[Research Note]

Olefin Gas Dehydration Using Carbon Hollow Fiber Membranes
Derived from Sulfonated Poly(phenyl oxide)

Miki YOSHIMUNE* and Kenji HARAYA

Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received October 19, 2010)

Selective membrane separation of saturated water vapor from olefin gas such as ethylene and propylene has been investigated using two types of carbon hollow fiber membranes. One is prepared by the pyrolysis of sulfonated poly(phenylene oxide) (H-SPPO) at 600°C of which pore size is 0.4–0.45 nm, and another is prepared using sodium substituted SPPO (Na-SPPO) of which pore size is 0.3–0.35 nm. The membrane pore size was found to have a significant effect on the olefin gas dehydration performance and the latter carbon membrane showed superior performance due to the higher ideal selectivity of water vapor with respect to ethylene or propylene. This carbon membrane selectively permeated 95% of water vapor in feed stream (4.4 vol%) at a feed flow rate of 30 L·m⁻²·min⁻¹. It was revealed that the permeation amount of water vapor increased with increasing feed pressure. At a feed pressure of 0.5 MPa, more than 97% of the propylene gas dehydration ratio was obtained with good resistance against olefin gases.

Keywords

Membrane separation, Carbon membrane, Gas dehydration

1. 緒 言

エチレンとプロピレンは、工業生産量がともに年間500万トン以上ある化学産業に欠かせない基幹化学物質である。近年、次世代型のエネルギー利用社会の実現を目指してバイオマス資源を用いたバイオマスエチレンやバイオマスプロピレンの製造技術の開発がなされており、今後その生産量は増加すると考えられる。バイオマスエチレンやバイオマスプロピレンは、一般にバイオマスエタノールの脱水反応により得られるが、エチレンと等量で発生する水の分離が新たな課題として挙げられる。現在、ガスの脱水分離にはモレキュラーシーブを用いた吸着法が主に用いられているが、吸着剤の再生に熱を必要とすることや大型の装置が必要となるなどの課題がある。一方、膜分離法は分離機能を持つ膜を用いて、圧力差あるいは濃度差を駆動力とする分離方法であり、連続運転が可能で再生処理を必要としない利点を持つことから、システムの小型化、省エネルギー化が期待できる。これまでに空気の除湿用の分離膜として、ポリイミドやフッ素樹脂などの高分子系の分離膜が市販されているが、高分子膜は一般に二酸化炭素やプロピレンのような凝縮性ガスを高压で供給すると可塑化により膜の分離性能が低下するため、オレフィンガスの脱水に高分子膜が検討された例は少ない^{1)–3)}。

カーボン膜（炭素膜）は、アモルファルカーボンにより形成

される分離膜であり、カーボンに特徴的な0.3–0.5 nmの微細孔を利用した分子ふるい効果によって優れたガス分離性能を示すことが知られている^{4)–6)}。また、カーボン膜は無機膜の特長である耐薬品性や耐熱性も有しているため、高压のオレフィンガス雰囲気下で可塑化が起こりにくく、安定に使用が可能であると期待される。我々はこれまでに安価なポリフェニレンオキシド（PPO）を原料とする中空糸状カーボン膜の開発を行っており、優れたガス分離性能を示すことを報告してきた^{7)–10)}。本研究では、細孔径の異なる二種類の中空糸カーボン膜を用いてガスの脱水試験を行い、オレフィンガス脱水用途への適用可能性を評価した。

2. 実 験

2.1. 中空糸カーボン膜の作製

中空糸カーボン膜の前駆体高分子には、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) (PPO, SABIC イノベティブプラスチックス社製) から既報に従って合成したH型とNa型のスルホン化ポリフェニレンオキシド (H-SPPO, Na-SPPO) を用いた^{11),12)}。合成スキームをFig. 1に示す。スルホン酸基の置換率(*m/n*)は0.3–0.35となるように調整した。得られた高分子をジメチルアセトアミドとメタノールの重量比1:1混合溶媒に溶解させて、高分子濃度が28 wt%の製膜溶液を作製し、湿式法により中空糸高分子膜の紡糸を行った。これを乾燥させた後、膜の不融化处理として空气中280°Cで1時間焼成し、真空中600°Cで2時間炭化处理することで目的の中空糸カーボン膜を得た^{8),10)}。以下、H型SPPOカーボン膜をH-C600、Na型SPPO

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: m-yoshimune@aist.go.jp

Fig. 5 Plots of the Permeances against the Kinetic Diameters of the Gas Molecules for H-C600 and Na-C600 Measured at 30°C

0.4~0.45 nm であると見なすことができる¹³⁾。例外的に、凝縮性ガスである水蒸気、エチレン、プロピレンの透過速度は、類似サイズのガスの透過速度より大きくなっているが、これは分子ふるい効果に加えて、これらのガスの膜への吸着性や拡散性が大きいと考えられる^{14),15)}。水蒸気/エチレンおよび水蒸気/プロピレンの理想分離係数はそれぞれ3500、14,000であった。

