

■ 報 文 ■

多孔質ガラス膜のガス分離特性

Separation Efficiency and Permeability of Porous Glass Films

竹友 栄治*・江口 清久**

Eiji Taketomo Kiyohisa Eguti

1. はじめに

安価で省エネルギー的なガス分離技術を開発することは将来製鉄副生ガスなどの有効利用をはかるうえできわめて重要である。最近、膜によるガス分離技術の研究がさかに行われているが、多孔質膜による H_2 などの分離技術は分離能が劣るため非多孔質高分子膜によるガス分離技術が研究の主流となっている。しかしながら、多孔質無機材料膜による H_2 の濃縮分離法は耐熱性と高透過能の点で非多孔質高分子膜にない長所をもっていると考えられる。これまで H_2S の分解など高温下での多孔質ガラス膜による H_2 分離の研究^{2,3,4)}が行われてきたが、透過能・分離能とも小さく、 H_2 の濃縮分離技術としての魅力に欠けている。そこで、種々の条件で製作した多孔質ガラス膜についてガス分離特性をしらべた結果、これまでの研究に用いられてきた多孔質ガラス膜よりも細孔径の大きい多孔質ガラス膜が透過能が大きくなるのみならず分離能まで向上することを見いだした。前報⁵⁾ではある条件で製作した多孔質ガラス管を利用して試作した小型分離装置のガス分離特性について報告したが、本報では種々の条件で製作した多孔質ガラス管の細孔構造とガス透過能・分離能との関係について報告する。

2. 多孔質ガラスとガス分離の原理

まず多孔質ガラスとこれを利用したガス分離の原理について説明する。

多孔質ガラスは石英ガラスの代用として1930年代にコーニング社によって開発された「バイコールガラス」の中間体である。化学組成としては大部分は SiO_2 であり、少量の B_2O_3 、 Na_2O 、 Al_2O_3 などを含んでいる。

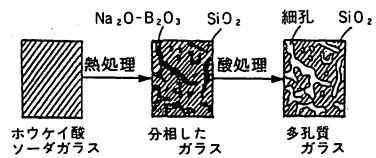
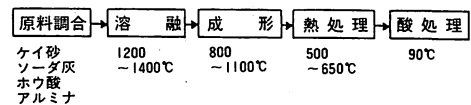


図-1 多孔質ガラスの製造工程

5~5000 Åの細孔径をもつ多孔質体が製造可能とされており、耐熱性は800℃以上である。

このガラスは通常図-1のような製造工程でつくられる。すなわち、けい砂、ソーダ灰、ほう酸などの原料を調合し溶融し成形する。これがいわゆるほうけい酸ソーダガラスである。これをさらに熱処理し酸処理することによって多孔質ガラスが製造される。図-1の下の図は多孔質ガラスの生成過程を模式的に示したものである。ほうけい酸ソーダガラスを熱処理することにより、 SiO_2 相と $Na_2O-B_2O_3$ 相の分相が起こる。これを酸処理すると $Na_2O-B_2O_3$ 相が酸に溶解し細孔が生じる。処理条件をかえることによって種々の細孔径分布をもった多孔質ガラスをえることができる。

かつて石英ガラスの価格が暴騰したとき、我国でも石英代替ガラスの中間体として多孔質ガラスが製造されたこともあったが、現在では多孔質ガラスは工業的にはほとんど製造されていない。

多孔質ガラス膜を利用したガス分離とは、混合ガスをこれらガス分子の平均自由行程よりも十分に小さい細孔直径をもつ細孔を通して拡散させた場合、分子量の小さいガス分子ほどよりはやく拡散するという現象

* 新日本製鉄(株)中央研究本部第三技研エネルギー研究センター主任研究員

〒805 北九州市八幡東区枝光1-1-1

** 工業技術院大阪工業技術試験所非晶質材料研究室長

(註) 本研究会第3回研究発表会(59/4/26)で講演
原稿受付日(59/8/3)

を利用したものである。混合ガスの中では重い分子と軽い分子の平均速度が異なり、分子の平均速度は分子の質量の平方根に反比例している。細孔直径が分子の平均自由行程よりも十分に小さい場合、細孔の中に入る分子の数は分子の平均速度に比例するので、細孔を流れる分子の数は分子の質量すなわち分子量の平方根に反比例する。この原理を利用して分子量の小さい水素を他のガスより濃縮分離することができる。

