[Regular Paper]

Partial Oxidation of CH₄ by Oxygen-permeating Membrane Reactor Using LaGaO₃ Doped with Fe and Sr

Tatsumi ISHIHARA^{†1)*}, Yuko TSURUTA^{†1)}, Toshitsune TODAKA^{†2)},
Hiroyasu NISHIGUCHI^{†1)}, and Yusaku TAKITA^{†1)}

^{†1)} Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Oita University, Dannoharu 700, Oita 870-1192, JAPAN

^{†2)} Graduate School of Engineering, Oita University, Dannoharu 700, Oita 870-1192, JAPAN

(Received June 27, 2001)

The electronic hole–oxygen ionic mixed conducting property in LaGaO₃ based oxide doped with Sr and Fe was investigated. It was found that Fe doped LaGaO₃ based oxide exhibited a superior mixed conduction, and an extremely large oxygen permeation rate from air to Ar was obtained on La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃. Partial oxidation of CH₄ into CO and H₂ was further investigated in the membrane reactor using LaGaO₃ based oxide as an oxygen separation membrane. In agreement with the simple oxygen permeation measurement, the highest CH₄ conversion was achieved at La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃. Therefore, La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃ can permeate oxygen over a wide range of oxygen partial pressure, and the amount of oxygen permeation, such as 8 cm³/min cm² was attained at 1278 K through a membrane 0.5 mm thickness. The XRD measurement following the CH₄ partial oxidation showed that chemical stability of La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃ was satisfactorily high because there was no change in crystal phase was observed.

Keywords

Methane partial oxidation, Oxygen permeation, Lanthanum gallate, Iron dopant, Membrane reactor

1. 緒 言

資源として豊富に埋蔵されている天然ガスを有用な液体燃料へ転換することは重要な課題である。天然ガスの主成分であるCH₄を液体燃料化するためには、CH₄をいったんCOとH₂からなる合成ガスへ転化し、これをメタノール合成またはFischer-Tropsch (F-T) 合成プロセスで液体燃料化する方法が、最も有望な方法として考えられている¹⁾。現在、CH₄を合成ガスへ転化するには水蒸気改質反応 (Eq. (1)) によるものが最も一般的な方法であるが、この反応は大きな吸熱反応であり、エネルギーの投入量が大きくなりすぎることに加え、得られる合成ガス中のH₂含有量がメタノール合成またはF-T合成に対して多くなりすぎる。そこで、水蒸気改質反応に代わる改質反応として、近年、発熱反応で合成ガスを得ることのできるCH₄の部分酸化反応 (Eq. (2)) が注目されている^{2)–7)}。

このCH₄部分酸化反応では得られる合成ガスはCO/H₂=1/2とメタノール合成またはF-T合成に適しているので、CH₄からの間接液化において有用な反応である。そこで、現在、CH₄の部分酸化反応が注目され、種々の触媒についての検討が行われ、Ni または Rh が本反応について優れた活性を有することが

報告されている^{8)–10)}。ところで、このCH₄部分酸化反応には酸素源を確保する必要がある。酸素源としては空気が最も安価であるが、空気を用いるとプロセスのいずれかの段階でN₂を除去する必要がある。そこで、電子-酸化物イオン混合伝導性セラミック膜 (混合伝導体膜と呼ぶ) を用いた空気分離とCH₄部分酸化反応との組み合わせが検討され始めている^{11)–13)}。

