

特別寄稿 2

有機ハイドライドからの省エネ型水素分離システム構築に向けた高性能分子ふるいカーボン膜の開発

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 よしむね みき
 化学プロセス研究部門 膜分離プロセスグループ 主任研究員 吉宗 美紀



1. はじめに

水素社会の実現に向けて水素の安定的な供給インフラの整備が求められており、特に燃料電池自動車 (FCV: Fuel Cell Vehicle) の普及を実現するためには水素ステーションの開発とともに、FCV 用高純度水素の貯蔵・輸送媒体に関する技術開発が急務である。水素の輸送方法として高圧水素あるいは液体水素を用いるオフサイト型と都市ガス等をステーションで水蒸気改質反応により水素を製造するオンサイト型の水素ステーションが整備されているが、第三の水素輸送媒体としてトルエン/メチルシクロヘキサン系有機ハイドライドが着目されている¹⁾。図1に有機ハイドライドを用いた水素輸送システムの概略図を示す。製油所でメチルシクロヘキサンの形で貯蔵した水素は、水素ステーションにおいて脱水素反応により回収して FCV に供給し、生成したトルエンはタンクローリーで製油所に戻され、水素化され繰り返し利用される。このシステムのメリットは、有機ハイドライドが常温、常圧で取扱い容易な液体のため、既存の設備をそのまま利用して、水素の貯蔵、輸送が可能となる点である。このシステムを実現させるためには、脱水素反応から高純度水素を分離して FCV に供給するシステムの確立が必須であり、スペースの限られた水素ステーションにおいてはこのシステムがコンパクトかつ省エネルギー性に優れている必要がある。また、FCV 用の水素規格では、水素中の全炭化水素 2 ppm 以下 (トルエン換算 0.28 ppm 以下) と定められており²⁾、水素とトルエンの混合物から高純度水素を高効率に分離する技術が求められる。水素の分離方法には、深冷分離法、圧力スイング吸着法 (PSA 法)、膜分離法などがあるが、高純度水素の製造方法は PSA 法といくつかの膜分離法に限られる。膜分離法による水素分離は、ポリアミド膜などの高分子膜、パラジウム膜などの金属膜、シリカ膜などのセラミックス膜がこれまでに検討されてきた。高分子膜はすでに実用化されているが、有機ハイドライドへの適用にはトルエンへの耐久性が課題であり、FCV 用高純度水素を得るには水素選択性が不足している。金属膜は最も盛んに研究がなされており、脱水素反応と一体化させたコンパクトな反応分離システムが提案されている³⁾。シリカ膜についても、高価なパラジウム膜の代替膜として開発がなされており、近年は

細孔径を水素/トルエン分離に適したサイズに制御する検討結果が報告されている⁴⁾。金属膜やシリカ膜は優れた水素選択性を有しているが、実用化に向けては膜の耐久性やコストが課題となっている。



図1 トルエン/メチルシクロヘキサン系有機ハイドライドを用いた水素輸送システム

本研究では、有機ハイドライドからの FCV 用高純度水素を製造する新規水素分離膜として、分子ふるいカーボン膜の適用を提案する。分子ふるいカーボン膜については、次項に詳細を述べるが、金属膜ともセラミックス膜とも異なる特性を有しており、新しい水素分離システムを構築できる可能性がある。大きな特徴として、金属膜やセラミックス膜は 200℃ 以上の高温で一般に運転されるのに対し、カーボン膜の適用温度は室温～150℃ と温かな条件であることから、運転にかかるエネルギーが少なく、安全性が高いことが挙げられる。また、開発するカーボン膜は中空糸型の自立膜構造を有することから、支持体を用いる金属膜やセラミックス膜と比べて安価で一定容積あたりに充填する膜面積を大きくできるため、水素ステーションに求められるコンパクトな分離装置の実現が可能である。本研究では、FCV 用高純度水素を製造可能な優れた水素選択性を有するカーボン膜の開発を第一の目的とした。さらに、カーボン膜の適用可能性を検証するために、得られた膜性能を元にシミュレーションを活用して、FCV 用高純度水素の規格を達成し、かつ従来の PSA 法に比べて省エネルギー性に優れた膜型水素分離システムを設計することを第二の目的とした。

