

終 了 報 告 書

S I P（戦略的イノベーション創造プログラム）

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「プロセス基盤技術」

研究題目「炭素膜の研究開発とプロセス検討」

研究開発期間：平成26年7月1日～平成27年3月31日

研究担当者：吉宗 美紀

所属研究機関：(独) 産業技術総合研究所

目次

1. 本研究の目的
2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン
3. 研究開発実施内容
 - 3-1. メチルシクロヘキサン系水素分離用高性能炭素膜の開発
 - 3-2. 水素分離膜プロセスの開発
 - 3-3. まとめ
 - 3-4. 今後の課題
4. 外部発表実績
5. 特許出願実績
6. 参考文献

図表一覧

- 図1. 炭素膜の製造工程
- 図2. 炭素膜の開発目標
- 図3. 炭素膜の性能向上へのアプローチ
- 図4. SPPO の合成
- 図5. 中空糸膜紡糸装置の概略図
- 図6. 高真空タイムラグ装置
- 図7. 焼成温度の異なる炭素膜の単ガス透過特性 (90℃測定)
- 図8. PEG600 を添加した炭素膜の単ガス透過特性 (90℃測定)
- 図9. 600℃焼成膜を用いた混合ガス試験における水素パーミアンスの経時変化
- 図10. 600℃焼成膜を用いた混合ガス試験における透過側トルエン濃度の経時変化
- 図11. 炭素膜におけるトルエンの吸着が水素透過に与える影響
- 図12. 700℃焼成膜を用いた混合ガス試験における水素パーミアンスの経時変化
- 図13. 700℃焼成膜を用いた混合ガス試験における供給トルエン濃度の影響
- 図14. 膜分離プロセスの適用箇所と要求条件
- 図15. 十字流プラグフローモデルの設計基礎式
- 図16. 3段分離のプロセス形態

- 図 1 7. 理想 3 段での膜面積と残留トルエン濃度とおよび所要動力の関係
- 図 1 8. 3 段分離における膜の理想分離係数と透過水素中の残留トルエン濃度の関係
- 図 1 9. 2 段分離プロセスの形態
- 図 2 0. 理想 2 段プロセスにおける膜面積比と透過側トルエン濃度および所要動力の関係
- 図 2 1. 2 段分離における膜の理想分離係数と透過水素中の残留トルエン濃度の関係
- 図 2 2. 1 段分離のプロセス形態
- 図 2 3. 1 段分離における膜の理想分離係数と透過水素中の残留トルエン濃度の関係
- 表 1. プロセス形態と必要膜分離係数

1. 本研究の目的

研究チームでは、低炭素社会実現に資するべく、化学系水素キャリアからの脱水素反応工程の省エネ化（低炭素化）と分散型水素供給装置のコンパクト化のために、分離膜技術によるプロセス転換を図ることを目的として、本研究開発を推進する。ここでは、特に高い純度が要求される燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle、FCV）仕様の水素供給を目標に膜分離・反応プロセスの研究開発を行う。現在の脱水素反応技術は、脱水素反応器、気液分離器、水素精製装置から成る3段階プロセスである。この既存技術に対し、高い分離性能と耐熱性・耐久性を示す水素分離膜、さらにこの水素分離膜を用いたメンブレンリアクターを開発することができれば、低エネルギー化、低コスト化、コンパクト化されたプロセスの実現が果たされるであろう。

研究チームにおいて、1. 無機・金属系水素分離膜の研究開発、2. メンブレンリアクターの研究開発、3. 細孔径評価技術の検討、4. 膜・メンブレンリアクターのプロセス検討を実施する。（独）産業技術総合研究所（以下、産総研）では、1. に関連して「メチルシクロヘキサン系水素分離用高性能炭素膜の開発」を担当し、4. に関連して「水素分離膜プロセスの開発」を担当する。

炭素膜は、分離活性層が炭素あるいは炭化物からなる分離膜であり、一般に前駆体となる高分子膜を不活性雰囲気下で炭化して製造される。分離対象となる水素およびトルエンの分子サイズが、それぞれ 0.289 nm、約 0.6 nm であることから、優れた水素選択性と水素透過性を実現するには、薄膜かつ無欠陥で細孔径分布が 0.3~0.5 nm の範囲に制御される必要があるため、高性能な炭素膜の製造は容易でなく未だに実用化されていない。既報炭素膜の多くは前駆体高分子を支持材の表面にコートした複合膜であり、支持材の高いコストに加えて、焼成時の支持材とポリマーの熱膨張率の違いから欠陥（ピンホール）が発生しやすいという問題が指摘されている。

本研究の大きな特色は、メチルシクロヘキサン系水素分離膜として産総研で開発してきた安価なポリフェニレンオキシド（PPO）を原料とする中空糸状の分子ふるい炭素膜を適用する点にある。中空糸炭素膜は自立膜であるためピンホールが発生しにくく、非常に均一な細孔径分布を有する膜の調整が可能である。また、単位容積当たりの膜面積を大きくとれることからコンパクトな膜モジュールの製作が可能となる。

本研究では、炭素膜単体の開発と並行して、従来の炭素膜ではできなかったモジュールでの水素分離試験を行い、より実用的な見地から分離性能の評価を行う点にも特色を有する。本研究では他の分離膜（高分子膜や金属膜、セラミックス膜）と比較して中空糸炭素膜の特長を最大限に発揮させるため、適用温度を金属膜が適用できない室温~150℃とし、この条件下でメチルシクロヘキサン系水素分離用炭素膜を開発する。

一方、反応プロセスや蒸留プロセスなどプラント規模で運転されているプロセスについては高度なプロセス設計手法が開発されているが、膜分離プロセス、特に無機膜による分離プロセス設計は、分離膜開発が発展途上の段階であることもあり、実用規模でのプロセス設計例はほとんどない。産総研では、ラボスケールの分離膜でもその基本性能データか

らプロセス設計を行うことに主眼をおいた計算法を開発してきており、本研究のように対象とする分離膜が多数ある場合でも実用的な膜プロセス設計が可能である。本研究では、メチルシクロヘキサン系水素分離膜を対象として、各種分離膜の基本性能データを基にシミュレーション計算を活用して膜開発に反映させると共に、高効率水素分離膜プロセスを設計して、研究チームの研究開発に貢献する。

2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン

研究開発期間終了時の各研究項目の最終目標は、下記に示す通りである。

「メチルシクロヘキサン系水素分離用高性能炭素膜の開発」については、基準ガス（98%水素・2%トルエン混合ガス）を用いた混合ガス試験において、150℃以下の条件下で目標性能値（基準ガスに対して回収水素純度 99.99%、回収率 90%、水素パーミアンス $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ ）と 1000 時間の長期安定性を達成する炭素膜を開発する。

「水素分離膜プロセスの開発」については、開発膜を用いた FCV 用水素分離・精製プロセスの設計を行い、目標性能を満たし、かつ所要動力原単位が $0.15 \text{ kWh}/\text{Nm}^3(\text{H}_2)$ 以下（従来 PSA 法比で 50%減）となる最適水素分離膜プロセスを設計する。

これらの目標を達成すれば、省エネルギー製の高い FCV 仕様の高純度な水素供給が可能な膜分離・反応プロセスが構築可能である。その後、モジュールの大面积化やメンブレンリアクターのスケールアップに伴って生じる装置設計や反応熱供給方法などの技術課題の抽出と解決を行い、さらに、実プロセスを想定したパイロットスケール装置を用いた長期耐久性などの実証化試験を行って、省エネ化とコンパクト化を実現する高純度水素製造装置の実用化が可能となる。

最終目標を達成するために、平成26年度末の目標（マイルストーン）を以下のように設定した。

「メチルシクロヘキサン系水素分離用高性能炭素膜の開発」においては、製造条件の最適化や前駆体ポリマーの構造制御等を検討することで、炭素膜の膜構造制御法と膜性能向上手法を開発する。そして、得られた炭素膜のミニモジュールを作製して基準ガス（98%水素・2%トルエン混合ガス）を用いた性能評価を実施し、目標性能値（基準ガスに対して回収水素純度 99.99%、水素パーミアンス $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ ）を満たす炭素膜を開発する。

「水素分離膜プロセスの開発」においては、膜分離プロセス形態の候補（理想2段カスケード、連続膜塔、直列供給2段、循環型1段、単純1段、等）から各種プロセス形態の設計計算法を検討し、目標達成が可能な分離・精製プロセスを提示する。

3. 研究実施内容

3-1. メチルシクロヘキサン系水素分離用高性能炭素膜の開発

3-1-1. 緒言

本研究において、最終目標を達成するためには、これまでの開発実績を活かして図1に示した炭素膜の製造における各工程条件を分離対象となる水素(0.289nm)とトルエン(約0.6nm)に合わせて細孔径分布を最適化して、水素の高い選択性を維持したまま、水素の透過速度を向上させる必要がある。図2に従来炭素膜の細孔径分布に対する開発目標の概念図を示した。炭素膜の膜形状は安価で実用性の高い自立型の中空糸状炭素膜とし、前駆体高分子にはモジュール化の実績のあるスルホン化ポリフェニレンオキシド(SPPO)を用いた。

