

ポリマー膜による水素分離

東燃テクノロジー株式会社 大前 肇
宇部興産株式会社 石原 一彦

1 はじめに

ポリマーベースの膜を用いて、混合ガス中のある特定ガス成分を分離・濃縮しようという考えは、1970年前後から実用化の始まった逆浸透膜を用いる水処理技術のまゝに既にあった。1950年頃に既にエチルセルロースを素材にした膜を用いた酸素富化の研究がなされたと報告されている。水素ガスの分離、濃縮の分野では1965年頃、最初にアメリカのデュボン社が、ポリエステルの中空糸膜を用いて水素回収をしようとしたが、残念ながら実用化には至らなかった。その後アメリカのモンサント社が、ポリスルホンにシリコンをコートした膜を用いて1980年頃に初めてアンモニア合成プロセスから発生するバジガスからの水素回収を工業化させた。国内では宇部興産が1985年から芳香族ポリイミドを素材としたポリマー膜を用いた水素、ヘリウム、炭酸ガスの分離技術を商業化した。石油危機後の省エネルギー、省資源に対する強い要請が背景となり、また膜分離技術の進歩・信頼性の向上と相まって近年幅広く膜分離が用いられるようになった。本稿では、ポリイミド膜による水素分離技術の概要を東燃株式会社和歌山工場に採用した分離膜システムをまじえて紹介する。

2 ポリマー膜の構造と種類

水素分離・精製に商業化されているポリマー膜で、素材的に主要なものは次の4種類である。

- 1) 芳香族ポリイミド(宇部興産)
- 2) ポリスルホンにシリコンをコートしたもの(パーミア社)
- 3) セルロースアセテート(セラニーズ社)
- 4) 芳香族ポロアミド(デュボン社)

これらの膜は分類上非多孔質膜と呼ばれ、混合ガスを細孔を用いてクヌーセン流れで分離する多孔質膜とは異なり、欠陥のないポリマー膜素材への個々のガス成分の溶解・拡散の差異によって分離するものである。膜の形状は中空糸タイプとスパイラル型の平膜タイプとがある。上記の(3)はスパイラル型であるが、その他は全て中空糸型である。中空糸状膜のほうが分離面積が大きく取れるのと、耐圧性のうえで有利であるために主流となっている。図-1にポリイミド中空糸膜の構造を示す。ポリイミド膜は多孔質部と呼ばれるスポンジ層の外側に0.1ミクロン以下の緻密層が形成されており、ポリイミドのみでできている。パーミア社のものはこの多孔質部をポリスルホンにし、緻密層にシリコ

ーンを用いている。いずれにせよ、この多孔質部は膜に機械的強度を持たせるためのもので、ガス成分の分離は緻密層の極めて薄い部分で行なわれている。

ガス成分の膜透過速度は、
 $Q = (K \cdot A / L) \cdot (P_{1i} - P_{2i})$ で一般に
 わされる。こつ、 Q ：ガス成分 i の透過速度
 (Ncc/sec)、 K ：透過係数 ($Ncc \cdot cm/Hg$)、 A ：
 膜表面積 (cm^2)、 L ：膜の緻密層の厚さ (cm)、

P_{1i} ：供給ガス中の i 成分の分圧 ($cmHg$)、 P_{2i} ：透過ガス中の i 成分ガスの分圧 ($cmHg$) である。

透過速度を大きくするためには緻密層をできるかぎり薄くし、透過係数を大きくすることが大切であることが分る。透過傾数は、ガス成分の膜への溶解度係数と膜中のガス成分の拡散係数の積であり膜素材によって支配される因子である。一方水素ガスと他のガス成分との透過速度の比を便宜上選択率または分離度とよび水素純度の高い製品ガスを得るための目安として大切な要因となっている。分離度は膜素材に固有の透過係数によって決まるので分離度の優れた膜素材を採ることがポリマー膜の

