

ポリイミド樹脂膜による気体分離

Polyimide Membrane for Gas Separation

中 村 明日丸*
Asumaru Nakamura

1. はじめに

分離膜の高性能とは何よりも分離性能と透過速度とが高いことである。分離性能をあげるには、ある成分に対して透過性がよく、他の成分に対しては非透過性であるような膜構造のコントロールが必要である。このための方法論としては一般的に云えばポリマーの分子構造とその凝集状態の高次構造のコントロールということになる。そのためにはある程度剛直な構造が必要であり、その一つの方法としてガラス転位温度の高い無定形のポリマー、云いかえると耐熱性ポリマーのタイプが対象となる。芳香族ポリイミドは膜素材の有力候補の一つということになる。

しかしこれら耐熱性ポリマーは製膜加工の難かしい場合が多く、膜性能のうち透過速度を向上するために極限薄膜化を追求する場合の大きな障害となっていた。そしてこのことが新しい高性能膜を探索し検討するときの一つのポイントであったと云える。当社はこれより先にピフェニルテトラカルボン酸を原料とする新規なポリイミドを開発していたが、これは特殊な溶媒を用いることにより成膜性・紡糸性のすぐれたポリイミドの溶液にすることができた⁵⁾。これをベースにして、目的とする透過成分に応じて膜素材用に材料設計をすることによって新しいタイプの芳香族ポリイミドベースの分離膜をつくることができた。

当社は水素を含む合成ガス工業諸般に長年の技術と経験を有しており、特に水素ガスは工業ガスとして多量に製造・使用されるものであり（世界の工業プロセスで消費される水素量は約 200×10^9 m³/年と推定されている^{2,3)}）、大きなニーズ分野と考えて新しい分離技術の出現に関心をよせていた。このような背景から水素を透過成分とする膜素材のための材料設計が先行し、水素分離用ポリイミド膜の開発がおこなわれたものである。

一方通産省の大プロ制度にもとづくいわゆる「C1化学プロジェクト」が55年11月にスタートすることになり、その中で原料ガスの分離精製のための高温使用の可能な高性能のH₂/CO分離用膜開発が採り上げられることになった⁴⁾。この開発目標と当社のそれとで共通点があるということで通産省からの研究委託を受けて開発を進めることとなった。そしてこの委託研究の波及効果の成果を活用して早期事業化を図ることとなり、本年後半よりモジュール生産をスタートする計画となっている⁵⁾。

本稿では以下水素分離用ポリイミド樹脂膜を材料設計するに当たっての考え方と開発技術内容の一端を述べてみたい。

2. ポリマー中ガス透過の特性

ポリマーは、金属や大い無機材料にくらべガスを透過し易い材料であり⁷⁾、いろいろなポリマー材料のガス透過性について多くの実験結果が報告されている^{8,9,10)}。

ガス分子の種類による透過特性には多くのポリマーに共通的な特徴がある。これに個々のポリマーによる特別な性質が加わってそれぞれの素材のガス透過構造が決っているとみることができる。多くのポリマーについての実験データからの平均的相対値としてVan Krevelen は表1のような値を与えている。透過係数Pは拡散係数Dと溶解度係数Sの積に相当するが、CO₂ではSが大きくてPが大きくなっており、H₂やHeで

表1 透過特性に関するパラメーターの相対値¹³⁾

Gas	P	D	S	E _p	E _D	d ²
N ₂ (=1)	1	1	1	1	1	1
CO	1.2	1.1	1.1	1	1	0.95
CH ₄	3.4	0.7	4.9	(1)	(1)	0.98
O ₂	3.8	1.7	2.2	0.86	0.90	0.83
He	15	60	0.25	0.62	0.45	0.45
H ₂	22.5	30	0.75	0.70	0.65	0.55
CO ₂	24	1	24	0.75	1.03	1.0
H ₂ O	(550)	5	-	0.75	0.75	0.94

* 宇部興産㈱千葉研究所
〒290 市原市五井南海岸 8

はDが大きくてPが大きいものである。

しかし水素分離用膜材料の理解には、単に水素分子の拡散が早いというだけでなく、その拡散係数を支配する因子のより詳細な考察が重要と考えられる。それらを以下簡単に考察してみたい。

(1) 気体分子径

ポリマーにおける輸送現象は、一般にポリマー分子鎖のセグメント熱運動の結果として理解されている。気体分子の拡散についてもセグメントの運動による分子間隙あるいは自由容積にもとづくものと解されている。そこで気体分子径が拡散速度の支配因子であることは当然であろう。

Michaels & Bixler はポリマー分子鎖のまわりの自由容積分を補正した気体分子径に対して D/d^2 がよい相関を示すとした(図-1)。 D/d^2 とするのは、拡散係数には跳躍頻度のほかに跳躍距離 (jump length) の2乗が入っているので、それを d^2 [(気体分子径)²] にとりかえて補正する意味である¹⁶⁾。図-1の中で、H² やHeでは他の気体の相関関係の位置よりも特別に高い拡散速度に相当していることが注目される。

(2) 自由容積

Buecheは、ポリマー分子鎖のセグメント熱運動による容積のゆらぎによって移動単位に隣接する自由容積がある臨界値を越えたとこの単位の移動ジャンプが起こると考えた。容積のゆらぎの平均を圧縮係数 β によって求め、これから導かれる分配関数 $f(V)$ をもちい、移動ジャンプを起こすのに必要な臨界の容積 Q とその頻度 P の関係を求めた¹⁷⁾。

