「繊維技術を用いた分離技術」特集

高分子膜によるオレフィンガスの分離

島津 彰・宮崎 司・前田政利

戸沢修美・池田健一

1. はじめに

プロピレンや1,3-ブタジエンなどのオレフィンガスは汎用ポリマーの原料として幅広く使用されている。これらは炭化水素混合物から蒸留法または抽出法により分離されるが、沸点の近接したオレフィンとパラフィンの分離精製は蒸留法では困難であり、また、抽出法においてもその操作性は必ずしも簡便とは言えない。これを解決するための分離技術として膜分離法が研究されている¹⁻⁵⁾。膜素材としては耐溶剤性、耐熱性に優れたポリアミド、なかでも酸無水物としてヘキサフルオロイソプロピリデン2無水物(6FDA)を用いたポリアミドは、ガス透過性の高い素材として注目されている⁶⁻¹⁴⁾。この素材を使用した分離膜の研究はCO₂などの無機ガスを対象として盛んに行われてきたが、オレフィンとパラフィンなどの炭化水素ガスを対象とした研究例は少ない。6FDAポリアミドによる炭化水素ガス分離膜の研究においては、透過性・選択性に関する基礎データや、炭化水素による可塑化、あるいは膨潤挙動に関する知見の蓄積が望まれている。ここでは、6FDAポリアミドを主とした高分子膜によるオレフィンガス/パラフィンガス分離について、最近得られた知見を紹介する。

2. 材料と評価方法

本実験で用いた6FDAポリアミドの化学式をFig.1に示す。化学構造の影響を検討するため、ジアミン成分に1,3-フェニレンジアミン(MPD)、2,4,6-トリメチル-1,3-フェニレンジアミン(TrMPD)、5-クロロ-m-フェニレンジア

ミン(5CMPD)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(44'DPE)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(34'DPE)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(44'DDM)、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAAF)を用いた。上述のポリアミドのほか、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸2無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから合成したポリアミド(BTC-44'DPE)、ポリスルホン(PSF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、低密度ポリエチレン(PE)を用いた。ポリアミドは本研究室で化学イミド化により合成した⁴⁾。そのほかの材料は市販の汎用品を用いた。各ポリマーから均質フィルムを調製⁴⁾し、評価サンプルとした。評価ガスはエタン、エチレン、プロ

Fig. 1 Chemical structures of polyimides used in this study.

島津 彰

Separation of Olefin Gases Through Polymeric Membrane

著者紹介 AKIRA SHIMAZU*, TSUKASA MIYAZAKI, MASATOSHI MAEDA, OSAMI TOZAWA and KENICHI IKEDA

*Core Technology Center, Nitto Denko Co., Ltd.

日東電工株式会社基幹技術センター 副主任研究員 薬学博士

島津氏は、膜分離を専門とされている。趣味は、魚釣りとのこと。

本稿では、高分子膜の炭化水素系分離への応用について述べていただいた。

パン、プロピレン、n-ブタン、1,3-ブタジエンの純ガスおよび混合ガスを用いた。

溶解-拡散モデル¹⁵⁾によると、均質高分子膜のガス透過性、選択性は次式から評価される。

$$P = DS \quad (1)$$

$$P_A/P_B = (D_A/D_B) (S_A/S_B) \quad (2)$$

$$\alpha_{A/B} = (y_A/y_B) / (x_A/x_B) \quad (3)$$

ここでP、D、Sはそれぞれガスの透過係数、拡散係数、溶解度係数である。P_A/P_Bは純ガス透過データから求まるガスA、Bの理想分離係数、 $\alpha_{A/B}$ は混合ガス透過データから求まるガスA、Bの分離係数である。x_iはガスiの供給側モル分率、y_iはガスiの透過側モル分率である。ガス透過係数は差圧法ガス透過量測定装置(ヤナコ製GTR-30XT)を用いて298K、76~152cmHgにおける透過量を測定して求めた。膜透過側は真空とした。また、容量法ガス収着量測定装置(日本ベル製BELSORP)を用いて、298Kにおけるガスの溶解度係数を求めた。ガス拡散係数は(1)式に従い、透過係数と溶解度係数の比から求めた。

