



Title	浸透気化膜による水/アルコール混合物の高度分離
Author(s)	浜田, 豊三
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3129164">https://doi.org/10.11501/3129164</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

浸透気化膜による水／アルコール混合物  
の高度分離

浜田 豊三

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

1997 年



# 浸透気化膜による水／アルコール混合物 の高度分離

浜田 豊三

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

1997 年

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 エタノールの製造と分離法	2
1.3 膜分離法による水/アルコール混合物の分離	2
1.4 浸透気化法に関する既往の研究	4
1.4.1 水選択性透過膜に関する既往の研究	6
1.4.2 浸透気化膜における理論的背景	8
1.4.3 水/アルコール混合物の浸透気化膜による工業的分離	12
1.5 本研究の目的と構成	13
使用記号	14
第2章 水/アルコール混合液の浸透気化分離のための高分子膜素材の影響	17
2.1 種々の親水性高分子膜への水およびエタノールの溶解度と浸透気化性能	17
2.1.1 緒言	17
2.1.2 実験操作	18
A 親水性高分子膜の調製	18
B 溶解度測定	19
C 浸透気化実験	22
D 分析	22
2.1.3 実験結果および考察	22
A 種々の親水性高分子膜への水およびエタノールの溶解度に及ぼす膜荷電容量の影響	22
B 水, エタノールおよび高分子膜の溶解度パラメータ	22
C 膜への水およびエタノールの溶解度と溶解度パラメータとの関係	25
D 膜へのエタノールに対する水の選択溶解性と溶解度パラメータとの関係	28
E 水/エタノール混合液の浸透気化分離における透過流束および分離係数と溶解度パラメータとの関係	32
2.1.4 結言	36
2.2 ポリイオンコンプレックス膜の調製およびポリイオンコンプレックス膜への水および有機溶媒の溶解度	37
2.2.1 緒言	37
2.2.2 実験操作	38
A ポリイオンコンプレックス膜の調製	38
B 溶解度測定	40

2.2.3 実験結果および考察	40
A ポリイオンコンプレックス膜への水および有機溶媒の溶解度	40
B ポリイオンコンプレックス膜への水および有機溶媒の溶解度と溶解度パラメータとの関係	41
2.2.4 結言	47
使用記号	47
第3章 ポリイオンコンプレックス膜を用いた水/アルコール混合液の浸透気化分離	50
3.1 ポリイオンコンプレックス膜を用いた水/アルコール混合液分離における浸透気化分離と蒸気透過分離の比較	50
3.1.1 緒言	50
3.1.2 実験操作	51
A ポリイオンコンプレックス膜およびポリパラバン酸膜の調製	51
B 浸透気化および蒸気透過の実験	52
C 膜内濃度測定	52
3.1.3 実験結果および考察	56
A 溶液相中および蒸気相中における膜内濃度	56
B 透過流束に及ぼす供給液中の2-プロパノールのモル分率の影響	59
C 膜への水の溶解度を考慮した膜透過式	59
D 膜透過式の適用および膜内拡散係数の推算	64
E 浸透気化法および蒸気透過法における膜分離効率の比較	67
3.1.4 結言	70
3.2 ポリイオンコンプレックス膜を用いた種々の水/アルコール混合液の浸透気化分離	72
3.2.1 緒言	72
3.2.2 実験操作	73
A ポリイオンコンプレックス中空糸膜の調製	73
B 浸透気化実験	74
C 膜内濃度測定	74
3.2.3 実験結果および考察	74
A 透過流束に及ぼす供給液中のアルコールのモル分率の影響	74
B 膜内濃度に及ぼす溶液中のアルコールのモル分率の影響	77
C 水およびアルコールの膜内拡散係数および膨潤パラメータの評価	83
D 分離係数に及ぼす供給液中のアルコールのモル分率の影響	83

3.2.4 結言	85
使用記号	87
第4章 浸透気化法によるエタノール水溶液の脱水プロセスの応用	89
4.1 ポリイオンコンプレックス中空糸膜モジュールの透過流束の解析	89
4.1.1 緒言	89
4.1.2 実験操作	89
A ポリイオンコンプレックス中空糸膜モジュールの調製	89
B 浸透気化実験	90
4.1.3 実験結果および考察	90
A 透過流束に及ぼす供給液濃度, 温度, 透過側圧力の影響	90
B 膜透過式の適用	94
C 透過流束に及ぼす供給液線速度の影響	99
D 透過流束に及ぼす中空糸膜長さ, 中空糸膜本数および中空糸膜充填率の影響	99
E 膜面積 5.8 m <sup>2</sup> の膜モジュールの設計	105
4.1.4 結言	108
4.2 エタノール水溶液に対する工業的浸透気化分離装置の適用	111
4.2.1 緒言	111
4.2.2 実験操作	111
4.2.3 実験結果および考察	113
A エタノール脱水における透過側圧力, 供給液温度および還流比の決定	113
B エタノール脱水の実証運転結果	118
C 浸透気化法によるエタノール脱水における所要エネルギー量	123
4.2.4 結言	127
使用記号	128
総括	131
参考文献	135
謝辞	140
発表論文リスト	141

## 1章 序論

### 1.1 緒言

医薬品、食品工業等の分野において、エタノールの需要が年々増加している。最近では、環境および資源問題から、石油の代替燃料としてのエタノールの需要が増大している。エタノールは、発酵法および合成法によって生産されるが、低濃度のエタノール水溶液から、高純度のエタノールを得るために、慣習的に蒸留法が用いられている。

最近、省エネルギーや環境保全の見地から、従来のエネルギー消費型の蒸留法に代わる液体混合物の分離法として、浸透気化法が注目されている。浸透気化法は、透過膜を介して、供給側に液体混合物を設置し、透過側を減圧状態にして分離を行なう方法であり、分離の際、添加剤を必要としないことを特徴とする。また、浸透気化法は、蒸留法に比べて、複雑な分離プロセスを必要としないため、省スペース化が期待できる。浸透気化法は、水/エタノール混合物等の共沸混合物や沸点の近接した液体混合物の分離に適している。このため、高い分離性能を有する膜素材の開発および膜透過現象の解析を中心とした、数多くの研究がなされている。

浸透気化分離が、従来の蒸留法に代わる工業的分離プロセスとなるためには、高い透過流束および高い分離係数を有するとともに、耐久性に優れた浸透気化膜が必要不可欠となる。浸透気化分離は、供給液濃度、温度、透過側圧力等の操作条件により、大きく影響を受けるため、操作因子による透過流束と分離係数の定量化が必要となる。実用的立場から、これらの膜材質に基づいて、膜モジュール化および膜面積のスケールアップや浸透気化分離装置の設計が必要となる。しかしながら、これらを考慮して、水/アルコール混合物から濃縮アルコール溶液を得るための、浸透気化法の実用化は、ほとんど見当たらず、このため、膜素材の選択、膜透過流束の解析、モジュール化技術および装置設計を首尾一貫した研究が必要不可欠となっている。

このことから、次の課題が採用される。

(1) 浸透気化膜を用いたアルコール水溶液の高純度化への基礎

(2) 膜モジュールの配列, 運用およびこれに基づく浸透気化分離装置の設計法

本研究では, 浸透気化法により, 水/アルコール混合物を高度に分離するための, 水選択透過膜の開発, 膜透過流束および分離因子の解析, および浸透気化分離装置の基礎的設計について, 研究を行ったものである.

### 1.2 エタノールの製造と分離法

わが国における工業用エタノールの生産量は, 年間約 20 万 kl であり, 全生産量のうち, 約 90 % が, 食品および医薬品工業の分野において消費されている. 工業用エタノールは, 発酵法および合成法の 2 種類の方法により, 製造されており, その割合は, それぞれ, 50 % ずつである. 発酵法では, デンプン, 廃糖蜜を原料として, 酵母菌を用いて発酵させることにより, エタノールを得る. この際, 発酵槽中のエタノール水溶液の濃度は, 13 wt% 前後である (Alcohol Handbook, 1986). 一方, 合成法では, ナフサの分解によって得られるエチレンを,  $H_3PO_4$  を触媒として, 560 K, 70 atm のもとで, 水と反応させてエタノールを得る. 発酵法および合成法のいずれの場合においても, 抽出工程を経て, 蒸留法により濃縮される. Fig. 1.1 にエタノール水溶液の蒸留工程を示す. 95 wt% 以上のエタノールを得るためには, さらに, 共沸蒸留が行われる. しかしながら, 蒸留工程には, 多大なエネルギーを必要とし, 殊に共沸蒸留法の所要エネルギーは, 全蒸留工程の 3 分の 1 にもなると言われている (Perkinson, 1981). また, 共沸蒸留法においては, ベンゼン, シクロヘキサン等の有機化合物を添加するため, これらの有機化合物の最終製品への混入が生じる問題がある.

### 1.3 膜分離法による水/アルコール混合物の分離

膜分離法では, 圧力差および濃度差が分離における推進力となるため, 省エネルギー的な分離法として注目され, 限外ろ過, 逆浸透, 浸透気化, 蒸気透過および透析など, 活発な研究が行なわれている. また, 分離の際, 加熱および添加剤を必要としないプロセスであるため, 食品, 医薬品工業, 水処理の分野において, 既に実用化されているも

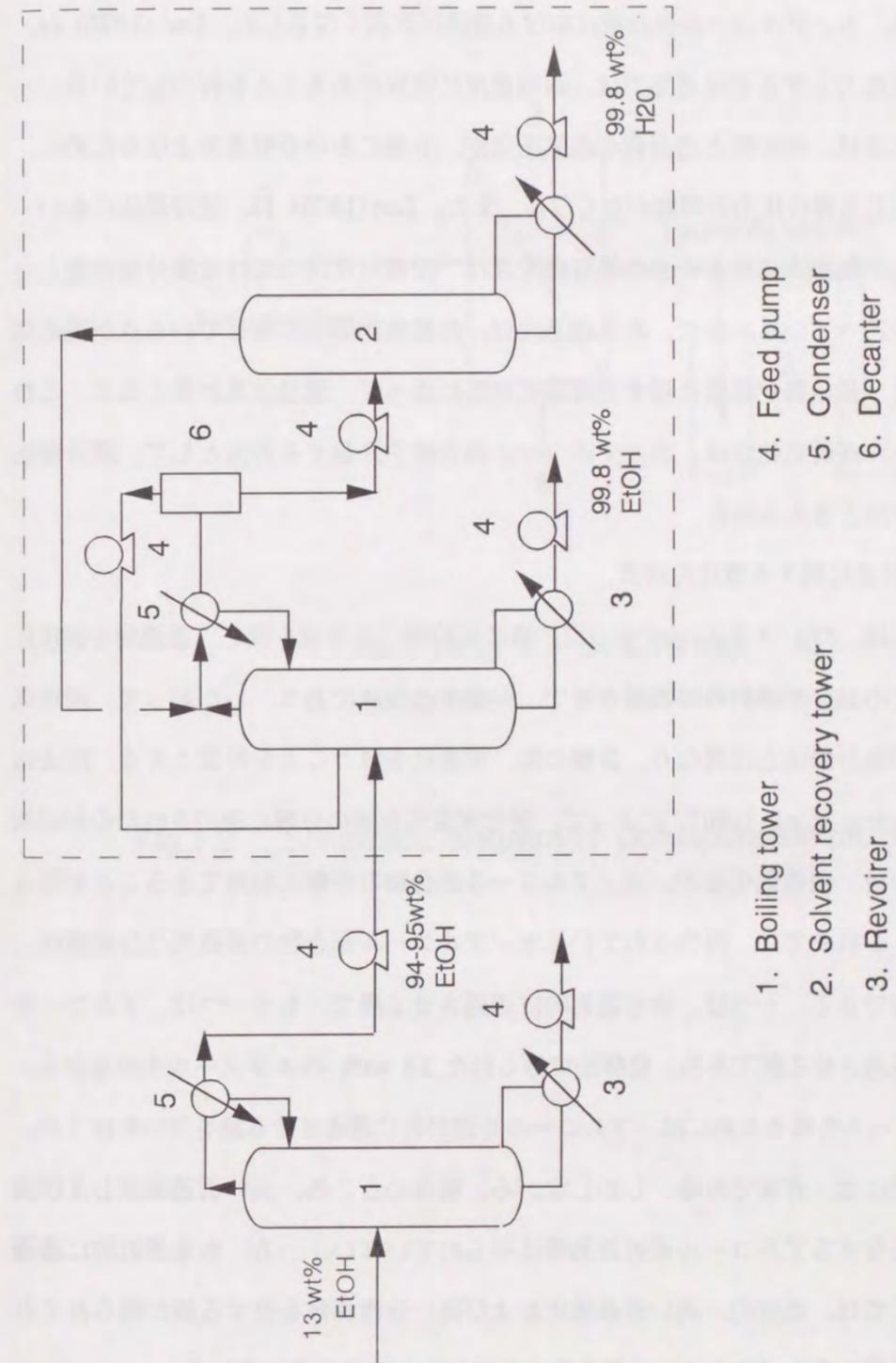
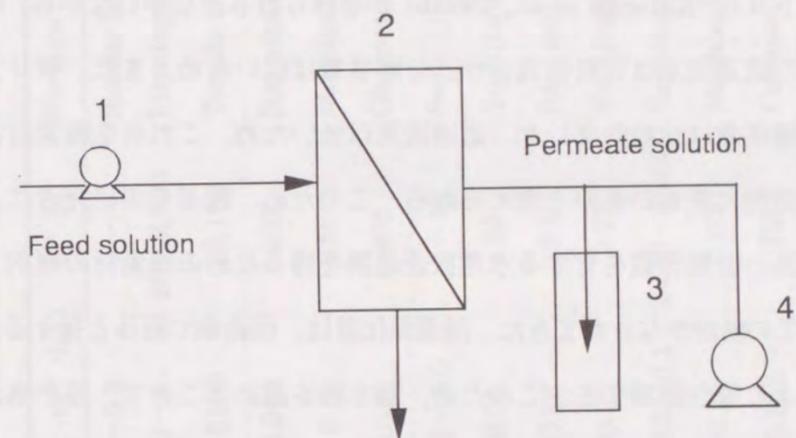


Fig. 1.1 Schematic diagram of ethanol dehydration process using distillation

のもある。水／アルコール混合物の膜分離法としては、古くから、逆浸透法、蒸気透過法および浸透気化法が適用されており、これまでも、数多くの研究が行われてきた。逆浸透法では、水／アルコール混合液における浸透圧が高くなるため、Lee (1975) は、操作圧力を推進力とする逆浸透法では、適用濃度に限界があることを報告している。一方、浸透気化法は、供給側と透過側の蒸気圧差が、分離における推進力となるために、逆浸透法で生じる操作圧力の問題がなくなる。また、Lee (1975) は、逆浸透法において、操作圧力が無限大になるときの膜分離性能は、浸透気化法における膜分離性能と一致することを述べている。また、蒸気透過法は、供給側が蒸気に接している点が浸透気化法と異なり、供給側が溶液に接する浸透気化法に比べて、透過流束が低くなる。これらの観点から、浸透気化法は、水／アルコール混合液を分離する方法として、膜分離法のなかで、有用と考えられる。

#### 1.4 浸透気化法に関する既往の研究

浸透気化法は、Fig. 1.2 に示すように、膜の供給側に混合液を流し、透過側を減圧に維持し、特定の成分を選択的に透過させて、分離する方法である。したがって、浸透気化法は、他の膜分離法とは異なり、分離の際、相変化を伴うことを特徴とする。浸透気化法は、Binning *et al.* (1961) によって、炭化水素混合液の分離に適用されたのが最初である。その後、浸透気化法が、水／アルコール混合物の分離に利用できることが明らかになった。これまでに、報告されている水／アルコール混合物の浸透気化分離膜は、二種類に大別できる。一つは、水を選択的に透過させる膜で、もう一つは、アルコールを選択的に透過させる膜である。発酵法で得られた 13 wt% のエタノール水溶液から、高濃度エタノールを得るためには、アルコールを選択的に透過させる膜を用いたほうが、エネルギー的には、有利である。しかしながら、現在のところ、高い透過流束および高い分離係数を有するアルコール選択透過膜は得られていない。一方、水を選択的に透過させる膜としては、比較的、高い透過流束および高い分離係数を有する膜が得られており、蒸留法に代わる水／アルコール混合物の分離法として注目されている。



- |              |                |
|--------------|----------------|
| 1. Feed pump | 3. Cold trap   |
| 2. Membrane  | 4. Vacuum pump |

Fig.1.2 Schematic diagram of pervaporation process

#### 1.4.1 水選択性透過膜に関する既往の研究

比較的安価で、製膜が容易な高分子が、水選択透過膜の膜素材として次の材質がある。親水性を有する代表的な高分子膜素材として、酢酸セルロース (Seok *et al.*, 1987), ポリアクリロニトリル (Kataoka *et al.*, 1991b) が挙げられる。しかしながら、酢酸セルロース膜は、水の透過流束は比較的高いが、分離係数は低いため、また、ポリアクリロニトリル膜は分離係数は比較的高いが、透過流束は低いため、これらを膜素材とした浸透気化膜は、実用性に乏しいものと考えられる。このため、数多くの研究者により、高い透過流束かつ高い分離係数を有する水選択透過膜を得るための膜素材の選択、および製膜方法についての検討がなされてきた。浸透気化膜は、供給側で液体と接するため、通常、透過成分により膜が膨潤する。このため、親水性を高めることで、膜が水により大きく膨潤する結果、他成分も透過して分離性能が悪くなることがある。このため、架橋、ブレンド、共重合などにより、膨潤を抑制することが行われている。Table 1.1 にこれまでに報告された、種々の水選択透過膜の水/エタノール混合液における膜分離性能を示す。

##### 水酸基を有する高分子膜

親水性が高い水酸基を有する高分子としてポリビニルアルコールがある。しかしながら、ポリビニルアルコールは、水溶性高分子であるため、膜を得るためには化学的な架橋を行い、非水溶性にする必要がある。ポリビニルアルコール/マレイン酸架橋膜 (Sander and Soukup, 1988) は、高い透過流束かつ高い分離係数を有し、浸透気化膜で実用化されている数少ない膜である。ポリヒドロキシメチレン膜 (Terada *et al.*, 1988) は、透過流束は低いが、分離係数は高いことを特徴とする。

##### 非解離基を有する高分子膜

ニトリル基、アミド基、イミド基、エステル結合などを有する高分子は、窒素、酸素等の孤立電子対の効果により親水性が高くなる。このような高分子として、ポリアクリロニトリルの他、キトサン (Mochizuki *et al.*, 1990a), ポリイミド (Okamoto *et al.*, 1992)

Table 1.1 Total permeation fluxes and separation factors of various water-selective pervaporation membranes for water-ethanol mixture

Membrane material	T [K]	C <sub>BE</sub> [wt%]	J <sub>T</sub> [kg · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> ]	α <sup>a)</sup> [-]	Workers
Polyvinyl alcohol	363-373	92-100	0-0.9	-	Sander and Soukup (1988)
(crosslinked with maleic acid)	348-373	60-100	0-2	50-2,000	Fleming (1989)
Hydroxymethylene	348	95	0.0103	> 9,180	Terada <i>et al.</i> (1988)
Polyacrylonitrile	298	90	0.006	230	Kataoka <i>et al.</i> (1991b)
Chitosan (crosslinked with Co <sup>2+</sup> )	333	90	0.1	6,500	Mochizuki <i>et al.</i> (1990a)
Polyimide	348	90	0.012	900	Okamoto <i>et al.</i> (1992)
Cellulose acetate	298	0-100	0.1-0.5	5-12	Seok. (1987)
Poly (4-Vinylpyridine-co-Acrylonitrile)	288	95	0.05	30	Yoshikawa <i>et al.</i> (1987)
NAFION	343	95	0.26	9.1	Asai and Nagahama (1988)
Poly (Acrylic acid-co-Acrylonitrile)	288	95	0.02	400	Yoshikawa <i>et al.</i> (1984)
Calboxymethylcellulose / Polyacrylic acid	298	81-95	0.005-0.1	2,400-5,900	Reineke <i>et al.</i> (1987)
Alginate acid (Co <sup>2+</sup> )	333	90	0.15	5,000	Mochizuki <i>et al.</i> (1990b)
Sulfonated polyethylene (Cs <sup>+</sup> )	299	85.4	0.152	725	Cabasso (1985)

a) α = (the ratio of weight fraction of water to ethanol in permeate) / (the ratio of weight fraction of water to ethanol in feed)

などがある。

#### 解離基を有する高分子膜

正イオンであるピリジン基, アンモニウム基, 負イオンであるカルボキシル基, スルホン酸基など解離性イオンを有することで, 水との親和性が高くなる。この様な解離性イオンを有する高分子膜として, 4-ビニルピリジン-アクリロニトリル共重合膜 (Yoshikawa *et al.*, 1987), NAFION膜 (Asai and Nagahama, 1988), アクリル酸-アクリロニトリル共重合膜 (Yoshikawa *et al.*, 1984), ポリアクリル酸/カルボキシルメチルセルロースブレンド膜 (Reineke *et al.*, 1987), アルギン酸 (Mochizuki *et al.*, 1990b) およびスルホン化ポリエチレン膜 (Cabasso *et al.*, 1985) などがあり, 高分子中の解離性イオンの量を増加させることで, 水の透過流束を高めることができる。

#### 1.4.2 浸透気化膜における理論的背景

浸透気化法における膜透過現象は, 溶解拡散理論 (Binning, 1961; Lee, 1975) が最も一般的である。溶解拡散理論は, 1) 膜の供給側への各成分の溶解過程, 2) 膜内における成分の拡散過程, 3) 膜の透過側から気相への成分の脱着過程からなり, これらの過程において, ある成分が, 他の成分に比べて異なる現象を示すことで, 分離が達成される。このため, 透過成分の膜への溶解過程および膜内の拡散過程は, 浸透気化法の膜透過現象を決定する重要な因子となる。浸透気化膜における成分  $i$  の透過流束は, Fick の法則により, 次式で表わされる。

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dz} \quad (1.1)$$

拡散係数  $D_i$  に膜内濃度依存性がなく一定とした場合, Eq. (1.1) を膜界面における境界条件を用いて積分すると, 次式を得る。

$$J_i = -\frac{D_i}{\delta} (C_{1i} - C_{2i}) \quad (1.2)$$

#### 膜内外における分配平衡

Eq.(1.2) 中の供給側および透過側における膜内濃度  $C_{1i}$ ,  $C_{2i}$  は測定困難であるため,

膜透過流束を解析するためには,  $C_{1i}$  および  $C_{2i}$  を, 測定が可能である供給液および透過液濃度で表わすことが必要となる。Lee (1975) および Kataoka *et al.* (1991a) は, 膜内の圧力は, 供給側圧力に等しく一定と仮定して, 供給側および透過側における膜内外での成分  $i$  の化学ポテンシャルを, それぞれ次式で表現している。

供給側において,

$$\mu_{1i}^s = \mu_{1i}^* + RT \ln \gamma_i x_{1i} \quad (1.3-a)$$

$$\mu_{1i}^m = \mu_{1i}^* + RT \ln \gamma_{1i}^m C_{1i} \quad (1.3-b)$$

透過側において,

$$\mu_{2i}^s = \mu_{2i}^* + RT \ln \frac{x_{2i} p_2}{p_{vi}} \quad (1.3-c)$$

$$\mu_{2i}^m = \mu_{2i}^* + v_i(p_1 - p_v) + RT \ln \gamma_{2i}^m C_{2i}^m \quad (1.3-d)$$

成分  $i$  の化学ポテンシャルが, 供給側および透過側それぞれにおいて, 膜内外で等しいとすると Eqs. (1.3-a)-(1.3-d) より, それぞれ次式が成り立つ。

$$\gamma_i x_{1i} = \gamma_{1i}^m C_{1i} \quad (1.4-a)$$

$$\frac{x_{2i} p_2}{p_{vi}} \exp \left\{ \frac{v_i(p_v - p_1)}{RT} \right\} = \gamma_{2i}^m C_{2i} \quad (1.4-b)$$

Eqs. (1.4-a), (1.4-b) を用いることで, 供給側および透過側それぞれにおいて, 成分  $i$  の膜内外の濃度を関係付けることができる。Greenlaw *et al.* (1977) は, ポリエチレン膜を用いた, ヘキサン (i) /ヘプタン (j) 混合物の分離において, 理想溶液 ( $\gamma_i = \gamma_j = 1$ ) と仮定し, Duggal and Tompson (1986) は, 酢酸セルロース膜を用いた, 非理想溶液 ( $\gamma_i \neq 1, \gamma_j \neq 1$ ) である水 (i) /エタノール (j) 混合物の分離において, 膜内の各成分の活量を一定 ( $\gamma_{1i}^m = \gamma_{2i}^m = \text{一定}, \gamma_{1j}^m = \gamma_{2j}^m = \text{一定}$ ) と仮定して, 膜への各成分の溶解度測定から,  $\gamma_{1i}^m, \gamma_{1j}^m$  値をそれぞれ求め, 透過流束の解析を行なっている。

#### 膜内拡散係数

二成分混合物の浸透気化分離においては, 成分  $i$  の膜内拡散係数は coupling 効果によっ

て、成分  $j$  による影響を受けるため、単一成分  $i$  の膜内拡散係数を直接用いることは、困難であるとされている。このため、二成分系における膜内拡散係数の膜内濃度依存性を表わす式が、いくつか提案されている。Table 1.2 に、膜内拡散係数の膜内濃度依存性を表わす式を示す Greenlaw *et al.* (1977), Shelden and Thompson (1978) は、ポリエチレンフィルムのヘキサン/ヘプタン混合物における膜分離性能を、供給側および透過側圧力を変化させて評価し、各成分の膜内拡散係数をそれぞれの膜内濃度の関数とした Eqs. (1.5-a), (1.5-b) を提案した。この理論は、供給液は理想溶液であり、また、拡散係数はそれぞれの膜内濃度の和に比例するという仮定のもと成立しているため、ヘキサン/ヘプタン混合物のような理想溶液に近い系に対して成立するが、水/エタノール混合物のような非理想溶液に対しては、成立しないとされている。そこで、Shelden and Thompson (1984) は、Eqs. (1.6-a), (1.6-b) を提案し、Duggal and Tompson (1986) は、酢酸セルロース膜を用いた、水/エタノール混合物における膜透過現象を解析した。また、Mulder and Smolders (1984) は、酢酸セルロース膜を用いた水/エタノール混合物の分離において、膜内拡散係数を膜内濃度の指数関数で表現した Eqs. (1.7-a), (1.7-b) を提案し、二成分系における各成分の膜透過においては、coupling 効果が無視できないことを述べている。Burn *et al.* (1985) は、膜内拡散係数は、それぞれの膜内濃度に指数関数的に依存するとして Eqs. (1.8-a), (1.8-b) を提案し、ニトリル-ブタジエン共重合膜を用いたベンゼン/n-ヘプタン混合物における膜透過現象を解析した。Nguyen (1987) は、水選択性浸透気化膜を用いた分離では、水が、他の成分の透過を支配するとして、水の膜内濃度のみで、それぞれの膜内拡散係数を Eqs. (1.9-a), (1.9-b) で表現し、キュプロファン膜を用いた水/エタノール混合物における膜透過現象を解析した。また、Yoshikawa *et al.* (1987) は、膜内拡散係数を供給液濃度で表現した Eqs. (1.10-a), (1.10-b) を提案し、4-ビニルピリジン-アクリロニトリル共重合膜を用いた、水/エタノール混合物の膜透過現象を説明した。このように、膜内拡散係数の膜内濃度依存性を表わす式は、分離対象となる混合液および膜の種類によって異っている。これまでの研究に用い

Table 1.2 Equations for diffusion coefficient depended on the concentration in binary mixture

Equations	Mixture	Membrane	Workers
$D_i = K_{di} (C_i + B_{ij} C_j)$	Hexane / Heptane	Polyethylene	Greenlaw <i>et al.</i> (1977)
$D_j = K_{dj} (C_j + B_{ji} C_i)$			Shelden and Thompson (1978)
$D_i = D_{i0} + K_{di} (C_i + B_{ij} C_j)^{k_i}$	Water / Ethanol	Cellulose acetate	Shelden and Thompson (1984)
$D_j = D_{j0} + K_{dj} (C_j + B_{ji} C_i)^{k_j}$			Duggal and Tompson (1986)
$D_i = D_{i0} \exp(\gamma_i \phi_i + \gamma_j \phi_j)$	Water / Ethanol	Cellulose acetate	Mulder and Smolders (1984)
$D_j = D_{j0} \exp(\gamma_i \phi_i + \gamma_j \phi_j)$			
$D_i = D_{i0} \exp(A_{ii} C_i + A_{ij} C_j)$	Benzene / n-Heptane	Nitrile-Butadiene	Burn <i>et al.</i> (1985)
$D_j = D_{j0} \exp(A_{jj} C_j + A_{ji} C_i)$			
$D_i = D_{i0} \exp(A_{ii} C_i)$	Water / Ethanol	Cupulophane	Nguyen (1987)
$D_j = D_{j0} \exp(A_{jj} C_j)$			
$D_i = D_{i0} \exp(A_{ii} C_{bi})$	Water / Ethanol	Poly (4-Vinylpyridine -co-Acrylonitrile)	Yoshikawa <i>et al.</i> (1987)
$D_j = D_{j0} \exp(A_{jj} C_{bj})$			

られた膜としては、比較的分離性能が低い、酢酸セルロースおよびポリエチレンなどの汎用高分子膜である。高い分離性能を有する高分子膜において、透過流束に及ぼす操作条件の影響を明らかにし、透過流束の解析を行った研究は、ほとんどないのが現状である。

#### 1.4.3 水/アルコール混合物の浸透気化膜による工業的分離

工業的規模での水/アルコール混合液の浸透気化分離に用いられている膜としては、これまでに、ポリビニルアルコール/マレイン酸架橋膜 (Sander and Soukup, 1988)、ポリアクリル酸/カルボキシルメチルセルロースブレンド膜 (Reineke, 1987) などが報告されている。この中で、ポリビニルアルコール/マレイン酸架橋膜は、95 wt% のエタノール水溶液を供給液とした場合、透過流束  $0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、分離係数 1,000 を示し、最も早く、実用化を行い、ヨーロッパや日本などで、水/アルコール混合物の実プラントが稼働している。代表的なものは、 $150 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$  の製造能力をもつエタノール水溶液を、エタノール濃度 93 wt% から 99.8wt% への脱水するプラントである。浸透気化分離を実際のプロセスとして、使用するためには、広い面積の膜をコンパクトに装置内に組み込むことができる膜モジュールの開発が必要であると考えられる。しかしながら、ポリビニルアルコール/マレイン酸架橋膜は、平膜型であるため、コンパクト性に欠けるものと思われる。また、スペーサーや支持体を多く使った複雑な構造となる上に、真空容器を必要とするため、装置全体が大きく重くなる欠点がある。これに対して、中空糸膜モジュールは、コンパクトであることが、限外ろ過膜や逆浸透膜などの分離で、広く使われていることから知られる。このため、浸透気化膜の中空糸化技術の開発が望まれる。

また、浸透気化法を用いた水/アルコール混合液の分離プロセスを工業化する上では、蒸留法とのエネルギー比較を行い、浸透気化法の省エネルギー性について検討する必要がある。Sander and soukup (1988) は、前述したポリビニルアルコール/マレイン酸架橋膜を用いて、エタノール水溶液を 94 wt% から 99.8 wt% まで濃縮するプロセスにお

いて、所要蒸気量および所要電力量を算出し、所要エネルギー量は、共沸蒸留法よりも低くなることを報告している。また、Nakane (1987) は、水選択性透過膜を用いて、95 wt% エタノール水溶液を 99.5 wt% まで脱水する場合の所要エネルギー量を各ユニットについて算出した結果、浸透気化法の所要エネルギー量は共沸蒸留法の約 20 % となることを報告している。しかしながら、実際アルコール脱水プラントで得られるデータ数が乏しく、また、膜分離性能および操作条件と、所要エネルギーとの関係については、ほとんど明らかにされていないのが現状であり、実際の脱水プラントで得られるデータに基づき、浸透気化分離における所要エネルギー量を定量的に把握することが望まれる。

#### 1.5 本研究の目的と構成

本論文の目的は、以下の項目に示される。

- (1) 浸透気化膜を用いたアルコール水溶液の高純度化への基礎
- (2) 膜モジュールの配列、運用およびこれに基づく浸透気化分離装置の設計法

水/アルコール混合物の浸透気化分離に関する既往の研究では、高い透過流束および高い分離係数を有する膜素材の開発と、膜透過機構の解析等が、それぞれ独立に行なわれているため、浸透気化分離に及ぼす膜素材の影響を明らかにするとともに、膜透過流束の解析および浸透気化分離装置の設計を含めた、包含的な研究が必要と考えられる。

本研究では、アルコール水溶液の浸透気化分離技術を確立するために、水選択性浸透気化膜を用いたアルコール水溶液の高純度化への基礎検討、および膜モジュールのスケールアップによる浸透気化分離装置の操作・設計を行なった。以上のことを踏まえて本論文の構成は、以下のとおりである。

第2章では、水/アルコール混合物の浸透気化分離のための高分子膜素材の検討について述べた。第2章1節では、種々の親水性高分子膜を調製し、膜への水およびアルコールの溶解度と溶解度パラメータとの関係について調べた。また、浸透気化分離を行い、透過流束および分離係数と、膜の親水性との関係を調べた。第2章2節では、膜の親水性を高めると同時に、アルコールの透過を抑制するために、カルボキシル基とポリカチオ

ンからなるポリイオンコンプレックス膜を調製し、膜への水および種々の有機溶媒の溶解度を調べた。

第3章では、ポリイオンコンプレックス膜を用いて、種々の水/アルコール混合物の浸透気化分離を行い、膜透過流束の解析を行った。第3章1節では、ポリイオンコンプレックス膜を用いて、浸透気化法および蒸気透過法により、水/2-プロパノール混合物の分離を行った。水およびアルコールの透過流束を、水の膜内濃度を考慮した溶解拡散理論に基づいて解析し、水およびアルコールの膜内拡散係数を推算した。また、浸透気化法と蒸気透過法における膜分離性能の比較を行った。第3章2節では、ポリイオンコンプレックス中空糸膜を用いて、種々の水/アルコール混合物の浸透気化分離を行い、水およびアルコールの透過流束に及ぼすアルコールの種類による影響を検討した。

第4章では、ポリイオンコンプレックス中空糸膜モジュールの透過流束の解析、および浸透気化分離装置の設計を行った。第4章1節では、ポリイオンコンプレックス中空糸膜を用いて、透過流束に及ぼす供給液濃度、供給液温度、透過側圧力および供給液線速度の影響を明らかにした。また、これらの操作条件を考慮した膜透過式、および膜モジュール内の物質・熱収支式を用いて、中空糸長さ、中空糸本数および膜モジュール内の中空糸膜充填率の影響を検討し、膜モジュールの膜面積のスケールアップを行った。第4章2節では、共沸組成のエタノール水溶液を脱水するための、浸透気化分離装置の設計および操作条件の決定を行なった。また、実証運転を行ない、ポリイオンコンプレックス中空糸膜の長期安定性について調べた。さらに、得られた脱水プロセスにおいて、ポリイオンコンプレックス中空糸膜を用いたエタノール水溶液を脱水するための所要エネルギー量について論じた。

最後に、本研究で得られた研究成果の総括を示した。

#### 使用記号

$A_{ij}$  = swelling parameter of component i to component j  $[m^3 \cdot mol^{-1}]$

$B_{ij}$	= coupling parameter of component i to component j	[-]
$C_i$	= mole concentration of component i in membrane	$[mol \cdot m^{-3}]$
$C_b$	= weight fraction of ethanol in feed	[-]
$D_i$	= diffusion coefficient of component i	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
$D_{i0}$	= diffusion coefficient of component i without swelling	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
$J_i$	= permeation flux of component i	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
$J_T$	= total permeation flux	$[kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}]$
$K_d$	= diffusion constant of component i in Eqs.(1.5-a), (1.5-b), (1.6-a) and (1.6-b)	$[m^5 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
$k_i$	= exponent in transport relationships of component i in Eqs. (1.6-a) and (1.6-b)	[-]
$p$	= pressure	[Pa]
$p_{vi}$	= saturation vapor pressure of component i	[Pa]
$R$	= gas constant	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
$T$	= temperature	[K]
$v$	= molar volume	$[m^3 \cdot mol^{-1}]$
$x_i$	= mole fraction of component i in solution	[-]
$z$	= distance from feed side in membrane	[m]
$\alpha$	= separation factor	[-]
$\delta$	= membrane thickness	[m]
$\gamma$	= activity coefficient in solution	[-]
$\gamma^m$	= activity coefficient in membrane	$[m^3 \cdot mol^{-1}]$
$\mu$	= chemical potential	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\mu^*$	= chemical potential at standard state	$[J \cdot mol^{-1}]$

$\phi$  = coupling factor in Eqs.(1.7-a) and (1.7-b) [-]

<Superscripts>

m = membrane

s = solution

<Subscripts>

1 = feed side

2 = permeation side

E = ethanol

## 第2章 水/アルコール混合液の浸透気化分離のための高分子膜素材の影響

### 2.1 種々の親水性高分子膜への水およびエタノールの溶解度と浸透気化性能

#### 2.1.1 緒言

高い透過流束および分離係数を有する水選択性浸透気化膜では、水酸基 (Sander and Soukup, 1988 ; Terada *et al.*, 1988), カルボキシル基 (Yoshikawa *et al.*, 1984) およびスルホン酸基 (Cabasso *et al.*, 1985) 等, 親水性の高い官能基を有する高分子が膜素材として用いられてきた。しかしながら, 親水性高分子膜の化学構造と, 浸透気化分離における透過流束あるいは分離係数との定量的な関係については, ほとんど明らかにされていないのが現状である。もし, 親水性高分子の化学構造と, 透過流束あるいは分離係数との定量的な関係が得られれば, 分離対象となる液体混合物に適した水選択性浸透気化膜を設計する上で, 有用になるものと考えられる。浸透気化分離は, 溶解拡散理論に従うため, 膜への透過成分の溶解度は, 浸透気化分離性能を決定する重要な因子となるものと考えられる。

一方, 溶媒および高分子の溶解度を表わす指標となる溶解度パラメータは, 蒸発エネルギーとモル体積によって定義され, これまでにも, 溶解度パラメータと浸透気化分離性能との関係について, 議論されてきた。Cabasso (1983) は, 酢酸セルロース/ポリフオスフォネートブレンド膜へのメタノールおよびヘキサンの溶解度を, メタノール, ヘキサンおよび膜への溶解度パラメータを用いて検討した結果, 膜の溶解度パラメータがヘキサンよりもメタノールの溶解度パラメータに近い場合, 膜へのメタノールの溶解度がヘキサンよりも大きくなったと結論付けている。Mulder *et al.* (1982) は, 種々のセルロースエステル膜およびキシレンの溶解度パラメータを用いて, 膜へのキシレンの溶解度について検討した結果, 各膜へのキシレンの溶解度は, 膜とキシレンの溶解度パラメータの差が小さくなるに従い, 増加することを報告している。

本節では, カルボキシル基量の異なるアクリロニトリル-アクリル酸共重合膜, スルホ

ン酸基量の異なるスルホン化ポリスルホン膜およびスルホン化ポリエーテルスルホン膜を調製し、膜への水およびエタノールの溶解度を、水、エタノールおよび高分子の溶解度パラメータを用いて整理した。また、得られた膜を用いて、水/エタノール混合液の浸透気化実験を行い、水およびエタノールの透過流束あるいは分離係数と溶解度パラメータとの関係について調べた。さらに、溶解度測定より得られた膜へのエタノールに対する水の選択溶解性と、浸透気化実験における分離係数との関係について論じた。

### 2.1.2 実験操作

#### A 親水性高分子膜の調製

高分子として、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体 (以下AN-AAcと略称)、ポリスルホン (PSFと略称) (Union Carbaid 社製, P1700)、スルホン化ポリスルホン (SPSFと略称)、ポリエーテルスルホン (PESと略称) (住友化学(株)製, 4800P)、スルホン化ポリエーテルスルホン (SPESと略称) (住友化学(株)製, EK0401, EK0801, EK1103) および酢酸セルロース (CA と略称) (ダイセル化学工業(株)製, FTP, DS = 2.95) を用いた。以下に、AN-AAc および SPSF の調製方法について述べる。

AN-AAc は、蒸留により精製したアクリロニトリル (和光純薬製, 試薬特級) およびアクリル酸 (和光純薬製, 試薬特級) を用いて、ベンゼン溶液中で、2,2'-アゾイソブチロニトリル (和光純薬製, 試薬特級) を開始剤として、323 K にて 20 時間ラジカル共重合を行い、調製した。SPSF は、PSF をジクロロエタン溶液中で、sulfur trioxide-triethyl phosphate 錯体を用いて、Johnson *et al.* (1975) の方法によりスルホン化を行い、調製した。AN-AAc については、重合前に仕込むアクリロニトリルおよびアクリル酸の量を変化させ、また、SPSF については、sulfur trioxide-triethyl phosphate 錯体の量を変化させることにより、カルボキシル基およびスルホン酸基量の異なる AN-AAc および SPSF を、それぞれ調製した。

これらの高分子を N,N-ジメチルホルムアミド (ナカライテスク社製, 試薬特級, 以下 DMF と略称) に所定の濃度に溶解し、ドープ液を調製した。調製したドープ液をガラス

板上にキャストした後、353 K にて 12 時間、乾燥および脱溶媒を行い、緻密構造を有する対称膜を得た。得られた種々の高分子膜の製膜条件および膜物性を Table 2.1 に示す。AN-AAc 膜中のカルボキシル基のモル分率は、FT-IR 赤外分光度計 (Perkin-Elmer 社製, 1600 Series) を用い、ジメチルスルホキシドによる溶媒法によりニトリル基の吸収度を定量することで決定した。検量線は、ポリアクリロニトリル (Polymer Scientific Products 社製) およびカルボキシル基のモル分率が 0.95 の AN-AAc (Polymer Scientific Products 社製) を用いて作成した。一方、SPSF および SPES 膜中のスルホン酸基のモル分率は、蛍光 X 線回折 (理学機器社製, Model 3270) を用いて算出した。また、膜荷電容量は、以下の方法により測定した。まず、体積既知の膜を  $1 \times 10^{-2}$  mol  $\cdot$  m $^{-3}$  の硝酸に浸し、膜内のカチオンをすべて水素イオンに置換した。膜を水洗した後、体積既知の  $1 \times 10^{-2}$  mol  $\cdot$  m $^{-3}$  の水酸化ナトリウム水溶液に 24 時間浸漬し、減少した水酸化物イオン量を、 $1 \times 10^{-3}$  mol  $\cdot$  m $^{-3}$  の塩酸を用いた滴定法により求めた。

#### B 溶解度測定

重量既知の種々の膜 (膜面積  $1.6 \times 10^{-3}$  m $^2$ ) を 333 K にて、水、エタノールまたは水/エタノール混合液に 8 時間浸漬した。その後、膜を取り出し、膜表面に付着した液体をキムワイプで素早く拭きとり、膜重量を測定した。水またはエタノールに浸漬した際の、水およびエタノールの膜への溶解度  $S_i$  は、浸漬前後の膜重量変化から、次式により求めた。

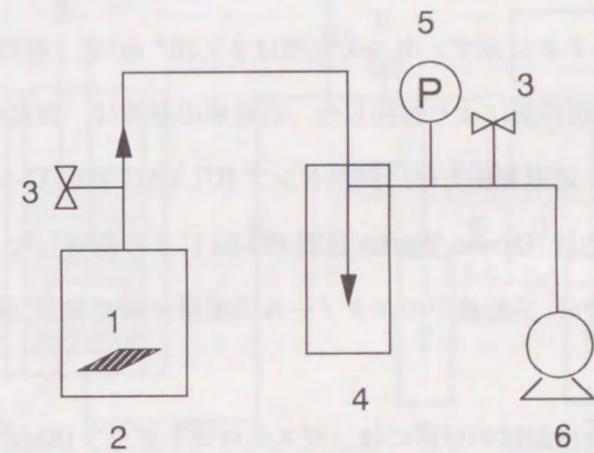
$$S_i = (W_i - W_0) / W_0 \quad (i=W, E) \quad (2.1)$$

ここで、 $W_0$  および  $W_i$  は、それぞれ、浸漬前後の膜重量である。水/エタノール混合液に浸漬した際の、膜内へ溶解した水およびエタノール量は、Fig. 2.1 に示す装置を用いて、以下の方法により決定した。水/エタノール混合液に浸漬した膜を取り出し、膜表面に付着した液体をキムワイプで素早く拭きとった後、トラップに連結したガラス容器に入れた。その後、ガラス容器を 353 K にて加熱するとともに、容器内を 100 Pa に

Table 2.1 Casting conditions and physical properties of the membranes

Membrane	Polymer / DMF <sup>a)</sup> weight ratio	Thickness [ $\mu\text{m}$ ]	mole fraction of carboxyl or sulfonated group	Charge density [ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
AN-AAc 0	0.18 / 0.82	25	0	0
AN-AAc 1	0.18 / 0.82	25	$9.5 \times 10^{-2}$	2.34
AN-AAc 2	0.18 / 0.82	25	0.19	3.54
AN-AAc 3	0.18 / 0.82	25	0.28	4.64
<hr/>				
SPSF 0	0.18 / 0.82	25	0	0
SPSF 1	0.18 / 0.82	25	$1.8 \times 10^{-3}$	0.29
SPSF 2	0.18 / 0.82	25	$4.1 \times 10^{-3}$	0.47
SPSF 3	0.18 / 0.82	25	$2.3 \times 10^{-2}$	2.35
<hr/>				
SPES 0	0.18 / 0.82	25	0	0
SPES 1	0.30 / 0.70	34	$5.6 \times 10^{-3}$	0.61
SPES 2	0.30 / 0.70	34	$1.3 \times 10^{-2}$	1.80
SPES 3	0.25 / 0.75	30	$3.1 \times 10^{-2}$	3.60

a) DMF : N,N-dimethylformamide.



