

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560196

研究課題名(和文) マイクロチャンネルにおける分子交換流を用いた気体分離法の開発

研究課題名(英文) Development of novel gas separation method by the molecular exchange flow in micro channel

研究代表者

杉元 宏 (SUGIMOTO, Hiroshi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：50222055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：数十の温度差を唯一のエネルギー源として動作する、混合気体の新しい分離システムが考案された。多孔膜の表裏の圧力差と温度差を調整すれば、二成分混合気体の各成分が互いに逆方向に膜を通過する「分子交換流」が実現できることを実験によって示した。この現象を忠実に再現する数値シミュレーション法を用いて、二成分混合気体から各成分の純粋気体を生産するシステムが実現可能であることを示した。この気体分離法では、濃度がほぼ0の希少ガスの回収や、高純度気体への精製が容易に実現できる。

研究成果の概要(英文)：A novel method of thermally enhancement of membrane gas separation is proposed. A striking feature of the method is that it does not require any energy source except low-level temperature difference of few tens degree. The method also does not require any moving parts. This method is achieved by the use of 'molecular exchange phenomenon' of the rarefied gas, where a component gas of binary gas mixture flows in the opposite direction from the flows of the other component. The presence of this phenomenon is proved by the experiments in this study. A numerical method, pipe-net method, is developed; The pipe-net method can quickly reproduce the results of above experiments and DSMC simulation of Boltzmann equation. The numerical results by the pipe-net method show that the complete separation of binary mixture is possible by the present device. That is, the proposed device separates given gas mixture into two pure components.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体力学

キーワード：気体膜分離 熱遷移流 希薄気体力学 Knudsenポンプ マイクロ流体 MEMS 分子流体力学 希少ガス回収

1 研究開始当初の背景

(1) 混合気体の分離は、工業気体の生産はもちろん、環境保全の観点からも重要なプロセスである。空気を分離した窒素、酸素、アルゴンは重要な工業原料であり、また、半導体産業や医療に欠かせないヘリウムも、天然ガスからの分離が唯一の供給源である。燃焼ガスに含まれる二酸化炭素は、いわゆる地球温暖化現象の原因とされ、その分離には多くの取り組みが行われている。宇宙機などの閉鎖環境の維持にも、気体分離が用いられる。気体分離の方法には、大規模な装置で気体を液化して分離する深冷分離法、化学的あるいは物理的な吸収・吸着を利用する方法が知られているが、近年、装置構造が単純でエネルギー効率に優れた方法として、気体膜分離法の研究が盛んに進められている。

(2) 膜分離法で用いられる薄膜や装置の構成には、分離の目的に応じて様々なものがあるが、現在、それらの全てが一つの原理に基づいている。すなわち、膜に圧力差を与えて気体を透過させ、その透過率が気体種に依存することを用いて濃縮を行う、ということである。この原理では、透過流を制御する物理的パラメータは、圧力差だけである。従って、透過流の物理量の中で制御可能なものはただ一つ、混合気体の流量となる。気体分離の性能として重要な、各成分の流量の比は、膜の化学的性質(選択性)で定まり、後から自由に変更することはできない。現在、気体膜分離が主に化学の分野で研究されているのは、このためである。

(3) しかし、上記の気体膜分離法は、膜の持つ多くの可能性の一つしか利用していない。「分子気体力学」によれば、多孔膜を透過する流れは、圧力差だけではなく、温度差によっても誘起されることが分かっている。透過流の駆動力が二種類なのであれば、膜分離の状況は一変する。透過流の物理量のうち二個を独立に制御できるからである。二成分混合気体の場合、圧力差と温度差を調整することによって、それぞれの成分気体の流量を自由に選ぶことが可能になる。極端な場合、ある成分と別の成分が、互いに逆方向に膜を通り抜ける「分子交換流」が実現できるはずである。これは、代表者が前回の科学研究費補助金 20560158「マイクロチャンネルにおける分子気体効果を用いた温度差再利用法の開発」(2008年～2010年)の結果として得た、独自のアイデアである。

(4) 分子気体において、圧力場と温度場のバランスによって分子交換流が発生することは、理論的には、かなり当然のことに思えるが、文献・

資料に記述が全く見当たらず、もちろん、測定・観測も全く行われていない。これは、大気圧下においては、温度差が誘起する分子気体流(以下、熱駆動流と略記する)の実現が困難であったことも原因であろう。気体の分子は、お互いに衝突と飛行を繰り返して運動しているが、温度場によって気体流を誘起するには、気体分子が飛行する距離(平均自由行程)の間に十分な温度変化が必要になる。しかし、大気圧における気体分子の平均自由行程は 100 nm 程度であり、その程度の距離に温度差を作成しつつ、気体の流路を確保することができなかったのである。