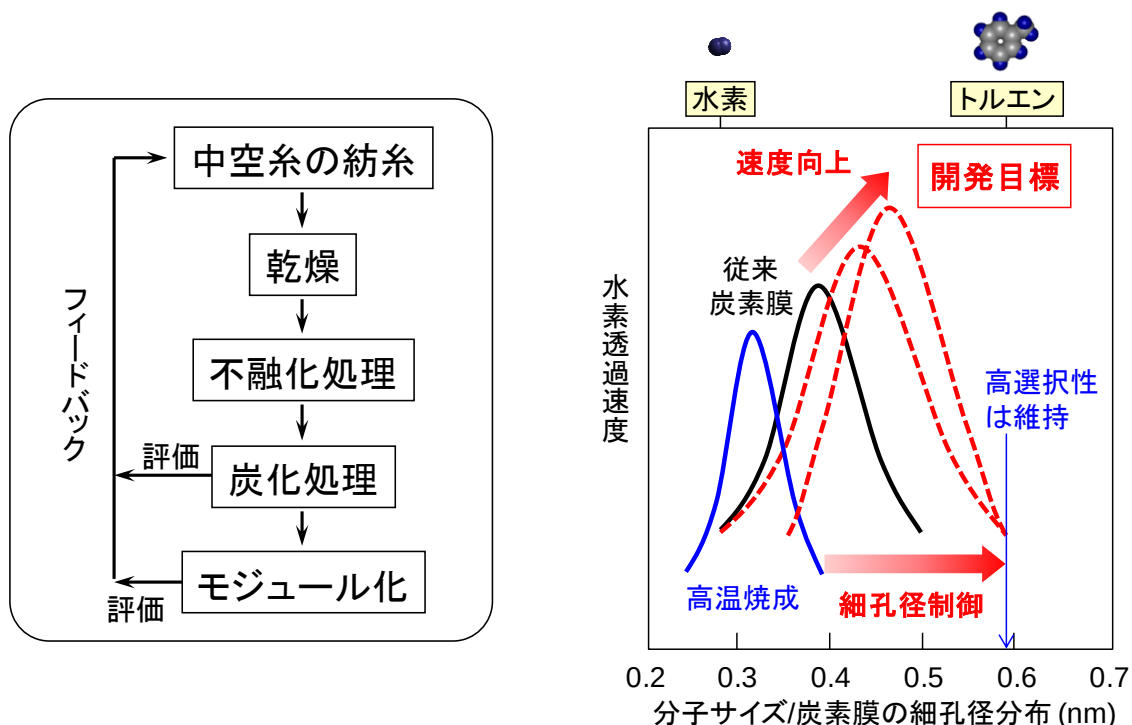


図1. 炭素膜の製造工程

図2. 炭素膜の開発目標

まず、炭素膜の細孔構造に大きく影響する因子である炭化工程に着目し、焼成温度等の炭化条件の異なる炭素膜を作製し、得られた炭素膜の基礎透過特性の評価を実施した。そして、製膜液濃度等の製膜条件や不融化温度等の不融化工程の最適化を検討し、最終的に目的とする細孔径分布を有する炭素膜を開発することを目指した。

さらに、水素の透過速度を向上させるため、薄膜化の検討に加えて、図3に示すように前駆体ポリマーへの造孔剤や熱分解性ポリマーの導入等の検討も実施した。

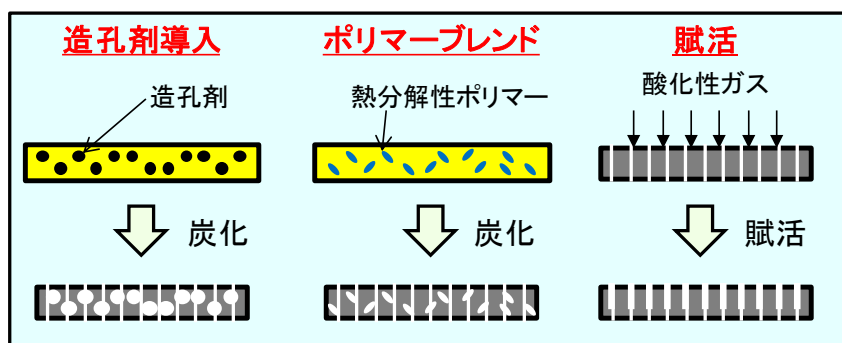


図 3．炭素膜の性能向上へのアプローチ

そして、膜開発と並行して、実用化に向けた課題を明らかにするため、比較的分離性能の高い中空糸炭素膜を用いてミニモジュールの試作を行い、モジュールでの水素/トルエン混合ガス分離性能と耐久性の評価を実施した。

また、本研究で対象となるトルエンのような凝縮性の高いガスに対しては分子ふるい機構に加えて膜への吸着の影響が想定され、膜の耐久性への影響が懸念される。そこで、混合ガス系での分離性能の評価においては、供給トルエン濃度が水素透過に与える影響についても検討を行った。

3-1-2. 実験

中空糸炭素膜は、これまでに開発した高性能かつ機械強度に優れた中空糸炭素膜の製造方法をもとに作製を行った[1]。

炭素膜の前駆体高分子として用いた SPPO は、既報に従い SABIC 社のポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) (PPO) のスルホン化反応によって合成したものをを用いた[2]。反応式を図 4 に示す。SPPO のスルホン化率は元素分析の C/S 比から算出し、スルホン化率=約 30%のものを標準として用いた。

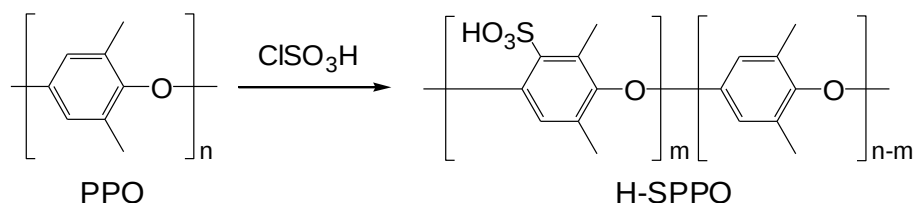


図 4．SPPO の合成

中空糸炭素膜の前駆体となる中空糸高分子膜は、SPPO 濃度が 28 wt.%の製膜溶液を用いて湿式紡糸法（相転換法）により製膜した。紡糸装置の概要を図 5 に示す。得られた中空糸高分子膜は、イオン交換水で水洗後、室温で乾燥させた。炭化前の前処理（不融化处理）として、空气中 290～320℃で 1 時間の空気酸化処理を行い、不融化膜を得た。

これを窒素雰囲気下、600～700℃で 20 分～1 時間焼成することにより目的の中空糸炭素膜を得た。

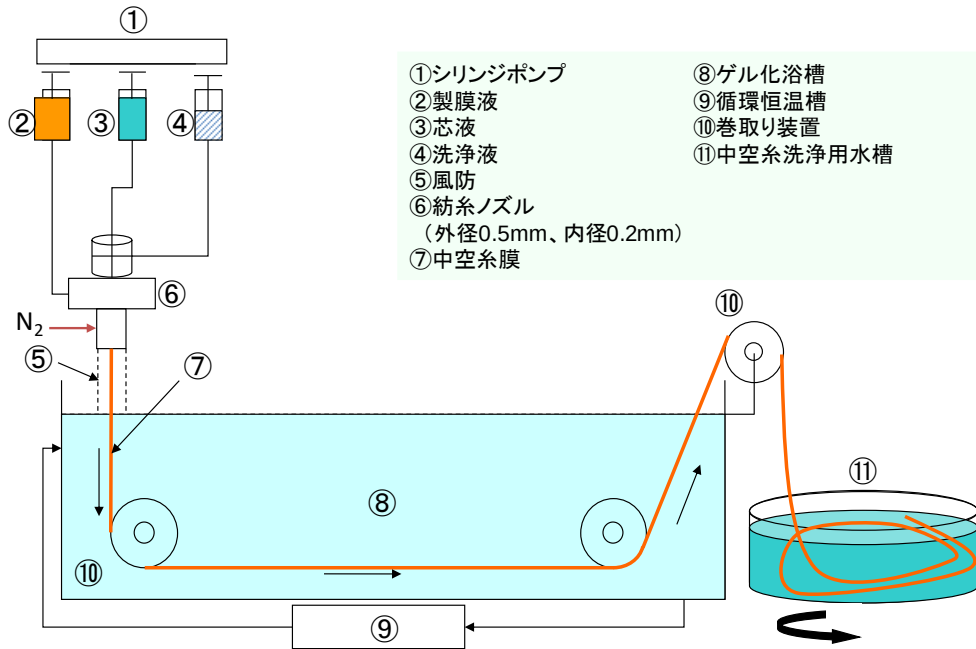


図 5．中空糸膜紡糸装置の概略図

キャラクタリゼーションとして、原料ポリマーの元素分析は、元素分析装置（EA1110：CE INSTRUMENTS 社製）を用いて CHNS 分析を行い、原料ポリマーのスルホン化率を算出した。作製した膜の表面および断面構造は、試料を金スパッタリングした後、走査型電子顕微鏡（SEM, S-3400N：日立ハイテクノロジーズ製）を用いて観察した。