- 1. Membrane
- 2. Sample bottle
- 3. Valve
- 4. Cold trap
- 5. Vacuum gage
- 6. Vacuum pump

Fig. 2.1 Schematic diagram of apparatus for solubility measurement

減圧にして、膜内へ溶解した水/エタノール混合液をトラップに捕集し、各成分を分析した。水/エタノール混合液中のエタノールの重量分率は、0.75 および 0.95 の条件下で行った。

### C 浸透気化実験

装置概略図を Fig. 2.2 に示す。セルの容積は  $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$  で、有効膜面積は  $1.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  である。供給液は攪拌翼により攪拌した。供給液の温度は、恒温水をジャケット内に流し、一定に保った。透過側圧力は、真空ポンプ (ULVAC 社製 G-100D) を用いて減圧に保ち、ピラニー圧力計 (Okano Works 社製 PG-S) により測定した。供給液温度 333 K, 透過側圧力 1.3 kPa, 供給液中のエタノールの重量分率 0.95 の条件下で行った。

### D 分析

試料中の水および有機溶媒の分析には、ガスクロマトグラフ (Shimadzu 社製 GC14-A, カラム充填剤: Porapak Q, Water Associates, Inc 製) を用いた。キャリアガスとしてヘリウム (流量:  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) を用い、インジェクション温度 418 K, カラム入口温度 413K, 検出方法は TCD により行なった。

#### 2.1.3 実験結果および考察

##### A 種々の親水性高分子膜への水およびエタノールの溶解度に及ぼす膜荷電容量の影響

種々のカルボキシル基およびスルホン酸基量を有する AN-AAc, SPSF および SPES 膜への水およびエタノールの溶解度を 333 K にて測定した。Fig. 2.3 に、それぞれの膜への水およびエタノールの溶解度  $S_i$  ( $i=W, E$ ) と膜荷電容量  $Q$  との関係を示す。本研究で用いたすべての膜において、 $Q$  の増加に伴い、 $S_w$  は増加する傾向を示した。また、 $Q$  の増加に伴い、 $S_E$  も増加する傾向を示した。膜内のカルボキシル基およびスルホン酸基量が増加することにより、膜への水だけでなく、膜へのエタノールの溶解度も大きくなることがわかった。

##### B 水、エタノールおよび高分子膜の溶解度パラメータ

Fig. 2.3 で得られた結果から、AN-AAc, SPSF および SPES 膜において、水およびエ

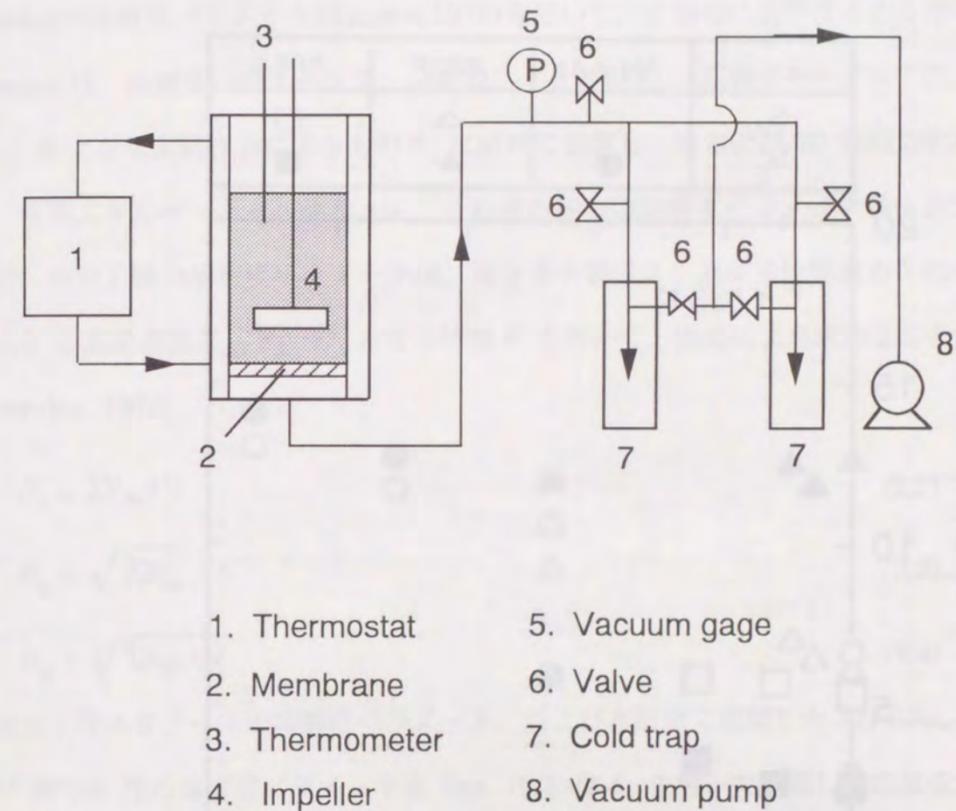


Fig. 2.2 Schematic diagram of apparatus for pervaporation experiment

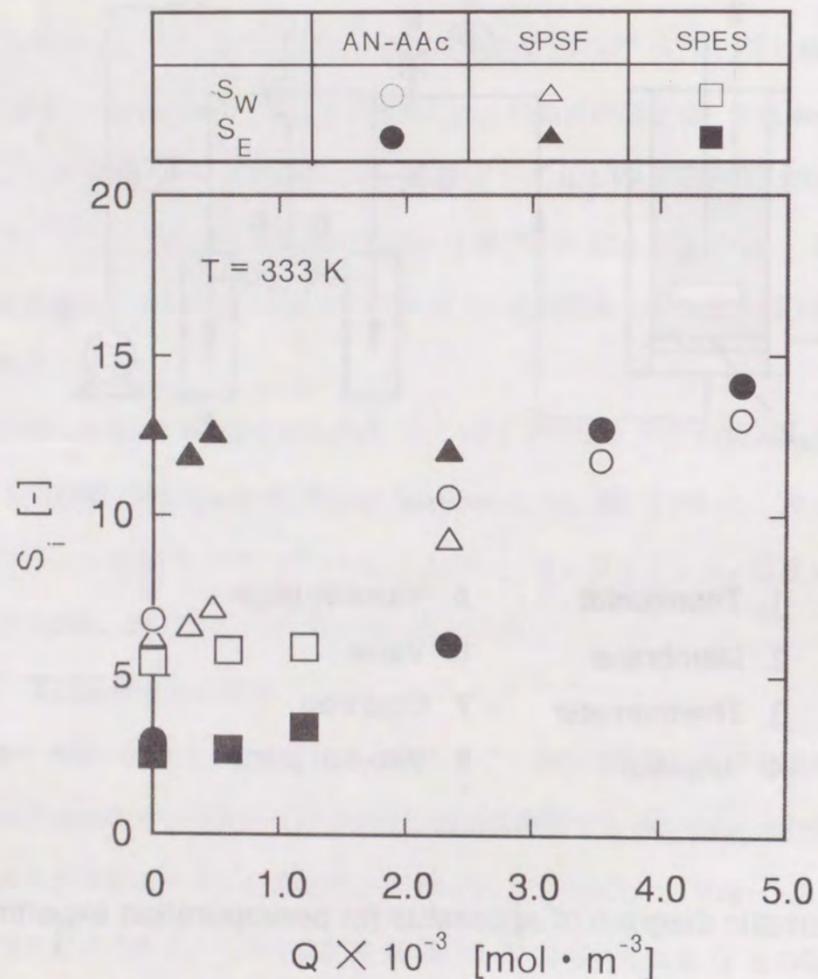


Fig. 2.3 Effects of charge densities in membranes on solubilities of water and ethanol in the membrane matrix

タノールの膜への溶解度  $S_i$  ( $i=W, E$ ) は、膜荷電容量に対して、それぞれ異なる傾向を示すことがわかった。そこで、 $S_i$  ( $i=W, E$ ) 値と、水、エタノールおよび高分子膜の溶解度パラメータとの関係について調べた。水およびエタノールの溶解度パラメータは、Hansenの溶解度パラメータ(Hansen, 1976)を用いて、定量的に表現することができる。Hansen は、溶解度パラメータを、分散力によるもの  $\delta_d$ 、双極子モーメントによるもの  $\delta_p$ 、および水素結合力によるもの  $\delta_h$  に分けて表現し、水および 70 種類の溶媒について、蒸発エネルギーとモル体積から、それぞれ固有の溶解度パラメータ値を決定した。一方、高分子膜の溶解度パラメータは、高分子を構成する基本単位構造のそれぞれの官能基  $k$  の蒸発潜熱  $E_{dk}$ ,  $F_{pk}$ ,  $E_{hk}$  とモル体積  $V$  を用いて、次式により求めることができる(Krevelen, 1976)。

$$\delta_d = \sum F_{dk} / V \quad (2.2)$$

$$\delta_p = \sqrt{\sum F_{pk}^2} / V \quad (2.3)$$

$$\delta_h = \sqrt{\sum E_{hk}} / V \quad (2.4)$$

水およびエタノールの溶解度パラメータ、および本研究で調製した AN-AAc, SPSF および SPES 膜の溶解度パラメータを Eqs. (2.2)-(2.4) を用いて計算した結果を、Table 2.2 に示す。本節においては、水およびエタノールの溶解度パラメータと、高分子膜の溶解度パラメータの差  $\Delta H_{iM}$  ( $i=W, E$ ) を次式にて、それぞれ定義し、膜への水およびエタノールの溶解度  $S_i$  ( $i=W, E$ ) との関係について調べた。

$$\Delta H_{iM} = (\Delta\delta_{diM}^2 + \Delta\delta_{piM}^2 + \Delta\delta_{hiM}^2)^{1/2} \quad (i=W, E) \quad (2.5)$$

ここで、 $\Delta\delta_{diM} = \delta_{di} - \delta_{dM}$ ,  $\Delta\delta_{piM} = \delta_{pi} - \delta_{pM}$ ,  $\Delta\delta_{hiM} = \delta_{hi} - \delta_{hM}$ 。

### C 膜への水およびエタノールの溶解度と溶解度パラメータとの関係

種々の AN-AAc, SPSF および SPES 膜への水の溶解度  $S_W$  を、水の溶解度パラメータと高分子膜の溶解度パラメータとの差  $\Delta H_{WM}$  に対して、プロットした結果を Fig. 2.4

Table 2.2 The values of  $\delta_d, \delta_h, \delta_p, \Delta H_{WM}$  and  $\Delta H_{EM}$  for the membranes

Membrane	Solubility parameter			$\Delta H_{WM} \times 10^{-4}$ [J <sup>0.5</sup> · m <sup>-1.5</sup> ]	$\Delta H_{EM} \times 10^{-4}$ [J <sup>0.5</sup> · m <sup>-1.5</sup> ]
	$\delta_d \times 10^4$ [J <sup>0.5</sup> · m <sup>-1.5</sup> ]	$\delta_p \times 10^4$ [J <sup>0.5</sup> · m <sup>-1.5</sup> ]	$\delta_h \times 10^3$ [J <sup>0.5</sup> · m <sup>-1.5</sup> ]		
AN-AAc 0	1.74	2.45	7.46	3.64	2.06
AN-AAc 1	1.75	2.29	8.16	3.54	1.89
AN-AAc 2	1.76	2.14	8.83	3.45	1.73
AN-AAc 3	1.98	1.98	9.53	3.36	1.56
SPSF 0	1.83	1.65	7.48	3.55	1.51
SPSF 1	1.83	1.65	7.49	3.53	1.51
SPSF 2	1.83	1.65	7.50	3.52	1.51
SPSF 3	1.83	1.66	7.57	3.46	1.49
SPES 0	1.79	1.92	8.18	3.48	1.61
SPES 1	1.79	1.94	8.35	3.46	1.61
SPES 2	1.79	1.95	8.43	3.45	1.61
SPES 3	1.79	1.99	8.94	3.42	1.61

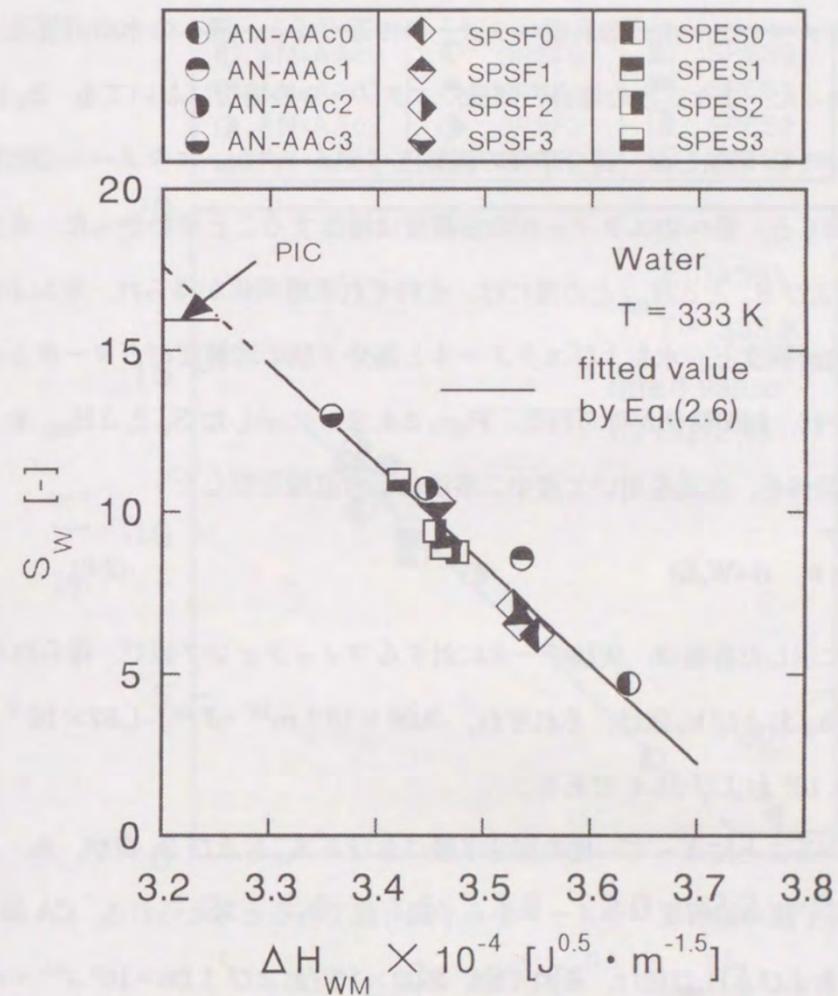


Fig. 2.4 Relationships between solubilities of water in the membrane and  $\Delta H_{WM}$  values

に示す。また、種々の AN-AAc, SPSF および SPES 膜へのエタノールの溶解度  $S_E$  を、エタノールの溶解度パラメータと高分子膜の溶解度パラメータとの差  $\Delta H_{EM}$  に対して、プロットした結果を、Fig. 2.5 に示す。  $S_w$  は、  $\Delta H_{WM}$  の減少に伴い、増加した。高分子膜の溶解度パラメータが、水の溶解度パラメータに近づくと、膜への水の溶解度は増加することがわかった。また、水の場合と同様、エタノールの場合においても、  $S_E$  は、  $\Delta H_{EM}$  の減少に伴い、増加した。高分子膜の溶解度パラメータが、エタノールの溶解度パラメータに近づくと、膜へのエタノールの溶解度は増加することがわかった。また、  $S_w$  と  $\Delta H_{WM}$  , および  $S_E$  と  $\Delta H_{EM}$  との間には、それぞれ直線関係が得られ、水およびエタノールの膜への溶解度と、水およびエタノールと高分子膜の溶解度パラメータとの差の間には、それぞれ、相関関係が得られた。 Figs. 2.4, 2.5 に示した  $S_w$  と  $\Delta H_{WM}$  および  $S_E$  と  $\Delta H_{EM}$  との関係を、次式を用いて最小二乗法により直線近似した。

$$S_i = a_i \Delta H_{iM} + b_i \quad (i=W,E) \quad (2.6)$$

Figs. 2.4, 2.5 に示した各線は、実験データに対するフィッティング値で、得られたパラメータ  $a_w, a_E, b_w$  および  $b_E$  値は、それぞれ、  $-3.08 \times 10^{-3} \text{ m}^{1.5} \cdot \text{J}^{0.5}$  ,  $-1.57 \times 10^{-3} \text{ m}^{1.5} \cdot \text{J}^{0.5}$  ,  $1.16 \times 10^2$  および  $35.4$  である。

Eq. (2.6) を用いることによって、他の高分子膜における  $S_w$  および  $S_E$  値が、水、エタノールおよび高分子膜の溶解度パラメータから予測可能であると考えられる。CA 膜における、  $\Delta H_{WM}$  および  $\Delta H_{EM}$  値は、それぞれ、  $3.09 \times 10^4$  および  $1.06 \times 10^4 \text{ J}^{0.5} \cdot \text{m}^{-1.5}$  である。333 K における CA 膜の  $S_w$  および  $S_E$  値は、Eq. (2.6) より、それぞれ 20.8 および 18.8 と計算される。CA 膜への水およびエタノールの溶解度を測定した結果、  $S_w = 19.8$  および  $S_E = 18.1$  となり、Eq. (2.6) を用いて算出した値と、ほぼ一致することがわかった。

#### D 膜へのエタノールに対する水の選択溶解性と溶解度パラメータとの関係

種々の AN-AAc, SPSF および SPES を用いて、水/エタノール混合液における、水

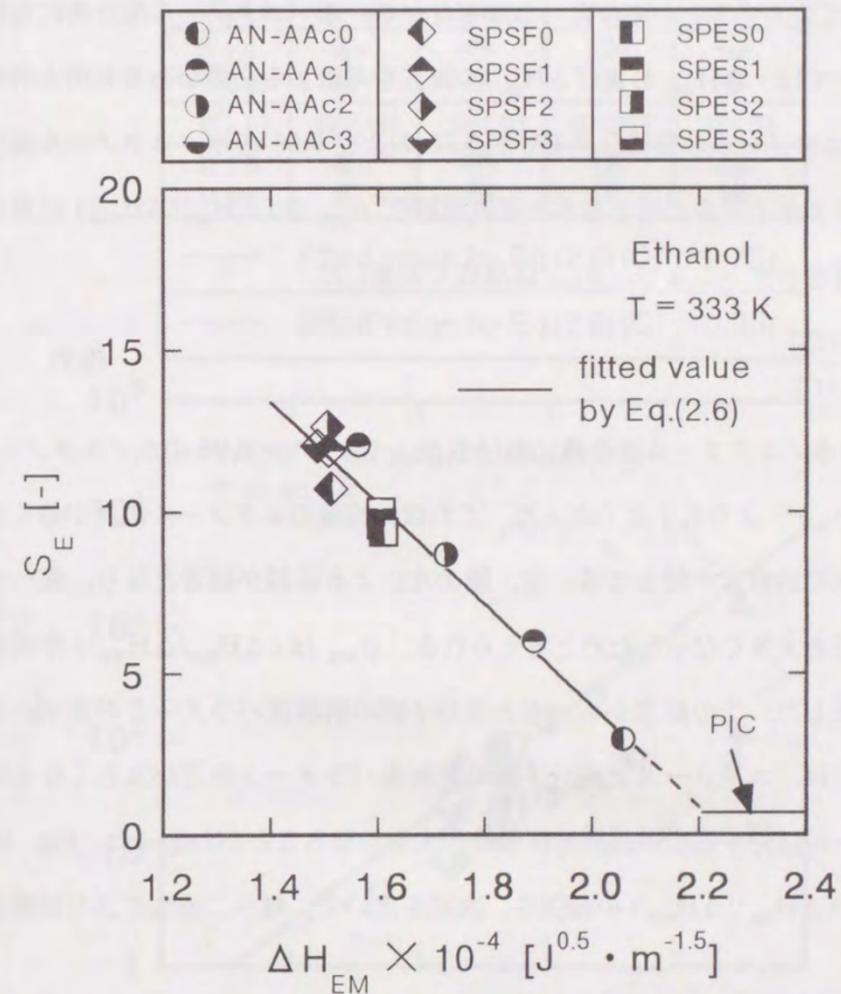


Fig. 2.5 Relationships between solubilities of ethanol in the membranes and  $\Delta H_{EM}$  values

およびエタノールの膜への溶解度を測定し、膜へのエタノールに対する水の選択溶解性と、溶解度パラメータとの関係について検討した。Figs. 2.4, 2.5 に示されたように、水あるいは、エタノールにおける膜への溶解度  $S_i$  ( $i=W, E$ ) は、それぞれ、 $\Delta H_{WM}$  および  $\Delta H_{EM}$  を用いて表わすことができた。しかしながら、水/エタノール混合液における選択溶解性については、 $\Delta H_{WM}$  および  $\Delta H_{EM}$  の両方を考慮する必要があるものと考えた。Fig. 2.6 に、エタノールの重量分率  $C_E^s$  が 0.75 および 0.95 の水/エタノール混合液における、膜へのエタノールに対する水の選択溶解性  $\beta_{W/E}$  を  $(\Delta H_{EM}/\Delta H_{WM})$  に対してプロットした結果を示す。ここで、 $\beta_{W/E}$  は次式で定義した。

$$\beta_{W/E} = \frac{C_W^m / C_E^m}{C_W^s / C_E^s} \quad (2.7)$$

$C_E^s = 0.75$  の水/エタノール混合液における  $\beta_{W/E}$  は、 $C_E^s = 0.95$  の水/エタノール混合液における  $\beta_{W/E}$  よりも小さくなった。これは、溶液のエタノール濃度が低くなるに従い、膜への水の溶解度が増加する一方、膜の水による膨潤が顕著となり、膜へのエタノールの溶解度も大きくなったためと考えられる。 $\beta_{W/E}$  は  $(\Delta H_{EM}/\Delta H_{WM})$  が大きくなるに従い、増加した。この結果から、水と高分子膜の溶解度パラメータの差が小さくなる場合、あるいは、エタノールと高分子膜の溶解度パラメータの差が大きくなる場合、膜へのエタノールに対する水の選択溶解性は、大きくなることがわかった。Fig. 2.6 に示した  $\beta_{W/E}$  と  $(\Delta H_{EM}/\Delta H_{WM})$  の関係を、次式を用いて、最小二乗法により直線近似した。

$$\beta_{W/E} = c \cdot \exp \{d (\Delta H_{EM}/\Delta H_{WM})\} \quad (2.8)$$

Fig. 2.6 に示した各線は、実験データに対するフィッティング値で、得られたパラメータ  $c$  および  $d$  の値は、 $C_E^s = 0.75$  の場合、 $3.69 \times 10^{-2}$  および 13.34、 $C_E^s = 0.95$  の場合、 $5.90 \times 10^{-3}$  および 20.12 である。

Eq.(2.8) を用いることにより、水、エタノールおよび高分子膜の溶解度パラメータから、他の高分子膜における  $\beta_{W/E}$  が予測可能であるものと考えられる。CA 膜では、 $\Delta$

$C_E^s$ [-]	AN-AAc0	AN-AAc1	AN-AAc2	AN-AAc3
0.75				
0.95				
$C_E^s$ [-]	SPSF0	SPSF1	SPSF2	SPSF3
0.75				
0.95				
$C_E^s$ [-]	SPES0	SPES1	SPES2	SPES3
0.75				
0.95				
— fitted value by Eq.(2.8) ( $C_E^s = 0.75$ )				
- - - fitted value by Eq.(2.8) ( $C_E^s = 0.95$ )				

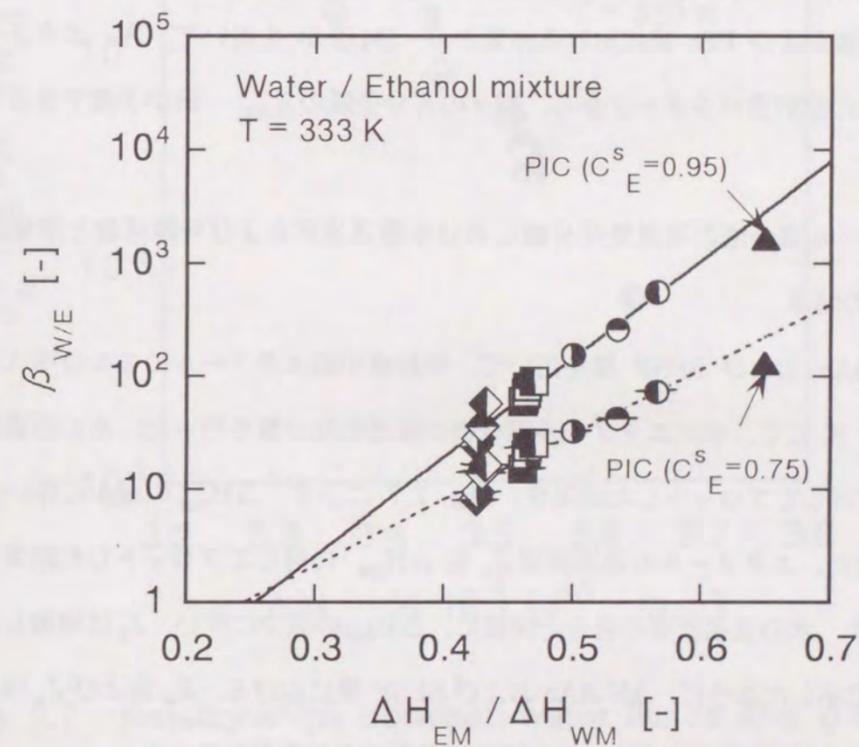


Fig. 2.6 Relationships between  $\beta_{W/E}$  values and  $\Delta H_{EM}/\Delta H_{WM}$  values

$H_{WM} = 3.09 \times 10^4 J^{0.5} \cdot m^{-1.5}$ ,  $\Delta H_{EM} = 1.06 \times 10^4 J^{0.5} \cdot m^{-1.5}$  となり, Eq.(2.8) より,  $C_E^s = 0.75$  の場合,  $\beta_{WE} = 3.58$ ,  $C_E^s = 0.95$  の場合,  $\beta_{WE} = 5.87$  と計算される. CA 膜における  $C_E^s = 0.75$  および  $C_E^s = 0.95$  での  $\beta_{WE}$  の実測値は, それぞれ, 3.41 および 5.73 となり, Eq.(2.8) を用いた計算結果と, ほぼ一致することがわかった. また, ポリスチレン (PSt と略称) 膜では,  $\Delta H_{WM} = 4.32 \times 10^4 J^{0.5} \cdot m^{-1.5}$ ,  $\Delta H_{EM} = 1.09 \times 10^4 J^{0.5} \cdot m^{-1.5}$  となり, Eq.(2.8) から,  $C_E^s = 0.95$  の時,  $\beta_{WE} = 0.95$  と計算される. Uragami *et al.* (1989) が,  $C_E^s = 0.90$  での PSt 膜への水およびエタノールの溶解度を測定した結果から,  $\beta_{WE}$  を算出すると 1.0 となり, 溶液のエタノールのモル分率が, 本節での溶液のエタノールの重量分率と若干異なるものの, Eq.(2.8) を用いた計算結果と, ほぼ一致することがわかった. CA 膜および PSt 膜における結果から, Eq.(2.8) を用いて, 水, エタノールおよび高分子膜の溶解度パラメータから, 種々の高分子膜の  $\beta_{WE}$  値が予測できるものと思われる.

E 水/エタノール混合液の浸透気化分離における透過流束および分離係数と溶解度パラメータとの関係

種々の AN-AAc および SPSF 膜を用いて, 供給液中のエタノールのモル分率  $C_{bE} = 0.95$ ,  $T = 333 \text{ K}$  にて, 水/エタノール混合物の浸透気化分離を行った. 水の透過流束  $J_w$  を  $\Delta H_{WM}$  に対してプロットした結果を, Fig. 2.7 に示す.  $\Delta H_{WM}$  の減少に伴い,  $J_w$  は増加した. また, エタノールの透過流束  $J_E$  を  $\Delta H_{EM}$  に対してプロットした結果を, Fig. 2.8 に示す. 水の透過流束の場合と同様に,  $\Delta H_{EM}$  の減少に伴い,  $J_E$  は増加した. Figs. 2.7, 2.8 で示したように, AN-AAc および SPSF 膜における,  $J_w$  および  $J_E$  は, それぞれ,  $\Delta H_{WM}$  および  $\Delta H_{EM}$  に対して, 同じ傾向を示すことがわかった.

分離係数  $\alpha_{WE}$  を  $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM})$  に対してプロットした結果を, Fig. 2.9 に示す. ここで,  $\alpha_{WE}$  は, 次式で定義した.

$$\alpha = \frac{(J_w) / (J_E)}{(C_{bW}) / (C_{bE})} \quad (2.9)$$

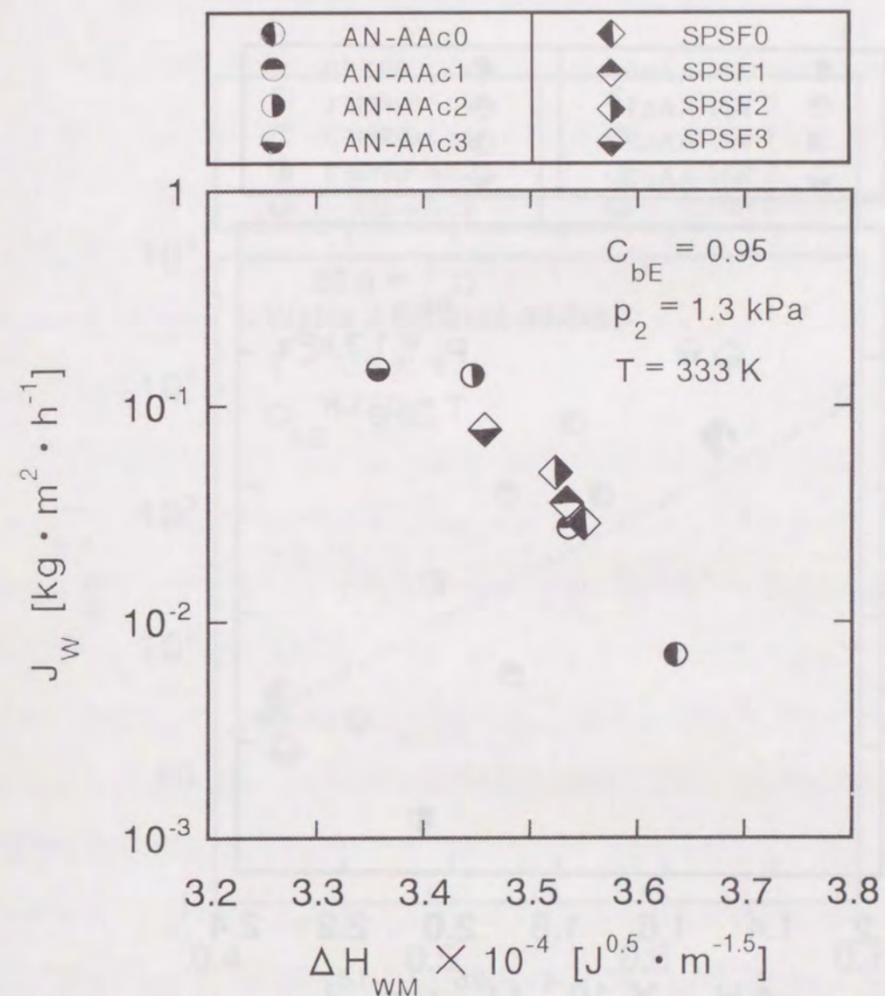


Fig. 2.7 Relationships between water fluxes and  $\Delta H_{WM}$  values

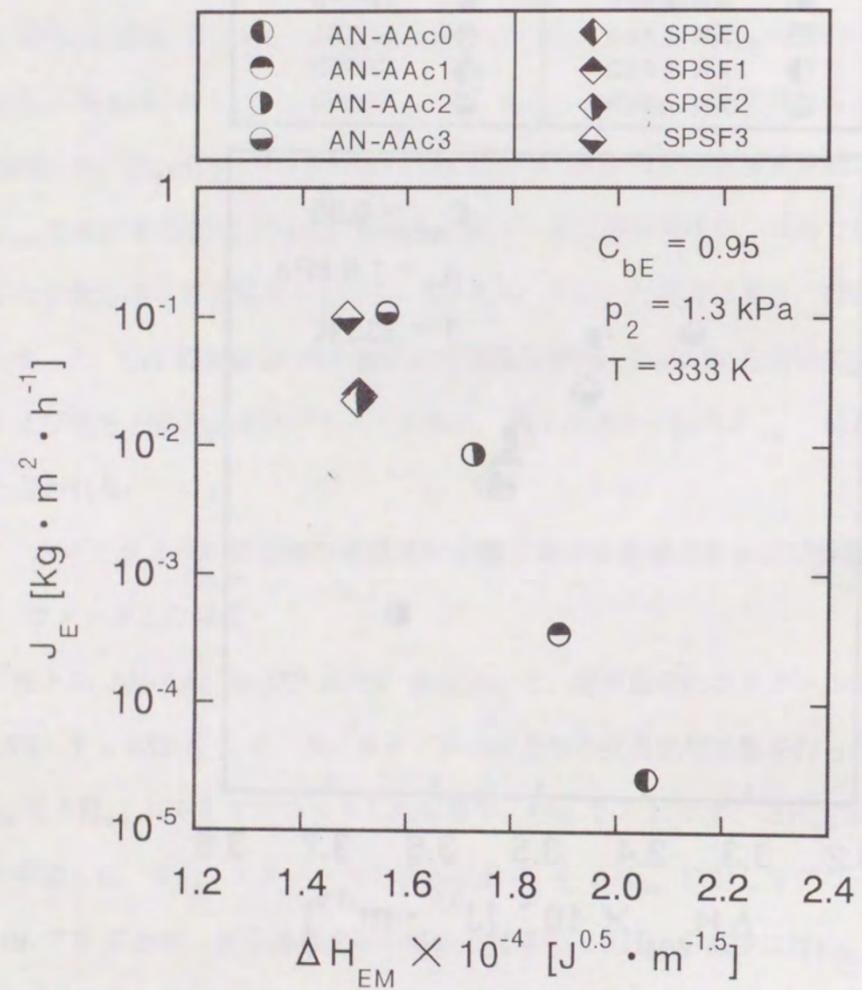


Fig. 2.8 Relationships between ethanol fluxes and  $\Delta H_{EM}$  values

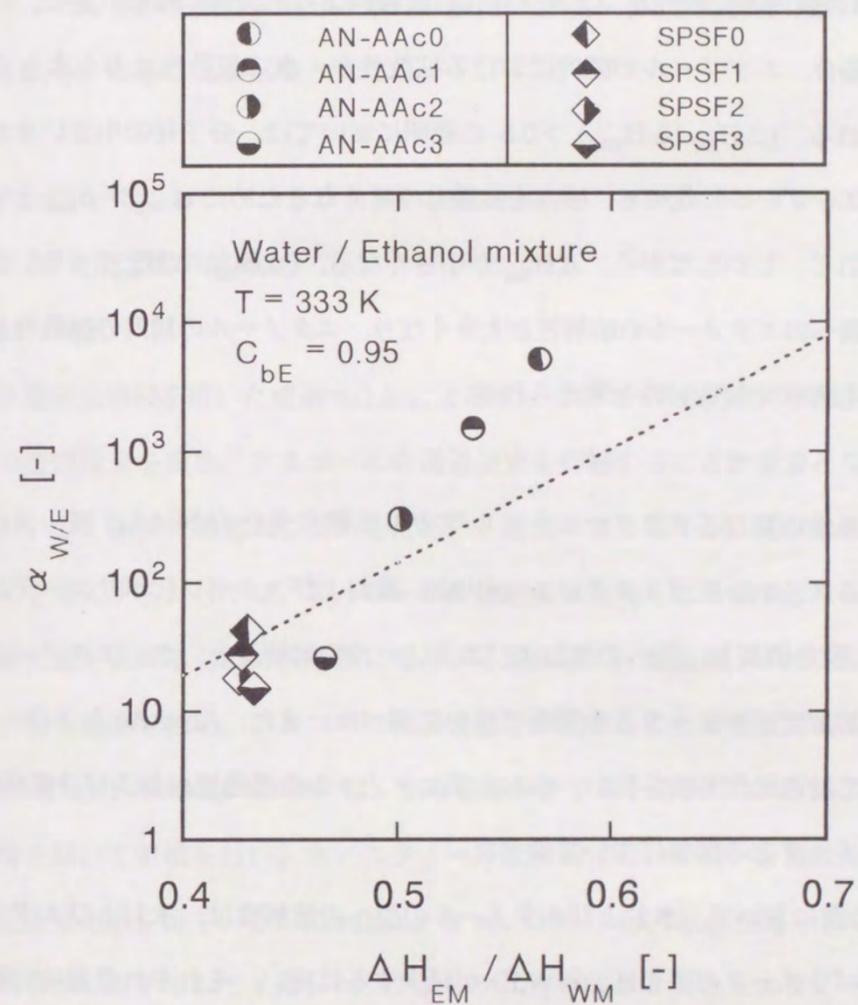


Fig. 2.9 Relationships between  $\alpha_{W/E}$  values and  $\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM}$  values  
 -----  $\beta_{W/E}$  fitted by Eq.(2.8)

$\alpha_{w/E}$  は,  $\beta_{w/E}$  の場合と同様に,  $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM})$  の増加に伴い, 増加する傾向を示した. Fig. 2.9 に示した破線は, Eq. (2.8) による  $\beta_{w/E}$  の計算値であり,  $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM})$  が 0.5 以上の範囲において,  $\alpha_{w/E} > \beta_{w/E}$  となることがわかった.  $\alpha_{w/E}$  と  $\beta_{w/E}$  の違いは, 膜内における水およびエタノールの拡散性の違いに起因するものと考えられる.  $\alpha_{w/E} > \beta_{w/E}$  の場合, 水の膜内の拡散性が, エタノールの拡散性よりも大きくなり, 逆に,  $\alpha_{w/E} < \beta_{w/E}$  の場合, エタノールの膜内における拡散性が, 水の拡散性よりも大きくなるものと考えられる.  $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM}) > 0.5$  の範囲においては, 分子径の小さい水が, 分子径の大きいエタノールに比べて, 膜内を拡散しやすくなるため,  $\alpha_{w/E} > \beta_{w/E}$  となったものと考えられる. しかしながら,  $\Delta H_{EM}$  が小さくなる,  $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM}) < 0.5$  の範囲においては, 膜へのエタノールの溶解性が大きくなり, エタノールの膜内の拡散性が, 水の拡散性よりも大きくなるものと考えられる.

