

ナノ多孔性膜の輸送現象と無機膜の進展

広島大学大学院工学研究科 教授

都留 稔了

1. はじめに

膜分離プロセスは、省エネルギーであること、コンパクトな装置で連続運転が容易であることなどの特徴を有するために実用化が着実に進んでいます。化学工学便覧や化学便覧だけでなく、機械便覧にも膜分離プロセスがまとめられています。現在では化学プロセスだけでなく、バイオ産業、半導体産業などすべての工業プロセス、さらには廃水処理・浄化のような環境問題に対しても必要不可欠な分離技術となっています。さて、膜分離法は典型的な速度差分離プロセスであり、膜透過する速度が成分毎に異なる場合、供給された混合物を分離することができます。これらの選択透過性は、主に二つの透過機構、(a)篩い機構、および(b)溶解拡散機構に分類されています。図1に示すように、篩い機構は、膜の細孔よりも大きな粒子や分子は膜を透過できず、小さな分子のみが透過するとするものであり、多孔性膜に適用されています。一方、

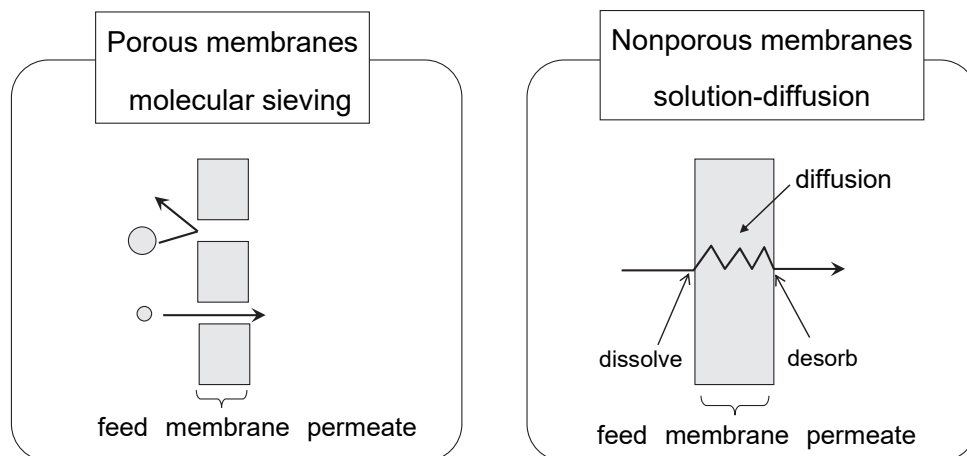


図1 膜分離の分離機構： 分子篩（左）と溶解拡散（右）

溶解拡散機構では、膜内に供給原料が溶解し、膜中を拡散し、膜透過側で脱離するプロセスを経ることで、膜透過すると考えるモデルであり、高分子あるいは無機材質の無孔性膜に用いられます。多孔性膜は、細孔径が小さくなるにつれて無孔膜との区別は明確ではなくなり、高分子膜では1nm以下の細孔は高分子の熱運動によるものと解釈されおり、無孔膜と考えられています。いずれにせよ、ほとんどの分離膜の透過機構は、両モデルあるいはそれらの複合モデルで説明することができます。

筆者が膜分離法に関する研究に取り組み始めたのは、修士論文として荷電型限外ろ過膜の作製と輸送機構に関する研究からであり、すでに30年たとうとしています。この間の膜技術の進歩は極めて著しく、新規な膜および膜プロセスが研究開発されてきました。ここでは、筆者が携わった膜技術を中心として、ナノ濾過膜および多孔質無機膜に関する膜技術の動向について述べたいと思います。

