[Regular Paper]

Evaluation of Membrane Separation Processes for Recovery and Purification of Hydrogen Derived from Dehydrogenation of Methylcyclohexane

Kenji HARAYA and Miki YOSHIMUNE*

Research Inst. for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received April 27, 2016)

Several configurations of membrane separation process were designed and evaluated for recovery and purification of hydrogen derived from dehydrogenation of methylcyclohexane for use in fuel cell vehicles (FCVs). Process conditions were assumed as follows: (a) Feed gas treated by the quenching process contains 98 % hydrogen and 2 % toluene; (b) Operating pressures of feed and permeate are 0.3 MPa and 0.1 MPa, respectively; (c) Target hydrogen recovery rate is 90 % with less than 0.3 ppm of residual toluene in purified hydrogen; (d) Purified hydrogen is stored at a pressure of 0.7 MPa; (e) Activity of the membrane stage follows the cross plug flow model. The single stage process required only specific power of $0.12 \text{ kWh Nm}^{-3}\text{-H}_2$ for compressing hydrogen into the storage tank. This process required the least energy but needed an ultra-high ideal separation factor of 280,000 at least. The two stage cascade process with a moderate ideal separation factor of 1000 to 1500 attained the recovery target and required specific power of $0.19 \text{ kWh Nm}^{-3}\text{-H}_2$ including recompression of the first stage permeate. The three stage process, which consists of the single stage followed by the two stage cascade, enabled membranes with an ideal separation factor of around 10,000 to achieve the target, and required specific power of less than $0.19 \text{ kWh Nm}^{-3}\text{-H}_2$. Membrane separation processes are competitive with pressure swing adsorption (PSA) processes.

Keywords

Membrane separation process, Hydrogen purification, Methylcyclohexane dehydrogenation,
Ideal separation factor, Power requirement

1. 緒 言

地球温暖化問題を契機に、水素エネルギー社会の実現に向けた技術開発が進行しており、水素の製造から輸送および利用に関する技術開発が盛んに行われている。その中で基盤技術である水素分離法の省エネルギー化も重要な課題の一つである。特に、燃料電池自動車 (FCV) 用には高純度水素が要求され分離精製技術への負荷が大きい。

従来から定評のある水素の分離精製法として圧カスイング吸着 (PSA) 法が知られており、天然ガス等の炭化水素改質反応と組み合わせた水素製造装置の市販も行われている。しかし、吸着剤の再生に精製ガスの一部を利用するために水素回収率に限度がある。

膜分離法は省エネルギー分離技術として評価されてきたが、高分子膜を用いたガス分離に関しては膜の分離性能がそれほど高くなく、高純度化を目指す分離には不向きとされてきた。しかし、近年のシリカ膜や炭素膜など分子ふるい機能を持った無機膜の開発により分離性能が向上しており、省エネルギー性に

優れるプロセス形態の設計法と相まって高純度化用途への展開も可能になりつつある。

本論文では、水素の輸送媒体として実用化検討が行われているメチルシクロヘキサン (MCH) の脱水素反応の後に、水素の分離精製法として膜分離法を適用することを想定し、省エネルギー性向上の観点から幾つかのプロセス形態を設計計算により検討することを目的とした。

2. 背 景

水素の貯蔵輸送方法として現在は圧縮水素や液化水素で実用化されているが、常温・常圧の液体である MCH を媒体として用いる技術が実用化目前となっている¹⁾。また、FCV 用水素ステーションも建設され既に稼働が始まっており、現在は製造元から輸送した貯蔵水素を、あるいはオンサイトで天然ガス等の改質反応で製造し精製した水素を供給する方法が採られている²⁾。

後者の水素精製法には PSA 法が採用されている。PSA 装置メーカーは天然ガス等の改質反応ユニットと PSA ユニットのセットでオンサイト型水素発生機を開発しており、FCV 用水素燃料の規格も満たしている。代表的な装置としてたとえば HyGeia³⁾ (三菱化工機製) や HYSERVE⁴⁾ (大阪ガス製) がある。

FCV 用水素燃料の規格 (ISO14687-2) は H_2 99.97 % 以上、

DOI: dx.doi.org/10.1627/jpi.59.299

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: m-yoshimune@aist.go.jp

Fig. 1 Schematic Flowsheet of Hydrogen Production and Purification Using Dehydrogenation of Methylcyclohexane with Membrane Separation Processes