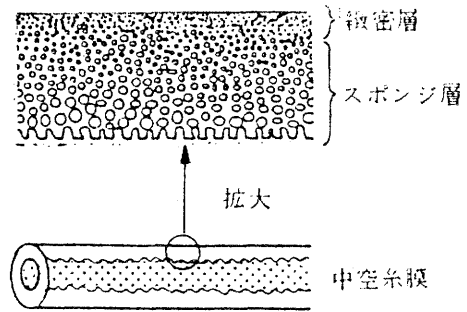


図-1 ポリイミド膜の構造

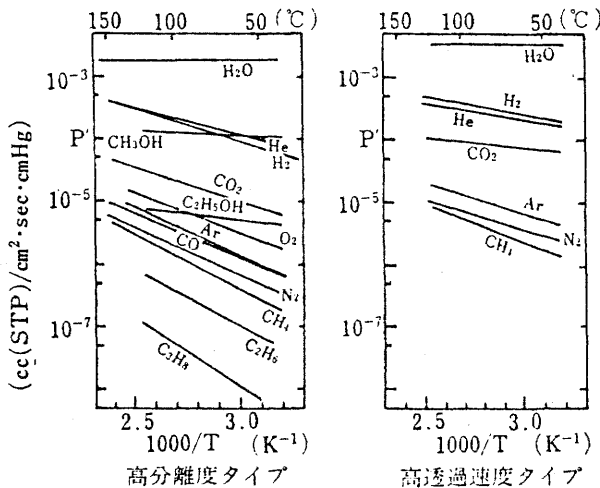


図-2 ポリイミド膜のガス透過性

(1) 選択・透過性が高い

ガス分離として、数多くのポリマーが研究されてきているが、ポリイミドは極めて選択透過性の高い(各ガス成分の透過速度の差が大きい)素材である。

(2) 耐薬品性が優れている。

ポリイミドはケミカルズ、特に有機溶剤蒸気類にたいして優れた耐薬品性を有しており、石油

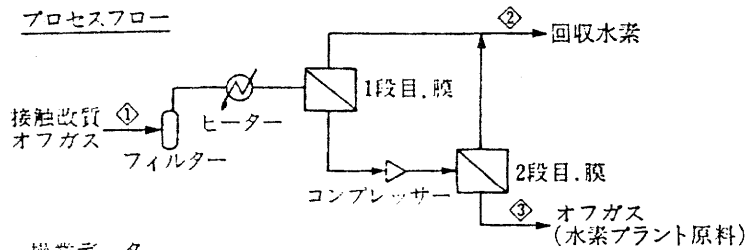
開発に大切なこととなる。ポリイミド膜には用途に応じてポリマー組成・中空糸形状の異なるいくつかのタイプを揃えている。水素分離用には高度分離用と高透過用の2種類がある。図-2にはこれらの各ガス成分に対する透過速度データを示す。ポリイミド膜の特長は、膜素材に起因している。宇部興産のポリイミド膜はビフェニルテトラカルボン酸2無水物(BPDA)と芳香族アミン類を原料としており次の特長をもつ。

精製プロセスのオフガスからの水素回収などに安心して使用できる。他種のポリマー膜を使用するときには、耐薬品性の面から原料ガスの洗浄・冷却・吸着などの前処理が必要な場合でもポリイミド膜の場合にはこれらの前処理を省略できることも多い。

(3) 耐熱性が優れる

ポリイミド自身は300℃の高温にも長時間使用できる素材であるが、その他の構成部品の制約から膜モジュールの最高使用温度は150℃としている。高温使用が可能であることの利点は膜使用の制約条件が少なくできることである。

3 分離膜システムの構成と水素分離例



操作データ

流体番号	①	②	③
流量, Nm ³ /H	7500	5050	2450
圧力, kg/cm ² G	20	5	35
組成, vol %			
H ₂	73.1	98.6	20.4
C ₁	10.0	1.1	28.4
C ₂	7.9	0.3	23.6
C ₃ ⁺	9.0	—	27.6