Kumins & Roteman¹⁸⁾ はそれらの関係を用いて、塩ビ-酢ビコポリマー中の拡散係数の実測値からガス分子の移動に必要な自由容積 ($Q_{00} - V_{00}$) を求め、さらにこの自由容積の大きさをつくり出すセグメント運動がいくつ (N) のサブユニットから生じているかをいわゆる WLF 式の考察から求めた(表 2)。H₂ やHeで

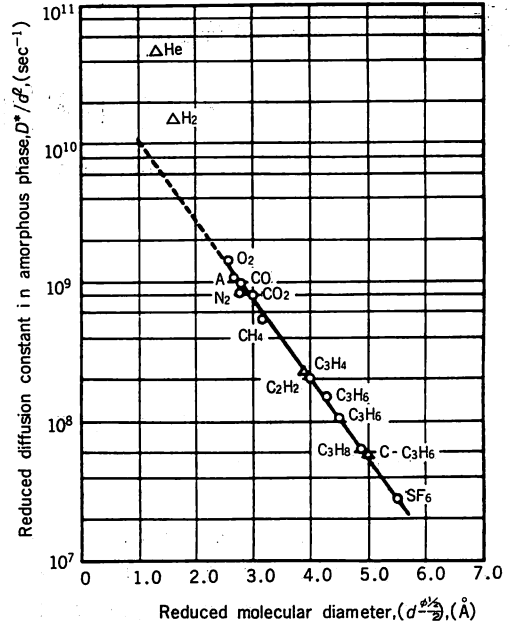


図-1 拡散分子の大きさと拡散係数の関係(天然ゴム)¹⁶⁾

は他の気体分子にくらべ特別に小さい自由容積で拡散移動がおこること、またその自由容積を生ずるセグメント運動は-CH₂-単位での熱運動による結果で起こる程度のものともみることができる。

自由容積の分配を統計的に扱い、ポリマーが有する平均の自由容積を通して議論するやり方がほかにもあり、ガス透過の諸特性を関係づける有力な方法となっているが^{19, 20, 21, 22)}、H₂、Heのような特別に拡散透過性の大きい性質を表現するには、平均的な自由容積の議論だけでなく次節にみるようによりミクロな構造不規則性に注目する必要があるようだ。

(3) 分子論的理解

気体分子がポリマーマトリックスの分子間隙を通過して拡散するのであるから、これをモデル化した理論が Brandt 以来数多くある^{23, 24, 25)}。Pace & Datyner

表 2 自由容積の計算値¹⁸⁾

Gas	Gas diameter, Å	ΔE_d , kcal/mole	$Q_{00}^{a)}$	$V_{00}^{a)}$	$(Q_{00} - V_{00})$	$V_{00}/30$	N	Approximate -CH ₂ -units
H ₂	2.34	6.84	132	76	56	2.5	3.2	1
He	2.65	7.58	210	135	75	4.5	3.5	1
Ne	2.80	10.19	922	698	224	23.2	6.5	4
O ₂	2.92	10.63	1199	900	299	30.0	7.2	4
NH ₃	3.08	10.53	1134	835	299	27.8	8.8	3
CO	3.12	17.05	3494	2760	634	92.0	16.3	5
CO ₂ (above 30° T _R)	3.23	20.56	3690	3000	690	100.0	19.6	5

a) In units of Å³/molecule

は²⁵⁾、ポリマー分子鎖の束のある部分で、気体分子が通り抜ける間隙を生じるのにどれだけのエネルギーが必要となるかを計算し、ポリマー鎖間ポテンシャル、ポリマー構造特性値、透過分子特性値などが拡散係数にどのように影響するかを考察した。図-2はPET(ポ

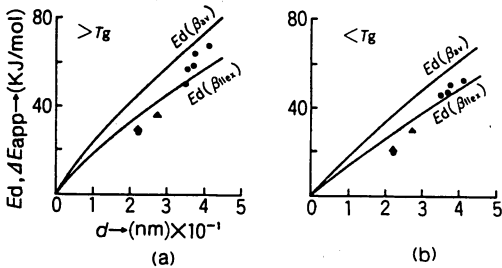


図-2 拡散分子の大きさと拡散の活性化エネルギーの関係 (PET)²⁶⁾

リエチレンテレフタレート)について拡散の活性化エネルギーを計算した結果を透過分子径に対して示したものであるが、小さな分子での実測値は β_{nex} 曲線に近い方に倚っている。H₂やHeのような小さな分子では、分子鎖全体の平均的曲げかたさよりも最も屈曲しやすい部分(オキシエチレン鎖)の屈曲だけでも拡散できる結果とみられる。 β_{nex} 曲線よりさらに下に実験点があることについてはH₂、He分子の大きさでみるとポリマー分子鎖は同じ太さの円柱ではなくかなり凹凸があり、そこから生じる分子間隙でも透過するという考え方で説明した。

(4) ガラス状ポリマーにおける2重吸着理論

ガラス状ポリマーでは主鎖のセグメント運動は凍結されるが、熱運動が全くなくなるわけではなく、またT_g付近で存在した自由容積が凍結されていると考えることもできる。しかし緩和過程がからんでいるのでゴム状ポリマーの場合よりも複雑な現象になることが多い^{30, 31)}。CO₂のような相互作用の大きい気体分子では気体の溶解量がT_g以下では直線から偏倚してくる場合があり、これはガラス状ポリマーではヘンリー型の溶解のほか、凍結された自由容積の空孔に吸着される分があるからと説明されている^{27, 28, 29)}。

しかし、H₂、Heのような小分子で相互作用の小さいものでは2重吸着様の現象は少いようである。

架橋の存在はセグメント熱運動に束縛を与えるので拡散係数は低下する。Andrady & Sefcikは末端架橋したポリマー中のH₂/COの透過をしらべ、架橋間距離が小さくなると透過係数が小さくなるが、その影響は大きい分子COの方が大きいことを示した(図-3)³⁸⁾。