He 300 ppm 以下, Ar, N₂などの不活性ガスが100 ppm 以下, 全炭化水素 (C1 換算) および CO₂ が2 ppm 以下, その他, 細かく定められている。

MCHの脱水素反応によって生成する水素とトルエン (TOL) の混合物から, 水素を分離精製する装置をオンサイトに設置する水素ステーションも計画されている⁵⁾。従来の延長で考えるとここに適用する分離法の第一の候補はPSA法であろうが, より高い水素回収率の達成や装置のコンパクトさが期待できる膜分離法やメンブレンリアクターへの期待も大きい。そこでシリカ膜^{6)~8)}や炭素膜⁹⁾などのほか, パラジウム膜¹⁰⁾や無機膜^{11),12)}を適用する試験研究が行われている。

ガス分離膜プロセスの形態は成書等^{13),14)}でも解説されているように1段分離から多段カスケード分離まであり, それらの設計計算法が考案されている。1段分離が最も経済性に優れるが, 分離目標が1段で達成できない場合は多段化することで対応している。しかし, 多段化は建設費や運転費の増大を招くので, 多くとも3段までのプロセスで実用化される場合が一般的である。

3. 設計条件の設定と計算方法

本論文では Fig. 1 に示すような水素製造プロセスを想定した。すなわち, MCHの脱水素反応後に冷却してTOLの大部分を液化回収し, 気相のH₂-TOL混合ガスを膜分離プロセスに導いて透過ガスとして精製水素を回収し, それを一時貯蔵タンクに移送する。

冷却液化の温度と圧力は35℃, 0.3 MPaとし, 膜分離への供給ガスは0.3 MPaの98% H₂-2% TOL混合ガスとした。水素の透過に伴い膜モジュール内のTOL濃度は増加するので, TOLの凝縮を防ぐために供給ガスは90℃に加熱し, その温度で膜分離を行うことにした (加熱は脱水素反応生成物との熱交換で行うとして, 本論文では熱の収支を考慮していない)。精製水素である透過ガスは圧力0.1 MPaで回収しコンプレッサーで圧縮して0.7 MPaで貯蔵することにした。この時の水素の回収率が90%で回収量300 Nm³ h⁻¹, 水素中の残留TOL濃度が0.3 ppm以下を水素精製プロセスの達成目標とした。これら操作条件や

Table 1 Conditions of Operation and Product Hydrogen

Membrane process	
Feed gas composition	98 % H ₂ -2 % TOL
Feed pressure	0.3 MPa
Permeate pressure	0.1 MPa
Product hydrogen	
H ₂ recovery percentage	90 %
Flow rate of recovered H ₂	300 Nm ³ /h
Toluene conc. in recovered H ₂	0.3 ppm
Storage pressure	0.7 MPa

Fig. 2 Configurations of Membrane Processes for Gas Separation

目標値を Table 1 にまとめた。

検討した5形態の膜分離プロセスを Fig. 2 に示した。これら1段から3段のプロセスを設計し, 実用可能な膜の分離性能で経済的なプロセスの構築が可能かどうかを検討した。計算方法の詳細は Appendix に記載した。

Fig. 3 Performance of Single Stage Process: (a) residual toluene concentration and H₂ recovery, (b) SPW and A_d plotted as a function of cut, θ

4. 計算結果と考察

4.1. 膜分離プロセスの性能と操作パラメーターの関係

4.1.1. 1段プロセス

単純な1段分離プロセス (Fig. 2のSS) の計算結果を、理想分離係数 α^* をパラメーターとして、カット θ (回収透過流量/供給流量) と残留 TOL 濃度および H₂ 回収率の関係として Fig. 3(a) に、所要動力および無次元膜面積 A_d の関係として Fig. 3(b) に示した。所要動力は回収 H₂ 量あたりの所要動力原単位 (Specific Power Requirement: SPW) で表した。

残留 TOL 濃度は α^* が大きいほど、 θ が小さいほど低下した。H₂ 回収率と A_d は θ の増大に比例してほぼ直線的に増加した。また、H₂ 回収率と A_d は α^* への依存が見られなかった。これらの傾向は後述する他のプロセス形態でも共通であった。

