気体分離用非対称型ポリエーテルスルホン膜

大矢晴彦・佐藤 進・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

Asymmetric Polyethersulfone Membranes for Gas Separations

Haruhiko OHYA, Susumu SATO, Youichi NEGISHI and
Kanji MATSUMOTO

Department of Material Science and Chemical Engineering, Yokohama National University,
Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240

(Received Feb. 9, 1987)

The asymmetric polyethersulfone (PES) membranes for gas separation were made by ordinary phase inversion method from casting solutions of PES (Supplied from Sumitomo Chemical, 200P) in dimethyl formamide (DMF). The membranes were vacuum dried at 0°C after being soaked in a mixture of 50 vol% ethylalcohol and 50 vol% isopropylalcohol. The dried membranes were characterized by permeabilities of pure gas (He, N₂, CH₄, CO₂) and mixed gas (CO₂:CH₄=1:1), and separation factor of mixed gas. Permeability decreases with the increase of casting temperature, evaporation time and PES concentration. Separation factor of gaseous mixture of CO₂ and CH₄ increases with the increase of PES concentration, with the increase of casting temperature, passing through maximum at 90°C, and with the increase of evaporation time, passing through maximum at 5 min.

Membrane surface treatment by DMF using spin coater at 4000 r.p.m. did not increase separation factor and decrease permeability by 1/20 ~ 1/6000. Membrane surface treatment by silicone using spin coater at 4000 r.p.m. decreased permeability by 1/3 ~ 1/200, but increased separation factor from 1.0 to 3 ~ 6, and in one case from 4 to 12.

Key words: Asymmetric membrane, Polyethersulfone, Gas separation, Methan, Carbondioxide

1. 緒 言

ポリエーテルスルホン (以下 PES と略す) は, I. C. I 社 (英国) が 1972 年に開発した¹⁾ 熱可塑性の耐熱樹脂で (1) のような分子構造を持っている。

PES は高い耐熱性と高い強度, 弾性率をもち, 225°C のガラス転位点をもつ非晶性樹脂であり, 温度上昇に伴う物性の低下が少なく, とくに弾性率は 200°C 付近まではほとんど変化せず, 180 ~ 200°C の耐熱劣化性を示すとともに, 耐熱水性, 耐薬品性などにすぐれている²⁻⁴⁾。

PES はその特性が優れ, また機械での加工が容易なため, 幅広い分野で用いられている⁵⁾。比較的高温でも水, アルカリ, 酸中での膜強度が強い点を利用して, 逆浸透膜, 限外濾過膜に使われている。

Ventoz と Lloyd⁶⁾ は, 1985 年に淡水化のためのスルホン化 PES 逆浸透膜の製膜と特性について報告している。また, Kai ら⁷⁾ は, PES 限外濾過膜の製造方法について報告している。

気体分離用に PES を用いた実験は, 1980 年に Ellig ら⁸⁾ が報告している。市販されている均質膜を用い, CO₂60 % - CH₄40 % の混合ガス透過実験を行い, 分離係数 15 ~ 40 を得ている。1983 年に Paulson ら⁹⁾ は, PES 膜による

Table 1 Conditions of preparation of PES membrane

PES [wt%]	Composition Conc. of DMF [wt%]	Casting temp. [°C]	Evaporation time [min.]
15	85	90	5
20	80	70	5
20	80	80	5
20	80	85	5
20	80	90	1
20	80	90	2
20	80	90	2.5
20	80	90	4
20	80	90	5
20	80	90	6
20	80	90	12
20	80	95	5
20	80	100	5
25	75	90	5

Table 2 Dimension of Permeation Cells.
Cell Effective Membrane Area [cm²]

#1	9.5
#2	9.7
#3	9.6
#4	10.7
#5	9.8
#6	9.7

CO₂-CH₄混合ガス分離に及ぼす水蒸気の影響を報告している。

CO₂-CH₄混合ガスの分離膜素材には、炭酸ガスの溶解度を大きくするような官能基をもつ素材が適している¹⁰⁾。Pilatoら¹¹⁾は、スルホン基がCO₂-CH₄分離に効果があることを報告している。

