促進輸送膜による高選択的ガス分離の最近の展開

寺本正明

京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科 〒606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Recent Developments in Gas Separations by Facilitated Transport Membranes with High Selectivity

Masaaki Teramoto

Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

Recent developments in the facilitated transport membranes (FTMs) for gas separations with high selectivity are described focusing on CO_2/N_2 , O_2/N_2 and olefin/paraffin separations. There are two types of FTM, i.e., mobile carrier membrane and fixed carrier membrane. For both types of membrane, the rate and equilibrium of the reaction between the carrier and the penetrant gas have decisive effects on the membrane performance. With respect to fixed carrier membranes for O_2/N_2 separation, a composite membrane with a very thin active layer of Co(II)-porphyrin complex of about 80nm thickness on a porous support exhibits promising O_2 permeance and selectivity. Very efficient solid polymer electrolyte membranes containing silver salts have been developed for olefin/paraffin separations, and the threshold carrier concentration behavior has been elucidated from the coordination behavior of silver ion in the membrane. Finally, a novel type of “facilitated transport membrane” accompanied by permeation of a carrier solution, which overcomes the drawback of liquid membranes such as instability and low permeability, is shown to be very effective for CO_2/N_2 and $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ separations.

Key words : gas separation / facilitated transport membrane / carbon dioxide / olefin-paraffin separation / oxygen-nitrogen separation

1. はじめに

ガス分離膜としては高分子膜が広く用いられているが、選択性を上げると透過性が減少するという問題がある。このような高分子膜の短所を克服

する膜、特に高選択性を必要とする場合に使用できる膜として注目されてきたのが促進輸送膜である¹⁾。

促進輸送膜は、特定の透過物質Aとのみ可逆的、選択的に反応する物質、すなわちキャリアを組み

Fig. 1 Effects of chemical equilibrium constant K_{eq} and reaction rate constant k on CO_2 permeability^{1,3)}.

込んだ膜であり、キャリア輸送膜ともよばれる。キャリア輸送膜には、キャリアが膜マトリックスに固定された固定キャリア膜とキャリアが膜内を移動（拡散）することができる移動キャリア膜があるが、いずれの膜においても、Aは膜マトリックスを通しての溶解拡散機構に加えて、キャリアとの反応生成物（錯体）を形成して透過する（「化学的溶解拡散機構」）ことができるので、溶解拡散機構でのみ透過するA以外の共存ガスと比較して高い透過選択性が得られる。本稿では、促進輸送膜によるガス分離、特に CO_2 、 O_2 、オレフィンの分離に関する最近の進歩について記す。

2. 二酸化炭素分離膜

固定キャリア膜、例えばアミノ基を有する高分子膜による CO_2 の促進輸送が報告されているが、筆者の知る限りその性能はポリイミド系高分子膜や液膜よりかなり低いので、ここでは移動キャリア膜について述べる。移動キャリア膜としては、多孔膜（支持膜）の細孔内にキャリア溶液を保持

した含浸液膜、高透過性高分子膜や多孔膜の表面に親水性ゲルを塗布し、これにキャリア溶液を含浸した膜²⁾などがある。含浸液膜は透過挙動の解析が簡単であるので、キャリアの性能評価、透過機構の解明などに適している。移動キャリア膜の透過性能を支配する因子として以下のものがある。

- (1) 化学的因子：ガスとキャリアとの反応速度定数 k ，平衡定数 K_{eq}
- (2) 物理的因子：ガスの溶解度，拡散係数
- (3) 膜特性：膜厚 L ，多孔度 ϵ ，屈曲係数 τ ，細孔径，イオン基の有無
- (4) 操作条件：原料側分圧，透過側分圧，キャリア濃度，温度

