

パラジウム・メンブレンの信頼性に影響を与える問題点
水素精製装置

Fred Gornick Ph.D./Peter R. Bossard Ph.D.

Power & Energy, Inc., 106 Railroad Drive, Ivyland, PA 18974

日本総代理店

株式会社 リッチモア インターナショナル

〒108-0071 東京都港区白金台 5-3-6 セントラルビル 4F

平成 14 年 4 月 19 日

P+E 社ピーター R. ボサード社長論文

日本工業出版社 「化学装置」掲載論文翻訳原稿

Rev.

パラジウム・メンブレンの信頼性に影響を与える問題点 水素精製装置

Fred Gornick Ph.D./Peter R. Bossard Ph.D.

Power & Energy, Inc., 106 Railroad Drive, Ivyland, PA 18974

I. はじめに

信頼性の高い超純度水素 (UPH) の流れを作ることは、化合物半導体業界に不可欠な有効なテクノロジーです。ここで言う「超純度」水素とは、合計の不純物の濃度が 1 ppb (part per billion) レベル以下の水素ガスを指します。このレベルの純度を実現するためには、精製システムを利用する必要があります。この精製システムは、ユースポイントで (point-of-use) UPH を製造するための原材料として、工業用品質の水素を受け入れることができます。化合物半導体業界で採用している UPH の主な製造方法は、23 原子パーセントの銀を含むパラジウム合金 (23-atom % silver-palladium alloy) で作られるチューブラー・メンブレン (管状膜) を通る気体水素の拡散 (diffusion) に基づいており、これによって高い流動率 (flux) と浸透率 (permeation) の選択性が見込めます。この 2 つの特性を説明する鍵となるのは、分子水素 (molecular hydrogen) ⁽¹⁾ の触媒分解 (catalytic splitting) です。触媒分解された水素原子はメンブレンの表面に吸収され、迅速に金属ラチス (metallic lattice) に吸収され、反対側の表面に向かって拡散されて、そこで再結合されて透過流 (permeate stream) に放出される水素分子を形づくりします。

前述したプロセスの基礎化学と物理学は 100 年以上研究が行われ、現在でも関心を集めています^(2,3,4)。この方法で動作するパラジウム水素精製装置は、商用として 1960 年代に初めて開発されました。本書では、このような精製装置の特性を中心に取り上げます。

II. 品質管理：原材料の問題点

パラジウム水素精製装置の設計で、原材料に関する最も重要な課題は、外観からはわからないピンホールやその結果として起こる透過純度 (permeate purity) の低下の原因となる、合金への異物混入や隙間の存在などの欠陥を検出して除去することです。鑄造されたばかりのパラジウム・メンブレンなら、検出しやすいメンブレンの欠陥が原因となって起こる漏出をテストする最初のスクリーニングに合格すると考えることができます。しかし、顧客の観点からすると、主な関心事はメンブレンの信頼性によって変わる運用コストです。つまり、実働環境においてメンブレンがどれだけ長時間漏れを起こさずに使用できるかということです。欠陥の検出方法の感度を上げることによって、この問題は軽減します。検出の感度が適切であれば、パラジウム拡散セル (palladium diffusion cell) の有効寿命を大幅に延ばすことができます。「検出可能」な欠陥を見つける度にメンブレンを不合格にすると想定すると、不合格率は検出方法の感度によって決まります。P&E で採用しているような最高水準の検出方法を使用すると、入手可能な限り最も品質の高いパラジウム合金を使用した場合でも 40% 程度の不合格率になります。ここでポイントとなるのは、ピンホールが発生する可能性は、合金の欠陥の集中している度合いに正比例し、メンブレンの厚さに反比例することです。欠陥検出の実質的な限界点は、パラジウム・メンブレンの厚さの許容範囲内の下位限界になります。検出精度の問題は、まっすぐなチューブを螺旋状のメンブレンに変形する場合に必要な製造工程によってさらに複雑になります。

