低温度熱処理乾燥酢酸セルロース膜 の気体透過特性

大矢晴彦・田坂佳之・根岸洋一・松本幹治

横浜国立大学物質工学科 〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

Gas Permeability of the Low Temperature Heat Treated Dried Reverse Osmosis Cellulose Acetate Membrane

Haruhiko OHYA, Yoshiyuki TAsAKA,
Yohichi NEGISHI, Kanji MATSUMOTO

Department of Material Science and Chemical Engineering,
Yokohama National University, Yokohama 240

(Received Dec. 18, 1986)

Dried membranes heat treated at lower temperature less than 80°C did not virtually permeate gases when vacuum dried at room temperature but membranes dried at -25°C shows good permeability and did not shows good separation of CO₂-CH₄ gaseous mixture.

90°C heat treated membrane dried at -25°C shows ca. 5 times larger permeability than that dried at room temperature and both membranes show almost the same separation factor for CO₂-CH₄ gaseous mixture.

70°C heat treated membrane dried at -25°C shows hysteresis phenomenon on the relation between permeation flux and pressure difference.

Key words: Asymmetric membrane, Cellulose acetate, Gas Permeation, Gas Separation

1. 緒 言

アルコール溶媒置換法による非対称型酢酸セルロース膜の気体透過特性についてはすでに報告した¹⁾。しかし80°C以下の熱処理温度で得られたゲル膜からの乾燥膜については実質的に透過流束が零と見なせた。この原因は溶媒置換常温乾燥法を用いるときには、熱処理温度の低い収縮が不十分な膜では細孔構造が崩壊し、均質膜化したためと考えられる。そこでアルコール溶媒置換後の乾燥温度を室温から約-25°Cとして得た乾燥膜の気体透過特性について報告する。

2. 実 験

2・1 乾燥酢酸セルロース膜

前報¹⁾と同様の方法で得られたゲル膜を90(CA90), 80(CA80), 70(CA70)°Cの温水中で10分間熱処理した膜および未熱処理膜(CA)を、エタノール50vol.%, イソプ

ロピルアルコール50vol.%の混合溶媒に約-25°Cで2日間浸漬した。ついで約15mmHgの真空下で、約-25°Cで約20分間乾燥を行い、ついで約0°C中で約12時間乾燥して乾燥膜を得た。

2・2 気体透過性および分離特性の測定

前報¹⁾と同様の手法を用いた。膜に適用したガスの順序はTable 1に示す通りである。各ガスについては低圧より順番に圧力を上昇させた。

2・3 解析方法

データの解析方法は前報¹⁾と同様の手法を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1~4に各純ガスを透過させた時の透過流束と差圧の関係を示す。透過流束と差圧とはほぼ比例関係にあり、勾配より透過係数 P_i を求めTable 2に示す。Fig. 5に混合ガスを透過させた時の透過流束と差圧の関係および各成分の純ガスから推定した透過流束と差圧の関係を示し

Table 1 Sequence of gases tested

Membrane	Sequence				
	1	2	3	4	5
CA 90	mix.	CH ₄	CO ₂	He	N ₂
CA 80	mix.	He	CO ₂	CH ₄	N ₂
CA 70	mix.	CO ₂	CH ₄	He	N ₂
CA	He	N ₂	CH ₄	CO ₂	mix.

mix.: CO₂(50)-CH₄(50)

た. 混合ガスについて得られた α_{exp} . および純ガスの透過係数から求めた α_{cal} . も合わせて Table 2 に示した.

(1) He について

Fig. 1 に示すように熱処理温度の上昇に伴い透過係数が増大している. しかし未熱処理の膜が最も He を透過し

Fig. 1 Permeation fluxes of pure He gas increase with increase of transmembrane pressure difference for the membranes heat treated at 90°C, 80°C, 70°C and without heat treated.

Fig. 2 Permeation fluxes of pure CO₂ gas increase with increase of transmembrane pressure difference for the membranes heat treated at 90°C, 80°C, 70°C and without heat treated.

Table 2 Effects of heat treatment temperature

Membrane	Permeability [nmol/(m²·Pa·s)]					Sepn. Factor*	
	He	N ₂	CH ₄	CO ₂	mix.	α_{exp}	α_{cal}
CA 90	8.0	12.1	0.2	2.7	1.01	6.8	6.3
CA 80	2.9	1.5	1.2	1.3	0.38	1.5	1.1
CA 70	0.3	0.8	0.5	0.6	0.09	1.1	1.1
CA	1.5	0.2	0.1	0.2	0.06	1.5	1.6

mix.: CO₂(50)-CH₄(50)

* : $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$

にくいわけではなく CA70 が最低値を示し, それ以上の熱処理温度ではしだいに He を透過しやすくなることがわかる. また前報¹⁾の CA90 室温乾燥膜に比べて CA90 低温乾燥膜は透過係数が 1.5 倍と高い値を示した.

(2) CO₂ について

Fig. 2 に結果を示す. 透過係数に対する熱処理温度の効果は He と同様の傾向である. 未熱処理膜に比べて CA 90 は透過係数比で約 18 倍も CO₂ を透過し, He の場合の 5 倍に比べて大きく熱処理温度の影響を受ける. また前報¹⁾の CA90 室温乾燥膜に比べて CA90 低温乾燥膜は透過係数が 5 倍と高い値を示し, CA80 は 2.4 倍, CA70 は 1.1 倍, CA は 0.4 倍と低温度熱処理膜からも高い透過係数が得られた.

