●特集 人工膜ミニシンポジウム：水素製造のための膜分離技術の進展

ゾルーゲル法によるシリカ水素分離膜の進展

都留稔了

広島大学 大学院工学研究科 物質化学システム専攻 〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

Recent Development of Hydrogen Separation Membranes Prepared by Sol-Gel Processing

Toshinori Tsuru

Department of Chemical Engineering, Hiroshima University
1-4-1 Kagami-yama, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan

Microporous silica membranes prepared by the sol-gel method are reviewed. Silica membranes having hydrogen permselectivity are expected to be in use for steam reforming of methane, which requires high permselectivity and hydrothermal stability at high temperatures. In the overview of recent development of microporous silica membranes regarding substrates, intermediate layers, and separation layers, the improvement of hydrothermal stability of amorphous silica by incorporating metal elements such as Ni and Co was emphasized. A catalytic membrane which has separation and reaction ability is also reviewed.

Key words : review / hydrogen separation / sol-gel / silica / catalytic membranes

1. はじめに

水素は燃焼によって二酸化炭素を発生しない唯一の燃料ガスであり、さらには燃料電池の原料ガスとして高効率で電気エネルギーへ変換可能である。水素製造プロセスへの膜分離の応用が期待されており、膜分離と反応をひとつのユニットで行う膜型反応器（メンブレンリアクター）において水素選択性分離膜を用い水素を選択的に引き抜くことによって、平衡を生成物側にシフトすることで反応温度の低温化や分離プロセスの簡略化が可能となる。高温で使用可能な無機膜は膜型反応器への応用に適しており、これまでに無機膜に関する特集号^{1~3)}が組まれている。ここでは、ゾルーゲル法による水素分離膜、および水蒸気改質反応による水素製造プロセスへの応用のためのシリカ触媒膜の進展について紹介する。

2. ゾルーゲル法による水素分離膜の進展

水素分離膜は、膜構造から多孔質膜と非多孔質膜に大別される。非多孔質膜の代表例であるPd膜の分

離原理は水素ガスの溶解拡散によるため、原理的には水素だけが膜透過できる。一方、シリカやゼオライト膜に代表される多孔質無機膜の分離原理は分子篩である。アモルファスシリカは結晶よりも疎な構造を有し、ヘリウム、水素など小さな気体分子はアモルファスシリカネットワークを透過することが知られている。特に、高温では気体透過性が向上し、高分子膜に匹敵する透過係数を有する。このアモルファスシリカ膜は、機械的強度を有する支持体の上にCVD法、ゾルーゲル法などによって薄膜で製膜されている。

ゾルーゲル法による水素分離膜に関する開発項目について、膜構造と素材をTable 1にまとめた。水素分離膜の支持体としては、 α アルミナ、ステンレススチール (SUS)、陽極酸化アルミナが報告されているが、ほとんどの研究では細孔径0.1~1 μ m程度、外径3~10mmの α アルミナ管状膜が使用される。SUS支持体はモジュール化する際の接合が容易であることから基材として採用されているが、細孔径が比較的大きいこと、熱膨張率が大きいこと、さらに水素による還元が問題となり、コロイダルSiO₂や γ

Table 1 Summary of hydrogen separation membranes prepared by the sol-gel process

structure	Material and pore size
Support	material: α -alumina, SUS, anodic alumina configuration: flat, tubular, module pore size: 0.1–1 μm
Intermediate layer	material: γ -alumina, colloidal silica, Ni-particle, mesoporous silica, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ pore size: several nm
Separation layer	silica (silica, metal-doped silica (Zr, Ni, Co, Sc, Al etc.)) ZrO_2 (noble metal ZrO_2) Non-oxide (silicone nitride, silicone carbide)

アルミナによる中間層の形成が必要となる⁴⁾。また、実用性を考えると、膜モジュールの製膜技術の開発も重要であり、ゾルゲル法で膜バンドルごとコーティング可能⁵⁾ などが示されている。

細孔径0.1～1 μm 程度の支持体に直接シリカゾル溶液をコーティングすることで、オングストローム細孔を有する分離層を形成することは難しく、また厚膜となり透過係数が低下することから、中間層の形成が通常行われる。最も一般的に用いられる γ アルミナはペーマイトゾルのコーティング・焼成によって作製される。細孔径は焼成温度に依存しているものの、500～600 $^{\circ}\text{C}$ 焼成で4～5nm程度の細孔径を有し、また製膜性にも優れる。高温水蒸気存在下での安定性が乏しいといわれているが、P, Laなどの異種金属のドーピング、高温焼成⁶⁾ が安定性に有効であるとされる。耐水性に優れるジルコニアとの複合酸化物 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ など中間層として有望である⁷⁾。高透過流束を得るために、中間層を多層に形成することが有効であり、80 nmの α アルミナ支持体に、 γ アルミナ、メソポーラスシリカ、およびシリカ膜とすることで、高い水素透過率を得ることができるとした⁸⁾。