我々は、スルホン基をもつPESを用い、非対称構造をもつ気体分離用PES膜の製造方法および、製膜条件と分離特性との関係を検討した。

2. 気体分離膜

2.1 ゲル膜

粉末PES(住友化学工業㈱製, 200P)を60°Cに保持された恒温槽中で3昼夜以上乾燥させた。ジメチルホルムアミド(関東化学㈱製, 試薬特級品)(以下DMFと略す)を特に精製せずに加え, 2日間攪拌混合し, ドープ液とした。このドープ液を恒温槽中でアルミ板上にキャストした。所定時間放置し, 溶媒の一部を蒸発させた後, 水中に浸漬させゲル膜を得た。

Table 1に組成, キャストおよび蒸発温度および時間を

示す。

2.2 乾燥方法

95%エチルアルコール(日本アルコール販売, 未変性一級品)(以下EtOHと略す)50vol%, 純イソプロピルアルコール(和光純薬工業㈱, 試薬一級品)(以下i-PrOHと略す)50vol%の混合溶媒にゲル膜を0°Cで2日間浸漬させ膜中の水をアルコール溶媒と置換した。

溶媒置換した膜を0°Cで約15mmHgの真空中で1昼夜溶媒を蒸発させ, 乾燥膜を得た。

2.3 添加剤

PES 20部, DMF 80部の混合物に塩化リチウム(和光純薬工業㈱製, 試薬特級品)(以下LiClと略す)を0.5, 1, 2, 5部添加し, 2日間攪拌混合し, ドープ液とした。キャスト温度90°C, 蒸発時間5分のキャスト条件下でゲル膜を得て, 上記の乾燥方法で乾燥膜を得た。

2.4 表面処理法

LABORATORY SPINNER(METRON SYSTEMS INC. 製, LS-8000 LAB. SPINNER)(以下スピナーと略す)を用い, 回転スピード4000 r.p.m.に保持して以下2種の方法で表面処理を行った。

(a) DMF処理法:スピナーを用い, DMFを回転板の中心から膜表面に滴下し, 表面を溶解させる方法。

(b) シリコン塗布複合膜:スピナーを用い, シリコンRTVゴム(信越化学工業㈱製, KE45ws)(以下シリコンゴムと略す)を膜表面に塗布する方法。

3. 気体透過分離特性測定実験

3.1 膜性能評価装置

膜性能評価装置の概略図及びセルの構造は, 前報¹²⁾に示した。またセルは, 6コ使用し, 各々のセルの有効面積をTable 2に示した。

3.2 気体透過実験

測定に先立ち, 真空ポンプを用いて系全体を1晩約5mmHgの真空中に保ち空気及び水蒸気を除去した。その後, 減圧弁を備えたボンベより測定用の気体(純He, 純N₂, 純CO₂, 純CH₄, およびCO₂:CH₄=1:1の混合気体)を透過セル中に導入した。透過側の圧力は, 大気圧で透過側と供給側の圧力差が0~0.2MPaになるように加圧した。気体透過流量は, 10cm³のメスシリンダーを用いて水上置換法により求めた。

気体の種類を変えるとときも同様の手順により, 系全体を1晩真空中に引き, 前回使用に供した気体を除去した後, 気体透過実験を行った。ただし, 純CO₂および混合気体

Table 3 Permeability and Separation Factor.
(casting solution: 20wt% PES and 80wt% DMF, casting temperature was 90°C,
evaporation time was 5min.)
Original data are shown on Fig. 1

Permeability [nmol/(m ² ·Pa·s)]					Sepn. Factor	
He	CO ₂	N ₂	CH ₄	Mix.	α' CO ₂ /CH ₄ [-] Calculated*	α CO ₂ /CH ₄ [-] Measured at 0.2MPa
1.1	0.27	0.18	0.026	0.25	5.1	9.3

Mix. CO₂ (50) - CH₄ (50)