2. ナノ濾過の透過機構

筆者が膜分離に関する研究を開始したのは、1983年4月から修士課程学生として東京大学・木村尚史先生のご指導を仰いだことに始まります。木村研究室には学部学生

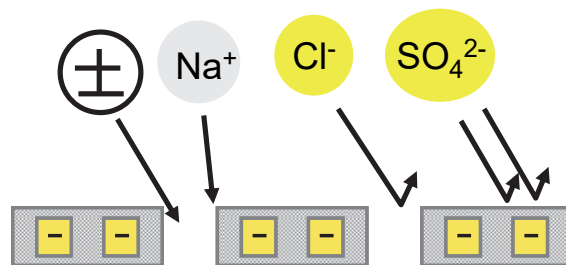
表1 膜分離法の分類

相供給	相透過	分離法	分離駆動力 ¹⁾	透過成分/非透過成分	応用例
液相	液相	精密濾過	圧力差(10~100kPa)	水および溶解成分 /懸濁粒子(0.1~10μm)	懸濁液の清澄化, バクテリアの除去, 浄水処理
		限外濾過	圧力差(0.1~1MPa)	水および塩 /コロイド, 高分子物質(2~100nm)	コロイド溶液の清澄化, バクテリアの除去, タンパク質の濃縮
		ナノ濾過	圧力差(0.1~2MPa)	水および塩/低分子有機物(1~2nm), NaCl	低分子有機物の除去, 脱塩(NaCl)しながらの有機物濃縮
		逆浸透	圧力差(1~8MPa)	水/すべての溶解成分	海水脱塩, ジュースの濃縮
		透析	濃度差	イオンおよび低分子有機物 /高分子有機物	血液透析, 酸・アルカリの回収
		電気透析	電位差	イオン/中性物質, 高分子物質	海水濃縮, 脱塩
液相	気相	浸透気化	圧力差(透過側は減圧あるいはスweepガス)	溶解性・拡散性の高い成分/低い成分	アルコール水溶液など共沸混合物における脱水(水が透過成分)
気相	気相	ガス分離	圧力差(0.1~1MPa)	溶解性・拡散性の高い成分/低い成分	空気分離, 水素回収, 天然ガスからの脱二酸化炭素
		蒸気透過	圧力差(透過側は減圧あるいはスweepガス)	溶解性・拡散性の高い成分/低い成分	アルコール水溶液など共沸混合物の脱水(水が透過成分), 空気中の有機蒸気分離・回収

1)圧力範囲は、目安として示す。

の時は卒論生としては配属されておらず、膜分離に関する知識はほとんどないまま、圧力をかけるだけで膜一枚で分子を分けることができるという単純さ・わかりやすさが、研究室を選んだ理由だったと思います。表 1 に現在の膜分離法の分類を示しますように、精密濾過膜は 100nm 以上、限外ろ過膜は 2~100nm、ナノ濾過膜は 1 ~2nm、逆浸透膜は 1nm 以下の細孔を有すると分類されています。その当時は膜分離は液相系分離膜としては逆浸透と限外濾過法が研究対象であり、精密濾過膜は膜分離法としては認知されておらず、マイクロメートルレベルの分離は、いわゆる機械的分離である“ろ過”と考えられていました。ナノ濾過膜という言葉も一般的ではありませんでした。筆者が初めて書いた学術論文ではナノ濾過膜を対象としていましたが、“ルーズ RO”と記載しています。

さて、私の修士論文の研究テーマは、荷電型限外濾過膜の輸送現象に関する研究でした。ポリスルホンに二酸化硫黄を用いてまずスルホン化ポリスルホンに修飾し、管状に製膜し、中性溶質や電解質溶質の分離特性を評価するというものでした。透過機構の概念図を図 2 に示すように、中性溶質には分子篩、電解質溶質に対しては静電的相互作用で分離するというものです。つまり、膜が負に帯電（スルホン基）していると、膜荷電に対して副イオンである陰イオンは、膜荷電から静電的反発（ドナン排除と呼ばれます）を受け、膜内に入ることができません。



Rejection: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{neutral solutes}$

図2 負荷電を有する多孔質荷電膜によるイオン分離

一方、陽イオンは膜に取り込まれるわけですが、陰イオンが膜に入ることが出来ないために、電解質としては阻止されることになるというものです。

図3には市販多孔質荷電膜を用いた阻止率の塩濃度依存性を示します。この膜の分画分子量は1000程度で電解質の分子量に比べてずっと大きいのですが、電解質溶質に対しては高い阻止率を示します。2価陰イオン SO_4^{2-} を含む Na_2SO_4 や MgSO_4 は高い阻止率を示し、次に1価陰イオンと1価陽イオンの NaCl 、 KCl 、1価陰イオンと2価陽イオンの MgCl_2 や CaCl_2 は最も小さな阻止率を示します。また、 NaCl の阻止率に注目すると、塩濃度の上昇に伴い阻止率は減少し、最終的にはほとんどゼロまで減少します。

