

バイオマスでの水素・メタン二段発酵のためのパラジウム水素分離膜の特性評価

Evaluation of Palladium film for Separating Hydrogen for a Two-stage Fermentation Process producing Hydrogen and Methane by Biomass

小林 正典*

Masanori Kobayashi

Summary

The industrial application of palladium (Pd) membranes can lead to important improvements in the separation of hydrogen (H_2) from the mixture gas produced from a two-stage fermentation process producing hydrogen and methane by biomass.

In this study, the function of separation and permeability of hydrogen of novel Pd-Cu alloy film composite membranes was investigated using mixture gas with H_2 , CO_2 , CH_4 and N_2 . The result showed the H_2 permeability of this palladium membrane has more effective as compared with the Pressure Swing Adsorption (PSA) under the some experimental conditions of temperature 250-450°C, flow 2, 4, 6 L/min.

This finding suggested that this palladium alloy membrane is one of the most promising technologies for hydrogen separation from gas mixtures by a two-stage fermentation process producing hydrogen and methane, involving advantages in biomass, such as a separation efficiency approaching, high permeability.

キーワード：パラジウム (Pd)、水素分離膜、バイオマス、水素・メタン 2 段発酵

Keywords: Palladium (Pd), Membrane for separating Hydrogen, Biomass, Two-stage fermentation process producing hydrogen and methane

1. 序論

現在、地球環境の観点から、世界的に石油・天然ガスに代わるクリーンで再生可能なエネルギーの供給技術として有機廃棄物からの発酵エネルギー生産方法バイオマスが脚光を浴びている。

我々も、これまでに、有機物からまず水素発酵菌により水素を発生させ、その後に残存物からさらにメタンとしてエネルギーを回収する、いわゆる水素・メタン二段発酵法を研究してきた^{1,2)}。このバイオマスによる二段発酵法の製造方法については、燃料材料の供給とともに、回収する水素・メタンガスの高速・高効率

化が大きな課題の一つとなっている³⁾。

一方近年では、水素を直接の原料とする家庭用燃料電池や燃料電池自動車の開発が実用化段階に達しつつあることから、水素エネルギーに対する需要も高まる傾向にあり、その中で高純度水素を効率的に製造する技術が求められている。

このような背景もあり、バイオマスの研究の中で、我々も、この水素・メタン二段発酵法での水素回収技術に関する基礎研究の一つとして、新たに開発されたパラジウム (Pd) 膜を水素透過分離膜として応用した低コスト・高効率な水素精製技術を研究してきた。

今回、この水素分離膜の有効性を評価したので、報

*工学部総合機械工学科

告することとした。

2. 実験方法

2.1 材料および装置

2.1.1 パラジウム製水素透過分離膜

Pd 膜は原理的に水素しか通さない“究極の水素分離膜”として知られており、混合ガスからの水素精製技術の切り札として注目されている。また同時に、Pd 金属は、結晶格子間に水素原子が侵入できる性質を利用して、水素吸蔵での応用も可能であり、水素利用社会において重要なキーマテリアルである

水素透過分離機能に関しては、特に Pd のような金属膜は格子間に水素原子しか侵入できないことを利用して分離を行うため、理論上の選択性が極めて高いのが特徴であり、99.9999%以上の高純度水素を分離できる。金属種として Pd 以外にも V, Pt, Nb, Pd, Ag, Ni, Zr 等の金属および合金が提案されているが、透過性能や扱いやすさなどから Pd 膜、Pd 合金膜に関する研究と実用化が最も進んでいる。

Pd 膜における水素の透過過程は、図 1 のように、1) 膜表面での水素分子の解離吸着、2) 解離した水素の膜中(Pd 金属格子中)への拡散、3) 反対側表面での再結合、4) 水素分子としての脱離、のステップで説明される。

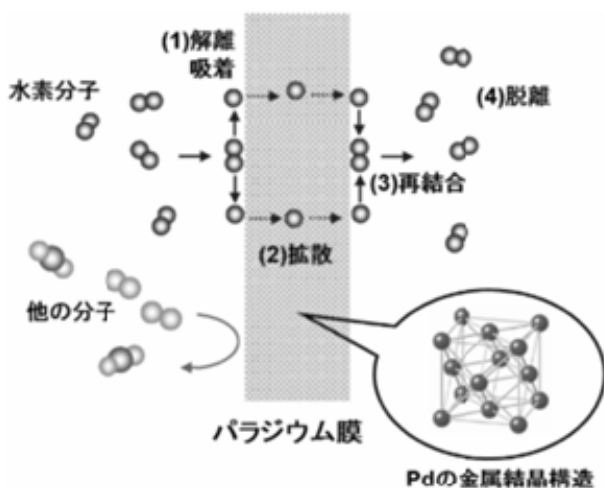


Fig.1 The scheme of the mechanism of the separation of hydrogen (H₂) in the palladium (Pd) membrane