A_d は Eq. (A-3) に定義されるような膜面積に比例する無次元数である。Fig. 3の結果は H₂ 透過率、供給圧力、供給流量が一定の条件ではカットに比例して H₂ 回収率が増大するが、同時に必要膜面積が増大することを意味している。

透過物質を回収するガス分離膜プロセスでは、一般的に α^* が大きいほど同じ回収率を達成するための必要膜面積は大きい。それは、 α^* が大きいほど透過物質の透過側モル分率が大きくなり、透過推進力である分圧差が小さくなるので単位膜面積あたりの透過量が減少する一方で、回収率を保持するためには膜面積が増大する必要があるためである。しかし、本研究で分離対象とした混合ガスは、98 % H₂-2 % TOL と高透過成分の H₂ が 100 % に近い高濃度であるので、 α^* の変化による H₂ 分圧差の変化は小さい結果となった。したがって、単位膜面積あたりの H₂ 透過量の変化も小さく、H₂ 回収率や A_d の α^* 依存性が無視できる結果になったと考えられる。

供給ガスが自圧を持つ本研究条件の1段プロセスでは動力を消費しない。しかし、H₂ を貯蔵タンクへ移送する圧縮機でカッ

Fig. 4 Performance of SSPR and TUS Processes at $\alpha^* = 150,000$ and H₂ Recovery of 90 %: (a) residual toluene concentration, (b) SPW and A_d plotted as a function of permeate recycle ratio, PR

トに比例して動力を消費するので SPW は 0.12 kWh Nm⁻³-H₂ となった。H₂ 回収量の α^* 依存性が無視できることで SPW も α^* による変化は見られなかった。

4.1.2. 透過流循環プロセス

膜の α^* が不十分で単純な1段プロセスでは目標を達成できない場合、透過流の一部を供給流へ循環することで分離度を向上させるプロセス形態が考案されている^{13),14)}。Fig. 2のSSPR プロセスは1段分離の透過流の一部を供給流に循環するプロセスである。Fig. 2のTUS プロセスは2段を直列につなぎ、後段の透過流を前段の供給流に循環するプロセスである。

H₂ 回収率 90 % で $\alpha^* = 150,000$ とした場合、透過流循環比 PR (循環流量/回収透過流量) が残留 TOL 濃度や SPW, A_d に及ぼす影響を検討した計算結果を Fig. 4に示した。SSPR プロセスおよび TUS プロセスは PR=0 では単純1段であり、PR を増大することで1段よりも分離性能が向上し残留 TOL 濃度が低下した (Fig. 4(a))。それと同時に SPW および A_d は増大した (Fig. 4(b))。

H₂ が濃縮された透過流を供給流に戻すことにより回収透過流の H₂ 濃度はさらに増大する結果となり残留 TOL 濃度が低下した。しかし、循環流を圧縮するため SPW が増大し、また H₂ 回収率を保持するためには PR の増大に伴い膜面積も増大する必要があるために A_d が増大した。

SPW と A_d の PR への依存性は SSPR プロセスと TUS プロセスの差異が現れず、同じ直線上に重なった。この原因も純 H₂ に近いガスを膜透過するという本研究での条件のためと考えられる。同じ PR で TUS プロセスを SSPR プロセスと比較すると、SPW と A_d は同じであるが残留 TOL 濃度は TUS プロセスの方が低く、SSPR プロセスより高分離性プロセスであることが分かる。

Fig. 5 Performance of TSC Process at H₂ Recovery of 90 %: (a) residual toluene concentration, (b) SPW and A_d plotted as a function of retentate recycle ratio, RR

4.1.3. 2段カスケードプロセス

2段カスケードプロセス (Fig. 2 の TSC) では, 1 段目で H₂ が濃縮された透過流を圧縮して 2 段目の供給流とすることで, 2 段目透過流にさらに高濃度になった H₂ を回収することが期待できる。この時, 2 段目の未透過流を 1 段目の供給流へ循環することで H₂ の排出を低減し高い回収率も可能になる。

