

A104

高圧条件における多孔性セラミック膜のCO₂透過および分離特性

(広大工) ○ (正) 吉岡朋久*, (学) 糸口 聡, (正) 金指正言, (正) 都留稔了

はじめに

分離膜を利用したCO₂の分離・回収プロセスは、低コストの環境対策技術として期待されているが¹⁾、近年では、水性ガスシフト反応におけるH₂/CO₂、CO分離や天然ガスからのCO₂/CH₄分離など、室温から中温域で比較的高圧力下での操作が必要となるCO₂分離技術の開発が望まれている。支持体上に製膜された1 nm以下の超微細孔を有する多孔性無機膜は、機械的強度および耐熱性に優れるため、高圧条件下でのガス分離膜として有望と考えられ、本研究では、多孔性アモルファスシリカ薄膜におけるCO₂の高圧下(～4 MPa)でのCO₂透過機構とCO₂/N₂およびCO₂/CH₄分離特性について検討した。

1. 実験方法

多孔性シリカ膜をゾルゲル法により作製し²⁾、上流側0.2 MPa、下流側を大気開放として各種ガスの透過率を測定することで膜のキャラクタリゼーションを行った。次に、35 °Cから200 °Cにおいて上流圧力を0.2～4.1 MPaの範囲で変化させてCO₂の透過率を測定した。また、CO₂/CH₄またはCO₂/N₂混合ガス(9:1)の分離実験において、分離特性の下流圧力依存性(0.1～4.1 MPa)について検討した。

2. 実験結果および考察

Fig. 1に、本研究で用いたシリカ膜の200 °Cにおける各種ガス透過率の分子径依存性を示す。気体透過率比は、H₂/C₃H₈:3700、CO₂/CH₄:16であり、高い水素選択性を示したが、大きさが0.3 nm以上の分子についても分子篩性を有し、0.3～0.4 nm程度の細孔が存在していると考えられる。また、HeやH₂は活性化拡散、CO₂は表面拡散、N₂およびCH₄の透過率はKnudsenから活性化拡散的傾向を示し、ピンホールのない分離膜であった。

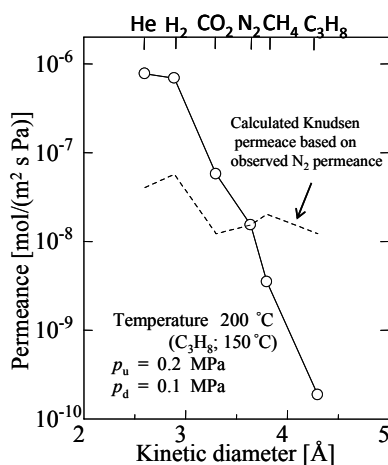


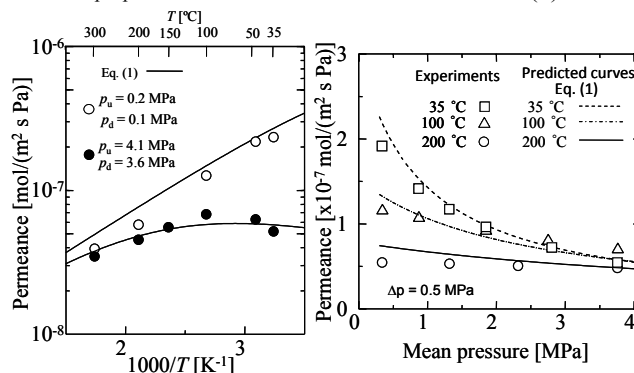
Fig.1 Permeance vs. kinetic diameter for several gas species.

Fig. 2に異なる操作圧力におけるCO₂透過率の温度依存性を示す。上流圧が0.2 MPaの場合、透過率は表面拡散的傾向を示したが、上流/下流圧が4.1/3.6 MPaでは極大値を有した。この透過特性は、CO₂のLangmuire的な吸着平衡関係³⁾、およびガス相とは異なる拡散性とその細孔内密度依存性を考慮したEq. (1)により、膜との相互作用や膜構造に起因する値をパラメータとして良好にフィッティング可能であった。これらのパラメータを用いてCO₂透過率の圧力依存性を推算すると、Fig. 3に示すように実測値の傾向と良好に一致した。CO₂の臨界温度(31 °C)以上でバルク的な細孔内凝縮が起こらない温度においても、1 MPaを超えるような操作圧力下では、細孔内への吸着・充填の影響により、拡散性がガス状態の透過からは偏寄することが示された。

$$Perm. = k_0' RT v_p \exp \left(-\alpha \left\{ \left(\frac{q}{v_p} \right) \Delta H_{evp} - E_p \right\} \frac{1}{RT} \right) \ln \left(\frac{1 + a p_u}{1 + a p_d} \right) \frac{1}{p_u - p_d}$$

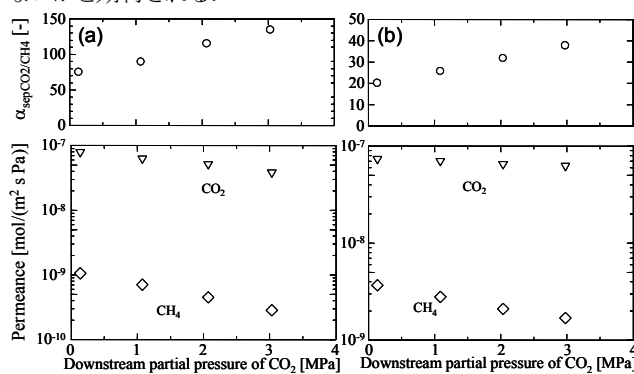
where $a = \frac{\exp(-E_p/RT)}{v_p RT}$, $q = \frac{a v_p p_{av}}{1 + a p_{av}}$

p_u, p_d : 上流・下流圧, v_p : 飽和吸着量 (1)

Fig.2 Temperature dependence of CO₂ permeance under two different pressure conditionsFig.3 Pressure dependence of CO₂ permeance under three different temperatures

供給ガス全圧 4.1 MPa のもとで、CO₂/CH₄ 混合ガス(CO₂:CH₄ = 9:1)分離時の各成分透過率およびCO₂/CH₄透過率比の下流CO₂分圧依存性をFig. 4に示す。下流全圧を0.1 MPaから3.6 MPaに増加させることにより、CO₂/CH₄透過率比は、35 °Cで2倍、100 °Cにおいても1.6倍となり、いずれの温度においても下流操作圧力の増加に伴って分離性の向上が認められた。高圧下で操作することにより、膜細孔内に選択吸着成分であるCO₂が高濃度で存在し、CH₄の透過を阻害したためと考えられる。CO₂選択性は劣るものの、CO₂/N₂混合ガス系においても同様な傾向が見られた。

低濃度、常圧下ではCO₂選択性がさほど高くない多孔膜においても、比較的高圧操作条件のもとCO₂濃度が高い混合ガスの分離を行う際には、効果的なCO₂分離が可能ではないかと期待される。

Fig.4 Downstream pressure dependence of CO₂ separation characteristics; CO₂/CH₄, p_u = 4.1 MPa, (a) 35 °C, (b) 100 °C

引用文献

- 平成9,10年度 NEDO 委託業務成果報告書, 二酸化炭素高温分離・回収再利用技術研究開発。
- 吉岡ら, 膜, **32**, 45 (2007)。
- 糸口ら, 化学工学会第74年会, E 309, 横浜 (2009)。

*e-mail : tom@hiroshima-u.ac.jp, Tel : 082-424-7719