

分離膜による脱湿プロセスの構築と評価
(Construction and evaluation of dehumidification
process via membrane separation)

2022年3月

鈴木翔

目次

第1章

General Introduction	1
1.1 膜分離法	1
1.2 膜種, 材質, 構造	1
1.3 膜分離プロセス	3
1.4 ガス分離膜の透過機構	4
1.5 各除湿方式の特徴, 除湿膜の用途	5
1.6 除湿膜材質	7
1.6.1 パーフルオロスルホン酸膜	8
1.6.2 パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過性能	10
1.6.3 パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過機構	12
1.6.4 パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気溶解度係数	12
1.6.5 パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気拡散係数	12
1.7 膜モジュール構造, プロセス	13
1.8 除湿膜モジュールシミュレーション	14
1.9 加湿膜	15
1.10 本論文の目的	15
References	18

第2章

パーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過性能評価	23
2.1 緒言	23
2.2 実験	27
2.2.1 膜, 試験モジュール	27
2.2.2 透過試験	28
2.3 結果および考察	31
2.3.1 水蒸気透過測定	31
2.3.2 水蒸気透過性能の温度, 相対湿度依存性	36
2.3.3 水蒸気透過特性の比較	38
2.3.4 水蒸気透過性能の供給ガス依存性	41
2.4 結言	45
References	46

第3章

溶解拡散則に基づいたパーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過率の解析および単

管式除湿膜モジュール計算	49
3.1 緒言	49
3.2 除湿シミュレーション	51
3.3 実験	53
3.3.1 膜, モジュール	53
3.3.2 水蒸気含水率試験	53
3.3.3 水蒸気透過試験	54
3.3.4 水蒸気溶解度係数と拡散係数の算出	55
3.4 結果および考察	56
3.4.1 含水率試験	56
3.4.2 水蒸気拡散係数	60
3.4.3 水蒸気透過試験およびシミュレーション	63
3.4.3.1 外部スweepプロセス除湿膜モジュール	63
3.4.3.2 自己スweepプロセス除湿膜モジュール	66
3.5 結言	70
Nomenclatures	70
References	71

第4章

パーフルオロスルホン酸中空膜を用いた除湿モジュールの性能評価およびシミュレーション	75
4.1 緒言	75
4.2 理論	76
4.2.1 除湿シミュレーション	76
4.2.2 水蒸気および窒素透過率	77
4.2.3 シミュレーション方法	79
4.3 実験	79
4.3.1 除湿試験	79
4.4 結果と考察	80
4.4.1 除湿試験: シングル除湿膜モジュール	80
4.4.2 除湿試験: マルチ除湿膜モジュール	84
4.5 結言	87
References	87

第5章

総括	90
5.1 結論	90

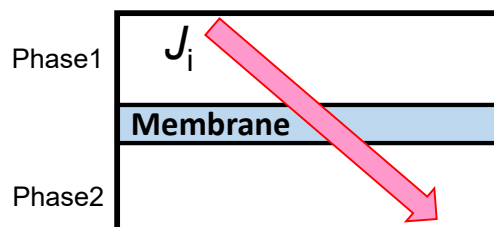
5.2 本研究の展望	91
List of Publication	93
謝辞	94

第 1 章 General Introduction

1.1 膜分離法

膜分離法の用途は、石油工業、食品、医薬品、半導体など多くの製造業に関連し、我々の生活に欠かせないものとなっている[1,2]. ガス分離膜、水処理膜である精密ろ過(MF)膜、限外濾過(UF)膜、ナノ濾過(NF)膜、逆浸透(RO)膜、正浸透(FO)膜、蒸留膜、イオン交換膜など多くの分離膜が普及している. 多くの分野で膜分離が広く普及しているのは、被分離物質の透過速度差を分離原理とすることで、相変化を原理とした蒸発法や蒸留法と比較して、省エネルギーであるためである[1-4]. 膜分離法は Fig. 1-1 に示す通り、混合物から透過対象となる成分が膜を介して Phase1 から Phase2 へ移動する操作で、成分の移動駆動力と膜固有の透過係数、膜厚さの逆数で透過流束が決定される[1]. 透過流束は、多孔膜の場合には孔を透過する、緻密膜の場合には物質が膜に溶解拡散する、その速度である. 透過係数は、各成分の膜材質に対する移動性、溶解性などから決定する、固有の値である. 移動駆動力は膜間の温度差、濃度勾配、分圧差、電気透析プロセスであれば電位差であり、一般的には化学ポテンシャル勾配である[1,4]. 多孔膜などで水を透過させる場合には膜間の水圧差が移動駆動力である.

膜分離法のうち、ガス分離法はガス分子を膜を介して分離する技術であるが、省エネルギーな分離法としての期待が高く、1970 年度末から高分子膜を中心に、空気分離、水素分離などとして普及が進んだ[3]. 本研究対象とする除湿膜も広義では空気分離であり、工業化が進展している膜分離技術の 1 つである.



$$\text{Flux of component } i = \frac{\text{Permeability}}{\text{Membrane thickness}} \text{ Driving force}$$

Fig. 1-1 The mass transport across a membrane. [1]

1.2 膜種、材質、構造

分離膜を膜形状、膜材質、膜構造毎に分類した. まず、膜形状の分類を膜断面構造から Fig. 1-2 に示した[1].

まず、対称膜、非対称膜に分類できる. 対称膜では、膜の断面全体がほぼ均一な構造に対して、

非対称膜は、膜の断面で不均一な構造である。対称膜では、膜断面、表面に一切の孔がなく均一な、緻密膜と、複数の孔が形成された多孔膜がある。対称膜は孔の有無に関わらず、単一素材で構成される。

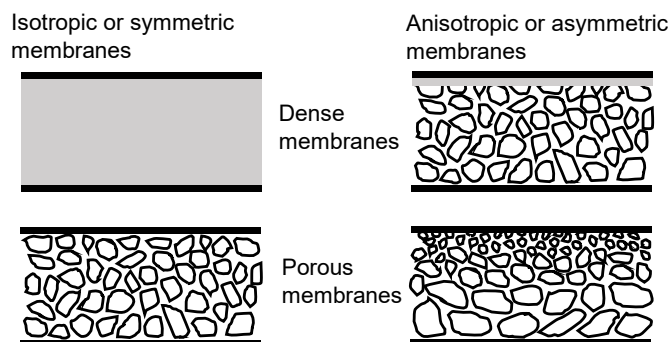


Fig. 1-2 The structure of the various synthetic membranes. [1]

非対称膜は、膜断面の構造が均一ではなく、多くの場合で、複数の孔が形成されている。この際に、フィード側に緻密層を形成するもしくは、膜のフィード側ほど、孔を小さくする構造をとることが多い。非対称膜でも、緻密層が形成され、膜表面に孔が確認できない構造は、緻密膜と分類される。

非対称膜構造をとるのは、より高性能な膜を作るためで、膜の透過性能を担う分離層と、強度面を担う支持層をそれぞれ構成する。ほとんどの場合で、膜の分離層として、緻密層もしくは、小孔径の孔を形成させ、孔径が大きい層を支持層としている。また、膜材料は有機高分子膜と無機材料膜で分類できる[1,2]。非対称膜では、分離層と支持層で、異なる種類の材質を扱う場合があり、有機高分子、無機材料を組み合わせる場合もある。市販されている膜は、多くの場合で、有機高分子膜が採用されている。これは無機材料に比べ、量産性が高く、低コストなためである。近年研究が盛んに行われているシリカ、ゼオライト膜などのセラミック膜はアルミナ支持体の上に、シリカ、ゼオライトの分離層を形成する非対称膜である。有機高分子膜では、分離不可能な物質もしくは、条件での分離が高性能に行えることから、将来性が期待されている[1-4]。

さらに、膜形状毎に平膜、中空糸膜、中空(キャピラリー)膜、環状膜と分類し、Fig. 1-3 に示した。膜分離法は工業的に大規模な場合から、持ち運びが可能な小規模な場合まで、用途は多岐に渡る。プロセス、モジュールサイズ、コスト等を考慮し、最適な形状を選択する必要がある。

平膜(Flat sheet membranes)は、分野を問わず多くの膜分離プロセスで使用されている。小規模での使用を除けば、多くの場合で平膜単体ではなく、強度向上を目的とし、不織布やメッシュといったサポートと共にモジュールに搭載される[1,2]。

中空糸膜(Hollow fiber membranes)、中空膜あるいは、キャピラリー膜(Capillary membranes)は平膜と比較し、単位体積(モジュール)当たりの膜面積を大きくできる利点を持つ。また、モジュール本体の構成部材は、中空糸膜とハウジング、チューブシート樹脂のみで製造可能なため、シンプルである。また、内外径比から中空糸膜の方が、中空膜よりも耐圧が高い傾向にある。本研究

の対象である，除湿膜モジュールでは，中空糸膜，中空膜の使用が他の膜形状と比較して，ほとんどである。

管状膜(Tubular membranes)は多くが，金属もしくは樹脂製の支持体上に分離層を形成する非対称構造をとる．そのため，単位膜面積あたりのコストが高い傾向があり，単位体積当たりの膜面積も小さい．処理流体が高圧，高温，もしくは高粘度など特殊な場合に多く用いられている[1,2]．

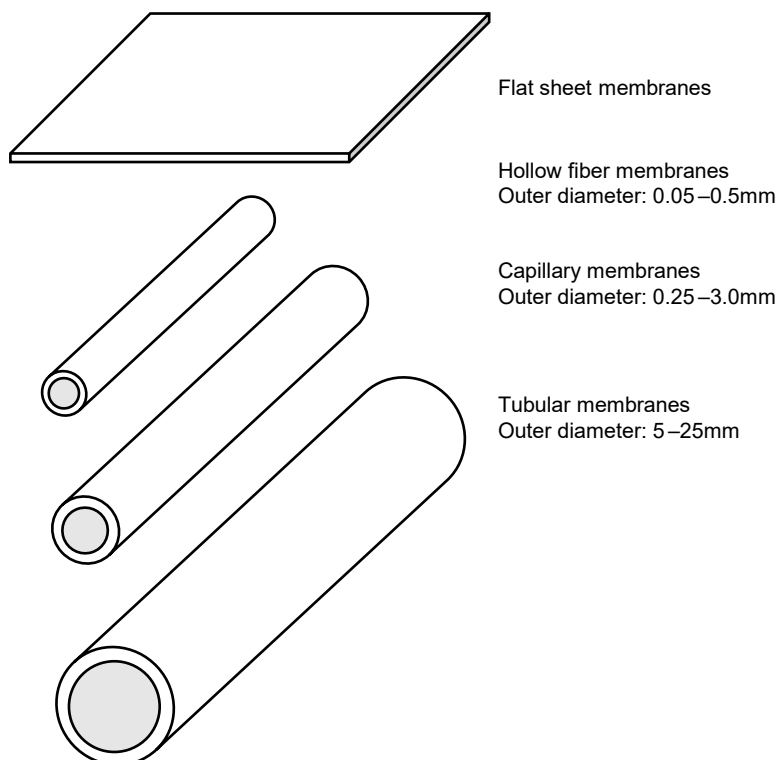


Fig. 1-3 The geometries of membranes. [1,2]

1.3 膜分離プロセス

膜分離プロセスを取り扱う流体(ガス，液体)，透過物または，膜の孔径で分類し，Fig. 1-4 に示す。

孔径が 10^{-9} m オーダー以上の分離膜は，ほとんどが水処理膜である．一方で，ガス分離，逆浸透，パーバレーション，電気透析，透析プロセスでは，孔径が 10^{-10} m オーダーの膜，もしくは，緻密層と呼ばれる孔が確認できない膜を使用している[1-4]．ここで，パーバレーションは，有機溶媒などの水溶液の水成分を，膜を介して蒸発させ気相側へと透過させて濃縮をする操作である[5]．一般的には，有機溶媒や酸の様な共沸混合物で，蒸留法などでは効率が良くない，もしくは濃縮ができない，とされる液体の濃縮に使用される．本研究対象の脱湿，除湿操作は水蒸気透過であるが，ガス(空気，窒素など)中の水蒸気を分離するため，ガス分離プロセスとして取り扱った．次項では，ガス透過膜(孔径が 10^{-10} m オーダーの膜，緻密膜)に関して整理を

行う。

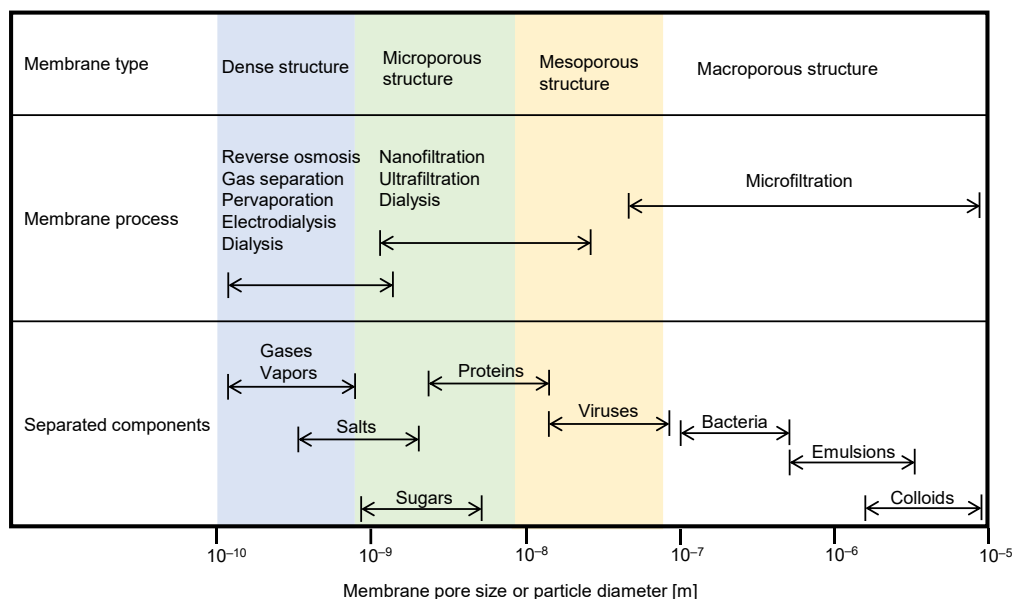


Fig. 1-4 Classification of membranes, related processes, and separated components. [1]

1.4 ガス分離膜の透過機構

膜の性能は、大きくは、透過率(透過係数)と選択性で表すことができる[1,2]. 透過率は、ガス成分の膜透過流束を決定する際、駆動力に乗じるガス種に応じた膜固有の値[6]である。透過率は、増加するほど、対象ガスが膜を透過しやすくなる。ここで、駆動力は、膜間の分圧差もしくは、濃度差で表される。一方で、選択性は一般に混合ガスから対象成分の分離をする際に、透過対象ではないガスとの透過性の比較を表した値である。最も簡単な選択性の表し方は、各成分の透過率(透過係数)比である。透過率は透過機構に依存するため、主なガス透過機構を Fig. 1-5 に示す。

ガスの透過機構は、分離層に孔が存在しない緻密膜か、孔が存在する多孔膜かで分類できる[4]. 孔が存在しない場合には、ガス分子が膜中に溶解し、濃度勾配に従って拡散する溶解拡散機構[7,8]で透過が行われる。多孔、非多孔の区別は明確ではないものの、1つの指標として、1nm程度の孔が、電子顕微鏡など高分解能の顕微鏡を用いることで確認される。有機高分子膜を用いた場合には、高分子鎖の熱運動に由来し、孔の存在が不明確である[3,4]. 緻密な高分子膜の孔とは、この熱運動によって大きさが変化する間隙と考えられており、この間隙を通じて、分子が輸送されることで、膜を透過すると考えられている[4]. そのため、緻密膜とはほとんどの場合で、高分子膜を指す。

一方で、ここで示した多孔膜とはゼオライト、シリカ、カーボンなどの無機材料を使用した、孔径が一定かつ、明確に確認できる膜を指す。無機材料を使用した場合には、分子骨格が強固に

形成されており、熱振動が起こりづらいことから、0.3nm 程度の孔が確認されている。多孔膜では、孔が大きい順に Knudsen 流れ、表面拡散流れ、分子ふるいへと遷移する[1-3]。

本研究で取り扱う脱湿、除湿膜は、有機高分子膜の採用がほとんどであり、無機材料を用いた多孔膜の実用事例はほとんどない。これは、既存の有機高分子膜がコスト面で、無機膜と比較し、非常に安価なことや、実用温度領域で十分な透過率および選択性を示すためと考えられる。一方で、水蒸気透過膜という観点では、パーバレーション[9]や、高温蒸気回収[10]を目的とした無機多孔膜の報告があり、優れた透過性能の膜が開発されている。

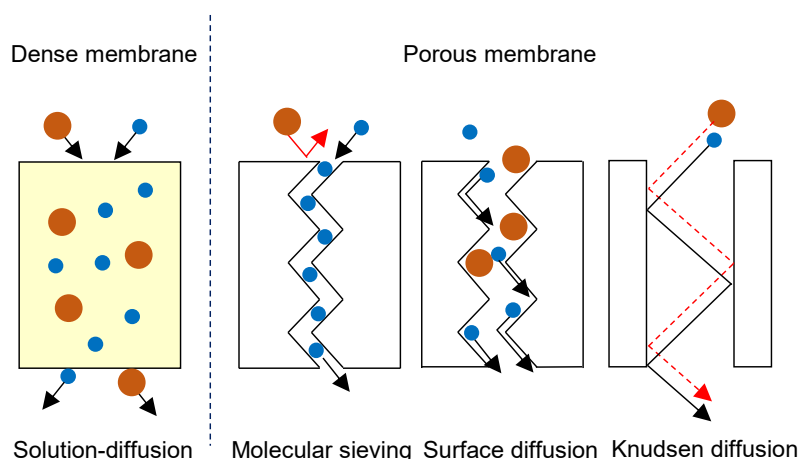


Fig. 1-5 Mechanisms for permeation of gases through porous and dense gas separation membranes[3].

1.5 各除湿方式の特徴，除湿膜の用途

脱湿、除湿操作に関して、膜式以外の方式に関して整理する。除湿は工業用、家庭用問わず広く普及をしている分離操作の1つである[11-15]。除湿操作は、空調分野では、快適な湿度空間で生活をするため、配管の圧縮ラインでは、水分による機器の故障、配管の錆等を防ぐために使用される[12-14,16]。ビルガラスや車のフロントガラス等の防曇にも使用され、除湿操作の用途は様々である。除湿操作は冷凍式、吸着式、膜式の3つに大きく分類が可能であり、Fig. 1-6 に示した。膜式での除湿が本研究対象である。

冷凍式は、被除湿流体を冷却し、凝縮器に凝縮水(ドレン水)を発生させることで、除湿を行う方式である[12,14,16]。冷凍式は、空調分野や圧縮ガス除湿などの、処理ガス流量が多い領域(500L/min 以上)で良く使用される。広く普及をしていることから、装置本体が低価格であること、処除ガス流量が多い場合では、比較的高エネルギー効率といった特徴を持つ。一方で、ドレン水の凍結がある場合には、配管詰まりが発生してしまうため、乾燥度の下限は水の凝固点(0°C)に由来し、一般的に0°C dT(dew point temperature: 露点)となる。また、除湿のために冷却流体温度全体を低下させる必要があるため、除湿ガスの冷却が必要のないプロセスでは、熱効率が良くない。さらに、フロン、代替フロンを冷源として使用することから、環境的に問題となることが多

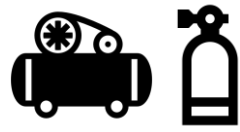
い。除湿ガス全量を処理する、発生したドレン水の処理が必要なことから、装置全体が大きくなるため、設置場所が限られるといった問題も生じる。

ここで、露点とは、ガスの乾燥度を表す一つの指標である。ガス温度を低下させた際に、結露が生じる温度を露点と呼び、低いほど、より水分量が少なくなり、乾燥していることを示す[17]。水の凝固点は0°Cであるため、0°Cよりも低い温度の場合には、凝固水は水ではなく氷、霜として出現する。そのため、霜点(ft: frost point temperature)と表記されることもある。一般的な乾燥指標である相対湿度(p_{vp}/p_s)は、操作温度における飽和水蒸気圧 p_s に対する、ガス中の水蒸気圧 p_{vp} で示す。相対湿度は、操作温度によって値が変化するのに対し、露点(霜点)は、蒸気圧と同様に操作温度に由来しない。また、乾燥度が高いほど、微量の水蒸気圧変化で露点(霜点)の値が大きく変化するため、乾燥度が高いガスの状態を示す場合によく用いられる。

吸着式は、一般的に固体・液体吸着材を使用し、水分を吸着させることでガスの除湿を行う[12,14,16]。吸着式も空調分野や圧縮ガス除湿などで使用されることが多い。用途によって使用する吸着材が異なるため、吸着材の選定が重要となる。除湿器としては、最もガスを乾燥させることができ、-90°C ft 程度の乾燥ガスを製造可能である。吸着材への水分吸着が行われるため、ドレン水の処理は必要なくなるが、熱、乾燥ガスによる吸着材の脱着再生が必要となる。連続運転を行うためには、吸着塔は運転用と再生用の2塔が最低でも必要となるため、吸着式除湿器は本体の機構が複雑化し、装置全体が大きくなるといった問題が生じる。さらに、液体吸着材を使用した際には、溶液による配管の腐食等も課題として取り上げられる。

膜式は、膜を介して高湿度側の水分が、低湿度側へと透過して除湿が行われる。膜式除湿器の使用用途は、圧縮ガス除湿が多いが、その他にも分析ガスの除湿など特徴的な用途が存在する。特徴的な使用方法である分析サンプルガスの除湿は、赤外分光分析やガスクロマトグラフィなど、測定ガス中に含まれる水分が、分析装置の精度低下に繋がるガスの前処理として使用される[18]。具体的な用途としては、環境ガス汚染、排ガスモニタリング、呼気ガス分析などが挙げられる。分析サンプルガス除湿が膜式で行われるのは、除湿器機構から不純物の混入がしづらく、除湿装置本体がコンパクトであるためである。膜式除湿器は他のガス分離と同様に、膜間の蒸気圧差を駆動力とする為、装置本体には電源が不要となり、設置の際には省スペース化が図れ、除湿ガスが連続的に製造可能である[12]。また、構成部材が他方式と比較し少なく、膜面積の調整のみで、処理ガス流量への対応が可能のため、拡張性の高さが利点である。除湿ガス流量の対象が 100 ml/min 程のもの[19]から、90 m³/min の大容量ガスを対象とした報告[20]がある。

Applications of membrane dehumidifiers



- Pneumatics
(Compressed gas dehumidification)



- Gas analysis
Environmental air pollution Monitoring
Emission (Flue gas) Monitoring
Patient Monitoring (Breath gas analysis)

Competitive technology

- Refrigeration dehumidifier
- Adsorption dehumidifier

- Membrane only

Fig. 1-6 Dehumidification methods and applications.

1.6 除湿膜材質

有機高分子材料では、一般的に水蒸気の透過率が、他の気体よりも大きい[21]ことから、高分子材料での検討が多く行われている。ここで、Lin ら[22]によって除湿膜素材を、疎水性ゴム状高分子膜、疎水性ガラス状高分子、親水性ゴム状高分子、親水性ガラス状高分子と分類することが提案されている。透過係数では、親水性ゴム状高分子 > 親水性ガラス状高分子 > 疎水性ゴム状高分子 > 疎水性ガラス状高分子の順となることが示されている。選択性では、親水性ゴム状高分子 = 親水性ガラス状高分子 > 疎水性ゴム状高分子 > 疎水性ガラス状高分子と示されることから、除湿膜としては親水性ゴム状高分子から膜材質を選定することが、好ましいと考えられる。

除湿膜、モジュール形状では多くの場合で Fig. 1-7 に示す、中空もしくは中空糸膜が使用され単管もしくは、多管式のシェル&チューブ形状での除湿膜モジュールが普及している[13-15]。これは、モジュールコスト面、単位体積(モジュール)当たりの膜面積を、より多く確保するためである。中空膜での使用のため、膜材質は自立可能で、十分に靱性かつ耐圧がある特性が求められる。実用上での材質選定には、透過性能よりも、強度面が優先されることが多く、市販除湿膜モジュールには、疎水性ガラス高分子であるポリイミド、ポリスルホン製膜が多く普及している[23]。ポリイミドなどは、材質としての水蒸気透過係数は高くないが、膜としての透過率を高くするため、Fig. 1-2 に示す、非対称多孔質構造とし、実質的な分離に寄与する層である、緻密層部分の厚さを数 100 nm オーダーとしている。

一方で、パーフルオロスルホン酸膜(Nafion™)が、Lin らによって水蒸気透過係数と水蒸気選択性共に優れた膜素材として示された[22]。パーフルオロスルホン酸膜の優れた水蒸気透過率と選択性は、その他の既存研究でも示されており[24-30]、市販膜モジュール[19,31]としても販売がされている。そこで本研究では、市販除湿膜モジュールである sunsep™(AGC Engineering Co., Ltd.) に搭載されたパーフルオロスルホン酸膜を研究対象とする。



Fig. 1-7 Capillary membranes.

1.6.1 パーフルオロスルホン酸膜

パーフルオロスルホン酸膜は、テトラフルオロエチレンとパーフルオロスルホンエトキシビニルエーテルの共重合体をベースとしており、フッ素樹脂にも関わらず熱可塑性があることから、加熱圧延することで膜に成形することが可能である[4,32]. この共重合体を加水分解して得た、スルホン基をスルホン酸基とした、フッ素系陽イオン交換膜の分子構造を Fig. 1-8 に示す.

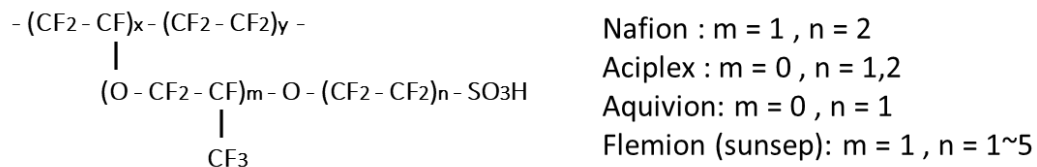


Fig. 1-8 Chemical structure of perfluorosulfonic acid membrane. [33]

代表的なパーフルオロスルホン酸膜として、Nafion™(Chemours), Flemion™(AGC), Aciplex™(Asahi-Kasei), Aquivion™(Solvay)が市販されている。パーフルオロスルホン酸膜の主な使用用途は Fig. 1-4 に示したイオン交換膜である。食塩を電気分解し、塩素(Cl₂)と水酸化ナトリウム(NaOH)を製造するクロールアルカリプロセス[32]で使用される。クロールアルカリプロセスでは生成物が、酸、アルカリであることから腐食性が高いため、耐薬品性があり、化学的に安定したフッ素系のイオン交換膜が必要で、パーフルオロスルホン酸膜が普及している。パーフルオロスルホン酸膜は、クロールアルカリプロセスと同様に、燃料電池の固体高分子電解質膜(Polymer Electrode Fuel Cell)としての使用方法[33]が普及している。酸化剤である酸素(O₂)と還元剤である水素(H₂)を反応させ、発生する電気を取り出すシステムであり、クリーンな電源装置としての使用が期待されている。既存研究の多くが、電気抵抗やプロトン伝導度など電気透析としての使用を主目的としており、除湿膜を対象とした研究はあまり多くない。

一方で、パーフルオロスルホン酸膜のポリマー構造に関する研究は、プロトン伝導性に影響するため、広く行われており、含水性が高く優れた水輸送性が示されている。除湿膜としての使用は、優れた水輸送性の応用である。優れた水輸送特性の要因として、Fig. 1-9 に示すクラスターネットワークモデル[34]が広く認められている。親水性部のスルホン酸基は凝集して、球状クラスターを形成し、各クラスター間は細いチャンネルで接続していると考えられている。また、クラスター内部では水分子がスルホン酸基に配位している。

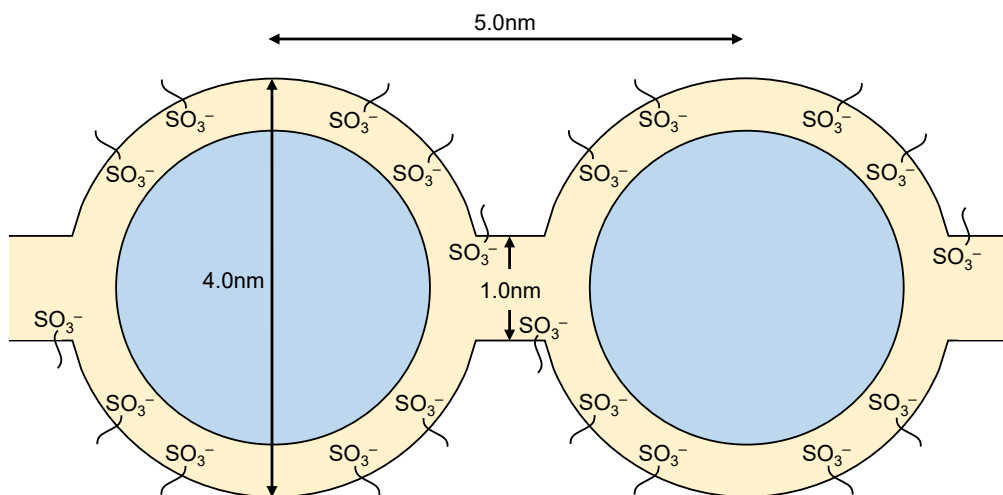


Fig. 1-9 Cluster structure of perfluorosulfonic acid membranes. [34]

パーフルオロスルホン酸膜の含水性(含水量 / 乾燥膜重量)は、相対湿度依存性がある[27,35-39]ことが示されている。さらに、水輸送に影響するスルホン酸基と水の状態も、相対湿度によって、Fig. 1-10 に示した通りに示すことができると考えられている[32]。まず絶乾状態から水分が存在すると、スルホン酸基に水分子が結合する。低湿度領域では、結合した水分子がクラスターを形成し始める。この際の水分子は、ほとんどが固体表面に束縛された状態つまりは、結合水として存在し、その移動量は余り多くはない。相対湿度 30%付近を境に、水分の浸透量が急激に増加し始め、含水率の増加と共に膜中の自由水量が増加し、水分領域が形成をし始め、より高い水分移動量が得られる。さらに相対湿度 60%付近を超えると、自由水による水分領域が拡大をし、水分の移動パスが膜中に存在するようになり、非常に高い水分移動量が得られるようになる。この際には、バルクの水とほぼ同様の移動特性を示す。含水率の増加と共に、水分の移動パスは成長と結合を繰り返す。より大きなパスへと成長する[40,41]ことで、パーフルオロスルホン酸は高い水輸送性を示すと考えられている。

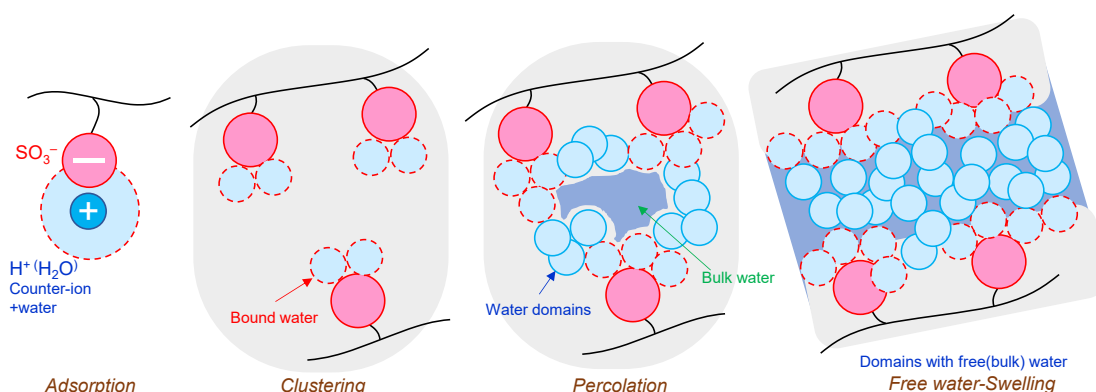


Fig. 1-10 Schematic of the representation of structural evolution of water transfer path. [32]

1.6.2 パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過性能

パーフルオロスルホン酸膜の優れた水輸送特性から、高い水蒸気透過特性を示すことが水蒸気透過率の測定によって示されている。この水蒸気透過流は、膜厚さ、操作温度、湿度依存性を示すことが、既存研究によって報告されている。水蒸気透過流束は、膜厚さが薄くなるほど、操作温度が高くなるほど、増加する[25,42]。水蒸気透過流束を、膜間の水蒸気分圧差で標準化することで得られる、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は、操作温度が低くなるほど、供給ガス相対湿度が増加するほど、増加すると報告されている[13,27]。除湿膜として実用化されているポリイミド、ポリスルホンなどよりも高い水蒸気透過性能が報告されている(Table 1-1)。

水蒸気透過率は水蒸気が膜を透過する際の速度の尺度のため、膜モジュールの設計、除湿計算をする上での要であり、より正確な測定が重要である。しかし、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過性能の既存研究[25,27,28,42]は、燃料電池への使用を想定した上での測定であり、除湿膜が対象とされていないことから、いずれも平膜での測定であった。さらに、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は相対湿度に依存することが報告[13,27]されているにも関わらず、既存研究[25–28,42]での水蒸気透過性能測定は、いずれも Fig. 1-11 に示す様に、透過側で絶乾ガスを用いた測定であった。そのため、膜厚さ方向で湿度勾配が生じている状態の測定のため、定常状態ではなく、水蒸気透過性能の評価としては適切ではないと考えられる。除湿膜を想定した、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過性能の測定としては、膜軸方向、膜厚方向共に、相対湿度変化を可能な限り小さくした条件が理想的であり、擬平衡状態での水蒸気透過率測定を確立する必要がある(Fig. 1-11)。

本研究においては、除湿膜を想定し中空膜形状のパーフルオロスルホン酸膜を使用し、膜全体での水蒸気圧が擬平衡状態と見なせる測定条件の検討を行った。さらに、最適条件で測定した、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率に影響を与える要因についての検討を行った。

Table 1-1 Water vapor permeance of existing membranes and perfluorosulfonic acid membranes.

