

無機膜による高温気体分離技術

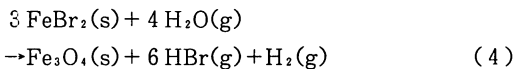
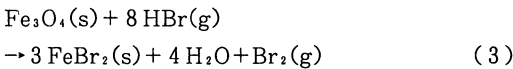
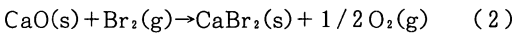
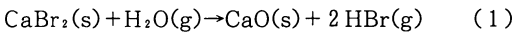
Separation of Gases at Elevated Temperatures Using Inorganic Membranes

諸岡 成治*・草壁 克己**

Shigeharu Morooka Katsuki Kusakabe

1. はじめに

UT-3プロセスでは、以下の反応によって熱化学的に水が分解される。



水素が発生する反応(4)は500-600°C、次段の反応(3)は200-250°Cで行われるので、水素は200-600°Cの温度範囲で分離される。反応(1)の平衡の関係から、水蒸気を反応(4)の後で分離して反応(1)に循環することが望ましく、反応(4)の後のH₂O、HBr及びH₂混合気体中の水素濃度も高くすることができない。一方、反応(2)で発生する酸素は、反応(1)の温度(およそ700°C)で水蒸気から分離される。反応(2)から出る酸素濃度は、H₂Oの循環がないために、反応(4)から出る水素の濃度よりも高くすることができ、臭素はほとんど残留していないと想定される。この酸素の分離には固体電解質膜を用いることができる。従来は、固体電解質膜は燃料電池に用いられ、作動温度は1000°C付近であった。しかし、最近の研究では、LaGaO₃系酸化物にSr, Mg, Co, Feなどを添加することによって、700-800°Cにおいても高い酸素イオン伝導性が得られている¹⁾。

気体分離膜では、小さくて極性が大きい分子が、より速く輸送される。H₂分子はH₂Oよりも小さいが、H₂Oは極性が大きいので、膜内への溶解を前提とする高分子膜の場合には、H₂よりH₂Oが速く透過する場合が多い。H₂の濃度が高い場合には、H₂Oを透過

させて除去してもよいが、H₂濃度が低い場合にはH₂Oの透過除去は得策でない。また、H₂を特異的に透過させるパラジウム膜は、HBrが混合しているUT-3プロセスでは使用できない。そのため、UT-3プロセスの水素分離には多孔膜を用い、透過する分子と細孔壁との相互作用を制御した膜を組み合わせることが有利となる。なお、本稿では無機膜を用いた二酸化炭素の分離についても述べる

2. シリカ膜

2.1 成膜法と膜の特性^{2, 3)}

無機膜は自立できないので、多孔質支持体の上に成膜させる。本研究では、多孔質のα-アルミナ管(内径約2.1mm, 外径約2.6mm, 平均細孔径約150nm, 空間率40-45%), またはその上にゾルーゲル法でγ-アルミナ膜を塗布した管を支持体として使用した。α-アルミナの細孔径は100-200nm, γ-アルミナ膜の細孔径は5-10nmである。γ-アルミナ膜でも、細孔径は分子の大きさに比べて大きく、1nm以下にする必要がある。ここでは、Si(OC₂H₅)₄をケイ素源とし、その蒸気を支持管の外側に導入して熱分解し、析出するSiO₂で細孔径を縮小した。しかし、単に熱分解するだけでは緻密な膜とならないので、支持管の内側を真空ポンプで吸引して両側に圧力差を生じさせ、支持管の細孔を通過する反応物の流れを強制的に起こしながら熱CVD反応を行った。吸引側の圧力P₀は、膜の細孔の状態、真空ポンプの能力などによって決まり、これを用いて細孔の閉塞の度合いを示すことができる。

