高分子膜による未利用資源からのエネルギー源確保*

浦 上 忠**

1. は じ め に

稲ワラ、麦ワラ、トウモロコシの茎、サトウキビの絞りカスなどの未利用資源であるバイオマス発酵のプロセスから得られる発酵エタノールは、将来の重要なエネルギー源の一つとして注目されている。このプロセスから得られる希薄なエタノール水溶液（約 10 wt%）は、まず蒸留により共沸組成（96.5 wt%）のエタノール水溶液とされ、さらに共沸剤添加後、再び蒸留され無水エタノールが得られるのが常法であった。近年、種々の分野で膜分離法が注目されているが、その中でもペーパードレージョン（PV）法は、共沸組成のエタノール水溶液から水を選択的に透過し、無水エタノールを得るのに適応されている。この PV 法に用いられる水選択透過膜は、これまでに数多く報告され、すでにわが国では次世代産業基盤技術の高効率高分子分離材料（通産省工業技術院）、アルコール膜分離技術（通産省基礎産業局）、バイオマス変換技術（農林省林野庁）などのプロジェクトの成果に基づくベンチプラントに用いられている。また、ドイツの GFT 社が開発した架橋ポリビニルアルコール複合膜はアルコール脱水用 PV プラントに搭載され、実用に供されている。

しかし、バイオマス発酵から得られるエタノール水溶液は約 10 wt% の希薄な水溶液であるので、高効率なエタノール選択透過膜が得られれば、第一段階での蒸留プロセスは不要となり、たいへん有利であると言える。エタノール選択透過膜に関する研究報告は水選択透過膜に比べて少なく、またベンチプラントなどに搭載できる性能を有する膜は未だ出現していないのが現状である。このようにエタノール選択透過膜の開発が水選択透過膜に比べて遅れている原因は、水分子より分子サイズの大き

いエタノール分子を優先的に透過させなければならない点にある。また、溶解—拡散機構に基づく PV 法の弱点に起因するところも少なくない。

そこで、本稿ではこれらの問題点に立脚し、エタノール選択透過膜の設計、合成と膜透過法の改善を目的とした指針について記述する。

2. エタノール選択透過膜の構造設計と解析

2.1 表面改質による選択性の制御

ポリ [1-(トリメチルシリル)-1-プロピン] (PTMSP) (1) 膜は、エタノール水溶液の PV 法による透過分離において高いエタノール選択透過性と高い透過速度を示すことが知られている^{1,2)}。一般に、PV 法の透過機構は透過種の膜内への溶解、膜内での拡散、膜からの気化の 3 つの過程からなる。そして、その分離は一般に供給液中の各成分の膜内への溶解度差と拡散率差にも影響される。PTMSP 膜の高いエタノール選択透過性は、水とエタノールとの溶解度差に著しく依存していることが明らかにされている。この PTMSP 膜のエタノール選択透過性をさらに向上させようとするとき、水とエタノールの分子サイズから考えると拡散率差での選択性の向上は非常に困難である。したがって、膜の表面を改質し、水に比べてエタノールを膜内に優先的に溶解させることが不可欠である。しかし、エタノールの溶解性の向上に伴い膜表面が膨潤すると、水の溶解性も大きくなる。そこ

ポリ [1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]
(1)

* 平成 9 年 11 月 13 日本会第 99 回例会において発表

** 関西大学工学部
平成 9 年 7 月 25 日受理

で、膜に対する水の親和性を低下させることが重要となってくる。このような観点から表面改質剤の分子設計をすると、表面を撥水化させるための疎水性部分とそれを膜のマトリックスポリマーとなじませるためのアンカー部分とからなることが必要である。

表面改善剤としては、疎水性部分としてポリフッ素化アクリレート (PFA) を主鎖とし、アンカー部分としてポリジメチルシロキサン (PDMS) をグラフト鎖とする PFA-g-PDMS(2) とポリメタクリル酸メチル (PMMA) を主鎖とし PDMS をグラフト鎖とする PMMA-g-PDMS(3) が合成された。

図 1, 2 には、PTMSP のトルエン溶液にそれぞれ PFA-g-PDMS および PMMA-g-PDMS を添加して得た表面改質 PTMSP 膜の空気側とガラス板側表面における水の接触角と表面改質剤量との関係を示した。

PFA-g-PDMS を添加した場合、ガラス板側表面の水の接触角には変化が認められない。しかし、空気側表面では添加量の増加に伴い接触角は増し、膜表面が著しく撥水化されていることがわかる。一方、PMMA-g-

図 1 表面改質 PTMSP 膜の水に対する接触角に及ぼす PFA-g-PDMS 添加量の影響

図 2 表面改質 PTMSP 膜の水に対する接触角に及ぼす PMMA-g-PDMS 添加量の影響

PDMS を用いた場合には、空気側表面における水の接触角は極く少量の添加で著しい増加がみられ、表面の撥水化の大きいことが明らかである。しかし、添加量が増すと接触角は減少の傾向を示す。

