水素分離シリカ膜を搭載した水素製造膜反応器

赤松憲樹*・中尾真一

工学院大学 工学部 環境エネルギー化学科
〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1

Membrane Reactors for Hydrogen Production with Hydrogen-selective Silica Membranes

Kazuki Akamatsu* and Shin-ichi Nakao

Department of Environmental and Energy Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University
2665-1, Nakano-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015, Japan

A membrane reactor is a system that integrates “reaction” with catalysts and “separation” with membranes. As reaction and separation occur simultaneously in a membrane reactor, the endothermic equilibrium reactions, such as hydrogen production reactions, can be shifted forward beyond the thermodynamic equilibrium by extracting one of the generated components, hydrogen in this case, from the reaction system using a membrane. Actually, there are many reports and ideas concerning the development of membrane reactors for hydrogen production from dehydrogenating organic chemical hydrides such as cyclohexane or methylcyclohexane, decomposing hydrogen sulfide, or steam reforming of hydrocarbons. However, most membrane reactors have been developed using palladium or its alloyed membranes due to their unique separation mechanism and excellent hydrogen-selective performance. Recently, there are some reports on the hydrogen-selective silica membranes that match palladium-based membranes in hydrogen permeance and in hydrogen selectivity. In addition, some fundamental studies on the membrane reactors using the hydrogen-selective silica membranes with such excellent hydrogen-selective performances have also been reported. In this review, recent progresses on the membrane reactors for hydrogen production equipped with hydrogen-selective membranes, especially amorphous silica membranes, are described.

Key words : membrane reactors / silica membranes / equilibrium shift / hydrogen / high purity / organic chemical hydrides / hydrogen sulfide / hydrocarbons / steam reforming / chemical vapor deposition

1. はじめに

膜反応器 (メンブレンリアクター) とは, 反応と分離を同時に行い, 効率的に目的物を得る反応器システムのことである^{1~4)}. 下排水処理技術として近

年注目を集めている膜分離活性汚泥法 (Membrane Bioreactor, MBR) や, 発酵槽に微生物を担持した膜を浸漬し発酵と同時に生成物と原料を分離するバイオリアクターなども膜反応器の1種と言えるが, 本総説では気相系の平衡反応, とくに水素製造反応系に膜を組み込み, 平衡シフトを実現し高効率な水素製造を主目的とした膜反応器に焦点を絞る. 水素製造のための膜反応器では, Fig. 1に示すように, 水素のみを選択的に透過させる分離膜を反応器内に搭載することで, 水素製造反応と同時に水素の分離・精

* Corresponding Author
Tel: 042-628-4584
Fax: 042-628-4542
E-mail: akamatsu@cc.kogakuin.ac.jp

Fig. 1 Conceptual illustration of membrane reactors for hydrogen production.

製を行い、これと同時にル・シャトリエの法則に説明されるように、水素が選択的に引き抜かれることにより平衡反応を生成物側にシフトさせ、転化率を向上させることが可能となる。すなわち水素製造反応において、熱力学的制約を超える高転化率を実現し、反応温度を低下させることができるだけでなく、後段に新たな分離プロセスを配することなく高純度の水素を製造することができる。現在までに、様々な水素製造反応系に対する膜反応器の研究開発報告例があるが、本稿では有機ハイドライド脱水素反応系への適用を中心に解説し、その後、他の反応系への適用例についても簡単に紹介する。

2. 水素製造膜反応器に搭載するための水素分離膜

膜反応器の性能を決めるキーコンポーネントの1つは、言うまでもなく「膜」である。水素分離膜としては、ポリイミドをベースとするポリマー系^{5~7)}、パラジウムをベースとする金属系^{8~10)}、シリカなどのセラミック系^{11~14)}の3種類が考えられる。しかし、ポリマー系の水素分離膜は高温では使用できない。水素貯蔵材料からの水素放出温度を150℃以下に低減し車載などを実現したいという要請があるが、仮に膜反応器を用いてこの程度まで反応温度を低下させることができれば、ポリマー系の水素分離膜の使用可能性も多少見えてくる。しかし、現時点ではそのような水素製造反応系は提案されておらず、難しい。パラジウム系金属膜は、「溶解拡散機構」という特異な水素分離メカニズムを特長とし、水素透過率・水素分離係数のいずれもきわめて高く、性能が良いことから多くの研究がなされてきた。現在も水素分離膜の研究開発の主流はパラジウム系金属膜であり、水素製造膜反応器開発例もパラジウムをベースとした金属系の水素分離膜を搭載したものが多い。東京ガスの千住水素ステーションにおける膜反応器を用いた高純度水素製造の実証試験など成果も着実にあがっている。しかしパラジウムは埋蔵量の極めて少ない貴金属である。パラジウムの国別供給シェアは

