ポリイミド分離膜の応用

I 蒸気透過法の脱水プロセスへの利用

中村明日丸 牧 埜 弘

宇部興産株式会社研究開発本部 〒107 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル

Applications of the Aromatic Polyimide Membranes

I Dehydration by Vapor Phase Permeation Process

Asumaru NAKAMURA and Hiroshi MAKINO

Corporate R & D, Ube Industries, Ltd.,

ARK Mori Bldg., 12-32, Akasaka 1-chome Minato-ku, Tokyo 107

(Received May 9, 1987)

Possibility of the concentration process of organic aqueous solutions to remove water vapor from vaporized mixtures by permeating it selectively through the aromatic polyimide membranes was studied. Hollow fiber type polyimide membranes show stable performance in most organic vapors at high temperature. For example, they provides as high as 180 of the permeation rates ratio for H_2O and C_2H_5OH at $120^\circ C$. Therefore, it becomes possible to design the efficient vapor permeation processes operated under higher temperature and pressure.

Key words: Dehydration, Vapor phase permeation, Polyimide, Ethanol, Membrane

1. 緒 言

膜分離法は、新しい分離・濃縮・精製の技術として益々発展することが期待されている。特に水溶液系ではMF膜、UF膜、RO膜などとして、その利用範囲が拡大しつつある。最近ではガス分野でも水素分離や窒素富化膜などとして利用されつつある。我々も先にポリイミド中空糸膜を開発し、水素分離膜として事業化している¹⁾。

水溶液の分離や濃縮には蒸留法が多く用いられ、最も完成された技術である。しかし、最近では省エネの観点から分離法の省エネ対策も多く検討されている。例えば、エタノールはバイオマスの利用として将来重要なエネルギー源になると予想されているが、蒸留法による分離では装置が複雑な上、製品1kl当りの蒸留所要量が5~7lと大きく、その省エネ化が特に望まれ、各種方法が検討されている²⁾。その一例としてRO法が考えられているが、その最大の欠点は浸透圧による濃縮限界があることである。例えばエタノール水溶液から一段で処理すると15~20%までの濃縮が限界である³⁾。

我々はこれらの解決法の一つとして、水溶液を蒸気相とした後、耐熱性や耐化学薬品性に優れたポリイミド分離膜で高濃縮する方法を検討し、その可能性について報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 使用した膜

我々が先に開発した水素分離膜と基本的には同じであるが、ここで使用したものは更に改質したものである。主たる構造は次のような芳香族ポリイミドであり、非対称膜の中空糸膜である。

Ar: 芳香族化合物

その製造法、モジュール形状、特長などについては別報¹⁾を参照されたい。

Fig. 1 Experimental apparatus at atmospheric pressure.

2・2 使用した試薬

メチルアルコールおよびエチルアルコールは試薬特級をそのまま使用した。水は蒸留水を用い、各種ガスはボンベに充填された高純度ガスをそのまま使用した。

2・3 実験方法

アルコールや水の透過実験は2つの方法で行った。1つは常圧法であり、その装置をFig. 1に示す。受器に所定量のアルコールおよび水を満し、加熱し蒸発した上部の蒸気部分に中空糸膜数本からなるモジュールを設置し、中空部側を減圧し、中空部に透過してくる蒸気を凝縮させた。蒸気部分と膜透過蒸気の凝縮液をそれぞれガスクロマトグラフ法によって組成分析し、それらの値から膜性能を求めた。

加圧状態での透過速度はFig. 2に示す実験装置によって測定した。アルコールまたは水を充填したトラップを所定温度に保ち、窒素ガスで飽和させた混合ガスを所定温度の膜モジュールに導入し、膜を透過した中空部からのガスは一定量のヘリウムでバージし、その組成をガスクロマトグラフ法で定量し、透過速度を求めた。ただし、酸素および窒素の場合はヘリウムを用いなかった。

3. 結果と考察

脱水用ポリイミド膜での各ガス単独（水、メタノール、エタノールの場合はそれぞれ窒素ガスとの場合ガスを使用）での透過速度（ P' , $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)はFig. 3に示す。

50°Cでの各ガスの透過速度は次のような順序となる。

Fig. 2 Experimental apparatus at high pressure.

Fig. 3 Permeation performance of polyimide membrane

$$P'_{H_2O} > P'_{CH_3OH} > P'_{C_2H_5OH} > P'_{O_2} > P'_{N_2}$$

また、水の透過速度は50°Cから120°Cまで変化させても一定値を示すのに対し、他のガスは増加傾向を示す。したがって、水とエタノールを分離する場合の透過速度比 ($\alpha = P'_{H_2O} / P'_{C_2H_5OH}$) は低温程大きく(50°Cで約300倍)、高温になるに従って低下(120°Cで約180倍)する。いずれにしても、すべての透過速度は120°Cまで直線的に変化し、膜特性が変化しないことを示して

Fig. 4

Time dependency of membrane performance.