H₂ 回収率 90 % で $\alpha^* = 500 \sim 1000$ とした場合, 2 段目からの未透過流循環比 RR (循環流量/回収透過流量) が TSC プロセスの分離性能や SPW と A_d に及ぼす影響を検討した結果を Fig. 5 に示した。 RR を少し増加するだけで分離性能が大きく向上し, 回収水素中の残留 TOL 濃度が大きく低下した (Fig. 5(a))。TSC プロセスの場合も RR の増大で SPW および A_d は増大したが, これらの α^* 依存性は見られなかった (Fig. 5(b))。

Fig. 3 および Fig. 4 との比較より, TSC プロセスは SS プロセスや透過流循環プロセスよりかなり小さな α^* で目標を達成できると判断される。ただし, SPW と A_d は, $RR \equiv 0$ から全般的に透過流循環プロセスより大きい結果となった。この理由を $RR \equiv 0$ の点で考えると下記ようになる。TSC プロセスにおける循環流は 2 段目未透過流であるので, $RR \equiv 0$ でも 1 段目透過流の全量を 2 段目供給流として圧縮する必要があり, 透過流の一部だけしか循環しない透過流循環プロセスより SPW は大きくなる。また, H₂ 回収率 90 % の条件では 1 段目透過流の大半を 2 段目でも透過する必要があるため, A_d は透過流循環プロセスの約 2 倍になる。すなわち, TSC プロセスにおける SPW と A_d の RR 依存性は, 透過流循環プロセスに比べて大きな値から始まり直線的に増加して行く。

4.1.4. 3段プロセス

1 段プロセスと 2 段カスケードの中間的な位置づけとして Fig. 2 に THS として示す 3 段プロセスを検討した。THS プロセスは 1 段分離 (前半部) の後に 2 段カスケード (後半部) を直

Fig. 6 Performance of THS Process at $\alpha^* = 10,000$ and H₂ Recovery of 90 %: (a) residual toluene concentration, (b) SPW and (c) A_d plotted as a function of retentate recycle ratio, RR

列につないだプロセスである。このプロセスで可変できるパラメーターを変化させて計算した結果を Fig. 6 に示した。 $\alpha^* = 10,000$ で H₂ 回収率 90 % とし, 3 段目未透過流からの循環比 RR が 0.01 ~ 1 の場合で, 2 段カスケード部の透過量比 $(\theta - \theta_1)/\theta$ を変数として計算した結果である。 RR を増大するとプロセスの分離性能が向上し残留 TOL 濃度が低下するのは, 上記の TSC プロセスと同じ傾向である (Fig. 6(a))。また, SPW (Fig. 6(b)) と A_d (Fig. 6(c)) も TSC プロセスと同様に RR の増大とともに増大した。横軸 $(\theta - \theta_1)/\theta$ がゼロに近づいた場合が単独の SS プロセス, 1 に近づいた場合が単独の TSC プロセスに近づくことは THS プロセスの形態からも理解できる。

4.2. 理想分離係数に応じた最適プロセスの選択

上記した五つの形態のプロセスで, 目標である H₂ 回収率 90 % で残留 TOL 濃度 0.3 ppm 以下を達成する場合の α^* を探索した。その時の α^* と SPW および A_d の関係を Fig. 7(a) および 7(b) に表した。

1 段分離では, 操作条件が Table 1 のように固定されると可変できるパラメーターは α^* だけになり, 目標を達成する膜の α^* は 280,000 と決定できた。

透過流循環プロセスでは, α^* および PR が可変パラメーターとなり, それらを変化させ目標を達成する場合の SPW および A_d を決定した。 $\alpha^* = 280,000$, $PR = 0$ の点が 1 段分離であるが, PR を増やすとより小さな α^* で目標が達成できることが示された。ただし, PR を大きくすると SPW および A_d が増大する結

果となった。TUS プロセスの方が SSPR プロセスより効率的であることは先に述べたが、Fig. 7(a) および 7(b) から判断できる。

TSC プロセスでは、Fig. 5 から分かるように $RR \approx 0$ の時が SPW および A_d が最小となる。そこで、循環比がゼロの代用として $RR = 0.004$ で目標を達成する α^* を求め 1500 と決定できた。 α^* が 1500 未満でも RR を増大することで目標が達成できるが、Fig. 7(a) および 7(b) に示すように SPW と A_d の急増を招く結果となった。

