浸透気化によるジメチルカーボネート/メタノール混合物からのジメチルカーボネートの分離[†]

Phan Do Hung・正脇輝之・東稔節治

大阪大学大学院基礎工学研究科 化学系専攻化学工学分野^{††}

緒 言

近年、ジメチルカーボネート (DMC) などの酸素含有化合物が、オクタン化を向上するガソリン添加剤として注目されている。DMC 生産プロセスでは、原料メタノール (MeOH) と生産物 DMC は分離困難な共沸混合物 (共沸組成 DMC 31 wt%) を形成するため、現在高压蒸留 (1,724 kPa) による分離が適用されており、この方法は多大なエネルギーを必要としている。

一方、共沸混合物、近沸点混合物や希薄溶液などの液体混合物を対象とする浸透気化法が、分離手段として有望視されている。しかしながら、水-アルコール混合物の浸透気化分離に比べ、有機系混合物である DMC-MeOH の浸透気化分離に関する研究はほとんどない (Shah *et al.*, 1989; Matsuura, 1994)。

本研究では、省エネルギー的な DMC-MeOH 共沸混合物の分離法の基礎研究として、浸透気化による DMC-MeOH 混合溶液の分離を行った。ポリジメチルシロキサン (PDMS) 膜を用い、DMC-MeOH 混合溶液の膜への収着平衡関係を求めた。浸透気化における DMC と MeOH の透過流束および分離係数を測定し、透過流束、分離係数に及ぼす供給液組成と温度の効果を明らかにするとともに、膜の膨潤を考慮した溶解-拡散モデルにより解析した。

1. 実 験

1.1 試 薬

DMC および MeOH は、和光純薬 (株) 製試薬特級を用いた。収着量の測定に永柳工業 (株) 製 PDMS 平板膜 (膜厚 6×10^{-5} m) を用いた。浸透気化膜として、永柳工業 (株) 製 PDMS 中空糸膜 (内径: 2×10^{-4} m, 膜厚: 6×10^{-5} m) を用い、ガラス製のシェルからなる中空糸膜モジュール (有効膜面積は 4×10^{-3} m²) を作製し、使用した。

1.2 収着実験

種々の DMC-MeOH 混合溶液に重量既知の PDMS 平板膜を入れ、35°C、50°C および 60°C に保った水恒温槽中に 24 時間以上浸漬した。平衡到達後、膜を取り出し、濾紙で表面に付着した液試料を拭き取り、膜の重量を測定した。膜に収着した溶液の脱着は減圧下、70°C にて行い、その溶液を液体窒素コールドトラップで捕集した。溶液の組成分析は、ガスクロマトグラフィー (Model GC-8 A, (株) 島津製作所製) により行った。

1.3 浸透気化実験

浸透気化実験装置は、前報 (Tone *et al.*, 1995) と同様の装置を用いた。供給液は、恒温槽により温度を一定に保ち、ローラーポンプにより中空糸膜外側と供給液貯蔵槽 (容量 0.5 dm³) との間を循環させた。透過側 (中空糸膜内側) は、真空ポンプ (Minivac PD-102; ヤマト科学 (株) 製) により減圧にした。透過物は、液体窒素コールドトラップにより捕集した。実験は、供給液 DMC 重量分率 0.0~1.0, 供給液温度 35°C、50°C、60°C, 供給液線速度 $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 透過側圧力 53 Pa の条件下で行った。

2. 実験結果および考察

2.1 PDMS 膜への DMC-MeOH 混合溶液の収着

収着平衡における膜中濃度 C_{mi}^s は、DMC-MeOH 混合溶液と平衡にある膜の体積が、純粋な各成分の体積の和に等しいとして (Asai *et al.*, 1990) 次式により計算した。

$$C_{mi}^s = \frac{W_i}{\frac{W_1}{\rho_1} + \frac{W_2}{\rho_2} + \frac{W_m}{\rho_m}} \quad (i=1, 2, 1=\text{DMC}, 2=\text{MeOH}) \quad (1)$$

ここに、 W_i ($i=1, 2$), W_m は、それぞれ平衡にある成分 i の膜中へ収着した重量と乾燥膜の重量で、 ρ_1 , ρ_m は、成分 i の密度と乾燥膜の密度である。

Fig. 1 に、 C_{mi}^s と液相重量分率 X_i との関係を示す。MeOH よりも DMC の方が膜によく収着することがわかった。また、混合溶液の膜中の濃度 ($C_{m1}^s + C_{m2}^s$) は、液相 DMC 重量分率 X_1 が高くなるに伴い、増加した。