30℃における各種ガス（ヘリウム、水素、二酸化炭素、酸素、窒素、メタン）の透過速度は、高真空タイムラグ装置を用いて圧力法により測定した。装置の概略を図 6 に示す。恒温槽中に設置された透過セル中に膜を装着し、前処理として試料を 10^{-4} Pa 以下で真空排気した後、測定を行った。透過速度（Permeance パーミアンス： P/δ ）は、透過側の単位時間あたりの圧力変化から透過量を測定し、式(1)を用いて算出した。

$$\frac{P}{\delta} = \frac{Q}{A (p_h - p_l)} \quad (1)$$

ここで、 Q は単位時間あたりの透過量、 A は膜面積、 p_h は高圧側圧力、 p_l は低圧側圧力、 δ は膜厚であり、透過速度の単位は $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ とした。また、式(1)より A/B の理想分離係数（ α ）を算出し、膜のガス選択性を評価した。

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

ここで、 P_A と P_B は、それぞれガス A とガス B の透過係数である。

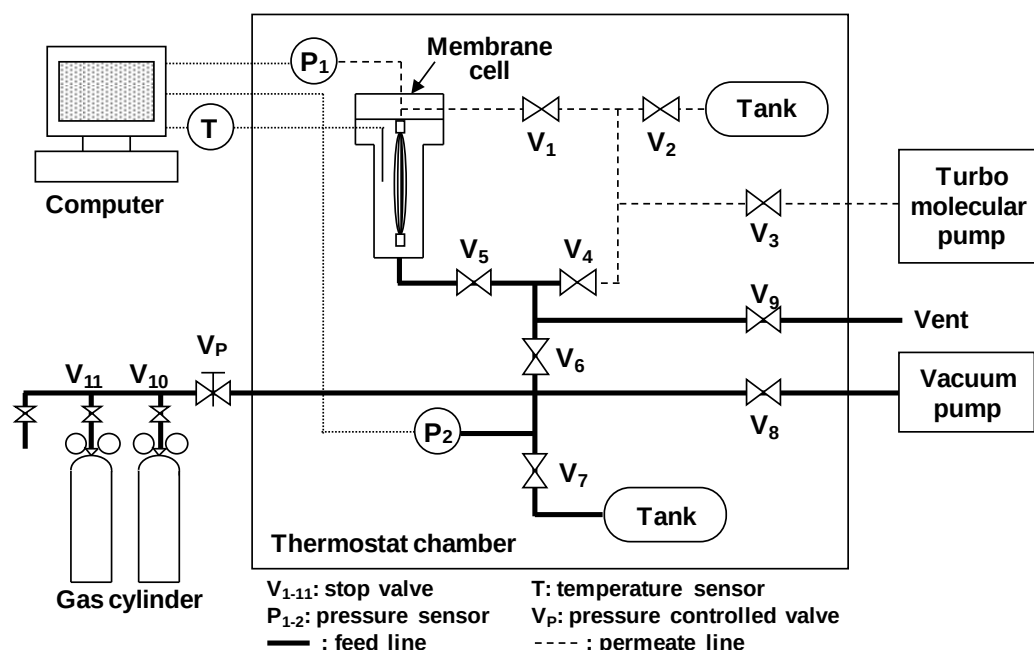


図 6．高真空タイムラグ装置

水素/トルエン混合ガス分離性能の評価は、保有のトルエン供給型混合ガス分離性能評価装置を用いて行った。トルエンは高圧送液ポンプから供給し、高温で気化させた蒸気を水素ガスに同伴させて膜に供給した。トルエン濃度はトルエンの送液量によって制御し、2～12 mol%の範囲で供給した。評価温度 90～110℃、供給圧力 0.3 MPa、透過側圧力 0.1 MPa とし、供給混合ガス組成は TCD ガスクロマトグラフにて分析した。透過側混合ガス組成は、トルエンの検出限界が 10 ppb である FID ガスクロマトグラフにて分析した。

3-1-3. 炭素膜の製造条件の最適化

製造条件の検討として、まず焼成温度の異なる炭素膜を作製し、本研究の適用温度範囲である 90℃での単ガス透過性能の評価を実施した。トルエン（約 0.6 nm）は測定温度での蒸気圧が低いなど取り扱いが難しいため、代替ガスとして CF₄ (0.47 nm) を使用した。図 7 に、600℃、650℃、700℃、1 時間焼成膜の 90℃における透過特性を示す。この透過特性が、炭素膜の細孔径分布を反映しており、高温焼成ほど焼成時の熱収縮によって、細孔径が小さくシャープになる傾向が見られた。600℃焼成膜の水素パーミアンスは $3.35 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水素/メタン選択性は 72、水素/CF₄ 選択性は約 220000、650℃焼成膜の水素パーミアンスは $3.55 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水素/メタン選択性は 83、水素/CF₄ 選択性は約 150000、700℃焼成膜の水素パーミアンスは $2.41 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水素/メタン選択性は 442、水素/CF₄ 選択性は約 200000 であった。水素パーミアンスは焼成温度が 650℃付近で極大となり、水素/メタン選択性は高温焼成ほど高くなる傾向が見られた。水素/CF₄ 選択性については、明確な傾向が見られていないが、トルエン透過に寄与する大き

な欠陥はほとんどないと考えられる。真空焼成した炭素膜と比較すると、窒素焼成では選択性が低い傾向が見られており、焼成時の前駆体ポリマーの熱分解過程が異なる可能性が示唆された。

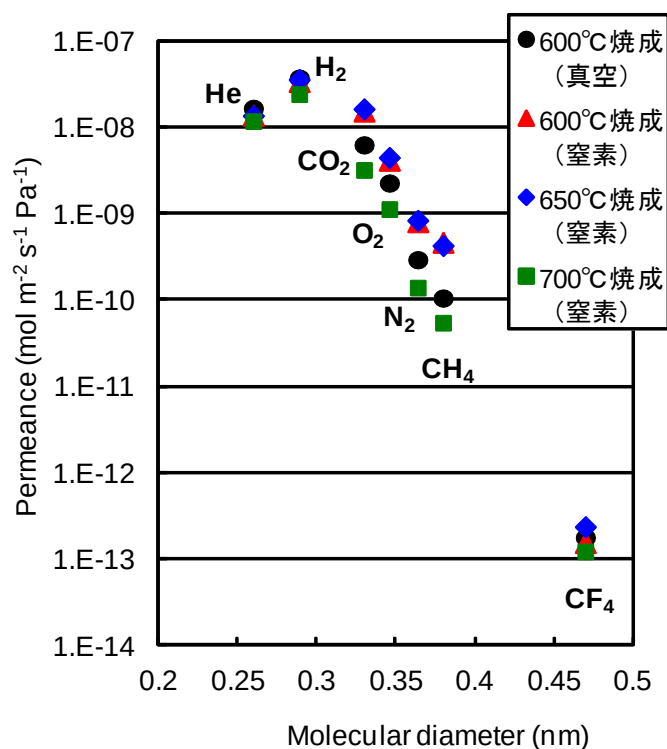


図 7. 焼成温度の異なる炭素膜の単ガス透過特性 (90°C測定)

次に、性能向上手法の検討として、図 3 に示した前駆体高分子への造孔剤の導入を検討した。まず、造孔剤として、“化学発泡剤”を検討した。化学発泡剤は、発砲スチロール等の製造において用いられる化学物質であり、加熱すると分解して、窒素ガス・炭酸ガス・一酸化炭素、アンモニアガス、水素ガスなどが大量に発生することで、ゴムやプラスチックをスポンジ状にすることが可能である。代表的なアゾジカルボンアミドなど数種類の発泡剤について、前駆体高分子への導入を検討したが、溶解性や発泡温度等に問題があり、目的とした効果を得ることはできなかった。

そこで、前駆体高分子に熱分解ポリマーの導入を検討した。熱分解ポリマーには、ポリエチレングリコール (PEG) を選定し、分子量の異なる (200~20000) PEG について前駆体高分子への導入を検討した結果、分子量が大きいと溶媒への溶解性が低下するため、PEG600 が最適であるとの結論を得た。SPPO に対して 10 重量%の PEG600 を配合した溶液を用いて製膜を行い、650°Cで焼成して炭素膜を得た。得られた炭素膜の透過特性を図 8 に示す。同じ条件で焼成した膜と比較すると、PEG600 を導入した炭素膜は、水素選択性は少し低下するものの、水素パーミアンスが向上することが分かった。

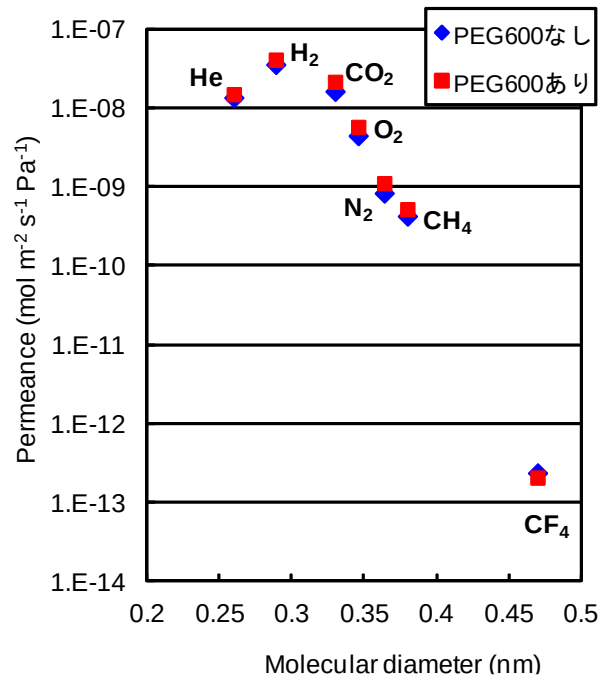


図 8．PEG600 を添加した炭素膜の単ガス透過特性（90℃測定）

ここまでの検討で得られた炭素膜について、保有の評価装置を用いて水素/トルエン混合ガス分離試験の連続運転を実施した。まず、窒素雰囲気下、600℃、1 時間焼成した炭素膜について、ミニモジュール（膜本数 40 本）を作製し、0.5 mol%のトルエン混合水素ガスを用いて 90℃における性能評価を実施した。図 9 に水素パーミアンス、図 10 に透過側トルエン濃度の経時変化を示す。時間と共に水素パーミアンスが低下し、340 時間後に透過側のトルエン濃度が許容濃度の 0.3 ppm を超える結果となった。