Membrane	Configuration	Thickness [μm]	Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Feed-in gas RH [%]	Permeation method	Permeance [$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$]	Ref.
Polyimide	Hollow fiber	-	40	100	Vacuum	3.3×10^{-7}	[15]
Polyimide	Hollow fiber	-	35	30	pump	1.4×10^{-6}	[23]
Polyetherimide	Hollow fiber	-	35	30	Self-purge	1.2×10^{-6}	[23]
Pebax™	Hollow fiber (without support layer)	-	35	30	Self-purge	1.1×10^{-6}	[23]
Polysulfone	Flat-sheet	2	21	40	Self-purge	2.0×10^{-6}	[22]
Pebax™	Flat-sheet (without support layer)	252	21	40	Dry He	6.7×10^{-7}	[22]
Pebax™	Flat-sheet (with support layer)	-	-	-	Dry He	-	-
Nafion115	Flat sheet	127	30	80	Dry N ₂	2.6×10^{-6}	[25]
Nafion115	Flat sheet	127	30	100	Dry He	1.2×10^{-6}	[29]
Nafion115	Flat sheet	127	30	80	Dry N ₂	$5.1 \sim 6.0 \times 10^{-6}$	[27]

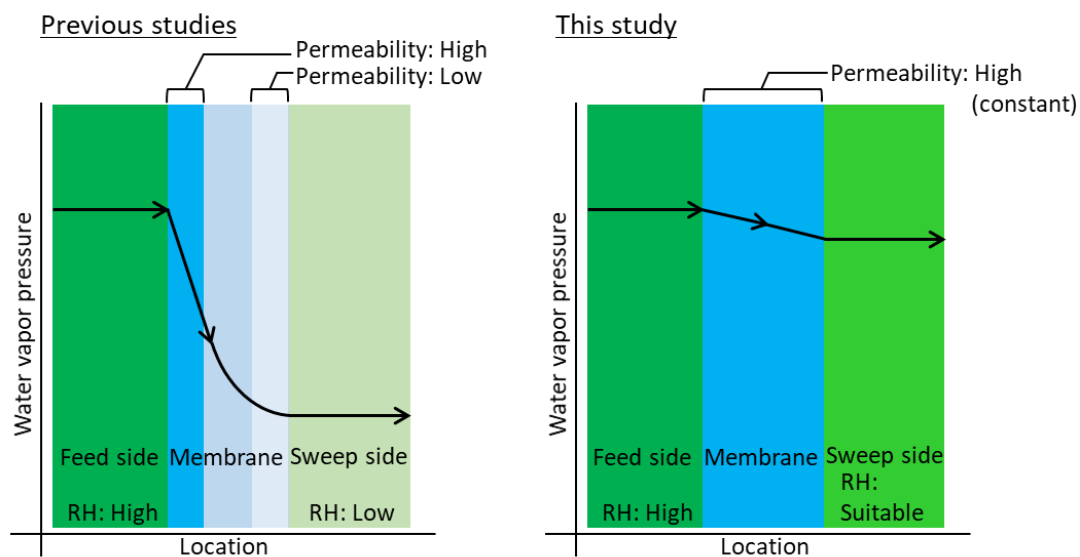


Fig. 1-11 Comparison of the RH and water vapor permeability changes across the membranes for measurement of water vapor permeance in previous studies and this study.

1.6.3 パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過機構

パーフルオロスルホン酸膜は、緻密な高分子膜であることから、ガス透過に関して、溶解拡散機構[7,8]が成立していると考えられる。溶解拡散則に従うと、ガス透過係数は $P = SD$ (透過係数 = 溶解度係数 × 拡散係数) で示せる。つまりは、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過係数は、水蒸気水蒸気溶解度係数と水蒸気拡散係数で解釈することができる。より正確に水蒸気透過率を解析、計算による予測を行うには、パーフルオロスルホン酸膜の溶解度係数および水蒸気拡散係数の検討が不可欠である。一方で、既存研究においては、除湿膜を対象として研究が行われていないため、水蒸気溶解度係数、水蒸気拡散係数に関してそれぞれでの報告はあるものの、水蒸気透過性能と関連付けて、水蒸気溶解度係数および拡散係数の両者を扱っている報告はほとんどない。よって本研究では、水蒸気透過率と関連付けて、パーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気溶解度係数、水蒸気拡散係数の検討を行った。

1.6.4 パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気溶解度係数

パーフルオロスルホン酸膜の含水率については、相対湿度依存性が報告されている[27,32,35-39]。含水率は絶乾ポリマー中に含まれる水分量を表しており、相対湿度が高くなるほど、増加するが、ヘンリー則の様に比例関係で増加するのではなく、シグモイド型の特徴的な形状を示すとされている。これは低湿度域では結合水とポリマーの結合の影響が大きく、高湿度領域では自由水の影響が大きく、膜の膨潤も影響することに由来する[32]。

パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気溶解度係数は、水蒸気含水率を供給ガスの蒸気圧で標準化することで得ることができる。水蒸気溶解度係数は、操作温度、相対湿度依存性があり、温度が下がるほど、増加すると報告されている[27]。一方で、相対湿度約 30%以下の低湿度領域では、相対湿度が低いほど増加し、相対湿度 30%~70%程度では 50%付近を最小とするものの、大きな変化は示さない。さらに、相対湿度約 70% 以上の高湿度領域では、相対湿度が高いほど、増加する傾向が報告されている[27,39]。

いずれの検討も水蒸気透過率と同様に平膜での測定であることから、本研究においては中空膜の含水率、水蒸気溶解度係数の測定を新たに行った。

1.6.5 パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気拡散係数

パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気拡散係数は、NMR によって測定された水の自己拡散係数に基づく、膜中の相対湿度が増加するほど、増加すると報告されている[35,43]。膜の膨潤率を考慮し補正式を使用した NMR による水蒸気拡散係数の測定では、定常状態になるまでの時間が反映されるため、溶解度係数が比較的 low、安定するまでに時間を要さない、相対湿度が約 30%

付近で最も高い水蒸気拡散係数が示されている[44,45].

本研究では,水蒸気透過の際の,定常状態における水蒸気拡散係数を求めることが必要である.測定した水蒸気透過係数と水蒸気溶解度係数から,溶解拡散則を用いてパーフルオロスルホン酸膜の水蒸気拡散係数を求めた.

1.7 膜モジュール構造,プロセス

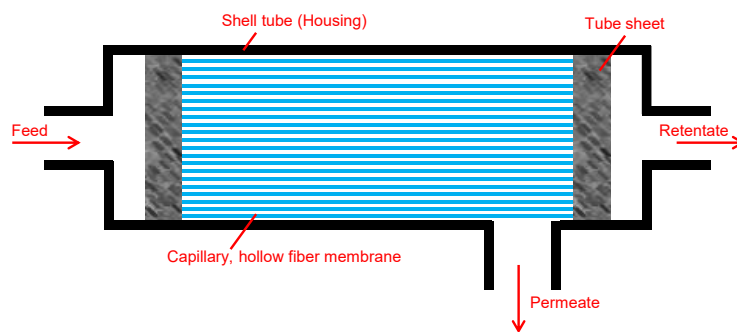
除湿膜の評価を行うにあたり,実用面を考慮すると,膜の水蒸気透過性能の把握のみでなく,除湿膜モジュールとしての評価を行うことも重要である.膜が実使用される際には,イオン交換膜の様に,電気透析槽に設置される場合などを除けば,多くの場合でモジュール化がされる.モジュールの形状は,膜形状,膜本数,用途,コストにより様々である[1,2].

平膜形状の膜では,フィルター装置として,シリンジの先端に取付が行えるモジュールが市販されている[1].膜が1枚から,スペーサーを挟み複数枚で構成される場合があり,除去したい物質に応じて膜の使い分け,組み合わせを選び,組合せて使用されている.シリンジへの取付モジュールは,スケールが小さい場合に,主に使用されるが,大規模になる場合には,スパイラル形状のモジュールが使用されている[1,2].スパイラルモジュールでは,透過流を集めるパイプが中心に設置され,パイプを中心に平膜を巻き付ける形状が一般的である.この際に,流体のフィード側と透過側を分けるために,フィード側,透過側それぞれにスペーサーが用いられる.そのため,膜と各スペーサーの積層帯が,パイプに巻き付けられる形となる.膜モジュールとしては,使用部材が多く構造も複雑化する傾向にある.しかし,単位膜モジュールあたりの膜面積は大きくなるため,扱う流体規模が大きい場合には,単位膜面積当たりのコストは安くすることができる.一般に限外濾過膜,逆浸透膜(ファウリングが起りやすいため使用流体は限定されやすい),ガス分離膜で使用される.

中空糸,中空,管状膜ではいずれの場合も Fig. 1-12 に示す,シェル&チューブ形状でのモジュール構造[1,2]をとるのが一般的である.単位モジュールあたりの膜面積を容易に増やすことができ,大小さまざまな規模に対応が可能のため,精密濾過膜,限外濾過膜,逆浸透膜,ガス分離膜などのほとんどの膜で採用されている. Fig. 1-12(a)は膜内側をフィード側とした場合(ボアフィード)であり,シェルフィードとした場合ではフィードと透過側は逆となり,用途によってプロセスの方式は多少異なる.また,膜モジュールの製造プロセスとして重要であるのが,膜とシェルの固定方法である.管状膜では,特徴的なモジュール化技術として,セラミック支持体に膜全体が埋め込まれる構造(モノリス構造)がある.また,膜外径が太いため,継手等を使用して端部を固定する場合も多い.一方で中空,中空糸膜が複数本となる場合には,数千本にも及ぶ場合があるため一般的には,端部をエポキシ,ウレタン樹脂などの流動性を持つ樹脂を使用してシェル側(ハウジング)に固定する.固定部分はチューブシート,ポッティング部と呼ばれる場合が多い.チューブシート周辺は膜モジュールの強度,耐久性に関わる根幹であるため各モジュールメーカーで様々な工夫がされているが,これらは研究報告よりも特許化されている場合が多い[46].

市販除湿膜モジュールでは一部を除いて中空、中空糸膜の普及が進んでいるため、ほとんどがシェル&チューブ形状である[13-15]. 本研究で取り扱う除湿膜モジュールの代表的な形状およびプロセスを Fig. 1-12(b)に示した. 除湿膜モジュールとして特徴的なのは、スイープ流れの使用である. 沸点(100°C)以下での水蒸気圧は、全圧で考えるとわずかなため、より高い水蒸気圧差(駆動力)を作るために、スイープ流れ[47]を透過側に供給する. また、スイープ流れ方向は膜間の水蒸気圧差をより大きくするために、フィード流れと対向流となるように流される.

チューブシート成形と共に中空膜配列は、重要なモジュール製造プロセスである. 多管式の膜モジュールでは中空膜の集合体である膜束内にかに均一に流れを作ることができるかで、有効膜面積が変化する. 特に除湿膜モジュールでは、前述のスイープ流れが有効に膜に接触するかで有効膜面積が変わるため、各モジュールメーカーで膜配列に関する工夫は数多くなされており、チューブシート成形と同様に、研究報告よりも特許化が多い[46]. 本研究では、多管式除湿膜モジュールにおける、膜配列による有効膜面積の考え方の提案を行った.



(a) A cross section of a capillary membrane module.

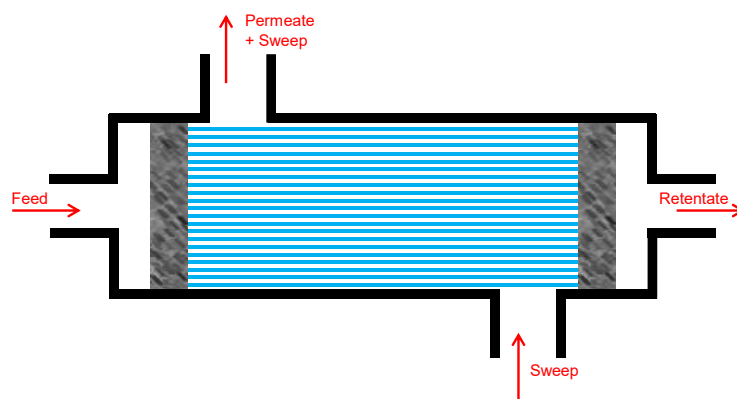


Fig. 1-12 (b) A cross section of a capillary membrane dehumidifier module.

1.8 除湿膜モジュールシミュレーション

正確なモジュールシミュレーションは、膜モジュールの設計、評価を効率的に行う際の一助と

なる。除湿膜モジュールシミュレーションの主目的は、各出口ガス濃度、流量を正確に得ることである。シミュレーションの使用法は、最適なプロセスへの適用、省エネルギー計算など様々である[48]。

除湿膜モジュールの数値シミュレーションでは、Wang [49]らや Zang[50]による各出口相対湿度計算が報告されている。しかし、これらの研究で使用した除湿膜は、本研究で用いたパーフルオロスルホン酸膜とは異なり、相対湿度によって水蒸気透過率が変化しない膜である。水蒸気透過率が変化する、パーフルオロスルホン酸膜を用いた除湿計算に関しては、Ye ら[51,52]によって各出口相対湿度予想が単管、多管式膜モジュールで行われた。しかし、操作温度やスイープ流条件が固定されており、検証としては不十分である。本研究では操作温度、湿度によって水蒸気透過率が変化する、パーフルオロスルホン酸膜の除湿膜モジュールのシミュレーションを単管、多管式膜モジュールで様々な操作温度、相対湿度、スイープ流条件で行った。

1.9 加湿膜

除湿膜は水蒸気透過膜であるため、加湿膜としての使用も可能である。水蒸気を含むガスを加湿源とし、被加湿ガスを加湿することは、除湿と同様の操作で行える。具体的な使用方法の1つとして、医療用酸素濃縮器の酸素ガスの吸入時の加湿が挙げられる[53]。ガスボンベからのガスは絶乾であるため、人が活動をしている雰囲気程度の、吸引酸素の加湿が求められる。雰囲気中に膜が露出したモジュールが設置され、加湿が行われるため、加湿源の動力が不要であり、省エネルギーである。

この様なガス対ガスの加湿の他に、加湿源を液体の水とした際の加湿用途がある[30,42,54-67]。パーバーパレーション[5]と同様に液体中から膜を介して水蒸気を蒸発させるが、この場合には有機溶媒は含まれないため、優れた水蒸気透過率のみが求められる。パーフルオロスルホン酸膜は優れた水蒸気透過能力を有するだけでなく、膜欠損がほとんどないため液体の水の混入も防げ、加湿源を液体とした場合の加湿操作でも使用される。例として、固体高分子燃料電池のスタック加湿を行うための使用法[30,42,54-58,60-67]が挙げられ、除湿と同様に市販膜モジュール化されており、パーフルオロスルホン酸膜の特徴的な使用方法の1つである。

1.10 本論文の目的

除湿膜は、広く工業化が進んでいるガス分離膜プロセスの1つであり、多くの除湿膜モジュールが市販されている。また、パーフルオロスルホン酸膜は優れた水蒸気透過性能を有し、市販除湿膜モジュールとしても採用されている。そこで本研究ではパーフルオロスルホン酸膜の除湿性能の包括的評価を目的とした。

本研究における、除湿膜の評価スキームを Fig. 1-13 に示す。パーフルオロスルホン酸膜の除

湿性能を包括的に評価するためには、膜単体性能のみならず、モジュールとしての評価も重要である。そこで、本研究ではまず、中空(キャピラリー)膜の評価を膜単体で行った。この際には、温度湿度によって水蒸気透過率が変化する、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率の最適な評価条件の確立を行った。さらに、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率の温度湿度依存性の解析を、緻密な高分子膜であることから、溶解拡散則に基づいて解析した。これらの結果から、水蒸気透過率の温度湿度依存性を詳細に定式化した水蒸気透過性能が精度良く再現されることを確認した。また、実用化を考える上では膜モジュールとしての評価も重要である。実用ではコスト面、性能面を考慮して、モジュール設計が行われるが、本研究では、モジュールの性能評価方法に着目し検討を行った。定式化された水蒸気透過率から、差分法に従って除湿膜モジュールの出口相対湿度をシミュレーションした。多管式モジュール計算の際には、有効膜面積の係数となる、接触効率を導入し、モジュール性能を決定する指標の提案を行った。

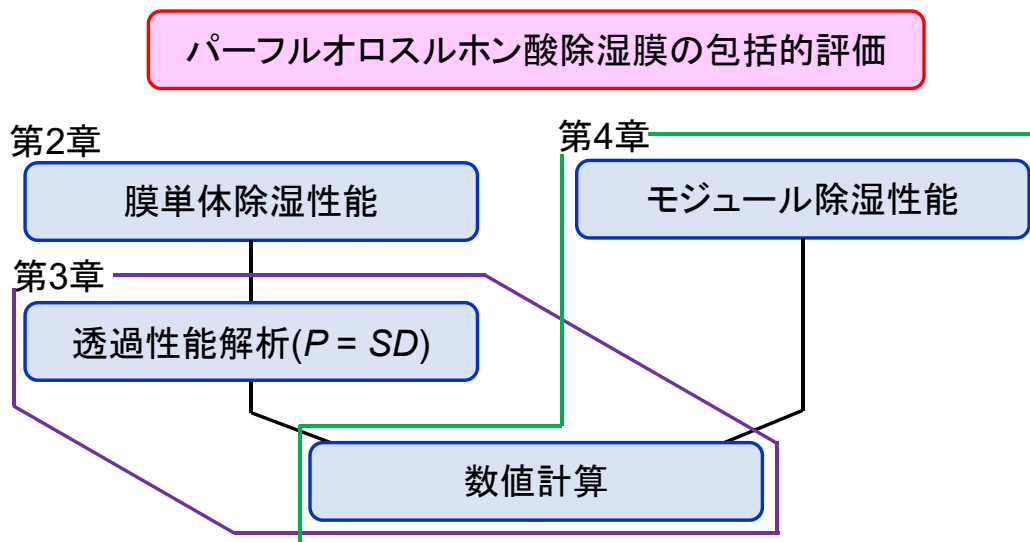


Fig. 1-13 Schematic structure of this thesis.

本研究は下述する 5 章から構成される。各章の概要を下記に記した。

第 1 章では、本研究における背景および目的を示した。

第 2 章ではパーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過性能評価とし、市販除湿中空膜モジュールである sunsep から取り出した、パーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過性能の測定を行った。既存研究では、膜間の水蒸気圧差が大きく、膜軸方向、膜厚さ方向で水蒸気透過係数に勾配が生じる、非平衡状態での測定が行われていた。本研究では、膜間の水蒸気圧差をできるだけ小さくし、フィード側入口相対湿度に対して、擬平衡状態となるような条件の最適化を行い、水蒸気透過性能を測定した。水蒸気透過流束は温度が高くなるほど、相対湿度が高くなるほど、増加した。一方で、水蒸気透過率は温度が低くなるほど、相対湿度が高くなるほど、増加した。高湿度域では、 $10^{-5} \text{ mol} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 程度の高い水蒸気透過率が得られた。また、水蒸気透過率の供給ガス種依存性を測定し、 CO_2 ガスを供給した際には、水蒸気透過率が減少した。

第3章では溶解拡散則に基づいたパーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過率の解析および単管式除湿膜モジュール計算とし、第2章にて得た、擬平衡状態でのパーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過率の解析を、溶解拡散則に基づいて行った。膜の水蒸気溶解度係数を求めるために、重量法による水蒸気含水試験を行い、各操作温度、湿度における含水率、水蒸気溶解度係数を得た。含水率は、相対湿度が増加するほど、増加を示したが、比例関係ではなく特徴的なシグモイド曲線を描いた。一方で、含水率の温度依存性は、相対湿度で整理できた。水蒸気溶解度係数は、操作温度が低いほど、増加する温度依存性を示した。相対湿度依存性は、低湿度(30%以下)、高湿度(70%以上)域では増加したが、それ以外の領域では大きな差は生じなかった。測定した水蒸気透過率と水蒸気溶解度係数から、水蒸気拡散係数を算出した。水蒸気拡散係数は、操作温度が高いほど、相対湿度が高いほど、増加した。水蒸気溶解度係数、水蒸気拡散係数そのアレニウスプロットから、水蒸気透過率の温度依存性は、溶解度係数の影響が大きいことが明らかとなった。また、相対湿度による水蒸気溶解度係数と水蒸気拡散係数の比較から、水蒸気透過率の相対湿度依存性は拡散係数の影響が大きいことが明らかとなった。さらに、得られたアレニウスプロットから、溶解拡散則に従って水蒸気透過率を定式化した。測定に使用した有効長80mm単管式モジュールを中心に、広範囲の操作温度(10-40°C)、湿度(0-90%)における出口相対湿度シミュレーションを行った。膜間の相対湿度が大きい場合、スリーブの形式に関わらず、実験値と計算値は良好な一致を示した。

第4章では、パーフルオロスルホン酸中空膜を用いた除湿モジュールの性能評価およびシミュレーションとし、市販除湿中空膜モジュールの評価を行った。また、シミュレーションには、第2章にて得た擬平衡状態でのパーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過率を定式化し使用した。広範囲の操作温度(10-40°C)、湿度(0-94%)における、出口相対湿度シミュレーションを行い、実験値と計算値は良好な一致を示した。膜が複数本の多管式のモジュールでは、単管式モジュールと異なり、膜の配列によって膜外側を流れるスリーブ流が理想的に、均一には流れないため、有効膜面積が設置した膜面積よりも減少してしまう。そこで計算を行う際には、有効係数である、接触効率を定義した。接触効率を用いた計算は操作温度、供給ガス湿度、流量が異なる場合でも、良好に実験値と一致した。膜モジュールを設計する上で計算方法と共に、有用であることが示された。

第5章では、総括として今後の展望および本研究の結論を示した。

References

- [1] H. Strathmann, *Introduction to Membrane Science and Technology*, 1st ed., Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013.
- [2] W. Baker, Richard, *Membrane Technology and Applications*, 3rd ed., Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [3] 原谷賢治, 伊藤直次, *ガス分離膜プロセスの基礎と応用*, 1st ed., 分離技術会, Kawasaki, 2015.
- [4] 中尾真一, *よくわかる分離膜の基礎*, 1st ed., 新日本印刷株式会社, Tokyo, 2009.
- [5] M. Huang, Robert, Y., *PERVAPORATION MEMBRANE SEPARATION PROCESSES*, 1st ed., ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING COMPANY INC., New York, 1991.
- [6] N. Moriyama, K. Haraya, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Evaluation of experimentally obtained permeance based on module simulation: How should permeance be evaluated?, *AIChE J.* 66 (2020). <https://doi.org/10.1002/aic.16250>.
- [7] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.* 1. 107 (1995) 1–21.
- [8] J.G. Wijmans, The role of permeant molar volume in the solution-diffusion model transport equations, *J. Memb. Sci.* 237 (2004) 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.02.028>.
- [9] M. Khayet, T. Matsuura, *Pervaporation and Vacuum Membrane Distillation Processes : Modeling and Experiments*, 50 (2004). <https://doi.org/10.1002/aic.10161>.
- [10] N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Selective water vapor permeation from steam / non-condensable gas mixtures via organosilica membranes at moderate-to-high temperatures, *J. Memb. Sci.* 589 (2019) 117254. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117254>.
- [11] E. Drioli, G. Lidiotta, M. Francesca, 4.5.3 Air drying, in: *Membr. Eng.*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, 2018.
- [12] C.G. Sreenivasa, S.R. Devadasan, N.M. Sivaram, S. Karthi, A case study on mapping air dryer capabilities from agile manufacturing perspectives, *Int. J. Serv. Oper. Manag.* 16 (2013) 86–104. <https://doi.org/10.1504/IJSOM.2013.055574>.
- [13] I. Terada, J. Iwamoto, H. Miyake, Polymeric Membrane Air for Dehumidification Dryer System, *MEMBRANE.* 21 (1996) 306–310.
- [14] N. Tanihara, S. Nakanishi, T. Yoshinaga, Gas and vapor separation through polyimide membranes, *J. Japan Pet. Inst.* 59 (2016) 276–282. <https://doi.org/10.1627/jpi.59.276>.
- [15] N. Asumaru, M. Hiroshi, Applications of the Aromatic Polyimide Membranes IDehydration by Vapor Phase Permeation Process, *MEMBRANE.* 12 (1987) 289–292.
- [16] S. Nakanishi, Y. Kusuki, Gas Separations with Polyimide Membranes, *SEN-I GAKKAISHI.* 51 (1995) 55–61.
- [17] J. Kobayashi, Investigations on Hygrometry, *Pap. Meteorol. Geophys.* 11 (1960) 213–338.

- [18] K.J. Leckrone, J.M. Hayes, Efficiency and Temperature Dependence of Water Removal by Membrane Dryers, *Anal. Chem.* 69 (1997) 911–918. <https://doi.org/10.1021/ac9610220>.
- [19] sunsep AGC Engineering Co., Ltd., (n.d.). <https://www.agec.co.jp/eng/product/sunsep/> (accessed October 19, 2021).
- [20] H. Lin, S.M. Thompson, A. Serbanescu-Martin, J.G. Wijmans, K.D. Amo, K.A. Lokhandwala, B.T. Low, T.C. Merkel, Dehydration of natural gas using membranes. Part II: Sweep/countercurrent design and field test, *J. Memb. Sci.* 432 (2013) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.049>.
- [21] Y. Tsujita, 高分子膜, フィルムにおける 気体 , 水蒸気の透過性 ・ バリア性の原理, *Hyomengijutu.* 61 (2010) 675–681.
- [22] H. Lin, S.M. Thompson, A. Serbanescu-Martin, J.G. Wijmans, K.D. Amo, K.A. Lokhandwala, T.C. Merkel, Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes, *J. Memb. Sci.* 413–414 (2012) 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.009>.
- [23] H. KATSUMA, H. HARUTOSHI, T. KANAKI, GAS SEPARATION MEMBRANE, JP2018171570, 2018.
- [24] P.W. Majsztzik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, J.B. Benziger, Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes, *J. Memb. Sci.* 301 (2007) 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.022>.
- [25] P. Majsztzik, A. Bocarsly, J. Benziger, Water permeation through nafion membranes: the role of water activity, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 16280–16289. <https://doi.org/10.1021/jp804197x>.
- [26] R.P.W.J. Struis, S. Stucki, M. Wiedorn, A membrane reactor for methanol synthesis, *J. Memb. Sci.* 113 (1996) 93–100. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00222-7](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00222-7).
- [27] H. Azher, C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Water permeation and sorption properties of Nafion 115 at elevated temperatures, *J. Memb. Sci.* 459 (2014) 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.049>.
- [28] C.W. Monroe, T. Romero, W. Mérida, M. Eikerling, A vaporization-exchange model for water sorption and flux in Nafion, *J. Memb. Sci.* 324 (2008) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.080>.
- [29] T. Romero, W. Mérida, Water transport in liquid and vapour equilibrated Nafion™ membranes, *J. Memb. Sci.* 338 (2009) 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.04.018>.
- [30] M. Adachi, T. Navessin, Z. Xie, B. Frisken, S. Holdcroft, Correlation of In Situ and Ex Situ Measurements of Water Permeation Through Nafion NRE211 Proton Exchange Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B782. <https://doi.org/10.1149/1.3116922>.
- [31] Nafion membrane module PermaPure LLC, (n.d.) <https://www.permapure.com/>.
- [32] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, *Chem. Rev.* 117 (2017) 987–1104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>.
- [33] S. Hommura, Y. Kunisa, I. Terada, M. Yoshitake, Characterization of fibril reinforced

- membranes for fuel cells, *J. Fluor. Chem.* 120 (2003) 151–155. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00324-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00324-X).
- [34] W.Y. Hsu, G.D. Timothy, Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes, *J. Memb. Sci.* 13 (1983) 307–326. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81563-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81563-X).
- [35] T.A. Zawodzinski, M. Neeman, S. Cottesfeld, Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes, *J. Phys. Chem.* (1991) 6040–6044.
- [36] G. Alberti, R. Narducci, M. Sganappa, Effects of hydrothermal / thermal treatments on the water-uptake of Nafion membranes and relations with changes of conformation , counter-elastic force and tensile modulus of the matrix, *J. Memb. Sci.* 178 (2008) 575–583. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.034>.
- [37] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor, *J. Electrochem. Soc.* (1994).
- [38] H. Takata, N. Mizuno, M. Nishikawa, S. Fukada, M. Yoshitake, Adsorption properties of water vapor on sulfonated perfluoropolymer membranes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.041>.
- [39] T. Watari, H. Wang, K. Kuwahara, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Water vapor sorption and diffusion properties of sulfonated polyimide membranes, *J. Memb. Sci.* 219 (2003) 137–147. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00195-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00195-9).
- [40] G. Gebel, Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer (Guildf).* 41 (2000) 5829–5838. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00770-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00770-3).
- [41] S. Yoshimoto, H. Hosomi, Y. Takai, K. Ito, Water Vapor Orption into Nafion Ultra-Thin Films as Seen by Humidity-Variable Spectroscopic Ellipsometry, *Kobunshi Ronbunshu.* 6 (2017) 2–7.
- [42] P.W. Majsztrik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, J.B. Benziger, Water sorption , desorption and transport in Nafion membranes, *J. OfMembrane Sci.* 301 (2007) 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.022>.
- [43] I. Fuel, C. Membranes, T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1981.
- [44] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2334–2342.
- [45] Q. Zhao, P. Majsztrik, J. Benziger, Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 2717–2727.
- [46] C.F. Wan, T. Yang, G.G. Lipscomb, D.J. Stookey, T.S. Chung, Design and fabrication of hollow fiber membrane modules, *J. Memb. Sci.* 538 (2017) 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.047>.

- [47] P. Hao, G. Lipscom, Glenn, The Effect of Sweep Uniformity on Gas Dehydration Module Performance, in: Y. Yampolskii, B. Freeman (Eds.), *Membr. Gas Sep.*, Willey, UK, 2010: pp. 333–353.
- [48] K. Haraya, M. Yoshimune, S. Hara, R. Miyashita, S. Kazama, Analysis of Membrane Modules for Gas Separation Influenced by Longitudinal Dispersion, *MEMBRANE*. 36 (2011) 254–261. <https://doi.org/10.5360/membrane.36.254>.
- [49] C.Y. Wang, E. Mercer, F. Kamranvand, L. Williams, A. Kolios, A. Parker, S. Tyrrel, E. Cartmell, E.J. McAdam, Tube-side mass transfer for hollow fibre membrane contactors operated in the low Graetz range, *J. Memb. Sci.* 523 (2017) 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.049>.
- [50] L.Z. Zhang, Investigation of moisture transfer effectiveness through a hydrophilic polymer membrane with a field and laboratory emission cell, *Int. J. Heat Mass Transf.* 49 (2006) 1176–1184. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.08.029>.
- [51] X. Ye, M.D. Levan, Water transport properties of Nafion membranes Part I . Single-tube membrane module for air drying, *J. Memb. Sci.* 221 (2003) 147–161. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00255-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00255-2).
- [52] X. Ye, M.D. Levan, Water transport properties of Nafion membranes Part II . Multi-tube membrane module for air drying, *J. Memb. Sci.* 221 (2003) 163–173. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00256-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00256-4).
- [53] 芳賀敏彦, 在宅酸素療法, *BME*. 1 (1987) 656.
- [54] R. Pandey, A. Lele, Modelling of water-to-gas hollow fiber membrane humidifier, *Chem. Eng. Sci.* 192 (2018) 955–971. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.08.015>.
- [55] X. Luo, A. Wright, T. Weissbach, S. Holdcroft, Water permeation through anion exchange membranes, *J. Power Sources*. 375 (2018) 442–451. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.030>.
- [56] M. Usuda, S. Yazawa, Development of Small High-Performance Humidifiers for FCVs, *Trans. Soc. Automot. Eng. Japan*. 40 (2009) 1617–1622. <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.40.1617>.
- [57] P. Shamsizadeh, E. Afshari, M. Mosharaf-Dehkordi, Design of membrane humidifier using obstacles in the flow channels for ventilator, *Appl. Therm. Eng.* 196 (2021) 117265. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117265>.
- [58] S.K. Park, S.Y. Choe, S. ho Choi, Dynamic modeling and analysis of a shell-and-tube type gas-to-gas membrane humidifier for PEM fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 2273–2282. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.058>.
- [59] A. Samimi, S.A. Mousavi, A. Moallemzadeh, R. Roostaazad, M. Hesampour, A. Pihlajamäki, M. Mänttari, Preparation and characterization of PES and PSU membrane humidifiers, *J. Memb. Sci.* 383 (2011) 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.043>.
- [60] D. Bhatia, M. Sabharwal, C. Duelk, Analytical model of a membrane humidifier for polymer electrolyte membrane fuel cell systems, *Int. J. Heat Mass Transf.* 58 (2013) 702–717.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.11.033>.
- [61] S. Dutta, S. Shimpalee, J.W. Van Zee, Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell, *Int. J. Heat Mass Transf.* 44 (2001) 2029–2042.
[https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(00\)00257-X](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00257-X).
- [62] S. Kang, K. Min, S. Yu, Two dimensional dynamic modeling of a shell-and-tube water-to-gas membrane humidifier for proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 1727–1741. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.105>.
- [63] E. McCarthy, S. Flick, W. Mérida, Response surface methods for membrane humidifier performance, *J. Power Sources.* 239 (2013) 399–408.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.002>.
- [64] D. Chen, W. Li, H. Peng, An experimental study and model validation of a membrane humidifier for PEM fuel cell humidification control, *J. Power Sources.* 180 (2008) 461–467.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.055>.
- [65] M. Adachi, T. Navessin, Z. Xie, F.H. Li, S. Tanaka, S. Holdcroft, Thickness dependence of water permeation through proton exchange membranes, *J. Memb. Sci.* 364 (2010) 183–193.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.011>.
- [66] S. Ban, C. Huang, X.Z. Yuan, H. Wang, Molecular simulation of gas transport in hydrated Nafion membranes: Influence of aqueous nanostructure, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 17424–17430.
<https://doi.org/10.1021/jp305464r>.
- [67] G. Bakeri, S. Naeimifard, T. Matsuura, A.F. Ismail, A porous polyethersulfone hollow fiber membrane in a gas humidification process, *RSC Adv.* 5 (2015) 14448–14457.
<https://doi.org/10.1039/c4ra14180f>.