[†] 1997 年 3 月 31 日受理; 化学工学会第 60 年会 (豊中, 1995 年 3 月) にて発表

^{††} 〒 560 豊中市待兼山町 1-3

Fig. 1 Relation between equilibrium concentrations in membrane and liquid phase compositions

Fig. 2 Relation between permeate and feed compositions

DMC の場合, C_{m1}^s と X_1 との間に直線関係が得られたが, MeOH の場合, 曲線関係を示した. 実験温度範囲内では, C_{m1}^s に及ぼす温度の影響はほとんどみられなかった. C_{m1}^s と X_1 の関係を次の実験式で表し, 実験結果とのフィッティングにより, パラメーターを推算した.

$$C_{mi}^s = k_i X_i^{n_i} \quad (i=1, 2) \quad (2)$$

ここに, k_i は分配係数である.

得られたパラメーターの値は, DMC の場合 ($i=1$), $k_1=49.8$, $n_1=1$, MeOH の場合 ($i=2$), $k_2=13.9$, $n_2=0.48$ であった.

2.2 PDMS 膜による DMC-MeOH 混合溶液の浸透気化特性

2.2.1 透過物組成に及ぼす供給液組成の効果

供給液中と透過物中の DMC 重量分率の関係を, Fig. 2 に示す. 供給液 DMC 重量分率が, 0.8 程度までは, DMC が優先的に膜を透過し, 常圧蒸留における共沸点組成の供給液を用いても, DMC の分離が可能であることがわかる. しかし, 供給液 DMC 重量分率が 0.8 以上のより高い濃度範囲では, 透過物中の DMC 濃度が, わずかに供給液濃度より小さくなった. また, Fig. 2 に示すように, 供給液温度を変化させて, 浸透気化を行っても, 透過物組

Fig. 3 Effect of feed composition on DMC flux

Fig. 4 Effect of feed composition on MeOH flux

成はほとんど変化しなかった.

2.2.2 透過流束に及ぼす供給液組成の効果 DMC および MeOH の透過流束に及ぼす供給液組成の効果を, Figs. 3, 4 に示す. DMC の透過流束は, 供給液 DMC 濃度の増加とともに増加した. MeOH の透過流束は, DMC 重量分率が 0.7 程度までは, 供給液 MeOH 濃度が減少しても, わずかに増加する傾向を示した. これは, DMC 濃度の増加とともに, 膜が膨潤し, MeOH の拡散係数が大きくなるために, MeOH の膜透過が促進されたためと考えられる. また, 供給液温度を 35°C から 60°C に高くすると, いずれの成分も透過流束が約 2 倍に増加した.

溶解-拡散モデルに基づいて, 定常状態での成分 i の透過流束は, Fick の法則により次式で表現される.

$$J_i = -D_i \frac{dC_{mi}}{dx} \quad (i=1, 2) \quad (3)$$

ここで, D_i と dC_{mi}/dx は, それぞれ拡散係数と膜内の濃度勾配である.

浸透気化においては, 膜内の拡散係数は濃度依存性を示し, 2 成分系においては, 両成分の膜内濃度の関数として表現される (Brun *et al.*, 1985; Greenlaw *et al.*, 1977). DMC-MeOH-PDMS 膜系では, MeOH に比べて DMC は膜により優先的に吸着し, MeOH の膜内濃度は低いことから, 拡散係数に及ぼす MeOH の膜内濃度の

影響が無視できるとすると、拡散係数を次式で表現できる。

$$D_1 = D_{01} \exp(\beta_1 C_{m1}) \quad (4a)$$

$$D_2 = D_{02} \exp(\beta_2 C_{m1}) \quad (4b)$$

(1=DMC, 2=MeOH)

ここに、 D_{01} 、 D_{02} は無限希釈状態に対する拡散係数、 β_1 、 β_2 は、それぞれ DMC と MeOH に対する DMC の膨潤パラメーターである。

Eqs.(4a), (4b) を Eq.(3) に代入し、書き換えると次式が得られる。

$$J_1 = -D_{01} \exp(\beta_1 C_{m1}) \frac{dC_{m1}}{dx} \quad (5)$$

$$J_2 = -D_{02} \exp(\beta_2 C_{m1}) \frac{dC_{m2}}{dx} \quad (6)$$

供給液と接触している膜界面において、平衡が成り立っているとすると、供給側の膜界面での濃度は、収着平衡における膜中の濃度 C_{m1}^s に等しく、Eq.(2) が成立する。また、透過側の膜界面での濃度は、透過側圧力が各成分の飽和蒸気圧に比べて充分低いとき、無視できる (Kataoka *et al.*, 1991)。