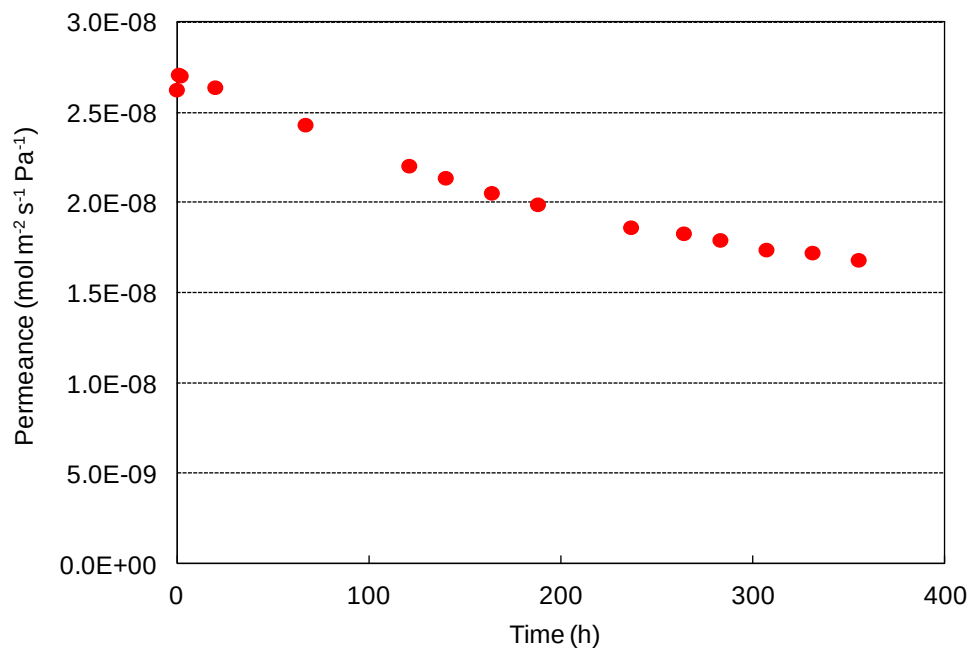


図 9．600℃焼成膜を用いた混合ガス試験における水素パーミアンスの経時変化

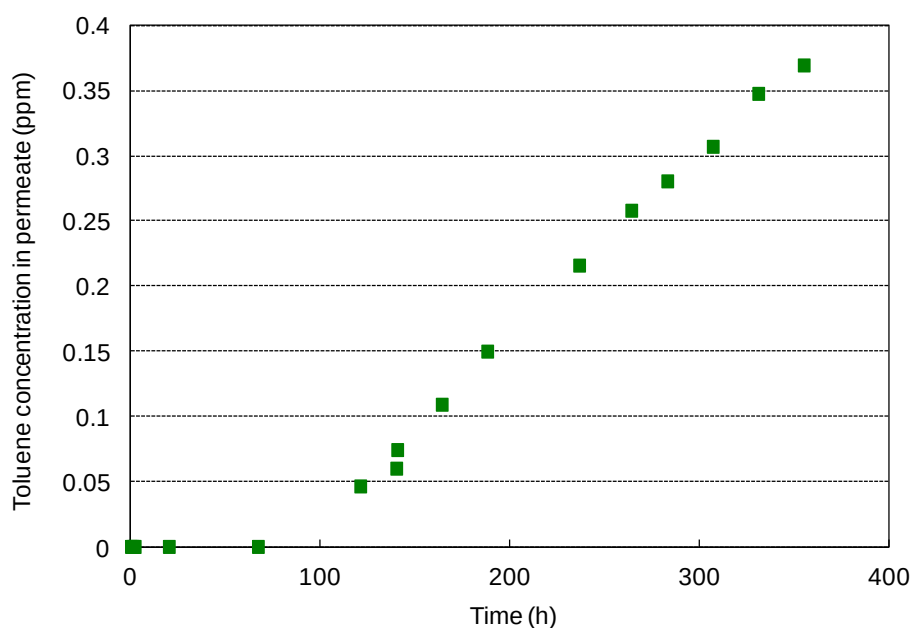


図 1 0．600℃焼成膜を用いた混合ガス試験における透過側トルエン濃度の経時変化

これは、図 1 1 の模式図に示すように、トルエンが炭素膜の細孔に吸着したことにより、水素の透過が阻害されて時間とともに水素パーミアンスが減少したと考えられる。また、トルエンが透過側に検出されるまでに時間がかかっていることから、トルエンの膜中の拡散が非常に遅いと考えられ、そのことも水素パーミアンス減少の原因であると思われる。したがって、本目的を達成するためには、トルエンが膜中に吸着しないような水素選択性の高い炭素膜が必要であると思われる。

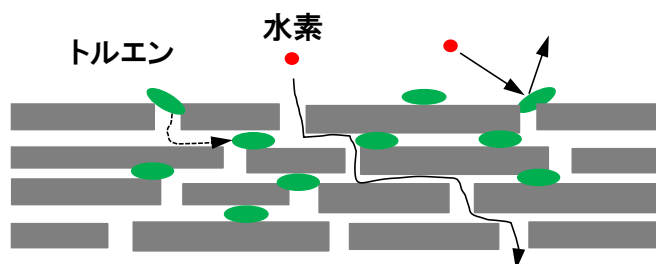


図 1 1．炭素膜におけるトルエンの吸着が水素透過に与える影響

次に、600℃焼成炭素膜よりも水素選択性の高い、窒素雰囲気下、700℃、1 時間焼成した炭素膜を用いてミニモジュール（膜本数 50 本）を作製し、基準ガスである水素/トルエン（2 mol%）混合ガス分離試験の連続運転を 110℃において実施した。図 1 2 に水素パーミアンズの経時変化を示す。600℃焼成膜では時間とともに水素パーミアンズの低下が観測されたが、700℃焼成膜では初期水素パーミアンスは小さいものの、安定な性能を維持することが分かった。また、600℃焼成膜では、340 時間後にトルエンの透過が検出されたが、700℃焼成膜では評価中透過側にトルエンは検出されず（10 ppb）、110℃の測定にお

いて今年度のマイルストーンである回収水素純度と水素パーミアンス ($1 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$) を達成することができた。また、供給トルエン濃度を 6 mol%まで増加させても安定な性能を維持することも確認した。さらに、供給トルエン濃度の影響を検討した結果を図 1 3に示す。その結果、一定濃度までは水素パーミアンスが維持されたが、高トルエン濃度下では低下することが分かった。これは、膜表面でトルエンが凝縮されたことによって、水素の透過が阻害されたことが原因と考えられる。高回収率条件下での分離試験においては膜出口側濃度が 17 mol%程度となるため、今後検討が必要である。