混合伝導体による空気分離では、酸化物イオンの移動に伴う電荷のずれを電子伝導が補うので、とくに外部回路がなくても酸素を透過可能であり、酸素濃度差があると酸素の分離が可能である。CH₄の部分酸化に应用可能な混合伝導体には、広い酸素分圧下での優れた化学的な安定性が必要である。現在までに、混合伝導体としてはペロブスカイト型結晶構造を有するLaCoO₃系やLaFeO₃系およびSrCoO₃系酸化物が知られている。しかし、これらの酸化物をCH₄の部分酸化に应用するとCH₄中での還元膨張により、混合伝導体膜にクラックが発生することが報告されている¹¹⁾。そこで、広い酸素分圧下でも優れた安定性を有し、大きな酸素の透過速度の達成が可能な混合伝導体の開発はCH₄の部分酸化プロセスを実用化する上で、重要な課題となっている。近年、BarachandranらはSrFeCo_{0.5}O₃が優れた酸素の透過特性と化学的な安定性を有することを報告しているが、さらに大きな酸素の透過速度の達成および化学的安定性の向上が望まれている¹³⁾。

従来の研究でペロブスカイト型酸化物中の酸素イオン伝導性について検討を行い、La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃が優れた酸素イオン

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: isihara@cc.oita-u.ac.jp

Fig. 1 Schematic View of the Membrane Reactor Used in This Study

伝導性を有することを明らかにしてきた¹⁴⁾。一方、このLaGaO₃系酸化物ではGaサイトへ種々の遷移金属カチオンの添加が可能である。そこで、種々の遷移金属を添加したLaGaO₃系酸化物の酸素イオン伝導性を検討したところ、Fe, Co, またはNiを添加するとホール伝導が発現し、優れた混合伝導体になることがわかった^{15)~17)}。とくに、Fe添加LaGaO₃系が優れた混合伝導性を有することを見出した¹⁸⁾。そこで、本研究では安定性からSrとFeを、それぞれLaおよびGaサイトに添加したLaGaO₃系酸化物の混合伝導性について詳細に検討するとともに、実際にCH₄の部分酸化を行い、酸素の透過特性および化学的な安定性について検討を行った。

2. 実験

2.1. Fe添加LaGaO₃系酸化物(LSGF)を用いた測定セルの作成

LaGaO₃系酸化物の合成はいずれも、通常の固相法で行った。出発原料として市販のLa₂O₃ (99.99%, Wako Pure Chemical Ind., Ltd.), Ga₂O₃ (99.99%, Kishida Chemical Ind., Ltd.), Fe₂O₃ (特級, Wako Pure Chemical Ind., Ltd.) および SrCO₃ (特級, Wako Pure Chemical Ind., Ltd.) を所定の組成になるように、それぞれひょう量した後、アルミナ乳鉢中で約30分間よく混合した。1273 K, 6 h 予備焼成した後、1軸成形し、ディスク状にした。その後、静水圧プレスを用いて、等方圧縮成形(3000 kgf/cm²)した後、1773 K, 6 h 空气中で焼結した。作成した焼結体は、ほぼ理論密度を有する十分気密な焼結体であった。ダイヤモンド平面研削盤を用いてLaGaO₃膜の厚さを0.5 mmになるように研削した後、表面活性を向上させるために、触媒を直径10 mmφになるように、酢酸n-ブチルを用いて塗布した。

Fig. 2 XRD Patterns of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{1-x}Fe_xO₃

触媒としては、空気からヘリウムへの酸素透過はLa_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃を両面に触媒として用い、CH₄の部分酸化では空気側にはLa_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃を用い、CH₄側にはCH₄の部分酸化に優れた活性を有することが報告されているNiを用いた^{2),3)}。Ni触媒はNiOを出発原料として反応を行う直前にH₂気流中でNiに還元して用いた。

2.2. LSGFを空気分離膜とする膜型反応器によるCH₄部分酸化

CH₄の部分酸化には上述した方法で調製した単セルを空気分離膜とする膜型反応器を用いて行った。Fig. 1には、用いた反応器を模式的に示した。セルはムライト管に溶融したパイレックスガラスを用いてシールした。酸化剤としては乾燥した空気を100 ml/minで送入した。Ar希釈したCH₄ (CH₄:Ar=2:1)を50 ml/minで供給した。反応後のガスは氷-水トラップを通した後、注射器を用いてサンプリングし、Arをキャリアガスとし、モレキュラーシーブを分離カラムとするTCD型ガスクロで分析した。ガスクロ分析から生成物側にはN₂は検出されなかったため、シール部のガス漏れはないことを確認した。