(1)，(2)，(4) と (3) の膜厚は，移動キャリア膜のみならず固定キャリア膜の性能に密接に関係する。

2.1 キャリアの反応特性の影響

ここでは、アミンをキャリアとする CO_2 の促進輸送を例に挙げて述べる。モノエタノールアミン (MEA) は CO_2 と次のように反応する。

液膜内での各成分の拡散方程式を解くことにより、 CO_2 のpermeability P_{CO_2} を計算することができる³⁾。 P_{CO_2} に対する平衡定数 K_{eq} ($=k/k'$) の影響を反応速度定数 k をパラメータとしてFig. 1に示した³⁾。 K_{eq} が小さ過ぎると原料側で膜への CO_2 の取り込みが弱く、逆に K_{eq} が大き過ぎると透過側での膜からの放出速度が遅くなるので P_{CO_2} は小さくなる。よって、 P_{CO_2} vs. K_{eq} の関係は極大値をもつ。また、任意の K_{eq} に対して k が大きいくほど逆反応速度定数 k' も大きくなり P_{CO_2} が増加する。図には、2M MEA含浸液膜による実験結果も示されている。298K (○) では K_{eq} ($=1.1 \times 10^5 \text{ dm}^3/\text{mol}$) がその最適値（約1000）と比較して過大であり、

Fig. 2 Effects of membrane thickness and reaction rate constant on CO_2 and CH_4 permeance and CO_2/CH_4 selectivity^{1, 4)}.

k ($=5.92 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) も小さい。そこで透過温度を303K (Δ), 313K ($\square$) と上げていくと K_{eq} は小さく, k は大きくなり, これらの効果はともに P_{CO_2} の向上に有利に働く。更に温度を上げるか, k の大きいキャリアを用いれば P_{CO_2} が数倍になる。

2.2 膜特性の影響

薄膜化は透過速度を増すための常套手段である。しかし, キャリア輸送膜の場合に注意すべきことは, 反応速度が遅い場合は膜厚を極端に薄くすると透過速度は増すものの, 反応速度と比較して拡散速度が大きくなるので反応による透過速度

促進効果が低下し, 選択性も低下することである。アミン含浸液膜により CO_2/CH_4 混合ガスを分離する場合について, 膜厚 L と CO_2 の permeance R_{CO_2} の関係 (計算線) を k をパラメータとして Fig. 2 の下図に破線で示した⁴⁾。 k が非常に大きい (∞) ときは膜内で化学平衡が成立して錯体の拡散が律速となるので R_{CO_2} は L に反比例する。また, k が小さいときは物理的溶解拡散機構で透過するので R_{CO_2} は L に反比例する。膜厚が非常に厚いときは錯体の拡散律速, 逆に非常に薄いときは CO_2 の物理拡散律速になるので, 両領域で R_{CO_2} は L に反比例する。図には2M MEA含浸液膜での R_{CO_2} の実測値も示したが, 膜厚が30から150 μm の範囲ではその影響は小さい。他方, R_{CH_4} は L に反比例するので (中央の図), 選択性 $= R_{\text{CO}_2}/R_{\text{CH}_4}$ は膜厚の減少とともに減少し, 100, 10 μm ではそれぞれ700, 140となる。膜厚1 μm では物理的溶解拡散機構での選択性 (= 溶解度比 $\times$ 拡散係数比) である31まで低下する (上図)。よって, 薄膜化しても高い選択性を維持するには反応速度の大きいキャリアが必要となる。なお, Ag^+ をキャリアとするオレフィン/パラフィンの分離では, オレフィンと Ag^+ の反応速度が非常に大きく, 薄膜化により選択性は低下しないようである。

3. 酸素分離膜

コバルトポルフィリンを高分子マトリックスに配位させて固定化した膜 (Fig. 3) は酸素選択輸送膜として機能する。この固定キャリア膜に関しては西出らによる優れた研究があり講演録が本誌⁵⁾に掲載されている。ここでは, 最近の研究について紹介する。

西出らは, コバルトテトラフェニルポルフィリン錯体 (CoTPP) (42wt%) と poly (octyl methacrylate-co-vinylimidazole), (OIImと略記する) よりなる高分子錯体薄膜 (Fig. 3a) を多孔膜上に厚さ約85nmでコーティングして欠陥のない複合膜を作製した^{6, 7)}。この複合膜は, 酸素分圧が高い条件 (77cmHg) でも優れた透過性能を示

(a)

(b)

Fig. 3 Structures of Co (II) porphyrin-polymer complexes.