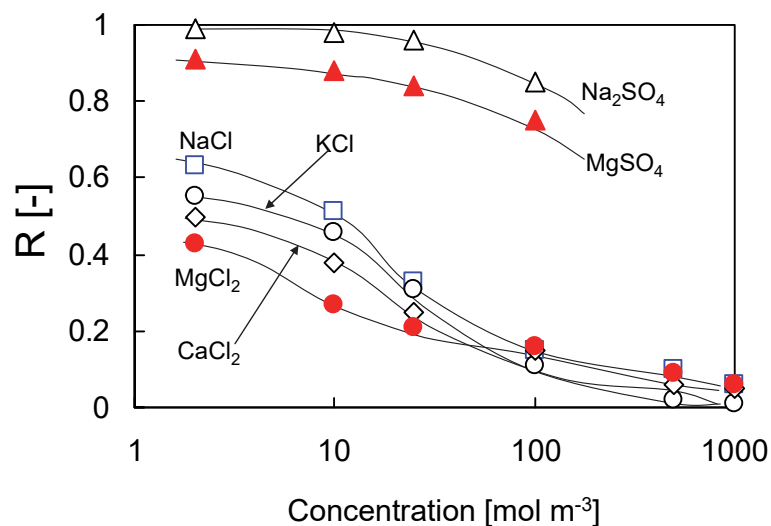


図3 ナノ濾過膜（NTR7450、負荷電）による電解質阻止率の濃度依存性

これらは電解質の透過機構が分子篩ではなく、静電的相互作用が透過機構の支配的因子であることの証拠でもあります。そこで電解質混合物の分離を試みたものが、図4です。負荷電膜を用いて、陽イオンが共通で陰イオン混合系 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ を分離した結果を示します。混合系では2価陰イオンの硫酸イオンは高い阻止率を示すのに対して、1価陰イオンの塩素イオンの阻止率は小さく、操作条件によっては阻止率が負、すなわち透過側で濃縮することを見出しました。なお、 $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$ のように、陰イオンの塩素イオンが共通で、ナトリウムとマグネシウムの1価2価陽イオン混合系

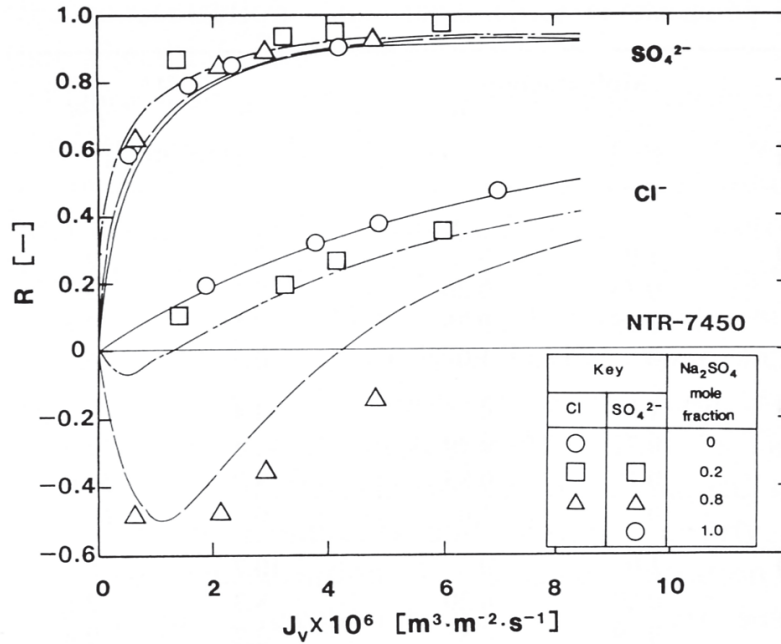


図4 ナノ濾過膜（NTR7450、負荷電）による電解質混合物の分離

では、陽イオンの分離性はほとんど発現しません。

これらの現象を理論的に説明する膜透過式として、extended Nernst-Planck 式を用いました。

$$j_i = -u_i RT dc_i / dx - z_i F u_i c_i d\phi / dx + c_i j_v$$

この式の右辺第1項目が濃度勾配による拡散、第2項が電位勾配による電気泳動、第3項目が対流によって輸送されるイオン流束を表します。図4中の線は電解質単成分における実験値から、混合系の阻止率を予測したのですが、実験値を十分良く説明できることが分かっています。

この一連の研究が私の学位論文であり、化学工学会の英文誌 Journal of Chemical Engineering of Japan に1990-1991年にかけて報告しました。この一連の論文¹⁾はナノ濾過法によるイオン分離を実験的・理論的に行った研究としては、比較的初期であったため、日本で発行された英文雑誌であるにもかかわらず、世界中の研究者によって比較的多く引用されております。ナノ濾過法に関する研究において、膜分離工学にそれなりの貢献をしたのではないかと考えています。また、この一連の研究は、現、