ロシアと南アフリカで8割以上となっているが、この供給も安定的なものでなく価格変動が大きい。また総需要の6割以上が先進国での自動車触媒と電子・電気部門に集中しており、2050年には現有埋蔵量を使い切るとの予想もある。水素社会構築の必要性が叫ばれている昨今、水素分離膜の需要はますます大きくなっていくことが容易に予想されるが、パラジウム系金属膜でこれにすべて応えるのは難しいと言えよう。また有機ハイドライド脱水素反応系など、200~300℃程度の低温領域での膜反応器使用を考える場合、パラジウムには水素脆化という問題も生じる。これに対しセラミック系多孔膜は、細孔より小さい分子のみを透過させるという「分子篩機構」により水素分離能を発現する。室温から600℃程度の高温領域まで安定した分離性能を示し、水素脆化という問題も起こり得ない。またコスト面でも金属系水素分離膜より有利であると考えられている。しかし、セラミック系の水素分離多孔膜を搭載した水素製造のための膜反応器の開発例はそれほど多くないのが現状である。

分子篩機構により水素分離を行うセラミック系多孔膜は、シリカをベースマテリアルとしたものが多い。膜反応器に搭載する場合も水素分離膜に求められる性能は、高い水素透過率と高い水素選択性の両立である。一般に水素透過率が大きいほど水素引き抜き効果が大きくはたらくため平衡シフトによる高転化率の達成に有利である。加えて、単位膜面積あたりの水素製造速度を向上させることができる。換言すると、装置の小型化が実現可能となる。また水素選択性が大きいほど高純度の水素を得ることができる。このためには細孔径が、水素の大きさより大きく、水素以外の分離対象気体種の大きさよりもわずかに小さい、という膜細孔構造が望まれる。シクロヘキサンーベンゼン系の有機ハイドライド脱水素反応系への適用を例にすると、水素、シクロヘキサン、ベンゼンのkinetic diameterはそれぞれ0.289 nm, 0.60 nm, 0.59 nmであるから¹⁵⁾、細孔径としては0.55 nm程度の膜が最も適していると言える。水素分離シリカ膜についても、研究開発が始まった当初は、水素と窒素を効率的に分離可能な、0.3 nm程度の細孔を有する膜の報告例が多かったが、近年では草壁・諸岡らのグループ^{16, 17)}、赤松・中尾らのグループ¹⁸⁾による、シリカプレカーサーの化学構造に着目した細孔径拡大制御技術も報告されており、それぞれの水素製造反応系に相応しい水素分離シリカ膜の開発も可能となりつつあり、膜反応器への搭載も検討されつつある。

3. 有機ハイドライド脱水素反応系への適用

3.1 反応系の意義

有機ハイドライドとは水素を共有結合により取りこんだ芳香族化合物のことであり、脱水素反応により水素供給が、水素添加反応により水素貯蔵が可能となる、水素キャリアとして最も期待されているものの1つである。他の水素キャリアと比較して、高い水素貯蔵密度が実現でき、また一般に常温常圧で液体であるため（ナフタレンを除く）、取扱いが容易で既存のインフラが利用できる、といった利点が挙げられる。ガソリンの取扱いに対する安全性については日本に限らず世界中でコンセンサスが取れていると言ってよいが、有機ハイドライドはガソリンとほぼ同等に取扱うことができる。有機ハイドライドの代表的な系は以下の3つであり、いずれも平衡吸熱反応である。

中でもメチルシクロヘキサン・トルエン系は、平衡転化率が高いことや寒冷地でも凝固しない程度の凝固点を有することなどメリットも多く、最も代表的な有機ハイドライド系であると言える。