(a) Cobalt (II) tetraphenylporphyrin-OIm

(b) CoP-OIm

し、酸素透過係数 $P_{O_2}=15\text{Barrer}$ ($1\text{Barrer}=1\times 10^{-10}\text{cm}^3\text{ (STP) cm cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$), $R_{O_2}=1.76\times 10^{-4}\text{cm}^3\text{ (STP) cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$, 選択性 $\alpha_{O_2/N_2}=170$ である. Fig. 3bのようなビケットフェンスコバルトポルフィリン錯体 (CoP錯体) を担持したOIm膜では酸素-Co(II) 間の結合定数 K ($=[\text{O}_2\text{-CoP}]/p_{O_2}[\text{CoP}]$) が非常に大きくCoPの酸素飽和度が50%に達するときの酸素分圧 p_{50} は約 25cmHg であるので, 常圧の空気を原料とし透過側を減圧にして分離するのに適しているが, CoTPP膜では p_{50} は 980cmHg と高いので空気を加圧して分離するのに適している. このように, Co(II) 錯体の構造を制御することにより分離条件に適したtailor-madeの膜の作製が可能になっている. なお, Co(II) 錯体と酸素の反応の速度定数は極めて大きく ($\approx 10^8\sim 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), 薄膜化

による選択性の低下は見られないようであり, この点からも実用化に有利である.

4. オレフィン/パラフィン分離膜

$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ など, 同じ炭素数を有するオレフィン/パラフィンの分離は低温蒸留法で行われている. 相対揮発度が小さいため, 約100mの高さ, 数百段の段数を有する蒸留塔で大きな還流比で分離されるので, 分離エネルギーおよびプラントコストは非常に大きい. 蒸留法に代わる分離法として膜法が研究されているが, 高分子膜のオレフィン/パラフィン分離係数は5程度と低いことから, この分野での促進輸送膜への期待は大きい. ここでは, 種々の銀塩をキャリアとする固定キャリア膜について述べる.

poly(ethylene oxide) (PEO) やpoly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ) のような高分子に AgBF_4 などの銀塩を添加すると Ag^+ が高分子のヘテロ原子(酸素原子)に配位して溶解し, 固体高分子電解質となる. これを多孔膜上にミクロンオーダーでコーティングした複合膜は, 非常に高いオレフィン選択性を有する^{8~10)} (Fig. 4の●, ▲, ■). 膜性能はアニオンの種類に著しく依存する. AgBF_4 , AgCF_3SO_3 , AgClO_4 , AgSbF_6 のようにアニオンのサイズが大きい塩は格子エネルギーが小さく, 塩が高分子に溶解しやすい. 例えば, AgBF_4 はPEOのOと Ag^+ の比が1:1になるまで溶解する(80wt% AgBF_4). オレフィン輸送膜としての性能は, $\text{AgBF}_4 \gg \text{AgCF}_3\text{SO}_3 > \text{AgCF}_3\text{CO}_2 > \text{AgNO}_3$ の順である. 膜へのパラフィンの収着はHenry型, オレフィンの収着はHenry型+Langmuir型であり, 溶解選択性が極めて高い. この膜で興味深いことは, キャリア濃度がある濃度(キャリアの閾濃度)以上で促進輸送が認められることである. Pinnau⁹⁾ は, キャリア濃度が十分高く固定サイト間の間隔がある距離以下になったときのみサイトをオレフィン分子がホッピングできると推論している. なお, 前述のCo(II) ポルフィリン錯体膜では, 閾濃度は認められていない.

Fig. 4 Effect of ethylene partial pressure on ethylene permeance and C_2H_4/C_2H_6 selectivity for various facilitated transport membranes containing silver ion as carrier.

