

ポリイミド膜における二酸化炭素の 収着・透過挙動

田中一宏*・余越 修**・喜多英敏*・岡本健一*

Sorption and Transport Behavior of Carbon Dioxide in Polyimide Films

Kazuhiro TANAKA, Osamu YOKOSHI, Hidetoshi KITA and Ken-ichi OKAMOTO

Abstract

Sorption and permeability and diffusion time-lag of carbon dioxide in three types of polyimide were measured in the range from 35°C to 110°C and upto 3 MPa. For polyimides used, the sorption isotherms were concave to the activity axis and the permeability coefficients decreased with an increase in activity. The experimental results were analyzed according to the dual-mode sorption and transport model. The sorption and transport behavior of carbon dioxide in polyimides were satisfactorily described by the fugacity-based expressions of the dual-mode model rather than by the four-mode mobility model proposed by Barrer.

1. 緒 言

ポリイミドは、耐熱性、耐薬品性そして機械的強度に優れており、気体分離膜素材として注目され、一部水素分離膜として実用化されている¹⁾。さらに、ポリイミドは、炭酸ガスや水蒸気分離膜としての利用も検討されている^{2,3)}。ポリイミドのようなガラス状高分子に対する水素の透過係数は圧力にほとんど依存しないが、CO₂のような凝縮性気体の透過係数は圧力に依存する。原油の3次回収におけるCO₂分離リサイクルにおいて、CO₂分離膜は35~100°Cの温度範囲で30~50atmまでの高压で使用される。従って、CO₂分離膜の膜性能を正しく評価するためには、広い圧力及び温度範囲において、ポリイミド膜におけるCO₂の収着・透過挙動を詳細に検討する必要がある。カプトンポリイミド膜におけるCO₂の収着・透過挙動をChernらは60°Cで20atmまでの圧力範囲で、また、浦上らは35~55°Cで0.8atm以下の圧力

範囲で測定し^{4,5)}、結果を2元収着移動モデル⁶⁾で解析している。

本研究では、化学構造の異なる3種類のポリイミド膜におけるCO₂の収着・透過挙動を35~110°C、約30atmまでの広い温度・圧力範囲で測定し、結果を2元収着移動モデルで解析した。CO₂の収着・透過挙動はガス相の非理想性を考慮したフガシティに基づく2元収着移動モデルの表現式により精度よく記述できた。

2. 実 験

2.1 試料

実験に用いたポリイミドは、Upilex-R (宇部興産)、Ultem (GE) そして日本合成ゴム社製ポリイミド (以下JSR-PIと略す) の3種類で、それぞれの化学構造式をFig. 1に示す。Upilex-RとUltemは試供膜をそのまま用いた。JSR-PIはDMF溶液を室温でガラス板上にキャスト製膜した後、170°Cで20h真空乾燥した試料を用いた。膜厚は、Upilex-Rが約25 μ m、Ultemが約25及び50 μ m、そしてJSR-PIは約30 μ mであった。

*化学工学科

**大学院化学工学専攻 (現, 京セラ株)

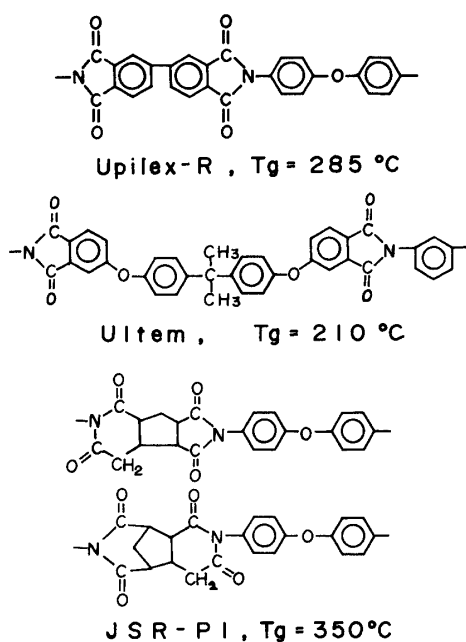


Fig. 1 Chemical structures of polyimides used.

2.2 実験装置と実験方法

収着量の測定は、Korosら⁷⁾が報告している Dual Volume型と同様の装置を用い定容法で行なった。Fig. 2にその概略図を示す。体積既知のガス溜めセルA (約37cm³) 及び試料セルB (約16cm³, 試料約3cm³) は、それぞれがひずみゲージ式圧力変換器 (東洋ホールウィンGT-H50型) を持ち、これでセル内の圧力を測定することにより、各セル内の気体量を求めることができる。試料の入ったセルBを十分脱気した後CO₂ガスを導入した。セルBへの導入ガス量は導入前後でのセルA内のガス量の差により求めた。そして、セルB内のCO₂ガスの量は、試料に収着したCO₂の量だけ導入ガス量よりも減少している。この減少量から収着量Cを計算した。セル内の圧力から、ガス量を計算する際必要な z 因子はVan Huffの値を用いた⁸⁾。収着平衡には、約10~20時間を要した。試料セルを10~20時間以上真空排気して試料の脱着を十分行なった後、次の収着実験を行なった。収着実験は低圧力から順次高圧力へと行なった。

透過係数の測定はガスクロマトグラフ分析法を用いた。その概略図をFig. 3に示す。膜の上流側に所定圧力のCO₂ガスを導入し、一定流量 (約20cm³/min) で流通させた。膜の下流側に、Heをキャリアガスとして所定流量 (約30~40cm³/min) 流し、上流側より膜透過してきたCO₂をガスサンプラーへ導入し、ガスクロマト分析し、CO₂濃度を決定した。下流側Heキャリアガス流

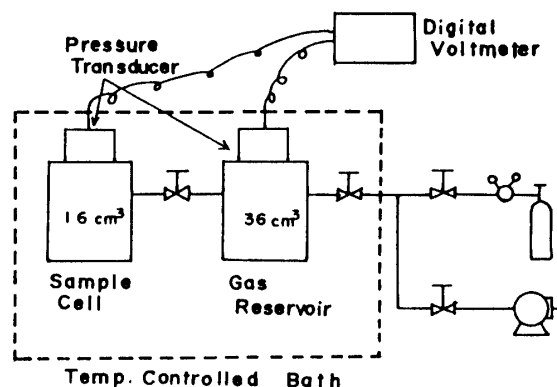


Fig. 2 Schematic diagram of sorption apparatus.