3. 多孔質ガラス膜のガス分離特性

3.1 実験方法

熱処理条件をかえて製作したおのおのの多孔質ガラス管について、ガス分離特性を測定したのち、同じサンプルについて細孔径分布および細孔表面積を測定した。

(1) 多孔質ガラス管の製作

SiO₂ 0.625, B₂O₃ 0.273, Na₂O 0.072, Al₂O₃ 0.030の組成をもつほうけい酸ソーダガラスの管を540℃で40~100時間熱処理したのち酸処理することによって多孔質ガラス管を製作した。多孔質ガラス管サイズとしては5mmφ×0.5mm×600mmLをねらったが、えられたものは外径4.4~5.0mm、厚み0.3~0.5mmであった。

(2) ガス分離特性の測定

600mm長さのガラス管を切断して四等分し、そのうち一本のガラス管を内管、鋼管を外管とする二重管に加工した。内管を高圧側に外管を低圧側にし、ガラス管を透過したガスは外管側から流出する構造とした。外管側を大気圧に維持し高圧側の圧力を1.5~5atmの範囲でかえて、H₂、N₂、CO₂それぞれの単一ガスの透過量を常温で測定し、おのおののガスの透過係数を求めた。透過係数の大小で透過能を、H₂の透過係数とN₂およびCO₂の透過係数比の大小で分離能を評価した。また、内管側にH₂とCO₂の混合ガスを2~5atmの所定圧力で流し、外管側の圧力をかえて透過ガスのH₂濃度、透過ガス流量などを測定し、実際の分離係数を求めた。

(3) 細孔径分布、細孔表面積の測定

細孔表面積および細孔径分布は窒素吸着法によって測定したもので、脱離等温線にBJH法⁶⁾の計算手法を適用して求めた。この方法で求めた細孔径分布は水銀圧入法で求めた80Å以上の細孔径分布とよく一致している。

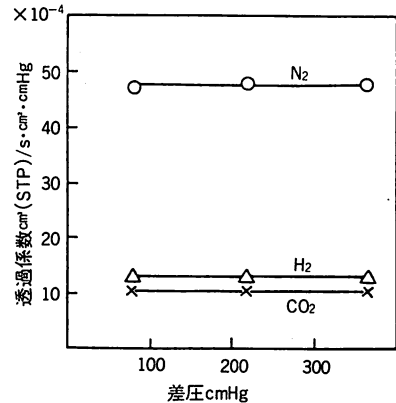


図-2 透過係数の圧力依存性

3.2 実験結果と考察

(1) 透過能

細孔直径がガス分子の平均自由行程にくらべて十分に小さい場合、細孔を流れるガス流はクヌーセンフローが支配的で(1)式¹⁾にしたがうとされている。

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

ここに、J：ガス流量、r：細孔半径、ε：空隙率、T：温度、M：分子量、ΔP：細孔出入口の圧力差、ℓ：細孔径路の長さである。

透過膜単位面積あたりのガス透過量を細孔出入口の圧力差で除したものを透過係数と定義すると、クヌーセンフローが支配的な場合(1)式から透過係数は細孔出入口の圧力差に無関係に一定となる。

製作した多孔質ガラス管についての透過係数測定値と圧力差の関係の一例を図-2に示す。透過係数はいずれのガラス管についても圧力差に無関係にほぼ一定値を示し、細孔の流れはクヌーセンフローがおおむね支配的であるらしいということがわかる。

おのおののガラス管のH₂の透過係数P_{H₂}はかなりばらついており、7×10⁻⁴~50×10⁻⁴cm³(STP)/s·cm²·cmHgの範囲のものがえられた。熱処理時間がながいものほど細孔径が大きくなり透過係数が大きくなるものと期待していたが、ばらつきが大きくて十分な有意差は認められなかった。ガラス管の厚みは0.5mmをねらって製作したが、結果的には0.3~0.5mmの間にばらついており、透過係数のばらつきは主として厚みのばらつきによるものと考えられる。

