●特集 環境・エネルギー問題と膜

混合伝導体を用いた膜式反応器によるメタンからの 合成ガス製造—JRCMプロジェクトにおける研究成果—

栗村英樹・原田 亮*

帝国石油株式会社 天然ガス利用技術開発チーム 〒157-0061 東京都世田谷区北烏山9-23-30

Synthetic Gas Manufacture from Methane with the Membrane Reactor Using the Mixed Conductor —The Research Results in JRCM Project—

Hideki Kurimura, Makoto Harada*

Teikoku Oil Co., Ltd. Natural Gas Technology Development Team
23-30, Kitakarasuyama 9-Chome Setagaya-ku, Tokyo 157-0061, Japan

Teikoku Oil Co., Ltd. is carrying out the new technical development which manufactures synthetic gas or hydrogen efficiently using the oxygen transmission ceramics membrane which has mixed conductivity. Development of the membrane reactor using the mixed conductor which unified the oxygen separation and methane partial oxidation reaction are expected as a new device of the synthetic gas manufacture technology from a natural gas.

Until now, optimization of a mixed conductor and catalyst material, the catalyst arrangement method in a membrane reactor, structure, seal junction technology, a simulation, etc. are carried out to reporting the knowledge from which many results were raised in the category called component engineering. Although self supported membrane attained oxygen flux 20 cc/min/cm², supported membrane attained oxygen flux 13 cc/min/cm² in this study.

Membrane material with higher stability are developed, next step is to shift to construction of the actual pilot plant of an oxygen membrane ATR reactor.

Key words : Gas to Liquids / Perovskite / Ceramic membrane reactor / Porous supported materials / Oxygen ion conduction

* Corresponding Author

Tel : 03-3326-9443 Fax : 03-3300-5129

E-mail :

1. はじめに

帝国石油株式会社は、財団法人金属系材料研究

開発センター（JRCM）からの委託研究である「製鉄プロセスガス利用水素製造技術開発」を実施している。本研究では、混合伝導性物質を利用した酸素透過膜を用いて、合成ガスまたは水素を高効率に製造する新技術に取り組んでいる。

帝国石油はこの研究に平成13年度より参画しているが、天然ガスからの合成ガス製造技術として、高エネルギー効率・低コスト化が期待される酸素分離とメタン部分酸化改質を一体化した膜式反応器の研究・開発を行っている。これまでに、混合伝導体、触媒材料、膜式反応器での触媒配置方法、膜構造の適正化、シール接合技術、反応器シミュレーション等、いわゆる要素技術といわれる範疇において、多くの成果をあげることができた。本稿では、この成果のうちの混合伝導体材料と膜構造の適正化について報告することにする。

2. 合成ガス製造と酸素製造方法およびコスト

天然ガスから合成ガス（水素と一酸化炭素の混合ガス）を経て製造されるGTL（Gas-to-Liquids）合成油は、硫黄分やベンゼンをほとんど含まないクリーン燃料として近年注目が集まりつつある。合成ガスはGTL油、DME、メタノール等、化学製品の原材料であり、天然ガス、LPG等の飽和炭化水素ガスからいかに効率よく合成ガスを製造するかが研究の中心である。メタンの合成ガスへの反応を以下に示す。

部分酸化反応

水蒸気改質反応

二酸化炭素改質反応

反応式から分かるように部分酸化反応のみが発熱反応であり、改質反応は吸熱反応である。燃焼による発熱反応と吸熱反応である水蒸気改質反応

を熱的に組み合わせた反応が、いわゆるATR反応（ATR：auto thermal reforming）と呼ばれる反応であり、現在開発が盛んに行われている。

メタンを燃焼するための酸化剤として空気を導入すると、ATR反応器出口では、反応に寄与しない大量の窒素が存在し、窒素分離という工程が必要となる。従って、空気の導入は、エネルギー効率の低い合成ガス製造方法である。これに対し、酸素を導入すると、触媒層内で消費され、出口では水蒸気改質反応と同様の成分のみ、すなわち H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 のみが得られ、後段に位置する分離工程が簡素化される利点を有す。しかし、従来の酸素製造方法は、空気の深冷蒸留法であり、エネルギー消費型製造方法である。深冷蒸留による空気分離だけでプラント建設コストの約30%を占め、コストがかかる。また、外熱式合成ガス製造反応器も約20%を占めており、両者で全建設費の約半分を占めるという試算もある。

