

[Research Note]

Dehumidification of Air Using Zeolite-filled Triethylene Glycol Liquid Membranes

Takashi KOJIMA^{†1)}, Hirotsugu SHIMIZU^{†2)}, and Akira ITO^{†2)*}^{†1)} Environmental Clinic of Niigata, Inc., Kawasaki 382-2, Nishikawa, Nishikanbara-gun, Niigata 959-0432, JAPAN^{†2)} Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Niigata University, Ikarashi 2-8050, Niigata 950-2181, JAPAN

(Received May 12, 2004)

Zeolite-filled liquid membranes were prepared by coating zeolite particles (2–3 μm) and triethylene glycol (TEG) mixture on a hydrophobic microporous membrane. Permeation experiments for the dehumidification of air were conducted using the zeolite-filled liquid membranes under reduced pressure at the permeate side. To reduce the air permeation rate to suitable levels, the membrane thickness should be over 300 μm . The dehumidification performance of the zeolite-filled membrane was comparable to the supported liquid membrane using TEG liquid. The ideal separation factor of water vapor over air was 25 for the zeolite 3A (60 wt%)-TEG liquid membrane. The present zeolite-liquid membrane has advantages in membrane preparation and durability compared to the supported liquid membrane or zeolite-filled polymer membrane.

Keywords

Zeolite, Triethylene glycol, Dehumidification, Membrane

緒言

ゼオライトは水蒸気吸着性が大きく、吸着材として空気乾燥・除湿に使用されるが、ゼオライトを分離膜として使用できれば連続操作のできる除湿膜となり得る。最近ではゼオライトを膜状に合成する技術も開発されつつあるが、粒子状のゼオライトをポリマー等と混合して製膜にする方法は、簡便にゼオライト膜を作成する方法である。前報¹⁾ではゼオライト粒子を吸着性の高分子に混入して膜とする方法とその除湿性能を検討した。本研究ではトリエチレングリコール液体膜による除湿法²⁾の結果を応用して、トリエチレングリコール液とゼオライトを混合して膜状にし、その除湿性能を調べた。

1. 膜の構成と実験方法

トリエチレングリコール（以下、TEGと略称）に各種ゼオライト粒子（水澤化学工業（株）製、粒子径2–3 μm ）を42–60 wt%の割合で混ぜ、ペースト状の混合液とした。Fig. 1にゼオライト3Aを42 wt%混合したTEG液と各純成分との吸着性を比較した。これは大気圧空気を密閉し、容器内の湿度を各種塩の飽和水溶液により調整して、その中に設置した材料の重量変化から求めたものである。材料の初期乾燥はゼオライトについては120°Cで6時間保持し、TEGは真空乾燥した。図のようにゼオライト混合液はゼオライトとTEGとの中間の吸着性を示した。

このペースト状の混合液を疎水性多孔質膜（Millipore社のDurapel膜、細孔径0.2 μm 、多孔度70%、厚さ125 μm ）の表面に塗布して膜を作成した。塗布用ナイフのガイドの高さを変えることで塗布膜厚みを50–435 μm 間で調整した。TEG液は支持膜であるDurapel膜の細孔には侵入できないので、混合液は支持膜表面上に保持される。なお、Durapel膜は多孔度70%なので、支持多孔質膜の蒸気透過に及ぼす物質移動抵抗は無視

