

■ 報 文 ■

多孔質ガラス膜を利用した水素濃縮分離装置のガス分離特性

The Separation Efficiency and Permeability of the Hydrogen Concentration and Separation Apparatus Using Porous Glass.

竹友 栄 治* ・ 藤 浦 正 己**
Eiji Taketomo Masami Fujiura

1. はじめに

安価な省エネ的なガス分離技術を開発することは将来、製鉄副生ガスの有効利用をはかるためにも重要である。ある条件で製作した多孔質ガラス膜についてのガス分離特性を測定したのち、外径34mm、長さ600mmの小型水素濃縮分離装置を試作した。ここでは、これらのガス分離特性について報告する。

2. 実験方法

図-1は多孔質ガラス膜についてのガス分離特性の測定に使用した実験装置の一部で、ガスの分離が行われ

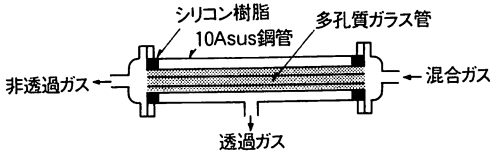


図-1 実験装置

る部分である。10Aの鋼管の中にある条件で製作した外径5mm、厚み0.5mm、長さ150mmの多孔質ガラス管三本を内蔵させたもので、両端部は鋼管とガラス管、およびガラス管とガラス管の間の空隙をシリコン樹脂でシールしてある。混合ガスは右端より流入し、左端より流出する。この間、多孔質ガラス膜の細孔を透過したガスは中央下部より流出する。実験装置は非透過ガスの流路である内とうの圧力を1~10atm. ab. の範囲で、また透過ガスの流路である外とうの圧力を0.05~1atm. ab. の範囲で任意に調節できるようになっている。

また、比較のため多孔質ガラス管のかわりに窒化珪素管についてもガス分離特性を調べた。窒化珪素管は

できるだけ細孔径(直径)の小さいものを選択したが、その平均細孔径は1,000Å(150Å~2,000Å)であった。

3. 実験結果と考察

本論に入るまえに、多孔質膜によるガス分離の原理についてふれておく。

細孔を流れるガス流はガス分子の平均自由行程に比べて細孔径が十分小さい場合 Knudsen flow にしたがうとされている。この場合、分子同志の相互作用が小さいため、混合気体であっても、細孔を流れるガス流量は分子量によってきまった値をもち分子量の小さい分子が優先的に流れる。このため分子量の小さい水素を分子量の大きい他の成分ガスから濃縮分離することができる。これに対して細孔径が大きい場合、異なる分子間の相互作用が十分大きいので、混合気体としての定った成分の気体が細孔を流れるだけで混合気体の濃度に変化を生じない。

3.1 透過係数

細孔を流れるガス流は、ガス分子の平均自由行程に比べて細孔径が十分小さい場合、Knudsen flow が支配的であり、平均自由行程に比べて細孔径が十分大きい場合、Poiseuille flow が支配的だといわれている。細孔の形状を円柱状とみなすと、細孔を流れるガス量は Knudsen flow の場合(1)式にしたがいが、Poiseuille flow の場合、(2)式にしたがうとされている¹⁾。

$$J = \frac{4r\epsilon}{3} \cdot \left(\frac{2RT}{\pi M}\right)^{1/2} \cdot \frac{P_0 - P_1}{\ell RT} \quad (1)$$

$$J = \frac{r^2\epsilon}{8\eta} \cdot \frac{(P_0 - P_1)(P_0 + P_1)}{\ell RT} \quad (2)$$

ここに J : ガス流量, r : 細孔半径, ε : 空隙率, R : 気体定数, T : 絶対温度, M : 分子量, p₀ : 細孔入

* 新日本製鉄(株)中央研究本部第三技術研究所
エネルギー研究センター主任研究員

〒805 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1

** 協材興業(株)副社長(新日鉄名古屋製鉄所構内)

(註) 本研究会第2回研究発表会
(58/4/26)で講演
原稿受付日(58/7/30)

口の圧力, p_1 : 細孔出口の圧力, l : 細孔長さ, η : ガスの粘性係数である。

単位透過膜面積あたりのガス流量を圧力差 ($p_0 - p_1$) で除したものが透過係数である。したがって Knudsen flow の場合, 透過係数は ($p_0 - p_1$) に無関係に一定となり, Poiseuille flow の場合, 透過係数は ($p_0 - p_1$) に無関係に一定とはならない。また, Knudsen flow の場合, 透過係数は $\sqrt{1/M}$ と比例関係にあるのに対し, Poiseuille flow の場合, 透過係数を ($p_0 + p_1$) で除した値は $1/\eta$ と比例関係にある。

