●特集 安全・安心社会をささえる膜技術：地球の温暖化を防ぐ

膜反応器

伊藤直次

宇都宮大学 工学部 応用化学科 〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7-1-2

Membrane Reactors

Naotsugu Itoh

Department of Applied Chemistry, Utsunomiya University

For fossil energy and natural resource saving, innovations with chemical processes should be required. Membrane reactors, which will be able to enhance chemical reactions with higher selectivity and therefore to minimize the process energy requirement, have great potentials to establish new processes and improve present processes.

Key words : membrane reactor / catalytic membrane / equilibrium shift / high selectivity

1. はじめに

1980年代半ば頃より、セラミックスや金属の無機系膜の開発も進み、高分子材料では困難な反応分離・制御の分野へ膜技術が活躍の場を拡げつつある。それが膜反応器であるが、きっかけはオイルショック後の新エネルギー開発プロジェクト（当時通産省工業技術院）の1つである熱化学法水素製造技術開発にあった¹⁾。すなわち原子炉の高温熱源を利用して数個の無機化学反応を組み合わせることで水を分解して水素を得るというものである。その中に硫化水素やヨウ化水素の分解によって水素を発生させる反応が含まれるが、平衡制約が強く、脱平衡化によって反応の促進を図るために膜反応器が取り上げられた。当時はクヌッセン選択性の多孔質膜管が使用された。以来、省エネルギー技術、新プロセス技術として反応対象や新たな操作原理を拡げながら進化して来ている。

2. 化学プロセスへの膜技術の導入効果

一般に化学プロセスでは、反応が平衡制約を受けるため単流では到達反応率に限界がある。あるいは副反応による選択性低下を抑制するために反応率を低く抑えることも意図的になされている。よって反応操作に引き続いて分離操作が逐次的に行われるが、それは反応条件と蒸留に代表される分離操作の条件が大きく異なるため、温度・圧力の上下に伴って大きなエネルギーロスを生じる。そこで、化学反応と分離を同時並行して行うことができれば良いのだが、幸いなことに無機膜は反応装置内に導入して連続操作することが可能である。すなわち期待される主な効果は、1) 生成物分離・精製とそれに伴う反応平衡移動（脱平衡化）、2) 反応物の供給速度の制御による反応の選択性向上

（高選択化）、3) 触媒膜化による特異的な反応の実現（触媒膜法）である。

2.1 脱平衡化の例

水素が生成する反応を取り上げた例がほとんどである。これは、水素が最も軽い分子で対象となりやすく、多孔質のシリカ、アルミナあるいはカーボン膜やパラジウム系金属膜という水素透過選択性を有する分離膜材料の開発が進んだことが大きな要因である。最近では、水蒸気改質反応は炭化水素からの水素製造用、脱水素反応は水素貯蔵材料からの水素取り出し用、分解反応は原子力利用水素製造用として水素分離膜を利用した膜反応器が検討されている²⁾。

液相反応への間接的利用として、エステル化反応槽内の気相に蒸発した水蒸気を親水性ゼオライト膜を用いて分離して脱平衡化を実現している。

2.2 高選択化の例

反応には副反応がつきものであるが、目的物をより選択的に得るには副反応を抑制する必要がある。選択性向上策としての膜反応器の利用法をFig. 1に示した。

a) 例として、膜を介してメタンの酸化反応を行うことで、完全酸化を回避して部分酸化で止めて合成ガス（CO + H₂）を得る手法が検討されている³⁾。膜材料としては、固体電解質や混合イオン伝導体が用いられ、膜は酸素供給と表面反応場の提供の役割をする。

b) 例は、脱水素反応において生成する水素が原料の水素化分解を引き起こし選択性を下げるのを防ぐというものである。元来水素分離によって脱平衡化を促進すると同時に、水素化分解も抑制しているという点で膜反応器のより効果的な利用法⁴⁾と言える。

Fig. 1 Typical reaction schemes realized by membrane reactors.