Eqs.(5), (6) を供給側の膜境界面 ($C_{m1} = C_{m1}^s$) から透過側の膜境界面 ($C_{m1} = 0$) まで積分し、Eq.(2) の関係を用いると次式が得られる。

$$J_1 = \frac{D_{01}}{\delta \beta_1} (\exp(\beta_1 k_1 X_1) - 1) \quad (7)$$

$$J_2 = \frac{D_{02} k_2 (\beta_1 - \beta_2)}{\delta \beta_1} \cdot \frac{(\exp(\beta_1 k_1 X_1) - 1) X_2^{0.48}}{\exp((\beta_1 - \beta_2) k_1) X_1 - 1} \quad (8)$$

ここに、 δ は膜厚である。

供給液組成に対する DMC および MeOH の透過流束の実験値にそれぞれ Eqs.(7), (8) を適用し、最小二乗法によるフィッティングにより、パラメーターを求めた。得られたパラメーターの値を **Table 1** に示す。また、フィッティング線を Figs. 3, 4 中の実線で示す。

D_{0i} ($i=1, 2$) は、MeOH より DMC の方が大きい、著しい差異はみられなかった。また、DMC に対する膨潤パラメーターの値よりも、MeOH に対するものの方が大きかった。これは、MeOH の拡散係数が DMC の場合よりも DMC の濃度により強く依存することを示している。

Brun ら (1985) は、n-ヘプタン-ベンゼン-poly (acrylonitrile-co-butadiene) 膜系における膨潤パラメーター値が $0.88-2.84 \times 10^2 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ で、Yoshikawa ら (1987) は、poly (4-vinylpyridine-co-acrylonitrile) 膜におけるエタノールに対する膨潤パラメーター値が $0.58-1.33 \times 10^2 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ であると報告している。また、著者ら (Masawaki *et al.*, 1992) は、PDMS 膜におけるブタノールに対する膨潤パラメーター値は $0.23 \times 10^2 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Evaluated values of parameters

Temperature [°C]	D_{01} $\times 10^6 [\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$	D_{02}	β_1 $\times 10^2 [\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$	β_2
35	2.67	2.13	1.31	4.88
50	3.74	3.27	1.73	4.32
60	4.95	4.60	1.65	4.00

1=DMC, 2=MeOH

であると報告した。本研究で得られた値は、 $1.31-4.88 \times 10^2 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ で、これらの系に比べて膨潤パラメーターの値が大きく、透過流束に対する膨潤効果が大きかったものと考えられる。

各温度におけるパラメーターの値を比較すると、 D_{01} は温度の増加とともに増加した。しかし、膨潤パラメーターは温度による変化はあまりなかった。これは実験範囲内では、各温度における各成分の収着量がほぼ等しく、膜の膨潤状態がほとんど変わらなかったためと考えられる。

2.2.3 分離係数に及ぼす供給液組成の効果 DMC の分離係数 α は、次式で定義される。

$$\alpha = \frac{Y_1/Y_2}{X_1/X_2} \quad (9)$$

ここで、 Y_1 、 Y_2 は、それぞれ透過物中の DMC と MeOH の重量分率である。

定常状態では、次式が成り立つ。

$$Y_1/Y_2 = J_1/J_2 \quad (10)$$

Eq.(10) を Eq.(9) に代入すると、次式が得られる。

$$\alpha = \frac{J_1/J_2}{X_1/X_2} \quad (11)$$

Fig. 5 に、分離係数に及ぼす供給液組成の影響を示す。DMC の分離係数は、供給液 DMC 重量分率の増加と共に減少した。これは、DMC 濃度の増加と共に膨潤により MeOH の膜透過が促進されたためと考えられる。さらに、各温度における分離係数を比較すると、いずれの温度においても、分離係数に有意な差は認められなかった。

D_{01} 、 D_{02} 、 β_1 および β_2 の値を用いて、Eqs.(7), (8), (11) より求めた各温度における分離係数の計算値を、Fig. 5 中の実線で示す。計算値は実験結果とよく一致した。

結 言

PDMS 膜を用い、DMC-MeOH 混合溶液の膜への収着特性および浸透気化特性を検討した。混合溶液の膜内平衡濃度は、DMC の液相濃度の増加と共に増加した。浸透気化においては、PDMS 膜は、供給液 DMC 重量分率が $0-0.8$ の範囲で DMC を優先的に透過した。

DMC の膨潤効果による拡散係数の濃度依存性を考慮

Fig. 5 Effect of feed composition on separation factor

した溶解-拡散モデルに基づき透過流束式を導出し、無限希釈状態に対する拡散係数および膨潤パラメーターを推算した。無限希釈状態に対する拡散係数は、MeOH より DMC の方が大きい、著しい差異は見られなかった。また、DMC に対する膨潤パラメーターよりも、MeOH に対するものの方が大きかった。