2. カーボン膜の特徴

カーボン膜は、分離活性層が炭素あるいは炭化物により形成される分離膜である。したがって、高分子膜に活

性炭のような炭素材料を混合あるいは複合した膜とは明確に区別される。カーボン膜は、それぞれの細孔サイズに由来する分離性能に加えて、無機材料の利点である耐熱性と耐薬品性も有することから、過酷な環境下で使用可能な高機能分離膜として期待されている。その中で、特に 0.3 ~ 0.5 nm のマイクロ孔を有する分子ふるいカーボン膜は、特有の分子ふるい能によってガス分離膜として優れた分離性能を示すことが知られており、その実用化に向けて基盤技術の開発が行われてきた^{5,6)}。

カーボン膜の一般的な製法としては、まず前駆体となる高分子膜を製膜し、乾燥後、必要に応じて不融化等の前処理を加え、不活性雰囲気下において 500 ~ 1,000°C で熱分解・炭化することによりカーボン膜を得ることができる。ガス分離を目的とした場合、分離対象が 1 nm 以下のガス分子であることから、膜の細孔より大きな欠陥（ピンホール）が存在すると、ガス分子がそこからリークして分離性能が失われてしまう。そのため、優れた分離性能を得るためには、高度な製膜技術とナノレベルでの細孔径の制御が必要であり、欠陥のない膜を形成させることが重要である。

カーボン膜の前駆体には、炭素収量の多い芳香族系的高分子が主に用いられている。表 1 に代表的な前駆体高分子をまとめた。①の自立膜は、主に中空糸膜の作製を目的としたものであり、高分子が中空糸膜状に成形（紡糸）できる特性を持つことと、炭化後に形状が崩れないこと（不融性）が必要であるため、報告例はあまり多くない。高い熱安定性と製膜性の良さ、優れた分離性能を示すことから、自立膜の報告の多くは芳香族ポリイミド (PI) が用いられているが、実用化にはコストやモジュール化が課題である。この他に、安価な高分子を用いた検討例として、セルロース誘導体、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリフェニレンオキシド (PPO) などが報告されている。これらの高分子に対しては、炭化前に不融化処理が行われるのが一般的である。一方で、②の多孔質の支持材を用いた複合膜とする場合には、製膜も比較的容易であり、自立膜の場合に比べて高分子の制限は少なくなる。①で示した高分子の他に、フェノール樹脂やポリフルフリルアルコール (PFA) などが報告されている。

表 1 カーボン膜の前駆体高分子

①自立膜として報告のある前駆体高分子
セルロース誘導体、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリフェニレンオキシド (PPO)、芳香族ポリイミド (PI: Kapton, Matrimid, P84) など
②支持材を用いた複合膜として報告のある前駆体高分子(①以外)
フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、リグノクレゾール、ポリフルフリルアルコール (PFA)、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリエーテルイミド (PEI)、木タールなど

カーボン膜の形状は、図 2 に示すように平膜、管状カーボン膜と中空糸カーボン膜に大別される。平膜は、キャス

ト法等で作製した前駆体高分子の平膜を炭化させた膜、あるいはディスク状のセラミックス基材の表面に前駆体高分子溶液をコーティングして炭化させた膜である。管状カーボン膜はアルミナなどの管状セラミックス基材の表面に前駆体高分子をコーティングして炭化させた膜、中空糸カーボン膜は前駆体高分子を外径 2 mm 以下の中空状（ストロー状）に成形して炭化させた自立型の膜である。それぞれラボスケールの研究では優れた分離性能が報告されているが、大型の膜モジュールを作製するためには、管状カーボン膜はコスト面、平膜と中空糸カーボン膜は膜の脆さに大きな課題があり、ガス分離膜として実用化には至っていないのが現状である。



図 2 左から平膜、管状カーボン膜 (外径 10 mm)、中空糸カーボン膜 (外径 0.25 mm)

カーボン膜を実用的に使用するためには、膜を束ねた膜モジュールの形にする必要がある。自立型の中空糸カーボン膜の場合、中空糸膜の優れた耐圧性やコンパクトな膜モジュールの設計が可能であるなどの利点があるが、膜が脆いとモジュール作製時に破断・破損してしまうため、強度を持たせることが重要である。筆者らは、PPO 誘導体から柔軟かつ優れたガス分離性能を有する中空糸カーボン膜を開発し、数百本の中空糸カーボン膜を束ねた高性能膜モジュールの作製に成功している (図 3)⁷⁾。本研究では、この開発した PPO 系中空糸カーボン膜を用いて、有機ハイドライドからの FCV 用高純度水素分離システム構築に向けた検討を実施した。