第2章 パーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過性能評価

2.1 緒言

除湿はガス分離膜の産業用途の一つであり[1-5]、主に圧縮ガスの除湿と分析に使用されるサンプルガスの除湿が行われている[2-4,6]。圧縮ガス中の水分は、パイプや機器を腐食させる可能性があり、除湿膜モジュールは腐食による配管の詰まりや機器の故障を防ぐために使用されている。さらに、分析用サンプルガス中水分は分析精度を低下させることから、分析精度の向上を目的として、サンプルガスの乾燥にも使用される。除湿膜モジュールのアプリケーションの具体例を Table 2-1 に示した。

Table 2-1 Applications of membrane dehumidifiers. [2-4,6-8]

Compressed gases Dehumidification	Instrument air, Compressed air, Pneumatic equipment, Factory automation equipment, Automobile manufacturing robots, Machine tools, Railway power applications (brakes, pantographs, doors), Shipboard applications, Semiconductor manufacturing, Display manufacturing, Injection molding machines, Oxygen concentrators, Natural gas dehumidification
Sample gases for analysis Dehumidification	Analytical devices: Gas chromatograph (Infrared analysis), Atmospheric gas analysis (Natural gas, Sulfur), Roadside exhaust gas analysis, Total organic carbon analysis, Aerosol measuring devices Gas detectors, Ozone gas monitors, Medical devices, Exhaled gas analysis, Oxygen gas (humidification)

除湿方法は膜式に加えて、冷凍機を用いた冷凍式や、吸着剤を用いた吸着式が普及している[2-4]。冷凍式は、冷凍機に環境問題として問題視されている、フロン、代替フロンを使用している。また、一般に常温帯では水蒸気は低濃度であり、空気などその他のガスが高濃度で大部分を占めるのに対して、水分を除去するために、空気を含む全ガスを冷却する必要があり、膨大なエネルギーを必要とする。一方で膜モジュールを使用したガス分離では、水分を除去するために必要なのは、膜間の水蒸気分圧差のみであり、供給ガス全体の冷却を必要としないため、環境的に優れている。冷凍式は冷凍機への着霜防止の観点から、凝固点温度以上での使用が必要なため、得られる乾燥度は、凝固点以上の飽和水蒸気圧に制限される。対して膜式は、幅広い乾燥度の使用で有効である。吸着式は、水蒸気を吸着し破瓜した吸着剤を再生するために、吸着剤カラムを切り替えるバッチ処理が必要であり、装置が複雑となる。一方で膜式は、連続および定常状態の条件下での操作が可能である。さらに、他の方法と比較して膜式は、モジュールがコンパクトで省スペースであり、モジュールごとの運転管理が可能のため、省エネルギー性も期待できる。

除湿膜モジュールの製品ガスの乾燥度を評価する方法として、露点(霜点)温度が使用される。水の凝固点である 0°C 以上の場合には、露点温度(Dew point temperature: dT)、凝固点以下の場合

には、霜点温度(Frost point temperature: fT)と区別される。 相対湿度(RH)は、各操作温度での飽和水蒸気圧に対する、各水蒸気圧の比率を示すが、露点(霜点)温度は、それぞれ気相の水蒸気が凝縮および凍結する温度として定義され、操作温度に依存しない指標である。 圧縮ガスの除湿では、多くの用途で使用圧力下において3°CdT 以下が必要とされている。 ただし、半導体製造では使用圧力下で-40°CdT 以下が要求される。 [2,4,6]ユーザーの用途に応じて、製品ガスの乾燥度を幅広く選択できるのは、除湿膜モジュールを使用する上での利点である。

除湿膜モジュールで使用される除湿膜は、典型的には、ポリイミド[4-6,9]やポリスルホン[10]などのスーパーエンジニアリングプラスチック製の非対称構造中空糸または、中空膜である。 スーパーエンジニアリングプラスチック製の膜は機械的強度が高いため、主に圧縮ガスの除湿に使用されている。 除湿膜で使用される他の材料としては、パーフルオロスルホン酸樹脂[3,11]、シリコン[12]が挙げられ、中空糸もしくは中空膜は対称構造をとる。 パーフルオロスルホン酸膜は、対称的で緻密構造をとり、膜欠損がない。 そのため、水蒸気を選択性が非常に高いことから、可能な限り少ないサンプルガス損失が要求される、分析ガス除湿のアプリケーションに適している。

除湿膜モジュールでの水蒸気透過は、他のガス分離膜プロセスと同様に膜間の分圧差が駆動力である。 除湿膜モジュールのプロセスは多くの場合で、Fig. 2-1 の様に示すことができる [2,13]。 (a)向流プロセスは、必要に応じて透過側に真空ポンプを使用する。 (b)スイープ流を用いた向流プロセスのうち、自己スイープ方式では、供給側非透過ガス(製品ガス)の一部をスイープガスとして透過側に流して使用する。 自己スイープを用いた向流フローのプロセスは、商用の除湿膜モジュールで一般的である。 スイープガスの流れ方向は、膜間の水蒸気圧差を大きくし、より高い水蒸気透過性能を得るために、並流よりも向流が多く用いられる[13, 14]。 また、スイープ流の供給方式は自己スイープ以外に、外部スイープ方式(c)が用いられる。 外部スイープ方式は、特に供給側ガスが可燃性の場合、燃焼を防ぐために、不活性ガスによる外部スイープ方式が選択される。 本研究では、各相対湿度に制御したスイープガスを供給する、プロセス(c)を選択した。

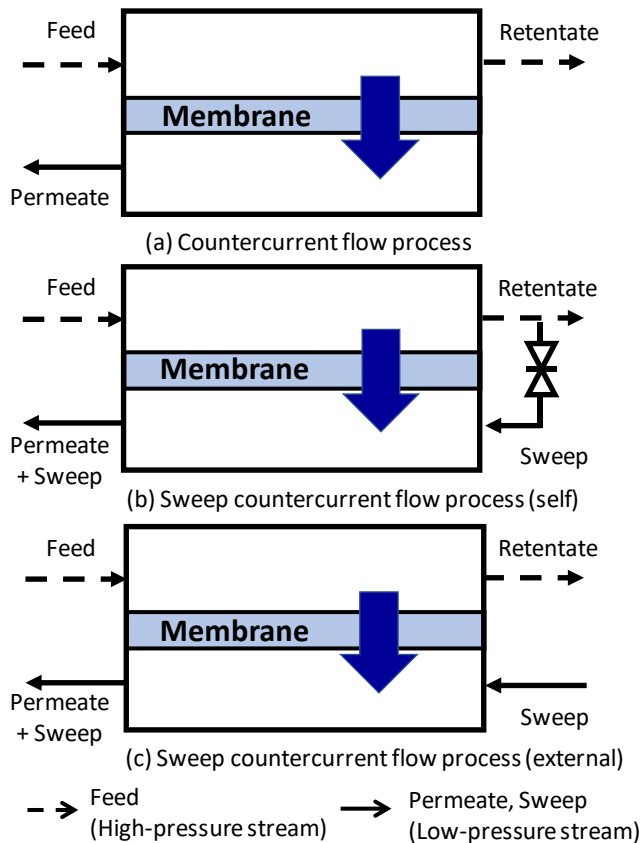


Fig. 2-1 Configuration of the processes for dehumidification using membranes.

本研究では、市販除湿膜モジュールで使用されている、パーフルオロスルホン酸中空膜を評価した。パーフルオロスルホン酸膜は、主にクロールアルカリプロセスや、燃料電池の高分子電極膜として使用されており、いずれの膜も高イオン伝導性[15]と高水蒸気透過性能[11,16-21]を示す。しかし、水蒸気透過性能に関するこれまでの研究は、直接メタノール型燃料電池(DMFC)などのアプリケーションに対応した、水/メタノール分離などに限定されており、除湿膜モジュールの特性を理解するには不十分である。

パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過の既存研究として Majsztrik ら[16,17]は、供給ガスの水蒸気圧が高い程水蒸気透過流束が増加し、膜厚が増加するほど、水蒸気透過流束が減少することを示した。これらの研究は、燃料電池としてパーフルオロスルホン酸膜の使用を想定した水蒸気透過実験のため、平膜形状の膜が使用された。また、透過性能を示す指標は、水蒸気透過流束のみであり、膜間の水蒸気圧差は考慮されず、透過側スイープ流れは常に乾燥状態であった。Azher ら[18]は、水蒸気透過流束を膜間の水蒸気分圧差で除することで得た、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率の操作温度および供給ガスの相対湿度依存性を示した。水蒸気透過率は、作動温度が低いほど増加し、供給ガス相対湿度が高いほど増加した。寺田ら[3]および Struis ら[11]もパーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は、供給ガスの相対湿度と温度に依存することを報告した。パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は、相対湿度と操作温度に依存するため、除湿膜モジュールの水蒸気透過性能評価では、膜全体での水蒸気圧が擬平衡状態とみなせる

環境下で測定することが好ましい。つまり、フィード側と透過側(スweep側)の膜間の相対湿度差を最小限に抑え、膜厚み方向での相対湿度変化およびフィード側の膜軸方向における相対湿度変化を最小限とする必要がある。既存研究[11,16-19]では、供給側ガス相対湿度は、20~100%であったのに対し、透過側スweepガスは乾燥ガスのため、膜全体の水蒸気分圧差は定常状態ではなく、除湿膜モジュールを想定した、正確な水蒸気透過性能の評価には適さない。除湿膜モジュールに使用される膜のほとんどは、モジュール体積に比べて膜の表面積が大きくなる[3,6]中空糸または中空膜が使用されている。しかし、パーフルオロスルホン酸膜の既存研究は、平膜に限定されている[3,16-18]ことから、本研究では中空膜(capillary membrane)を使用し評価を行った。Struisら[11]は中空膜(capillary membrane)を使用し検討を行ったが、膜長は1800mmと長く、各供給ガスの湿度変化は大きい系での評価であった。更に操作温度は、除湿膜モジュールではなく、燃料電池を想定した30-120℃の設定であり、水/メタノール分離の蒸気透過の報告であった。

Wangら[22]とZhang[23]は、複数本の中空膜で構成される、膜束を備える多管式膜モジュールの水蒸気透過性能を測定したが、それぞれ対象の膜の材質は、シロキサン共重合体樹脂とPVALに限定されており、水蒸気透過性能は操作温度、相対湿度どちらにもほとんど依存しなかった。このことから、パーフルオロスルホン酸中空膜の、水蒸気透過性能の温度湿度依存性を検討することは重要と考えられる。

上述の既存研究では、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過性能は、供給流量、温度および相対湿度に依存することが示されているが、最適な試験条件は検討されていない。また、除湿膜モジュールは、様々な種類のガスの乾燥に使用ができる。よって、水蒸気透過性能を正確に予測するには、供給ガス種依存性を理解することも重要であるが、水蒸気透過性能の供給ガス種依存性に関する報告はない。

パーフルオロスルホン酸膜は、市販の除湿膜モジュールとして工業化されている。しかし、膜モジュールの設計、最適化は重要視されず、科学的小および工学的観点からの水蒸気透過性に関する研究は不十分である。中空膜を用いて、正確に水蒸気透過率の供給流量、相対湿度、操作条件への依存性を評価するために、実施された研究は限定的である。よって本研究では、パーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過率の、供給流量と膜全体の供給相対湿度依存性に焦点を当てた。フィード側流量をスweep側流量と比較し、過剰流量とし、フィード入口とフィード出口の相対湿度差を最小限に抑えた。さらに、膜全体の相対湿度変化が最小限となる条件を設定するために、試験条件を検討し、最適な条件を検討した。よって、本研究によって求められたパーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過性は、フィード入口相対湿度に対して擬平衡であり、対象相対湿度に対してより正確な測定値である。Figure 2-2に膜間の相対湿度差が大きい既存研究と、膜間の相対湿度差を最小とした本研究の水蒸気透過率測定の比較をそれぞれ示した。設定した操作温度は、通常除湿膜モジュールで使用される10-40℃、供給相対湿度は0~90%とした。また、供給ガス種は基本的に空気としたが、N₂、CO₂、Heを測定に用い、水蒸気透過性能の供給ガス種依存性も測定した。

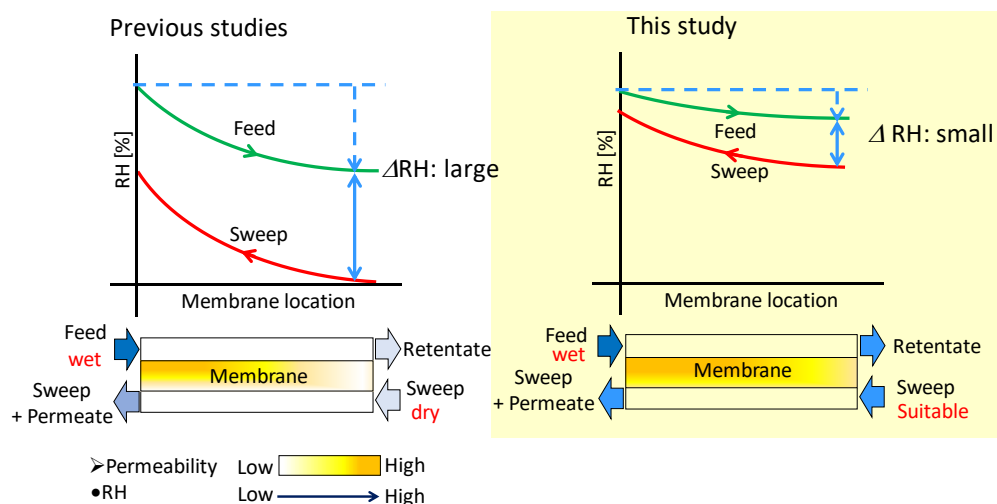


Fig. 2-2 Comparison of the RH and water vapor permeability changes across the membranes for measurement of water vapor permeance in previous studies and this study.

2.2 実験

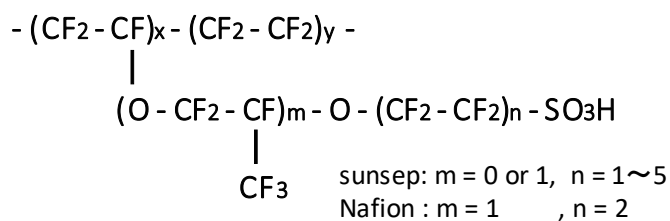
2.2.1 膜, 試験モジュール

パーフルオロスルホン酸中空膜は、市販除湿膜モジュールである sunsep™ (SWG-A01-36-PP, AGC Engineering Co., Ltd.)から取出し使用した。パーフルオロスルホン酸中空膜(sunsep™)の化学構造[24,25]を Fig. 2-3(a)に示した。中空膜は自立膜で一体成形されており、無孔かつ対称構造である。Table 2-2に膜のイオン交換容量と内外径を示した。中空膜の断面 SEM (JEOL JSM-6390)像を Fig. 2-3(b)に示したが、8000 倍の倍率でも膜に細孔は見られなかった。さらに Nafion™中空膜を市販膜式除湿モジュール(MD-110-48, Perma Pure LLC.Inc.)から取出し使用した。同様に Nafion™膜の化学構造[26]を Fig. 2-3(a)に、イオン交換容量と膜内外径を Table 2-2 に示した。

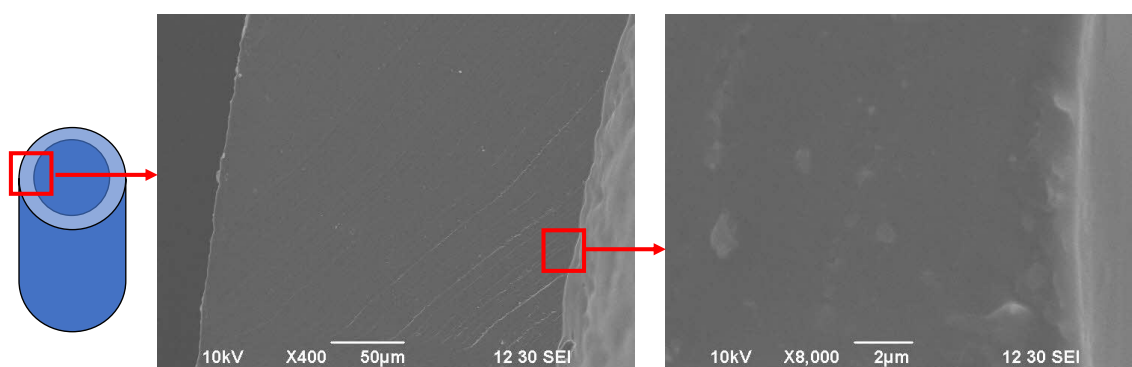
また、膜は側鎖のスルホン酸基を完全にプロトン化するために、1 mol/L 塩酸に 16 時間浸し、純水で十分に洗浄した。雰囲気環境下で乾燥させた後、Fig. 2-4 に示した、有効膜長 80mm のテストモジュールに取り付けた。テストモジュールの有効長を短くしたのは、膜軸方向での相対湿度変化を少なくするためである。中空膜の内側に加圧したフィードガスを流しフィード側とし、外側を透過側としスweepガスを大気圧で流した。

Table 2 Membrane specifications.

	sunsep™	Nafion™
Ion exchange capacity	1.1 meq/g[25]	0.9 meq/g [26]
Capillary inner diameter	φ 2.51 mm	φ 2.49 mm
Capillary outer diameter	φ 3.01 mm	φ 3.02 mm



(a) Chemical structure of perfluorosulfonic acid membranes. [25,26,27]



(b) Cross-sectional SEM images of sunsep™ membranes.

Fig. 2-3 Membrane chemical structure and cross-sectional SEM images.

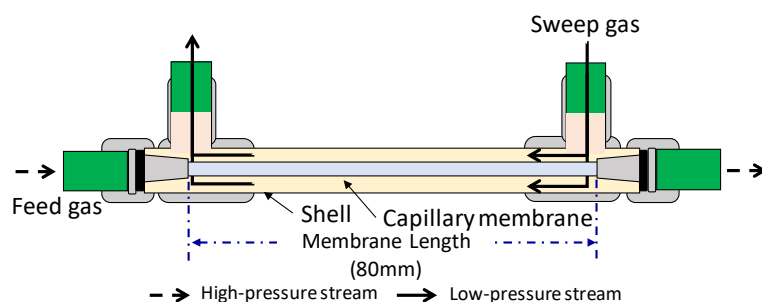


Fig. 2-4 Dehumidification test modules.

2.2.2 透過試験

水蒸気透過性能の測定装置の全体像を、Fig. 2-5(a)に示した。Figure 2-5(b)に膜のフィード側と透過(スイープ)側の流量、全圧および水蒸気圧を使用したモジュールのスキームを示した。測定に用いた供給ガスは、コンプレッサーからの圧縮空気とし、 N_2 、 CO_2 、 He を供給ガスとして測定を行う場合には、対応するガスボンベに切り替えた。パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過性能は、操作温度と相対湿度に依存するため、測定条件を広範囲の操作温度(10, 20, 30, 40°C)と供給ガス相対湿度(5, 10, 20, 30, 50, 70, 90%)とした。Table 2-3に供給ガス条件を決定す

るための検討に使用した設定条件を一覧とした。

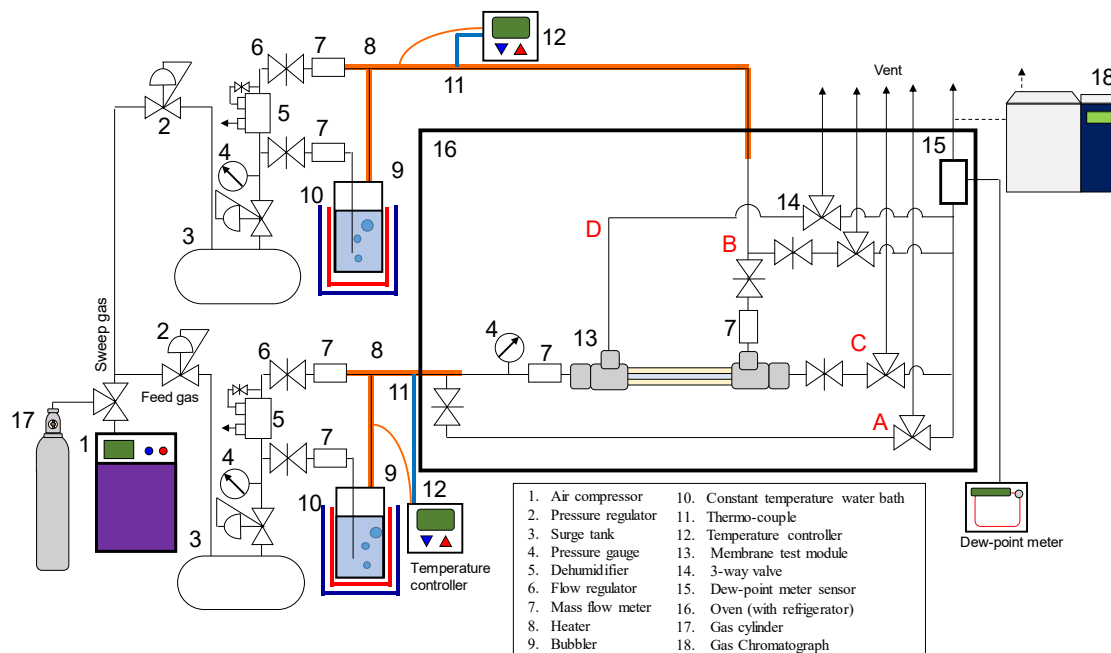


Fig. 2-5(a) Schematic diagram for water vapor permeation measurement.

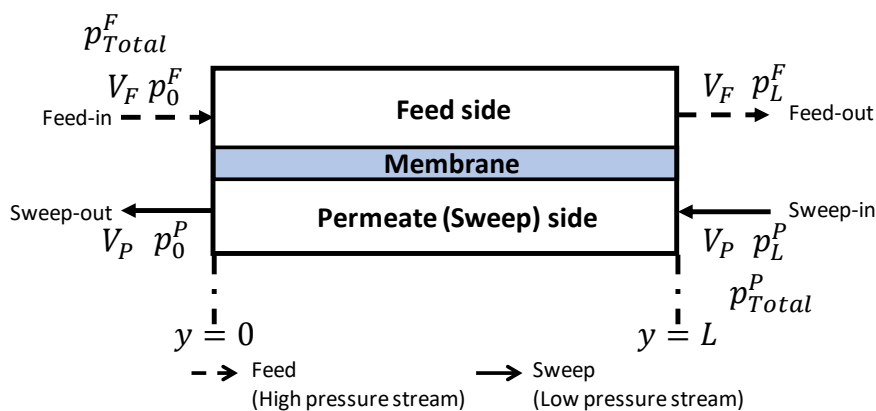


Fig. 2-5(b) Schematic description of the membrane module with various parameters.

Table 2-3 Feed air conditions (flow rate, total pressure, and RH) used in the experiments.

	Feed-in air	Sweep-in air
Flow rate [L (std)/min]	5, 7.5, 10, 12.5	0.5, 1, 2
Total pressure	0.301 MPaA	Atmospheric pressure
RH [%]	90 70	0 – 70

フィード、スイープガスの水蒸気圧は、バブラーを使用して飽和させた湿りガスと、除湿膜モ

ジュールを使用し乾燥させたガスを混合して各相対湿度に調整した。ガス相対湿度は鏡面冷却式露点計で確認した。フィードガスとスイープガスの全圧は、それぞれ 0.301MPaA、大気圧とした。さらにフィードガスの供給流量は 5–12.5 L(std)/min で、スイープガスの供給流量は 0.5–2 L(std)/min とした。ここで、”std (standard)”は、20°C、1 気圧で換算した体積流量を示す。バブラーと除湿膜モジュール後段のラインは加熱し、テストモジュールをオープンに入れて操作温度を恒温状態とした。これは、測定ラインの結露を防ぐためにも効果的である。

ガス相対湿度の測定には、2 種類の鏡面冷却露点計(Michell Instruments Ltd., Optidew, (測定霜点が–30°CfT 以上の場合), MBW calibration Ltd., 973(測定霜点が–30°CfT 以下の場合))をターゲットガス相対湿度に応じて使用した。この際に露点計は、供給ガス種によらず各相対湿度の測定が可能である。

Figure 2-5(a)に示すように、フィードガスの入口、出口水蒸気圧は A と C で、スイープガスの入口、出口水蒸気圧は B と D でそれぞれ測定した。各位置での合計測定時間は 15 min とし、測定開始の 10 min は各ライン相対湿度が安定しているのを確認し、さらに残り 5 min の測定値の平均をガス中の水蒸気圧として採用した。

Figure 2-5(b)に示すように、 V_F は大気圧下でのフィードガス入口流量、 p_{total}^F はフィードガス供給全圧を示す。スイープガス入口流量は全圧(大気圧) p_{total}^P で V_P である。ここで、フィード入口と出口は膜軸方向 $y = 0$, $y = L$ にそれぞれ位置する。フィード入口、出口およびスイープ入口、出口ガスの水蒸気圧はそれぞれ p_0^F , p_L^F , p_L^P , p_0^P とした。水蒸気透過流束 J_w はスイープ側のガス入口、出口水蒸気圧を使用し、Eq. 1 の通りに算出した。

$$J_w = \frac{(p_0^P - p_L^P) / p_{total}^P \times V_P / (b \times 60)}{A} \quad (1)$$

ここで、 A は膜表面積($6.28 \times 10^{-3} \text{ m}^2$)であり、 b は定数 24.36 L(std)/mol, V_P はスイープ入口流量 [L(std)/min]である。パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は、高い反面、空気透過率は非常に低いため、フィード側から透過側への空気透過量は極わずかである。そのため、本研究における入口、出口流量および入口と出口全圧は同値であると仮定した。さらに、水蒸気透過率 P_w は、Eq. (2), (3)を使用して算出できる[27,28]。式(2)の詳細は、[28]で確認できる。

$$P_w = \frac{J_w}{\Delta p_{lm}} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta p_L = p_L^F - p_L^P$, $\Delta p_0 = p_0^F - p_0^P$ のため

$$\Delta p_{lm} = \frac{(\Delta p_L - \Delta p_0)}{\ln \left(\frac{\Delta p_L}{\Delta p_0} \right)} \quad (3)$$

活性化エネルギー E_p は、測定した水蒸気透過率から Eq. 4 に従って算出した。ここで R は定数で $8.31 \text{ J}(\text{mol K})$ 、 T は絶対温度である。

$$\ln P_w = \ln P_0 - \frac{E_p}{RT} \quad (4)$$

更に、 CO_2 と He 透過率は、フィード流れを、対応する各ガスボンベからの供給に切替え測定し、各透過成分はガスクロマトグラフィ(Agilent Technologies 7820A)を使用して測定した。この際の測定条件は、操作温度、供給ガス流量、全圧をそれぞれ 20°C 、 $10 \text{ L}(\text{std})/\text{min}$ 、 0.301 MPaA とした。スイープガスとして N_2 を使用したが、透過ガス流量は非常に少ないためスイープガスの流量は $10 \text{ ml}(\text{std})/\text{min}$ とし、各ガスの透過流量 Q_i (i = 各透過成分)を得た。更に、Eq.5 を使用して各ガスの透過流束を決定した。

$$J_i = \frac{Q_i}{A} \quad (5)$$

各透過率は、得られた透過流束 J_i 、Eq. 3 と同様に求められる膜間の分圧差を使用し、水蒸気透過率と同様に Eq. 2 を使用して求めた。更に、水蒸気と各ガスの選択性 α は、Eq. 6 を使用して水蒸気透過率と各ガス透過率から求めた。

$$\alpha_{w/i} = \frac{P_w}{P_i} \quad (6)$$

2.3 結果および考察

2.3.1 水蒸気透過測定

水蒸気透過性能の測定の一例として、操作温度 20°C 、フィード入口空気条件を $10 \text{ L}(\text{std})/\text{min}$ 、 $90 \% \text{RH}$ 、 0.301 MPaA 、スイープ入口空気条件を $1 \text{ L}(\text{std})/\text{min}$ 、 $70 \% \text{RH}$ 、大気圧とし測定した、各測定位置(A, B, C, D)の相対湿度の経時変化を Fig. 2-6 に示した。フィード入口、スイープ入口空気条件を調整した後、相対湿度を Fig. 2-5(a)に示した、A, B, C, D の順にサンプリングポートを切り替えることで測定した。測定完了後に再び、A の相対湿度を測定することで、初期状態の相対湿度と同様であることを確認した。自作した除湿性能測定装置は、測定中設定した各相対湿度が一定に保たれており、安定して測定が行われていることが示された。

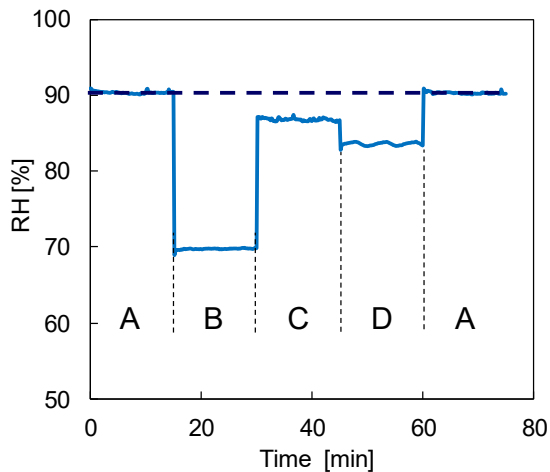
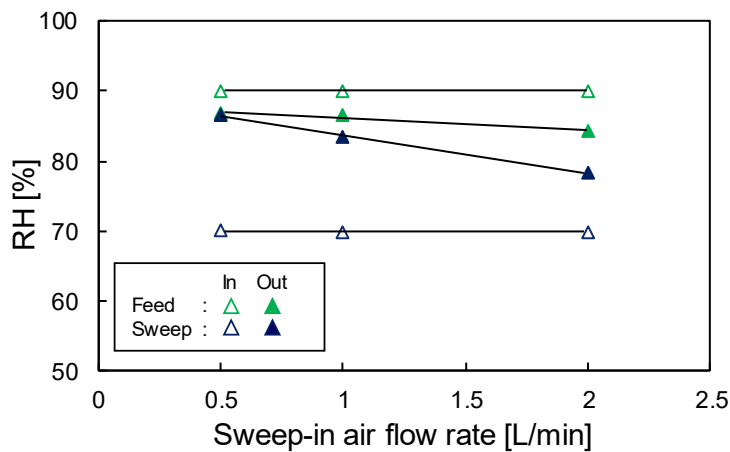
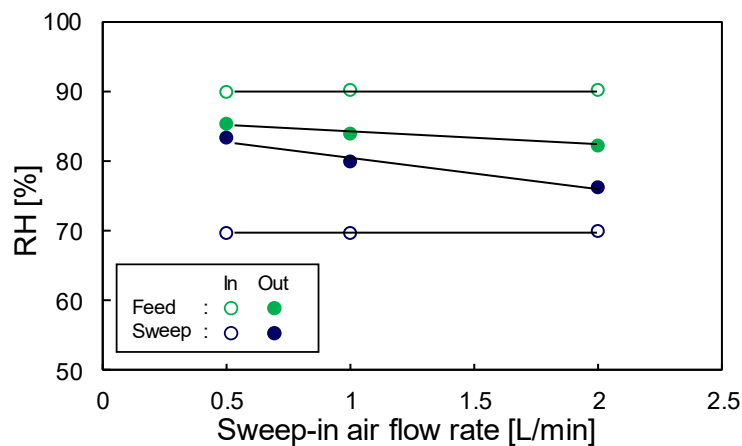


Fig. 2-6 Time course of RHs at positions of A, B, C, and D (20 °C operating temperature; Feed-in air: 90% RH, 10 L (std)/min; 0.301 MPaA, Sweep-in air: 70% RH, 1 L (std)/min, atmospheric pressure).

操作温度 20 °C, フィード入口空気条件 90% RH, 0.301 MPaA, スイープ入口空気条件 70% RH, 大気圧において, 水蒸気透過性能をフィード入口空気流量 5, 7.5, 10, 12.5 L(std)/min, スイープ入口空気流量 0.5, 1, 2 L(std)/min でそれぞれ測定した. Figure 2-7(a)にフィード入口空気流量を 10 L(std)/min, 相対湿度を 90% で固定をした際の, 各出口相対湿度の供給流量依存性を示した. フィード出口空気湿度は, フィード入口と比べて低下した. これは, 透過側に水蒸気が透過したためである. スイープ入口空気流量が 0.5 L(std)/min の際のフィード入口空気湿度は 90% RH から 87% RH に低下をし, 2 L(std)/min でのフィード入口空気湿度は, 90% RH から 85% RH に低下をした. よって, フィード入口空気湿度は, スイープ入口空気流量が増加するほど, 低下することが示された. 一方で, スイープ出口では, フィード側から水蒸気が透過するため, スイープ入口と比較して相対湿度が増加し, スイープ入口湿度 70% RH は, スイープ入口流量 0.5 L(std)/min では 86% RH に, 2 L(std)/min では 79% RH にスイープ出口で増加した. スイープ入口流量が増加するほど, スイープ出口相対湿度が低下することが示された. フィード入口空気流量が 0.5 L(std)/min の場合の, 各出口相対湿度のスイープ入口空気流量依存性を Fig. 2-7(b)に示した. フィード入口空気流量 10 L(std)/min の場合と, 同様のスイープ入口空気流量依存性を示した. 入口, 出口の相対湿度差は, スイープ側では, フィード側と比較して著しく変化量が大きくなった. 入口, 出口間で, より大きな水蒸気圧差を使用することにより, 水蒸気透過性能の誤差を低減できるため, フィード側ではなく, スイープ側で測定した水蒸気圧差を用いて, 水蒸気透過流束, 水蒸気透過率を求めた.



(a) Feed-in air flow rate: 10 L (std)/min.



(b) Feed-in air flow rate: 5 L (std)/min.

Fig. 2-7 Dependencies of feed-out and sweep-out air RHs on the sweep flow rate (20 °C operating temperature; Feed-in air: 90% RH, 0.301 MPaA; Sweep-in air: 70%RH, atmospheric pressure).

水蒸気透過流束と水蒸気透過率のフィード入口供給流量依存性を、Fig. 2-8 に示した。ここでのエラーバーは、露点計の誤差である ± 0.3 °C dT もしくは、°C fT を考慮した誤差を示している。水蒸気透過流束、水蒸気透過率共に、フィード入口空気流量が増加するほど、増加した。これは、供給流量が多いほど、水蒸気流入量も増加し、フィード出口空気相対湿度が増加するためである。フィード入口空気流量 10 L(std)/min では、水蒸気透過率はほぼ一定値まで到達しており、10 L(std)/min を測定の標準流量として使用することとした。スイープ入口空気流量を大幅に減少させた場合、スイープ出口相対湿度はほぼフィード入口相対湿度の値まで増加し、膜間の相対湿度はほぼ消失し、測定精度は低下をした。加えて、膜間の水蒸気透過率が減少した場合は、膜面積が有効に使用されなくなるため、透過率は過小評価されることとなる [28]。実用的な除湿膜モジュールの使用方法を想定した場合には、Fig. 2-1(b)に示した通り、スイープガスの一部を除湿源として用いるために、1 L(std)/min を測定の標準流量として使用することとした。

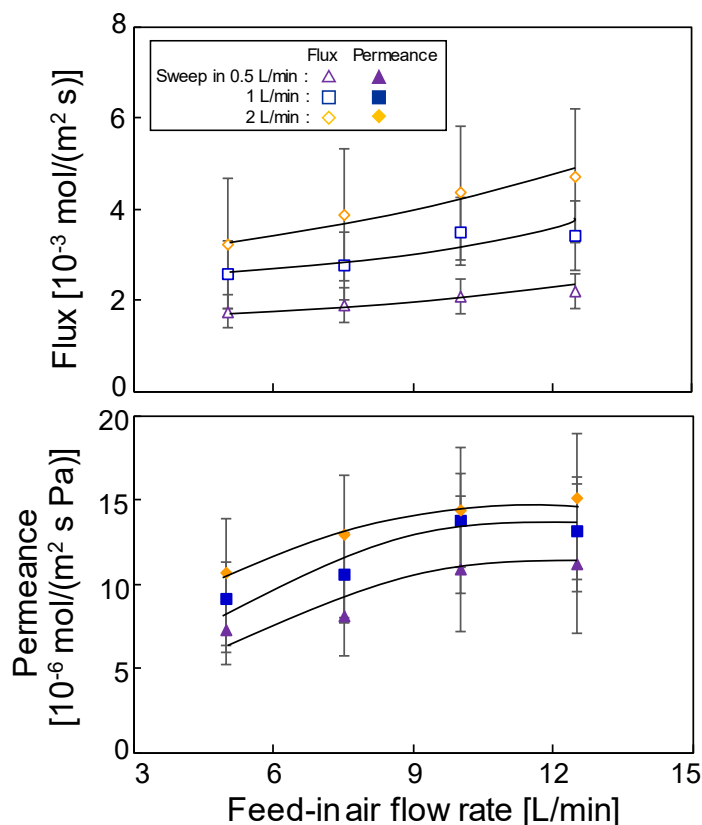


Fig. 2-8 Feed-in air flow rate dependence on the water vapor flux and water vapor permeance for each sweep-in air flow rate (20 °C operating temperature; Feed-in air: 90% RH, 0.301 MPaA; Sweep-in air: 70% RH; atmospheric pressure).

パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は、膜中の水蒸気濃度が増加するほど、増加する。つまりは、相対湿度が増加すると、水蒸気透過率は増加することとなる。よって水蒸気透過係数は、より高い水蒸気圧となるフィード側で高く、より低い水蒸気圧となる透過側(スイープ側)で低くなるといった、膜全体の非対称プロフィールを示すこととなる。これは、測定時のフィード、スイープ間での膜間差圧が小さいほど、より正確な水蒸気透過率を測定していることとなる。フィード入口、スイープ入口空気間の測定条件も、できる限り相対湿度差が小さいほど、正確な水蒸気透過率測定が可能ということとなるが、膜間の相対湿度差が小さくなるほど、測定精度は低下する、そのため、十分な精度が維持できる、相対湿度差を検討する必要がある。操作温度 20°C、フィード入口空気条件 10 L(std)/min, 70 % RH, 0.301 MPaA、スイープ入口空気条件 1 L(std)/min、大気圧での、各出口相対湿度、水蒸気透過流束、水蒸気透過率のスイープ入口相対湿度依存性を Fig. 2-9 に示した。フィード側の相対湿度の変化による、膜軸方向での水蒸気透過率の減少を最小とするための、フィード入口流量がスイープ入口流量よりも過剰となる、最適な供給流量条件は Fig. 2-8 にて決定した。スイープ入口流量は低流量のため、スイープ入口、出口間での水蒸気圧変化は、スイープ側由来の水蒸気透過率を得るにあたり、十分に感度が良く、Eqs. 1, 2 を使用して水蒸気透過流束、水蒸気透過率を算出した。スイープ入口相対湿度が増加するほ

ど、水蒸気透過流束は減少した。一方で、スイープ入口相対湿度が増加するほど、水蒸気透過率は増加し、一定値へと収斂した。水蒸気透過率が一定値となるのは、膜中の水蒸気透過係数の非対称プロファイルが、フィード、スイープ間での相対湿度差が小さくなることによって、均一化しているためである。膜全体の相対湿度変化を更に最小限とするために、フィード、スイープ入口相対湿度差をできるだけ小さくする必要がある。スイープ入口相対湿度 60%において、フィード入口(70% RH)とスイープ出口空気の相対湿度差が、大幅に減少をし、水蒸気透過率の測定誤差が増加した。よって、フィード入口、スイープ入口間相対湿度差は、20%が水蒸気透過性能測定において最適とした。Table 2-4 に、決定した測定条件の一覧(供給流量、全圧、相対湿度)を示した。フィード入口空気相対湿度が、10%、5%の際には、スイープ入口相対湿度がほぼ絶乾状態(0.2% RH 以下)のため、相対湿度差は20%以下である。しかし、この場合には、スイープ側供給水蒸気量が極端に少なく、露点計の測定霜点(露点)が、少量の水分変化に対して大きく変化するため、十分な精度を維持したまま測定が行えた。

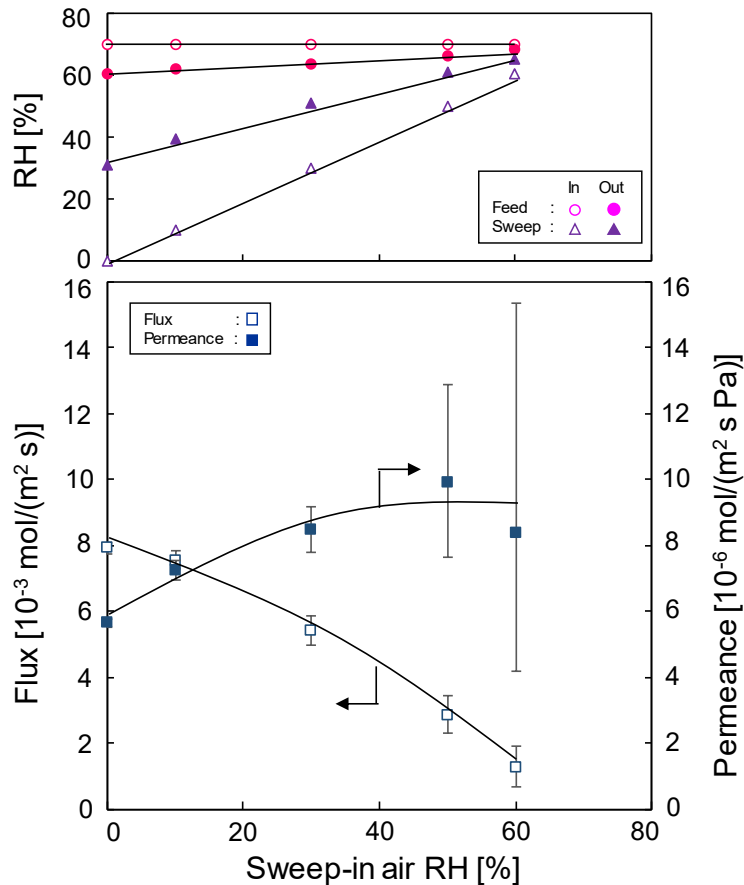


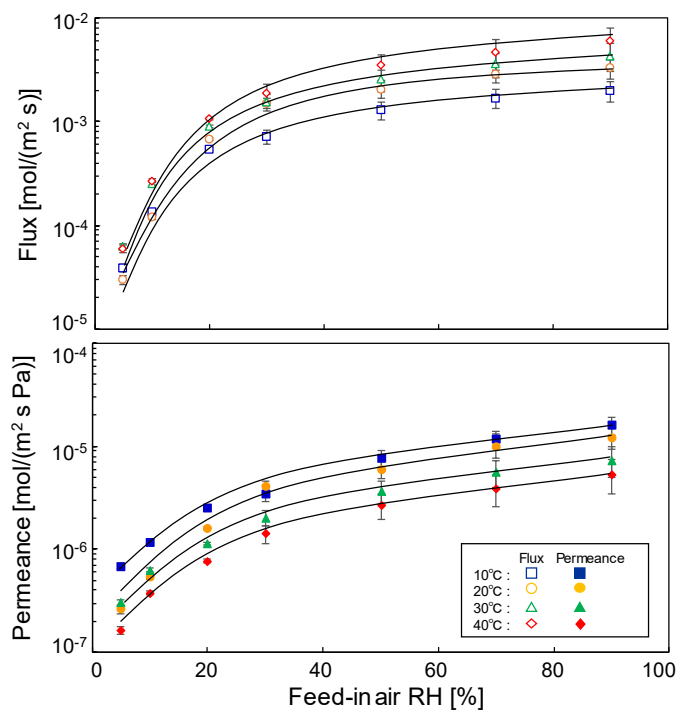
Fig. 2-9 Dependence of water vapor permeation performance on sweep-in air RH (20°C operating temperature; Feed-in air: 70% RH, 10 L (std)/min, 0.301MPaA; Sweep-in air: 1 L (std)/min, atmospheric pressure).

Table 2-4 Feed gas conditions determined for obtaining water vapor permeance.

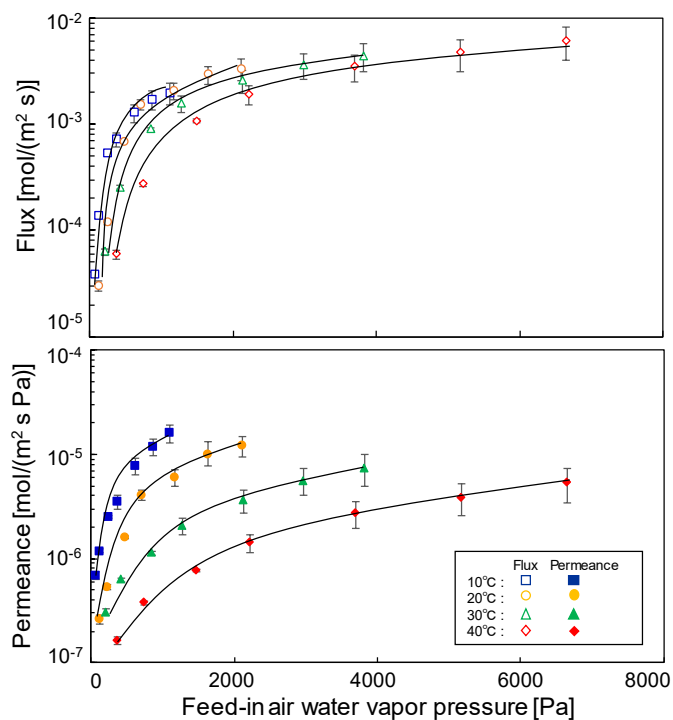
	Feed-in air	Sweep-in air
Flow rate [L(std)/min]	10	1
Total pressure	0.301 MPaA	Atmospheric pressure
	90	70
	70	50
	50	30
RH [%]	30	10
	20	0.2 or less
	10	0.2 or less
	5	0.2 or less

2.3.2 水蒸気透過性能の温度，相対湿度依存性

操作温度 10–40 °C(10 °C 毎)における，Table 2-4 の空気供給条件を用いた，水蒸気透過性能測定を行った．水蒸気透過流束および水蒸気透過率の操作温度毎のフィード入口相対湿度依存性を，Fig. 2-10(a)に示した．相対湿度が増加するほど，水蒸気透過流束，水蒸気透過率共に増加した．設定した，操作温度 10–40 °C に関わらず，同様の傾向を示した．Nafion 115 を使用し，水蒸気透過流束を，フィード側供給湿度を変化させて測定した，Majsztrik ら[16, 17]によっても，同様の相対湿度依存性の傾向が示された．水蒸気透過流束は，操作温度が上昇するほど，増加する一方で，水蒸気透過率は操作温度が上昇するほど，減少した．これらの傾向は，フィード入口空気相対湿度に関わらず，同様であった．操作温度 10 °C，フィード入口空気相対湿度 90% 条件下においては，非常に高い水蒸気透過率 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ が得られた．ここで，フィード，スイープ側の物質移動係数[29]を k_F, k_P とし計算したところ，0.10 m/s，0.021 m/s とそれぞれ得られた．さらに，水蒸気透過流束は $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ であり，これは， $4.6 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ に相当する．よって，濃度分極係数(concentration polarization index: CPI)は， $J_w/k_F = 0.00046$ ， $J_w/k_P = 0.0022$ である．濃度分極現象が起こるのは， $\text{CPI} > 0.05$ のときと考えられているため，本水蒸気透過率測定においては，濃度分極現象は無視することができる[30]．Azher ら[18]によると，高温範囲の 80–150 °C において，水蒸気透過率の操作温度依存性が示されている．本研究における範囲は，10–40 °C の低温領域であるが，同様の温度依存性を示した．水蒸気透過流束と水蒸気透過率の水蒸気分圧依存性を Fig. 2-10(b)に示した．同水蒸気分圧においては操作温度が低い程，水蒸気透過流束，水蒸気透過率共に増加をした．



(a) Dependence on RH.



(b) Dependence on water vapor pressure.

Fig. 10 Dependencies of water vapor flux and water vapor permeance at different operating temperatures (10 – 40 °C) on RH and water vapor pressure (Feed-in air: 10 L (std)/min, 0.301 MPaA; Sweep-in air: 1 L (std)/min, atmospheric pressure).

水蒸気透過率の温度の逆数依存性を、Fig. 2-11 に示した(Arrhenius plot). 水蒸気透過率のみか
 けの活性化エネルギー E_P は、すべての相対湿度領域において負を示し、 $E_P = -28.0 \text{ kJ/mol}$ であつ
 た. ここで、透過率の活性化エネルギー E_P は、溶解拡散則に従って溶解度係数の活性化エネルギー
 E_H と、拡散の活性化エネルギー E_D を用いて、 $E_P = E_H + E_D$ で示せる. 一般的に、拡散の活性化
 エネルギー E_D は正の値を示すため、透過率の活性化エネルギー E_P が負であるということは、溶
 解度の活性化エネルギー E_H が支配的であると考えられる. 以上より、パーフルオロスルホン酸
 膜の水蒸気透過の温度依存性は、溶解度が影響していると結論付けられた. Azher ら[18]による
 含水率測定でも同様に、操作温度が低下するほど、増加をする温度依存性が示された.

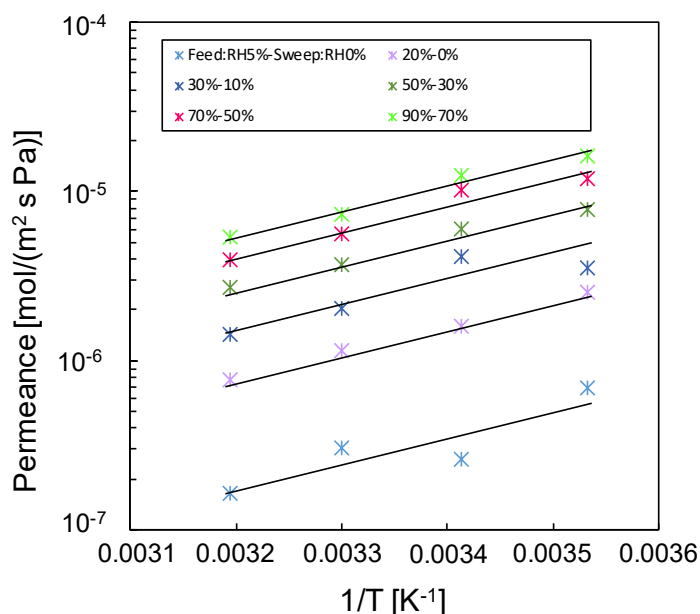


Fig. 2-11 Arrhenius plot of water vapor permeance.

2.3.3 水蒸気透過性特性の比較

本研究で得た、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過性能と、既存研究にて報告されている
 水蒸気透過性能を Table 2-5 に一覧とした. すべての既存研究では、平膜形状の Nafion™を使用
 しており、本研究で使用した中空膜と、膜形状が異なる. 本研究で得られた水蒸気透過率と、既
 存研究の水蒸気透過率を比較した. 既存研究の操作温度は 30 °C で、フィード入口相対湿度は、
 本研究と同様であった. 本研究で得られた水蒸気透過流束(フィード-スイープ入口相対湿度 70-
 50, 90-70%)は、既存研究で得られた値より低い値であった. これは、既存研究の測定と比較し、
 使用した膜の厚みが約 50%少ないこと、既存研究はスイープガスで、絶乾ガスを使用したためと
 考えられる. 膜間の水蒸気分圧差は、本研究よりもスイープガスで絶乾ガスを使用しているため
 大きい. Table 2-5 の通り、本研究では膜間の相対湿度差が増加するほど、水蒸気透過流束も増加

した。既存研究の水蒸気透過率は、絶乾ガスの霜点を $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ fT と想定しての水蒸気圧を用いて算出した。本研究では、使用した膜の厚さが、既存研究の膜よりも厚い膜を使用した。しかし、膜間の分圧差を最小とし、擬平衡状態としたため、全ての条件下で既存研究よりも高い水蒸気透過率が得られた。さらに、およそ $10^{-5}\text{ mol}/(\text{m}^2\text{ s Pa})$ という、高透過率のパーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過率を得られた。また、流量と膜間の水蒸気圧差を詳細に測定することによって、より正確な水蒸気透過率が得られることが示された。

Table 2-5 Water vapor permeation performance of perfluorosulfonic acid membranes.

Membrane	Configuration	Thickness [μm]	Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Feed-gas RH [%]	Sweep-in gas RH [%]	Flux [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{ s})$]	Permeance /* [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{ s Pa})$]	Ref.
Nafion115	Flat sheet	127	30	80	Dry N_2	8.9×10^{-3}	2.6×10^{-6}	[17]
Nafion115	Flat sheet	127	30	100	Dry He	5.0×10^{-3}	1.2×10^{-6}	[20]
Nafion115	Flat sheet	127	30	80	Dry N_2	-	$5.1 \sim 6.0 \times 10^{-6}$	[18]
sunsep TM	Capillary	250	30	70	50	3.6×10^{-3}	0^{-6}	This work
	Capillary	250	30	90	70	4.4×10^{-3}	5.6×10^{-6}	This work
	Capillary	250	30	70	0.2	8.4×10^{-3}	7.2×10^{-6}	This work
	Capillary	250	30	90	0.2	1.2×10^{-2}	3.4×10^{-6}	This work
	Capillary	250	20	70	50	2.9×10^{-3}	4.1×10^{-6}	In Fig. 2-9
	Capillary	250	20	70	0.2	7.9×10^{-3}	9.9×10^{-6} 5.7×10^{-6}	In Fig. 2-9

* Permeance is calculated assuming dry N_2 and He at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ fT.

既存研究においては、水蒸気透過率は平膜形状の NafionTMでの測定が行われたため、本研究では中空膜状の NafionTMの測定を行った。いずれもパーフルオロスルホン酸膜である、sunsepTMと NafionTMの水蒸気透過流束と水蒸気透過率のフィード入口相対湿度依存性を Fig. 2-12 に示した。また、この際の測定条件は、操作温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、フィード入口空気条件 $10\text{ L (std)}/\text{min}$, 0.301 MPaA 、スイープ入口空気条件 $1\text{ L (std)}/\text{min}$ 、大気圧である。ここでは、これまでの測定と同様にフィード入口相対湿度に対して、膜が擬平衡状態となるように、フィード、スイープ入口相対湿度差を 20% とした。全ての測定条件において、sunsepTMと NafionTM中空膜の水蒸気透過流束と水蒸気透過率は同様の相対湿度依存性を示し、同程度の値を示した。sunsepTM中空膜の方が NafionTM中空膜より、わずかではあるものの、高い水蒸気透過流束と水蒸気透過率を示したのは、Table 2-2 に示した通り、イオン交換容量の差によって説明できる。膜中に存在するスルホン酸基量が、sunsepTM中空膜の方が多いため、水蒸気透過パスが多く形成され、より高い水蒸気透過性能が得られたと考えられる。

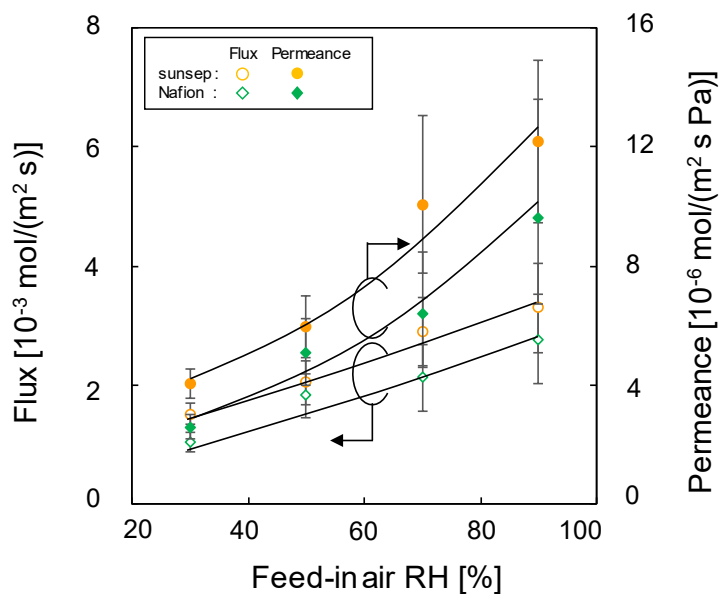


Fig. 2-12 RH dependencies of the water vapor permeation performance of sunsep™ and Nafion™ capillary membranes (20 °C operating temperature; Feed-in air: RH 30 – 90%, 10 L (std)/min, 0.301 MPaA; Sweep-in air: 1 L (std)/min, atmospheric pressure).

本研究にて検討をした sunsep™ と、既存研究のポリイミド、ポリエーテルスルホン、Pebax™[5,31,32]の概ね同様の測定条件における、水蒸気透過率を Table 2-6 に一覧とした。ここで示す”Self-purge(自己パージ)”は、Fig. 2-1(b)に示した通りの、非透過ガスの一部をスイープガスとして使用する方法である。Katsuma ら[32]による検討では、非透過ガスのうち 20%分をスイープガスとして使用した。Pebax™膜は、ポリイミド膜などのスーパーエンジニアプラスチックと比較すると、より高い水蒸気透過率を示した。sunsep™や Nafion™といったパーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は、Table 2-5 に示した通り約 $\sim 10^{-5}$ mol/(m² s Pa)と、高分子膜の中でも最も高い値を示した。パーフルオロスルホン酸膜は、膜厚さ($\sim 250\mu\text{m}$)に関係なく、支持層のない状態で薄い Pebax™膜($2\mu\text{m}$ 厚さ)よりも、高い水蒸気透過率を示し、支持層のない自立膜としての使用が可能であることを示している。

Table 2-6 Water vapor permeance of existing membranes and sunsep™ membranes.

Membrane	Configuration	Thickness [μm]	Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Feed-in gas RH [%]	Permeation method	Permeance [$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$]	Ref.
Polyimide	Hollow fiber	-	40	100	Vacuum pump	3.3×10^{-7}	[5]
Polyimide	Hollow fiber	-	35	30	Self-purge	1.4×10^{-6}	[32]
Polyetherimide	Hollow fiber	-	35	30	Self-purge	1.2×10^{-6}	[32]
Polysulfone	Hollow fiber	-	35	30	Self-purge	1.1×10^{-6}	[32]
Pebax™	Flat-sheet (without support layer)	2	21	40	Dry He	2.0×10^{-6}	[31]
Pebax™	Flat-sheet (with support layer)	252	21	40	Dry He	6.7×10^{-7}	[31]
sunsep™	Capillary	250	30	30	10 % RH (In)	2.0×10^{-6}	This work
			30	70	50 % RH (In)	5.6×10^{-6}	This work
			30	90	70 % RH (In)	7.2×10^{-6}	This work
			40	30	10 % RH (In)	1.4×10^{-6}	This work
			40	90	70 % RH (In)	5.3×10^{-6}	This work
			20	30	10 % RH (In)	6.0×10^{-6}	This work
			20	50	30 % RH (In)	4.1×10^{-6}	This work

2.3.4 水蒸気透過性能の供給ガス種依存性

これまでのセクションでは、供給ガス種として空気を使用して測定をした際の、水蒸気透過性能に関する議論を進めた。本セクションからは、供給ガスとして窒素(N_2)、二酸化炭素(CO_2)、ヘリウム(He)を使用した場合の水蒸気透過性能のガス種依存性に関する試験を行った(操作温度: 20°C , 10 L (std)/min, 0.301 MPaA, sweep-in air: 1 L (std)/min, atmospheric pressure)。ここでもフィード入口供給相対湿度に対して擬平衡状態とするために膜間の相対湿度差は 20%として設定した。供給ガス種毎における水蒸気透過率のフィード入口相対湿度依存性を Fig. 2-13 に示した。空気、窒素、ヘリウムを使用した場合は得られた水蒸気透過率に大きな差は示されなかった。ガス中で最も動的分子径が小さく、水蒸気に近い分子径であるヘリウムを使用した場合でも、水蒸

気透過率は空気や窒素を使用した場合とほぼ同じであり、ガス種依存性は示されなかった。しかし、二酸化炭素を供給ガスとした場合には、他ガスで測定した場合よりも低い水蒸気透過率が得られた。

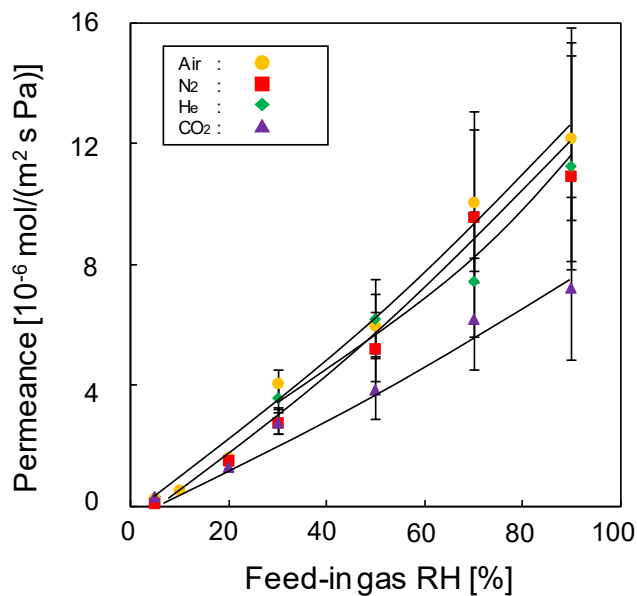


Fig. 2-13 Dependencies of water vapor permeance on feed-in gas RH for each feed gas species (20 °C operating temperature; Feed-in gas: 10 L (std)/min, 0.301 MPaA; Sweep-in gas: 1 L (std)/min, atmospheric pressure).

二酸化炭素による水蒸気透過への影響を確認するために、操作温度 20°C において供給ガスを空気→二酸化炭素→空気→二酸化炭素→空気と切り替えた際のスイープ出口相対湿度の経時変化を Fig. 2-14 に示した(feed-in air, CO₂: 10 L (std)/min, 0.301 MPaA, sweep-in air, CO₂: 1 L (std)/min, atmospheric pressure(0.101MPaA)). 供給ガスを空気から二酸化炭素に切り替えると、スイープ出口相対湿度は即座に減少した。空気、二酸化炭素どちらに切り替えた場合にも、即座に供給ガス種による水蒸気透過の反応を示し約 5min で一定値に到達した。

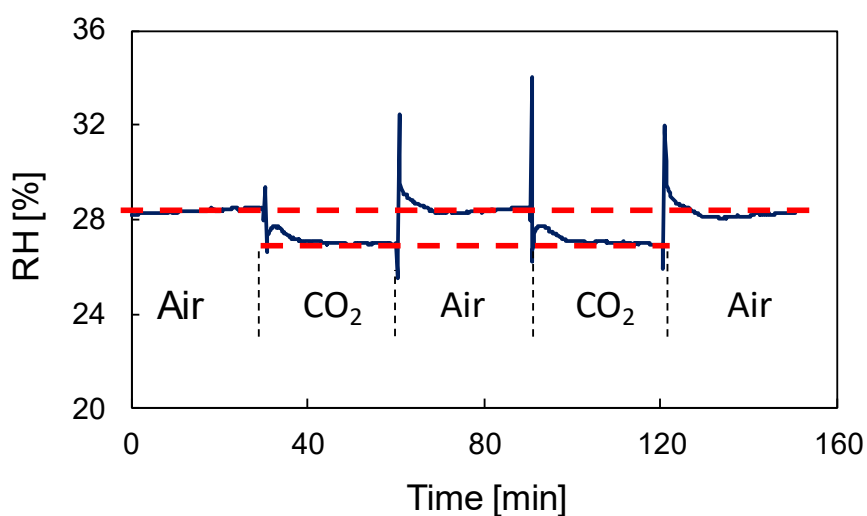


Fig. 2-14 Time course of sweep-out gas RH by air to CO₂ feed gas switching (20°C operating temperature; Feed-in gas: 70% RH, 10 L (std)/min, 0.301 MPaA; Sweep-in gas: 0.1% RH or less, 1 L (std)/min, atmospheric pressure).

さらに、二酸化炭素濃度の水蒸気透過率依存性を、空気と二酸化炭素の混合ガス(mixing ratios: 10/0, 9/1, 7/3, 5/5, 1/9, 0/10)によって確認した。この際の試験条件は、操作温度 20°C、フィード入口ガス条件 10 L (std)/min, 0.301 MPaA, スイープ入口ガス条件 1 L (std)/min, 大気圧, 膜間相対湿度差 20 %である。フィードガス入口相対湿度毎の、水蒸気透過率の二酸化炭素混合率依存性を Fig. 2-15 に示した。より高い二酸化炭素混合率ほど、水蒸気透過率は減少した。フィードガス入口相対湿度が増加するほど、二酸化炭素混合率が 0%から 10%と、わずかに増えるだけでも水蒸気透過率の低下率は大きく、約 20%程度減少した。一方で、供給ガス相対湿度が低い場合は、二酸化炭素混合率の全範囲にて、大きな水蒸気透過率の変化は示されなかった。

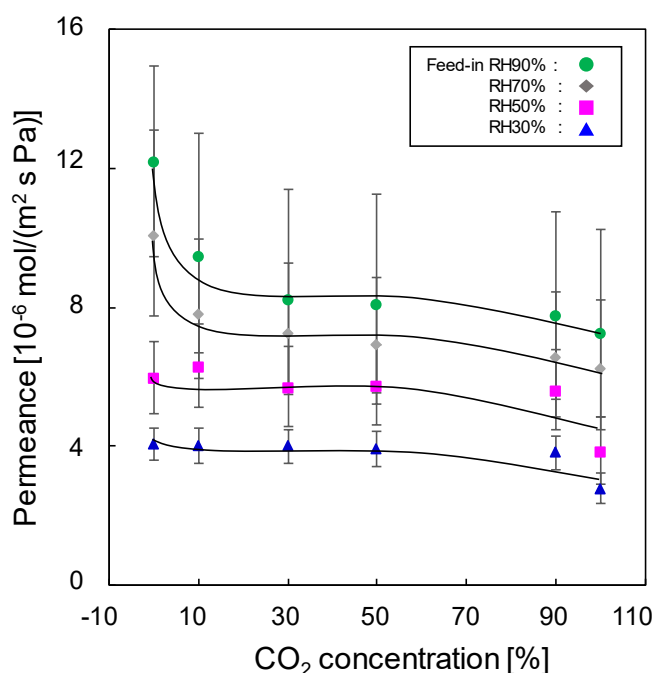


Fig. 2-15 Dependencies of water vapor permeance at various RHs on CO₂ concentration (in air and CO₂ mixtures) (20°C operating temperature; Feed-in gas: 30 – 90% RH, 10 L (std)/min, 0.301 MPaA; Sweep-in gas: 1 L (std)/min, atmospheric pressure).

二酸化炭素は、パーフルオロスルホン酸膜と水への溶解度が他のガスと比較すると高く、それぞれ、ヘリウムで 18[33], 100[34]倍、窒素で 7[33], 55[34]倍である。二酸化炭素は、より多く膜中に存在したことが示される。パーフルオロスルホン酸膜の酸解離定数は低く (Nafion's pKa: -6[35]), 膜内に存在する水の pH も低いため、二酸化炭素の溶解状態は、水和した二酸化炭素もしくは炭酸の状態である(ここではほとんどが水和した二酸化炭素である)[36, 37]と想定される。それゆえに、多くの二酸化炭素、炭酸分子がバルク状態で存在し、水蒸気透過を阻害したと考えられる。さらに、二酸化炭素の水和により、膜内の自由水量が減少する可能性も考えられる。窒素、ヘリウムの様な低溶解性ガスは、高分子と水の透過パスの壁間を通る[35]と考えられており、二酸化炭素などの高溶解性ガスは、高分子中の水中のネットワークを透過する[38, 39]と考えられている。実験的には、相対湿度が高い場合、つまり、膜内部が水で膨潤をしている場合には、二酸化炭素による水蒸気透過率の減少が観察された。よって二酸化炭素が水蒸気透過に影響を及ぼしたと考えられる。

パーフルオロスルホン酸膜の、二酸化炭素とヘリウムの透過率の比較を行った。操作温度 20°C、膜湿潤状態での二酸化炭素透過率は 3.9×10^{-10} mol/(m² s Pa)であり、ヘリウム透過率は、 1.1×10^{-10} mol/(m² s Pa)であった。さらに水蒸気選択性は、H₂O / CO₂ で $\alpha_{w/CO_2} \cong 19,000$, H₂O / He で $\alpha_{w/He} \cong 99,000$ である。二酸化炭素透過率は、ガス中で最も動的分子径が小さいヘリウムの透過率よりも高かった。さらに、供給ガスに二酸化炭素を使用した場合の水蒸気透過率は、ヘリウムを使用した場合よりも低いことから、二酸化炭素が水蒸気透過の阻害となっていることが示唆

された。

ここでの二酸化炭素とヘリウムの透過量は、それぞれ $Q_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{ ml (std)/min}$, $Q_{\text{He}} = 0.03 \text{ ml (std)/min}$ であった。前セクション(2.2.2)において、水蒸気透過性能の算出には、フィード、スイープ入口流量を、そのままフィード、スイープ流量として使用することとした。これは、供給ガスの透過流量が、微小であることを前提としたためであるが、本実験にてフィード流量 10 L(std)/min , スイープ流量 1 L(std)/min と比較して非常に微小であることが、改めて示された。湿潤状態、乾燥状態それぞれでの二酸化炭素、ヘリウム透過率を Table 2-7 に示した。二酸化炭素、ヘリウム透過率共に、乾燥状態よりも湿潤状態の方が、高い透過率が示された。

Table 2-7 CO₂ and He permeance of sunsep™ membranes.

Gas Species	Permeance [mol/(m ² s Pa)]	
	Dry*	Wet
CO ₂	3.5×10^{-12}	3.9×10^{-10}
He	4.3×10^{-11}	1.1×10^{-10}

*Since the permeate gas flow rate under dry conditions was small, membranes with a long effective length (7,200 mm) were used for the measurements.