中国・清華大学教授の王晓琳氏の博士論文テーマとして進化し、細孔内輸送を Navier-Stokes 式と Poisson-Boltzmann 式を連立しながらの数値解析、さらに細孔排除と組み合わせたモデルの提案など、ナノ濾過法による電解質分離において理論的にも実験的にも世界の研究をリードしました。現在では、無機材料で作製したナノ濾過膜でも、同様に電解質分離が可能ながことが明らかとなり、高分子ナノ濾過膜では適用不可能な運転条件(温度、pH など)での透過分離特性評価、透過メカニズムの検討を行っているところです。

3. 無機膜の進展

3-1 無機膜の概要

無機膜はセラミックや金属を膜材料とする分離であり、耐熱性・耐溶媒性を示すことから、高温でも膜分離や有機溶媒系での分離が期待されています。表 2 には分離膜の応用分野と膜材質を示します。無機膜にはゼオライト膜、シリカ膜などの多孔質膜、パラジウム膜などが研究開発、一部は実用化されています。無機膜の応用分野は年々拡大しており、水処理分野にも無機膜の利用が進んでおり、水道水の製造プロセスでは 15%が無機膜によるものと推定されています。

表 2 膜分離の応用分野と膜材質

膜プロセス	膜材料	応用	
精密濾過, 限外濾過, ナノ濾過, 逆浸透	高分子: ポリスルホン, 酢酸	水処理	浄水, 排水処理
	セルロース, ポリアミド	食品	清澄化, 菌体除去
	無機: $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (MF),	生物	醗酵液からの菌体除去
	TiO_2 , ZrO_2 (UF), TiO_2 , SiO_2ZrO_2 (NF).	化学	廃油の処理
浸透気化/ 蒸気透過	高分子: ポリイミド, ポロエーテルイミド 無機: ゼオライト, シリカ	化学	アルコール脱水 (エタノール, プロパノール), 酸溶液の脱水
気体分離	高分子: ポリイミド, シリコン 無機: 金属 (Pd), シリカ, ゼオライト	化学	水素, 二酸化炭素, オレフィン/パラフィンなど

有機水溶液や非水溶液など、高分子膜では通常の適用ができない分離系への応用が期待されており、高い透過性と分離性を示すことも明らかになっています。さらに、気体分離では、水素や二酸化炭素などの無機ガスに高い選択性を示します。プロパンなどの有機ガスと水素などの有機ガス無機ガス分離、さらにはプロパン/プロピレンなどの有機ガス混合系にも高い分離性を示すことが明らかとなっています。

3—2 気相系における輸送現象

無機膜の透過特性について、いくつかの典型的な例を示したいと思います。まず、その細孔構造です。高分子膜にせよ、無機膜にせよ、細孔径が比較的大きな場合は細孔径が明確に定義でき、その分離原理は一義的には分子篩です。しかしながら、細孔径が小さくなり 1nm 程度以下になってくると、高分子膜の場合は細孔の存在が明確ではなくなります。つまり、高分子は分子間エネルギーが比較的小さく、C-C 結合からなる高分子鎖は常に熱振動しているため、その振動の際に生じる隙間として細孔が形成され、その隙間を分子が透過すると考えるのです。一方、無機膜の場合は、強固な結合である Si-O などから形成されるため、1nm 以下でも数 Å の細孔は明確に存在が確認されています。

図 5 には典型的な水素分離膜の透過速度の温度依存性を示します²⁾。水素（動的分子径 2.9 Å）やヘリウム（2.6 Å）のような分子サイズの小さな気体分子は、分子サイズの大きな窒素（3.6 Å）に対して数百倍以上の高い分離性能を示します。高分子膜では安定に存在できない高温でも、高い透過性と分離性を示すのが無機膜の特徴です。さて、透過速度に注目すると、ヘリウム、水素は温度上昇に伴い透過率が増加するのに対して、窒素の透過率は減少します。シリカ膜の細孔はアモルファスシリカの形成するシリカネットワークの隙間と考えられています。ヘリウムや水素などの微小分子がシリカネットワークを透過するためには、ネットワーク細孔壁から受ける斥力に打ち勝ちながら透過しなければなりません。すなわち、十分な運動エネルギーを持つ分子が細孔を透過できると考えられ、すなわち高温の方がより透過しやすくなると考えら