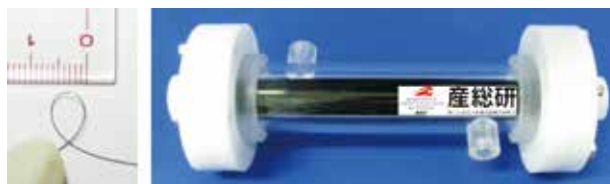


図 3 柔軟な中空糸カーボン膜とカーボン膜モジュール

3. 優れた水素 / トルエン分離性能を有するカーボン膜の開発

本研究において、FCV 用高純度水素の規格を満たし、かつ既存の PSA 法と比較して高い水素回収率と省エネルギー性に優れた水素分離システムを達成するためには、開

発する中空糸カーボン膜が、十分な分離性能:透過速度(処理量)と分離係数(分離能力)に加えて、膜モジュール化が可能な機械強度(膜の柔軟性)に優れている必要がある。そのために、これまでの開発実績を活かしてカーボン膜の製造条件を水素/トルエン分離に対して最適化し、水素/トルエン混合ガス分離性能の評価結果をフィードバックすることが望ましい。カーボン膜の製造工程には、①製膜工程、②不融化(前処理)工程、③炭化工程があるが、炭化工程の焼成条件、特に焼成温度が膜の特性(細孔構造や表面構造)に与える影響が最も大きいことが知られている。したがって、まず焼成温度の異なるカーボン膜を3種類作製し、膜数十本のミニモジュールを用いて基本透過特性の評価を行った。評価温度はトルエンの沸点(110.63℃)を考慮し、凝縮が起りにくい90~110℃として実施した。

中空糸カーボン膜は、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カーボン膜の製造方法をもとに作製を行った⁷⁾。カーボン膜の前駆体高分子には、スルホン化ポリフェニレンオキシド(SPPO)を用い、湿式法により紡糸して得られた中空糸高分子膜を不融化処理した後、真空雰囲気下600℃、650℃、700℃で1時間焼成して中空糸カーボン膜を作製した。得られた3種類のSPPOカーボン膜のミニモジュールについて、90℃において測定した単ガス透過特性を図4に示す。いずれのカーボン膜も基本的に透過物質の分子サイズに大きく依存した分子ふるい型の透過挙動を示すことが確認された。透過特性の評価においては、分離対象となるトルエンの透過速度を直接測定することが理想的であるが、30℃のトルエン蒸気圧は4.9 kPaと非常に小さく、またトルエンは約0.6 nmの分子であることから、透過速度が水素に比べて非常に小さいことが予想され、正確なデータを得ることは実験上困難である。そこで、本研究では0.36 nmの窒素に対する水素選択性に着目した。600℃、650℃、700℃焼成カーボン膜の各水素/窒素選択性はそれぞれ63、250、580であり、焼成温度が高くなるにつれて、水素透過速度は低下するが、水素選択性は向上し、細孔径分布はシャープになっていくことが確認された。

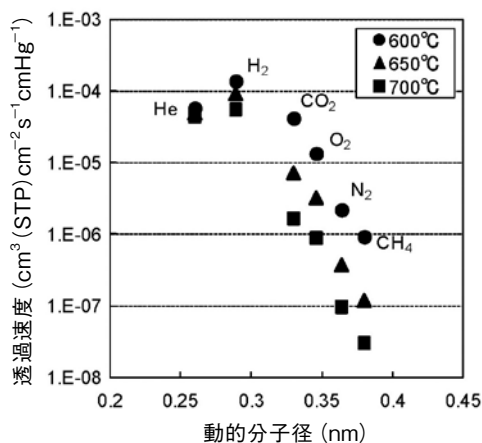


図4 焼成温度の異なるSPPOカーボン膜のガス透過特性(90℃測定)

