●特集 : 気体・蒸気分離膜の実用化の現状と展望

炭酸ガス・水素ガス分離膜と装置

楠 木 喜 博

宇部興産(株) 高分子研究所 ☎ 290 市原市五井南海岸 8-1

Preparation and Application of Carbon Dioxide Separation Membrane and Hydrogen Separation Membrane

Yoshihiro Kusuki

Polymer Laboratory, UBE Industries, LTD.
8-1 Goi-Minamikaigan Ichihara Chiba 290, Japan

The new polyimide hollow fiber membranes for carbon dioxide separation and hydrogen separation membrane were developed.

These membranes are applied to oil refinery, chemical process, natural gas treatment and landfill gas upgrading.

Key words : membrane/hydrogen separation/carbon dioxide separation

1. はじめに

ガス分離分野において最初に実用化された膜は水素分離膜であった。これをきっかけにして数多くの膜材料が開発され、そのうちいくつかが実用化された。

芳香族ポリイミドは現存する有機高分子の中で最も耐熱性に優れ、さらに優れた耐溶剤性、機械的性質、ガスの高分離性を有している。このことは、おうおうにして加工性の低下を伴うのが常であった。当社が開発した BPDA ベースのポリイミドはポリイミドの優れた特性に加え、1) フェノール系溶剤に可溶である、2) 紡糸性に優れている、3) 非対称性膜の成形が容易である等の特

長を有していた (Table 1)。この性質は、ガス分離膜素材として好ましい特性である。

水素分離膜あるいは炭酸ガス分離膜は、処理量も比較的大量で、分離性能と共に耐圧性、耐溶剤性などの性能も要求される。

本稿ではポリイミド膜の開発と特長、水素分離、炭酸ガス分離に対する要求特性、およびその特長が活かされている実用例について紹介する。

2. ポリイミド膜の製造技術

分離膜のガスの透過速度を大きくすることは膜の設計・製造の上で最も重要な技術開発の1つである。すなわち透過係数の大きい素材の探索と薄

膜化技術の開発がその対象となる。一般の無機ガスおよび低分子の炭化水素ガス（メタン，エタン等）の透過速度の差は膜中の拡散速度の差によるところが大きい。我々は¹⁾ ガラス状高分子中のガス拡散が高分子の運動性および凝集エネルギー密度 (CED) と相関のあることを見出した。このことにより，ポリマーの CED を計算することにより特定のガスのポリマー中の透過速度のおおよその値が予想でき，分子設計上有用となった。

膜形状としては中空糸，チューブラー，および

平膜タイプが挙げられる。Table 2 に各膜を圧力容器に充填したときの単位体積当たりの膜面積を示す²⁾。ガス分離膜の場合，水処理膜と異なり，膜面でのファウリングや濃度分極を考慮する必要がほとんどなく，最近では，平膜よりはむしろ単位体積当たりの膜面積の大きい中空糸が多く採用されている。実用化膜はガスの透過速度を大きくするために分離に寄与する緻密層をできるだけ薄くする工夫が成されている。当社のポリイミドガス分離膜はロエブ・スーリランが開発した乾湿式法に準じて製造されている。Fig. 1 にガス分

Table 1 Structure and characteristics of UBE's polyimide

UBEポリイミドの構造

UBEポリイミドの特長	
1)	特殊な溶媒に可溶である（ハロゲン化フェノール）
2)	紡糸性が良好である
3)	非対称性膜の製造が容易である

Table 2 Area/Volume utilization for follow fiber and flat membrane

膜形態	膜面積 (ft ² /ft ³)
中空糸	
外径： 50 μm	12,000
100	6,000
200	3,000
300	2,000
平膜，スパイラル	150~200
チューブラー	
外径： 0.5 inch	50

Fig. 1 Manufacturing process of polyimide hollow fiber membrane

Fig. 2 Preparation of Double layer asymmetric hollow fiber membrane

Fig. 4 Mode of flow pattern

離用ポリイミド中空糸膜の製造フローを示す。このようにして外径 300~600 μm 膜厚 60~150 μm の中空糸が作られる。

我々は³⁾、高圧条件下で高透過、高分離特性を示すポリイミド中空糸膜の製造法として複層紡糸技術を開発した。Fig. 2 に複層紡糸技術の概念を示す。二層スリット構造ノズルの外層から透過性、分離性に優れたポリイミドの紡糸溶液を、内層から機械的物性に優れたポリイミドの溶液を吐出して中空糸膜の製造を行うものである。Fig. 3 に複層膜破断面の SEM 写真を示す。この複層紡糸法により透過性、分離性に優れた膜素材の特長を保持したまま、耐圧性にも優れた分離膜の製造が可能になった。

3. モジュール化工程

ガス分離膜は、前にも述べたとおり、膜面での

Fig. 3 Cross section of Double layer hollow fiber membrane

Fig. 5 Hollow fiber membrane module (High pressure type)