金属内を水素が拡散するためには膜表面における水素分子の解離が必要であるが、Pd の表面では水素は容易に解離吸着することができる⁴⁾。

今回実験で使用し評価した Pd 水素分離膜は、NTU モジュールという Pd と Cu の合金薄膜仕様のモジュール（忍生技研製）である。

この膜の最大の特徴は、表面に微細な凸凹を施すエンボス加工が施されている点である。通常水素分離膜は、水素の吸蔵と放出の過程で大きく膨張と収縮を繰り返す。このため箔の表面にシワ等の局所欠陥があると繰り返しの使用によって破壊することがあるが、本モジュールでは箔に微細な凹凸加工を施しており、局所的な表面欠陥が無いことから長期使用における高い信頼性を有している。さらに Pd-40%Cu 合金の採用したことにより、他の Pd より優れた耐水素脆性を示す。これ以外にも、精度良く圧延加工された薄膜を細径サイズの円筒型としており、デッドスペースが無く効率よく安定して高純度の水素を供給することができ、耐圧強度にも優れている等の利点を有している。

図 2 に実験で使用した水素分離膜モジュールの全体像を示す。

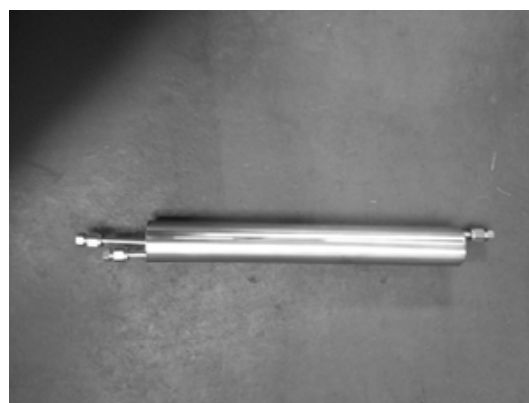


Fig.2 The module of Pd membranes for separating H₂

膜サイズは直径 16 mm×300 mmで、水素純度は99.9999999%(9 ナイン)の高い純度を精製することができる。

2.1.2 水素混合ガス

実験パラメータの設定として水素混合ガスの濃度条件は一定割合とし、市販の都市ガス改質型水素製造装置の PSA 入り口の代表的な組成である。（ただし、CO は CO₂ で代替、水蒸気は除外とした。）

使用した水素混合ガス組成の詳細を表 1 に示す。

成分	組成
H ₂	72vol%
CO ₂	20vol%
CH ₄	7vol%

Table-1. Composition of mixture gas

2.1.3 実験装置

今回、下図の機械装置を用いて実験を行った。

まず、試料として一定の温度、圧力、流量に設定された水素混合ガスが管に従って水素分離膜モジュールに運ばれるようになっており、ここで分離された水素ガスは、キャリアガスによって運ばれ、ガスクロマトグラフィー(ガス分析器)カラム内に入る。カラム中では試料成分とカラム中の固定相との相互作用(吸着、分配)により、各成分が選択的に遅延することにより検出器までの到達時間に差が現れて分離が達成され、目的となる水素濃度が測定される。吸着剤にはシリカゲル、活性炭、アルミナ、合成ゼオライトなどを使用し希ガスや低級炭化水素の分離に多く使用されており、気-液クロマトグラフィーでは試料と固定相(液相)の分配により分離される。



Fig.3 The experiment equipment

2.2 実験方法

2.2.1 実験方法

まず目的とする試料(混合ガス)の流量と混合ガス内の各種ガス(H₂, CO₂, CH₄, N₂)比率を比較して各種ガスの流量を算出、検量線よりマスフロコントローラー(流量設定器)から流す各種ガス(H₂, CO₂, CH₄, N₂)の流量を設

定した。

次いで設定した実験条件に従って、分離膜にかかる圧力、温度を調整し安定させた。

混合ガスを膜に流し流量を安定させた後、その間に流れているガスの流量を10秒毎に記録した。同時にガスクロマトグラフィー(ガス分析器)を用いてオフガス(水素分離後のガス)内のガス成分を分析し、各種ガスの濃度を調べた。

2.2.2 実験条件

実験条件としては、流入混合ガスの温度、圧力、流量の3つの条件を変えることで行ったが、ここではPSA法での水素回収率と比較するために、圧力を従来から行われていた0.75[MPa]に統一した。

