

# 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「熱利用水素製造」

研究題目「膜分離新 IS プロセスの開発」

研究開発期間：平成26年7月1日～平成30年3月31日

研究担当者：都留 稔了

所属研究機関：広島大学

## 目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標とマイルストーン	1
3. 研究開発実施内容	3
3-1. 膜反応モデル計算	
3-2. O <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> 透過試験装置	
3-3. 複合酸化物系膜の SO <sub>3</sub> に対する安定性	
3-4. シリカ系膜における SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> 有効分子サイズ	
3-5. オルガノシリカ膜の耐酸化性と O <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> 分離特性	
3-6. SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O 暴露試験	
3-7. 高温水蒸気暴露試験	
3-8. SO <sub>3</sub> 分解膜型反応への応用	
3-9. まとめ	
3-10. 今後の課題	
4. 外部発表実績	26
5. 特許出願実績	28
6. 参考文献	28

## 図表一覧

図1. スペーサー法によるシリカネットワーク制御の概略

図2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の平衡反応率の温度依存性 (全圧 1 atm)

図3. 膜型反応モデル図

図4. SO<sub>3</sub> 転化率の触媒量依存性 (引き抜きなし,  $F_{SO_3,0} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ ,  $p_R = 100 \text{ kPa}$ )

図5. 膜軸方向の SO<sub>3</sub> 転化率プロファイル (引き抜きなし,  $F_{SO_3,0} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ ,  $p_R = 100 \text{ kPa}$ )

図6. 膜軸方向における SO<sub>3</sub> 転化率および供給側圧力で酸素分圧を無次元化した  $p_{O_2}/p_R$  プロファイル ( $T = 900 \text{ K}$ ,  $F_{SO_3,0} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ ,  $P_{O_2} = 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>透過率比 1.414, O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過率比 70,  $p_R = 100 \text{ kPa}$ ,  $p_P = 5 \text{ kPa}$ ,  $w_{cat} = 1.5 \text{ g}$ )

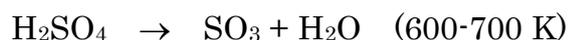
図7. 800-1000 Kにおける SO<sub>3</sub> 転化率と O<sub>2</sub> 透過率の関係 (O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>透過率比 = 1.414, O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過率比 = 70,  $p_R = 100 \text{ kPa}$ ,  $p_P = 5 \text{ kPa}$ ,  $w_{cat} = 1.5 \text{ g}$ )

図8. SO<sub>3</sub> 転化率と O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 透過率比の関係 ( $T = 900 \text{ K}$ ,  $F_{SO_3,0} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ ,  $P_{O_2} = 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>透過率比 1.414, O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過率比 70,  $p_R = 100 \text{ kPa}$ ,  $p_P = 5 \text{ kPa}$ ,  $w_{cat} = 1.5 \text{ g}$ )

- 図 9. O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 透過試験装置概略図
- 図 10. FTIR による SiO<sub>2</sub> 系膜を用いた O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 系分析の経時変化
- 図 11. 550°C 焼成 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Si/Zr=1/1) ゲルの SO<sub>3</sub> 暴露前後 (550°C) の FTIR スペクトル (400-4000 cm<sup>-1</sup>)
- 図 12. SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Si/Zr=1, 9) 膜の SO<sub>3</sub> 雰囲気 (550°C) における O<sub>2</sub> 透過率の経時変化
- 図 13. SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 中間層の平均細孔径と SO<sub>3</sub> 雰囲気 (550°C) 暴露後の O<sub>2</sub> 透過率維持率の関係
- 図 14. 550°C 焼成 SiO<sub>2</sub> 系膜の SO<sub>3</sub> 雰囲気 (550°C) における透過率の経時変化
- 図 15. 600°C 焼成 SiO<sub>2</sub> 系膜の SO<sub>3</sub> 雰囲気 (300-600°C) 暴露前後における透過率の経時変化
- 図 16. 600°C 焼成シリカ系膜における O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> 透過率の温度依存性
- 図 17. 製膜温度の異なる SiO<sub>2</sub> 系膜の透過率分子径依存性 (a) 550°C, (b) 600°C
- 図 18. BTESE 膜の安定性評価の実験フロー
- 図 19. 酸化処理 (600°C, 5 h) 前後の BTESE 膜 (M-1) の気体透過率分子径依存性 (300°C)
- 図 20. 各熱処理時 (400-550°C, N<sub>2</sub>/air) における 300°C 製膜 BTESE 膜 (M-2) の経時変化
- 図 21. 各熱処理 (400-550°C, N<sub>2</sub>/air) BTESE 膜 (M-2) の気体透過率の分子径依存性 (300°C)
- 図 22. 熱重量測定による BTESE ゲルの高温酸化雰囲気での安定性評価実験フロー
- 図 23. 熱処理条件が BTESE ゲルの 600°C 酸化処理安定性へ及ぼす影響
- 図 24. 焼成温度の異なる BTESE 膜 (550°C (a) (M-3), 300°C (b) (M-4)) の 550°C 酸化処理前後の気体透過率分子径依存性 (300°C)
- 図 25. オルガノシリカ膜における O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 透過率比と O<sub>2</sub> 透過率の関係 (500°C)
- 図 26. SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 暴露試験装置概略図 (左: 装置フロー, 右: 全体像)
- 図 27. 550°C, SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 暴露試験によるアルミナ基材の N<sub>2</sub> 透過率の経時変化
- 図 28. 充填層型, 膜型反応における SO<sub>3</sub> 転化率の経時変化 (600°C)
- 表 1. 各熱処理時 (400-550°C, N<sub>2</sub>/air) における BTESE 膜 (M-2) の 300°C 気体透過率比
- 表 2. シリカ系膜の高温水熱雰囲気暴露前後 (500°C, 水蒸気分圧 30 kPa, 暴露時間 15 h) における N<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> 透過率と N<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 透過率比
- 表 3. SO<sub>3</sub> 分解反応条件

## 1. 本研究の目的

水を直接分解するには 4000 °C 以上の温度が必要となり、この温度を達成するのは困難である。これに対して複数の化学反応を組み合わせることによって、水をより穏やかな条件下で分解することができる熱化学水素製造法が検討されている。熱化学 IS プロセスは、原料の水 (H<sub>2</sub>O) をヨウ素 (I<sub>2</sub>) および二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) と反応させて、ヨウ化水素 (HI) と硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を作り、それらを熱分解して水素と酸素を製造するものである。この一連の反応の中で硫酸は、下記のように水と三酸化硫黄 (SO<sub>3</sub>) に分解し、さらに高温 (約 800 °C) で SO<sub>2</sub> と酸素 (O<sub>2</sub>) に分解する。



これらの反応は平衡反応であり、硫酸は 600-700 K (300—400°C) で容易に分解するのに対して、SO<sub>3</sub> 分解は 1100-1400K (800—1100°C) と高温が必要であり、反応熱の供給のみならず反応装置材料の制約が大きい。そこで分解反応の反応生成物である酸素 (および SO<sub>2</sub>) を選択的に引き抜くことで反応平衡を生成側にシフトさせ、SO<sub>3</sub> 分解反応を 600°C 程度の低温で行うことを目指して、当研究グループでは酸素分離膜の開発を行なった。

一般に分離膜は多孔膜と無孔膜に大別され、その分離原理は分子と膜細孔サイズに基づく分子篩、および溶解拡散に相当する。SO<sub>3</sub> は SO<sub>2</sub> と比べて分子サイズが大きいと予測されるために、分離膜の開発に関しては、分子篩機構に基づいた O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 分離のための多孔質膜の開発を行った。酸素透過膜の候補として、耐熱性、耐食性から、シリカ系分離膜を取り上げ、製膜条件の最適化を図った。

上記の目的を達成するために、下記のように研究開発項目を設定した。

(1) O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 分子ふるい特性評価, (2) 複合酸化物系多孔質膜の開発, (3) 構造化アルコキシドによる細孔径制御膜の開発。研究開発項目(2)(3)では多孔性分離膜の開発を行い、それぞれ異なる材質を用いて O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 分離に適した細孔径制御を行った。

## 2. 研究開発目標とマイルストーン

### (1) O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 分子ふるい特性評価

研究開発項目(1)では、O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 分子篩特性評価を明らかとすることを目的とする。分子篩を分離原理とする膜分離では、分子サイズが極めて重要であることが明らかである。各種の細孔径を有する多孔質膜を作製し、SO<sub>2</sub> と SO<sub>3</sub> だけでなく、分子径が既知のガス (たとえば、He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SF<sub>4</sub> など) の透過特性を様々な温度および圧力で測定することで、SO<sub>2</sub> と SO<sub>3</sub> の分子径を推定する。

### (2) 複合酸化物系多孔質膜の開発

研究開発項目(2)では、多孔質膜として、細孔径制御性に優れる SiO<sub>2</sub> をベースとして、Zr, Ti などの金属ドーピングによる細孔径制御を行なう。SiO<sub>2</sub> 膜は、高温水蒸気雰囲気下ではシリカネットワークの緻密化が起こることが知られている [1]。一方、Zr や Ti などは結晶

酸化物であり、優れた耐性（耐熱性，水熱安定性など）を有するが，その細孔径は 1 nm 程度であり， $O_2/SO_2/SO_3$ 分離には大きすぎると考えられるため，本研究では，中間層として複合酸化物系膜を用いる。

### (3) 構造化アルコキシドによる細孔径制御膜の開発

研究開発項目(3)では，構造化アルコキシドによる膜細孔径制御を試みる。出発アルコキシドとして，各種の橋架けアルコキシド( $(EtO)_3Si-R-Si(OEt)_3$ ) (アルキレン基： $R=C_nH_{2n}$ ，フェニレン基： $C_6H_4$ ， $O$  など) の利用を提案する。エトキシド  $OEt$  は触媒下で加水分解しシロキサン結合  $Si-O-Si$  を形成しながら，高分子化する。橋架けアルコキシドでは， $Si$  と  $Si$  の間に架橋官能基を有するため  $Si$  と  $Si$  の原子間距離を大きく保つことで，図 1 に示すように従来のシリカ膜よりも細孔径をルースに制御して， $O_2/SO_3$ 分離に適した細孔径制御を行なう。また，高温酸化雰囲気での有機官能基の分解特性を明確にして，オルガノシリカ膜の耐熱性向上を研究目的にする。

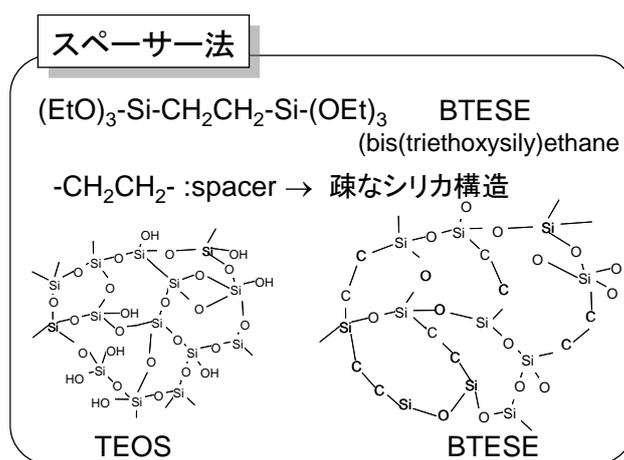


図 1 スペーサー法によるシリカネットワーク制御の概略

シリカ系膜は，高温水熱雰囲気において細孔構造が緻密化することが報告されている。ネットワーク構造に金属イオンドーパや，焼成温度を制御することで水熱雰囲気における経時的安定性を向上できるが，緻密化により透過性が低下する [1]。水蒸気の有効分子サイズは， $H_2$ と同程度で  $3\text{\AA}$ 程度であることから， $O_2$ ， $SO_2$ ， $SO_3$ との分離は多孔膜により容易に行なうことが可能で， $H_2O$  優先透過膜により  $H_2O$  を除去した後，乾燥条件で  $O_2/SO_2/SO_3$ 分離を行なうことも分離システムとして想定される。

そのため，以下のように乾燥条件と水熱条件における酸素分離膜開発目標値を設定した。なお，水熱雰囲気における  $O_2$ 透過性がシリカの緻密化のため一桁小さくなっているが，操作条件の最適化により平衡以上の反応率は達成可能である。以上を考慮し，以下をマイル

