

フルオレン骨格を含むポリイミドガス分離膜 —中空糸化及び中空糸分離性能—

新日本製鐵（株）先端技術研究所 ○古川雅也、川里浩信、寺本武郎、金田勉
新日鐵化学（株）杉山和央

要旨

我々は、フルオレン骨格を主鎖に有するカルド型ポリイミドが、化学的、熱的安定性と共に優れた酸素／窒素のガス分離性能を有することを見出し、ガス分離膜として好適な新規高分子素材の開発を行ってきた。

さらにカルド型ポリイミドは優れた溶剤溶解性を有するため、ワンポットでポリイミドを合成、極性溶媒に溶解後、容易に中空糸膜への加工が可能である。

我々はカルド型ポリイミドの中空糸膜化、中空糸膜の分離性能及び本中空糸膜より作成した中空糸膜モジュールの分離性能について検討した。

緒言

ガスの分離技術としては深冷分離法や吸着剤を用いたP S A (Pressure Swing Absorption)法等が古くから開発、実用化されている。いずれの方法も確立された技術であり、大容量、高純度 (>99.99%) のガスを安定して分離精製することが可能であるという特徴を有している。しかしながら深冷分離法では特に設備の建設に大きな費用が必要であり、いずれの方法も小容量で任意の純度のガスを供給するには十分な対応が困難である。これに対して膜法によるガス分離技術には、1) 相変化を伴わず省エネルギー、2) プロセス操作が簡便、3) 省スペース、4) モジュール化により設備、装置規模の調節が容易、5) 設備の運転コストの低下が可能であり、小スケールでも価格競争力があること等の特徴があげられている。

当社ではタール成分の有効利用、川下展開の一環として多環芳香族系のカルド型モノマー（図1）の用途展開を図っており、カルド構造を有するポリマーが優れたガス透過能とガス分離能を有することを見だし開発に着手した。

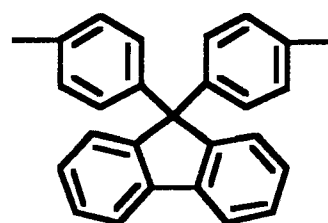


図1 カルド型モノマー

実験

ポリイミド中空糸膜の製造方法

図2に中空糸膜の製造方法を示す。カルド型ポリイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液を紡糸原液として二重管ノズルを用い中空糸膜化を行った。芯液及び凝固液には水を用いた。紡糸後充分に脱溶媒を行った後210℃で乾燥を行い、外径が約0.3mmの半透明な中空糸膜を得た。

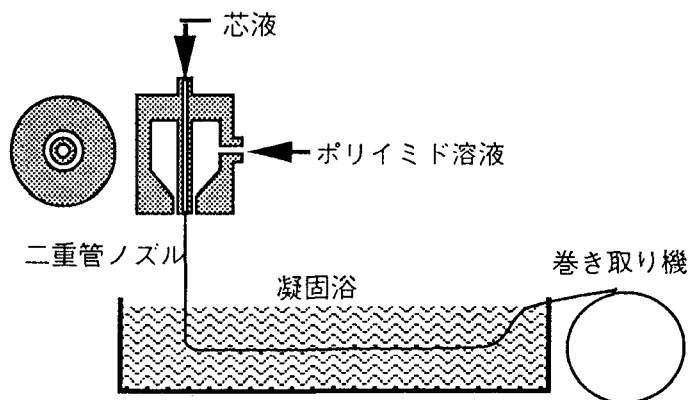


図2 中空糸膜製造方法

中空糸膜へのシリコンコーティング

図3に示すように、中空糸膜モジュールをコーティング液浴に浸漬させ、コーティング液を減圧吸引する。コーティング液にはシルポット184（信越化学製）のn-ペンタン5wt%溶液を用いた。減圧乾燥後、50℃で24時間加熱硬化させた。