水素キャリアとしての有機ハイドライドは、偏在する自然エネルギーを利用する水素社会の構築のために不可欠と考えられている。自然エネルギー利用型水素社会においては以下のようなシステムが可能性の1つとして提案されている。水力や風力、太陽光発電といった偏在する自然エネルギーを利用して水の電気分解を行い、水素に変換する。これを水添反応により有機ハイドライドとして貯蔵する。水添反応は発熱反応であるため熱供給は不要であり、水添反応技術は既にプラントスケールで確立されている。よってこの点に技術的課題はない。有機ハイドライドの車載・船載による輸送は、有機ハイドライドの一部から水素を取り出し、これを輸送エネルギーとすることができる。原油を海外から輸送するのと全く同様の考え方である。残りの有機ハイドライドは、ユースポイントでの脱水素反応により水素を取り出す。脱水素反応は製造水素のみを分離可能な膜反応器を用いて効率的に行う。脱水素反応後の反応物は

再び水添反応を実施し、有機ハイドライドとして利用する。これは、来るべき水素社会に向けた有望なシステムであると言える。

3.2 有機ハイドライド脱水素膜反応器に用いられる触媒

膜反応器に用いるための触媒といっても特別な触媒が用いられるわけではなく、従来の触媒研究で性能が良いとされる触媒が用いられることが一般的である。有機ハイドライド脱水素反応用としては、Pt¹⁹～²¹), Ni²²), Pd²³～²⁵), MoO₃²⁶), Ru²⁷), さらにバイメタリック²⁸～³⁰) な触媒の検討例が報告されているが、概してPt/Al₂O₃触媒が性能が良いとされ、多く用いられている。ただし最も代表的なメチルシクロヘキサン・トルエン系の脱水素反応においては、次のような脱メチル反応が副反応として起こることが問題とされている。

さらにこの副反応により生成するメタンは分子サイズが有機ハイドライドに対して小さいため、水素とともに膜を透過するとこの副反応が促進されることも懸念されている。この副反応はAl₂O₃担体がルイス酸として働くことが原因と指摘されている。そのため、岡田らはAl₂O₃の酸点をカリウムでマスキングすることでこの副反応が抑制できると報告している³¹。具体的には反応温度320℃において、メチルシクロヘキサン転化率95%以上、トルエンの選択性99.9%以上という性能を、6,000時間以上達成できたと報告している。またPt/Al₂O₃触媒に比べて、PtRe/Al₂O₃触媒はベンゼンの生成量を抑制することができるという報告もある^{32,33}。

3.3 膜反応器の開発例

有機ハイドライド脱水素膜反応器は、水素分離膜としてパラジウム膜³⁴～³⁸) やゼオライト膜³⁹)、無機多孔膜⁴⁰～⁴¹) を搭載したものが報告されている。パラジウム膜を搭載した膜反応器は、パラジウム膜に起因する高い水素透過率と高い水素選択性により良好な平衡シフトを実現したとの報告が多い。無機多孔膜を搭載した膜反応器としては、γアルミナ膜を搭載したものなどが報告されているが、ゼオライト膜を搭載した膜反応器を含めて、水素透過率は高いため平衡シフトは実現されているものの、膜が高い水素選択性を有していないケースが多い。すなわち高い水素透過率と高い水素選択性を兼ね備えた水素分離無機膜を搭載した有機ハイドライド脱水素膜反

Fig. 2 Production of hydrogen from cyclohexane using the membrane reactor with DMDPS-derived membrane. (from 43))

応器の開発例はほとんどない。

赤松・中尾らは、テトラメトキシシラン (TMOS)、TMOSのメトキシ基の2つをフェニル基に置換したジメトキシジフェニルシラン (DMDPS) と酸素のCVD法によりシリカ膜を製膜し、これを有機ハイドライド脱水素膜反応器へ搭載する水素分離膜とした。TMOS膜とDMDPS膜ではDMDPS膜の方が高い水素透過率と高い水素選択性を示し、300℃において水素透過率が $10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を上回り、 10^4 程度の水素/SF₆選択率を示す。触媒としてPt/Al₂O₃触媒粒子を管状膜内部に充填した膜反応器により評価を行った。483～563 Kの温度領域、あるいは0.1～0.8 MPaの圧力領域で、十分な滞留時間の下でシクロヘキサン脱水素反応試験を行った結果、いずれの条件下でも、水素分離膜の替わりに気体非透過のSUSチューブを用いた反応器では平衡転化率と同程度の転化率を示した。一方で、TMOS膜を用いた膜反応器は、いずれの条件下でも平衡を上回る反応転化率を示し、DMDPS膜を用いた膜反応器はこれよりさらに高い転化率を示した⁴²⁾。これらの平衡シフトの挙動は、同時に開発された膜反応器シミュレーションにより予測される挙動とよく一致した。