3. 結果および考察

3.1. Fe添加LaGaO₃系酸化物の混合イオン伝導性と酸素透過特性

Fig. 2にはLa_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{1-x}Fe_xO₃のXRDパターンを示した。FeのGaサイトへの固溶量は非常に広く、50 mol%以下の広い範囲のFe添加試料において、LaGaO₃に帰属されるX線回折パターンが得られた。Fe添加量の増加とともにX線回折ピークはわずかに低角度側にシフトした。Fig. 3には、最強回折ピークを与える(112)面の面間隔のFe添加量依存性を示す。明らかにFeの添加量の増加とともに格子が膨張し、面間隔が広がることがわかる。先の研究からFeは主に3価で、格子中に存在すると考えられるが、6配位のFe³⁺はGa³⁺よりわずかにイオン半径が大きいので、Fe³⁺の置換により単位格子は膨張すると予想される。そこで、Fig. 2に示すようにFe添加量の増加とともに単位格子が膨張したことから、Feは置換型でLaGaO₃格子に固溶しているものと推定される。

Fig. 4には、Feを添加した系で、LaサイトのSrの添加量を20 mol%に固定したLaGaO₃の酸素透過速度のFe添加量依存

Fig. 3 Interplaner Spacing of (112) Plane of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a Function of Fe Content

Membrane thickness: 0.5 mm, Catalyst: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$.

Fig. 4 Oxygen Permeation Rate from Air to Ar through $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

性を示した。Fig. 4に明らかなように酸素の透過速度はFe添加量とともに向上し、高温では30 mol% 添加した組成で最も高い透過速度が得られ、温度の低下とともに40 mol% 添加試料の方が高い透過速度を示すことがわかった。そこで、Feの添加は酸素透過能の向上に有効であり、Feの最適の添加量は30~40 mol% 付近にあることがわかる。本研究では、低温において40 mol% Fe添加試料の方が大きな酸素透過速度を有することから、40 mol% のFeをGaサイトに添加した試料がGaサイトへの添加量としては最適組成と判断した。

LaFeO_3 系ペロブスカイト型酸化物では、Laサイトへはかなりの多量のアルカリ土類を添加できるが、 LaGaO_3 では、LaサイトへのSrの固溶限が比較的小さく、このため従来のSrとMg

Membrane thickness: 0.5 mm, Catalyst: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$.

Fig. 5 Oxygen Permeation Rate from Air to Ar through $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$

を添加した LaGaO_3 系ではLaサイトへは固溶限の20 mol% Srを添加したとき最も大きな酸素イオン伝導性が得られた。しかし、Feを添加した LaGaO_3 ではFeの添加量が40 mol% とかなり過剰であることから、LaサイトへのSrの固溶限が拡大することが期待できる。そこで、酸素透過速度のSr添加量依存性を再検討した。XRDではSr添加量40 mol% まではとくに第2相の生成に起因するX線回折ピークは認められず、Feの添加量が多くなるとLaサイトのSr固溶限が増加することがわかる。そこで、 $\text{LaGa}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ について、酸素透過速度のSr添加量依存性をさらに検討した。Fig. 5には $\text{LaGa}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ の酸素透過速度のSr添加量依存性を示した。伝導度は、Sr添加量の増加とともに増加し、30 mol% で最も高くなった後、さらにSrを添加すると、逆に低下した。これは、Srの固溶限が拡大したことで、Srの添加量を増加でき、酸素欠陥濃度を向上できるので、酸素イオン伝導度が向上したためと考えられる。1123 Kにおいて、いずれの組成も0.6~1.3 S/cmと良好な電気伝導度を示した。電気伝導度は全ての組成で酸素分圧の低下とともに一様に低下したので、主な電荷担体はホールであり、いずれの組成の試料もホール-酸素イオン混合伝導体であると考えられる。Fig. 5に明らかなように、Sr添加量の増加とともに酸素透過速度も増大し、30 mol% 添加時に最大となった。そこで、Sr添加量の増加により、酸素イオン伝導度が増加したので、酸素透過速度が増加したものと推定される。以上より、Sr添加量は30 mol% が酸素分離膜として最適組成であることがわかった。