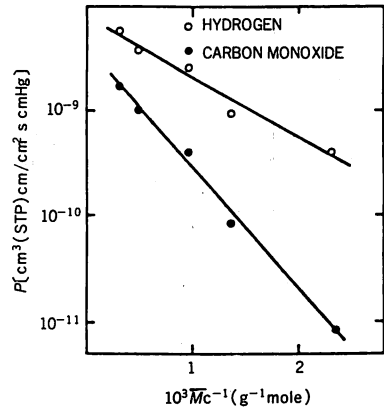


図-3 透過係数(P)と架橋間分子量(M_c)の関係 (ポリプロピレングリコール)³⁸⁾

(5) 結晶化度、架橋

ポリマー中ガスの溶解・拡散は非晶部で起こると考えられている。Michaelsらは、結晶の存在によって拡散通路が妨げられること、結晶の橋かけ効果による分子鎖易動度の減少を考慮すると、非晶部特有の拡散係数D_aからさらに拡散係数が減少すると考えた(式(2))。

$$D = D_a / r \beta \quad (2)$$

黒田はこれらの内容をさらに具体的に考察して、高温になると非晶部分鎖長の違いによる影響が大きくなることを示した^{36, 37)}。しかし、Heのような小さい分子ではポリマー分子鎖のわずかな運転で拡散ジャンプが可能になるので結晶化度による非晶部分鎖長の影響が大きくなることはないことを認めている。

結晶化した部分では小さな分子でも透過は非常に小さく、H₂やHeの透過でもわずかながらの構造のみだれは必要であると考えられる。

3. ガス分離膜開発の方向¹¹⁾

ガス分離用のポリマー膜は、透過させるべき成分の透過速度が大きく他の成分に対してはバリアー性を維持するような構造特性で構成することが必要である。透過速度の非常に大きなものにシリコンなどがあるが選択性は低い。シリコンでは拡散係数に大きな差が出ないので、溶解度の影響が出てくる。たとえばHe、Ar、Kr、Xeの透過速度をシリコンゴムとセルロースアセテートで比較すると全く逆転する(表3)。SefcikらはPVCを可塑化してゆくとH₂/COとも拡散速度は向上するが、COの増加のほうが大きくてH₂/CO速度比は減少することを示した(図-4)⁴⁰⁾。前節に述べたモデルによればH₂、Heのような小さな分子はポ

表3 酢酸セルロースとシリコンゴムのガス透過係数

気体	酢酸セルロース ³⁹⁾		シリコンゴム ⁵⁷⁾	
	$\bar{P} \times 10^6$ cc(STP)/ cm ² ·sec·cmHg	$D \times 10^6$ cm/sec	$\bar{P} \times 10^6$ cc(STP)cm/ cm ² ·sec·cmHg	σ l/atm
He	141	43.6	1.77	0.031
Ne	—	20.8	1.48	0.054
Ar	9.04	10.2	4.27	0.31
Kr	5.12	6.6	8.40	0.96
Xe	3.30	4.23	19.2	3.45

D: 拡散係数, \bar{P} : 透過係数, σ : 溶解係数

リマーの構造(2次, 3次構造を含めて)にわずかな不規則性を導入することによって透過速度をあげることができる。分離膜としてはその場合分離されるべき気体分子CO, N₂, CH₄の方も通りやすくなることのないようにしなければならない。それにはガラス状ポリマーそれもT_gの高いものを選ぶべきである。Korosらは高压気体の溶解によっても可塑化がおこらないようなT_gの高いものが次世代の高性能膜のベースポリマーとなることを述べている³⁴⁾。

Van Krevelenは拡散の活性化エネルギーがT_gに対して図-5の傾向になることを示した¹³⁾。Volkov & DurgaryanもP_{He}/P_{N₂}とP_{N₂}との相関関係を調べて、P_{He}/P_{N₂}値が相対的に高いものはT_gの高いポリマーであり、T_gの非常に高いポリマーを用いることによって高い分離度と高い透過速度とが得られる可能性を述べている⁴¹⁾。