これは製造水素の選択的引き抜き効果によるものであり、水素の透過率が高いDMDPS膜の方がその効果大きい。

DMDPS膜を搭載したシクロヘキサン脱水素反応器を、原料を膜反応器へ供給するためのキャリアガスや、透過側水素分圧を下げることで効率的に水素引き抜きを図るためのスイープガスを使用することなく、原料シクロヘキサンを加圧して反応器内へ供給し、分圧差を利用して透過側に常圧の高純度水素を得る実験を行った結果をFig. 2に示す⁴³⁾。膜面積は $9.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 、シクロヘキサン供給量は $5 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ である。実験はDSS (Daily-Startup-Shutdown) 運転として行われ、反応温度は583 Kであった。1日目、2日目、3日目は6時間運転を、4日後の7日目、さらに4日後の11日目には3時間運転を行った。GCによって求められた1日目の反応転化率と水素純度はそれぞれ80%と99.9%であり、6時間の膜反応器運転の間、安定した値を示した。これらの値は2日目以降の運転でもほぼ同様の値を、安定して示した。これはDSS運転期間において、DMDPS膜と触媒が安定して機能していたことを表している。11日目の製造ガスの光イオン化MS測定の結果を

Fig. 3 (a) Mass spectrum of the permeate gas diluted to 1% in nitrogen, (b) mass spectrum of 10 ppmv VOCs calibration gas. (from 43))

Fig. 3に示す⁴³⁾、 m/z 78, 84のシグナルが検出され、これはベンゼンとシクロヘキサンに対応する。すなわち製造ガス中には水素以外に、反応物であるベンゼンと未反応シクロヘキサンのみが含まれることが明らかとなった。換言すると、シクロヘキサジエンやシクロヘキサンなどの不純物は含まれていないことが分かった。これは完全な脱水素反応が膜反応器で起こっているか、あるいはわずかにこれらの不純物が含まれるものの透過側で検出されない程度に微量であることを意味し、いずれにしても望ましい結果である。さらに定量評価を行い、ベンゼンとシクロヘキサンの濃度が0.118%, 0.043%であったことが報告されている。これらの結果もGCによる測定結果と矛盾しない。

原料をメチルシクロヘキサンに変更して、同様に、キャリアガスおよびスweepガスを使用することなく膜反応器のDSS運転を行い、常圧水素を得る検討も行われている⁴⁴⁾。膜反応器は同様にDMDPS膜を搭載したもので、反応温度は533 Kとし、1日あたり6時間の運転を3日続けたものである。メチルシクロヘキサン脱水素反応の場合も同様に、GCによって求められた1日目の反応転化率と水素純度はそれぞれ80%と99.95%であり、6時間の膜反応器運転の間、安定した値を示していた。シミュレーションにより予測した反応転化率と水素純度はそれぞれ86%と99.98%であり、よい一致を示している。これらの値は2日目以降の運転でもほぼ同様の値を安定して示していた。

実は、このようなキャリアガスやスweepガスを

使用しない膜反応器の運転報告例は非常に少ない。水素分離シリカ膜を搭載した水素製造膜反応器に限定すると、キャリアガスやスweepガスを用いることなく安定して運転した報告例は、これが初めてである。キャリアガスやスweepガスを用いて運転すると、製造水素からこれらのガスを分離する後処理が必要となる。膜反応器では反応と同時に分離を行うことで、後処理を行うことなく高純度の目的物を得ることができることが最大の特長の1つであるはずであり、この特長に矛盾する。このような運転条件での安定した高純度水素製造が可能となったことの意義は非常に大きい。実際に、シクロヘキサン脱水素膜反応器のキャリアガス、スweepガスを使用しない運転において、製造ガスを市販の燃料電池へ直接供給する実験を行うと、燃料電池は非常に安定した発電性能を示したと報告されている⁴³⁾。これは得られた製造ガス中の水素純度が99.9%程度と非常に高純度であったことと、膜反応器からの水素製造速度が非常に安定していたことに起因すると考えられる。

