

特集 広がる膜分離の世界

気体分離膜の進む道



永井一清

明治大学理工学部応用化学科
[214-8571] 川崎市多摩区東三田1-1-1
教授、博士(工学).
専門は分離膜、バリア膜、透過膜.
nagai@meiji.ac.jp
www.isc.meiji.ac.jp/~nagailab/

膜分離は、ナノサイズよりも小さな気体分子同士を膜を透して分離するという革新的な技術であり、学術的価値も高い。しかし、膜ができてモジュール化ができれば利用できず、経済的なプロセスに基づくプラントが建設できなければ実用化できない。産業界の総合力が問われる分野でもある。本稿では、高分子膜による気体分離について概説する。

1. はじめに

筆者が大学生であった昭和の終わり頃は、膜分離は次世代の夢の技術として期待されていた。ナノサイズよりも小さな気体分子を分離するという挑戦的な研究でもあった。理論は欧米だが材料は日本主導で研究が進められていた。1981年から始まった通産省（現経済産業省）のプロジェクト「次世代産業基盤技術研究開発制度」のテーマに「高効率高分子分離膜材料」が挙げられ、バブル期で投資が積極的になされた背景もある。当時と比較すると、日本国内では学会や産業界が活力を失っている現状がある。海外も含め、定説を覆す理論や斬新な発想に基づく材料設計が打ち出されていないが、研究開発は着実に進歩している。本稿では、高分子膜による気体分離について概説する。

2. 現在までの歩み

2.1 膜分離現象の発見から実用化まで

学術面での歴史は古い^{1), 2)}。まず1829年にGrahamが豚の膀胱を炭酸ガスが透過することを、2年後の1831年にはMitchellがゴムを水素ガスが透過することを発見した。1866年にGrahamがゴムに空気を通す特性があり、さらに酸素と窒素の速度比が異なることを発見し、気体の透過が溶解性と拡散性によるものと考えられている。後述する“溶解・拡散機構”の考え方である。今から150年前に膜分離の現象の発見とその分離機構の報告が行われていたのである。1879年にはvon Wroblewskiが、溶解・拡散機構をHenryの法則（1803年）に従う溶解度係数とFickの法則（1855年）に従う拡散係数を用いて数学的に導いた。その後も、膜透過の重要な現象が発見され現在にまで続く理論も報

告されてきたが、膜分離を工業面で検討し出したのは1950年代になる。合成高分子が繊維等として普及し始めてきた時期にあたる。

最初に工業化された気体分離膜は水素分離膜である。1980年代に、米国のMonsanto社が高分子膜を用いたアンモニア合成プロセスから発生するパージガスからの水素回収技術の工業化に成功した。光を分けるプリズムになぞらえたPrism[®]という商品名は、目に見えないものを分けるという膜分離を説明する際によく引用された。

これより、それまで研究段階で終わっていた気体分離膜の実用化が進行した。この水素分離を皮切りに、空気分離、酸素富化、窒素富化、二酸化炭素分離、天然ガス精製、ヘリウム回収、酸性ガス分離、プロパンガス精製、除湿、加湿、揮発性有機化合物（VOC）除去、溶液の脱気等、さまざまな用途で展開されていった。

2.2 膜による分離機構

現在一般に認められている高分子膜の気体分離機構は、大きく分けて5種類ある。それらの分離機構の概念図を、図1に示す。

膜の一面から反対の面に向けて貫通孔が空いた膜を、多孔膜と言う。この膜による気体分離の例として、クヌーセン流れやハーゲン・ポワズイユ流れに基づいた分離機構がある（Case I）。気体分離性は、それぞれ気体の分子量の平方根と気体の粘性の比に逆比例する。分離性は高分子素材に依存せずに、孔径により決定される。この孔が大きすぎると、どの気体も孔を素通りしてしまう。貫通孔の状態により、表面拡散（Case II）