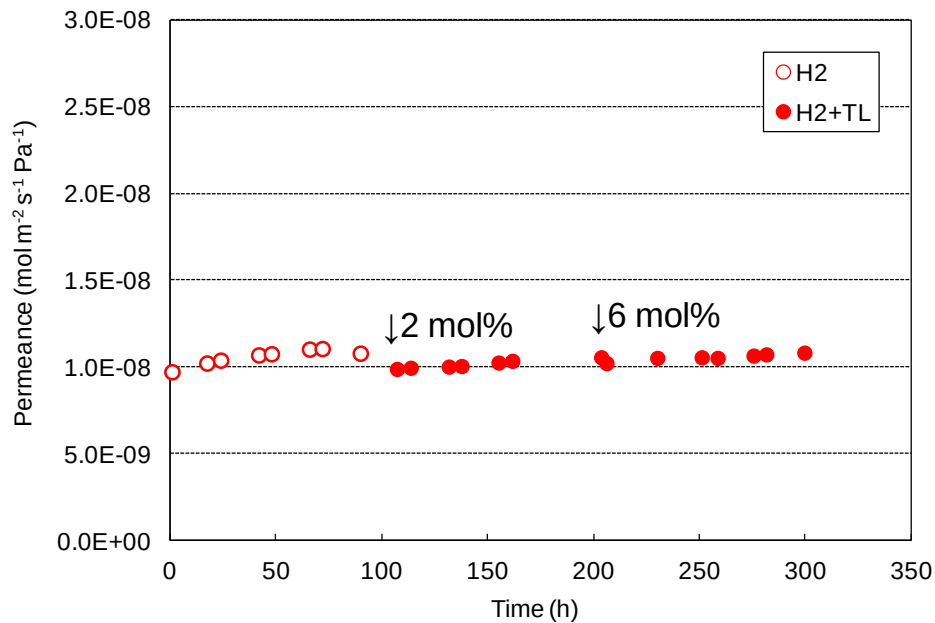


図 1 2．700℃焼成膜を用いた混合ガス試験における水素パーミアンスの経時変化

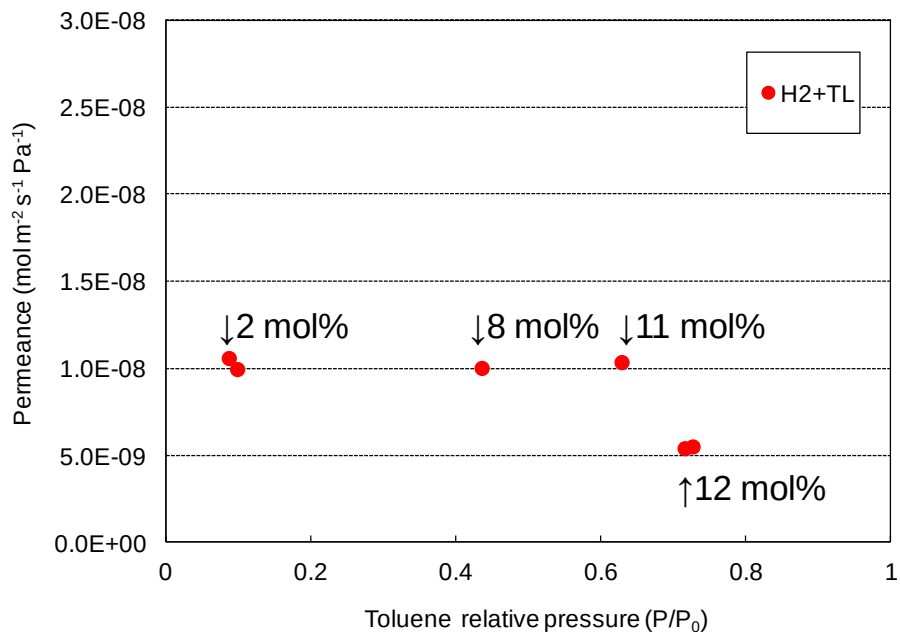
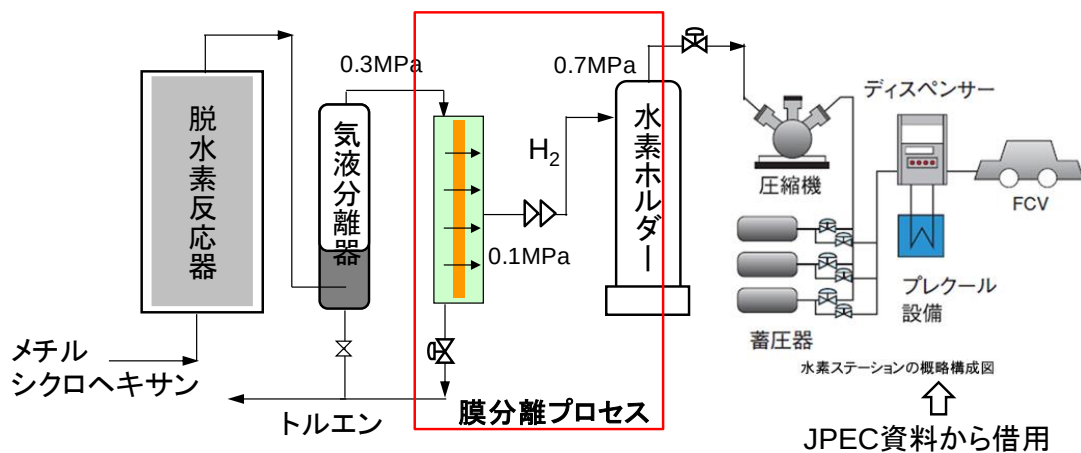


図 1 3．700℃焼成膜を用いた混合ガス試験における供給トルエン濃度の影響

3-2. 水素分離膜プロセスの開発

3-2-1. 緒言

分離膜は一般的に膜分離係数と透過速度の間にトレードオフの関係が見られる。大きな膜分離係数を持つ膜は対象ガスを1段階操作で分離するプロセスの設計が可能であるが、透過速度が小さいために大きな膜面積を必要とする。一方、膜分離係数が小さい膜は多段カスケードを構成し目標を達成するまで段数を増やして分離度を上げることになるが、透過速度が大きいので前者よりも小さな膜面積でプロセスを設計できる場合が生じる。最終的には経済性評価を行って採用プロセスを決定する必要があるが、膜分離係数は小さいが高速透性な膜の活用ができる多段カスケードプロセスの設計を可能にしておく意義は大きい。そこで本研究では3段階カスケードプロセスから1段階分離までを設計対象とし、目標達成が可能な最小膜分離係数の決定を行った。



膜分離プロセスの計算前提条件
0.3MPaの98% H_2 -2%TOL混合ガスから、膜分離法で残留TOL濃度0.3ppm以下の水素を回収率90%で回収する。そして回収水素を0.7MPaに加圧して水素ホルダーに移送する。

図1 4. 膜分離プロセスの適用箇所と要求条件

水素分離膜プロセスの開発では、図1 4に示すようなメチルシクロヘキサン脱水素反応後段の水素分離を想定した膜分離プロセスをシミュレーション計算により設計し、分離目標値（水素純度 99.99%（残留トルエン 0.3 ppm 以下）、回収率 90%）を達成できるプロセス形態および操作条件を決定することを目的とした。図1 4は、メチルシクロヘキサンの脱水素反応生成物であるトルエン（TOL）と水素の混合物を、0.3 MPa、90℃で気液分離することでトルエンの大半は液化して回収し、水素が主成分である残余気体を膜分離にかけて 0.1 MPa の透過物として高純度水素を回収し、それを 0.7 MPa の水素ホルダーに移送するプロセスのフロー図である。この中の膜分離プロセスは、膜の分離性能に因って 1

段分離から多段分離まで想定されるが、従来法の水素分離・精製技術である PSA 吸着より省エネルギー性に優れるプロセスである必要がある。そこで、3 段分離から 1 段分離まで数種類の膜プロセス形態を設計計算することで、それらの実現性を量る指標として必要膜分離係数と所要動力を算定した。従来の知見から、必要分離係数は大きい方から 1 段>2 段>3 段の順で、所要動力は大きい方から 3 段>2 段>1 段の順と予想されるが、開発する膜性能に合わせて効率的な膜分離プロセスを選択し設計するための基本情報を得ることとした。

3-2-2. 計算モデル

検討する種々のプロセス形態では膜モジュール一つで 1 段を構成するとして、モジュール設計計算には十字流プラグフローモデルを採用した。図 15 にモデル図と物質収支から導かれる設計基礎方程式を記した。微小膜面積 dA での A 成分（水素）透過速度は式(3)になり変形して式(4)が得られる。A（水素）・B（トルエン）混合ガスとしての透過速度は式(5)になる。十字流プラグフローモデルでは、膜の高圧側の水素モル分率 x 、トルエンモル分率(1- x)、膜の低圧側のモル y 、トルエンモル分率(1- y)の関係はモジュール内のどの箇所の膜面でも式(6)が成立すると仮定する。従って、式(4)と(5)の微分方程式を解くに当たり式(6)も連立させて計算した。ここで P_A/δ は水素のパーミアンス、 P_B/δ はトルエンのパーミアンス、それらの比 α^* (P_A/P_B) は膜の理想分離係数（または膜分離係数）、 P_r は圧力比（低圧 p_l /高圧 p_h ）である。膜分離の圧力条件は $p_h=0.3$ 、 $p_l=0.1\text{MPa}$ である。また、所要動力の算出にはコンプレッサーの動力計算式である式(7)を用いた。この時、コンプレッサーの断熱効率を 0.8 と仮定した。

微小膜面積 dA 上の空間での物質収支

$$\begin{aligned} \text{A成分ガス} \quad -d(qx) &= d(q'y) \\ &= \frac{P_A p_h}{\delta} dA(x - P_r y) \quad (3) \end{aligned}$$

式(3)の左辺は $-qdx - xdq$ であるから

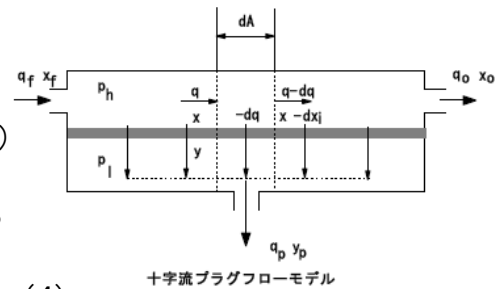
$$-qdx = \frac{P_A p_h}{\delta} dA(x - P_r y) + xdq \quad (4)$$

混合ガス

$$-dq = dq' = \frac{P_A p_h}{\delta} dA \left[x - P_r y + \frac{1}{\alpha^*} \{1 - x - P_r(1 - y)\} \right] \quad (5)$$

$$\alpha^* = P_A / P_B \quad P_r = p_l / p_h$$

$$\text{また、} x-y \text{関係は常に式(6)が成り立つ} \quad \frac{y}{1-y} = \alpha^* \frac{x - P_r y}{(1-x) - P_r(1-y)} \quad (6)$$



$$PW_c = \frac{0.00831Tq_p}{\eta} \frac{n\kappa}{\kappa-1} \left\{ \left(\frac{p_h}{p_l} \right)^{\frac{\kappa-1}{n\kappa}} - 1 \right\} \quad (7)$$