次に、3種類のカーボン膜について、水素/トルエン混合ガス分離性能評価を実施し、細孔構造が回収水素純度に与える影響を検証した。水素/トルエン混合ガス分離試験は、90℃においてトルエン濃度が約0.5 mol%の水素(あるいはヘリウム)/トルエン混合ガスを0.2~0.3 MPaで供給して行った。ガスの分析は、供給・未透過側はTCD、透過側はFIDガスクロマトグラフ(検出下限:10 ppb)を用いて行った。図5に、3種類のカーボン膜を用いて実施した水素/トルエン混合ガス分離試験における、透過ガス中のトルエン濃度の経時変化を示す。600℃焼成膜は試験開始後から徐々にトルエン濃度が増加し、本研究で想定するトルエン許容濃度の0.28 ppmを280時間で超えてしまう結果となった。最終的にトルエン濃度は1 ppm程度まで増加し、このときの水素/トルエン選択性は約10,000と算出された。また、水素の透過速度も時間と共に徐々に低下しており、その原因として、カーボン膜へのトルエンの吸着による水素透過の阻害が考えられる。一方、650℃焼成膜と700℃焼成膜では、500時間を超えてもトルエン濃度は検出限界以下であった。このときの水素/トルエン選択性は30万以上である。特に、700℃焼成膜は水素の透過速度も継続的に安定していたことから、細孔構造が水素分離性能に与える影響は非常に大きいと考えられる。

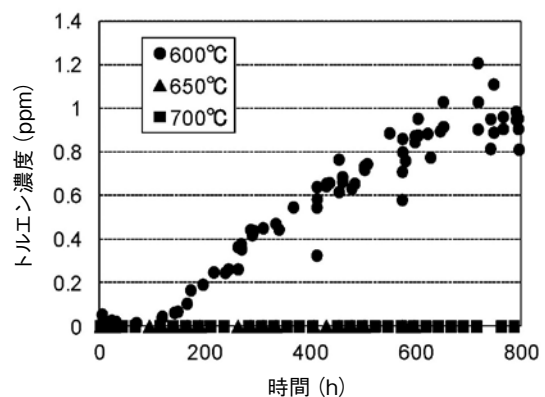


図5 水素/トルエン混合ガス分離試験における透過側トルエン濃度の経時変化

一方、本研究で分離対象となるトルエンはベンゼン環構造を有することから、カーボンとの親和性が高く、カーボン膜に対してもトルエンが膜表面に吸着することにより、水素の透過が阻害されることが懸念される。そこで、膜の表面特性が水素/トルエン混合ガス分離性能に与える影響を検討するため、膜表面の親水化を検討した。カーボン膜の表面親水化は、空気酸化法と硫酸によるスルホン化法を検討したが、得られたカーボン膜について水素/トルエン混合ガス分離試験を実施した結果、分離性能に与える表面特性の影響は小さく、細孔径分布の影響の方が大きいことが分かった。

これらの検討結果より、カーボン膜への水素/トルエン

混合ガス分離における透過モデルを図6に示す。表面特性の影響が小さかったことから、600℃焼成膜と650℃焼成膜で観測された水素透過速度の低下は、B) 細孔内吸着現象によるものであると考えられる。透過特性の評価結果から、焼成温度により違いはあるものの、SPPOカーボン膜の平均細孔径は約0.35～0.45 nmと推定され、その細孔径分布は0.2 nm～0.8 nm程度であると考えられる。トルエン分子サイズが0.6 nmであることから、大きなサイズの細孔径にはトルエン分子の吸着が可能であり、トルエンの細孔内での拡散が非常に遅いことから、トルエンがカーボン膜の細孔内に“目詰まり”することで、水素の透過を阻害するものと考えられる。700℃焼成膜では、非常に安定な水素透過速度が得られたことから、カーボン膜の細孔内にトルエンが吸着できない細孔構造を構築することが重要であることが分かった。

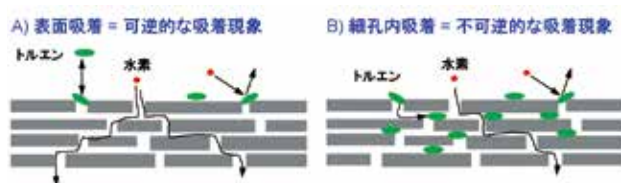


図6 カーボン膜へのトルエン吸着現象

4. 省エネルギー型水素分離システムの開発

本研究では、燃料電池自動車用高純度水素の製造法として有機ハイドライドであるメチルシクロヘキサンの脱水素反応を想定している。従って、水素純度：99.99%以上、回収水素中の炭化水素濃度：C1換算で2 ppm未満を満足する必要があり、生成物の水素/トルエン混合ガスの分離と見なした時、許容される残留トルエン濃度は0.3 ppm以下となる。水素/トルエン混合ガスから高純度化した水素ガスを回収する方法として、従来技術で行う場合はPSA吸着の適用が考えられるが、現在まで実用化した例は見当たらない。

