

DDR 型ゼオライト膜を用いたバイオガスからの高純度メタン精製システムの開発

長岡技術科学大学大学院

学生会員 ○竹見 友宏, 菅納 信太郎

長岡技術科学大学 環境・建設系

正会員 姫野 修司, 正会員 小松 俊哉

1. はじめに

地球温暖化を背景に二酸化炭素（以下 CO_2 ）排出削減のため、再生可能エネルギーが注目されている。下水汚泥などの有機性廃棄物の嫌気性消化により発生するバイオガスは、エネルギー的に価値のあるメタン（以下、 CH_4 ）を約 60% 含む再生可能エネルギーだが、 CO_2 を約 40% 含むため熱量が低く、その利活用においてはバイオガスを精製し CH_4 を高純度化することで燃料としての価値を高めることが必要とされている。そこで、本研究では精製方法の中でも膜分離法に着目し、バイオガスから CH_4 を高純度で回収するシステムの開発を目的とした。気体分離膜として、酸素 8 員環（ $3.6\text{\AA} \times 4.4\text{\AA}$ ）構造からなる細孔を有し、バイオガス中の分子径の小さい CO_2 （ $3.3\text{\AA}$ ）を選択的に透過するのに対して、分子径の大きい CH_4 （ $3.8\text{\AA}$ ）を透過しにくいという CO_2/CH_4 分離に適した性質をもつ DDR 型ゼオライト膜（以下 DDR 膜）を使用した。実験では CO_2/CH_4 分離係数 270 程度の DDR 膜を使用して、都市ガス原料としての利用を想定した CH_4 濃度 95%、98% に精製可能な回収システムの構築を行った。

2. 前処理システム

下水処理場における嫌気性消化によって発生するバイオガス中には、 CH_4 及び CO_2 以外に、水分、硫化水素、シロキサンといった微量の物質が含まれて

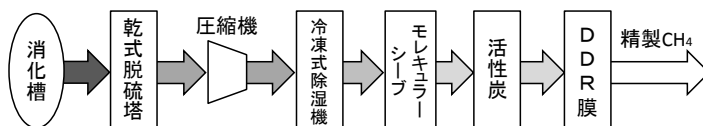


図1 前処理フロー

いる。これらの物質は後段の精製ガス利用に影響するため除去する必要がある。また、DDR 膜に対してもこれらの物質は細孔を閉塞させ、 CO_2 透過速度が低下し分離性能が低下することが分かっている。これまでの検討より、分離性能の低下を許容しつつ後段利用を考慮した制限値を設定し、水分については大気露点 -50°C 以下、シロキサン濃度 0.1ppm 以下、硫化水素 10ppm 以下となるよう図 1 に示す前処理システムを構築した。

3. CH_4 濃度 95% 回収システム

3. 1. 実験条件

CH_4 濃度 95% を目標として CH_4 回収システムを構築し、下水処理場で発生する実バイオガスを用いて連続精製実験を行った。95% 回収システムのフロー図と平均的な流量と濃度を図 2 に示す。バイオガスは圧力 0.90MPaG で供給し、DDR 膜透過側の圧力は -0.05MPaG の負圧で実験を行った。測定は、流量・気温・大気露点・シロキサン濃度については常時行い、 CH_4 及び CO_2 濃度については 2 時間毎にガスクロマトグラフでの測定を行い、硫化水素濃度については 2 時間毎にガス検知管での測定を行った。

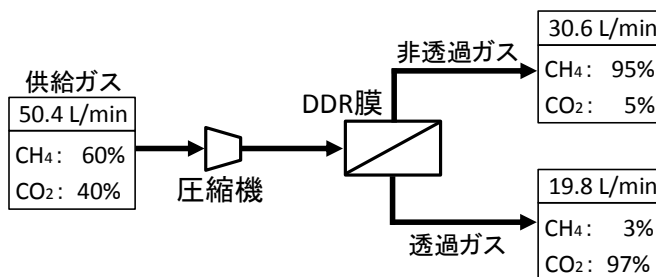


図2 95%回収フローにおける流量及び組成

3. 2. 実験結果

供給流量約 50.4NL/min に対して、透過流量約 19.8NL/min 、非透過流量約 30.6NL/min で推移し、DDR 膜透過 CO_2 濃度約 97%、非透過 CH_4 濃度約 95% で推移し、 CH_4 回収率は 98% であった。時間による流量及びガス濃度の推移を図 3 に示す。水分については立ち上げ時を除いて常時大気露点 -50°C 以下を示し、シロキサン、硫化水素については検出限界以下であった。

結果より、非透過ガス CH_4 濃度について、流量と同様に時間による若干の変動が見られた。これは大気露点、室

キーワード ゼオライト膜, 膜分離, バイオガス

連絡先 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1 長岡技術科学大学, 0258-47-6000(6615), takemi@stn.nagaokaut.ac.jp

温にも時間による変動が見られ,その傾向から比較的高温となる日中に除湿材であるモレキュラーシーブ 3A の吸着能が一時的に低下し,吸着塔通気後の水蒸気量が増加し,露点の上昇が起きていると考えられる.この露点の上昇に伴い CO_2 透過速度が低下し,分離性能が低下することで,非透過ガス中に含まれる CO_2 濃度が増加したため,非透過ガス CH_4 濃度が低下したものと推察される.しかし,変動の幅は微小であり,供給流量を調整することで常時 CH_4 濃度 95%での精製が可能と考えられる.