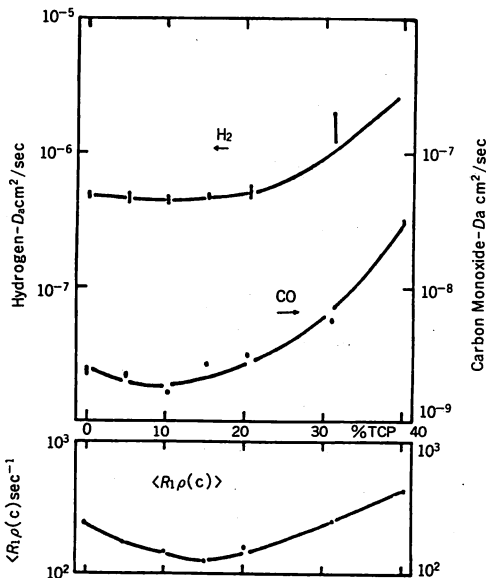


図-4 可塑剤(TCP)含量のH₂, CO拡散係数およびNMR緩和速度への影響⁴⁰⁾

表4 ガス分離膜開発の方向

1. 欠陥のない薄膜形成
製膜性の良い素材
特殊な製膜法
2. ガスバリアー性の保持
膜構造の保持
T_gの高い材料

分離膜としての機能向上には非対称構造などの高次構造やさらにはマクロな形状因子も重要な意味をもつので、それらの維持のためにもT_gの高い素材が必要

表5 各種均質膜のH₂透過係数およびH₂/CO透過係数比⁴²⁾

Membrane material	P _{H₂} ^{a)} (30°C)	P _{H₂} ^{a)} (100°C)	Ratio of permeability coeff. P _{H₂} /P _{CO}	
			30°C	100°C
Polyox ^{b,c)}	1.8×10 ⁻¹⁰		4.3	
Polyethylene	2.0×10 ⁻⁹		5.3	
Polystyrene	1.1×10 ⁻⁹	1.1×10 ⁻⁸	12.0	5.8
Polyvinyl chloride	8.0×10 ⁻¹⁰	5.5×10 ⁻⁹	12.9	4.5
Parylene N ^{c,d)}	2.8×10 ⁻¹⁰	1.2×10 ⁻⁹	25.4	14.1
Cellulose acetate ^{e)}	1.3×10 ⁻⁹	4.4×10 ⁻⁹	37.2	25.8
Polysulfone ^{f)}	1.4×10 ⁻⁹	3.7×10 ⁻⁹	37.8	30.8
Polyvinyl fluoride ^{g)}	6.0×10 ⁻¹¹	8.4×10 ⁻¹⁰	66.7	12.0
Mylar ^{h)} Type S	1.4×10 ⁻¹⁰	8.7×10 ⁻¹⁰	74.0	51.0
Polyimide ⁱ⁾	2.0×10 ⁻¹⁰	7.5×10 ⁻¹⁰	74.0	55.6
Parylene C ^{c,j)}	1.4×10 ⁻¹⁰	8.4×10 ⁻¹⁰	110.0	52.5
Caprolactam ^{k)}	1.5×10 ⁻¹⁰	1.2×10 ⁻⁹	115.0	37.6
Dacron ^{h,l)}	1.3×10 ⁻¹⁰	8.3×10 ⁻¹⁰	110.0	50.0
Cellophane ^{m)}	8×10 ⁻¹¹	1×10 ⁻¹⁰		

a) Units of permeability coefficients are cm³(STP). cm/sec·cm². cmHg, b) Polyethylene oxide, c) Union Carbide Reg. trademark. d) Poly(para-xylylene), e) Du Pont 100 CA-43, f) Union Carbide Sulfone 47, g) Du Pont Tedlar, h) Du Pont Reg. trademark, i) Du Pont Kapton, a copolymer of an aromatic tetrabasic acid and an aromatic amine, j) Poly(monochloro-xylylene), k) Allied Chemical and Dye Co., Amorphous nylon film, l) Du Pont amorphous polyester film, m) Du pont.

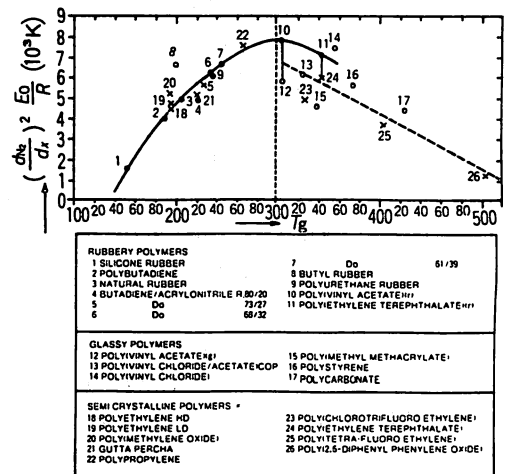


図-5 拡散の活性化エネルギーとポリマーガラス転位点の相関¹³⁾

である。高温での使用を目的とするときには T_g の高いことが特に重要となる。McCandlessは H_2/CO の透過を $30^\circ C$ と $100^\circ C$ で調べ、脂肪族タイプが $100^\circ C$ で P_{H_2}/P_{CO} の低下が大きいのに T_g の高いポリマーでは低下が少ないこと、また $100^\circ C$ で P_{H_2}/P_{CO} の高い材料として芳香族ポリミド、ポリパラキシリレン、ポリエステルをあげている(表5)⁴²⁾。このために製膜性の良好なセルロースアセテートや表6にあげた例のほか、耐熱性の高い芳香族系縮合ポリマーを素材とした膜の開発が多く試みられている⁴³⁾。

表6 膜材料の物性

材 料	ガラス転移点 ($^\circ C$)	線膨張係数 ($1/^\circ C$)	弾性率 (kg/mm ²)
酢酸セルロース ⁶⁾	40~45	$8\sim 16 \times 10^{-5}$	400 ⁵⁸⁾
ポリスルホン ⁵⁹⁾	190	5.6×10^{-5}	253
ユーピレックス ⁶⁰⁾ (ポリイミド)	283	1.5×10^{-5}	380

膜厚を薄くしても原理的に分離性は変わらないから、透過係数の同じ素材を用いても薄膜化によって透過速度を上げることが重要になる。このために欠陥を生じにくい均質な薄膜形成の技術を開発しなければならない。現在分離膜の製造に 응용されている主な例を表7に示す。

乾湿式製膜法はセルロースアセテートを用いてLoeb & Sourirajanが最初に開発したもので、従来の半透

表7 薄膜形成法

製 膜 法	膜 材 料	会 社 名
水上延展法 (LB膜 ⁴⁴⁾)	ポリ (4-メチルペンテン1) ポリシロキサノ/ ポリカーボネート	帝 人 ⁴⁶⁾ GE ⁴⁵⁾
乾湿式性膜 (非対称性膜)	セルロース アセテート	東 洋 紡 ¹²⁾ Gasep ¹⁴⁾ Separex ¹⁵⁾
複 合 膜	シリコン/ ポリスルホン	モンサント ^{51,52)}
プラズマ重合膜 ⁵³⁾		住 電 ⁶¹⁾