○△: facilitated transport membrane with permeation of carrier solution (this work)
 ●▲■: solid polymer electrolyte membrane
 ○△: ion exchange membrane

Korean Institute of Science and TechnologyにはCenter for Facilitated Transport Membraneが設置されており、Kangらは銀塩を含む高分子促進輸送膜に関する研究を展開している^{9, 10)}。POZ（前出）に銀塩を溶解して作製したPOZ/AgBF₄膜（C=OとAgのモル比=1:1）中へのC₃H₆の収着量は圧力224kPaにおいて245cm³（STP）/cm³（10.9mol dm⁻³）と非常に大きく、Co（II）錯体膜による酸素の収着量よりも著しく大きい。POZにAgCF₃SO₃を溶解して作製した膜は、銀塩濃度が25mol%（Ag:C=O=1:3）以下ではC₃H₆の促進輸送は起こらず、それ以上の濃度では透過流速は銀塩濃度とともに直線的に増加する（Fig. 5）。すなわち、キャリアの閾濃度は25mol%である。Kangらはこの理由を分光学的な測定に基づいて以下のように説明している¹⁰⁾。この膜ではPOZのカルボニル酸素がAg⁺に配位しているが、膜に

Fig. 5 Propylene permeance as a function of mole fraction of AgCF₃SO₃ in poly (2-ethyl-2-oxazoline) (POZ) and in poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) membranes¹⁰⁾.

C₃H₆を収着させていくとカルボニル酸素とC₃H₆がAg⁺に競争的に配位する。銀塩濃度が25mol%以下ではカルボニル酸素がAg⁺に優先的に配位しC₃H₆はほとんど配位しないが、25mol%以上になるとC₃H₆が配位するようになる。この膜に対するC₃H₆の収着挙動も同様の傾向を示す（Fig. 6）。すなわち閾濃度は、固定キャリアサイト間の距離に関係するのではなく、膜内の銀塩と高分子の配位状態とオレフィンの溶解度の関係から生じるとしている。

Ag⁺型のカチオン交換膜を用いるオレフィン/パラフィン分離についても多くの研究がある¹⁾。文献値をFig. 4に示した。イオン交換膜は水で膨潤している状態でのみ高透過性を示すのに対して上述の膜は無水状態でも高い性能を示すことから、プロセス的に水蒸気を許容しない場合に適用できる点で有利である。

5. 液膜の安定化

既述したように液体膜は不安定であるので、種々の安定化手法が報告されている。例えば、疎水性多孔膜（PTFE）の表面に親水性ゲルである

Fig. 6 Propylene sorption as a function of AgCF_3SO_3 mole fraction in POZ membrane¹⁰⁾.

ビニルアルコール-アクリル酸共重合体 (PVA-PAA) ゲルをコーティングし、これに K_2CO_3 水溶液を含浸した膜による CO_2/N_2 の分離では、透過側圧力を 40mmHg に保っても膜は乾燥せず 6 ヶ月間にわたって膜性能を維持した²⁾。また、キャリアとして 2, 3-ジアミノプロピオン酸を用いた場合、70℃でも膜は安定であり分離性能は $R_{\text{CO}_2} = 200\text{GPU}$ ($1\text{GPU} = 10^{-6}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$)、 CO_2/N_2 選択性 = 280 と良好であり、25℃での 1 カ月にわたる実験において $R_{\text{CO}_2} = 100\text{GPU}$ 、選択性 = 250 を維持した¹¹⁾。その他、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ の分離において、 AgBF_4 のトリエチレングリコール溶液を親水性多孔膜に含浸した膜を疎水性多孔膜の上に重ねることにより、圧力差によるキャリア溶液の透過側への漏出を防止した膜¹²⁾ などが報告されている。

6. 新しい「促進輸送膜」—キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送—

移動キャリア膜は、膜安定性の面から薄膜化は困難であるので、透過性の向上には限界がある。よって、ガスを大量処理する場合は多大の膜面積が必要となる。最近、筆者はこの欠点を克服する

Fig. 7 Concept of "facilitated transport membrane" accompanied by permeation of carrier solution¹³⁾.