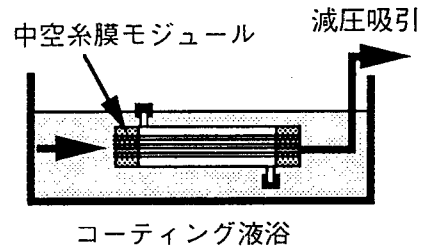


図3 コーティング方法

中空糸膜モジュールの測定方法

中空糸のガス分離性能はミニモジュール（膜面積： $2.2 \times 10^{-3} \text{m}^2$ ）を用いガスクロマトグラフ法で測定温度40℃で評価を行った。

また膜面積が約2m²の内圧式モジュール（φ50mm×L280mm）を別途作製し、性能評価を行った。酸素濃度及びガス流量は、ジルコニア酸素分析計及び湿式流量計を用いて測定を行った。

結果と考察

膜素材の選定

表1 代表的なガス分離用ポリイミドの特徴

	熱的性質		吸水率 (%)	溶解性	ガス透過性能	
	T _g (℃)	分解温度 (℃)			PO ₂ (Barrer)	PO ₂ /PN ₂
ポリイミドA	380	590	1.92	クレゾール NMP、DMAc	1.9	6.3
ポリイミドB	—	600	4.87	クレゾール NMP	17.4	4.4
ポリイミドC	360	520	1.23	クレゾール、THF NMP、DMAc	12.1	5.2

表1に当社にて開発した代表的なガス分離用ポリイミドの特徴を示す。いずれのポリイミドもガラス転移温度が350℃以上、熱分解温度も500℃以上と耐熱性に優れている。

またいずれのポリイミドも溶剤溶解性に優れ、クレゾール等のフェノール系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン等の高極性溶媒、さらにはテトラクロロエタン等のハロゲン系溶媒に対しても優れた溶解性を示す。特にポリイミドCではテトラヒドロフランやジオキサン等にも可溶であった。

図4には各ポリイミドフィルムのガス透過性能を示す。

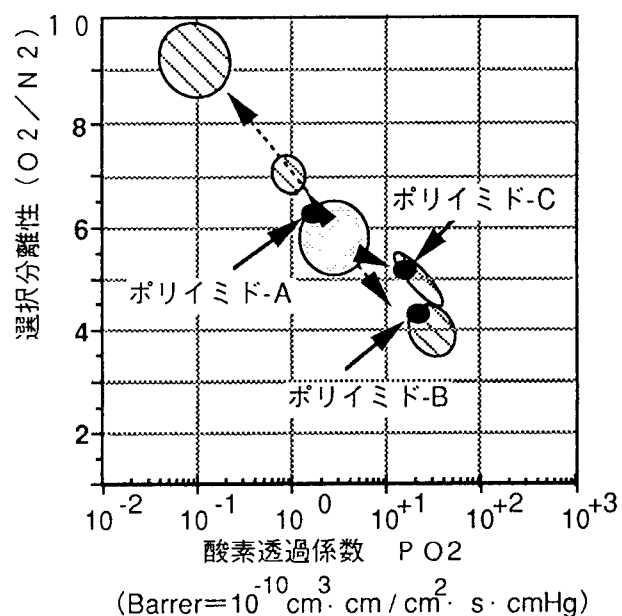


図4 ポリイミドフィルムのガス透過性能

ポリイミド中空糸膜の性能

図5にポリイミド中空糸膜のガス透過性能を示す。中空糸膜の性能は透過性能、分離性能いずれもフィルム性能を反映した結果となり、特にポリイミドB及びCでは優れた透過性を発現することができた。

また中空糸膜断面の走査電子顕微鏡観察においては、急激な脱溶媒に伴い形成されるフィンガー構造は認められず、スポンジ相構造を有していることが確認された。

図6に供給ガス圧力と中空糸膜のガス透過性能の関係を示す。供給ガス圧力が2~7 Kg f/cm²の範囲でガス分離性能にほとんど変化は認められず、いずれもQO₂=9~11×10⁻⁵(cm³/cm²s cmHg) QO₂/QN₂=4.3~4.5と高透過性、高選択性の両特性を保持することが明らかとなった。