PW_c [kW]:動力, T [K]:ガス温度, q_p [mol/s]:ガス流量
 $\kappa=C_p/C_v$, n :圧縮段数, p_h :吐出圧力, p_l :吸入圧力, η :効率(=0.8)

図 1 5. 十字流プラグフローモデルの設計基礎式

3-2-3. 3 段分離プロセス

検討した 3 段カスケードプロセスの形態を図 1 6 に示した。図 1 6-a は供給段(F)と上部の濃縮段(F+1)、下部の減損段(F-1)からなる理想的な 3 段（理想 3 段）プロセスである。F+1 では F からの透過流を加圧して再び透過させることで高透過成分の水素濃縮を促進し、F-1 では F からの未透過流を再び透過させることで残存する高透過成分の水素を回収する作用を行う。図 1 6-b は供給段と減損側 2 段からなり（減損 3 段）、図 1 6-c は供給段と濃縮側 2 段からなる（濃縮 3 段）プロセスである。これら 3 つの 3 段プロセスの設計計算を行った。

プロセスの設計と合わせて動力算出も行った。プロセス内の 0.1 MPa から 0.3 MPa への昇圧は 1 段圧縮、水素ホルダーへの移送での 0.1 から 0.7MPa の昇圧は 2 段圧縮とした。本目的に適用する従来分離技術としては PSA 吸着法が最も有望であり、同条件での所要動力原単位は約 0.3 kWh/Nm³(H₂)と推定されることから、膜の 3 段分離法で達成すべき所要動力基準値を PSA 比約 30%減の 0.22 kWh/Nm³(H₂)とした。

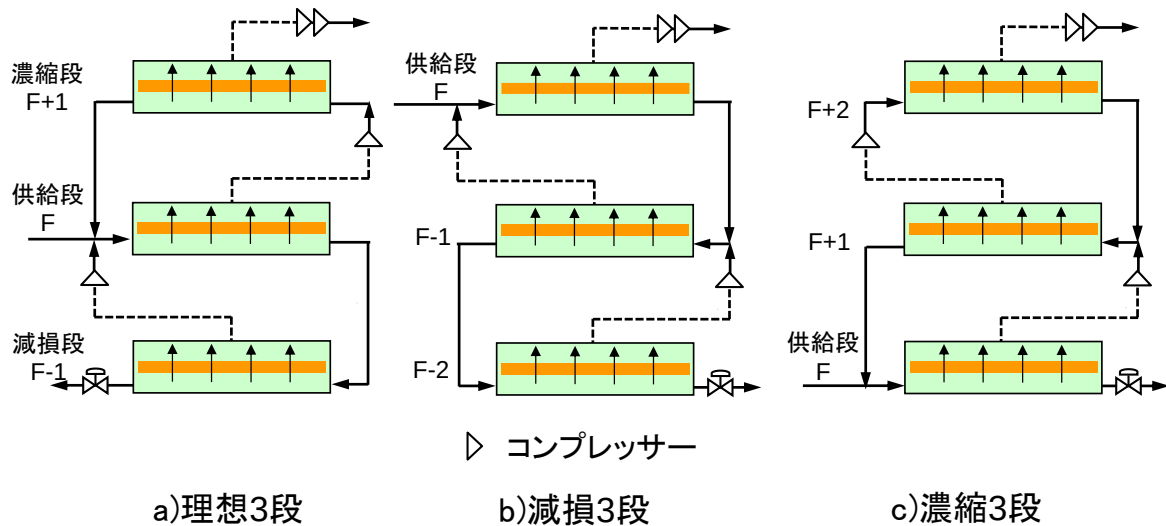


図 1 6. 3 段分離のプロセス形態

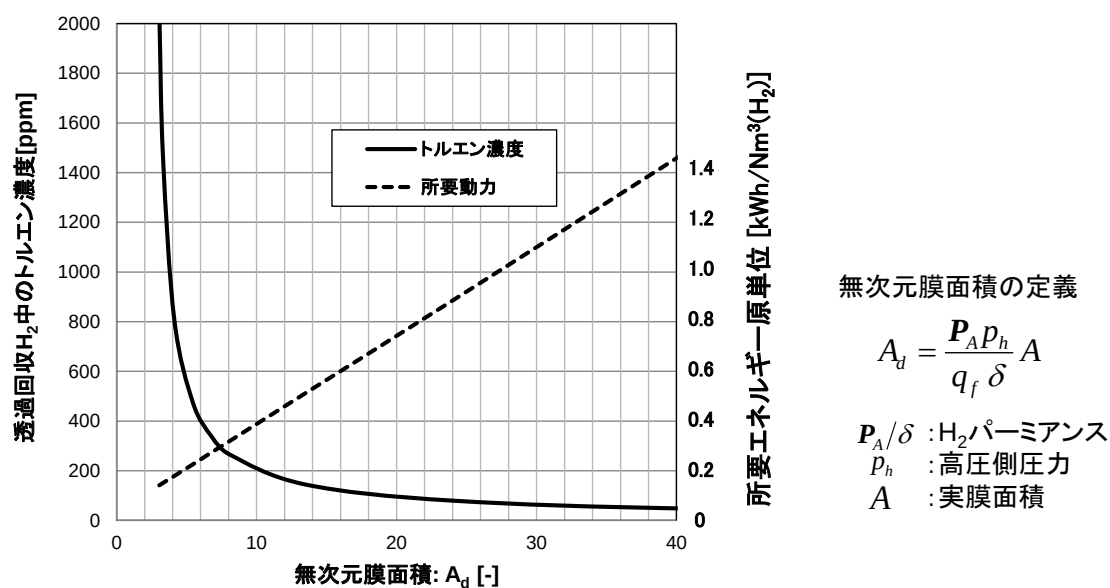


図 1 7. 理想 3 段での膜面積と残留トルエン濃度とおよび所要動力の関係

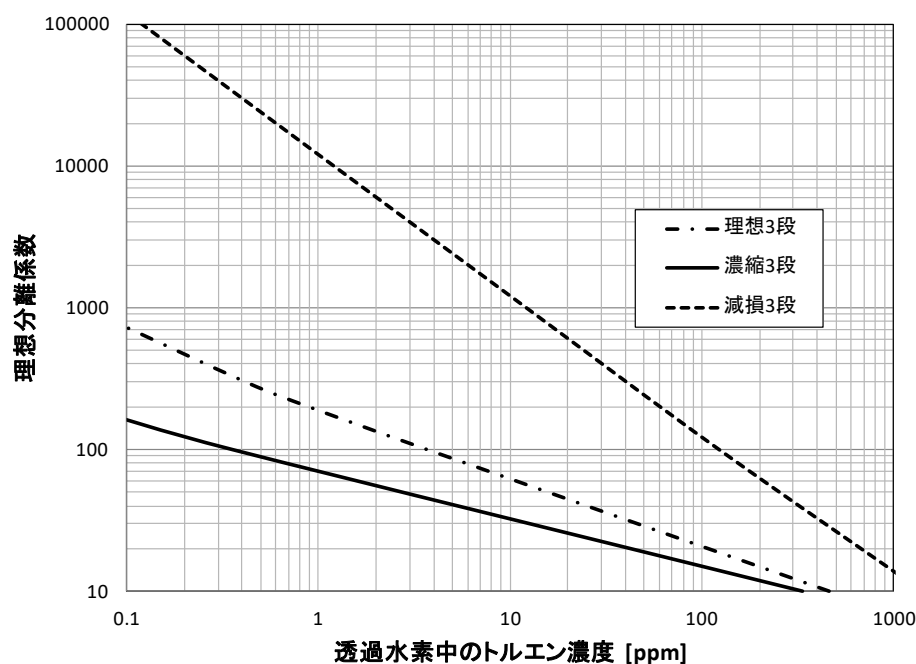


図 1 8. 3 段分離における膜の理想分離係数と透過水素中の残留トルエン濃度の関係

先ず所要動力基準値を下回る操作が可能かを調べるために、理想 3 段で膜分離係数を一定として膜面積を変化させた時の回収水素濃度および所要動力との関係を算出した。その結果を図 1 7 に無次元膜面積 A_d (図中の定義式参照) を横軸として示した。膜の分離係数は一定でも膜面積を増大 (濃縮段および減損段からのリサイクル流量が増大) することで回収水素濃度を増加 (残留トルエン濃度を減少) 出来ることが分かる。ただし、それに伴

いコンプレッサーの流量も増えることから所要動力原単位も増大する。しかし、 $A_d=5.5$ で約 $0.22 \text{ kWh/Nm}^3(\text{H}_2)$ であることが分かった。

次に $A_d=5.5$ 一定（所要動力原単位もほぼ $0.22 \text{ kWh/Nm}^3(\text{H}_2)$ で一定）として、理想分離係数と残留トルエン濃度の関係を 3 形態の 3 段分離プロセスについて計算し検討した。水素回収率 90% 時の透過水素中の残留トルエン濃度と膜の理想分離係数の関係は図 18 のような結果になった。要求される残留トルエン濃度 0.3 ppm 以下という条件が達成できる膜の理想分離係数は、濃縮 3 段で 110、理想 3 段で 360、減損 3 段で 39000 以上が必要であることが明らかになった。この時の所要動力は基準値とした $0.22 \text{ kWh/Nm}^3(\text{H}_2)$ である。濃縮 3 段プロセスが、最も小さい膜分離係数で要求条件を達成できる高効率プロセスであることが明らかになった。