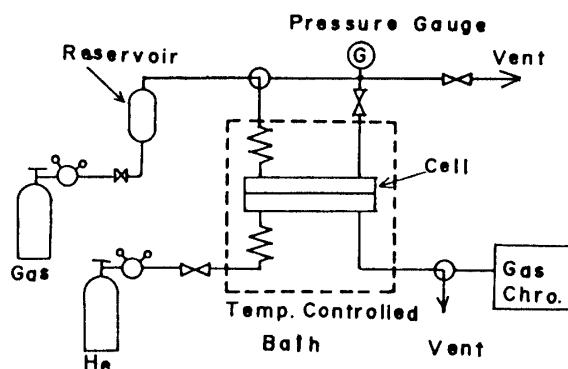


Fig. 3 Schematic diagram of permeation apparatus.

量とCO₂濃度よりCO₂透過量を求め、膜面積(22.1cm²)、膜厚及び圧力差から透過係数Pを計算した。透過係数の測定は、膜の上流側に約30atmの圧力を5時間印加し、続いて膜の上流及び下流を真空脱気(10時間)した後、低圧力から順次高圧力へと行なった。各圧力での実験値は2~3回の測定値の平均値である。

収着量及び透過係数の測定は、35~110°C、30atmまでの温度・圧力範囲で行なった。

拡散タイムラグの測定は、バラトロン真空圧力計220BA型を備えた真空法透過装置⁹⁾を用いて行なった。

3. 結果と考察

3.1 収着等温線

2元収着移動モデルによると収着量Cの圧力p依存性は次式のように表わすことができる。

$$C = k_D p + C_H b p / (1 + b p) \quad (1)$$

ここで、3つの収着パラメータ k_D 、 C_H そして b は、それぞれヘンリー定数、ラングミュア型収着容量及び親

和力定数を表わす。CO₂は非理想性の大きな気体であるので、吸着等温線の活量を、圧力の代わりにフガシィ f で表わすと、次式となる。

$$C = k_D^{\#} f + C_H^{\#} b^{\#} f / (1 + b^{\#} f) \quad (2)$$

ここで上付記号#は、フガシィに基づくパラメータ値であることを示す。

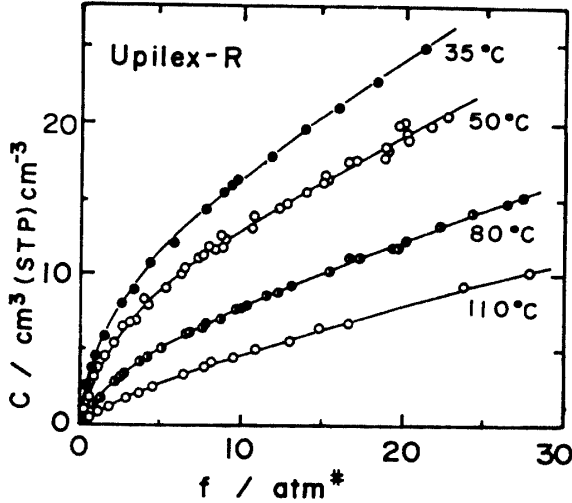


Fig. 4 Sorption isotherms for CO₂ in Upilex-R. The solid lines were calculated from Eq.2 using the sorption parameters listed in Table 1.

Fig. 4及び5にUpilex-R, Ultem, そしてJSR-PIのCO₂吸着等温線を示す。高圧力(25~30atm)での吸着実験後に、再び低圧力で測定した吸着量は、十分脱着後では初めの値とほぼ同じであった。従って、CO₂の可塑化効果は、ポリイミドの場合、ポリカーボネートなどの場合¹⁰⁾と較べて著しく小さいと考えられる。Fig. 4

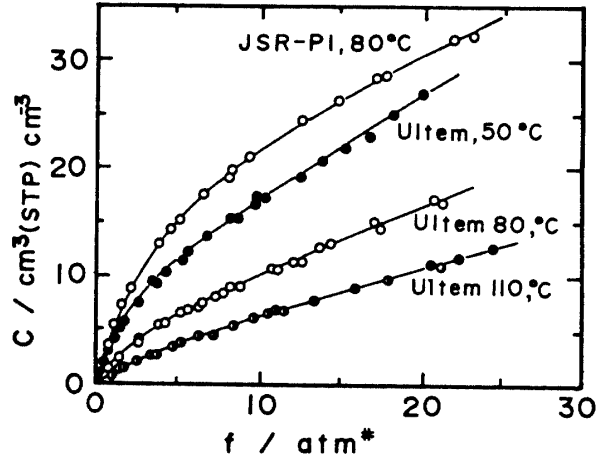


Fig. 5 Sorption isotherms for CO₂ in Ultem and JSR-PI. The solid lines were calculated from Eq.2 using the sorption parameters listed in Table 1.

Table 1 Dual-Mode Sorption Parameters Based on Fugacity for CO₂ in Upilex-R, Ultem and JSR-PI.