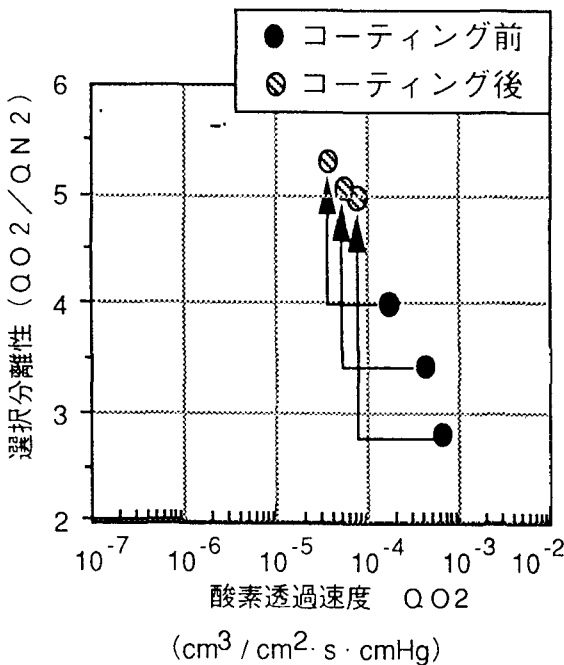


図7 コーティング膜の透過性能

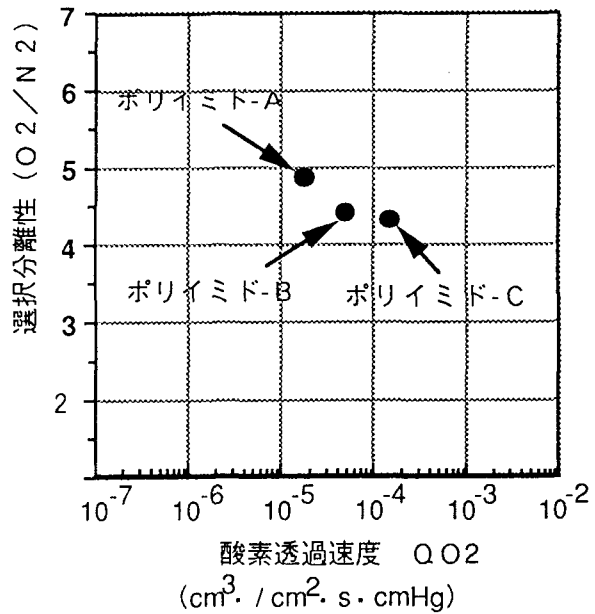


図5 ポリイミド中空糸膜のガス透過性能

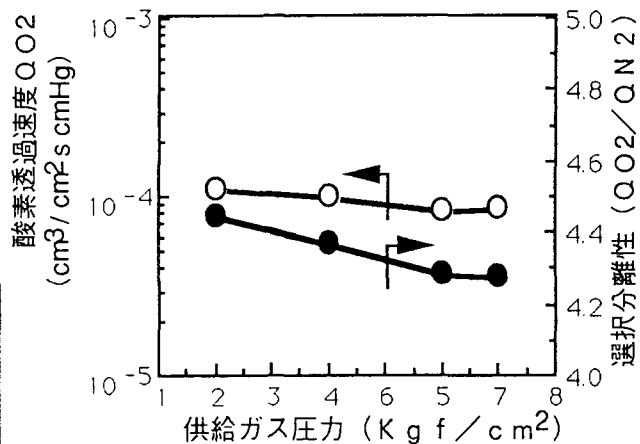


図6 測定圧力と中空糸膜性能の関係

ポリイミド中空糸膜へのコーティング

図7にコーティング前の中空糸性能及びコーティング後の中空糸性能を示す。

3種の異なる性能を有する中空糸膜にコーティング処理を施したところ、透過速度の低下は認められたものの、いずれにおいても分離率が向上し、ほぼフィルムと同等の分離性能(QO₂/QN₂=5.3)を達成することができた。