(3) N₂ について

Fig. 3 に結果を示す. 透過係数に対する熱処理温度の効果は CO₂ と同様の傾向を示す. 未熱処理膜に比べて CA90 は透過係数比で 50 倍も N₂ を透過し, 最も熱処理温度の影響が大きい. また前報¹⁾の CA90 室温乾燥膜に

Fig. 3 Permeation fluxes of pure N₂ gas increase with increase of transmembrane pressure difference for the membranes heat treated at 90°C, 80°C, 70°C and without heat treated.

比べてCA90低温乾燥膜は透過係数が60倍と最も高い値を示し、CA80は7倍、CA70は4倍、CAは1倍と低温度熱処理膜からCA90室温乾燥膜を上回る透過係数が得られた。

(4) CH₄について

Fig. 4に結果を示す。未熱処理膜と90°C熱処理膜が低い透過係数値を示し、CA80が最も高い透過係数値を示した。これより約80°C以下の熱処理温度では熱処理温度の上昇に伴い透過係数は増大するが、逆に約80°C以上の熱処理温度では熱処理温度の上昇に伴い透過係数は減少することがわかる。また前報¹⁾のCA90室温乾燥膜に比べてCA90低温乾燥膜は透過係数が4倍、CA80は24倍、CA70は10倍、CAは2倍と高い値を示した。

Fig. 4 Permeation fluxes of pure CH₄ gas increase with increase of transmembrane pressure difference for the membranes heat treated at 90°C, 80°C, 70°C and without heat treated.

Fig. 5 Observed Permeation fluxes of CO₂ and CH₄ mixed gas are always lower than sum of the estimated permeation flux of each pure gas shown on Fig. 2 and Fig. 4.

(5) 混合ガスについて

結果をFig. 5に示す。熱処理温度と透過係数の関係はCO₂と同様の傾向である。Fig. 5に示すように混合ガスの透過係数は各成分の純ガスから推測される値よりも小さくなっている。透過係数の減少の割合はCA90が1/1.4, CA80が1/3.3, CA70が1/6.3, CAが1/2.6と熱処理温度の低下に伴い実測値が推定値より大幅に減少する傾向がみられる。しかし分離係数は実測値と推定値がほぼ一致し、各成分ガスの透過流速の減少の割合はほぼ等しいと考えられる。また前報¹⁾のCA90室温乾燥膜に比べてCA90低温乾燥膜は透過係数が5倍と高い値を示した。また80°C以下の熱処理膜および未熱処理膜からもCA90室温乾燥膜には及ばないが透過流速が得られた。CA90低温乾燥膜の分離係数は前報¹⁾のCA90室温乾燥膜とほぼ同じ値となった。しかし熱処理温度の低下に伴い分離係数は低くなり、CA80, CA70, CAからは高い分離係数は得られなかった。

(6) 乾燥法について

本実験では約-25°Cの低温度から乾燥を始めたことにより低温度熱処理膜および未熱処理膜のような収縮が不十分な膜から細孔構造を崩壊させることなく乾燥膜が得られた。前報¹⁾のCA90室温乾燥膜と比較するとCA90低温乾燥膜は分離係数はほぼ等しく、透過係数はHeで1.5倍、N₂で60倍、CH₄で4倍、CO₂で5倍と各々大幅に上回っておりMacDonald²⁾も認めているように低温乾燥が有利であることがわかる。

(7) 透過流速と差圧が比例しない膜について

本実験では90, 80, 70°Cと熱処理温度を変えた膜と未熱処理膜の4種類の膜を3枚づつ作成した。これまでは透過流速が差圧に比例する膜についてその特性の比較を

Fig. 6 Typical example of hysteresis observed with membrane heat treated at 70°C.

行った。しかし Fig. 6 に示すように差圧の上昇に伴い透過流束が増大するが $\Delta P=0.15\text{MPa}$ 付近で透過流束が減少し、その後再び増大する膜が観測された。このような膜では差圧を順々に上げながら測定した場合と差圧を下げながら測定した場合では同じ差圧でも透過流束が異なりヒステリシス現象が得られた。この現象は CO_2 , N_2 , CH_4 の順で起こり易く He は起こり難い。ヒステリシス現象の起きる原因は低熱処理温度で収縮が不十分な膜が差圧の増大に伴い細孔構造に変化を生じていると思われる。この現象は 1～2 回で消滅することもあるが 1 つの膜について 2 回以上観測されることもある。Fig. 6 に示すように何回もヒステリシス現象が観測される膜では 0.15MPa における透過流束は昇圧時よりも減圧時の値が大きい。これは昇圧時に変形し閉塞した細孔が更に高い圧力では再び開いていることを示唆している。例えば Fig. 7 のように膜表面に弁のような構造が形成されていればこのような現象の説明も可能である。一般に多孔質膜は蜂の巣状をなしているのですがこのような形状の発生の可能性もある。

4. 結 論

1. $-25\sim 0^\circ\text{C}$ で乾燥した膜は室温乾燥膜に比べて高い透過流束が得られた。
2. 前報¹⁾では 80°C 以下の熱処理膜からの透過流束は

Fig. 7 Conceptual model of reversible deformation of membrane structure to explain the hysteresis phenomenon. Pore might be closed at medium pressure as shown on the middle picture.

ほとんど零と見なせた。乾燥温度を -25°C とすることで高い透過係数を得ることができたが分離係数は低い値であった。

3. 低温度熱処理膜および未熱処理膜からは差圧と透過流束が比例しない膜が観測された。

Literature Cited

- 1) Ohya, H., A. Mase, Y. Negishi and K. Matsumoto: *MEMBRANE*, 11, 169 (1986)
- 2) MacDonald W. and C. Y. Pan: US Pat. 3, 842, 515 (Oct. 22, 1974)