図-2および図-3は多孔質ガラス膜での透過係数測定結果である。

四種の単成分ガスでの透過係数測定値はいずれも圧力差 ($p_0 - p_1$) に無関係にはば一定値を示しており, ガスの分子量の平方根に反比例している。このことは多孔質ガラス膜では Knudsen flow が支配的であり, 効果的な分離が期待できることを示している。

図-4および図-5は窒化珪素膜での透過係数測定結果である。また, 図-6は圧力差が 162cmHg のときの透過係数測定値を ($p_0 + p_1$) = 314cmHg で除した値 $P/$

($p_0 + p_1$) と $1/\eta$ との関係プロットしたものである。

四種の単成分ガスでの透過係数測定値はいずれも圧力差 ($p_0 + p_1$) の増加とともに次第に増加する傾向を示し, $\sqrt{1/M}$ との関係も比例関係からかなりかたよっている。また, $P/(p_0 - p_1)$ と $1/\eta$ との関係も比例関係とはいえない。このことは窒化珪素膜では Knudsen flow と Poiseuille flow の中間的な flow となってお

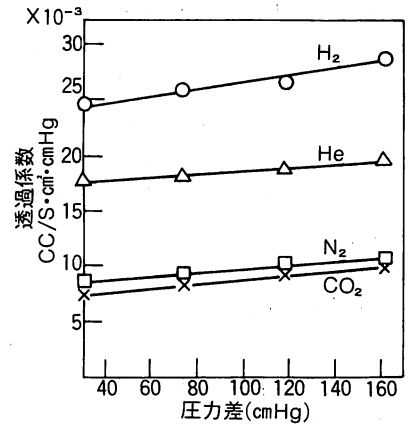


図-4 透過係数と圧力差 (窒化珪素膜)

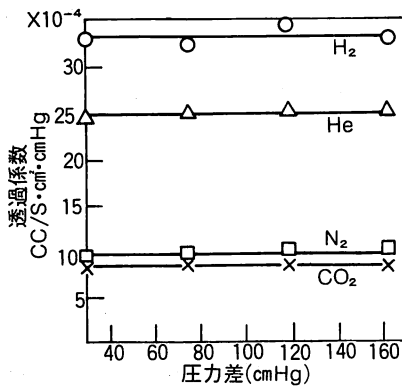


図-2 透過係数と圧力差 (多孔質ガラス膜)

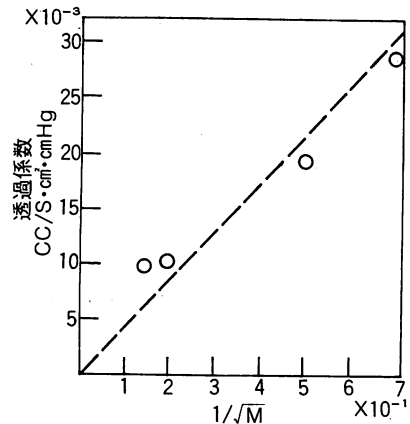


図-5 透過係数と分子量 (窒化珪素膜)

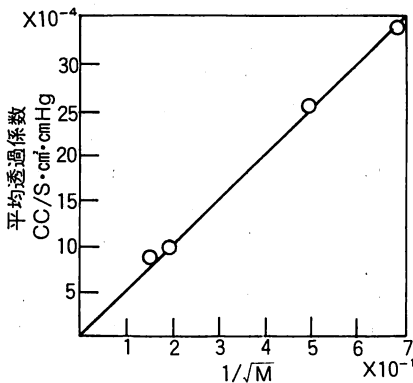


図-3 透過係数と分子量 (多孔質ガラス膜)

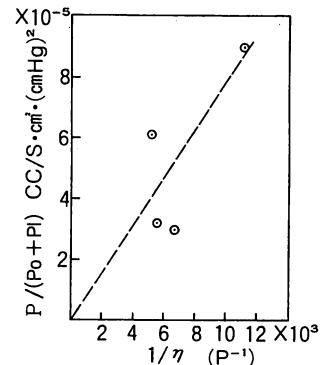


図-6 $P/(P_0 + P_1)$ と粘性係数 (窒化珪素膜)