THS プロセスでは、 α^* と RR および $(\theta - \theta_1)/\theta$ が可変パラメーターとなるが、 $RR = 0.004$ と固定して α^* および $(\theta - \theta_1)/\theta$ を変化させ目標を達成する場合の SPW および A_d を求めた。 $\alpha^* = 280,000$ では単独の 1 段プロセスと一致した。低 α^* に向かうに従い、後半の 2 段カスケード部の寄与を大きくする必要があり、SPW および A_d は少しずつ増大し、 $\alpha^* = 1500$ で単独の TSC プロセスと一致した。

本論文で検討した 5 形態のプロセスから、SPW および A_d が小さい経済性に優れるプロセスを α^* の大きさに応じて選択すると、 α^* が 1000 前後では TSC プロセス、 $2000 \leq \alpha^* < 280,000$

では THS プロセス、 $\alpha^* \geq 280,000$ では SS プロセスであることが明らかになった。

1 段プロセスで目標が十分達成できる高 α^* の膜の適用例として、1 段プロセスの膜透過流と原ガスの混合を実施することがある。ちなみに $\alpha^* = 300$ 万の膜があるとした場合を試算してみると、本研究の分離目標では原ガスの混合が比率 1.35×10^{-5} まで可能である。この例では比率が小さすぎて膜分離の負担低減にはならない。しかし、中程度の α^* の膜の透過流を混合することも考えられ、たとえば $\alpha^* = 16,000$ の膜を前段とし $\alpha^* = 300$ 万の膜を後段とする直列 2 段プロセスでは、 $\alpha^* = 300$ 万の膜の面積を約 15 % 低減できる。このような理想分離係数の異なる複数の膜が適用可能である場合の最適なプロセス設計に関しては、別の機会に詳しく検討したい。

4.3. 膜分離プロセス適用の可能性

MCH 脱水素反応からの水素回収が種々の膜を用いて検討されてきた。主にメンブレンリアクターとしての利用であるがそれら膜の性能を Table 2 にまとめた。

優れた高選択性の水素透過膜として知られているパラジウム合金膜では H_2/TOL の α^* は 280,000 以上を期待できる。また、研究開発中の炭素膜も 30 万以上の α^* を示すと報告されている⁹⁾。これら高選択性な膜を用いた SS プロセスを適用すれば、目標実現時の SPW は $0.12 \text{ kWh Nm}^{-3}\text{-H}_2$ である。

シリカ膜は高選択性、高透過性の膜が開発されており、 H_2/TOL の α^* は 16,000 ~ 20,000 と報告されている^{7),8)}。この膜を用いた THS プロセスを適用すれば、目標を実現するときの SPW は $0.18 \text{ kWh Nm}^{-3}\text{-H}_2$ となる。

PSA 法による H_2 -TOL 分離の報告例はまだ見あたらない。そこで、前記した天然ガス改質による水素製造装置 HyGeia を参照すると、所要電力原単位は $0.26 \text{ kWh Nm}^{-3}\text{-H}_2$ とされている¹⁵⁾。この値の大半は PSA 用の圧縮動力と推定されるので、 $\alpha^* = 16,000 \sim 20,000$ のシリカ膜を用いた THS プロセス、および $\alpha^* \geq 280,000$ のパラジウム合金膜や炭素膜を用いた SS プロセスはより省エネルギー性が高いと考えられる。

膜分離プロセスの経済性を判断する上でもう一つ考慮すべき点は必要膜面積やモジュール本数である。既報を参考に H_2 透過率をシリカ膜で 1×10^{-6} 、炭素膜で $3.4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と仮定した場合、 $300 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ の水素回収量を得るための必要膜面積は A_d 値、供給圧力および供給流量から算出でき、シリカ膜で 36 m^2 、炭素膜で 591 m^2 となった。シリカ膜は外径約 6 ~

Fig. 7 Relationships between (a) SPW and α^* , (b) A_d and α^* of Various Membrane Processes to Achieve the Target Performance

Table 2 Separation Performance of Various Membranes for H_2 -toluene Mixture

Membrane	H_2 permeance $10^{-8} [\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}]$	Ideal separation factor	Temperature [°C]	References
Alumina	322	7	200	11
Vycor glass	3	7.9	250	12
Palladium	117		300	10
Carbon	3.4	>300000	90	9
Silica membranes (Precursors)				
Tetramethoxysilane	4	715	200	6
Dimethoxydiphenylsilane	93	3100	200	6
Bis(triethoxysilyl)ethane	82	16000	200	8
	120	20000	200	7

