

A114

フェニル基を有する疎水性シリカ膜の浸透気化分離特性

(関西大工)○(学)今坂 怜史・(日立造船)(正)荒木 貞夫*・(関西大工)(正)田中 俊輔・(正)三宅 義和

1. 緒言

酢酸エチル(EA)やメチルエチルケトン(MEK)やイソプロパノール(IPA)などの有機溶剤は化学産業において広く用いられている。近年、これらの有機溶剤を少量溶解する水溶液からの分離技術として疎水膜を用いた浸透気化法(pervaporation; PV)が注目されている。用いる PV 膜としては化学的・機械的安定性を有するシリカ膜が挙げられる。本研究では界面活性剤存在下でテトラエトキシシラン(TEOS)とフェニルトリエトキシシラン(PhTES)を用いたゾル-ゲル法にて疎水膜を調製し有機/水系溶液の PV 分離特性を検討した。さらに、シリカ膜の透過機構は吸着・拡散機構と報告されている。そこで PV 性能に及ぼす吸着性と拡散性について吸着実験及び蒸気透過(vapor permeation; VP)を用いて評価を行った。

2. 実験

2.1 シリカ膜の調製

エタノール 25ml 中にセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を 0.32mol l⁻¹ 溶解させ、シリカ源として PhTES と TEOS を計 0.1mol それぞれの割合で添加し前駆溶液を調製した。前駆溶液を α -アルミナ支持体管上にディップコートした。その後、乾燥させ 180°C で焼成した。CTAB を除去するためエタノールによって洗浄を行った。

2.2 PV 実験

500 ml フラスコに供給液を調製し、膜を液面に対して垂直になるように設置し、スターラーによって攪拌した。膜の内側から真空ポンプによって減圧し透過蒸気を液体窒素によって捕集した。透過蒸気の重量を測定し、供給液と透過液の水分濃度をカールフィッシャー水分計により分析した。

2.3 VP 実験

EA、MEK、IPA と水それぞれの単成分蒸気を 298 K での飽和蒸気圧となるように膜へシリンジポンプで供給した。さらにキャリアガスとして He を 50ml min⁻¹ の流量で供給した。膜の内側から真空ポンプによって減圧し、膜を透過した蒸気を液体窒素により回収し、重量を測定した。

Table 1 25°Cでの PV 実験及び吸着実験の結果

Organic/water mixtures (organic wt%)	Feed temperature / K	Organic flux / kg m ⁻² h ⁻¹	Water flux / kg m ⁻² h ⁻¹	Separation factor α (organic/water)	Organic concentration of permeate / wt%	Organic concentration of adsorbate / wt%
EA/H ₂ O (5)	298	0.80	0.23	70	78	68.0
MEK/H ₂ O (5)	298	0.23	0.15	33	61	63.7
IPA/H ₂ O (5)	298	0.04	0.18	7	18	20.4

3. 結果と考察

Table 1 に 25 °Cにおけるそれぞれの系における PV 実験の結果を示す。有機溶剤によって、透過流束及び分離係数が異なる値を示した。EA/水系においては気液平衡から得られる組成 (66 wt%) よりも高い濃度で透過することが確認された。

PV 性能に及ぼす因子について吸着と VP 実験による単成分のガス透過により検討を行った。PV 実験と同様の条件で、膜を供給液に浸した後、膜を溶液から取り出し、膜表面の液体を拭取った。その膜の膜内部に残存している液体を回収しカールフィッシャー水分計により組成を分析した結果を Table 1 に示す。また、単成分系の VP 実験によって得られたそれぞれの透過係数について Table 2 に示す。Table 2 には併せて分配係数と分子直径を示す。VP による透過係数の値は水が最も高い値を示した。この原因の一つとして、水の分子直径が最も小さいことが考えられる。また、透過係数に大きな違いは観察されなかったことから、細孔内の物質移動は分離特性へ大きな影響を与えていないものと考えられる。

Table 2 各成分の VP による透過係数及び物性値

	Partition coefficient (log P _{O/W}) / -	Kinetic diameter / nm	VP permeance / kg m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹
H ₂ O	-	0.3	1.34 × 10 ⁻⁸
IPA	0.05	0.47	1.17 × 10 ⁻⁸
MEK	0.23	0.5	1.23 × 10 ⁻⁸
EA	0.73	0.52	1.23 × 10 ⁻⁸

これらの結果から、フェニル基で修飾したシリカ膜は有機物質の吸着により溶液の濃縮が行われていることが示唆された。さらに、EA に関しては吸着で溶液の濃縮が行われた以上に PV によって得られる出口組成が高いことから、細孔内を EA によって満たされることで水の透過を阻害する効果が大きいと考えられる。

参考文献
[1] Y. Ma, J. Wang, T. Tsuru, *Sep. Purif. Technol.*, **66** (2009) 479-485

*E-mail; araki_sa@hitachizosen.co.jp