ストーンとした。

乾燥条件	H26 年度	酸素透過率 $1 \times 10^{-8}$ mol/(m <sup>2</sup> s Pa), 透過率比 (O <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> ) >2
	H27 年度	酸素透過率 $1 \times 10^{-8}$ mol/(m <sup>2</sup> s Pa), 透過率比 (O <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> ) >5
	H28 年度	酸素透過率 $5 \times 10^{-8}$ mol/(m <sup>2</sup> s Pa), 透過率比 (O <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> ) >20
	H29 年度	酸素透過率 $1 \times 10^{-7}$ mol/(m <sup>2</sup> s Pa), 透過率比 (O <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> ) >20
水熱条件	H28 年度	SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O 暴露試験装置整備。
	H29 年度	酸素透過率 $1 \times 10^{-8}$ mol/(m <sup>2</sup> s Pa), 透過率比 (O <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> ) >10

### 3. 研究実施内容

#### 3-1. 膜反応モデル計算

図2にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の平衡反応率の温度依存性を示す。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は450 K程度からH<sub>2</sub>OとSO<sub>3</sub>に分解後、さらに高温でSO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解する。SO<sub>3</sub>転化率は900 Kで0.28, 1400 Kで0.95程度であった。SO<sub>3</sub>分解反応を低温で行うために、酸素透過膜を用いて反応平衡をシフトすることを目指して分離膜の開発を行なう必要があり、分離膜開発指針を明確にするため、膜型反応モデル計算を行なった。

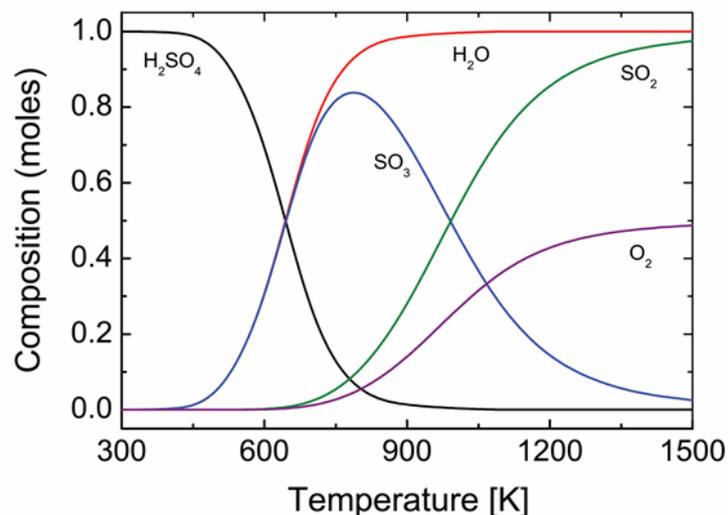


図2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の平衡反応率の温度依存性 (全圧 1 atm)

図3に本研究で用いた触媒膜型反応シミュレーションのモデル図を示す。各成分の供給、透過側のモル流量は式(1), (2)で与えられる。なお、本反応モデルでは理想流れで反

応器の温度は均一，熱および物質の境膜抵抗は無視できるとした。また，充填層型反応器とし，反応速度は速くガス組成は局所平衡が成り立つとした。

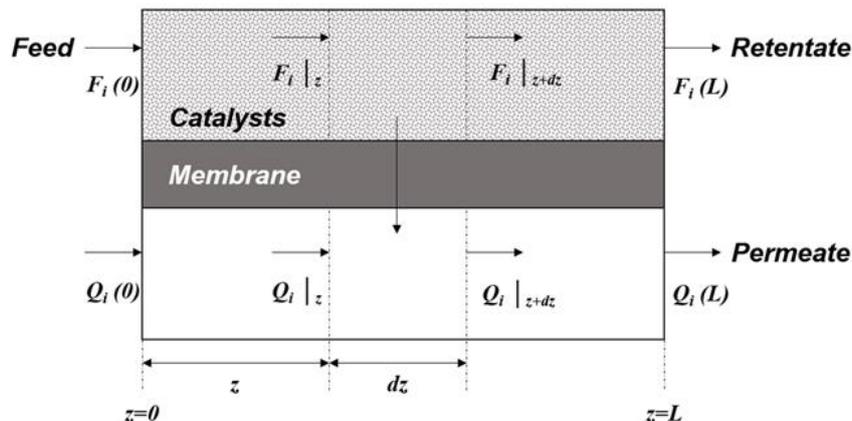


図3 膜型反応モデル図

供給側

$$\frac{dF_i}{dz} = r_d w_{cat} - s P_i (x_i p_R - y_i p_P) \quad (1)$$

透過側

$$\frac{dQ_i}{dz} = s P_i (x_i p_R - y_i p_P) \quad (2)$$

ここで， $i$ 成分の供給側および透過側の各ガスモル流量[mol/s]をそれぞれ  $F_i$ ， $Q_i$ とし，供給側は反応量と透過量から，透過側は透過量を用いて算出した。本モデル式で， $r_d$ を  $\text{SO}_3$ 分解反応速度 [mol/(kg-cat·s)]， $w_{cat}$ を単位長さ当たりの触媒量[kg-cat/m]， $P_i$ をガス透過率[mol/(m<sup>2</sup>·hr·Pa)]， $p_R$ ， $p_P$ を供給側，透過側の全圧， $x_i$ ， $y_i$ を供給，透過側  $i$ 成分のモル分率， $s$ を単位長さ当たりの膜面積[m<sup>2</sup>/m]とした。アルミナーパラジウム触媒の  $\text{SO}_3$ 分解反応速度式は (3) のように報告されている [2]。

$$r_d = \frac{\left( k_s K_{\text{SO}_3} p_{\text{SO}_3} \left( 1 - \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{p_{\text{SO}_3} K_e} \right) \right)}{\left( 1 + K_{\text{SO}_3} p_{\text{SO}_3} + K_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} + K_{\text{O}_2}^{0.5} p_{\text{O}_2}^{0.5} \right)^2} \quad (3)$$

$p_{\text{SO}_3}$ ,  $p_{\text{SO}_2}$ ,  $p_{\text{O}_2}$ はそれぞれの分圧で、 $K_e$ は  $\text{SO}_3$  分解反応の平衡定数である。反応速度定数  $k_s$ , それぞれの吸着定数は下記のようにアレニウス式で示される。また、 $\text{SO}_3$  転化率  $X$ は (8) のように定義した。

$$k_s = 1.38 \times 10^{10} e^{\frac{-1.54 \times 10^5}{RT}} \quad (4)$$

$$K_{\text{SO}_3} = 5.32 \times 10^8 e^{\frac{-2.3 \times 10^5}{RT}} \quad (5)$$

$$K_{\text{SO}_2} = 2.65 \times 10^{22} e^{\frac{-5.1 \times 10^5}{RT}} \quad (6)$$

$$K_{\text{O}_2} = 3.75 \times 10^{34} e^{\frac{-8.1 \times 10^5}{RT}} \quad (7)$$

$$X = \frac{F_{\text{SO}_3,0} - F_{\text{SO}_3,L} - Q_{\text{SO}_3,L}}{F_{\text{SO}_3,0}} \quad (8)$$

まず、触媒活性により反応速度は大きく影響を受けるため、触媒量が  $\text{SO}_3$  転化率に及ぼす影響について評価した。その際、膜による引き抜きがない充填層型反応器とした。図4に  $\text{SO}_3$  転化率の触媒量依存性を示す。反応温度は 800-1000 K,  $\text{SO}_3$  供給流量は  $1.5 \times 10^{-5}$  mol/s とした。 $\text{SO}_3$  転化率は温度とともに大きくなり、いずれの反応温度でも触媒量 0.15 g 程度で平衡に達した。

膜反応シミュレーションでは、膜性能 ( $\text{O}_2$  透過率:  $1 \times 10^{-7}$  mol/ (m<sup>2</sup> s Pa),  $\text{O}_2/\text{SO}_2$  透過率比 1.414,  $\text{O}_2/\text{SO}_3$  透過率比 70), 膜形状 (膜長さ: 0.3 m, 膜直径: 0.01 m), 反応温度 (800-1000 K) とした。図5に充填層型反応器における膜軸方向の  $\text{SO}_3$  転化率プロファイルを示す。触媒量が 1.5 g のとき、 $\text{SO}_3$  分解反応は反応器入口付近 ( $z/L < 0.1$ ) で平衡に達した。膜による引き抜きを行なうことで、供給側と透過側の分圧差が大きくなるため、生成物である  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  の膜による引き抜きにより、熱力学的平衡のシフトが可能になると考えられる。そのため、以降のシミュレーションでは触媒量 1.5 g, WHSV=2.88 h<sup>-1</sup>, GHSV=4980 h<sup>-1</sup> とした。

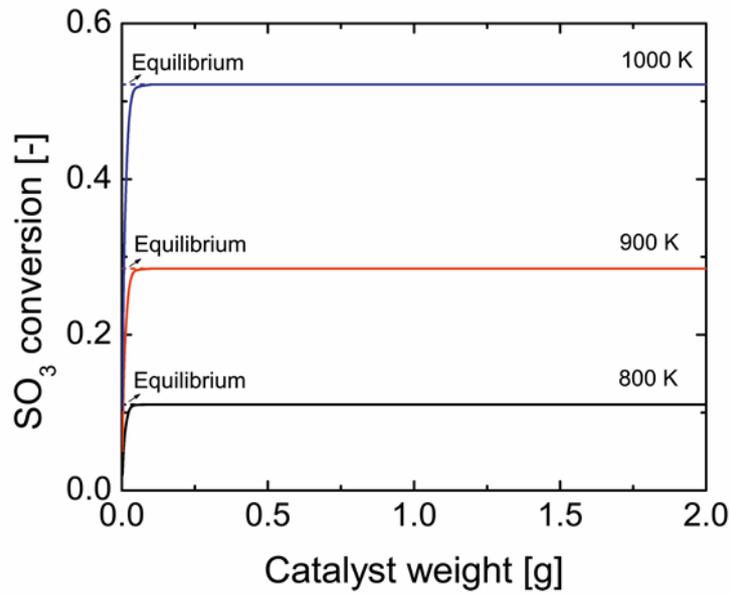


図4 SO<sub>3</sub> 転化率の触媒量依存性(引き抜きなし,  $F_{SO_3,0} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ ,  $p_R = 100 \text{ kPa}$ )

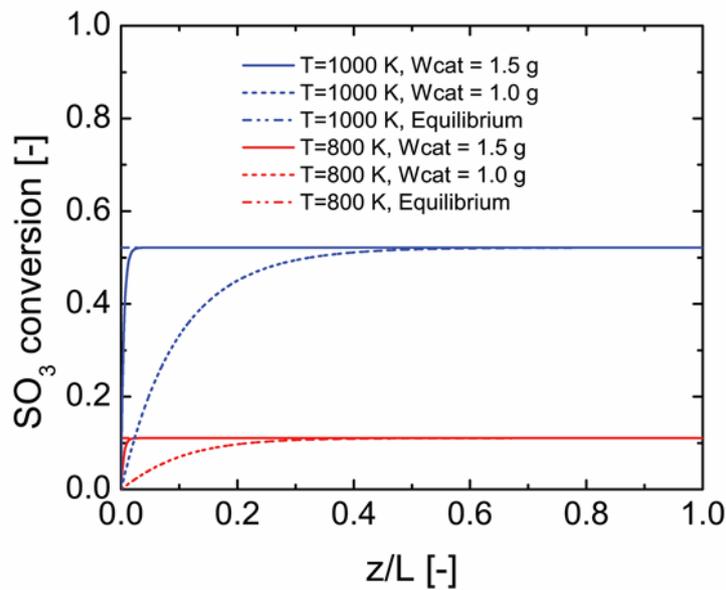


図5 膜軸方向のSO<sub>3</sub> 転化率プロファイル  
(引き抜きなし,  $F_{SO_3,0} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ ,  $p_R = 100 \text{ kPa}$ )

図6に膜軸方向におけるSO<sub>3</sub> 転化率および供給側圧力で酸素分圧を無次元化した  $p_{O_2}/p_R$  プロファイルを示す。膜による引き抜きを行なわない場合, SO<sub>3</sub> 転化率は平衡転化率(=0.28)と一致した。多孔膜( $O_2/SO_2=1.414$ ,  $O_2/SO_3=70$ )を有する触媒膜型反応器において, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> を系外に引き抜くことで, SO<sub>3</sub> 転化率は大きく向上し 0.93 を示した。多孔膜により

