

解説

酸性ガスの膜分離技術

(株)新日石総研 環境・製品技術調査部

たなか まさと
田中 眞人

1. はじめに

本稿では、JCCP (Japan Cooperation Center, Petroleum: 財団法人国際石油交流センター) の産油国石油産業等産業基盤整備事業の一つとして、新日石総研が参加している酸性ガスの膜分離技術に関する調査研究について紹介する。本事業は、経済産業省の補助金を受け、産油国との友好関係強化を上位目的として、UAE (United Arab Emirates: アラブ首長国連邦) 大学において研究が行われている。本研究は、2005年度から3年間はフェーズIとして実施され、2008年度からは更に3年間の予定でフェーズIIが実施されている。また、本研究については、京都工芸繊維大学・寺本正明名誉教授と神戸大学・松山秀人教授が、UAE大学に対して技術指導を行っている。

2. 研究の目的^{1~4)}

炭化水素ガスに含まれている酸性ガス (CO_2 、 H_2S など) は、一般に吸収塔においてアミン水溶液などを用いて分離・除去されている (図1参照)。酸性ガスを吸収した溶液は、再生塔において熱再生され、循環使用されている。このような従来プロセスは、エネルギーコストが高い、フォーミングや腐食が起りやすいなどの欠点を有している。

本研究では、これらの欠点を克服するため、従来プロセスの代替となる膜分離プロセスの開発を目的としている (図5参照)。この代替プロセスは、水素化精製装置のセパレーターガス、製油所のオフガス、原油生産の随伴ガス、原料天然ガス、燃料電池用水素などの精製に適用可能と考えられる。

3. 対象となる酸性ガス除去プロセス¹⁾

3.1 従来の吸収塔プロセス

本研究では、UAE国内のある酸性ガス除去プロセスを膜分離プロセスで代替することを想定している。図1に示すように、このプロセスの張込ガスは、 CO_2 と H_2S をそれぞれ数%含んでいる。既存プロセスは2段階の吸収塔からなっており、それぞれ K_2CO_3 水溶液とジエタノールアミン (DEA) 水溶液を用いている。 CO_2 と H_2S は、それぞれ1

段目で2,000 ppmと800 ppm、2段目で30 ppmと3 ppmまで除去される。

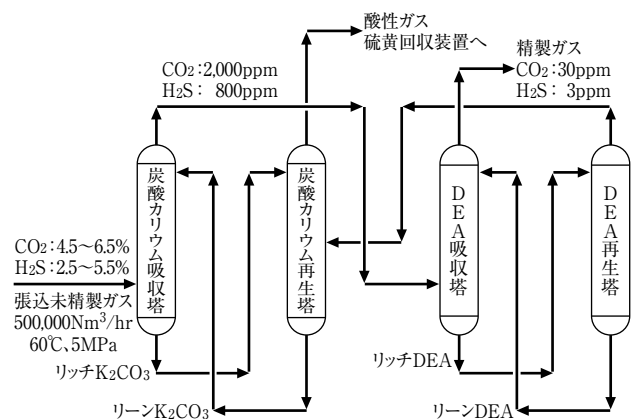


図1 代替を想定している従来の酸性ガス除去プロセス

3.2 開発する膜分離プロセス

(1) メンブレン・コンタクター

本研究で開発する膜分離プロセスは、メンブレン・コンタクターと呼ばれる膜モジュールを用いる。メンブレン・コンタクターには種々の構造・形式があるが、本研究では、図2⁵⁾に示すような中空糸膜を用いたコンタクターについて検討している。中空糸膜モジュールは、多管式熱交換器のような構造になっており、シェルと呼ばれる外筒の中にチューブに相当する多数の中空糸膜の束が収められている。

図3は、実験用メンブレン・コンタクターの一例である。直径約6 cm、長さ約20 cmのモジュールの中に中空糸が18,700本も入っている。図4は、ある中空糸膜の断面の電子顕微鏡写真である。中空糸膜は極細であり、この例では外径約0.3 mm、内径約0.2 mmとなっている。