#### 2.1.4 結言

カルボキシル基量の異なるアクリロニトリル-アクリル酸共重合 (AN-AAc) 膜, スルホン酸基量の異なるスルホン化ポリスルホン (SPSF) 膜およびスルホン化ポリエーテルスルホン (SPES) 膜を調製し, 膜への水およびエタノールの溶解度と, 水, エタノールおよび高分子膜の溶解度パラメータとの関係について調べた. また, AN-AAc および SPES 膜を用いて浸透気化実験を行い, 水およびエタノールの透過流束および分離係数と, 溶解度パラメータとの関係について調べた.

(1) それぞれの膜において, 水およびエタノールの膜への溶解度は, 水およびエタノールと膜の溶解度パラメータの差  $\Delta H_{EM}$  ( $i=W,E$ ) が減少するに従い, それぞれ直線的に増加した. 膜への水およびエタノールの溶解度と, 水, エタノールおよび膜の溶解度パラメータとの間には, 相関関係のあることがわかった.

(2) 水/エタノール混合液におけるエタノールに対する水の選択溶解性  $\beta_{w/E}$  は,  $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM})$  が増加するに従い, 増加する傾向を示した.

(3) 水の透過流束は,  $\Delta H_{WM}$  が減少するに従い増加し, エタノールの透過流束は,

$\Delta H_{EM}$  が減少するに従い増加した. 一方, 分離係数は,  $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM})$  が増加するに従い, 増加する傾向を示した.

(4) 水/エタノール混合液でのエタノールに対する水の選択溶解性  $\beta_{w/E}$  と, 分離係数  $\alpha_{w/E}$  を比較したところ,  $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM})$  が 0.5 以上の範囲において,  $\alpha_{w/E} > \beta_{w/E}$  となり, この条件を満たす高分子膜は, 膜内における水の拡散性がエタノールの拡散性よりも大きくなることが示唆された.

## 2.2 ポリイオンコンプレックス膜の調製およびポリイオンコンプレックス膜への水および有機溶媒の溶解度

### 2.2.1 緒言

水選択透過膜を用いた浸透気化法による水/アルコール混合物の高度分離においては, 水の透過流束を高め, アルコールの透過流束を抑制することが重要となる. 第2章, 1節において, 水の透過流束を高めるために, 膜内へカルボキシル基やスルホン酸基等の親水基を導入するだけでは, アルコールの透過流束も高くなる結果となった. このため, 分離係数を高めるために, 分離に寄与する活性層に, 架橋剤, イオンおよび熱を用いて化学的な架橋を施し, アルコールの膜透過を抑制することが重要であると考えられる.

Sander and Soukup (1988) は, 水溶性高分子であるポリビニルアルコールを, マレイン酸を用いて架橋を行い, 水/エタノール混合物において高い分離性能を有する水選択性浸透気化膜を得ている. Karakane *et al.* (1991) は, 水溶性高分子であるポリアクリル酸をポリカチオンでイオンコンプレックスを形成させ, 水/エタノール混合液の浸透気化分離において, 高い透過流束および分離係数を有するポリイオンコンプレックス膜を得ている. しかしながら, これまでに報告された水選択性浸透気化膜では, 水/エタノール混合物に関する報告が多く, 他の水/有機溶媒混合物における膜分離性能については, あまり検討されていなかった. このため, 膜分離性能に及ぼす溶媒の種類による影響を検討することは, 浸透気化膜における分離メカニズムを明らかにする上で重要な

ものとなる。第2章, 1節において, 膜へのエタノールに対する水の選択溶解性は, 浸透気化分離における分離係数と, 密接な関係があることを述べた。

本節では, ポリアクリロニトリルを, アルカリによる加水分解により, 膜内にカルボキシル基を生成させた。その後, 4級アンモニウム塩を有するポリカチオンを用いて, イオンコンプレックスを形成させたポリイオンコンプレックス膜を調製した。得られたポリイオンコンプレックス膜を用いて, 膜への水およびエタノールの溶解度を測定した。また, 種々の水/有機溶媒混合物において, ポリイオンコンプレックス膜への水および有機溶媒の溶解度を測定し, 有機溶媒に対する水の選択溶解性に及ぼす溶液の溶媒のモル分率, および有機溶媒の種類による影響を検討した。

## 2.2.2 実験操作

### A ポリイオンコンプレックス膜の調製

ポリアクリロニトリル(ダイセル化学工業(株)製, PAN-B)をジメチルスルフォキシド(東レ・ファインケミカル(株)製)に 18 wt% の濃度で溶解し, ドープ液を調製した。これをガラス板上に流延し, 353 Kにて 90 分間乾燥および脱溶媒を行い, 緻密で対称構造を有するポリアクリロニトリル膜を製膜した。この膜を  $0.45 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  の水酸化ナトリウム水溶液で, 353 K にて 50 分間加水分解することにより, ニトリル基をカルボキシル基に変換した。ポリカチオン (PCA107) は, 以下に示す Menshutkin 反応により合成した。  $3 \times 10^{-2} \text{ mol}$  の 1,3-ジブロムプロパン(和光純薬製, 試薬特級)と  $8 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  の DMF からなる溶液に, N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-プロパンジアミン(和光純薬製, 試薬特級)を  $3 \times 10^{-2} \text{ mol}$  加えて, 強く攪拌した。約 4 時間後, 攪拌を止め, 室温で 12 時間放置して, ポリカチオンの沈殿を得た。沈殿をガラスフィルターで回収した後, 酢酸エチルで数回洗浄し, 真空乾燥してポリカチオンを得た。Fig. 2.10 に, ポリカチオン (PCA107) の構造式を示す。加水分解後の膜を 2 wt% のポリカチオン水溶液に 2-3 日間浸漬して, イオンコンプレックス化を行った。得られたポリイオンコンプレックス (PIC と略称) 膜の膜厚は  $155 \mu\text{m}$ であった。

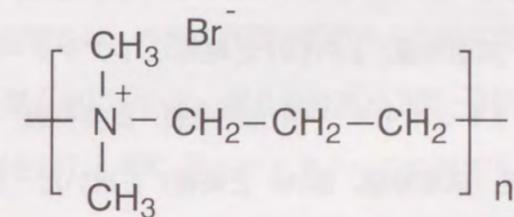


Fig. 2.10 Chemical structure of PCA107  
(N = degree of polymerization)

## B 溶解度測定

膜重量既知のPIC膜(膜面積  $1.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ )を水またはエタノールに、8時間浸漬した。その後、膜を取り出し、膜表面に付着した液体をキムワイプで素早く拭きとり、膜重量を測定した。水およびエタノールの膜への溶解度  $S_i$  は、Eq.(2.1)により求めた。種々の水/有機溶媒混合物に浸漬した際の、膜内へ溶解した水および有機溶媒の量は、第2章、1節、2.Bに示した方法と、同様の方法にて測定した。

有機溶媒としては、エタノール(ナカライテスク製、試薬特級、EtOHと略称)、1-プロパノール(和光純薬製、試薬特級、1-PrOHと略称)、1-ブタノール(和光純薬製、試薬特級、1-BuOHと略称)、1,4-ジオキサン(和光純薬製、試薬特級、1,4-Dixと略称)および酢酸エチル(和光純薬製、試薬特級、EtAcと略称)を用いた。これらの有機溶媒と水との混合物を用い、溶液中の有機溶媒の重量分率0.25-0.95、温度303-343 Kの条件下で行った。試料中の水および有機溶媒の分析は、ガスクロマトグラフを用いて、第2章、1節、2.Dに示した分析条件と、同一条件下にて行なった。

### 2.2.3 実験結果および考察

#### A ポリイオンコンプレックス膜への水および有機溶媒の溶解度

PIC膜への水およびエタノールの溶解度を測定した。Figs. 2.4, 2.5に、PIC膜への水およびエタノールの溶解度  $S_w, S_e$  をそれぞれ示す。PIC膜は、第2章、1節で示したAN-AAc, SPSFおよびSPES膜に比べて、膜への水の溶解度は高い値を示したが、エタノールの溶解度は低い値を示した。これは、親水性の高いカルボキシル基と、ポリカチオンの4級アンモニウムイオンがイオンコンプレックスを形成しているため、膜への水の溶解度が増加したものと考えられる。また、イオンコンプレックスが三次元的に形成されているため、膜へのエタノールの溶解度が減少したものと考えられる。

種々の水/有機溶媒混合物に対して、PIC膜への有機溶媒に対する水の選択溶解性を検討した。有機溶媒Jに対する水の選択溶解性  $\beta_{w/J}$  は、次式で求めた。

$$\beta_{w/J} = \frac{C_w^m / C_J^m}{C_w^s / C_J^s} \quad (2.10)$$

ここで、Jは、EtOH, 1-PrOH, 1-BuOH, 1,4-Dix および EtAc を表わす。

$\beta_{w/J}$  に及ぼす水/有機溶媒混合液の溶媒のモル分率  $x_J$  の影響を Fig.2.11 に示す。すべての混合液において、 $\beta_{w/J} > 1$  となり、PIC膜は水を選択的に溶解することが示された。検討した有機溶媒の中では、1,4-ジオキサンおよび酢酸エチルが比較的大きい  $\beta_{w/J}$  を示した。また、 $\beta_{w/J}$  は  $x_J$  の増加に伴い、増加する傾向を示し、PIC膜への有機溶媒に対する水の選択溶解性は、溶液の有機溶媒のモル分率に依存することがわかった。また、水/エタノール混合液において、混合液温度が303-343 Kの範囲では、 $\beta_{w/J}$  は、ほとんど同じ傾向を示し、PIC膜へのエタノールに対する水の選択溶解性は、溶液温度に依存しないことがわかった。一方、PIC膜への有機溶媒に対する水の選択溶解性は、混合液の水濃度の増加とともに減少した。これは、混合液の水濃度の増加とともに、PIC膜への水の溶解度が増加し、その結果、膜への有機溶媒の溶解度が相対的に大きくなるため、有機溶媒に対する水の選択溶解性が減少したものと考えられる。

Mulder *et al.* (1985) は、水選択性透過膜であるポリアクリロニトリル膜および酢酸セルロース膜を用いて、膜への水およびエタノールの溶解性を検討している。その際に示されたデータより、エタノールに対する水の選択溶解性を求め、Table 2.3 に示した。PIC膜における  $\beta_{w/E}$  は、上記二種の水選択性透過膜に比べて、 $C_E^s = 0.75$  で大きい値を示すことがわかった。PIC膜は、親水性の高いカルボキシル基およびポリカチオンを有するため、混合液のエタノール濃度が高い範囲で、膜への水の溶解度が増加すると考えられる。また、イオンコンプレックスが三次元的に形成されているため、膜へのエタノールの溶解度が減少するものと考えられる。この二つの効果により、混合液のエタノール濃度が高い  $C_E^s = 0.75$  で、エタノールに対する水の選択溶解性は、大きい値を示したものと考えられる。

#### B ポリイオンコンプレックス膜への水および有機溶媒の溶解度と溶解度パラメータと

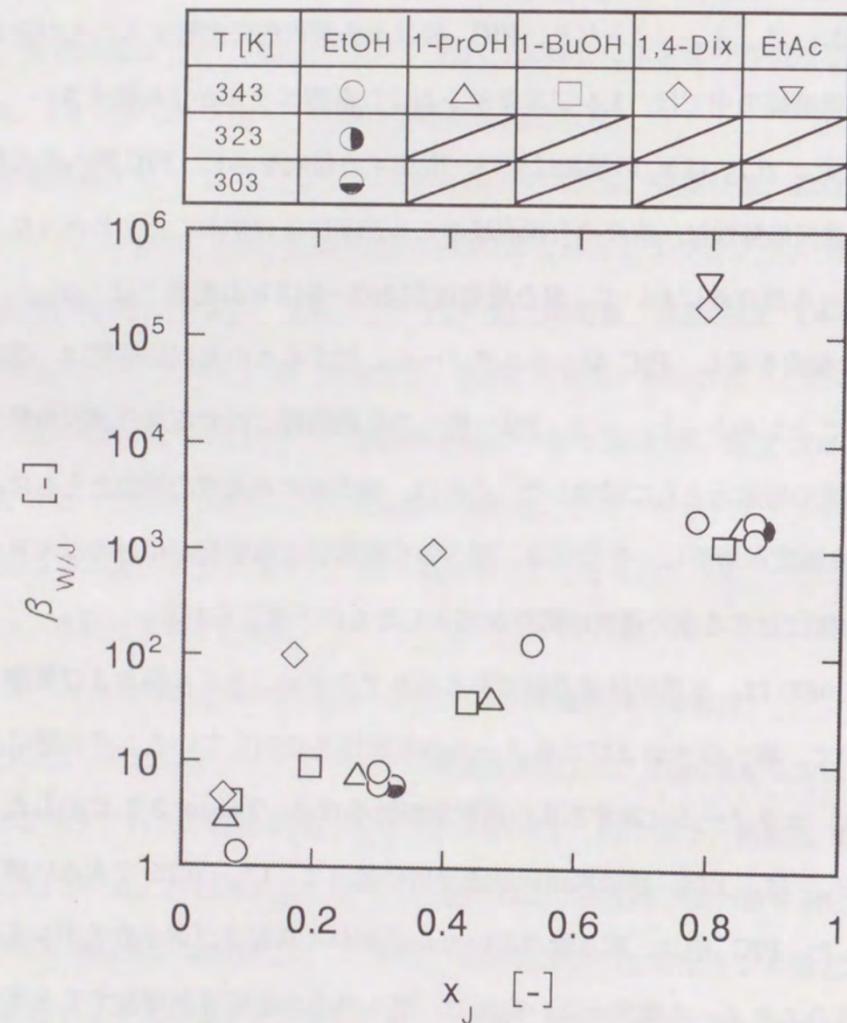


Fig. 2.11 Effects of mole fractions of organic solvents in solutions on selective sorption factors of water to organic solvent

Table 2.3 Comparison of  $\beta_{WE}$  values in three types of water-selective membranes using ethanol-water mixture

membrane	$\beta_{WE}$ [-]	
	$C_E^s$ [-]	
	0.50	0.75
PIC <sup>a)</sup>	5.9	130
Polyacrylonitrile <sup>b)</sup>	24	72
Cellulose acetate <sup>b)</sup>	2.3	2.8

a) Temperature : 343 K (this work)

b) Temperature : 293K (Mulder *et al.*, 1985)

の関係

PIC 膜への水および有機溶媒の溶解性に及ぼす有機溶媒の種類の影響について検討するために、溶解度測定より得られた  $\beta_{wJ}$  値を水および有機溶媒の Hansen の溶解度パラメータを用いて整理した。本節で用いた水および種々の有機溶媒の Hansen の溶解度パラメータを Table 2.4 に示す。本節では、PIC 膜への有機溶媒に対する水の選択溶解性の違いが、水および有機溶媒の Hansen の溶解度パラメータの違いに起因すると考えた。そこで、水と種々の有機溶媒の溶解度パラメータの差  $\Delta H_{wJ}$  を次式で定義して求め、 $\beta_{wJ}$  と  $\Delta H_{wJ}$  との関係を調べた。

$$\Delta H_{wJ} = (\Delta\delta_{dWJ}^2 + \Delta\delta_{pWJ}^2 + \Delta\delta_{hWJ}^2)^{1/2} \quad (2.11)$$

ここで、 $\Delta\delta_{dWJ} = \delta_{dW} - \delta_{dJ}$ ,  $\Delta\delta_{pWJ} = \delta_{pW} - \delta_{pJ}$ ,  $\Delta\delta_{hWJ} = \delta_{hW} - \delta_{hJ}$ .

エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1,4-ジオキサンおよび酢酸エチルそれぞれと水との混合物を用い、 $T = 343 \text{ K}$ , 混合物中の溶媒の重量分率  $C^s_j = 0.25, 0.50, 0.75, 0.95$  における溶解度測定より得られた  $\beta_{wJ}$  値と  $\Delta H_{wJ}$  との関係を Fig. 2.12 に示す。 $\beta_{wJ}$  は、エタノール、1-プロパノールおよび 1-ブタノールのアルコール類においては、ほぼ同じ値を示したが、アルコール類よりも  $\Delta H_{wJ}$  の値が大きい 1,4-ジオキサンおよび酢酸エチルにおいては、高い値を示した。水に対して Hansen の溶解度パラメータの差が大きい有機溶媒は、有機溶媒に対する水の選択溶解性は大きくなる傾向を示した。以上の結果より、水に対して Hansen の溶解度パラメータの差が大きい有機溶媒は、浸透気化分離において、水との分離性能が高くなるものと考えられる。

エタノールの重量分率  $C^s_E$  が 0.75 および 0.95 の水/エタノール混合物における、PIC 膜へのエタノールに対する水の選択溶解性  $\beta_{wE}$  を  $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM})$  に対して、プロットした結果を、Fig. 2.6 に示す。ここで、PIC 膜の  $\Delta H_{WM}$  および  $\Delta H_{EM}$  値は、PIC 膜への水およびエタノールの溶解度  $S_w, S_E$  の実測値から、Eq. (2.6) を用いて、それぞれ算出した。PIC 膜における  $\beta_{wE}$  と  $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM})$  との関係は、Eq. (2.8) を満足する結果となった。この結果から、PIC 膜のように、溶解度パラメータの推算が困難な膜において

Table 2.4 Hansen solubility parameters of water and organic solvents

	$\delta_{dW} \times 10^4 [\text{J}^{0.5} \cdot \text{m}^{1.5}]$	$\delta_{pW} \times 10^4 [\text{J}^{0.5} \cdot \text{m}^{1.5}]$	$\delta_{hW} \times 10^4 [\text{J}^{0.5} \cdot \text{m}^{1.5}]$
water	1.43	1.64	4.27
EtOH	1.58	0.818	1.98
1-PrOH	1.59	0.614	1.76
1-BuOH	1.60	0.511	1.60
1,4-Diox	1.81	0.859	0.409
EtAc	1.52	0.941	0.511

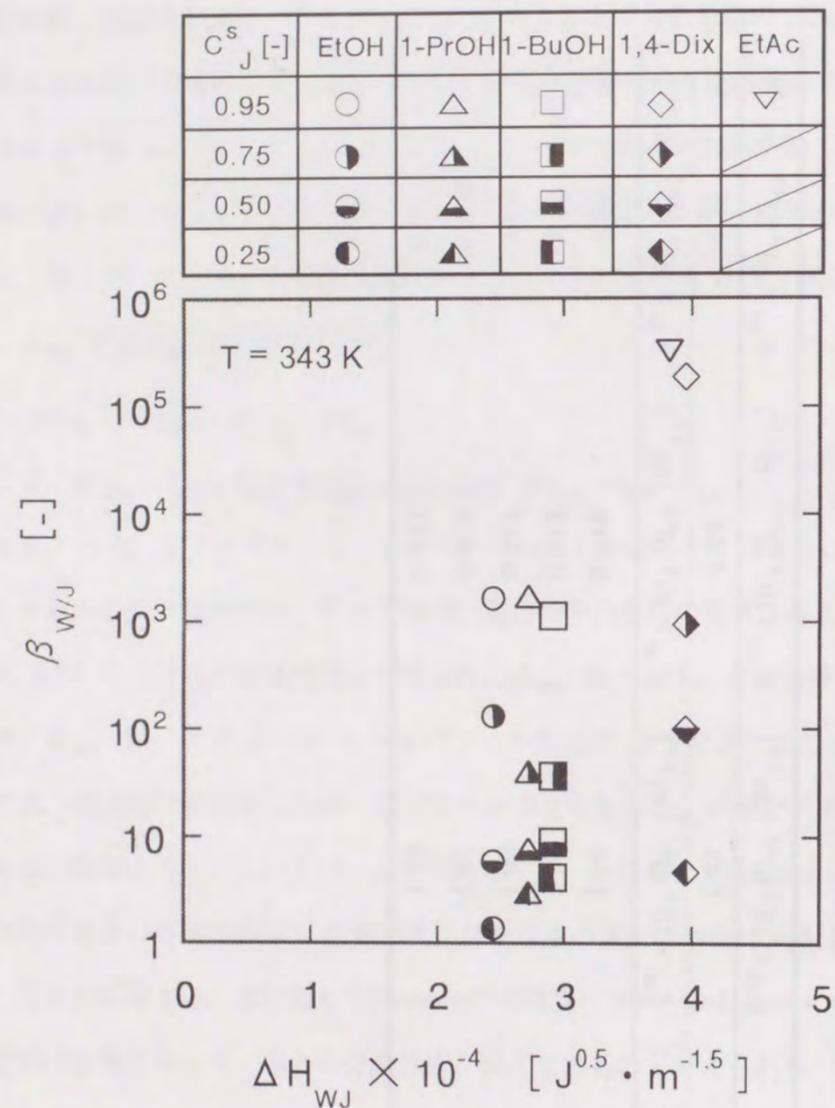


Fig. 2.12 Relationships between selective sorption factors of water to organic solvents and  $\Delta H_{WJ}$  values

も、膜への水およびエタノールの溶解度測定から、膜へのエタノールに対する水の選択溶解性を推算することが可能となることが示唆された。

#### 2.2.4 結言

4級アンモニウムイオンを有するポリカチオンを用いて、ポリアクリロニトリルのアルカリによる加水分解により生成したカルボキシル基との間に、イオンコンプレックスを形成させたポリイオンコンプレックス (PIC) 膜を調製した。得られた膜を用いて、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1,4-ジオキサンおよび酢酸エチルそれぞれと、水との混合物における膜への溶解度を調べたところ、以下のことが分かった。

(2) PIC 膜は、膜への水の溶解度が高く、膜へのエタノールの溶解度が低いことがわかった。また、PIC 膜へのエタノールに対する水の溶解性は、高い値を示した。

(3) 有機溶媒に対する水の選択溶解性は、混合液の溶媒のモル分率の増加とともに増大する傾向を示し、酢酸エチルおよび1,4-ジオキサンが比較的大きい値を示した。

(4) 有機溶媒に対する水の選択溶解性は、水に対して、Hansen の溶解度パラメータの差が大きい有機溶媒ほど、増加する傾向を示した。

#### 使用記号

- $a_i, b_i$  = parameter values in Eq. (2.6) [-]
- $c_i$  = parameter value in Eq. (2.8) [-]
- $C^m_i$  = weight fraction of component i in membrane [-]
- $C^s_i$  = weight fraction of component i in solution [-]
- $C_{bi}$  = weight fraction of component i in feed solution [-]
- $C_{pi}$  = weight fraction of component i in permeate [-]
- $d$  = parameter value in Eq. (2.8) [-]
- $E_h$  = cohesive energy based on hydrogen bonding [ $\text{J}^{0.5} \cdot \text{m}^{1.5} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
- $F_d$  = molar attraction constant based on dispersion force [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$F_p$	= molar attraction constant based on dipole moment	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\Delta H_{iM}$	$= (\Delta \delta_{diM}^2 + \Delta \delta_{piM}^2 + \Delta \delta_{hiM}^2)^{1/2}$	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$
$\Delta H_{wJ}$	$= (\Delta \delta_{dWJ}^2 + \Delta \delta_{pWJ}^2 + \Delta \delta_{hWJ}^2)^{1/2}$	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$
$J$	= permeation flux	$[kg \cdot m^2 \cdot h^{-1}]$
$p_2$	= permeation side pressure	$[Pa]$
$Q$	= charge density in membrane	$[mol \cdot m^{-3}]$
$S_i$	= solubility of component i in membrane	$[-]$
$T$	= temperature	$[K]$
$V$	= molar volume	$[m^3 \cdot mol^{-1}]$
$W_i$	= weight of membrane after immersing into solution	$[kg]$
$W_0$	= weight of membrane before immersing into solution	$[kg]$
$x$	= mole fraction of water or organic solvent in solution	$[-]$

$\alpha_{w/E}$	= separation factor	$[-]$
$\beta_{w/i}, \beta_{w/J}$	= selective sorption factor of water to component i or J	$[-]$
$\delta_d$	= solubility parameter based on dispersion force	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$
$\delta_h$	= solubility parameter based on hydrogen bonding force	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$
$\delta_p$	= solubility parameter based on polar interaction	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$
$\Delta \delta_{diM}$	$= \delta_{di} - \delta_{dM}$	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$
$\Delta \delta_{hiM}$	$= \delta_{hi} - \delta_{hM}$	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$
$\Delta \delta_{piM}$	$= \delta_{pi} - \delta_{pM}$	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$
$\Delta \delta_{dWJ}$	$= \delta_{dW} - \delta_{dJ}$	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$
$\Delta \delta_{hWJ}$	$= \delta_{hW} - \delta_{hJ}$	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$
$\Delta \delta_{pWJ}$	$= \delta_{pW} - \delta_{pJ}$	$[J^{0.5} \cdot m^{-1.5}]$

<Subscripts>

E	= ethanol
i	= ethanol or water
J	= EtOH, 1-PrOH, 1-BuOH, 1,4-Dix or EtAc
k	= functional group in polymer
M	= membrane
W	= water

### 第3章 ポリイオンコンプレックス膜を用いた水/アルコール混合液の浸透気化分離

#### 3.1 ポリイオンコンプレックス膜を用いた水/アルコール混合液分離における浸透気化分離と蒸気透過分離の比較

##### 3.1.1 緒言

従来の蒸留法に代わる水/アルコール混合物の分離法として、浸透気化法が注目されている。浸透気化法では、膜の供給側は溶液相に接しているため、膜への透過成分の溶解度が大きくなり、高い透過流束を示すことが考えられる。しかしながら、膜への透過成分の溶解度が大きくなると、膜が透過成分によって膨潤し、分離係数の低下がみられる。一方、浸透気化法に類似した水/アルコール混合物の分離法として、蒸気透過法が知られている(Uragami *et al.*, 1989; Suematsu *et al.*, 1989; Rautenbach and Blumenroth, 1990)。蒸気透過法は、膜の供給側が蒸気相に接している点が、浸透気化法と異なるだけで、浸透気化法における供給液と蒸気透過法における供給蒸気が、気液平衡関係にある時、両者の膜分離性能は、理論的に一致することが知られている(Kataoka *et al.*, 1991b)。

本節では、二種類のポリイオンコンプレックス膜およびポリパラバン酸膜非対称膜を調製した。得られた膜を用いて、浸透気化法および蒸気透過法による水/2-プロパノール混合液の分離を行い、水および2-プロパノールの透過流束を、それぞれ測定した。また、それぞれの膜において、分離活性層となるスキン層を構成している材質からなる緻密構造を有する対称膜をそれぞれ作製し、水/2-プロパノール混合液および蒸気相中における膜への各成分の溶解度を測定した。膜への水の溶解性を考慮した溶解拡散理論に基づいた膜透過式を用いて、浸透気化法および蒸気透過法における、水および2-プロパノールの膜内拡散係数の推算を行った。得られた結果をもとに、水/2-プロパノール混合液の浸透気化法と蒸気透過法における膜分離性能の比較を行った。

##### 3.1.2 実験操作

###### A ポリイオンコンプレックス膜およびポリパラバン酸膜の調製

浸透気化実験および蒸気透過実験では、以下の三種類の膜を調製して用いた。

**PIC-PAAc 膜** ポリアクリル酸(PAAc と略称)(平均分子量: 4,000,000, Scientific Polymer Products Inc. 製)を脱イオン水に溶解し、0.3 wt%のドープ液を調製した。得られたドープ液に、エチレングリコールジグリシジルエーテル(和光純薬, 試薬特級)(EGDE と略称)を架橋剤として添加し、ポリエーテルスルホン限外ろ過膜(DUS-40, ダイセル化学工業(株)製)上に塗布し、293 Kにて10分間乾燥した。この塗布・乾燥操作を3回繰り返して、2 wt%のポリカチオン(PCA-107)水溶液に12時間浸漬して、イオンコンプレックス化を行った。

**PIC-PAN 膜** ポリアクリロニトリル(PAN と略称)限外ろ過膜(DUY-H, ダイセル化学工業(株)製)を $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の水酸化ナトリウム水溶液中で、353 Kにて50分間加水分解した。得られた膜は、PIC-PAAc 膜と同様の方法にて、イオンコンプレックス化を行った。

**PPAc 非対称膜** ポリパラバン酸(東燃化学(株)製, PPAc と略称)をDMFに溶解し、18 wt%のドープ液を調製した。ドープ液をガラス板上に流延し、293 Kの水の中にてゲル化を行った。373 Kにて12時間減圧乾燥した後、553 Kにて12時間熱処理を行った。

膜内濃度測定では、以下の三種類の緻密構造を有する対称膜を調製して用いた。

**PIC-PAAc 対称膜** EGDEを添加した2 wt%のPAAc水溶液をガラス板上に流延し、373 Kにて12時間減圧乾燥した。得られた膜は、PIC-PAAc 膜と同様の方法にて、イオンコンプレックス化を行った。

**PIC-PAN 対称膜** PAN(ダイセル化学工業(株)製, PAN-B)をDMFに18 wt%の濃度にて溶解したドープ液をガラス板上に流延し、373 Kにて12時間減圧乾燥した。得られた膜は、PIC-PAAc 膜と同様の方法にて、イオンコンプレックス化を行った。

**PPAc 対称膜** PPAcをDMFに18 wt%の濃度にて溶解したドープ液をガラス板上に流

延し、373 Kにて12時間減圧乾燥した後、553 Kにて12時間熱処理を行った。

Figs. 3.1(a), 3.1(b), 3.1(c) に、走査型電子顕微鏡写真 (JSM-820 日本電子データム(株) 製) による PIC-PAAc, PIC-PAN および PPAc 膜の断面図を示す。PIC-PAAc, PIC-PAN および PPAc 膜は、非対称構造を有していることが確認された。

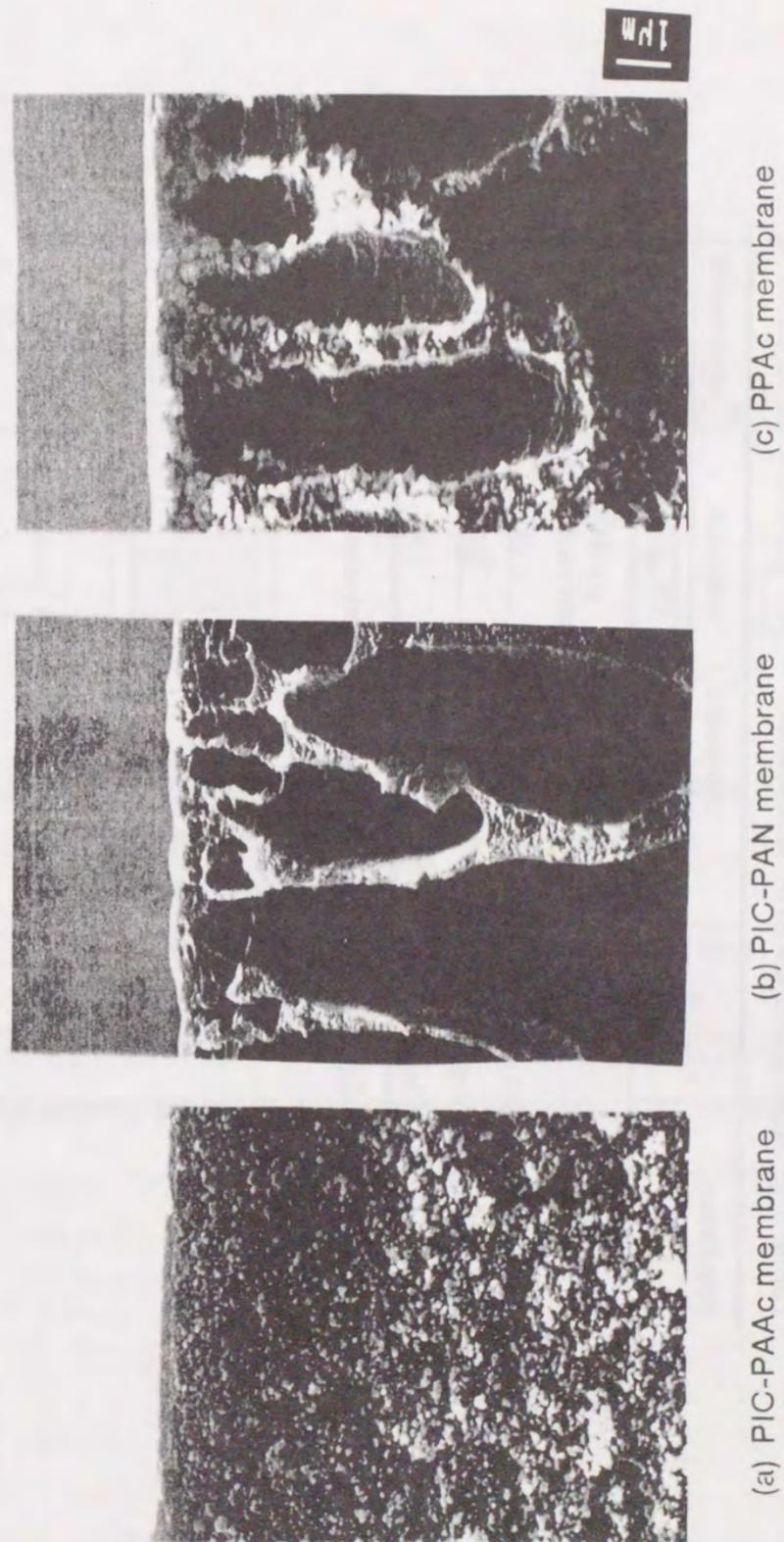
また、本研究で用いた膜の膜物性を Table 3.1 に示す。膜内のカルボキシル基の量は、第2章、1節、2.A に記述した酸-塩基滴定法により求めた。

#### B 浸透気化および蒸気透過の実験

膜は、PIC-PAAc, PIC-PAN 膜および PPAc 非対称膜を用いた。浸透気化 (PV) 実験では、Fig. 2.2 に示した装置を用い、膜のスキン層側を、供給側に向けて設置した。蒸気透過 (VP) 実験では、Fig. 3.2 に示した装置を用いた。水/2-プロパノール混合液の入った容積  $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  のセパラブルフラスコ内の上部に、膜を装着したセルを設置し、膜のスキン層側を供給側に向けた。有効膜面積は  $9.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  である。供給液は、マグネティックスターラーにより攪拌した。蒸気相の温度は、恒温水をジャケット内に流し、一定に保った。浸透気化および蒸気透過実験は、温度 356 K、透過側圧力 0.1–10 kPa、供給液中の 2-プロパノールのモル分率 0.03–0.94 の条件下にて行った。供給液および透過液中の水および 2-プロパノールの分析には、第2章、1節、2.D に記述したガスクロマトグラフを用いた。

#### C 膜内濃度測定

膜は、PIC-PAAc, PIC-PAN および PPAc 対称膜を用いた。溶液相中および蒸気相中での膜内濃度測定では、Fig. 2.1 に示した装置を用いた。溶液相中での膜内濃度測定においては、膜を 356 K の水/2-プロパノール混合溶液に 8 時間浸漬し、蒸気相中での膜内濃度測定においては、膜を 356 K の水/2-プロパノール混合蒸気中に 8 時間設置した。その後、膜を取り出し、膜表面に付着した液体をキムワイプで素早く拭きとり、トラップに連結したガラス容器に入れた。その後、ガラス容器を 353 K にて加熱するとともに、容器内を 100 Pa に減圧にして、膜内へ溶解した水/2-プロパノール混合物を捕



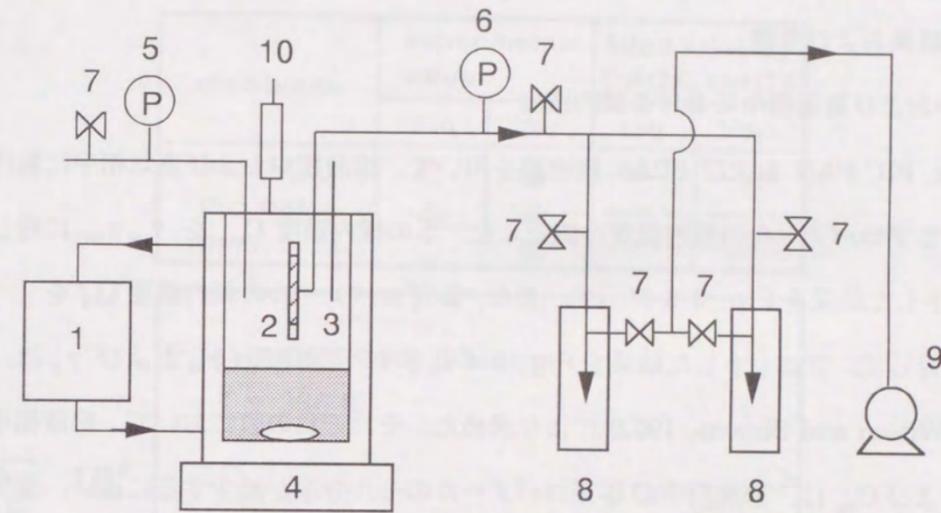
(a) PIC-PAAc membrane (b) PIC-PAN membrane (c) PPAc membrane

Fig. 3.1 Scanning electron micrograph of PIC-PAAc, PIC-PAN and PPAc membrane

Table 3.1 Some specifications of membranes

membrane	composite		asymmetric
	PIC-PAAc	PIC-PAN	
	PAAc / PES	partially hydrolyzed PAN	PPAc
amount of carboxyl group [kmol · m <sup>-3</sup> ]	0.22	0.48	-
total thickness [μm]	41	59	58
thickness of skin layer <sup>a)</sup> [μm]	0.2	1.0	1.0

a) Thickness of skin layer was measured by SEM observation.



