液膜による分離法とその応用

寺 本 正 明

京都工芸繊維大学工学学部 〒 606 京都市左京区松ヶ崎

Separation Technique by Liquid Membranes and Its Application

Masaaki TERAMOTO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering and Design, Kyoto
Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606

Separation technique using liquid membranes has been noted as a novel method for an increasingly wide variety of separations including the separation and concentration of various solutes such as gases, hydrocarbons, metal ions, acids and bases. By incorporating carriers into liquid membranes, solutes can be pumped against their concentration gradients, and very high concentration ratio and selectivity are obtained. Of various types of liquid membranes, emulsion liquid membranes and supported liquid membranes are promising for commercial use. Recently, the emulsion liquid membrane was commercialized for the recovery and reuse of Zn (II). This is the first application of uphill transport to a large scale separation process. In this article, recent developments in the liquid membrane technique are reviewed with an emphasis on the researches which were performed from the practical point of view. New types of liquid membranes and other application of liquid membranes such as encapsulation of enzymes by W/O-type emulsions are also described.

Key word : Liquid membrane, Emulsion liquid membrane, Supported liquid membrane,
Active transport, Carrier transport.

- 1 はじめに
 - 2 乳化液膜による分離・濃縮
 - 3 含浸液膜による分離・濃縮
 - 4 バイオリアクターへの応用
 - 5 おわりに
-

1. はじめに

液膜による分離法は、ガス吸収、溶媒抽出、イオン交換に代わる省エネルギーな高度分離法として Li ら¹⁾, Ward ら²⁾, Cussler ら³⁾ によって提案されて以来、実用化のための基礎ならびに開発研究が活発に行われてきた。膜内の輸送機構も、単純な溶解拡散機構から、より

高度な担体輸送まで多岐にわたり、とくに高濃縮性、高選択性を有する能動輸送液膜が注目されている。液膜の応用としては、CO, CO₂, H₂S, O₂, エチレン, プロピレンなどのガスの促進輸送, 芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素の分離, 硝酸, フェノールなどの酸, アンモニアなどの塩基の分離, アルカリ金属, アルカリ土類金属, Cu (II), Co (II), Cr (III), Cr (VI), Cu (II), Ga (III), Hg (II), In (III), Ni (II), Pb (II), Re (VII), Tl (I), U (VI), V (V), W (VI), Zn (II), ランタノイド, アクチノイド, 貴金属 (Au, Pd, Pt など) の分離濃縮, 核分裂生成物の処理, アミノ酸およびその誘導体の濃縮, 光学分割, 液膜を用いる酵素反応などが検討されている。液膜の形態としては, Fig. 1 に示す乳化液

Fig. 1 乳化液膜と含浸液膜

膜と含浸液膜が主体であり、これらを用いた銅、亜鉛、ウランなどの分離濃縮のベンチスケール、パイロットプラント規模のテストが行われてきたが、廃液中の亜鉛を乳化液膜法により回収して再利用する世界最初の実プラントが一昨年稼働し、その成果が大いに注目されている。

液膜に関してはすでに多くの解説⁴⁻¹¹⁾があるが、これらとの重複をできるだけ避けるため、本稿では実用化を目指した最近の研究を中心に述べる。なお、本稿で引用した担体の略称と化合物名との対応は次の通りである。

Alamine 336 : $(C_nH_{2n+1})_3N$ ($n=8\sim10$), Aliquat 336 : trioctylmethylammonium chloride, CMPO : octyl (phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide, Cyanex 272 : di (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid, D2EHPA : di (2-ethylhexyl) phosphoric acid, DTPA : di (2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid, LIX 63 : 5, 8-diethyl-6-hydroxy-7-oximinodecane, LIX 64 N : LIX 63 と LIX 65 N の混合物, LIX 65 N : 2-hydroxy-5-nonyl-benzophenone oxime, PC-88 A : 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, TOA : trioctylamine, TOPO : trioctylphosphine oxide, TLAHCl : tridodecylammonium chloride

2. 乳化液膜による分離・濃縮

乳化液膜法では、まず担体、乳化剤を含む油膜相と逆抽出液（内水相）とを乳化して W/O 型エマルジョンを調製し、これを原料相（外水相）中に W/O エマルジョン滴として分散して W/O/W 多相エマルジョンを調製する。原料相中の溶質は油膜相を透過して内水相中に濃縮され、次にセトラーで W/O エマルジョン相を原料相から分離し、解乳化器で内水相と油膜相に分け、前者は濃縮液として回収し、後者は循環・再使用する。

2・1 金属イオンの分離・濃縮

高選択性の抽出試薬を用いる溶媒抽出法を液膜法に置き換えて、コスト低下を図る試みがなされている。

Li 一派は、銅の湿式精錬¹²⁾（担体：LIX 64 N）、および湿式リン酸プロセスにおける粗リン酸中のウランの濃縮¹³⁾（D2 EHPA, TOPO）への乳化液膜法の適用を検討した。その結果、前者では液膜法は溶媒抽出法よりもセトラー数が少なく設備費が約 40% 節減でき、後者では、溶媒抽出法と比較して乳化液膜法は溶剤の使用量が 1/18 であり、その損失が非常に少なく、いずれも経済的に有利であると結論している。

