

炭素膜モジュールによる CO₂/CH₄ 混合ガス分離の性能評価

日大生産工(院) ○石引 理智, 産総研 吉宗 美紀*, 産総研 原 重樹,

日大生産工 保科 貴亮, 日大生産工 辻 智也, 産総研 原谷 賢治

1. 緒言

バイオガスは有機性廃棄物からの発酵ガスであり、非枯渇性の再生可能資源として注目されている。バイオガスの主成分は50~75%のCH₄、25~50%のCO₂であり、その他微量なN₂、H₂、H₂S、H₂Oなどを含んでいる。そのため発熱量が低く、燃料として用いるためにはCO₂とCH₄を分離する必要がある。我々は、バイオガスに適応可能なガス分離膜として炭素膜に注目した。炭素膜は、0.3-0.5 nmの細孔径を有し、これを利用した分子ふるい機構によりガス分離において高い性能を示す[1]。また、炭素膜は耐薬品性に優れており、バイオガス分離に適している。

本研究では、炭素膜素材としてスルホン化ポリフェニレンオキシド (SPPO) を用いて炭素膜モジュールを作製し、CO₂/CH₄ 分離性能に与える濃度、圧力、供給圧力等の実験条件の影響を評価した。

2. 実験方法

本研究で用いた中空糸炭素膜は、SPPO 高分子膜を真空下、600℃で 2 時間焼成することで作成した[2]。この炭素膜 200 本を用いて評価用の膜モジュールを作成した (膜面積 259 cm²)。作成した膜モジュールの基本性能を評価するため、測定温度を 90℃、50℃、25℃とし、Time-lag 法により各種純ガス (He, H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄) の透過速度を測定した。また、濃度の異なる (20, 40, 60, 80 vol.%) CO₂/CH₄ 混合ガスを用いて測定温度 90℃、50℃、25℃とし、測定圧力を供給圧 0.1 MPa、低圧側 10⁻⁴ MPa (真空引き) という条件で分離試験を行った。さらに、圧力の影響を観測するため

に供給圧力を 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 MPa とした場合のガス分離試験を行った。供給ガス、透過ガス、未透過ガスの組成はガスクロマトグラフィーにより分析した。

3. 結果および考察

炭素膜モジュールのガス透過特性

図 1 に 90℃、50℃、25℃における各種純ガスを供給した場合の分子サイズに対する透過速度の関係を示した。炭素膜は分子の大きさに依存した分子ふるい型の透過挙動を示しており、高温ほど透過速度が大きくなることが確認された。90℃、50℃、25℃におけるCO₂/CH₄理想分離係数はそれぞれ、64、136、227であり測定温度が下がるにつれて理想分離係数が高くなった。この値はHarasimowiczらが行ったポリイミド膜を用いた透過試験の結果 (試験温度40℃における理想分離係数は15) より大きく、炭素膜は比較的高い分離性能を示すことが分かった[3]。

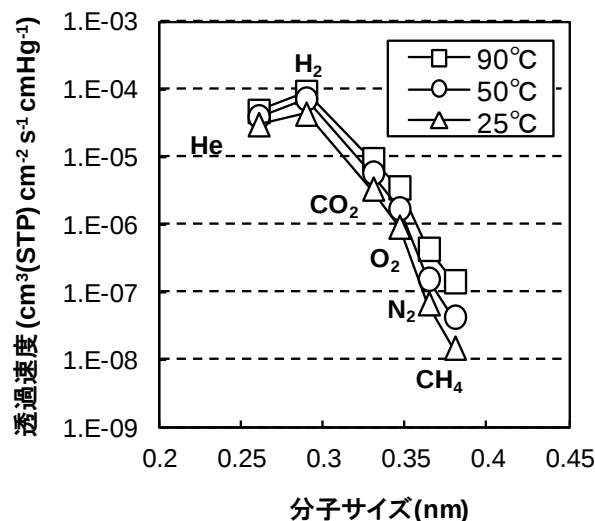


図 1 分子サイズに対する透過速度の関係

CO₂/CH₄ mixed gas separation performance of the carbon hollow fiber membrane module

Masanori ISHIBIKI, Miki YOSHIMUNE, Shigeki HARA, Takaaki HOSHINA, Tomoya TUJI, Kenji HARAYA