新しい手法を提案した¹³⁾。例えば燃焼排ガス中の CO_2 を分離濃縮する場合、Fig. 7 に示すように、 CO_2/N_2 混合ガス（燃焼排ガスの模擬ガス）とアルコールアミン水溶液を中空糸（またはキャピラリー）限外濾過膜モジュールの膜内側に供給すると、液は CO_2 を選択的に吸収しながら膜内部を上昇し、シェル側（低圧側）に透過する。透過液はシェル側を流下する間に溶存ガスを放散し、モジュールの膜内側に循環される。放散したガスは真空ポンプから CO_2 濃縮ガスとして回収される。膜を透過しなかった液はモジュール上部から排出され、気液分離器を経てモジュールのシェル側に送られて溶存ガスを放散し、膜を透過した液と合流する。中空糸内部は極めて高効率なガス吸収器として機能するので、多孔膜の細孔内部のみが反応場となる既往の含浸液膜よりも透過性能が高くなる。ガスは、ガスを溶解した液の膜透過に伴わ

Fig. 8 Effect of CO₂ mole fraction in feed gas. Carrier solution: 2M diethanolamine + 2M 2-(butylamino) ethanol, gas flow rate: 100 cm³ min⁻¹ per hollow fiber, liquid flow rate: 2.24 cm³ min⁻¹ per hollow fiber, module length: 93cm, inner diameter of hollow fiber: 0.8mm, 333K.

れて対流機構で透過するので、分子拡散機構で透過する既往の含浸液膜と比較して透過速度が一桁以上増加する。また、膜は常に液で濡れており、液で満たされていない細孔をガスが非選択的に透過しないので、膜は高い温度（80℃）でも安定である。さらに、キャリアが劣化しても容易に交換できる。モジュールは、膜内側が高圧の吸収部、シェル側が低圧の放散部として機能し（pressure swing 方式）、両部を通して液が循環する吸収・放散一体型ガス吸収器とみなされる。他方、膜の両側でガスの取り込みと放出が同時に起こる点では膜分離と似ているので、本方式は「膜・吸収ハ

イブリッド」方式といえる。

R_{CO_2} , CO₂/N₂選択性, CO₂回収率, 回収CO₂純度に対する原料ガス中のCO₂モル分率の影響を Fig. 8に示した。CO₂が10%のとき、 R_{CO_2} は約 3.8×10^{-4} mol m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹ (1.1×10^{-3} cm³ (STP) cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹) に達し、CO₂/N₂選択性は約 4500, 回収CO₂純度は99.8%である。また、モジュール内のガスの滞留時間が0.28 s と短いにもかかわらず、CO₂の回収率は76%と高い。なお、CO₂分離エネルギーは0.17kWh/kg-CO₂と試算され、従来の吸収法（0.40kWh/kg-CO₂）や高分子膜法（0.23 kWh/kg-CO₂）と比較してかなり低い。装置や操作条件を最適化すれば、更なる改善が期待される。

上述の例では、モデル燃焼排ガスはほぼ大気圧で膜モジュールに供給されるので原料ガスをモジュールに送り込むブローアとシェル側を減圧に保つ真空ポンプが必要であった。しかし、原料ガスが加圧下で供給されるプロセスではブローアや真空ポンプが不要となり、コスト的に有利になる。C₂H₄/C₂H₆やC₃H₆/C₃H₈などの分離がこれに該当する。原料ガス（C₂H₄: 80% C₂H₄, C₂H₆: 20%）を2～5気圧の範囲で加圧して中空糸膜モジュールの膜内側に4M硝酸銀水溶液とともに供給し、透過側を大気圧に保って分離実験を行ったところ、C₂H₄/C₂H₆選択性は150～370, 回収C₂H₄の純度は0.994～0.998, 回収率は20～87%（モジュール内の原料ガスの平均対流時間は1s以下）の範囲であった。既述の銀塩含有固定キャリア膜、Nafion膜にAg⁺をイオン交換により保持した促進輸送膜による結果と本方式による結果（○, △）の比較を Fig. 4に示したが、本方式の方が高い透過性を示している。本膜モジュールは数ヶ月にわたる断続的実験では劣化は求められない。本方式では、従来のキャリア輸送膜と比較して多量のキャリアが必要であり、液を循環する必要がある等の短所があるので、消費エネルギー、装置コストなどを総合した評価が必要であろう。