1. Thermostat
2. Membrane
3. Thermometer
4. Magnetic stirrer
5. Baratron gage
6. Vacuum gage
7. Valve
8. Cold trap
9. Vacuum pump
10. Condenser

Fig. 3.2 Schematic diagram of apparatus for vapor permeation experiment

集して、各成分を分析した。膜内へ溶解した水および 2-プロパノールのモル数と膜体積から、水および 2-プロパノールの膜内濃度を決定した。水/2-プロパノール混合物中の水および 2-プロパノールの分析は、先に記述したガスクロマトグラフを用いた。

### 3.1.3 実験結果および考察

#### A 溶液相中および蒸気相中における膜内濃度

PIC-PAAc, PIC-PAN および PPAc 緻密膜を用いて、溶液相中および蒸気相中における水および 2-プロパノールの膜内濃度を測定した。水の膜内濃度  $C_{we}$  を  $\gamma_w x_{1w}$  に対して、プロットした結果を Fig. 3.3 に示す。また、2-プロパノールの膜内濃度  $C_{pe}$  を  $\gamma_p x_{1p}$  値に対して、プロットした結果を Fig. 3.4 に示す。ここで、 $\gamma_w$  および  $\gamma_p$  は、Wilson 式 (Wilson and Simons, 1952) により求めた。それぞれの膜において、溶液相中の  $C_{we}$  および  $C_{pe}$  は、溶液相中の 2-プロパノールのモル分率が減少するに従い、蒸気相中の値よりも大きくなった。これは、溶液単位体積あたりの水および 2-プロパノール分子のモル数が、蒸気単位体積あたりのモル数に比べて、大きいためであると考えられる。また、Figs. 3.3, 3.4 に示したように、PIC-PAAc および PIC-PAN においては、PPAc に比べて、溶液中と蒸気中における  $C_{we}$  および  $C_{pe}$  値の違いは、顕著なものとなった。それぞれの膜への水および 2-プロパノールの溶解度の違いは、以下の理由によるものと考えられる。PIC-PAAc および PIC-PAN 膜は、カルボキシル基とポリカチオンとの間に形成されたイオンコンプレックスのために、より親水性になったためと考えられる。また、膜を構成する高分子のガラス転移温度が異なることによるものと考えられる。PIC-PAAc および PIC-PAN 膜の膜素材であるポリアクリル酸およびポリアクリロニトリルのガラス転移温度  $T_g$  は、それぞれ、379 および 398 K である。一方、ポリパラバン酸の  $T_g$  は、約 550 K である (Polymer Handbook, 1988)。このため、PIC-PAAc および PIC-PAN 膜の場合、PPAc 膜に比べて、膜内に存在する非結晶な部分が多く存在するものと考えられ、PIC-PAAc および PIC-PAN 膜への水および 2-プロパノールの溶解度が、PPAc 膜に比べて高くなったものと考えられる。

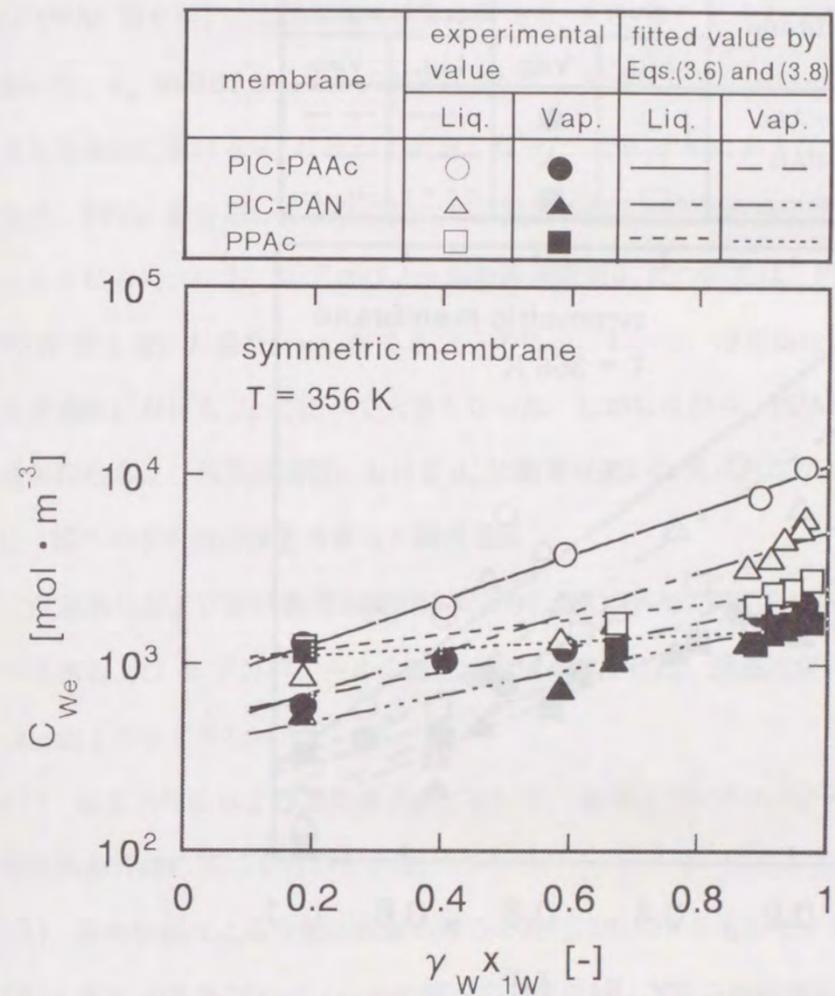


Fig. 3.3 Plots of  $C_{we}$  values against  $\gamma_w x_{1w}$  values in solution in solubility measurements using PIC-PAAc, PIC-PAN and PPAc dense membranes in liquid phase and vapor phase

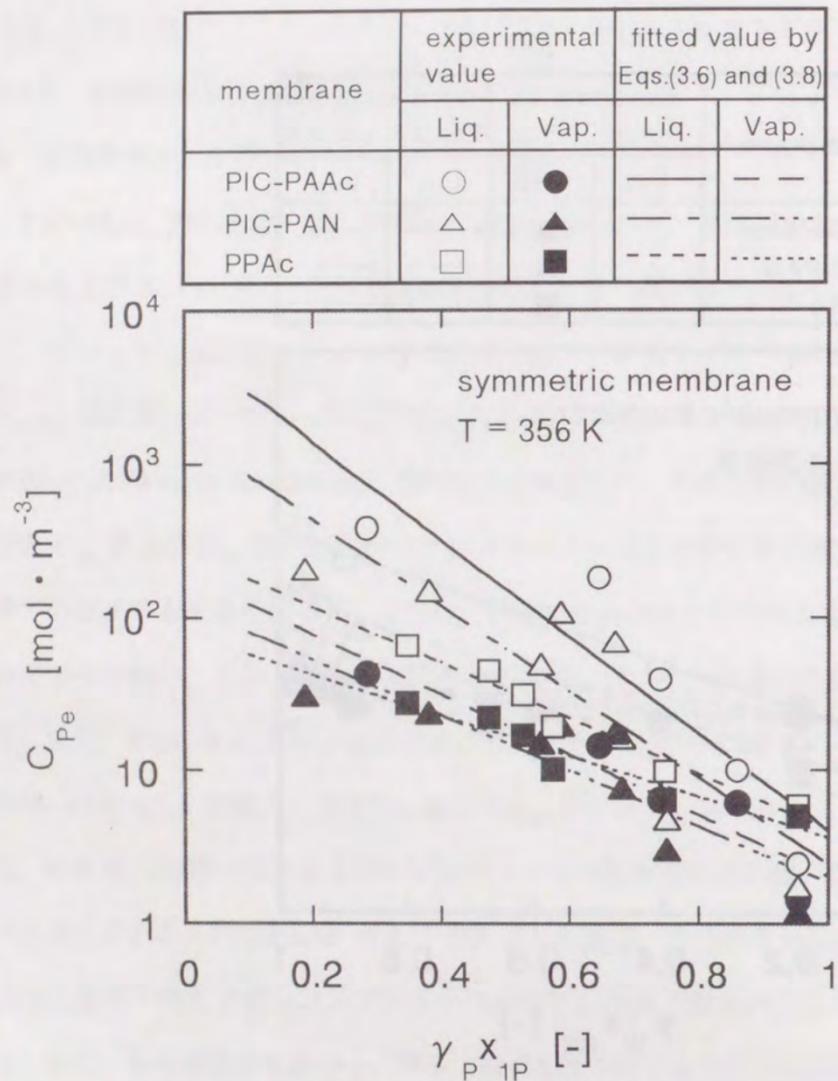


Fig. 3.4 Plots of  $C_{Pe}$  values against  $\gamma_P x_{1P}$  values in solution in solubility measurements using PIC-PAAc, PIC-PAN and PPAc dense membranes in liquid phase and vapor phase

### B 透過流束に及ぼす供給液中の2-プロパノールのモル分率の影響

浸透気化法および蒸気透過法における水および2-プロパノールの透過流束に及ぼす供給液中の2-プロパノールのモル分率  $x_{1P}$  の影響を検討した。PIC-PAAc, PIC-PAN および PPAc 膜を用いた時の結果を, Figs. 3.5, 3.6, 3.7 にそれぞれ示す。すべての膜において,  $x_{1P}$  が 0.07 から 0.9 の範囲において, 浸透気化法における水の透過流束  $J_w$  は, 蒸気透過法における  $J_w$  に比べて大きくなった。PIC-PAAc および PIC-PAN 膜を用いた場合, PPAc 膜を用いた場合に比べて, 浸透気化法と蒸気透過法における  $J_w$  の違いは大きくなった。一方, 2-プロパノールの透過流束  $J_p$  については, PIC-PAAc および PIC-PAN 膜を用いた場合,  $x_{1P}$  が 0.6 以下の場合において, 浸透気化法における  $J_p$  は, 蒸気透過法における  $J_p$  に比べて大きくなった。しかしながら, PPAc 膜を用いた場合, 浸透気化法および蒸気透過法における  $J_p$  に顕著な違いは見られなかった。

### C 膜への水の溶解度を考慮した膜透過式

浸透気化および蒸気透過実験の結果より, PIC-PAAc, PIC-PAN および PPAc 膜における水および2-プロパノールの透過流束式を導出した。透過流束式の導出の際においては, 以下の仮定を行った。

- (1) 浸透気化法および蒸気透過法において, 水および2-プロパノールの膜透過現象は, 溶解拡散理論に基づくものとする。
- (2) 膜の膨潤による分離活性層の厚みの変化は無視するものとする。
- (3) 水および2-プロパノールの膜への分配係数は, 膜の供給側および透過側において, それぞれ等しいとする。
- (4) 蒸気透過法における供給蒸気は, 溶液と気液平衡状態にあるものとする。

仮定(1)より, 成分  $i$  の透過流束は, 次式で表現できる。

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dz} \quad (i=W, P) \quad (3.1)$$

水および2-プロパノールの膜内拡散係数は, 水の膜内濃度の指数関数でそれぞれ, 次

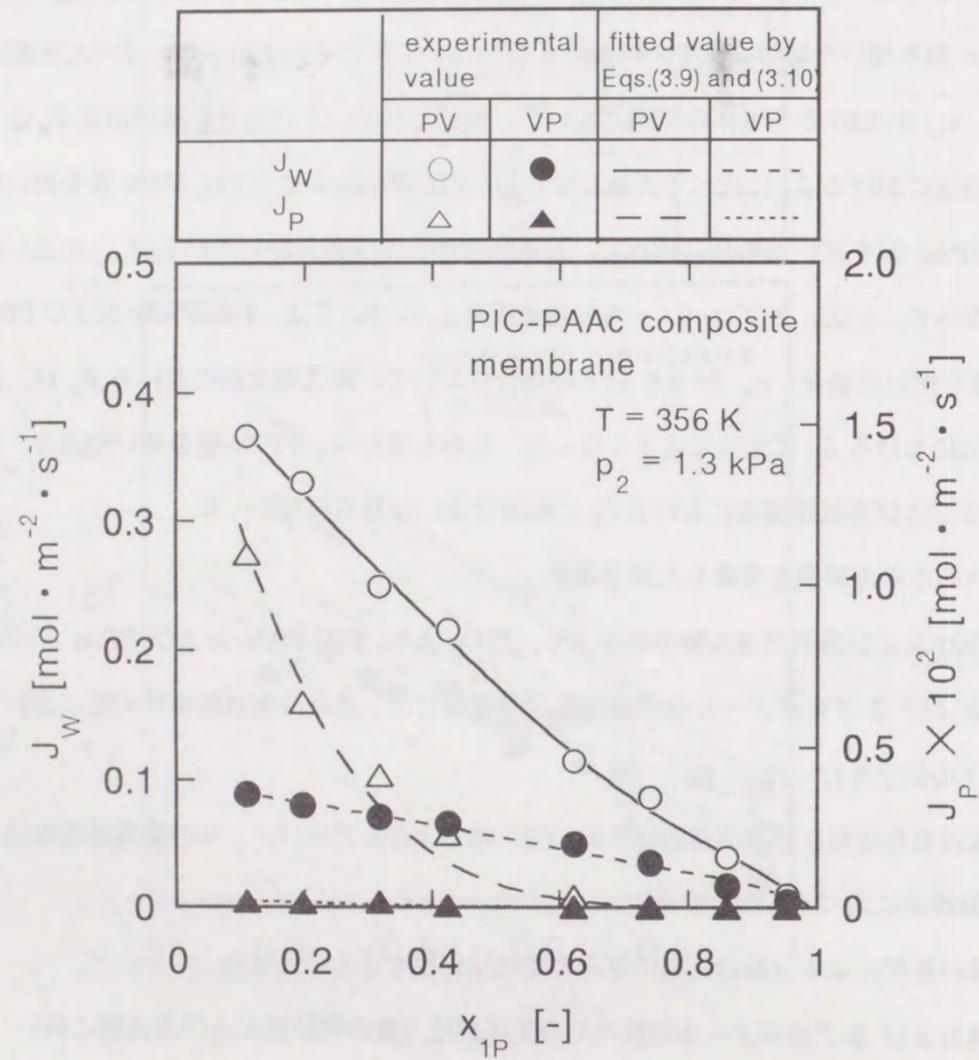


Fig. 3.5 Effects of  $x_{1P}$  values on  $J_W$  and  $J_P$  values in PV and VP experiments using PIC-PAAc composite membrane

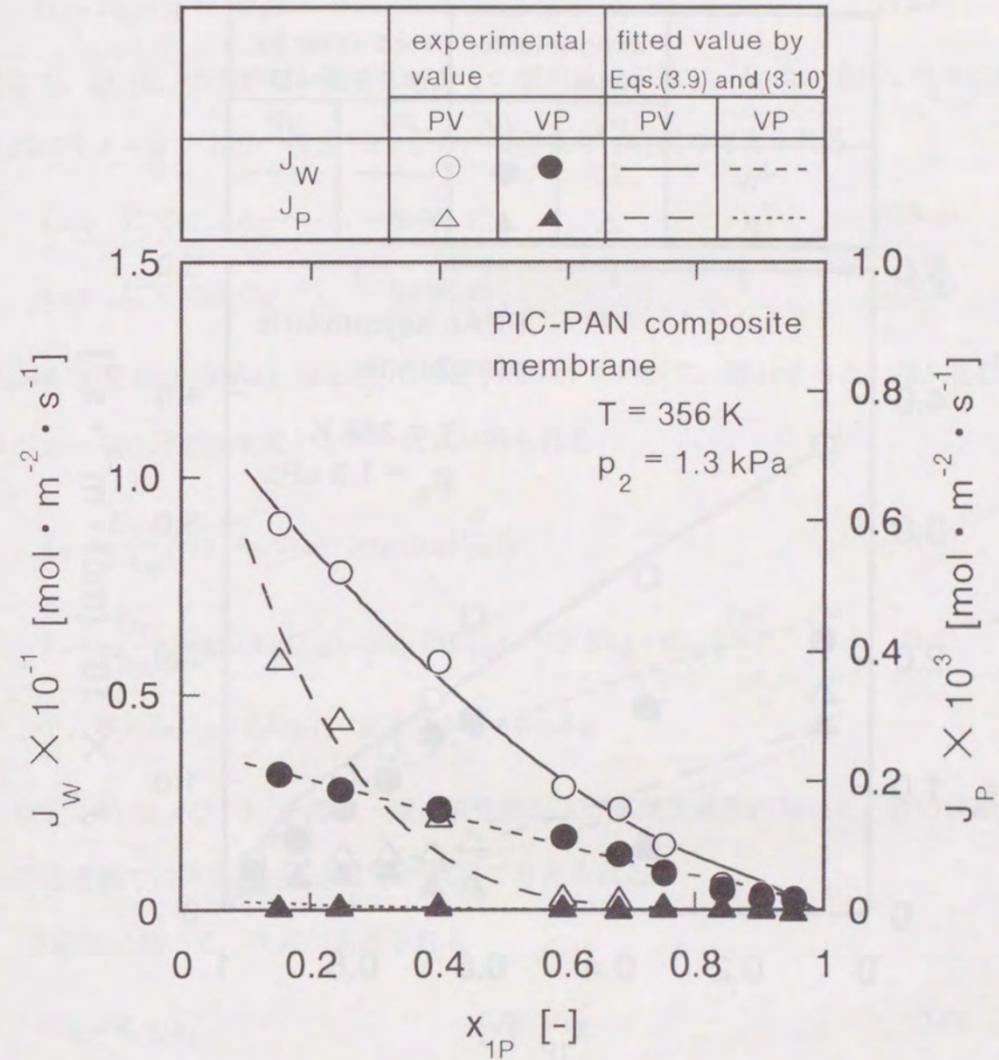


Fig. 3.6 Effects of  $x_{1P}$  values on  $J_w$  and  $J_p$  values in PV and VP experiments using PIC-PAN composite membrane

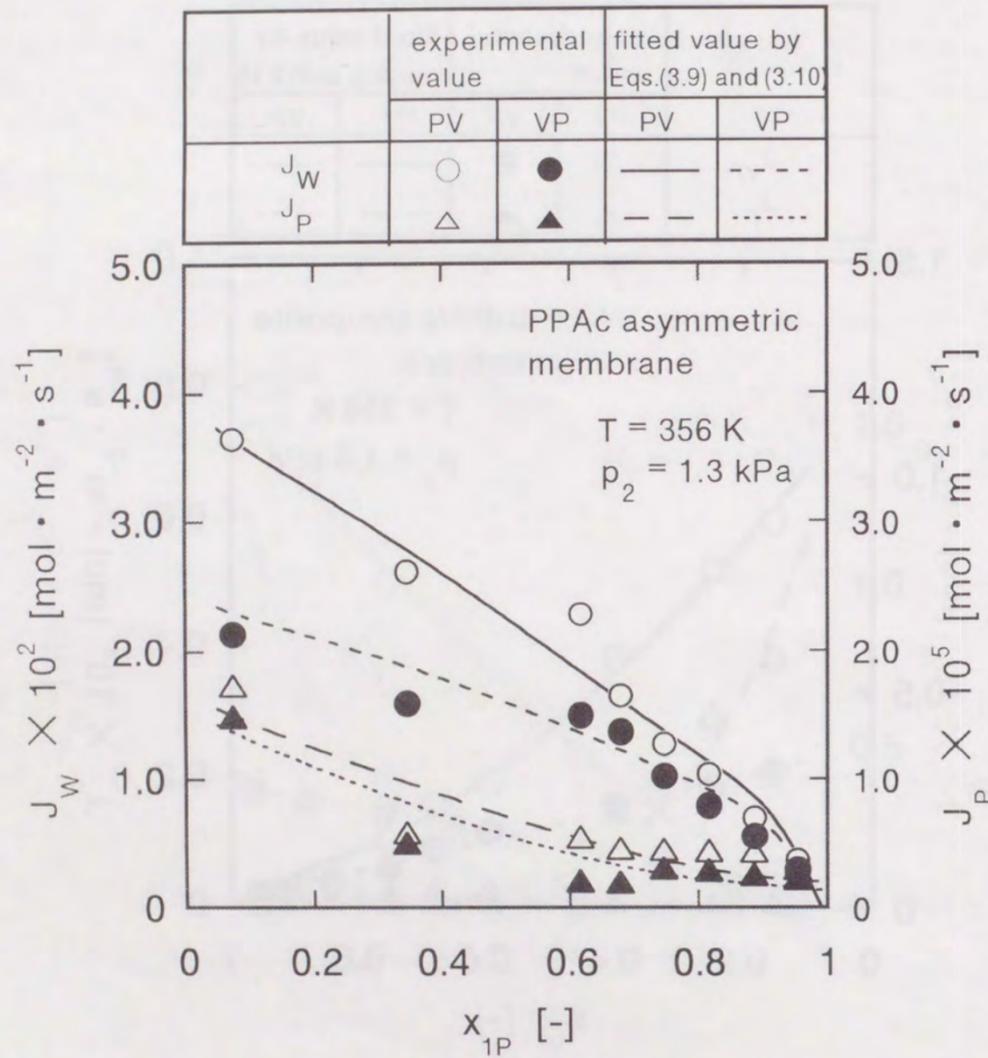


Fig. 3.7 Effects of  $x_{1P}$  values on  $J_W$  and  $J_P$  values in PV and VP experiments using PPAc asymmetric membrane

式で表現した.

$$D_W = D_{W0} \exp(A_W C_W) \quad (3.2-a)$$

$$D_P = D_{P0} \exp(A_P C_W) \quad (3.2-b)$$

ここで,  $D_{i0}$  は, 膨潤がない場合の成分  $i$  の膜内拡散係数で,  $A_i$  は, 成分  $i$  の水に対する膨潤パラメータである. 仮定 (2) より, 境界条件は次式で与えられる.

$$z = 0 \text{ にて } C_i = C_{1i} \quad (i=W, P) \quad (3.3-a)$$

$$z = \delta \text{ にて } C_i = C_{2i} \quad (i=W, P) \quad (3.3-b)$$

Eq. (3.1) を Eqs. (3.2-a), (3.2-b), (3.3-a), (3.3-b) を用いて, 積分すると, 水および 2-プロパノールの透過流束として, 次式が得られる.

$$J_W = \frac{D_{W0}}{\delta A_W} \{ \exp(A_W C_{1W}) - \exp(A_W C_{2W}) \} \quad (3.4)$$

$$J_P = \frac{D_{P0}}{\delta A_W M} \left[ \exp(A_W C_{1W}) - \left\{ \exp(N C_{1W}) + M N (C_{2P} - C_{1P}) \right\}^{\frac{A_W}{N}} \right] \quad (3.5)$$

ここで,  $M = J_W D_{P0} / J_P D_{W0}$ , および  $N = A_W - A_P$ .

仮定 (3) および (4) に従い, 浸透気化法および蒸気透過法において, 膜の供給側および透過側での平衡は, それぞれ次式にて与えられる.

供給側において, 次式が適用される.

$$C_{1i} = K_i \gamma_i x_{1i} \quad (i=W, P) \quad (3.6)$$

透過側において, 次式が適用される.

$$C_{2i} = K_i \frac{p_2 x_{2i}}{p_{vi}} \exp \frac{v_i (p_{vi} - p_{1i})}{RT} \quad (i=W, P) \quad (3.7)$$

Eq. (3.6) 中の  $C_{1W}$  および  $C_{1P}$  は, 溶解度測定実験で得られた  $C_{we}$  および  $C_{pe}$  にそれぞれ等しいと仮定して,  $K_W$  および  $K_P$  の値は, それぞれ次式にて求めた.

$$K_i = \frac{a_i \exp(b_i \gamma_i x_{1i})}{\gamma_i x_{1i}} \quad (i=W, P) \quad (3.8)$$

ここで、 $0.19 \leq \gamma_w x_{1W} \leq 0.97$  および  $0.19 \leq \gamma_p x_{1P} \leq 0.95$ .

式中のパラメータ  $a_w, a_p, b_w$  および  $b_p$  の値は、Figs. 3.3, 3.4 に示した  $C_{we}$  と  $\gamma_w x_{1W}$  および  $C_{pe}$  と  $\gamma_p x_{1P}$  との関係から、実験データに対して、最小自乗法を適用して得た。これらの値を Table 3.2 に示す。本研究における実験条件下においては、Eq. (3.7) 中の  $\exp\{v_i(p_{vi}-p_{1i})/RT\}$  を、1 として仮定した。また、透過液中の水および2-プロパノールのモル分率は、それぞれ 1 および 0 と仮定した。Eqs. (3.6)-(3.8) を Eqs. (3.4), (3.5) に代入すると、浸透気化法および蒸気透過法における水および2-プロパノールの透過流束は、それぞれ次式となる。

$$J_W = \frac{D_{W0}}{\delta A_W} \left[ \exp\{A_W a_w \exp(b_w \gamma_w x_{1W})\} - \exp\left\{\frac{A_W p_2 a_w \exp(b_w \gamma_w x_{1W})}{p_{vw} \gamma_w x_{1W}}\right\} \right] \quad (3.9)$$

$$J_P = \frac{D_{P0}}{\delta A_W M} \times \exp\{A_W a_w \exp(b_w \gamma_w x_{1W})\} - \left[ \exp\{N a_w \exp(b_w \gamma_w x_{1W})\} - MN (a_p \exp(b_p \gamma_p x_{1P})) \right]^{\frac{A_W}{N}} \quad (3.10)$$

ここで、 $x_{1W} + x_{1P} = 1$

Eq. (3.9) 中の  $p_{vw}$  値は、Antoine 式 (Kagaku Kogaku Binran, 1988) により算出した。

#### D 膜透過式の適用および膜内拡散係数の推算

Figs. 3.5, 3.6, 3.7 に示した各線は、浸透気化および蒸気透過実験での、水および2-プロパノールの透過流束のデータに対して、Eqs. (3.9), (3.10) を用いた、最小自乗法によるフィッティング線である。得られたパラメータ  $D_{W0}, D_{P0}, A_W$  および  $A_P$  値を Table 3.3 に示す。浸透気化法における  $D_{W0}, D_{P0}, A_W$  および  $A_P$  の値は、蒸気透過実験で得られた値と、ほぼ一致した。この結果から、水により膜が膨潤しない場合、浸透気化法と蒸気透過法における水および2-プロパノールの透過流束は、一致することがわかった。浸透気化法と蒸気透過法における  $A_P$  の値は、浸透気化法と蒸気透過法における  $A_W$  の値

Table 3.2 Estimated values of  $a_w, a_p, b_w$  and  $b_p$

	symmetric membrane		
	PIC-PAAc	PIC-PAN	PPAc
in liquid phase			
$a_w \times 10^{-2}$ [mol · m <sup>-3</sup> ]	7.31	4.25	9.77
$a_p \times 10^{-2}$ [mol · m <sup>-3</sup> ]	5.95	1.60	2.73
$b_w$ [-]	2.73	2.47	0.96
$b_p$ [-]	-7.30	-6.49	-4.20
in vapor phase			
$a_w \times 10^{-2}$ [mol · m <sup>-3</sup> ]	4.93	3.55	10.1
$a_p \times 10^{-2}$ [mol · m <sup>-3</sup> ]	1.93	1.23	0.78
$b_w$ [-]	1.52	1.62	0.85
$b_p$ [-]	-4.55	-4.19	-3.06

Table 3.3 Estimated values of  $D_{w0}$ ,  $D_{p0}$ ,  $A_w$  and  $A_p$  in pervaporation and vapor permeation experiments

Membrane	PIC-PAAc	PIC-PAN	PPAc
Pervaporation			
$D_{w0} \times 10^{12}$ [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]	4.97	9.02	4.13
$D_{p0} \times 10^{13}$ [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]	0.45	0.28	2.30
$A_w \times 10^4$ [ $m^3 \cdot mol^{-1}$ ]	0.91	3.87	9.09
$A_p \times 10^3$ [ $m^3 \cdot mol^{-1}$ ]	0.87	1.88	0.55
Vapor permeation			
$D_{w0} \times 10^{12}$ [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]	5.03	8.69	3.89
$D_{p0} \times 10^{13}$ [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]	0.44	0.24	2.01
$A_w \times 10^4$ [ $m^3 \cdot mol^{-1}$ ]	1.19	4.17	7.56
$A_p \times 10^3$ [ $m^3 \cdot mol^{-1}$ ]	0.98	2.20	0.54

よりも大きくなった. PIC-PAAc および PIC-PAN 膜を用いた場合, 浸透気化法と蒸気透過法における  $A_p$  と  $A_w$  の差は, PPAc 膜に比べて大きくなった. 本研究で用いた膜の中で, PIC-PAN 膜は, 浸透気化法および蒸気透過法において, 最も高い  $D_{w0}$  値および最も低い  $D_{p0}$  値を示した. PIC-PAN 膜は, カルボキシルアニオンとポリカチオンがイオンコンプレックスを形成し, さらに, PIC-PAAc 膜に比べて, カルボキシル基の量が多いためと考えられる.

#### E 浸透気化法および蒸気透過法における膜分離効率の比較

PIC-PAN 膜を用いて, 水/2-プロパノール混合液の浸透気化実験および蒸気透過実験を行った際の, 全透過流束  $J_T$  に及ぼす供給液中の 2-プロパノールのモル分率  $x_{1P}$  の影響を Fig. 3.8 に示す. ここで,  $J_T$  は次式により求めた.

$$J_T = J_W + J_P \quad (3.11)$$

供給液中の 2-プロパノールのモル分率が 0.9 以下の範囲において, 浸透気化法における  $J_T$  は, 蒸気透過法における  $J_T$  よりも大きくなり, その差は, 供給液中の 2-プロパノールのモル分率が減少するにつれ, 大きくなった. PIC-PAN 膜表面においては, カルボキシル基とアンモニウム基がイオンコンプレックスを形成するため, 膜への水の溶解性が高くなることから, 膜の供給側で溶液に接する浸透気化法においては, 蒸気に接する蒸気透過法に比べて, 膜の膨潤効果が顕著になるため, 浸透気化法における  $J_T$  が大きくなったものと思われる.

Fig. 3.9 に, 分離係数  $\alpha$  に及ぼす  $x_{1P}$  の影響を示す. ここで,  $\alpha$  は次式にて定義される.

$$\alpha = \frac{J_W / J_P}{x_{1W} / x_{1P}} \quad (3.12)$$

$x_{1P}$  が約 0.7 以上の範囲において, 浸透気化法における  $\alpha$  値は, 蒸気透過法に比べて大きくなった. 一方, 供給液中の 2-プロパノールのモル分率が減少するに従い, 浸透気化法における  $\alpha$  値は, 蒸気透過法よりも低い値を示した.

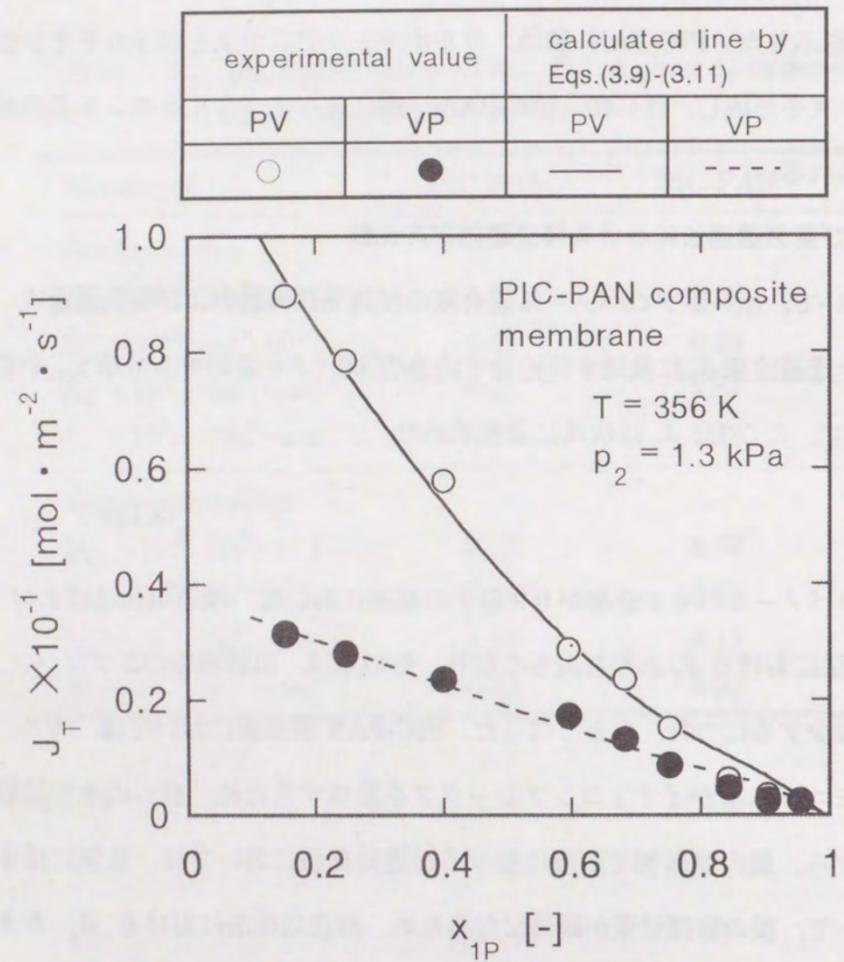


Fig. 3.8 Effects of  $x_{1P}$  values on  $J_T$  values in PV and VP experiments

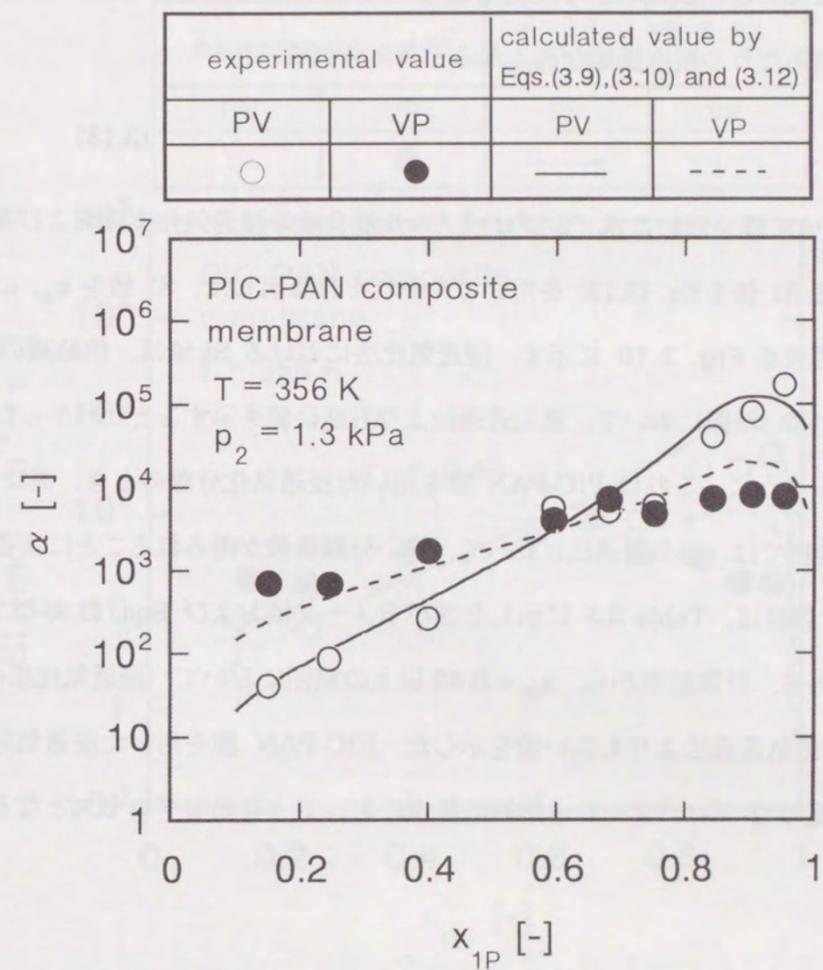


Fig. 3.9 Effects of  $x_{1P}$  values on  $\alpha$  values in PV and VP experiments

浸透気化法および蒸気透過法における膜分離効率を比較する上では、全透過流束および分離係数の両方を同時に評価する必要がある。そこで、全透過流束と分離係数との積からなる膜分離指数 SI を、次式のように提案した。PIC-PAN 膜においては、SI 値が高いと、単位膜面積あたりの脱水性能が高くなると考えられる。

$$SI = J_T \times \alpha \quad (3.13)$$

本節では、PIC-PAN 膜を用いた水/2-プロパノール混合液の浸透気化実験および蒸気透過実験における SI 値を Eq. (3.13) を用いて、それぞれ算出した。SI 値を  $x_{1P}$  に対してプロットした結果を Fig. 3.10 に示す。浸透気化法における SI 値は、供給液の 2-プロパノール濃度が高い範囲において、蒸気透過法よりも高い値を示すことがわかった。Fig. 3.9 に示されるように、これは PIC-PAN 膜を用いた浸透気化分離のとき、高い 2-プロパノール濃度範囲では、蒸気透過法に比べて、高い分離係数が得られることによる。

Fig. 3.10 に示す各線は、Table 3.3 に示した各パラメータ値および Eqs. (3.9)-(3.13) を用いた計算線である。計算結果から、 $x_{1P} = 0.43$  以上の範囲において、浸透気化法における SI 値が、蒸気透過法よりも高い値を示した。PIC-PAN 膜を用いた浸透気化分離は、比較的高濃度の 2-プロパノール水溶液の脱水において、有効なプロセスとなるものと思われる。

### 3.1.4 結言

二種類のポリイオンコンプレックス膜およびポリパラバン酸非対称膜を調製し、浸透気化法および蒸気透過法による水/2-プロパノール混合物の分離を行ったところ、以下のことがわかった。

- (1) PIC-PAAc, PIC-PAN および PPAc 対称膜を用いて、溶液相中および蒸気相中での膜への水および 2-プロパノールの溶解度を測定した結果、溶液相中における水および 2-プロパノールの膜内濃度は、蒸気相中に比べて大きな値を示した。PIC-PAAc および PIC-PAN 膜を用いた場合、PPAc 膜を用いた場合に比べて、溶液相中と蒸気相中にお

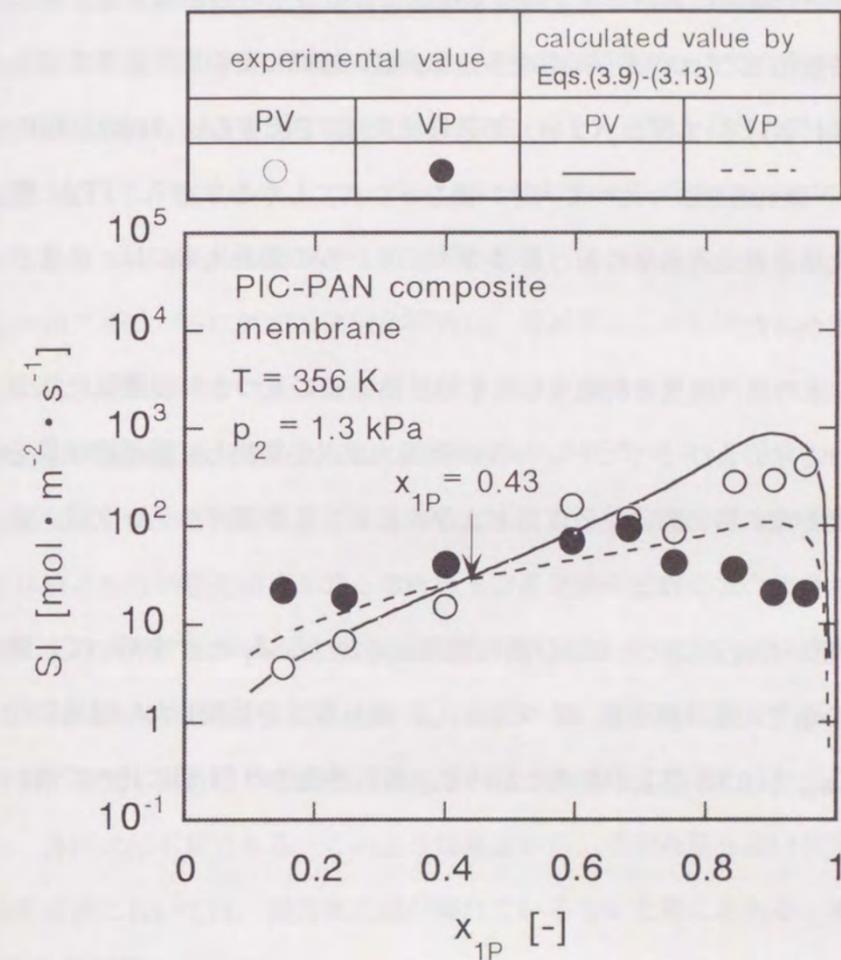


Fig. 3.10 Plots of SI values against  $x_{1P}$  values in PV and VP experiments

ける水および 2-プロパノールの膜内濃度の違いは、溶液中の 2-プロパノールのモル分率が低い範囲において、大きくなる傾向を示した。

(2) いずれの膜を用いた場合においても、浸透気化法における水の透過流束は、蒸気透過法に比べて、供給液の 2-プロパノールのモル分率が低い範囲において、大きくなった。一方、浸透気化法における 2-プロパノールの透過流束は、PIC-PAAc および PIC-PAN 膜を用いた場合、蒸気透過法に比べて大きい値を示した。しかしながら、PPAc 膜においては、浸透気化法と蒸気透過法における 2-プロパノールの透過流束には、あまり顕著な違いは見られなかった。

(3) 膜内拡散係数を水の膜内濃度の関数とした溶解拡散理論に基づき、浸透気化法および蒸気透過法における水および 2-プロパノールの透過流束式を導出し、膜透過現象を解析したところ、膨潤がない時の膜内拡散係数および水に対する膨潤パラメータは、浸透気化法と蒸気透過法において、ほぼ一致することがわかった。

(4) PIC-PAN 膜を用いた浸透気化法および蒸気透過法における  $J_T$  と  $\alpha$  を用いて、膜分離効率を、 $J_T$  と  $\alpha$  の積である分離指数 SI で表わし、両分離法を比較した。浸透気化法における SI 値は、 $x_{1p}$  が 0.43 以上の範囲において、蒸気透過法の SI 値に比べて高い値を示した。

### 3.2 ポリイオンコンプレックス膜を用いた種々の水/アルコール混合液の浸透気化分離

#### 3.2.1 緒言

水選択性透過膜を用いた水/アルコール混合物の浸透気化分離においては、アルコールの種類により、透過流束および分離係数は、異なる値を示すことが報告されている (Hung and Jarvis, 1970 ; Ruckenstein and Sun, 1994)。Hung and Jarvis (1970) は、セロファンおよびポリビニルアルコール膜を用いて、種々の水/アルコール混合物の浸透気化実験を行ない、アルコールの炭素数が増加するに従い、分離係数は、増加するこ

とを報告している。これは、アルコールの炭素数が増加するに従い、アルコールの分子径が、水の分子径に比べて大きくなり、アルコールの膜内の拡散性が抑制されるためであると結論付けている。しかしながら、これまでに報告された研究の多くは、アルコールの種類と透過流束および分離係数との定性的な関係についてのみで、膜への溶解度や、膜内の拡散性との定量的な関係については、ほとんど明かにされていなかった。第2章、2節において、種々の水/アルコール混合物におけるポリイオンコンプレックス膜への水およびアルコールの溶解度を測定した結果、アルコールの炭素数が増加するに従い、膜へのアルコールに対する選択溶解性は、増加することを述べた。また、第3章、1節において、ポリイオンコンプレックス膜を用いた水/2-プロパノール混合物の浸透気化分離および蒸気透過分離を比較し、供給液中の 2-プロパノール濃度が高い範囲において、浸透気化分離が有利であることを示した。また、実用化を考えた場合、膜モジュール単位体積あたりの膜充填率が高くできる中空糸膜の開発が必要となる。前述した蒸気透過法により水/アルコール混合物の分離を行う場合、中空糸内側に蒸気を供給する内圧式は、中空糸内で凝縮が起こるため蒸気の安定した供給は困難である。このため、中空糸外側に蒸気を供給し、中空糸内側を減圧にする外圧式が考えられるが、膜強度の問題から、外圧式は不利である。このような観点から、中空糸膜を用いた水/アルコール混合物の分離においては、浸透気化法が優れているものと考えられる。本節では、ポリイオンコンプレックス中空糸膜を調製し、浸透気化法による種々の水/アルコール混合物の分離を行い、種々の水/アルコール混合物の浸透気化分離に及ぼすアルコールの種類による影響を調べた。また、水およびアルコールの膜内濃度を測定し、第3章、1節で導出した膜透過式を用いて、水およびアルコールの膜内拡散係数および膨潤パラメータを評価した。得られた結果をもとに、膜内拡散係数および膨潤パラメータに及ぼすアルコールの種類による影響について検討した。

#### 3.2.2 実験操作

##### A ポリイオンコンプレックス中空糸膜の調製

ポリアクリロニトリル中空糸膜(ダイセル化学工業(株)製, 分画分子量: 150,000) を  $0.45 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  の水酸化ナトリウム水溶液で  $353 \text{ K}$ ,  $50 \text{ min}$  間加水分解した後, ポリカチオン(PCA-107) の  $2 \text{ wt}\%$  水溶液に  $2\text{-}3$  日間浸漬し, イオンコンプレックス化を行った. Fig. 3.11 に, 走査型電子顕微鏡写真による PIC-PAN-H 膜の断面図を示す. 得られた PIC-PAN-H 膜を用いて, 膜面積  $2.83 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  のモジュール(中空糸膜長さ  $9 \times 10^2 \text{ m}$ , 中空糸膜本数 20, PIC-M1 と略称)を作製した.