この工程によって欠陥の周囲のひずみが局部化するため、元のまっすぐなチューブの場合より、さらに欠陥が検出される可能性が高くなります。その結果、不合格率は高くなります。ピンホールの問題とは別に、メンブレンをステンレス鋼チューブに接合する部分の品質も同様に重要な問題となります。手作業で接合したり、複数のメンブレンを誘導接合 (inductively brazed) した場合には、通常、異物が混入したり、接合部分が均一化しません。ただしこの問題は、対称的な接合 (symmetrical brazing)、高真空、高溶解度の接合材料、コンピュータ制御によるメンブレンへの圧力の排除などの、特許を取得した技術を使用することによって対応できます。原材料を選択する場合の感度を上げ、より適切な設計を行うことによって、実働環境でパラジウム拡散セル (palladium diffusion cell) の有効寿命を劇的に延ばすことができます。

III. インサイド・アウトとアウトサイド・イン

P&E 水素精製装置のきわだった主な特徴の1つとして、「インサイド・フィード」設計⁽⁵⁾があります。この設計では、チューブラ・メンブレンの内側に向かって外側より圧力の高い水素を注入する必要があります。これによって、フローがメンブレンの外側に向かい、そこで拡散された水素原子が再結合されて UPH を形づくり、それは次にユースポイントに向かって流れます。一方、フィード内の不純物はそのまま残り、その後ブリード・アウトプットを通して排出されます。実質的に供給ガス (feed gas) 内の全ての水素がメンブレンを通して拡散されます。わずかに 1~2%の水素だけが流れ出た不純物と共にブリードの外に流れ出ます。この P&E メンブレンの自己清浄機能は、メンブレン内部の表面で起こる触媒作用を妨げる可能性がある不純物の蓄積を最小限に抑えます。コイル状のチューブラ・メンブレンとこのインサイド・アウト設計を併用した場合には、きわだった利点がいくつかあります。メンブレンを伸ばしたりコイル状にする工程が組み合わされるため、チューブラ・メンブレンの凸状の表面には張力が加わるのに対して、凹状の表面には収縮力が加わります。その結果、チューブは壊れやすくなりますが、これはチューブの内側の壁面と外側の壁面の間の正圧の差によって埋め合わせられます。

従来の設計 (アウトサイド・イン) では、バネを支える内側のステンレス鋼を使用する必要があり、これが不純物の原因となる可能性があります。また、バネに対してメンブレンが圧接し (crimping)、メンブレン内側の表面積が実質的に小さくなるため、バネが原因となって時間とともに UPH の生産量が減少する可能性があります。インサイド・アウト設計ではチューブラの堅牢性が強化されるため、所定の壁の厚さに応じて内側の直径を大きくでき、セルフ・サポートが可能なメンブレンを使用できるという利点ももたらされます。

上記の P&E の設計機能を組み合わせることによって、熱衝撃、機械的ストレス、振動、大きなフロー・スイング、圧力の急上昇などの問題に対して、精製装置の堅牢性を向上させることができます。これらの問題は、何ヶ月あるいは何年という期間に何千回と繰り返される温度と圧力の周期の過程で発生します。また、上記の問題に関連する設計上の重要な特徴として、高温のメンブレン表面が他の物体に全く接触しないという点も特筆すべき点です。同様に、自己衝突を避けるため、螺旋状にして堅牢性を確保することも必要です。

このような要件によって、螺旋の勾配 (helical pitch)、湾曲の半径 (radius of curvature)、チューブラの直径に対する螺旋の割合などの各パラメータに厳しい制約が生まれます。

複数のチューブラ・メンブレンをメンブレンを囲むシリンダー型の空間にネストすると、これらの要件を満たすことがさらに難しくなります。

IV. 圧力の変動

精製装置を長期間にわたって作動させる上での重要な課題のひとつは、UPH をユース・ポイントに送るために周期的にバルブを開閉することによって、拡散セル内の圧力が変動することです。図 1 は、メンブレンの UPH 側（外側）の圧力の変動を示しています。この場合、メンブレン内部の圧力供給は外部から調整されているため、サイクル全体にわたって圧力供給は一定であると仮定します。