3-2-4. 2 段分離プロセス

検討した 2 段プロセスを図 19 に示した。図 19-a は理想 2 段カスケードとよばれ、図 16-a と比較すると明らかなように、理想 3 段の F と F+1 を切り取ったプロセス形態である。同じく理想 3 段から F と F-1 を切り取った形態の直列 2 段（図 19-b）と、さらに、F+1 に相当する 2 段目で透過流の一部を高圧側に還流し、その未透過流を F 段の供給流に合流させる連続膜塔（図 19-c）の 3 形態を比較検討した。

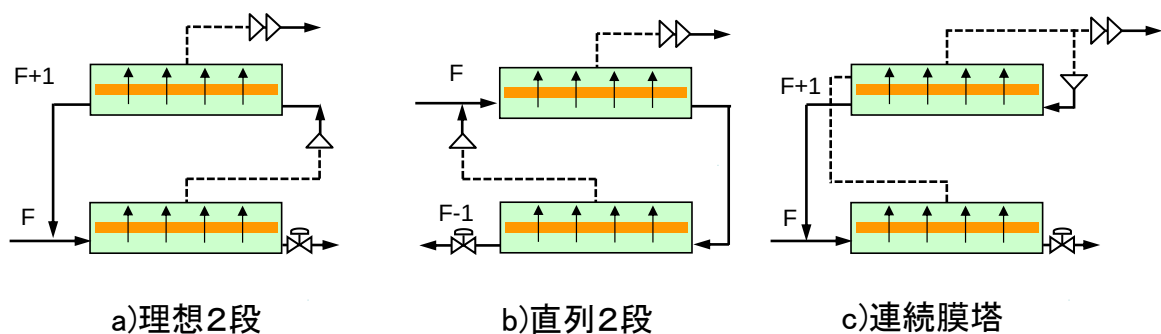


図 19. 2 段分離プロセスの形態

2 段プロセスでも 3 段と同様に、各段の膜面積を変えることでプロセス全体としての回収水素純度が変化し、同時に所要動力も変化する。そこで比較の基準を探すために、理想 2 段での膜面積比（1 段目/2 段目）と透過トルエン濃度、所要動力および無次元膜面積 A_d の関係を調べてみた。結果は図 7 に示すように面積比を大きくするに従い分離性が向上し透過トルエン濃度は減少する一方で、所要動力および必要膜面積は増大する事が分かった。そこで、省エネルギー性を優先した比較基準を採ることとし、図 20 の理想 2 段での最小所要動力値 $0.14 \text{ kWh/Nm}^3(\text{H}_2)$ で運転する限定条件の下で 2 段プロセスの比較を行うことにした。

水素回収率 90% 時の透過水素中の残留トルエン濃度と膜の理想分離係数の関係は図 21

のような結果になった。要求される残留トルエン濃度 0.3 ppm 以下という条件が達成できる膜の理想分離係数は、理想 2 段で 1000、直列 2 段で 8 万、連続膜塔で 13 万以上が必要である事が明らかになった。この時の所要動力は限定条件とした 0.14 kWh/Nm³(H₂)である。理想 2 段プロセスが最も小さい膜分離係数で要求条件を達成できる高効率プロセスであることが明らかになった。

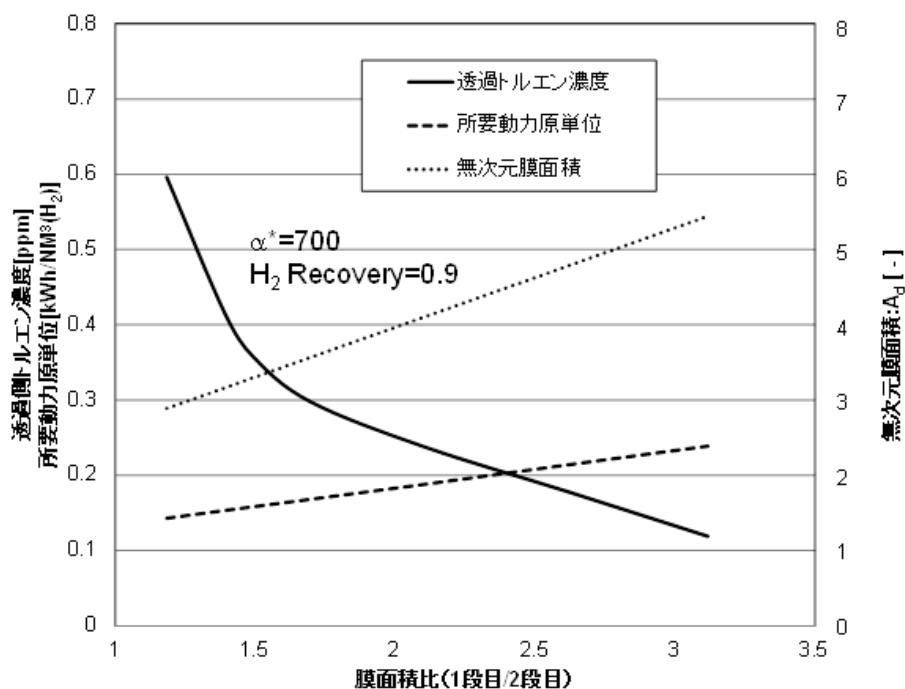


図 20. 理想 2 段プロセスにおける膜面積比と透過側トルエン濃度および所要動力の関係

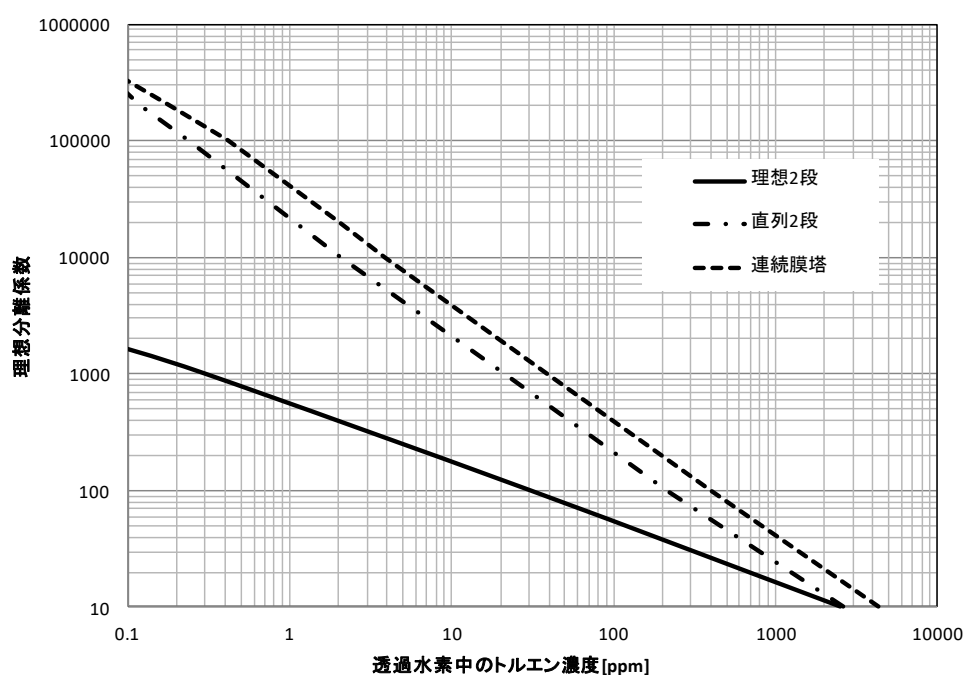


図 21. 2 段分離における膜の理想分離係数と透過水素中の残留トルエン濃度の関係

3-2-5. 1 段分離プロセス

1 段分離として検討したプロセス形態を図 2 2 に示す。単純 1 段は供給ガスを膜モジュールにワンスルー型で通す最も単純なプロセスである。循環 1 段はプロセスの分離性能を向上させるために透過流の一部を供給流に還流する形態である。循環 1 段は供給流へ戻す流量を増大させると回収水素濃度が向上するが所要動力も増大する。そこで比較基準として 2 段法と同じ所要動力値 $0.14 \text{ kWh/Nm}^3(\text{H}_2)$ で運転することとして設計計算を行った。

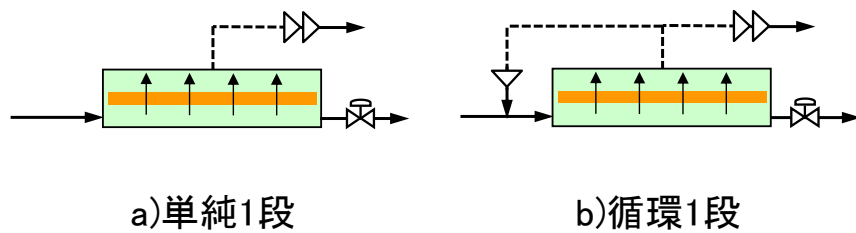


図 2 2. 1 段分離のプロセス形態

水素回収率 90% 時の透過水素中の残留トルエン濃度と膜の理想分離係数の関係は図 2 3 のような結果になった。要求される残留トルエン濃度 0.3 ppm 以下という条件が達成できる膜の理想分離係数は、単純 1 段で 29 万、循環 1 段で 17 万以上が必要である事が明らかになった。この時の所要動力原単位は単純 1 段が $0.09 \text{ kWh/Nm}^3(\text{H}_2)$ 、循環 1 段が $0.14 \text{ kWh/Nm}^3(\text{H}_2)$ である。