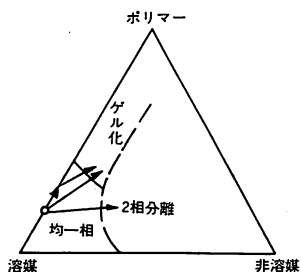


図-6 非対称膜形成の説明図⁵⁰⁾

膜の透水性能を画期的に増大させた非対称性膜の製造法として有名である¹⁾。流延したポリマー溶液の表面から一部溶媒を蒸発させ、非溶媒系凝固浴に浸す。溶媒蒸発と凝固初期における表層での脱溶媒によって比較的密にゲル化した表面スキン層を形成し、内側は脱溶媒よりも非溶媒の流入が早くなり相分離によって多孔質層が形成されるといわれる(図-6)^{47,48,49,50)}。

非対称性膜での気体分離は表面スキン層でおこなわれるから、このスキン層を欠陥なしでいかに薄くするかそのために膜形成の容易なポリマー—溶媒—非溶媒の系を見出すことができるかということが重要になる。後述する新しいポリイミド膜の製膜技術においてもこの点が重要なポイントになっている。

複合膜については多種多様な試みがなされているが、工業的に成功しているモンサント社のプリズム膜の場合はポリスルホン多孔質膜にポリジメチルシロキサノをコートしたものとされている^{51,52)}。ポリスルホンの非対称中空糸膜の表面緻密層を薄くしようとすれば、欠陥を生じて実際に得られる選択性は低下してしまう。これにシリコンをコートすれば、欠陥部は元来ずっと少ない割合なのでここを透過するガスは大きく減少する。ポリスルホン層を通るガスの速度はシリコンの透過速度が早いので大きく妨げられることはない。これについてHenis & TripodiはRMモデルによって説明している⁵⁷⁾。

9. ポリイミド樹脂膜

ポリイミドのような耐熱性の剛直な構造を有するポリマーを用いてガス分離用膜を製造できれば特徴あるものが期待されるというのはこれまでに述べたところから明らかである。耐熱性という点からはポリイミドは現在使用されているポリマー材料のうちで最高のものである³⁷⁾。その凝集構造については、古知・神戸ら⁵⁴⁾によれば不均一2相構造を示し、最初のイミド構造形成時の温度が構造特徴を決めていると云われる。つまり最初のイミド構造形成時の温度が低ければ無定形に近い凝集構造となりそれがかなり高温まで保持されることを意味する。

しかしこれらの特徴を期待して膜を製造するには、目的とするガス透過性能が得られるような構造特性にタイプを改質すること、さらに表7の膜製造法のいずれかによって、たとえば乾湿式製膜によって欠陥のない均質な薄膜形成を達成することが必要である。

芳香族ポリイミドは一般の有機溶剤に不溶であるか

表9 ポリイミドフィルムの物性値⁷⁰⁾

		Kapton® ユーピレックス®				Kapton® ユーピレックス®	
		比	重	1.42	1.39	比	重
		1.42	1.39	1.42	1.39	1.42	1.39
機械	引張強度(kgm M ⁻²)	18	20	熱	融点(°C)		
	破断伸度(%)	70	110		2次転位点(°C)	280以上	285
	ヤング率(kgm M ⁻²)	300	380		線膨張係数(×10 ⁻⁵ cm cm ⁻¹ °C)	2.0	2.1
電気	誘電率(10 ³ Hz)(%)	3.5	3.5	水	連続使用温度(°C)	245	236
	誘電損失(10 ³ Hz)(%)	0.25	0.14		吸水率(24hr)(%)	2.9	1.3
	体積固有抵抗(Ω-cm)	10 ¹⁷	10 ¹⁷		平衡吸湿率(%) (50RH%)	1.3	1.0
					線膨張係数(×10 ⁻⁵ cm cm ⁻¹ /RH)	2.2	2.1

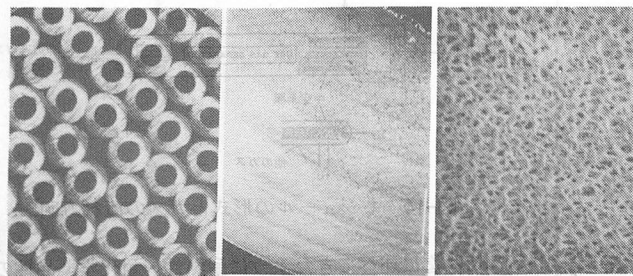
の良好なドーブを与え、又バランスのとれた重合反応性の故に多様な一次構造の材料設計が可能である(表8)⁵⁵⁾。表9は当社が既に開発上市している耐熱フィルム(ユーピレックス®)の特性を示している⁷⁰⁾。これはポリイミドの製膜原液からフィルム形成をおこなって製造したものであり、物性値、化学的安定性、耐熱安定性などKAPTON®に匹敵するものである。これをベースにしてポリイミド原液から膜構造を形成する成膜凝固系を構成し新しいポリイミド膜製造技術を開発した。このような技術的背景のもと通産省の研究委託を受け H₂/CO 分離用膜モジュールの開発をおこなったので、59年7月5日のシーワン化学成果発表会で明らかにされた内容⁵⁶⁾をもとにその一端を以下に紹介する。

