



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Development of Pervaporation Technology for the Production of Anhydrous Ethanol.  |
| Author(s)    | 露本, 美智男   |
| Citation     | 大阪大学, 1996, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/40405">https://hdl.handle.net/11094/40405</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|               |  |
|---------------|--|
| 氏 名           | 露 本 美智男  |
| 博士の専攻分野の名称    | 博士 (理 学)   |
| 学 位 記 番 号     | 第 12719 号  |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 8 年 10 月 4 日  |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 2 項該当   |
| 学 位 論 文 名     | Development of Pervaporation Technology for the Production of Anhydrous Ethanol.<br>(無水エタノール製造を目的とした浸透気化法の研究開発)        |
| 論 文 審 査 委 員   | <p>(主査)<br/>教 授 寺本 明夫</p> <p>(副査)<br/>University of Exeter, UK 教授 Patrick Meares<br/>教 授 則末 尚志 教 授 足立桂一郎 教 授 蒲池 幹治</p> |

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. はじめに

浸透気化法とは、加熱した供給液を膜の片側（液相）に流した状態で、他方の側（気相）を減圧にすることによって目的とする物質を輸送する方法である。水を選択的に透過させる膜を使用した場合は、各種有機溶媒の脱水濃縮を行うことが可能であり、蒸留法の代替法として有望な技術となっている。しかしながら、これまでに開発された膜素材は分離特性が充分でない上、その形態が平膜型であるので構造が複雑で装置全体が大きくなる欠点を有していた。これに対して中空糸膜はコンパクトでハンドリング性の良いことが限外濾過膜や逆浸透膜などの分離システムで知られている。本研究では、高い分離機能を有する中空糸用の膜素材を開発し、その透過現象を理論的に解析した結果を基にプラント運転による実証試験を実施した。

### 2. 膜素材の開発

#### 2-1 平膜での基礎研究

本研究では親水性高分子であるポリアクリル酸を分離機能層に使用する検討を実施した。その結果、ポリアクリル酸を限外濾過膜の上にコートした後、カルボキシル基をカリウム塩型に変換したものが、高い性能を有することを見いだした。しかしこの膜は、膜中のカリウムが供給液中に流出することによって、分離性能が経時に低下することがわかった。このため、カリウムのかわりに、ポリカチオンを使用してカルボキシル基をイオン化しポリイオンコンプレックス体を形成することを試みた。その結果、主鎖に四級アンモニウム塩を含むアイオネンと呼ばれる強塩基性のものとコンプレックス化させたものが、最も高い性能で安定することを見出した。

#### 2-2 中空糸膜化の検討

上記で見出したポリイオンコンプレックスを中空糸膜の内表面に形成する研究を実施した。しかしながらコーティングによる形成では、基材膜とポリイオンコンプレックスとのエタノール溶液に対する膨潤度の違いから、ポリイオンコンプレックス層が破壊されることが判明した。そこで、基材膜にポリアクリロニトリル系中空糸膜を使用し、部分的に加水分解してカルボキシル基を生成させた後、ポリカチオンとポリイオンコンプレックス化する方法

を試みた。その結果、この方法によっても内表面に分離機能層が形成されることが確認された。得られた膜を評価したところ、99.92 wt%以上のエタノール水溶液に対しても分離選択性を有していることから、無水エタノールの製造プラント用に使用可能であることが確認された。

### 3. 透過理論

溶解拡散説を基にした理論を展開し、供給液が分離機能層を透過する現象を解析した。膜内における水の活量と拡散係数がその濃度関数になっていること及び膜の内外で水の化学ポテンシャルが平衡になっていることを仮定して次の透過理論式を得た。

$$J_w = (5.24 \times 10^{11} / L) \cdot \exp(-11,500 / T) \cdot (\gamma_{1w} \cdot x_{1w} - p_2 x_{2w} / p_{1w}^0) + (223 / L) \cdot \exp(-3,390 / T) \cdot \{(\gamma_{1w} \cdot x_{1w})^2 - (p_2 x_{2w} / p_{1w}^0)^2\}$$

ここで、 $J_w$  は水の透過速度、 $L$  は分離機能層の厚み、 $p_{1w}^0$  は純水の蒸気圧、 $p_2$  は透過側の全圧、 $T$  は供給液の温度、 $x_{1w}$  は供給液中の水のモル分率、 $x_{2w}$  は透過ガス中の水のモル分率、 $\gamma_{1w}$  は供給液側の活量係数である。

得られた理論式と実験結果を比較したところ、任意の条件下で良く一致することが確認された。次に、この透過理論式を基にしてプラントを設計し、その濃縮システムを最適化した。

### 4. プラントによる実証運転

プラント運転では、94 wt%のエタノールが無水領域 (99.8 wt% EtOH) まで濃縮されるとともに、透過液中のエタノール濃度は 4 wt%以下という高い分離性能が安定して得られ、ほぼ透過理論から予想した通りの性能を発揮することが確認された。また濃縮液の品質は高く問題の無いことを確認した。このプラント運転の成果を基にランニングコストを計算した結果、本方法は蒸留法の1/3—1/4のコストで無水エタノールを製造できることが判明した。

以上の結果から、本研究の中空糸膜によるエタノールの濃縮方法が蒸留法に代わるプロセスとして可能性の大きいことが実証された。さらに本分離法は、イソプロピルアルコールなど他溶剤系への適用も可能で、将来の濃縮方法として期待の持てるものであることが確認された。

## 論文審査の結果の要旨

露本君は本研究で、含水エタノールを無水エタノールに精製する浸透気化法による工業技術を確立した。まずそのために、安定で性能のよいポリイオンコンプレックスを用いた分離膜の素材を開発し、これをモジュール化した。膜の透過係数及び分離係数について吸着一拡散モデルに基づく理論式を導き、実験との比較から必要な条件下でこれらの予測を可能にした。この理論で、分離膜モジュールを用いたパイロットプラントを設計し、運転条件を決めた。できたパイロットプラントは1年以上の期間にわたり安定に運転され、流速100 kg/hr で含水エタノール (94%) を無水エタノール (99.8%) に精製した。内容、形式ともに博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。