(5) 大気圧における熱駆動流の誘起という点では、2011年に大きな進展があった。米国ミシガン大学の研究者 Gupta および Gianchandani が、汎用の濾紙の一種である混合セルロースエステル(MCE)薄膜を、サンドペーパーをかけた金属板で挟む、という驚くべき単純な構造で、熱駆動流を効率よく誘起することに成功したのである。本来は MEMS の研究者である彼らの装置は、大きさが 100 円玉程度であり、1 kPa の圧力差と毎分 1 cc の流量を、半年以上の期間にわたり安定して生み出した。このブレイクスルーによって、大気圧において、熱駆動流を利用する道が開かれたと言えるだろう。

2 研究の目的

多孔質内部のマイクロチャンネルに発生する分子交換流を応用した混合気体の分離・濃縮法を開発する。多成分が混合した気体から、ある成分の分子を選択的に吸収し、別の成分の分子を選択的に排出する動作を、簡単な構造で、物理的な作用だけで際限なく行い続ける「呼吸する機械」の実現を目指し、解析および実験による研究を行う。

3 研究の方法

(1) 本研究が基礎とする分子交換流は、しかし、未だに実験的に存在が確認されていない。この場合、通常、分子交換流の実証実験に取り組むであろう。しかし、上記 MCE 薄膜で維持できる温度差は高々 60 K 程度であり、その温度差で得られる気体の濃度変化は小さく、そのままでは測定が困難だと予想される。そこで、一足飛びに、分子交換流が存在すれば動作する、簡単な気体分離装置を開発することを計画した。

(2) 開発に必要な研究課題は、次の通りである。

① 気体分離装置の概要設計: 前述のように、多孔膜のマイクロチャンネル 1 本だけでは、有効な濃度変化を得ることはできない。マイクロチャンネルの僅かな気体分離効果を集積する方法が

必要である。装置構造を検討し、測定可能な濃度変化を得ることができる装置構造を考案する。

② 数値シミュレーション手法の開発:ここで開発する気体分離装置は、分子気体の効果によって駆動される。従って、その性能を理論解析で予測するには、気体の流速・圧力だけを取り扱う通常の流体力学ではなく、分子の位置・速度を取り扱うボルツマン方程式が必要になる。この方程式の解析は非常に負荷が高く、現代の計算機で解析可能なケースは、マイクロチャンネルが数百本程度のシステムに限られる。これは、現実では約 $10\ \mu\text{m}$ の距離に対応し、実験装置としてはあまりにも小さい。そこで、ボルツマン方程式の結果をよく近似する簡易解法を開発し、上記①の設計に利用する。

③ 大気圧下における熱遷移流試験:装置を実際に作成するには、もちろん、大気圧下で熱遷移流を駆動できなければならない。Gupta, Gianchandani の装置を再現し、さらに、①の設計に対応した変更が可能であるか、検討する。

(3) 試作した気体分離装置の性能試験を行う。この装置による実験で、分子交換流が実際に存在することの証明が可能となる。

(4) 上記(3)の結果を基に、気体分離装置の設計を進める。

4 研究成果

(1) 数値シミュレーション手法の開発

① 膜外部の流れでは希薄度(=平均自由行程の流路幅に対する比率)が小さいため、通常の連続体流として取り扱うことができることに注目する。マイクロチャンネルから流出する気体の量さえ分かれば、膜の周囲の濃度の分布は、質量保存則を適用することによって計算できる。マイクロチャンネル内部の分子気体流に関しては、Kosuge, Takata らの研究により、温度・圧力・濃度の勾配から流量を算出できるデータベースが完成している。そこで、両者を組み合わせ、質量保存則だけで膜外部の流れの濃度変化を予測するシミュレーション法を開発した。

② 開発した数値シミュレーションの妥当性は、精密なボルツマン方程式の解析結果との比較、および、実験との比較によって確認した。比較対象の解析的結果は、具体的には、前回の科学研究費補助金 20560158「マイクロチャンネルにおける分子気体効果を用いた温度差再利用法の開発」において得られたもので、 μm スケールの極小の気体分離装置に対する、直接シミュレーション・モンテカルロ(DSMC)法による精密な結果である。本研究で開発した数値シミュレーション法を用いると、DSMC法とほぼ同等の数値結果を、10万倍以上高速に算出できることが示さ