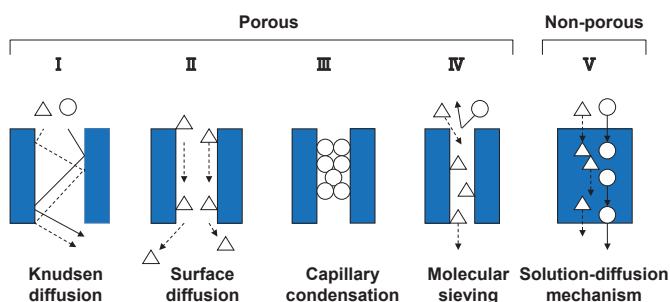


図1 高分子膜の代表的な気体分離メカニズム

や毛管凝縮 (Case III) が起こる場合もある。

貫通孔がさらに狭くなり、孔径が気体分子の大きさ程度になると分子ふるい作用が起こる (Case IV)。小さな気体のみが選択的に孔を透過して分離される。

気体分子が、貫通孔ではなく熱振動により瞬間的に形成される高分子鎖間隙を通る際に起こる分離は、溶解・拡散機構で考えられている (Case V)。貫通孔が開いていないことから、非多孔膜や緻密膜と呼ばれる。気体の直径は、0.2 ~ 0.5 nm (2 ~ 5 Å) の範囲である³⁾。形成される高分子鎖間隙も同程度の大きさである。そのため気体分離膜では、非多孔膜の分子鎖間隙の大きさと多孔膜の分子ふるい機構が起こる孔径との境界が曖昧である。高分子膜中で高分子鎖の位置が無機材料のように完全に固定化されていれば、高分子鎖間隙が貫通孔としての特性を示し、分子ふるい作用を生ずることができると考えられる。しかし、高分子鎖が熱振動を起こし、刻一刻と高分子膜内で高分子鎖の位置が変化しているため、現在までに固定した貫通孔の形成が証明された事例はない。したがって、高分子膜による気体の分離は、非多孔膜を用いた溶解・拡散機構を念頭において設計されている。

溶解・拡散機構は、気体はまず高分子膜の膜表面に溶解して、この溶解した分子が高分子膜中の高分子鎖間隙を拡散していくという考え方に基づいている。気体成分 A の透過係数を P_A 、溶解度係数を S_A 、そして拡散係数を D_A と表記し、透過側の圧力が供給側の圧力に比べてきわめて低い条件で測定すると、次式のように成分 A と成分 B の透過係数の比をとり、理想的分離係数 $\alpha_{A/B}$ として取り扱われる。

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \times \left(\frac{D_A}{D_B} \right)$$

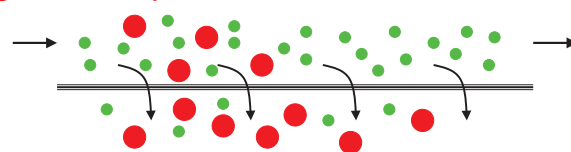
ここで溶解度係数の比 (S_A/S_B) は溶解選択性、拡散係数の比 (D_A/D_B) は拡散選択性と呼ばれている。成分 B に対する成分 A の分離性を増加させるためには、溶解選択性もしくは拡散選択性を増加させる必要がある。

2.3 溶解・拡散機構に基づく高分子膜の設計

膜分離法における混合気体の分離では、膜の透過過程が律速となる。そのため、混合物中の少ない成分を選択的に透過させて除去し、主成分の濃度を高めると経済効率が良くとされている。二成分系混合気体の分離について考えてみると、大きな気体分子を選択的に透過させて分離したい場合と、その逆に小さな気体分子を透過させたい場合がある (図2)。分子ふるい作用 (Case IV) では小さな気体分子のみを透過させて分離することしかできないのに対し、溶解・拡散機構では図2の両方の分離が可能である。