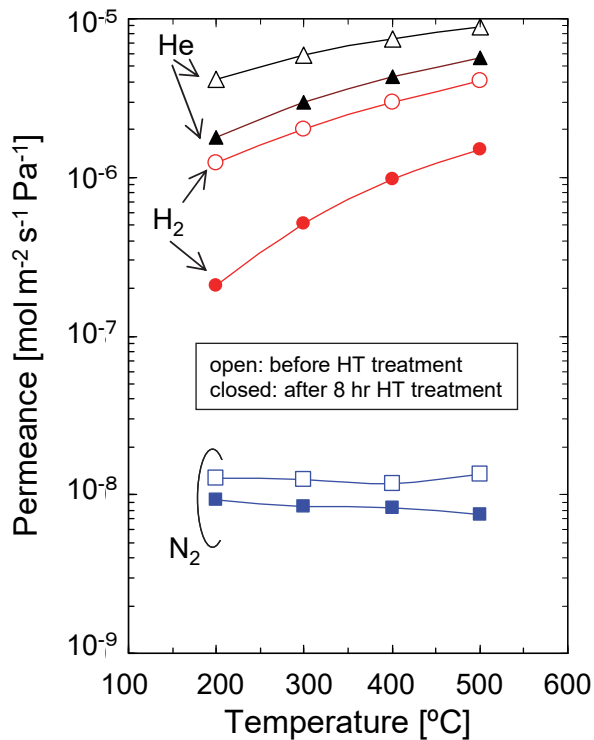


図5 シリカ膜の高温気体透過速度
open keyは製膜直後、closed keyは高温水蒸気処理後

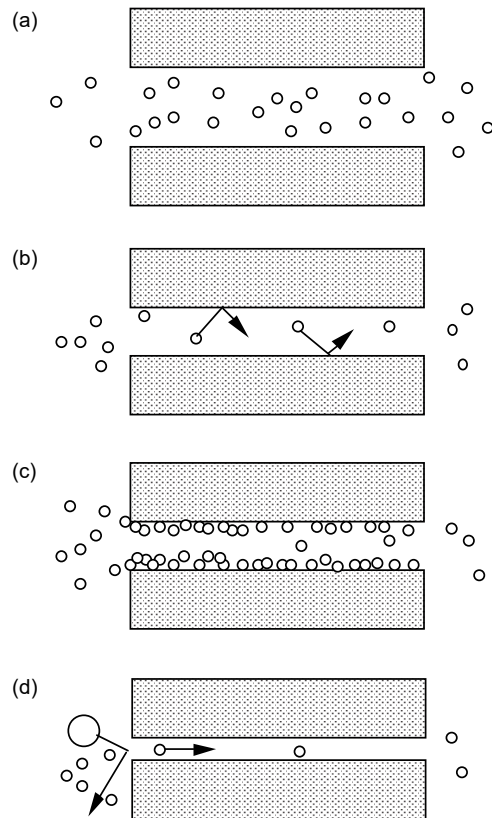


図6 多孔体中の移動機構 (粘性流れ (a)、Knudsen流れ(b)、表面拡散流(c)、分子ふるい(d))

れます。この現象は活性拡散と呼ばれています。一方、窒素は膜に残存するピンホールを Knudsen 拡散していると考えられるため、温度と共に透過率は減少します。

細孔内の気体透過機構をもう少し詳しく説明します。図 6 に概略を示すように、気体の細孔内の透過は、細孔径の大きな順に、透過分子同士の衝突が支配的な粘性流れ (a)、壁との衝突が支配的な Knudsen 流れ (b)、細孔表面に気体分子が吸着層を形成し、その吸着層が移動すると考える表面拡散 (c)、および分子篩 (d) へと遷移すると考えられています。分子篩機構で細孔内を分子が透過する様子を、図 7 に示しています。細孔の入口と出口は比較的大きく、中心付近にもっとも狭まったところ (“首” という意味でネックと呼ばれます。) があるとします。透過分子 A、B の受けるポテンシャルの変化を概念的に示していますが、細孔から遠方では細孔と気体分子の相互作用ポテンシャルはゼロですが、ネックに接近するに従い、一旦負のポテンシャルを示した後

