

技術紹介

## 炭素膜によるガス分離精製技術の構築

### Development of Gas Purification Technology Using Carbon Membranes

宮澤 譲\*      小林 芳彦\*      吉宗 美紀\*\*      原谷 賢治\*\*  
 MIYAZAWA Yuzuru      KOBAYASHI Yoshihiko      YOSHIMUNE Miki      HARAYA Kenji

#### 1. はじめに

ガス分離精製技術には深冷分離、吸着分離、膜分離など様々な方法が挙げられる。深冷分離、吸着分離が技術的に大きく発展し普及しているが、分離プロセスのさらなる省エネルギー化を達成させるため、分離精製に対する要求は日々高くなっており、膜分離技術の進展に対する期待も大きい。特に、近年の膜分離には従来以上の耐熱性や耐薬品性が求められており、一般的な高分子膜では満足のいく性能が得られていない場合がある。このような状況から、分離膜の開発トレンドとして、シリカ膜、ゼオライト膜等の無機膜が注目を浴びている。

そこで当社では、無機膜の一種である炭素膜に注目した。本研究は、独立行政法人産業技術総合研究所(以降、AIST)と共同で実施し、炭素膜の製造、モジュール化及びプロセス計算はAISTが担当し、炭素膜やモジュール材料の耐性評価及び分離膜モジュール分離性能評価は大陽日酸が担当した。本研究では、炭素膜の特徴を生かした特殊ガスの膜分離についてその研究成果を紹介する。

#### 2. 炭素膜モジュールの製作

炭素膜は、膜全体が炭素あるいは炭化物により形成され、0.3~0.5 nmのナノ孔を利用した分子ふるい効果(図1)によって優れたガス分離性能を示すことが知られている。また、炭素膜は炭素の優れた耐薬品性や耐熱性といった無機膜としての特性も兼ね備えていることから、その実用化が期待されている。

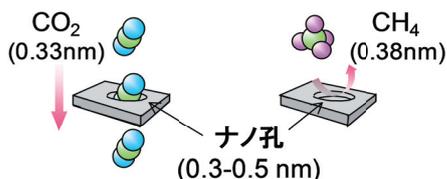


図1 分子ふるい効果によるガス分離

AISTでは、炭素膜の実用化を目指して、高性能かつ安価でコンパクトな中空糸型の炭素膜の開発を行ってきた。まず、炭素膜の前駆体となる材料について検討を重ね、安価なポリフェニレンオキッド(PPO)を用いて、無機膜の欠点である脆さを克服した中空糸炭素膜の開発に成功し、膜モジュール化(図2)を達成した。

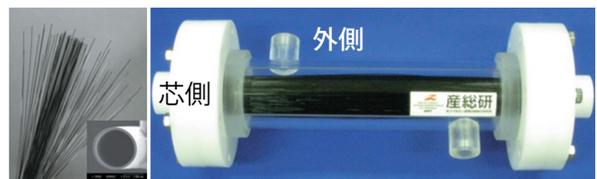


図2 膜外観、膜断面(左)と炭素膜モジュール(右)

開発した炭素膜と一般的な高分子膜とのガス透過特性を比較した結果を図3に示す。炭素膜は高分子膜に比べて高い分子選択性を有していることが分かる。

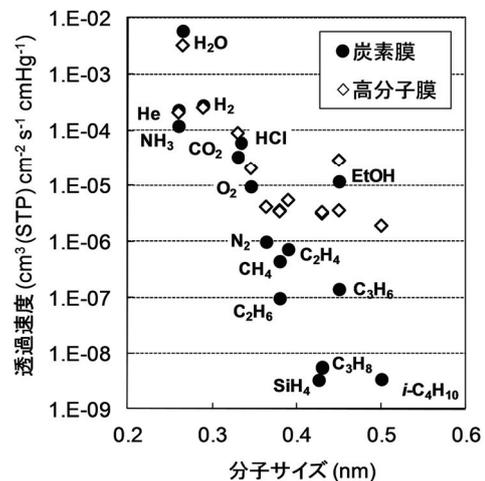


図3 炭素膜と高分子膜のガス透過特性(30°C)

#### 3. アンモニア / 窒素分離(高純度精製用途)

始めに、アンモニアから微量な窒素を除去する高純度精製評価を実施した。100, 1000ppb(volume)の窒素不純物を含む原料アンモニアガスを炭素膜に供給し、アンモニアを選択的に透過させることで高純度アンモニアを回収する。