O<sub>2</sub>のみを引き抜いた場合、 $z/L > 0.1$ 以降で酸素分圧 ( $p_{O_2}/p_R$ ) の減少に伴い、SO<sub>3</sub> 転化率は大きく向上しなかった。

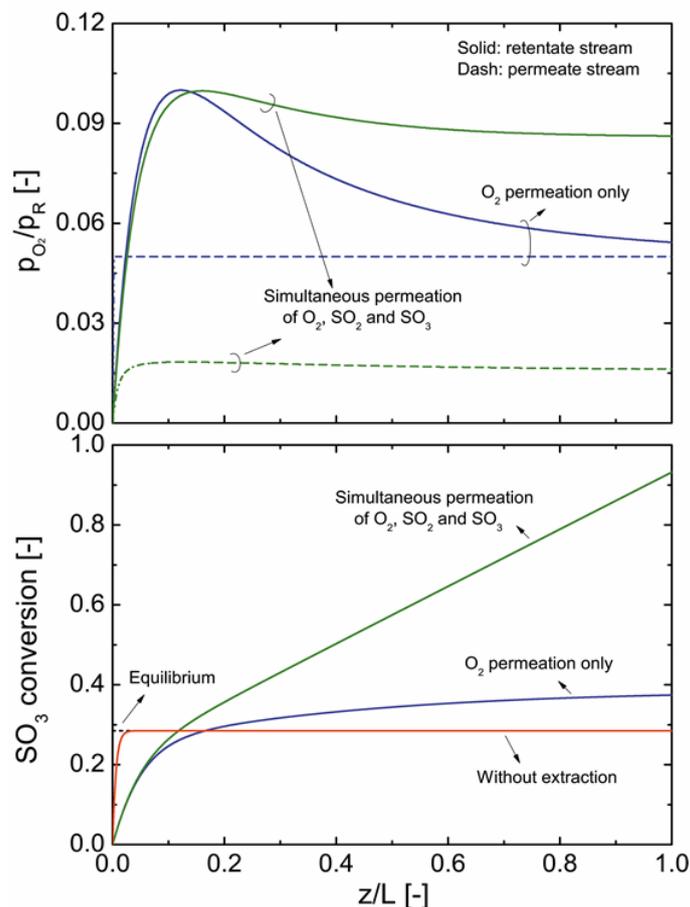


図6 膜軸方向におけるSO<sub>3</sub>転化率および供給側圧力で酸素分圧を無次元化した $p_{O_2}/p_R$ プロファイル( $T = 900$  K,  $F_{SO_3,0} = 1.5 \times 10^{-5}$  mol s<sup>-1</sup>,  $P_{O_2} = 10^{-7}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>透過率比 1.414, O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過率比 70,  $p_R = 100$  kPa,  $p_P = 5$  kPa,  $w_{cat} = 1.5$  g)

図7に800-1000 KにおけるSO<sub>3</sub>転化率とO<sub>2</sub>透過率の関係を示す。シミュレーションでは、O<sub>2</sub>透過率 $10^{-10}$ - $10^{-7}$  mol/ (m<sup>2</sup> s Pa), O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>透過率比 1.414, O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過率比 70とした。O<sub>2</sub>透過率が $10^{-9}$  mol/ (m<sup>2</sup> s Pa)以下では、引き抜き効果はなく、O<sub>2</sub>透過率の増加とともにSO<sub>3</sub>転化率はいずれの反応温度でも向上した。O<sub>2</sub>透過率が $10^{-7}$  mol/ (m<sup>2</sup> s Pa)の場合、900 Kで0.93まで向上することが明らかになった。

図8にSO<sub>3</sub>転化率とO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過率比の関係を示す。SO<sub>3</sub>転化率はO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>透過率比とともに急激に増大し、O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>透過率=30以上でほぼ最大の転化率に近づく。最も大きいSO<sub>3</sub>転化率(=0.96)は、O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>透過率をもっとも小さく、O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過率比 100以

上で達成された。 $O_2/SO_2$  透過率比が大きくなるほど、 $SO_3$  転化率は減少し、 $O_2/SO_2$  透過率比 8、 $O_2/SO_3$  透過率比 100 のとき 0.52 を示した。 $O_2/SO_2$  透過率比が大きいく程、 $SO_2$  透過率が小さくなるため、供給側の  $SO_2$  濃度が大きくなり、 $SO_3$  転化率が向上しなかったと思われる。いずれの条件でも、 $O_2/SO_3$  透過率比とともに  $SO_3$  転化率が増大し、30 程度で  $SO_3$  転化率がほぼ最大の転化率に漸近することが明らかになったことから、開発目標設定の妥当性が確認された。

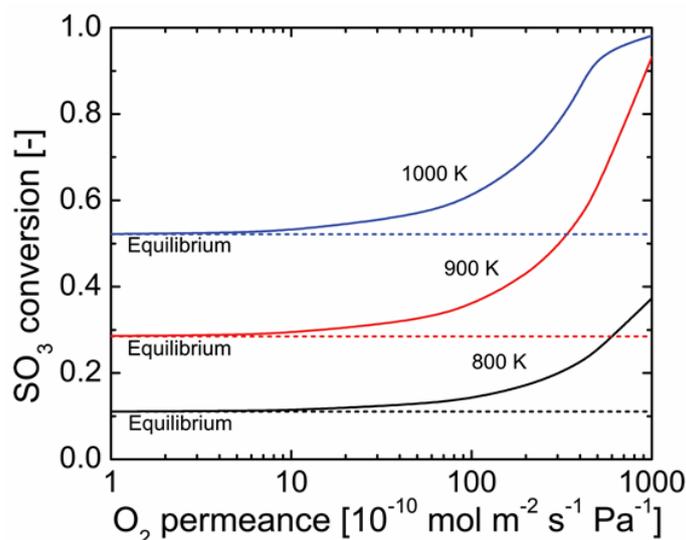


図7 800-1000 Kにおける  $SO_3$  転化率と  $O_2$  透過率の関係 ( $O_2/SO_2$  透過率比= 1.414,  $O_2/SO_3$  透過率比= 70,  $p_R = 100$  kPa,  $p_P = 5$  kPa,  $w_{cat} = 1.5$  g)

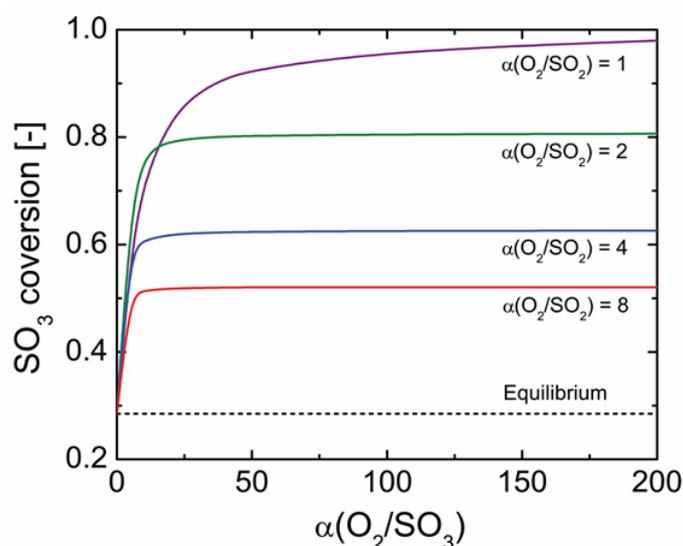


図8  $SO_3$  転化率と  $O_2/SO_2$ ,  $O_2/SO_3$  透過率比の関係 ( $T = 900$  K,  $F_{SO_3,0} = 1.5 \times 10^{-5}$  mol s $^{-1}$ ,  $P_{O_2} = 10^{-7}$  mol m $^{-2}$  s $^{-1}$  Pa $^{-1}$ ,  $p_R = 100$  kPa,  $p_P = 5$  kPa,  $w_{cat} = 1.5$  g)

### 3-2. O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過試験装置

分子ふるいを分離原理とする膜分離では、分子サイズが極めて重要であるが、多孔質膜によるSO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>分離に関する実験データに関しては、Forsbergらが多孔質膜でO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>透過率比2.3、O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過率比2.2を報告しているのみである[3]。この膜の平均細孔径は0.7 nm程度と大きいためKnudsenレベルの選択性にとどまるだけでなく、その測定温度も130℃程度であった。O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>選択性30以上は分子ふるいによるため、ゾルーゲル法により製膜した多孔質膜の室温から600℃程度における、分子サイズの異なる数種類のガスの温度依存性、分子サイズ依存性を検討し、各種分子サイズの推定を行なう必要がある。

従来の気体透過試験装置では、腐食性ガスであるSO<sub>3</sub>、また有毒ガスであるSO<sub>2</sub>の透過試験を行うことができないため、広温度域においてこれら特殊ガスの測定が可能な気体透過試験装置を試作した。H26年度までは、SO<sub>2</sub>はガス(O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>=10/90)、SO<sub>3</sub>はO<sub>2</sub>バブリングで供給し、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>透過率は、O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>混合系で非透過側、透過側の電気伝導率を測定することで、それぞれの分圧を算出し、O<sub>2</sub>透過流量は、石鹼膜流量計により測定を行っていた。

SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>測定精度向上を図るために、透過装置に質量分析計(MASS)を導入したが、MASSによる分析では、O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>系は測定可能であったが、O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>系はMASSフィラメントの断線が頻発し、一旦測定法を凍結した。H27年度よりSO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>測定精度向上を図るため、図9のO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過試験装置概略図に示すように、SO<sub>3</sub>の供給法をバブリング法からSO<sub>2</sub>酸化法へ変更した。また、非透過側、透過側のSO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>濃度をFTIRにより連続測定できるように改良した。

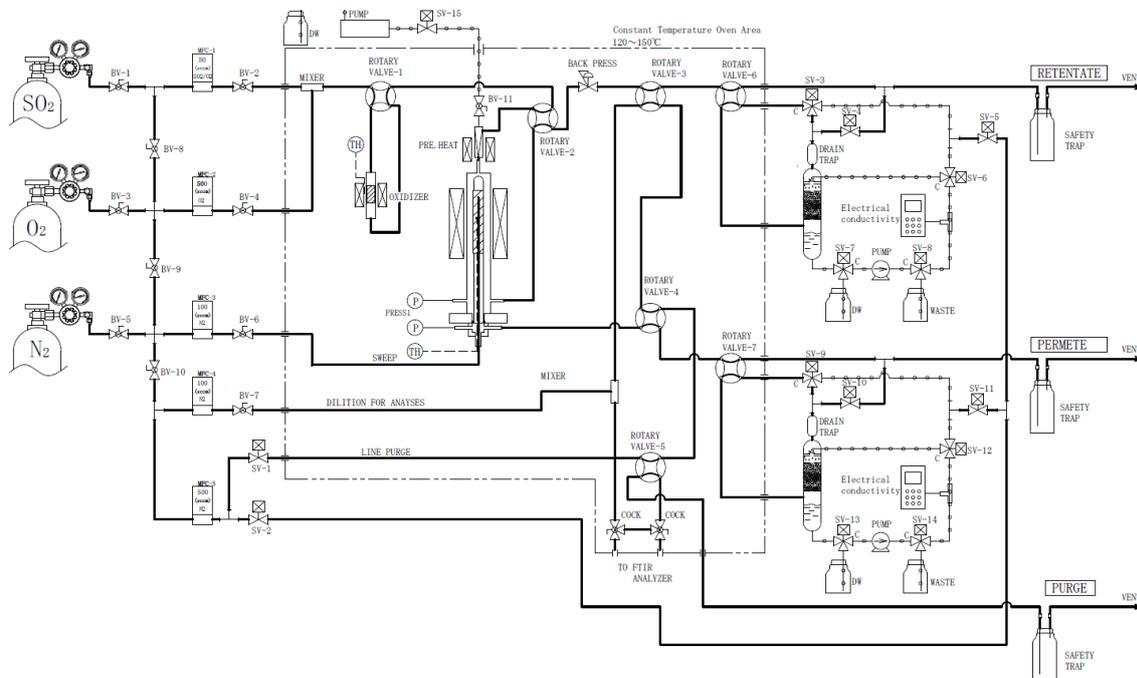


図9 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>透過試験装置概略図

図10にSiO<sub>2</sub>系膜を用いたFTIRによるO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>系分析の連続測定結果(経時変化)を示す。1120 cm<sup>-1</sup>, 1430 cm<sup>-1</sup>にそれぞれ独立したSO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>のピークが検出され、定量分析が可能であった。非透過側, 透過側のSO<sub>x</sub>濃度によりシグナル強度がそれぞれ異なり, 供給側である非透過側のSO<sub>3</sub>濃度が透過側よりも高くなった。また, 各ステップでSO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>ピーク強度が経時的に安定であることが明らかになった。従来の電気伝導度およびMASSによる分析と比較して, FTIRによりSO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>を連続測定することが可能で測定精度が大幅に向上した。