気体分離性を有するシリカ膜は、最終コーティング層として中間層上に製膜される。シリカゾルには、TEOSが3次的に重合し球状構造のコロイドゾル、および線状構造を有するポリマーゾルがある。気体分離にはより小さな細孔径を与えるポリマーゾルが用いられており、テトラエトキシシラン (TEOS) を酸性触媒下エタノールなどの溶媒中で加水分解することで得られる^{8～11)}。中間層にコーティング後、400～600 $^{\circ}\text{C}$ で焼成することで、シリカ分離層を得る。シリカ源としては、TEOS以外にメチルトリエトキシシラン^{12, 13)}、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン¹⁴⁾ などのシランも使用されており、細孔形成の際の鋳型、および残存炭素による膜安定性の向上に有効であると報告されている。

Fig. 1 Gaseous permeances of silica membranes before and after hydrothermal treatment (HT) at 500 $^{\circ}\text{C}$ and $\text{H}_2\text{O} = 50\text{kPa}$ for 9hr.

多孔質シリカ膜を水素製造に用いる際の最も大きな問題点は、高温水蒸気存在下での安定性である。Fig. 1には、シリカ膜の気体透過率の温度依存性の一例を示す¹⁵⁾。ヘリウムや水素のようなサイズの小さな分子に対しては高い透過率を示し、温度とともに増加する活性化拡散の傾向を示す。一方、比較的大きな分子である窒素に対しては小さな透過率を示し、温度とともに一定あるいは減少する Knudsen 拡散の傾向を示した。これは水素やヘリウムはアモルファスシリカのシリカネットワークの微細孔を透過し、窒素は粒界やピンホールなど比較的大きな細孔部分を透過したためと考えられる。図には高温水蒸気処理後（処理条件：500 $^{\circ}\text{C}$ 、水蒸気圧 50kPa、9時間）の透過率もあわせ示すように、透過率は大きく低下した。高温水蒸気下では、アモルファスシリカネットワークのシロキサン結合の分解・再結合などが起こり、シリカネットワークが緻密になってゆくと考えられる。このシリカ膜の高温水蒸気安定性の向上のために、アモルファスシリカへの異種元素の添加^{7, 16, 17)}、さらには非シリカ系水素分離膜の開発が行われている。ニッケルドープシリカゾル (Si / Ni = 4/1 – 1/1) が、TEOSを $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ とともに加水分解することで調製された。このゾルを細孔径数 nm の $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 中間層にホットコーティングすることで、Ni ドープシリカ膜が作製された。Fig. 2に示す⁷⁾ ように、水蒸気圧を 90, 300, 400kPa と増加しても、He,

Fig. 2 Time course of permeances of a Ni-doped silica membrane at steam partial pressure of 90 ~ 400kPa and 500 °C.

Fig. 3 Permeability ratio of H₂/H₂O as a function of He/H₂ (silica membranes, 500 °C).

H₂, N₂透過率はほとんど変化せず経時的に安定した値を示すことが見出された。焼成雰囲気が必要であることも明らかとされており、水蒸気存在下 (90 kPa) で高温 (650 °C) 焼成することで、耐水蒸気性が向上することが見出されている。異種金属元素との複合化シリカ膜は、シリカ膜に比べて水素／水蒸気透過係数比は向上することが示されている¹⁶⁾。

シリカへの金属元素の添加法によって、異なる透過性能を示す場合が示されている。過酸化水素触媒下でTEOSを加水分解し、Ni, Coなどを硝酸塩として金属元素を添加した場合、水素はヘリウムよりも高い透過性を示す¹⁸⁾。この水素に対する高選択透過性はシリカ中に分散した金属元素との可逆吸着によるとし、金属元素添加によって分子篩から金属膜に類似した透過機構へと変化する。今後の製膜法として注目される。

高温水蒸気下での安定性の向上に、非シリカ系水

Fig. 4 Schematic structure of catalytic membranes with mono-modal structure (a) and bimodal structure (b).