分離係数は、供給液 DMC 濃度の増加とともに減少した。また、供給液温度が高くなるに伴い、両成分の透過流束は増加したが、分離係数はほとんど変わらなかった。

〔謝 辞〕 ポリジメチルシロキサン膜は、永柳工業(株)より提供いただいた。ここに謝意を表します。また、本研究は、(財)ゼネラル石油研究奨励財団から助成金の援助を受けた。ここに謝意を表します。

Nomenclature

C_m	= concentration in the membrane	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
D	= diffusion coefficient	$[\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}]$
D_0	= diffusion coefficient at infinite dilution	$[\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}]$
J	= flux	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}]$
k	= partition coefficient	$[-]$
X	= weight fraction in the feed	$[-]$
x	= coordinate across the membrane	$[\text{m}]$
Y	= weight fraction in the permeate	$[-]$
α	= separation factor	$[-]$
β	= swelling parameter	$[\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$
δ	= membrane thickness	$[\text{m}]$

ρ	= density	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
<Subscript>		
1	= DMC (dimethylcarbonate)	
2	= MeOH (methanol)	
i	= i component (dimethylcarbonate or methanol)	
m	= membrane	
<Superscript>		
s	= sorption	

Literature cited

- Asai, H., S. Kato and K. Nagahama; "Permeation Rates in the Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures using Nafion Membrane," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 69-75 (1990)
- Brun, J. P., C. Larchet, R. Melet and G. Bulvestre; "Modeling of the Pervaporation of Binary Mixtures through Moderately Swelling, Non-reacting Membranes," *J. Membrane Sci.*, **23**, 257-283 (1985)
- Greenlaw, F. W., R. A. Shelden and E. V. Thompson; "Dependence of Diffusive Permeation Rates on Upstream and Downstream Pressures. II. Two Component Permeant," *J. Membrane Sci.*, **2**, 333-348 (1977)
- Kataoka, T., T. Tsuru, S. Nakao and S. Kimura; "Permeation Equations Developed for Prediction of Membrane Performance in Pervaporation, Vapor Permeation and Reverse Osmosis Based on the Solution-Diffusion Model," *J. Chem. Eng., Japan*, **24**, 326-333 (1991)
- Masawaki, T., T. Ohno, M. Taya and S. Tone; "Separation of Butanol-Oleyl Alcohol Mixture by Pervaporation with Poly(dimethylsiloxane) Hollow-Fiber Membrane," *J. Chem. Eng., Japan*, **25**, 257-262 (1992)
- Matsuura, T.; *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*, p.439-443, CRC Press, Boca Raton, USA (1994)
- Shah, V. M., C. R. Bartels, M. Pasternak and J. Reale; "Opportunities for Membranes in the Production of Octane Enhancers," *AIChE Symp. Ser.*, **85**, 93-97 (1989)
- Tone, S., M. Taya, T. Masawaki and Y. Iwasaki; "Effect of Acetone on Butanol Separation from Butanol-Oleyl Alcohol Mixture by Pervaporation," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 237-240 (1995)
- Yoshikawa, M., T. Yukoshi, K. Sanui and N. Ogata; "Selective Separation of Water from Water-Ethanol Solution through Quarternized Poly(4-Vinylpyridine-co-Acrylonitrile) Membranes by Pervaporation Technique," *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2369-2392 (1987)

Separation of Dimethylcarbonate from Dimethylcarbonate-Methanol Mixture by Pervaporation

Phan Do Hung, Teruyuki Masawaki and Setsuji Tone

Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka 560

Key Words: Membrane Separation, Sorption, Pervaporation, Methanol, Dimethyl-carbonate, Poly(dimethylsiloxane)

Using poly(dimethylsiloxane) membranes, the sorption amount of dimethylcarbonate-methanol mixture into the membranes at the equilibrium was measured and pervaporation of dimethylcarbonate-methanol mixture was performed. The equilibrium concentration of the mixture in the membrane increased with increasing dimethylcarbonate concentration in the liquid phase. The membrane was permselective to dimethylcarbonate in the range of dimethylcarbonate weight fraction in the feed up to 0.8 in pervaporation. The permeation fluxes of both components increased and the separation factor remained almost constant as the operating temperature increased.

The permeation fluxes through the membrane were analyzed by the solution-diffusion model considering the swelling effect of dimethylcarbonate on the membrane, and diffusion coefficients and swelling parameters were evaluated. The calculated values of separation factor based on the model were in good agreement with the experimental ones.