黒鉱からの亜鉛製錬残渣を硫酸で浸出した液中には、Ga (III) が 300 ppm, In (III) が 280 ppm, Al (III) が 18,000 ppm, Zn (II) が 30 g/dm³ が溶存している。これより Ga, In を分離するプロセスには三つの溶媒抽出工程があるが、藤縄ら¹⁴⁾は第 1 段の抽出工程に乳化液膜を適用する可能性を検討し、担体として 2-ブロモデカン酸を用いると抽出速度が速いこと、浸出液を 2 倍に希釈すると硫酸イオン濃度が低下し抽出速度が促進されることを見出した。溶媒抽出法と比較して所要有機溶剤が 1/20 ですみ、90% 抽出に要する時間が約 1/10 に短縮されるので、本プロセスへの乳化液膜の導入は有望であると結論している。

Marr 一派^{15, 16)}は、攪拌機を備えた仕切りのない抽出塔を用いて Zn (II), Cu (II), Ni (II), Cd (II), Pb (II), Cr (VI) などの回収実験を行っている。内径 5 cm, 塔高 2.7 m の抽出塔による結果を Table 1 に示すが、Ni を除く金属イオンは、ppm オーダーの低濃度域から 8 g/dm³ 程度の比較的高い濃度範囲にわたって効率よく回収され、Zn, Cu, Cd, Pb は廃水基準以下まで除去される。

Marr らはこれらの結果に基づき、ビスコース廃液中に約 500 ppm の濃度で含まれる Zn（その他に 5~8 g/

Table 1 乳化液膜における重金属イオンの回収¹⁵⁾

金 属	供給速度 [l/h]	供給濃度 [ppm]	排出濃度 [ppm]
亜鉛	30	4,500	4
亜鉛	30	500	0.8
亜鉛	70	150	0.5
銅	20	8,000	27
銅	40	800	3
ニッケル	20	2,200	360
カドミウム	60	14	0.01
鉛	60	8	0.01
クロム(VI)	40	1,500	4

dm³ の硫酸, 25 g/dm³ の硫酸ナトリウム, カルシウム, 固体粒子を含む) を選択的に回収して 70 g/dm³ まで濃縮・再利用するための実プラントを建設し, 1986 年に運転を開始した。抽出塔は内径 1.6 m, 有効塔高 10 m の攪拌機を備えた向流抽出塔で, 担体は DTPA, 内水相は 30% 硫酸水溶液, 原液処理速度は 75 m³/h である。W/O エマルションの(内水相/油相)体積比が 1:1 と非常に内水相体積分率が小さいことが特徴であり, このエマルションを原液流量 75 m³/h に対して 5.5 m³/h (内水相流量は原液流量の 1/150) で向流に接触させると, 一挙に 150 倍弱の濃縮比 (内水相濃度 / 原液供給濃度) が得られることになる。内水相と原液相の流量比を 1/400 とさらに小さくして, 110 ppm の Zn を 99.7% 回収して 38 g/dm³ まで濃縮することにも成功もしている。W/O エマルションは電気解乳化器により解乳化されるが, 交流周波数が高いほど解乳化速度が大きく, 5~10 kHz で解乳化速度は頭打ちになる。また, 正弦波よりも矩形波の方が効率がよく, 消費電力は 0.5~2 kWh/m³ エマルションと小さい。このプラントは工業規模で液膜が実用化された最初のものであると同時に, 汲み上げ輸送が大規模の分離濃縮操作に用いられた最初の試みでもある。このプラントは順調に稼働していたが, 1 年前に火災で焼失した。現在約 350 m³/h のプラントの建設が予定されている。

乳化液膜は溶媒抽出と比較して設備費、運転費が低いという利点がある反面、スクラビング操作が不可能であり選択性が低く、使用できる担体に制約があることなどのため溶媒抽出の方が適用範囲が広い。しかし、数種の金属イオンを分離する場合や、金属イオンをすべて回収する場合は、乳化液膜は溶媒抽出よりも経済性が高い¹⁶⁾

その他、実験室規模の実験として、核分裂生成物¹⁷⁾、Tc (VII)¹⁸⁾、Cr (VI)¹⁹⁻²¹⁾、Hg (II)²²⁾、Re (VII)²⁰⁾、希土類²³⁾などの分離が行われている。

2・2 新しい乳化剤および触媒効果を有する界面活性剤の開発

乳化剤として通常用いられている界面活性剤は Fig. 2 の (a) Span 80, および (b) ポリアミン系界面活性剤 ECA 4360 であるが, Span 80 は内外両水相の塩濃度差に起因する水の浸透 (透過) を促進し, ECA 4360 は解乳化速度が遅いという欠点がある. 最近後藤ら²⁴⁾ は, (c) のように二本のアルキル鎖を有する乳化剤が (a), (b) と比較して 1/10~1/20 の濃度で非常に安定な液膜を形成することを示した. 液膜安定性はアルキル鎖長とその構造に依存し, アルキル鎖がオレイル基のとき膜安定性が良好で, かつ油水界面での担体と金属イオンとの錯形成反応を抑制する度合も少なく, 20 分程度の抽出時間では水の透過も小さい. 解乳化も容易であり, LIX 65N を担体とする銅の抽出において, 高濃縮率, 高抽出率を得ている. 安定な液膜を形成する乳化剤は, 水銀の除去²²⁾ のように高回収率を得る必要がある場合に不