5. 新しいポリイミド膜

5.1 ポリイミド膜の製造

(1) 製膜基礎条件の検討

乾湿式法による非対称性膜を作るには、製膜性の良好なポリマー-溶媒-非溶媒の系が必要である。ポリイミドの性質は構成するテトラカルボン酸成分、芳香族ジアミン成分によって変わるので、各成分を変えてどんな特徴が出るかを調べた。この結果に基づいて、いくつかの候補のポリマータイプについて非対称性膜の製膜を試み、どんな性能が得られるか、また性能に



a) 中空糸膜束 b) 断面構造 c) 内部構造

図-9 中空糸膜の電子顕微鏡写真

影響する製膜条件の因子をしらべた。図-7は製膜条件を変えることによって、高い透過速度で低い分離度から透過速度は低いが高い分離度のもまで製膜できることがわかる。

(2) 中空糸膜の製造

ガス分離膜モジュールは、耐圧構造を構成するのが容易で膜面積のかせげる中空糸タイプが有利と考えられ、平膜で検討した基礎条件をもとに中空糸膜の製造をおこなった。

図-8に示す紡糸装置で中空糸膜を製膜した。紡糸製膜した中空糸膜は溶媒処理、乾燥熱処理をしてガス分離用乾燥中空糸膜とした。

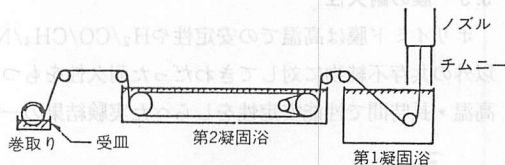


図-8 中空糸紡糸装置⁵⁶⁾

乾燥熱処理は200~270°Cでの連続処理が可能である。中空糸の断面写真の例を図-9に示した。

5.2 ポリイミド中空糸膜の性能

ポリイミド分離膜のH₂, CO, CH₄の透過速度の温

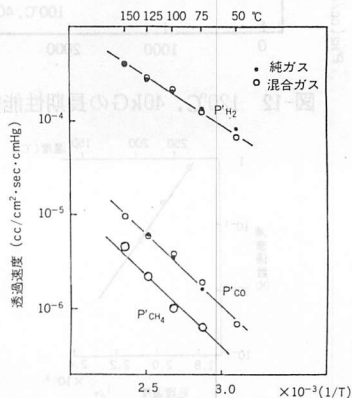


図-10 透過速度の温度依存性

度依存性を図-10に示した。H₂の透過速度 P' H₂ は高温ほど大きくなり、100℃以上では10⁻⁴ cc/cm²・sec・cmHgをこえる。P' co も温度の上昇で増加するので、分離度 P' H₂/P' co は50℃で100倍以上、150℃では約50倍である。H₂/CH₄では約この2倍の分離度が得られる。透過流量は各成分の分圧差に比例して増加し、又純ガスと混合ガスとで膜の透過速度は殆どかわらない。H₂/CH₄の100℃、50kg/cm²までの実験例を図-11に示した。

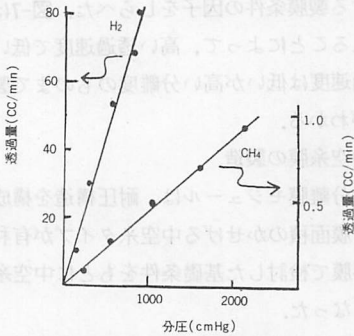


図-11 圧力差と透過量の関係 (H₂-CH₄混合ガス, 100℃)

5.3 膜の耐久性

ポリイミド膜は高温での安定性やH₂/CO/CH₄/N₂以外の共存不純物に対してきわだった耐久性をもつ。高温・長時間で性能安定性をしらべた実験結果の一例

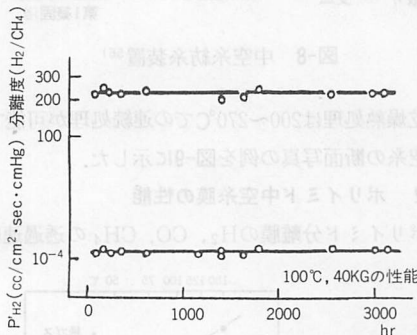


図-12 120℃、40kGの長期性能安定性

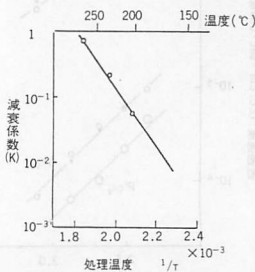


図-13 減衰係数(K)のアレニウスプロット

を図-12に示す。この条件下で透過速度、分離度に全く変化は認められず、又性状・形状その他の物性値にもなら変化は認められなかった。

さらに 200℃ 以上の高温で長時間処理をおこない各温度での性能の減衰係数をしらべ(図-13)、170℃、20,000時間で10%以下の性能低下と推定された。他の素材で実用されている膜との比較を表10に示した。

表10 耐熱性の比較⁵⁶⁾

素 材	耐熱性能(℃)	商 品 名
酢酸セルロース系	~60	Separex ¹⁵⁾
ポリスルホン 架橋 ジメチル シロキサン系	~77	Prism ³³⁾
ポリイミド (Aタイプ)	~170	CIプロジェクト (宇部興産)

また原料ガスには水蒸気や炭化水素などの凝縮性ガスをはじめいろいろな共存不純物を含んでいる場合が多い。ポリイミド膜はこれら不純物に対し露点以上であればすぐれた耐久性をもつことが実験で示された(表11)。

表11 共存不純物に対する耐久性⁵⁾

共存不純物	許 容 限 界
H ₂ O	露 点 以 上
NH ₃	120℃分圧 1 kg/cm ²
H ₂ S	120℃分圧 1 kg/cm ²
CO ₂	影 響 な し
BTX	飽和濃度の30%迄

5.4 モジュールの形式⁵⁾

この中空糸膜は中空糸の外面に緻密膜があるので、糸の外側が高圧側である。当社のモジュール構造とガスの流れは図-14に示すとおりであり、原料混合ガスは透過ガスと向流である。