図-3にガラス管厚みと水素の透過係数P_{H₂}との関係を示す。○印、△印、□印のプロットは熱処理時間がそれぞれ40時間、63時間、100時間であることを表わ

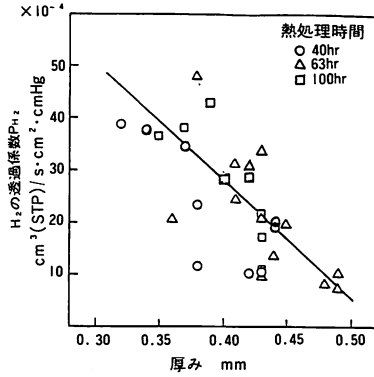


図-3 ガラス管厚みと水素の透過係数

す。

細孔径路の長さがガラス管の厚みに比例するものとするれば(1)式によって透過係数はガラス管厚みに反比例するはずである。ところが図-3では厚みが10%減少しただけで透過係数は2~3倍に増加している。このことは厚みが異なることによってガラス管の細孔構造が異なってくることを示唆している。

透過係数 P_{H_2} の大きいガラス管の細孔径分布を図-4に示す。破線は図-3において最も大きい透過係数を示すガラス管、実線は二番目に大きい透過係数を示すガ

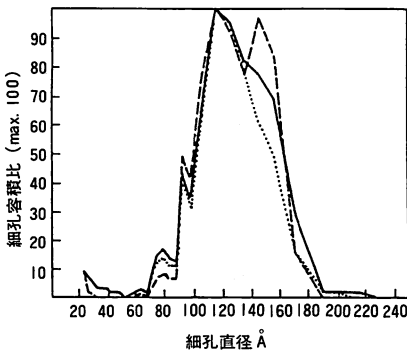


図-4 細孔径分布 (その1)

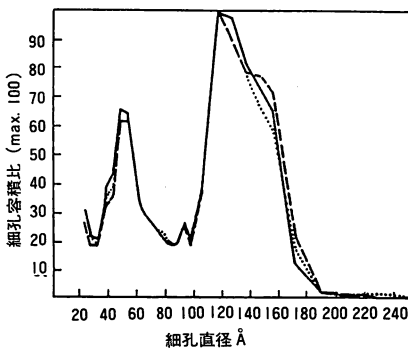


図-5 細孔径分布 (その2)

ラス管、点線は三番目に大きい透過係数を示すガラス管それぞれの細孔径分布である。同様に透過係数のもっとも小さい三本のガラス管の細孔径分布を図-5に実線、破線、点線で示す。

透過係数の大きいガラス管では90~180 Åの細孔直径をもつ細孔が大部分を占めており、110~160 Åにピークをもっている。これにたいして透過係数の小さいガラス管では90 Å以下の細孔直径をもつ細孔が多数存在しており、50 Å前後と110~160 Åに二つのピークをもっている。110~160 Åのピークは透過係数の大きいガラス管にも透過係数の小さいガラス管にも共通している。両者は基本的には110~160 Åにピークを示す細孔構造をもっており、透過係数の小さいガラス管の90 Å以下の微小細孔は110~160 Åの細孔の中に SiO_2 の微粒子を析出したものと考えられる。ほうけい酸ソーダガラスを熱処理することによって分相した $Na_2O-B_2O_3$ の酸可溶相の中にも SiO_2 が20~30%含まれており、ガラス管の厚みが厚い場合、 SiO_2 の微粒子が析出しやすいのではないかと考えられる。

(2) 分離能

分離能を示す尺度として分離係数 α が一般に使われている。分離係数 α は(2)式で表わされる。

$$\alpha = \frac{x_l / (1 - x_l)}{x_h / (1 - x_h)} \tag{2}$$

ここに、 x_l : 透過側 (低圧側) H_2 濃度、 x_h : 非透過側 (高圧側) H_2 濃度である。

細孔直径がガス分子の平均自由行程にくらべ十分に小さい場合、混合ガスの各成分の細孔透過量はその各成分単一ガスの透過係数と細孔出入口での各成分の分圧差の積に比例する。このことから例えば H_2 と CO_2 の二成分混合ガスでは(3)式が導かれる。

$$\frac{P_{H_2}}{P_{CO_2}} = \frac{x_l / (1 - x_l)}{(x_h - r x_l) / \{(1 - x_h) - r(1 - x_l)\}} \tag{3}$$