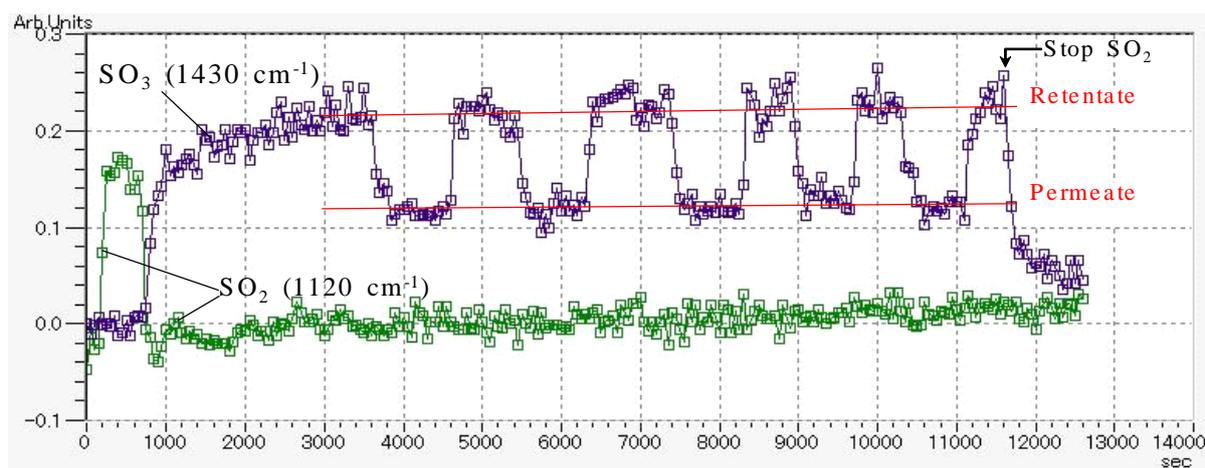


図10 FTIRによるSiO<sub>2</sub>系膜を用いたO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>系分析の経時変化

### 3-3. 複合酸化物系膜のSO<sub>3</sub>に対する安定性

研究開発項目(2)では, 多孔質膜として, 細孔径制御性に優れるSiO<sub>2</sub>をベースとして, Zr, Tiなどの金属ドーピングによる細孔径制御を行った。SiO<sub>2</sub>膜は, 高温水蒸気雰囲気下ではシリカネットワークの緻密化が起こることが知られている[1]。一方, ZrやTiなどは結晶酸化物であり, 優れた耐性(耐熱性, 水熱安定性など)を有するが, その細孔径は1 nm程度であり, O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>分離には大きすぎると考えられるため, 本研究では, 中間層として複合酸化物系膜を用いた。

図11に550℃焼成SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Si/Zr=1/1)ゲルのSO<sub>3</sub>暴露前後(550℃)のFT-IRスペクトルを示す。990 cm<sup>-1</sup>のSi-O-Zrのピークが, SO<sub>3</sub>雰囲気暴露後消失した。ZrO<sub>2</sub>とSO<sub>3</sub>によりZr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の形成が報告されており[4, 5], ネットワーク内のZrO<sub>2</sub>がSO<sub>3</sub>と反応する可能性が示された。そこで, ZrO<sub>2</sub>濃度, 中間層の平均細孔径が異なるSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜を製膜し, 550℃, SO<sub>3</sub>雰囲気におけるO<sub>2</sub>透過率経時変化を測定することで, 構造安定性に及ぼす影響について検討した。図12にSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Si/Zr=1, 9)膜のSO<sub>3</sub>雰囲気(550℃)におけるO<sub>2</sub>透過率の経時変化を示す。また, ナノパームポロメトリー法[6]により算出したSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>中間層の平均細孔径に対してSO<sub>3</sub>雰囲気暴露後のO<sub>2</sub>透過率維持率をプロ

ットした図 1 3 も併せて示す。O<sub>2</sub> 透過率の減少率は、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 層の平均細孔径が大きい程小さくなり、Zr 濃度が高いほど減少率が大きくなった。SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> で中間層を形成させる場合、平均細孔径 1 nm 以上で SO<sub>3</sub> に対して高い安定性を有することを明らかにした。

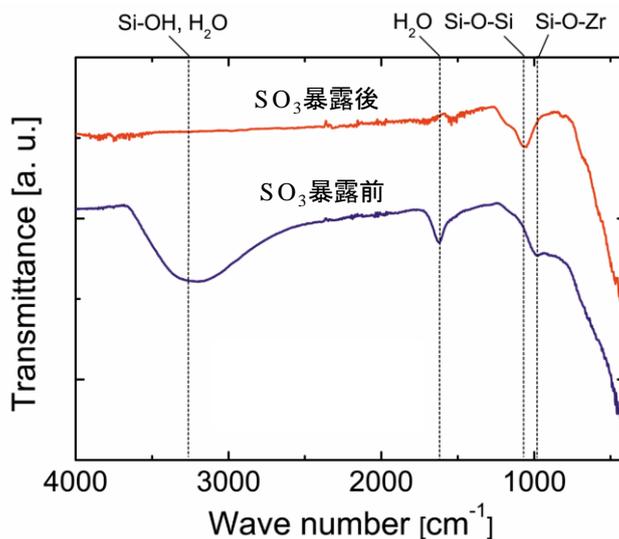


図 1 1 550°C 焼成 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Si/Zr=1/1) ゲルの SO<sub>3</sub> 暴露前後 (550°C) の FTIR スペクトル (400-4000 cm<sup>-1</sup>)

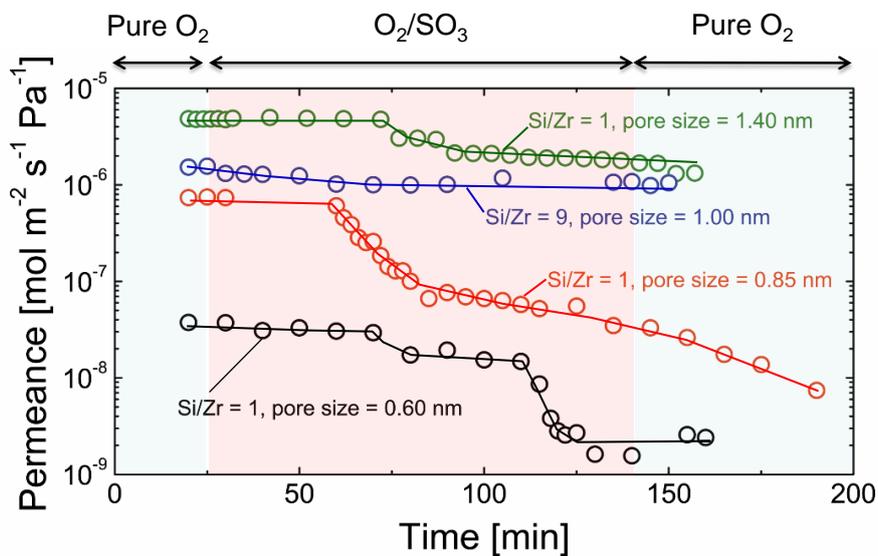


図 1 2 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Si/Zr=1, 9) 膜の SO<sub>3</sub> 雰囲気 (550°C) における O<sub>2</sub> 透過率の経時変化

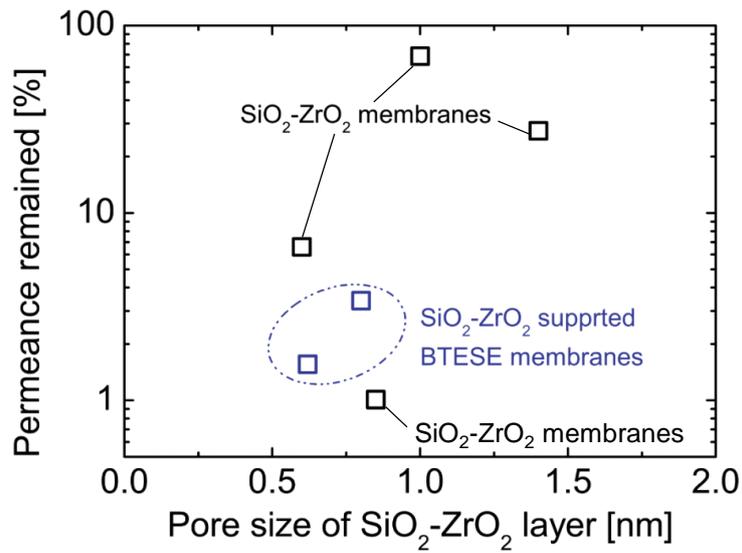


図 1 3 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 中間層の平均細孔径と SO<sub>3</sub> 雰囲気 (550°C) 暴露後の O<sub>2</sub> 透過率維持率の関係

### 3-4. シリカ系膜における SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> 有効分子サイズ

図 1 4 に 550°C 焼成 SiO<sub>2</sub> 系膜の SO<sub>3</sub> 雰囲気 (550°C) における透過率の経時変化を示す。550°C, SO<sub>3</sub> 雰囲気 (SO<sub>3</sub>: 10 kPa) 暴露前に 550°C における He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> 透過率を測定した。He 透過率  $3.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , O<sub>2</sub> 透過率  $9.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , He/CF<sub>4</sub> 透過率比 40 程度を示した。SO<sub>3</sub> 雰囲気に数時間程度暴露後, 各透過率を測定するサイクルを数回繰り返し SO<sub>3</sub> に対する膜安定性を評価した。シリカ系膜は, 550°C, SO<sub>3</sub> 雰囲気で 30 時間以上にわたって安定であった。Step IV で SO<sub>3</sub> 透過率を測定したところ, O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 透過率比は 4 程度であった。

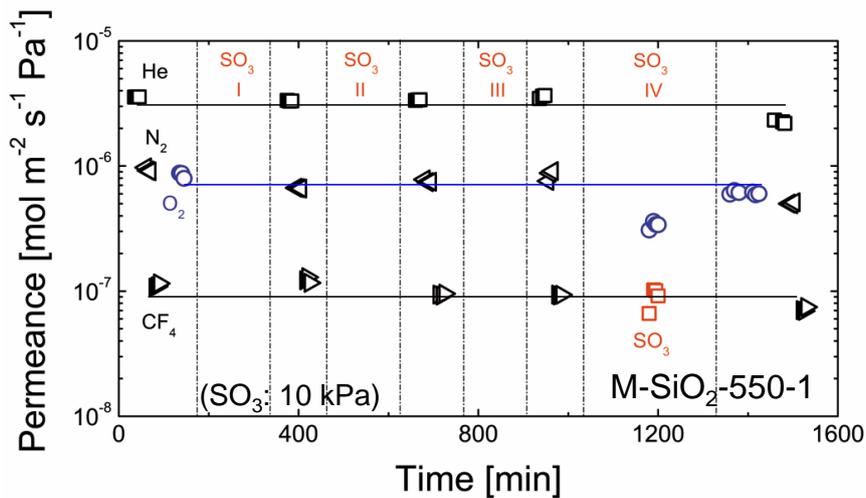


図 1 4 550°C 焼成 SiO<sub>2</sub> 系膜の SO<sub>3</sub> 雰囲気 (550°C) における透過率の経時変化

同様な経時変化の測定を 600°C で製膜したシリカ系膜についても行なった。本測定では、SO<sub>3</sub> 暴露温度 (300-600°C) が、O<sub>2</sub> 透過性に及ぼす影響についても検討した。図 1 5 に 600°C 焼成 SiO<sub>2</sub> 系膜の SO<sub>3</sub> 雰囲気 (300-600°C) 暴露前後における透過率の経時変化を示す。300°C、SO<sub>3</sub> 雰囲気 (SO<sub>3</sub>: 10 kPa) に暴露前、600°C 焼成シリカ系膜は、300°C において He 透過率  $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、O<sub>2</sub> 透過率  $7.8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、He/CF<sub>4</sub>、He/SF<sub>6</sub> 透過率比 52, 445 を示した。300°C、SO<sub>3</sub> 雰囲気暴露後、He、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 透過率が 1/2-1/5 程度まで減少していることから、SO<sub>3</sub> の吸着が示唆された。同様な測定を 400°C、500°C で行なったところ、SO<sub>3</sub> 暴露後の透過率が向上していることから、吸着の影響が小さくなったと考えられる。600°C では、O<sub>2</sub> 透過率  $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 透過率比 8、O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 透過率比 18 を示し、シリカ系膜は 600°C においても 27 時間以上にわたって安定であった。