図-3 接触改質ガスからの水素分離例

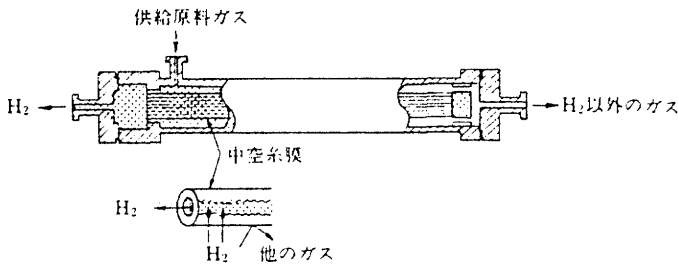
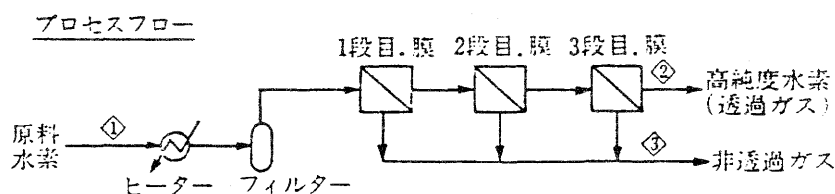


図-4 膜モジュールの構造

図-3にポリイミド膜を用いた膜分離システムの一般的なシステム構成と分離例を示す。これはごく一般的に行なわれている接触改質装置からの水素分離の例である。原料ガスはフィルターで同伴するミストやダストを除去される。原料ガスは続いてプレヒーターにて予熱され膜モジュール(図-4参照)へ送られる。膜モ

ジュールには中空糸膜が充填されており原料ガスは中空糸の外側へ供給される。膜モジュールはちょうど1-1パスの固定管板型熱交換器と同じ構造で、チューブの片側が詰まっていると考えてもらえば良い。ジュール側とチューブ側とに圧力差（正確には透過させたいガス成分の分圧差）を与えることにより目的ガス成分が中空糸内側に得られる。膜のライフは通常最短5年以上期待され、石油精製オフガスからの水素回収では4年以上連続使用されているものでも性能の変化は全く見られていない。通常一般に用いられる水素分離の場合には要求される整品水素の純度はせいぜい99%程度であるので、膜モジュールを1段通すのみで水素の分離精製が行なわれるが、99.999%以上の超高純度の水素が要求される場合には膜モジュールを2~3段に通して精製しなければならない。図-5に99.999%水素製造の概略フローと分離例を示す。



操業データ

流体番号	①	②	③
流量, Nm ³ /H	100	70	30
圧力, kg/cm ² G	26	3.0	2.0
組成, vol % (ドライベース)			
H ₂	99.07	99.999以上	96.84
CH ₄	0.62	1ppm以下	2.09
N ₂	0.25	1ppm	0.86
Ar	0.06	2ppm	0.21
CO, CO ₂	12ppm	1ppm以下	40ppm

図-5 高純度水素の製造例

4 膜分離法と他の分離プロセスとの比較

水素分離・回収方法には膜分離法以外にも、吸着法（PSA法）や深冷分離法がよく知られている。これらの特長の比較を表-1に示す。膜分離法の従来法に対する利点はおもに次の5点である。

1) 運転操作が容易である。

膜分離システムは配管に原料ガスを流すだけのきわめて単純な装置であるので、運転開始・停止操作は通常30分以内で完了する。また定常運転では原料ガスの膜入口温度と膜モジュールの非透過ガス側圧力を自動制御しさえすれば極めて安定した運転ができるので、膜システムを運転するためのマンパワーは特に必要としない。

2) 設備投資額が少なくオペレーションコストが少ない。

プロセス	膜法	PSA法	深冷分離法
製品水素の圧力	低い	高い	高い
オフガスの圧力	高い	低い	低い
製品水素純度	～ 99.999%	～ 99.9999%	95%
水素回収率	高い	相対的に低い	高い
処理能力	小～大	小～中	大
設置面積	小	大	大
設備金額	小	中	大
操作可能圧力	8～150 kg/cm ² G	数kg/cm ² G～50 kg/cm ² G	35～70 kg/cm ² G
操作性及び補修	容易	中	繁雑