Polyimide	$C(f=20\text{atm}^{\#})$ [cm ³ (STP)cm ⁻³]	$k_D^{\#}$ [a]	$C_H^{\#}$ [cm ³ (STP)cm ⁻³]	$b^{\#}$ [atm ^{#-1}]	$K^{\#}$ [-]	$k^{\#}$ [a]
Upilex-R						
35°C	24.1	0.706	10.9	0.548	8.46	6.68
50°C	19.0	0.538	9.30	0.397	6.86	4.23
80°C	12.1	0.389	5.09	0.299	3.91	1.91
110°C	8.0	0.289	2.79	0.192	1.87	0.82
Ultem						
50°C	26.7	0.881	10.1	0.454	5.22	5.47
80°C	16.4	0.593	5.21	0.338	2.97	2.35
110°C	12.6	0.405	3.19	0.203	1.60	1.05
JSR-PI						
50°C	47.1	1.14	26.5	0.565	13.1	16.1
80°C	30.2	0.644	20.4	0.286	9.07	6.49
110°C	21.0	0.563	12.0	0.213	4.52	3.10

[a] : cm³(STP)cm⁻³atm⁻¹, $K^{\#} = C_H^{\#} b^{\#} / k_D^{\#}$, $k^{\#} = k_D^{\#} + C_H^{\#} b^{\#}$

及び5のいずれの収着等温線も活量軸に対して凹型の曲線となっており、大きな活量の領域では直線に近づいている。各実験データに対して、(2)式を適用し、非線形最小2乗法により、パラメータ $k_D^{\#}$ 、 $C_H^{\#}$ そして $b^{\#}$ の最適値を決定した。Table 1に各パラメータ値を示す。ここで、 $k^{\#}(=k_D^{\#}+C_H^{\#} b^{\#})$ は無限希釈度におけるみかけの溶解度を、また $k^{\#}(=C_H^{\#} b^{\#}/k_D^{\#})$ はその時のヘンリー型収着に対するラングミュア型収着の割合を表わす。Fig. 4と5の実線は得られた各パラメータ値を用いて(2)式から求めた計算曲線であり、実験値とよく一致していることがわかる。

定数 $k_D^{\#}$ 、 $b^{\#}$ そして $k^{\#}$ のファントホッフプロットは、Fig. 6のように、いずれも直線で表わすことができた。各直線の傾きより求めたヘンリー型収着及びラングミュア型収着の収着エンタルピー $-\Delta H_D^{\#}$ 及び $\Delta H_H^{\#}$ の値をTable 2に示す。ラングミュア型収着が吸着過程であるため、いずれのポリイミドにおいても、 $|\Delta H_D^{\#}| < |\Delta H_H^{\#}|$ である。

ここでは、活量をフガシティで表わした場合のみを示したが、圧力で表わした(1)式も(2)式と同程度に実験結果をよく表現できた。パラメータ k_D と b は $k_D^{\#}$ と $b^{\#}$ より若干小さく、そして C_H は $C_H^{\#}$ より若干大きく求まる傾向はあったが、収着データに対する(1)式と(2)式の適用性には差はみられなかった。

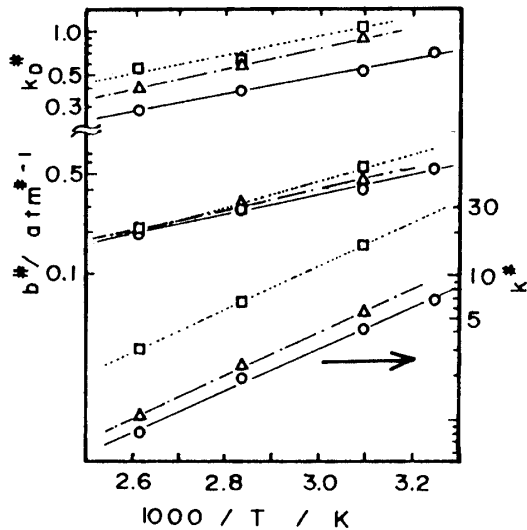


Fig. 6 Temperature dependence of the sorption parameters, $k_D^{\#}$, $b^{\#}$ and $k^{\#}$ for Upilex-R (—○—), Ultem (—△—) and JSR-PI (……□……). Unit of $k_D^{\#}$ and $k^{\#}$: $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3} \text{atm}^{-1}$

Table 2 Sorption Enthalpy Changes for the Henry's Law and Langmuir Modes and for the limit $C \rightarrow 0$.

Polyimide	$\Delta H_D^{\#}$ [kJ/mol]	$\Delta H_H^{\#}$ [kJ/mol]	$\Delta H_{C=0}^{\#}$ [kJ/mol]
Upilex-R	-11.6	-13.1	-27.4
Ultem	-13.5	-13.8	-28.6
JSR-PI	-12.4	-17.0	-28.6

2.2 透過係数の活量依存性

2元収着移動モデルにおいて、拡散過程の推進力及び活量の表わし方により次の3つの場合が考えられる。(1)拡散の推進力を濃度勾配で活量を圧力で表わした場合、(2)拡散の推進力を濃度勾配で活量をフガシティで表わした場合、そして(3)拡散の推進力を化学ポテンシャル勾配で活量をフガシティで表わした場合。便宜上、それぞれ p - c 型、 f - c 型そして f - μ 型と呼ぶことにする。膜の下流側の活量がゼロとみなせる場合について、各取り扱いにおける透過係数 P 、 $P^{\#}$ の膜の上流側の活量依存性はそれぞれ(3)、(4)そして(5)式で表わされる^{6,11)}。

$$P = k_D D_D + C_H b D_H / (1 + bp) \tag{3}$$

$$P^{\#} = k_D^{\#} D_D^{\#} + C_H^{\#} b^{\#} D_H^{\#} / (1 + b^{\#} f) \tag{4}$$

$$P^{\#} = k_D^{\#} D_D^{\#} + C_H^{\#} b^{\#} D_H^{\#} [\ln(1 + b^{\#} f) / (b^{\#} f)] \tag{5}$$