一方、本稿で紹介する膜式反応器技術は、空気から酸素を分離する工程とメタン改質工程を同時に行う技術であり、両プロセスを一つの反応器に収めることによって高効率、ダウンサイジング、コストダウンが可能となる。膜表面で酸素を分離し反応させる技術であるため、膜の表面積で処理能力が決定する。このため設計は容易であり、膜式反応器は小、中規模の合成ガス製造プラント、あるいはオンサイト型水素ステーション等、適用範囲の広い技術である。

合成ガスを製造するプロセスを現行技術（外熱改質器と深冷蒸留酸素製造との組み合わせ）と膜式反応器を用いた場合について比較した。この結果をFig. 1に示す。物質・エネルギー収支の算定、同算定結果に基づいた概略機器仕様の作成、設備コスト試算などについて比較を行った。その結果、膜型反応器の現行技術に対するコストの優位性は、酸素透過速度が 20 cc/min/cm^2 以上の場合に顕在化することが判明した。これは、この研究が、プラントコストを著しく削減できる可能性を有していることを示している。

Fig. 1 Cost Comparison of oxygen transmission membrane reactor and general reactor

混合伝導体膜は空気と天然ガスを隔てる隔膜として使用され、酸素イオンは膜両側の酸素分圧差をドライビングフォースとして膜断面を移動する。メタン側表面に改質触媒を塗布し、透過してきた酸素が触媒層で速やかに消費される。膜の両側の酸素分圧差は最大化し、高酸素透過速度を実現する。膜は金属酸化物を高温で焼成したペロブスカイト型結晶のセラミックスであり、混合伝導膜の酸素選択率は100%である。

4. 膜式反応器の技術開発

膜式反応器開発の要素技術は、具体的には混合伝導体材料開発、改質触媒開発、モジュール化（セラミックスと金属のシール接合）、スケールアップ、シミュレーションなどの技術が挙げられるが、ここでは主に混合伝導体材料開発、改質触媒開発、並びに反応管技術の開発について紹介を行う。

Fig. 2 Photographs of oxygen transmission membrane reactor materials (powder, disks and tubes)

3. 混合伝導体酸素透過原理

混合伝導体の材料による膜とチューブの写真をFig. 2に示す。酸素分離機能は膜材料の混合伝導性によるもので、この性質は高温になるに従い顕著となり、特に800℃以上で混合伝導性の性質が高くなる。混合伝導性とは酸素イオンと電子の双方の伝導性を持つことを意味し、それぞれが互いに逆方向に移動し電気的中立を保つ伝導現象である。Fig. 3に、この混合伝導体の動作原理を示した。

4.1 混合伝導体材料開発

膜式反応器開発における混合伝導体材料は、空気より酸素を分離する機能を有する部材であり、ペロブスカイト型酸化物を中心に開発が進められている。帝国石油では、分離膜自体が隔壁となる、すなわち膜自体が強度を有する自立型酸素透過膜（以下自立型膜と記す）の開発と、膜自体に強度はなく、他の物質を介在させることにより膜強度を保持する支持型酸素透過膜（以下支持型膜と記す）の開発を実施してきた。自立型膜は膜自体の強度が必要なため薄膜化は困難であるが、支持型膜は支持体により強度が補強されるため、膜自体を薄膜化することが可能である。

開発当初、 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{ByO}_{3-\delta}$ 系（ $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$ 、

Table 1 Performance comparison of self supported membrane and supported membrane

	self supported membrane	supported membrane
Membrane Thickness (mm)	1.0	0.1
Porous supported materials Thickness (mm)	—	2.0
Oxygen flux (cc/cm ² /min)	20	13

Fig.3 Principle oxygen transmission

CaおよびB=Fe, Cu, Ni, Cr) 材料の研究が進んでいた¹⁾ため、この材料を中心にした研究に着手した。特にBサイトへのCo投入が酸素透過速度の増大に寄与するという報告があり²⁾、高酸素透過性でかつ、材料安定性も高い材料とみなされ、合成ガス製造膜式反应用膜材料として相応しいと判断した。そこで、BサイトにCoに加えFeをドーブしたBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}に注目³⁾して開発を開始した。しかし、この材料の特性を調査した結果、耐還元性が低く材料改善の余地が大きいことが判明した。そこで、この材料を出発点としてABO₃の単相型ペロブスカイト型酸化物について、数百種類に及ぶ組成を試作したところ、数種の安定性の高い酸素透過膜材料を開発することができた。なお、酸素透過速度を求める方法は、メタン改質触媒を膜上に担持し、850~900℃において膜の両側に空気およびメタン含有ガスを接触させる実験を用いて行った。酸素透過量はメタン側反応ガスをTCDガスクロマトグラフィーで分析し、反応