Fig. 6には、最適組成と考えられる $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (LSGFと略記)の空気からAr中への酸素透過速度の膜厚の逆数に対する依存性を示した。酸素の透過の理論式はEq. (3)で表され、バルク拡散が律速のとき、酸素透過量は膜厚に逆比例することになる¹⁶⁾。

Membrane thickness: 0.5 mm, Catalyst: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$.

Fig. 6 Oxygen Permeation Rate from Air to Ar through $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ as a Function of a Reciprocal Number of Thickness

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT\sigma_e\sigma_i}{16F^2(\sigma_e + \sigma_i)t} \ln \frac{P_h}{P_l}$$

$$= 7.5 \times 10^{-5} \frac{T\sigma_i}{t} \ln \frac{P_h}{P_l} \quad (3)$$

ここで、 J_{O_2} : 酸素の透過速度、 R : 気体定数、 F : ファラデー定数、 T : 温度、 t : 板厚、 P_i : 酸素分圧、 σ_i : 酸素イオン伝導度、 σ_e : 電子伝導度。

Fig. 6 に示すように、LSGF での酸素透過速度は膜厚の逆数とともに低下し、理論式に従って原点を通る直線関係があることがわかる。そこで、酸素の透過はバルクの酸素イオンの拡散が律速しているとともに、測定における物理的な漏れはないことが明らかである。ところで、温度の低下とともに、直線関係の傾きが小さくなるので、973~873 K の低温では、塗布した触媒の酸素解離活性が十分でなく、膜表面での酸素の解離が律速になるものと考えられる。いずれにせよ、 CH_4 の部分酸化を行う 973 K 以上の高温では、酸素イオンのバルク拡散が酸素透過を律速していることがわかった。

Fig. 7 には、最適組成である LSGF の酸素透過速度の温度依存性を現在までに報告されている代表的な他の酸素透過膜材料の酸素透過特性と比較して示した。明らかなように Fe を添加した LaGaO_3 は、従来の研究で大きな酸素透過が可能なが知られている $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_3$ や SrCoO_3 系材料¹⁹⁾ と比べても十分高い酸素透過速度が得られ、酸素の透過速度は 1273 K で $100 \mu\text{mol}/\text{min cm}^2$ に到達した。一方、大きな酸素透過の報告されている SrCoO_3 系酸化物は低温ではブラウンミラライト型構造へ相転移するので、酸素透過速度は低下するが、LSGF は低温でも十分大きな酸素透過速度を有し、873 K においても酸素の透過速度は $20 \mu\text{mol}/\text{min cm}^2$ と従来知られている材料と比べると極めて大きな速度が得られることがわかった。これは LSGF がペロブスカイト型構造を有し、大きな酸素のイオン伝導を有するためと考えられる。そこで、この Fe を添加した LaGaO_3 系酸化物を酸素透過膜とした膜型反応器で CH_4 の部分酸化を検討

Fig. 7 Comparison of Oxygen Permeation Rate from Air to Ar through $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ with Those of the Conventional Mixed Conductors

Temperature: 1273 K, Membrane thickness: 0.5 mm, Air side catalyst: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, CH_4 partial oxidation catalyst: Ni.