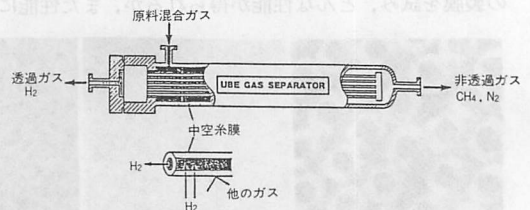


図-14 モジュールの形式とガスの流れ方向

これ迄に述べてきたように耐熱性・耐化学薬品性の高いポリイミド膜を用いたモジュールであるので、膜以外のモジュール構成材料についても特別の配慮がな

されており、又、モジュールの性能として、ポリイミド膜本来の高分離度という特性を発揮できるように構造上の特別な工夫をおこなっている。

膜の必要な耐圧強度は膜厚/外径比を所要の値に製膜することで達成される。中空外径を小さくすればモジュールの容積当り膜面積は向上するが、中空側の圧損が大きくなるので使用条件に応じて最大の効率を得られるように最適設計がおこなわれる。

5.5 ポリイミド膜による特徴⁵⁾

(1) 分離度が高い

これによって得られる利点は2つある。他の条件が同じであれば高い純度の水素を回収できる。回収水素の純度は操作圧力によってもかわるが、回収水素の所要純度を同レベルで比較すると分離度が高いときにはより高い圧力で水素が回収されるのでその後の昇圧動力が少なくてすむ。

(2) 必要な特性の膜を選択できる

分離の目的が回収水素の純度に重点があるときは高分離度タイプを、純度は多少低くても所要コストを下げたいときは高透過速度タイプをと、膜を使い分けて分離システムを最適設計することができる。

(3) 高温使用ができる

ガス分離膜は露点以上で使用する必要があるが、露点を下げるための冷却その他の前処理を最小にしてガス温度を上げることで対処できる。

また一般にガス透過速度は高温程大きい。ポリイミド膜は高温での分離度低下は小さく、耐久性が高いので、高温使用によって膜モジュール使用量、即ち設備コストを少なくすることができる。

(4) 耐久性が高い

凝縮性ガスによって膜が濡れた場合でも、耐久性が高いので乾燥すれば性能も回復できる。

6. おわりに

ポリマーの構造特性と気体透過の特性の相関については既に高分子化学の領域で論じられている。それらをふまえて新しいポリイミド膜をベースに、材料設計と製膜技術の開発によって高性能の水素分離用膜が開発された。しかし液分離の分野にくらべると実用化はずい分と遅れているようだ。省資源、省エネルギーの観点から実用場面はこれからますます拡大し市場を拡げられると思われる。水素分離膜は比較的新しいだけに膜技術ももっと洗練され高性能化が追求されるであろう。

ヘリウム回収は水素分離膜の直接の応用であるが、

炭酸ガス分離³⁵⁾、水蒸気分離、酸素富化などその他のガスの膜分離の分野も近い将来高性能膜が開発され実用化が進むことが期待される。

文 献

- 1) Loeb, S., Sourirajan, S.; *Advan. Chem. Sci.*, Vol. 38 (1962), 117.
- 2) 大角泰章; 化学経済, 30巻, 8号 (1983), 2~12.
- 3) 斉藤紘一, 上原斉; エネルギー・資源 Vol.5 (1984) 28~32.
- 4) 三浦正俊, 白田利勝; エネルギー・資源 Vol.4, No.6 (1983) 30~35, 44~50.
- 5) 堀田, 中村; 化学経済, 32巻, 5号 (1985), 13~19.
- 6) 高分子学会編, 高分子事典 p.812 (1971), 朝倉書店.
- 7) Hwang, S. T., Kammermeyer, K.; *Membrane in Separations* (1975), CHVI, Wiley-Interscience.
- 8) Braudrup, J., Immergut, E. H.; *Polymer Handbook*, 2nd ed. (1975) p.III-229~244, Wiley-Interscience.
- 9) Hwang, S. T., Choi, C. K., Kammermeyer, K.; *Separation Sci.*, Vol.9, No.6 (1974), 461~478.
- 10) Stannett, V. T., Koros, W. J., Paul, D. R., Lonsdale, H. K., Baker, R. W.; *Adv. Polymer Sci.*, Vol. 32 (1979), 69~121.
- 11) 中村明日丸; 高分子加工 34巻 3号 (1985) 141~153.
- 12) 特開昭58-58111, 特開昭59-55308, 特開昭59-59212 (東洋紡)
- 13) Van Krevelen, D. W.; *Properties of Polymers*, 2nd ed. (1976), Elsevier, 403~425.
- 14) Mazur, W. H., Chan, M. C.; *CEP.*, Oct., 1982, 38~43.
- 15) Schell, W. J.; *C. E. P.*, Oct., 1982, 33~37, Schell, W. J., Houston, C. D.; *Hydrocarbon Processing*, Vol.61, No.9(1982), 249~252.
- 16) Michaels, A. S., Bixler, H. J.; *J. Polymer Sci.*, Vol.50 (1961), 413~439.
- 17) Bueche, F.; *J. Chem. Phys.*, Vol. 21 (1953), 1850.
- 18) Kumins, C. A., Roteman, J.; *J. Polymer Sci.*, Vol. 55 (1961), 699~711.
- 19) Fujita, H., et al; *Trans. Fara. Soc.*, Vol.56 (1960), 424~437.
- 20) H. L. Frisch, *J. Elastopl.*, 2, 130 (1970).
- 21) S. A. Stern, "Membrane Separation Processes", Ed. P. Meares. CH. 8. Elsevier (1976).
- 22) Stern, Manze, Frisch, *JPS Polymer Physics Ed.*, 21, 1275(1983).
- 23) Brandt, W. W.; *J. Phys. Chem.*, Vol. 63, (1959), 1080.
- 24) DiBenedetto, A. T.; *J. Polymer Sci.*, A, Vol.1 (1963), 3477~3487
- 25) Pace, R. J., Datyner, A.; *J. Polymer Sci.*, Polym. Phys Ed., Vol. 17 (1979), 437~451.
- 26) Pace, R. J., Datyner, A.; *J. Polymer Sci.*, J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed., Vol. 17 (1979), 453~464.
- 27) Koros, W. J., Paul, D. R.; *J. Polymer Sci.*, Polym. Phys. Ed., Vol. 16 (1978), 1947~1963.
- 28) Petropoulos, J. H.; *J. Polymer Sci.*, A-2., Vol. 8, (1970), 1797~1801.
- 29) 戸井啓雄; 膜, 9巻, 5号(1984), 255~265.
- 30) D. S. Cohen, *J. Polymer Sci.*, Polym. Phys. Ed, 21, 2057 (1983).
- 31) D. S. Cohen, *J. Polymer Sci.*, Polym. Phys. Ed., 22,