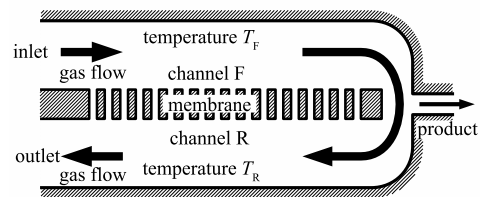


図1 分子交換流の効果を集積する装置の概念図

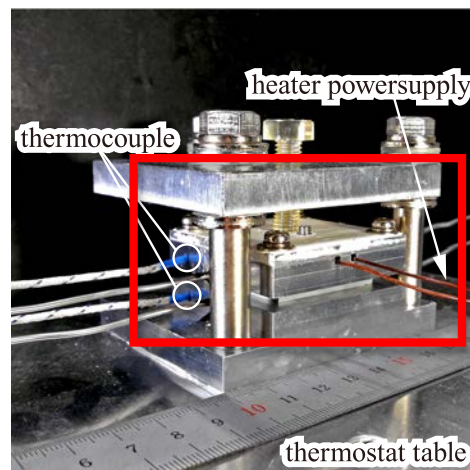


図2 試作した試験装置. 赤枠内部が気体分離装置である。

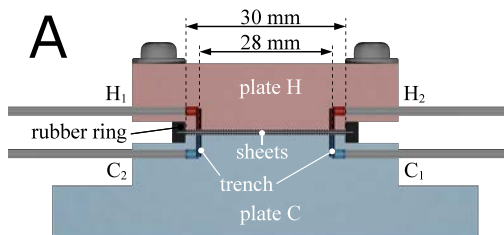


図3 試験装置の断面図。

れた。この結果から、後に(4)で試作する気体分離装置に対する数値シミュレーションを、1週間程度という現実的な時間内に計算することが可能となった。実験装置に対する数値シミュレーション結果は、後に図4, 5で示すように、得られた実験結果を良く近似している。これらの結果は、本研究で開発した数値シミュレーション法が、分子交換流を用いた気体分離法の各種装置の設計に有効な手法であることを示している。

(2) 気体分離装置の概念設計I

上記(1)で開発した数値シミュレーション法を用いて、多孔膜に関する分子交換流の効果を、膜に沿って流れる高速気流で集積する手法について研究を進めた。研究の結果、得られた装置設計を図1に示す。多孔膜を挟んでU字型の流路があり、そこに混合気体を流す構造である。U

字型の上流部分(つまり膜の片面)を高温に, 下流部分(膜の反対側の面)を低温に保ち, その温度差が適当な値であれば, 膜を通る分子交換流が発生し, U 字の底部で気体の濃度が変化する構造である. この装置について, 膜の厚さ, 孔径や, 膜両側の流路幅等, 様々なパラメータについて数値シミュレーションを実施し, その結果に基づいて, 実験装置を作成することとした.

(3) 大気圧下における熱遷移流試験

米国ミシガン大学の Gupta, Gianchandani 博士の協力を基に, 上記(2)のデザインに基づく気体分離装置に発展可能な装置を開発した.

(4) 気体分離装置の試作試験

① 上記(2), (3)の結果に基づき, 試験装置の試作および実験を行った. 試作した装置を, 図 2 および 3 に示す. 図 3 の断面図のように, ヒーターで高温に保たれたアルミ板 H と, 恒温テーブルで低温に保たれたアルミ板 C の間に, 多層構造のシートを挟み, シートの表・裏の両端に, 合計 4 カ所の気体の出入口を設けた構造である. シートの構造は, 厚さ $100\ \mu\text{m}$ の MCE 多孔膜の濾紙(孔径 $100\ \text{nm}$)の両側を, 順に, ステンレスワイヤの焼結網(線 $\phi\ 8\ \mu\text{m}$, 厚さ $34\ \mu\text{m}$), 銅メッシュ(線 $\phi\ 100\ \mu\text{m}$)で挟んだものである. 銅メッシュの隙間が, 多孔膜両側の流路として機能する. ステンレスの焼結網は, MCE 濾紙の保護および, アルミ板 H および C の温度を MCE 薄膜に伝えつつ, 気体を通す役目を持っている.