(a) Span80

(b) ポリアミン

(c) 2R-GE

(d) 2R-PA

(e) 2R-SA

Fig. 2 乳化液膜に用いられる乳化剤と触媒作用を有する界面活性剤^{24, 25)}

可欠である。

また、Fig. 2 の (d), (e) に示すリン酸型、スルホン酸型の脂溶性アニオン界面活性剤の少量を (c) に添加して W/O エマルションを調製して銅を抽出すると速度が最高で 5 倍促進される²⁵⁾。これは、油水界面に解離吸着したアニオン性活性剤が静電気力により銅イオンを界面にひきつける濃縮効果により抽出速度が増加したためと推論されるが、実プロセスへの応用が期待される。

乳化剤と担体の機能を兼備した界面活性剤も報告されている。ポリアミン系界面活性剤 (b) は Cr を HCrO_4^- として能動輸送する担体として機能する²¹⁾。また、平均分子量 6,000 のポリエチレングリコールは、乳化剤として W/O/W 型液膜を安定化すると同時に、Fe (II) を SCN^- とともに共輸送する²⁶⁾。

2・3 液状炭化水素の分離

O/W/O 型液膜による芳香族炭化水素と脂肪族、脂環族炭化水素の分離は、水溶液の膜相に対する芳香族炭化水素の溶解度が、同じ炭素数の他の炭化水素の溶解度より大きいことを利用した分離であり、通常、内部油相が原料相、外部油相が溶媒相（透過側受容相）である。一般に O/W/O 型は前述の W/O/W 型より液膜が不安定であり、また透過物質の液膜相への溶解度が小さく、さらに適当な担体がないので透過速度が遅いことが実用化に際しての最大の問題である。これを克服するには、O/W エマルション滴を安定に保ちつつ滴径を小さくして大きな膜面積を得る手法の開発が必要である。通常、液膜水相に親水性界面活性剤（サポニン）と安定剤（グリセリン）が添加されるが、外部溶剤相に界面活性剤 Span 20 (sorbitan monolaurate) を 0.3% 程度添加すると O/W エマルション滴径が 15~35 μm と小さくなって透過速度が著しく促進され、膜透過は数分で完了する²⁷⁾。抽出初期における分離係数は溶解度比から予測される値より小さく、例えばベンゼンとヘキサンとの溶解度比は約 190 であるのに対して分離係数の実測値は 20 である。この原因として、膜破壊による内部原料相の外部溶媒相への漏出、外部溶媒相の液膜相への取り込み（乳化）が挙げられる。O/W エマルションの迅速な解乳化法の開発も課題として残されている。

3・4 アミノ酸の分離

アミノ酸は低 pH でカチオンになるので、D2 EHPA のような液状陽イオン交換体を担体とする乳化液膜によりプロトン駆動力を用いて濃縮される。例えば、1g/dm³ のリシン (pH 2~3) が約 5 分で 94% 回収され、

内水相 (1 mol/dm³ 塩酸水溶液) 中に 15 倍に濃縮される²⁸⁾。また、Aliquat 336 を担体とする乳化液膜によりフェニルアラニンが濃縮される²⁹⁾。乳化液膜ではないが、バルク液膜に気泡を通じて攪拌する方式の気泡攪拌式バルク液膜（担体：Aliquat 336）によるイソロイシンの輸送では、従来の攪拌機を備えたバルク液体膜よりも輸送速度が著しく大きいことが報告されている³⁰⁾。しかし、発酵液中のアミノ酸を四級アンモニウム塩により輸送する場合、 SO_4^{2-} のような共存アニオンがアミノ酸アニオンと競争的に輸送されるので、抽出速度、濃縮率が低下するという問題点も指摘されている²⁹⁾。

3. 含浸液膜による分離濃縮

3・1 金属イオンの分離濃縮

Bend Research Inc. は³¹⁾、ウラン鉱石の硫酸浸出液を膜面積 9.3 m² の中空糸モジュール 4 基を組み込んだ装置により処理して、ウラン濃度を 125 ppm から約 10 g/dm³ まで濃縮するフィールドテストを行った。処理速度は 3.8 m³/day、回収率は 96% である。担体は Alamine 336 であり、U (VI) は錯体 (R_3NH)₂ $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ としてプロトンと共輸送され、逆抽出側 (Na_2CO_3 水溶液) で錯体は脱プロトン化されて分解し、ウランが放出される。ウランの透過流束は約 10 g/(m²・year) と小さく、さらに有機性フロックによる膜劣化が問題となったが、コスト的には溶媒抽出、イオン交換と競合し得るとしている。

藤縄ら¹⁴⁾は、3・1 で記した黒鉱の浸出液中の Ga, In を溶媒抽出法で回収するプロセスのうち、第 2 段、第 3 段の抽出操作に含浸液膜法を適用する可能性を検討している。In はリン酸トリブチル、Ga はジイソプロピルエーテルで抽出されるが、これらの試薬はいずれも水中への溶解度が高いので含浸液膜の担体として使用すると膜劣化が速やかに起こる。しかしマイクロフィーダーで連続的に膜表面に担体を供給するタイプの含浸液膜（膜支持体はテフロン製多孔質膜にポリプロピレンの不織布をラミネートした膜）を用いれば膜劣化は防止でき、Ga, In を 3 g/dm³ 含む原液からそれらを 99% 回収することが可能であると試算している。

その他、基礎実験としては、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 VO_3^- 、 MoO_4^{2-} 混合水溶液からのウランの分離・濃縮（担体：Aramine 336)³²⁾、LIX 63、長鎖 8-キノリノール、 β -ジケトン、D2 EHPA、TOPO を担体とす