ここで透過パラメータ D_D 、 D_H はそれぞれヘンリー型及びラングミュア型収着種の拡散係数を表わす。上付記号 μ は拡散の推進力を化学ポテンシャル勾配で表わした場合の透過パラメータであることを示す。

一方、Barrerは膜中のガスの拡散流束に対して2つの異なる収着種間の拡散係数 D_{DH} 、 D_{HD} (それぞれヘンリー型からラングミュア型への、ラングミュア型からヘンリー型への拡散係数を表わす)を考慮に入れた4モード移動の拡散流束の表現式を導き¹²⁾、佐田らはそれにもとづき次式を提案している¹³⁾。

$$P = k_D D_{DD} + 2k_D D_{DH} \ln(1 + bp) / bp + (C_H b D_H - k_D D_{DH}) / (1 + bp) \tag{6}$$

ここで $D_H = D_{HD} + D_{HH}$ である。

Figs. 7~9に透過係数の活量依存性を p - c 型、 f - c 型そして f - μ 型プロットで示す。Figs. 10~12に、透過係数の活量依存性を活量の逆数プロットの形で示す。各逆数プロットの直線から透過パラメータ値を求めた。またBarrer型のパラメータ D_{DD} 、 D_{DH} そして D_H の値は非線形最小2乗法により求めた。得られた各々の透過パラメータ値をTable 3に示す。各パラメータ値を用いた各々の計算曲線をFig. 7~9の実線および点線、そ

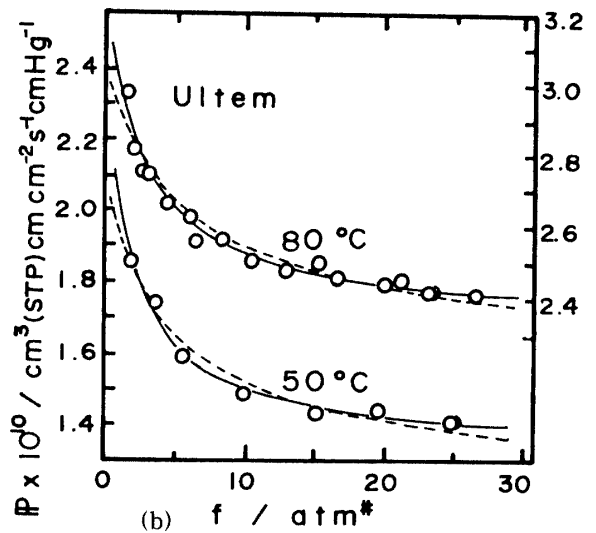
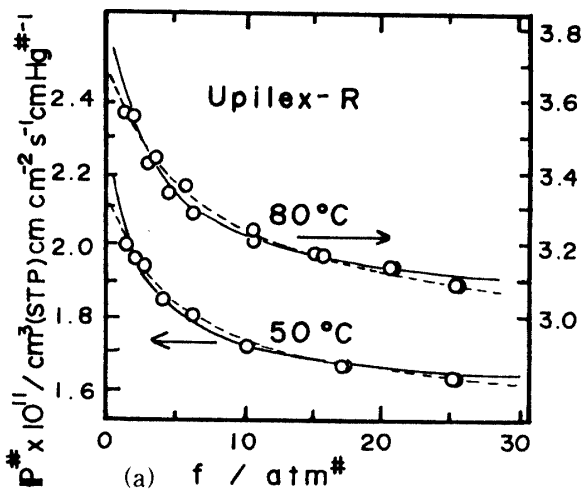
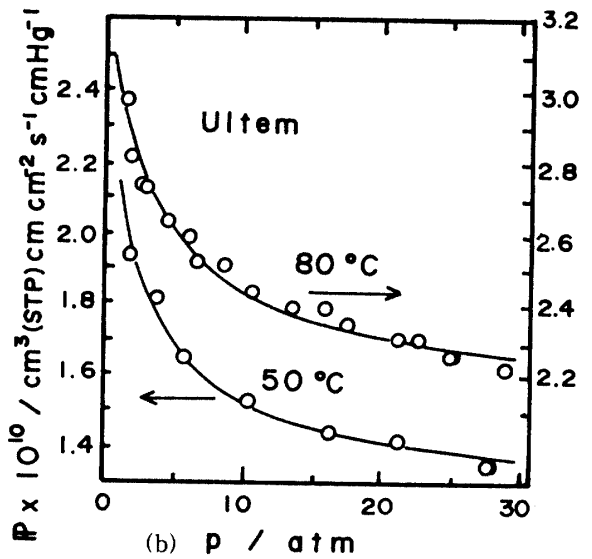
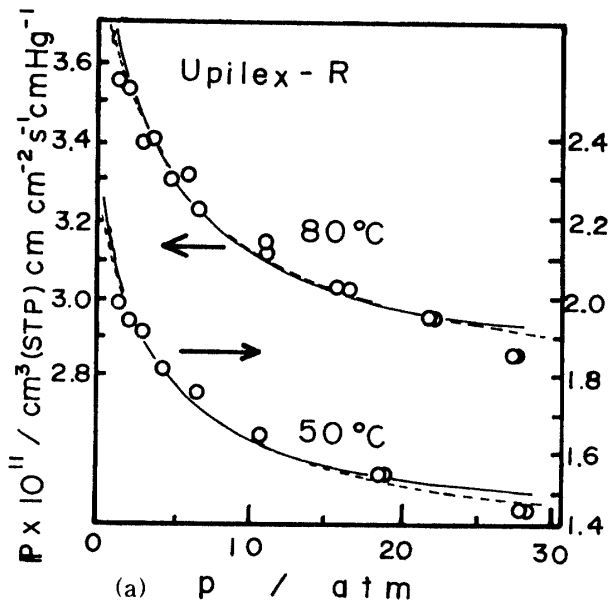


Fig. 7 Activity dependence of CO₂ permeability based on (a) pressure (b) fugacity driving force for Upilex-R. The solid and dotted lines in Fig. 7(a) were calculated from Eqs. 3 and 6, respectively, using the parameters listed in Table 1 and 3. The solid and dotted lines in Fig. 7(b) were calculated from Eqs. 4 and 5, respectively.