り、効果的な分離は期待できないことを示している。

D. F. BRADLEYとP. W. BAKER¹⁾は細孔半径が10 Å, 20 Å, 20~30 Åおよび60 Åの多孔質有機高分子膜の透過係数を測定し、同様な手段で解析を行っている。これによれば、細孔半径10 Åのものだけが、Knudsen flowの特徴を示し、他のものはいずれも透過係数は圧力差の増加とともに増加しており、細孔半径60 ÅのものではPoiseuille flowの特徴を示している。本実験で使用された多孔質ガラスの細孔径(直径)は150 Å程度であるにもかかわらず、得られた結果はほぼ完全なKnudsen flowの特徴を示すもので、この多孔質ガラス膜はガス分離に極めて効果的であると予測できる。現在、筆者らは多孔質ガラス膜の最適細孔径、細孔分布を追求している。多孔質ガラス膜については細孔径の小さいほど分離能が高いのではなく、細孔直径が数十Å以下の細孔では分離能は低下する。この理由はいまだ説明できていないが、ガス分子の多孔質ガラスへの吸着特性に帰因するものと考えられる。

3.2 分離係数

表1は多孔質ガラス膜および窒化珪素膜で二成分混合ガスを分離した場合の分離係数の測定結果である。

分離係数はガス分析結果より(3)式および(4)式を用いて求めた。

$$\alpha_m = \frac{x_p/(1-x_p)}{(x_i+x_o)/(2-x_i-x_o)} \tag{3}$$

$$\alpha_p = \frac{\ell_n \frac{x_o}{x_i} \cdot \frac{x_i-x_p}{x_o-x_p}}{\ell_n \frac{1-x_o}{1-x_i} \cdot \frac{x_i-x_p}{x_o-x_p}} \tag{4}$$

注1)
(4)

(3)式は非透過側(高圧側)の水素濃度はガラス管出入口の算術平均濃度であるとみなした場合の分離係数、(4)式はガラス管内のガス流はピストンフローにしたがうとみなした場合の分離係数であり、いずれも(5)式から導かれたものである。なお(4)式の導出過程については注1)に示しておく。

$$\alpha = \frac{x_i/(1-x_i)}{x_h/(1-x_h)} \tag{5}$$

ここに、 x_p :透過ガスの水素モル分率、 x_i :ガラス管に流入する混合ガスの水素モル分率、 x_o :ガラス管より流出する非透過ガスの水素モル分率、 x_i :透過側(低圧側)の水素モル分率、 x_h :非透過側(高圧側)の水素モル分率である。

透過係数の測定結果から予測したように、Knudsen flowの特徴を示す多孔質ガラス膜の分離係数が、Knudsen flowの特徴を示さない窒化珪素膜のそれよりも著しく大きい。また、これらの実験条件では α_m と α_p には大きな差はない。

$x_i = x_p$, $x_h = (x_i + x_o)/2$ とし、二成分混合ガスの水素の膜透過量を(6)式で与えてみる。

$$F_p x_i = P_1 S (\pi_h x_h - \pi_l x_l) \tag{6}$$

表1 分離係数測定結果

多孔質膜	混合ガス	圧力cmHg ab.		ガス量cc/m*		水素濃度			α_m	α_p
		外とう	内とう	非透過	透過	x_i	x_o	x_p		
多孔質 ガラス膜	H ₂ -N ₂	6	105	974	441.5	0.508	0.402	0.721	3.09	3.05
		"	150	991	665.5	0.525	0.401	0.742	3.33	3.27
		"	194	1,042	846.7	0.513	0.359	0.721	3.34	3.26
		"	238	1,033	986.4	0.480	0.306	0.674	3.19	3.10
	H ₂ -CO ₂	"	105	1,077	419.4	0.495	0.380	0.742	3.70	3.65
		"	150	1,033	587	0.489	0.345	0.715	3.51	3.45
		"	194	991	777.8	0.516	0.331	0.726	3.61	3.49
		"	238	1,077	942.7	0.511	0.308	0.709	3.51	3.38
窒化 珪素膜	H ₂ -N ₂	16	105	2,440	1,669	0.506	0.434	0.591	1.63	1.61
		"	150	2,520	2,600	0.525	0.451	0.579	1.44	1.41
		"	194	2,527	3,470	0.488	0.421	0.525	1.31	1.28
		"	238	2,541	4,566	0.518	0.463	0.535	1.20	1.16
	H ₂ -CO ₂	"	105	2,560	1,440	0.512	0.444	0.606	1.68	1.66
		"	150	2,660	2,250	0.497	0.431	0.564	1.49	1.47
		"	194	2,570	3,090	0.495	0.435	0.540	1.35	1.32