ガス中に含まれるCO、CO₂濃度と反応前後の水素バランスにより算出されるH₂O生成量より求めた。また、反応後の空気成分を分析し、反応後

の酸素濃度より透過した酸素量を算出し、反応前後のバランスを確認することを通して酸素透過量を求めた。なお、酸素透過量の目標値は、コストメリットが顕著となる酸素透過速度20cc/min/cm²以上を目標として着手した。

これまでの酸素透過膜の性能結果をTable 1に示す。自立型膜の膜厚は強度を持たせるため1.0mmが膜の薄さの限界であるが、BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ}材料を用い酸素透過速度20cc/min/cm²を達成している。しかし、Fig. 4に示すように酸素透過速度は膜厚に依存する。更なる酸素透過速度を達成するには、膜自体を薄膜化し支持型膜構造を開発する必要性が生じた。Fig. 4のプロットは2001年に開発した材料の計算結果である。酸素透過の過程は、主に酸素分子が膜表面で酸素イオンになる過程(表面反応)と酸素イオンが膜内部を移動する過程(バルク拡散)からなっており、酸素透過速度は膜厚によってバルク拡散律速、バルク拡散と表面反応の混合律速、表面反応律速に律速段階を分けられる。酸素解離反応は、空気側膜表面に酸素解離触媒を塗布することにより促進することが可能であり、表面律速を回避することができる。

支持型膜は、テープキャスト法を用いることにより0.1mm以下の厚さまで薄くすることができる。ただし、多孔質支持体の厚さは2.0mm程度必要である。支持型膜の開発は、支持体にはMgOを用いているが、膜材料との熱膨張率の差が材料に亀裂を発生させる。Fig. 5は支持材料と酸素透過膜に使われる材料の熱膨張率が示してあるが、Gd_{0.8}Ce_{0.2}O_xとSrCo_{0.7}Fe_{0.3}Nb_{0.1}O_{3-δ}の複合体の熱

Fig. 4 Relationship of oxygen flux rate and membrane thickness

Fig. 5 Thermal expansion coefficients of this ceramic membrane materials and support medium

Fig. 6 Cross section of supported membrane

膨張率が比較的近く、現時点ではこの複合酸化物

の混合体を用いて開発を行っている。これまで最も良好な成績は、 $13\text{cc}/\text{cm}^2/\text{min}$ であり、今後、更なる開発が必要な分野である。なお、Fig. 6は、支持型膜の断面写真であるが、酸素透過膜と支持型膜の接合は緻密な状態となっており、接合後に問題が生じないと判断できる結果を得ている。

4.2 改質触媒開発

マグネシア担体上への含浸法とマグネシア-アルミナ複合担体上へのインターカレーション法によって貴金属を担持した触媒を調製し、固定床流通法で触媒のスクリーニングを行った。インターカレーション法による触媒調製法は、これまでに行われている触媒調製法に比べて高活性な触媒の得られる技術である。Ru, Rh, Pd及びPt触媒の活性、極めて速い原料ガス流速下では、RuおよびRh触媒が優れている。Pdも触媒活性は優れてはいたが、触媒層入り口に温度の高いゾーンがあり、膜型反応器での使用には不適と判断している。Ru及びRh触媒を混合導電性酸素透過膜に積層した小型膜反応器の実験では、Ru系触媒が高い活性（メタン転化率75%）を12日間以上維持し、且つ高い酸素透過速度（ $20\text{ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ ）を得られている（Fig. 7）。しかし僅かではあるが活性の低下が認められ、この低下の改善が今後の課題である。一方、Rh触媒は、経時変化が大きく、初期活性は高いものの活性低下があることが判明している。

4.3 反応管技術の開発

膜式反応器では混合伝導体と反応器金属治具をシール接合する必要がある。混合伝導体膜は可燃性ガスと空気の隔膜として使用されるため、シール接合技術には高い信頼性が要求される。膜式反応器使用条件である 900°C で、差圧5MPa以上の使用条件には耐え得るシール技術は確立されてなく、独自のシール接合技術の開発が必要である。シール材の性能として必要なのは気密性があること、混合伝導体膜に対して過度な反応性をもた

Fig. 7 Self supported ceramic membrane reactor experiments with Ru/MgO catalyst

Fig. 8 Photograph of ceramic to metal seal and 600mm self-supported membrane tube