Fig. 8 Activity dependence of CO₂ permeability based on (a) pressure (b) fugacity driving force for Ultem. The solid lines in Fig. 8(a) were calculated from Eq. 3. The calculated lines from Eq. 6 almost overlapped with the corresponding solid lines. The solid and dotted lines in Fig. 8(b) were calculated from Eqs. 4 and 5, respectively.

してFig. 10の点線で示す。

Fig. 10の*p-c*型逆数プロットは、全活量範囲において、直線とはならず、上に凸の形をしており系統的なずれが認められる。熊沢らはこのような直線からの偏倚に対して、Barrer型の(6)式で記述するのが適当であ

ると報告している^{13,14}。本研究で得られたUpilex-R及びUltemでの結果においても、Figs. 7(a), 8(a)及び10において(6)式による計算曲線である点線の方が実線よりも実験結果を若干よく表わしており、標準誤差は*p-c*型よりBarrer型の方が若干小さい。しかし*f-c*型及び*f-μ*型

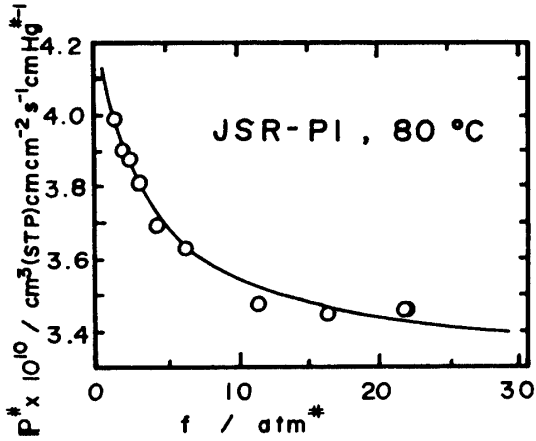


Fig. 9 Activity dependence of CO₂ permeability based on fugacity driving force for JSR-PI. The solid line was calculated from Eq.4.

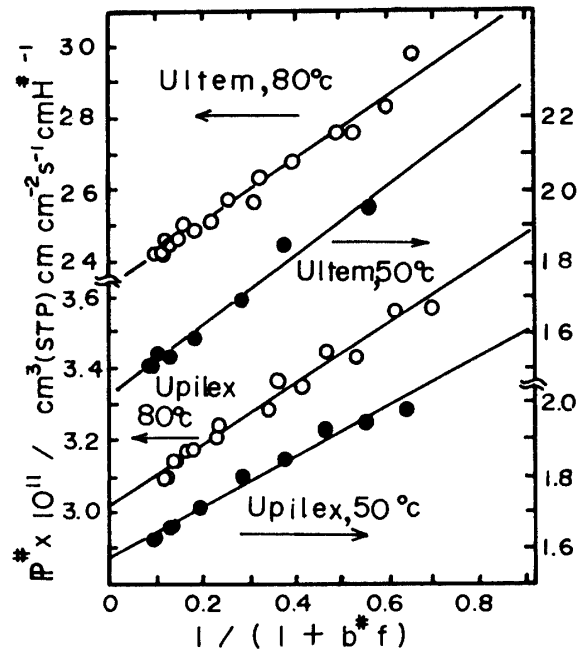


Fig. 11 Plots of CO₂ permeability based on fugacity driving force according to Eq.4. The solid lines were determined by linear least-squares analysis of experimental points.

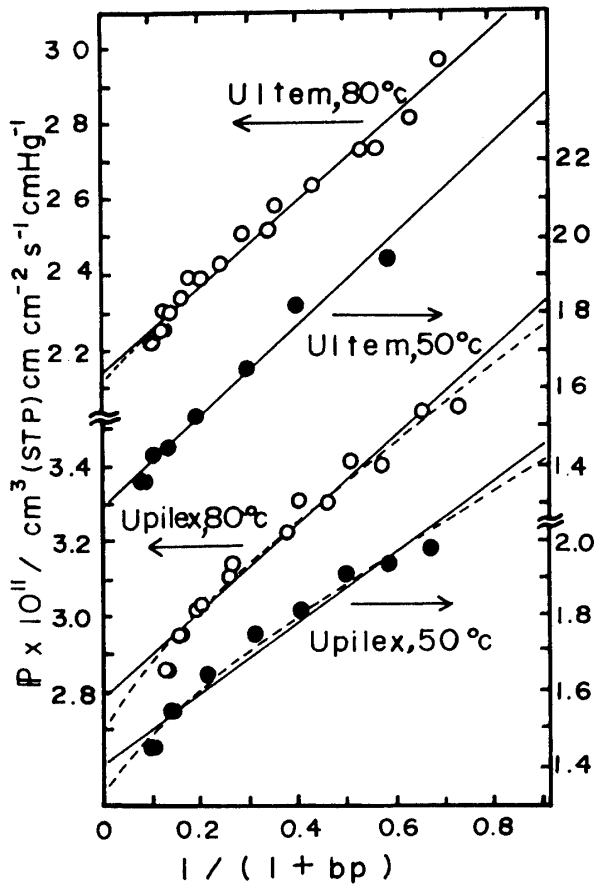


Fig. 10 Plots of CO₂ permeability based on pressure driving force according to Eq.3. The solid lines were determined by linear least-squares analysis of experimental points. For comparison, the calculated curves from Eq.6 are also shown by the dotted lines.