3.4 膜反応器シミュレーションと解析

膜反応器性能を予測するシミュレーションも多く報告されているが、分圧差をドライビングフォースとした各種ガス成分の膜透過速度と脱水素反応速度のカップリングにより記述された1次元シミュレーションモデルが多い。これはマスバランスにのみ着目した非常にシンプルで化学工学的なモデルであるが、適用性は広く実験結果を説明するには十分である。このようなモデルは等温系を仮定したものが多く、一方で、有機ハイドライド脱水素反応のような大きな吸熱エンタルピー変化を伴う反応系を対象とする膜反応器において、この等温系という仮定が妥当でない可能性は否定できない。また1次元シミュレーションでは複雑な流路形状・反応器形状を記述することはできない。すなわち、実験結果を簡便に説明するシミュレーションは行われていたが、シミュレーションから装置設計へ展開するという理想的な研究開発例はほとんど行われていないという問題があった。伊藤らはCFD (Computational Fluid Dynamics, 数値流体力学) の手法をベースとし、熱移動と物質移動を考慮した多管式膜反応器の3次元シミュレーションを行った⁴⁵⁾。これにより複雑な反応器形状を有する多管式膜反応器における有機ハイドライド脱水素反応性能を良好に予測できることが可能となった。さらに、反応エンタルピー分の熱供給方法の改善や膜管径の拡大、といった膜反応器性能向上のためのフィードバックを与えることに成功している。非常に汎用性に富んでいると言え、更なる研究開発の進

Fig. 4 Conversion of hydrogen sulfide as a function of the residence time in our membrane reactor at 873 K. (from 49))

Fig. 5 Arrhenius plots for hydrogen permeation through the TMOS-derived membrane before and after the decomposition reaction test. (from 49))

展が期待されている。

4. その他の水素製造反応系への適用

4.1 硫化水素分解反応

硫化水素は石油工業での精製工程、鉄鋼業の精錬工程あるいは天然ガスの随伴ガスとして副生する。硫化水素は通常クラウス法と呼ばれる方法で処理されており、硫黄は回収されるが、水素は水となるため回収できない。ここで硫化水素を水素として回収することを考えると、硫化水素の分解が必要となる。硫化水素の分解反応は下記の式で表される。

しかし硫化水素分解反応は吸熱平衡反応であり、その平衡定数も極めて小さく、熱力学的には20%以上の転化率を得るには1200 K以上の高温が必要となる。この分解反応に水素を選択的に透過する膜を搭載した膜反応器を適用すれば、低温で高い転化率が得られ、反応温度を低下させることができる。膜反応器を用いた硫化水素分解に関しては30年ほど前から提案されてはいるものの^{46)~48)}、実用的な報告はほとんどなされていない。特に、高い水素透過性と高い水素分離性を兼ね備えた無機多孔膜を搭載した硫化水素分解膜反応器の開発例は皆無であった。硫化水素の kinetic diameter は窒素と同程度であるため、0.3 nm 程度の細孔径を有する無機多孔膜の使用が望まし

いと考えられていた。

赤松・中尾らは管状のTMOS膜の内側に市販触媒を詰めて膜反応器を作製し、窒素ガスで1%に希釈した硫化水素の分解反応実験を行っている。この希釈した硫化水素ガスを0.45 から 2.8 cc/min で供給することで、硫化水素の滞留時間を変化させた。反応温度は873 Kであった。滞留時間と反応転化率の関係をFig. 4に示す⁴⁹⁾。膜反応器に搭載したTMOS膜の製膜直後の気体透過性能は、873 Kにおいて水素は $1.4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、窒素は $1.3 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。本条件での平衡転化率は7.8%と計算されるが、膜反応器を用いると転化率はこれを大きく上回った。また滞留時間が長いほど高転化率を示し、7秒という短い滞留時間でも転化率は69%と、大きく平衡転化率を上回る結果を得た。またシミュレーションで予測した転化率は、実験で得られた転化率とよい一致を示した。これは水素分離シリカ膜の安定した水素引き抜き効果と、触媒の安定した性能発現によるものと考えられる。また膜反応器実験前後の膜の水素透過率をFig. 5に示す⁴⁹⁾。873 Kにおける水素透過率は $1.4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ から $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となり、水素透過性能が若干低下したと言える。ただし膜の大きな破壊などは認められなかった。すなわち硫化水素分解反応という過酷な条件下でも、大幅な水素透過率の低下は起こらず、比較的安定した性能を示したと言える。これは水素分離シリカ膜を搭載した膜反応器開発の1つの成功例であると言える。