Fig. 8 Effects of Fe Content in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Oxygen Permeating Membrane on CH_4 Conversion and on CO and H_2 Yield in CH_4 Partial Oxidation

した。

3.2. Fe 添加 LaGaO_3 系酸化物を酸素分離膜とした膜型反応器による CH_4 部分酸化

Fig. 8 に、酸素分離膜に Fe 添加 LaGaO_3 系酸化物を用い、1273 K において CH_4 の部分酸化反応を行った際の CH_4 転化率および CO、 H_2 収率の Fe 添加量依存性を示した。 CH_4 転化率は、Fe の添加量が増加するにつれ向上し、40 mol% Fe 添加時に最大になった。これは、Fig. 4 に示した酸素透過速度の Fe 添加量とほぼ一致した結果である。1273 K の CH_4 部分酸化反応では酸素の透過が反応の律速過程なので、Fig. 8 に示すように酸素の透過速度の向上とともに、 CH_4 転化率が向上したもの

Temperature: 1273 K, Membrane thickness: 0.5 mm, Air side catalyst: La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃, CH₄ partial oxidation catalyst: Ni.

Fig. 9 Effects of Sr Content in La_{1-x}Sr_xGa_{0.6}Fe_{0.4}O₃ Oxygen Permeating Membrane on CH₄ Conversion and CO and H₂ Yield in CH₄ Partial Oxidation

と考えられる。一方、Fe添加量が過剰になり、50 mol% になると酸素の透過が大きく低下するので、CH₄転化率も低下した。Fig. 4に示した空気からHe雰囲気への酸素の透過に比べると、CH₄部分酸化条件でのFe添加50 mol% 試料での酸素透過量の低下が著しくなった。これは電気伝導度の測定からFe添加量の増加とともに、ホール伝導が顕著になり、伝導度の酸素分圧依存性が顕著になることがわかっている。そこで、透過側のガスがHeからCH₄になり、酸素分圧が大きく低下することで、透過側の電子のキャリアー濃度が不足し、酸素イオンの移動が大きく抑制されたためと考えられる。いずれにせよ、40 mol% Fe添加LaGaO₃は広い酸素分圧差にわたって、酸素を透過できることがわかった。一方、Fig. 8に示すようにCH₄転化率と生成するCOおよびH₂の収率は一致しており、さらにCOに対するH₂の比が2であることと目視により炭素の生成がないことから、LaGaO₃系酸化物を酸素分離膜とする膜型反応器によるCH₄の部分酸化では、炭素析出を生じることなく、選択的にCOとH₂の合成反応が進行することがわかった。

Fig. 9には、1273 KでのCH₄部分酸化におけるCH₄転化率およびCO、H₂収率のSr添加量依存性を示した。先のFig. 5の結果に一致して、CH₄転化率および酸素の透過速度はSr添加量とともに増加し、Sr添加量30 mol%において最も高くなった。そこで、Srを30 mol%添加した試料がCH₄の部分酸化の条件においても最も大きな酸素の透過が可能であることがわかった。また、全ての組成でCOおよびH₂の収率はCH₄転化率にほぼ一致しており、CH₄の部分酸化反応が支配的に進行していることがわかった。以上より、CH₄の部分酸化の条件で、最も大きな酸素の透過速度が得られるのはLa_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃であることが明らかになった。Fig. 9に示すように、この組成のLaGaO₃系酸化物では1273 Kで厚さ0.5 mmという厚板を用いても、8 cm³/min cm²という従来になく大きな酸素の透過が可能であることが明らかになった。