図-1は、H₂-H₂O-HBr混合系から各成分の透過率(Permeance)を示す。担体はα-アルミナ管である。単成分系におけるH₂/N₂の透過率比は1000以上であったが、UT-3プロセスに応用するためには疎水性を向上させる必要がある。膜を900°Cのヘリウム中で1時間熱処理すると、H₂/H₂Oの透過比は20程度、H₂/HBrの選択率は100程度となった。一方、細孔径を余

*九州大学大学院工学研究科材料物性工学専攻教授

** " " " " 助教授

〒812-8581 福岡市東区箱崎

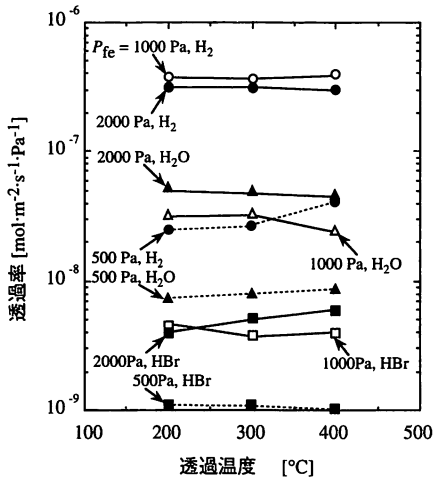


図-1 熱処理したシリカ膜の気体透過率

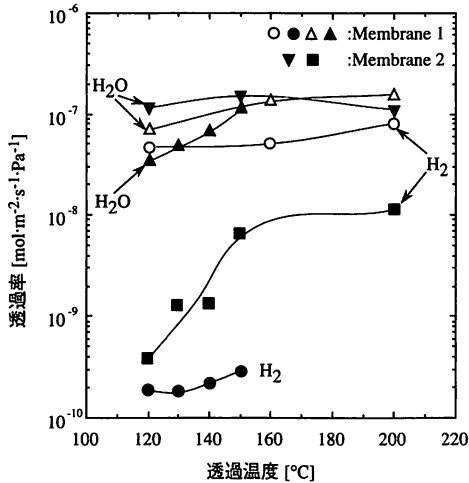


図-2 ベーマイトゾル被覆後に焼成したシリカ膜の水素と水蒸気透過率

り小さくしない条件で γ -アルミナ支持管上に SiO_2 を析出させた後に、ベーマイトゾルを含浸させて空気中で焼成したところ、膜の細孔表面に酸点が生成し、未だ再現性に問題があるものの、図-2に示すように H_2O 選択性膜となった。これらのシリカ膜では $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ の透過比は最大でも100程度であるのに対し、Ohyaら⁴⁾は H_2 をほとんど透過せず、しかも H_2O と HBr を分離するジルコニア系の膜を合成している。細孔壁の酸点と細孔径をとともに制御することで、 H_2O を優先的に透過し、 H_2 と HBr を阻止する膜を製造することが可能となろう。