Fig. 6 Continuous production of H_2 in the membrane reactor with the HMDS-derived silica membrane and Ni catalyst. The S/C ratio was 2.5, the feedrate of methane was $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ and the reaction temperature was 773 K. (from 52))

4.2 メタン水蒸気改質反応

工業的な水素製造法として、メタン水蒸気改質が挙げられる。この反応式を以下に示す。

これは平衡吸熱反応であり、80%を超えるような高い転化率を実現するためには1100 K以上の高温が必要となる。また副生成物の一酸化炭素は燃料電池触媒を被毒するため、一酸化炭素に対しては何らかの処理が必要となる。一般に以下に示すシフト反応が同時に行われる。

この反応系においても反応温度を低下させたいという要求が大きく、その意味からも、水素分離膜を搭載した膜反応器の利用による平衡シフトの実現と反応温度低下は魅力的である。メタン水蒸気改質用膜反応器に用いる膜は、水素のみを透過し、一酸化炭素 (kinetic diameter : 0.376 nm) や二酸化炭素 (kinetic diameter : 0.33 nm), 未反応メタン (kinetic diameter : 0.38 nm) といった分子を透過しない膜が必要となる。すなわちメタンの水蒸気改質反応においても硫化水素分解反応の場合と同様に、細孔径が0.3 nm付近にある膜であれば水素のみを選択的に引き抜くことができる。加えて高温水蒸気に対する耐

性が膜には求められる。一般的にシリカは水に弱く、シリカ膜も水蒸気雰囲気には曝されると分離性能が急激に低下することが知られている。シミュレーションにより、メタンの水蒸気改質に水素分離膜を搭載した膜反応器を適用すれば、反応温度を800 K程度まで低下させることができることは明らかになっていたが、課題は耐水蒸気性を有するシリカ膜の開発であった。実は前述のTMOS膜も耐水蒸気性を有していた。873 Kで製膜したTMOS膜に対して、Steam/ $\text{N}_2 = 3$ のガスを供給し、773 Kでの膜性能を評価したところ、初期に各ガス種の透過率は若干低下するものの、80時間以上安定した水素分離性能を示すことが既に明らかとなっていた⁵⁰⁾。ただし水素透過率は $3 \sim 5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とかなり小さい値で安定するため、より高い水素透過率で安定となる耐水蒸気性シリカ膜が求められていた。これに対し吉野らは、ヘキサメチルジシロキサン (HMDS) と酸素の対向拡散CVD法で作製した膜は、同様の水蒸気雰囲気下で非常に安定した水素/窒素分離性能を示し、安定化する水素透過率も $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を上回る値であることを報告している⁵¹⁾。

赤松・中尾らは、管状の気体非透過のSUSチューブ、TMOS膜、またはHMDS膜の内側にRh/ Al_2O_3 触媒、またはNi/ $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ 触媒を詰めて膜反応器を作製した。所定比のメタンと水蒸気をフィードとして供給し、透過側を減圧することで反応を行った。またTMOS膜、HMDS膜いずれを用いる場合も、事前に水蒸気処理を施すことで膜性能を安定化させてから膜反応器の運転を実施した。S/C比を3として、メタン流量、および反応器内圧力が、反応転化率に与える影響を検討したところ、TMOS膜を用いた膜反応器は平衡を上回る反応転化率を示し、HMDS膜を用いた膜反応器はこれよりさらに高い転化率を示した⁵²⁾。これは製造水素の選択的引き抜き効果によるものであり、水素の透過率が高い膜の方がその効果が大きく高転化率を示していることも妥当であると言える。さらにS/C比を3から2.5に変更して、HMDS膜内部にNi/ $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$ 触媒を詰めた膜反応器の連続運転を行った。結果をFig. 6に示す⁵²⁾。反応温度は773 K、メタン流量は $1 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ という条件下での運転であり、同条件での平衡転化率は40%と計算されるが、膜反応器を利用することで80%程度の高い転化率を、30時間安定して示すことを明らかにした。これは、この30時間の連続運転の間、HMDS膜とNi触媒が安定に機能していたことを表わしており、これも1つの水素分離シリカ膜を搭載した膜反応器開発の成功例であると言える。