2.3 触媒膜法の例

分離膜の特異な機能や反応場所を限定することで, Fig. 1 に示したような新たな反応方法が提案されている。

c) 例では, 改質ガス (H_2 , CO_2 , CO) から濃縮水素を得る方法として, 孔内に触媒担持した多孔質膜で水素分離をしながら CO の CO_2 への選択酸化を行っている⁵⁾。透過水素中の CO 濃度を削減する手法として, CO の細孔通過に要する時間が水素よりも長くなることで CO_2 への転換を助長し, その一方で水素の酸素酸化のチャンスを減らすというものである。水素分離と CO 転換反応を同時に行う触媒膜法である。

d) 例では, パラジウム膜を透過する水素が原子解離することに着目し, 透過膜面上で活性な水素と酸素分子とから酸素ラジカルを発生させる。その原子状酸素がベンゼンに付加しフェノールが得られるというものである。水素解離透過性と触媒機能を同時に利用する触媒膜法である⁶⁾。

3. 膜反応器開発事例

1990年代には金属, セラミックス系の素材が取り上げられて, その作製技術や気体分離の性能向上に関する研究開発が進んだ。このような無機膜の登場が, 膜を単に分離・精製の機能だけにとどまらせることなく, 新たに反応場への応用に道を開き, 以下の例のように開発段階へと進んでいる。

3.1 膜支援型反応器

反応平衡の制約すなわち一定の圧力と温度の条件下では反応は完結せずに数十%, 場合によっては数%以下にとどまることもある。エステル化反応も50%前後で止まるが, 生成物の水を連続的に分離除去すれば反応を可及的に進め

ることができる⁷⁾。三井造船では, 耐酸性に優れ水選択透過性の大きいゼオライト膜を酢酸のエステル化反応の気相部に組み込んだ“膜支援型反応器”によって, 反応を促進してほぼ完結させることができることを示している。

3.2 メンブレンリフォーマー

水素は2次エネルギーながらクリーンかつ再生可能な燃料としてかねてより注目されており, 近年では燃料電池用として高純度水素への要求が高い。水素の作り方にはいろいろあるが, 技術的に完成度が高く即対応ができるのは, 石油や天然ガスを原料に水蒸気改質して水素を得る方法であろう。ただし, この水蒸気改質反応も上例と同様に平衡の制約がある。加えて, 高純度な水素を供給する必要がある。これら2つの要件を同時に満たすのが, 金属のパラジウム箔を水素分離膜に用いる膜反応器である。パラジウム膜は水素を原子状に解離してから透過させるので, 透過水素の純度は極めて高い。東京ガスでは, 自動車用水素供給ステーション向けに膜反応器 (Membrane Reformer) の開発に取り組んでいる⁸⁾。この反応器には, パラジウム合金を0.02 mm以下に圧延して長さ46 cmの鞘状枠の両面に溶接した基本膜が200本強組み込まれ, 都市ガスを原料にして, $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の水素を得ている。

4. 膜反応プロセスと循環型社会

膜技術の進展は目覚しく, 目的の反応に対して必要な機能を付与した膜との組み合わせによっては, 従来では成り立たなかった反応プロセスや不可能であった反応を実現できるようになるであろう。そうしたアイデアが新規な機能膜開発のニーズとなって, 膜反応器の発展につながることもなる。

反応制御技術としての膜反応プロセスは省資源, 省エネルギーに寄与するものである。将来の資源・エネルギーが循環する製造—利用—再資源化の社会を築くための1つのテクノロジーとして進化していくことが望まれる。

文 献

- 1) Dokiya M, Kameyama T, Fukuda K: *DENKI KAGAKU*, **45**, 701 (1977)
- 2) 伊藤直次: 膜, **30**, 38 (2005)
- 3) Itoh N, Xu WC, Hara S: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 6576 (2003)
- 4) 栗村英樹, 原田 亮: 膜, **29**, 265 (2004)
- 5) 草壁克己, 外輪健一郎, 長谷川泰久: 分離技術, **34**, 9 (2004)
- 6) Itoh N, Niwa S, Mizukami F, Inoue T, Igarashi A, Namba T: *Catal. Commun.*, **4**, 243 (2003)
- 7) 喜多英敏, 田中一宏: 分離技術, **33**, 99 (2003)
- 8) Yasuda I, Shirasaki Y, Tsuneki T, Asakura T, Kataoka A, Shinkai H, Yamaguchi R: *Proceedings of 15th World Hydrogen Energy Conference, Yokohama* (2004)

(Received 12 September 2005;

Accepted 12 November 2005)