ここに、 P_{H_2} : H_2 の透過係数、 P_{CO_2} の透過係数、 x_l : 透過側 (低圧側) の H_2 濃度、 x_h : 非透過側 (高圧側) の H_2 濃度、 r : 透過側 (低圧側) 圧力と非透過側 (高圧側) 圧力の比である。 $r = 0$ のとき(3)式は(2)式に一致する。すなわち、透過係数比 P_{H_2}/P_{CO_2} は圧力比無限小の場合の分離係数にほかならない。

製作した多孔質ガラス管について、 H_2 の透過係数と H_2 と CO_2 および H_2 と N_2 の透過係数比の関係を図-6に示す。○印のプロットは H_2 と CO_2 の透過係数比を●印のプロットは H_2 と N_2 の透過係数比を表わす。透過係数の大きいものほど透過係数比も大きい。特に

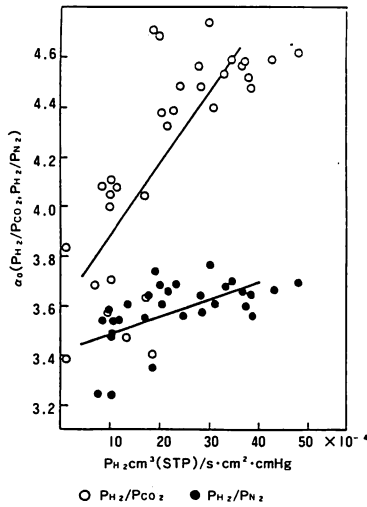


図-6 透過係数と透過係数比

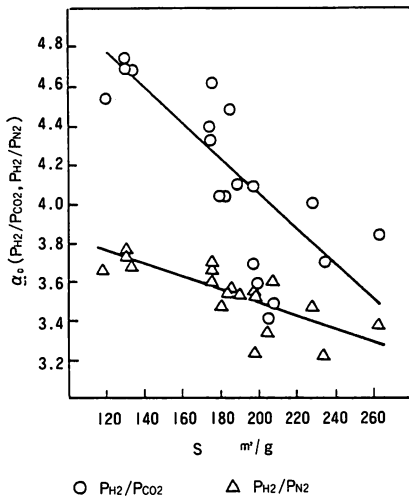


図-7 細孔表面積と透過係数比

H₂とCO₂の透過係数比の場合この傾向が顕著である。

ガラス管の細孔表面積と透過係数比の関係を図-7に示す。○印のプロットはH₂とCO₂の透過係数比を△印のプロットはH₂とN₂の透過係数比を表す。細孔表面積の大きいものほど透過係数比が小さい。特にH₂とCO₂の場合この傾向が顕著である。

また、製作した多孔質ガラス管の中にはH₂の透過係数およびH₂とN₂透過係数比がほぼ同じでも、H₂とCO₂の透過係数比の異なるものがある。両者の細孔径分布を図-8に示す。実線はH₂とCO₂の透過係数比の小さいものの細孔径分布を破線はH₂とCO₂の透過係数比の大きいものの細孔径分布を表す。両者とも120Åにピークをもつよく似たパターンを示しているが、

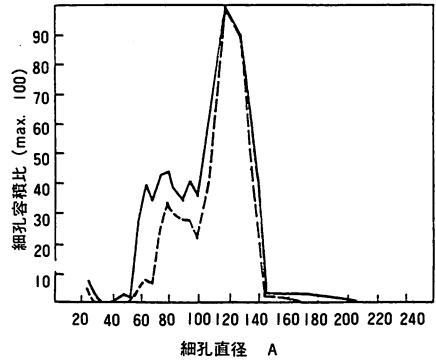


図-8 細孔径分布 (その3)