温度は、250、350、450[°C]、流量は2、4、6[L/min]のそれぞれ3条件を組み合わせで行った。

2.2.3 計測および解析方法

オフガスの平均流量、分離された透過水素の平均流量、オフガス内の水素濃度、最初に設定した水素量(入り口水素量)より、非透過水素量、水素透過率を以下に示す式より算出した。

$$\text{非透過水素量[L/min]} = \frac{\text{オフガス流量[L/min]} \times \text{水素濃度[\%]}}{100}$$

$$\text{透過率[\%]} = \frac{\text{透過水素量[L/min]} \times 100}{\text{入り口水素量[L/min]}}$$

得られた結果は、従来から水素ガス回収の方法として行われているPSA吸収法(圧カスイング吸着; PSA (Pressure Swing Adsorption)法)での同じ条件での水素の回収率と比較検討した。PSA吸収法とは、水蒸気改質反応により精製した水素を含む改質ガスから吸着剤を用いて、水素以外のガスを除去して純水素を得る方式である。製油所における水素製造工程の最後では、このPSA法での水素の吸着分離方法が実用化されている⁵⁾。

3. 結果

得られたデータとその解析の結果を示す。

3.1 Pd分離膜の温度依存性

圧力、流量を一定にして、分離された水素(透過水素)量の温度による影響を調べた結果を図4に示す。

圧力 [M p a]	温度 [°C]	透過水素 {L/min}	透過率 [%]
0.75	250	1.09	75.53
0.75	350	1.21	83.75
0.75	450	1.33	92.29

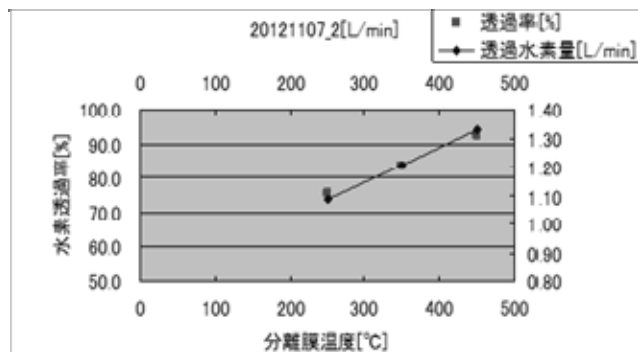


Fig.4 Temperature dependence of the hydrogen permeability of novel Pd film (0.75[MPa], 2[L/min])

グラフより温度が上がれば透過率も上がる事がわかった

3.2 Pd 分離膜の温度依存性

圧力、流量を一定にして、分離された水素（透過水素）量の温度による影響を調べた結果を図5に示す。

圧力 [M p a]	流量 [L/min]	透過水素 {L/min}	透過率 [%]
0.75	2	1.21	1.11
0.75	4	1.92	66.63
0.75	6	2.47	57.10

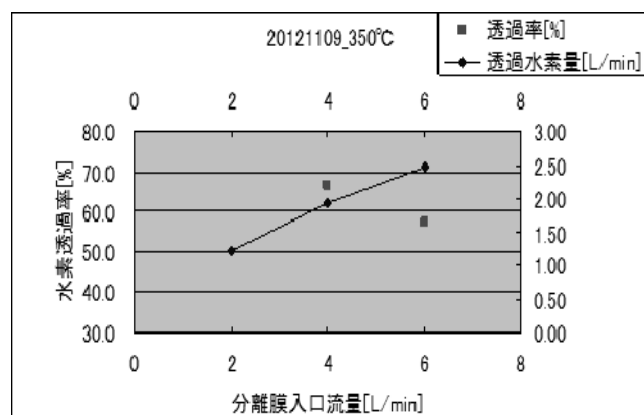


Fig.4 Flow dependence of the hydrogen permeability of novel Pd film (0.75[MPa], 350[°C])

このグラフより流量が増えれば透過率は下がる事がわかった。

4. 考察

4.1 Pd 膜の水素分離膜としての評価

今回の実験結果から、Pd 膜からの水素透過率は、温度、流量の条件に依存することが確認された。

そこで、このPd 膜からの水素透過率がPSAの透過率を上回るために必要な流量、温度について計算から予測することとした。

4.1.1 Pd 膜使用の有効流量

透過率71.4%のPSAより効率を良くする為には、PSAで掛けている圧力と同一圧力条件である0.75[MPa]において、

まず、図グラフ(0.75[MPa]、250[°C]、流量依存)より、水素透過率yの流量依存性を流量xの近似直線として、

$$y[\%] = -7.2613x + 88.23$$

同じ実験条件でのPSAでの透過率71.4%を代入してxについて解くと、2[L/min]となり、流量が2[L/min]以下の時、Pd膜による水素回収率はPSA法より高効率となる。