一方で、Na-C600においては、水蒸気以外のガスの透過速度が大きく減少し、二酸化炭素 (0.33 nm) より大きな分子の透過は測定限界以下であったことから、Na-C600の細孔径は0.3~0.35 nmに縮小したことが分かる。また、水蒸気の透過速度はH-C600よりやや大きくなっており、Naイオンの導入により膜が親水化したことが示唆される。これは、Naイオンが炭化後もNa塩としてカーボン膜のマトリックス中や細孔表面に残存し、透過流路を小さくするとともに、膜の水蒸気との親和性を増大させたためと考えられる^{8),16)}。Na-C600の水蒸気/エチレンおよび水蒸気/プロピレンの理想分離係数は、水蒸気/二酸化炭素の理想分離係数 (1,000,000) 以上であることから、H-C600よりも非常に高い水蒸気選択性を有していることが分かった。さらに、カーボン膜は高分子膜の文献値に比べて、同程度の水蒸気選択性で水蒸気透過速度は100倍以上であることから、優れた膜性能を有することが明らかとなった^{1)~3)}。

3.2. 中空糸カーボン膜モジュールを用いたオレフィンの脱水

H-C600の膜モジュールを用いた30°Cにおける種々のガス(分子サイズ: ヘリウム<二酸化炭素<窒素<エチレン<プロピレン)の脱水試験結果をFig. 6に示した。Fig. 6(a)は膜面積あたりのガス供給流量に対する出口側水蒸気濃度 (x_{ret}) の変化を示し、Fig. 6(b)はEq. (3)により算出した脱水率 (%) を示している。供給ガスの水蒸気濃度 (x_{feed}) は30°Cの飽和蒸気圧から算出した。分子サイズの小さいヘリウム、二酸化炭素、窒素においては、ガス供給流量が大きくなるにつれて出口側水

Fig. 6 Effects of the Gas Species on the Concentration of Water Vapor (x_{ret}) in Retentate Gas (a) and the Gas Dehydration Ratio (b) against the Feed Flow Rate per Membrane Area for H-C600 Carbon Membrane at 30°C

蒸気濃度が高くなり、脱水率が徐々に低下するが、脱水率は95%以上を示している。一方で、エチレンとプロピレンにおいては、ガス供給流量を増加させると出口側水蒸気濃度が大幅に増加しており、有効に脱水が行われていないことを示している。特にプロピレンに対しては、供給流量 $40 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ において脱水率が80%以下にまで低下した。この理由として、Fig. 5に示すようにプロピレンの透過速度が小さいため、カーボン膜の細孔を閉そくしたまま水蒸気の透過を抑制する透過阻害の影響が考えられる。

Fig. 7に、Na-C600の膜モジュールを用いた30°Cにおける種々のガスの脱水試験結果を示した。Fig. 7(a)より、Na-C600を用いた場合は、二酸化炭素を除くガスに対して出口側水蒸気濃度 (x_{ret}) の変化がほぼ同じであり、H-C600の場合と異なりプロピレンに対する脱水性能の低下は観測されなかった。また、Fig. 7(b)からNa-C600では、エチレンとプロピレンに対しても供給流量 $40 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ において脱水率93%以上を得ることができた。これは、Na-C600の細孔径が0.3~0.35 nmと小さくなったために、エチレンやプロピレンがカーボン膜の細孔を閉そくすることなく脱水が可能となったためと考えられる。Na-C600において、膜の細孔径とほぼ同じサイズの二酸化炭素 (0.33 nm) の脱水性能が低下していることも、二酸化炭素による水蒸気の透過阻害の影響を示唆しており、ガスの脱水性能はガスの分子サイズと膜の細孔径との関係に影響を受けることが

Fig. 7 Effects of the Gas Species on the Concentration of Water Vapor (x_{ret}) in Retentate Gas (a) and the Gas Dehydration Ratio (b) against the Feed Flow Rate per Membrane Area for Na-C600 Carbon Membrane at 30°C

明らかとなった。以上の結果より、本研究で目的とするオレフィンガスの脱水には、細孔径0.3~0.35 nmのNa-C600が適しているということが分かった。

3.3. プロピレンガスの脱水における供給圧力依存性

Fig. 8に、Na-C600を用いたプロピレンガスの脱水における供給圧力依存性を示した。供給流量 $34 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ と比較すると、供給圧力が大きくなるほど出口側の水蒸気濃度は0.20から0.014 vol%まで減少し、脱水率は95.4から98.4%に向上した。また、供給圧力0.5 MPaにおいては、供給流量を増加させても出口水蒸気濃度の変化は小さく、供給流量 $70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ においても97%以上の脱水率を得ることが可能であった。さらに、すべての実験条件において、膜を透過したプロピレンガス量は供給プロピレンガス量に対して1%以下であったことから、Fig. 5に示したNa-C600の高い水蒸気選択性が脱水試験においても維持されていることも確認された。