いる。このことから120°C付近までの透過操作が可能であり、高沸点化合物の分離が可能であると共に、透過側の冷却、減圧が容易になり、より簡単なプロセスとなる可能性がある。

水とエタノールの混合蒸気での透過速度は常圧法で測定し、その結果をFig. 4に示す。ここでは数十本の中空糸を束ねたモジュールを使用した。透過を開始して約30時間はエタノールの透過速度は一定値を示さず、そのため透過速度比は40倍から120倍まで変化する。それ以後は一定値を示す。このことは透過初期には膜中の水分量が非平衡状態であり、吸着水量が変化しているためであると考えられる。

ここでの P'_{H_2O} はおよそ $7.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ であり、Fig. 3に示す単独ガスでの値と大差ない。浅枝ら⁴⁾の多孔膜の場合、水蒸気の透過速度は水-エタノール混合ガスで測定すると約1/3に低下することが示されている。即ち、ポリイミド膜はこのような欠点がない特性を示し、非多孔性膜の利点であると予想される。

また、透過速度比 ($\alpha = P'_{H_2O} / P'_{C_2H_5OH}$) はおよそ120倍となっている。Fig. 3での単糸性能より低下しているのは混合ガスで用いたモジュールの効率がまだ十分でないためであると考えている。

ポリイミド膜は各種膜素材の中でも最も耐熱性、耐薬品性にすぐれたものであり、ここに示したアルコール以外にもエステルやケトン類など多くの水溶液系への適用の可能性がある。

4. エタノール脱水装置としての可能性

これまでの結果に基づいて、1つの具体例として30

a) Vaporizer operated at atmospheric pressure.

a) Vaporizer operated at atmospheric pressure																															
No		①				②				③				④				⑤				⑥				⑦					
Temp		°C		80				89				99				99				99				35				102			
Pressure		kgG		0.07				0.07				0				0				100Torr				0.11				0.14			
Contents		MW.		kg/h		wt%		kg/h		wt%		kg/h		wt%		kg/h		wt%		kg/h		wt%		kg/h		wt%		kg/h		wt%	
Flux	EtOH	46.1	940	30.0	992	61.0	992	61.0	940	94.0	52	8.3	52	8.3	trace	--															
	H ₂ O	18.0	2193	70.0	633	39.0	633	39.0	60	6.0	573	91.7	573	91.7	2133	100															
	計		3133		1625		1625		1000		625		625		2133																

b) Vaporizer operated at high pressure.

No		①		②		③		④		⑤		⑥		⑦	
Temp		℃		115		121		131		131		35		138	
Pressure		%G		2.30		2.30		2.23		2.23		100 Torr		2.40	
Contents		MW.		kg/h wt%		kg/h wt%		kg/h wt%		kg/h wt%		kg/h wt%		kg/h wt%	
Flux	EtOH	46.1	940	30.0	967	64.9	967	64.9	940	94.0	27	5.6	27	5.6	trace
	H ₂ O	18.0	2193	70.0	523	35.1	523	35.1	60	6.0	463	94.4	463	94.4	2133
kg/h	計		3133		1490		1490		1000		490		490		2133

Fig.5 Simulation in the case of ethanol-dehydration (30wt% EtOH → 94wt% EtOH)

wt% エタノール水溶液から 94 wt% エタノールを回収するシステムを検討した結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 (a) は蒸発器を常圧で操作し、エタノール水溶液の混合蒸気を常圧で膜に供給し、膜の反対側を 100 Torr で減圧する場合である。この場合のスチーム原単位は 1.26 t/t-製品であり、蒸留法の 2.69 t/t-製品 (還流比を最小還流比の 2 倍と仮定して算出) の約 1/2 である。また、(b) は蒸発器を加圧で操作し、加圧蒸気を供給するとスチーム原単位は 1.13 t/t-製品になると共に膜面積は約 1/5 ~ 1/6 となる。この装置では膜透過ガスを凝縮後蒸発器に戻しているが、RO 法などで濃縮後適当なラインに戻すことも可能である。

エタノール水溶液の蒸気相を膜で分離する蒸気透過法の可能性についてはこれまでもいくつか報告されている。また、蒸気圧縮法の併用で膜分離の経済性がさらに向上できることも予想されている⁵⁾。しかし、実際の工業プロセスに膜法を適用するためにはその使用条件で十

分な耐久性のある膜を選択することが重要となる。これまで、これらの条件に適用できる膜は少ない。

5. 結 論

- (1) 芳香族ポリイミド膜は耐化学薬品性、耐熱性及び耐圧性に優れエタノール/水の分離に使用できる。また、他の有機物水溶液にも適用できる可能性がある。
- (2) エタノールと水蒸気との分離係数は 120°C で 180 と大きく、効率の良い分離が可能である。

文 献

- 1) Asumaru Nakamura: 高分子, 35 (12) 1078 (1986)
- 2) Tsugio Matsuo: 化学工学, 61 (12) 872 (1986)
- 3) Haruhiko Oya: 発酵と工業, 43 (3) 217 (1985)
- 4) Masashi Asaeda, Luong Dinh Du: 化学工学 48 (9) 682 (1984)
- 5) Koichi Hashimoto: 膜 (Membrane), 11 (5) 303 (1986)