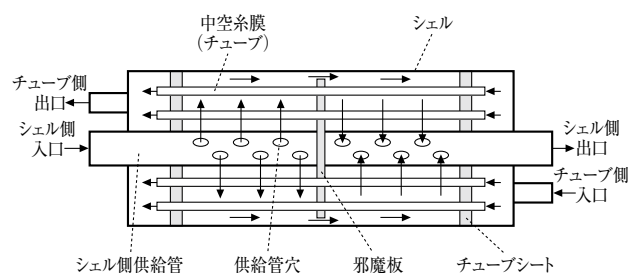


図2 クロスフロー型メンブレン・コンタクターの模式図



図3 実験用メンブレン・コンタクターの例

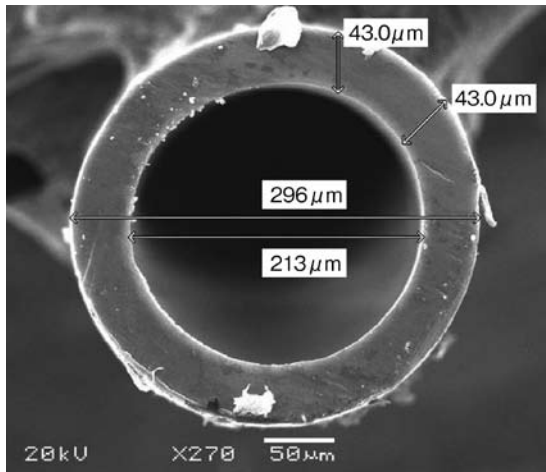


図4 中空糸膜の断面の電子顕微鏡写真

(2) 膜分離プロセス

図5は、メンブレン・コンタクターを用いた酸性ガス除去プロセスの概略フローである。

吸収側モジュールでは、中空糸膜の片側(図では内側=チューブ側)に吸収液を流し、もう一方の側(図では外側=シェル側)に未精製ガスを張り込む。ガスは、シェル内を流れながら、中空糸膜内に拡散し、膜の吸収液側界面に達して吸収液と接触する。吸収液と接触したガスは、物理的溶解と化学反応によって吸収される。吸収液は、酸性ガスの溶解度が高く可逆的に反応するが、炭化水素ガスはほとんど溶解せず反応しないものを選択する。その結果、炭化水素ガスと酸性ガスは、効率良く分離される。このようにしてガスは精製され、純度の高い炭化水素ガスが得られる。

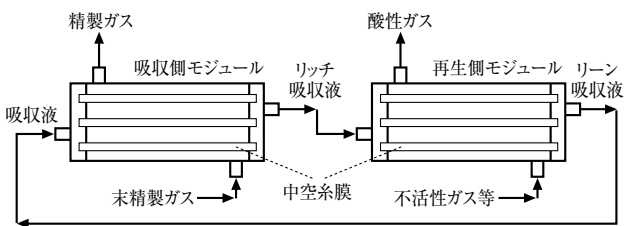


図5 メンブレン・コンタクターによる酸性ガス除去プロセス

一般にガス分離膜では、2種類以上のガス分子の膜に対する溶解・拡散性などの差によって分離を行う⁶⁾。この場合、膜の透過性を上げると選択性が低下する。これに

対して、上に述べたメンブレン・コンタクター法では、膜は主として気液界面を形成するために機能し、透過性と選択性は分離しようとする2種類以上のガスと吸収液との溶解度と反応性の差に主として依存する。したがって、高選択性を維持しつつ透過性を高めることができる⁷⁾。

一方、酸性ガスを吸収したリッチ吸収液は、再生側モジュールに送られ、再生(吸収液から酸性ガスを放出)される。再生の駆動力としては、圧力低下、昇温、超音波、不活性ガス・パージなどが考えられている。再生されたリーン吸収液は、吸収側モジュールに戻って循環使用される。