るウランの輸送³³⁾, TBP を担体とするウランの輸送機構³⁴⁾, Ga, Al 混合水溶液から Ga を選択的に輸送する液膜 (担体: キュペロン)³⁵⁾, Co (II)/Ni (II) 分離係数が高い液膜 (Cyanex 272)³⁶⁾, Co/Ni 透過選択性に対する操作条件の影響 (PC-88 A)³⁷⁾, 核燃料処理廃液中の放射性超ウラン元素の除去 (CMPO)³⁸⁾ などが報告されている。

また, 抽出挙動の異なる二種類の担体, D2 EHPA, TOA を混合して用い, その混合比により Fe (III), Zn (II) を同一方向または逆方向に移動させる手法³⁹⁾, Co に対して選択透過性を有する二種類の液膜, Cyanex 272 含浸液膜と TLAHCl 膜を直列に配置して, Co と Ni を高度分離した例⁴⁰⁾ (一方の膜の逆抽出側液性状を他方の膜の原料液組成として適するように調製できれば, 多段化が可能である), さらに, Cu (II), Zn (II) に対してそれぞれ選択性を有する LIX 64 N 液膜, D2 EHPA 液膜を並列に用いて選択性向上を図った研究⁴¹⁾ がある。

3・2 含浸液膜モジュールの開発

中空糸モジュールは膜比表面積が大きいので前述のようにウランの回収のフィールドテストなどに用いられた³¹⁾。液膜溶液で濡れた中空糸同士の粘着や胴側流体の偏流による有効膜面積の減少を抑えるためには, 中空糸間にメッシュスパーサを挿入し, モジュールの中心軸に挿入された液供給管側孔から中空糸に直角に放射状に液を供給する方式が優れており, ほぼ全膜面積が透過に有効に機能する⁴²⁾。

中空糸型以外では, スパイラル型や plate-and-frame 型などの薄層流型があげられるが, 処理量が大きいときは後者 (例えば, 電気透析槽と類似の構造のモジュール) が適している。Fig. 3 に示すスパイラル型モジュールが試作され, Co (II), Ni (II), Zn (II) の回収実験によりその性能が評価されている⁴³⁾。膜支持体はジュラ

Fig. 3 スパイラル型含浸液膜モジュール⁴³⁾

ガード 2502 (ポリプロピレン製, 幅 30.5 cm, 厚み 50 μm) である。膜全長が 4 m のモジュールにより PC-88 A を担体として Co の回収する実験では, 条件によっては原液中の Co の 99.99% が回収され, 逆抽出液中の Co 濃度と原液出口濃度比は 70,000 に達する。この高除去率は, 液のフローパターンが押し流れに近いこと, メッシュスパーサーにより液の乱れが促進され原液相物質移動係数が大きいことによる。膜全長が 1.6 m のモジュールによる Zn の回収・濃縮実験 (担体は D2 EHPA) では, 液膜は一ヵ月にわたって安定であり 99% の回収率が持続し, 約 40,000 倍の濃度差に逆って Zn が汲み上げられる。膜が劣化した場合は, 有機液膜溶液, または液膜溶液と逆抽出液の混相を逆抽出液流路に流して再含浸すると膜機能が回復し, この膜再生操作中も Zn が効率よく回収される。イオン交換樹脂を用いる操作では, 吸着と溶離を交互に行う必要があるのに対して, 含浸液膜操作では抽出と同時に溶離が起り, 連続的に濃縮液が得られ, プロセス, 操作が簡単である点でイオン交換より優れている。

3・3 含浸液膜の安定性

含浸液膜の劣化の原因の一つは, 細孔内に保持された有機液膜相が水相で置換されることである。Danesi ら⁴⁴⁾ によれば, 水への溶解度が大きい担体, 溶媒を用いたとき, 膜劣化速度は大きい。また, 膜で隔てられた両水相の塩濃度差が大きく浸透圧が作用するとき膜は不安定になって細孔を通しての水の透過が起り, 細孔は水で置換される。浸透圧勾配が大きいほど, 油水間の界面張力が低いほど, 有機相中への水の可溶化が起りやすいほど液膜は不安定になる。

膜溶媒としてはドデカンのような脂肪族炭化水素が安定な液膜を形成するが, 使用する担体によっては膜相への溶解度を増すために極性溶媒, 芳香族系溶媒を用いる必要がある。吉川ら⁴⁵⁾ は 53 種の有機物をテストした結果, ニトロフェニルフェニルエーテル, アルキルベンゼンなどが安定な液膜を形成すると報告している。膜支持体としてテフロン, ポリプロピレンなどの疎水性膜が用いられるが, セルロースエステルのような親水性の膜でも非常に安定に液膜を保持するとの報告もある⁴⁶⁾。細孔径が小さいほど毛管力が大きく液膜は安定であるが⁴⁵⁾, 約 0.05 μm 以下では流速が低下する⁴⁷⁾ ので 0.1 μm 程度が適当であろう。