ファウリングや濃度分極を考慮する必要がないため、プレフィルターなどの装置により膜表面の汚染を防止する工夫をすれば、膜の性能に応じた分離が可能となる。しかし、モジュールとして高性能を発揮するためには、ガスの流れ方、ショートパスの防止、膜の耐圧強度など、その他多くの因子を考慮したモジュールの設計が必要であり、数々の工夫が成されている。実用モジュールに想定されるガス流れの形式はおおよそ3通りが考えられる (Fig. 4 参照)。ここで最も効率の良い流れの形式は向流接触法 (カウンターカレント) である。そのため、理想的な向流になるようにモジュール構造と流れの設計が行われる。Fig. 5 に水素分離膜モジュールの概念を示す。シェル側に高圧のガスを供給し、透過速度の速い水素は膜を透過し、メタンや窒素など遅いガスはシェル側を通過して非透過ガスとして集められる。

4. 工業的応用例

4.1 水素分離膜

水素分離膜の用途は、プロセスガスからの水素回収、反応ガスの濃度調整、水素の高純度化が主な用途である。産業利用例を Table 3 に示す。石油は脱塩、脱水されたのち、原油精製装置に送られ、ガス、ガソリン、灯油の各成分と残油に分留される。液成分はさらに改質、分解、脱硫を経てさらに精留されて製品となる。このとき多量の水素を用いる場面があり、各反応系の廃ガスから膜を用いて水素を回収し、有効利用することが実用化されている。

4.1.1 石油精製オフガスの有効利用

水素は石油精製工程で大量に使用されている。従来精製未反応ガス（水素、炭化水素）はオフガ

スとして燃料に使用されてきた。しかし 50～80% の水素を含むガスを有効利用すればさらに利用価値が高まることになる。これまでに数多くの場面で水素の回収・有効利用が膜分離技術を用いて行われてきた。プラットフォームオフガスからの水素回収フローを Fig. 6 に、Table 4 にその運転の一例を示す。オフガス中にはガソリン蒸気が同伴するが、フィードガスを昇温することによりガソリン蒸気の凝縮を抑え、高い透過性を維持している。簡単な前処理だけで 73% の水素を純度 98%, 回収率 90% 以上で分離回収している。

接触改質 (CCR) における副生水素の回収利用の例を Fig. 7, Table 5 に示す。水素回収した残りのガスは燃料ガス、あるいはタービン用ガスとして用いられる。

Table 3 Application of hydrogen separation membrane

石油精製	接触改質, 水素化分解, 水素化精製 水素化脱硫等の工程ガスからの水素回収
化学工業	各種反応プロセスにおける H ₂ , CO 比率調整 メタノールプラントからの H ₂ 回収 アンモニアパージガスからの水素回収
コークス炉ガスからの水素回収	
天然ガスからの He 回収	
高純度水素の製造	

Table 4 Hydrogen recovery of platformer off gas

	フィード	回 収	残ガス
流量 Nm ³ /hr	7,340	4,940	2,400
圧力 kg/cm ² G	20	5	20
温度 °C	50	—	—
組成 モル%			
H ₂	73.1	98.6	20.4
C1	10.0	1.1	28.4
C2	7.9	0.3	23.6
C3～	9.0	—	27.6

Fig. 6 Process flow diagram of hydrogen recovery of platformer off gas

Table 5 Hydrogen recovery of CCR off gas

	CCR オフガス	生成ガス	ガスタービン
流量, Nm ³ /hr	13,140	10,640	2,500
圧力, kg/cm ² G	25.0	10.0	24.0
温度, °C	40	90	90
組成, vol%			
H ₂	89.8	98.5	52.7
C1	2.1	0.7	8.5
C2	3.8	0.7	17.2
C3+	4.3	0.1	21.6

H₂ 回収率 88.8%

Fig. 7 Process flow diagram of hydrogen recovery of CCR off gas

Fig. 8 H₂/CO ratio adjustment, H₂ separation and CO enrichment of synthesis gasesTable 6 H₂/CO ratio adjustment, H₂ reparation and CO enrichment of synthesis gases

番号	①	②	③	④
ガス流量, Nm ³ /hr	10,000	3,356	6,614	915
ガス圧力, kg/cm ² G	43.0	9.0	43.0	—
ガス温度, °C	50	45	50	45
組成, vol%				
H ₂	66	99.25	49.20	66.00
CO	33	0.62	49.36	32.97
CO ₂	0.2	0.13	0.24	0.63
CH ₄	0.8	0.00	0.12	0.40

化学工業における水素分離膜利用場面としては、反応系から排出されるガスからの水素回収やオキシ合成用ガスの濃度調整が主である。Fig. 8, Table 6 にポリイミド膜を用いたオキシ合成用ガスの製造フローの例を示す。システムリフォーマーから得られたガスを、膜を用いて H₂/CO が 1/1 の組成比のガスに比率調整し、残りの水素リッチなガスは水素原料として用い、他は供給ガスへとリサイクルしている。オキシ合成