Table A-1 Symbols and Material Balance Equations Used in Design Calculation of Membrane Processes

Type	Local point	Flow rate	Dimensionless flow rate	Mole fraction of A
SS	①	q_f	1	x_f
	②	q_o	$1 - \theta$	x_0
	③	q_p	θ	y_p
SSPR	④	q_{pr}	$PR\theta$	y_p
	⑤	q_1	$1 + PR\theta$	x_1
			$x_1 = \frac{x_f + y_p PR\theta}{1 + PR\theta}$	
TUS	⑥	q_{pr}	$PR\theta$	y_{p2}
	⑦	q_2	$1 + PR\theta - \theta$	x_2
			$x_1 = \frac{x_f + y_{p2} PR\theta}{1 + PR\theta}$	
TSC	⑧	q_{π}	$RR\theta$	x_r
	⑨	q_1	$1 + RR\theta$	x_1
	⑩	q_2	$(1 + RR)\theta$	x_2
			$x_1 = \frac{x_f + x_r RR\theta}{1 + RR\theta}$	
THS	⑪	q_2	$1 + RR\theta - \theta_1$	x_2
	⑫	q_{p1}	θ_1	y_{p1}
	⑬	q_{p2}	$RR\theta + \theta - \theta_1$	y_{p2}
	⑭	q_{p3}	$\theta - \theta_1$	y_{p3}
			$x_1 = \frac{x_f + x_r RR\theta}{1 + RR\theta}$	
Overall material balance				
$x_f = (1 - \theta)x_0 + \theta y_p$				
Dimensionless variables				
$Q = q/q_f, \theta = q_p/q_f, \theta_1 = q_{p1}/q_f, PR = q_{pr}/q_p, RR = q_{\pi}/q_p$				

記した箇所)の無次元流量とA成分組成はTable A-1のように表すことができる。これらを初期あるいは境界条件として高圧流れに沿ってEq. (A-1)および(A-2)を積分し、必要に応じ試行錯誤の収束法を用いて計算した。

上記のようにして膜分離プロセスの設計を行ったが、水素精製プロセスとしての所要動力を圧縮機の軸馬力算出式Eq. (A-6)で計算した。

$$P_w = \frac{qRT}{\eta} \frac{n\kappa}{\kappa - 1} \left\{ \left(\frac{p_h}{p_l} \right)^{\frac{\kappa-1}{n\kappa}} - 1 \right\} \quad (\text{A-6})$$

ここで、 P_w は所要動力、 R は気体定数、 T 、 q は吸入ガスの温度と流量、 p_h 、 p_l は吐出圧力と吸入圧力、 n は圧縮段数、 $\kappa = C_p/C_v$ は(定圧比熱/定容比熱)である。 η は断熱効率でありここでは0.6とした。また、 $T=308\text{ K}$ 、 $\kappa=1.41$ とした。圧縮段数については、貯蔵タンクへの移送用圧縮機は $n=2$ 、膜分離プロセス内の圧縮機は $n=1$ とした。

謝 辞

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議のSIP(戦略的イノベーション創造プログラム)「エネルギーキャリア」(管理法人:JST)によって実施されました。

Nomenclatures

A	: membrane area	[m ²]
A_d	: dimensionless membrane area defined by Eq. (A-3)	[-]
n	: number of compression stage	[-]
P	: permeability coefficient	[mol m m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]
PR	: recycle ratio of permeate defined in Table A-1	[-]
P_r	: pressure ratio defined by Eq. (A-3)	[-]
P_w	: power	[W]
p	: pressure	[Pa]
Q	: dimensionless flow rate defined by Eq. (A-3)	[-]
q	: flow rate	[mol s ⁻¹]
R	: gas constant	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
RR	: recycle ratio of retentate defined in Table A-1	[-]
T	: temperature	[K]
x	: mole fraction of A component in high pressure stream	[-]
y	: mole fraction of A component in low pressure stream	[-]
<Greeks>		
α^*	: ideal separation factor defined by Eq. (A-3)	[-]
δ	: thickness of membrane	[m]
η	: adiabatic efficiency	[-]
θ	: cut defined by q_p/q_f	[-]
κ	: ratio of specific heats	[-]
<Subscripts>		
A	: A component (hydrogen)	
B	: B component (toluene)	
f	: inlet of feed	
h	: high pressure side	