#### B 浸透気化実験

PIC-M1 を用いた浸透気化実験の装置概略図を Fig. 3.12 に示す. 供給液は, 供給液タンクで所定温度に保たれ, 膜モジュール入口へ供給した後, 再び供給液タンクに戻した. 透過液は, 第2章, 1節, 2.C に記述した方法と同様の方法で捕集した. アルコールは, エタノール(ナカライテスク(株)製, EtOH と略称), 1-プロパノール(和光純薬工業(株)製, 1-PrOH と略称), 2-プロパノール(和光純薬工業(株)製, 2-PrOH と略称), 1-ブタノール(和光純薬工業(株)製, 1-BuOH と略称)の四種類を用いた. 供給液のアルコールのモル分率  $0.06\text{-}0.994$ , 供給液温度  $343 \text{ K}$ , 供給液流量  $6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , 供給側圧力  $101.3 \text{ kPa}$ , 透過側圧力  $1.3 \text{ kPa}$  の条件下で行った. 供給液および透過液中の水およびアルコールの分析には, 先に記述したガスクロマトグラフを用いた.

#### C 膜内濃度測定

第2章, 2節, 2.A に記述した PIC 膜を用いて行った. 水およびアルコールの膜内濃度は, 膜を  $343 \text{ K}$  の種々の水/アルコール混合液中に  $8$  時間浸漬し, 第3章, 1節, 2.C に記述した方法と, 同様の方法にて求めた.

#### 3.2.3 実験結果および考察

##### A 透過流束に及ぼす供給液中のアルコールのモル分率の影響

PIC-M1 を用いて,  $T = 343 \text{ K}$ ,  $p_2 = 1.3 \text{ kPa}$  にて, エタノール, 1-プロパノール, 2-プロパノールおよび 1-ブタノールそれぞれと水との混合物の浸透気化分離を行った. 水の透過流束  $J_w$  およびアルコールの透過流束  $J_A$  に及ぼす供給液中のアルコールのモル分

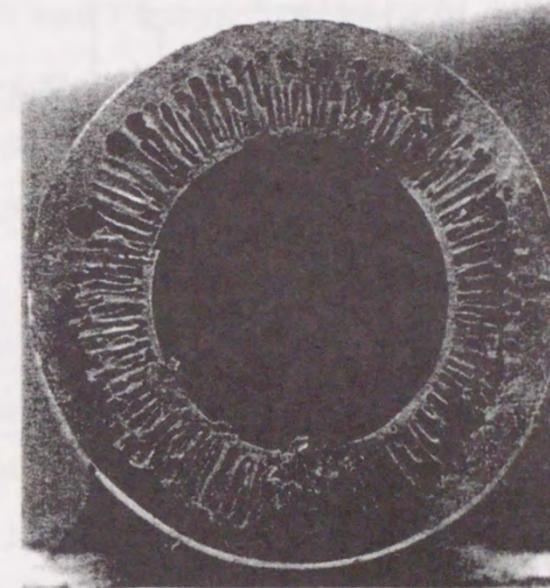
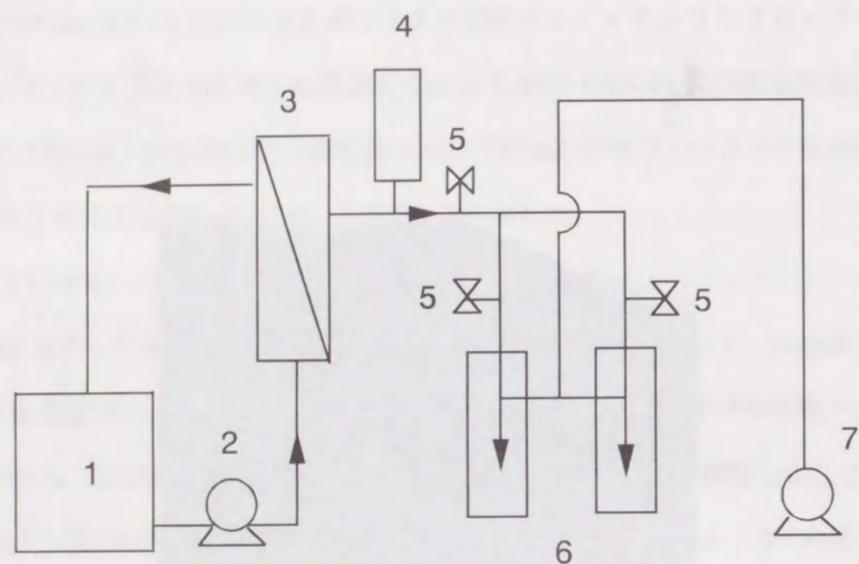


Fig. 3.11 Scanning electron micrograph of PIC-PAN-H membrane



- |                    |                |
|--------------------|----------------|
| 1. Feed tank       | 5. Valve       |
| 2. Feed pump       | 6. Cold trap   |
| 3. Membrane module | 7. Vacuum pump |
| 4. Vacuum gage     |                |

Fig. 3.12 Schematic diagram of apparatus for pervaporation experiment

率  $x_{1A}$  の影響を、それぞれ Figs. 3.13, 3.14 に示す。  $J_w$  および  $J_A$  は、  $x_{1A}$  の減少とともに、増加する傾向を示した。供給液中のアルコールのモル分率が低い範囲では、水による膜の膨潤効果が顕著であるため、水およびアルコールの透過流束が増加したものと考えられる。  $J_w$  はアルコールの種類によらず、ほぼ同じ値を示したが、  $J_A$  はアルコールの炭素数の増加とともに、減少する傾向を示した。

#### B 膜内濃度に及ぼす溶液中のアルコールのモル分率の影響

PIC 膜を用いた種々の水/アルコール混合液における溶解度測定から、水およびアルコールの膜内の供給側濃度  $C_{we}$ ,  $C_{Ae}$  をそれぞれ求めた。水の膜内濃度  $C_{we}$  と溶液中の水のモル分率  $x_{1w}$ 、および活量係数  $\gamma_w$  の積  $\gamma_w x_{1w}$  との関係を Fig. 3.15 に示す。また、アルコールの膜内濃度  $C_{Ae}$  と溶液のアルコールのモル分率  $x_{1A}$  および活量係数  $\gamma_A$  の積  $\gamma_A x_{1A}$  との関係を Fig. 3.16 に示す。ここで、水およびアルコールの活量係数  $\gamma_w$ ,  $\gamma_A$  は Wilson 式 (Kagaku Kogaku Binran, 1988) を用いて求めた。  $C_{we}$  は  $\gamma_w x_{1w}$  の増加とともに、増加する傾向を示した。一方、  $C_{1A}$  は  $\gamma_A x_{1A}$  の増加とともに、減少する傾向を示した。以上の結果より、Eq. (3.6) 中の  $C_{1w}$  および  $C_{1A}$  は、溶解度測定実験で得られた  $C_{we}$  および  $C_{Ae}$  にそれぞれ等しいと仮定して、  $K_w$  および  $K_A$  の値は、それぞれ次式にて求めた。

$$K_w = \frac{c \exp(d \gamma_w x_{1w})}{\gamma_w x_{1w}} \quad (0.15 \leq \gamma_w x_{1w} \leq 1) \quad (3.14)$$

$$K_A = \frac{e \gamma_A x_{1A} + f}{\gamma_A x_{1A}} \quad (0.2 \leq \gamma_A x_{1A} \leq 0.9) \quad (3.15)$$

式中のパラメータ  $c$ ,  $d$ ,  $e$  および  $f$  の値は、Figs. 3.15, 3.16 に示した  $C_{we}$  と  $\gamma_w x_{1w}$  および  $C_{Ae}$  と  $\gamma_A x_{1A}$  との関係から、実験データに対して、最小自乗法を適用して得た。これらの値を Table 3.4 に示す。本研究における実験条件下においては、Eq. (3.7) 中の  $\exp\{v_i(p_{vi} - p_{H})/RT\}$  は、1 と仮定した。また、透過液中の水およびアルコールのモル分率は、それぞれ 1 および 0 と仮定した。Eqs. (3.6), (3.7), (3.14), (3.15) を Eqs. (3.4), (3.5) に代入すると、水およびアルコールの透過流束は、それぞれ次式となる。

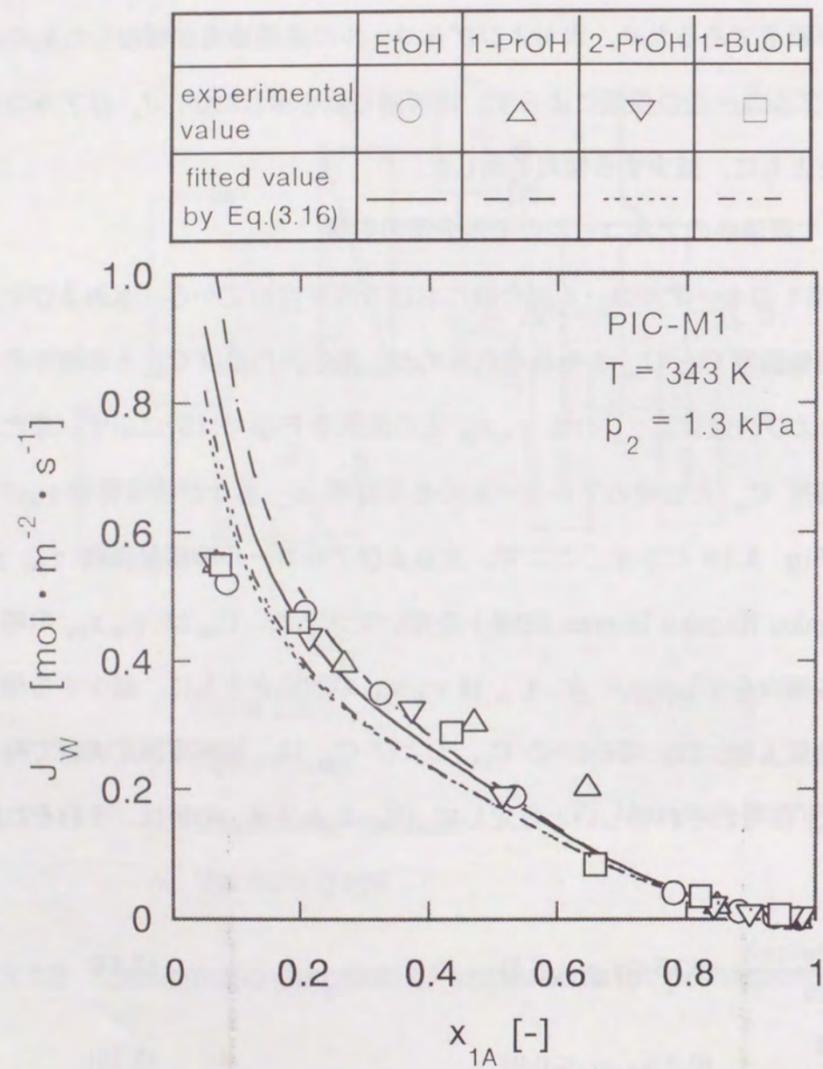


Fig. 3.13 Effect of mole fractions of alcohols in feed solution on flux of alcohols

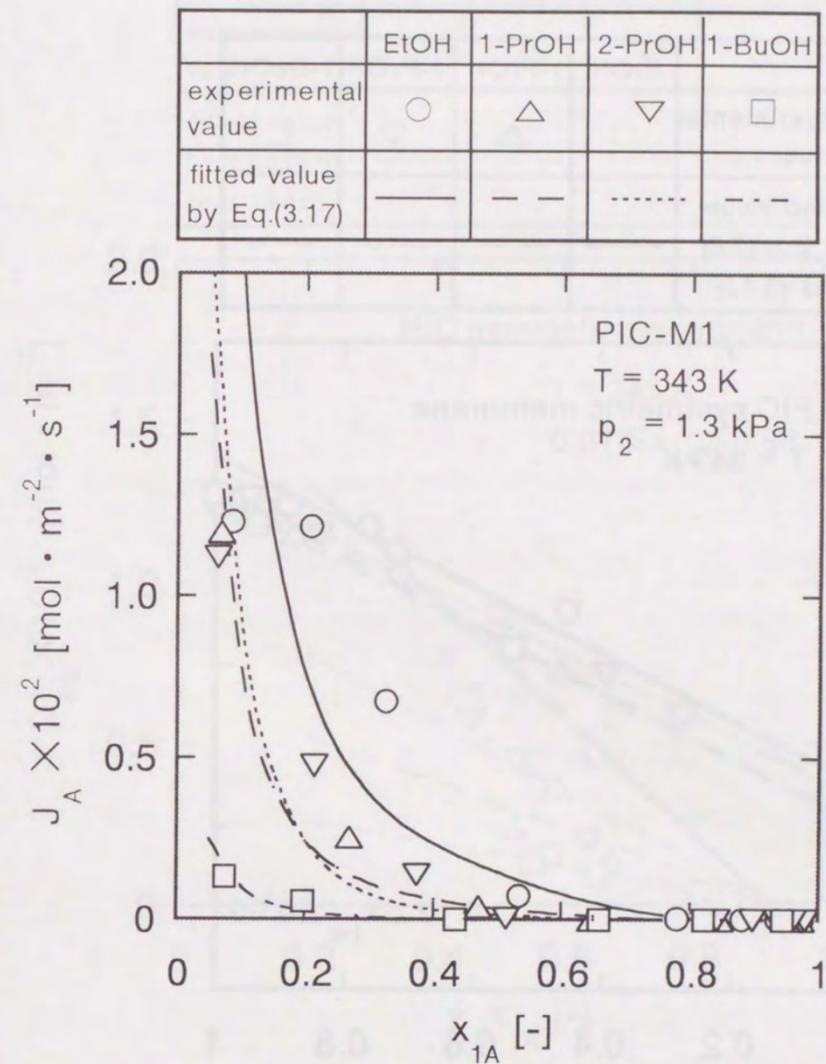


Fig. 3.14 Effect of mole fractions of alcohols in feed solution on flux of alcohols

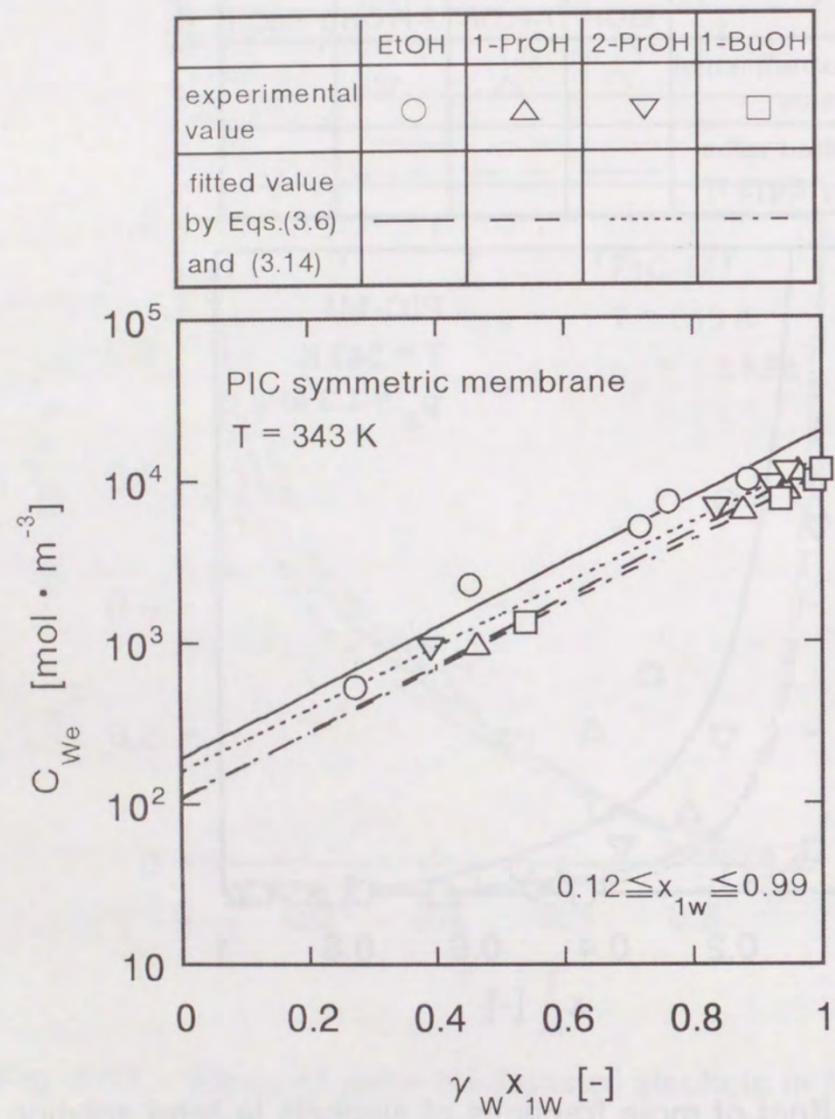


Fig. 3.15 Effect of mole fraction of water in feed solution on internal concentration of water at feed side of membrane

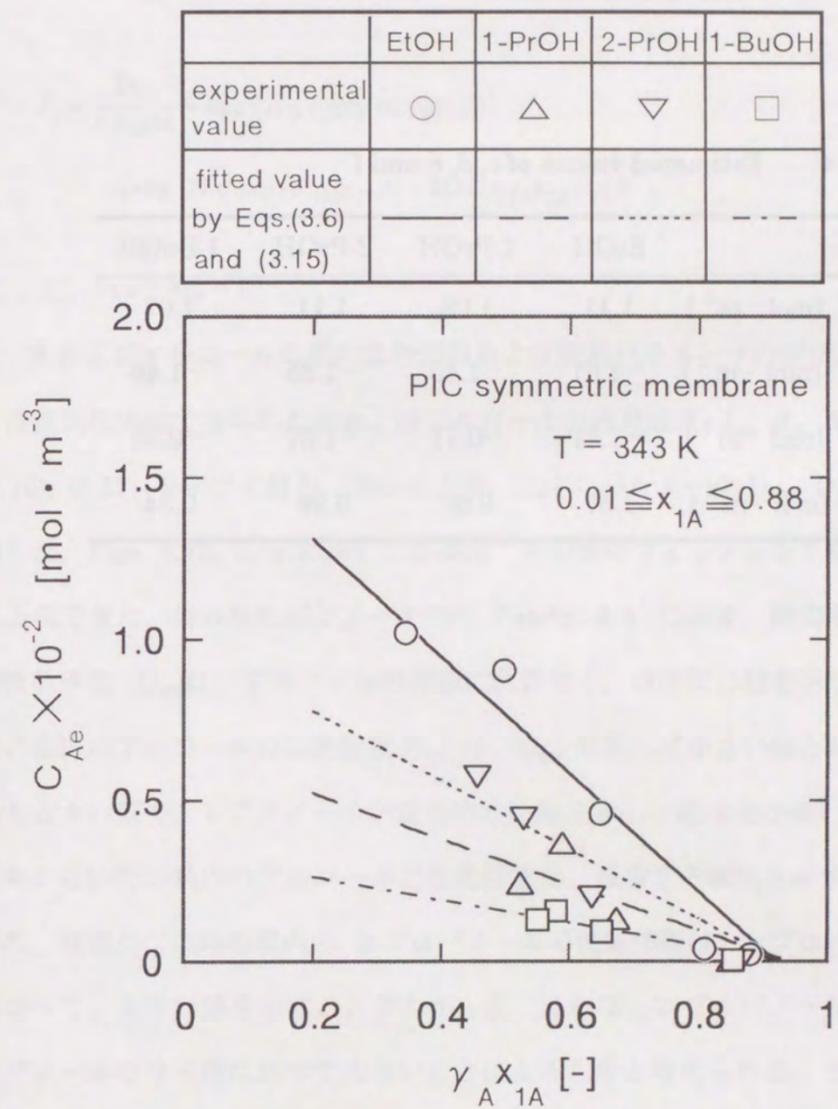


Fig. 3.16 Effect of mole fraction of alcohol in feed solution on internal concentration of alcohol at feed side of membrane

Table 3.4 Estimated values of c, d, e and f

	EtOH	1-PrOH	2-PrOH	1-BuOH
$c \times 10^{-4}$ [mol · m <sup>-3</sup> ]	1.11	1.08	1.11	1.07
$d \times 10^{-3}$ [mol · m <sup>-3</sup> ]	-1.51	-1.45	-1.35	-1.46
$e \times 10^{-2}$ [mol · m <sup>-3</sup> ]	-1.81	-0.71	-1.07	-0.36
$f \times 10^{-2}$ [mol · m <sup>-3</sup> ]	1.67	0.66	0.99	0.34

$$J_w = \frac{D_{w0}}{\delta A_w} \left[ \exp \{A_w c \exp (d \gamma_w x_{1w})\} - \exp \left\{ \frac{A_w p_2 c \exp (d \gamma_w x_{1w})}{P_{vw} \gamma_w x_{1w}} \right\} \right] \quad (3.16)$$

$$J_A = \frac{D_{A0}}{\delta A_w M} \times \exp \{A_w c \exp (d \gamma_w x_{1w})\} - \exp \{N c \exp (d \gamma_w x_{1w})\} - MN (e \gamma_A x_{1A} + f) \left. \right] \frac{A_w}{N} \quad (3.17)$$

ここで,  $x_{1w} + x_{1A} = 1$ .

#### C 水およびアルコールの膜内拡散係数および膨潤パラメータの評価

浸透気化実験で得られた水およびアルコールの透過流束  $J_w$ ,  $J_A$  の値をもとに, Eqs. (3.16), (3.17) を用いて最小二乗法により, 式中のパラメータ  $D_{w0}$ ,  $D_{A0}$ ,  $A_w$ ,  $A_A$  の値を算出した. Figs. 3.13, 3.14 に示した各線は, その際のフィッティング線で, 実験値を良好に表現できた. 得られたパラメータ値を Table 3.5 に示す. 膨潤がない時の膜内の水の拡散係数  $D_{w0}$  は, アルコールの種類に関係なく, ほぼ同じ値を示したが, 膨潤がない時の膜内のアルコールの拡散係数  $D_{A0}$  は,  $D_{w0}$  に比べて小さい値となり, エタノールが最も大きい値を, 1-ブタノールが最も小さい値を示し, 疎水性が高いアルコールほど, 膨潤がない時の膜内のアルコールの拡散係数は, 減少する傾向を示すことがわかった. また, 膨潤がない時の膜内の 2-プロパノールの拡散係数は, 1-プロパノールの拡散係数に比べて, 大きい値を示すことがわかった. これは, 2-プロパノールの分子径は, 1-プロパノールの分子径に比べて小さいことによるものと考えられる. 一方, 水の透過に対する膨潤パラメータ  $A_w$  はアルコールの種類に関係なく, ほぼ同じ値を示した. アルコールの透過に対する膨潤パラメータ  $A_A$  は,  $A_w$  より大きい値を示し, 1-ブタノールが最も大きく, エタノールが最も小さい値を示すことがわかった. 以上の結果から, 水の膜内濃度は, 水よりもアルコールの膜内拡散性に大きく影響していることが示された.

#### D 分離係数に及ぼす供給液中のアルコールのモル分率の影響

水/アルコール混合液の浸透気化分離における分離係数  $\alpha$  は, 次式で定義される.

Table 3.5 Estimated values of  $D_{w0}$ ,  $D_{A0}$ ,  $A_w$  and  $A_A$

	EtOH	1-PrOH	2-PrOH	1-BuOH
$D_{w0} \times 10^9 [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	1.41	1.28	1.31	1.29
$D_{A0} \times 10^{11} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	7.24	2.97	4.83	0.61
$A_w \times 10^4 [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	3.74	3.99	3.75	4.11
$A_A \times 10^3 [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	2.37	4.51	3.01	4.74

$$\alpha = \frac{(J_w)/(J_A)}{(x_{1w})/(x_{1A})} \quad (3.18)$$

PIC-M1を用いて、 $T = 343\text{K}$ 、 $p_2 = 1.3 \text{ kPa}$ にて、種々のアルコール水溶液の浸透気化分離を行った際の分離係数  $\alpha$  に及ぼす供給液中のアルコールのモル分率  $x_{1A}$  の影響を Fig. 3.17 に示す。  $\alpha$  は  $x_{1A}$  の増加とともに大きくなる傾向を示した。また、  $\alpha$  はアルコールの炭素数の増加とともに増大し、エタノールの場合  $x_{1A} = 0.881$  において  $\alpha = 4,000$ 、1-ブタノールの場合  $x_{1A} = 0.822$  において  $\alpha = 190,000$  を示した。図中に示す各線は、Eqs. (3.16)-(3.18) を用いて計算した結果で、実験値を良好に説明できた。

### 3.2.4 結言

ポリイオンコンプレックス中空糸膜を用いて、種々のアルコール水溶液の浸透気化分離、および膜内濃度の測定を行った。膜への水の溶解性を考慮した溶解拡散説に基づいた膜透過式を用いて、膜内拡散係数および水に対する膨潤パラメータを評価したところ、以下のことが分かった。

- (1) 水およびアルコールの透過流束は、供給液の水のモル分率が減少するに従い、増加する傾向を示した。水の透過流束はアルコールの種類に関係なく、ほぼ同じ値を示したが、アルコールの透過流束は、エタノール > 2-プロパノール > 1-プロパノール > 1-ブタノールの順に減少した。
- (2) 水の膜内濃度が最も大きく、アルコールの膜内濃度は、エタノール > 1-プロパノール > 2-プロパノール > 1-ブタノールの順に減少した。
- (3) 膨潤がない時の水の拡散係数は、アルコールの種類に関係なく、ほぼ同じ値を示した。また、膨潤がない時のアルコールの膜内拡散係数は、エタノールが最も大きい値を、1-ブタノールが最も小さい値を示した。
- (4) アルコールの透過に対する膨潤パラメータは、水の透過に対する膨潤パラメータよりも大きい値を示した。

	EtOH	1-PrOH	2-PrOH	1-BuOH
experimental value	○	△	▽	□
fitted value by Eqs.(3.16)-(3.18)	—	- - -	⋯	- - -

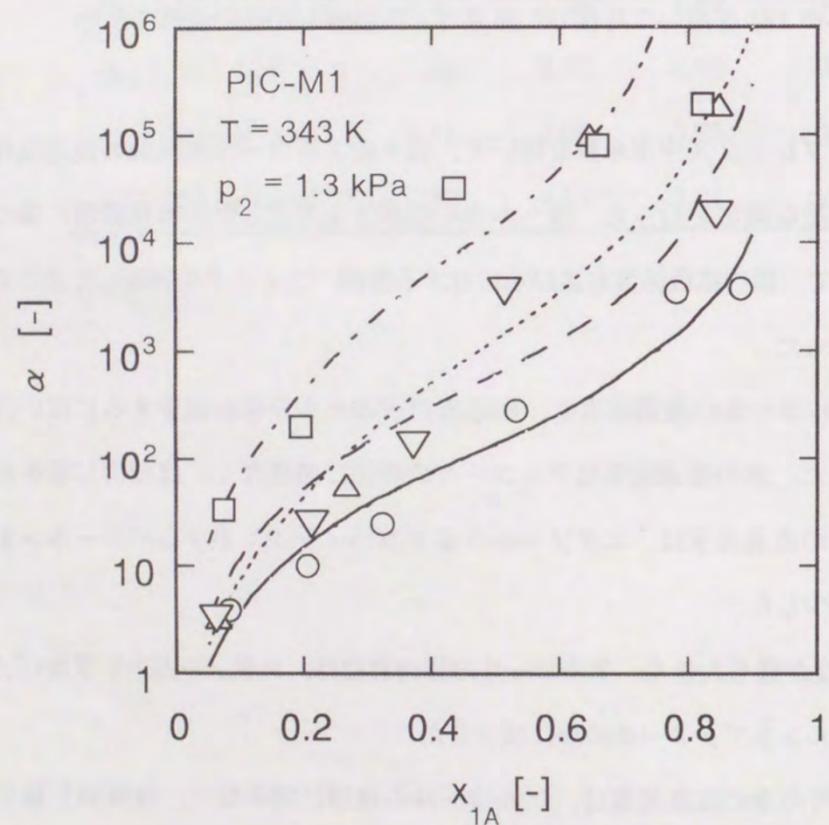


Fig. 3.17 Effects of mole fraction of alcohols in feed solution on separation factors

使用記号

- $A_i$  = swelling parameter for component i [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
- $a_i$  = parameter for component i in Eq. (3.8) [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
- $b_i$  = parameter for component i in Eq. (3.8) [-]
- $C_i$  = mole concentration of component i in membrane [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
- $C_{ki}$  = mole concentration of component i in membrane obtained from solubility measurement [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
- $c, e, f$  = parameters in Eqs. (3.14) and (3.15) [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
- $d$  = parameters in Eq. (3.14) [-]
- $D_i$  = diffusion coefficient of component i [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
- $D_{i0}$  = diffusion coefficient of component i without swelling [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
- $J_i$  = permeation flux of component i [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
- $J_T$  = total permeation flux,  $J_w + J_p$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
- $K_i$  = distribution coefficient of component i [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
- $M$  =  $J_w D_{p0} / J_p D_{w0}$  in Eq.(3.5) [-]
- $N$  =  $A_w - A_p$  in Eq.(3.5) [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
- $p$  = pressure [Pa]
- $p_{vi}$  = saturation vapor pressure of component i [Pa]
- $R$  = gas constant [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
- $T$  = temperature [K]
- $T_g$  = glass transition temperature [K]
- $v$  = molar volume [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
- $x_i$  = mole fraction of component i in solution [-]
- $z$  = distance from feed side in membrane [m]

$\alpha$	= separation factor	[-]
$\delta$	= membrane thickness of dense layer	[m]
$\gamma$	= activity coefficient in solution	[-]
$\gamma^m$	= activity coefficient in membrane	[m <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> ]

<Subscripts>

1	= feed side
2	= permeation side
A	= EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH, 1-BuOH
i	= alcohol or water
P	= 2-propanol
W	= water

## 第4章 浸透気化法によるエタノール水溶液の脱水プロセスの応用

### 4.1 ポリイオンコンプレックス中空糸膜モジュールの透過流束の解析

#### 4.1.1 緒言

浸透気化分離性能は、一般的に、供給液濃度、温度、透過側圧力および供給液流量等の操作条件によって大きく影響されるため、浸透気化法を用いて工業的規模で、アルコール水溶液を脱水・濃縮するためには、膜分離性能に及ぼすこれら操作因子の影響を把握し、定量的に表現する必要がある。また、目的とする純度および処理量に応じて、大きな膜面積が必要となり、膜モジュールの膜面積をスケールアップする必要性が生じる。このため、膜モジュールの透過流束に及ぼす中空糸膜長さ、中空糸膜本数およびモジュール内の中空糸膜充填率等の影響を検討した上で、膜面積の大きなモジュール膜モジュールを設計しなければならない。

本節では、ポリイオンコンプレックス中空糸膜モジュールを用いて、共沸組成のエタノール水溶液の浸透気化分離を行い、水およびエタノールの透過流束に及ぼす供給液濃度、温度、透過側圧力および供給液線速度の影響を明らかにし、各操作条件下における透過流束および分離係数を定量的に表現するための膜透過式を導出した。また、中空糸膜モジュールの膜面積をスケールアップを行うための基礎的検討として、膜透過式、物質・熱収支式を用いて、水およびエタノールの透過流束に及ぼす中空糸長さ、中空糸本数およびモジュール内の中空糸膜充填率による影響を検討した。これらの検討結果をもとに、膜面積 5.8 m<sup>2</sup> のモジュールを作製し、膜分離性能を評価した。

#### 4.1.2 実験操作

##### A ポリイオンコンプレックス中空糸膜モジュールの調製

3章、2節、2.A に示した方法により調製したポリイオンコンプレックス中空糸膜を用いて、中空糸膜本数 20-100、中空糸膜長さ 0.09-0.47 m、モジュール内の中空糸膜充填率 0.18-0.65 である種々の膜面積を有する膜モジュールを作製した。また、中空糸膜

本数 3,800, 中空糸膜長さ 1.0 m, モジュール内の中空糸膜充填率 0.5 の膜面積  $5.8 \text{ m}^2$  の膜モジュールを作製した。

## B 浸透気化実験

供給液エタノール濃度 90.1–99.4 wt% (モル分率 0.781–0.985), 温度 313–343 K, 透過側圧力 27–1333 Pa, 供給液線速度  $0.03–0.43 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  の条件下で行った。供給液および透過液の分析には, エタノール濃度が 99 wt% 以下の場合には, 第2章, 1節, 2.D に記述したガスクロマトグラフを用い, 99 wt% 以上の場合には, カールフィッシャー水分計 (三菱化成 (株) 製, CA-06) を用いた。

### 4.1.3 実験結果および考察

#### A 透過流束に及ぼす供給液濃度, 温度, 透過側圧力の影響

膜モジュール入口および出口での供給液濃度 ( $C_{\text{bin}} = C_{\text{bout}} = C_b$ ) および温度 ( $T_{\text{in}} = T_{\text{out}} = T$ ) がほぼ等しい, 膜面積  $2.83 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  (中空糸膜本数 20, 中空糸膜長さ 0.09 m, PIC-M1 と略称) を用いて, 水およびエタノールの透過流束に及ぼす供給液濃度, 温度, 透過側圧力の影響を検討した。膜モジュール入口での供給液温度  $T_{\text{in}} = 343 \text{ K}$ , 透過側圧力  $p_2 = 1.3 \text{ kPa}$ , 供給液線速度  $u = 0.43 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  にて浸透気化実験を行った際の, 水およびエタノールの透過流束  $J_w, J_E$  に及ぼす供給液エタノール濃度  $C_b$  の影響を Fig. 4.1 に示す。  $J_w$  および  $J_E$  は, 供給液エタノール濃度が増加するに従い, それぞれ減少した。

$C_{\text{bin}} = 95 \text{ wt}\%$ ,  $p_2 = 1.3 \text{ kPa}$ ,  $u = 0.43 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  にて浸透気化実験を行った際の,  $J_w$  および  $J_E$  に及ぼす供給液温度  $T$  の影響を Fig. 4.2 に示す。供給液温度が増加するに従い,  $J_w$  および  $J_E$  は, それぞれ増加した。また, 透過流束と供給液温度との間には, 直線関係が得られ, アレニウスの関係が成立することがわかった。

$C_{\text{bin}} = 95 \text{ wt}\%$ ,  $T_{\text{in}} = 343 \text{ K}$ ,  $u = 0.43 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  にて浸透気化実験を行った際の,  $J_w$  および  $J_E$  に及ぼす透過側圧力  $p_2$  の影響を Fig. 4.3 に示す。透過側圧力が減少するに従い,  $J_w$  は減少した。これは, 透過側圧力が増加するに従い, 透過側における水の分圧が大きくなるためと考えられる。一方,  $J_E$  は, 透過側圧力に関係なく, ほぼ一定の値を示し

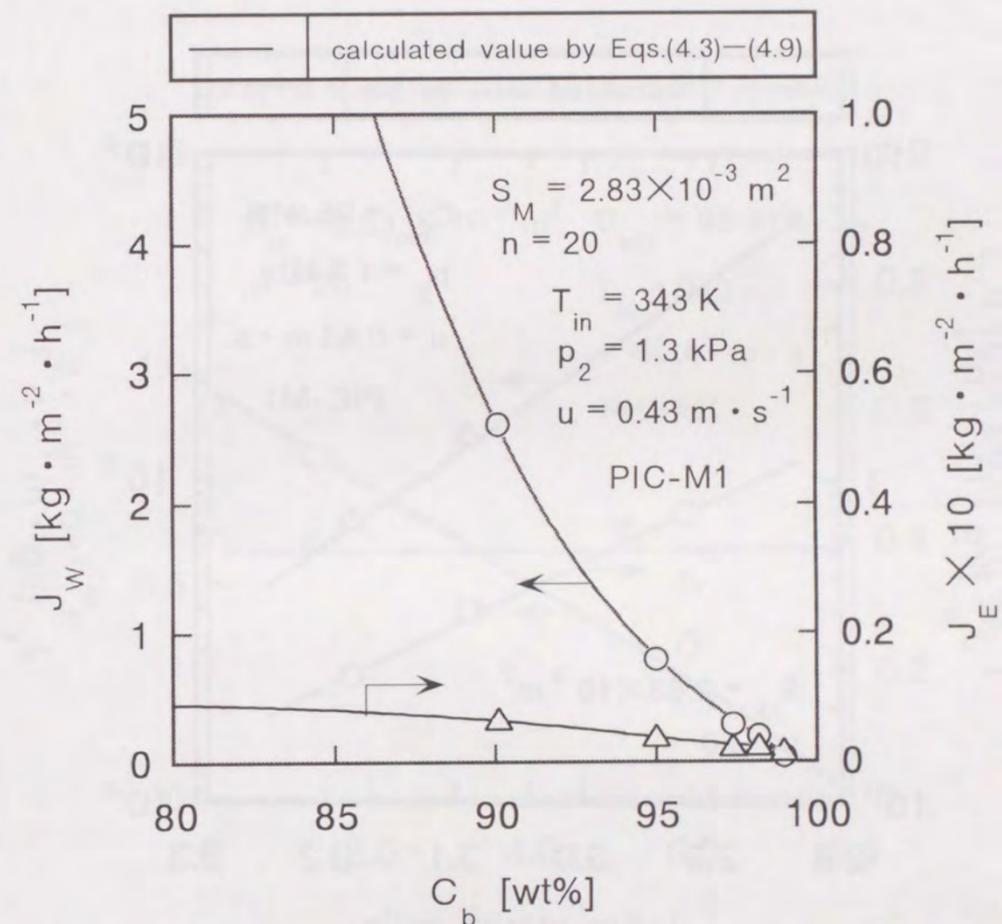


Fig. 4.1 Effect of ethanol concentration in feed solution on fluxes of water and ethanol