(3) 膜分離の利点と欠点⁵⁾

従来の吸収塔に比べ、膜分離技術およびメンブレン・コンタクターには次のような特徴・利点があり、設備・運転コストを低減できる可能性がある。

- (a) 一方の相が他方の相に分散することなく物質移動が起こる。つまり、気液混合せずに気液接触する。したがって、吸収後の相分離が不要である。
- (b) 気液混合しないので、エマルジョン生成、フォーミングなどが起こらない。
- (c) ガスと吸収液の流量を独立して制御できる。吸収塔では、フラッディングや偏流(チャンネルング)などによる制限がある。
- (d) 比気液界面積(装置単位容積当たりの気液接触面積)が非常に大きい(特に中空糸膜)。充填塔・棚段塔の $30 \sim 300\text{m}^{-1}$ に対し、膜は $1,500 \sim 6,000\text{m}^{-1}$ 。気/液流量によって接触面積が変わらない。
- (e) 物質移動特性が優れている。
- (f) したがって、装置容積が小さくなり、吸収液流量も少なくなる。

一方、欠点としては、シェル側で偏流が起こりやすい、膜の寿命に課題がある(ファウリング、機械的強度、化学的耐性)などが挙げられる。

4. 酸性ガス膜分離の実験的検討

4.1 CO₂ 除去実験^{1~4)}

メンブレン・コンタクターによる酸性ガス除去実験は、CO₂とCH₄の混合ガスを用いて常圧で開始し、代替を想定している既存プロセスの運転圧力5MPaにおける高压分離に成功した。これは、メンブレン・コンタクターによるガス分離の研究報告としては、世界で2番目に高い圧力である。

(1) 中空糸膜

中空糸膜としては、これまでに種々の市販高分子膜を用いてきた。アミン水溶液を用いてH₂S含有ガスを処理することを考慮すると、化学耐性などの特性からフッ素含有高分子が有望で、コストなどの観点からポリフッ化ビニリデン(PVDF)を最有力候補と考えている。膜の特性としては、化学耐性、コストに加え、機械的強度が十分大きいこと、接触面積が大となるように多孔度が大きいこと、疎水性が

高く細孔径が小さいことなどが求められる。疎水性が低い、または細孔径が大きい場合、吸収液が細孔内に浸入して膜は濡れる。液相拡散係数は気相拡散係数より4桁小さいので、膜が濡れると細孔内のガス移動抵抗が非常に大きくなる。したがって、細孔がガスで満たされる濡れない膜であることが重要である。UAE 大学では、2008 年度に中空糸膜製作装置を設置し、本研究に最適な中空糸膜を自作する体制を整えた。

(2) メンブレン・コンタクター

市販中空糸膜モジュールを用いて常圧実験を開始したが、実験に使える高圧用膜モジュールが市販されていないので、UAE 大学で自作することにした。後述するように、5MPa の高圧に耐える膜モジュールの製作に成功した。

(3) 吸収液

各中空糸膜モジュールによる実験は、水を吸収液として開始した。実験装置の安全性確認と基本的な酸性ガス分離挙動の把握が目的であるが、CO₂ は水に溶解しやすいので、かなりの物理吸収 (CO₂ 除去) が起こる。次に、各種水溶液を用いて溶解と化学反応が同時に起こる化学吸収による CO₂ 除去実験を行った。これまでに用いた吸収溶媒は、NaOH、K₂CO₃ やモノエタノールアミン (MEA)、DEA などのアミンである。

(4) 実験装置

図 6 に CO₂ 高圧除去実験装置を示す。実験装置は、初期の常圧実験段階から実験内容・結果に応じて改良を重ねてきている。

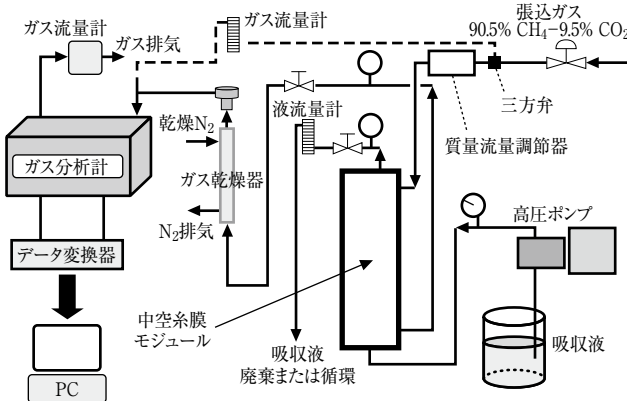


図6 CO₂ 高圧除去実験装置

(5) 実験結果

CO₂ 分離挙動と最適条件を調べるため、温度、圧力、ガスと吸収液の流量、ガスの初期組成、吸収溶媒の種類と濃度、中空糸膜の素材と構造などのパラメータが CO₂ 除去に及ぼす影響について実験を行っている。