現在では, 膜支持体, 担体, 溶媒の組合せを適切に選択すれば, 液膜は数ヵ月間安定に操作できるようになっ

ており、実用化へと近づきつつあるといえよう。

3・4 含浸液膜の安定化

含浸液膜の安定化を図るための操作上、装置上の工夫が行われている。逆抽出液流路を流れる逆抽出液に有機液膜相を常に、あるいは間欠的に混入して液膜相を補給する方法がある^{4)8)~50)}。逆抽出流路に有機相が混在すると液膜の両側でのわずかな圧力変動により細孔内の液膜相が流動するので、膜透過が促進されるという付随効果もあり、この効果は細孔径が大きいほど著しい⁴⁾⁹⁾。また、Fig. 4のように、中空糸膜の一端に液膜相の容器を設け、毛管現象により液を補給する方式では約40日にわたって液膜は安定であり⁵¹⁾、同様な手法はTOAを担体とするFe(III)の膜透過⁴²⁾や、中空糸モジュール⁵²⁾にも適用されている。

Kim⁵³⁾はFig. 5に示すように抽出と逆抽出を別個の中空糸モジュールで行う方式を開発した。モジュールは内径約200 μm の酢酸セルロースやポリプロピレン製の中空糸を数千本束ねた膜面積1.3~1.6 m^2 のもので、これにより銅イオンは640 ppmから約40倍に濃縮さ

Fig. 4 液膜貯槽を備えた非劣化含浸液膜⁵¹⁾

Fig. 5 抽出と逆抽出を別個のモジュールで行う方式(膜抽出)⁵³⁾

れる。膜抽出と呼ばれる本方式では、含浸膜内に入り込んだ水は有機相本体に蓄積するが、これは容易に除去できるので膜劣化も防止できる。よって、従来の含浸液膜よりも薄い支持体の使用が可能であり、透過速度も大きく、抽出、逆抽出の2つのモジュールを使うという欠点を十分克服できる。

2枚の透析膜の間に液膜相を流通、循環させる方式の液膜セルは井川ら⁵⁴⁾によって基礎実験に用いられているが、この膜形態はFig. 6に示すようにスパイラル型

原料液相流路
逆抽出液相流路
液膜相流路

F: 原料相, S: 逆抽出液相, M: 液膜相
添字 i: 入口, o: 出口

Fig. 6 スパイラル型流動液膜モジュールの流路
図⁵⁵⁾

Fig. 7 逆抽出液と有機液膜相の混相流を透過側に流通、循環して銅を晶出、回収する中空糸モジュール⁵⁶⁾

にモジュール化できる⁵⁵⁾。これは、通常の含浸液膜と上述の膜抽出の中間的な方式である。2枚の疎水性多孔質膜の間に有機液膜相を流し、原液水相、逆抽出液相の圧力を有機相よりも高く保てば液膜相は膜支持体間に安定に保持される。TOAを担体として200 ppm以下のCrを回収する実験では、律速段階はCrの原液相拡散過程となり液膜相抵抗が無視でき、96~98%のCrが回収され、膜安定性も良好である。また、Fig. 7に示す方式では、中空糸内部に銅水溶液を供給し、外部に逆抽出液を分散させた有機相を通じると銅は逆抽出液中に濃縮されるので、これを晶析装置に送ると硫酸銅結晶が得られる⁵⁶⁾。

3・5 ガス分離への応用

Hughesら⁵⁷⁾は、膜面積18.6 m²の逆浸透用中空糸モジュール（液膜は多孔性中空糸異性膜にオレフィンの担体として硝酸銀水溶液を含浸させた膜）を含浸液膜用に改良したモジュールにより98%のプロピレンを得ている。透過側のパージに用いたヘキサンへのプロピレンの溶解が発熱的であるため膜劣化が起こるようである。

カチオン交換膜をAg⁺型にした促進輸送膜のエチレンの透過係数は $2,300 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ であり、担体Ag⁺はイオン交換膜に静電相互作用により保持されるので、wash outによる膜劣化が抑制される⁵⁸⁾。

液膜の安定化と透過速度の向上を目指して、2枚の多孔性ポリプロピレン膜の間に硝酸銀水溶液を流通、循環させ、その両側に原料ガスとスィープガスを通じるタイプの流動液膜によるエチレンとエタンの分離実験では、エチレンの透過速度は液膜相流量、担体濃度の増加とともに増加し、流束 $= (K_G) \times (\text{分圧差})$ で定義される K_G として $4 \times 10^{-8} \text{ mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ が得られる⁵⁵⁾。この値は170 μm のろ紙を支持体とする含浸液膜の値⁵⁹⁾の約5倍であり、エチレン/エタン分離係数は最高で約700に達する。多孔質膜表面に固体が析出して細孔が閉

塞し透過速度が徐々に低下するが、液膜相に硝酸を添加するとこれを防止できる。また、テフロン膜を支持体として用いる場合、11日に及ぶ実験では膜劣化は認められない。

Bend Research Inc.⁶⁰⁾では、多孔性ナイロン66（膜厚130 μm ）や再生セルロース膜（4 μm ）に1のような各種人工酸素担体（主としてCo(II)錯体）の塩基性溶媒溶液を含浸させた膜により、酸素透過係数 $26 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ 、O₂/N₂分離係数26を得ている。キャリアーの不可逆的な酸化や溶媒の蒸発による膜劣化が起こり、さらに水蒸気、二酸化炭素もキャリアーを劣化させる。膜厚を4 μm まで薄くして酸素流束 $0.9 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ を得ているが、深冷分離と競合するには $4.5 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 程度の流束が必要であるとしている⁶¹⁾。