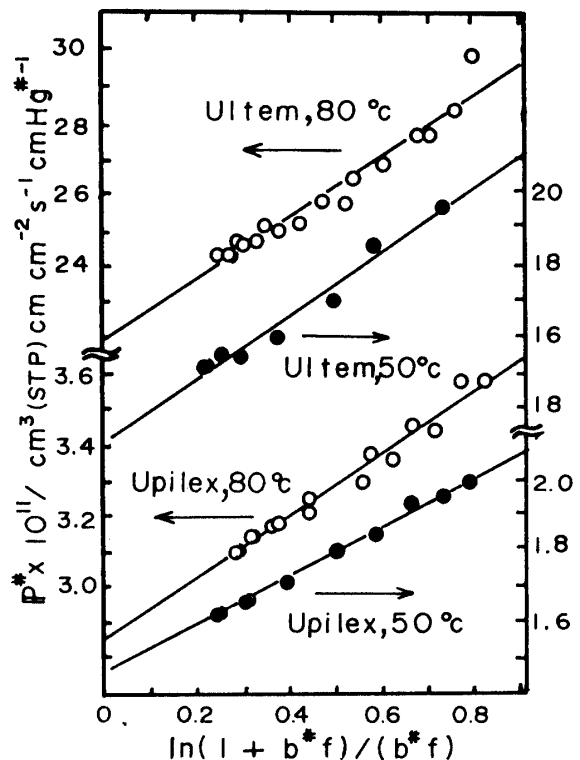


Fig. 12 Plots of CO₂ permeability based on fugacity driving force according to Eq.5. The solid lines were determined by linear least-squares analysis of experimental points.

Table 3 Transport Parameters in three Dual-Mode Mobility Models and a Modified Model.

Polyimide & Type of Model	D_D ^{a)}	D_{DH} 10 ⁻⁹ cm ² /s	D_H ^{a)}	σ ^{b)} × 10 ¹³
Uplex-R				
35°C P-C	1.40		0.125	1.32
f-C	1.34		0.072	1.18
f-μ	1.29		0.052	1.45
Barrer	1.40	-0.016	0.127	1.35
50°C P-C	2.34		0.200	3.79
f-C	2.22		0.144	1.75
f-μ	2.06		0.140	0.95
Barrer	2.20	0.372	0.158	2.78
80°C P-C	6.29		0.592	4.42
f-C	5.89		0.417	2.35
f-μ	5.57		0.429	2.29
Barrer	6.10	0.486	0.488	3.70
110°C P-C	16.1		1.52	3.72
f-C	15.3		0.852	1.94
f-μ	14.8		0.976	2.57
Barrer	14.6	2.93	0.637	2.13
Ultem				
50°C P-C	12.6		2.00	31.6
f-C	12.3		1.61	23.2
f-μ	11.2		1.45	27.6
Barrer	12.7	-0.125	2.04	32.6
80°C P-C	30.9		4.97	30.7
f-C	29.9		3.80	24.7
f-μ	27.9		3.69	36.2
Barrer	30.5	0.742	4.83	29.9
110°C P-C	66.6		12.2	28.3
f-C	64.5		9.03	24.9
f-μ	61.0		9.89	32.9
Barrer	66.7	-0.125	12.3	28.4
JSR-PI				
50°C f-C	15.2		0.316	19.7
80°C f-C	38.9		1.24	26.0
110°C f-C	67.1		2.28	37.6

a) D_D and D_H for p-C type, $D_D^\#$ and $D_H^\#$ for f-C type D_D^μ and D_H^μ for f-μ type and D_{DD} and D_H for Barrer type ; 10⁻⁹cm²/s

b) Standard Error σ was calculated from the equation

$$\sigma = [\sum(P_i - P_{calc})^2]^{1/2}/n$$

where P_i is the experimental permeability and P_{calc} is the calculated values of permeability and n is the number of experimental data points

の逆数プロットは、Figs. 11及び12のように、全活量範囲においてよい直線となっており、Figs. 7(b), 8(b)及び9の実線および点線共に実験データとよく一致している。標準誤差は f - c 型と f - μ 型の方がBarrer型よりも小さい。以上の結果より、気相での CO_2 の非理想性を考慮して活量をフガシティで表わす(4)または(5)式を用いれば透過係数の活量依存性を十分満足に記述できることがわかった。Barrer型での D_{DH} 値が D_{DD} 値に比して小さい事からも、新たに第3の透過パラメータ D_{DH} を導入する必要はないと考えられる。

拡散の推進力を濃度勾配あるいは化学ポテンシャルのどちらかで表わした方がよいのか、即ち、拡散係数 $D_D^\#$ と熱力学的拡散係数 D_D^0 のどちらがより濃度に依存せず一定とみなせるかについては、本研究ではどちらも結論できなかった。前田らは、ポリスルホン及びポリフェニレンオキサイドでの CO_2 の透過係数の活量依存性はどちらかと言えば f - c よりは f - μ によく合うとしている¹⁵⁾。一方、Korosらは、ポリカーボネートでの場合、どちらも結論できないとしている¹⁶⁾。Paulらは、ヘンリー種とラングミュア種の拡散係数の比 $D_H^\# / D_D^\#$ 及び D_H^0 / D_D^0 が1から0に近づく程、両者の差は消失することを指摘している⁶⁾。従って、本研究でのポリイミドの場合、この比が0.1程度と小さいので、両者の差違が

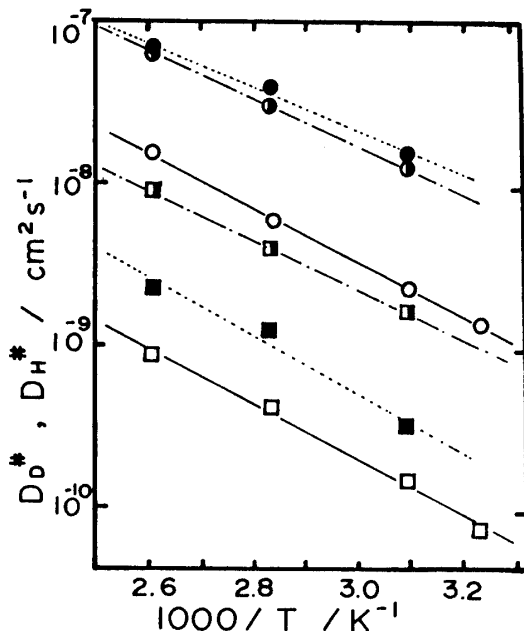


Fig. 13 Temperature dependence of the transport parameters, $D_D^\#$ and $D_H^\#$.
 $D_D^\#$: ○, ●, and ● for Upilex-R, Ultem, and JSR-PI, respectively.
 $D_H^\#$: □, ■, and ■ for Upilex-R, Ultem, and JSR-PI, respectively.