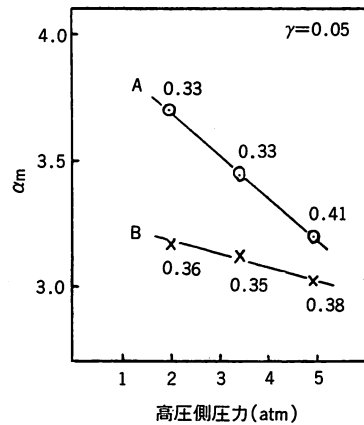


図-9 圧力と分離係数

H₂とCO₂の透過係数比の小さいものは透過係数比の大きいものよりも60~90Åの細孔径をもつ細孔が多いという点で異なっている。

透過係数の大きいガラス管Aと透過係数の小さいガラス管Bについて、H₂-CO₂(1:1)の混合ガスで実際の分離係数を常温で測定した結果を図-9に示す。この場合、低圧側圧力と高圧側圧力の比 r を0.05に維持し、供給ガスH₂濃度と非透過ガスH₂濃度の算術平均で非透過側H₂濃度を近似し、透過ガスH₂濃度で透過側水素濃度を近似して(2)式より分離係数を求めこれを α_m とした。なお図中の数字は透過率 θ すなわち透過ガス量と供給ガス量の比を表す。透過率 θ が0.33から0.41までばらついているのでやや厳密性に欠けるが、透過係数の大きいAが透過係数の小さいBよりも常に高い分離能を示した。

これらの結果はいずれも細孔径の小さい細孔では透過能が低下するばかりか、分離能も低下するということが、90Å以下の細孔直径をもつ細孔は好ましくないことを示している。

D.F. BRADLEYとP.W. BAKER¹⁾は細孔半径が10Å～60Åの多孔質高分子膜について、温度25°C圧力1～3.9atmでH₂、He、O₂およびArの透過係数を測定している。これによれば細孔半径10Åのものだけがクヌーセンフローの特徴を示し、他のものの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60Åのものではポアズイユフローの特徴を示している。これにたいし、多孔質ガラス膜でのわれわれの実験結果では細孔直径90～180Åのものが高い分離能を示し、90Å以下の小さい細孔をもつものはむしろ低い分離能を示している。

温度25°C、圧力2～4.9atmの範囲では炭酸ガス分子の平均自由行程は225Å～92Åである。90Å以下の細孔では平均自由行程にくらべて十分小さい細孔といえるが、90～180Åのものは平均自由行程より十分小さい細孔とはいえない。にもかかわらず、多孔質ガラス膜では90Å以下の細孔をもつものよりも90～180Åの細孔をもつものの方が分離能が高い。

多孔質膜のガス透過量はポアズイユ流れ F_p 、クヌーセン流れ F_k 、表面拡散流れ F_s および溶解拡散流れ F_D の和としてあたえられる。 F_p は細孔の直径がガス分子の平均自由行程にくらべて十分に大きい場合の流れ、 F_k は細孔の直径がガス分子の平均自由行程にくらべて十分に小さい場合の流れ、 F_s は細孔壁素材へのガス分子の吸着特性に帰因する流れである。 F_D は膜素材にガス分子が溶解し拡散する流れで、多孔質ガラス膜の場合無視してよい。したがって多孔質ガラス膜の場合のガス透過量 F は(4)式であたえられる。

$$F = F_p + F_k + F_s \quad (4)$$

細孔直径がガス分子の平均自由行程にくらべて十分

に小さいとき、 F_p は全く無視できるが、多孔質ガラス膜の場合、細孔直径が小さく細孔表面積の大きいほど F_s 寄与率が大きくなり分離能が低下するものと考えられる。逆に細孔直径が大きすぎると F_p の寄与率が大きくなり分離能が低下する。したがって多孔質ガラス膜の場合、分離能が最大になる最適細孔径が存在することになる。

3.3 結論

クヌーセン流れには細孔直径がガス分子の平均自由行程より十分に小さいことが必要条件とされており、これまでの多孔質ガラス膜での水素分離の研究では平均細孔直径50Å前後の多孔質ガラス膜が利用されてきた。われわれの実験結果では、分離能が最大になる最適細孔径が存在すること、細孔直径50Å前後の細孔では透過能が低いばかりか分離能も低いこと、常温で数気圧以下の圧力で使用する場合はすくなくとも細孔直径100Å以上の細孔が有効であることがわかった。従来よりも大きな細孔径の多孔質ガラス膜を利用することにより、高透過能とすぐれた分離能が期待できるので実用化の可能性が高まった。

引用文献

- 1) D. F. Bradley, R. W. Baker ; Polymer Engineering and Science 11, No. 4 (1971)
- 2) 特開昭53-99078
- 3) 特開昭53-130282
- 4) T. Kameyama, K. Fukuda, M. Fujishige, H. Yokokawa M. Dokiya ; Hydrogen Energ. Prg. 2 569~579(1981)
- 5) 竹友, 藤浦 ; エネルギー・資源 5 No. 2 (1984)
- 6) 触媒工学講座 4「触媒基礎測定法」地人書館