素分離膜が提案されている。ジルコニア膜は耐水蒸気性を有するとされており、イットリウムを添加することでミクロポーラ化したジルコニア膜に白金などの貴金属を担持することで、透過性の向上が可能であるとした¹⁹⁾。また、窒化珪素²⁰⁾、炭化珪素⁶⁾など非酸化物を用いた水素分離膜も開発されており、耐水蒸気性の向上が報告されている。

水素製造のためのメタン水蒸気改質反応に膜型反応器を適用する際は、原料成分のメタン、水蒸気、および反応成分の水素、一酸化炭素、二酸化炭素の透過性を把握することは非常に重要である。メタン、一酸化炭素、二酸化炭素は窒素とほぼ同じサイズ (動的分子径 N₂ 3.6 Å, CH₄ 3.8 Å, CO 3.76 Å, CO₂ 3.3 Å) で比較的大きな気体分子であるが、水蒸気は水素と同様に小さな分子径 (H₂O 2.65 Å, He 2.6 Å, H₂ 2.89 Å) を有する。水蒸気の透過率の測定に際しては、水蒸気は凝縮しやすいため、測定には注意が必要となる。Fig. 3にシリカ膜における水素／水蒸気の透過係数比とヘリウム／水素の透過係数比の関係を示す¹⁵⁾。He/H₂透過係数比はアモルファスシリカの緻密性の尺度となるが、緻密性が増すにつれて水素／水蒸気透過係数比も増加する。これは水蒸気もアモルファスシリカネットワークを透過しているからと考えられる。

3. ゾルーゲル法によるシリカ系触媒膜の進展

分離機能性を有する膜を反応と組み合わせると、

Fig. 5 Methane conversion as a function of CH₄ feed flow rate (Feed pressure = 100 kPa, permeate pressure=20 kPa ; S/C = 3 ; curves are calculated).

膜型反応器を構築することが可能となり、化学プロセスのコア部分である反応と分離を同時に行うことが可能となる。装置構成が簡単となるだけでなく、膜分離と反応の組み合わせにより反応率の向上・中間生成物の選択性向上などが期待できる。分離膜自体が触媒反応活性を有する触媒膜の場合、充填層型膜反応器よりもコンパクトな膜反応器となることが期待される。水素分離膜を用いたメタン水蒸気改質の膜型反応は主にパラジウム膜が用いられており、多孔質膜を用いたメタン改質反応の例は限定される^{16, 21 ~ 25}。

これまでに種々のタイプの触媒膜が提案されているが、Fig. 4 (a) に示すような膜支持体に触媒を担持したシリカ触媒膜が開発されている^{15, 23}。まず、管状 α -Al₂O₃ 支持体に硝酸ニッケル水溶液を用いて Ni 触媒を担持して触媒膜支持体とし、シリカあるいはシリカーニッケルコロイドゾルを用いて水素分離層を作製し触媒膜を得る。水蒸気改質反応における水素収率、メタン反応率の供給メタン流量依存性を Fig. 5 に示す。引拔を行わない場合、メタン反応率はほぼ平衡値を示した。引拔を行った場合、メタン供給流量の減少に伴い、メタン反応率は増加した。供給メタン流量が少なくなるとともに、膜によって引抜かれる水素の割合が増大するためである。水素収率は3程度に達し、メタン反応率は平衡反応率である 0.4 を大きく超えて約 0.8 にも達した。なお、図中の曲線は、膜透過特性を用いたシミュレーションを示

Fig. 6 Methane conversion as a function of CH₄ feed flow rate (a) flow-through type, (b) catalytic wall type (500 °C, Steam/ methane = 3, Feed pressure = 100 kPa).

すが、実験値は比較的良好にシミュレーションと一致している。

Fig. 4 (a) に示すように、触媒を膜支持体細孔に担持した触媒膜はコンパクトではあるが、このタイプの触媒膜では触媒担持量は支持体細孔で決定され、触媒活性が膜性能に対して十分でない可能性がある。そこで、Fig. 4 (b) に示すように、膜支持体細孔内にメソ孔を有する担体を担持した後に、触媒を担持した二元細孔構造（バイモーダル構造）を有する膜支持体も提案されている²⁵。バイモーダル構造は、マクロ孔での高ガス拡散性とメソ孔での高触媒分散性が期待される。Fig. 6 に水素分離層を担持していない Ni/ α -Al₂O₃（モノモーダル触媒膜支持体）と Ni/ Bimodal（バイモーダル触媒膜支持体）を用いて、原料ガスを触媒膜支持体に全量透過させる全透過反応、