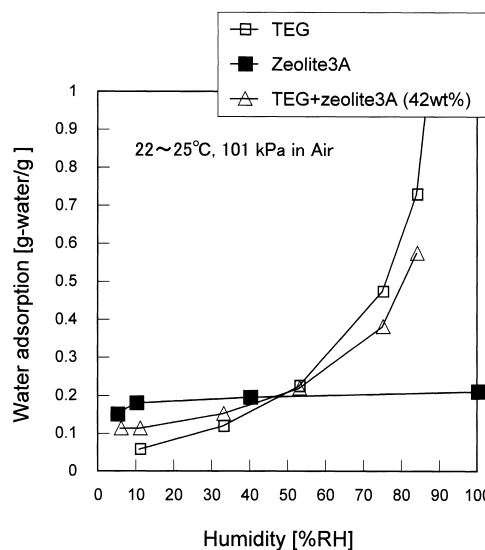


Fig. 1 Water-vapor Adsorption Isotherm of Membrane Materials

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: aito@eng.niigata-u.ac.jp

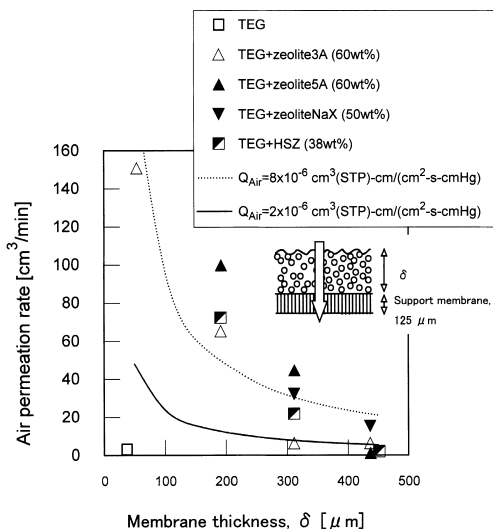


Fig. 2 Air Permeation Rate through Zeolite-triethylene Glycol (TEG) Membranes

できる²⁾。

この膜を膜面積 24 cm²の平膜セルに設置し、空気からの除湿性能を測定した。実験装置は前報^{1),2)}と同じである。所定の加湿空気 (約 60% RH) を大気圧で膜セルに供給し、膜の透過側を真空ポンプで 0.4 kPa 以下に保つ。膜セルの供給側入口および供給側出口空気の湿度を高分子薄膜センサー式湿度計 (VAISALA 製) で測定した。膜セルの供給側出口空気の湿度低下により膜の除湿性能を表した。また、入口・出口空気の流量変化から膜を通しての空気の透過量を測定した。測定は全て室温 (22~25℃) で行った。

2. 実験結果および考察

除湿膜では空気中の水蒸気は透過分離し、空気は透過しない必要がある。まず、空気の膜透過速度を検討したのが Fig. 2 である。ゼオライトの種類と塗布膜厚 δ とを変えて、膜の空気透過速度を示した。塗布膜厚みに反比例して空気の透過量が低下する。ゼオライト 3A 混入 TEG 膜では 300 μm 以上の膜厚みで、図中に比較した TEG 液体膜に近い程度まで空気透過速度を抑えることができた。図中の実線は空気の膜透過係数を一定とした場合の理論空気透過速度であるが、これと比較すると塗布膜が薄くなるほど空気透過係数は増加する。これはゼオライト粒子が膜内に均一に混合されておらず、膜内に粒子集合体が存在し、ショートパスとなって空気が透過するためと考えられる。膜厚みが 300 μm 以上あればこの影響が防止できるようなのである。

Fig. 3 でゼオライト 3A 60 wt% 混入 TEG 膜と TEG 液体膜²⁾の除湿性能を比較した。横軸の同一供給空気流量におけるデータ対が膜セル入口空気から出口空気への湿度低下、すなわち膜の除湿性能を表す。入口空気湿度は約 60% RH に保ち、供給空気流量を変えて除湿性能を示した。ゼオライト 3A 混入 TEG 膜 ($\delta=435 \mu\text{m}$) は TEG 液体膜と同程度の除湿性能を示した。薄い塗布膜 ($\delta=190 \mu\text{m}$) の方が除湿性能が大きかった。しかし、この場合は空気透過速度も大きい欠点がある。図中の実線は図

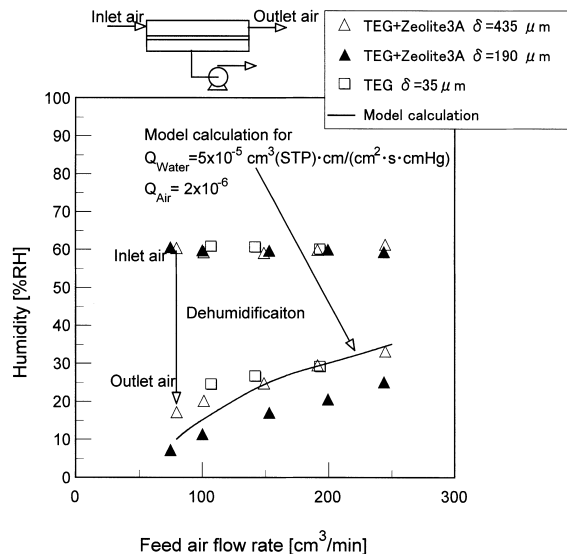


Fig. 3 Dehumidification of Air by Zeolite 3A (60 wt%) -triethylene Glycol (TEG) Membrane

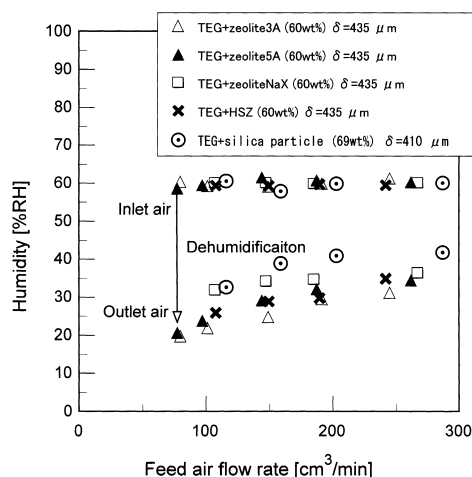


Fig. 4 Dehumidification of Air by Zeolite-triethylene Glycol (TEG) Membranes Using Four Types of Zeolite and Silica Particles