Fig. 10には、La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃を酸素透過膜とした膜型反応器でのCH₄の部分酸化におけるCH₄転化率、CO、H₂収率の温度依存性を示した。温度の低下とともに酸素の透過速度が低下するので、CH₄転化率も温度の低下とともに低下し、1073 KではCH₄転化率は約15%と低くなった。また、温度の低下とともにCOおよびH₂の収率はCH₄転化率に比べると低下し、CO₂の収率が高くなった。H₂Oの定量は行っていないが、H₂収率がCH₄転化率に比べると低下することから、温度の低下とともにH₂Oの生成量も増加すると考えられる。CH₄の部分酸化ではCH₄の完全酸化反応が1次反応として進行し、その後、生成したCO₂とH₂Oによる逐次的な改質反応が進行するといわれている。これらの逐次的な改質反応は大きな吸熱反応であり、温度の低下とともに進行しにくくなるので、反応温度の低下とともに反応は1次反応のCH₄の完全酸化反応が支配的になるものと推定される。しかし、1073 Kにおいても主生成物はCOおよびH₂であり、酸素の透過速度も100 μmol/min cm²と比較的高い値が得られたので、LSGFを酸素透過膜として用いることで、1073 K程度の温度でも選択的にCH₄を部分酸化して合成ガスを得ることができると期待される。

先にも述べたようにCH₄の部分酸化へ応用される酸素透過膜は大きな酸素の濃度こう配下でも、分解することなく安定であることが要求される。そこでFig. 11には、1273 Kで数時間程度、反応を行った後のLSGFのXRDパターンを示した。反応後の試料は、試料片を用いて測定したので、X線回折ピーク強度が低下しているが、とくに新しいピークの出現は認められず、またLSGFからの回折ピークの回折角における変化も認められなかった。そこで、LSGFは十分に化学的な安定性を有しており、CH₄と空気という極めて大きな酸素分圧の異なる雰囲気においても安定であり、十分大きな酸素の透過が可能であることがわかった。また、反応後のLSGF膜のSEM観察でもクラックの発生は認められず、測定においてもN₂の漏れはほと

Fig. 10 Temperature Dependence of CH₄ Conversion, CO and H₂ Yields, and Oxygen Permeation Rate in CH₄ Partial Oxidation with a Membrane Reactor Using La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃

Fig. 11 XRD Patterns of La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃ before and after CH₄ Partial Oxidation

んどなかったことから LSGF は十分な耐還元性を有するものと考えられる。

4. 結 言

酸素透過能に優れ、CH₄ の部分酸化反応が進行する混合伝導体を開発することを目的として、Sr および Fe を添加した LaGaO₃ 系酸化物を酸素分離膜として用いた膜型反応器で CH₄ の部分酸化反応の基礎的検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 遷移金属 Co, Fe, Ni を添加した LaGaO₃ 系酸化物は従来の酸素分離膜と比較して酸素透過能が増大することが判明した。
- (2) 特に、40 mol% Fe 添加した LaGaO₃ 系酸化物は、1273 K におけるメタンの部分酸化反応でメタン転化率 42% を示し、ほぼ CO/H₂ = 1/2 の組成の合成ガスが高い収率で得られることが判明した。
- (3) La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃ は優れた耐酸化還元性を有し、CH₄/空気という大きな酸素分圧こう配下でもクラックを生じること

なく、安定に酸素を透過できることがわかった。

(4) La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃ を空気分離膜とする膜型反応器による CH₄ の部分酸化では、比較的簡単なプロセスで液体燃料への転換に適した組成である CO/H₂ = 2 の組成の合成ガスを与えるので、新しい CH₄ のアップグレーディングプロセスであることがわかった。

謝 辞

本研究は、通商産業省「液体燃料転換可能性調査事業」をもって(財)石油産業活性化センターが(社)石油学会に委託した研究事業、および文部省科学研究費補助金 (No.11102006 および No.13355032) の援助のもとに行われたものである。