Table 4 Activation Energies of Diffusions for the Henry's Law and Langmuir Modes.

Polyimide	$\Delta E(D_D^\#)$ [kJ/mol]	$\Delta E(D_H^\#)$ [kJ/mol]
Upilex-R	32.2	32.6
Ultem	28.4	29.5
JSR-PI	25.6	34.2

ほとんど認められなかったものと考えられる。

拡散係数 $D_D^\#$, $D_H^\#$ のアレニウスプロットは、Fig. 13のように、よい直線性を示した。また、 f - μ 及び p - c 型の取り扱いの場合も、各々の拡散係数のアレニウスプロットはよい直線性を示した。しかし、Barrer型の取り扱いでは D_{DH} のアレニウスプロットの直線性はよくなかった。直線の傾きより求めた $D_D^\#$ と $D_H^\#$ の活性化エネルギー $\Delta E(D_D^\#)$, $\Delta E(D_H^\#)$ をTable 4に示す。活性化エネルギー値は f - c 型、 f - μ 型そして p - c 型の取り扱いでほとんど差はなかった。

3.3 収着・透過パラメータ値の妥当性の検討

ポリイミド膜での CO_2 の収着・透過挙動は、上述のように、2元収着移動モデルのフガシティにもとづく表現式(2)及び(4)式により、高圧力までよく表わされることがわかった。そこで、得られた収着・透過パラメータ値の妥当性を検討するため、別に求めた有効拡散係数の濃度依存性及び拡散タイムラグの活量依存性の実験結果を2元収着移動モデルからの計算結果と比較検討した。

3.3.1 有効拡散係数の濃度依存性

透過種の拡散係数 D がその濃度 C に依存する場合、透過流束 N は次式で表わされる。

$$N = -D_{eff} \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

ここで D_{eff} は濃度 C における有効拡散係数である。(7)式を変形し、透過流束の濃度依存性から D_{eff} の値を算出できる次式が得られる。

$$D_{eff} = -d(N \cdot l) / dC \Big|_{at C=C_2} \quad (8)$$

ここで l は膜厚、 C_2 は膜の上流側圧力 p_2 と平衡にある界面での膜中の濃度である。そこで、前述の収着実験と透過実験データから $N \cdot l$ 対 C のプロットを行ない、 $N \cdot l$ 対 C 曲線を、4次多項式で近似し、(8)式により D_{eff} を算出した。このようにして求めた D_{eff} の濃度依存性の例をFig. 14に示す。 D_{eff} は濃度とともに増加し、高濃度域で一定値に近づく傾向があった。

一方、2元収着移動モデルによれば、 D_{eff} は f - c 型の取り扱いの場合、次式で表わされる⁶⁾。

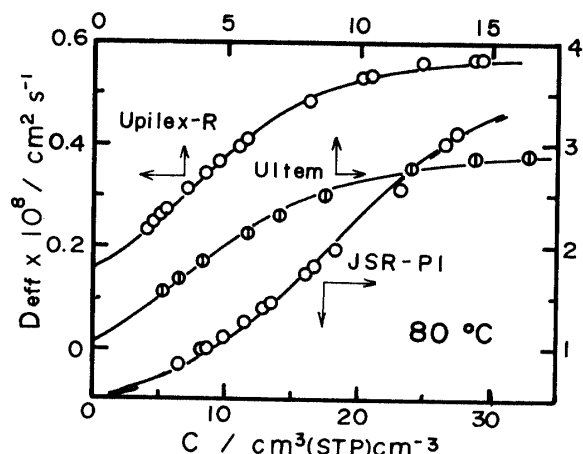


Fig. 14 Concentration dependence of effective diffusivity of CO₂ through Upilex-R, Ultem, and JSR-PI. The solid lines were calculated from Eq.9 using the sorption and transport parameters listed in Table 1 and 3.

$$D_{eff} = D_D^{\#} \left[\frac{1 + F^{\#} K^{\#}}{1 + (b^{\#}/k_D^{\#}) C_D} \right]^2 \quad (9)$$

ここで C_D はヘンリー種の吸着量を表わす。そこで D_{eff} の濃度依存性を 3.1 及び 3.2 項で求めた 5 つの吸着透過パラメータ値 (Table 1 及び 3) を用い、(9) 式から計算した。計算曲線を、Fig. 14 に実線で示す。計算曲線は実験値とよく一致しており、(9) 式が有効拡散係数の濃度依存性をよく表現していることがわかる。

3.3.2 拡散タイムラグのフガシィ依存性

拡散タイムラグ θ の値のフガシィ依存性の 1 例を Fig. 15 に示す。2 元吸着移動モデルによれば、 f - c 型の取扱の場合、 θ のフガシィ依存性は次式で与えられる⁶⁾。

$$6D\theta/l^2 = \left[\frac{1 + K^{\#} \{ f_0 + F^{\#} K^{\#} f_1 + (F^{\#} K^{\#})^2 f_2 \} + F^{\#} K^{\#} f_3 + (F^{\#} K^{\#})^2 f_4}{1 + F^{\#} K^{\#} / (1 + y)} \right]^3 \quad (10)$$

