

# 液体膜による炭化水素分離

山之内 宣 博\*

## Separation of hydrocarbon vapors using liquid membrane

by Nobuhiro YAMANOUCHI

本研究は新規な空気からの揮発性有機化合物 (VOC) 分離プロセスおよび炭化水素からの芳香族等の分離プロセス開発を目的に、トリエチレングリコール等の液体を分離膜として応用し、その分離性能を実験的に明らかにしたものである。これら液体膜における透過分離性は溶解拡散理論と促進輸送モデルの2つの観点から検討された。

液体を分離膜として利用する液体膜プロセスはその分離性能の高さから注目されているが、従来の含浸型液体膜では実用の加圧・減圧操作に適用することはできなかった。この問題を解決するために本研究では疎水性多孔質膜の表面で含浸液体膜を支持する形式の複合液体膜を提案し、その性能を適用性を検討した。複合液体膜は、トリエチレングリコール等の含浸液体膜とそれを支持する超疎水性多孔質膜の2層で構成される。液体膜の耐圧性は支持多孔質膜の細孔径と液体の表面張力に依存する。トリエチレングリコール液の場合には200kPaの耐圧性があり、以降の透過側を真空にした蒸気・ガス透過分離操作に適用可能である。

複合液体膜によるトリエチレングリコール液体膜で、空気中からの揮発性有機化合物 (VOC) 除去について検討した。親-疎水性の異なるトリエチレングリコール (TEG) 類の液体膜により、空気中に数%含まれるメタノール、ベンゼン等 VOC を液体膜の透過側を真空に保つことで空気からの除去実験をおこなった。その結果以下の知見を得た。シリコン

ゴム膜と比較して TEG 液体膜では水溶性の VOC 成分で良好な VOC 除去性能が得られた。しかし、TEG 液体膜ではベンゼン等の炭化水素蒸気除去性能は低かった。TEG に比較して疎水性の液体膜成分 (TEG-ジブチルエーテル等) では TEG とは逆に水溶性の VOC 成分の除去性能は低く、炭化水素蒸気では除去性能が大きかった。この膜の炭化水素除去性能は空気の透過係数が低いこともあり、シリコンゴム膜より優れている。別に測定した液体成分の粘度測定および平衡蒸気吸収量測定と比較したところ、空気および VOC 蒸気の透過係数の絶対値は液体の粘度に支配される。一方、VOC/空気分離係数は蒸気の平衡吸収量に支配されるものと考えられる。液体への蒸気平衡吸収量はハンセンの3次元溶解性パラメータでおよその傾向を推定できるので、溶解性パラメータが特定の VOC 蒸気分離に適切な液体膜成分を選択する基準になる。TEG 類液体膜の VOC 除去性能は空気中に水蒸気が存在しても低下しない。

次いで同じトリエチレングリコール液体膜により、炭化水素混合蒸気・ガスからの芳香族およびオレフィン成分の分離を検討した。トリエチレングリコール液体膜のベンゼン/シクロヘキサン混合蒸気透過実験において、ベンゼンが濃縮され、芳香族分離性が示された。この分離性は別に測定した液体膜成分と炭化水素蒸気との気液平衡の結果から、物理的溶解過程が支配しているものと考えられた。さらにトリエチレングリコール液体膜の芳香族分離性を

\*新潟大学大学院自然科学研究科

現在 博士後期課程材料生産開発科学専攻

〔新潟大学博士 (学術) 平成 17 年 3 月 21 日授与〕

改良するため、KI等無機塩の混入をおこなったところ、分離性の向上が示された。この効果について促進輸送の観点から考察した。塩中のイオン成分とその組み合わせにより芳香族成分促進輸送の効果が異なった。また、その概略の傾向を示した。以上の結果を応用して、多成分混合系であるガソリン蒸気からの芳香族成分分離を検討した。炭化水素の炭素数毎の蒸気成分の透過係数を示し、この分離膜の特徴を明らかにした。次にオレフィン成分分離を検討するため、プロピレン/プロパン混合ガス透過分離実験をおこなった。トリエチレングリコール液体膜にAgBF<sub>4</sub>等の銀塩を混入することでオレフィン選択分離性が現れた。促進輸送の観点からこの効果について考察をおこなった。

さらに機能性液体として最近注目されているイオン性液体を分離機能素材として使用する試みをおこなった。イオン性液体を液体膜として用いた場合の炭化水素分離や無機ガスの透過性を検討した。イオ

ン性液体はその取着等の性質がイオン組成で変化し、さらに塩を高濃度で溶解できる。このため促進輸送膜として使用できる可能性を考えた。ここではイオン性液体の一種である1-メチル-3-プロピルイミダゾリウム-アイオダイドを分離用液体膜に応用した。CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>系のガス分離ではCO<sub>2</sub>に対し高い選択性があり、炭酸ガス分離膜としての可能性を示した。また、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を混入したイオン性液体膜では促進輸送効果がみられた。窒素等無機ガスの透過係数の傾向はトリエチレングリコール液体膜に類似していたが、全体に透過係数は小さかった。また、炭化水素蒸気の透過ではベンゼン(C<sub>6</sub>)、トルエン(C<sub>7</sub>)、m-キシレン(C<sub>8</sub>)の各芳香族蒸気に対し高い選択性を持ち、芳香族蒸気選択透過性が示された。芳香族選択性はC<sub>6</sub>>C<sub>7</sub>>C<sub>8</sub>の順に小さくなった。なお、TEG液体膜と異なりKCl塩混入は芳香族分離性への効果がなく、促進輸送効果はみられなかった。