5. おわりに

本稿で紹介したように、水素分離シリカ膜を搭載した膜反応器の適用可能性は古くから提案されており、基礎的な研究開発は着実に進行している。一方で、「膜の大面积化はどうか?」、「単位体積あたりの膜面積を大きくしつつ熱供給阻害を受けない反応器形状はどのようなものか?」、「どのくらい長期間使用できるのか?」といった、実用展開に対する課題にもそろそろ真剣に取り組む時期にきているように思われる。同時に、こういった膜反応器は燃料電池での利用が想定されており、燃料電池の研究開発の進展にも期待したい。

文 献

- 1) Tsuru T, Yamaguchi K, Yoshioka T, Asaeda M : *AIChE J.*, **50**, 2794-2805 (2004)
- 2) 伊藤直次 : *Membrane*, **30**, 38-45 (2005)
- 3) Battersby S, Teixeira PW, Beltramini J, Duke MC, Rudolph V, Costa JCD : *Catal. Today*, **116**, 12-17 (2006)
- 4) Prabhu AK, Liu A, Lovell LG, Oyama ST : *J. Membr. Sci.*, **177**, 83-95 (2000)
- 5) Kita H, Inada T, Tanaka K, Okamoto K : *J. Membr. Sci.*, **87**, 139-147 (1994)
- 6) Garcia MG, Marchese J, Ochoa NA : *Int. J. Hydro. Ener.*, **35**, 8983-8992 (2010)
- 7) Li Y, Chung TS : *Int. J. Hydro. Ener.*, **35**, 10560-10568 (2010)
- 8) Garcia-Garcia FR, Ma YH, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A : *Catal. Commun.*, **9**, 482-486 (2008)
- 9) Mardilovich PP, She Y, Ma YH, Rei MH : *AIChE J.*, **44**, 310-322 (1998)
- 10) Gade SK, Keeling MK, Davidson AP, Hatlevik O, Way JD : *Int. J. Hydro. Ener.*, **34**, 6484-6491 (2009)
- 11) de Lange RSA, Keizer K, Burggraaf AJ : *J. Membr. Sci.*, **104**, 81-100 (1995)
- 12) Tsapatsis M, Gavalas GR : *AIChE J.*, **38**, 847-856 (1992)
- 13) Akamatsu K, Nakane M, Sugawara T, Nakao S : *AIChE J.*, **58**, 2197-2200 (2009)
- 14) Nomura M, Ono K, Gopalakrishnan S, Sugawara T, Nakao S : *J. Membr. Sci.*, **251**, 151-158 (2005)
- 15) Funke HH, Argo AM, Falconer JL, Noble RD : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 137-143 (1997)
- 16) Sea BK, Watanabe M, Kusakabe K, Morooka S, Kim SS : *Gas. Sep. Purif.*, **10**, 187-195 (1996)
- 17) Sea BK, Kusakabe K, Morooka S : *J. Membr. Sci.*, **130**, 41-52 (1997)
- 18) Ohta Y, Akamatsu K, Sugawara T, Nakao A, Miyoshi A, Nakao S : *J. Membr. Sci.*, **315**, 93-99 (2008)
- 19) Sinfelt JH : *J. Molecular Catal. A*, **163**, 123-128 (2000)
- 20) Cui T, Fang J, Zheng A, Jones F, Reppond A : *Sensors Actuators B*, **71**, 228-231 (2000)
- 21) Tien PD, Satoh M, Miura M, Nomura M : *Fuel Processing Technol.*, **89**, 415-418 (2008)
- 22) Biniwale RB, Kariya N, Ichikawa M : *Catal. Lett.*, **105**, 83-87 (2005)
- 23) Tien PD, Morisaka H, Satoh T, Miura M, Nomura M, Matsui H, Yamaguchi C : *Ener. Fuel*, **17**, 658-660 (2003)
- 24) Tien PD, Satoh T, Miura M, Nomura M : *Ener. Fuel*, **19**, 731-735 (2005)
- 25) Tien PD, Satoh T, Miura M, Nomura M : *Ener. Fuel*, **19**, 2110-2113 (2005)
- 26) Belatel H, Kandari HA, Khorafi FA, Katrib A, Garin F : *Appl. Catal. A*, **275**, 141-147 (2004)
- 27) Kyomasu A, Okuhara T, Misono M : *Chem. Lett.*, **19**, 1643-1644 (1990)
- 28) Moraweck B, Frety R, Pecchi G, Morales M, Reyes P : *Catal. Lett.*, **43**, 85-89 (1997)
- 29) Ali LI, Ali AGA, Fotouh SMA, Gheit AKA : *Appl. Catal. A*, **177**, 99-110 (1999)
- 30) Miguel S, Castro A, Scelza O, Fierro JLG, Soria J : *Catal. Lett.*, **36**, 201-206 (1996)
- 31) Okada Y, Sasaki E, Watanabe E, Hyodo S, Nishijima H : *Int. J. Hydro. Ener.*, **31**, 1348-1356 (2006)
- 32) Coughlin RW, Kawakami K, Hasan A : *J. Catal.*, **88**, 150-162 (1984)
- 33) Doolittle WJ, Skoularikis ND, Coughlin RW : *J. Catal.*, **107**, 490-502 (1987)
- 34) Yamamoto S, Hanaoka T, Hamakawa S, Sato K, Mizukami F : *Catal. Today*, **118**, 2-6 (2006)
- 35) Gora A, Tanaka DAP, Mizukami F, Suzuki TM : *Chem. Lett.*, **35**, 1372-1373 (2006)
- 36) Trianto A, Kokugan T : *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 1332-1340 (2001)
- 37) Itoh N, Tamura E, Hara S, Takahashi T, Shono A, Satoh K, Namba T : *Catal. Today*, **82**, 119-125 (2003)
- 38) Itoh N, Xu WC, Haraya K : *J. Membr. Sci.*, **66**, 149-155 (1992)
- 39) Jeong BH, Sotowa K, Kusakabe K : *J. Membr. Sci.*, **224**, 151-158 (2003)
- 40) Okubo T, Haruta K, Kusakabe K, Morooka S, Anzai H, Akiyama S : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 614-616 (1991)
- 41) Ferreira-Aparicio P, Rodoriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A : *J. Catal.*, **212**, 182-192 (2002)
- 42) Akamatsu K, Ohta Y, Sugawara T, Hattori T, Nakao S : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 9842-9847 (2008)
- 43) Akamatsu K, Ohta Y, Sugawara T, Kanno N, Tonokura K, Hattori T, Nakao S : *J. Membr. Sci.*, **330**, 1-4 (2009)
- 44) Oda K, Akamatsu K, Sugawara T, Kikuchi R, Segawa A, Nakao S : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 11287-11293 (2010)
- 45) Mimura K, Yoshida N, Sato T, Itoh N : *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **53**, 283-291 (2010)
- 46) Kameyama T, Dokiya M, Fujishige M, Yokokawa H,