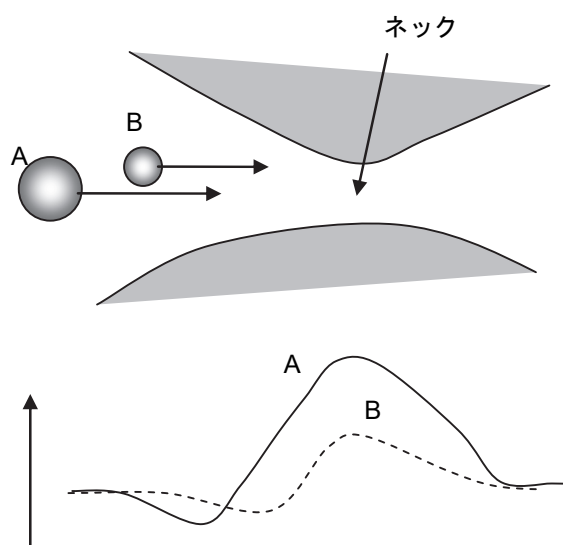


図7 細孔内の気体分子透過の様子

に、斥力を示すようになります。これは分子同士が衝突する場合は、分子サイズ程度の距離に近づくと、分子間力は一旦引力を示した後に、反発力（斥力）が働くようになる Lenard-Jones ポテンシャルの場合と同様です。大きな分子 A と小さな分子 B がネックを透過するとき、大きな分子 A は B よりも細孔壁に接近して透過しなければなりません。その結果、分子 A は大きな斥力を細孔壁から受けることになり、膜透過のためにこのポテンシャルを超えなければなりません。逆に考えると、膜遠方とネックでのポテンシャルの差以上のエネルギーを持っている分子、つまり大きなエネルギーを有する分子のみが、細孔を透過できることとなります。このエネルギーは熱運動エネルギーとして与えられ、温度が高くなるほど運動エネルギーが増大し、膜透過する量も増えることとなります。このように、温度が高くなるにしたがって透過率が増大する場合を活性化拡散と呼んでいます。

3-3 液相系における輸送現象

ここまで読んでくださった読者の方々は、流体の流動状態について、層流と乱流が存在することはご存知と思います。層流では Hagen-Poiseuille の式をご記憶の方も

多いと思います。円管内層流では流速分布は放物線分布であるという関係式です。これは化学工学を専攻する学生にとっては常識となっています。しかし、この関係式がどれくらい小さな細孔まで成立するのでしょうか。私自身も自信を持って答えることはできません。高分子膜では、細孔径が小さくなってくると粘性流れから、最終的には溶解拡散機構に遷移するとされています。しかし、無機膜の場合は3 Åまで細孔が明確に存在します。どれだけ小さな細孔まで、分子は液体として透過することができるのでしょうか？現在、この問題について大きな関心を持って取り組んでいます。図8には、各種の細孔径を有する多孔質膜を作製し、透過係数の温度依存性を活性化エネルギーとしてまとめたものです³⁾。多孔性膜をキャピラリー状の細孔の集合体として考え、半径 r_p 、膜厚 Δx 、開孔率 A_k とすると、粘性流れに従う場合の膜間圧力差 Δp での膜透過流束 J_v は

$$J_v = \frac{r_p^2 A_k}{8\Delta x} \Delta p$$

と表されます。 r_p 、 Δx 、 A_k は膜形状で決定され一定であると考えられ、粘性のみが温度依存性を示します。この粘度はあくまでも細孔内の粘度ですが、この粘度がバルク流体と同じ温度依存性を示すと仮定して算出したプロパノール、エタノール、メタノール

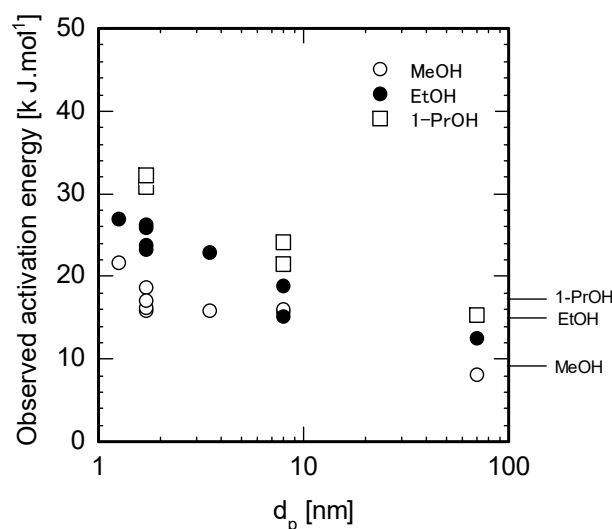


図8 多孔体中の液相移動の活性化エネルギーと細孔径の関係

ールの活性化エネルギーをグラフ右軸に示しています。細孔径が小さくなるにしたがって、活性化エネルギーが増大する傾向が3種類の溶媒全てについて観察されます。1nm程度の細孔になると、バルク流体の2倍程度の活性化エネルギーを示します。すなわち、細孔径が小さいほど、高温になればなるほど流動性が高まること、逆に言えば、温度が下がると流動性が急激に低下することに相当します。すなわち、ナノ細孔による分子篩や表面との相互作用により、バルクとは異なる物性(粘度)を示すことが実験的に明らかとなっています。図8は多孔膜材料はシリカジルコニアの場合であり、表面には-SiOHのような極性基が存在する親水的な表面を有するため、アルコール溶媒と相互作用が強い場合に相当します。10nm程度でも粘性流れと異なる流動状態となることが明らかです。一方、シリカジルコニア膜でヘキサンなどの非極性溶媒を用いた場合、また有機官能基で修飾することで表面疎水化を行った有機無機ナノハイブリッド膜については、極性溶媒(アルコール溶媒)も非極性溶媒ともに、3nm程度までバルク粘度とほぼ同じ温度依存性を示すことも明らかにしています。ナノ細孔の場合、溶媒と膜表面との相互作用が極めて重要であることが明らかです。