* 25°C, 1 atm

表 2 透過量測定値と計算値の対比

多孔質膜	内とう 圧力 cmHg ab.	H ₂ -N ₂				H ₂ -CO ₂			
		測定値 cc/s		計算値 cc/s		測定値 cc/s		計算値 cc/s	
		H ₂ 透過量	N ₂ 透過量	H ₂ 透過量	N ₂ 透過量	H ₂ 透過量	CO ₂ 透過量	H ₂ 透過量	CO ₂ 透過量
多孔質 ガラス膜	105	5.31	2.05	5.47	2.02	5.19	1.80	5.22	1.85
	150	8.23	2.86	8.18	2.87	7.00	2.79	7.34	2.75
	194	10.17	3.94	10.11	3.91	9.41	3.55	9.80	3.54
	238	11.08	5.36	11.27	5.17	11.14	4.57	11.74	4.46
窒化 珪素膜	105	16.44	11.38	20.89	8.78	14.54	9.46	21.20	7.71
	150	25.09	18.24	34.83	13.59	21.15	16.35	34.12	12.76
	194	30.36	27.47	45.08	19.44	27.81	23.69	45.65	18.17
	238	40.71	35.39	64.67	24.13	—	—	—	—

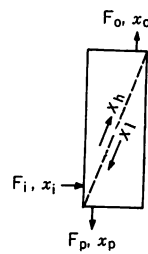


図-11

ここに、F_p:透過ガス流量cc/s, P₁:水素の透過係数cc/s·cm²·cmHg, S:透過膜面積cm², π_h:非透過側(高圧側)圧力cmHg, π₁:透過側(低圧側)圧力cmHgである。

同様に二成分混合ガスの他成分ガスの膜透過量を(6)'式で与えてみる。

$$F_p(1-x_1) = P_2 S \{ \pi_h(1-x_h) - \pi_1(1-x_1) \} \quad (6)'$$

ここに、P₂:他成分ガスの透過係数cc/s·cm²·cmHgである。

(6)(6)'式の左辺で求めた透過量測定値と(6)(6)'式の右辺で計算した透過量計算値を表2に対比してみる。

多孔質ガラス膜では(6)および(6)'式の左辺で求めた透過量測定値と(6)および(6)'式の右辺で計算した透過量計算値がほぼ一致するのに対し、窒化珪素膜では透過量測定値と透過量計算値はかなり異なる。すなわち本実験に利用した多孔質ガラス膜では(6)および(6)'式が成立するとみてよい。P₁/P₂=α₀, π₁/π_h=rとおくと(6)および(6)'式より(7)式または(7)'式が得られる。

(7)式においてr=0とおくと、α₀は(5)式のαに一致する。すなわち、P₁/P₂はπ₁/π_hが著しく小さい場合の分離係数αにほかならない。また、α₀とrが与えられれば(7)'式でx₁とx_hの関係がわかり、(5)式より分離係数αを求めることができる。

注1)

(5)式を変形して(5)'式が得られる。

$$\frac{1}{x_1-x_h} = \frac{1}{\alpha-1} \left(\frac{1}{x_h} + \frac{\alpha}{1-x_h} \right) \quad (5)'$$

$$\alpha_0 = \frac{P_1}{P_2} = \frac{x_1/(1-x_1)}{(x_h-r\pi_1)/\{(1-x_h)-r(1-x_1)\}} \quad (7)$$

$$x_1 = \frac{\{(\alpha_0-1)(r+x_h)+1\} - \sqrt{\{(\alpha_0-1)(r+x_h)+1\}^2 - 4r(\alpha_0-1)\alpha_0 x_h}}{2r(\alpha_0-1)} \quad (7)'$$

一方、図-11のような模型の微小部分の物質収支を考えると、

$$d(Fx_h) = x_1 dF$$

積分して(8)式が得られる。

$$\ln \frac{F_o}{F_i} = \int_{x_i}^{x_o} \frac{dx_h}{x_1-x_h} \quad (8)$$

(5)'および(8)式より(9)式が得られる。

$$\alpha = \frac{\ln \frac{F_o}{F_i} \cdot \frac{x_o}{x_i}}{\ln \frac{F_o}{F_i} \cdot \frac{1-x_o}{1-x_i}} \quad (9)$$