一方、天然ガスやメタノールの改質ガスからPSA吸着法で高純度化した水素を回収するシステムの検討は進んでおり実用化例もある。そこでは、改質反応の高効率化のみならず吸着剤の選定や吸着・再生圧力などの最適化によりエネルギー効率の向上が図られている。PSA吸着法に限定して見ても所要動力原単位が0.3 kWh/Nm³-H₂程度と、従来に比べ10～20%の省エネルギー化が進んでいる。そこで、この0.3 kWh/Nm³-H₂を本研究で開発対象とする膜分離法による水素分離システムの省エネルギー性判定の基準値とすることにした。

メチルシクロヘキサンの脱水素反応生成ガスの分離・精製法として膜分離法を適用することを想定し、分離性能に優れたカーボン膜の適用を前提とした1段階法と、先行して検討が行われているシリカ膜を想定した2段階カスケード法

の設計計算を行った⁸⁾。設計目標および仮定した操作条件を表2に示す。膜モジュール内ガス流れのモデルとして十字流プラグフローを仮定し、2成分のガス透過速度の微分方程式を数値積分して解を得た。膜分離操作と精製水素をホルダーに移送するために必要なポンプ動力を圧縮機の動力計算式(式1)で求めた。参考基準としたPSA吸着の所要動力は調査結果の平均値を採用した。

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

ここでPW_c [kW]は圧縮動力、T [K]はガス温度、q_p [mol/s]はガス流量、κ = C_p/C_v (定圧比熱 / 定容比熱)、nは圧縮段数、p_h、p_lは吐出圧と吸い込み圧、ηは効率である。ここではη = 0.8とした。

表2 膜分離法の操作条件

供給ガス組成	高圧側圧力 MPa	低圧側圧力 MPa	水素回収率 %	回収水素濃度 %
98%水素-2%トルエン	0.3	0.1	90	99.99997

1段階法の膜分離を適用する場合は図7に示すようなシステムフローになる。気液分離器から出てくる0.3 MPaのガスを膜モジュールに導入し、透過側を大気圧にした圧力条件で水素を透過させ、透過水素を0.7 MPaまで加圧して水素ホルダーに貯蔵する。この膜分離法で必要とする動力は精製水素をホルダーへ移送するポンプ動力である。本研究で開発した700℃焼成カーボン膜は図5の結果より水素/トルエン分離係数が30万以上あり、1段階分離で表2の水素回収率および水素濃度を達成できる。また、所要動力原単位は0.088 kWh/Nm³-H₂と算出された。

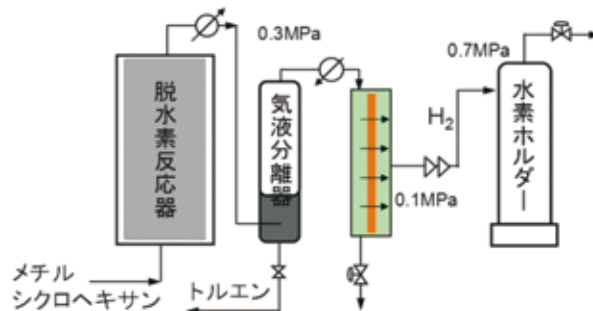


図7 1段階による水素分離システム

次に、比較のためにシリカ膜の報告値を用いた膜分離システムを検討した⁹⁾。水素/トルエン分離係数が1,000の膜で1段階分離を行った場合、回収水素濃度は99.99%程度であり目標に達しない。そこで、図8に示す2段階カスケード法

ケード法で検討した。気液分離器から出てくる 0.3 MPa のガスを 1 段目の膜モジュールに導入し、透過側を大気圧にて水素を透過させ、この透過ガスを再び 0.3 MPa に加圧して 2 段目の膜モジュールに供給して透過させ水素純度を向上させる。高純度化された 2 段目透過ガスは前例と同様に 0.7 MPa まで加圧して水素ホルダーに貯蔵する。この膜分離法で必要とする動力は 1 段目透過ガスを加圧して 2 段目に供給するポンプ動力と、精製水素をホルダーへ移送するためのポンプ動力である。目標とする水素回収率および水素濃度を達成するための所要動力原単位は $0.168 \text{ kWh/Nm}^3\text{-H}_2$ と算出された。