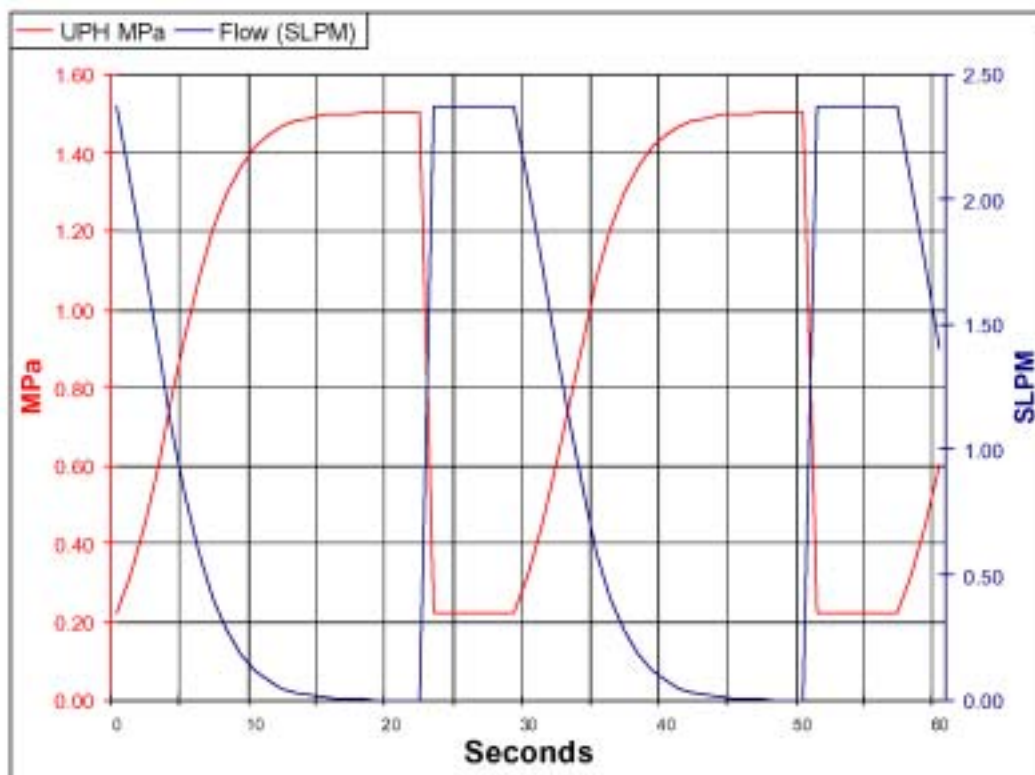


図 1：時間に対する UPH 圧力とフロー・レート

図 1 は、供給圧力が 1.5 MPa、ユース・ポイントでの UPH 圧力が 0.2Mpa で精製装置が動作している場合の、オン・オフ・サイクルを 2 回繰り返す間の UPH 圧力とフローの変動をグラフで表しています。UPH アウトレット・バルブが閉じていると、UPH 側の圧力はメンブレンを通る拡散率によって制御される比率で徐々に上昇します。この比率は、内側の固定圧力⁽²⁾ の平方根の値と上昇している外側の圧力との差に比例します。このプロセスは、内側と外側の圧力が等しくなるまで継続します。

ここで、UPH アウトレット・バルブを再度開いた場合の影響について考えてみます。これによってただちに圧力勾配 (pressure gradient) が生じ、メンブレンの UPH 側を取り巻く空間とポイント・オブ・ユースの間の圧力が約 1.3Mpa になります。拡散セルの非対称な出口開口部が原因で、圧力インパルスが損失を繰り返すため、パラジウム・メンブレンの劣化が起こります。この非対称な出口開口部の問題は、穴の開いたセントラル・コレクション・チューブをセル内に付けることによって解決できます。この機能によって拡散セルの長さに応じて出口で発生するパルスによる力を分散させることができ、メンブレンへの影響を 2 段階以上減らすことができ、全てのダイナミック・フロー状況で一定の低圧力環境を作れます。

V. 電源障害

従来のパラジウム・ベースの水素精製装置では、予測できない電源供給の中断があった場合、高い確率でメンブレンが回復不可能な損傷を受けることはよく知られています。精製装置の水素供給インレット・バルブと UPH アウトレット・バルブを開いた状態のままにするには適切な電源供給が必要であり、電源供給が突然中断した場合は両方とも閉じてしまいます。次に、吸収された原子水素によってパラジウム合金が飽和した状態のまま、温度が下がっていきます。パラジウム・クリスタル・マトリックスに水素を吸収して体積が増大することによってラチス⁽²⁾にひずみエネルギー (strain energy) が蓄積することになります。このような状況ではあまりにも急激にラチスが収縮するため、圧力が十分に解放されず、水素脆性が生じて、メンブレンが破損する可能性があります。