さらに別途、重量法によるパーフルオロスルホン酸膜の含水率試験を行い、供給ガスが空気と二酸化炭素の場合の含水率を比較した。実験の操作温度は 20 °C, 供給相対湿度は 90%とした。空気、二酸化炭素のどちらを使用した場合においても、含水率は $0.16 \text{ g-H}_2\text{O/g-dried membrane}$ と測定でき、相対湿度 90%の供給ガスを使用しても、水蒸気溶解度の減少は起こらなかった。従って、二酸化炭素を供給ガスとして使用した場合の、水蒸気透過率の減少は、拡散による影響が支配的であると考えられる。

一方で、二酸化炭素は、熱可塑性樹脂に対して、高い溶解度があることが知られている[40]。同様にパーフルオロスルホン酸膜である、Aquivion™における二酸化炭素ガス、メタンガス選択性に及ぼす、二酸化炭素の分圧による、可塑化の影響が報告されている[41]。二酸化炭素の分圧が 5 barG 以上の場合、可塑化が起き、メタンガス透過性が増加し、選択性が低下する事が示されている。本研究では、二酸化炭素分圧が 5 barG 未満のため、可塑化は起こらず、溶存二酸化炭素によって水蒸気の拡散が妨げられた可能性が高いと考えられる。

2.4. 結言

本研究では、パーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過性能の測定を行った。フィード、スイープ入口流量と相対湿度の最適化を行った。水蒸気透過流束は、操作温度、供給ガス相対湿度が増加するほど、増加した。水蒸気透過率は、供給ガス相対湿度が増加するほど、増加したが、操作温度が低下するほど、増加した。操作温度が 10 °C, フィード入口相対湿度が 90%では、水蒸気透過率は極めて高い、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/(m}^2 \text{ s Pa)}$ が得られた。水蒸気透過率の活性化エネルギー

は、全ての相対湿度において負を示し、水蒸気透過の温度依存性は、溶解度の影響が支配的であると示された。

供給ガスを空気から窒素、ヘリウム、二酸化炭素に切替え、水蒸気透過性能の供給ガス種依存性を試験した。窒素とヘリウムでは、空気と同様の水蒸気透過率を示し、ガス種依存性は確認されなかった。一方で、供給相対湿度が高く、供給ガスとして二酸化炭素を使用した場合には、空気/二酸化炭素供給比を 10/0 から 9/1 としただけで、約 20%も水蒸気透過率が減少した。よって、除湿用途を拡張する際には、供給ガス種を考慮することの重要性が示された。

References

- [1] E. Drioli, G. Lidieta, M. Francesca, 4.5.3 Air drying, in: *Membr. Eng.*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, 2018.
- [2] C.G. Sreenivasa, S.R. Devadasan, N.M. Sivaram, S. Karthi, A case study on mapping air dryer capabilities from agile manufacturing perspectives, *Int. J. Serv. Oper. Manag.* 16 (2013) 86–104. <https://doi.org/10.1504/IJSOM.2013.055574>.
- [3] I. Terada, J. Iwamoto, H. Miyake, Polymeric Membrane Air for Dehumidification Dryer System, *MEMBRANE*. 21 (1996) 306–310.
- [4] N. Tanihara, S. Nakanishi, T. Yoshinaga, Gas and vapor separation through polyimide membranes, *J. Japan Pet. Inst.* 59 (2016) 276–282. <https://doi.org/10.1627/jpi.59.276>.
- [5] N. Asumaru, M. Hiroshi, Applications of the Aromatic Polyimide Membranes IDehydration by Vapor Phase Permeation Process, *MEMBRANE*. 12 (1987) 289–292.
- [6] S. Nakanishi, Y. Kusuki, Gas Separations with Polyimide Membranes, *SEN-I GAKKAISHI*. 51 (1995) 55–61.
- [7] G. Zhao, T. Hausmaninger, F.M. Schmidt, W. Ma, O. Axner, High-resolution trace gas detection by sub-Doppler noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry: application to detection of acetylene in human breath, *Opt. Express*. 27 (2019) 17940. <https://doi.org/10.1364/oe.27.017940>.
- [8] D.J. Macfarlane, Open-circuit respirometry: a historical review of portable gas analysis systems, *Eur. J. Appl. Physiol.* 117 (2017) 2369–2386. <https://doi.org/10.1007/s00421-017-3716-8>.
- [9] Y. Hirayama, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, K. Ninomiya, T. Sakakibara, T. Tamari, Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides II, *J. Memb. Sci.* 111 (1996) 183–192. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00173-5](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00173-5).
- [10] A. Steven, R, USE OF MEMBRANE SEPARATION TO DRY GAS STREAMS CONTAINING WATER VAPOR, 5259869, 1993.
- [11] R.P.W.J. Struis, S. Stucki, M. Wiedorn, A membrane reactor for methanol synthesis, *J. Memb. Sci.* 113 (1996) 93–100. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00222-7](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00222-7).
- [12] K. Nagai, Gas separation, permeation and barrier membranes, CMC Publishing Co.,Ltd., Tokyo,

- 2007.
- [13] K. Haraya, M. Yoshimune, Design of High – efficient Membrane Processes for Gas Separation Using Sweep Counter Flow Module, *MEMBRANE*. 42 (2017) 213–220.
- [14] M. Norihumi, I. Norio, M. Hiroshi, H. Kenji, Effect of Water Vapor on CO₂ Separation Performance of Membrane Separator, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. 25 (1999) 367–373.
- [15] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, *Chem. Rev.* 117 (2017) 987–1104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>.
- [16] P.W. Majsztzik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, J.B. Benziger, Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes, *J. Memb. Sci.* 301 (2007) 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.022>.
- [17] P. Majsztzik, A. Bocarsly, J. Benziger, Water permeation through nafion membranes: the role of water activity, *J. Phys. Chem. B*. 112 (2008) 16280–16289. <https://doi.org/10.1021/jp804197x>.
- [18] H. Azher, C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Water permeation and sorption properties of Nafion 115 at elevated temperatures, *J. Memb. Sci.* 459 (2014) 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.049>.
- [19] C.W. Monroe, T. Romero, W. Mérida, M. Eikerling, A vaporization-exchange model for water sorption and flux in Nafion, *J. Memb. Sci.* 324 (2008) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.080>.
- [20] T. Romero, W. Mérida, Water transport in liquid and vapour equilibrated Nafion™ membranes, *J. Memb. Sci.* 338 (2009) 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.04.018>.
- [21] M. Adachi, T. Navessin, Z. Xie, B. Frisken, S. Holdcroft, Correlation of In Situ and Ex Situ Measurements of Water Permeation Through Nafion NRE211 Proton Exchange Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B782. <https://doi.org/10.1149/1.3116922>.
- [22] K.L. Wang, S.H. McCray, D.D. Newbold, E.L. Cussler, Hollow fiber air drying, *J. Memb. Sci.* 72 (1992) 231–244. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)85051-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)85051-J).
- [23] L.Z. Zhang, Heat and mass transfer in a randomly packed hollow fiber membrane module: A fractal model approach, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 2921–2931. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.03.005>.
- [24] S. Hommura, Y. Kunisa, I. Terada, M. Yoshitake, Characterization of fibril reinforced membranes for fuel cells, *J. Fluor. Chem.* 120 (2003) 151–155. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00324-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00324-X).
- [25] W.M. Grava, T. Okada, Y. Kawano, Thermal characterization of Flemion® membranes substituted by alkali metal cations, *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (2007) 163–168. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7515-4>.
- [26] K.J. Leckrone, J.M. Hayes, Efficiency and Temperature Dependence of Water Removal by Membrane Dryers, *Anal. Chem.* 69 (1997) 911–918. <https://doi.org/10.1021/ac9610220>.
- [27] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.* 1. 107 (1995)

1–21.

- [28] N. Moriyama, K. Haraya, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Evaluation of experimentally obtained permeance based on module simulation: How should permeance be evaluated?, *AIChE J.* (2020). <https://doi.org/10.1002/aic.16250>.
- [29] S. Nakao, S. Kimura, ANALYSIS OF SOLUTES ULTRAFILTRATION, *J. Chem. Eng. JAPAN.* 14 (1981) 32–37.
- [30] K. Haraya, T. Hakuta, H. Yoshitome, S. Kimura, A Study of Concentration Polarization Phenomenon on the Surface of a Gas Separation Membrane, *Sep. Sci. Technol.* 22 (1987) 1425–1438. <https://doi.org/10.1080/01496398708058408>.
- [31] H. Lin, S.M. Thompson, A. Serbanescu-Martin, J.G. Wijmans, K.D. Amo, K.A. Lokhandwala, T.C. Merkel, Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes, *J. Memb. Sci.* 413–414 (2012) 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.009>.
- [32] H. KATSUMA, H. HARUTOSHI, T. KANAKI, GAS SEPARATION MEMBRANE, JP2018171570, 2018.
- [33] M. Mukaddam, E. Litwiller, I. Pinnau, Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Nafion, *Macromolecules.* 49 (2016) 280–286. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02578>.
- [34] K. Ebihara, *Kagaku Kougaku Binran*, 5th ed., Maruzen, Tokyo, 1988.
- [35] S. Ban, C. Huang, X.Z. Yuan, H. Wang, Molecular simulation of gas transport in hydrated Nafion membranes: Influence of aqueous nanostructure, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 17424–17430. <https://doi.org/10.1021/jp305464r>.
- [36] T. ISHIDA, K. KAWAI, D. ICHIBA, R. SATO, a Model for Dissolution of Carbon Dioxide Gas in High Ph Solution Based on Chemical Kinetics, *Doboku Gakkai Ronbunshuu E.* 66 (2010) 80–93. <https://doi.org/10.2208/jsceje.66.80>.
- [37] N. Plummer, L. E. Busenberg, The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46 (1982) 1011–1040.
- [38] S. Ma, M. Odgaard, E. Skou, Carbon dioxide permeability of proton exchange membranes for fuel cells, *Solid State Ionics.* 176 (2005) 2923–2927. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.024>.
- [39] L. Olivieri, H. Aboukeila, M. Giacinti Baschetti, D. Pizzi, L. Merlo, G.C. Sarti, Humid permeation of CO₂ and hydrocarbons in Aquivion® perfluorosulfonic acid ionomer membranes, experimental and modeling, *J. Memb. Sci.* 542 (2017) 367–377. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.030>.
- [40] G.Q. Chen, C.A. Scholes, G.G. Qiao, S.E. Kentish, Water vapor permeation in polyimide membranes, *J. Memb. Sci.* 379 (2011) 479–487. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.023>.
- [41] L. Olivieri, R. Trichkov, D. Pizzi, L. Merlo, M.G. Baschetti, The effect of pressure and mixed gas composition on humid CO₂ and hydrocarbons permeation in Aquivion® PFSA, *J. Memb. Sci.* 566 (2018) 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.048>.

第 3 章 溶解拡散則に基づいたパーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過率の解析および単管式除湿モジュール計算

3.1 緒言

膜による除湿は、ガス分離市場の中でも、最も工業化が進んでいる分野の一つであり[1-5]、膜の材質としては、ポリイミド[4-9]、ポリスルホン[10,11]、パーフルオロスルホン酸樹脂[3,12-15]などが挙げられる。除湿膜として、市販ベースの樹脂材質と比較をすると、パーフルオロスルホン酸膜は、水蒸気透過率で約 4 倍、水蒸気選択性で約 2000 倍優れている[15,16]。本研究は、パーフルオロスルホン酸膜を研究対象とする。パーフルオロスルホン酸膜は、高い水蒸気透過率を持っているにも関わらず、既存研究は、基本の使用法である、クロールアルカリ、燃料電池膜を目的とした、イオン伝導性に関する報告がほとんどである[17]。パーフルオロスルホン酸膜は、緻密な高分子膜であるため、透過メカニズムは、溶解拡散則に基づいていると考えられ、水蒸気透過係数は水蒸気溶解度係数に水蒸気拡散係数を乗ずることで求められる。したがって、より詳細に水蒸気透過メカニズムの解析を行うためには、水蒸気溶解度と水蒸気拡散係数の両方を検討する必要がある。水蒸気透過率を正確に解析するために、水蒸気溶解度と水蒸気拡散係数を組み合わせて検討することは非常に重要である、にも関わらず、既存研究では除湿膜モジュールの性能解析を目的とし、広範囲の操作温度および相対湿度下で水蒸気溶解度係数と水蒸気拡散係数を組み合わせて検討した例はほとんどない。

パーフルオロスルホン酸膜の含水率は、相対湿度が増加するほど、増加し[8,15,18-21]、膜中のイオン交換容量が多いほど、増加することが知られている[20,22]。パーフルオロスルホン酸膜の含水率は、カウンターイオンが $H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ の順に低下する事が Jalani ら[22]によって報告されている。Azher ら[15]は、含水率から水蒸気溶解度係数を求め、温度が低下するほど、水蒸気溶解度係数が増加する事を示し、測定したパーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率と溶解度係数の温度依存性が、同様の傾向であることを示した。しかし、水蒸気透過係数の温度依存性と水蒸気圧依存性の検討を、詳細には行わなかった。

NMR によって測定した、水の自己拡散係数に基づく[18,23]、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気拡散係数は、相対湿度が増加するほど、増加すると考えられる。パーフルオロスルホン酸膜の膨潤率を考慮した補正式を使用し、NMR を使用した水蒸気拡散係数が、Spriger ら[24]、Zhan ら[25]によって報告されている。供給ガス相対湿度が約 30%に相当する、含水率 3 mol $H_2O/mol SO_3$ の際に、水蒸気拡散係数が最も増加すると示された。Schneider ら[26]は、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気拡散係数は、操作温度、相対湿度が高くなるほど、増加すると示した。

ガス分離膜モジュールの正確なシミュレーションは、各用途の要求性能を満たすモジュールを、より効率的に設計する上で重要である。Matsumiya ら[27]は、中空糸膜モジュールのスweep流れ方向による透過量依存性と、モジュール軸方向における水蒸気圧の分布をシミュレーションした。CO₂/N₂分離による相対湿度依存性の計算が、主目的であったが、水蒸気、CO₂透過の両者で、フィード流れとスweep流れが対向流の方が、並流の場合に比べて、より高いモジュ

ール透過性能が得られると報告した。Bui ら[28]は、除湿膜を複合素材にて開発し、開発した膜の COP(Coefficient of Performance)と除湿性能の供給相対湿度依存性に関して、シミュレーションした。Liu ら[29]は、半径方向、軸方向の、中空糸膜の 2 次元モデルを提案した。さらに、水蒸気透過量の供給相対湿度および供給流速依存性をシミュレーションした。Wang ら[30]と Zhang[31]はいずれも、複数の中空糸膜からなる、膜の束形状による、透過抵抗を検討し、除湿膜モジュールの各出口相対湿度依存性に関する、シミュレーションを行った。既存研究にて、様々な条件における除湿膜モジュールのシミュレーションが行われているが、上述の研究で取り扱った除湿膜はいずれも、パーフルオロスルホン酸膜と異なり、操作温度、相対湿度依存性を持たず、水蒸気透過率が一定の膜である。より実用的には、膜モジュールの膜軸方向の位置に沿って、フィードガス、スweepガス相対湿度の変化を考慮し、水蒸気透過率が変化するモデルの構築が必要である。パーフルオロスルホン酸膜の除湿膜シミュレーションとしては、Ye ら[32]によって Nafion™ チューブドライヤーが用いられて出口相対湿度予測が行われたが、検討は室温(23.5~25 °C)に限定されており、汎用性が高いものではなかった。また、多くの市販除湿膜モジュールでは、自己スweepプロセス[33]と呼ばれる非透過ガス(製品ガス)の一部をスweep側に送り、膜間の水蒸気圧差を作り出すプロセスが用いられており、パーフルオロスルホン酸除湿膜モジュールでも採用されている。しかし、除湿膜モジュールシミュレーションの既存検討において、この自己スweepプロセスを導入した事例は見られない。そこで、本研究では自己スweepプロセスを含めた、様々な条件において、パーフルオロスルホン酸中空膜の除湿性能のシミュレーションを行う。また、本研究にて行った測定から、定式化した水蒸気透過率が幅広い条件に適応可能であるかの確認を併せて行った。

第 2 章にて我々は、広範囲における操作温度(10–40 °C)、相対湿度(0–90%)で、市販膜モジュール(sunsep™)にて使用されるパーフルオロスルホン酸中空膜の、水蒸気透性能測定を行った。パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は、操作温度、相対湿度依存性を持つことを考慮し、擬平衡状態となるように、測定用モジュールの膜有効長を短くし、膜間の水蒸気圧差を最小限とできる膜間相対湿度差、流量条件を設定し測定を行った。

本章においては、擬平衡状態において測定を行った水蒸気透過率から、溶解拡散則を用いてパーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気溶解度係数、水蒸気拡散係数を求めた。水蒸気溶解度係数は、様々な操作温度、相対湿度に設定した、重量法による水蒸気含水率から求めた。また、水蒸気拡散係数は、測定した水蒸気透過率と水蒸気溶解度係数から、溶解拡散則に従って算出した。更に、溶解拡散則に基づいて、詳細な水蒸気透過率の定式化を行った。定式化された水蒸気透過率の妥当性の確認として、広範囲の操作温度、相対湿度、相対湿度差、流量条件、スweepプロセスにおけるモジュールの水蒸気透過性能を得た。これらの条件による実験値と計算値は、膜間の相対湿度差が生じている状態(擬平衡状態ではない)にも関わらず、良好に一致した。操作温度、モジュールの軸方向に沿って相対湿度変化に伴い、水蒸気透過率が変化する、パーフルオロスルホン酸中空膜の除湿シミュレーション方法を提案した。

3.2 除湿シミュレーション

フィード流れ，スイープ流れが対向流である，除湿膜モジュールシミュレーションを行った．シミュレーションは高圧側，低圧側共に，膜軸に沿ってプラグフローモデルを想定し，全圧，全流量は一定と想定した．除湿膜モジュールシミュレーションの概略のフロー図を，Fig. 3-1 に示した[34,35]．

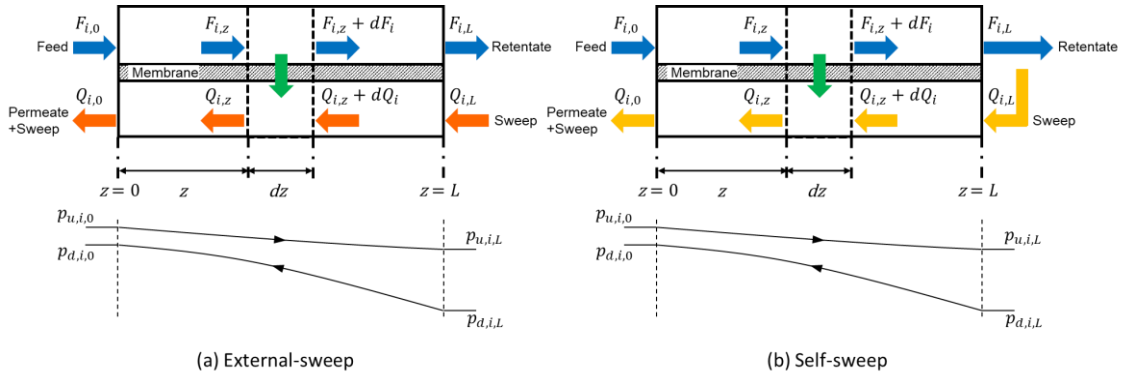


Fig. 3-1 Schematic for a membrane dehumidifier simulation.

プラグフローの高圧側と低圧側の除湿膜モジュールの物質収支は，それぞれ Eqs. 1, 2 を用いて示すことができる[34,36]．

Upstream

$$-\frac{dF_i}{dz} = P_i a (x_i p_u - y_i p_d) \quad (1)$$

Downstream

$$\frac{dQ_i}{dz} = P_i a (x_i p_u - y_i p_d) \quad (2)$$

ここで，添え字 i はガス種を示し， w と n とした場合には，それぞれ水蒸気と空気を示す．モル流量は，高圧側と低圧側で F_i [mol/s]， Q_i [mol/s] と示し，モル濃度は x_i [-]， y_i [-] でそれぞれ示した．これらのパラメータは，膜の軸方向位置 z [m] に応じて変化をするが，中空膜内側基準の各セルの表面積 a [m²]，高圧側の全圧 p_u [Pa]，低圧側の全圧 p_d [Pa] は，一定と仮定した．高圧(フィード)側水蒸気圧と低圧(透過，スイープ)側水蒸気圧である $p_{u,w}$ [Pa]， $p_{d,w}$ [Pa] は，それぞれ水蒸気モル濃度 x_w [-]， y_w [-] を用いて， $p_{u,w} = x_w \times p_u$ ， $p_{d,w} = y_w \times p_d$ で算出可能である．パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率 P_w [mol/(m² s Pa)] は操作温度，膜中の含水量(相対湿度)依存性を持つが，これは P_w が操作温度，相対湿度の関数であるということを示している．膜のフィード側，透過側間で相対湿度が異なるため，局所的な水蒸気透過率は，膜の厚さ方向でも変化する．ここ

で、膜軸方向位置 z での膜平均相対湿度 h_z [%]は、膜のフィード側と透過側間の相対湿度の算術平均であると想定し、 z 位置での局所の水蒸気圧 $p_{u,w,z}$ [Pa]、 $p_{d,w,z}$ [Pa]および操作温度の飽和水蒸気圧 p_s [Pa]を用いて Eq. 3 の様に示せる。

$$h_z = \frac{\left(\frac{p_{u,w,z} + p_{d,w,z}}{2}\right)}{p_s} \times 100 \quad (3)$$

パーフルオロスルホン酸膜は緻密な高分子膜であることから、水蒸気透過機構は、一般的に広範囲のガス透過条件で使用される、溶解拡散則[37]で説明できるため、水蒸気透過率は Eq. 4 の様に示した。

$$P_w = \frac{\bar{P}_w}{\delta} = \frac{S \cdot D}{\delta} \quad (4)$$

Eq. 4 において \bar{P}_w [(mol m)/(m² s Pa)]は、水蒸気透過係数を示す。水蒸気透過係数は、水蒸気溶解度係数 S [mol/(m³ Pa)]、水蒸気拡散係数 D [m²/s]さらに、膜厚さ δ [m]を用いて示せる。

空気などの非凝縮成分ガス成分のパーフルオロスルホン酸膜の透過率は、水蒸気と同様に、操作温度、相対湿度依存性を示す[15,38]。しかし、水蒸気と比較して非常に小さく、除湿シミュレーションに大きな影響を与えない。本研究にて最もガス透過率高くなる 40 °C、膜湿り状態(測定前に 24hours、ほぼ 100%RH ガスを供給)における窒素透過性を、第 2 章の方法に従って測定したところ、窒素透過率 $P_n = 1.4 \times 10^{-11}$ mol/(m² s Pa)が得られた。

各位置での水蒸気量は、フィード入口($z = 0$)とスイープ入口($z = L$)の分圧とモル流量は、実験条件の値である。一方で、フィード出口($z = L$)とスイープ出口($z = 0$)では、実験条件から実測値として得られた分圧とモル流量であり、シミュレーションを使用して比較する必要がある。より詳細には、微分方程式 Eqs. 1,2 では、フィード入口の流量と水蒸気圧(相対湿度)を含む、初期値と仮定として、スイープ出口($z = 0$)を使用し、 $z = 0$ から L までを積分し、初期値問題として解決した。非線形ソルバーを使用し、スイープ入口($z = L$)の水蒸気圧(相対湿度)と計算から得られた、スイープ入口の水蒸気圧 $p'_{d,w,L}$ の偏差が、Eq. 5 に従って 0.000001 以下となるまで計算を行った。外部スイーププロセスでは、Fig. 3-1(a)の通りで、スイープ入口水蒸気圧 $p_{d,w,L}$ は、自由に設定ができるのに対して、自己スイーププロセス(Fig. 3-1(b))では、Eq. 6 の境界条件に従って、スイープ入口水蒸気圧は決定される。

$$\left| 1 - \frac{p'_{d,w,L}}{p_{d,w,L}} \right| < 0.000001 \quad (5)$$

$$p_{d,w,L} = p_{u,w,L} \cdot \frac{p_d}{p_u} \quad (6)$$

本研究では、単管式中空膜除湿モジュールの実験条件を、外部スイープ、自己スイーププロセス

それぞれで様々な設定し、実測値と除湿シミュレーションの計算値の比較を行った。

3.3 実験

3.3.1 膜, モジュール

パーフルオロスルホン酸中空膜は、市販除湿膜膜モジュールにて使用されている、sunsep™(SWG-A01-36/PP: AGC Engineering Co., Ltd.) [40]から取り出して使用した。また、膜を完全に H⁺型とするための薬液浸漬、化学構造、イオン交換容量、膜の内外径、有効長を 80mm とするテストモジュールは、第 2 章に記した通りである。水蒸気含水率を測定するために同様のモジュールから、パーフルオロスルホン酸中空膜を取り出し、400mm に切断し、ループ状にして使用した。また、除湿シミュレーションの実験値と計算値を比較する為に、有効長が 600mm の市販パーフルオロスルホン酸中空膜モジュール(SWG-A01-06/PP)を水蒸気透過試験で使用した。

3.3.2 水蒸気含水率測定

水蒸気含水率の測定を、各操作温度、相対湿度にて行った。試験装置の概略を Fig. 3-2 に示した。膜重量を、電子天秤にて測定した。膜は、天秤下部から吊るしたワイヤーに膜を設置した。ワイヤーはオープン、膜を設置したチャンバー(0.5L 容量)、それぞれの天板にあけた孔を通過している。チャンバーは膜周りの相対湿度を調整する際に、空間を小さくするために設置しており、各相対湿度に湿り空気と乾燥空気を調合することで調整した、2L(std)/min の空気を大気圧で供給した。各相対湿度は、鏡面冷却式露点計(Michell Instruments Ltd., Optidew)を用いて測定した。測定した実験条件の詳細を Table 3-1 に一覧とした。ここでの”std(standard)”は 20 °C, 1 atm の体積を示す。

Table 3-1 Feed air conditions for water uptake measurements

Operating temperature [°C]	10, 20, 30, 40
Feed air flow rate [L (std)/min]	2
Feed air RH [%]	10, 20, 30, 40, 50,60,70, 80, 90

水蒸気含水率 C [kg (H₂O)/kg (dried membrane)]は各操作温度、相対湿度において電子天秤にて測定した膜重量 W_s [kg]を用いて Eq. 7 に従って求めた。

$$C = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (7)$$

ここで、 W_d [kg]は乾燥状態の膜重量で、24hours, 操作温度 20°C, 相対湿度 0.01%以下の乾燥空

気を流し続けた環境下で測定を行った値である。膜含水率の経時変化を測定するにあたり、吸着側の測定を行う場合には、段階毎に供給空気相対湿度を増加させ、脱着側の測定を行う場合には相対湿度を減少させた。実用的な除湿膜モジュールの使用を想定し、相対湿度差は各段階で 20% とした。具体例として挙げると、相対湿度 50 % の膜含水率の脱着側を測定する場合には、測定前に 70 % RH に調整した空気を十分な時間供給し続け、電子天秤の膜重量変化が安定した後に、50 % RH に供給空気湿度を調整し、再度膜重量が安定をするまで測定を続けた。

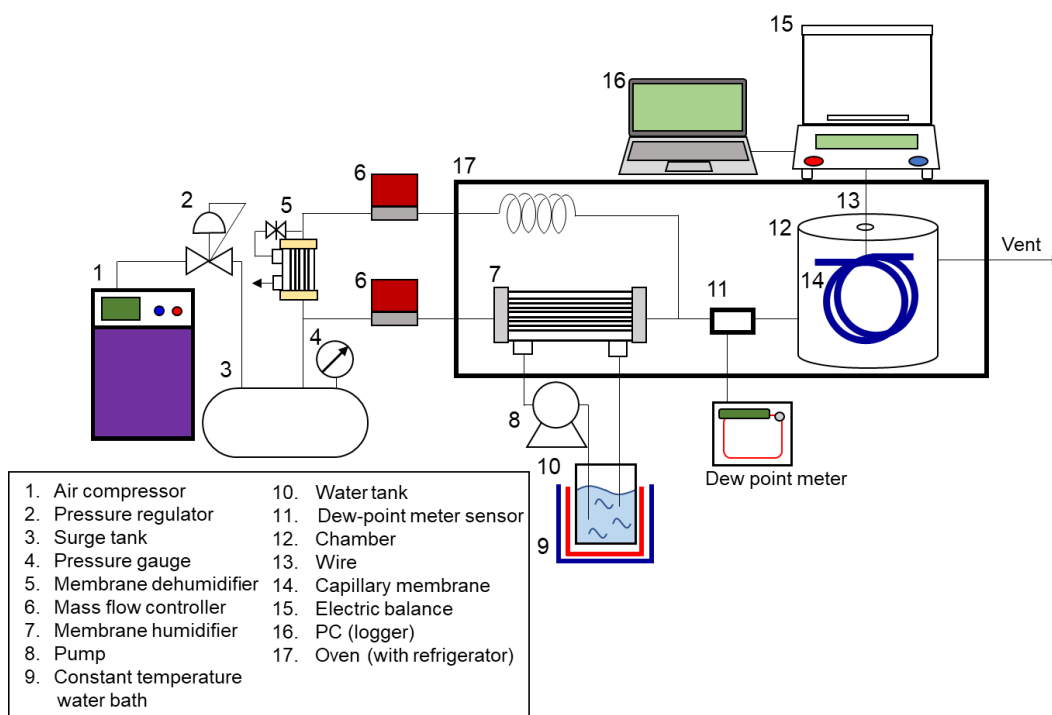


Fig. 3-2 Schematic diagram for water uptake measurements.

3.3.3 水蒸気透過試験

フィード側、スweep側の膜間の水蒸気圧差を最小とし(相対湿度差 20%以下)測定した、パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率 P_w の詳細は、第 2 章の通りである。本章では、除湿膜モジュールの除湿性能評価を行うために、Table 3-2 に示した通り、操作温度 10–40 °C にてフィード側、スweep側の膜間の相対湿度差が高い条件で、水蒸気透過性能の測定を行った。

Table 3-2 Feed air conditions for water vapor permeation measurements for an external sweep-flow process.

	Feed-in	Sweep-in
Operating temperature [°C]	10, 20, 30, 40	
Sweep-flow process	External	
Flow rate [L(std)/min]	10, 5, 2, 1	1
Total pressure	0.301 MPa A	Atmospheric pressure
RH [%]	90	0* – 70
	70	0* – 50
	50	0* – 30
	30	0* – 10

*0% RH: 0.2% RH or less

スイープ流を外部スイープとして供給する場合には、第 2 章と同様に各位置での相対湿度の測定を行った。一方で、市販膜モジュールで良く用いられる自己スイーププロセス(Fig. 3-1(b))を使用する場合には、非透過ガスの一部をスイープ流として大気圧で供給し、使用した。自己スイーププロセスにて試験した場合の除湿性能測定条件を Table 3-3 に一覧とした。

Table 3-3 Feed-air conditions for water vapor permeation measurements for a self-sweep-flow process.

	Feed-in	Sweep-in
Operating temperature [°C]	20	
Sweep-flow process	Self	
Flow rate [L(std)/min]	10	1, 3, 5
	5	1, 2, 3, 4
	2,3	1
Total pressure	0.301 MPaA	Atmospheric pressure
RH [%]	10, 30, 50, 70, 90	–

3.3.4 水蒸気溶解度係数と水蒸気拡散係数の算出

水蒸気溶解度係数 S [mol/(m³ Pa)]は、測定した含水率 C [kg (H₂O) / kg (dried membrane)]を用いて Eq. 8 に従って求めた。

$$S = \frac{C \times \rho}{p_{vp} \times M} \quad (8)$$

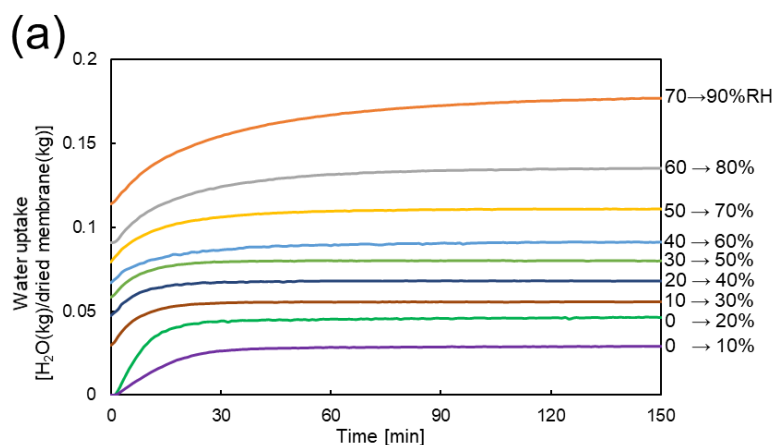
ここで、 p_{vp} [Pa]は供給空気の水蒸気圧を示し、 ρ [kg/m³]は膜密度 2×10^3 kg/m³ であり、 M [kg/mol] は水分子量 18×10^{-3} kg/mol である。

水蒸気拡散係数は、実験にて得られた水蒸気透過率 P_w と、水蒸気溶解度係数 S を用いて、Eq.4 に従って求めた。この際の膜厚さは、 250×10^{-6} m (outer diameter: 3.01×10^{-3} m / inner diameter 2.51×10^{-3} m) である。

3.4 結果および考察

3.4.1 含水率測定

操作温度 30°C にて測定した、吸着側、脱着側の含水率の経時変化を Fig. 3-3(a), (b)にそれぞれ示した。含水率は、低湿度(10%)域では 120–150min で、高湿度域(80–90%)では 300–400min で一定値となった。上述以外の湿度域では、含水率が一定値を示すのに要した時間は 90min 程度であった。各操作温度における、定常状態の含水率の相対湿度依存性を Fig. 3-3(c)に示した。ここでのエラーバーは、測定の検討時(操作温度:30°C, RHs: 10%, 50%, 70%)の繰り返し誤差として、最も大きい標準偏差($\sigma=0.0026$)に対して、有意水準を 95%とするために設定した、 $2\sigma=0.0052$ を用いた。吸着側と脱着側の両方で測定された含水率は、吸水方法による有意差がなく、可逆的であった。また、含水率は相対湿度が高くなる程増加をし、相対湿度約 50%を起点とするシグモイド曲線を示した。これは Henry, Langmuir, 毛細管凝縮などの、一般的な吸着式では表現することはできないが、これまでにパーフルオロスルホン酸膜の含水率に関する研究で報告された傾向[8,15,17–22]と一致した。



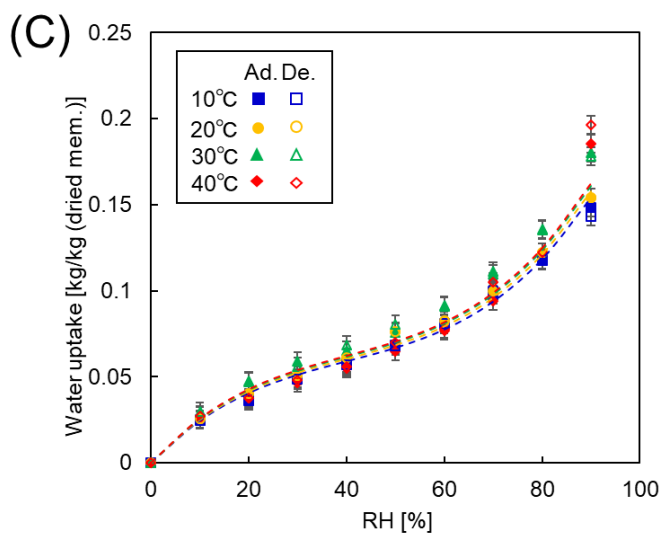
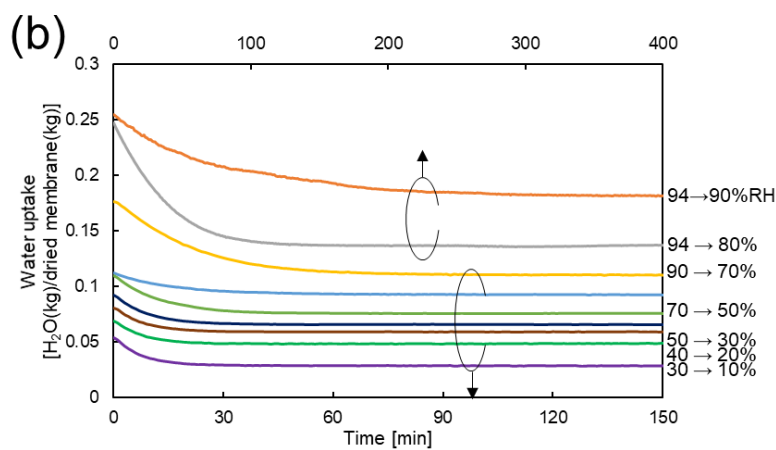


Fig. 3-3 Water uptake measurements: Time course of water uptake on the (a) adsorption and (b) desorption sides at 30 °C and (c) on the dependence of water uptake on RH at each operating temperature. (10–40 °C; Feed air: 2L (std)/min, atmospheric pressure; points are experimental, curves are calculated using Eqs. 9 and 10.)