② 気体分離実験は, ヘリウム-アルゴンおよびヘリウム-ネオン混合気体(モル濃度はどちらも 50%)について実施した. 結果の一例を図 4 に示す. これはヘリウム-ネオン混合気体で, 温度差 30K の実験において測定されたヘリウムの濃度変化量を示している. 横軸は, 装置に供給する気体の流量である. 図から示されるように, 装置に毎分 100cm^3 程度の混合気体を供給した場合, 装置の U 字部分において, ヘリウム濃度が 7% 程度上昇している様子が見られる. ヘリウムの濃度変化量は, 流量が, これよりも多くなったり, 小さくなったりすると減少している. この様子は数値シミュレーションにおいても確認できる. 図 5 は, 質量比 10 の剛体球分子混合気体に対する数値シミュレーション結果である. 横軸に膜に沿って流れる気体の流速, 縦軸に装置で得られる濃度変化量を, 種々の温度差に対して描いてある. 数値シミュレーションでも, 濃度変化は, ある流量で最大値となる様子が見られる. 濃度変化が最大になる流量は, 数値シミュレーションの結果を基に計算すると, 毎分約 100cm^3 程度であり, これは, 先の実験結果と良く一致している. 本報告書では省略しているが, ヘリウム-ネオン混合気体に対応する質量比 4 の場合と, ヘリウム-ア

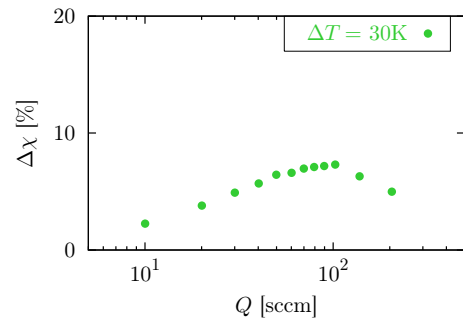


図 4 He-Ne 混合気体における濃度変化量. 温度差 30K の場合の測定結果.

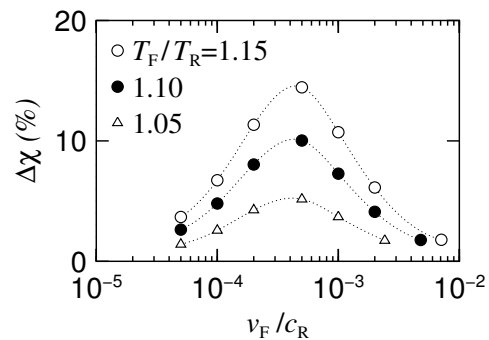


図 5 分子質量比 10 の剛体球分子混合気体における濃度変化量の数値シミュレーション結果.

ルゴン混合気体に対応する質量比 10 の場合では, 濃度の変化量に大きな違いが無いことを考慮し, 温度比 1.10 に対する数値シミュレーション結果における濃度変化量と, 実験で得られた濃度変化量を比較すれば, 濃度変化量も, 理論と実験の結果がほぼ一致していることが分かる.

(5) 気体分離装置の概念設計 II

① 以上の研究により, 多孔膜の両側の温度差, 圧力差を調整すれば, 膜を通して分子交換流が誘起できること, さらに, その分子交換流の効果は, 膜に沿った対向流で集積することが可能であり, その結果, 膜に沿って大きな濃度変化が得られることが分かった. しかし, 上記の解析

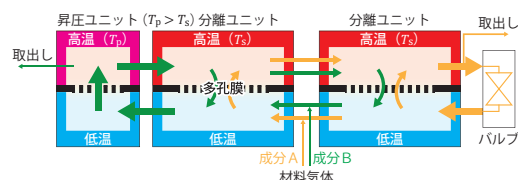


図 6 混合気体分離システムの概念図. 材料気体として二成分混合気体を注入すると, それぞれの成分のほぼ純粋な気体が両端から取り出される. 完全分離タイプであり, 前述の純粋気体以外の排出ガスは生成しない. また, 高温部分と低温部分の間に数十 $^{\circ}\text{C}$ の温度差が必要である以外は, 消費するエネルギーが存在しない.