3. 各種ポリマーの純ガス透過性

Fig.2,3に一例として、各種ポリマーフィルムのプロピレン/プロパン系、1,3-ブタジエン/n-ブタン系の純ガス透過係数と理想分離係数を示す。6FDAポリイミドはほかの材料と比べて理想分離係数が高い。この傾向はエチレン/エタン系においても同様であり、オレフィン透過性の高い材料として興味深いことがわかる。

4. 6FDAポリイミドの物理特性

Table1に各種6FDAポリイミドの物理特性を示す。ここで、T_gはDSC装置(セイコー製SS-5000)を用いて昇温速度10K/minで測定したガラス転位温度、 ρ は硝酸亜鉛水溶液による浮沈法から測定した298Kにおける密度である。また、凝集エネルギー密度CEDはVan Krevelenらの原子団寄与法¹⁶⁾から求め、自由体積分率FFVは次式から求めた。

$$FFV = (V_T - V_0) / V_T \quad (4)$$

ここで、V_Tは298Kにおける密度から求めたポリマー比容積、V₀は0Kにおけるポリマーのモル体積で、原子団寄与法によりBondiのファンデルワールス体積の1.3倍として推算できる¹⁷⁾。

CEDとFFVからジアミン部に嵩高い側鎖が複数個導入された6FDA-TrMPDや6FDA-BAAFでは、凝集性が低く、オープンなマトリックスを有することが示唆される。逆に、ジアミン部がベンゼン環のみの6FDA-MPDでは、凝集性が高く、パッキング効率の良いことが示唆される。

また、3つのメチル基による立体障害でイミド結合部の回転障壁が高い6FDA-TrMPDでは高いT_gを示すなど、

Fig. 2 Relationships between permeability coefficient and ideal separation factor for propylene/propane system at 298K and at 152cmHg. Symbol P: mean permeability coefficient.

Fig. 3 Relationships between permeability coefficient and ideal separation factor for 1,3-butadiene/n-butane system at 298K and at 152cmHg. Symbol P: mean permeability coefficient.

Table 1 Physical properties of 6FDA-based polyimides.

Code No.	Diamine	T _g	ρ	CED	FFV
1	MPD	275	1.478	562	0.158
2	TrMPD	376	1.340	499	0.189
3	5CMPD	277	1.500	554	0.164
4	44'DPE	291	1.434	536	0.162
5	34'DPE	237	1.440	538	0.159
6	44'DDM	286	1.410	521	0.155
7	BAAF	300	1.474	457	0.185

Symbols T_g: glass-transition temperature [°C]; ρ : density [(g/cm³)]; CED: cohesive energy density [J/cm³]; FFV: fractional free volume.

ジアミン成分の違いにより6FDAポリイミドであっても物理特性が大きく変化することがわかる。この物理特性の違いは、以下に示すようにオレフィンガスとパラフィンガスの溶解・拡散・選択性に大きく影響を及ぼす。

5. 6FDAポリイミドの純ガス溶解・拡散性

Table 2 に6FDAポリイミドの298Kにおける1,3-ブタジエン、n-ブタン透過係数、溶解度係数、拡散係数、およびそれぞれの選択性を示す。

オープンなマトリックスと示唆された6FDA-TrMPDや6FDA-BAAFでは1,3-ブタジエンの透過係数、理想分離係数共に高い値を示すが、これは1,3-ブタジエンの極めて高い拡散性に由来していることがわかる。このような高い拡散性はポリマーの可塑性と密接に関連している。Fig.4に一例としてX線反射率法により測定した1,3-ブタジエン雰囲気下の6FDA-BAAFの膜厚変化を示す¹⁸⁾。6FDA-BAAFでは、ブタジエン供給量の増大に伴い可塑性化し、相対蒸気圧0.8(167cmHg)で加圧した場合、膜厚がガス供給前の約30%も増大する。このような体積膨張はオレフィンとパラフィンのガスサイズの違いによる分離機能を

Fig. 4 Film thickness as a function of 1,3-butadiene pressure for 6FDA-BAAF at 298K.