2.2 UT-3プロセスへの応用の可能性⁵⁾

H_2 - H_2O - HBr 系から H_2 を分離するには、冷却して

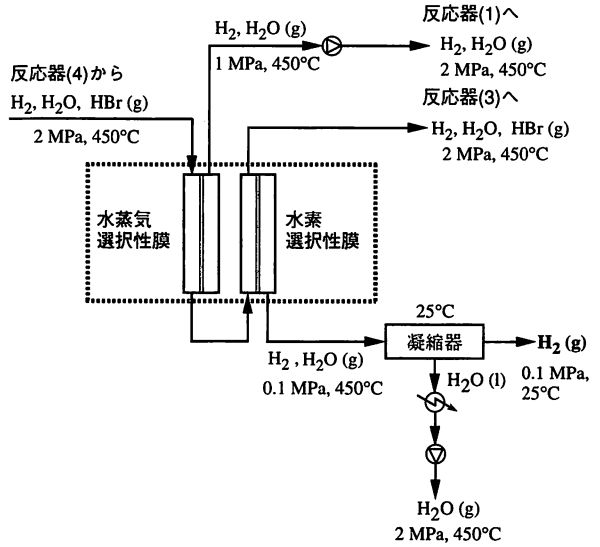


図-3 水素および水蒸気選択性膜を用いた2段階水素分離

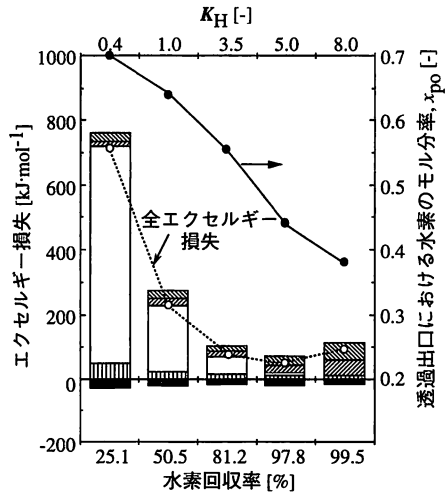


図-4 2段階水素分離法によるエクセルギー損失

水蒸気の分圧を下げるだけでよい。冷却で失う熱は回収して蒸発と加熱に用いることができる。しかし、UT-3プロセスでは、 H_2O の一部を HBr から分離して反応器(1)に環流する。そのため、膜を用いる分離が有利となる。図-3は、 H_2O 選択性膜を用いて H_2O の約半量を分離して環流し、 H_2 選択性膜を用いて1段目出口流から H_2 を回収する分離法を示す。図-3に示す温度と圧力の条件で、1段目供給 H_2 モル分率=0.05、1段目膜の $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 透過率比=200、2段目膜の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 透過率比=100としたときのエクセルギー損失を図-4に示す。なお、 K_H は分離に用いた膜の H_2 透過速

度を表すパラメータである。反応器(3)に流入した H_2 は損失となるので、 H_2 の回収率が高い方が良く、あまり高くなると2段目透過側の H_2O 量が増えて、冷却時の損失が増加する。この計算では、回収率が97-98%のときにエクセルギー損失は最小となった。 H_2 の化学エクセルギーは25℃、0.1MPaで約235kJ/molである。なお、凝縮潜熱などは回収可能であるので、エクセルギー損失は上記の計算値よりも小さくなる。

3. ゼオライト膜⁹⁾

ゼオライトは結晶性アルミノケイ酸塩であり、組成と骨格の相違によってさまざまな細孔径となる。MFI型の高シリカゼオライト膜に関しては多くの報告があり、最近では、Y型、A型などのゼオライト膜についても研究が行われている。細孔径よりも小さい分子は膜中に入ることができるが、大きい分子は阻止される。これによって、厳密に分子を分離できる。しかし、細孔径よりも僅かに小さい分子が膜内を透過する速度は極めて遅く、実用的な分離膜にはならない。分子サイズよりもかなり大きな細孔を有する膜を用い、分子と細孔壁との相互作用の大小によって分離する方が透過速度の点で有利である。フォージャサイト型ゼオライト(YまたはX型)は0.7-0.8nmの細孔を持つため、透過速度が大きい膜になる。本実験では、水ガラス、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの水溶液中に、種結晶を担持した支持管を入れ、90℃で24時間合成してフォージャサイト膜を得た。なお、これらの膜は400