\* 電子機材事業本部事業戦略推進部先端技術開発部

\*\* 独立行政法人産業技術総合研究所

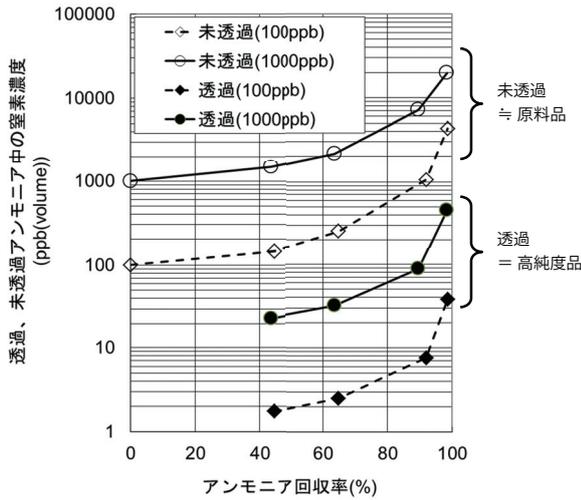


図4 アンモニア中の窒素濃度変化  
(膜面積:616cm<sup>2</sup>, 供給側圧力:0.45MPaG, 透過側圧力:0MPaG,  
供給流量:2.5-6SLM, 供給方向:外側, 温度:30℃)

図4は、各アンモニア中の窒素濃度と透過流量と供給流量の比から算出したアンモニアの回収率との関係を示す。透過側の窒素濃度は未透過側の1/100であり、アンモニアを分離精製できたことがわかる。この傾向は図3に示した個々のガス透過速度の比との相関もあり、炭素膜の分子ふるい性能を示していると考えられる。

#### 4. 塩化水素 / 水分分離 (高純度脱水用途)

次に、塩化水素から微量水分を除去する高純度脱水評価を実施した。600ppb(volume)レベルの水分を含む原料塩化水素を炭素膜に供給し、水分を選択的に透過させることで脱水された高純度塩化水素を回収する。この時、水分透過を促進させるため、スイープガスとして4SLMのドライ窒素を透過側へ供給した。

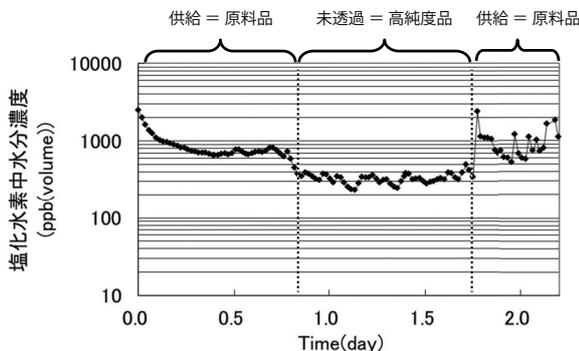


図5 塩化水素中の水分濃度変化  
(膜面積:565cm<sup>2</sup>, 供給側圧力:0.1MPaG, 透過側圧力:0MPaG,  
供給流量:2SLM, 供給方向:芯側, 温度:30℃)

図5は、塩化水素中の水分濃度の経時変化を示す。未透過側の水分濃度を約半分(300ppb(volume))が低

減されており分離精製が行えたことがわかる。また、この時の回収率(未透過流量と供給流量の比)は63%であった。図3に示した両成分の透過速度の違いを考慮すると、今回の結果は満足いく結果とは言えない。その原因の一つとしては、炭素膜モジュール部材各種からの影響が考えられる。今後は、部材の最適化を含めた評価を継続する。

#### 5. モノシラン / 水素分離 (分離回収用途)

最後に、モノシランと水素の混合ガスからモノシランのみを分離回収する評価を実施した。90%(volume)水素-10%(volume)モノシランを炭素膜に供給し、水素を選択的に透過させることで濃縮されたモノシランを回収する。この時、水素透過を促進させるため、透過側圧力は-0.1MPaGに減圧した。

炭素膜の水素選択透過性能は非常に高く、モノシランの透過がほとんどないため、回収率(未透過流量と供給流量の比)については99%の値が得られ、濃度については60%(volume)程度までに分離濃縮することができた。引き続き、供給方向、モジュールの構造を最適化させることでさらなる濃度向上を目指す。

また、バッチ方式(バッチ方式:原料ガスを炭素膜モジュールの片一方に供給・封入し、一定時間、水素のみを選択的にもう片一方に透過させ、その後、水素濃度が減少したモノシランを回収する方式)による分離濃縮では、濃度92%(volume)、回収率99%の結果を得ることもできた。

#### 6. まとめ

特殊ガスの分離精製・回収は、膜分離に限らず深冷分離、吸着分離でも技術ハードルが高い用途であり、今回の結果は炭素膜の有効性が十分に確認できた。

今回紹介した分離例の他、水素、ヘリウム、二酸化炭素の高純度精製、硫化水素の高純度脱水、モノゲルマンの回収などを想定した評価も実施した。今後は、炭素膜の特徴を生かした新規ニーズの探索および、積極的なシーズ提案を進めていく。

AISTでは炭素膜の高性能化・高機能化に向けた技術開発のみならず、膜メーカーと共同で炭素膜モジュールの製品化に向けた取組みも実施しており、ガス分離用途での実用化が期待される。

#### 参考文献

- 1) 吉宗美紀, 原谷賢治. 月刊ケミカルエンジニアリング. 2011, 56(12), P937-P942
- 2) 吉宗美紀. 膜. 2012, 37(3), P146-P151