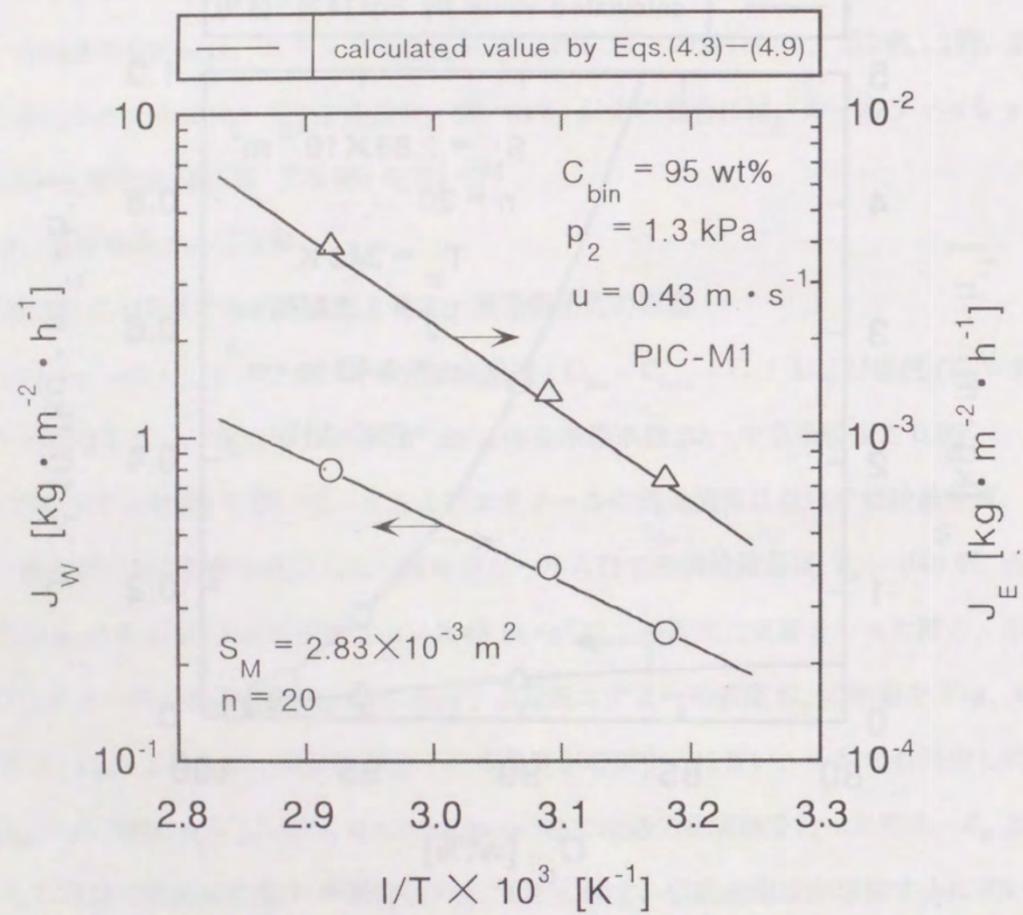


Fig. 4.2 Effect of temperature of feed solution on fluxes of water and ethanol

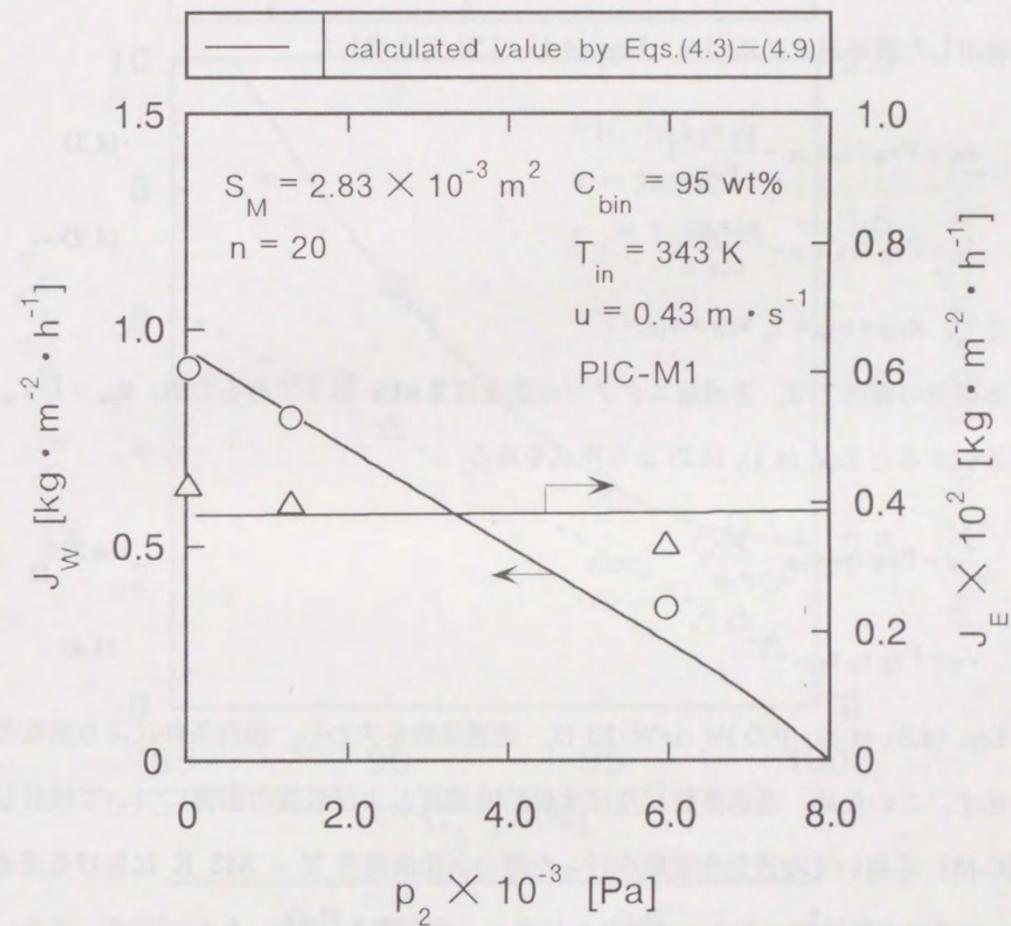


Fig. 4.3 Effect of permeation side pressure on fluxes of water and ethanol

た。これは、エタノールの飽和蒸気圧は、水の飽和蒸気圧に比べて大きいため、本節で検討した透過側圧力の範囲内においては、エタノールの透過流束は透過側圧力に関係なく、ほぼ一定の値を示したものと考えられる。

#### B 膜透過式の適用

本節では、水およびエタノールの透過流束  $J_W$  および  $J_E$  は、Kataoka *et al.* (1991a) が導出した膜透過式に基づき、Eqs. (4.1), (4.2) で表現した。

$$J_W = P_{sW} \left( \gamma_W x_{1W} - \frac{p_2 x_{2W}}{p_{vW}} \right) \quad (4.1)$$

$$J_E = P_{sE} \left( \gamma_E x_{1E} - \frac{p_2 x_{2E}}{p_{vE}} \right) \quad (4.2)$$

ここで、 $x_{1W} + x_{1E} = 1$ ,  $x_{2W} + x_{2E} = 1$ .

本研究の範囲では、透過液エタノール濃度は 2 wt% 以下であるため、 $x_{2W} = 1$ ,  $x_{2E} = 0$  と近似すると Eqs. (4.1), (4.2) より次式を得る。

$$J_W = P_{sW} \left( \gamma_W x_{1W} - \frac{p_2}{p_{vW}} \right) \quad (4.3)$$

$$J_E = P_{sE} \gamma_E x_{1E} \quad (4.4)$$

Eqs. (4.3), (4.4) 中の  $P_{s_i}$  ( $i=W, E$ ) は、透過係数を表わし、操作条件により異なる値を示す。このため、透過係数に及ぼす供給液濃度および温度の影響について検討した。PIC-M1 を用いて浸透気化実験を行った際の供給液温度  $T = 343$  K における透過係数  $P_{s_i}$  に及ぼす供給液エタノールのモル分率  $x_{1E}$  の影響を、Fig. 4.4 に示す。また、供給液エタノールのモル分率  $x_{1E} = 0.881$  における透過係数  $P_{s_i}$  に及ぼす供給液温度  $T$  の影響を、Fig. 4.5 に示す。ここで  $P_{s_i}$  は、実験で得られた透過流束  $J_i$  の値より Eqs. (4.3), (4.4) を用いて求めた。その際、Eqs. (4.3), (4.4) の活量係数  $\gamma_i$ 、および飽和蒸気圧  $p_{v_i}$  は、それぞれ、Wilson 式および Antoine 式 (Kagaku Kogaku Binran, 1988) を用いた。 $P_{s_i}$  は、供給液濃度および温度に、大きく依存することがわかった。そこで、Eqs. (4.3),

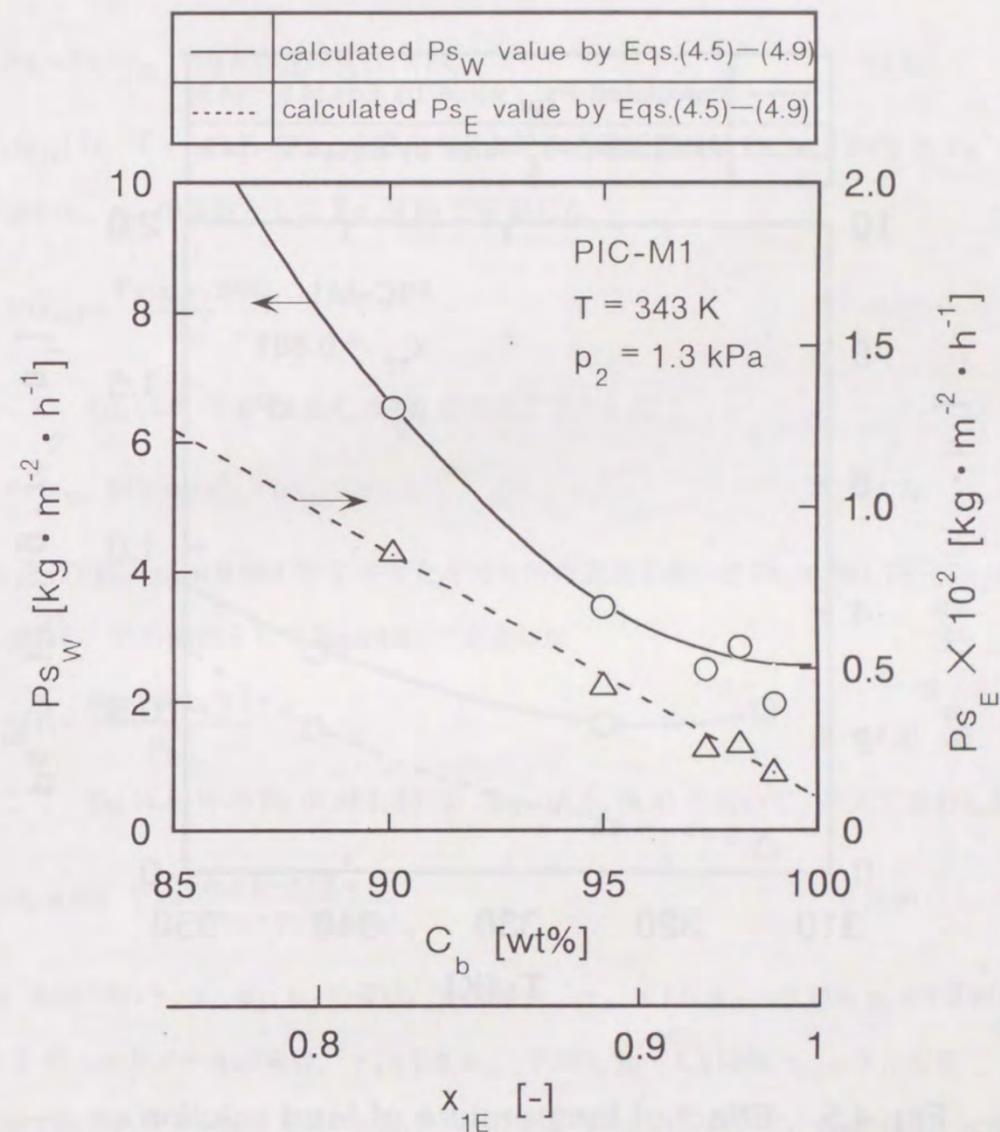


Fig. 4.4 Effect of ethanol concentration in feed solution on permeabilities of water and ethanol

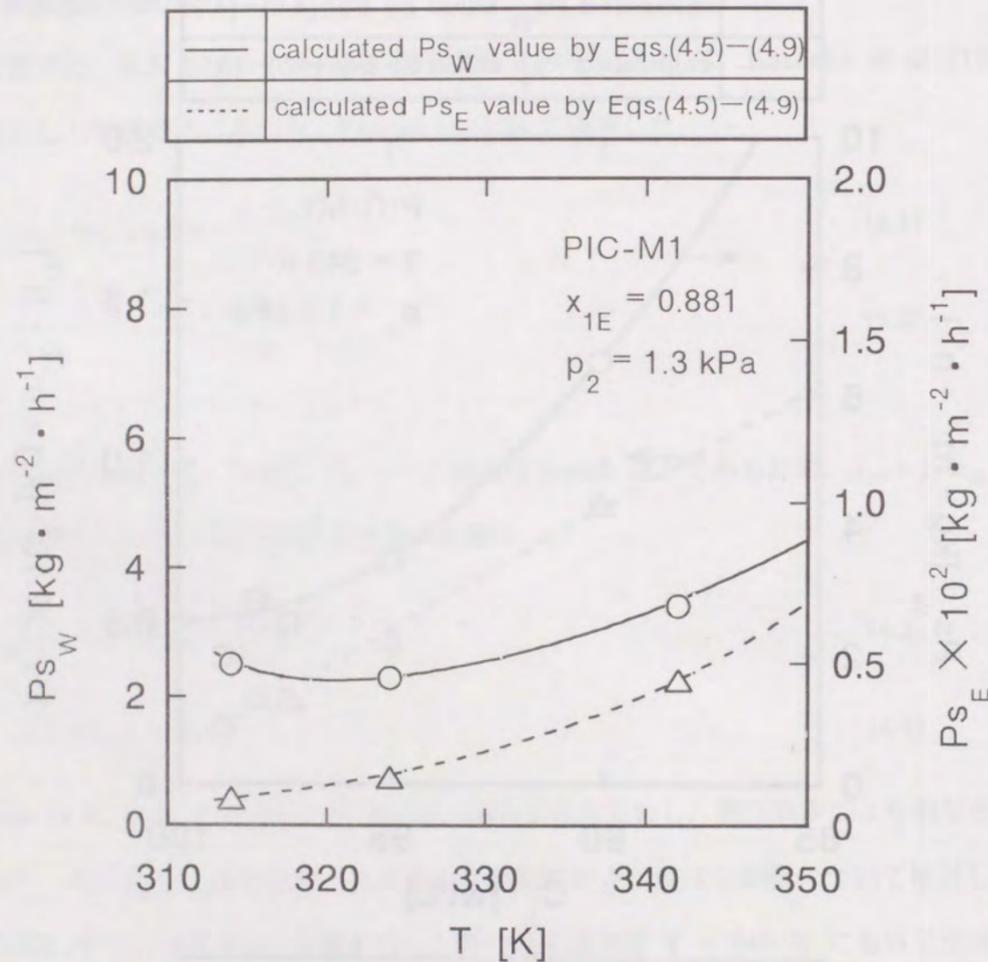


Fig. 4.5 Effect of temperature of feed solution on permeabilities of water and ethanol

(4.4) 中の、任意の供給液エタノールのモル分率  $x_{1E}$  および温度  $T$  における  $Ps_i$  を記述するために、 $Ps_i$  を  $x_{1E}$  および  $T$  の関数  $Ps_i(x_{1E}, T)$  とし、実験で得られた  $x_{1E} = 0.881$ ,  $T = 343 \text{ K}$  における透過係数の値  $Ps_i^*$  をもとに、次式を定義した。

$$Ps_i = Ps_i(x_{1E}, T) = \delta_i(x_{1E}) \times \delta_i(T) \times Ps_i^* \quad (4.5)$$

$\delta_i(x_{1E})$  は、 $T = 343 \text{ K}$  で  $x_{1E}$  を変化させた時の透過係数の値  $Ps_i(x_{1E}, 343)$  と  $Ps_i^*$  の比を表わし、 $x_{1E}$  の関数として Eq. (4.6) で定義した。

$$\delta_i(x_{1E}) = \frac{Ps_i(x_{1E}, 343)}{Ps_i^*} \quad (4.6)$$

ここで、Eq. (4.6) 中の  $Ps_i(x_{1E}, 343)$  は次式で表わした。

$$Ps_i(x_{1E}, 343) = a x_{1E}^2 + b x_{1E} + c \quad (4.7)$$

また  $\delta_i(T)$  は、 $x_{1E} = 0.881$  で  $T$  を変化させた時の透過係数の値  $Ps_i(0.881, T)$  と  $Ps_i^*$  の比を表わし、 $T$  の関数として Eq. (4.8) で定義した。

$$\delta_i(T) = \frac{Ps_i(0.881, T)}{Ps_i^*} \quad (4.8)$$

ここで、Eq. (4.8) 中の  $Ps_i(0.881, T)$  は、Eqs. (4.3), (4.4) を用いて、次式で表わした。

$$Ps_i(0.881, T) = \frac{\exp\{-d/T + e\}}{(\gamma_1 x_{11} - p_2 x_{21}/p_{vi})} \quad (4.9)$$

Eq. (4.9) 中の  $\gamma_1, x_{11}, p_2, x_{21}$  の値は、水の場合、 $\gamma_w = 1.0, x_{1w} = 0.119, p_2 = 1.3 \text{ kPa}, x_{2w} = 1$  で、エタノールの場合、 $\gamma_E = 2.3, x_{1E} = 0.881, p_2 = 1.3 \text{ kPa}, x_{2E} = 0$  となる。

実験で得られた  $Ps_i(x_{1E}, 343)$  および  $Ps_i(0.881, T)$  の値を用いて、Eqs. (4.7), (4.9) のパラメータ値 a-e を最小二乗法により決定した。Figs. 4.1, 4.2, 4.3 中の実線は、 $Ps_i(x_{1E}, 343)$  および  $Ps_i(0.881, T)$  を Eqs. (4.5)-(4.9) を用いて求めた時の計算線である。Table 4.1 にパラメータ値 a-e を示す。図中の実線および破線は、Eqs. (4.3)-(4.9) を用いた時の計算線で、実験値と良く一致した。透過係数を Eqs. (4.5)-(4.9) で表わすことにより、

Table 4.1 Estimated values of a, b, c, d and e

	a [-]	b [-]	c [-]	d [-]	e [-]
water	103	202	101	4,410	12.7
ethanol	0	-3.43	3.52	6,390	13.1

where the permeabilities of PIC-M1 at  $x_{1E}=0.881$  and  $T=343$  K,  $Ps_w^*$  and  $Ps_E^*$  were 3.50 and 0.00476

水およびエタノールの透過流束を定量的に表現することができた。

#### C 透過流束に及ぼす供給液線速度の影響

PIC-M1 を用いて、 $C_{bin} = 95$  wt%,  $T_{in} = 343$  K,  $p_2 = 1.3$  kPa で浸透気化実験を行った際の、水およびエタノールの透過流束  $J_w$ ,  $J_E$  に及ぼす供給液線速度  $u$  の影響を Fig. 4.6 に示す。また、Fig.4.6 に、膜モジュール出口における供給液温度  $T_{out}$  もあわせて示す。 $u$  の減少に伴い、 $J_w$ ,  $J_E$  とともに、減少する傾向を示した。これは、供給液線速度が減少することにより、膜モジュール内での供給液温度の低下が顕著になったこと、また、水の透過流束がエタノールに比べて大きいこと、膜面近傍でのエタノール濃度が見かけ上大きくなり、濃度分極が生じたことによるものと考えられる。Feng and Hung (1994) は、高い分離係数を有する浸透気化膜は、濃度分極の影響を受けやすいことを報告している。そこで、膜モジュール入口と出口における供給液温度の平均値  $T_{av}$  を用いて、Eqs. (4.3)-(4.9) より、水およびエタノールの透過流束を補正した結果を、Fig. 4.6 にあわせて示す。 $u$  が  $0.06 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  以下において、 $J_w$  の実測値は、 $T_{av}$  を用いて得られる補正值よりも小さい値を示し、この範囲において、水の透過流束は、濃度分極の影響を受けるものと考えられる。しかしながら、 $J_E$  の実測値は、 $T_{av}$  を用いて計算した値と、ほぼ同じ値を示すことがわかった。

#### D 透過流束に及ぼす中空糸膜長さ、中空糸膜本数および中空糸膜充填率の影響

アルコールの濃縮プロセスを実用化する上では、膜モジュールの膜面積をスケールアップする必要がある。Fig. 4.7 に示すように、膜モジュール内の微小部分における物質収支および熱収支を次式で表現した。この際、以下の仮定をした。

- (1) 膜モジュールの半径方向の濃度分布はない。
- (2) 供給液の温度降下は、蒸発潜熱の供給によるのみ生じる。
- (3) 膜モジュールの入口と出口で、透過側圧力は変化しない。

$$dF_i = -J_i A dl \quad (4.10)$$

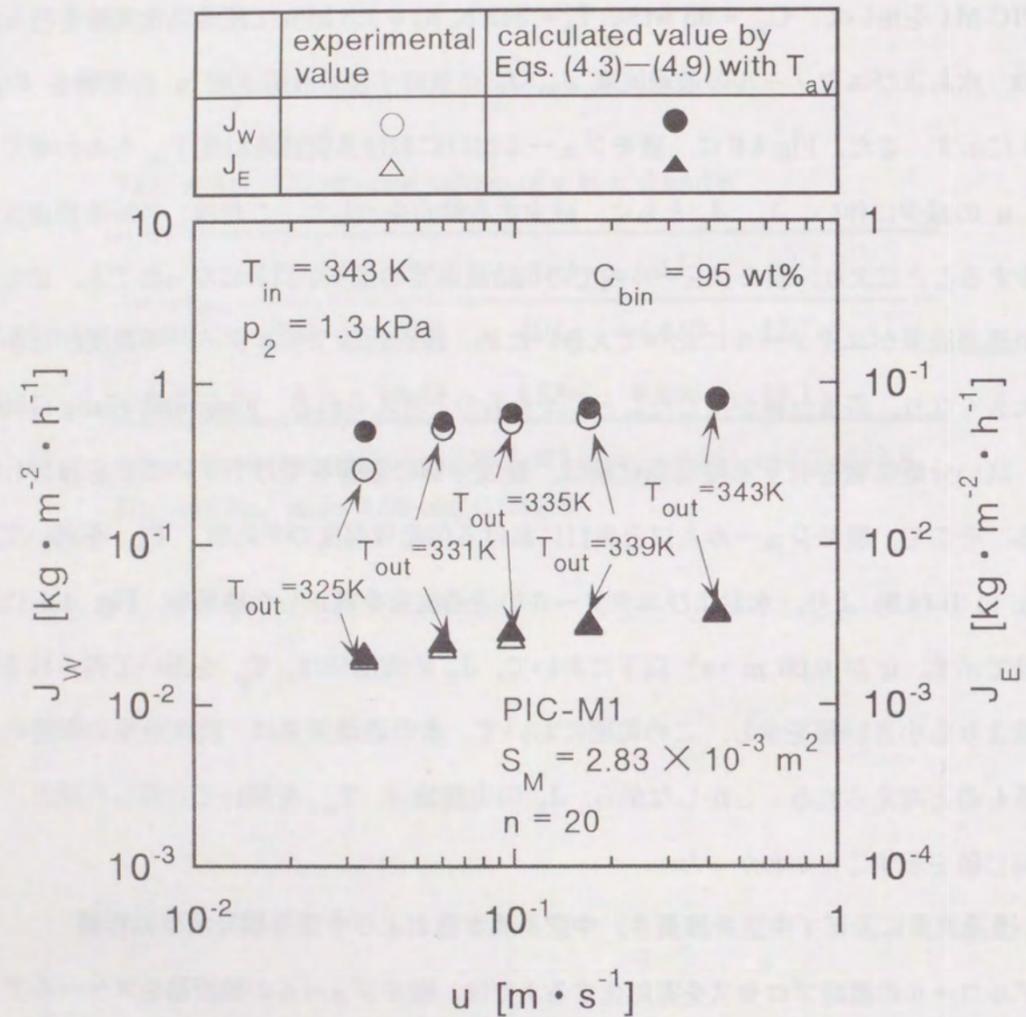


Fig. 4.6 Effect of velocity of feed solution on fluxes of water and ethanol

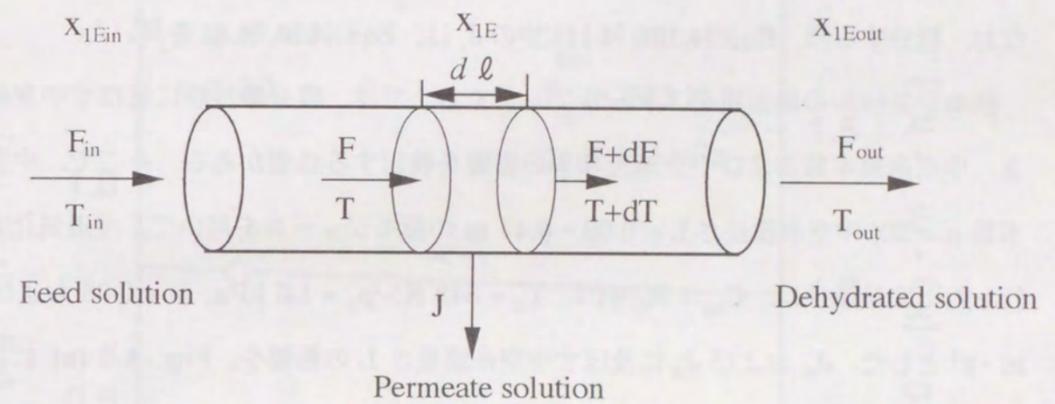


Fig. 4.7 Conceptual presentation of material and heat balances in module

$$\left(\sum_i F_i C_{pi}\right) dT = - \left(\sum_i J_i \lambda_i\right) A dl \quad (4.11)$$

ここで、 $\lambda_i$  および  $C_{pi}$  は、成分  $i$  の蒸発潜熱および比熱を表わす。Eqs. (4.10), (4.11) の膜モジュールの入口および出口における積分条件は、次式で与えられる。

$$l=0 \text{ にて, } F_i = F_{i, in}, \text{ および } T = T_{in} \quad (4.12-a)$$

$$l=L \text{ にて, } F_i = F_{i, out}, \text{ および } T = T_{out} \quad (4.12-b)$$

なお、積分する際、Eqs. (4.10), (4.11) 中の  $J_i$  は、Eqs. (4.3), (4.4) を用いた。

膜モジュールの膜面積をスケールアップする上では、膜分離性能に及ぼす中空糸膜長さ、中空糸膜本数および中空糸充填率の影響を検討する必要がある。そこで、中空糸膜本数  $n = 20$ 、中空糸膜長さ  $L = 0.09 - 0.47$  m の膜モジュールを用いて、浸透気化実験を行った。実験条件は、 $C_{bin} = 95$  wt%,  $T_{in} = 343$  K,  $p_2 = 1.3$  kPa,  $u = 0.08$  および  $0.43$   $m \cdot s^{-1}$  とした。 $J_W$  および  $J_E$  に及ぼす中空糸膜長さ  $L$  の影響を、Fig. 4.8 (a) に示す。また、その時の膜モジュール出口における供給液濃度  $C_{bout}$  および供給液温度  $T_{out}$  を、Fig. 4.8 (b) に示す。それぞれの供給液線速度において、 $L$  が増加するに従い、 $J_W$  および  $J_E$  は減少した。また、 $u = 0.08$   $m \cdot s^{-1}$  では、 $u = 0.43$   $m \cdot s^{-1}$  の場合に比べて、 $C_{bout}$  は、顕著に増加し、 $T_{out}$  は、著しく減少した。 $C_{bout}$  および  $T_{out}$  は、供給液線速度が減少するに従い、中空糸膜長さによる影響を大きく受けることがわかった。Figs. 4.8 (a), 4.8 (b) に、Eqs. (4.3)-(4.11) を用いて計算した結果を、あわせて示す。実測値と計算値は、ほぼ一致した。この結果から、中空糸膜長さの増加に伴う水およびエタノールの透過流束の減少は、膜モジュール長さ方向において、蒸発潜熱の供給により供給液温度が低下したこと、および供給液中のエタノール濃度が増加したことによるものと考えられる。

中空糸膜長さ  $L = 0.09$  m、中空糸膜本数  $n = 20, 50$  および  $100$ 、膜モジュール内の中空糸膜充填率  $\varepsilon = 0.18 - 0.65$  となる膜モジュールを用いて、浸透気化実験を行った。実

	experimental value		calculated value by Eqs.(4.3)–(4.11)	
	0.43	0.08	0.43	0.08
$J_W$	○	●	—	- - -
$J_E$	△	▲	- - -	⋯⋯

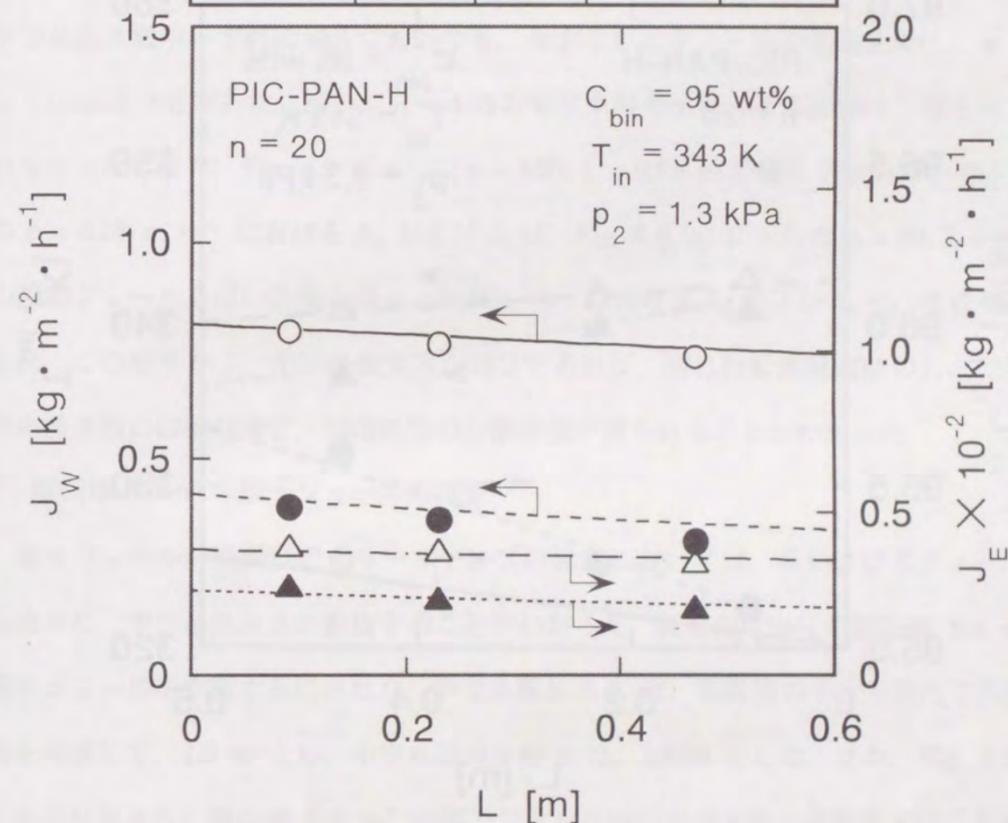


Fig. 4.8 (a) Effect of length of hollow fiber on fluxes of water and ethanol

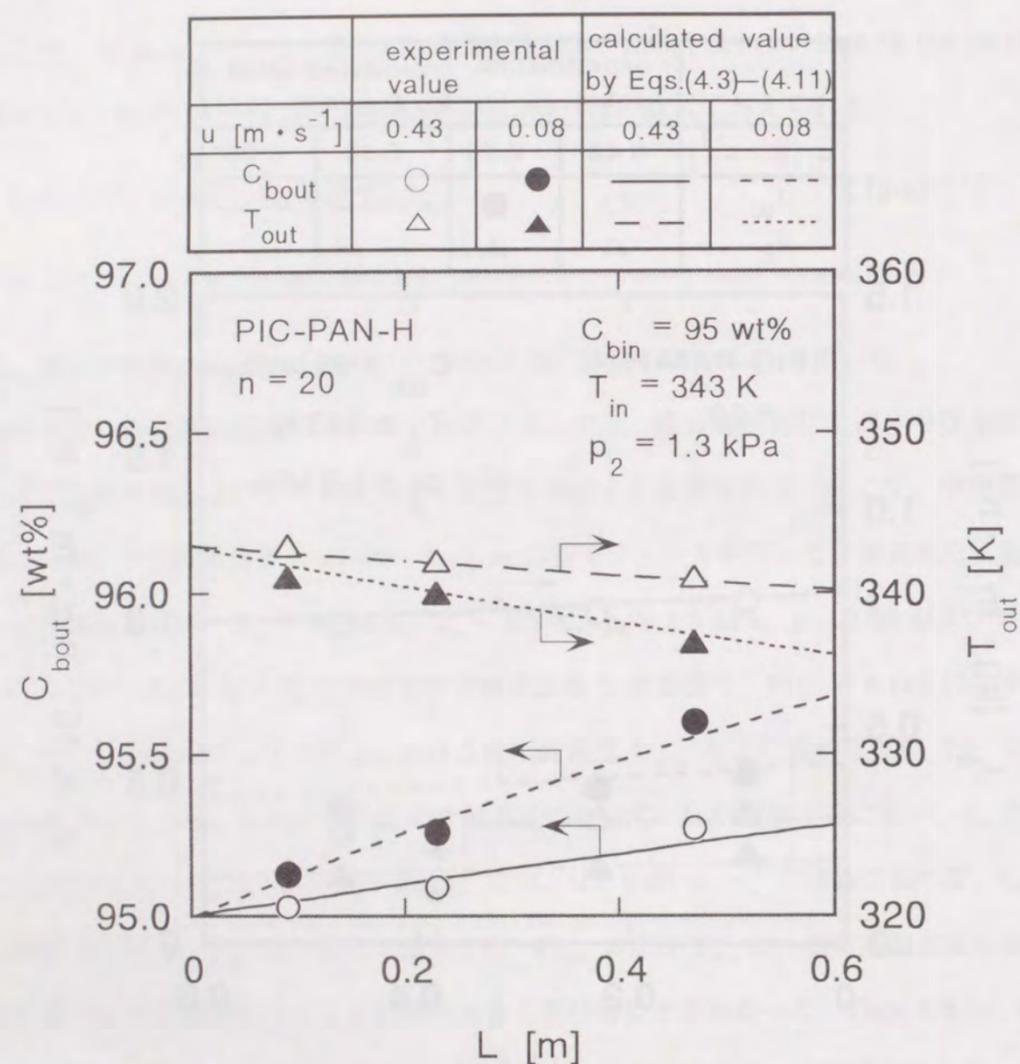


Fig. 4.8 (b) Effect of length of hollow fiber on ethanol concentration and temperature of feed solution at module outlet

験条件は,  $C_{\text{bin}} = 95 \text{ wt\%}$ ,  $T_{\text{in}} = 343 \text{ K}$ ,  $p_2 = 1.3 \text{ kPa}$ ,  $u = 0.08, 0.17$  および  $0.43 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  とした. 膜モジュール内の中空糸膜充填率  $\varepsilon$  は, 次式にて定義した.

$$\varepsilon = \frac{n\pi d^2}{4s} \quad (4.13)$$

ここで,  $d$  は中空糸膜の外径,  $n$  は中空糸膜本数,  $s$  は膜モジュール内で中空糸膜が充填されている部分の断面積を表わす.  $J_w$  および  $J_E$  に及ぼす  $\varepsilon$  の影響を, Fig. 4.9 に示す. 中空糸膜本数がいずれの場合においても, 水およびエタノールの透過流束は,  $\varepsilon$  に関係なく, ほぼ一定であり, 膜モジュール内の中空糸膜充填率による影響は, ほとんどみられなかった. また, Fig. 4.9 に示した  $n = 100$ ,  $L = 0.09 \text{ m}$  の膜モジュールを用いた場合の  $u = 0.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  における  $J_w$  および  $J_E$  は, Fig. 4.8 (a) に示した  $n = 20$ ,  $L = 0.09 \text{ m}$  の膜モジュールを用いた場合の  $u = 0.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  における  $J_w$  および  $J_E$  と, それぞれ一致した. この結果から, 中空糸膜長さが同じであれば, 同じ供給液線速度のもとでは, 中空糸膜本数には依存せず, ほぼ同等の分離性能が得られることがわかった.