図 1, 2 に示したように、表面改質剤の添加に伴う水の接触角の増加は PTMSP に添加した表面改質剤が膜の表面に遍在化したため、膜の表面が撥水化したと考えられる。このことは、X 線光電子分光法により表面改質 PTMSP 膜の表面の元素分析の結果からも明らかである。すなわち、PFA-g-PDMS 添加膜では添加量の増大と共に F/C は大きくなり、また空気側表面の F/C はガラス板側表面より大きくなっている。そして、PTMSP に対して PFA-g-PDMS を 0.1 wt% 添加するだけで表面のごく近傍で約30%が表面改質剤で占められていた。

図3 パーペーバレーションにおける表面改質PTMSP膜の透過速度と透過液中のエタノール濃度および接触角に及ぼすPFA-g-PDMS添加量の影響. 供給液: 10 wt% EtOH 水溶液

図3には、PFA-g-PDMS 添加 PTMSP 膜を用い PV 法による 10 wt% エタノール水溶液を透過したときの透過分離特性を示した。また、図には空気側表面の水の接触角をも併せて示した。図より明かなように、透過速度は PFA-g-PDMS の添加量の増加と共に若干減少する傾向があるが、透過液中のエタノール濃度はかなりの増加が見られ、エタノール選択透過性の向上がうかがえる。

図4には、PMMA-g-PDMS により表面改質した PTMSP 膜の透過分離特性と空気側表面の水の接触角を示した。この場合には、PMMA-g-PDMS が 0.05% 添加されたとき透過速度および透過液中のエタノール濃度が最大を示し、エタノール選択透過性、透過速度ともに PTMSP 膜のそれらより優れていることがわかる。

図3、4の結果より、エタノール選択透過性は膜表面における水の接触角に著しく依存していることが明らかである。すなわち、エタノール選択性は水の接触角の増加により大きくなっている。これらの結果は、エタノール選択透過性が膜内での透過種の拡散性より膜内への透過種の溶解性に強く支配されていることを示唆している。このエタノール選択透過性と溶解性との関係は、Flory-Huggins 式を用いて理論的に考察され、PTMSP 膜より表面改質 PTMSP 膜の方が膜内にエタノールを優先的に取り込んでいることが明らかにされた。

PDMS 膜はエタノール選択透過膜であることはよく

図4 パーペーバレーションにおける表面改質PTMSP膜の透過速度、透過液中のエタノール濃度および接触角に及ぼすPMMA-g-PDMS添加量の影響. 供給液: 10 wt% EtOH 水溶液

知られている³⁾。図5には、アゾ基を含む PDMS 系高分子開始剤 (PASA)(4) を用い、3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロヘキシルメタクリレート (NFHM)(5) を重合して得た PASA-NFHM ブロック共重合体 (NFHM 52 mol%) を表面改質剤とし、PDMS 膜の表面を改質した膜のエタノール選択透過性を PDMS 膜のそれと比較して示し

図5 PASA-NFHM/PDMS膜およびPDMS膜のパーペーバレーションにおける透過液中のエタノール濃度と供給液中のエタノール濃度の関係

図6 パーバレーションにおけるMMA-g-DMS膜の10 wt%エタノール水溶液に対する透過速度と透過液中のエタノール濃度に及ぼすDMS含有量の影響

た。いずれの供給液に対しても PASA-NFHM ブロック共重合体添加膜の方が PDMS 膜に比べて高いエタノール選択性を示す。また、この場合にも水に対する接触角は前者の方が後者より高く、撥水性の高さがエタノールの選択的溶解性を高めた結果、エタノール選択透過性が改善されたと考えられる。

2.2 相分離構造による選択性の制御

ブロック共重合体やグラフト共重合体ではミクロな相

表1 MMA-g-DMS 膜のガラス転移温度 (T_g)

DMS unit	DMS unit content (mol%)		T _g (°C) ^{b)}	
	Macromonomer feed	Graft copolymer ^{a)}	T _{g1}	T _{g2}
n=81	0	0	128	—
	40	30	123	-128
	50	34	120	-127
	60	52	118	-125
	70	68	110	-126
	100 ^{c)}	100	—	-127

a) ¹H-NMRによる測定

b) DSCによる測定

c) 架橋PDMS膜

分離が形成されるが、この相分離構造を利用して膜の選択透過性の制御が可能である⁴⁾。

図6には、メチルメタクリレート (MMA) とジメチルシロキサン (DMS) マクロモノマーからの MMA-g-DMS グラフト共重合体膜の PV における 10 wt% エタノール水溶液の透過分離特性を示した⁵⁾。図から明らかに、膜中の DMS ユニット含量が約 36 mol% 付近で水選択透過性からエタノール選択透過性に変化していることがわかる。この共重合体組成変化に基づく選択透過性の変化を明らかにするため DSC 測定を行った結果を表1にかかげた。いずれの共重合体膜にも PMMA 成分による T_{g1} と PDMS 成分に基づく T_{g2} の2つのガラス転移温度が観察され、ミクロ相分離構造の存在が示唆される。