中空糸膜モジュール性能

図8に中空糸膜モジュールの概念図を示す。

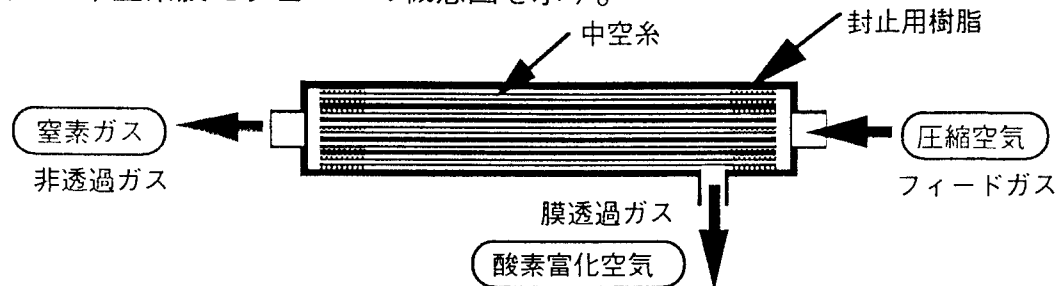


図8 中空糸膜モジュールの概念図

次に膜面積が約 2 m^2 の内圧式モジュールの性能評価結果を示す。

図9には製品ガス純度と製品ガス窒素流量の関係を示す。中空糸膜の高透過性を反映して95～99%の範囲で優れた製品ガスの供給能が確認され、それぞれ膜面積 1 m^2 あたり450NL、100NLの製品ガスを供給することが可能である。

図10には製品ガス純度と製品ガス窒素回収率の関係を示す。95%窒素については約40%、99%窒素については、約12%の回収率で製品ガスを発生できる事を確認した。

現在ではモジュール形状の最適化等により、回収率の向上を達成しており95%窒素、99%窒素においてはそれぞれ50%、25%回収が可能である。

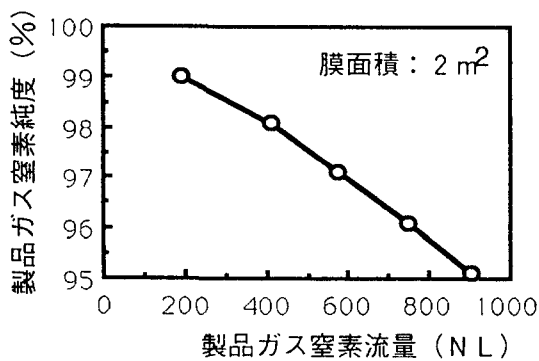


図9 製品ガス純度とガス流量

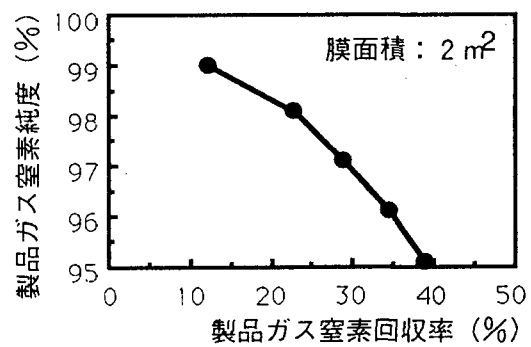


図10 製品ガス純度とガス回収率

結論

ガス分離膜として好適なカルド型ポリイミドの中空糸製膜条件の最適化により透過性に優れた中空糸膜を製造することができた。 $(Q_{O_2} = 14 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ 、 $Q_{O_2} / Q_{N_2} = 4.2$

中空糸膜ヘシリコンコーティングを施すことにより、高透過性、高選択性の中空糸状複合膜を製造することができた。 $(Q_{O_2} = 7.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ 、 $Q_{O_2} / Q_{N_2} = 5.0$