ここでは、水を吸収液として用いた CO₂ 高圧除去実験の結果の一例を示す。図 7 に示すように圧力が高くなると、水に対する CO₂ の溶解度が増すので、CO₂ 除去率は高くなる。

吸収液としてアミン水溶液などを用いた場合は、物理的溶解に化学反応の効果が加わるので、CO₂ 除去速度は更に速くなる。温度を上げると、溶解度は低下するが、反応速度の上昇が勝って CO₂ 除去率は高くなる。また、ガス流量を増やすと、モジュール内滞留時間が短くなるので、CO₂ 除去率は低くなる。一方、吸収液流量を増やすと、飽和していない吸収液の膜表面への供給が増えるので、CO₂ 除去率は高くなる。

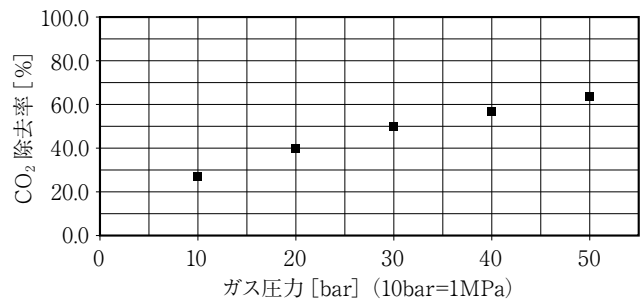


図7 CO₂ 除去率に対する圧力の影響

4.2 H₂S 除去実験⁴⁾

H₂S を用いた実験は、その毒性のため、CO₂ ほど簡単ではない。安全対策を慎重に検討し、最近、H₂S 常圧除去実験を開始した。図 8 に H₂S 除去実験装置を示す。実験装置の主要部は耐圧性の密閉キャビネット内に設置し、H₂S 除害装置を設けると共に、内外に H₂S 検知器を準備した。

図 9 に H₂S 常圧除去実験の結果の一例を示す。ここでは、吸収液として 0.01M-NaOH を使い、張込ガス濃度は H₂S-1%、N₂-99% とした。吸収液流量を増やすと H₂S 除去率は高くなり、ガス流量を増やすと H₂S 除去率が低くなる傾向が見られた。ただし、ガス流量に対して吸収液流量がある程度大きくなると、H₂S 除去率は一定になる。これは、用いた膜の H₂S 透過能や吸収液側境界膜の H₂S 吸収能などに上限があるためかもしれない。