4. まとめ

本研究では、エチレンやプロピレンのようなオレフィンガスの脱水に、カーボン膜を用いた膜分離法の適用を検討した。細孔径0.4~0.45 nmのH-C600では十分なガス脱水性能を得ることができなかったが、細孔径0.3~0.35 nmのNa-C600を用いることで高選択的にオレフィンガスの脱水が可能であることを見出した。Na-C600は、供給圧力を増加させると脱水率も向上し、

Fig. 8 Effect of the Differential Pressure on the Propylene Gas Dehydration Performance: the concentration of water vapor (x_{ret}) in retentate gas (a) and the gas dehydration ratio (b) against the feed flow rate per membrane area for Na-C600 carbon membrane at 30°C

供給圧力0.5 MPa、供給流量 $70 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ において98%以上の脱水率を得ることができた。このように、Na-C600はプロピレンガスによって可塑化することなく優れた脱水性能を示すことから、オレフィンガス脱水用の分離膜として有望である。

謝 辞

本研究は、平成22年度NEDO委託事業「バイオマスエネルギー等高効率転換技術開発」の一環として実施しました。ここに感謝の意を表します。

References

- 1) Pan, F. S., Jia, H. P., Jiang, Z. Y., Zheng, X. H., Wang, J. T., Cui, L., *J. Membr. Sci.*, **323**, 395 (2008).
- 2) Pan, F. S., Jia, H. P., Jiang, Z. Y., Zheng, X. H., *J. Membr. Sci.*, **325**, 727 (2008).
- 3) Cheng, Q. L., Pan, F. S., Chen, B., Jiang, Z. Y., *J. Membr. Sci.*, **363**, 316 (2010).
- 4) Williams, P. J., Koros, W. J., "Advanced Membrane Technology and Applications," eds. by Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. S. W., Matsuura, T., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2008), p. 599-632.
- 5) Saufi, S. M., Ismail, A. F., *Carbon*, **42**, 241 (2004).
- 6) Ismail, A. F., David, L. I. B., *J. Membr. Sci.*, **193**, 1 (2001).
- 7) Yoshimune, M., Fujiwara, I., Suda, H., Haraya, K., *Chem. Lett.*, 958 (2005).

- 8) Yoshimune, M., Fujiwara, I., Suda, H., Haraya, K., *Desalination*, **193**, 66 (2005).
- 9) Yoshimune, M., Fujiwara, I., Haraya, K., *Carbon*, **45**, 553 (2005).
- 10) Yoshimune, M., Haraya, K., *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 193 (2010).
- 11) Fu, H., Jia, L., Xu, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1399 (1994).
- 12) Huang, R. Y. M., Kim, J. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4017 (1984).
- 13) Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use," John Wiley & Sons, Inc., New York (1974), p. 633-645.
- 14) Dong, Y. R., Nakao, M., Nishiyama, N., Egashira, Y., Ueyama, K., *Sep. Purif. Technol.*, **73**, 2 (2010).
- 15) Okamoto, K., Yoshino, M., Noborio, K., Maeda, H., Tanaka, K., Kita, H., "Membrane Formation and Modification," eds. by Pinnau, I., Freeman, B. D., ACS Symposium Series 744, American Chemical Society, Washington DC (2000), p. 314-329.
- 16) Lie, J. A., Hägg, M. B., *Carbon*, **43**, 2600 (2005).

.....

要 旨

スルホン化ポリフェニレンオキシドを前駆体とする中空糸カーボン膜を用いたオレフィンガスの脱水

吉宗 美紀, 原谷 賢治

(独)産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門, 305-8565 茨城県つくば市東1-1-1中央第5

本研究では、エチレンやプロピレンなどのオレフィンガスからの選択的脱水に関して、二種類の中空糸カーボン膜の適用を検討した。一つは、スルホン化ポリフェニレンオキシド(H-SPPO)を600℃で炭化させて得られた細孔径0.4~0.45 nmのカーボン膜、もう一つはNa置換スルホン化ポリフェニレンオキシド(Na-SPPO)を用いて作製した細孔径0.3~0.35 nmのカーボン膜である。膜の細孔径がオレフィンガスの脱水性能に与える影響は大きく、後者のカーボン膜がエチレンやプロピレ

ンに対して水の理想分離係数が非常に高いために、優れた脱水性能を示すことが分かった。このカーボン膜は、膜面積あたりの供給ガス流量 $30 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ において、供給ガス中に含まれる4.4 vol%の水蒸気の95%を選択的に脱水することが可能であった。また、このカーボン膜はオレフィンガスに対して十分な耐性を有しており、供給圧力を増加させると脱水量も増加し、供給圧力0.5 MPaにおいて97%以上のプロピレンガス脱水率を得ることができた。

.....