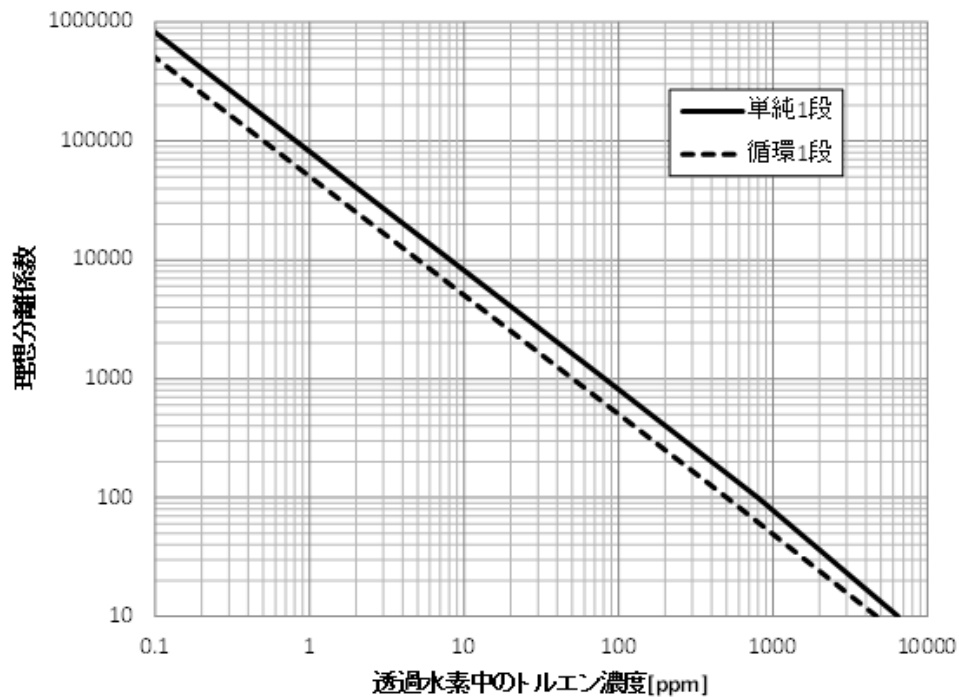


図 2 3. 1 段分離における膜の理想分離係数と透過水素中の残留トルエン濃度の関係

3-2-6. プロセス形態と必要膜分離係数のまとめ

上記のように、3 段から 1 段分離まで全部で 8 つの膜分離プロセス形態について設計計算を行った。プロセスへの要求条件としては、0.3 MPa の 98%水素-2%トルエン混合ガスから回収率 90%で水素を回収し、回収水素中の残留トルエンが 0.3 ppm 以下を達成することである。この分離性能を達成するために必要な膜分離係数はプロセス形態により大きく異なり表 1 中の値になった。そして、0.1 MPa の回収水素を 0.7 MPa まで昇圧し水素ホルダーに移送するまでを膜分離プロセスのタスクとして所要動力の算出を行い、その値および無次元膜面積（必要膜面積の無次元値）も表 1 にまとめた。（無次元膜面積は定義から判断できるように、パーミアンスが同じ時は実膜面積に比例する。）

所要動力が最も小さく省エネルギー性に優れるプロセスは単純 1 段分離であるが、必要膜分離係数は 29 万と非常に高い分離性能が要求される。単純 1 段は無次元膜面積も最小である。（ただし、分離膜の一般的傾向として分離性能の高い膜はパーミアンスが小さいので、実膜面積が最小とは限らない。）本研究で開発中の炭素膜は水素/トルエンの膜分離係数が 30 万以上あり、単純 1 段分離プロセスの設計が可能である。

膜分離係数が 30 万に届かない膜の場合はどのプロセス形態を選択すべきか、それは所要動力と無次元膜面積が同じである、理想 2 段、直列 2 段、連続膜塔、循環 1 段の中で最も必要膜分離係数が小さい理想 2 段プロセスである。何故なら、実際の膜分離係数が必要膜分離係数より大きい場合は膜透過の低圧側圧力条件の変更や 1 段との組み合わせで所要動力を低減させることが可能であり、理想 2 段プロセスが最適だからである。本研究で開発中のシリカ膜やゼオライト膜は理想 2 段プロセスを設計することで要求条件を達成できる。

そして、膜分離係数 110 程度の膜があれば、濃縮 3 段のカスケードを組むことで所要動力が PSA 吸着法比 30%減のプロセス設計が可能である。膜のコストが低くかつ水素のパーミアンスが大きな膜であれば濃縮 3 段プロセスを検討してみる価値がある。

表 1. プロセス形態と必要膜分離係数

プロセス形態		必要膜分離係数	所要動力 kWh/Nm ³ (H ₂)	無次元膜面積
3段	理想3段	360	0.22	5.45
	濃縮3段	110		
	減損3段	39,000		
2段	理想2段	1,000	0.14	2.89
	直列2段	80,000		
	連続膜塔	130,000		
1段	循環1段	170,000	0.14	2.89
	単純1段	290,000	0.09	1.43

3-2-7. 開発膜の現状性能での試設計

上記の基準ガスから水素の回収率 90%以上、残留トルエン 0.3 ppm 以下の水素を 300 Nm³/hr の規模で精製する膜プロセスを、開発中の膜の現状性能を基に設計試算を行った。炭素膜（膜分離係数 30 万、水素パーミアンス $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ）の使用では 1 段分離が可能で、必要膜面積 804 m²、所要動力 0.09 kWh/Nm³(H₂)となった。ゼオライト膜（膜分離係数 1000、水素パーミアンス $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ）使用では理想 2 段プロセスが必要で、必要膜面積 81 m²、所要動力 0.14 kWh/Nm³(H₂)となった。シリカ膜（膜分離係数 2.5 万、水素パーミアンス $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ）の膜分離係数は理想 2 段で必要な値よりかなり大きい。そこで 1 段+2 段分離のプロセスを組むことで、2 段分離の処理量を減らすことができ、必要膜面積 75 m²、所要動力 0.13 kWh/Nm³(H₂)となった。いずれの膜も PSA 吸着法の半分以下の所要動力で要求条件をみたす分離膜プロセスの設計が可能である。

3-3. まとめ

メチルシクロヘキサン系水素分離用高性能炭素膜の開発においては、製造条件の異なる炭素膜を作製し、本研究の適用温度（100℃付近）での単ガス透過性能の評価と水素/トルエン混合ガス試験を実施した。その結果、水素選択性の低い場合は、時間とともに水素パーミアンスの低下が観測され、微量のトルエンが透過することが分かった。一方、高い水素選択性を有する炭素膜を用いると、初期水素パーミアンスは小さいものの、安定な性能を維持し、透過側にトルエンは検出されず（10 ppb）、今年度のマイルストーンである回収水素純度と水素パーミアンスを達成することができた。また、前駆体高分子に熱分解ポリマーとして PEG600 を導入すると、炭素膜の水素選択性は少し低下するものの、水素パーミアンス向上が可能であることが分かった。

水素分離膜プロセスの開発では、基準ガスから水素の回収率 90%以上、残留トルエン 0.3ppm 以下の目標を達成できる種々のプロセス形態について設計計算を行った。検討した形態は、3 段分離として理想 3 段、濃縮 3 段、減損 3 段を、2 段分離として理想 2 段、直列 2 段、連続膜塔、1 段分離として単純 1 段と循環 1 段の 8 形態である。

所要動力が 0.09 kWh/Nm³(H₂)と最も小さく省エネルギー性に優れるプロセスは単純 1 段分離であるが、必要膜分離係数は 29 万と非常に高い分離性能が要求される。ただし開発中の炭素膜は単純 1 段分離でのプロセス設計が可能であることが明らかになった。膜分離係数が 29 万以下の膜では理想 2 段のプロセス形態が優れており、開発中のシリカ膜（膜分離係数 2.5 万）やゼオライト膜（膜分離係数 1000）は、理想 2 段を核にした所要動力が 0.14 kWh/Nm³(H₂)以下のプロセス設計が可能であることが明らかになった。

3-4. 今後の課題

メチルシクロヘキサン系水素分離用高性能炭素膜の開発においては、炭素膜の水素選択

性を維持したまま、水素パーミアンスをさらに向上させる手法の開発が課題である。また、水素/トルエン混合ガス試験において、高トルエン濃度供給条件で水素パーミアンスの低下が観測されたことから、このような条件下で安定な分離性能が得られる炭素膜の開発が必要である。実用化に向けては、炭素膜の量産化やモジュール化を膜メーカーと連携して進める必要がある。

水素分離膜プロセスの開発では、実用型膜モジュールの製作とその分離性能把握、そして要求回収量に合わせた膜モジュールシステムの設計を実行し、最終的な水素分離プロセスの構築を目指す。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

なし

(2) 学会、展示会等発表

なし

(3) プレス発表

なし

(4) マスメディア等取材による公表

なし

5. 特許出願実績

なし

6. 参考文献

- [1] 吉宗美紀、原谷賢治、中空糸カーボン膜とその製造方法、特願 2007-201865.
- [2] H. Fu, L. Jia, J. Xu, J. Appl. Polym. Sci. 51 (1994) 1399.