図7 MMA-g-DMS 膜の断面の TRM 写真。 DMS 相：黒、MMA 相：白

図8 エバポミエーション (EV) の原理

また、図7には DMS 含有量の異なる MMA-g-DMS 膜の断面の TEM 写真を示した。ここで、黒い部分が DMS 相、白い部分が MMA 相である。表1の DSC 測定で暗示されたように、明らかにミクロ相分離構造が確認される。また、DMS 含有率 34 mol% 以下の膜では DMS 相は不連続であるが、DMS 含有率の高い膜では DMS 相の連続相構造が観察される。ミクロ相分離構造に基づく DMS 相の連続、不連続構造は TEM 写真中の小さな DMS クラスターを除き、大きな DMS クラスターを残す画像解析処理を施すと、さらに明確となり、DMS 含有量によってパーコレーションにおける相転移の存在が確認された⁶⁾。図6に見られたエタノール選択透過性への変化は、TEM やパーコレーション転移で明らかにされた DMS の連続相構造の形成と良い一致がみられ、さらに Maxwell の式からの理論曲線の対比からも説明づけられた。以上のように、ゴム状連続相の DMS 相ではエタノールが、ガラス状連続相の MMA 相では水が選択的に透過することが明らかとなった。

3. エタノール選択透過に向けての膜透過法の改善

3.1 エバポミエーション法

PV 法では供給液が膜に直接触れているため、膜が供

図9 TDEVにおけるPDMS膜による10 wt%エタノール水溶液の透過分離特性に及ぼす膜周辺温度の影響。供給液温度：40℃

給液によって膨潤あるいは収縮される。この膜の膨潤や収縮は化学的に設計、合成され、物理的に構造構築された膜本来の機能発現をさせない場合がある。そこで、PV 法の利点を生かし、またその欠点を改善する膜分離法としてエバポミエーション (EV) 法が提案された⁷⁾。

図8には EV 法の原理図を示した。EV 法の特徴は PV 法の特徴に加えて次のようなことがあげられる。

- (1) 供給液が膜に直接触れていないので、膜の膨潤、収縮が抑えられ、膜の本来の機能が発現される。
- (2) 供給液を気化させ、気体分子の状態とするため、混合成分間の相互作用が極度に弱められ、分離性が著しく向上する。
- (3) 供給液温度と膜周辺温度の制御が可能であり、この制御による透過分離特性の向上が可能である。
- (4) 分離対象混合物中に菌体などの膜汚染物質や高分子溶質などのゲル形成物質、目詰まり生起物質が混在していても、これらの物質が気化しないものであれば、膜に悪影響を及ぼさない。

表2には、供給液温度を 40℃、膜周辺温度を 25℃

表2 PV と TDEV における PDMS 膜のエタノール水溶液に対する透過分離特性

Feed	Permeation rate $\times 10^2 (\text{kg/m}^2\text{h})$		Separation factor ($\alpha_{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}}$)	
	PV ^a	TDEV ^b	PV ^a	TDEV ^b
10wt% EtOH	5.33	4.01	7.44	14.36 (2.04) ^c
30wt% EtOH	6.90	6.24	5.79	7.20 (2.02) ^c

a 透過温度：40℃

b 供給液温度：40℃、膜周辺温度：25℃

c カッコ内の値はEVにおける供給蒸気に対する値

表3 TDEV と PV における PTMSP 膜の 10 wt% エタノール水溶液の透過分離特性の比較

	TDEV					PV
Temperature of membrane surroundings (°C)	0	10	20	30	40	40
EtOH in permeate (wt%)	89.6	87.1	85.3	76.8	62.4	58.8
Separation factor $\alpha_{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}}$	77.5*	60.7*	52.2*	29.7*	14.9*	12.8
Permeation rate (kg/m ² hr)	0.38	0.51	0.76	0.67	0.53	0.59

膜厚：35μm, 供給液：10wt%EtOH (40°C)

*見かけの分離係数

$$\alpha_{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}} \equiv \frac{Y_{\text{EtOH}}/(1-Y_{\text{EtOH}})}{X_{\text{EtOH}}/(1-X_{\text{EtOH}})}$$

