



発生する水素と酸素の安全・高効率な分離方法

三菱ケミカル株式会社

瀬戸山 亨

● 水素/酸素の混合ガスからの水素の安全分離

可視光水分解モジュールの最終的な開発目標は、大規模展開を目指した安価なコストが要求されるため、粉末の光触媒を塗布・固定化した光触媒シートから水素/酸素の混合ガスを発生させ、そこから水素を安全に取り出す仕組みを作ることである。発生する混合ガスの組成は水素/酸素=2の組成であり、また水素、酸素の分子径は共に3オングストローム (Å) 前後であることから、ここでは、

①水素/酸素含有混合ガスから水素を選択的に分離する

②水素/酸素含有混合ガスを安全に貯蔵・移送する

という二つの課題を解決することが必要である (図1)。

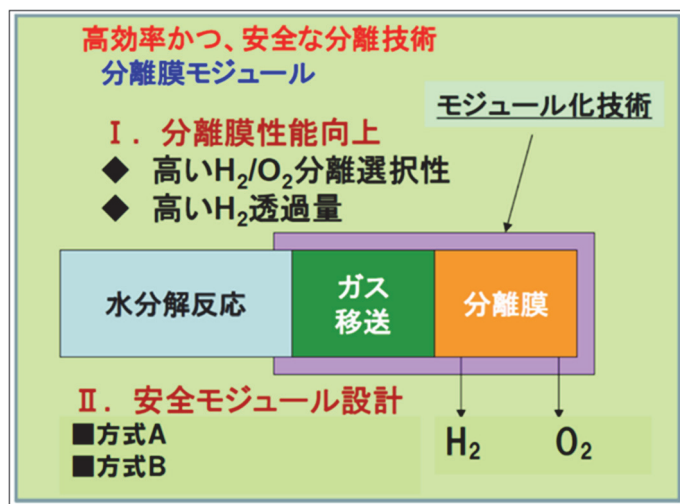


図1 水素/酸素含有混合ガスからの水素の安全・選択的分離
及び安全貯蔵・移送

以下の記載については、具体的な数字を挙げることを極力避けている。これは光触媒の開発と同様に水素の安全分離は極めて重要な要素技術であり、知財戦略として特許化する、あるいはノウハウとして秘匿すべき内容が多いからである。多少ストレスのかかる内容が多いと思うがご容赦願いたい。

①の課題については、ゼオライト膜やシリカ膜のようなセラミックス製の分子篩 (ふるい) 機能を有する分離膜により、水素(2.9Å)と酸素(3.4Å)を分離することを検討しているが、水素高透過能 (高 Permeance) 膜と高選択膜 (水素と酸素の Permeance 比が大きい) を組み合わせることによっ

て、水素をコンパクトな設備で高純度に取り出す検討を進めている。

これに加え、例えば赤道直下地域では、反応器内の水温は60℃以上、場合によっては80℃程度まで上昇してしまうため、大きな水蒸気圧が発生する。分離膜の多くはナノ多孔性材料であり、一般的に水蒸気を吸着しやすく、低湿度状態における分離能と比較して性能が低下してしまうため、その対策を含めて検討が必要となる。

②の課題については、水素富化ガスにおける酸素の許容限界は4%程度（爆発下限界）であり、一般的には、混合ガスを不活性なガスによって希釈すれば爆発は回避できるが、大量の不活性ガスが必要となえ、いずれにせよ不活性ガス自身も分離・リサイクルする必要がある、高コストになり現実的な手法ではない（図1中の方式A）。

爆発現象は、火炎の伝播の継続現象と捉えることができるので、この継続伝搬を遮断すればよい。本プロジェクトではこのような方式「方式B」を基本コンセプトとして検討している。

● 水素/酸素含有混合ガス系の分離に関する検討

プロジェクトの前期では、安全性確保の観点から、ゼオライト膜、シリカ膜、及び炭素膜の各種分離膜について、主にモデル・ガス（水素/窒素混合ガス）系を用いた水素分離性能を評価した¹⁾。

2018年度以降は、ゼオライト膜、シリカ膜、及び炭素膜の各種膜について、実ガス（水素/酸素混合ガス）系を用いた検討を行い、モデル・ガス系を用いた場合と比較した場合の水素分離性能を検討してきた。その結果、モデル・ガス系を用いた場合と実ガスをを用いた場合の相関性が明らかとなってきた。

水素/酸素混合ガスは水を原料として生成するため、太陽光下で稼働させる場合、水素/酸素/水蒸気の混合ガスとして分離膜に供給されることになる。それゆえ、分離膜に到達する前段階で水蒸気量を減少させれば、効率的な水素・酸素の分離が可能となることが期待できる（図2）。