ここで

$$\begin{aligned} y &= b^{\#} f \\ f_0 &= (6/y^3) \{ y^2/2 + y - (1+y) \ln(1+y) \} \\ f_1 &= (6/y^3) \{ y/2 - 3y/(2+2y) + \ln(1+y)/(1+y) \} \\ f_2 &= (6/y^3) \{ 1/6 - 1/(2+2y) + 1/\{2(1+y)^2\} - 1/\{6(1+y^3)\} \} \\ f_3 &= (6/y^3) \{ -3/2y + y/(2+2y) + (1+y) \ln(1+y) \} \\ f_4 &= (6/y^3) \{ 1/2 - 1/\{2(1+y)^2\} - \ln(1+y)/(1+y) \} \end{aligned}$$

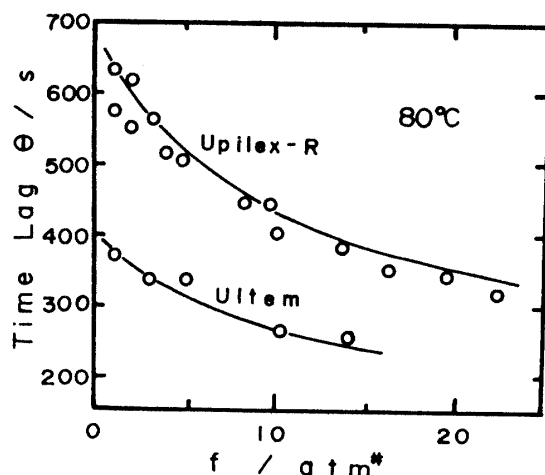


Fig. 15 Fugacity dependence of diffusion time lag of CO₂ through Upilex-R and Ultem. The solid lines were calculated from Eq.10 using the sorption and transport parameters listed in Table 1 and 3.

先に得たパラメータ値を用いて(10)式より求めた計算曲線を Fig. 15 に実線で示す。計算曲線は実測値とほぼ一致しており、(10)式が拡散タイムラグの活量依存性をよく表現していることがわかる。

以上の結果より、本研究で得られた吸着・透過パラメータ値は十分妥当なものであることがわかった。ポリイミド膜での吸着・透過挙動は、2 元吸着移動モデルにおいて、ガス相の非理想性を考慮したフガシィに基づく表現式により、高い圧力範囲までよく表わされることがわかった。

4. 結 言

3 種類のポリイミド膜での CO₂ の吸着・透過挙動を広い温度・圧力範囲にわたって調べ、結果を 2 元吸着移動モデルの種々の表現式により解析し、以下のような結論が得られた。

- (1) 吸着等温線は、圧力及びフガシィいずれに基づく表現式によっても十分よく表わせた。
- (2) 透過係数の活量依存性は、圧力に基づく表現式の場合、実験値が高圧領域で計算曲線より下方にずれる系統的な偏倚がみられた。このずれは、異種吸着間の拡散係数を取り入れた Barrer 型の表現式よりはむしろガス相の非理想性を考慮して、フガシィに基づく表現式を用いれば十分改善され、実験結果を高圧力領域まで十分精度よく表わすことができた。
- (3) 拡散推進力として濃度勾配あるいは化学ポテンシャル

ル勾配のいずれを用いる表現式によっても、透過係数の活量依存性は十分よく説明でき、両表現式の適用性には差はみられなかった。

(4) 有効拡散係数の濃度依存性及び拡散タイムラグの活量依存性は、得られた収着・透過パラメータを用いて、2元収着移動モデルにより十分よく説明できた。

以上のように、ポリイミド膜でのCO₂の収着・透過挙動は、広い温度圧力範囲において、2元収着・移動モデルのフガシティに基づく表現式により十分よく表わせることが明らかとなった。個々のポリイミドの化学・物理構造とCO₂の収着・透過特性との関係については、別の機会に議論することにする。

引用文献

- 1) 中村明日丸, 高分子, **35**, 1078 (1986)
- 2) 中村明日丸, 小野 悟, 二宮康平, 化学工学, **51**, 695 (1987)
- 3) A. Nakamura, Y. Kusuki, T. Harada, K. Nakagawa and M. Kinouchi, The 1987 International Congress on Membranes and Membrane Processes (Tokyo), p. 560 (1987)
- 4) R. T. Chern, W. J. Koros, E. S. Sanders and R. Yui, *J. Membr. Sci.*, **15**, 157 (1983)
- 5) T. Uragami, H. B. Hopfenberg, W. J. Koros, D. K. Yang, V. T. Stannett and R. T. Chern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 779 (1976)
- 6) D. R. Paul and W. J. Koros, *ibid.*, **14**, 675 (1976)
- 7) W. J. Koros and D. R. Paul, *ibid.*, **14**, 1903 (1976)
- 8) N. E. Van Huff, G. Houghton, J. Coull, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 336 (1963)
- 9) 戸井啓雄, 表面, **24**, 25 (1986)
- 10) Y. Kamiya, T. Hirose, K. Mizoguchi and Y. Naito, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1525 (1986)
- 11) J. H. Petropoulos, *J. Polym. Sci.*, A-2, **8**, 1797 (1970)
- 12) R. M. Barrer, *J. Membr. Sci.*, **18**, 25 (1984)
- 13) E. Sada, H. Kumazawa, H. Yakushiji, Y. Bamba, K. Sakata and S.-T. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 433 (1987)
- 14) 佐田栄三, 熊沢英博, 徐平, 化学工学協会52年会予稿集, p.5 (1987)
- 15) Y. Maeda and D.R.Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 957, 981 (1987)
- 16) W. J. Koros, D. R. Paul and A. A. Rocha, *ibid.*, **14**, 687 (1976)

(昭和62年10月15日受理)