 X_{EtOH} ：供給液中のエタノールの重量分率 Y_{EtOH} ：透過液中のエタノールの重量分率

とした温度差制御 EV (TDEV) 法による PDMS 膜のエタノール水溶液の透過分離特性と透過温度 40°C での PV 法による結果を対比した。表から明らかなように、TDEV 法の透過速度は PV 法のそれより幾分低いが、エタノール選択の分離係数、 $\alpha_{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}}$ は PV 法よりかなり高いことがわかる。

図9には、供給液温度を 40°C 一定とし、膜周辺温度を変えた場合の TDEV 法による PDMS 膜のエタノール水溶液に対する透過分離特性を示した。膜周辺温度の低下に伴いエタノール選択透過性は著しく向上するが、透過速度は小さくなる。この選択透過性の向上は、膜周辺における水分子とエタノール分子の会合性の相違と PDMS 膜のエタノール親和性の高さに依存する⁹⁾。結局、

供給液温度を 40°C、膜周辺温度を -3°C 以下にすると、10 wt% エタノール水溶液から 80~90 wt% の透過液が得られる。

PTMSP 膜が PV 法において高いエタノール選択透過性を示すことを上述したが、この膜を TDEV 法に適用した結果を PV 法のそれと対比して表3にかかげた⁹⁾。PDMS 膜を TDEV 法に適用したときと同様に、膜周辺温度の低下と共にエタノール選択透過性は増し、膜周辺温度 0°C で 10 wt% の供給液が透過液中で約 90 wt% にまで濃縮される。一方、透過速度は膜周辺温度 20°C 付近で最大となり、供給液側圧力と透過液側圧力との差に依存していた。TDEV 法の結果は、膜周辺温度が 0°C では PV 法の透過速度より幾分小さいが、その他の温度では 40°C の PV 法と同等か高い透過速度を示した。さらに、透過液中のエタノール濃度は、いずれの場合にも PV 法のそれより高い値を示している。表中の膜周辺温度が 40°C のときは、40°C での EV 法に相当するが、この場合にも PV 法の透過分離特性より優れていることがわかる。

図10は TDEV 法における 1 wt% エタノール水溶液に対する透過分離特性に及ぼす PTMSP 膜の膜厚の影響を示した。透過速度は膜厚の減少と共に著しく増加した。一方、エタノール選択透過性は膜厚に関係なく一定の値を示した。膜厚の減少に伴う透過速度の増加は、透過抵抗の減少に依存する。エタノール選択性が膜厚に依存しない結果から PTMSP 膜はかなり均質な膜構造を有しており、また多段蒸留的な分離濃縮がなく、膜による分離濃縮が行われているものと推察される。

図10 TDEVにおけるPTMSP膜の透過速度と透過液中のエタノール濃度に及ぼす膜厚の影響。供給液：1 wt% EtOH 水溶液, 膜周辺温度：20°C, $\Delta T=15^\circ\text{C}$

4. お わ り に

水分子より分子サイズの大きいエタノール分子を膜を通して選択的に透過させるためには、それなりの工夫が必要である。ここでは、膜内への水の溶解性を下げ、相対的にエタノールの溶解性を上げるため膜の表面のみを高分子表面改質剤で改質し、エタノール選択透過性を向上させる方法について述べた。また、膜と透過種との相互作用だけでは、上述の目的を十分に達成し難いことにかんがみ、膜透過法の改良によるエタノール選択性の改善についても述べた。これらの方法は、エタノール選択透過性に対して十分なものではなく、さらに種々の工夫が必要である。今後、さらに精密な膜の構造設計と膜と透過種以外の第3の因子の導入による新たな膜透過法の出現により素晴らしいエタノール透過膜が得られることに期待したい。

謝 辞

本研究の一部は、関西エネルギー・リサイクル科学振

興財団（KRF）の研究助成によります。ここに、深謝の意を表します。また、本研究の一部は、関西大学ハイテク・リサーチ・センターの研究の一環である。

参 考 文 献

- 1) K. Ishihara, Y. Nagase, K. Matsui, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 43 (1986).
- 2) T. Masuda, B.-Z. Tang, T. Higashimura, *Polym. J.*, **18**, 565 (1986).
- 3) S. Kimura, T. Nomura, *Membrane*, **7**, 353 (1982).
- 4) 浦上 忠, 宮田隆志, 高分子, **44**, 612 (1995).
- 5) T. Miyata, T. Takagi, T. Kadota, T. Uragami, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1211 (1995).
- 6) T. Miyata, T. Takagi, T. Uragami, *Polymer Preprints, Jpn.*, **43**, 3902, 3904 (1994).
- 7) T. Uragami, M. Saito, K. Takigawa, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 361 (1988).
- 8) T. Uragami, T. Morikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2009 (1992).
- 9) T. Uragami, T. Honda, T. Miyata, *7th Inter. Symp. on Synthetic Membranes in Science and Industry, Proc.* p. 297 (1994).