用ガスは膜の非透過側のガスであり供給圧力がほぼ維持されているため再昇圧のエネルギーが少なくすみ、高圧ガスを取り扱うプロセスにおいては有利である。

4.2 炭酸ガス分離膜

主な用途は、天然ガス、バイオガス中の炭化水素と炭酸ガスの分離・カロリーアップ、石油三次回収 (EOR) における炭酸ガスの分離・回収である。分離対象は CO₂/CH₄ が中心である。炭酸ガスは高分子膜に対する溶解度が大きく、高圧使用の場合には可塑化作用のため分離係数が低下する場合がある。長期使用に耐える耐久性に優れた膜の選定が重要であり、ポリイミドはその有力な候補である。

4.2.1 天然ガスの脱炭酸

天然ガスは圧力 60~120 kgf/cm²、メタンを主成分とする炭化水素で、不純物として炭酸ガスの他に窒素、水分、微量の硫黄成分が含まれている。炭化水素が 98% 以上であれば水分を除去してそ

Table 7 Field test module and test condition for natural gas treatment

	Cellulose Acetate Membrane	Polyimide Membrane
Module	spiral-wound	hollow fiber
Inlet Volume MNm ³ d	50 (1.87 MMscfd)	50 (1.87 MMscfd)
Inlet Pressure bar	65 (940 psig)	65 (940 psig)
Inlet Temperature °C	43 (109 deg F)	70 (158 deg F)
CO ₂ % in Non-Permeate%	2	2
Permeate Volume MNm ³ d	11 (409 Mscfd)	10.5 (392 Mscfd)
Permeate Pressure bar	4.9 (71 psig)	4.9 (71 psig)

Feed Gas Component ; C1 83.89
 C2~ 7.76
 CO₂ 6.08
 Other 2.18

Fig. 9 CO₂ in Non-Permeate Versus Time

のままパイプラインで移送可能である。しかし CO₂ が許容量以上に含まれる場合、CO₂ は発熱量低下をもたらす上に、パイプラインの腐食の原因となる。CO₂ の除去には吸収法が知られているが、膜の性能の向上と共に運転コスト、設備コスト、メンテナンスの上から膜法の優位性が認められつつある。

Iwakami ら⁴⁾ は天然ガスの脱炭酸ガスを酢酸セルロース膜およびポリイミド膜を用いてテストした。Table 7 に操作条件を示す。6% の炭酸ガスを 2% 以下に脱炭酸する条件を設定して行われた結果、酢酸セルロース膜が 100 日程度で条件を達成できなくなったのに対し、ポリイミド膜については 2 年経過後においても 1.7% 以下に保つことができ、分離性、耐久性いずれも充分であった (Fig. 9)。

Table 8 Landfill gas treatment

	原料	セールスガス	オフガス
流量, Nm ³ /hr	350	217	133
圧力, kg/cm ² G	0	32	0.2
温度, °C	30	60	50
組成, vol%			
CO ₂	39	10.6	85.3
CH ₄	60	88	14.3
N ₂	0.9	1.3	0.3
O ₂	0.1	0.1	0.1
H ₂ O	飽和		

4.2.2 ランドフィルガスの脱炭酸

生活系廃棄物等の有機物を地中に埋立すると廃棄物は微生物によりメタンと炭酸ガスに分解される。発生するガスの成分は廃棄物成分の種類によるが、およそ CO₂ 40%, CH₄ 50%, N₂ 水蒸気, その他の微量ガス成分からなる⁵⁾。このガスから不純物である CO₂ その他を除去すれば良質の燃料ガスが得られる。利用可能な埋め立て地のガス発生量は数百～数千 Nm³/hr にすぎないが、その数は非常に多く、北米では数千箇所におよぶと言われている。北米やヨーロッパでは、ガス分離膜によるランドフィルガスの脱炭酸ガスプロセスが実用段階に入っている。ポリイミド膜を用いたランドフィルガスからの脱炭酸ガスの実例を Fig. 10, Table 8 に示す。炭酸ガス濃度を下げる目的で二段処理を行っている例もある。

Fig. 10 Process flow diagram of landfill gas treatment

5. おわりに

最近、環境問題が盛んに議論され、地球温暖化防止の方法論が数多く提案されている。重要なことの1つに、資源の有効利用と省エネルギーが挙げられる。水素分離、炭酸ガス分離の用例に見られるように、膜は資源の有効利用、省エネルギーの点からまさに打ってつけのプロセスと見なせる。今後このプロセスが幅広く採用され、環境改善の一助となることを期待している。

文 献

- 1) Y. Hirayama, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, K. Ninomiya, T. Sakakibara, T. Tamari, *J. Membrane Sci.*, **111**, 169, 183 (1996)
 - 2) R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, *Polymeric-gas separation membranes* p320 (1993) John wiley & sons, INC.
 - 3) 吉永利宗, 楠木喜博, 成形加工, **5** (10), 683, (1993)
 - 4) Y. Iwakami, Abstracts of the 1993 ICOM
 - 5) 例えば, R. Rautenbach, K. Welsch, *Desalination*, **90**, 193 (1993)
- (受付日 1996年6月11日 掲載決定7月2日)