今から10年前に、筆者とKorosは、溶解・拡散機構に基づく高分子膜の材料設計を、溶解選択性と拡散選択性の観点から図3のようにまとめた⁴⁾。二酸化炭素回

Large molecules-permselective membranes



Small molecules-permselective membranes

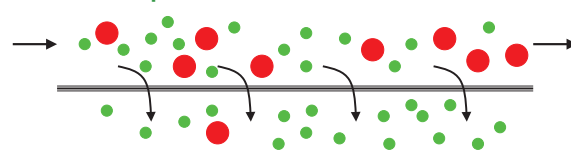


図2 混合ガスから大きな気体分子を透過させる膜と小さな気体分子を透過させる膜の概念図

General	H ₂ -selective	CO ₂ -selective
$\frac{S_{H_2}}{S_{CO_2}} \ll 1$	$\frac{S_{H_2}}{S_{CO_2}} < 1$	$\frac{S_{H_2}}{S_{CO_2}} \lll 1$
$\frac{D_{H_2}}{D_{CO_2}} \ggg 1$	$\frac{D_{H_2}}{D_{CO_2}} \gggg 1$	$\frac{D_{H_2}}{D_{CO_2}} \gg 1$
$\frac{P_{H_2}}{P_{CO_2}} > 1$	$\frac{P_{H_2}}{P_{CO_2}} \ggg 1$	$\frac{P_{H_2}}{P_{CO_2}} < 1$

図3 水素選択透過膜と二酸化炭素選択透過膜の膜材料設計⁴⁾

収・貯留 (Carbon dioxide capture and storage : CCS) 機能を備えた石炭ガス化複合発電 (Integrated coal gasification combined cycle : IGCC) に必要な水素と二酸化炭素の分離を例にとり説明する。分子の大きさをあらかず尺度はいろいろあるが、いずれも水素が二酸化炭素よりも小さく、凝縮性が低い。一般の膜は、水素選択透過膜である。しかしながら、現在のIGCCでは、二酸化炭素選択透過膜が求められている。分離性を逆転させるためには、溶解選択性を増加もしくは拡散選択性を減少させればよいことがわかる。

前者の例では、膜構成成分としてポリオキシプロピレンやポリオキシエチレンを含有したものがある⁵⁾。これは、二酸化炭素の有する高い極率と四極子モーメントに対して高い相互作用を示す極性のオキシアルキレン基を高分子鎖中に導入することで、溶解選択性を増加させるものである。また、ポリアミドアミンデンドリマーを用いて二酸化炭素に対する分子ゲート膜を作製した例もある⁶⁾。

それに対し、拡散選択性を減少させる高分子設計は、polydimethylsiloxaneなどのゴム状高分子膜を中心に行われてきていた。高分子鎖の運動性を高めることにより、いずれの気体分子も速く拡散させて拡散選択性を減少させようという考え方である。二酸化炭素と水素以外の気体にも適応できる。ポリイミドなどのガラス状高分子膜は、ゴム状高分子膜と比較して高分子鎖の運動

性が低い分子ふるい作用が強く、拡散選択性の減少は困難とされていた。しかしガラス状高分子膜でも、膜内の自由体積空間を制御することにより水素選択排除特性を発現させることが可能である。その代表例として、poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) が挙げられる⁷⁾。

PTMSPをはじめとする置換基を有するポリアセチレン膜の透過挙動が解明された後、剛直な主鎖をもつ高分子により固定化されたマイクロ孔を形成させようとする概念を基に、PIM (Polymers of intrinsic microporosity) やTR (Thermally rearranged) ポリマーが提案され研究が進められている⁸⁾。

3. これからの高分子膜の設計

高分子化合物の主鎖や側鎖の化学構造と気体透過性・分離性との関係は、上述したように体系化され、高分子一次構造の設計の時代は一息ついている。

高分子膜の設計は、やはり図2のように相反する分離特性を発現できることから溶解・拡散機構を基本としている。無機材料の吸着力による溶解選択性を高めるためにMMM (Mixed matrix membrane) 膜に代表される有機・無機ハイブリットなどの複合化による分離性の増加を目指す方向もある⁹⁾。高分子化合物に無機フィラーを単純混合するという20世紀の技術レベルではなく、膜断面方向に各研究者の膜設計コンセプトに基づいてナノサイズレベルで配列させる試みである。筆者も、無機充填材の規則的な配列と分散を目指しPOSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) 基やアダマンタン骨格を含有するブロック共重合体の創製を行っている^{10), 11)}。

もう一つの大きな研究の流れは、高分子膜でも無機膜のように分子ふるい作用(図1のCase IV)で分離させるものである⁹⁾。高分子鎖の厚みだけの二次元膜が形成できれば、無機膜よりも格段に気体透過量を増やすことが可能となる。まだ研究は始まったばかりであり、今後の成果が期待される。

