

# Pervaporation 法によるアルコールの濃縮

Concentration of Alcohol by the Pervaporation method

木村 尚史\*・野村 剛志\*

Shoji KIMURA and Tsuyoshi NOMURA

## 1. はじめに

周知のとおり、蒸留によらずに、アルコール水溶液からアルコールを分離、濃縮する方法には多大の関心が寄せられている。その一つに膜を用いる方法がある。最近では逆浸透法<sup>1),2),3)</sup>においても、アルコールに対して選択性の高い膜<sup>4)</sup>が開発されている。しかし、逆浸透法では浸透圧の点で濃縮もかなり制限される。一方、共沸混合物や近沸点混合物を対象とするパーペーパーレーション法<sup>5),6)</sup>があり、この方法でアルコール-水系を取り扱った報告も多い。<sup>7),8),9)</sup>ところが、逆浸透法を含め、これまでに使われた膜の多くは、このような場合にアルコールよりも水の方を優先的に透過する。しかし、たとえば、バイオマスにおけるアルコール発酵<sup>10)</sup>の例にみられるように、少量のアルコールを含む水溶液から膜を使ってこれを濃縮するには、多量の水よりも少量のアルコールの方を選択的に透過させて濃縮する方が有利である。そこで著者らは、このような性質をもつ膜を見い出して、パーペーパーレーション法でアルコールを濃縮することを検討している。今回はシリコンゴム膜を用いた場合の実験例を報告する。

## 2. パーパーレーション法における透過

パーペーパーレーション法の原理を Fig.1 に示した。この方法は膜を介して、高压側を液相とし、低压側を減圧もしくはキャリアガスを流すことによって、液相中の特定成分を他よりも優先的に透過させて分離、濃縮を行う方法である。この場合の膜性能、つまり選択性と透過性は、ある成分がいかに膜に溶解しやすいか、また、溶解したものがいかに速く膜中を移動(拡散)できるかによる。すなわち、一般に次式で表される。

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

ここで、 $P$ : 透過係数、 $D$ : 拡散係数、 $S$ : 溶解度係数、そこで、2成分系においても、各成分が(1)式に従い、

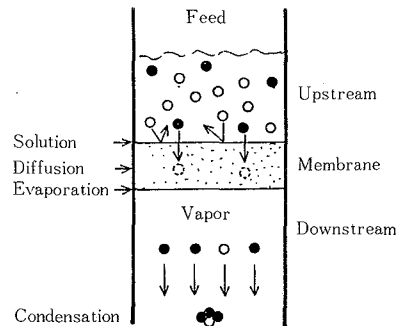


Fig.1 Principle of pervaporation

互いに影響しないで独立に透過すると考える。いま、 $A$  (アルコール)、 $B$  (水) のそれぞれの透過速度を  $q_A$ 、 $q_B$  とすると、全透過速度  $Q$  は、

$$Q = q_A + q_B \quad (2)$$

また、各成分は組成に比例して透過するから、純粋成分だけの場合の透過速度をそれぞれ  $\bar{q}_A$ 、 $\bar{q}_B$ 、溶液中での各成分の重量分率を  $X_A$ 、 $X_B$  とすれば、

$$q_A = X_A \cdot \bar{q}_A, \quad q_B = X_B \cdot \bar{q}_B \quad (3)$$

(2)、(3)から

$$Q = X_A \cdot \bar{q}_A + (1 - X_A) \bar{q}_B \quad (4)$$

つぎに、透過側での各成分の重量分率を  $Y_A$ 、 $Y_B$  とすれば分離係数  $\alpha$  は、

$$\alpha = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} = \frac{q_A/q_B}{X_A/X_B} \quad (5)$$

(3)、(5)から

$$= \frac{X_A \bar{q}_A}{X_B \bar{q}_B} \cdot \frac{X_B}{X_A} = \frac{\bar{q}_A}{\bar{q}_B} \quad (6)$$