Nafion™を代表例とするパーフルオロスルホン酸膜は、膜の膨潤時に、親水性部分であるスルホン酸基が凝集することで形成される、クラスター構造を持つ[17,40–47]。低湿度、高湿度域での含水率の差は、膜中に溶解する結合水と自由水の状態で考えることができる。低湿度域では、結合水が直接スルホン酸基に配位しており、高湿度域では、自由水が急速に増加し、膜の含水率として反映される[17,41,43,45,46,48]。

含水率を飽和水蒸気圧で標準化することで得られた、水蒸気溶解度係数を Fig. 3-4(a)に示した。相対湿度 50–60%で最小値を示したのは、パーフルオロスルホン酸ポリマーの自由体積が水分子によって満たされたためである[15]。エラーバーは、Fig. 3-3 にて示した値を直接反映させた値である。既存研究[8,15]と同様に、水蒸気溶解度係数は高湿度域にて増加しており、高水蒸気圧

での水分子の取り込みの増加は、膜の膨潤に起因していると考えられる[20,22]。この傾向は特に高温かつ相対湿度 90%以上で顕著であり、Albert ら[19]の報告とも一致している。低湿度範囲での溶解度係数の増加は、パーフルオロスルホン酸ポリマーの極度の親水性によるものである[25,44,48]。一方で、高湿度範囲で溶解度係数が再び増加したのは、スルホン酸基間の相互作用による、クラスターの拡張によるものと考えられる[17,44-48]。水蒸気溶解度係数が、操作温度の低下に従って増加するのは、水分子とパーフルオロスルホン酸ポリマー間の相互作用が、温度と収着の増加に伴って減少したためである。これは、パーフルオロスルホン酸ポリマーに限らず、様々なポリマーの水収着現象にて、一般的に起こり得るものである[8,9]。

水蒸気溶解度係数のアレニウスプロットを Fig.3-4(b)に示した。水蒸気溶解度係数の温度依存性は、負の傾きを全ての湿度領域で示し、みかけの活性化エネルギーの平均は、 -42.7 KJ/mol であり、Eq. 9 の様に示せる。

$$S = S_0(h) \exp\left(\frac{42700}{RT}\right) \quad (9)$$

R は定数 8.31 J/(K mol) であり、 T は絶対温度である。ここで指数項 S_0 は温度ではなく、相対湿度 h に依存するため、Eq. 10 を使用して表すことができる。

$$S_0(h) = 5.51 \times 10^{-11}h^2 - 6.6 \times 10^{-9}h + 3.51 \times 10^{-7} \quad (10)$$

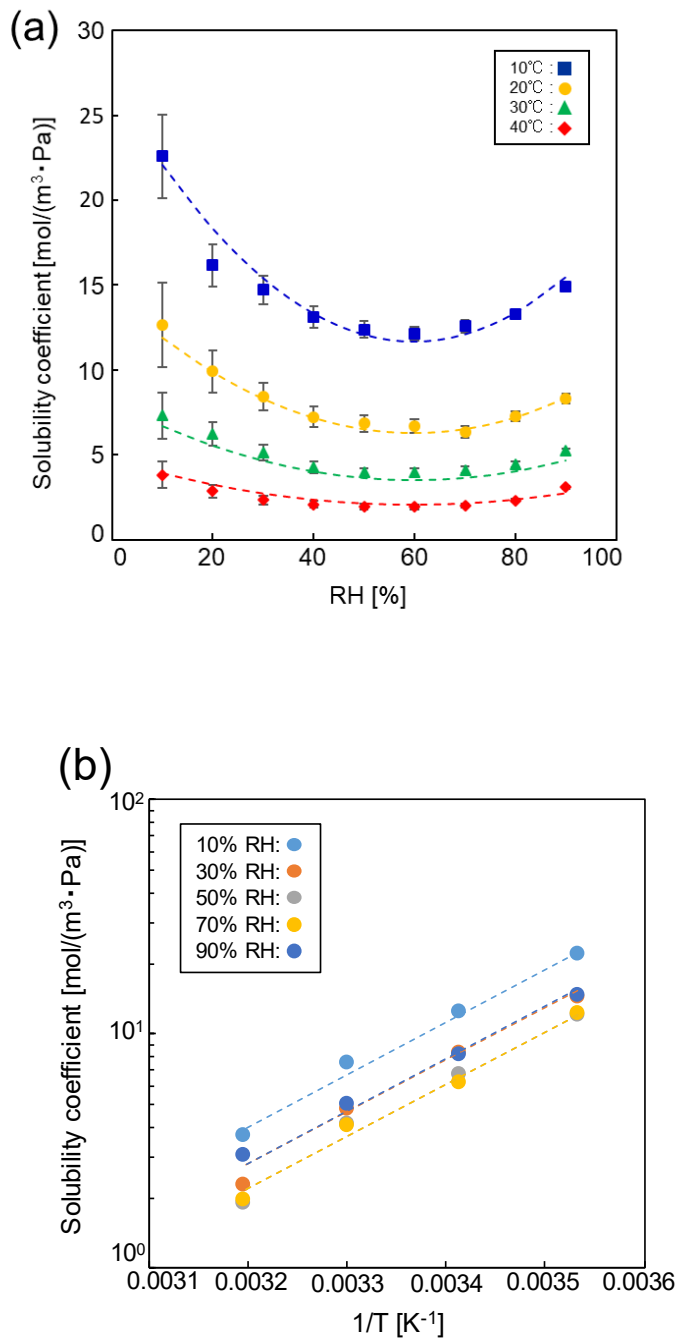


Fig. 3-4 Dependence of the water vapor solubility coefficient on operating temperature and RH (10–40 °C; Feed air: 2L (std)/min, atmospheric pressure): (a) Dependence of the water vapor solubility coefficient on RH at various temperatures and (b) Arrhenius plot of the water vapor solubility coefficient. (Points are experimental, lines are calculated using Eqs. 9 and 10.)

3.4.2 水蒸気拡散係数

各操作温度でフィードとスイープ入口の膜間の相対湿度差を最小化(最低化)し、測定した水蒸気透過率の相対湿度依存性を Fig. 3-5 に示した. ここでのエラーバーは、露点計の誤差 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ dT (fT)に対応する水蒸気透過率の誤差である. 本水蒸気透過率は、第 2 章にて得られた値である. ここで、Fig.3-5 の相対湿度(RH)は、フィード入口相対湿度に対して擬平衡状態として測定を行ったため、フィード入口相対湿度(RH)である.

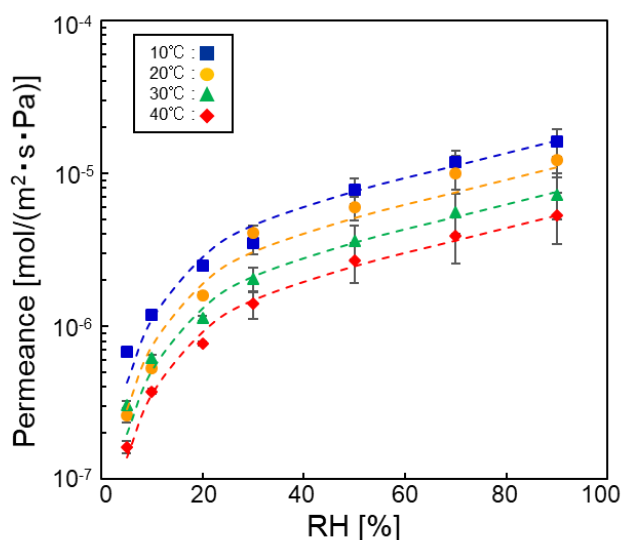


Fig. 3-5 Dependence of the water vapor permeance under different operating temperatures (10 – 40 °C) on RH. (Feed-in air: 10 L (std)/min, 0.301 MPaA; Sweep-in air: 1 L (std)/min, atmospheric pressure; Points are experimental, curves are calculated using Eqs. 10, 12 and 13.)

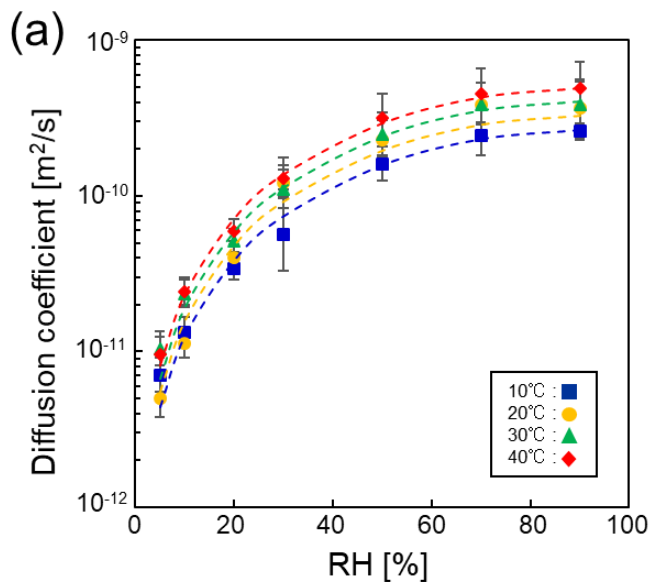
パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気拡散係数は、得られた水蒸気透過率(Fig. 3-5)および測定した水蒸気溶解度係数(Fig. 3-4(a))から算出した. 水蒸気透過率は擬平衡状態での測定のため、水蒸気溶解度係数の膜中相対湿度は、水蒸気透過率と同一の相対湿度を使用して計算した. 計算から得られた水蒸気拡散係数の、操作温度毎の相対湿度依存性を Fig. 3-6(a)に示した. エラーバーは、Fig. 3-4 で示した繰り返し誤差と、Fig. 3-5 に示した露点計の誤差の組み合わせである. 水蒸気拡散係数は、操作温度が高くなるほど、相対湿度が増加するほど増加した. これは、既存研究[18,23]における操作温度、相対湿度依存性と同様の傾向である. 膜中の相対湿度が高い場合、つまりは含水率が高い場合には、膜中の自由水量が増加している. 水蒸気拡散係数の相対湿度依存性は、水蒸気拡散係数と同様に、スルホン酸基と水分子によるクラスター構造の影響を受ける. 低湿度から中程度の湿度の範囲で、パーフルオロスルホン酸ポリマーのクラスターは球状になり、各クラスターは、円筒形のパスで接続をされる. このクラスターとパスは、相対湿度が増加するにしたがって大きくなることが知られている. 更に、中から高湿度の範囲では、膜への自由水の取り

込みが急速に増加するため、球状のパスが拡大して接続を繰り返し、更に大きな円筒状の経路へと成長することによって、水蒸気拡散係数の増加を示す[17,40-47]。低湿度域では、相互作用が強く、結合水が支配的になるため、低い水蒸気拡散係数が示されたと考えられる[17]。水蒸気拡散係数のアレニウスプロットを Fig. 3-6(b)に示した。水蒸気拡散係数の温度依存性は、全ての相対湿度で正の傾きを示し、みかけの活性化エネルギーの平均は 15.1 kJ/mol であり、Eq. 11 の様に示せる。

$$D = D_0(h) \exp\left(-\frac{15100}{RT}\right) \quad (11)$$

ここで、指数項 D_0 は操作温度に依らず、相対湿度 h に依存する関数のため Eq. 12 の様に示せる。

$$D_0(h) = -4.03 \times 10^{-13} h^3 + 5.31 \times 10^{-11} h^2 + 2.84 \times 10^{-10} h \quad (12)$$



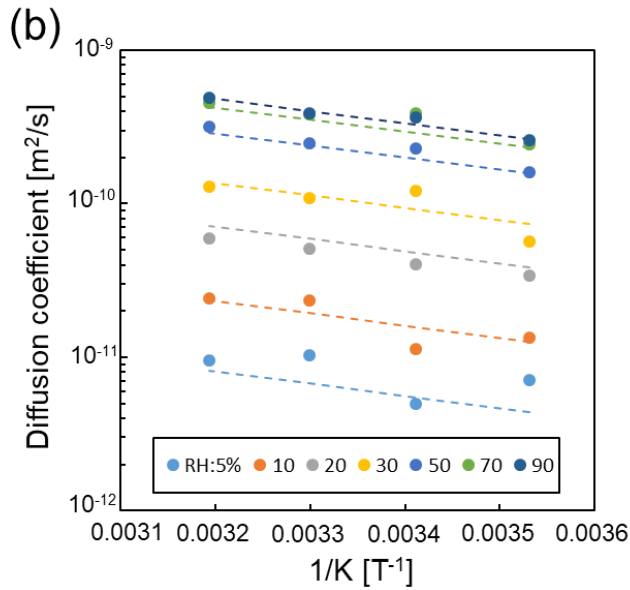


Fig. 3-6 Dependence of the water vapor diffusion coefficient on operating temperature and RH: (a) Dependence of the water vapor diffusion coefficient on the RH at each temperature and (b) Arrhenius plot of the water vapor solubility coefficient. (Points are experimental, lines are calculated using Eqs. 11 and 12.)

Fig. 3-5 に示した通り，水蒸気透過率は，同一操作温度では相対湿度が増加するに従って増加し，同一相対湿度では，操作温度が低下するに従って増加した．ここで，水蒸気透過率を Eq. 4 の溶解拡散則に従って示すと，操作温度，相対湿度依存性を，水蒸気溶解度係数と水蒸気拡散係数を基に考えられる．操作温度が 10°C から 40°C に増加する際に，水蒸気溶解度係数の減少幅は，Fig. 3-4(a)に示す供給相対湿度の任意の値で 1/5 以下であるのに対し，水蒸気溶解度係数は Fig. 3-6(a)に示す供給相対湿度の任意の値に対して，増加幅は 2 倍を示した．よって，水蒸気透過率の温度依存性は，水蒸気溶解度係数の影響が支配的であると考えた．また，この傾向は Azher ら[15]の報告と同様である．

一方で，相対湿度を 10%から 60%に増加させると，水蒸気溶解度係数は 1/2 程度しか変化しなかったのに対して，水蒸気拡散係数は少なくとも 6 倍以上に変化した．よって，水蒸気透過率の相対湿度依存性は，水蒸気拡散係数の影響が支配的であると考えた．また，この結果は Majsztrik ら [12]の報告と同様である．

水蒸気透過率は，水蒸気溶解度係数と拡散係数の係数に応じて，操作温度，相対湿度依存性を示すため，Eqs. 4, 9, 11 を使用して Eq. 13 の様に定式化できる．

$$\begin{aligned}
 P_{w,z} &= \frac{S \cdot D}{\delta} = \frac{1}{\delta} \cdot S_0 \exp\left(-\frac{E_S}{RT}\right) \cdot D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \\
 &= \frac{1}{\delta} \cdot S_0(h_z) \exp\left(\frac{42700}{RT}\right) \cdot D_0(h_z) \exp\left(-\frac{15100}{RT}\right) \quad (13)
 \end{aligned}$$

除湿膜モジュールにおけるモジュール軸方向の水蒸気透過率は、Eqs. 10, 12, 13 を用いて得られる。Fig. 3-3~3-6 で示した各プロットは、実験による測定値であるのに対して、曲線または直線は計算によって得られた、水蒸気溶解度と拡散係数の操作温度、相対湿度依存性を示す。実験値と計算値は良好に一致しており、水蒸気透過率を十分な精度で表していると考えられる。

3.4.3 水蒸気透過試験およびシミュレーション

3.4.3.1 外部スweepプロセス除湿膜モジュール

テストモジュールのフィード側(高压側)、スweep側(透過側、低压側)の出口相対湿度を除湿シミュレーションによって予測し、実験値と計算値の比較を行った。除湿シミュレーションは、Table 3-2 に示した条件にて膜有効長 $L = 0.08\text{m}$ で行った。操作温度 10°C 、フィード入口相対湿度 90% 、スweep入口相対湿度 70% での軸方向位置における相対湿度の計算値、実験値のおよび水蒸気透過流束、水蒸気透過率の計算値を Fig. 3-7 に示した。Fig. 3-7 にプロットしたフィード出口($z = 0.08$)とスweep出口($z = 0$)の相対湿度は実験値であり、曲線は計算値である。フィード出口、スweep出口の実験値と計算値の相対湿度差はそれぞれ 2% 、 0.5% と良好な一致を示した。さらに、フィード側とスweep側の相対湿度差が大きくなるにつれて、局所的な水蒸気透過流束が増加した。一方で、各流れ方向は対向流であるため、フィード側とスweep側共に、相対湿度が $z = 0$ から 0.08 m につれて減少し、水蒸気透過率も減少した。そのため、局所的な水蒸気透過流束は $z = 0$ で $1.1 \times 10^{-3}\text{ mol}/(\text{m}^2\text{ s})$ から $z = 0.08$ では $3.0 \times 10^{-3}\text{ mol}/(\text{m}^2\text{ s})$ と約3倍に増加しモジュールシミュレーションの重要性を明確に示している。

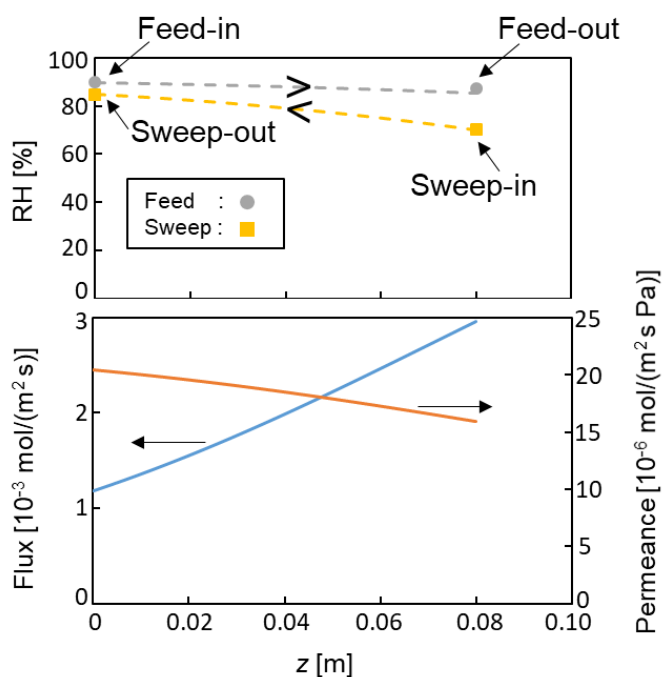


Fig. 3-7 Axial profiles of calculated RH and water vapor flux and permeance at the z location. (External sweep; 10 °C; Feed-in: 10L (std)/min, 90% RH, 0.301MPaA; sweep-in (external): 1 L(std)/min, 70% RH, atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated.)

上述の通り，除湿膜モジュール中の相対湿度，水蒸気透過流束，水蒸気透過率の変化は，本研究における除湿シミュレーションを使用することで予測可能である．スweep入口相対湿度の関数として，様々なフィード入口相対湿度のフィード出口，スweep出口相対湿度を Fig. 3-8 に示した．操作温度によらず，フィード出口相対湿度は，スweep入口相対湿度の減少と共に，減少した．これは，膜間の水蒸気圧差の水蒸気透過，つまりは，膜間の水蒸気圧差が小さい程，相対湿度変化の計算値は小さくなり，膜間の水蒸気圧差が大きくなる程，相対湿度変化の計算値が大きくなることを示している．また，フィード入口流量が 10L(std)/min と大きく，スweep入口流量は 1L(std)/min と小さいため，フィード入口-出口間の相対湿度変化は小さく，スweep入口-出口間相対湿度変化は大きくなった．計算値の相対湿度は曲線によって示しており，広範囲の操作温度，フィード，スweep入口相対湿度に対して，フィード，スweep出口相対湿度の予測が可能であることを示している．

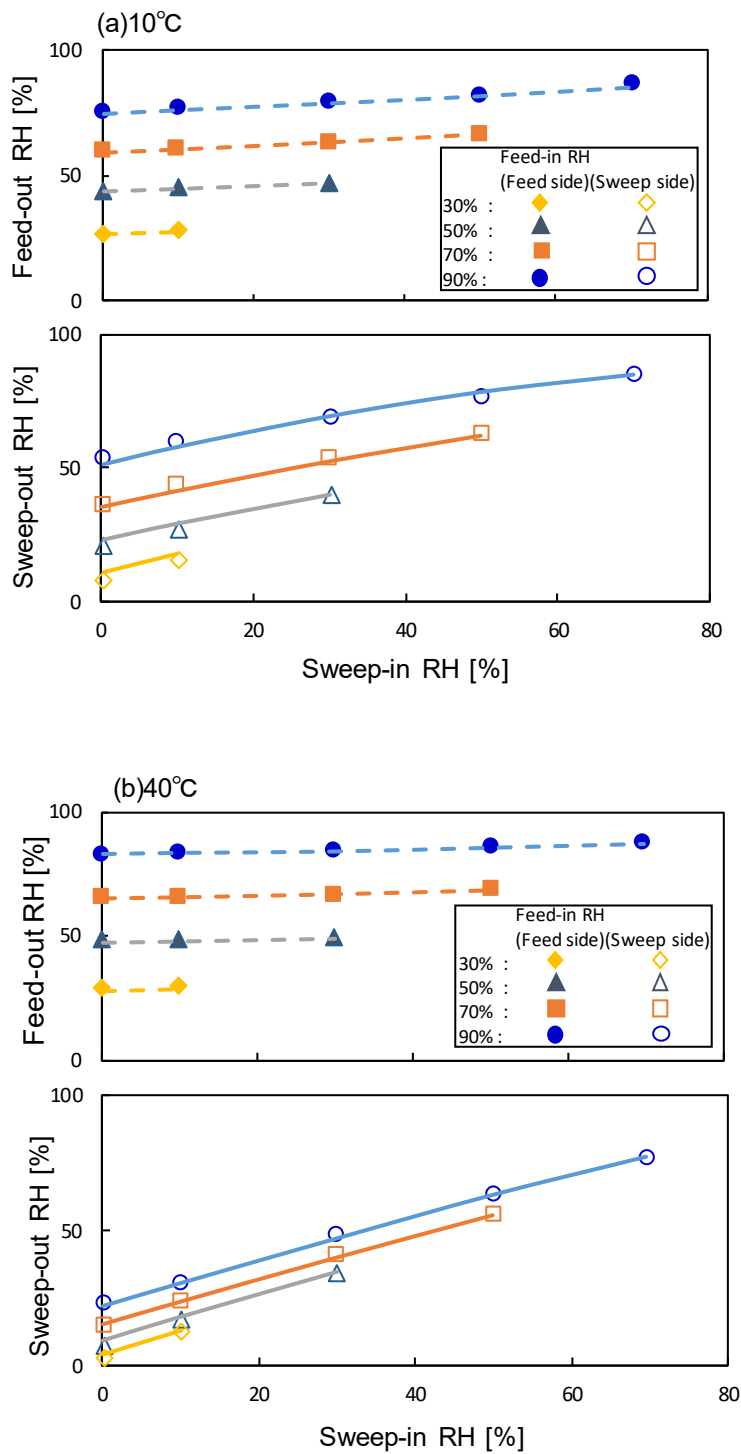


Fig. 3-8 Dependence of outlet RH dependence on feed-in air RH and sweep-in air RH. ((a) 10, (b) 40 °C; feed-in: 10 L(std)/min, 0.301 MPaA; sweep-in (external): 1 L(std)/min, atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated.)

フィード出口、スイープ出口相対湿度のフィード入口流量依存性を Fig. 3-9 に示した。フィード入口相対湿度 90%，スイープ入口流量 1 L(std)/min を一定とした条件下において、スイープ入口相対湿度は、実用を考慮し 0% と設定した。フィード、スイープの各出口相対湿度は、水蒸気透過率が操作温度、相対湿度に依存し、本研究で提案をしたモジュール軸方向にて水蒸気透過率が変化するケース I と、水蒸気透過率が変化しないケース II の 2 つの条件におけるシミュレーションを、フィード入口流量 10 L(std)/min の条件下で行った。フィード入口流量が減少するほど、フィード出口相対湿度が減少する、つまりはフィード入口-出口間での相対湿度変化を増加させることとなり、フィード入口相対湿度 90% に対して、最小値である出口相対湿度 42% が得られた。一方で、フィード入口流量が増加するほど、スイープ出口相対湿度が増加を示した。これらの出口相対湿度変化の傾向は、提案した除湿モジュールシミュレーションで、良好に予測が可能である。モジュール軸方向に沿った相対湿度依存性を考慮したシミュレーションでは、考慮しない場合(水蒸気透過率を一定とした場合)と比較し、より正確な計算値が得られた。また、各操作温度下において出口相対湿度 3% の誤差内で高精度な計算が可能であった。

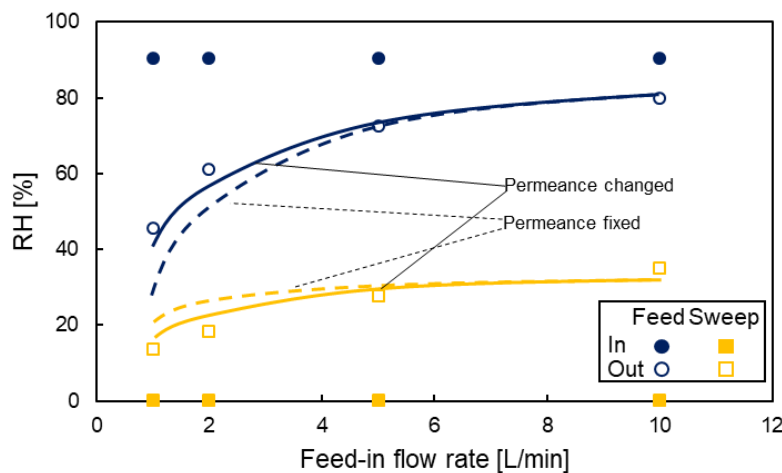


Fig. 3-9 Dependence of feed and sweep-out RH on the feed-in flow rate. (20 °C; feed-in: 90% RH, 0.301 MPaA; sweep-in (external): 1 L(std)/min, atmospheric pressure, 0% RH; Points are experimental, and curves are calculated with and without considering RH dependency.)

3.4.3.2 自己スイーププロセス除湿膜モジュール

操作温度 20°C，フィード入口相対湿度 90%，フィード、スイープ入口流量をそれぞれ 10 L(std)/min, 1L(std)/min とし、スイーププロセスを自己スイープとした場合の、膜軸方向位置における相対湿度の計算値、実験値および水蒸気透過流束、水蒸気透過率の計算値を Fig. 3-10 に示した。フィード出口流量の一部($z = 0.08$ m, 0.301 MPaA, 81 % RH)がスイープ入口流(0.101 MPaA)として使用され、圧力を高圧からスイープ流として大気圧へと解放するため、スイープ入

口相対湿度は $81\% / (0.301\text{MPa} / 0.101\text{MPa}) \approx 27\%$ と計算できる。局所の水蒸気透過流束は、フィード側、スイープ側間の相対湿度差が、モジュール軸方向に従って増加するにつれ、増加した。一方で、フィードとスイープ流れは対向流であるため、相対湿度はフィード側とスイープ側共に、 $z = 0$ から 0.08 m につれて減少した。この際の除湿膜モジュールの水(H_2O) / 空気(N_2) 透過率比(選択性) α_w は極めて高く、 $\alpha_w \approx 480,000$ であった。

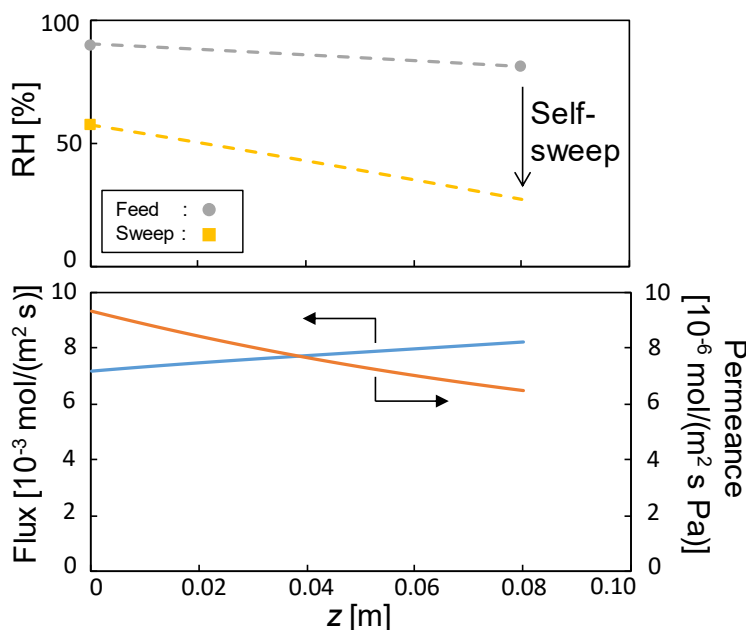


Fig. 3-10 Axial profile of calculated RH and water vapor flux and permeance at the z location. (Self-sweep; $20\text{ }^\circ\text{C}$; feed-in: 10 L(std)/min , 90% RH, 0.301 MPaA ; sweep-in (self): 1 L(std)/min , atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated.)

自己スイーププロセスを適用し、各測定条件を Table 3-3 に従って設定した、各出口相対湿度のフィード入口相対湿度依存性を、Fig. 3-11 に示した。この際に、フィード出口流は除湿ガスであり、製品ガスである。フィード入口流量を 10 L(std)/min とした場合を Fig. 3-11(a) に、 5 L(std)/min とした場合を Fig. 3-11(b) に示した。いずれも実験値と計算値が良好に一致した。一般に、相対湿度 10% 程度までの除湿度が、多くの除湿膜モジュールに要求される乾燥度である。Fig. 3-11 では、フィード、スイープ共に実験値と計算値は低湿度領域(フィード入口相対湿度: 10%)であっても高精度で一致し、計算による予測が可能であると示された。

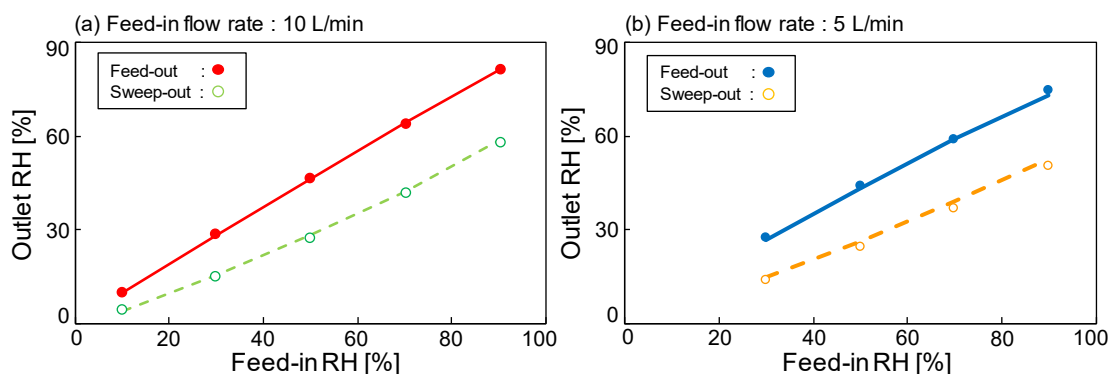


Fig. 3-11 Dependence of feed-out and sweep-out RH on feed-RH in the self-sweep process for (a) Feed-in flow rate = 10 L(std)/min and (b) Feed-in flow rate = 5 L(std)/min. (20 °C; feed-in: 0.301 MPaA; sweep-in (self): 1 L(std)/min, atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated.)

更に、自己スイーププロセスにおけるフィード、スイープ出口相対湿度のスイープ入口流量、スイープ比依存性を Fig. 3-12 に示した。フィード、スイープ出口相対湿度の実験値と計算値は、高範囲の流量(2~10 L(std)/min)、フィード入口相対湿度(90, 50%)、膜有効長(80, 600mm)としたにも関わらず、良好な一致を示した。ここで、スイープ比はフィード入口流量で標準化したスイープ入口流量として定義するため、より多くの製品空気(除湿空気)を得るにはスイープ比を低くする必要がある。しかし、高いスイープ比ほど、得られるフィード出口相対湿度は低くなる。これは、乾燥したフィード出口であるスイープ流を、フィード流の除湿に充てるためである。フィード入口流量が 10L(std)/min の方が、5L(std)/min の場合に比べて、フィード出口相対湿度は高くなった。これは、膜面積が一定の場合では、制限された水蒸気量がフィード側から透過側へと除湿され、供給流量が増加するほど、フィード側相対湿度の変化が少なくなるためである。また、フィード入口相対湿度は、90%、50%いずれの場合でも水蒸気透過量に限界があるため、スイープ比を 0.2 から 0.3 へ増やしたとしても、有意なフィード出口相対湿度の減少は示されなかった。ただし、フィード入口流量を 3 L(std)/min から 2 L(std)/min へと減少させると、フィード出口相対湿度は、さらに減少を示した。従ってモジュールの設計においては、膜表面積に対して、フィード入口流量、スイープ比およびフィード出口相対湿度(除湿ガス)間で、最も効率的なポイントを見つけることが重要である。膜有効長をテストモジュールである 80mm から、市販膜モジュールスケールである 600mm とした際の、各出口相対湿度のフィード入口流量依存性を、Fig. 3-12(d) に示した。フィード入口流量が 10 L(std)/min におけるフィード出口相対湿度は約 70%であったが、フィード入口流量を減少させる程、フィード出口相対湿度は減少した。フィード入口流量が 2 L(std)/min における、フィード出口相対湿度は 20%まで減少し、フィード入口相対湿度 90%から大きく減少した。このように、フィード相対湿度が 90%から 20%と大きく変化する場合であっても、本研究にて提案する除湿シミュレーションでは、実験値と計算値が良好に一致した。本研究における除湿シミュレーション方法は、その有用性が明確に確認され、市販の除湿膜モジュールにて使用される、外部、自己スイーププロセスを用いた出口相対湿度予測に、有効に使用

できると考えられる。

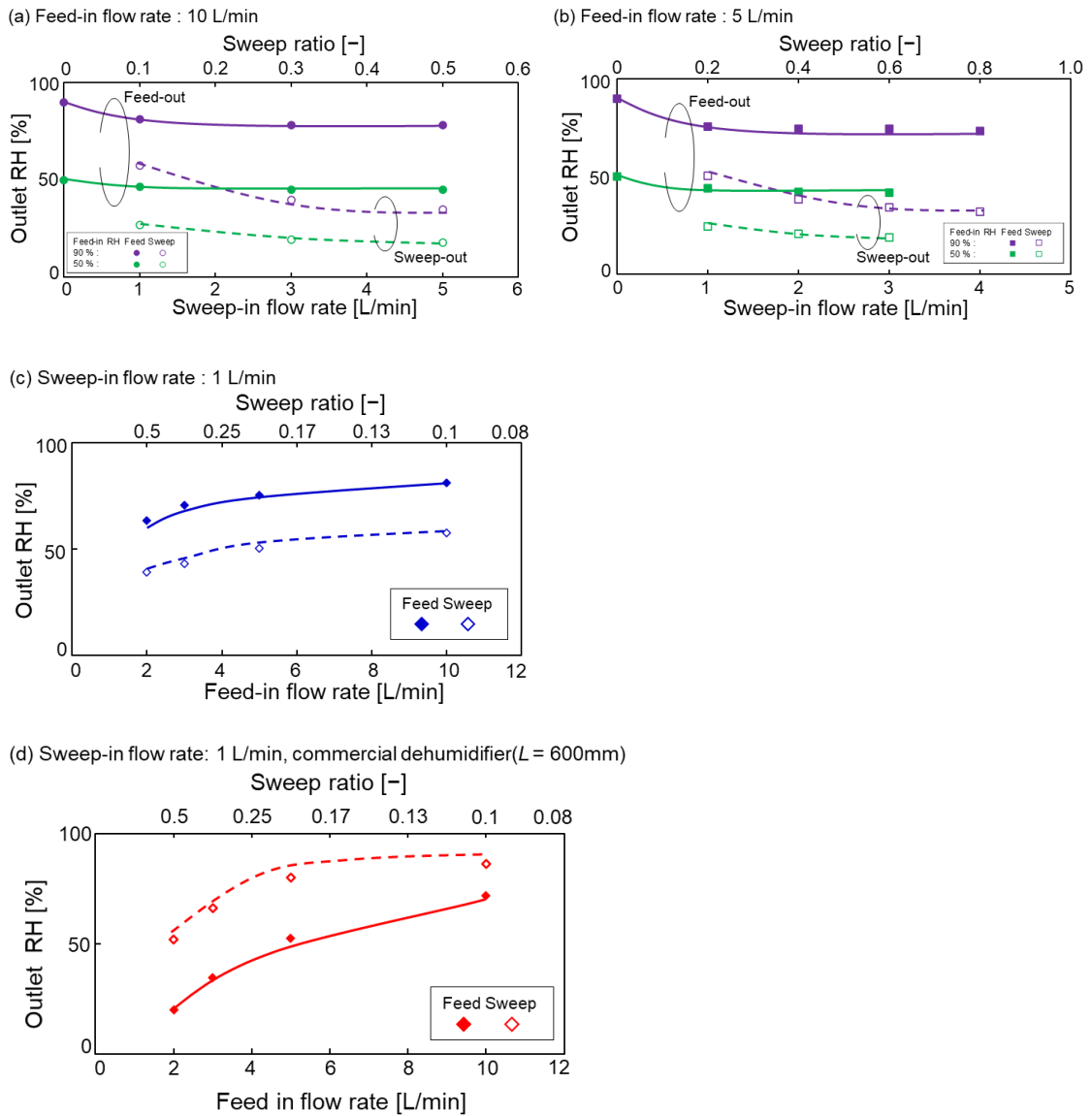


Fig. 3-12 Dependence of the feed-out and sweep-out RH on the sweep-in flow rate and sweep ratio in a self-sweep process for (a) Feed-in flow rate = 10 L(std)/min, (b) Feed-in flow rate = 5 L(std)/min, and (c, d) Sweep-in flow rate = 1 L(std)/min. (20 °C; feed-in: 0.301 MPaA, RH50, 90% (a, b), 90% (c, d), sweep-in: atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated, effective membrane length; 80 mm (a, b, c), 600 mm(d).)