#### E 膜面積 $5.8 \text{ m}^2$ の膜モジュールの設計

膜モジュールの膜面積のスケールアップの検討においては, 水およびエタノールの透過流束に, 中空糸膜長さが影響することがわかった. 実用化に向けた膜面積  $5.8 \text{ m}^2$  の膜モジュールを作製するにあたり, 中空糸膜長さ  $L$  は, 供給液の中空糸膜内での圧力損失を考慮して,  $1.0 \text{ m}$  とし, 中空糸膜の本数  $n$  は,  $3,800$  とした. また, Fig. 4.9 で得られた結果より, 膜面積  $5.8 \text{ m}^2$  の膜モジュール内の中空糸膜の充填率  $\varepsilon$  は, 比較的充填率の高い  $0.5$  として設計した. 得られた膜面積  $5.8 \text{ m}^2$  の膜モジュール (PIC-M2 と略称) を用いて, 浸透気化実験を行った. 実験条件は,  $C_{\text{bin}} = 95 \text{ wt\%}$ ,  $T_{\text{in}} = 343 \text{ K}$ ,  $p_2 = 1.3 \text{ kPa}$ ,  $u = 0.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  とした. 結果を, Table 4.2 に示す. 得られた結果と,  $n = 20$ ,  $L = 1.0 \text{ m}$  の膜モジュールを用いて, 同一実験条件下で得られた計算結果は, ほぼ一致することがわかった. すなわち,  $n = 3,800$  の PIC-M2 においても, 中空糸膜長さが同じであれば, 同じ供給液線速度のもとで, ほぼ同等の膜分離性能が得られることが確かめ

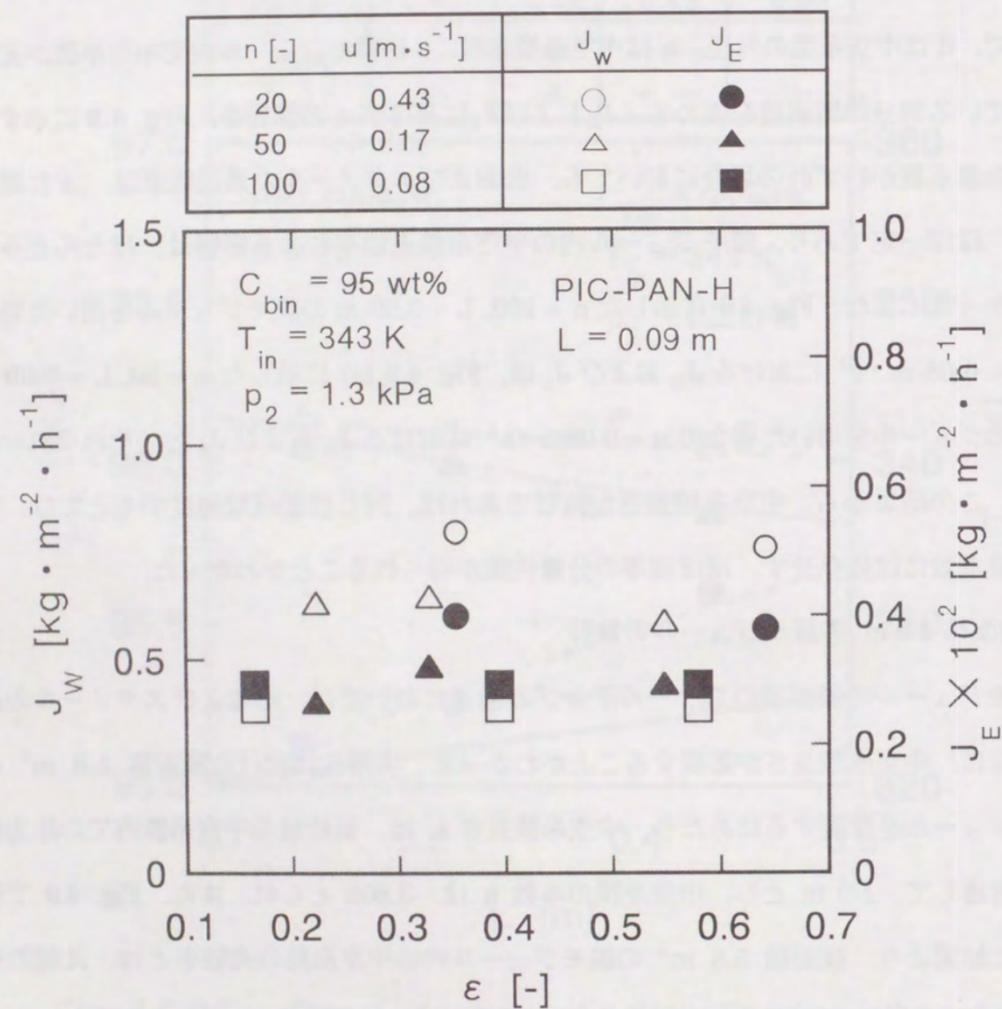


Fig. 4.9 Effect of packing fraction of hollow fibers in module on fluxes of water and ethanol

Table 4.2 Experimental and calculated values of  $J_w$ ,  $J_E$ ,  $C_{b,out}$  and  $T_{out}$  using PIC-M2

	$J_w$ [kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	$J_E$ [kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	$C_{b,out}$ [wt%]	$T_{out}$ [K]
experimental value	0.33	$1.7 \times 10^{-3}$	96.0	334
calculated value	0.30	$1.8 \times 10^{-3}$	96.0	333

Operating conditions :  $C_{bin} = 95 \text{ wt\%}$ ,  $T_{in} = 343 \text{ K}$ ,  $p_2 = 1.3 \text{ kPa}$ ,  $u_{in} = 0.08 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

られた。

次に、PIC-M2 を用いて、 $C_{bin} = 95 \text{ wt\%}$ 、 $T_{in} = 333 \text{ K}$ 、 $p_2 = 0.2 \text{ kPa}$  にて、浸透気化実験を行った際の全透過流束  $J_T$ 、および分離係数  $\alpha$  に及ぼす膜モジュール入口での供給液流量  $F_{in}$  の影響を、Fig. 4.10 (a) に示す。また、その時のモジュール出口における供給液濃度  $C_{bout}$  および供給液温度  $T_{out}$  を、Fig. 4.10 (b) に示す。 $F_{in}$  が減少するに従い、 $J_T$  は低下したが、 $\alpha$  は、ほぼ一定であることがわかった。 $C_{bin} = 95 \text{ wt\%}$  の場合、 $F_{in} = 0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  以下の範囲において、また、 $C_{bin} = 99 \text{ wt\%}$  の場合、 $F_{in} = 0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  以下の範囲において、 $C_{bout}$  の増加および  $T_{out}$  の減少が、それぞれ顕著となった。これらの供給液流量の範囲において、PIC-M2 は、エタノール水溶液を高度に脱水できることがわかった。また、Eqs. (4.3)-(4.11) に基づいた計算結果も、Figs. 4.10 (a), 4.10 (b) に、あわせて示した。

#### 4.1.4 結言

ポリイオンコンプレックス中空糸膜モジュールを用いた共沸組成のエタノール水溶液の浸透気化分離において、水およびエタノールの透過流束に及ぼす供給液濃度、温度、透過側圧力、供給液線速の影響を膜透過式を用いて定量化するとともに、膜モジュールの膜面積のスケールアップに及ぼす中空糸膜長さ、中空糸膜本数および膜モジュール内の中空糸膜充填率の影響について調べ、膜面積  $5.8 \text{ m}^2$  のモジュールを設計したところ、以下のことがわかった。

- (1) 供給液エタノール濃度 90 wt% 以上、温度 313 から 343 K の範囲で透過係数を実験式で表わした透過式を用いて、ポリイオンコンプレックス中空糸膜モジュールの種々の操作条件下における透過流束および分離係数を求めることができた。
- (2) 得られた透過式を用いて、膜モジュール内の物質収支および熱収支を考慮することで、膜モジュール内の長さ方向における供給液の濃度分布および温度分布が表現できた。
- (3) 中空糸膜モジュールのスケールアップにおいては、中空糸膜長さが大きくなるに

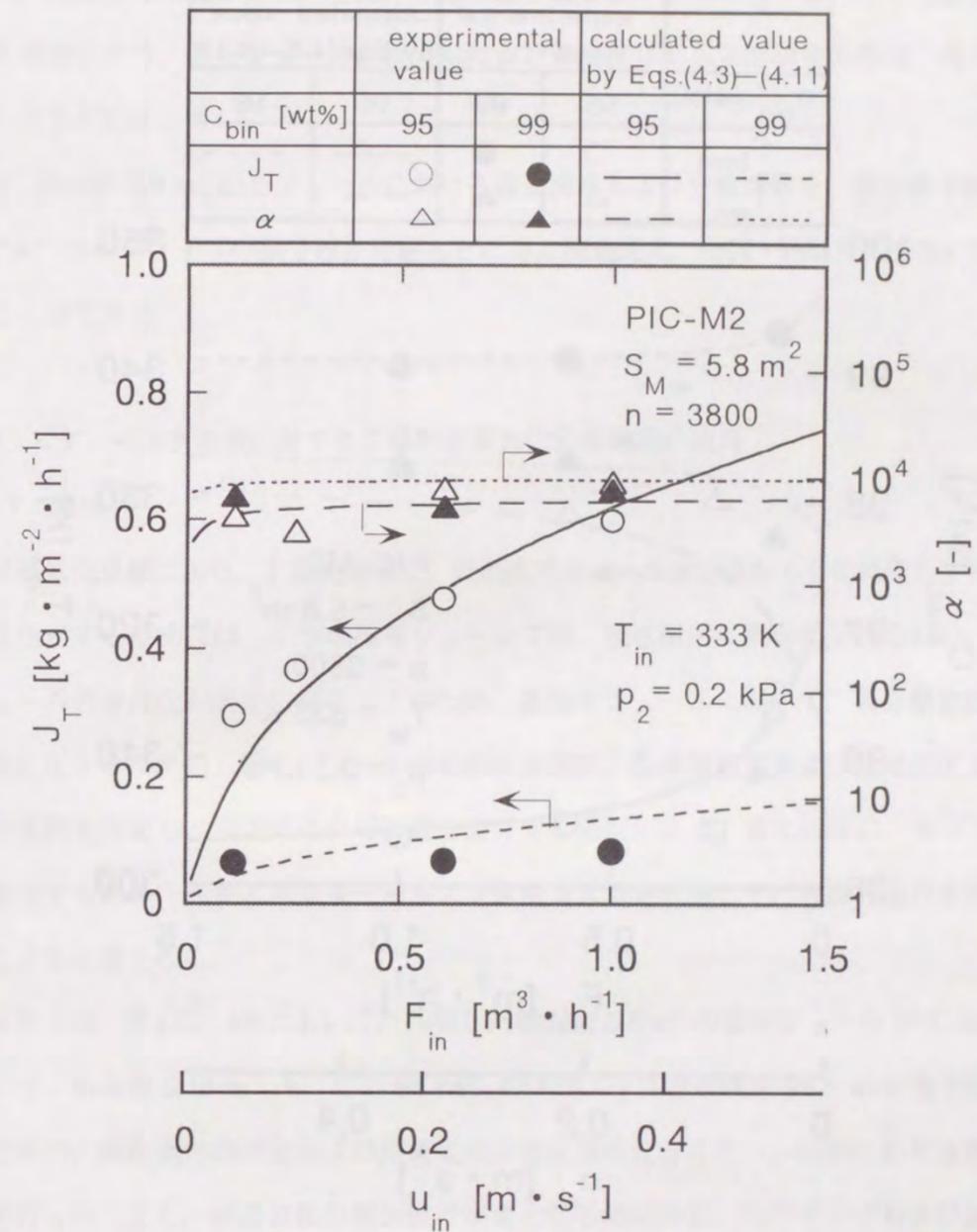


Fig. 4.10 (a) Effect of feed flow rate on total permeation flux and separation factor

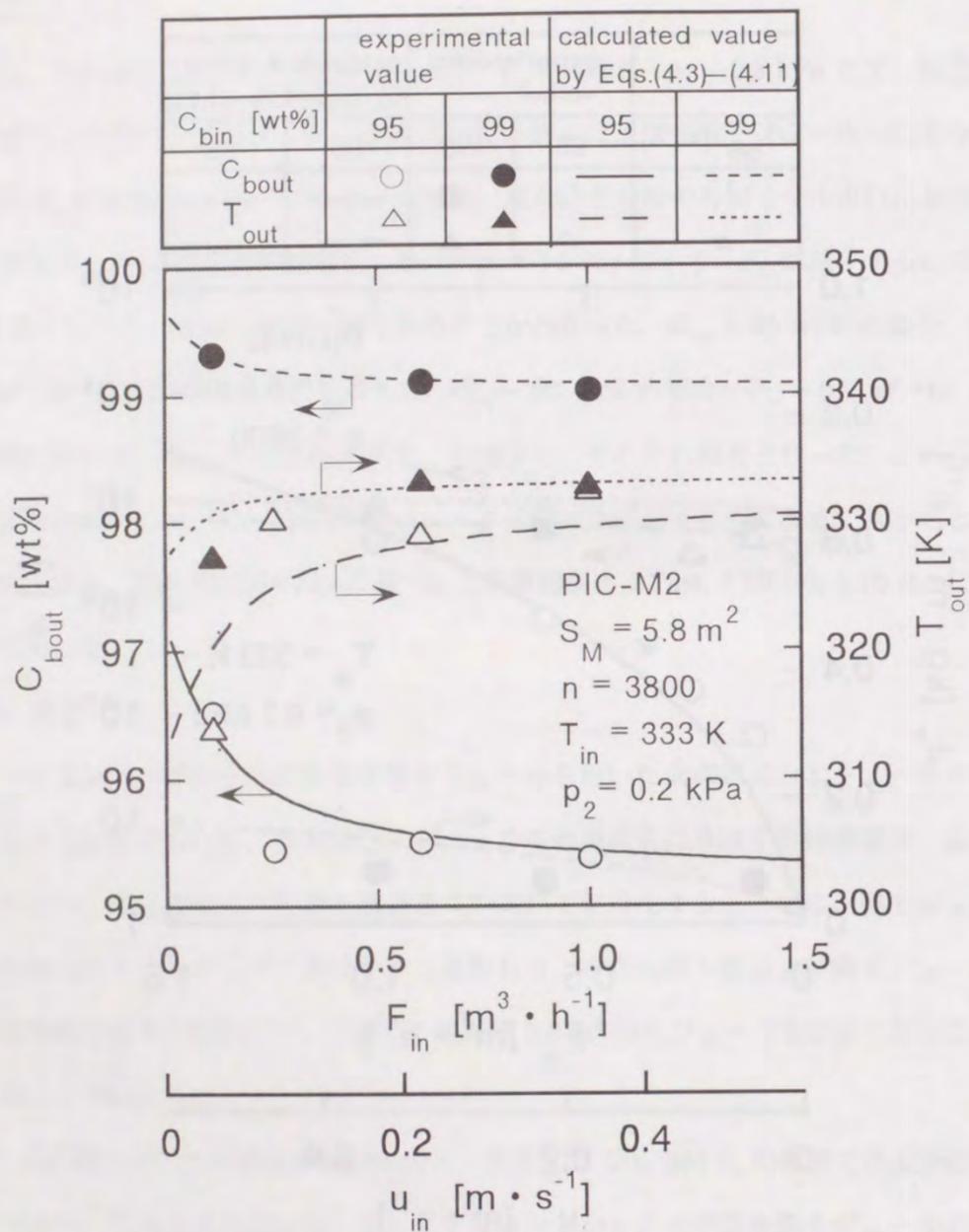


Fig. 4.10 (b) Effect of feed flow rate on ethanol concentration and temperature of feed solution at module outlet

従い、透過流束は減少した。また、中空糸膜本数および膜モジュール内の中空糸膜充填率の増加に伴う、膜モジュール半径方向における濃度分布および温度分布は、ほとんどないことがわかった。

(4) 膜面積  $5.8 \text{ m}^2$  のモジュールにおける透過流束および分離係数を、膜面積  $2.83 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  のモジュールの膜分離性能をもとに得た膜透過式、物質・熱収支式を用いて表わすことができた。

#### 4.2 エタノール水溶液に対する工業的浸透気化分離装置の適用

##### 4.2.1 緒言

浸透気化分離により、工業的規模で、低濃度アルコール水溶液から目的純度のアルコールを生産するためには、1つの膜モジュールでは、脱水範囲に限界が生じるため、膜モジュールの多段化が必要になる。このため、各膜モジュールにおいて、膜分離性能を最大限に生かすための、膜モジュール内の供給液濃度、供給液温度および透過側圧力等の操作条件を決定し、浸透気化分離装置を設計する必要がある。また同時に、低コスト的に脱水するため、所要エネルギー量および装置コストを考慮して、各操作条件を決定することも必要となる。

本節では、第4章、1節において、作製した膜面積  $5.8 \text{ m}^2$  の膜モジュール (PIC-M2) を用いて、処理量  $0.13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  にて  $94 \text{ wt}\%$  のエタノール水溶液を  $99.8 \text{ wt}\%$  まで脱水するための、操作条件の決定および浸透気化分離装置の設計を行い、長期にわたる実証運転を行った。また、浸透気化分離装置で重要となる熱交換器、真空ポンプおよび送液ポンプにおける所要エネルギー量の推算を行った。得られた結果をもとに、ポリイオンコンプレックス中空糸膜モジュールを用いて  $94 \text{ wt}\%$  エタノール水溶液から  $99.8 \text{ wt}\%$  無水エタノールを得るための操作コストを算出し、共沸蒸留法の操作コストと比較した。

##### 4.2.2 実験操作

パイロットスケールでの浸透気化実験装置を Fig. 4.11 に示す。PIC-M2 を 9 本用い

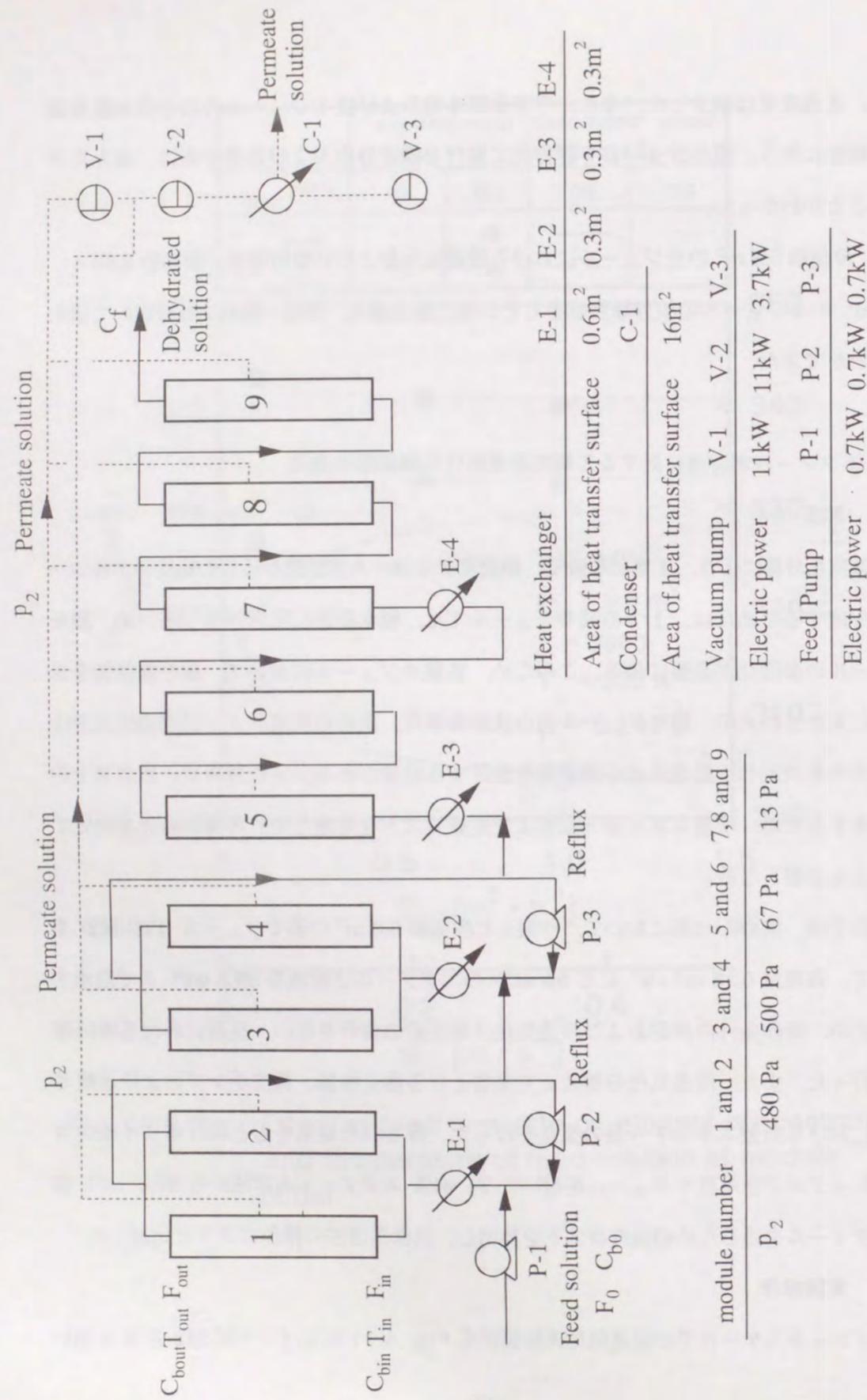


Fig. 4.11 Schematic diagram of ethanol dehydration process on pilot plant-scale

て、供給液エタノール濃度 92.6-94.8 wt% (モル分率 0.830-0.877)、透過側圧力 13-500 Pa、モジュール入口温度 343 K、供給液流量 0.09-0.16 m<sup>3</sup>・h<sup>-1</sup> の条件下で行った。供給液および透過液の分析は、第4章、1節、2.B に記述した方法により行なった。

#### 4.2.3 実験結果および考察

##### A エタノール脱水における透過側圧力、供給液温度および還流比の決定

透過側圧力の決定 94 wt% のエタノール水溶液を 99.8 wt% まで濃縮する場合、Fig. 4.3 に示した結果より、透過側圧力をできるだけ低い値に維持するほうが、膜面積を少なくするためには望ましい。しかしながら、透過側圧力を低く保つための真空設備の価格や、所要電力量は高くなるため、最適な透過側圧力を検討する必要がある。Eqs. (4.3)-(4.11) を用いて、供給液流量  $F_0 = 0.13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  にて、94 wt% エタノール水溶液を脱水する際、透過側圧力  $p_2$  における各膜モジュール出口でのエタノール濃度  $C_{\text{bout}}$  と、脱水に必要な PIC-M2 の段数  $N$  との関係について計算した結果を Fig. 4.12 に示す。ここで、 $N$  段目の膜モジュール入口での供給液濃度および流量は、 $N-1$  段目の膜モジュール出口での値を用いた。94 wt% エタノール水溶液を 97 wt% まで脱水する場合、13 から 666 Pa の範囲において、透過側圧力は、脱水に必要な PIC-M2 の段数にあまり影響しないが、97 wt% 以上に脱水する場合、透過側圧力が高くなるに従い、脱水に必要な PIC-M2 の段数は、増加することがわかった。また、 $F_0 = 0.13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  にて、94 wt% エタノール水溶液を 99.8 wt% まで脱水する場合、 $p_2 = 13 \text{ Pa}$  以上の範囲においては、 $N$  は 9 以上となることがわかった。

供給液流量  $F_0 = 0.13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  で、94 wt% エタノール水溶液を脱水する際、 $p_2 = 13, 133$  および 666 Pa における各膜モジュールの出口でのエタノール濃度  $C_{\text{bout}}$  と、脱水に必要な真空ポンプの所要電力量  $E_v$  の関係を、Fig. 4.13 に示す。ただし、 $E_v$  は、次式を用いて算出した (Kagaku Kogaku Binran, 1988)。

$$E_v = \frac{1}{\eta} \sum_{m=1}^k \left[ \frac{\kappa}{\kappa-1} P_{2m} q_m \left\{ \left( \frac{P_1}{P_{2m}} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} - 1 \right\} \right] \quad (4.14)$$

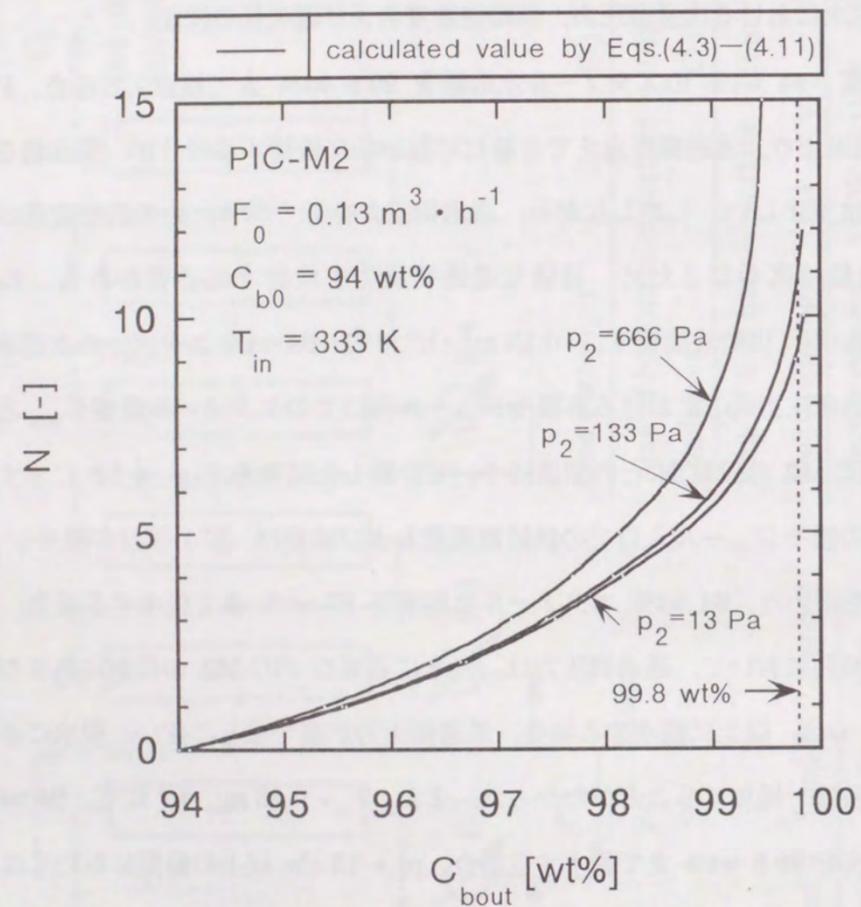


Fig. 4.12 Relationship between the number of PIC-M2 modules and ethanol concentration at module outlet

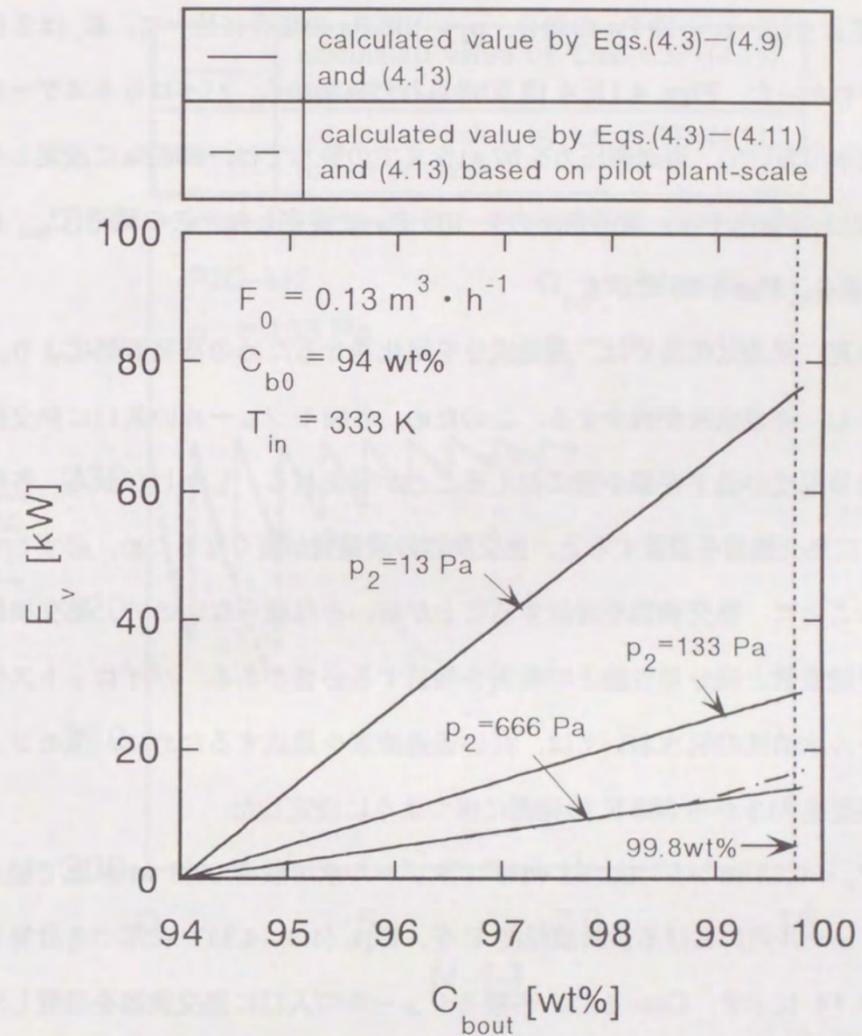


Fig. 4.13 Relationship between electric power for vacuum pump and ethanol concentration at module outlet

ここで、熱エネルギーから電気エネルギーへの変換効率 $\eta$ は0.3とし、真空ポンプの段数 $k$ は1とした。 $q$ は、Eqs. (4.3)-(4.11)を用いて得られる透過流束の値から算出した。Fig. 4.13 に示すように、 $p_2 = 13 \text{ Pa}$  の場合、 $p_2 = 133 \text{ Pa}$  の場合に比べて、 $E_v$  は2倍以上となることがわかった。Figs. 4.12, 4.13 で得られた結果から、パイロットスケールでのエタノール脱水において、透過側圧力を97 wt%までの脱水では、666 Paに設定した。また、97 wt%以上の脱水では、透過側圧力を133 Paに設定した。この時の $C_{\text{bout}}$ に対する $E_v$ の計算値を、Fig. 4.13 に示す。

供給液温度の決定 浸透気化法では、透過成分を気化させるための蒸発潜熱により、供給液温度が低下し、透過流束が減少する。このため、各膜モジュールの入口に熱交換器を設置し、供給液温度の低下を最小限に抑えることが望まれる。しかしながら、各膜モジュールの入口に熱交換器を設置すると、熱交換器の設備費が高くなるため、必ずしも、各膜モジュールごとに、熱交換器を設置することが良いとは限らないので、熱交換器の設置箇所および設置数と膜分離性能との関係を検討する必要がある。パイロットスケールでのエタノール水溶液の脱水においては、高い透過流束を達成するために、膜モジュール内の供給液温度を313から333 Kの範囲に保つように設定した。

供給液流量 $F_0 = 0.13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ で、94 wt% エタノール水溶液を99.8 wt%まで脱水する際、各膜モジュール内における供給液温度 $T$ を、Eqs. (4.3)-(4.11)に基づき計算した結果を、Fig. 4.14 に示す。Case 1は、各膜モジュールの入口に熱交換器を設置した場合で、Case 2は、1, 2, 4 および 9 段目の膜モジュールの入口に熱交換器を設置した場合である。94 wt% エタノール水溶液を99.8 wt%まで脱水する際、Case 1では $N = 10$ 、Case 2では $N = 12$ となり、Case 2はCase 1に比べて、PIC-M2が2段多く必要となることがわかった。また、比較的大きな透過流束が得られる94から98 wt%においては、熱交換器の設置が有効であるが、供給液濃度が98 wt%以上においては、熱交換器の数は、脱水に必要な膜面積にあまり影響しないことがわかった。

還流操作の検討 蒸発潜熱による供給液の温度低下によって生じる透過流束の減少は、

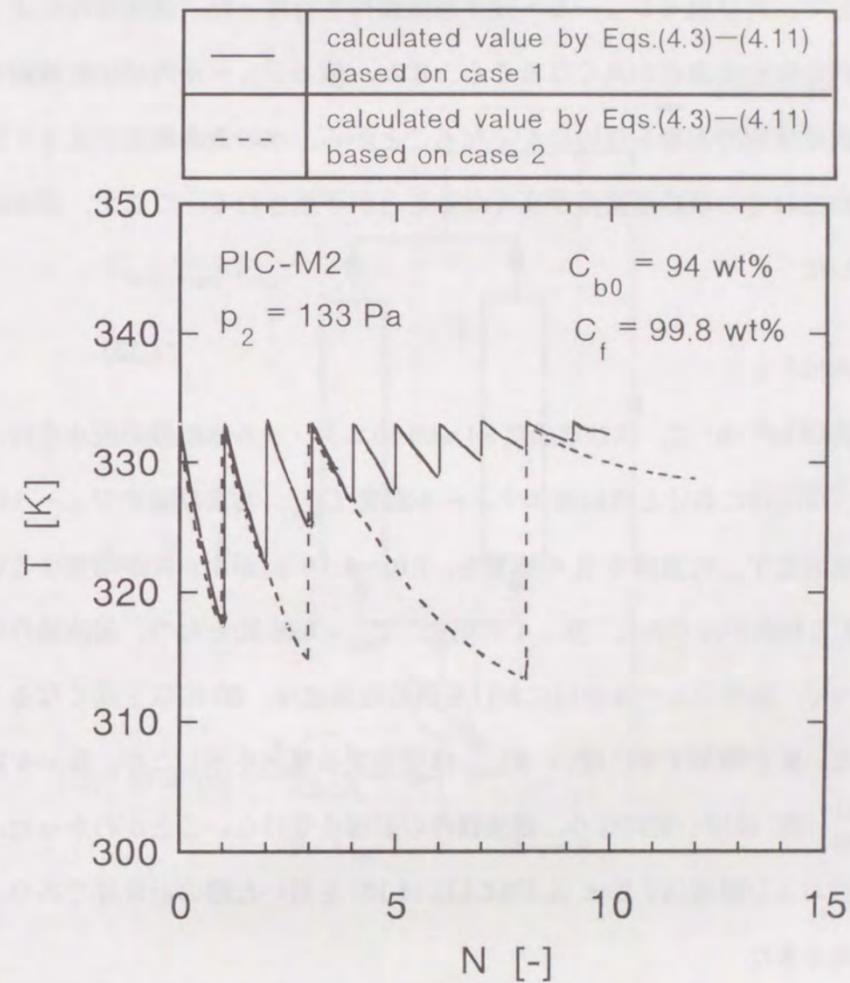


Fig. 4.14 Temperatures of feed solution at each PIC-M2 module

Case 1 : Heat exchangers are placed at feed side of all modules  
Case 2 : Heat exchangers are placed at feed side of the 1st, 2nd, 4th and 9th modules

エタノール濃度が低い範囲で顕著であり、この際、供給液の温度低下を抑えることが重要であると考えられる。Fig. 4.15 に示すように、2本のPIC-M2より出た供給液の一部を熱交換器を介して、再び膜モジュールへ戻す還流操作を行なった。還流操作によって、膜モジュール内の供給液温度が高くなること、また、膜モジュール内の供給液線速度が大きくなり、濃度分極の影響を受けにくくなることから、水の透過流束が大きくなり、膜モジュールの出口での供給液濃度が高くなることが予想される。ここで、還流比  $R$  は、次式で定義した。

$$R = F_r / F_f \quad (4.15)$$

供給液流量  $F_0 = 0.13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  で、供給液濃度 94 wt% のエタノール水溶液の脱水を行った際の、膜モジュール出口における供給液エタノール濃度  $C_{\text{bout}}$ 、および膜モジュールの出口における供給液温度  $T_{\text{out}}$  に及ぼす  $R$  の影響を、Fig. 4.16 に示す。  $R$  が増加するに従い、  $T_{\text{out}}$  は増加する傾向がみられた。  $R = 4$  の場合、  $T_{\text{out}} = 326 \text{ K}$  となり、還流操作を行わない場合に比べて、膜モジュール出口における供給液温度は、20 K 以上高くなることがわかった。また、  $R$  が増加するに従い、  $C_{\text{bout}}$  は増加する傾向を示したが、  $R = 4$  以上の場合には、  $C_{\text{bout}}$  は、ほぼ一定になり、還流操作の影響を受けないことがわかった。Fig. 4.16 に示す実線および破線は、Eqs. (4.3)-(4.11), (4.15) を用いた際の計算線であり、実験値を良好に表現できた。

#### B エタノール脱水の実証運転結果

第4章、2節、2.A での検討結果をもとに、Fig. 4.11 に示すエタノール脱水装置を設計した。処理量が  $0.13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  で、94 wt% エタノール水溶液から、99.8 wt% 無水エタノールを得るために、PIC-M2 を 9 本使用した。供給液のエタノール濃度が比較的低い 1, 2 段目および 3, 4 段目の膜モジュールでは還流操作を実施し、還流比  $R$  は 4 とした。透過側圧力は、666 Pa 系および 133 Pa 系の 2 系列として、メカニカルプースター V-1, V-2 および真空ポンプ V-3 を用いて、所定の圧力に維持した。なお、真空ポンプの機種

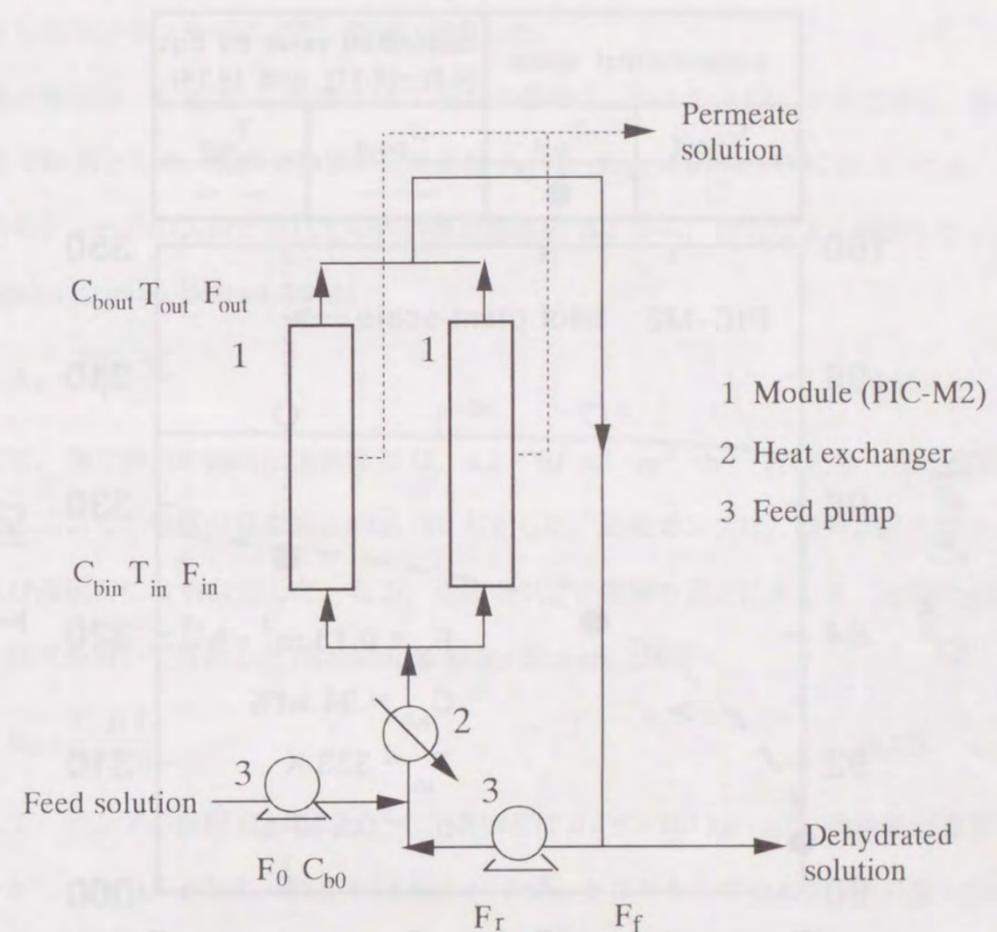


Fig. 4.15 Schematic diagram of operating reflux

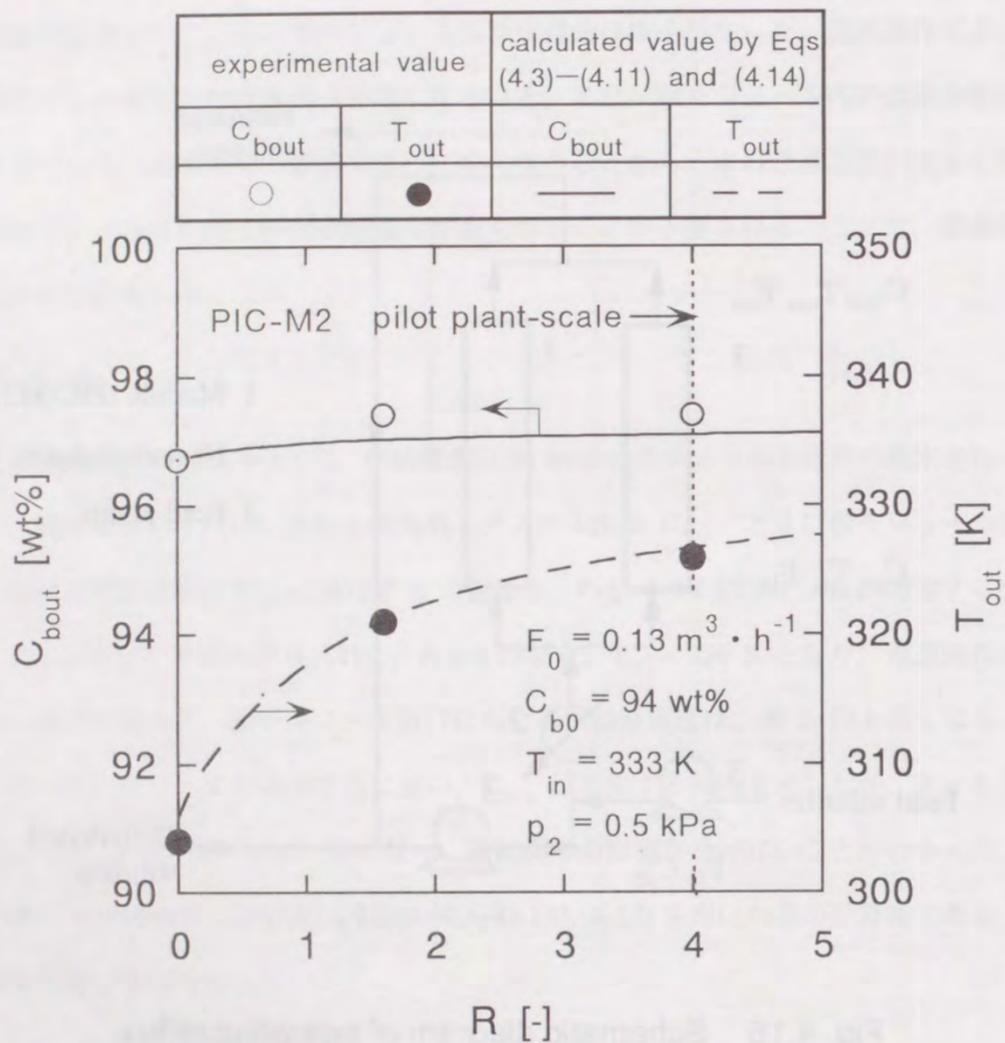


Fig. 4.16 Effect of reflux ratio on ethanol concentration and temperature in feed solution at module outlet