図 1 6 に 600°C 焼成シリカ系膜における O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 透過率の温度依存性を示す。O<sub>2</sub> 透過率は、温度の低下とともに透過率がわずかに増加する、Knudsen 拡散の傾向を示した。SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 透過率は、温度の低下とともに透過率が大きく増加する表面拡散の傾向を示した。O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 透過率比は高温ほど大きくなった。O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 系における O<sub>2</sub> 透過率は、純ガス透過時と混合分離の値がおおよそ同じで、混合による透過障害の影響は小さいと考えられる。一方、O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 系における O<sub>2</sub> 透過率は、300°C において吸着 SO<sub>3</sub> によるブロッキングが生じ純ガス透過時よりも大きく低下した。O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 透過率比は、高温ほど大きくなり、500°C 以上の操作温度では SO<sub>3</sub> 吸着による O<sub>2</sub> 透過障害はほとんどないと考えられる。

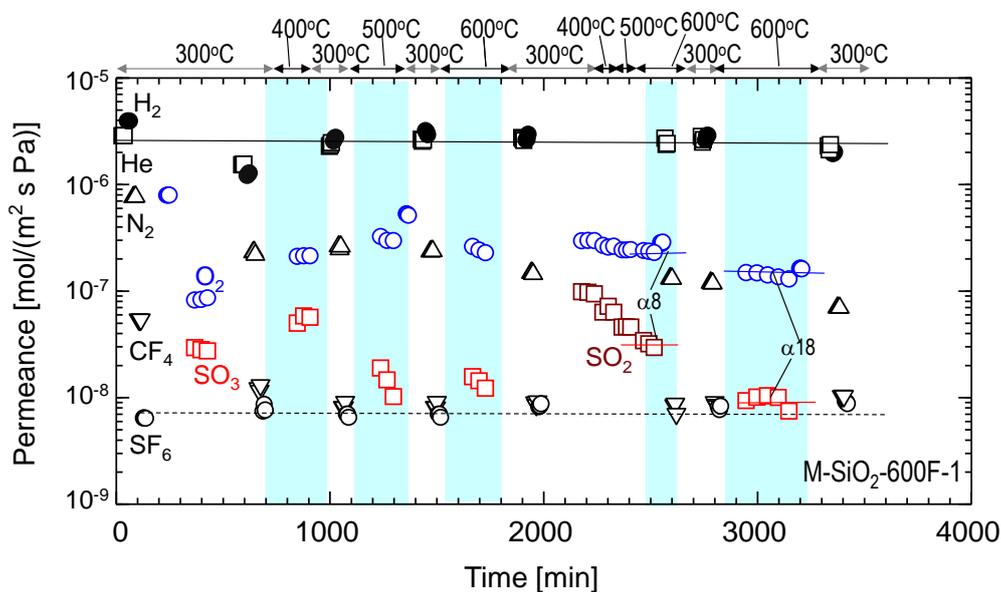


図 1 5 600°C 焼成 SiO<sub>2</sub> 系膜の SO<sub>3</sub> 雰囲気 (300-600°C) 暴露前後における透過率の経時変化

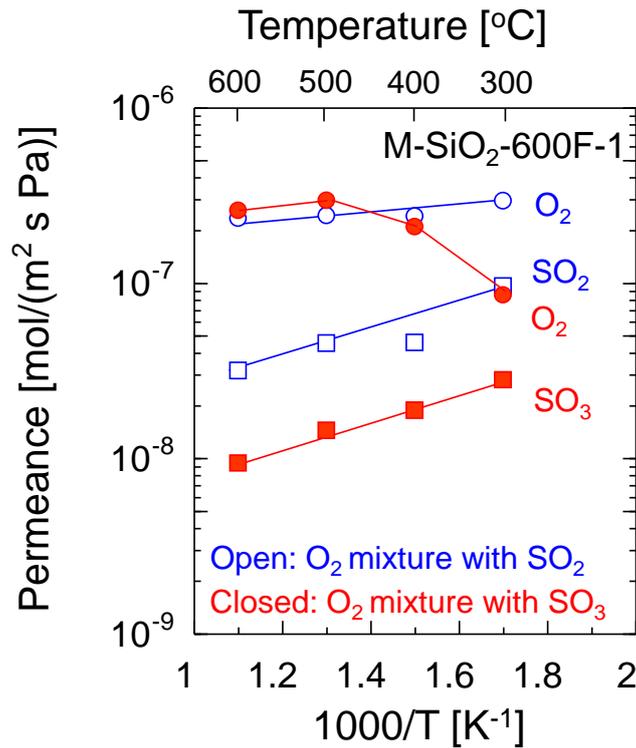


図 1 6 600°C焼成シリカ系膜における O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> 透過率の温度依存性

図 1 7 に 550, 600°C における製膜温度の異なるシリカ系膜の透過率分子径依存性を示す。シリカ系膜は、製膜温度 (550, 600°C) に依存せず、分子サイズが大きいガスほど透過率が小さくなり、分子ふるい性を示した。一般に多孔膜における透過性を評価する際、kinetic 径 [7] と LJ 径 (L-J length constant) [8] が有効であると考えられている。無機ガス (He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>) などの分子サイズは、kinetic 径, LJ 径に大きな分子サイズ差はないため、kinetic 径を用いた。SO<sub>2</sub> の kinetic 径は 0.36 nm, Lennard-Jones (L-J) 径では 0.429 nm と報告されている。SO<sub>2</sub> 透過率は、O<sub>2</sub> (分子径: 0.346 nm), N<sub>2</sub> 透過率 (0.364 nm) より小さく、CF<sub>4</sub> 透過率 (0.47 nm) より大きくなり、シリカ系膜における SO<sub>2</sub> 有効分子サイズとして kinetic 径が適当でない可能性が示された。

一方で、SO<sub>3</sub> 分子サイズは文献ベースで報告されていないため、実測の透過データから有効分子サイズを提案する必要がある。SO<sub>3</sub> 透過率は、いずれのシリカ系膜においても、CF<sub>4</sub> 透過率 (0.47 nm) と同程度であり SO<sub>3</sub> 分子径は 0.47 nm 程度であると考えられる。反応モデルシミュレーションでは、多孔膜において高 O<sub>2</sub> 透過性、O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 透過率比が小さく、O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 高選択性な多孔膜において、SO<sub>3</sub> 転化率の向上が示されたため、SO<sub>2</sub> (0.429 nm) と SO<sub>3</sub> (0.47 nm) に対して分子ふるい性が発現するネットワーク設計について検討する必要が示された。

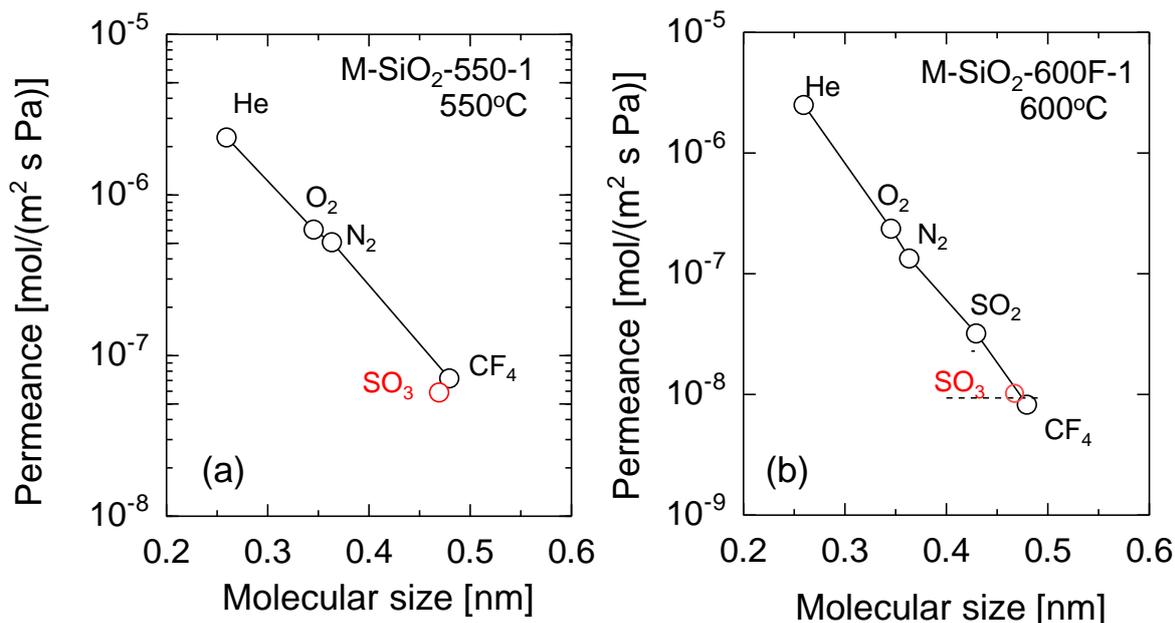


図 1.7 製膜温度の異なる SiO<sub>2</sub>系膜の透過率分子径依存性 (a) 550°C, (b)600°C

### 3-5. オルガノシリカ膜の耐酸化性と O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>分離特性

本プロジェクトでは、O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>分離に適したシリカネットワーク設計を行なうために、図 1 に示すように Si 原子間に橋架け基の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 基を有する bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)を用いて分離膜を製膜した。橋架け基の熱分解を考慮して 300-350°Cで製膜するのが、従来では一般的であった [9-11]。高温酸化雰囲気におけるオルガノシリカ膜の気体透過特性、安定性については報告されていないため、ここでは、オルガノシリカ膜の耐熱性、耐酸化性について評価した。

図 1.8 に BTESE 膜の安定性評価の実験フローを示す。300°C, N<sub>2</sub> 雰囲気中で製膜した BTESE 膜を気体透過試験装置にセットし、300°Cまで N<sub>2</sub> 雰囲気中で昇温した。膜のコンデューション (吸着水の除去等) を行ない、N<sub>2</sub> 透過率が定常に達したのを確認後、各気体透過率の分子径依存性を測定し膜性能を評価した。その後、600°Cまで昇温し透過セル内で酸化処理 (600°C) を 5 h 程度行なった。酸化処理後、300°Cまで降温し、各気体透過率を測定した。

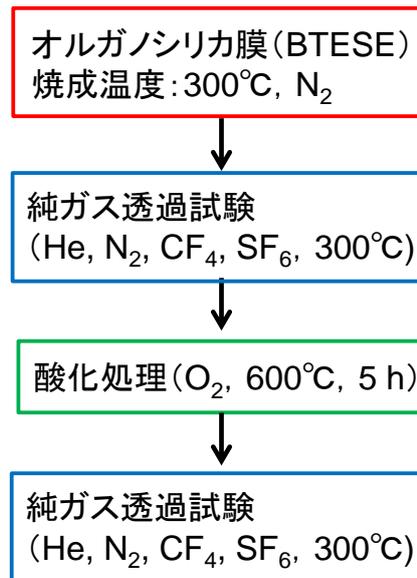


図 1 8 BTESE 膜の安定性評価の実験フロー

図 1 9 に酸化処理 (600°C, 5 h) 前後の BTESE 膜 (M-1) の 300°C における気体透過率分子径依存性を示す。O<sub>2</sub> (0.346nm) と N<sub>2</sub> (0.364 nm) は分子サイズが近接しているため [7], N<sub>2</sub> 透過率は O<sub>2</sub> 透過率の指標になる。酸化処理前の BTESE 膜の N<sub>2</sub> 透過率は、 $1 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  程度であった。SO<sub>3</sub> 分子サイズは、3 - 4 節で報告したように CF<sub>4</sub> 透過率 (0.47 nm) と同程度であり [12], O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 透過率比の指標になる N<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 透過率比は 50 程度を示した。