および支持管外表面をシールし、原料を全量支持管内側に供給する全非透過反応によって触媒膜支持体を評価した結果を示す²⁵⁾。Ni/ α -Al₂O₃ではCH₄流量の増加とともに反応率は低下したが、Ni/Bimodalでは供給メタン流量40 μ mol/s程度まではほぼ平衡反応率を示した。以上のことから、Ni/Bimodal触媒膜支持体はNi/ α -Al₂O₃触媒膜支持体に比べ、高い触媒性能を有していることが示され、触媒膜への応用が期待される。

4. まとめ

ゾルーゲル法による水素分離を目的とするシリカ多孔質膜の作製について、最近の研究を中心として紹介した。シリカはパラジウムなどの金属膜にはない特性を有することから、今後はより高い水素選択透過性、および高温水蒸気存在下での安定性を有するシリカ膜の開発が期待される。非シリカ系多孔質膜による水素分離も興味深い。また、分離機能と触媒反応機能を有する触媒膜は、今後の一層の研究の発展が期待される。水素を効率的に製造するためには高選択透過性を有する分離膜や触媒膜は必要不可欠であり、膜および触媒膜の設計指針、膜作製プロセス、さらには正確な透過性評価に関する研究を進めてゆく必要がある。

文 献

- 1) Special issue on Inorganic Membranes, *Membrane*, **19**, 146-211 (1994)
- 2) Special issue on Inorganic Membranes, *Membrane*, **23**, 50-86 (1998)
- 3) Special issue on Hydrogen separation, *Membrane*, **30**, 2-45 (2005)
- 4) Lee D-W, Lee Y-G, Sea B, Ihm S-K, Lee K-H : *J. Membr. Sci.*, **236**, 53-63 (2004)
- 5) Yoshino Y, Suzuki T, Nair B, Taguchi H, Itoh N : *J. Membr. Sci.*, **267**, 8-17 (2005)
- 6) Ciora R, Fayyaz B, Liu P, Suwanmethanon V, Mallada R, Sahimi M, Tsotsis T : *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4957-4965 (2004)
- 7) Kanezashi M, Asaeda M : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **38**, 908-912 (2005)
- 8) Zivkovic T, Benes N, Blank D, Boumeester H : *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **31**, 205-208 (2004)
- 9) Vos RM, Verwij H : *Science*, **279**, 1710-1711 (1998)
- 10) Tsai CY, Tam SY, Lu Y, Brinker CJ : *J. Membr. Sci.*, **169**, 255 (2000)
- 11) Lee DW, Sea B, Lee KY, Lee KH : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3584 (2002)
- 12) Ramman NK, Brinker CJ : *J. Membr. Sci.*, **105**, 273-279 (1995)
- 13) Duke M, Diniz da Costa J, Lu G, Petch M, Gray P : *J. Membr. Sci.*, **241**, 5-333 (2004)
- 14) Kusakabe K, Shibao F, Zhao G, Sotowa K, Watanabe K, Saito T : *J. Membr. Sci.*, **215**, 21-326 (2003)
- 15) Tsuru T, Yamaguchi K, Yoshioka T, Asaeda M : *AIChE J.*, **50**, 2794-2805 (2004)
- 16) Kanezashi M, Asaeda M : *J. Membr. Sci.*, **271**, 86-93 (2006)
- 17) Yoshida K, Hirano Y, Fujii H, Tsuru T, Asaeda M : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **34**, 523-530 (2001)
- 18) 岩本雄二 : *Membrane*, **29**, 258-264 (2004)
- 19) Shibao F, Jeong BH, Hasegawa H, Sotowa K, Kusakabe K : *Sep. Sci., Tech.*, **39**, 1259-1265 (2004)
- 20) Iwamoto Y, Sato K, Kato T, Inada T, Kubo Y : *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 257-264 (2005)
- 21) Tsotsis T, Champagnie AM, Vasileiadis SP, Ziaka ZD, Minet RG : *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 397-422 (1993)
- 22) Prabhu AK, Oyama T : *J. Membr. Sci.*, **176**, 233-248 (2000)
- 23) Tsuru T, Tsuge T, Kubota S, Yoshida K, Yoshioka T, Asaeda M : *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 3721-3736 (2001)
- 24) Kurungot S, Yamaguchi T, Nakao S : *Catal. Lett.*, **86**, 273-278 (2003)
- 25) Tsuru T, Shintani H, Yoshioka T, Asaeda M : *Appl. Catal. A-Gen.*, **302**, 78-85 (2006)

(Received 11 July 2006 ;

Accepted 19 July 2006)

著者略歴

都留 稔了 (つる としのり)

1983年3月 東京大学工学部化学工学科卒業

1985年3月 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了

1987年10月 東京大学工学部 助手

1995年4月 広島大学工学部 助教授

2006年4月 広島大学大学院工学研究科 教授