さて、実際に溶媒中に含まれる溶質成分の分離・濃縮を行う場合は、溶質成分の拡散特性が重要となってきます。ナノ細孔における溶質分子は、細孔壁から立体的な排除を受けるためバルクと比べて大きな活性化エネルギーを示すこと、さらに細孔表面からの相互作用を受けながらナノ細孔を透過することも明らかとなっています⁴⁾。

これまでの分離膜の応用は主に水処理を対象として発展しており、現状の応用分野もほとんどが水処理です。しかし、今後は有機溶媒中の分離精製や、高温での分離など、従来の高分子膜では応用不可能な系での応用が期待されます。無機多孔質膜の実用化が現実味を帯びてくると確信しています。

3—4 触媒膜型反応器への応用

分離機能性を有する膜を触媒反応と組み合わせると、膜型反応器を構築することとなり、化学プロセスのコア部分である反応と分離を同時に行うことが可能となります。

装置構成が簡単となるだけでなく、膜との組み合わせにより反応率の向上・中間生成物の選択性向上などが期待されます。膜型反応器は、触媒層と分離層の組み合わせによって、**図 9** に示すように、触媒充填層型反応器(Packed Bed Membrane Reactor: PBMR)と触媒膜型反応器(Catalytic Membrane Reactor: CMR)に大別されます。触媒充填層型反応器は、装置としては一体化されているものの、その中は分離膜と触媒充填層からなり、分離と反応は別個の部分で行われることとなります。たとえば、メタンの水蒸気改質反応において、触媒としてニッケル系の粒状触媒を用い、パラジウムなどの触媒活性のない(あるいは小さい)材質による水素分離膜を用いる場合に相当します。

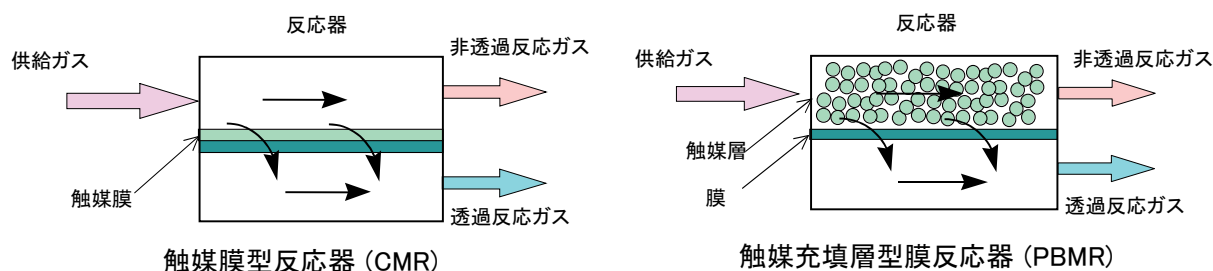


図 9 触媒層と分離膜の配置による膜型反応器の分類

これまでにシリカ多孔質膜を用いた膜型反応への応用に関して、メタン水蒸気改質反応への応用を行ってきました。水蒸気改質反応は、以下の反応式で進行します。



この水蒸気改質反応は平衡反応ですが、選択的に水素を系内から引き抜くことで、平衡反応を生成物側にずらし、反応速度の向上、さらには反応温度の低下が期待されています。これまでに、**図 10** に示すような膜支持体の多孔質層に触媒を担持し、その上に水素選択性を有するシリカ膜を製膜した、シリカ触媒膜を開発しました。

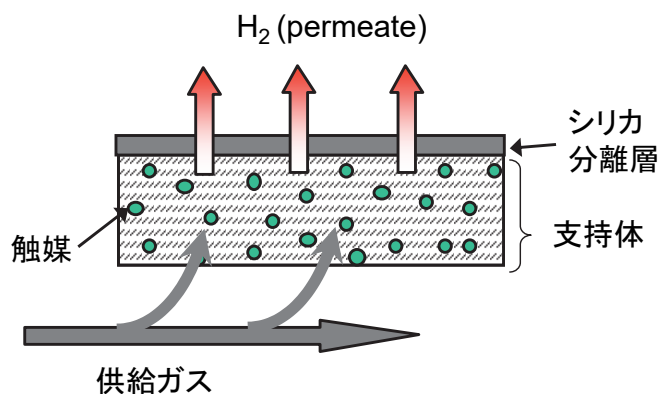


図10 触媒膜の概念図

反応触媒と分離層が一体化されているため極めてコンパクトであるだけでなく、反応と分離の箇所は 1mm 程度以下の距離で行われるために、反応物質の膜面への拡散が律速とならないという利点もあります。この触媒膜をメタンの水蒸気改質反応へ適用した結果の一例を図 11 に示します⁵⁾。