整理して、

$$\alpha = \frac{\bar{q}_A}{\bar{q}_B} = \frac{Y_A(1 - X_A)}{X_A(1 - Y_A)} \quad (7)$$

けっきょく、この場合には、 $A$ 、 $B$  各純粋成分の透過速度から、任意の濃度における透過速度 ((4)式) および  $X_A - Y_A$  の関係 ((7)式) が数値的に求められる。

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

3. 装置および実験方法

装置全体のフローシートを Fig.2 に示した。これは真空系およびセルの部分からなり、真空系はすべてパイレックスのガラス管でできている。セルは 2 基を同時に使用できるほか、いろいろな型のセルと交換して使用できるようになっている。本実験では、有効膜面積が  $20\text{ cm}^2$  のステンレス製の平膜セルと、外径  $2.3\text{ cm}$ 、有効長さ  $44\text{ cm}$  の外圧式の管型セルの 2 種類を用いた。使用した膜はいずれも厚さ  $180\text{ }\mu\text{m}$  のシリコンゴムである。使用した溶液はメタノール、エタノール、1 および 2 プロパノールおよびこれらと水との混合物である。

実験方法は、平膜では試料を入れたセルを恒温槽中に保ち、低圧側を減圧にし、透過が定常に達してから、一定時間冷却トラップで透過ガスを液化捕集し、その量と濃度を測定した。実験中、溶液側は大気圧に開放してあり、また濃度分極の影響を防ぐためマグネチックスターラで攪拌した。管型セルについては、ポンプで恒温の液を所定の流量で循環した。なお、低圧側は通常  $1\text{ Torr}$  以下、温度は  $25^\circ\text{C}$  で実験を行った。その他の条件は図に示したとおりである。アルコール濃度は全有機炭素分析計 (TOC) および屈折計を用いて測定した。

4. 結 果

4.1 選択性と透過性

Fig.3 (a) は各種アルコール水溶液のパーバレーションの実験結果を、 $x$  軸に溶液側のアルコールの重量分率を、 $y$  軸には透過側でのアルコールの重量分率を示したものである。シリコンゴム膜 (SR) の場合には実験値が上に凸となっており、水よりもアルコールが多く透過する。つまり、アルコールが濃縮されて透過していることがわかる。参考までに、酢酸セルロース膜 (CA) とポリフェニレンオキサイド膜 (PPO) の結果を示したが、これらの膜ではアルコールよりも水の方が多く透過している。これまでに研究された多くの膜は、これに属する。<sup>7),8),9),11)</sup> なお、アルコールの種類の違いによる効果については、膜性能にも多少の不均一性があるため、このプロットからははっきりしない。

Fig.3 (b) は Fig.3 (a) に対応する透過速度を示したものである。アルコール濃度が  $90\%$  あたりまでは、透過速度が濃度に対して直線的に増加しているが、アルコール濃度が  $100\%$  ではこれが急激に増加する。これは別に行った膜の膨潤実験の結果、この膜はアルコール濃度が  $100\%$  付近では著しく膨潤することがわかっており、この現象も膨潤によるためであると考えられる。そこで、2 における 2 成分の透過比からの解析にあたって、膨潤

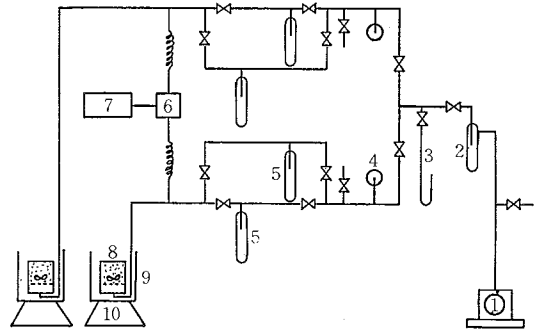


Fig. 2 Flow sheet for pervaporation experiment.  
1. vacuum pump 2. cold trap 3. manometer  
4.5. cold trap (for sample) 6. pirani gauge  
7. recorder 8. test cell 9. temp controller  
10. stirrer