Co(SCN)₂に1, 5, 9, 13-tetraazatridecaneのようなNとNとの間にC₃の単位を有するアミンを加えて調製した錯体は安定した酸素輸送機能を有する。これをN-メチルイミダゾール、DMSOに溶かして調製した膜によりO₂/N₂分離係数33が得られる⁶²⁾。

COの担体としてCu(I)錯イオンが知られているが、Cu(II)/ベンゾイン/N-メチルイミダゾール/DMSO系の液膜ではCu(II)がベンゾインにより還元されてCu(I)となってCOを促進輸送し、CO/N₂分離係数は約28となる⁶³⁾。また、CO₂はアミンと反応してカルバメートを生成するが、カチオン交換膜にエチレンジアミンをモノカチオンとして保持した膜では、CO₂分圧22 mmHgでCO₂/N₂分離係数は600である⁵⁸⁾。

以上のように、液膜では、高分子膜と比較して格段に高い透過選択性が得られるが、液膜相の蒸発などによる膜劣化が起こることや薄膜化が困難であるので流束が小さいこのなどのために、まだ実用化されていない。

3・6 その他の分離

山口ら⁶⁴⁾は、ビナフチル基を持つキラルなクラウンエーテル2を担体とする含浸液膜により9種類のアミノ

1: Co(3-MeOsaltnen)

2

酸の光学分割を行った。ラセミ体を原料としてアミノ酸カチオンを ClO_4^- と共輸送したときの D/L 体の透過流束比は 6 (チロシン) ~ 22.7 (フェニルグリシン) であり、この値は EDC (enantiomer distribution constant) とほぼ一致する。また、流束は対アニオンの影響を受け、透過速度は $\text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{PF}_6^-$ の順に、D/L 選択性は $\text{NO}_3^- < \text{PF}_6^- < \text{ClO}_4^-$ の順に高くなる。なお、流束は $10^{-10} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ のオーダーである。アミノ酸とその誘導体の輸送については解説^(65, 66)がある。

イオン化しない液状炭化水素の担体輸送例はほとんどないが、ベンゼンの担体として硝酸銀を用いた含浸液膜によるベンゼンとシクロヘキサンの分離（透過側：ドデカン）では分離係数約 700⁶⁷⁾，流動液膜による分離では分離係数約 400~600，原料中のベンゼンのモル分率が 50% のときのベンゼン流速約 4.3 mol/(m²・h) が得られる⁶⁸⁾。

4. バイオリアクターへの応用

4・1 分離濃縮型膜反応器^{6・9)}

アミノ酸誘導体のラセミ体を光学分割するための膜反応器の概念図を Fig. 8 に示す。例えば、N-アセチル-D、L-トリプトファンエチルエステル（L 体を A、D 体を I で表す）の光学分割では、触媒膜として α -キモトリプシン固定化膜、選択透過性膜としてデシルアルコール含浸液膜を用いる。フィード流体中の A、I は電荷を持たないのでデシルアルコール液膜を透過して触媒膜に至り、A のみが不斉加水分解されて N-アセチル-L-トリプトファンのアニオン (B) とエチルアルコール (B') が生成する。B は電荷を持つのでデシルアルコール液膜を透過できず、スィープ流体へと移動するが、I の大部分はフィード相に残留する。スィープ流体とフィード流体の流量比を小さくすれば、N-アセチル-L-トリプトファンがスィープ側に濃縮される。ここでは、液膜は電荷を有する物質と電荷を持たない物質を識別する膜とし

Fig. 8 分離濃縮型メンブランリアクターの概念

 69)

て機能している。

4・2 乳化液膜による酵素の包括固定化

α -キモトリプシンを含む水相と Aliquat 336 (Q^+Cl^-) を溶解した油相を乳化して W/O エマルジョンを調製して酵素を内水相に包括固定化し、これを、D, L-フェニルアラニンメチルエステル (ラセミ体) の水溶液中に分散させると、ラセミ体は油膜相を内水相へ受動拡散し、L-体は加水分解されて L-フェニルアラニンとメタノールが生成する。前者のアニオン A^- はカチオン性担体 Q^+ とイオン対 Q^+A^- を形成して外水相へと輸送され、後者は受動輸送される。連続式攪拌槽による実験では、平均滞留時間 15 で約 70% の収率が得られる⁷⁰⁾。

ロイシンデヒドロゲナーゼ (LEUDH), ギ酸デヒドロゲナーゼ (FDH) および補酵素 NADH を内水相に包括固定化した W/O エマルジョンを 2-オキソイソカプロン酸とギ酸アンモニウム水溶液中に分散させると, 内水相で次の反応が起こり, L-ロイシンが生成する. 本系は補

酵素再生系を組み込んだ例として興味深い、アニオン種は膜内の4級アンモニウム塩により担体輸送され、アンモニアは受動輸送される。本酵素系による連続実験により、約 40 mmol/dm^3 の2-オキソイソカブロン酸からL-ロイシンが収率75%で得られる⁷¹⁾。

その他、ペニシリン-G-アシラーゼ包括 W/O エマルジョン（担体二級アミン）によるペニシリンから 6-アミノペニシラン酸の合成^{7,2)}，エステラーゼ包括 W/O エマルジョンによる 4-acetoxycyclopent-2-en-1-on ラセミ体のエナンチオ選択的加水分解^{7,2)} などが報告されている。