* using permeability for each pure gas

の測定に際しては、水上置換用の水に塩酸を加えpH3以下に保ち、炭酸ガスの水への溶解を防いだ。

3・3 気体分離実験

分離特性の測定は、メタンと炭酸ガスの1:1の混合気体を用いて行った。この場合には、供給側膜面上に設置されたバルブを僅かに開き、セル内のガス組成を一定に保つために透過量の約2倍程度の混合気体をパージした。また、膜面上の攪拌は行っていない。

気体の組成分析はガスクロマト (Hitachi 164, 充てん剤 Gaskuro pack 54, ガスクロ工業㈱, カラム長さ1m, カラム温度30°C)を用いて行った。なお、注射器を用いた透過側のサンプリング時に注射器中への空気の混入が見られたので、空気がないものとして補正を行った。例えば透過ガスの組成がメタン20%, 炭酸ガス60%, 空気20%のとき、補正としてメタン25%, 炭酸ガス75%とした。

4. 膜の評価方法

成分*i*の膜透過流束 J_i [mol/(m²·s)] は、(2)式に示すように*i*成分の供給側分圧 p_{hi} と透過側分圧 p_{ti} の差 Δp_i [Pa] に比例するものと仮定し、透過係数 P_i [mol/(m²·Pa·s)] を求めた。

$$J_i = P_i \cdot \Delta p_i \quad (2)$$

混合気体での測定データより*i*成分の供給側モル分率 x_i , 透過側モル分率を y_i として分離係数 $\alpha_{i,j}$ を、次式により求めた。

$$\alpha_{i,j} = y_i (1 - x_i) / \{ x_i (1 - y_i) \} \quad (3)$$

また純ガスの測定データから次式により分離係数 $\alpha_{i,j}$ を推算した。

$$y_i = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4(\alpha_0 - 1)rx_i}}{2(\alpha_0 - 1)} \quad (4)$$

Fig.1 Dependency of permeation fluxes of pure gas and mixed gas on pressure difference of each component across membrane.

casting solution: 20 wt% PES and 80 wt% DMF

casting temperature: 90°C

evaporation time: 5min

$$\text{ただし, } A = rx_i + \alpha_0 r(1 - x_i) - \alpha_0 + 1 \quad (5)$$

$$\alpha_0 = P_j / P_i$$

$$r = p_h / p_l$$

$$\alpha'_{i,j} = y'_i (1 - x_i) / \{ x_i (1 - y'_i) \} \quad (6)$$

気体の透過係数および混合気体の分離係数により膜を評価した。

5. 測定結果および考察

5・1 測定結果例

PES 20 wt% DMF 80 wt%, キャスト条件蒸発温度90°C, 蒸発時間5分で得られた気体分離膜を標準膜とする。この標準膜を用いて種々の純気体および混合ガスを透過さ

Fig.2 Effects of evaporation time on membrane performances.
casting solution: 20 wt% PES and 80 wt% DMF
casting and evaporation temperature: 90°C

せたときの気体の透過流束と差圧の関係を Fig.1 に示した。気体の透過流束と差圧とは、比例関係にあり、(2)式の仮定は成立している。Fig.1 の勾配より求めた透過係数 P を Table3 に示した。また混合ガスを用いたときの分離係数 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ および純ガスの透過係数から推算した $\alpha'_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ を同じく Table3 に合せ示した。

純ガスの透過係数から推算した分離係数は、実測値より低い値を示した。炭酸ガスの共存によってメタンが膜を透過しにくくなったものと考えられる。

5・2 蒸発時間の影響

PES 20 wt% のドープ液を 90°C に保持した恒温槽中で蒸発時間を変化させて、キャストして得た気体分離膜に混合気体を透過させたときの透過係数、分離係数に対する蒸発時間の影響を Fig.2 に示した。

溶媒の蒸発時間の増加に伴い気体の透過係数は、減少する傾向を示した。これは、水中に浸漬させる際、蒸発時間が短いと、水との界面付近でポリマー濃度が十分に高まっておらず、水の膜中への浸入が速すぎるため大きな細孔が存在し、また長すぎると、キャスト膜表面付近では、ポリマー濃度が過飽和状態になり、必要以上に高分子の核が膜表面付近に発達し、細孔の数が減るためと考えられる。

炭酸ガスのメタンに対する分離係数は、溶媒の蒸発時間の増加に伴い増加し、蒸発時間 5 分において最高値を示した。その後分離係数は、減少する傾向を示した。これは、膜が溶媒の蒸発時間の増加によって緻密になり、気体が透過しにくくなる。しかし、一方ピンホールが存

Fig.3 Effects of casting temperature on membrane performances.
casting solution: 20 wt% PES and 80 wt% DMF
evaporation time: 5 min.