低下させることにつながるため、過度の可塑性を制御することが混合ガス系で高い選択性を保つために重要となる。Fig.5に6FDA-5CMPDと6FDA-BAAFにおける1,3-ブタジエン拡散係数の膜中濃度依存性を示す。

1,3-ブタジエン拡散係数は膜中濃度の増大に伴い指数関数的に増大するが、6FDA-BAAFと比べてCEDが大きく、FFVの小さい6FDA-5CMPDではその傾向が小さく、可塑性の程度が小さいことがわかる。このようにジアミン部の構造変化によって可塑性の制御が可能である。また、n-ブタンの拡散挙動は複雑であるが、1,3-ブタジエンのような顕著な可塑性を示唆する挙動は認められない。

Fig. 5 Mean diffusion coefficients of 1,3-butadiene and n-butane in 6FDA-based polyimides as a function of penetrant concentration at 298K. Symbols D: mean diffusion coefficient of penetrant; c: penetrant concentration in polymer.

Table 2 Permeabilities, diffusivities, and solubilities of 1,3-butadiene and n-butane in 6FDA-based polyimides at 298K and at 85cmHg.

Diamine	$P_{C4H6} \times 10^{10}$	$D_{C4H6} \times 10^{10}$	S_{C4H6}	P_{C4H6}/P_{C4H10}	D_{C4H6}/D_{C4H10}	S_{C4H6}/S_{C4H10}
MPD	0.211	0.570	0.370	269	37.7	7.14
5CMPD	0.444	0.943	0.471	220	28.6	7.69
44'DPE	0.698	1.58	0.441	1680	467	3.60
34'DPE	0.0734	0.255	0.288	261	61.3	4.27
44'DDM	2.14	4.51	0.475	6770	2550	2.66
BAAF	426	773	0.551	24200	22400	1.08
TrMPD	3110	4090	0.760	2250	1970	1.14

Symbols P: mean permeability coefficient [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ s cmHg}$]; D: mean diffusion coefficient [cm^2/s]; S: solubility coefficient [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ cmHg}$]; C4H6: 1,3-butadiene; C4H10: n-butane.

6. 6FDAポリイミドの混合ガス分離性能

Fig.6, 7に6FDAポリイミドのプロピレン/プロパン系, 1,3-ブタジエン/n-ブタン系混合ガス分離性能を示す。

6FDAポリイミドは6FDA-5CMPDのようにオレフィンガスにより可塑化しにくいジアミン成分を選択すること

Fig. 6 Separation performance in 6FDA-based polyimides with feed composition of propylene/propane 50/50 mol% mixed gas system at 298K and at 152cmHg. Symbols $P_{\text{propylene}}$: mean permeability coefficient of propylene; $\alpha_{\text{propylene/propane}}$: separation factor for propylene versus propane. Figures near keys refer to No. of polyimides listed in Table 1.

Fig. 7 Comparison of separation performance in 6FDA-based polyimides with other conventional glassy polymers with feed composition of 1,3-butadiene/n-butane 50/50 mol% mixed gas system at 298K and at 152cmHg. Symbols $P_{1,3\text{-butadiene}}$: mean permeability coefficient of 1,3-butadiene; $\alpha_{1,3\text{-butadiene/n-butane}}$: separation factor for 1,3-butadiene versus n-butane. Figures near keys refer to No. of polyimides listed in Table 1.

により、一般的な高分子膜素材である3酢酸セルロースやポリスルホンなどと比べて優れた選択性を示し、オレフィンガス/パラフィンガス分離膜素材として期待される。

7. おわりに

6FDAポリイミドはオレフィンガス/パラフィンガス分離膜として、有望な材料の一つであるが、選択性の発現は可塑化の制御に支配される。したがって、材料面からのアプローチ以外に、長期間にわたり膜が可塑化しにくいような膜分離操作条件の探索も大切であり、この点は今後の課題である。