また別の流れも出てきた。“生体膜”のような高度な機能を、同じ有機化合物である合成高分子で発現できることが期待されているのだ。国際的にも生体を模倣するような膜材料設計に移行してきている。これは今に始まったわけではなく、1980年代から類似した概念に基づく促進輸送膜や液膜等の研究もある。もともと、促進輸送膜や液膜においてキャリアや液体が不安定であるため、それらの化学構造に類似した官能基を高分子化合物の主鎖や側鎖に導入していた。上述した、高分子膜の溶解選択性を増加させる研究である。しかしながら、高分子鎖に固定化されると期待された特性が得られないことが明らかにされている。単に化学構造上のイオン結合や双極子相互作用等の働きだけでなく、

*⑤は、e! 高分子のSupporting Informationにハイパーリンクされています。

キャリアや液体分子の運動性も作用していたものと推察される。

最近の研究では、より高度な分離機能のために気体分離においても“分離チャンネル”の考え方を取り入れている。⑤はポリイミド膜中にイオン液体の連続相を形成させたものである¹²⁾。イオン液体に二酸化炭素だけを選択的に認識して透過させる機能を期待してのものであり、イオン液体含有分率0.66で特有の膜形状が得られた。この膜は1 MPaの圧力で気体を供給し続けても膜特性は安定であった。“生体膜”のように特定の気体分子だけを認識して、その気体分子だけを透すという膜材料の設計は加速していくものと思われる。

4. おわりに

気体分離膜は、工業用の気体分離を念頭に研究開発されていたが、近年では医療用途やエレクトロニクス用途にも展開されている。近未来では、今は予想がつかない用途に利用されているのかもしれない。Grahamがゴムに空気を通す特性があり、さらに酸素と窒素の速度比が異なることを発見してから150年が経つ。高分子を人工的に合成できるようにもなってきた。学術論文には数多くの素晴らしい特性やチャンピオンデータが発表されているが、ほとんどが実用化されていない。高分子膜は、まだわれわれ人間が使いこなせていない状況である。学術分野では新しい概念の下、今までにない革新的な高分子膜を生み出していく努力を続けていくべきであるが、成果が学術社会の中だけでの称賛に終わるという歴史が繰り返される懸念をもつ。膜材料に関しては、成形加工技術の進歩が産業界・学術界の飛躍のカギを握っているものと筆者は考えている。

文 献

- 1) 第2期高分子科学技術史研究委員会編, “日本の高分子科学技術史”, 高分子学会 (2014)
- 2) 永井一清編著, “バリア技術”, 共立出版 (2014)
- 3) B. E. Poling, “The Properties of Gases and Liquids”, McGraw-Hill, New York (2000)
- 4) J. Perry, K. Nagai, and W. J. Koros, *MRS Bulletin*, **31**, 745 (2006)
- 5) Y. P. Yampolskii, I. Pinnau, and B. D. Freeman, “Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation”, Wiley, New York (2006)
- 6) I. Taniguchi, H. Urai, T. Kai, S. Duan, and S. Kazama, *J. Membr. Sci.*, **444**, 96 (2013)
- 7) K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, and I. Pinnau, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001)
- 8) E. Drioli and L. Giorno, “Comprehensive Membrane Science and Engineering”, Academic Press, Oxford (2010)
- 9) A. F. Ismail, K. C. Khulbe, and T. Matsuura, “Gas Separation Membranes”, Springer, Switzerland (2015)
- 10) S. Kanehashi, Y. Tomita, H. Kawakita, S. Sato, T. Miyakoshi, and K. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 2036 (2013)
- 11) S. Ando, Y. Koyama, S. Miyata, S. Sato, S. Kanehashi, and K. Nagai, *Polym. Int.*, **63**, 1634 (2014)
- 12) R. Shindo, M. Kishida, H. Sawa, T. Kidesaki, S. Sato, S. Kanehashi, and K. Nagai, *J. Membr. Sci.*, **454**, 330 (2014)