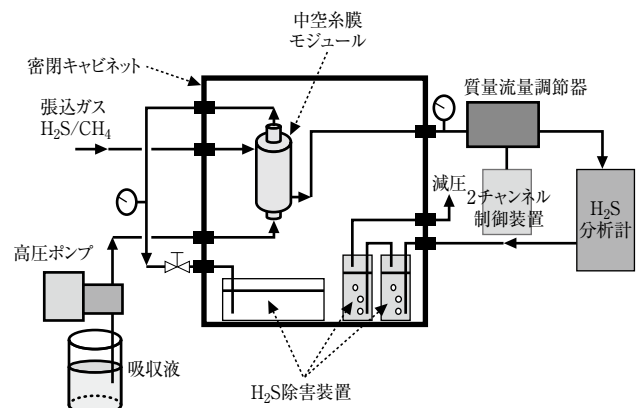


図8 H₂S 高圧除去実験装置

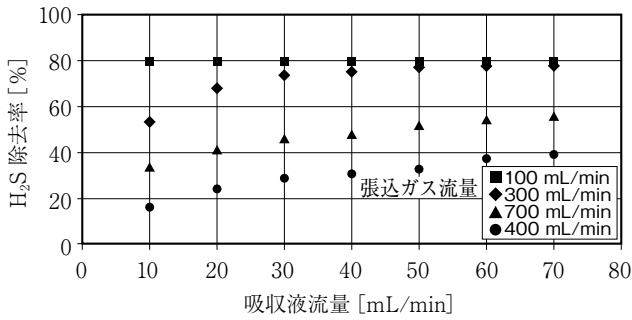


図9 H₂S 除去率に対する張込ガス流量と吸収液流量の影響

5. 酸性ガス膜分離の理論的検討

5.1 数値モデルの開発^{1~4)}

メンブレン・コンタクターによる酸性ガス分離について理論的検討を行うため、数値モデルを開発している。モデルは、中空糸膜の微小部分におけるチューブ側、膜内、シェル側の物質収支を表す複雑な連立偏微分方程式からなる。中空糸膜の長さ方向と半径方向の拡散と対流、更には膜の濡れ状態をも考慮した2次元の定常状態物質収支モデルについて数値解を得ることに成功した。これは、世界で初めての報告例である。

これまでに表1に示すようなモデルを開発した。各CO₂吸収モデルについて検証した結果、モデルの解と実験データがよく一致することを確認した。したがって、モデルを用いて幅広いパラメータ検討(シミュレーション)を行い、実験数を減らすと共に、スケールアップの予備検討が可能となった。

5.2 数値モデルによるシミュレーション⁴⁾

ここでは、既存プロセスと同じ吸収液(K₂CO₃とDEA)を用いたCO₂とH₂Sの同時除去用に開発したモデルの解を紹介する。メンブレン・コンタクターのガス張込条件は既存吸収塔と同等とし、出口条件はCO₂-50ppm、H₂S-4ppm以下とした。膜モジュールの長さはK₂CO₃用20m、

DEA用10mと設定した。図10は、K₂CO₃用モデルの解による膜の長さ方向に沿った酸性ガスの濃度分布である。H₂Sの溶解度と反応速度がCO₂より大きいので、H₂Sの方が速く除去される。DEAについても同様の解が得られている。表2は、モデルの解によるメンブレン・コンタクターの設計値である。

吸収液K₂CO₃の場合、酸性ガス出口濃度の目標達成に必要な吸収液流量は1,270m³/hrと予測され、既存吸収塔の吸収液流量より少なくなる。これは、既存プロセスに比べて運転コスト、特に再生コストが安くなることを示唆している。所要膜モジュールを1本で製作すると、長さ20m、直径4.2mとなる。この値も既存吸収塔より小さく、設備コストが安くなる可能性を示唆している。ただし、実際には製作容易な適切な大きさの膜モジュールを複数、必要な数だけ直列および並列につなげることになるであろう。

吸収液DEAの場合も、既存DEA吸収塔より吸収液流量が少なく、サイズも小さくなり、同様のメリットが示唆された。なお、K₂CO₃用膜モジュールだけで酸性ガス出口濃度の目標が達成できるので、K₂CO₃吸収塔を膜モジュールで代替すれば、DEA吸収塔もDEA用膜モジュールも不要となる可能性も示唆された。

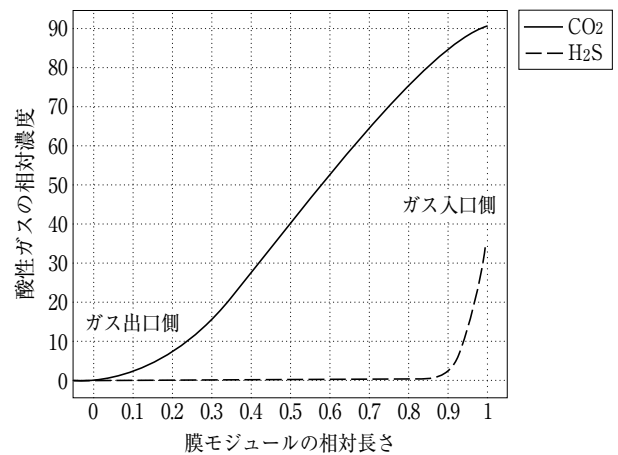


図10 膜の長さ方向に沿った酸性ガスの濃度分布(吸収液2M-K₂CO₃)