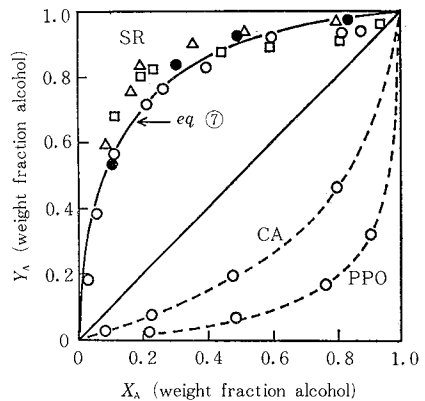


Fig. 3 (a) Selectivity of various alcohol-water systems,  
(●) methanol (○) ethanol  
(□) 1-propanol (△) 2-propanol

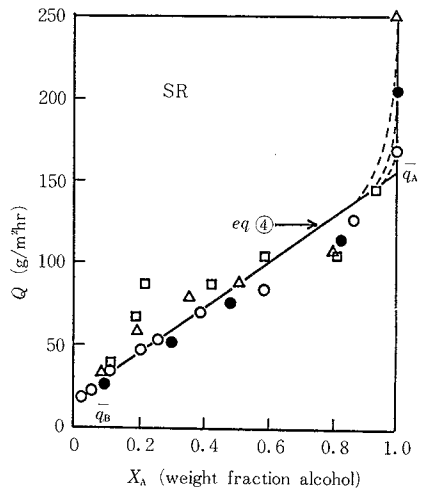


Fig. 3 (b) Permeation rate corresponds to Fig.3 (a)

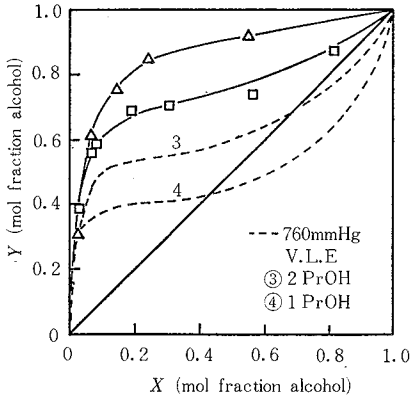


Fig. 4 Comparison of selectivity between pervaporation and distillation.

しない大部分の濃度領域を説明するために、膨潤した実測値を使うことは適当ではないと考えられる。そこで、膨潤がないと仮定し、純水の透過速度  $\bar{q}_B$  と膨潤のない任意の濃度における透過速度を結ぶ直線の延長として、図のようにアルコールの透過速度  $\bar{q}_A$  を仮定した。これに基づき、透過比 ( $\bar{q}_A/\bar{q}_B$ ) から、(7)式に従い、 $X_A-Y_A$  の関係を求めてみると Fig.3(a)における実線となる。実測値と比較的良好に一致しており、この方法がプロセスの設計に有効であることがわかる。Fig.4 はプロパノール-水系のパーベーパレーションの結果を 760 mmHg 下における気液平衡と比較したものである。これから、一段ではパーベーパレーションの方が選択性が高いほか、この方法では蒸留における共沸点が消失しているなどの利点が認められる。

4.2 操作条件の影響

Fig.5 は供給液温度の変化に対して透過速度と分離係数がどう変わるかをプロットしたものである。透過速度はおおむね直線で表されアレニウスの関係が成り立つ。一方、分離係数は、温度の上昇と共に若干高くなる傾向にあり、通常のパーベーパレーションとは異なる結果となった。このことは、処理量を高めるためには、液温を上げることが有効であることを示している。Fig.6 は管型装置を用いて供給液速度の影響、すなわち、濃度分極の影響について調べたものである。横軸は平均の線速度でとってあるが、この条件下では透過速度、透過側濃度、したがって分離係数とも変わっておらず、濃度分極の影響はほとんどない。これは逆浸透法などに比べると透過速度が小さいためと考えられる。Fig.7 は低圧側の圧力の影響について示したものであるが、5 Torr あたり以下では、透過速度、分離係数とも変わっていない。もちろん、濃度や温度などの条件によって異なってくる。P 点