- Fukuda K : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 97-99 (1981)
- 47) Gavalas GR, Megiris CE, Nam SW : *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1829-1835 (1989)
- 48) Zaman J, Chakma A : *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, 21- 28 (1995)
- 49) Akamatsu K, Nakane M, Sugawara T, Hattori T, Nakao S : *J. Membr. Sci.*, **325**, 16-19 (2008)
- 50) Nomura M, Aida H, Gopalakrishnan S, Sugawara T, Nakao S, Yamazaki S, Inada T, Iwamoto Y : *Desalination*, **193**, 1-7 (2006)
- 51) 吉野 泰, 安藤泰典, 田口久富, 伊藤直次 : 化学工学論文集, **34**, 242-248 (2008)
- 52) Akamatsu K, Murakami T, Sugawara T, Kikuchi R, Nakao S : *AIChE J.*, in press. DOI : 10.1002/aic.12404

(Received 11 March 2011 ;

Accepted 20 March 2011)

著者略歴

赤松 憲樹 (あかまつ かずき)

2002年3月 東京大学工学部化学システム工学科卒業

2007年3月 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻博士課程修了 博士(工学)

2007年4月 東京大学大学院工学系研究科 助教

2010年4月 工学院大学工学部 助教

現在に至る

中尾 真一 (なかお しんいち)

1981年3月 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了 工学博士

1981年12月 東京大学生産技術研究所 助手

1982年9月～1984年3月 Twente工科大学(オランダ) 博士研究員 東京大学工学部講師 助教を経て

1995年7月 東京大学大学院工学系研究科 教授

2009年4月 工学院大学工学部 教授

現在に至る