在し、ここを通る混合気体が相対的に増大するために、炭酸ガスのメタンに対する分離係数は、減少したと考えられる。

5・3 キャスト温度の影響

PES 20 wt% のドープ液を 70, 80, 85, 90, 95, 100°C でキャストし、蒸発時間 5 分で得た気体分離膜に混合気体を透過させたときの透過係数、分離係数に対するキャスト温度の影響を Fig.3 に示した。

キャスト温度の増加に伴い気体の透過係数は、減少する傾向を示した。また炭酸ガスのメタンに対する分離係数は、キャスト温度 90°C において最高値を示した。これは蒸発時間の影響と同じく、キャスト温度が低いと、水との界面付近でポリマー濃度が高まっておらず、水の膜中への浸入が速く、大きな細孔が存在するため分離性がなくなり、透過係数が高くなる。またキャスト温度が高すぎると、キャスト膜表面付近ではポリマー濃度が過飽和状態になり必要以上の高分子の核が発達し、細孔の数が減るため、気体の透過係数は、減少したものと考えられる。

5・4 ドープ液組成

ドープ液の調製に際して PES のポリマー濃度を 10, 15, 20, 25, 30 wt% と変化させた。PES 10 wt% のドープ液は粘性が低く、キャストすることができなかった。また PES 30 wt% のドープ液は攪拌混合中にゲル化した。そこで PES のポリマー濃度 15, 20, 25 wt% のドープ液を用い、キャスト温度 90°C、蒸発時間 5 分のキャスト条件下で得た気体分離膜に混合気体を透過させた。このときの透過係数および分離係数に対する PES 濃度の影響を Fig.4 に

Fig.4 Effects of polyethersulfone concentration on membrane performance. casting and evaporation temperature: 90°C evaporation time: 5min.

Fig.5 Effects of LiCl concentration on membrane performances. casting and evaporation temperature: 90°C evaporation time: 5min

示した。

ポリマー濃度を高めると、気体の透過係数は減少する傾向を示した。また炭酸ガスのメタンに対する分離係数は、PES濃度15wt%では、ほぼ1.0に近く、20wt%では急激に増加し、9.3になった。25wt%ではわずかに増加し、12.2であった。以上よりドープ液のPES濃度20wt%を標準濃度とした。

5・5 添加剤

PES20部、DMF80部の混合物にLiClを0.5、1、2、5部添加して得られた気体分離膜の透過係数及び分離係数に対するLiCl濃度の影響をFig.5に示した。

添加剤濃度を増加させると、気体の透過係数は増加す

Fig.6 Effects of surface treatment on membrane performances.

る傾向を示した。これは、膜の空隙率が増加したと考えられるが、炭酸ガスのメタンに対する分離性能が失われてしまい、添加剤としてLiClは不適當と考えられる。

5・6 表面処理

5・6・1 DMF 処理法

回転スピード4000r.p.m.に保持したスピンコーターを用い、DMFを回転板の中心から膜表面に滴下して表面処理を行った。DMF表面処理の膜性能に対する影響をFig.6に示した。

DMFで表面処理した膜は、支持膜に対し分離性能の向上はみられず、気体の透過係数が膜1では1/6000に、膜2では1/20に減少する傾向を示した。これはDMFが膜内部の多孔質層を溶解させ、気体の透過を低下させたためと考えられる。またDMF滴下により表面のピンホールをふさぐことはできなかったと考えられる。