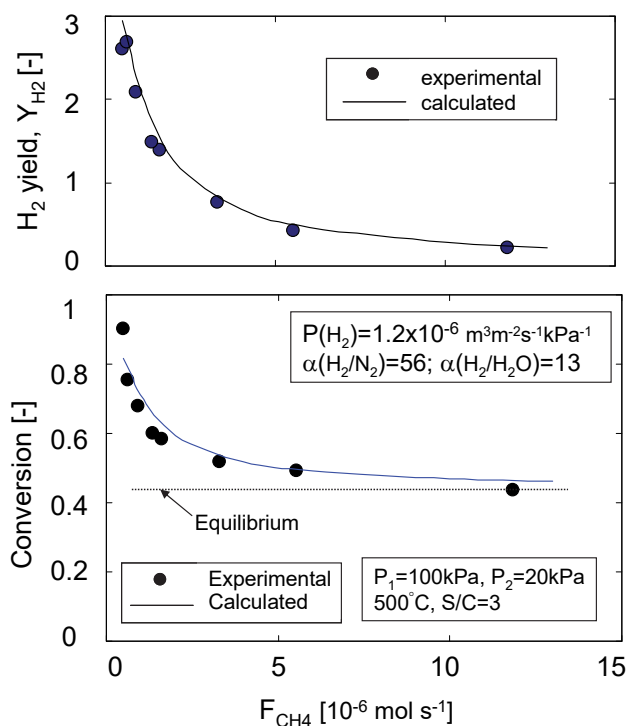


図 11 水素収率、メタン反応率の供給メタン依存性($p_h=100$ kPa、 $p_r=0.2$; $S/C=3$; 図中の線は計算線)

メタン水蒸気改質反応におけるメタン平衡反応率は0.44で、水素引拔を行わない場合はほぼ平衡反応率を示しています。引拔を行った場合、メタン供給流量の減少に伴い、メタン反応率は増加しました。これは、供給メタン流量が少なくなるとともに、膜によって引抜かれる水素の割合が増大するためです。水素の選択的膜透過により平衡反応を生成物側にシフトすることが可能であり、平衡転化率を大きく超えるメタン反応率を得ることができました。さらに反応のモデル化を行い、この触媒膜型反応のシミュレーション解析が十分な精度で可能なことも明らかとなっています。

4. おわりに

多孔性材料は極めて興味深い材料です。多孔材料の合成、評価、機能発現など、面白いことが一杯です。多孔体は吸着剤や反応触媒として活躍しています。分離膜は、多孔性材料をピンホールのない均一な材料として成膜する必要があり、このプロセスは必ずしも簡単ではありません。成膜プロセスには、いいアイデアも必要ですし、テクニックも必要です。しかし、膜として形成できると、膜としてはじめて可能となる新規なプロセスを構築することができます。今後の多孔性膜の大いなる進展を期待するとともに、いづれかでも貢献したいと考えています。

参考文献

- 1) Tsuru, T., M. Urairi, S. Nakao and S. Kimura: Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes: Experiment and analysis, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, 518-524 (1991)
- 2) Tsuru, T., K. Yamaguchi, T. Yoshioka, and M. Asaeda: Methane Steam Reforming by Microporous Catalytic Membrane Reactors, *AIChE J.*, **50**, 2794-2805 (2004)
- 3) Tsuru, T., T. Sudou, S. Kawahara, T. Yoshioka and M. Asaeda: Permeation of liquids through inorganic nanofiltration membranes, *J. Colloid and Interface Science*, **228**, 292-296 (2000)
- 4) Tsuru, T., M. Miyawaki, T. Yoshioka and M. Asaeda: Reverse osmosis of non-aqueous

solutions through porous silica-zirconia membranes, *AIChE J.*, **52**, 522-531 (2006)

- 5) Tsuru, T., K. Yamaguchi, T. Yoshioka, and M. Asaeda: Methane Steam Reforming by Microporous Catalytic Membrane Reactors, *AIChE J.*, **50**, 2794-2805 (2004)