4. CH_4 濃度 98%回収システム

4. 1. 実験条件

CH_4 濃度 98%を目標として CH_4 回収システムを構築し,下水処理場で発生する実バイオガスを用いて連続精製実験を行った.98%回収システムのフロー図と平均的な流量と濃度を図 4 に示す.実験条件及び測定項目は,95%回収システムに準じた.

CH_4 濃度 98%は DDR 膜単段のみでは達成困難な濃度であり,DDR 膜とは異なる特性を持つ中空糸ポリイミド膜(宇部興産株式会社, N_2 セパレーター NM-B01A,以下ポリイミド膜)を合わせて使用することで達成した.ポリイミド膜は,DDR 膜と比較して CO_2/CH_4 分離係数が低いものの,モジュール体積当たりの膜面積が大きく低濃度 CO_2 ガスでも CO_2 透過量を確保できるという特徴をもつ.システムにおいては高濃度 CH_4 ガス中の低濃度 CO_2 ガスを分離するためポリイミド膜透過側にも大量の CH_4 が透過する.そのため,ポリイミド膜透過側ガスを圧縮機前段に返送し循環させるシステムを構築した.

4. 2. 実験結果

正味の供給流量約 51.8NL/min に対して,透過流量約 21.3NL/min,非透過流量約 30.5NL/min で推移し,DDR 膜透過 CO_2 濃度約 97%,非透過 CH_4 濃度約 98%で推移し, CH_4 回収率は 98%であった.時間による流量及びガス濃度の推移を図 5 に示す.水分については常時大気露点・ 50°C 以下を示し,シロキサン,硫化水素については検出限界以下であった.

結果より,気温の変動による流量の変動はあるものの濃度の変動は 1 日を通して小さく, CO_2 濃度 97%, CH_4 濃度 98%で安定して精製が行えることを確認した.

5. おわりに

DDR 型ゼオライト膜を用いたバイオガス中からの CH_4 濃度 95%,98%で回収可能なシステムを構築でき,連続精製実験において安定して精製できることを確認した.また,DDR 膜とポリイミド膜を組み合わせたシステムにおいては,ポリイミド膜の膜面積を増やし,返送流量を増やすことで CH_4 濃度 98%以上での CH_4 回収が可能であることが示唆された.

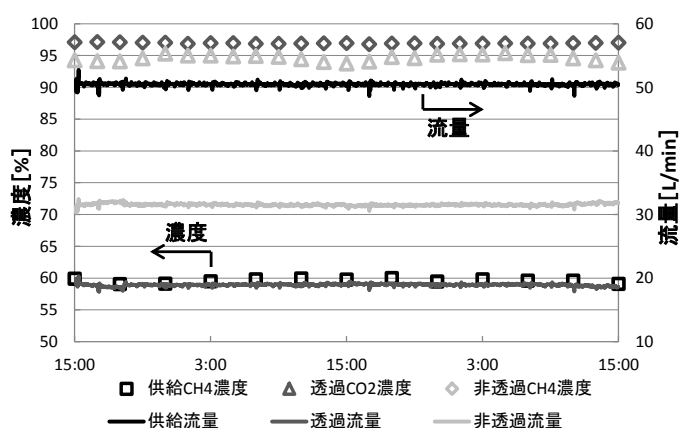


図 3 95%回収システムでの実験結果

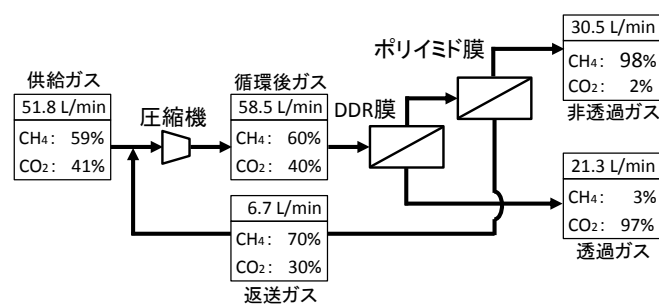


図 4 98%回収フローにおける流量及び組成

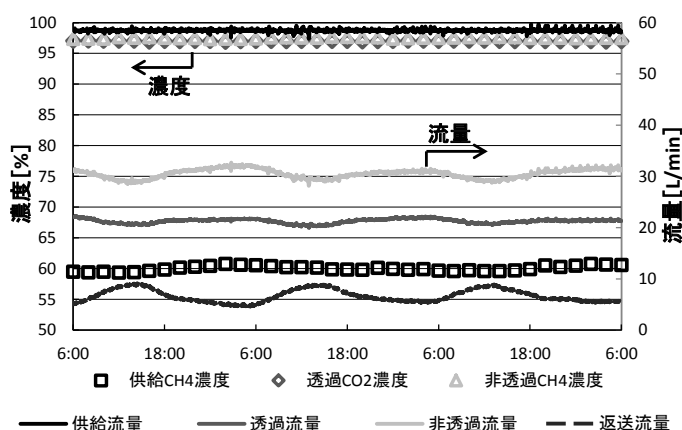


図 5 98%回収システムでの実験結果