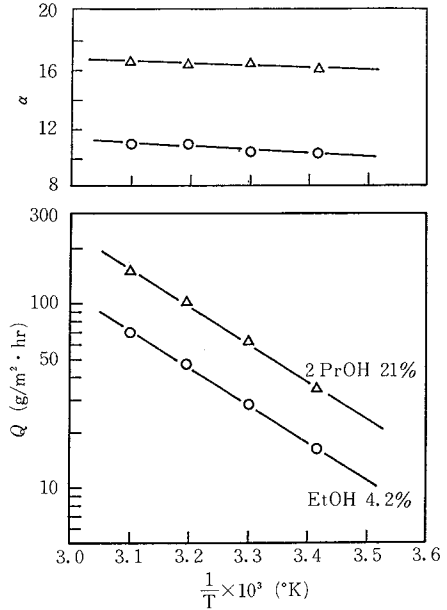


Fig. 5 Effect of feed temperature on selectivity and permeation rate.

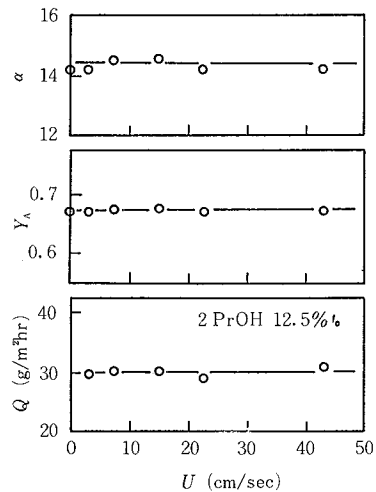


Fig. 6 Effect of upstream flow rate on concentration polarization.

はこの実験温度における水の蒸気圧に相当する。なお、パーベーパレーション法では、溶液側の圧力を高めても良い結果が出ないことは一般的に知られている。また、膜厚は分離係数には影響しないが、透過速度とは逆比例の関係にある。このため薄膜化への努力がなされている。

4.3 プロセスの設計

上述の結果から、プロセスの設計にあたっては、アルコールの透過に対して性質の異なる 2 種類の膜を、用途

研究速報

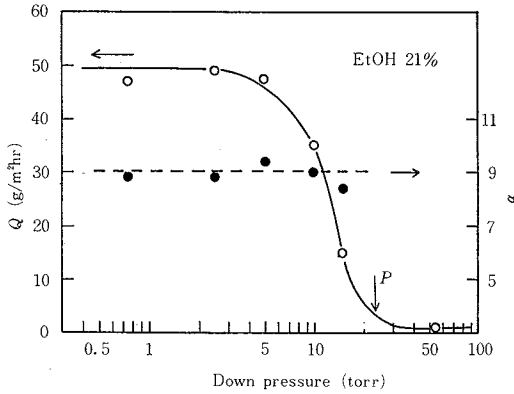


Fig. 7 Effect of down stream pressure on selectivity and permeation rate.