表1 開発した膜分離数値モデル

吸収機構	物理吸収 (溶解)	化学吸収 (溶解/反応)	化学吸収 (溶解/反応)	化学吸収 (溶解/反応)	物理吸収 (溶解)	化学吸収 (溶解/反応)	化学吸収 (溶解/反応)	化学吸収 (溶解/反応)
吸収対象ガス	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂ , CH ₄	CO ₂ , H ₂ S	CO ₂ , H ₂ S	CO ₂ , H ₂ S	CO ₂ , H ₂ S
吸収液	水	MEA	NaOH	MEA	水	MEA	K ₂ CO ₃	DEA
シェル側流体	水 or ガス	ガス	ガス	ガス	ガス	ガス	ガス	ガス
チューブ側流体	ガス or 水	MEA	NaOH	MEA	水	MEA	K ₂ CO ₃	DEA
膜の濡れ状態	非濡れ	完全濡れ	部分濡れ	完全濡れ	非濡れ	非濡れ	非濡れ	非濡れ
備考	検証済み	検証済み	検証済み	CO ₂ /CH ₄ 選択性シミュレーション	既存プロセス代替シミュレーション	既存プロセス代替シミュレーション	既存プロセス代替シミュレーション	既存プロセス代替シミュレーション

表2 数値モデルの解によるメンブレン・コンタクターの設計値

吸収液		2M-K ₂ CO ₃	2M-DEA
モデルの 入力条件	ガス入口 CO ₂ 濃度	5%	1,250 ppm
	ガス入口 H ₂ S 濃度	2%	740 ppm
	ガス入口 CH ₄ 濃度	93%	(バランス)
	ガス入口流量	500,000 Nm ³ /hr	500,000 Nm ³ /hr
	ガス入口温度	60°C	60°C
	ガス入口圧力	5 MPa	5 MPa
	中空糸内径	0.22 mm	0.22 mm
	中空糸外径	0.30 mm	0.30 mm
膜モジュール長さ	20 m	10 m	
モデルの 出力 (解)	ガス出口 CO ₂ 濃度	49 ppm	48 ppm
	ガス出口 H ₂ S 濃度	0 ppm	0 ppm
	所要膜面積	1 × 10 ⁵ m ²	1,321 m ²
	所要膜モジュール直径	4.2 m	0.48 m
	所要吸収液流量	1,270 m ³ /hr	114 m ³ /hr

- 4) 財団法人国際石油交流センター；アラブ首長国連邦の石油産業における酸性ガスの処理に関する調査（フェーズⅡ）（平成20年度），JCCP，2009年
- 5) 寺本正明；ケミカル・エンジニアリング，47，8，580-581（2002）
- 6) 平山祐誠，楠木喜博；ケミカル・エンジニアリング，42，10，768-769（1997）
- 7) 寺本正明；膜，29，4，194-195（2004）

6. おわりに

本研究のフェーズⅠでは、CO₂/CH₄ 混合ガスについて実験・理論両面から検討した。その結果、代替を想定している既存酸性ガス除去プロセスの運転圧力と同等の5MPaにおいて、実験室規模のメンブレン・コンタクターによるCO₂ 除去実験に成功した。また、理論的検討のために開発したメンブレン・コンタクターによるCO₂ 除去の数値モデルについても、数値解を求めることに成功し、モデルの解は実験データとよく一致した。

フェーズⅡでは、CO₂/H₂S/CH₄ 混合ガスに拡張し、フェーズⅠと同様の検討を進めている。さらに、膜の寿命、吸収液の再生方法などについても検討を行う予定である。

フェーズⅡが成功裏に終了した場合、UAE 大学は、フェーズⅢとして既存酸性ガス除去プロセスの実ガスを用いたパイロット・プラント・テストを2011年度から開始したいとしている。実験室における成果を現場の実ガスに適用するためには、エンジニアリング的な観点や安全対策など、検討を要する課題が多数あるが、近い将来、現場パイロット段階に発展することを期待している。

－ 参考文献 －

- 1) 財団法人国際石油交流センター；アラブ首長国連邦の石油産業における廃水及び酸性ガスの処理に関する調査（平成17年度），JCCP，2006年
- 2) 財団法人国際石油交流センター；アラブ首長国連邦の石油産業における廃水及び酸性ガスの処理に関する調査（平成18年度），JCCP，2007年
- 3) 財団法人国際石油交流センター；アラブ首長国連邦の石油産業における酸性ガスの処理に関する調査（平成19年度），JCCP，2008年