3.5 結言

パーフルオロスルホン酸中空膜の含水率測定を行い、水蒸気溶解度係数を求めた。含水率は操作温度 50%を起点とするシグモイド曲線を示した、水蒸気溶解度係数は、操作温度が低下するほど増加を示し、最小値が相対湿度約 50–60%の凸状の相対湿度依存性を示した。さらに水蒸気溶解度係数と水蒸気透過率から算出した水蒸気拡散係数は、操作温度が上昇するほど、相対湿度が増加するほど、増加した。水蒸気透過率の操作温度、相対湿度依存性を、溶解拡散則に従って解析すると、水蒸気透過率の温度依存性は、水蒸気溶解度係数の影響が大きく、相対湿度依存性は水蒸気拡散係数の影響が大きいと、それぞれ示された。さらに、水蒸気溶解度係数と水蒸気拡散係数をアレニウスプロットに従って整理し、水蒸気透過率を溶解拡散則に従って操作温度、相対湿度の関数として定式化した。定式化した水蒸気透過率を使用し、除湿膜モジュールのフィード側、スweep(透過)側の出口相対湿度予測を、広範囲の測定条件(操作温度: 10–40 °C, 相対湿度: 0–90%)にて行った。各相対湿度は操作温度、供給相対湿度、膜間相対湿度差の発生、スweep流プロセスの違い(自己, 外部)があっても実験値, 計算値共に誤差 3% RH 以内の良好な一致を示した。以上より、本研究にて提案を行った除湿シミュレーション方法は効果的であると考えられる。

Nomenclature

- a [m^2] membrane surface area of each cell
 C [$\text{kg}(\text{H}_2\text{O})/\text{kg}(\text{dried membrane})$] water uptake
 D [m^2/s] water vapor diffusion coefficient
 F_i [mol/s] flow rate of the i th component in the upstream
 h [%] relative humidity
 h_z [%] mean of relative humidity across the membrane
 M [kg/mol] water molar mass
 P_i [$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$] permeance of the i th component
 P_w [$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$] water vapor permeance
 $P_{w,z}$ [$\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$] water vapor permeance at the axial location z
 \bar{P}_w [$(\text{mol m})/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$] water vapor permeability
 p_d [Pa] total pressure in the down stream
 $p_{d,w}$ [Pa] water vapor pressure in the downstream ($= y_w \times p_d$)
 $p_{d,w,z}$ [Pa] water vapor pressure at the axial location, z , in the downstream
 p_s [Pa] saturated water vapor pressure
 p_u [Pa] total pressure in the up stream
 $p_{u,w}$ [Pa] water vapor pressure in the upstream ($= x_w \times p_u$)

$p_{u,w,z}$ [Pa] water vapor pressure at the axial location, z , in the upstream

p_{vp} [Pa] water vapor pressure

Q_i [mol/s] flow rate of the i th component in the downstream

S [mol/(m³ Pa)] water vapor solubility coefficient

W_d [kg] weight of dried membrane

W_s [kg] measurement membrane weight

x_i [-] molar fraction of the i th component in the upstream

x_w [-] water vapor molar fraction in the upstream

y_i [-] molar fraction of the i th component in the downstream

y_w [-] water vapor molar fraction in the downstream

α [-] permeance ratio

δ [m] membrane thickness

ρ [kg/m³] membrane density

References

- [1] E. Drioli, G. Lidieta, M. Francesca, 4.5.3 Air drying, in: *Membr. Eng.*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, 2018.
- [2] C.G. Sreenivasa, S.R. Devadasan, N.M. Sivaram, S. Karthi, A case study on mapping air dryer capabilities from agile manufacturing perspectives, *Int. J. Serv. Oper. Manag.* 16 (2013) 86–104. <https://doi.org/10.1504/IJSOM.2013.055574>.
- [3] I. Terada, J. Iwamoto, H. Miyake, Polymeric Membrane Air for Dehumidification Dryer System, *MEMBRANE*. 21 (1996) 306–310.
- [4] N. Tanihara, S. Nakanishi, T. Yoshinaga, Gas and vapor separation through polyimide membranes, *J. Japan Pet. Inst.* 59 (2016) 276–282. <https://doi.org/10.1627/jpi.59.276>.
- [5] N. Asumaru, M. Hiroshi, Applications of the Aromatic Polyimide Membranes IDehydration be Vapor Phase Permeation Process, *MEMBRANE*. 12 (1987) 289–292.
- [6] G.Q. Chen, C.A. Scholes, G.G. Qiao, S.E. Kentish, Water vapor permeation in polyimide membranes, *J. Memb. Sci.* 379 (2011) 479–487. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.023>.
- [7] S. Nakanishi, Y. Kusuki, Gas Separations with Polyimide Membranes, *SEN-I GAKKAISHI*. 51 (1995) 55–61.
- [8] T. Watari, H. Wang, K. Kuwahara, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Water vapor sorption and diffusion properties of sulfonated polyimide membranes, *J. Memb. Sci.* 219 (2003) 137–147. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00195-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00195-9).
- [9] G.Q. Chen, S. Kanehashi, C.M. Doherty, A.J. Hill, S.E. Kentish, Water vapor permeation through cellulose acetate membranes and its impact upon membrane separation performance for natural

- gas purification, *J. Memb. Sci.* 487 (2015) 249–255.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.074>.
- [10] A. Steven, R, USE OF MEMBRANE SEPARATION TO DRY GAS STREAMS CONTAINING WATER VAPOR, 5259869, 1993.
- [11] F. Pan, H. Jia, Z. Jiang, X. Zheng, Enhanced dehumidification performance of PVA membranes by tuning the water state through incorporating organophosphorus acid, *J. Memb. Sci.* 325 (2008) 727–734. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.049>.
- [12] P. Majsztrik, A. Bocarsly, J. Benziger, Water permeation through nafion membranes: the role of water activity, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 16280–16289. <https://doi.org/10.1021/jp804197x>.
- [13] R.P.W.J. Struis, S. Stucki, M. Wiedorn, A membrane reactor for methanol synthesis, *J. Memb. Sci.* 113 (1996) 93–100. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00222-7](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00222-7).
- [14] T. Romero, W. Mérida, Water transport in liquid and vapour equilibrated Nafion™ membranes, *J. Memb. Sci.* 338 (2009) 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.04.018>.
- [15] H. Azher, C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Water permeation and sorption properties of Nafion 115 at elevated temperatures, *J. Memb. Sci.* 459 (2014) 104–113.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.049>.
- [16] H. KATSUMA, H. HARUTOSHI, T. KANAKI, GAS SEPARATION MEMBRANE, JP2018171570, 2018.
- [17] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, *Chem. Rev.* 117 (2017) 987–1104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>.
- [18] T.A. Zawodzinski, M. Neeman, S. Cottesfeld, Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes, *J. Phys. Chem.* (1991) 6040–6044.
- [19] G. Alberti, R. Narducci, M. Sganappa, Effects of hydrothermal / thermal treatments on the water-uptake of Nafion membranes and relations with changes of conformation , counter-elastic force and tensile modulus of the matrix, *J. Memb. Sci.* 178 (2008) 575–583.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.034>.
- [20] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor, *J. Electrochem. Soc.* (1994).
- [21] H. Takata, N. Mizuno, M. Nishikawa, S. Fukada, M. Yoshitake, Adsorption properties of water vapor on sulfonated perfluoropolymer membranes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 371–379.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.041>.
- [22] N.H. Jalani, R. Datta, The effect of equivalent weight , temperature , cationic forms , sorbates , and nanoinorganic additives on the sorption behavior of Nafion ®, *J. OfMembrane Sci.* 264 (2005) 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.047>.
- [23] I. Fuel, C. Membranes, T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes,

- J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1981.
- [24] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2334–2342.
- [25] Q. Zhao, P. Majsztrik, J. Benziger, Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion, J. Phys. Chem. B. 115 (2011) 2717–2727.
- [26] N.S. Schneider, D. Rivin, Steady state analysis of water vapor transport in ionomers, Polymer (Guildf). 51 (2010) 671–678. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.12.005>.
- [27] M. Norihumi, I. Norio, M. Hiroshi, H. Kenji, Effect of Water Vapor on CO₂ Separation Performance of Membrane Separator, Kagaku Kogaku Ronbunshu. 25 (1999) 367–373.
- [28] T.D. Bui, F. Chen, A. Nida, K.J. Chua, K.C. Ng, Experimental and modeling analysis of membrane-based air dehumidification, Sep. Purif. Technol. 144 (2015) 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.019>.
- [29] Y. Liu, X. Cui, W. Yan, J. Su, F. Duan, L. Jin, Separation and Purification Technology Analysis of pressure-driven water vapor separation in hollow fiber composite membrane for air dehumidification, Sep. Purif. Technol. 251 (2020) 117334. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117334>.
- [30] K.L. Wang, S.H. McCray, D.D. Newbold, E.L. Cussler, Hollow fiber air drying, J. Memb. Sci. 72 (1992) 231–244. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)85051-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)85051-J).
- [31] L.Z. Zhang, Heat and mass transfer in a randomly packed hollow fiber membrane module: A fractal model approach, Int. J. Heat Mass Transf. 54 (2011) 2921–2931. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.03.005>.
- [32] X. Ye, M.D. Levan, Water transport properties of Nafion membranes Part I . Single-tube membrane module for air drying, J. Memb. Sci. 221 (2003) 147–161. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00255-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00255-2).
- [33] K. Haraya, M. Yoshimune, Design of High – efficient Membrane Processes for Gas Separation Using Sweep Counter Flow Module, MEMBRANE. 42 (2017) 213–220.
- [34] N. Moriyama, K. Haraya, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Evaluation of experimentally obtained permeance based on module simulation: How should permeance be evaluated?, AIChE J. 66 (2020). <https://doi.org/10.1002/aic.16250>.
- [35] D.T. Coker, B.D. Freeman, G.K. Fleming, Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors, AIChE J. 44 (1998) 1289–1302. <https://doi.org/10.1002/aic.690440607>.
- [36] T. Tsuru, K. Yamaguchi, T. Yoshioka, M. Asaeda, Methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors, AIChE J. 50 (2004) 2794–2805. <https://doi.org/10.1002/aic.10215>.
- [37] J.G. Wijmans, The role of permeant molar volume in the solution-diffusion model transport equations, J. Memb. Sci. 237 (2004) 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.02.028>.
- [38] J. Catalano, T. Myezwa, M.G. De Angelis, M.G. Baschetti, G.C. Sarti, The effect of relative humidity on the gas permeability and swelling in PFSI membranes, Int. J. Hydrogen Energy. 37

- (2012) 6308–6316. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.047>.
- [39] sunsep AGC Engineering Co., Ltd., (n.d.). <https://www.agec.co.jp/eng/product/sunsep/> (accessed October 19, 2021).
- [40] W.Y. Hsu, G.D. Timothy, Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes, *J. Memb. Sci.* 13 (1983) 307–326. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81563-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81563-X).
- [41] G. Zhao, T. Hausmaninger, F.M. Schmidt, W. Ma, O. Axner, High-resolution trace gas detection by sub-Doppler noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectrometry: application to detection of acetylene in human breath, *Opt. Express.* 27 (2019) 17940. <https://doi.org/10.1364/oe.27.017940>.
- [42] H.S. Sodaye, P.K. Pujari, A. Goswami, S.B. Manohar, Measurement of free-volume hole size distribution in Nafion-117 using positron annihilation spectroscopy, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 36 (1998) 983–989. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19980430\)36:6<983::AID-POLB6>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19980430)36:6<983::AID-POLB6>3.0.CO;2-H).
- [43] G. Gebel, Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer (Guildf).* 41 (2000) 5829–5838. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00770-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00770-3).
- [44] S. Yoshimoto, H. Hosomi, Y. Takai, K. Ito, Water Vapor Orption into Nafion Ultra-Thin Films as Seen by Humidity-Variable Spectroscopic Ellipsometry, *Kobunshi Ronbunshu.* 6 (2017) 2–7.
- [45] Y. Li, Q.T. Nguyen, C.L. Buquet, D. Langevin, M. Legras, S. Marais, Water sorption in Nafion® membranes analyzed with an improved dual-mode sorption model-Structure/property relationships, *J. Memb. Sci.* 439 (2013) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.040>.
- [46] A. Kusoglu, S. Savagatrup, K.T. Clark, A.Z. Weber, Role of mechanical factors in controlling the structure-function relationship of PFSA ionomers, *Macromolecules.* 45 (2012) 7467–7476. <https://doi.org/10.1021/ma301419s>.
- [47] S. Yamamoto, S.A. Hyodo, A computer simulation study of the mesoscopic structure of the polyelectrolyte membrane Nafion, *Polym. J.* 35 (2003) 519–527. <https://doi.org/10.1295/polymj.35.519>.
- [48] K.D. Kreuer, The role of internal pressure for the hydration and transport properties of ionomers and polyelectrolytes, *Solid State Ionics.* 252 (2013) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.04.018>.
- [49] J. Huang, R.J. Cranford, T. Matsuura, C. Roy, Water Vapor Sorption and Transport in Dense Polyimide Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 2306–2317.
- [50] W.H. Lin, T.S. Chung, Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes, *J. Memb. Sci.* 186 (2001) 183–193. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00333-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00333-7).

第 4 章 パーフルオロスルホン酸中空膜を用いた除湿モジュールの性能評価およびシミュレーション

4.1 緒言

除湿は室内の調湿，圧縮空気製造装置の防錆，天然ガスの製造，半導体の製造，食品の包装，保管等，多くの場面で用いられる分離プロセスである[1-3]．除湿方式は冷媒を用いた冷凍式，吸着材(個体，液体)を用いた吸着式，そして分離膜を用いた膜式の3方式に大きく分類できる．本研究では分離膜を用いた膜式での除湿に着目した．除湿膜モジュールの移動駆動力は膜間の水蒸気圧差のため，冷媒式のように被除湿対象ガス全てを冷却することや，吸着式のように除湿剤を加熱再生する必要がない．そのため，熱エネルギーが不要のため，エネルギー効率が他方式と比較して良い[1]とされている．また，冷凍式で使用される環境負荷が問題となるフロンの使用もないため，環境的に優れていると考えられている．更に，他方式と比べ，除湿器自体がコンパクトであることや，規模が大きい場合でも比較的設計の自由度が高いことから，多くのプロセスへの応用が期待される．

市販の膜式除湿器(ドライヤー)では，高分子膜が使用されることが多く，本研究ではパーフルオロスルホン酸中空膜を使用した除湿膜モジュールを研究対象とした．パーフルオロスルホン酸膜は他の高分子膜と比べ，高い水蒸気透過率と選択性を持つことが知られており，その水蒸気透過率は温度および湿度に強く依存する[3,4]．しかしながら，既存研究[4-8]では，乾燥ガスをスイープ流に使用しており，フィード側，スイープ側の膜間差圧が大きい条件での測定がほとんどであった．さらに，平膜での評価がほとんどであり，実用的重要な中空膜での測定は報告されていなかった．そこで，第2章で広範囲の温度および湿度において中空膜の水蒸気透過率の測定を行い，膜間の水蒸気圧差を小さくすること，具体的にはフィード入口湿度(RH)とスイープ入口湿度の差を20%以下とすることで，ほぼ平衡状態での水蒸気透過率を測定できることを明らかにし，水蒸気透過率は温度が低下するほど，相対湿度が上昇するほど増加を示すことを報告した．

除湿膜モジュールは設計の自由度が高く，被処理ガスの温度・相対湿度・流量などの操作条件や膜モジュール(面積，リサイクル形式)に応じて到達乾燥度の設計が可能である．そのため，被処理ガス流量や到達乾燥度の予測シミュレーションを正確に行うことは，除湿膜モジュールの装置設計，膜除湿操作を含むプロセス設計を行う際にも有意義である．市販除湿膜モジュールは多くが1本もしくは複数本の中空膜を使用したシェル&チューブ構造であり，このような形状のモジュールの各出口湿度を予測する除湿シミュレーションが行われている．Sugiyamaら[9]は，市販ポリイミド中空糸除湿膜モジュールの膜軸方向における，各位置での水分濃度の予測を行い，膜モジュールの製品ガスの乾燥度が安定するまでの応答時間を検討した．Liuら[10]は，膜軸方向のみならず，膜の径方向でのフィードおよび透過側の気流の各位置での水分濃度の予測を透過側を真空として行った．また，Matsumiyaら[11]の検討では，モジュール内の流れ方向が向流となるのが，並流よりも優れていると結論づけられた．これは一般的に，並流と向流では向流の方が，膜間の蒸気圧差が大きくなるためと考えられる．市販除湿膜モジュールでは透過側に

スイープ流 (パージ流とも呼ばれる) を供給する方法が主流であるが、この際も一般的には向流である。Wang ら[12]や Zhang ら[13]は、複数本の中空膜が束ねられた膜束での透過抵抗に関して検討を進め、出口湿度の予測モデルを提案した。しかし、これらのほとんどの検討は、膜の水蒸気透過率を一定としており、膜の入口から出口に向かって水分濃度の減少に伴って、水蒸気透過率が変化するパーフルオロスルホン酸膜系への適応はできていない。Ye ら[14,15]は、Nafion[™] チューブドライヤーを用い、湿度毎の水蒸気透過率を測定し、出口湿度を予測したが、操作温度が室温に限定されているだけでなく、スイープ流が外部供給方式に限られ、さらに乾燥 N₂ ガスに限定されていることから、高い汎用性を持った除湿膜モジュールの予測を行うには更なる検討が必要である。

除湿膜モジュールは、水蒸気分圧が全圧と比較して低いことから、膜全体の水蒸気圧差をより均一に大きく保つために、非透過の一部をスイープとして透過側に流す、セルフスイープ方式が、市販除湿膜モジュールでは多く採用されている。パーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過率の温度、湿度依存性を考察し、セルフスイープ方式でモジュールの出口湿度予測を行った例はない。

除湿膜モジュールは多くのプロセスでの展開が期待されるにも関わらず、実モジュールをベースとしたモジュール、プロセス設計に直結する除湿シミュレーションの検討は不十分と考えられる。そこで本研究では、操作温度、相対湿度依存性を考慮して水蒸気透過率を定式化し、水蒸気透過率が膜モジュール軸方向に変化するパーフルオロスルホン酸膜モジュールの除湿シミュレーションを行うことを研究目的とする。市販のパーフルオロスルホン酸除湿膜モジュールを用い、外部セルフスイープ方式のそれぞれにおいて、中空膜が 1 本もしくは複数本の膜束を有する除湿膜モジュールモジュールでの除湿シミュレーションを行い、実検値との比較検証を行った。

4.2 理論

4.2.1 除湿シミュレーション

Figure 1 に、除湿膜モジュールの除湿シミュレーションの概略図を示す。原料供給側である高圧側および水蒸気透過側となる低圧側は向流でプラグフローとした。高圧側と低圧側の除湿膜モジュール内の水蒸気物質収支は、それぞれ Eqs. 1, 2 によって示せる[16,17].

高圧側

$$-\frac{dF_i}{dz} = P_i a (x_i p_u - y_i p_d) \quad (1)$$

低圧側

$$\frac{dQ_i}{dz} = P_i a (x_i p_u - y_i p_d) \quad (2)$$

ここで添字 i はガス種を示し, w は水蒸気, n は空気を示す. 高圧側と低圧側におけるモル流量およびモル分率は F_i , Q_i [mol s^{-1}] および x_i , y_i [-] で表したが, これらは膜の軸方向位置 z [m] に応じて変化をする値である. 一方で, 単位膜長さあたりの膜表面積(中空膜内側基準) a [$\text{m}^2 \text{m}^{-1}$], 高圧側の全圧 p_u [Pa], 低圧側の全圧 p_d [Pa] は一定とした. 高圧側と低圧側の水蒸気圧 $p_{u,w}$, $p_{d,w}$ [Pa] は, 高圧側, 低圧側の水蒸気モル分率 x_w , y_w を用いて $p_{u,w} = x_w \times p_u$, $p_{d,w} = y_w \times p_d$ と表せる. なお, 低圧側にスイープガスを流すことも可能であり, その際は外部スイープ(Figure 4-1(a))あるいは非透過の一部を透過側に流すセルフスイープ(Figure 4-1(b))とした.

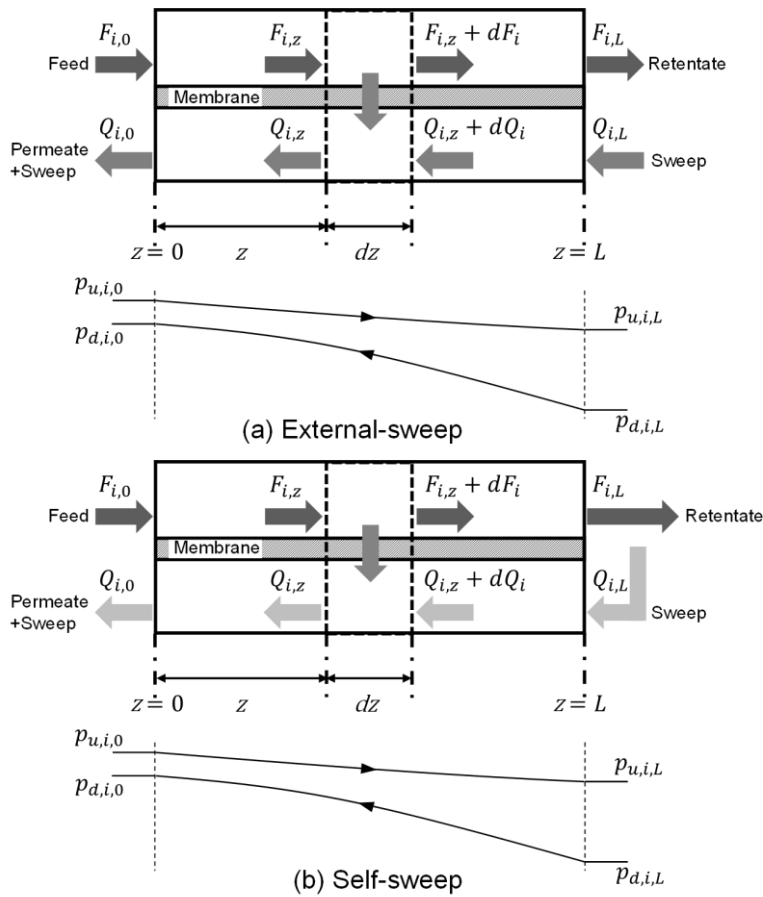


Fig. 4-1 Schematic for a membrane dehumidifier simulation.

4.2.2 水蒸気および窒素透過率

我々は, 第2章において, 中空膜間の水蒸気圧差を最小とすることで, 擬平衡での水蒸気透過率を求めた. Figure 4-2 に, フィード入口湿度毎に求めた水蒸気透過率の, アレニウスプロット

を示す。どの湿度でも同様の温度依存性を示し、操作温度 T [K]、相対湿度 h [%]依存性を考慮した水蒸気透過率 P_w [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$]として Eq. 3 を得た。

$$P_w = \frac{\bar{P}_w}{\delta} = \frac{1}{\delta} \times \left(\bar{P}_0 \exp \frac{E_{\bar{P}}}{RT} \right)$$

$$= \frac{1}{\delta} (-2.42 \times 10^{-20} h^3 + 4.3 \times 10^{-18} h^2 + 1.87 \times 10^{-16} h) \times \exp \frac{27600}{RT} \quad (3)$$

d [m]は膜厚さを示し、使用した中空膜の内外径(外径: 3.01×10^{-3} m / 内径: 2.51×10^{-3} m)より 0.25×10^{-3} m, R [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]は定数を示し、 $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ とした。

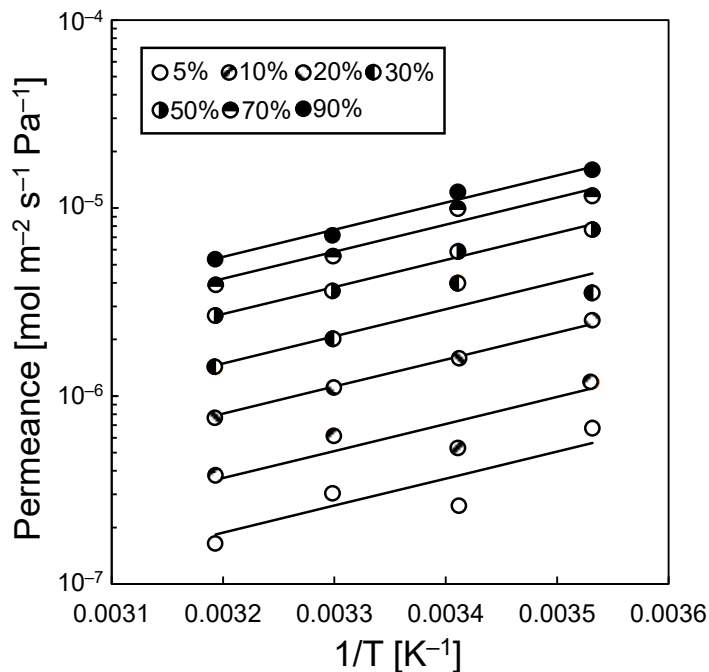


Fig. 4-2 Arrhenius plots of water vapor permeance through perfluorosulfonic acid membrane. (Points are from our previous study (Chapter 2) and lines are calculated by Eq.3.)

フィードとスイープの湿度差が大きい場合のモジュール計算では、膜モジュールの軸方向位置 z における相対湿度 h_z [%]をフィード側、スイープ側の水蒸気分圧を用い、Eq. 4 の様に定義した。

$$h_z = \frac{\left(\frac{p_{u,w,z} + p_{d,w,z}}{2} \right)}{p_s} \times 100 \quad (4)$$

空気などの非凝縮性ガスの透過率は、温度、湿度依存性を持つと報告されているが、その値は極

めて小さく[4,18,19], 除湿シミュレーションに与える影響も小さい。その為、本研究の中で最も透過率が高くなる条件で測定した窒素透過率を空気透過率とし、温度湿度に依らず一定とした。具体的な測定方法は第2章に従い、40°C, 94% RH 以上の N₂ を 24 時間以上供給し、膜を完全に濡れ状態とし透過率測定を行い、 $P_n = 1.4 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を得た。

4.2.3 シミュレーション方法

フィード入口($z=0$)とスイープ入口($z=L$)の分圧およびモル流量は、実験条件として設定可能であり、実験値として得られるフィード出口($z=L$)とスイープ出口($z=0$)をシミュレーション手法の検証に用いた。具体的には、微分方程式 1, 2 を、 $z=0$ での高圧側フィード入口の分圧 $p_{u,w,0}$ は設定値を、低圧側はスイープ出口の分圧 $p_{d,w,0}$ を仮定し、差分法で $z=0$ から L までを数値積分し $p_{d,w,L}$ と $p_{u,w,L}$ を得る。設定値($p_{d,w,L}$)であるスイープ入口 ($z=L$)と計算値である流量、水蒸気圧 ($p'_{d,w,L}$)を一致させる初期値問題として数値解を得た。ここで $p'_{d,w,L}$ は、Figure 4-1 (a)の外部スイープの場合には自由に設定が可能であるが、Figure 4-1(b)のセルフスイープの場合には Eq. 5 が境界条件となる。

$$p_{d,w,L} = p_{u,w,L} \cdot \frac{p_d}{p_u} \quad (5)$$

4.3 実験

4.3.1 除湿試験

除湿試験装置の全体像を Figure 4-3 に示す。除湿膜モジュールは Table 4-1 に示すように、市販 sunsep™モジュールを用いた。SWG 型は 1 本の中空キャピラリー膜の両端が固定されたシングル除湿膜モジュールであり、シェル&チューブ構造を取る。SWB 型、SWC 型は複数本の中空膜を束ねた膜束の両端が固定され、同様にシェル&チューブ構造を取るモジュールである。操作温度を設定する場合には、モジュール本体はオープン内で恒温し、バブリングを行った飽和空気と除湿膜モジュールで乾燥させた乾燥空気のみキシングにて入口空気の相対湿度を調整した。中空膜内側をフィード側、外側をスイープ側とし、フィード流およびスイープ流の入口、出口それぞれの相対湿度値は、鏡面式露点計(Michell Instruments Ltd., Optidew)を使用して測定を行った。

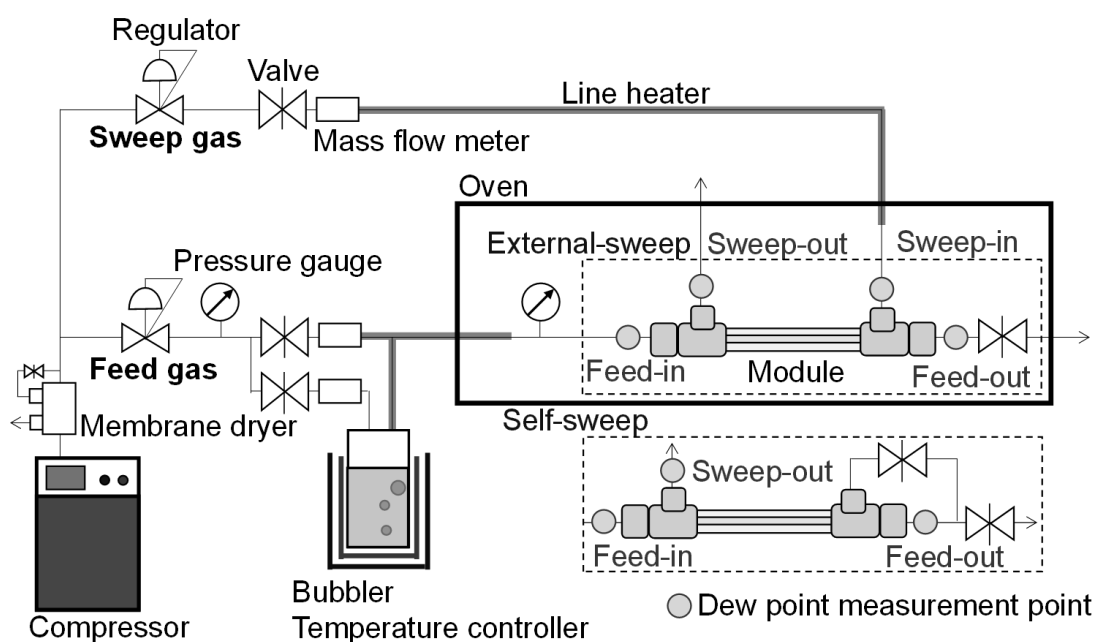


Fig. 4-3 Schematic diagram of membrane dehumidifiers measurement equipment.

Table 4-1 Characteristics of commercial membrane dehumidifiers.

	SWG-A01-06	SWG-A01-12	SWG-A01-36	SWB-01-100	SWC-01-150
Number of capillaries	1	1	1	225	250
Outer / Inner diameter[mm]	3.0/2.5	3.0/2.5	3.0/2.5	0.58/0.36	0.58/0.36
Active length [mm]	600	1200	3600	150	190
Surface area [m ²]	4.7×10^{-3}	9.4×10^{-3}	2.8×10^{-2}	3.8×10^{-2}	5.4×10^{-2}

4.4 結果および考察

4.4.1 除湿試験: シングル除湿膜モジュール

シングル除湿膜モジュールである、SWG-A01-06 のフィード入口流量毎の各出口相対湿度を Figure 4-4 に示した。この際のスイープ流は、外部スイープ方式としており、フィード入口流量および設定相対湿度に関わらず、用途に応じて流量湿度を設定可能である。今回はスイープ入口流量を $1 \text{ L(std) min}^{-1}$ 、相対湿度 0%(0.3%以下)で固定し、測定および計算を行った。除湿された製品ガスとなるフィード出口湿度は、フィード入口流量が $10 \text{ L(std) min}^{-1}$ では(ここで std は 20°C における体積を示す)、60%であったが、流量が低くなる程、フィード入口湿度の 90%から大きく減少し、 $1 \text{ L(std) min}^{-1}$ では相対湿度 10%まで低下した。すなわち、流量が減少するほど、膜面

積が一定のため、入口流量に対する膜面積の割合が相対的に増加し、除湿に作用することとなる。一方で、スイープ出口湿度は、フィード入口流量が増加するほど、上昇を示した。これは、フィード入口流量が増加するほど、透過水蒸気流量が増加するためである。また、実験値と計算値は、フィード入口流量 1–10 L(std) min⁻¹ および相対湿度 10–90% の広範囲に渡って流量に依らず良く一致しており、本研究における計算方法が有効であることが示された。ここで、Figure 4-4 に示した一点鎖線は、スイープ入口流量を 0.5 L(std) min⁻¹ とした際のフィード出口の計算値である。フィード入口流量が 1 L(std) min⁻¹ では、スイープ入口流量 0.5 と 1 L(std) min⁻¹ でのフィード出口湿度がほぼ同じなのに対して、フィード入口流量 1 L(std) min⁻¹ 以上では、スイープ入口流量 0.5 L(std) min⁻¹ の方が高い相対湿度を示し、フィード入口流量に対するスイープ入口流量の適正値が存在すると考えられる。

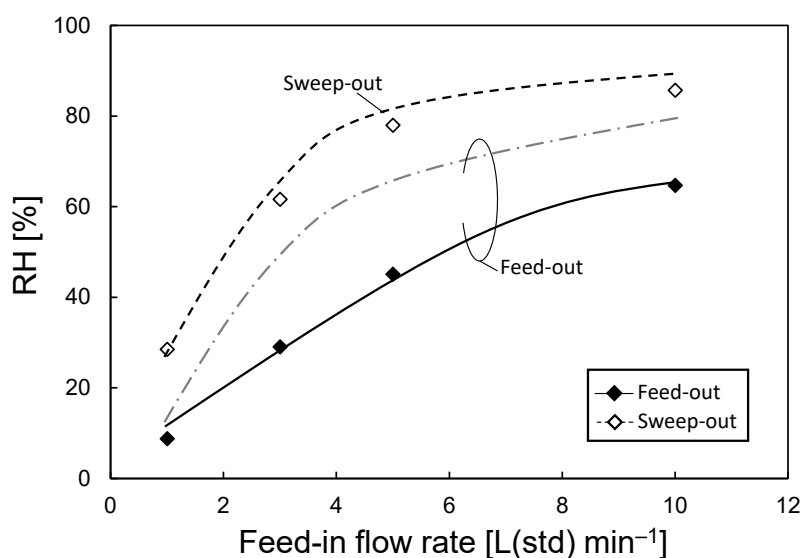


Fig. 4-4 Dependence of outlet RH dependence on feed-in flow rate. (SWG-A01-06; 20°C; feed-in: 90% RH, 0.301 MPaA; sweep-in (external): 0% RH, 1 L(std) min⁻¹, atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated. Alternate long and short dash line is calculated feed-out RH in sweep-in flow rate of 0.5 L(std)/min.)