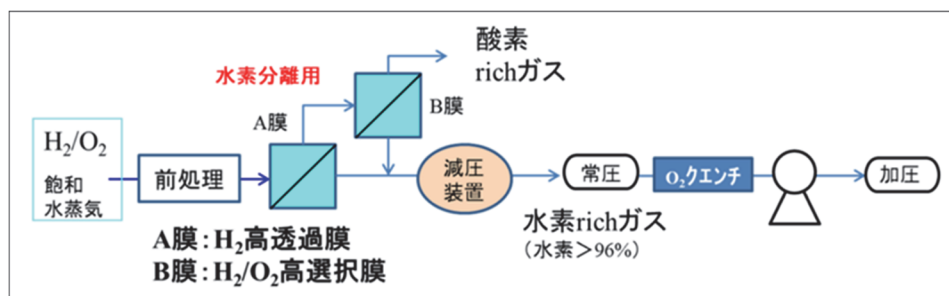


図2 水素/酸素/水蒸気混合気体の分離プロセス

具体的な水蒸気濃度の低下手法として分離膜表面の疎水化検討と、膜分離プロセスの前処理による脱湿処理を検討中である。複数の脱湿処理法を検討した結果、分離膜モジュールの手前で脱湿処理を行うことにより、乾燥状態とほぼ同等の水素分離能が発揮される可能性が示された。

更に、水蒸気に対する前処理を行うユニットと水素分離を行うユニットの組み合わせに関する課題も摘出した。水蒸気を低減させる前処理については種々の方法があるが、その中から特に有望な方法を見出した。また、水素分離モジュールに関しては、従来方式よりモジュールをコンパクト化できる新たな方法も見出している。

以下に、膜分離技術の現状、及び今後の開発の方向性をまとめた。

- ゼオライト膜：最も高い水素 Permeance を示す膜材料の開発に成功した。今後、高透過膜の候補材料として、より高い Permeance を目指すとともに、選択性の改善を目指す。
- シリカ膜：最も高い選択性を示す膜材料の開発に成功した。今後、高選択膜の候補材料として、

耐久性の改善を目指す。

- 炭素膜：最も水蒸気の影響を受けにくく、また、再生可能である膜材料の開発に成功した。今後、高選択膜の候補材料として、選択性の改善を目指す。

● 水素を安全に分離するモジュールの設計

光触媒を利用した水分解反応によって製造された水素及び酸素を含む混合ガス（爆鳴気）から水素を安全に分離する方法として、「希釈ガス方式A」と「方式B」の2つのモジュール方式について検討した。但し、爆鳴気である水素/酸素混合ガスの安全な取り扱いについては知見の蓄積が不十分であり、爆鳴気そのものを使用したモジュールの開発は大きな危険性が懸念された。それゆえ、分離膜の検討と同様、水素/酸素混合ガスではなく、まず水素/窒素混合ガス（窒素の直径：3.6Å、酸素の直径：3.4Å）をモデル・ガスとして用いて検討を進めてきた。

方式Bに関しては、安全機構の異なる種々のモデル・モジュールを用いてモデル・ガス（水素/窒素混合ガス）の分離実験を行い、透過性能（水素透過性能(Permeance)、水素/窒素分離選択性）を比較検討した。2015年度より、産業技術総合研究所 安全科学研究部門 爆発利用・産業保安研究グループを共同実施先として加え、水素/酸素混合ガスを用いた検討を開始した。

図3に示す安全対策が完備されている産業技術総合研究所の設備を利用することで、様々な混合ガス組成や実験条件下における爆発安全性に関するより詳細なデータの獲得が可能となった。こうした知見を基に、光触媒モジュール開発グループと協力しながら、安全性が担保された分離膜モジュール構造の検討を進めてきている。

また、2018年度より、光触媒モジュール開発チームと連携し、光触媒と分離膜の両方を組み合わせた一体型モジュール構造の設計を検討している。爆発安全性評価等の実験データと、経済的評価とを並行して行い、モジュールとしての安全な水素分離技術の確立に対する課題抽出を行い、具体的な対応策・システム構成について検討を継続している。

従来の石化プロセスの安全対策は「爆発事故は一切起こさない」という本質安全を基本原則としているのに対し、**水分解では、水素/酸素＝2の混合ガスが生成する。**この組成は水素/酸素二成分系混合ガスの爆発組成であることは言うまでもない。これを限りなく本質安全に近づけるべく爆発リスクを低減する手段を具体的に提案・実証することが、人工光合成プロセスの工業化の為には必須技術であり、その重要性を理解いただけたと思う。



図3 産業技術総合研究所 安全科学研究部門 爆発利用・産業保安研究グループが保有の爆発安全性試験用の設備外観

<参考文献>

- 1) <https://www.nedo.go.jp/content/100899249.pdf>

➤ 著者

- 1) 瀬戸山 亨

三菱ケミカル株式会社

Science & Innovation Center、Setoyama Laboratory 所長、エクゼクティブフェロー
NEDO「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」プロジェクト・リーダー

- 2) 武脇隆彦

三菱ケミカル株式会社 フェロー

NEDO「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」H₂/O₂分離プロセス・チームリーダー