5. おわりに

乳化液膜は含浸液膜と比較して、膜透過の挙動、膜分離プロセスが複雑であるにもかかわらず一足先に実用化されたのは、膜比表面積、透過流束がともに大きいこと、解乳化などの関連技術が進歩したことによるとと思われる。含浸液膜については、膜劣化対策やモジュール化などの課題が解決されつつあるが、膜安定性を損なわずに

流束を向上させる手法をさらに開発していく必要がある。

分離対象としては、レアメタル、貴金属、バイオ関連物質など、より価値の高い物質へと広がりつつあり、バイオリアクターへの応用も開発されつつあるが、今後液膜が特徴のある分離法として発展していくことを期待する。なお、水相-液膜相界面での担体と金属イオンの錯形反応機構、速度、膜透過機構、解乳化など、液膜操作の基礎となる事項については触れなかったが、文献 11 およびその引用文献が参考になろう。

文 献

- 1) N. N. Li : U. S. Pat. 3410794 (1968)
- 2) J. W. Ward, W. L. Robb : *Science*, **156**, 1481 (1967)
- 3) E. L. Cussler, D. F. Evans, M. A. Matesich : *Science*, **172**, 377 (1971)
- 4) T. Kitagawa, Y. Nishikawa, J. W. Frankenfeld, N. N. Li : *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 602 (1977)
- 5) 片岡 健 : 膜, **3**, 36 (1978)
- 6) R. Marr, and A. Kopp : *Chem. Eng. Tech.*, **50**, 399 (1980) ; *Int. Chem. Eng.*, **22**, 44 (1982)
- 7) 中塩文行 : ケミカルエンジニアリング, **27**, 325 (1982)
- 8) 古崎新太郎, 小島紀徳 : 化学総説 No. 45, “機能性有機薄膜”, 日本化学会編, 学会出版センター, p. 125 (1984)
- 9) 寺本正明 : 化学装置, 1985 年 11 月号, p. 31
- 10) 寺本正明, 松山秀人 : 化学工学, **51**, 210 (1987)
- 11) 化学工学シンポジウムシリーズ 12, 「液膜による分離技術の進歩」, 化学工学協会「液膜による分離プロセスの開発」研究会編 (1987)
- 12) N. N. Li, R. P. Cahn, D. Naden, R. W. M. Lai : *Hydrometallurgy*, **9**, 277 (1983)
- 13) H. C. Hayworth, W. S. Ho, W. A. Burns, Jr., N. N. Li : *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 493 (1983)
- 14) 藤縄勝彦, 宝沢光紀 : 文献 11, p. 75 (1987)
- 15) J. Draxler, W. Fürst, R. Marr : *Proc. ISEC'86*, Vol. 1, p. I-553 (1986)
- 16) W. Fürst, J. Draxler and R. Marr : *Proc. World Congress III of Chem. Eng.*, Vol. 3, p. 331 (1986)
- 17) F. Macásek, P. Rajec, R. Kopunec, V. Mikulaj : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**, 227 (1984)
- 18) P. Rajec, F. Macásek, J. Belan : *J. Radiation Nucl. Chem.*, **101**, 71 (1986)
- 19) E. J. Fuller, N. N. Li : *J. Membrane Sci.*, **18**, 251 (1984)
- 20) J. Strzelbicki, W. A. Charewicz, A. Mackiewicz : *Sep. Sci. Technol.*, **19**, 321 (1984)
- 21) 森 康維, 上前英幸, 日比野信吾, 江口 弥 : 化学工学論文集, **13**, 412 (1987)
- 22) 井上勝利, 馬場由成 : 文献 11, p. 33 (1987)
- 23) M. Teramoto, T. Sakuramoto, T. Koyama, Y. Miyake, H. Matsuyama : *Sep. Sci. Technol.*, **21**, 229 (1986)
- 24) M. Goto, M. Matsumoto, K. Kondo, F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 157 (1987)
- 25) 後藤雅宏, 松本道明, 近藤和生, 中塩文行 : 化学工学協会第 52 年会要旨集, p. 35 (1987)
- 26) F. J. Cue, B. L. Tang, M. X. Xu, Q. J. Qi, L. Y. Zhu, *J. Membrane Sci.*, **23**, 137 (1985)
- 27) S. Kato, J. Kawasaki : *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 140 (1987)
- 28) G. A. Yagodin, E. V. Yurtov, A. S. Golubkov : *Preprint ISEC'86* Vol. 3, p. III-677 (1986)
- 29) M. P. Thien, T. A. Hatton, D. I. C. Wang : *ibid.*, Vol. 3, p. III-685 (1986)
- 30) 竹永勇治, 山下喜代和 : 化学工学論文集, **12**, 475 (1986)
- 31) W. C. Babcock, D. J. Kelly, D. T. Friesen : *Proc. ISEC'83*, p. 373 (1983)
- 32) W. C. Babcock, D. T. Friesen, E. D. LaChapelle : *J. Membrane Sci.*, **26**, 303 (1986)
- 33) 秋葉健一 : 文献 11, p. 111 (1987)
- 34) T. C. Huang, C. T. Huang : *J. Membrane Sci.*, **29**, 295 (1986)
- 35) T. Shimidzu, H. Okushita : *Proc. ICOM 1987*, p. 815, Tokyo (1987)
- 36) P. R. Danesi, L. R.-Yinger, C. Cianetti, P. G. Rickert : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**, 781 (1984)
- 37) H. Matsuyama, Y. Katayama, A. Kojima, I. Washijima, Y. Miyake, M. Teramoto : *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 213 (1987)
- 38) P. R. Danesi : *Sep. Sci. Technol.*, **19**, 857 (1984-85)
- 39) M. Harada, N. Shiomi : *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 572 (1984)
- 40) P. R. Danesi, L. R.-Yinger : *J. Membrane Sci.*, **27**, 339 (1986)
- 41) O. Loiacono, E. Driori, R. Molinari : *ibid.*, **28**, 123 (1986)
- 42) M. Tanigaki, W. Eguchi, Y. Mori : *Proc. World Congr. Chem. Eng.* III, vol. III, p. 334 (1986)
- 43) M. Teramoto, H. Matsuyama, H. Takaya, S. Asano : *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 2175 (1987) ; *Proc. ISEC'86*, Vol. 1, p. I-546 (1987), ケミカルエンジニアリング, **31**, 947 (1986)
- 44) P. R. Danesi, L. R.-Yinger, P. G. Rickert : *J. Membrane Sci.*, **31**, 117 (1987)
- 45) 吉川正義, 杉浦正昭, 新保外志夫, 山口智彦, 西村浩一郎, 深谷俊夫, 小高正人 : 化技研報告, **81**, 309 (1986)
- 46) *idem.*, *ibid.*, **81**, 301 (1986)
- 47) W. C. Babcock, R. W. Baker, E. D. LaChapelle,