- 1001(1984).
- 32) 依田直也 ; Plastic age, 25巻, 9号(1979), 81~90.
- 33) Bollinger, W. A., C. E. P., Oct., 1982, 27~32.
- 34) Chern, R. T., Koros, W. J., Sanders, E. S., Chen, S. H., Hopfenberg, H. B. ; Industrial Gas Separations, CH.3, Am. Chem. Soci.(1983).
- 35) Parro, D. ; Oil & Gas J., Vol.82, No.39(1984), 85~88.
- 36) 黒田亘哉 ; 繊維学会誌, 35巻, 10号(1979), 413~418.
- 37) 黒田亘哉 ; 繊維学会誌, 36巻, 12号(1980), 527~534.
- 38) Andradý, A. L., Sefcik, M. D. ; J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed., Vol.22 (1984), 237~243.
- 39) Kimura, S., et al ; Radio Chem. Radio Anal. Letters, vol.13, No.56(1973), 349~
- 40) Sefcik, M. D., Schaefer, J., May, F. L. ; J. Polymer Sci., Polym. Phys Ed., vol.21 (1983), 1041~1054.
- 41) Volkov, V. V., Durgar' yau, S. J. ; Polymer Sci. USSR, Vol.25, No.1(1983), 33~41.
- 42) McCandless, F. P. ; IEC Process Des. Dev. ; Vol.11, No.4 (1972), 470~478.
- 43) 今井淑夫 ; 膜, 9巻, 5号(1984), 135~145.
- 44) 広中ほか, 表面, 10(8), 511 (1972) ; 10(10), 592 (1972).
- 45) Ward, Browall, Salemm, J. Membr. Sci., 1, 99(1976) ; 特開54-40868 (GE).
- 46) 特開55-41808, 57-1405. 57-4203. 57-71605. 58-3602 (帝人).
- 47) Strathmam, H., Sceible, P., Baker, R. W. ; J.A.P.S., Vol.15 (1971), 811~828.
- 48) Kesting, R. E. ; Synthetic Polymeric Membranes, (1971), McGraw Hill.
- 49) Smolders, C. A. ; Polymer Sci. Techn., Vol.13(1980), Ed., Cooper, A. R., 161~171, Plenum Press.,
- 50) Wijmans, J. G., Baaij, J.P.B., Smolders, C. A. ; J. membr. Sci., Vol.14, No.3 (1983), 263~274.
- 51) Henis, J. M. S., Tripodi, M. K. ; Separation Sci. Techn., Vol.15, No.4(1980), 1059. ; 特開58-95525 (Monsant).
- 52) 特開53-86684 (Monsanto).
- 53) 小林弘明, 化学の領域, 増刊111. p. 59 (1976).
- 54) Isoda, S., Shimada, H., Kochi, M., Kambe, H. ; J. Polymer Sci., Polym. Phys Ed., vol.19 (1981), 1293~1312.
- 55) 佐藤亮一 ; プラスチックス, 34巻, 7号(1983), 93~99.
- 56) 中村ほか, "シーワン化学成果発表会", 1984-7, p.167.
- 57) Barrer, Chio, J. Polymer Sci., C, 10, 111 (1965).
- 58) Mark, H. F. ; Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.III(1965), John Wiley & Sons, Inc.,
- 59) Modern Plastics Encyclopedia, Vol.60, No.10A (1983~84), A McGraw-Hill.
- 60) ユーピレックス®カタログ (宇部興産)
- 61) 沖田晃一ほか, "シーワン化学成果発表会", 1984-7. p.195~208.
- 62) Walch, A., Lukas, H., Klimmek, A., Pusch, W. ; JPS B-12 Polymer Letters Ed. Vol.12(1974) 697~710.
- 63) Strathmann, H., Schumann, W., Gruber, P. E. ; ACS Div. Org. Coat. Plast. Chem. Vol.35(1975) 487~491.
- 64) Iwama, A., Kazuse, Y. ; J. Membr. Sci. Vol.11 (1982), 297~309.
- 65) Sarbolouki, M. N. ; JAPS Vol.29(1984), 743~753.
- 66) 特公昭58-25690 (Du Pont)
- 67) Poist, J., Model, S. ; OSW R & D Report No.818 (Aug. 1972).
- 68) Hara, S., Mori, K., Taketani, Y., Noma, T., Seno, M. ; Desalination 21 (1977), 183-194.
- 69) Scala, L., Frost, L., Lee P., Cilikerti, D., Dixon, G., Bower, G. ; OSW R & D Report No.860(Oct. 1972).
- 70) 渡辺洋八郎 ; 高分子, 33巻, 10号(1984), 765~771.