除湿膜モジュールでは、モジュール設置スペースをコンパクトとするために、製品ガス (Retentate) の一部をスイープ流に使用したセルフスイープ方式とすることが多い。そのため、本研究においても、セルフスイープ方式を用いた除湿シミュレーションを行った。Figure 4-5 にフィード入口流量に対する各出口相対湿度の依存性を示した。フィード入口流量を減少させるほど、フィード出口湿度は低下し、外部スイープと同様にフィード出口湿度は、フィード入口が 10 L(std) min⁻¹ では 80%であったが、流量が少なくなる程、設定値であるフィード入口湿度の 90% から大きく減少し、10%まで低下した。図中の線は Eq. 1–5 を用いた計算線を示すが、セルフスイープ方式においても各実験値と計算値の出口相対湿度は良好な一致を示した。また、Figure 4-4 に示した、スイープ入口流量を 0.5 L(std) min⁻¹ とした際のフィード出口湿度と比較すると、ほ

ほぼ同じフィード出口湿度が、セルフスイープを行った際にも得られた。外部、セルフスイープ方式で同等の性能が得られるかは、設定した各流量、フィード供給圧力により異なるが、セルフスイープの方が、外部スイープと比較し、フィード-スイープ入口間の蒸気圧差が小さい(外部スイープ方式では、スイープ入口湿度が設定値の0%に対して、セルフスイープでは、フィード出口湿度を大気開放した相対湿度値(Eq. 5)となり、セルフスイープのスイープ入口湿度の方が高い場合がほとんどである)にも関わらず、セルフスイープでは、効率的な除湿が行えたこととなる。これは、水蒸気透過率が相対湿度依存性を持ち、水蒸気圧差が小さいフィード入口($z=0$)付近でもフィード、スイープ側共に高湿度のため、高水蒸気透過率が示される、パーフルオロスルホン酸膜の特徴と考えられる。スイープ流として乾燥ガスを用いずに、効率的な除湿を行うことが可能である。ただし、セルフスイープでは、除湿ガスの一部をスイープとして使用をしているため、製品ガス流量が、フィードガス流量と異なることに注意が必要である。

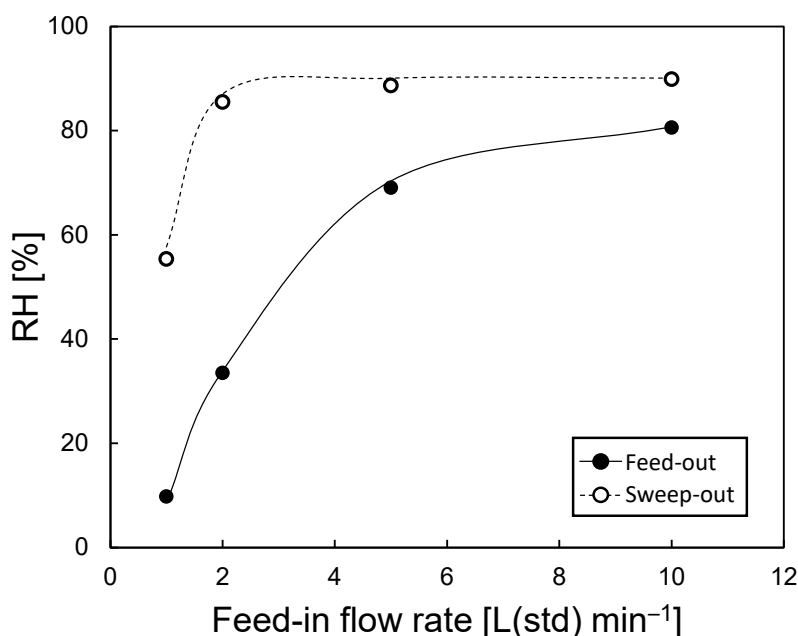


Fig. 4-5 Outlet RH against feed-in flow rate. (SWG-A01-06; 20°C; feed-in: 90% RH, 0.301 MPaA; sweep-in (self): 0.5 L(std) min⁻¹, atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated.)

Figure 4-6 に各出口相対湿度の 10–40 °C におけるスイープ入口流量依存性を示す。スイープ入口流量が増えるほど、フィード出口湿度は低下した。これは、スイープ入口流量が増えるほど、水蒸気分圧差がより大きくなるためである。しかし、どの温度でもフィード出口湿度はスイープ入口流量 5 L(std) min⁻¹ 付近で一定値に収斂し、それ以上にスイープ入口流量を増加させても低湿度のガスは得られなかった。このことから、スイープ流の効果は限定的であり、ある一定流量を超えても効率的な除湿が行えないことを示している。これは、膜面積が一定のため、ある一定以上スイープ流量を増やしても、相対湿度値が低下しない、つまり膜間の水蒸気圧差が増加しないため、透過水蒸気量の増加もほとんどなくなってしまうためである。パーフルオロスルホン酸

膜による除湿の場合は、スイープ流量を増加させ、膜間の相対湿度を低下させても水蒸気透過率が減少するため、よりスイープ流量を増加させることで、低湿度ガスの製造を行うことは不向きである。これは外部スイープ方式でも同様と考えられる。

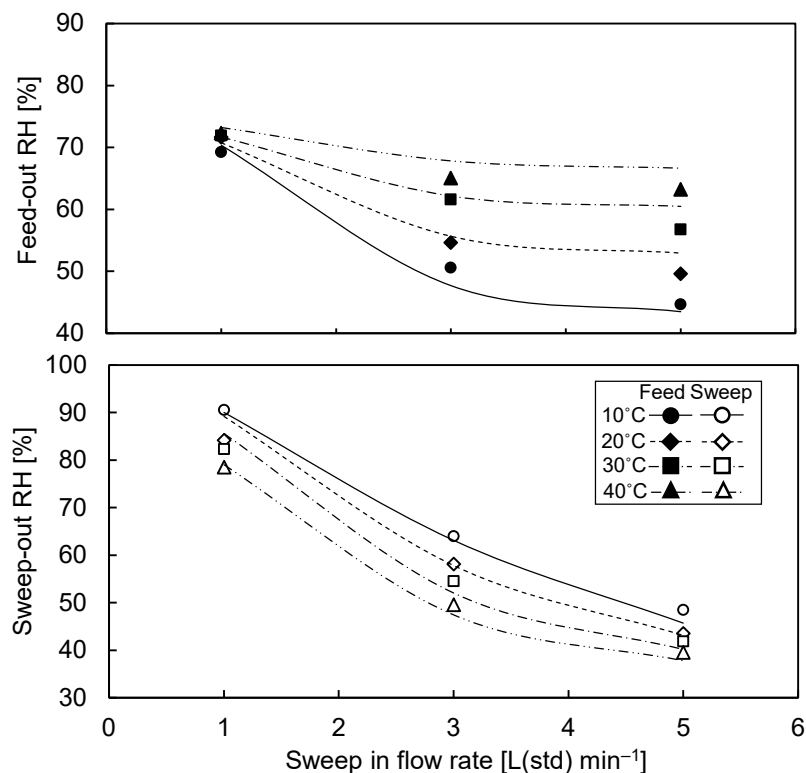


Fig. 4-6 Outlet RH against sweep-in flow rate. (SWG-A01-06; 10–40°C; feed-in: 90% RH, 10 L(std) min⁻¹, 0.301 MPaG; sweep-in (self): atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated.)

また、膜長さを 600mm から 1200mm, 3600mm とすることで、膜面積を増加させた場合の各出口湿度を Figure 4-7 に示す。フィード、スイープ共に同一流量の条件であっても、膜長さが 600mm の際には、フィード出口湿度が 55%程であったのに対し、膜長さつまりは、膜面積を増加させるほど、フィード出口湿度は低下し、膜長さが 3600mm の際にはフィード出口湿度が 25%程となった。更にスイープ出口湿度は、80%以上を示し、上限である 90%(フィード入口湿度)近くまで上昇をしていることから、適切な流量、膜面積で効果的な除湿を行っていることが示された。得たいフィード出口湿度に応じて、各流量、膜面積を適切に選定することが、より省エネルギーで効率的な除湿、つまりは、プロセスの最適化に繋がるが、本研究による計算方法は、実験値との比較の結果、広範囲の操作温度、相対湿度において高精度に適用可能であることから、プロセス最適化に有用であることが示された。

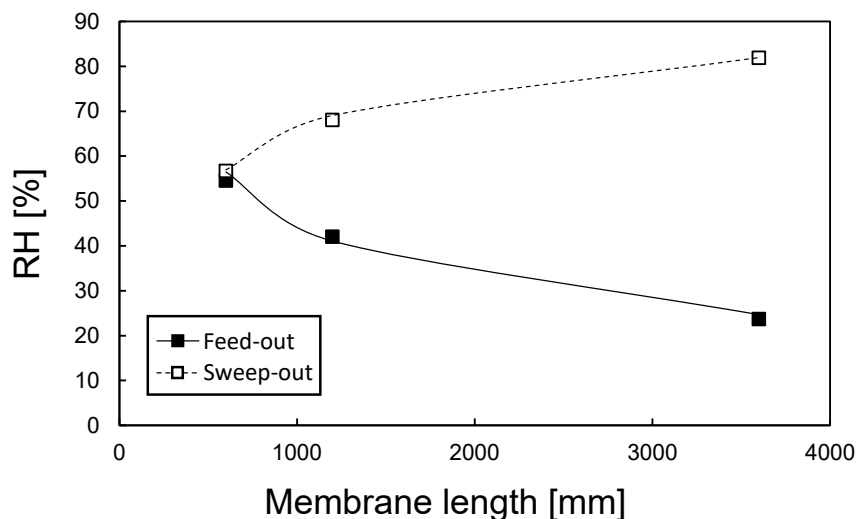


Fig. 4-7 Outlet RH against membrane length. (SWG-A01-06, 12, 36; 20°C; feed-in: 10 L(std) min⁻¹, 90% RH, 0.301 MPaA; sweep-in (self): 3 L(std) min⁻¹, atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated.)

4.4.2 除湿試験: マルチ除湿膜モジュール

除湿膜モジュールの多くが、シェル&チューブ構造であるが、中空膜を複数本の束として充填するマルチ除湿膜モジュールが汎用される。中空膜1本の膜面積を膜軸方向に延長することで、膜面積を増加させた場合は、Figure 4-7に示した通りであるが、複数本の中空膜を使用して膜面積を増加させた場合の除湿シミュレーションについて検討した。膜束でもスイープ流を膜外側に流すことで除湿を促進するが、これまでの中空膜が1本のモジュールと異なり、複数本の中空膜が充填されたモジュール内では、スイープ流を均一にシェル中および膜束内に流すことは困難と考えられる。そのため、膜束内に均一に流れが流れるように、各膜モジュールメーカーでは様々な工夫が検討されている[20]。膜束内に理想的にスイープ流が充填された場合には、これまでに行ったのと同様に除湿シミュレーションが可能と考えられるが、実際には理想的な状況からスイープ流の接触効率の低下が想定される。

そこで、接触効率 η [-] ($0 \leq \eta \leq 1$)を設定し膜面積に乗ずることにより、実際の有効膜面積によって除湿シミュレーションを行った。接触効率 η の決定法に関して、Figure 4-8に接触効率 η 毎のSWB-01-100(中空膜225本束)のフィード側、スイープ側それぞれの出口相対湿度および透過水蒸気量のスイープ入口流量依存性をそれぞれ示す。透過水蒸気量、スイープ出口湿度は、スイープ入口流量に関わらず、接触効率が上昇するほど増加した。これは、有効膜面積が増加していることに相当するためである。また接触効率つまりは、有効膜面積が増加するほど、フィード出口湿度は低下を示した。また、実験値との比較から、SWB-01-100の接触効率はスイープ入口流量に依らず、0.75と示された。供給流量に依らず、一定の接触効率(0.75)を使用して各出口相対湿度の実験値と計算値が一致していることから、接触効率はモジュール内の膜配列など形

状的な影響を強く受ける係数であると考えられる。また、除湿シミュレーションから接触効率が低い除湿膜モジュールは、スイープ入口流量を増加させても、スイープ流が有効に蒸気圧差を生じさせることに使用されず、得られるフィード出口湿度が低下しないことが示された。これらのことから、上述の通り、膜束内に、より均一にスイープ流が流れるように設計することが、重要である。Costello ら[21]の検討では、シェル断面の膜充填率などから流体力学的な観点を基に透過抵抗を求めモジュール性能を算出したが、実験値とは一致せず、中空膜配列がモジュール性能に及ぼす影響を理論的に求めるのは困難とした。そのため、膜束の除湿膜モジュールの除湿シミュレーションでは、実験値が必要となるが、本研究で提案する方法で接触効率の検討を行うことにより、実験数を最小限とし、除湿シミュレーションを行うことで、効率的なモジュール設計が可能と考えられる。

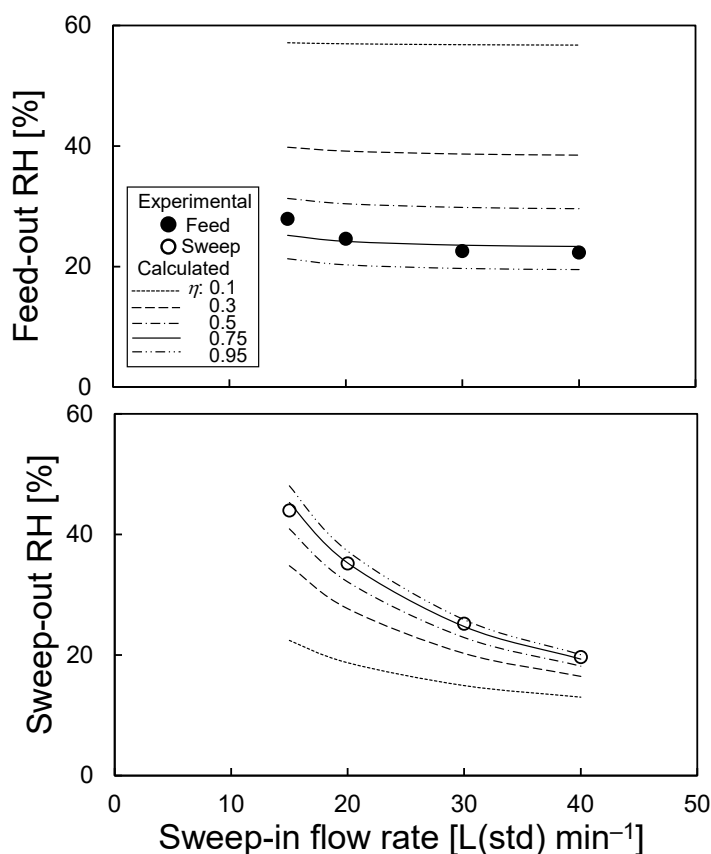


Fig. 4-8 Outlet RH against sweep-in flow rate. (SWB-01-100; 22°C; feed-in 100 L(std) min⁻¹, 90% RH, 0.801 MPaA; sweep-in (self): atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated.)

一方で、スイープ流を増加させても 30 L(std) min⁻¹ と 40 L(std) min⁻¹ (フィード入口流量比 30%, 40%) では、得られるフィード出口湿度にほとんど差が示されなかった。これは、Figure 4-6 においても、フィード入口流量 10 L(std) min⁻¹ に対して、スイープ入口流量が 4 L(std) min⁻¹ (フィード入口流量比 40%) 以上では、フィード出口湿度が収斂しつつあることと共通する。これはマルチ膜モジュールでもシングル膜モジュールと同様に、ある一定以上のスイープ流量に対す

る製品ガス湿度が、フィードガス流量と膜面積により決定されるためである。具体的な流量、膜面積の設計値は、モジュールにより異なるが、本研究で提案をする除湿シミュレーションによって、より正確に予測可能であると考えられる。

SWB型とは異なる中空膜本数および形状の、SWC型の各操作温度における、出口相対湿度のフィード入口流量依存性を Figure 4-9 に示す。フィード入口流量が減少するほど、操作温度によらず、フィード出口湿度が低下を示し、操作温度が上昇するほど、フィード出口湿度が上昇した。図中計算線は、接触効率 0.85 とした場合であるが、実験値と良好に一致した。SWB型、SWC型で 0.75, 0.85 と異なる接触効率型が示された。SWB型、SWC型はいずれも膜有効長部分のシェル内径は 14mm のため、Table 4-1 に示した中空膜外径と本数から、中空膜の充填率は SWB型、SWC型でそれぞれ 0.39, 0.43 である。Nishimura, Funatsu[22]はシェル内にて中空膜配置が均一であるならば、充填率が低い程モジュール性能が向上するとした。Hao, Lipscomb[23]も、中空膜モジュールの設計において避けるべきは、シェルと膜束間で大きな空間が空いてしまうことであるとしている様に、中空膜モジュールでは、膜の均一充填が必要である。中空膜の均一充填法として、中空膜を組合せて簾化する、膜同士を編むといった方法が、各モジュールメーカーにより検討[20]されているが、本研究で用いた中空膜モジュールの様に、中空膜に細工が施されない場合には、充填率が高くなるほど均一に中空膜がシェル内に配置される[24]。よって、シェル内の中空膜充填率が 0.43 の SWC型の方が、0.39 の SWC型と比較し、中空膜の分散、均一充填という観点からより好ましい状況となり、より高い接触効率が得られた可能性が高い。異なるモジュール形態でも接触効率を導入することで、モジュールシミュレーションが可能であることが明らかとなった。

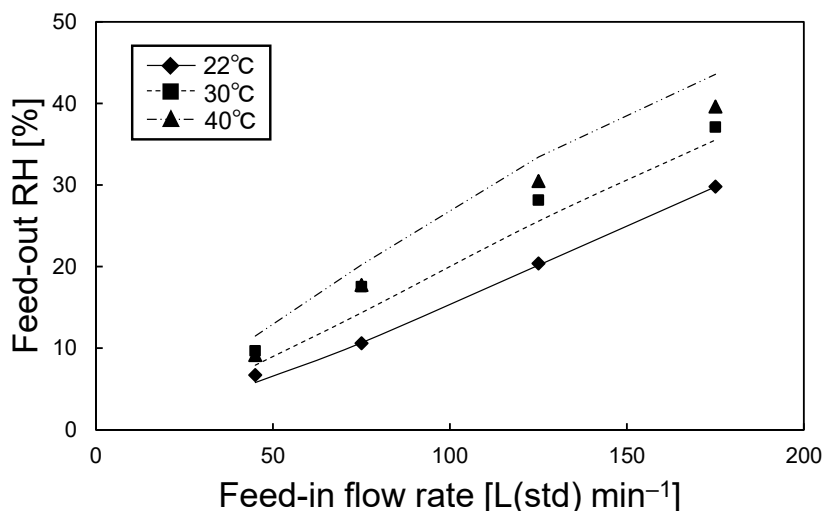


Fig. 4-9 Dependence of outlet RH on feed-in flow rate. (SWC-01-150; 22–40°C; feed-in: 90% RH, 0.801 MPaG; sweep-in (self): 25 L(std) min⁻¹, atmospheric pressure; Points are experimental, and curves are calculated using contact efficiency of 0.85.)

4.5 結言

本研究では、パーフルオロスルホン酸膜の各湿度、操作温度依存性を持つ水蒸気透過率の定式化を行い、市販除湿膜モジュールを用いて中空膜単膜および複数の中空膜を束ねた膜束を有するモジュールによる除湿シミュレーションを行った。更に、除湿膜モジュールの流量依存性の検討から以下の結論を得た。

1. パーフルオロスルホン酸膜の除湿膜モジュールの流量依存性では、フィード入口流量を減少させる程、出口ガスの相対湿度は低くなる、つまり除湿度が向上することが示された。
2. 膜モジュール軸方向の相対湿度によって水蒸気透過率が変化する除湿シミュレーションを、外部スweepおよびセルフスweepそれぞれでの除湿シミュレーションを行った。いずれも実験値と計算値は良好な一致を示した。
3. 膜束構造の除湿膜モジュールでは、スweep流が理想的とならず、膜配置の影響を考慮する必要があるが、接触効率を検討することで良好に除湿シミュレーションを行うことが可能である。

References

- [1] C.G. Sreenivasa, S.R. Devadasan, N.M. Sivaram, S. Karthi, A case study on mapping air dryer capabilities from agile manufacturing perspectives, *Int. J. Serv. Oper. Manag.* 16 (2013) 86–104. <https://doi.org/10.1504/IJSOM.2013.055574>.
- [2] N. Tanihara, S. Nakanishi, T. Yoshinaga, Gas and vapor separation through polyimide membranes, *J. Japan Pet. Inst.* 59 (2016) 276–282. <https://doi.org/10.1627/jpi.59.276>.
- [3] I. Terada, J. Iwamoto, H. Miyake, Polymeric Membrane Air for Dehumidification Dryer System, *MEMBRANE*. 21 (1996) 306–310.
- [4] H. Azher, C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Water permeation and sorption properties of Nafion 115 at elevated temperatures, *J. Memb. Sci.* 459 (2014) 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.049>.
- [5] P.W. Majsztrik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, J.B. Benziger, Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes, *J. OfMembrane Sci.* 301 (2007) 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.022>.

- [6] P. Majsztzik, A. Bocarsly, J. Benziger, Water permeation through nafion membranes: the role of water activity, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 16280–16289. <https://doi.org/10.1021/jp804197x>.
- [7] C.W. Monroe, T. Romero, W. Mérida, M. Eikerling, A vaporization-exchange model for water sorption and flux in Nafion, *J. Memb. Sci.* 324 (2008) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.080>.
- [8] T. Romero, W. Mérida, Water transport in liquid and vapour equilibrated Nafion™ membranes, *J. Memb. Sci.* 338 (2009) 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.04.018>.
- [9] T. Sugiyama, M. Tanaka, K. Munakata, I. Yamamoto, Transient response simulation of gas separation membrane module for an atmosphere detritiation system, *Fusion Eng. Des.* 87 (2012) 1181–1185. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2012.02.093>.
- [10] Y. Liu, X. Cui, W. Yan, J. Su, F. Duan, L. Jin, Separation and Purification Technology Analysis of pressure-driven water vapor separation in hollow fiber composite membrane for air dehumidification, *Sep. Purif. Technol.* 251 (2020) 117334. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117334>.
- [11] M. Norihumi, I. Norio, M. Hiroshi, H. Kenji, Effect of Water Vapor on CO₂ Separation Performance of Membrane Separator, *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 25 (1999) 367–373.
- [12] K.L. Wang, S.H. McCray, D.D. Newbold, E.L. Cussler, Hollow fiber air drying, *J. Memb. Sci.* 72 (1992) 231–244. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)85051-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)85051-J).
- [13] L. Zhang, S. Huang, W. Zhang, Turbulent heat and mass transfer across a hollow fiber membrane bundle considering interactions between neighboring fibers, *Int. J. Heat Mass Transf.* 64 (2013) 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.04.035>.
- [14] X. Ye, M.D. Levan, Water transport properties of Nafion membranes Part I . Single-tube membrane module for air drying, *J. Memb. Sci.* 221 (2003) 147–161. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00255-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00255-2).
- [15] X. Ye, M.D. Levan, Water transport properties of Nafion membranes Part II . Multi-tube membrane module for air drying, *J. Memb. Sci.* 221 (2003) 163–173. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00256-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00256-4).
- [16] N. Moriyama, K. Haraya, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Evaluation of experimentally obtained permeance based on module simulation: How should permeance be evaluated?, *AIChE J.* 66 (2020). <https://doi.org/10.1002/aic.16250>.
- [17] T. Tsuru, K. Yamaguchi, T. Yoshioka, M. Asaeda, Methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors, *AIChE J.* 50 (2004) 2794–2805. <https://doi.org/10.1002/aic.10215>.
- [18] J. Catalano, T. Myezwa, M.G. De Angelis, M.G. Baschetti, G.C. Sarti, The effect of relative humidity on the gas permeability and swelling in PFSI membranes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 6308–6316. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.047>.
- [19] L. Olivieri, R. Trichkov, D. Pizzi, L. Merlo, M.G. Baschetti, The effect of pressure and mixed gas composition on humid CO₂ and hydrocarbons permeation in Aquivion® PFSA, *J. Memb. Sci.* 566 (2018) 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.048>.

- [20] C.Y. Wang, E. Mercer, F. Kamranvand, L. Williams, A. Kolios, A. Parker, S. Tyrrel, E. Cartmell, E.J. McAdam, Tube-side mass transfer for hollow fibre membrane contactors operated in the low Graetz range, *J. Memb. Sci.* 523 (2017) 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.049>.
- [21] M.J. Costello, A.G. Fane, P.A. Hogan, R.W. Schofield, The effect of shell side hydrodynamics on the performance of axial flow hollow fibre modules, *J. Memb. Sci.* 80 (1993) 1–11. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85127-I](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85127-I).
- [22] T. Nishimura, K. Funatsu, Structure Optimization of Gas Separation Membrane Module, *J. Comput. Aided Chem.* 8 (2007) 92–102.
- [23] P. Hao, G. Lipscom, Glenn, The Effect of Sweep Uniformity on Gas Dehydration Module Performance, in: Y. Yampolskii, B. Freeman (Eds.), *Membr. Gas Sep.*, Willey, UK, 2010: pp. 333–353.
- [24] L.Z. Zhang, Heat and mass transfer in a randomly packed hollow fiber membrane module: A fractal model approach, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 2921–2931. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.03.005>.

第5章 総括

5.1 結論

本論文は、パーフルオロスルホン酸除湿膜の総合的評価を目的とした。評価には実用を考慮し、市販パーフルオロスルホン酸除湿中空膜で使用される中空(キャピラリー)膜を使用した。評価は膜単体のみでなく、モジュールでも評価を行い、除湿性能に及ぼす広範囲(操作温度、相対湿度、流量、スイープ方式など)での条件を適用して評価を行い、下述の結論を得た。

まず、パーフルオロスルホン酸中空膜の単体としての除湿性能評価を行った。既存研究ではパーフルオロスルホン酸膜は、水蒸気透過性能が温度湿度依存性を持つにも関わらず、その評価は非平衡状態での条件であった。擬平衡状態での水蒸気透過性能測定を行うために、膜間の相対湿度差が、可能な限り最小となる評価条件を検討した。まず、膜軸方向の相対湿度変化を小さくするために、膜長さを 80mm と短くしたテストモジュールモジュールを用いた。フィード側相対湿度に対して、テストモジュールで測定される水蒸気透過率が、擬平衡状態となるよう、フィード側供給流量が、スイープ側供給流量に対して過多となり、フィード側とスイープ側の供給相対湿度差が可能な限り小さい条件を検討した。フィード側流量 10 L(std)/min, スイープ側流量 1 L(std)/min, 膜間の相対湿度差 20%を有効膜面積, 測定精度から最適条件とした。操作温度 10–40 °C, 供給ガス相対湿度 0–90%の広範囲の水蒸気透過性能測定を行い, 10, 20°C の高湿度域で, $10^{-5} \text{ mol / (m}^2 \text{ s Pa)}$ 程度の高い水蒸気透過率を得た。また, 水蒸気透過率は温度が低くなるほど, 相対湿度が高くなるほど, 増加した。一方で, 除湿膜モジュールは様々な状況で使用されるため供給ガス種依存性を検討したところ, CO_2 ガスを供給した際に, 水蒸気透過率が減少した。 CO_2 ガスの水蒸気透過率への影響は特に高湿度域で大きく, CO_2 :Air 供給比率を 0:10 から 1:9 としただけで, 約 20%の水蒸気透過率が減少した。

パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は, 操作温度が低くなるほど, 相対湿度が増加するほど増加する温度湿度依存性に関して, パーフルオロスルホン酸中空膜が緻密な高分子膜であることを利用して, 溶解拡散則に従って解析を行った。水蒸気溶解度係数を求めるために, パーフルオロスルホン酸中空膜の含水率(含水量/膜乾燥重量)を重量法によって測定した。得られた含水率は, 相対湿度によって整理され, 相対湿度 50%を起点とする特徴的なシグモイド型を示した。含水率を供給水蒸気圧で標準化して得た水蒸気溶解度係数は, 操作温度が低くなるほど増加し, 相対湿度依存性は, 低湿度(30% RH 以下)域, 高湿度(70% RH 以上)域では増加したものの, それ以外では, 大きな差は生じなかった。一方で, 水蒸気拡散係数は溶解拡散則($P=SD$)に従い, 測定した水蒸気透過率と溶解度係数から求め, 操作温度が高いほど, 相対湿度が増加するほど, 増加した。水蒸気溶解度係数, 拡散係数ともにアレニウスプロットに従うと, いずれも相対湿度によらず傾きは一致した。見かけの活性化エネルギーの平均値は, それぞれ -42.7kJ/mol , 15.1kJ/mol を示し, 絶対値から, 水蒸気透過率の温度依存性は, 溶解度係数の影響が支配的であることが示された。水蒸気拡散係数は, 低湿度域と高湿度域では 10^2 の差が生じたのに対し, 水蒸気溶解度係数では, 湿度による大きな差は生じなかった。よって, 水蒸気透過率の相対湿度依存性

は、水蒸気拡散係数の影響が大きいことが示された。溶解度係数と水蒸気拡散係数のアレニウスプロットを用い、詳細な水蒸気透過率を定式化した。温度湿度によって膜軸方向で水蒸気透過率が変化する除湿膜モジュールの出口相対湿度予測を検討した。広範囲の操作温度(10–40 °C)、相対湿度(0–90%)、膜間の相対湿度差が大きい条件、異なるスイープ方式(外部、自己)においても実験値と計算値は良好に一致した。本研究にて提案する、膜軸方向で水蒸気透過率が変化する除湿シミュレーションの有用性を示した。

有効長の短い(80 mm)テストモジュールから得た、パーフルオロスルホン酸中空膜の基礎的な除湿特性の応用例とし、市販除湿膜モジュールの除湿性能評価を行った。膜モジュールは、外径: 3.0 mm / 内径: 2.5 mm の膜を 1 本使用したシングル膜モジュールと、外径: 0.58 mm / 内径: 0.36 mm の膜を複数本使用(膜束)したマルチ膜モジュールを対象とした。膜(モジュール)軸方向で、水蒸気透過率が変化する出口相対湿度予測が、有効膜面積の大きい市販膜モジュールでも有効か検証した。市販膜モジュール性能は、フィード入口流量を減少させるほど、出口ガス相対湿度が低くなる(除湿度が向上)ことがシングル、マルチ膜モジュール共に示された。広範囲の条件(操作温度(10–40 °C)、異なるスイープ方式(外部、自己)、供給流量、有効膜面積)で、実験値と計算値の出口相対湿度を比較した。フィード側供給相対湿度 90%に対して、出口側相対湿度が 10%と大きく変化する条件でも、実験値と計算値は良好な一致を示した。また、膜束構造のモジュールでは、膜が不規則に外筒シェル内に配置されるため、スイープ流が理想的に膜と接触せず、有効膜面積が減少する。そのため、膜配置の影響を考慮する必要があるが、膜面積に対する有効係数となる、接触効率を検討することで、良好な除湿シミュレーションが行えた。

5.2 本研究の展望

本研究では、パーフルオロスルホン酸中空膜の除湿性能評価を包括的に行ったが、本研究を基に今後様々な応用、展望が臨まれる。

本研究では、除湿膜モジュールが一般的に使用される、10–40 °C の評価を中心に行った。除湿膜モジュールは更に高温で使用される場合がある他、スチーム回収などの使用方法も、水蒸気透過膜の将来的な応用用途として期待される。ここで、パーフルオロスルホン酸膜のガラス点移転は、70 °C 付近と報告されており、ガラス点移転前後では、ガス透過性能が変化する可能性がある。よって、操作温度が高温の場合の、パーフルオロスルホン酸膜の基礎的な水蒸気透過性能が、今後重要視されると考えられる。

除湿膜は水蒸気透過膜であるため、加湿膜としての使用が可能である。特にパーフルオロスルホン酸膜を使用した加湿は、加湿源を水とした、パーバパーレーションを応用とした加湿方法が実用化されている。市販モジュールを用いた出口相対湿度予測が行われているが、水蒸気透過率の測定といった、基礎的な検討はほとんどない。本研究では、除湿用途でのパーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過性能の評価方法を最適化した。加湿用途でも同様に、膜特性を考慮した水蒸気透過性能の評価方法の構築が臨まれる。

優れた水蒸気透過性能を利用し、更なる除湿膜モジュールの開発、用途開拓が必要である。また、除湿に限らず、水蒸気透過膜モジュールとして、新規開発を行うことで、分離膜市場の発展のみならず、広く社会への貢献に繋がると考えられる。

除湿膜モジュールでは、自己スイーププロセスで使用されることが多く、この場合のスイープ流は製品ガスとならない動力である。そのため、除湿膜モジュールをより省エネルギーに使用するためには、スイープ流の削減を目指す必要性がある。省エネルギー化の実現は、膜やモジュール設計のみならず、使用環境(大気中)との湿度差を利用するなど、使用方法などを考慮した多角的な視点からの検討が必要である。パーフルオロスルホン酸膜の優れた水蒸気透過性能や、本研究で示した評価方法が、設計の一助となると考える。

また、水蒸気透過膜モジュールとしての展望は、水のみを膜が透過させることから、液体濃縮、大気中から水分のみを回収した、大気造水システムなど、パーフルオロスルホン酸膜の高い水蒸気透過率、ガスバリア性を活かしたモジュールへの応用が、今後検討可能である。

List of Publications

Published Papers:

- [1] **S. Suzuki**, N. Shoji, T. Tsuru, Performance evaluation of water vapor permeation through perfluorosulfonic acid capillary membranes, *Sep. Purif. Technol.* 266 (2021) 118508.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118508>.
- [2] **S. Suzuki**, T. Tsuru, Analysis and prediction of water vapor permeation through perfluorosulfonic acid membranes via the solution-diffusion model in a single-membrane dehumidifier module, *Sep. Purif. Technol.* 279 (2021) 119694.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119694>.
- [3] **鈴木翔**, 都留稔了, パーフルオロスルホン酸中空膜を用いた除湿モジュールの性能評価およびシミュレーション, 化学工学論文集, in press

Conference:

- [1] **S. Suzuki**, T. Tsuru, Dehumidification performance of perfluorosulfonic acid membranes: effect of temperature and humidity, International Congress on Membranes & Membrane Processes 2020, 7-11 December, 2020, Online (Host: London, UK).
- [2] **鈴木翔**, 正司信義, 都留稔了, パーフルオロスルホン酸中空膜の水蒸気透過率測定の最適化, 膜シンポジウム 2020, 2020年11月12-13日, オンライン開催(ホスト: 早稲田大学)
- [3] **鈴木翔**, 都留稔了, 溶解拡散モデルに基づいたパーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率の温度依存性の解析, 日本膜学会第43年会, 2021年6月4-5日, オンライン開催(ホスト: 早稲田大学)

謝辞

本論文の執筆，研究遂行にあたり，多くの方々からご支援を頂きました。関係くださったすべての方に，深く感謝いたします。

都留 稔了 教授には，常に厚く，親身なご指導を頂きました。研究と業務の両立が出来ず，研究が滞った際でも，進捗が遅い私に，常に適切な御助言をくださいました。心より感謝を申し上げます。

金指 正言 准教授，長澤 寛規 助教授および分離工学研究室の方々には，大学に通学できた回数は少なかったですが，お伺いした際，学会等の行事では，常に暖かく迎えてくださいました。深く御礼を申し上げます。

本研究は，私が社会人ドクターとして，博士課程に在籍し進めたものです。

本研究を行うきっかけをくださいました，また社内での多くのご調整を進めてくださいました，正司 信義 博士 (当時：AGC エンジニアリング(株)，メンブレン事業部長，現：AGC(株) 退職)に，厚く感謝を申し上げます。

また，本研究を業務の一環として認めて頂き，社内の資源を割くことを認めてくださいました，AGC エンジニアリング(株)の方々に，深く感謝を致します。特に，サンセップ部 技術グループの各員には，実験のご支援だけではなく，私が研究に時間を割く分の業務を肩代わりしてもらいました。皆様のサポートなしでは，研究が進捗しなかったことを実感しています。

最後に，研究を生活面，精神面で支えてくれた妻 祐香，長男 兼梧に感謝いたします。

2022 年 3 月

鈴木 翔