および実験では、混合気体の濃度を装置内部で一時的に変化させているだけであり、材料気体を受け取り、精製気体を排出するという構造ではない。そこで、実際に精製気体を生産できるシステムの構造を、上記(1)で構築した数値シミュレーション法を用い検討した。

② 研究の結果、得られた気体分離システムの概念図を図6に示す。先に(4)で試作したものと同様の装置を3台使用するデザインとなっている。ただし、3台の装置の運転状況は同一ではなく、それぞれ適切な温度差で運転しなければならない。

③ 温度差が異なる場合、上記(4)で作成した装置は、気体分離装置になったり、ポンプになったりする。温度差がなければ、流れは高压側から低压側の方向である。このとき、多孔膜の孔径が平均自由行程の程度であれば、流量は成分によらず、どの気体種も、ほぼ同じ流量となることも知られている。ここで、高压側を高温にし、温度差を大きくしていくと、熱遷移流の影響が現れ始める。熱遷移流の速さは分子が小さいほど高速だから、ある程度の温度差において、上記(4)の実験で利用した分子交換流の状態に達する。さらに温度差を大きくすれば、熱遷移流の影響が優越し、どちらの成分も低压側(つまり低温側)から高压側(つまり高温側)に通じ抜ける、ポンプ動作が始まる。

④ この性質を用いて、図6左端の装置は、他の装置よりも温度差を大きくし、ポンプ動作を行わせる。ポンプの作用により、気体分離システム内部に、多孔膜を周回する流れが誘起される。その他の装置、つまり図6中央の装置および右端の装置では、分子交換流が誘起されるように温度差を選ぶ。この時の動作は、上記(2)、(4)で研究したものと同一であり、システム内の多孔膜を巡回する気体に、多孔膜に沿った方向に濃度勾配が誘起される。

⑤ そこで、システムの両端から、それぞれ濃縮された成分気体を取り出すことにする。材料気体の供給は、取り出した気体量に応じて、システムの中間の適当な場所で行えば良い。なお、成分気体の抽出は高压側で、材料気体の吸入は低压側で行うことができるから、このシステムは、自律的に材料を吸入し、生成物を排出するシステムとすることが可能である。

⑥ 上記の気体分離システムの性能を、上記(1)で開発した数値シミュレーション法で評価した結果を図7に示す。これは、分子質量比が約2となるネオン-アルゴン混合気体を用い、十分実現可能と考えられる膜厚として、上記(4)で利用した濾紙の10%の厚みの膜を想定した結果である。ポンプ装置で与えている温度差は90K、分

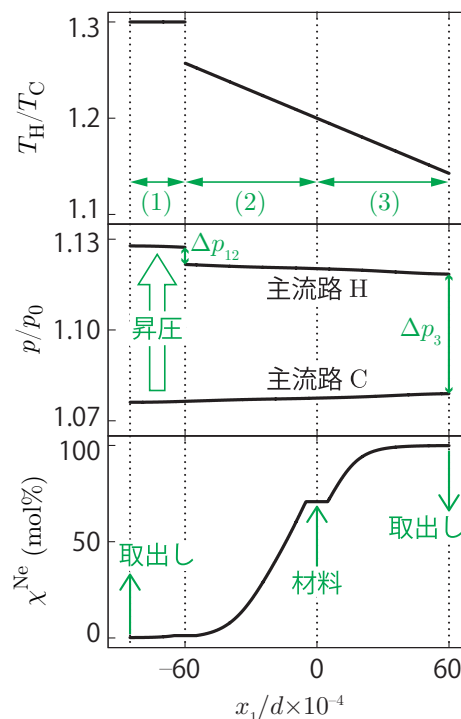


図7 気体分離システムの数値シミュレーション結果。分子質量比が約2(ネオン-アルゴン)混合気体のケース。上から、装置に与える温度比、多孔膜の表(H)流路と裏(C)流路の圧力分布、および、ネオンのモル濃度の分布。なお、モル濃度の分布はH流路とC流路の差は僅かで、図で識別できない。

離装置で与えている温度差は45K~75Kである。ポンプによって昇圧された気体は、圧力が低い方向へ、H流路→C流路を通してポンプに戻る。その間に、気体の濃度は、分子交換流の影響を受け、右端ではほぼ純粋なネオン、左端では純粋なアルゴン気体となる。横軸は膜上の位置で、装置全体の横幅は、およそ15cmを想定している。本装置は、奥行きは自由に大きく作成できるが、例えば奥行き10cmの装置を考えると、必要となる流路の体積は10cm³程度、純粋気体の生産量は、ネオンが1kg/年程度、アルゴンが0.5kg/年程度であると予想される。なお、現在の設定では、左端に単一の、比較的大きな温度差の装置を想定している。これは、より小さな温度差の装置を直列接続したものに交換可能であると予想される。

(6) 気体分離法の評価:

以上をまとめると、本研究で得られた結果は、次の通りである。

① 温度差60K~90Kという、低品位廃熱あるいは太陽光で賄えるレベルのエネルギーで駆動可能な、混合気体の分離システムが考案された。このシステムは、バルブの制御やシステムの観測に必要な電力を除けば、温度差以外のエ