図-11において全体の物質収支を考えると、

$$F_i x_i = (F_i - F_o) x_p + F_o x_o$$

変形して(10)式が得られる。

$$\frac{F_o}{F_i} = \frac{x_i - x_p}{x_o - x_p} \quad (10)$$

(9)および(10)式より(4)式が得られる。

$$\alpha = \frac{\ln \frac{x_o}{x_i} \cdot \frac{x_i - x_p}{x_o - x_p}}{\ln \frac{1-x_o}{1-x_i} \cdot \frac{x_i - x_p}{x_o - x_p}} \equiv \alpha_p \quad (4)$$

3.3 小型水素濃縮分離装置のガス分離特性

図-7、図-8および図-9は試作した小型水素濃縮分離装置のガス分離特性である。試作装置は25Aの鋼管の中に外径5mm、厚み0.5mm、長さ600mmの多孔

質ガラス管19本を内蔵したもので、さきの図-1とほぼ同じ構造である。

水素の透過係数として $40 \times 10^{-4} \text{ cc/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ が得られ、八種類のガスの透過係数はいずれも圧力差に無関係にはば一定値を示している。また、これらの透過係数はガスの分子量の平方根にはば反比例している。水素の透過係数 P_1 と各ガスの透過係数 P_2 の比 α_0 と、

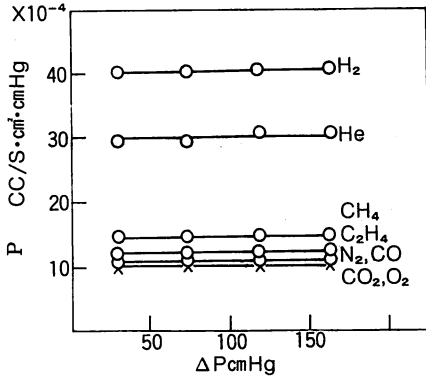


図-7 透過係数と圧力差

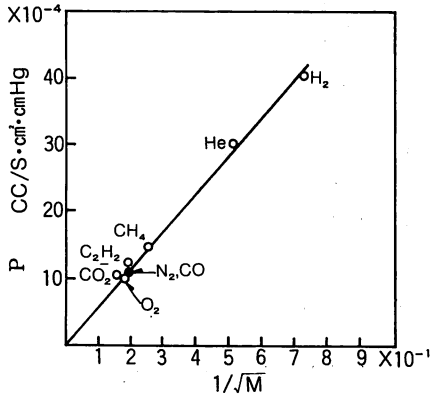


図-8 透過係数と分子量

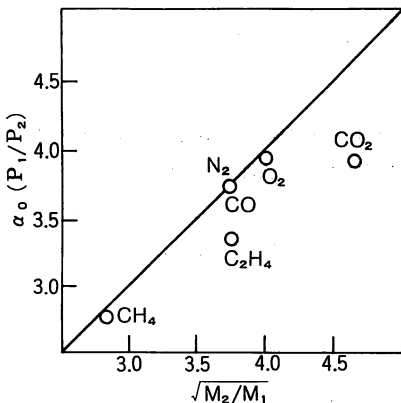


図-9 分離係数と分子量比

各ガスと水素の分子量比の平方根 $\sqrt{M_2/M_1}$ の関係を示したのが図-9である。完全な Knudsen flowであれば、 α_0 と $\sqrt{M_2/M_1}$ は一致し、図の直線上に位置するはずである。CH₄、N₂、CO、O₂では α_0 と $\sqrt{M_2/M_1}$ がよく一致しているが、C₂H₄、CO₂では α_0 は $\sqrt{M_2/M_1}$ より小さい値を示している。これは、C₂H₄やCO₂は細孔壁に吸着しやすく、表面拡散流の影響が大きいものと考えられる。

これら α_0 の測定値を用い、(7)式および(5)式より、非透過側水素濃度 x_h をパラメータとして圧力比 r と分離係数 α との関係を計算した結果を図-10に示した。