同様に、温度、350、450[°C]の時の流量を算定すると
350[°C]の時：流量3[L/min]以下

450[°C]の時：流量7[L/min]以下で、PSA法を上回る効率となることが分かった。

4.1.2 Pd 膜使用の有効温度

PSAより透過効率を良くする為に必要な温度について上記と同じ方法で解析した。

透過率71.4%のPSAより効率を良くするには、同一圧力条件0.75[MPa]において、グラフ(0.75[MPa]、2[L/min]、温度依存)の近似直線から温度をzとして、

$$y[\%] = 0.0838z + 54.522$$

この式を温度(z[°C])について解くと

流量2[L/min]のとき、温度202[°C]以上

同様に、流量4,6[L/min]の時の温度を算定すると

4[L/min]の時 温度366[°C]以上

6[L/min]の時 温度425[°C]以上

でPSA法より高効率となることが推測された。

4.1.3 Pd 膜の特性について

今回使用した水素分離Pd膜は、設定条件によって異なるものの、従来のPSA法に優る水素分離機能を有していることが確認された。実際のPd膜の使用に関しては、これらの設定条件とは別に、コストとしての評価

が必要であり、今後の実用化に向けて、安価に大量生産できる生産技術・設備も必要となろう。

今回の試験結果から算出した必要 Pd 膜のモジュール数では設備が大型化してしまうことや、他の分離法に比べ、圧力を必要とし、今回の試験で使用したモジュールを並べ、1本1本にバイオガスを投入する方がエネルギー効率いいのか、必要面積分の大型 Pd 膜を使った方が効率的なのか課題は残されている。

分離性能の向上に対しては、基材との境面に応力緩和と空間層を導入した膜厚 5 μm の均一 Pd 薄膜調整技術が開発され、従来の Pd 系薄膜では非常に困難であった Pd 使用量の削減と長期安定性の両立が可能になった。Pd 金属自体が高価であるため、更なる均一薄膜化(1~5 μm)や今回の使用した Pd-Cu に代表される Pd 合金化への適用も実用化に向けた取り組みとして重要である。

今後、水素分離モジュールを実用化していくために、水蒸気存在下での耐久性向上とともに、分散型のエネルギー供給技術で重要な動特性や過酷な環境(寒冷地)での耐久性などの点も検討していくことが望まれる⁶⁻⁸⁾。パラジウム合金は水素の吸蔵と放出の過程で大きく膨張と収縮を繰り返すため箔の表面にシワ等の局所欠陥があると繰り返しの使用によって破壊することがある。このため今回使用した分離膜のように、長期使用に亘る高い信頼性を得ることも課題のひとつである。

今後これらの課題が少しずつ克服されていけば、単に水素分離膜のみではなく、より性能の高い物質透過膜、膜触媒としての実用化が進むことが期待される。

5. 謝辞

本研究は、(株)東邦ガス・総合技術研究所との共同研究で行われたものです。ここに梅田良人博士(環境・新エネルギー技術グループ総括・副部長)ならびに関係者各位に感謝致します。

参考文献

- 1) 東邦ガス HP.水素・メタン 2 段発酵技術
<http://www.tohogas.co.jp/approach/technologies/technologies-eco/recycle/recycle-04/>
- 2) 永井恒雄、水野志穂、梅田良人 水素・メタン連続発酵プロセスによる模擬生ごみからのエネルギー回収 日本エネルギー学会大会講演要旨集(19), 142-143 (2010)
- 3) 板谷 勉, 斎藤直 バイオ技術による廃棄物の再資源化に関する調査研究 ―水素・メタン 2 段発酵法による食品廃棄物処理の検討― 岡山県環境保健センター年報 31, 41-44, 2007

- 4) 佐藤剛一 パラジウム金属膜による高純度水素分離と化学反応への展開 まてりあ Materia Japan Vol.50 (1) 11-18 (2011)
- 5) 春名一生 圧力変動吸着法 (PSA 法) によるガス分離技術 J.Vac. Soc. Jpn (真空) 1088-92 (2000)
- 6) http://www.tokyo-gas.co.jp/techno/challenge/014_j. 東京ガス HP
- 7) バイオマスニッポン総合戦略パンフレット
- 8) 産総研 HP
http://www.aist.go.jp/aist_j/aistinfo/aist_today/vol08_05/special2/p14.htm