- K. L. Smith : *J. Membrane Sci.*, **7**, 89 (1980)
- 48) M. Teramoto, H. Tanimoto : *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 871 (1983)
- 49) 高橋勝六, 中野 誠, 竹内 寛 : 化学工学論文集, **13**, 256 (1987)
- 50) K. Schneider, T. H. Rintelen : *Chem. Ing. Tech.*, **58**, 800 (1986)
- 51) P. R. Danesi, P. G. Rickert : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **4**, 149 (1986)
- 52) 竹内 寛, 高橋勝六, 中野 誠 : 文献 **11**, p. 93 (1987)
- 53) B. M. Kim : *J. Membrane Sci.*, **21**, 5 (1984)
- 54) 井川 学, 齊藤清彦, 物江文雄, 西田くるみ, 田中正雄, 山辺武郎 : 日化誌, 826 (1985)
- 55) M. Teramoto, H. Matsuyama, H. Takaya : *Proc. ICOM 1987*, p. 811, Tokyo (1987), 文献 **11**, p. 85 (1987)
- 56) Y. Etoh, N. Ohashi, C. Goto : *Proc. ICOM 1987*, p. 819, Tokyo (1987)
- 57) R. D. Hughes, E. F. Steigelman, J. A. Mahoney : Paper presented at the 1981 AIChE Spring National Meeting, paper 1d (1981)
- 58) O. H. LeBlanc, Jr., W. J. Ward, S. L. Matson, S. G. Kimura : *J. Membrane Sci.*, **6**, 339 (1980)
- 59) M. Teramoto, H. Matsuyama, T. Yamashiro, Y. Katayama : *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 419 (1986)
- 60) B. M. Johnson, R. W. Baker, S. L. Matson, K. L. Smith, I. C. Roman, M. E. Tuttle, H. K. Lonsdale : *J. Membrane Sci.*, **31**, 31 (1987)
- 61) S. L. Matson, H. K. Lonsdale : *ibid.*, **31**, 69 (1987)
- 62) Y. Kobayashi, I. Konno, J. Matsuura : China-Japan-U.S.A. Joint Seminar on Macromolecule-Metal Complex, 北京 (1986)
- 63) J. Matsuura, T. Oguchi, M. Okada : *Proc. ICOM 1987*, p. 781, Tokyo (1987)
- 64) T. Yamaguchi, K. Nishimura, T. Shinbo, M. Sugiura : *Chem. Lett.*, 1549 (1986)
- 65) 宝沢光紀 : ケミカルエンジニアリング, **31**, 965 (1986)
- 66) 築部 浩 : 膜, **8**, 150 (1983)
- 67) 松山秀人, 米原倫吉, 寺本正明 : 化学工学協会第52年会講演要旨集, p. 48 (1987)
- 68) M. Teramoto, ISEC'88, Moscow (1988) にて発表予定
- 69) 疋田晴夫, 石川治男 : ケミカルエンジニアリング, **31**, 292 (1986)
- 70) T. Scheper, W. Halwachs, K. Schügerl : *Proc. ISEC'83*, p. 389 (1983)
- 71) K. Makryaleas, T. Scheper, K. Schügerl, H. R. Kula : *Ger. Chem. Eng.*, **8**, 345 (1985)
- 72) T. Scheper, K. Makryaleas, Z. Likidis, Ch. Nowottny, E.-R. Meyer, K. Schügerl : Preprint ISEC'86, Vol. 3, p. III-695 (1986)

「膜」第12巻第7号について

「膜」誌は、1987年度において、第12巻第7号をICOM'87特別号として発行することを先にお知らせいたしました。その発売は2月中旬になります。

発売の通知は発送によって代えさせていただきます。

定価：2,500円。(日本膜学会会員で、「膜」誌第12巻を購入されている方には無料でお届けいたします。)

内容：Plenary Lectures	3	(英文)
Invited Lectures	4	(国内講師)(和文)
Reports : Symposium	1	(和文)
: Round Table	a & b	
: Session	1~15	
: Exhibition		
: Membrane Tour		
Original Contribution	7	(英文)