7. おわりに

ガス分離用促進輸送膜の研究は、約30年前から行われてきた。20年前にMembrane Technology & ResearchのR. Bakerは、促進輸送膜は2000年までには酸素分離膜として実用化されていると予想したが、残念ながらこの予想は当たっていない。最近の彼の著書によれば、促進輸送膜は2020年に至っても“still in the laboratory”であると予想している¹⁴⁾。しかし、これまで述べてきたように促進輸送膜に関する基礎研究はかなり進んでおり、透過性、選択性共に優れた膜が出現しているので、今回の彼の予想は当たらないであろう。そのために、基礎研究とともに現実的な使用条件を配慮した更なる工学的研究が不可欠であり、促進輸送膜の実用化に関しては、今が正念場である。

文 献

- 1) 寺本正明：最近の化学工学49, 膜技術の動向と将来展望, 化学工学会編, 化学工業社, pp.136-147 (1997)
- 2) 松宮紀文, 松藤茂雄, 中林 誠, 岡部和弘, 真野弘, 寺本正明：膜, 39 66-72 (2004)
- 3) Teramoto M, Huang QF, Watari T, Nakatani R, Maeda T, Matsuyama H : *J. Chem. Eng. Japan*, **30** 328 (1997)
- 4) 亘 高志, 黄 慶発, 寺本正明: 化学工学論文集, **24** 155-157 (1998)
- 5) 西出宏之：膜, **17** 115-120 (1992)
- 6) 篠原浩美, 中尾愛子, 西出宏之：高分子論文集, **59** 656-660 (2002)
- 7) 西出宏之, 篠原浩美：公開特許広報特開2003-53125
- 8) Pinnau I, Toy LG : *J. Membrane Sci.*, **184** 39-48 (2001)
- 9) Kang JH, Kim JH, Won J, Kim HS : “Solid state facilitated transport membranes for separation of olefin and oxygen” in “Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation”, Freeman B, Pinnau I, Yampolski Y eds., Wiley, to be published
- 10) Kang JH, Min BR, Kim CK, Won J, Kang YS : *Macromolecules*, **35** 5250-5255 (2002)
- 11) 松宮紀文, 松藤茂雄, 岡部和弘, 真野 弘, 松山秀人, 寺本正明：膜 (掲載決定)
- 12) Duan S, Ito A, Ohkawa A : *J. Membrane Sci.*, **215** 53-60 (2003)
- 13) Teramoto M, Kitada S, Ohnishi N, Matsuyama H, Matsumiya N : *J. Membrane Sci.*, **234** 83-94 (2004)
- 14) Baker R : “Membrane Technology in the Chemical Industry : Future Directions” in “Membrane Technology”, Nunes SP, Peinemann KV eds., Wiley-VCH, p.268 (2002)

(受付 2004年5月7日 掲載決定 5月18日)

著者略歴

寺本正明 (てらもと まさあき)

1963年3月 京都大学工学部化学機械学科卒業

1969年4月 京都大学工学部化学工学科講師

1971年4月 京都工芸繊維大学工芸

学部助教授

1981年10月 京都工芸繊維大学工芸学部工業化学科 (後に物質工学科に改組) 教授

1992年3月 化学工学会研究賞受賞

1996年1月～ J. Membrane Science, Editorial Board

1998年1月～2002年12月 Separation & Purification Technology, Editor

2001年4月～ 日本膜学会理事

2002年4月 京都工芸繊維大学 評議員

2004年3月 同上 定年退職

2004年4月 同上 非常勤研究員