を選定するにあたり、メカニカルブースターの定価電力値は、Fig. 4.13 で得られた結果から、20 kW とした。透過蒸気は、真空ポンプ V-3 の手前に設置した 283 K の水を冷媒としたコンデンサーにより、凝縮・捕集した。

熱交換器は、1, 2, 3, 4, 5 および 7 段目の膜モジュールの入口に 4 台設置し、設定温度は 333 K とした。各熱交換器の伝熱面積  $A_H$  は、Eqs.(4.3)-(4.11) に基づいて算出した各膜モジュールの入口と出口での供給液の温度差  $\Delta T$  から、次式により算出した (Kagaku Kogaku Binran, 1988) .

$$A_H = \frac{F C_p \Delta T}{U \Delta t} \quad (4.16)$$

ここで、熱交換器の総括伝熱係数  $U$  は、 $4.2 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  とし、熱交換器の入口と出口での熱媒の温度差  $\Delta t$  は、10 K とした。送液ポンプは、原料供給用に 1 台、および還流用に 2 台設置した。なお、送液ポンプの機種を選定にあたり、定価電力値  $E_p$  は、次式を用いて算出した (Kagaku Kogaku Binran, 1988) .

$$E_p = \frac{H_t \rho F}{3600 \eta} \quad (4.17)$$

ここで、ポンプの揚程  $H_t = 15 \text{ m}$  とし、液体密度  $\rho = 8 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、供給液流量  $F = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $\eta = 0.5$  とした。Fig. 4.11 に、パイロットスケールでのエタノール脱水装置で用いた真空ポンプ、熱交換器および送液ポンプの仕様をあわせて示す。

パイロットスケールでエタノール水溶液の脱水を行った際の、各モジュールにおけるエタノール濃度および温度の実測値を Fig. 4.17 に示す。エタノール濃度 94.1 wt% の供給液は、1, 2 段目の膜モジュールに入る前に還流により戻される供給液により 96.3 wt% になり、1, 2 段目の膜モジュールで 97.2 wt% まで濃縮される。同様に、1, 2 段目の膜モジュールで濃縮された 97.2 wt% の供給液は、3, 4 段目の膜モジュールへ入る前に還流により 98.2 wt% になり、3, 4 段目の膜モジュールで 98.4 wt% まで濃縮される。なお、供給液は 4 台の熱交換器を介して 333 K に加熱される。図中の実線は、供給液のエタノール濃度 ( $C_{b0} = 94.1 \text{ wt}\%$ )、温度 ( $T_m = 343 \text{ K}$ ) および流量 ( $F_0 = 0.124 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) か

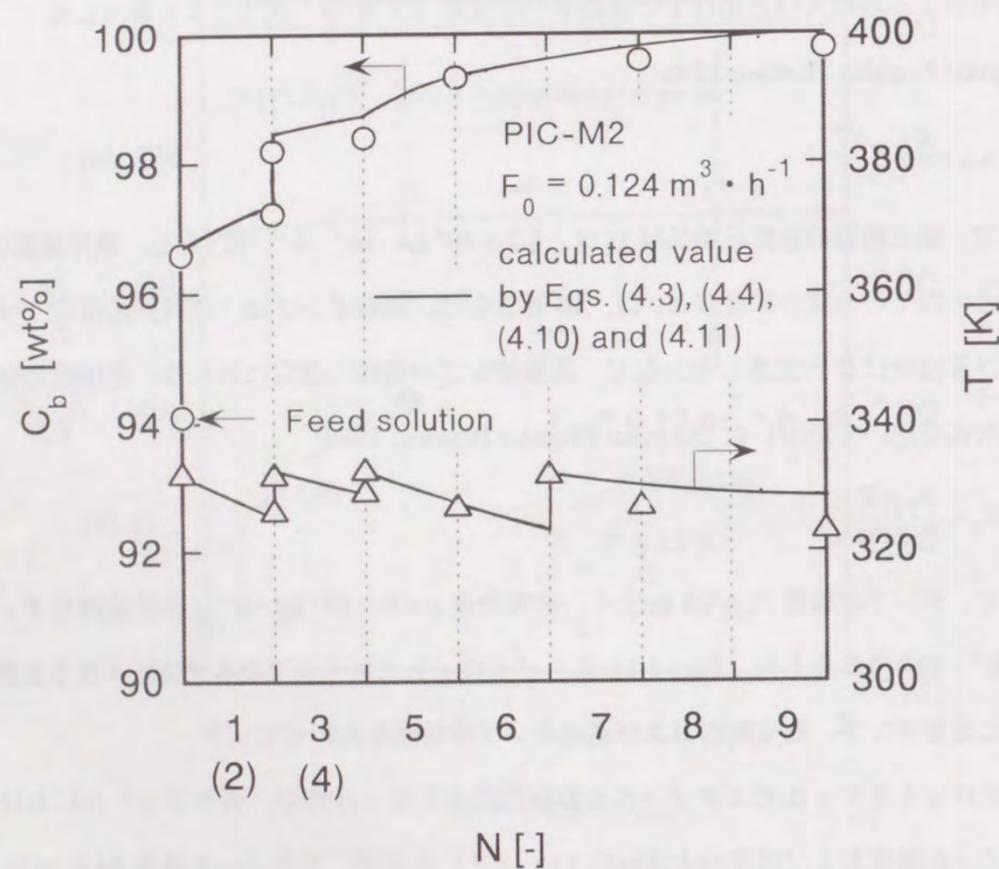


Fig. 4.17 Profiles of ethanol concentration and temperature in each module

ら、各膜モジュールの入口および出口でのエタノール濃度  $C_{bin}$ ,  $C_{bout}$  および温度  $T_{in}$ ,  $T_{out}$  を計算により、順次求めた結果である。実験値と計算値は、ほぼ一致し、膜透過式 (Eqs. (4.3), (4.4)), 物質および熱収支式 (Eqs. (4.10), (4.11)) を用いて供給液の濃度、温度、流量および透過側圧力等の操作条件より、最終エタノール製品の濃度および温度、流量を予測できることがわかった。

パイロットプラントでの浸透気化装置を用いたエタノール脱水において得られた PIC 中空糸膜の耐久性試験の結果を Fig. 4.18 に示す。運転・停止操作を繰り返したにもかかわらず、長期にわたり 94 wt% エタノール水溶液を 99.8 wt% の無水エタノールに脱水できることがわかった。また、使用后膜モジュールの食品衛生法に準じた材質・溶質試験と専売アルコール試験法による濃縮エタノールの品質に関する試験を行った。膜モジュールの材質・溶質試験では、中空糸膜および接着剤 (エポキシ樹脂) を 333 K にて 30 min 間、溶媒抽出を行ったが、カドミウム、鉛および重金属は、検出されず (検出限界 1 ppm 以下)、基準値以下であることがわかった。エタノールの品質に関する試験でも、異常は認められず、濃縮エタノールは安全性が高いことがわかった。本結果は、浸透気化法によるエタノール水溶液の脱水プロセスの実用化に向けて意義ある結果を与えるものと思われる。

#### C 浸透気化法によるエタノール脱水における所要エネルギー量

Nakane (1987) は、水選択透過膜の分離係数を 5,000 と仮定し、浸透気化法により、95 wt% エタノール水溶液を 99.5 wt% まで脱水する場合の所要エネルギー量を真空ポンプ、熱交換器および冷凍機について求め、結果として、浸透気化法の所要エネルギー量は、共沸蒸留法の約 20 % となることを報告している。本研究では、PIC 中空糸膜を用いたパイロットスケールでの脱水プロセスおよび操作条件をもとに、94 wt% エタノール水溶液を 99.8 wt% まで脱水する際に必要とされる所要エネルギー量を算出した。所要エネルギー量は、Fig. 4.11 に示した各熱交換器で要する熱量  $\Delta H$  の合計、および各真空ポンプと各送液ポンプで要する電力量  $E_v$ ,  $E_f$  の合計とした。なお、 $\Delta H$  について

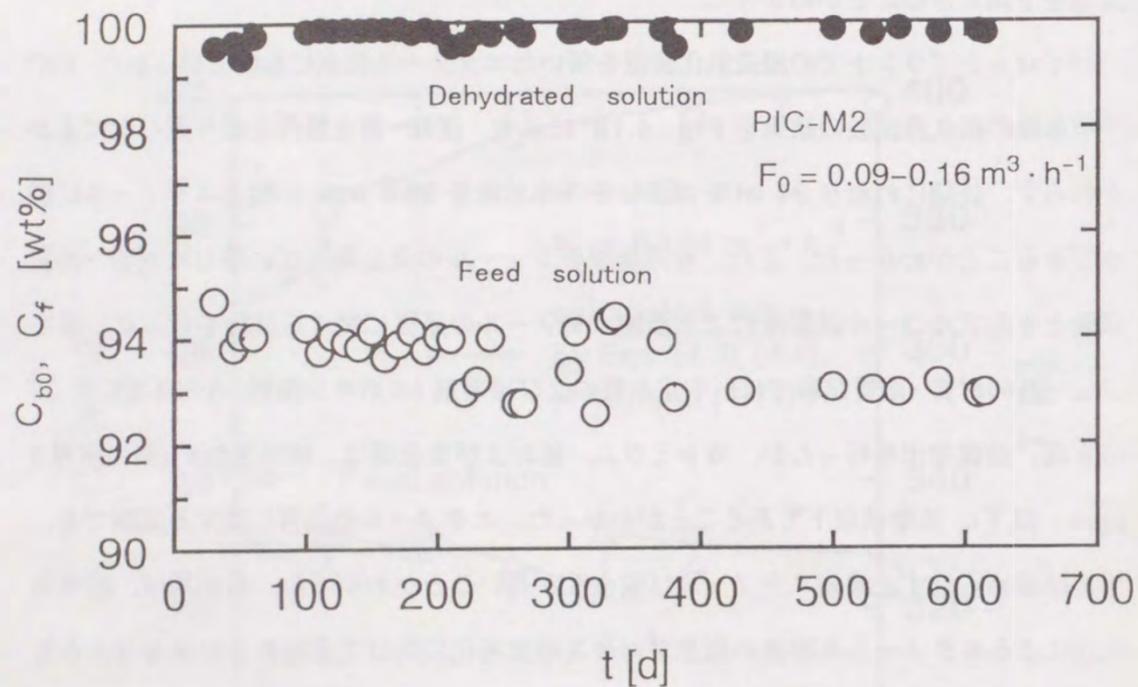


Fig. 4.18 Ethanol concentrations in feed and product solutions during long-term operation

は、供給液流量 $F$ 、および膜モジュールの入口と出口での供給液の温度差 $\Delta T$ を用いて、次式より算出した。

$$\Delta H = F C_p \Delta T \quad (4.18)$$

一方、 $E_v$  および  $E_r$  については、Eqs. (4.3)-(4.11) を用いて得られる  $F$  および透過量  $q$  から、それぞれ Eqs. (4.14), (4.17) より算出した。Table 4.3 に、99.8 wt% 無水エタノールの単位生産量あたり、熱交換器に必要な蒸気量、および真空ポンプと送液ポンプに必要な電力量を算出した結果をまとめた。ここで、蒸気量は、蒸気のエンタルピーを  $2 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  として、 $\Delta H$  より算出した。また、Sander and Soukup (1988) が、ポリビニルアルコール/マレイン酸架橋 (PVA-MAc と略称) 膜を用いたエタノール水溶液の脱水における所要エネルギー量、および共沸蒸留法の所要エネルギー量を算出した結果もあわせて示す。94 wt% エタノール水溶液の脱水において、PIC 中空糸膜を用いた浸透気化法は、共沸蒸留法に比べて、所要電力量は大きい、所要蒸気量は小さくなることがわかった。また、本脱水プロセスにおける所要電力量は、PVA-MAc 膜を用いた脱水プロセスに比べて大きくなった。これは、2台のメカニカルブースターを用いたことに起因するものと考えられる。

Table 4.3 に示した結果から、PIC 中空糸膜、PVA-MAc 膜を用いた浸透気化法、および共沸蒸留法により、94 wt% エタノール水溶液から 99.8 wt% 無水エタノールを生産する際の操作コストを算出した結果を、Table 4.3 にあわせて示す。ここで、蒸気量の単価を  $1.5 \text{ yen} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、電力量の単価を  $10 \text{ yen} \cdot \text{kWh}^{-1}$ 、シクロヘキサンの単価を  $100 \text{ yen} \cdot \text{kg}^{-1}$  とした。PIC 中空糸膜の膜交換費は、膜単価を  $20,000 \text{ yen} \cdot \text{m}^{-2}$  とし、実証運転の結果より膜寿命を 4 年とした。PIC 中空糸膜を用いた浸透気化法では、94 wt% エタノール水溶液から 99.8 wt% 無水エタノールを得るための操作コストは、共沸蒸留法に比べて低くなったが、PVA-MAc 膜を用いた浸透気化法の操作コストに比べて優位な差はみられなかった。しかしながら、本脱水プロセスは、長さ 1.0 m、膜面積  $5.8 \text{ m}^2$  の

Table 4.3 Comparison of operating cost in dehydration of ethanol solution from 94 wt% to 99.8 wt% using pervaporation with that in azeotropic distillation

		pervaporation		azeotropic distillation <sup>a)</sup>
		PIC <sup>b)</sup>	PVA-MAc <sup>a)</sup>	
Steam	[kg · kg-product <sup>-1</sup> ] <sup>c)</sup>	0.028	0.125	1.0 - 1.5
	[yen · kg-product <sup>-1</sup> ]	0.042	0.188	1.50 - 2.25
Electric power	[kWh · kg-product <sup>-1</sup> ]	0.154	0.038	0.015
	[yen · kg-product <sup>-1</sup> ]	1.54	0.38	0.15
Membrane exchange	[yen · kg-product <sup>-1</sup> ]	0.30	0.640 - 1.28 <sup>d)</sup>	-
Cyclohexane	[kg · kg-product <sup>-1</sup> ]	-	-	1.6 - 3.0
	[yen · kg-product <sup>-1</sup> ]	-	-	0.16 - 0.30
Total	[yen · kg-product <sup>-1</sup> ]	1.88	1.21 - 1.85	1.81 - 2.70
Workers		This work	Sander and Soukup (1988)	Sander and Soukup (1988)

a)  $F_0 = 0.50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

b)  $F_0 = 0.13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

c) per 99.8wt% ethanol solution of 1kg

d) 1DM= 80 yen

中空糸膜モジュールを使用しているため、高さが 1.6 m、膜面積 1.2 m<sup>2</sup> の PVA-MAc 膜セルを用いた脱水プロセスに比べて、省スペース化が達成されたものと思われる。

#### 4.2.4 結言

ポリイオンコンプレックス中空糸膜を用いたエタノール水溶液の浸透気化装置を膜透過式、物質・熱収支式およびエネルギー推算式を用いて設計し、処理量 0.13 m<sup>3</sup> · h<sup>-1</sup> で 94 wt% のエタノール水溶液から 99.8 wt% の無水エタノールへの脱水を行ったところ、以下のことが分かった。

(1) 膜分離性能に及ぼす透過側圧力および供給液温度の影響を検討した結果、94 wt% のエタノール水溶液を 97 wt% まで濃縮する場合、13 から 666 Pa において、透過側圧力は、膜面積にあまり影響しないこと、および蒸発潜熱の供給による膜モジュール内の供給液温度の低下が顕著であるため、膜モジュール入口において、熱交換器の設置が有効であることがわかった。

(2) 94 wt% エタノール水溶液を供給液として、還流操作を行ったところ、還流比が増加するに従い、膜モジュール出口において、供給液温度および供給液濃度は増加した。しかしながら、還流比が 4 以上の場合には、供給液温度および供給液濃度に顕著な増加は見られず、還流操作の効果は、ほとんどなかった。

(3) 94 wt% エタノール水溶液の脱水を行ったところ、実験値と計算値は良く一致し、エタノール脱水における操作条件より、最終製品の濃度および温度、流量の予測が可能となった。また、運転・停止操作を繰り返したにもかかわらず、3 年以上にわたり、94 wt% エタノール水溶液を 99.8 wt% 無水エタノールに脱水できた。

(4) 得られた脱水プロセスにおいて、熱交換器での所要蒸気量、真空および送液ポンプでの所要エネルギー量を算出した。ポリイオンコンプレックス中空糸膜を用いたエタノール水溶液の浸透気化分離における所要蒸気量は、共沸蒸留法における所要蒸気量に比べて低くなった。また、所要蒸気量および所要電力量を含めた浸透気化法における操作コストも、共沸蒸留法における操作コストに比べて低くなった。

使用記号

$A$	= membrane area per unit length	[m]
$A_H$	= area of heat transfer surface	[m <sup>2</sup> ]
$a-e$	= parameter values in Eqs. (4.7) and (4.9)	[-]
$C_b$	= ethanol concentration in feed solution	[wt%]
$C_{b0}$	= initial ethanol concentration in feed solution	[wt%]
$C_r$	= ethanol concentration in dehydrated solution	[wt%]
$C_p$	= heat capacity at constant pressure	[J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]
$C_v$	= heat capacity at constant volume	[J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]
$d$	= outer diameter of hollow fiber	[m]
$E_v$	= electric power for vacuum pump	[kW]
$E_r$	= electric power for feed pump	[kW]
$F$	= flow rate of feed solution	[m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> ]
$F_0$	= initial flow rate of feed solution	[m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> ]
$F_r$	= flow rate of except for refluxing solution	[m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> ]
$F_r$	= flow rate of refluxing solution	[m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> ]
$\Delta H$	= heat quantity	[J · h <sup>-1</sup> ]
$H_t$	= head for feed pump	[m]
$J$	= permeation flux	[kg · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> ]
$J_T$	= total permeation flux, $J_W + J_E$	[kg · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> ]
$k$	= the number of vacuum pumps	[-]
$L$	= length of hollow fiber	[m]
$\ell$	= distance from module inlet	[m]
$N$	= the number of PIC-M2 modules	[-]

$n$	= the number of hollow fibers	[-]
$p_1$	= atmospheric pressure	[Pa]
$p_2$	= permeation side pressure	[Pa]
$P_s$	= permeability	[kg · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> ]
$P_s^*$	= permeability at $T = 343$ K and $x_{1E} = 0.881$	[kg · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> ]
$P_v$	= saturation vapor pressure	[Pa]
$q$	= permeation rate	[m <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup> ]
$R$	= reflux ratio, $F_r / F_r$	[-]
$S_M$	= membrane area	[m <sup>2</sup> ]
$s$	= cross-sectional area of hollow fibers in module	[m <sup>2</sup> ]
$T$	= temperature of feed solution	[K]
$T_{av}$	= average value of temperatures at inlet and outlet of module	[K]
$\Delta t$	= difference in temperature of heating medium between inlet and outlet of heat exchanger	[K]
$U$	= overall coefficient of heat transfer	[kJ · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> · K]
$u$	= superficial velocity of feed solution	[m · s <sup>-1</sup> ]
$x$	= mole fraction in solution	[-]
$\alpha$	= separation factor	[-]
$\gamma$	= activity coefficient in feed solution	[-]
$\varepsilon$	= packing fraction of hollow fibers in module	[-]
$\eta$	= energy efficiency	[-]
$\kappa$	= $C_p / C_v$	[-]
$\lambda$	= latent heat required for phase change	[J · kg <sup>-1</sup> ]
$\rho$	= density	[kg · m <sup>-3</sup> ]

<Subscripts>

- 1 = feed
- 2 = permeate
- E = ethanol
- i = water or ethanol
- in = module inlet
- out = module outlet
- W = water

総括

本論文は、水選択透過膜を用いた浸透気化法により、アルコール水溶液を高度分離するための基礎的解析、膜モジュールの開発および膜モジュールを用いた分離装置の設計を行ない、浸透気化分離プロセスを確立することを目的としたものである。本研究によって得られた成果は、以下のとおりである。

(1) カルボキシル基量の異なるアクリロニトリル-アクリル酸共重合 (AN-AAc) 膜、スルホン酸基量の異なるスルホン化ポリスルホン (SPSF) 膜およびスルホン化ポリエーテルスルホン (SPES) 膜を用いて、膜への水およびエタノールの溶解度を測定し、水、エタノールおよび高分子膜の溶解度パラメータとの関係について調べた。膜への水およびエタノールの溶解度は、水およびエタノールと膜の溶解度パラメータの差  $\Delta H_M$  ( $i=W,E$ ) が減少するに従い、それぞれ直線的に増加することがわかった。

また、AN-AAc および SPSF 膜を用いて浸透気化実験を行い、水およびアルコールの透過流束および分離係数と、溶解度パラメータとの関係について調べた。水およびエタノールの透過流束は、 $\Delta H_{WM}$  および  $\Delta H_{EM}$  が減少するに従い、それぞれ増加した。一方、分離係数は、 $(\Delta H_{EM} / \Delta H_{WM})$  が増加するに従い、増加する傾向を示した。膜への水およびエタノールの溶解度および浸透気化性能と、水、エタノールおよび膜の溶解度パラメータとの間には相関関係が得られ、溶解度パラメータは、浸透気化分離性能を予測する上で、有用な指標となることがわかった。

(2) 高い透過流束、および高い分離係数を有する浸透気化膜を得るため、4級アンモニウムイオンを有するポリカチオンを用いて、ポリアクリロニトリルの加水分解により生成したカルボキシル基との間に、イオンコンプレックスを形成させたポリイオンコンプレックス (PIC) 膜を調製した。PIC 膜を用いて、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1,4-ジオキサンおよび酢酸エチルそれぞれと、水との混合液における膜への溶解

度を測定し、膜への水および有機溶媒の溶解度について検討した。PIC 膜は、水の溶解度が高く、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1,4-ジオキサンおよび酢酸エチルの溶解度は、低いことがわかった。また、水の有機溶媒に対する選択溶解性は、水に対して、Hansen の溶解度パラメータの差が大きい有機溶媒ほど、増加する傾向を示すことがわかった。

(3) ポリイオンコンプレックス (PIC) 膜およびポリパラバン酸膜を調製し、浸透気化法および蒸気透過法による水/2-プロパノール混合液の分離における基礎検討を行った。溶液相中および蒸気相中での水および2-プロパノールの膜への溶解度を測定した結果、いずれの膜においても、溶液相中における水および2-プロパノールの膜内濃度は、蒸気相中に比べて大きな値を示した。PIC 膜を用いた場合、ポリパラバン酸膜を用いた場合に比べて、溶液相中と蒸気相中における水および2-プロパノールの膜内濃度の違いは、溶液中の2-プロパノールのモル分率が低い範囲において、大きくなることがわかった。

浸透気化法における水の透過流束は、いずれの膜においても、蒸気透過法に比べて、供給液の2-プロパノールのモル分率が低い範囲において大きくなることがわかった。一方、PIC 膜を用いた場合、浸透気化法における2-プロパノールの透過流束は、蒸気透過法に比べて大きい値を示した。しかしながら、ポリパラバン酸膜においては、浸透気化法と蒸気透過法における2-プロパノールの透過流束には、顕著な違いは見られなかった。

水の膜内濃度を考慮した溶解拡散理論に基づき、浸透気化法および蒸気透過法における水および2-プロパノールの透過流束式を導出し、膜透過現象を解析したところ、膨潤がない時の膜内拡散係数および水に対する膨潤パラメータは、浸透気化法と蒸気透過法において、ほぼ一致することがわかった。

浸透気化法、および蒸気透過法における膜分離効率を、全透過流束と分離係数の積である分離指数で表わし、両分離法を比較した。浸透気化法における分離指数は、溶液中の2-プロパノールのモル分率が0.43以上の範囲において、蒸気透過法に比べて高い値

を示すことがわかった。

(4) ポリイオンコンプレックス (PIC) 中空糸膜を用いて、種々のアルコール水溶液の浸透気化分離を行った。水の透過流束は、アルコールの種類に関係なくほぼ同じ値を示したが、アルコールの透過流束は、エタノール > 2-プロパノール > 1-プロパノール > 1-ブタノールの順に減少した。膜への水の溶解性を考慮した溶解拡散説に基づいた膜透過式を用いて、膜内拡散係数を評価したところ、膨潤がない時の水の膜内拡散係数は、アルコールの膜内拡散係数よりも大きい値を示し、アルコールの種類に関係なく、ほぼ同じ値を示すことがわかった。また、膨潤がない時のアルコールの膜内拡散係数は、エタノールが最も大きい値を、1-ブタノールが最も小さい値を示すことがわかった。

(5) ポリイオンコンプレックス中空糸膜を用いた共沸組成のエタノール水溶液の浸透気化分離において、水およびエタノールの透過流束に及ぼす供給液濃度、温度、透過側圧力、供給液線速度の影響を明かにするとともに、膜透過式を用いて、ポリイオンコンプレックス中空糸膜の種々の操作条件下における透過流束および分離係数を求めることができた。膜透過式を用いて、膜モジュール内の物質・熱収支を考慮し、膜モジュールの透過係数および分離係数を求めることができた。また、中空糸膜モジュールのスケールアップを行う際の基礎検討として、透過流束に及ぼす中空糸膜長さ、中空糸膜本数および膜モジュール内の中空糸膜充填率の影響を検討した。中空糸膜長さが増加するに従い、水およびエタノールの透過流束は、減少することがわかった。中空糸膜長さが同じであれば、同じ供給液線速度のもとで、中空糸膜本数およびモジュール内の中空糸膜充填率には依存せず、ほぼ同等の膜分離性能が得られることがわかった。

(6) ポリイオンコンプレックス (PIC) 中空糸膜モジュールを用いた浸透気化分離装置を膜透過式、物質・熱収支式およびエネルギー推算式を用いて設計した。エタノール水溶液の脱水性能に及ぼす透過側圧力および供給液温度の影響を検討した結果、94 wt%のエタノール水溶液を97 wt%まで濃縮する場合、13 から 666 Pa において、透過側圧力は、膜面積にあまり影響しないこと、および蒸発潜熱の供給による膜モジュール内の

供給液温度の低下が顕著であるため、膜モジュールの入口において、熱交換器の設置が有効であることがわかった。94 wt% のエタノール水溶液を供給液として、還流操作を行ったところ、還流比が増加するに従い、膜モジュールの出口において、供給液温度および供給液濃度は増加した。しかしながら、還流比が4 以上の場合には、供給液温度および供給液濃度に顕著な増加は見られず、還流操作の効果は、ほとんどないことがわかった。94 wt% のエタノール水溶液の脱水を行ったところ、実験値と計算値は良く一致し、エタノール脱水における操作条件より、最終製品の濃度および温度、流量の予測が可能となった。また、3年以上にわたり、94 wt% エタノール水溶液を99.8 wt% 無水エタノールに脱水できることがわかった。得られた脱水プロセスにおいて、熱交換器での所要蒸気量、真空および送液ポンプでの所要電力量を算出した。PIC 中空糸膜モジュールを用いた浸透気化法によるエタノール脱水における所要蒸気量は、共沸蒸留法の所要蒸気量に比べて低くなることがわかった。また、所要蒸気量、および所要電力量を含めた操作コストも、共沸蒸留法に比べて低くなることがわかった。

本研究で得られた成果は、水/アルコール混合液の浸透気化分離プロセスの発展において、有用な知見を与えたものと思われる。本研究で得られたポリイオンコンプレックス膜を用いた浸透気化分離は、従来のエネルギー過剰型の蒸留法に代わる、エタノール、2-プロパノール等のアルコール水溶液の脱水法として、医薬・食品・化学工業等で、幅広く普及するものと思われる。また、本研究で示した膜透過流束の解析法および浸透気化分離装置の設計法は、ポリイオンコンプレックス膜だけでなく、他の浸透気化膜を用いた液体混合液の分離にも適用可能であると思われる。水選択性浸透気化膜における将来的な課題としては、水の透過流束の向上、および耐熱性に優れた膜素材の探索が必要であると考えられる。

#### 参考文献

- Asai, H. and K. Nagahama, "Effect of Operation Factors on Permeate Fluxes in Pervaporation," *Kagakukogaku Ronbunshu*, 15(4), 811-816 (1989)
- Binning, R. C., R. J. Lee, J. F. Jennings and E. C. Martin, "Separation of Liquid Mixtures by permeation," *Ind. Eng. Chem.*, 53, 45-50 (1961)
- Brandrup, J., and E. H. Immergut(eds.); *Polymer Handbook*, 3rd ed., p. VI 213-258, John Wiley & Sons Inc., New York, USA (1989)
- Brun, J. P., C. Larchet, R. Melet and G. Bulvestre "Modelling of the Pervaporation of Binary Mixtures through Moderately Swelling, Nonreacting Membranes," *J. Membrane Sci.*, 23, 257-283 (1985)
- Cabasso, I., E. Korngold and Z. Liu; "On the Separation of Alcohol/Water Mixtures by Polyethylene Ion Exchange Membranes," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 23, 577-581 (1985)
- Cabasso, I.; "Organic Liquid Mixtures Separation by Permselective Polymer Membranes. 1. Selection and Characteristics of Dense Isotropic Membranes Employed in the Pervaporation Process," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 313-319 (1983)
- Duggal, A. and E. V. Thompson, "Dependence of Diffusive Permeation Rates on Upstream and Downstream Pressures VI. Experimental Results for the Water/Ethanol System," *J. Membrane Sci.*, 27, 13-30 (1986)
- Feng, X. and R. Y. M. Huang; "Concentration Polarization in Pervaporation Separation Processes," *J. Membrane Sci.*, 92, 201-208 (1994)
- Greenlaw, F. W., R. A. Sheldon 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)
- Hansen, C. M.; "The Three Dimensional Solubility Parameter- Key to Paint Component Affinities: I. Solvents, Plasticizers, Polymers and Resins," *J. Paint Technol.*, 39, 104-117 (1967)

- Huang, R.Y.M. and N. R. Jarvis, "Separation of Liquid Mixtures by Using Polymer Membranes. II. Permeation of Aqueous Alcohol Solutions Through Cellophane and Poly(vinyl Alcohol)," *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 2341-2356 (1970)
- Johnson, B. C., I. Yilgor, C. Tran, M. Iqbal and J.P. Wightman; "Synthesis and Characterization of Sulfonated Ploy (Arylene Ether Sulfones)," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 22, 721-737 (1984)
- Lee, C. H.; "Theory of Reverse Osmosis and Some Other Membrane Permeation Operations", *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 83-95 (1975)
- Kagaku Kogaku Kyokai (ed.) ; Kagaku Kogaku Binran, 5th ed., Maruzen, Tokyo, Japan (1988)
- Karakane, H., M. Tsuyumoto, Y. Maeda and Z. Honda; "Separation of Water-Ethanol by Pervaporation through Polyion Complex Composite Membrane," *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 3229-3239 (1991)
- 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 (1991a)
- Kataoka, T. , T. Tsuru, S. Nakao and S. Kimura; "Membrane Transport Properties of Pervaporation and Vapor Permeation in Ethanol-Water System Using Polyacrylonitrile and Cellulose Acetate Membranes," *J. Chem. Eng. Japan*, 24, 334-339 (1991b)
- Krevelen, D. W. V. (Ed.); *Properties of Polymers*, p.111, Elsevier, Amsteldam, Netherlands (1976)
- Mochizuki, A., S. Amiya, Y. Sato, H. Ogawara and S. Yamashita; "Pervaporation of Water/Ethanol Mixtures through Polysaccharide Membranes. V. The Relationships between the Permselectivity of Chitosan Salt Membrane and Its Solid State Structure," *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 633- 643 (1990a)
- Mochizuki, A., S. Amiya, Y. Sato, H. Ogawara and S. Yamashita; "Pervaporation

- of Water/Ethanol Mixtures through Polysaccharide Membranes. IV. The Relationships between the Permselectivity of Alginic Acid Membrane and Its Solid State Structure," *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 385- 400 (1990b)
- Mulder, M. H. V., F. Krutz and C. A. Smolders; Separation of Isomeric Xylenes by Pervaporation through Cellulose Ester Membranes," *J. Membrane Sci.*, 11, 349-363 (1982)
- Mulder, M. H. V. and C. A. Smolders; "On the Mechanism of Separation of Ethanol / Water Mixtures by Pervaporation I. Calculations of Concentration Profiles," *J. Membrane Sci.*, 17, 289-307 (1984)
- Mulder, M. H. V., T. Franken and C. A. Smolders; "Preferential Sorption Versus Preferential Permeability in Pervaporation," *J. Membrane Sci.*, 22, 155-173 (1985)
- Nguyen, T. Q., "Modelling of the Influence of Downstream Pressure for Highly Selective Pervaporation," *J. Membrane Sci.*, 34, 165-183 (1987)
- Nakane, S., Kagaku Kogaku Kyokai (Ed.) ; *Kagaku Kogaku Symposium Series* 14, 17-26 (1987)
- Okamoto, K., N. Tanihara, H. Watanabe, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, Y. Kusuki and K. Nakagawa, "Vapor Permeation and Pervaporation Separation of Water-Ethanol Mixtures through Polyimide Membranes," *J. Membrane Sci.*, 68, 53-63 (1992)
- Ozaki, S. (ed.) ; *Alcohol Handbook*, 8th ed., Hakko Kogyo Kyokai, Tokyo, Japan (1986)
- Perkinson, G.; "Battelle maps ways to pare ethanol," *Chem. Eng.* 88, 29-31 (1981)
- Rautenbach, R. and U. M. Blumenroth; "Module and Process Design for Vapor Permeation," *Desalination*, 77, 295-322 (1990)
- Reineke, C. E., J. A. Jagodzinski and K.R. Denslow ; "Highly Water Selective Cellulosic Polyelectrolyte Membranes for the Pervaporation of Alcohol-Water Mixtures," *J. Membrane Sci.*, 32, 207-221 (1987)
- Ruckenstein, E. and F. Sun, "Anomalous Sorption and Pervaporation of Aqueous

- Organic Mixtures by Poly (Vinyl Acetal) membranes," *J. Membrane Sci.*, 95, 207-219 (1994)
- Sander, U. and P. Soukup; "Design and Operation of a Pervaporation Plant for Ethanol Dehydration," *J. Membrane Sci.*, 36, 463-475 (1988)
- Schehlmann, M. S., E. Wiedemann and R.N. Lichtenthaler; "Pervaporation and Vapor Permeation at the Azeotropic or in the Vicinity of the LLE Boundary Phases of Organic/Aqueous Mixtures," *J. Membrane Sci.*, 107, 277-282 (1995)
- Seok; "Use of Pervaporation for Separating azeotropic mixtures using two different hollow fiber membranes," *J. Membrane Sci.*, 33, 71-79 (1987)
- Shelden, R.A. and E. V. Thompson, "Dependence of Diffusive Permeation Rates on Upstream and Downstream Pressures III. Membrane Selectivity and Implications for Separation Processes," *J. Membrane Sci.*, 4, 115-127 (1978)
- Shelden, R.A. and E. V. Thompson, "Dependence of Diffusive Permeation Rates on Upstream and Downstream Pressures IV. Computer Simulation of Nonideal Systems," *J. Membrane Sci.*, 19, 39-49 (1984)
- Suematsu, H., K. Harada and T. Kataoka; "Separation of Ethanol-Water Mixtures by Vapor Permeation through Cellophane Membrane," *Maku (MEMBRANE)*, 14, 337-343 (1989)
- Terada, I., M. Nakamura and M. Nakao, "Water/Ethanol Permeation Properties through Poly(hydroxymethylene) and Poly(hydroxymethylene-co-fluoroolefin) Membrane by Pervaporation Method," *Desalination*, 70, 455-463 (1988)
- Uragami, T. and T. Morikawa; "Permeation and Separation Characteristics for aqueous alcoholic solutions by evaporation and pervaporation through polystyrene membranes," *Makromol. Chem.*, 190, 399-404 (1989)
- Will, B. and R. N. Lichtenthaler; "Comparison of the Separation of Mixtures by Vapor Permeation and by Pervaporation using PVA Composite Membranes. I. Binary Alcohol-Water Systems," *J. Membrane Sci.*, 68, 119-125 (1992)
- Wilson, A. and E. L. Simons; "Vapor-Liquid Equilibria, 2-Propanol-Water

System," *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2214-2219 (1952)

- Yoshikawa, M., T. Yukoshi, K. Sanui and N. Ogata; "Selective Separation of Water from Water-Ethanol Solution through Poly (4-Vinylpyridine-Co-Acrylonitrile) Membranes by Pervaporation Technique," *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 2369-2392 (1987)
- Yoshikawa, M., T. Yukoshi, K. Sanui and N. Ogata; "Selective Separation of Water and Ethanol by Pervaporation through Poly (Acrylic acid-Co-Acrylonitrile) Membrane," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 22, 473-475 (1984)

## 謝辞

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・博士後期課程へ入学してから、2年3ヵ月を経て、学位論文をまとめさせていただきました。この間、終始暖かく適切な御指導・御助言を賜りました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 教授 東稔節治先生に心から深く感謝の意を表します。また、同大学院教授 田谷正仁先生には、研究全般にわたり、暖かく適切な御指導・御助言を賜わり、心から深く感謝の意を表します。研究コロキウム等で、適切な御助言を賜りました同大学院教授 木村尚史先生、駒沢勲先生、平田雄志先生、新田友茂先生、上山惟一先生、久保井亮一先生に心から深く感謝の意を表します。また、本論文を作成するにあたり、適切な御助言を賜りました大阪大学大学院基礎工学研究科・化学系専攻合成化学分野 教授 畑田耕一先生に心から深く感謝の意を表します。本研究を遂行するにあたり、適切な御助言を賜りました同大学院助教授 正脇輝之先生、気軽に相談して頂いた同大学院助手 紀岡正博先生に心から深く感謝の意を表します。また、研究を遂行するにあたり、大変お世話になりました東稔研究室の皆様、心から深く感謝の意を表します。最後に、大阪大学大学院にて研究する機会を与えて頂いたダイセル化学工業株式会社、また、本研究に対する御理解および適切な御助言を賜りましたダイセル化学工業株式会社 総合研究所 研究員 中塚修志氏に心から深く感謝の意を表します。

## 発表論文リスト

### Papers

- 1) Hamada, T., S. Matsuoka and S. Nakatsuka; "ポリイオンコンプレックス膜を用いたパイロットスケールでのエタノール脱水," 化学工学論文集, 22, 496-502 (1996)
- 2) Hamada, T., S. Nakatsuka, T. Masawaki, M. Taya and S. Tone; "ポリイオンコンプレックス膜を用いた浸透気化法による種々のアルコール/水混合物の分離," 化学工学論文集, 22, 822-829 (1996)
- 3) Hamada, T., S. Nakatsuka, T. Masawaki, M. Taya and S. Tone; "ポリイオンコンプレックス浸透気化膜への水および有機溶媒の溶解性," 化学工学論文集, 22, 962-965 (1996)
- 4) Hamada, T., M. Taya and S. Tone; "ポリイオンコンプレックス膜を用いた水/アルコール混合液分離における浸透気化法と蒸気透過法の比較," 化学工学論文集, 23, 327-330 (1997)
- 5) Hamada, T., S. Nakatsuka, M. Taya and S. Tone, "Permeation Behaviors of Water and 2-Propanol through Water-Selective Membranes in Pervaporation and Vapor Permeation", *J. Chem. Eng. Japan*, 30, in press (1997)
- 6) Hamada, T., S. Nakatsuka and S. Tone, "ポリイオンコンプレックス中空糸膜を用いた浸透気化分離によるエタノール水溶液の脱水プロセス," 化学工学論文集, submitted (1997)
- 7) Hamada, T., M. Taya and S. Tone; "An Evaluation of Sorption and Separation Properties of Water and Ethanol in Water-Selective Membranes Used for Pervaporation, *J. Membrane Sci.*, in preparation

#### Proceedings

- 1) Hamada, T., S. Nakatsuka, M. Taya and S. Tone ; "Pervaporation of Water-Alcohol Mixture through Polyion Complex Membrane," Proc. International Congress of Membrane Science '96 (Yokohama), 400-401 (1996)
- 2) Hamada, T., M. Taya and S. Tone ; "Effect of Hydrophilicity of Water Selective Membranes in Pervaporation of Ethanol Aqueous Solution," Proc. International Membrane Science and Technology Conference '96 (Sydney), 209-211 (1996)

#### Book

- 1) Hamada, T., M. Taya and S. Tone; "Cost Estimation of Pervaporation Process for Dehydration of Aqueous Ethanol Solution Produced by Fermentation, *Kagaku Kogaku Symposium Series*, in press (1996)

#### Related papers

- 1) Masawaki, T., T. Hamada and S. Tone, "The Effect of Charge Density on the Permeating Flux of Amino Acid through Positively Charged Membranes under Pressure Gradient," *J. Chem. Eng. Japan*, 27, 182-187 (1994)
- 2) Tone, S., T. Masawaki and T. Hamada, "The Optical Resolution of Amino Acid by Ultrafiltration Membranes Fixed with Plasma Polymerized  $\ell$ -Menthol," *J. Membrane Sci.*, 103, 57-63 (1995)