P&E の特許を取得した設計機能を組み込むと、予測できない電源供給の中断によってパラジウム精製装置に障害が発生する問題を容易に解決できます。電源供給の中断による問題を解決する鍵は、制御された方法で、メンブレン壁面の残留応力 (residual stress) を最低限にまで減らし、できるだけ多くの水素をできるだけ早く排出することです。メンブレンの供給側に向かう水素のフローが止まるため、ブリードは水素を供給側から大気に向けて排出する役割を果たすようになります。最悪の場合、UPH 側が最大圧力 (つまり供給圧力と等しい) 時に電源供給が停止することがあります。このとき、拡散セル内の水素の量は最大で、ヒーター内の熱エネルギーは最低です。フローがブリードを流れ出すと、メンブレンの拡散率とブリードを流れるフロー率の両方によって制御される比率で UPH 側の水素が後方拡散します。

電源障害が発生した時点で UPH が低圧力段階にある場合、供給側の水素は、供給側の圧力が UPH 側の圧力と等しくなるまで、減少比率 (decreasing rate) で通常の方法に流れ続けます。その後、メンブレン全体でフローが逆流し、システム内の全ての水素がブリードを通過して拡散します。メンブレンの UPH 側は、真空状態の高い方に引っ張られます。電源供給が停止すると同時に、通常は閉じている窒素バルブ (nitrogen valve) がデフォルトで開き、メンブレンの供給側を勢いよく流れます。

VI. 結論

前述のパラジウム・ベースの水素精製装置の説明では、P&E 水素精製装置の設計を広範に引用しました。

性能と信頼性に影響を与える問題点は、

- (1) 原材料の特性と性能
- (2) 設計上の詳細事項
- (3) 急激なフロー変化と突然の電源供給中断への対応

という3つのカテゴリに分類でき、それぞれ関連性はありますが性質の異なる問題です。精製装置の性能を最適化し長期間にわたる信頼性を実現するためには、これら3つの問題点全てに注意を向けることが欠くことのできない前提条件となります。最も差し迫った原材料に関する問題は、パラジウム・メンブレンでの欠陥の検出と不合格についてであり、これらは外観からはわからないピンホールの形成と関連しています。しかし、精製装置を運用する場合の全体的な性能は、エンジニアリング設計の詳細事項にも同じように依存します。

コンポーネントは運用環境における日々の状況に影響を受けやすく、エンジニアリング設計ではコンポーネントの完全な適合性を保証する必要があります。これには、ダイナミック・フローの大きな変化、顧客側の要件によって発生する温度と空間上の制約などがあります。

ここでの最優先事項は、損傷の可能性があるステンレス鋼とメンブレンの接触、メンブレン表面間の衝突の2つを回避することです。

最後に、電源障害への対応は精製装置の設計の問題とされているため、突然の電源停止が起きた場合には、水素脆性が生じる可能性のある温度に下がる前に水素の大部分を排出するという既定の対応がトリガーされます。これらの問題にどれほど真剣に対応していくかによって、パラジウム・ベースの水素精製装置の信頼性と所有コストが決まります。

以上

参考文献

[1] R.P.H. Gasser 『An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals』(Oxford Press、ニューヨーク、1985年)

[2] J. Shu, B.P.A. Grandjean, A Van Neste, S. Kaliaguine 『Catalytic palladium-based membrane reactors: a review』(Canadian J. of Chem. Engineering、1991年10月、Vol. 69、p. 1036-XXXX)

[3] Gerhard L. Holleck 『Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladiumsilver alloys』(J. of Physical Chemistry、1970年2月5日、Vol. 74、no. 5、503-11)

[4] Timothy L. Ward, Tien Dao 『Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes』(J. of Membrane Science 153 (1999年)、211-231)

[5] Power & Energy 社メモ#214、Power & Energy, 108 North Hampton Drive, Ivyland, PA 18974