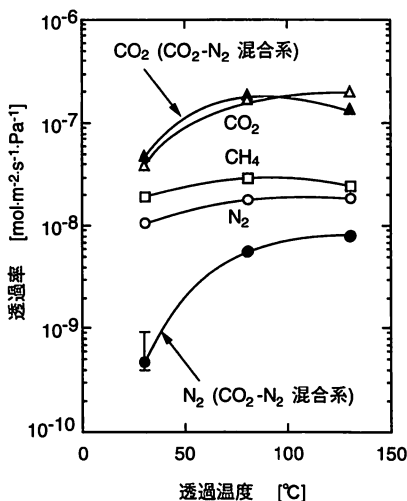


図-5 Y型ゼオライト膜の透過率

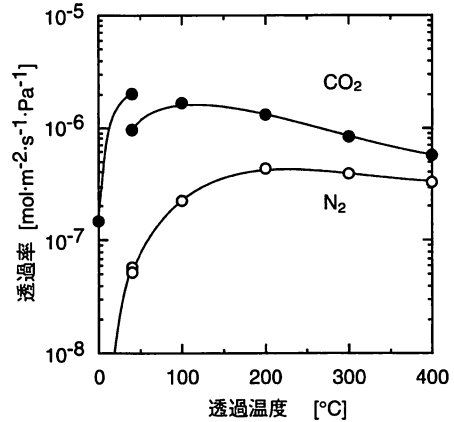


図-6 Y型ゼオライト膜の透過率に及ぼす透過温度の影響

℃まで加熱した後も透過率などに変化は見られなかった。

図-5に示すように、Y型ゼオライト膜は、 CO_2 については単独成分の透過率と混合系の透過率にほとんど差がない。しかし N_2 については、混合系での透過率は大幅に低下する。低下の度合いは透過温度が低い方が著しい。透過温度をさらに上げると、図-6に示すように CO_2 透過率は最大となった後に減少する。一方、 N_2 の透過率は200-400℃の範囲で僅かに減少するに留まる。低温では CO_2 の透過率も低下するが、 N_2 の透過率の低下が著しい(常温以上と以下の実験で使用した膜が異なるため、測定値が不連続となっている)。なお、 H_2O を含む高温雰囲気中で安定で、イオン交換が可能な分子ふるいも合成されている⁷⁾。

4. ポリイミド炭化膜⁹⁾

支持膜の上に塗布したポリイミド膜を炭化することにより、 CO_2 の透過率が $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、 CO_2/CH_4 の透過率比が100以上の膜が得られた。元のポリイミド膜に比べると、選択性は同じ程度で、 CO_2 の透過率は100倍以上となった。この炭化膜はアルカン/アルケンの選択性も高い。透過率は分子の最少寸法によって決まっている。この炭素膜は100℃の空气中に1カ月曝露すると酸化されて透過率が減少するが、透過の選択性はむしろ向上する。曝露の後に熱処理すれば、初めの透過率に戻る。