l : low pressure side
o : outlet of retentate
p : outlet of permeate

References

- 1) Okada, K., Yasui, M., *Kagaku Kogaku (Chemical Engineering of Japan)*, **77**, (1), 46 (2013).
- 2) Saito, A., *Kagaku to Kogyo (Chemistry and Chemical Industry)*, **68**, (1), 22 (2015).
- 3) <http://www.kakoki.co.jp/products/p-001/index.html>.
- 4) http://www.osakagas.co.jp/company/press/pr_2013/1206060_7831.html.
- 5) Segawa, A., *PETROTECH*, **35**, (1), 13 (2012).
- 6) Akamatsu, K., Ohta, Y., Sugawara, T., Hattori, T., Nakao, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 9842 (2008).
- 7) Niimi, T., Nagasawa, H., Kanezashi, M., Yoshioka, T., Ito, K., Tsuru, T., *J. Membr. Sci.*, **455**, 375 (2014).
- 8) Meng, L., Yu, X., Niimi, T., Nagasawa, H., Kanezashi, M., Yoshioka, T., Tsuru, T., *AIChE J.*, **61**, 1628 (2015).
- 9) Yoshimune, M., Haraya, K., *Maku (Membrane)*, **41**, (3), 96 (2016).
- 10) Ferreira-Aparicio, P., Rodriguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., *Chem. Commun.*, **18**, 2082 (2002).
- 11) Okubo, T., Haruta, K., Kusakabe, K., Morooka, S., Anzai, H., Akiyama, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 614 (1991).
- 12) Ferreira-Aparicio, P., Rodriguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., *J. Catal.*, **212**, 182 (2002).
- 13) The Society of Chemical Engineers, Japan, "Kagaku Kogaku Binran 6th ed.," Maruzen Ltd., Tokyo (1999), p. 925.
化学工学会編, "化学工学便覧 改訂6版," 丸善, 東京 (1999), p. 925.
- 14) Haraya, K., Itoh, N., "Gasu Bunri Maku Purosesu no Kiso to Ouyou," The Society of Separation Process Engineers, Japan (2015).
原谷賢治, 伊藤直次, "ガス分離膜プロセスの基礎と応用," 分離技術会 (2015).
- 15) http://www.jmf.or.jp/japanese/commendations/energy/pdf/h20/20_14.pdf.

要 旨

メチルシクロヘキサン脱水素反応から水素を回収精製する膜分離プロセスの評価

原谷 賢治, 吉宗 美紀

(国研)産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門, 305-8565 茨城県つくば市東1-1-1中央第5

メチルシクロヘキサン脱水素反応から燃料電池自動車用の水素を回収し精製するために, いくつかの形態の膜分離プロセスを設計し評価した。計算では以下の諸点を仮定した。(a) 供給ガスはあらかじめ冷却工程を経た98%水素-2%トルエン混合ガスとし, (b) 圧力は供給側が0.3, 透過側が0.1 MPaで, (c) 回収水素の目標として回収率90%でトルエン残留濃度0.3 ppm以下に精製し, (d) それを圧力0.7 MPaで貯蔵し, (e) 膜分離ステージは十字流プラグフローモデルに従う。1段階プロセスは回収水素を貯蔵タンクに移送するための動力原単位

0.12 kWh Nm⁻³-H₂を必要とするだけであり, 最も省エネルギー性に優れるが280,000以上の非常に高い理想分離係数を必要とした。2段階カスケードプロセスでは1000から1500の中程度の理想分離係数で目標が達成でき, 1段階目透過流を再圧縮する分も含めて0.19 kWh Nm⁻³-H₂の動力を必要とした。1段階と2段階カスケードをつないだ3段階プロセスでは理想分離係数10,000前後で目標が達成でき, 所要動力は0.19 kWh Nm⁻³-H₂以下であった。これら膜分離プロセスはPSAプロセスと十分に競合できると考えられる。