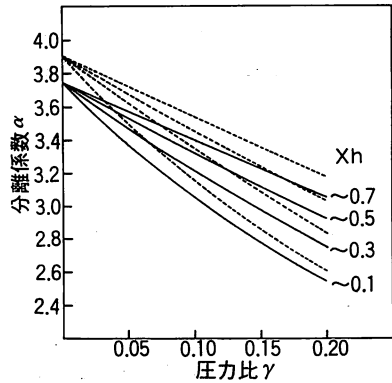


図-10 圧力比と分離係数

図において、実線はH₂-N₂もしくはH₂-COの混合ガスでの圧力比と分離係数の関係を表わし、点線はH₂-CO₂の混合ガスでのそれを表わしている。この図より、高圧側を3 atm ab. 低圧側を0.2 atm ab.で操作した場合、H₂-N₂(1:1)の混合ガスもしくはH₂-CO(1:1)の混合ガスでは3.4~3.5の分離係数がえられ、H₂-CO₂(1:1)の混合ガスでは3.6前後の分離係数がえられることがわかる。

また、この図は分離係数が非透過側の水素濃度 x_h に依存すること、圧力比 r に著しく影響されることを示している。 x_h が高いほど分離係数は大きくなるが、圧力比が小さい領域では分離係数は x_h の影響をあまりうけない。圧力比が小さくなるほど分離係数は大きくなり、圧力比無限少では分離係数は透過係数比に一致する。

これらの関係はあくまでKnudsen flowが支配的な領域でのみなりたつことで、いたずらに高圧側圧力を高くして圧力比を小さくしても分離係数は増大するとはかぎらない。これには、圧力を高めることでガス分子の平均自由行程が小さくなり、Knudsen flowの領

域でなくなる場合と、圧力を高めることにより吸着による表面拡散流の影響が強くなる場合とが考えられる。これに対して、低压側を減圧して圧力比を小さくすれば、確実に分離係数は増大する。

試作した小型水素濃縮分離装置は透過係数、分離係数ともかなり高い水準を示しており、多孔質ガラス膜を利用した水素濃縮分離法は工業的にもかなり有望であると評価できる

4. おわりに

ある条件で製作した多孔質ガラス膜のガス透過係数は圧力差に無関係に一定であり、ガスの分子量の平方根に反比例する。この多孔質ガラス膜を利用して、外径34mm、長さ600mmの小型水素濃縮分離装置を試

作した。この装置の水素透過係数は $40 \times 10^{-4} \text{ cc/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ であった。分離係数は、圧力比の小さい場合、 CH_4 、 CO 、 N_2 、 O_2 と H_2 との二成分混合ガスでは二成分の分子量比の平方根にはほぼ一致した。これに対して C_2H_4 、 CO_2 では分子量比の平方根より小さい値を示した。多孔質ガラス膜を利用した水素濃縮分離装置は工業的装置として有望と考えられる。

最後に、多孔質ガラス膜の製造法に関して終始適切な助言を与えてくださった工業技術院大阪工業技術試験所第四部非晶質材料研究室 江口清久室長に心から感謝します。

引用文献

- 1) D. F. Bradley, R. W. Baker: Polymer Engineering and Science 11, No. 4 (1971)

話の泉

エネルギー農場の将来

熱帯地方や開発途上国では、エネルギー採取を目的としたエネルギー農場が盛んである。エネルギー採取の狙いはいろいろあるが、なかでも自動車用燃料としてのアルコール(エタノール)が特に注目を浴びている。

エタノールの原料には、糖分を含んだキビ類が適しており、砂糖キビ(sugarcane)、砂糖モロコシ(sweet sorghum)、キャッサバ(cassava)などがある。中でも砂糖キビからのエタノール採取量が最も高く、年間1ヘクタール当り約3600リットルのエタノールが産出できる。20%以下のエタノールを混合したガソリンをガソホール(gasohol)と称し、エンジンを改造しなくても使用できる。

100%アルコールを燃料とするには、エンジンの改造が必要である。エタノールはガソリンよりも熱量は低いが、密度が高く、エンジンの出力はガソリンに較べて18%上昇するといわれている。そのうえ、エタノールを混合するとオクタン価が高くなり、鉛を主成分とするアンチノック剤を必要とせず、排気ガスによる大気汚染も軽減される。現在、アメリカ、ブラジル、フィリピンなどの諸国ではすでに実用化されている。特にブラジルでは、1985年までに、すべての自動車にガソホールを採用することを目標にしている。

(Mazingira, Vol. 7, No. 3 pp. 4-13 より抜粋)

(Y生)