用いたのは蒸気圧が小さいこと、および誘電率が高くてイオンの解離がほぼ完全であることなどの理由による。さらにWardはこの膜を電極の間に挿入し、膜に電流を通すことによりNOの濃度勾配がない場合でもNOの輸送が生じることを明らかにした (図-5)³³⁾。これは電流によるFe²⁺ ⇌ Fe³⁺の酸化還元反応を利用して膜中にキャリアーの濃度勾配を生じさせたものである。このように透過気体の圧力

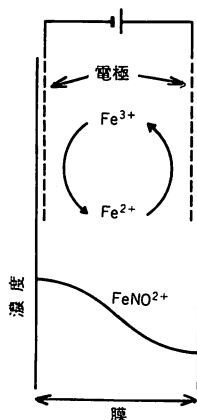


図-5 電気的に誘導されるNOの促進輸送³³⁾

(濃度)差以外に別のエネルギーを加えて輸送効率を高めた例としては、ヘモグロビンによるCOのキャリア輸送において光によるCOの解離速度の制御を利用したSchultzの研究がある³⁴⁾。光や電気の信号に応答するキャリア輸送膜として興味深い。

4. おわりに

可逆的な錯形成を利用する分離プロセスとして吸着分離と膜分離がある。Bend Research社では前述の錯体系をO₂吸収液として用いる特許を同時に発表している³⁵⁾。また平井らは、Cu⁺-Al³⁺やAg⁺-Al³⁺を中心金属とする錯体系がCOやエチレンの優れた吸着剤となることを報告している³⁶⁾。吸着分離にしろ膜分離にしろそのプロセスに適した安定な錯体を開発することがまず第一であることは言うまでもないが、膜法の場合にはさらに薄膜化という大きな課題がある。促進輸送膜として従来検討されてきた含浸タイプの液膜は、たとえばBend Research社の特許の場合でも130μmというようになかなか厚いものである。流速を高めるためにはさらに薄膜化しなければならない。薄膜化に際しては膜の強度や液の蒸発に対する対策も必要となるであろう。吸着法に比べると膜法にはまだ多くの課題が残されているが、エネルギー効率のより高い分離法として活発に研究が進められており、今後の進展が期待される。

参考文献

1) J.S.Schultz, J.D.Goddard, S.R.Suchdeo, *AIChE J.*, **20**, 417 (1974); *ibid.*, **20**, 625 (1974).
 2) J.H.Meldon, P.Stroeve, C.E.Gregoire, *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 263 (1982).
 3) D.R.Smith, R.J.Rander, J.A.Quinn, *Recent Dev. Sep. Sci.*, **3**, 225 (1977).

4) S.G.Kimura, S.L.Matson, W.J.Ward, III, *ibid.*, **5**, 11 (1979).
 5) J.D.Way, R.D.Noble, T.M.Flynn, E.D.Sloan, *J. Membr. Sci.*, **12**, 239 (1982).
 6) W.J.Ward, III, W.L.Robb, *Science*, **156**, 1481 (1967).
 7) Bend Research Inc., 特開昭59-12707; R.W.Baker, I.C.Roman, K.L.Smith, H.K.Lonsdale, *Ind. Heat.*, **49**, 16 (1982).
 8) W.J.Ward, III, *AIChE J.*, **16**, 405 (1970).
 9) D.R.Smith, J.A.Quinn, *ibid.*, **25**, 197 (1979).
 10) J.P.Collmann, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 265 (1977).
 11) J.W.Buchler, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **17**, 407 (1978).
 12) E.Tsuchida, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A13**, 545 (1979).
 13) R.D.Jones, D.A.Summerville, F.Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979).
 14) T.Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **13**, 252 (1938).
 15) J.C.Stevens, D.H.Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3285 (1980); N.Herron, J.H.Cameron, G.L.Neer, D.H.Busch, *ibid.*, **105**, 298 (1983).
 16) M.G.Simmons, C.L.Merrill, L.J.Wilson, L.A.Bottomley, K.M.Kadisch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1827.
 17) C.A.McAuliffe, et al., *ibid.*, **1983**, 2147.
 18) P.F.Scholander, *Science*, **131**, 585 (1960).
 19) E.A.Hemmingsen, *Comp. Biochem. Physiol.*, **10**, 239 (1963).
 20) R.J.Bassett, J.S.Schultz, *Biochem. Biophys. Acta.*, **211**, 194 (1970).
 21) M.Kawakami, H.Iwanaga, M.Iwamoto, S.Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1396.
 22) T.Enns, *Science*, **155**, 44 (1967).
 23) J.H.Meldon, K.A.Smich, C.K.Colton, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 939 (1977).
 24) N.C.Otto, J.A.Quinn, *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 949 (1971).
 25) O.H.LeBlanc, Jr., W.J.Ward, S.L.Matson, S.G.Kimura, *J. Membr. Sci.*, **6**, 339 (1980).
 26) 川上満泰, 岩永秀明, 山下幸則, 山崎道晴, 岩本正和, 鹿川修一, *日化誌*, **1983**, 847.
 27) S.L.Matson, C.S.Herrick, W.J.Ward, III, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**, 370 (1977).
 28) M.Mochizuki, R.E.Forster, *Science*, **138**, 897 (1962).
 29) R.D.Hughes, E.F.Steigelmann, *USP 3,823,529* (1974).
 30) D.R.Smith, J.A.Quinn, *AIChE J.*, **26**, 112 (1980).
 31) M.Kawakami, H.Nagano, M.Iwamoto, S.Kagawa, *Chem. Lett.*, **1984**, 109.
 32) E.F.Steigelmann, R.D.Hughes, *USP 3,758,603* (1973).
 33) W.J.Ward, III, *Nature*, **227**, 162 (1970).
 34) J.S.Schultz, *Science*, **197**, 1177 (1977).
 35) Bend Research Inc., 特開昭59-20296.
 36) 小宮山真, 平井英史, 有合化, **41**, 492 (1983).