References

- 1) Gradassi, M. J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 35 (1998).
- 2) Dissanayake, D., Rosynek, M. P., Kharas, K. C. C., Lunsford, L. H., *J. Catal.*, **132**, 117 (1991).
- 3) Hayakawa, T., Anderson, A. G., Shimizu, M., Suzuki, K., Takehira, T., *Catal. Lett.*, **22**, 307 (1993).
- 4) Lago, R., Bini, G., Pena, M. A., Fierro, J. L. G., *J. Catal.*, **167**, 198 (1997).
- 5) De Groote, A. M., Forment, G. F., *Appl. Catal.*, **A138**, 245 (1996).
- 6) Deutschmann, O., Schmidt, L. D., *AIChE J.*, **44**, 2465 (1998).
- 7) Ruiz, A. G., Aparicio, P. F., Baeza, M. B. B., Ramos, I. R., *Catal. Today*, **46**, 99 (1998).
- 8) Slagtern, A., Olsbye, U., *Appl. Catal.*, **A110**, 99 (1994).
- 9) Ruckenstein, E., Wang, H. Y., *J. Catal.*, **187**, 151 (1999).
- 10) Choudhary, V. R., Rajput, A. M., Pradhakar, B., *J. Catal.*, **139**, 326 (1993).
- 11) Tsai, C. Y., Dixon, A. G., Ma, Y. H., Moser, W. R., Pascucci, M. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1473 (1998).
- 12) Balachandran, U., Dusek, J. T., Maiya, P. M., Mieville, R. L., Kleefish, M. S., Udovich, C. A., Bose, A. C., *Ceram. Transactions*, **65**, 23 (1996).
- 13) Ma, B., Balachandran, U., Park, J. H., Segre, C. U., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1736 (1996).
- 14) Ishihara, T., Matsuda, H., Takita, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**,

- 3801 (1994).
- 15) Arikawa, H., Yamada, T., Ishihara, T., Nishiguchi, H., Takita, Y., *Chem. Lett.*, 1257 (1999).
- 16) Ishihara, T., Furutani, H., Honda, M., Yamada, T., Shibayama, T., Akbay, T., Sakai, N., Yokokawa, H., Takita, Y., *Chem. Mat.*, **11**, 2081 (1999).
- 17) Ishihara, T., Yamada, T., Arikawa, H., Nishiguchi, H., Takita, Y., *Solid State Ionics*, **135**, 631 (2000).
- 18) Tsuruta, Y., Todaka, T., Nishiguchi, H., Ishihara, T., Takita, Y., *Electrochem. Solid State Lett.*, **4**, E13 (2001).
- 19) Kusaba, H., Sakai, G., Miura, N., Yamazoe, N., "Solid-State Ionics Devices," *Electrochem. Soc., Proc.*, (1999), Vol.99-13, p.76.

要 旨

Fe, Sr 添加 LaGaO₃ 系酸化物を酸素分離膜に用いた膜型反応器による CH₄ 部分酸化反応

石原 達己^{†1)}, 鶴田 祐子^{†1)}, 戸高 利恒^{†2)}, 西口 宏泰^{†1)}, 滝田 祐作^{†1)}

^{†1)} 大分大学工学部応用化学科, 870-1192 大分市旦野原 700

^{†2)} 大分大学大学院工学研究科物質生産コース専攻, 870-1192 大分市旦野原 700

Sr および Fe を添加した LaGaO₃ 系酸化物からなるホール-酸素イオン混合伝導体を空気分離膜とする CH₄ の部分酸化反応について検討した。空気から Ar 中への酸素の透過速度の検討から, La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃ が最も大きな酸素の透過速度が得られることがわかった。CH₄ の CO, H₂ からなる合成ガスへの部分酸化に Fe 添加 LaGaO₃ 系酸化物を空気分離膜とする膜型反応器で行ったところ, CH₄ 転化率は酸素透過速度に一致して, La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃ を空気分離膜とすると, 最も大きな酸素

透過速度が得られることがわかった。そこで, この La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O₃ は広い酸素分圧下にわたって安定に酸素透過が可能であるとともに, 1273 K で, 厚さ 0.5 mm という厚板を用いても, 8 cm³/min cm² という従来になく大きな酸素の透過が可能であることが明らかになった。また, 反応後の空気分離膜の XRD では膜にはとくに大きな変化はなく, この Fe を添加した LaGaO₃ が優れた酸素透過特性を有することがわかった。