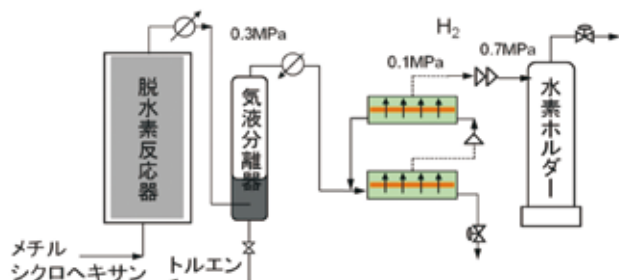


図8 2段カスケード法による水素分離システム

表3に検討した分離システムの所要動力をまとめた。水素/トルエン理想分離係数が30万以上と選択性に優れたカーボン膜による1段階が最も省エネルギー性に優れ、PSA吸着法の約30%の所要動力と推定された。

表3 膜分離法による水素分離に必要な動力

	理想分離係数 α	所要動力原単位 $\text{kWh/Nm}^3\text{-H}_2$
SPPOカーボン膜	300,000	0.088
シリカ膜 (PSA吸着)	1,000	0.168 (0.3)

5. まとめと今後の展望

本研究では、有機ハイドライドからのFCV用高純度水素を分離する新規水素分離膜として、分子ふるいカーボン膜の適用を検討した。焼成温度により細孔構造を制御したSPPO中空糸カーボン膜のミニモジュールを用いて、水素/トルエン混合ガス分離試験を行った。600℃焼成膜では、透過側にトルエンがわずかに検出されたが、700℃の高温で焼成したカーボン膜では、500時間の長期試験においても透過側のトルエンは検出限界(10ppb)以下であり、水素/トルエン選択性30万以上を達成することができた。膜分離システム計算の結果、一般的な吸着(PSA)法と比較して、高選択性のカーボン膜を用いた膜分離法を採用することにより、水素分離にかかる消費エネルギーを約70%

削減可能であることが示され、FCV用高純度水素分離システムへの適用に非常に有望である。

しかし、カーボン膜は開発途上の分離膜であり、実用化には至っていない。カーボン膜の実用化に向けては、いかに低コストで量産化できるかが第1の課題であると考えられる。支持材を用いない自立型の中空糸カーボン膜であれば、コストはある程度抑えられるが、膜の脆さが問題となるため、モジュール化した際に分離性能を犠牲にせずに強度を保てるかどうかは課題となる。第2の課題は、膜性能の長期安定性の確保である。カーボン膜は、本研究のように炭素の耐薬品性を活かした、従来の高分子膜では適用できなかった特殊ガスや有機溶剤系への分離に有望であり、過酷な条件下での長期安定性が求められる。筆者らは現在これらの課題を克服する技術の開発に取り組んでおり、分子ふるいカーボン膜が次世代の分離技術として普及できるよう努力する所存である。

謝辞

本研究は、2012年度公益信託 ENEOS 水素基金の助成を受けて実施致しました。ここに深く感謝の意を表します。

— 参考文献 —

- 1) 瀬川敦司, 紺野博文, 小林幸雄, 沓岐英; 水素エネルギーシステム, 36, 16 (2011)
- 2) 富岡秀徳; JARI Research Journal, 8, 1 (2013)
- 3) F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland; Chem. Eng. Sci., 92, 40 (2013)
- 4) L. Meng, T. Tsuru, Curr. Opin; Chem. Eng., 8, 83 (2015)
- 5) S.M. Saufi, A.F. Ismail; Carbon, 42, 241 (2004)
- 6) A.F. Ismail, L.I.B. David; J. Membr. Sci., 193, 1 (2001)
- 7) M. Yoshimune, K. Haraya; Sep. Purif. Technol., 75, 193 (2010)
- 8) 原谷賢治; 分離技術, 42, 339 (2012)
- 9) M. Seshimo, T. Saito, K. Akamatsu, A. Segawa, S. Nakao; J. Membr. Sci., 415-416, 51 (2012)