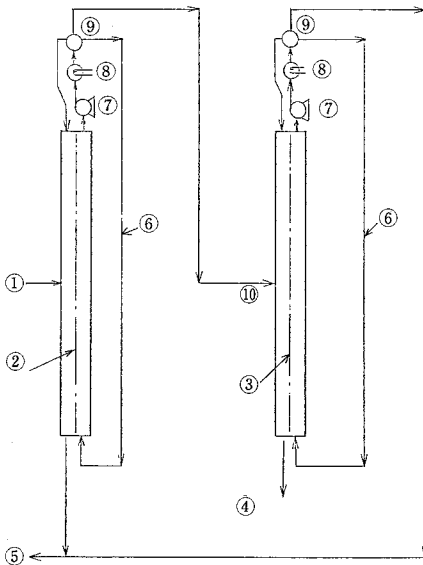


Fig. 8 Double membrane column of pervaporation for the concentration of alcohol

- ① Dilute alcohol solution      ⑥ Inert gas
- ② Silicone rubber membrane   ⑦ Vacuum pump
- ③ P.P.O. membrane            ⑧ Condenser
- ④ Concentrated alcohol        ⑨ Separator
- ⑤ Water                         ⑩ Feed to 2nd column

に応じて使い分け、アルコールの濃度が低い場合には、シリコンゴムのようにアルコールを優先的に透過する膜を、また、少量の水を含むアルコール溶液からの脱水にはPPO膜のように水を多く透過する膜を使うのが効果的である。また、一段目でシリコンゴム膜を用いてアルコール濃度を上げ、2段目でPPO膜などを用いて

脱水し、その濃度をさらに高める方法、あるいは二つの膜を同時に組み込む方法<sup>12)</sup>などさまざまなバリエーションが考えられ、種々の検討がなされている。Fig.8には、膜塔<sup>13)</sup>の概念をパーパーレーションに導入したプロセス設計の例<sup>14)</sup>をあげた。もとより、実用化にあたっては、中空糸やスパイラルなどコンパクトで膜面積の大きいモジュール型式の採用が前提となる。

5. 結 び

最近の省エネルギー化への要請と人工膜の著しい進展によって、膜を使った分離、濃縮には大きな期待が寄せられている。パーパーレーション法もその一つであるが、この方法は相変化があるため熱の移動を伴う。このため多段にすることは得策ではなく、できるだけ一段で済ませる必要がある、そのためには選択性の高い膜の開発と適切なプロセスの設計が重要となる。

本報ではアルコールに限って報告したが、アセトン、ジオキサンなどについては、さらに優れた結果が得られており、将来、蒸留を補う技術として、このパーパーレーション法も期待できると考えられる。

(1983年4月2日受理)

参 考 文 献

- 1) H. Ohya, E.Kazama, Y.Negishi, Y. Urayama, and H. Kitazato, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **7** 372(1981)
- 2) H. Ohya, and E. Kazama, *ibid* **8** 144 (1982)
- 3) H. Ohya *ibid* **9** 154 (1983)
- 4) M. Kurihara, N. Harumiya, N. Kanamaru, T. Tonomura and M. Nakasatomi, *Desalination* **38** 449 (1981)
- 5) B.C. Binning, R.J. Lee, J.E. Jennings, E.C. Martin, *Ind. Eng. Chem* **53** (1) 45 (1961)
- 6) 山田純男 *膜* **6**(3)168 (1981)
- 7) P. Aptel, N.Challard, J.Cuny, J.Neel. *J. Memb. Sci.* **1** 271 (1976)
- 8) E. Nagy, O.Borlai, A. Vjhidy, *J. Memb. Sci.* **7** 109 (1980)
- 9) 平尾, 石川, 平田; 化工協会, 第11回秋季大会要旨集 307 (1977)
- 10) 「特集」*化学工学* **45** (5) 285 (1981)
- 11) 石川, 平尾, 平田; 化工協会, 第14回秋季大会要旨集 889 (1980)
- 12) S. Kimura, T. Nomura, T. Miyauchi, M. Ohno, *Radiochem. Radioanal. Letters* **13** (56) 349 (1976)
- 13) Sun-Tak Hwang, J.M. Thoman, *A.I.Ch.E.J* **26** (4) 558 (1980)
- 14) 木村, 金井, 橘高, 林, 養王田; 東京大学工学系大学院 化学工学専門課程, 昭和57年度プロセス設計特論