BTESE 膜を酸化処理することで、各気体透過率が増加したことから、スパーサー (Si-C-C-Si) の酸化による膜性能変化が確認された。600°C, 5h 酸化処理後、N<sub>2</sub> 透過率は  $5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  を示し、処理前の 50 倍程度になった。一方で、各気体選択性は Knudsen 比以上を示し、酸化処理後 N<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 透過率比は 30 程度に低下した。また、ネットワークの分子ふるい性に依存する He/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 透過率比は酸化処理後も大きく変化しないことが明らかになった。

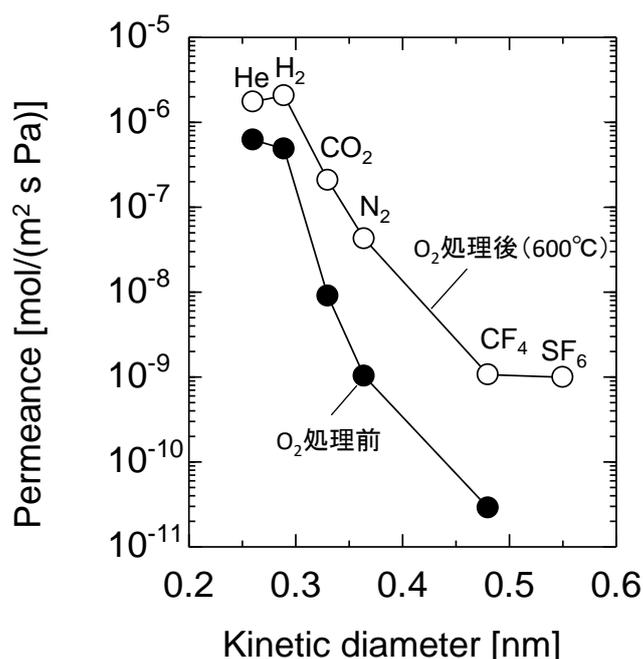


図 1 9 酸化処理(600°C, 5 h)前後の BTESE 膜(M-1)の気体透過率分子径依存性(300°C)

オルガノシリカ膜が高温酸化雰囲気と比較的に安定していたため、各熱処理における気体透過率変化を測定した。図 2 0 に各熱処理時(400-550°C, N<sub>2</sub>/air)における 300°C 製膜 BTESE 膜(M-2)の経時変化を示す。また、図 2 1 に各熱処理(400-550°C, N<sub>2</sub>/air)した BTESE 膜(M-2)の 300°C 気体透過率の分子径依存性、表 1 に各熱処理時における BTESE 膜(M-2)の 300°C 気体透過率比を示す。400°C, N<sub>2</sub> 処理後では、製膜直後(Fresh)と比べて膜性能変化は確認されなかった。500°C で 22 h の N<sub>2</sub> 処理後、膜性能の変化が確認された。すなわち、400°C の熱処理後の膜性能を比較すると、すべての気体透過率は上昇し、気体透過率比は低下するものの Knudsen 比よりも高く、分子ふるい性は維持していた。その後の 500°C, air 処理により各気体透過率の更なる増加が確認されたが、分子ふるい性は変化しなかった。500°C, 酸化処理後の BTESE 膜は、N<sub>2</sub> 透過率 2 × 10<sup>-7</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 透過率比 10 程度を示した。

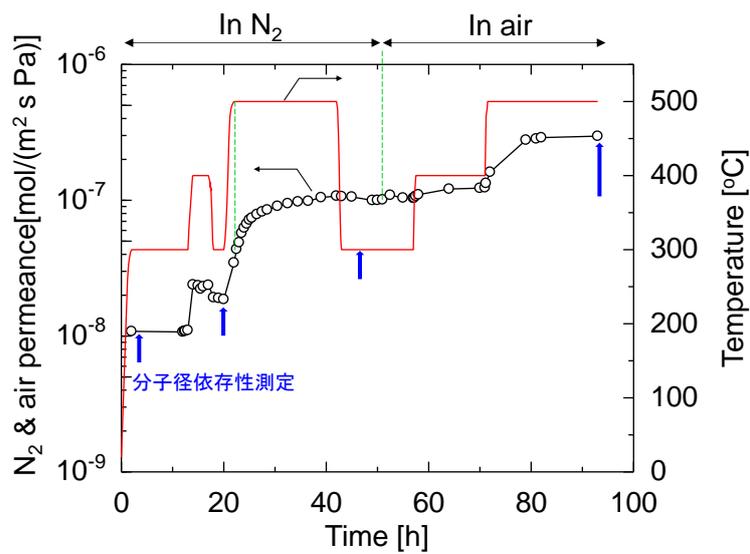


図 2 0 各熱処理時 (400-550°C, N<sub>2</sub>/air) における  
300°C製膜 BTESE 膜 (M-2) の経時変化

表 1 各熱処理時 (400-550°C, N<sub>2</sub>/air) における  
BTESE 膜 (M-2) の 300°C気体透過率比

Permeance ratio	fresh	after N <sub>2</sub> at 400°C	after N <sub>2</sub> at 500°C	after air at 500°C
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	100	70	22	14
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1500	220	28	24
H <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub>	—	—	170	130
N <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub>	—	—	8	9

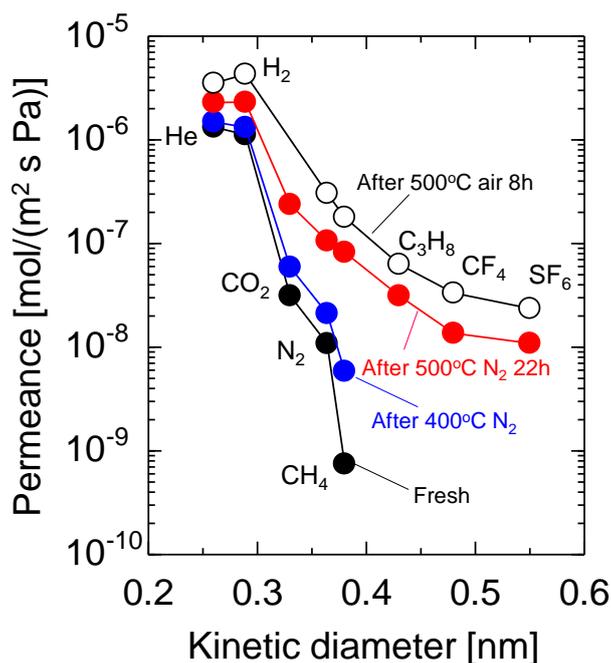


図 2 1 各熱処理（400-550°C, N<sub>2</sub>/air）BTESE 膜（M-2）  
の気体透過率の分子径依存性（300°C）

オルガノシリカ膜の製膜条件を最適化するために、BTESE ゲルを用いて熱処理条件（300–800°C, N<sub>2</sub>）が BTESE の高温酸化雰囲気での安定性に及ぼす影響について評価した。図 2 2 に熱重量測定による BTESE ゲルの高温酸化雰囲気での安定性評価のための実験フロー，図 2 3 に熱処理条件（300-800°C, N<sub>2</sub>）が BTESE ゲルの 600°C 酸化処理安定性へ及ぼす影響についてまとめた。ゾルーゲル法で調製した BTESE ゼルを 40°C でゲル化させ 100°C, N<sub>2</sub> 雰囲気中で吸着水の除去を行なった。サンプルの重量が定常になったのを確認して，250°C まで昇温して重量測定を行なった。その後，各熱処理(300-800°C, N<sub>2</sub>)を行ない，サンプルの重量が定常になった後で，600°C で酸化処理を施した。酸化処理後，250°C まで降温しサンプルの重量測定を行なった。600°C, N<sub>2</sub> 処理後のサンプルでは重量減が 6 % 程度（重量残 94 %）で，サンプルを直接 600°C で酸化処理した後は 12 % 程度の重量減が確認された。300°C, N<sub>2</sub> 処理後のサンプルを 600°C で酸化処理すると，600°C で直接酸化処理したサンプルと同程度の重量減が確認され，耐酸化性の向上は確認されなかった。これに対し，550°C 以上の N<sub>2</sub> 雰囲気中で BTESE ゲルを熱処理すると，その熱処理温度が高くなる程，600°C 酸化処理後の重量減が小さくなる傾向が確認された。高温不活性雰囲気中で BTESE ネットワークを形成させることで，BTESE 膜の耐熱性，耐酸化性が大きく向上する可能性が明らかになった。

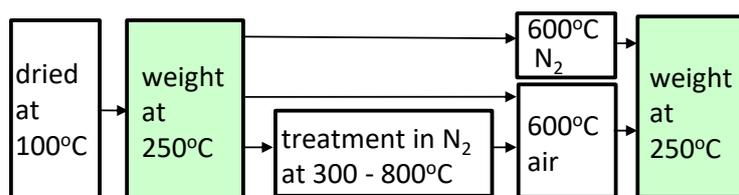


図 2 2 熱重量測定による BTESE ゲルの高温酸化雰囲気での安定性評価実験フロー

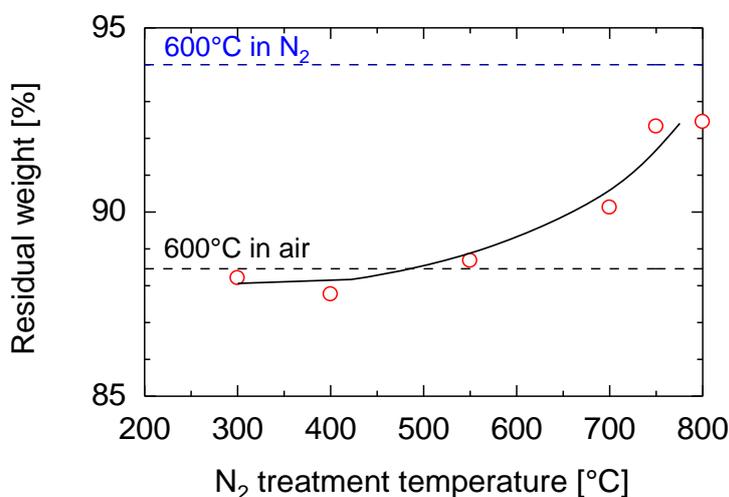


図 2 3 熱処理条件が BTESE ゲルの 600°C 酸化処理安定性へ及ぼす影響

図 2 4 に焼成温度の異なる BTESE 膜 (550°C (a) (M-3), 300°C (b) (M-4)) の 550°C 酸化処理前後の 300°C における気体透過率分子径依存性を示す。BTESE 膜は、焼成温度 (300, 550°C) に依存せず分子サイズが大きな分子ほど透過率が小さくなる分子ふるい性を示し、膜性能 (透過率, 透過率比) に大きな違いは確認されなかった。一方で、焼成温度が酸化耐性へ大きな影響を及ぼすことが明らかになった。具体的には、550°C, N<sub>2</sub> 雰囲気焼成膜 (M-3) は、酸化処理後も各気体透過率の変化が小さく、H<sub>2</sub> 透過率  $1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , N<sub>2</sub> 透過率  $3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 透過率比 2000 以上, N<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 透過率比 50 以上を示し、酸化雰囲気でも安定であった。一方、300°C, N<sub>2</sub> 雰囲気焼成膜は、酸化処理後 H<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 透過率比が 200 程度まで低下し, N<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 透過率比も 10 程度まで低下した。このことから、高温不活性雰囲気でもオルガノシリカネットワーク構造を形成させることで、Si-OH の縮合反応が促進され [13,14], ネットワーク構造の耐熱性, 耐酸化性が向上する可能性を明らかにした。