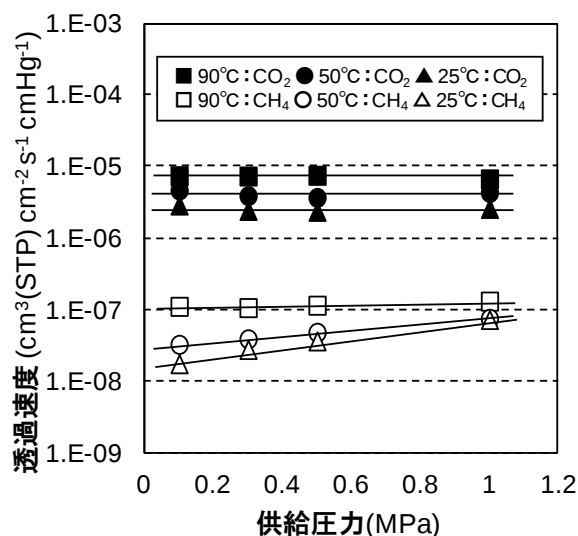


図2 40 vol.%CO₂/CH₄混合ガス供給における供給圧力と透過速度の関係

炭素膜モジュールの供給ガス圧力依存性

図2に、CO₂濃度40 vol.%混合ガスを供給したときの供給圧力と透過速度の関係を示した。CO₂透過速度は温度、圧力の変化を受けず一定の値を示した。一方、CH₄透過速度は低温域で高圧ほど上昇した。そのため、測定温度90℃では、理想分離係数はほぼ一定の値を示したが、50℃、25℃では圧力の増加に伴い理想分離係数が減少した。CH₄透過速度の増加は純ガスを供給した場合でも観測されていることから、この現象は、わずかな欠陥の影響を受けているものと推察される。

炭素膜モジュールの濃度依存性

図3に0.1 MPaにおける供給CO₂濃度に対する透過速度の関係をプロットした。供給CO₂濃度0 vol.%はCH₄純ガス、供給CO₂濃度100 vol.%はCO₂純ガスの結果を示している。まず、純ガスと混合ガスの結果を比較する。CO₂透過速度は純ガス、混合ガスともにほぼ一定の値を示した。一方、CH₄透過速度は90℃の場合ほぼ一定の値を示すも、測定温度の低下につれて透過速度がわずかに低下した。次に、供給CO₂濃度の変化に対する透過速度の測定結果を比較すると、CO₂透過速度は濃度、温度に関係なくほぼ一定の値を示すことが分かった。一方、CH₄透過速度は低温でCO₂濃度が高くなる

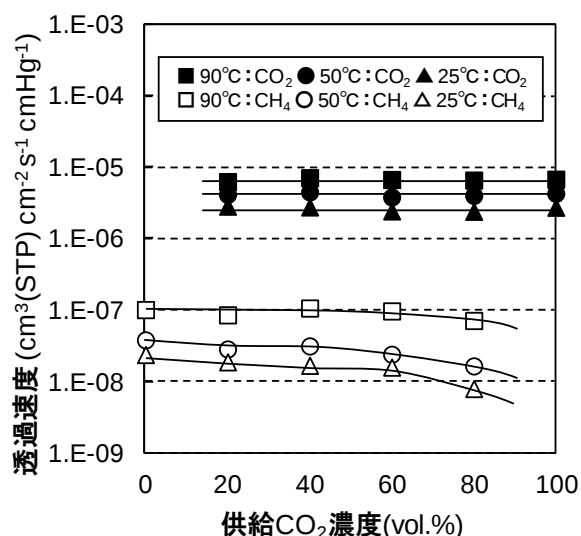


図3 供給CO₂濃度に対する透過速度の関係

につれて透過速度が低下した。このとき理想分離係数は25℃の場合CO₂濃度20 vol.%で152、CO₂濃度80 vol.%で305と上昇した。これは、凝縮性の高いCO₂がCH₄の透過を阻害したことによりCO₂選択性が向上したためと推察される。

4. まとめ

本研究で用いた中空糸炭素膜モジュールの基本性能は、Harasimowicz らが行ったポリイミド膜を用いた透過試験の結果より高い分離性能を示していた。CO₂透過速度は、測定温度を変化させても供給圧力、供給CO₂濃度に対し一定の値を示した。また、CH₄透過速度は高温域の場合、圧力、供給CO₂濃度に依存せず、一定の値を示した。

以上の事から、この中空糸炭素膜モジュールは試験温度90℃でガス分離を行うことによって安定した分離を行うことができ、バイオガス分離の適用に有望である。

参考文献

- [1] P. J. Williams, W. J. Koros, "Advanced Membrane Technology and Applications", John Wiley & Sons, Inc., pp. 599-631 (2008).
- [2] Miki Yoshimune, Kenji Haraya, *Sep. Purif. Technol.*, 75, pp. 193-197 (2010).
- [3] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska, A.G. Chmielewski, *J. Hazardous Materials* 144, pp. 698-702 (2007).