中に示した水蒸気、空気透過係数で計算した入口空気湿度 60% RH での除湿性能の理論値である²⁾ (供給側プラグフロー、透過側完全混合モデル。供給側の物質移動抵抗は無視した)。ほぼデータの絶対値および傾向を表しており、ゼオライト 3A 混入 TEG 膜 ($\delta=435 \mu\text{m}$) の水蒸気および空気の透過係数は図中の値、水蒸気/空気理想分離係数は約 25 と推定される。なお、前報¹⁾のカルボキシメチルセルロース (固体高分子) とゼオライト 4A 混合膜では分離係数は 6.5 であった。

Fig. 4 は混入するゼオライト種類の影響を示したものである (HSZ は東ソー (株) 製のハイシリカゼオライト HSZ-390HUA である)。どのゼオライトも除湿性能を示したが、特に最も細孔径の小さいゼオライト 3A 混入膜が最も除湿性能が良かった。図中には比較のためシリカ微粒子 (球形、粒子径 1.3~2.0

μm)を混入した TEG 膜の除湿性能も示した。この細孔のない粒子を混入した膜の除湿性能はゼオライト膜より低下したが、ある程度の除湿性能を示す。これは TEG 液体による除湿効果である。このことから、ゼオライト混入 TEG 膜の除湿性能にはゼオライト内の細孔による水蒸気吸着と TEG による水蒸気吸着がともに関与していると考えられる。

結 言

トリエチレングリコール (TEG) に種々のゼオライトを混入し、多孔質膜上に塗布して除湿用の膜とした。この膜の特徴として以下の点が挙げられる。

- (1) パースト状 (半固形) なので液体膜より耐久性がある。
- (2) ポリマー混合膜¹⁾ に比較して、溶媒が不要なので製膜が容易である。
- (3) 液体膜ほど薄膜化する必要がない。

この膜による平膜セルでの空気の除湿実験の結果、膜の除湿性能が TEG100% の液体膜と同様であることを示した。シリカ微粒子を混入した膜との比較より、ゼオライト混入 TEG 膜の

除湿性能には、TEG とゼオライト粒子内細孔の両方が寄与していると推察された。データ解析の結果、ゼオライト 3A を 60 wt% 混合した TEG 液体膜の水蒸気/空気分離係数は約 25 であった。

謝 辞

ゼオライト粒子は水澤化学工業(株)より、シリカ微粒子は信越石英(株)およびアドマテックス(株)より提供をいただいた。記して感謝申し上げます。

Nomenclatures

Q : permeability [cm³ (STP) cm/(cm²·s·cmHg)]
 δ : membrane thickness of zeolite membrane [μm]

References

- 1) Ito, A, Sasaki, H., Yonekura, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **41**, (3), 216 (1998).
- 2) Ito, A, *J. Membrane Sci.*, **175**, 35 (2000).

要 旨

ゼオライト混入トリエチレングリコール液体膜の除湿性能

古島 健^{†1)}, 清水 康嗣^{†2)}, 伊東 章^{†2)}

^{†1)} (有)新潟環境クリニック, 959-0432 新潟県西蒲原郡西川町川崎 382-2

^{†2)} 新潟大学工学部化学システム工学科, 950-2181 新潟市五十嵐 2-8050

トリエチレングリコール (TEG) とゼオライト粒子を混合して除湿膜として応用する方法を検討した。この膜は製膜の容易さと耐久性に利点がある。TEG に 3A, 5A など種々のゼオライト粒子 (粒径 2~3 μm) を 40~60 wt% 混入して、疎水性多孔質膜上に塗布して膜とした。これを平膜セルに設置し、透過側を真空にした透過操作により、空気からの除湿性能を検討した。空気の透過を抑えるためには膜の厚みが 300 μm 以上であることが必要であった。ゼオライト混入 TEG 膜の除湿性能は

トリエチレングリコール液体膜と同程度の良好なものであった。実験結果よりゼオライト 3A 60 wt% 混入 TEG 液体膜の水蒸気/空気分離係数は約 25 と推算された。比較のため行った細孔のないシリカ微粒子混合膜の結果と併せて、ゼオライト混入 TEG 膜の除湿性能にはゼオライト内の細孔による水蒸気の吸着と TEG による水蒸気吸着がともに関与していると考えられる。