エネルギーを全く必要としない。これは、従来の気体分離法が持たない、本手法の特徴である。

② 分離は、膜内部の分子気体の効果だけで行われる。膜の化学的組成への依存性は低いと考えられ、実際、市販の汎用濾紙を用いても有意な効果が観測できた。従来の膜分離に比べて、膜の開発コストは大幅に小さいと言える。

③ 分子交換流を利用するため、気体膜分離の持つ大きな問題、すなわち、目的気体および残留気体が同一方向に膜を透過する問題が無い。従来の気体膜分離法では、この問題のために、高純度気体の生成には大きなエネルギーが必要になる。一方、分子交換流は圧力と温度さえ調整すれば全ての濃度で誘起できるから、今回提案する気体分離システムでは、高純度への濃縮あるいは濃度がほとんど0の希少気体の回収が容易である。

④ 装置は、多孔膜と金属パーツだけから構成され、運動する部品は、基本的に必要ない。これにより、故障率は極めて低いと推定される。

⑤ 装置の形状は薄い板状であり、現段階では、少々特殊である。例えば、分子量比2の場合で、日産10t程度の処理量を本手法で実現するためには、必要な流路体積は100 m³となる。体積だけを考慮すれば実現不可能とは言えないサイズだが、(4)で開発した装置の流路高さは0.5 mmである。このままでは、装置面積は20万 m²となり、実現が困難である。この点については、しかし、実際に問題があるのか、検討が不十分であると言える。上記(2)で行った概念設計は、実験室レベルで実現できる、数cmの大きさの装置で測定可能な濃度変化が得られることに目標を絞って行われている。例えば、装置の流路高さなどの上限は、現在不明である。膜の広さ、流路の高さ等を、大規模装置を対応して最適化を行い、再度評価する必要があるだろう。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 杉元 宏, 日比野 将也, マイクロチャンネルにおける熱遷移流を用いた気体分離 II, *ながれ*, 31, 2012, 495-498, <http://www.nagare.or.jp/download/noauth.html?d=31-6tokushu8.pdf&dir=28>
- ② Hiroshi Sugimoto and Hibino Masaya, Numerical Analysis on Gas Separator with Thermal Transpiration in Micro Channels, AIP Conference Proceedings, 1501, 2012, 794-801, doi:10.1063/1.4769623

[学会発表] (計 8 件)

- ① S. Nakaye, H. Sugimoto, Numerical

analysis on gas separator with thermal transpiration in micro channels II, 29th international symposium on rarefied gas dynamics, Xian (China) 2014年7月13日~18日(予定)

- ② H. Sugimoto, K. Amakawa, Effect of kinetic boundary condition on the thermal transpiration coefficient, 29th international symposium on rarefied gas dynamics, Xian (China) 2014年7月13日~18日(予定)
- ③ 中江 修二, 杉元 宏, 希薄気体の熱駆動流を用いた気体膜分離装置, 第46回流体力学講演会, 弘前文化センター, 2014年7月3日(予定)
- ④ 岡崎 克己, 杉元 宏, 表面粗さが極小の面と平滑面の違いが希薄気体の挙動に及ぼす影響, 日本流体力学会 年会 2013, 東京農工大学, 2013年9月12日
- ⑤ 中江 修二, 杉元 宏, 温度場を用いた多孔質薄膜による気体分離, 日本流体力学会 年会 2013, 東京農工大学, 2013年9月12日
- ⑥ 杉元 宏, 日比野 将也, マイクロチャンネルにおける熱遷移流を用いた気体分離 II, 日本流体力学会 年会 2012, 高知大学, 2012年9月17日
- ⑦ Hiroshi Sugimoto, Masaya Hibino, Numerical Analysis on Gas Separator with Thermal Transpiration in Micro Channels, 28th international symposium on rarefied gas dynamics, Zaragoza (Spain), 2012年7月12日
- ⑧ 日比野将也, 杉元 宏, マイクロチャンネルにおける熱遷移流を用いた気体分離, 日本流体力学会 年会 2011, 首都大学東京, 2011年9月18日

[図書] (計 0 件)
該当無し

[産業財産権]
○出願状況 (計 0 件)
該当無し

○取得状況 (計 0 件)
該当無し

[その他]
ホームページ等
<http://www.aa.t.kyoto-u.ac.jp/ja/research/introduction/fluid>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉元 宏 (SUGIMOTO, Hiroshi)
京都大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号: 50222055