5. 分離機構⁹⁾

図-7には、Y型ゼオライト膜、シリカ膜及び炭素膜

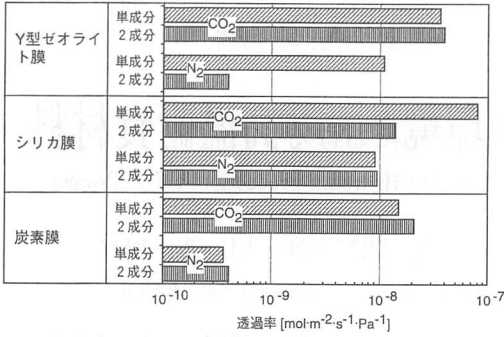


図-7 種々の多孔質無機膜による二酸化炭素分離

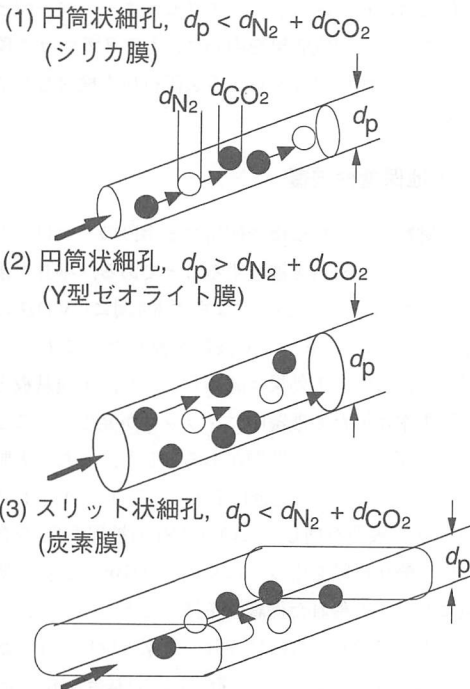


図-8 種々の多孔質無機膜の気体分離機構

について、単成分及び混合系のCO₂とN₂の透過率を示す。Y型ゼオライト膜は、CO₂については単成分と混合系とで変わらないが、N₂の透過率は混合系で減少する。シリカ膜では、N₂の透過率は単成分と混合系で変わらないが、CO₂の透過率は混合系では単成分の場合よりも減少する。一方、炭素膜では、CO₂、N₂いずれについても、単成分と混合系で透過率は変わらない。この違いは、それぞれの膜の細孔径が図-8に示すように異なることによると推定される。d_pは細孔のサイズである。シリカ膜の細孔径は分子がすれ違うことができないが、Y型ゼオライト膜と炭素膜の細孔では追い抜きができる。炭素膜ではスリット

状の細孔となっている可能性がある。Y型ゼオライト膜と炭素膜の細孔中で、CO₂は細孔壁に吸着しながら表面拡散で移動し、N₂は細孔の中央部を移動する。この機構はシミュレーションの結果とも合致している¹⁰⁾。また、膜の外表面においては、吸着種は細孔内への移動が非吸着種よりも速やかである。このような機構が複合し、透過分子、膜の種類、操作温度などの組み合わせによって、透過率の比が決まる。吸着が強すぎると表面拡散速度が小さくなり、吸着の効果はなくなる。ゼオライト膜を適切にイオン交換し、高温でも吸着量があって表面拡散係数も大きいようにすれば、十分な透過率と選択性を確保できるであろう。

6. おわりに

有機膜に比べて無機膜は高コストであるため、高耐久性と高分離特性が要求される。スケールアップを考えると成膜操作はできるだけ簡単な方がよい。マイクロクラックの補修法、気体の前処理法、膜のシール技術なども重要な課題である。最近では高温でシールする技術が確立しつつある。UT-3の水素分離では、性能を長時間確保するため、無機膜の材質を検討することも必要であろう。H₂選択性膜としては高温で熱処理したSiC系の膜、H₂O選択性膜としてはZrO₂系の膜も有用であろう。高温のCO₂分離は、ゼオライト膜などを適切にイオン交換することで可能となろう。

文献

- 1) Ishihara, T., Kilner, J. A., Honda, M., Takita, Y. ; J. Am. Chem. Soc., Vol.119 (1997), 2747-2748.
- 2) Sea, B.-K., Watanabe, M., Kusakabe, K., Morooka, S., Kim, S.-S. ; Gas Sep. Purif., Vol.10 (1996), 187-195.
- 3) Sea, B.-K., Soewito, E., Watanabe, M., Kusakabe, K., Morooka, S., Kim, S.S. ; Ind. Eng. Chem. Res., Vol.37 (1998), 2502-2508.
- 4) Ohya, H., Nakajima, H., Togami, N., Aihara, M., Negishi, Y. ; J. Memb. Sci., Vol.97 (1994), 91-98.
- 5) Sea, B.-K., Kusakabe, K., Morooka, S. ; Ind. Eng. Chem. Res., Vol.37 (1998), 2509-2515.
- 6) Kusakabe, K., Kuroda, T., Murata, A., Morooka, S. ; Ind. Eng. Chem. Res., Vol.36 (1997), 649-655.
- 7) Ishihara, T., Kagawa, M., Hadama, F., Nishiguchi, H., Ito, M., Takita, Y. ; Ind. Eng. Chem. Res., Vol.36 (1997), 17-22.
- 8) Hayashi, J.-i., Yamamoto, M., Kusakabe, K., Morooka, S. ; Ind. Eng. Chem. Res., Vol.36 (1997), 2134-2140.
- 9) 草壁克己, 諸岡成治, 無機膜の細孔制御と気体の分離機構, 膜, Vol.23 (1998), 50-54.
- 10) Furukawa, S., Hayashi, K., Nitta, T. ; J. Chem. Eng. Japan, Vol.30 (1997), 1107-1112.