5・6・2 シリコン塗布複合膜

回転スピード4000r.p.m.に保持したスピンコーターを用い、回転板の中心からシリコンゴムを1cc滴下し、膜表面に均質に塗布した。シリコン塗布複合膜の膜性能に対する影響をFig.6に示した。

シリコンゴムを塗布すると気体の透過係数は減少するが、炭酸ガスのメタンに対する分離係数は、増加する傾向を示した。これは、ピンホールをシリコンゴムにより埋めることができたためと考えられる。

Fig.7に支持膜、Fig.8にシリコンゴムで表面処理を行った複合膜の電子顕微鏡写真を示した。支持膜では、細孔が膜表面近くまで存在していることがわかった。また複合膜は、シリコンゴムが膜表面に均質に塗布されており、完全にピンホールを埋めることができた。

Fig. 7 Cross sectional view of substrate membrane.

Fig. 8 Cross sectional view of silicone coated membrane

6. 結 論

- (1) キャスト温度 90°C, 蒸発時間 5 分のキャスト条件で得た気体分離膜は, 混合ガスの透過係数が $0.25[\text{n mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{S})]$, 炭酸ガスのメタンに対する分離係数が最高値 9.3 を示し, 最も良好な結果を示した.
- (2) ドープ液の PES 濃度は, 20 wt% が最も良好な結果を示した.

PES 濃度 15 wt% から 20 wt% にかけて透過係数の増加が著しく, この範囲の検討が必要である.

- (3) ドープ液に LiCl を添加すると透過係数は, 増加するが分離性能を失い, 添加剤としては不適当であった. 添加剤の検討が必要と考えられる.
- (4) 表面処理法として, DMF 処理法は, DMF が膜内部の多孔質層を溶解させて透過性能を低下させた.

シリコンゴム複合膜は, ピンホールをシリコンゴムで埋めることができ, その結果として炭酸ガスのメタンに対する分離性を向上させることができた.

Nomenclature

- J_i = permeation flux $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
 Δp = difference pressure $[\text{Pa}]$
 p_{hi} = partial pressure of i th component on high pressure side of membrane $[\text{Pa}]$
 p_{li} = partial pressure of i th component on low pressure side of membrane $[\text{Pa}]$
 P_i = permeability for i th component $[\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
 x_i = mole fraction of i th component in feed gas $[-]$

y_i = mole fraction of i th component in the permeate $[-]$

α_0 = permeability ratio, P_j/P_i $[-]$

α = separation factor defined by Eq. (3) $[-]$

α' = separation factor estimated by Eq. (6) $[-]$

r = pressure ratio, p_h/p_l $[-]$

参考文献

- 1) ICI: Technical Note PES 103 (April, 1976)
- 2) V. J. Leslie, *et al.*: Chemical Technology, 426 (1975)
- 3) T. Saito, K. Hieda: プラスチックス, 36 (10), (1985)
- 4) R. B. Rigby, W. R. Bergenn: Symp. Perilous Fortunes Plast. Ind., Bus. Strategy Aspects Chem., 117 (1985)
- 5) "日経ニューマテリアルズ", p. 45 (June 20, 1985)
- 6) T. P. Ventoza, D. R. Lloyd: *Desalination*, 56, 381 (1985)
- 7) M. Kai, K. Ishii, H. Tugaya, T. Miyano: *ACS Symp. Ser.*, 281, 21 (1985)
- 8) D. Ellig, J. Althouse, F. McCandless: *J. of Membrane Sci.*, 6, 259 (1980)
- 9) G. T. Paulson, A. B. Clinich, F. P. McCandless: *McCandless: J. of Membrane Sci.*, 14, 129 (1983)
- 10) 仲川 勤監修: "ガス分離技術および膜の産業利用", フジテクノシステム, p. 37 (1983)
- 11) L. A. Pilato, L. M. Litz, B. Hargitay, R. C. Osborne, A. G. Farnham, J. H. Kawakami, P. E. Fritze, J. E. McGrath: *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 16 (2), 41 (1975)
- 12) H. Ohya, A. Mase, Y. Negishi, K. Matsumoto: *Membrane*, 11, 169 (1986)