表-1 膜・PSA・深冷分離の比較

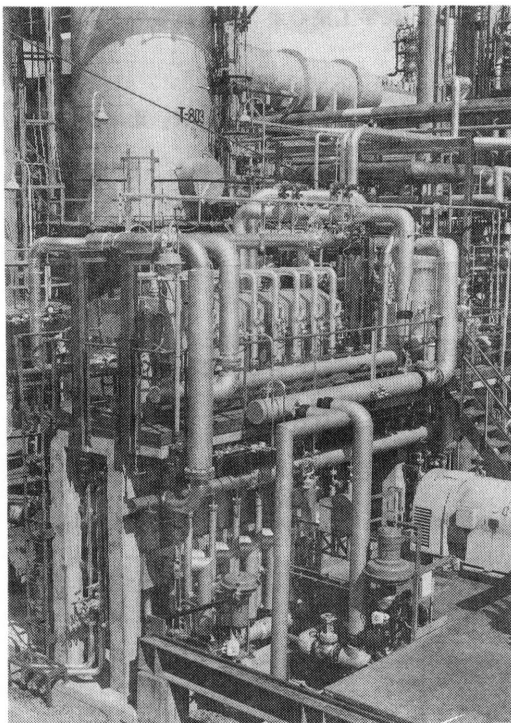


写真 膜法による水素分離
(東燃和歌山工場、製品水素量約 8000 Nm³/H)

2) 設備投資額が少なくオペレーションコストが少ない。
ない。

装置を構成する機器や制御システムが単純であるために設備価格が安い。また、原料ガスの圧力が高い場合には昇圧のためのコンプレッサーが不要となり、一切の相変化を伴わないために運転コストが少なくてすむ。

3) 設置面積がきわめて小さい

分離膜モジュールは標準サイズのもので一番大きいものは 2000mm ϕ X 4000mm¹ であり、これらを数本から 20 本程度配管でつないただけのものである。従って数万 Nm³/H のガスを扱う場合でも 5 \times 10 m の設置面積があれば十分である。

膜システムはスキッドに組み込んだ状態で納入されるので現地での工事は基礎の準備・スキッドと既設設備との取り合い配管及び計装ケーブルのつ

なぎ込みのみである。したがって現地工事の期間を最短にできる。

4) 運転操作範囲が広く設備の増強が容易である。

膜分離システムは通常複数の膜モジュールを並列に並べて使うことが多いのでターンダウン操作は余分のモジュールを休止することによりガスの透過面積を調整することで行なう。このため計器の操作範囲内であれば殆ど任意に運転量を選べる。また設備を増強しようとする場合には膜モジュールを必要数追加するのみで済むため追加投資額が僅かで済む。

5) 保守点検が殆ど不要

膜分離システムには全く稼動部がないため実質上メンテナンスフリーといえ、法定点検での設備点検程度しか必要ない。表-2に東燃和歌山工場での水素回収を例に取り3種のプロセス比較をした。

プロセス	膜	PSA	深冷
投資額	100	130~ 150	300~ 400
運転コスト ¥/m ³	0	+0.2	±0
設置面積	1	6~7	23

表-2 膜法と他のプロセスとの相対比較

5 膜分離の応用例

膜によるガス分離・精製の応用としては石油精製工業や、化学工業のオフガスからの水素回収以外に次のような分野に適用されている。

- 1) ヘリウムの濃縮,
- 2) 炭酸ガスの濃縮・除去,
- 3) リフォーマーガスのCO/H₂比率調整によるオキシガスの製造,
- 4) 加圧空気中の水分除去,
- 5) アルコールや有機蒸気の脱水,
- 6) 酸素分離による窒素ガスの製造や酸素富化空気の製造

6 あとがき

ポリマー技術の進歩とともに膜の改良・開発の研究が近年多くなされており、膜性能の向上や膜の利用場面の開発が進められている。ガス分離膜は実用化が始まってから日が浅く、現時点での市場規模もあまり大きくない。しかし今後さらに優れたポリマー膜が開発され、新しい用途の開発が進むことにより膜分離技術の普及が進むものと期待される。

参 考 文 献

- 1) 中村, 堀田, 化学経済, 1985. 5. 13
- 2) 西平, 内海, 化学と工業35 (4) 245 (1985)
- 3) 中村, 高分子, 35 (12) 1078 (1986)

- 4) 矢野, 日工フォーラム 8 (9) 90 (1987)
- 5) 石原, 金属臨時増刊号, 57, 1 (1990)
- 6) 木村, 野村, 膜(Membrane)7, 353 (1982)
- 7) 中村, 堀田, 楠木, 日化協月報, 1987, 10, 31