本研究は、通商産業省の補助金による勘石油産業活性化センターの石油精製利用国際共同研究事業へ参加して実施したものである。

8. 参考文献

- 1) K. R. Lee and S. T. Hwang, *J. Memb. Sci.*, **73**, 37 (1992).
- 2) K. Tanaka, A. Taguchi, Jianqiang Hao, H. Kita and K. Okamoto, *J. Memb. Sci.*, **121**, 197 (1996).
- 3) 島津彰, 蜂巢賀久雄, 池田健一, 化学工学, **60**, 262 (1996).
- 4) A. Shimazu, T. Miyazaki, T. Matsushita, M. Maedxa and K. Ikeda, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **37**, 2941 (1999).
- 5) A. Shimazu, T. Miyazaki and K. Ikeda, *J. Memb. Sci.*, **166**, 113 (2000).
- 6) T-H. Kim and W. J. Koros, *J. Memb. Sci.*, **46**, 43 (1989).
- 7) Stern, Y. Mi and H. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **27**, 1887 (1989).
- 8) K. Matsumoto, P. Xu and T. Nishikimi, *J. Memb. Sci.*, **81**, 15 (1993).
- 9) K. Matsumoto and P. Xu, *J. Memb. Sci.*, **81**, 23 (1993).
- 10) W. J. Koros, M. R. Coleman and D. R. B. Walkar, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22**, 47 (1992).
- 11) K. Tanaka, H. Kita, M. Okano and K. Okamoto, *Polymer*, **33**, 585 (1992).
- 12) K. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita and Y. Imai, *Polymer J.*, **24**, 451 (1992).
- 13) K. Matsumoto and P. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1961 (1993).
- 14) H. Hachisuka, T. Ohara and K. Ikeda, *J. Memb. Sci.*, **116**, 265 (1996).

- 15) S. A. Stern, Industrial Processing with Membranes, R. E. Lacey and S. Loeb, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1972, pp.279-339.
- 16) D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, Properties of polymers, 2nd. ed., Elsevier Science Publishing Company, 1976, Chap. 7, pp.129-155.
- 17) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441(1964).
- 18) T. Miyazaki, A. Shimazu and K. Ikeda, *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted.

第44回日本学術会議材料研究連合講演会講演募集

共 催：日本学術会議材料工学研究連絡委員会，日本学術会議金属工学研究連絡委員会，日本学術会議物質創製工学研究連絡委員会，(株)繊維学会他

担当世話学会：日本材料学会

期 日：平成12年9月13日(水)，9月14日(木)

会 場：京大会館(〒606-8301 京都市左京区吉田河原町15-9 TEL：075-751-8311)

講演内容：各種材料の微視的構造，物理的性質，化学的性質，力学的性質，合成・製造・加工と処理および構造物の強度，材料の諸物性，諸性質の測定と試験ならびに適切な使用に関する応用などについての研究発表(一般およびオーガナイズド・セッション)を募集します。多数の応募をお待ちしています。

〈一般講演〉

材料分野名：1. 金属 2. セラミックス 3. 高分子 4. コンクリート 5. 木材 6. 岩石 7. 複合材料
8. その他(なるべく詳しく)

〈オーガナイズド・セッション〉

1. 補修，補強，アップグレード工法
2. 材料破壊のミクロ-メゾ-マクロ評価
—物質創製工学研究連絡委員会材料評価専門委員会企画—
3. 高温機器の寿命，余寿命評価に関連する最近の研究
4. 高分子材料の構造と物性
5. 繊維強化材の開発・評価における新技術
6. セラミックスの強度
7. 材料の表面・界面の計算と実験
—物質創製工学研究連絡委員会金属材料専門委員会企画—
8. 生体力学と生体材料
9. 材料創製とプロセス技術
—物質創製工学研究連絡委員会化学プロセス工学専門委員会企画—

講演時間：1題15分(講演10分，討論5分)の予定，ただし講演申込件数によっては変更されることがあります。なお，使用機器はOHPに限らせていただきます。

申込締切期日：平成12年6月2日(金) 厳守

原稿提出期日：平成12年7月28日(金) 厳守

講演申込及び原稿作製要領の詳細については下記にお問い合わせ下さい。

申 込 先：〒606-8301 京都市左京区吉田泉殿町1-101

日本材料学会材料研究連合講演会係

TEL：075-761-5321，FAX：075-761-5325