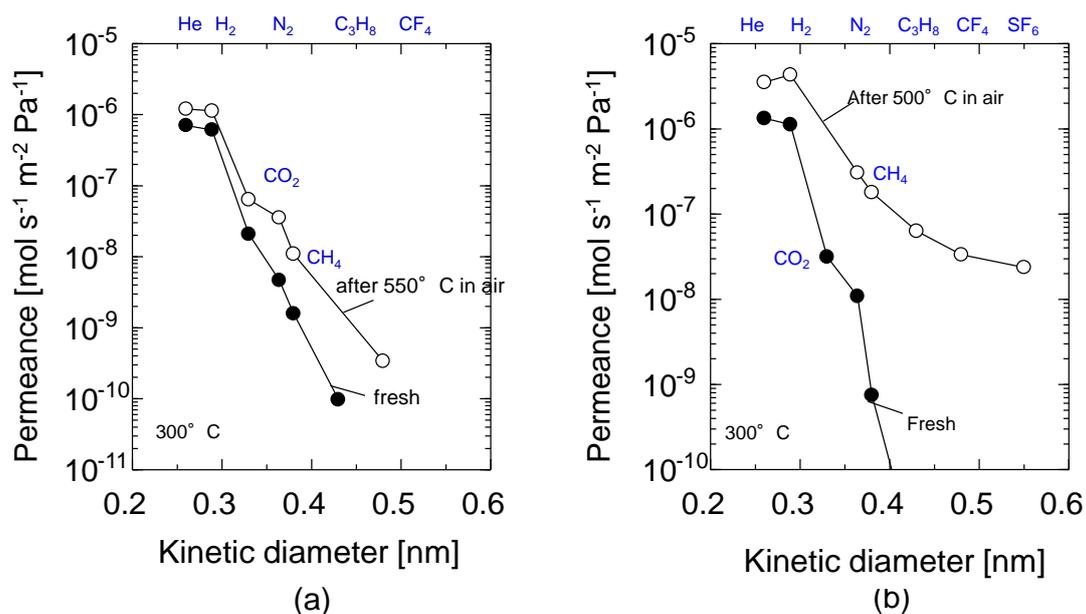


図 2 4 焼成温度の異なる BTESE 膜 (550°C (a) (M-3), 300°C (b) (M-4)) の 550°C 酸化処理前後の気体透過率分子径依存性 (300°C)

図 2 5 にオルガノシリカ膜における 500°C の  $\text{O}_2/\text{SO}_3$  透過率比と  $\text{O}_2$  透過率の関係 (トレードオフカーブ) を示す。H29 年度の目標値を図中に範囲として示すが、 $\text{O}_2$  透過率および  $\text{O}_2/\text{SO}_3$  透過率比のそれぞれの目標値を達成した。データのバラつきは、製膜条件が異なるため、製膜条件により制御可能である。オルガノシリカ構造の耐酸化性向上のためには、より高温における  $\text{N}_2$  雰囲気製膜が好適であるのに対して、700°C 以上の高温で製膜するとネットワークが緻密化したためであると考えられる。高温  $\text{N}_2$  雰囲気焼成 BTESE 膜は、酸化および  $\text{SO}_3$  存在下でも安定性を有することが明らかになり、今後ネットワーク形成・処理温度の最適化により、より  $\text{O}_2$  高透過性、選択性を実現できることが明らかになった。

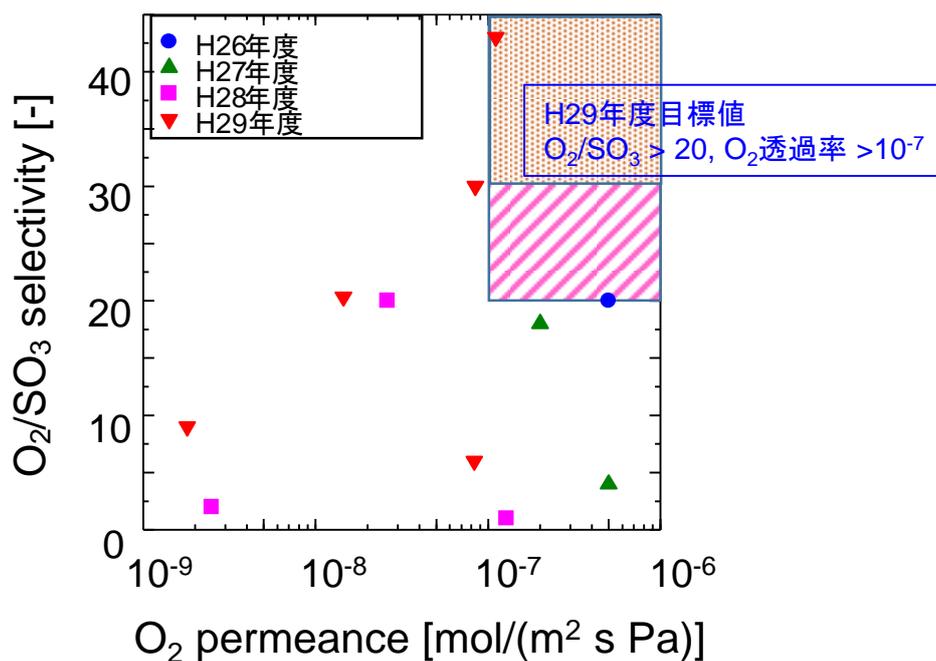


図 2 5 オルガノシリカ膜における O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 透過率比と O<sub>2</sub> 透過率の関係 (500°C)

### 3-6. SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 暴露試験

SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 暴露試験のため、SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 暴露試験装置の整備を行ない、マイルストーンを達成した。図 2 6 に装置概略図を示す。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の膜への凝縮を抑制するために、2 ゾーン管状炉を選定し、膜内へヒーターを挿入した。作製した膜をセルにセットし、所定条件で暴露試験後、純ガス透過率の測定を行うことで、膜安定性評価を可能にした。また、セルを耐圧ガラスで作製することで、水蒸気分圧の制御を可能にした。

図 2 7 に 550°C, SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 暴露試験によるアルミナ基材の N<sub>2</sub> 透過率の経時変化を示す。アルミナ基材を、550°C の SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 雰囲気 に所定時間暴露後、550°C で十分に乾燥した後で N<sub>2</sub> 透過率を測定した。SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 暴露試験により、N<sub>2</sub> 透過率は徐々に減少する傾向が確認されたが、一定値に漸近する傾向が確認され、比較的高透過性を維持した (> 5.0 × 10<sup>-5</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa))。

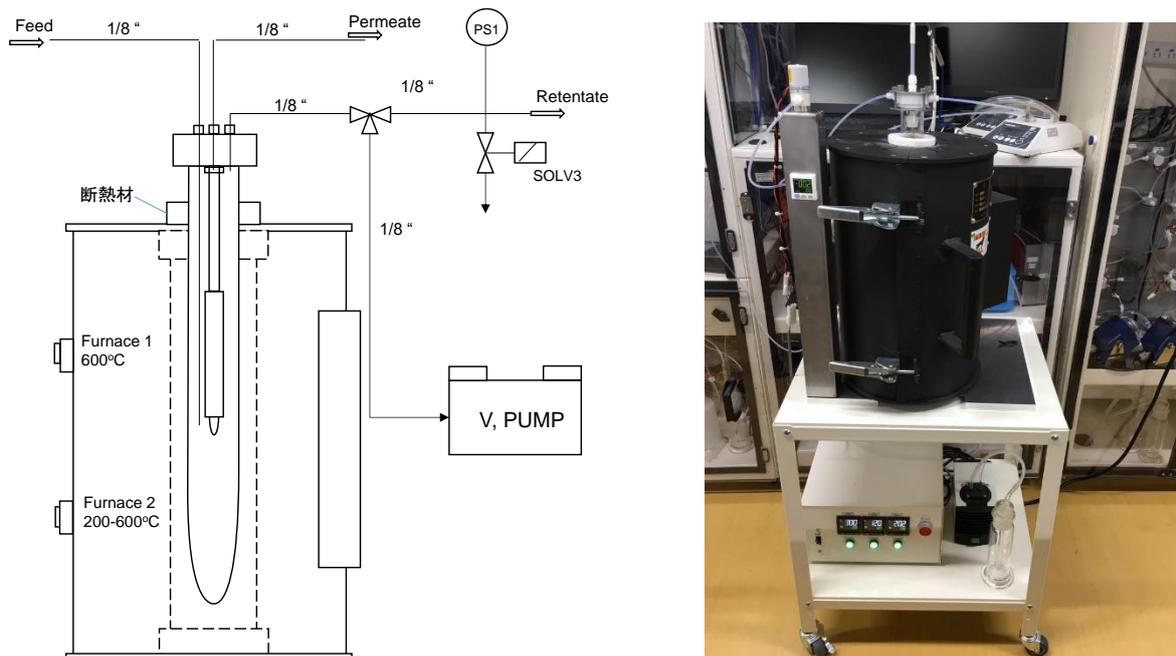


図 2.6 SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 暴露試験装置概略図 (左：装置フロー，右：全体像)

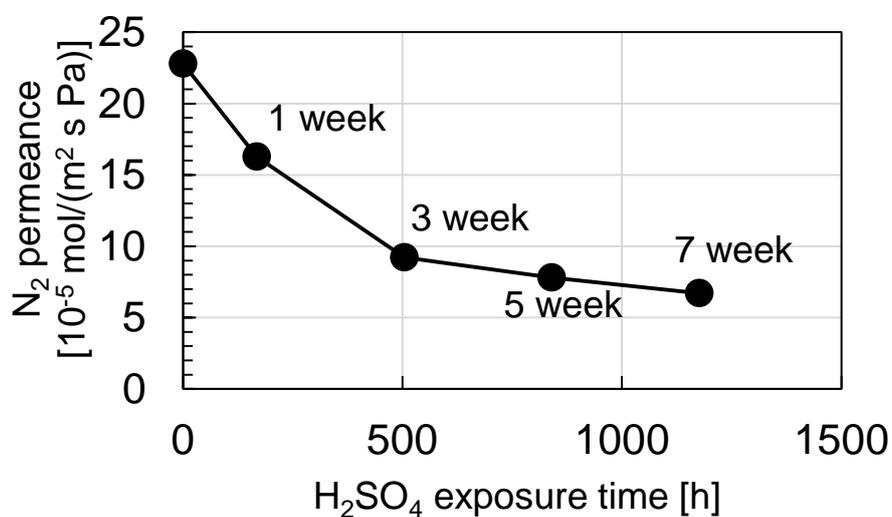


図 2.7 550°C, SO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 暴露試験によるアルミナ基材の N<sub>2</sub> 透過率の経時変化

### 3-7. 高温水蒸気暴露試験

表 2 にシリカ系膜の高温水熱雰囲気暴露前後 (500°C, 水蒸気分圧 30 kPa, 暴露時間 15 h) における N<sub>2</sub> 透過率, CF<sub>4</sub> 透過率, N<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 透過率比を示す。O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の分子サイズはそれぞれ 0.346 nm と 0.364 nm と近接していること, また, SO<sub>3</sub> の分子サイズは CF<sub>4</sub> と同

程度あることから、シリカ系膜の高温水熱安定性を  $N_2$ 、 $CF_4$  透過率から評価した。シリカ系膜は、水熱処理（ $500^\circ C$ 、水蒸気分圧 30 kPa、暴露時間 15 h）により、一部シリカネットワークが緻密化し、 $N_2$  透過率が低下したが、 $N_2/CF_4$  透過率比はほとんど変化しなかった。水熱処理後も、 $N_2$  透過率  $8.0 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、 $N_2/CF_4$  透過率比 13 を維持したことから、本研究で開発したシリカ膜のサブナノ多孔構造が水熱条件でも維持されることが明らかとなった。このことから、水熱条件における H29 年度目標値を達成可能であると考えられる。

表 2 シリカ系膜の高温水熱雰囲気暴露前後（ $500^\circ C$ 、水蒸気分圧 30 kPa、暴露時間 15 h）における  $N_2$ 、 $CF_4$  透過率と  $N_2/CF_4$  透過率比

	$N_2$ 透過率 [ $10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ ]	$CF_4$ 透過率 [ $10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ ]	$N_2/CF_4$ 透過率比 [-]
Fresh	3.0	0.2	15
水熱処理後 ( $500^\circ C$ , 30 kPa, 15 h)	0.8	0.06	13

### 3-8. $SO_3$ 分解膜型反応への応用

分離膜と触媒を組み合わせたシステム開発に関しては、 $SO_3 \leftrightarrow SO_2 + 0.5O_2$  の  $SO_3$  分離膜反応器を作製した。表 2 に  $SO_3$  分解反応条件を示す。触媒には Pt/ $Al_2O_3$  を用い、 $F_{SO_3}$  を 2.5 cc/min、 $F_{O_2}$  を 43.6 cc/min、空間速度 SV を  $500 \text{ h}^{-1}$  とした。図 2-8 に  $600^\circ C$  における充填層型、膜型反応における  $SO_3$  転化率の経時変化を示す。引き抜きなしの系（充填層型反応）で、 $600^\circ C$  における平衡転化率 0.09 を示し、 $SO_3$  転化率が経時的に安定であることを確認後、膜型反応により  $O_2$  の引き抜きを行なった。膜型反応には、 $O_2$  透過率  $2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $O_2/SO_3$  透過率比が Knudsen 比程度の  $600^\circ C$  焼成シリカ系膜を用いた。シリカ系膜を用い sweep による引き抜きを行なうことで、 $600^\circ C$  における  $SO_3$  平衡反応率 0.09 から 0.24 ( $700^\circ C$  相当) に向上することを実験的に世界で初めて実証した。

表 3 SO<sub>3</sub> 分解反応条件

---

Catalyst: Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.7 g
Reaction temperature: 600°C
F <sub>SO<sub>3</sub></sub> : 2.5ml/min, F <sub>O<sub>2</sub></sub> : 43.6 ml/min
Space Velocity (SV): 500 h <sup>-1</sup>
p <sub>FBR</sub> : 110 kPa
p <sub>CMR, retentate</sub> : 130–140 kPa, p <sub>CMR, permeate</sub> : 108 kPa
F <sub>sweep, O<sub>2</sub></sub> : 8.75 ml/min

---

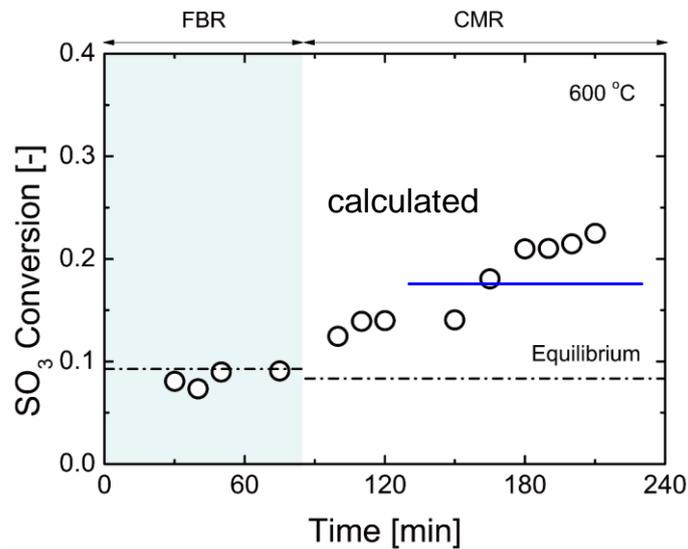


図 2 8 充填層型，膜型反応における SO<sub>3</sub> 転化率の経時変化（600°C）

### 3-9. まとめ

SO<sub>3</sub> 分解反応を低温で行うために，酸素透過膜を用いて反応平衡をずらすことを目指して分離膜の開発を行なった。分離膜開発指針を明確にするため，膜型反応モデル計算を行なった。O<sub>2</sub> 透過率が 10<sup>-9</sup> mol/ (m<sup>2</sup> s Pa) 以下では，引き抜き効果はなく，O<sub>2</sub> 透過率の増加とともに SO<sub>3</sub> 転化率は向上した。O<sub>2</sub> 透過率が 10<sup>-7</sup> mol/ (m<sup>2</sup> s Pa) の場合，900 K で SO<sub>3</sub> 転化率が，0.93 まで向上することが明らかになった。また，O<sub>2</sub> と SO<sub>2</sub> を同時に系外に引き抜くことで，O<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 透過率比 30 程度で SO<sub>3</sub> 転化率がほぼ最大値に到達する。

中間層に用いた SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 複合酸化物系膜は，SO<sub>3</sub> 暴露（550°C）により平均細孔径が小さく，Zr 濃度が高いほど O<sub>2</sub> 透過率の減少率が大きくなった。SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> で中間層を形成させる場合，平均細孔径 1 nm 以上で SO<sub>3</sub> に対して高い安定性を有することを明らかに

した。

平均細孔径の異なるシリカ系膜を作製し、 $O_2/SO_2/SO_3$ 透過実験から、 $SO_2$ 分子サイズとして Lennard-Jones (L-J) 径の 0.429 nm が妥当であること、 $SO_3$ 分子サイズは 0.47 nm 程度であることを明らかにした。オルガノシリカ (BTESE) 膜は、焼成温度 (300, 550°C) に依存せず分子サイズが大きな分子ほど透過率が小さくなる分子ふるい性を示し、膜性能に大きな変化は確認されなかった。一方で、焼成温度が酸化耐性へ大きな影響を及ぼすことが明らかになった。高温不活性雰囲気でもオルガノシリカネットワーク構造を形成させることで、Si-OH の縮合反応が促進され、ネットワーク構造の耐熱性、耐酸化性が向上した。 $O_2/SO_3$  透過率比と  $O_2$  透過率のトレードオフカーブで、H29 年度目標値 (酸素透過率  $1 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ , 透過率比 ( $O_2/SO_3$ )  $>20$ ) を達成した。今後ネットワーク形成・処理温度の最適化により、より  $O_2$  高透過性、選択性を実現できることが明らかになった。さらに、シリカ系膜は、水熱処理 (500°C, 水蒸気分圧 30 kPa, 暴露時間 15 h) 後も、 $N_2$  透過率  $8.0 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ ,  $N_2/CF_4$  透過率比 13 を維持したことから、サブナノ多孔構造が水熱条件でも維持されることが明らかとなった。

シリカ系膜を用いた  $SO_3$  分解反応では、sweep による引き抜きを行なうことで、酸素分離膜を用いた 600°C における  $SO_3$  分解反応 (全圧 130-140 kPa, モル分率 0.05) において、 $SO_3$  平衡反応率 0.09 から 0.24 (700°C 相当) に向上することを実験的に世界で初めて実証した。

### 3-10. 今後の課題

これまでの多孔質膜の開発により、オルガノシリカを高温焼成することで、高温酸化雰囲気でも安定であり、さらに  $O_2/SO_3$  の分離に適した細孔径に制御が可能であることを明らかとしてきた。

今後の課題としては、更なる細孔径制御により選択性を向上させることと、膜階層構造の最適化による透過性の向上を継続的に研究開発する必要がある。

耐水蒸気性に関しては、H29 年度の目標を達成したものの、水蒸気暴露により透過率が低下する傾向にあったことから、一層の高温水蒸気耐性の向上が必要である。

膜型反応器に関しては、硫酸分解プロセスで反応温度の低温化が最も期待される  $SO_3$  分解反応で反応率向上が可能であることを明らかとした。今後は、硫酸を原料とする膜型反応器において低温分解を実証することで、膜 IS プロセスの可能性を明らかとする必要がある。

## 4. 外部発表実績

### (1) 論文発表

<査読付き> 4件

1. L. Meng, M. Kanezashi, T. Tsuru, Catalytic Membrane Reactors for SO<sub>3</sub> Decomposition in Iodine-Sulfur Thermochemical Cycles: A Simulation Study, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 12687-12696 (2015)
2. L. Meng, M. Kanezashi, J. Wang, T. Tsuru, Permeation Properties of BTESE-TEOS Organosilica Membranes and Application to O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, 496, 211-218 (2015)
3. 金指正言, 都留稔了, 硫酸分解のための膜分離プロセスの開発, 膜 (*MEMBRANE*), 41, 102-107 (2016)
4. L. Meng, M. Kanezashi, X. Yu, T. Tsuru, Enhanced Decomposition of Sulfur Trioxide in the Water-Splitting Iodine-Sulfur Process via a Catalytic Membrane Reactor, *J. Mater. Chem. A*, 4, 15316-15319 (2016)

<査読なし (総説等含む)> 0件

(2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内4件、海外2件

1. 都留稔了, “エネルギーキャリアーとしての有機ハイドライドおよびアンモニアにおける分離膜の展開”, 第32回ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム (2015.11.17)
2. 都留稔了, 金指正言, “硫酸分解のための膜分離プロセスの開発”, 日本膜学会第38年会発表, 早稲田大学 (2016.5.11)
3. L. Meng, X. Yu, M. Kanezashi, T. Tsuru, “Enhanced SO<sub>3</sub> Decomposition in a Highly Stable Catalytic Membrane Reactor for Iodine-Sulfur Thermochemical Cycle”, *10<sup>th</sup> Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10)*, OR7-15, Nara, Japan (2016.7)
4. 都留稔了, “高選択・高透過性分離膜の開発と各種分離プロセスへの応用: Beyond the border”, 先端膜工学センター・先端膜工学研究推進機構10周年記念講演会 (2017.9.14)
5. 金指正言, “炭化水素分離のためのシリカ系膜の開発”, 第34回ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム, 三田 NN (東京) (2017.10.17)
6. 都留稔了, “MIRAI Workshop in Sustainability”, “Research activities on energy and water in Hiroshima University”, スウェーデン・Lund 大学 (2017.10.18), 招待講演

<口頭発表> 国内0件、海外3件

1. L. Meng, M. Kanezashi, T. Tsuru, “BTESE-derived Organosilica Membranes for Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle: Permeability and Stability”, *10<sup>th</sup> International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2014)*, Suzhou, China (2014.7)

2. X. Yu, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Tsuru, "Thermal Stability of Bis(triethoxysilyl)ethane-derived Membranes and their Gas Permeation Properties", *11<sup>th</sup> International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2017)*, San Francisco (2017.7)
3. L. Meng, X. Yu, M. Kanezashi, T. Tsuru, "Development of Highly Permeable Oxygen Separation Membranes for Decomposition of Sulfur Trioxide in Water-Splitting Iodine-Sulfur (IS) Process, *13<sup>th</sup> International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR13)*, Houston (2017.7)

<ポスター発表> 国内0件、海外1件

1. L. Meng, M. Kanezashi, T. Tsuru, Improved Iodine-Sulfur Thermochemical Cycle for Hydrogen Production in Catalytic Membrane Reactors, *9<sup>th</sup> Aseanian Membrane Society (AMS 9)*, Taipei, (2015/7/19)

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内0件、海外0件

(3) プレス発表

(4) マスメディア等取材による公表

5. 特許出願実績

6. 参考文献

1. N. W. Ockwig, T. M. Nenoff, Membranes for Hydrogen Separation, *Chem. Rev.*, 107, 4078-4110 (2007)
2. A. Petropavlovskii, V. Kovalev, V. Soroko, A. Forsov, Kinetics of Decomposition of Sulfuric Acid on an Alumina-Palladium Catalyst, *J. Appl. Chem. Ussr.*, 62, 2030-2032 (1989)
3. C. Forsberg, L. Trowbridge, B. Bischoff, L. K. Mansur, Sulfur Thermochemical Processes with Inorganic Membranes to Produce Hydrogen. Presented at: *AIChE Spring National Meeting*, New Orleans, Louisiana, USA, 2004.
4. F. Babou, G. Coudurier, J. C. Vedrine, Acidic Properties of Sulfated Zirconia: An Infrared Spectroscopic Study, *J. Catalysis.*, 152, 341-349 (1995)
5. I. J. Dijs, J. W. Geus, L. W. Jenneskens, Effect of Size and Extent of Sulfation of Bulk and Silica-Supported ZrO<sub>2</sub> on Catalytic Activity in Gas- and Liquid-Phase Reactions, *J. Phys. Chem. B*, 107, 13403-13413 (2003)

6. T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, M. Asaeda, Permporometry Characterization of Microporous Ceramic Membranes, *J. Membr. Sci.*, 186, 257-265 (2001)
7. D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, John Wiley, New York, (1974)
8. J. H. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wily, New York, (1964)
9. M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru, Design of Silica Networks for Development of Highly Permeable Hydrogen Separation Membranes with Hydrothermal Stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 414-415 (2009)
10. H. L. Castricum, G. G. Paradis, M. C. M-Hazeleger, R. Kreiter, J. F. Vente, J. E. ten Elshof, Tailoring the Separation Behavior of Hybrid Organosilica Membranes by Adjusting the Structure of the Organic Bridging Group, *Adv. Funct. Mater.*, 21, 2319-2329 (2011)
11. H. L. Castricum, H. F. Qureshi, A. Nijmeijer, L. Winnubst, Hybrid Silica Membranes with Enhanced Hydrogen and CO<sub>2</sub> Separation Properties, *J. Membr. Sci.*, 488, 121-128 (2015)
12. L. Meng, M. Kanezashi, X. Yu, T. Tsuru, Enhanced Decomposition of Sulfur Trioxide in the Water-Splitting Iodine-Sulfur Process via a Catalytic Membrane Reactor, *J. Mater. Chem. A*, 4, 15316-15319 (2016)
13. R. K. Iler, The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. New York: John Wily & Sons, 1979.
14. M. Kanezashi, T. Sasaki, H. Tawarayama, T. Yoshioka, T. Tsuru, Hydrogen Permeation Properties and Hydrothermal Stability of Sol-Gel-derived Silica Membranes Fabricated at High Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96, 2950-2957 (2013)