ないこと、酸化、還元ガスに対して安定であること、高温状態でも劣化しないこと、シール方法が容易なことなどが挙げられる。

現段階の成果として、チューブ型混合伝導体を使用し温度900℃、差圧5MPa（チューブ外側ヘリウム加圧）にてリークのないAg系シール接合技術を確認した（Fig. 8 (a)）。今後は還元性ガスに長期にさらされても劣化することのないシール材開発が課題である。

600mm長さの自立型膜長尺管の写真をFig. 8 (b) に示した。現在はこの長尺管1本で試験を実施しているが、実機イメージはFig. 9に示した反応器を想定している。一端封じ形状の混合伝導体膜チューブに改質触媒が塗布され、このチューブを多数ドーム内に収納した改質器である。反応器下側より空気を導入し、空気は酸素分離膜表面を下から上に流れる。一方、メタン含有ガスは反応器の側面上方から導入され、邪魔板により効率よくチューブ表面と接触し、膜から透過してきた酸素と反応

しながら下方に流れる。メタン含有ガス流路下流に配置された充填触媒層にて未反応ガスを合成ガスに転化し、上方から合成ガスを取り出す構造となっている。チューブ表面の発熱反応と触媒表面で発生する吸熱反応のバランス化、および高温合成ガス、高温酸素欠乏空気の顕熱利用により熱効率を向上することができる。

混合伝導体は酸素分離システムとしても利用可能である。分離膜として利用した場合には、膜両面は酸化雰囲気⁴⁾であるが、膜式反応器では先に説明したように膜の両面で酸化と還元異なる雰囲気で使用される。両者の比較を混合伝導体材料が備えるべき特性をTable 2にまとめた。膜式反応器の場合は表面に塗布した改質触媒によってメタン側の酸素分圧が最小化される。したがって材料の持つ酸素透過性能が最大限引き出されるため、材料の酸素イオン伝導度の性能よりも、むしろ耐還元性の方が今後重要な課題になると思われる。

5. 今後の展望

2001年に自立型酸素透過膜で酸素透過速度

Table 2 Demand specification comparison of Oxygen purification system and Membrane reactor

	Oxygen purification system	Membrane reactor
Atmosphere Resistance	Oxidation atmosphere resistance	Oxidation atmosphere resistance/ Reduction atmosphere resistance
Oxygen ion conduction	high	middle~high
Demand performance of catalyst	Oxygen dissociation catalyst /Dissociation recombination catalyst	Oxygen dissociation catalyst/Methane reforming catalyst

Fig. 9 Image of actual ceramic membrane reactor

18cc/min/cm²を達成し、翌2002年には、最終目標である20cc/min/cm²を上回る酸素透過速度を達成した。2003年には反応系の高圧化に対応するための膜材料の改良や支持型酸素透過膜の開発に取り組み、現在までに、支持型酸素透過膜を用いて13cc/min/cm²を達成した。本年度は自立型膜と同等以上の性能を有す支持型分離膜の開発を行う予定である。膜を支持する多孔質層の材料選定と触媒担持方法の改善が、この開発の鍵を握ると思われる。材料開発が終了後、酸素透過膜型ATR反応器の実証プラントの開発に着手する予定である。

なお、本研究は財団法人金属系材料研究開発センター (JRCM) のプロジェクトの一環として実施したものである。ここに記して謝意を表すものである。

文 献

- 1) Gellings PJ, Bouwmeester HJM (Eds.) : The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press, Inc. (1997)
- 2) 田川博章 : 固体酸化物燃料電池と地球環境, アグネ承風社 (1998)
- 3) Shao Z, Xiong G, Dong H, Yang W, and Lin L : *Separation and Purification Technology*, 25 97. (2001)
- 4) Takamura H, Kawai M, Okumura K, Kamegawa A, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* Vol.756 (2003)

(受付2004年8月2日 掲載決定8月7日)

著者略歴

原田 亮 (はらだ まこと)

1991年 横浜国立大学大学院工学研究科物質工学専攻修了 (工学修士)。

株式会社東芝を経て、現在、帝国石油株式会社技術企画部に在籍。

本社技術企画部主査および技術研究所GTLチームリーダー
不均一系触媒を主とした機能性表面材料研究に従事。

栗村 秀樹 (くりむら ひでき)

1985年 東京大学工学部卒業

帝国石油株式会社入社

1990年 テキサス大学石油工学科修士課程入学

1992年 同修了

1999年より、技術研究所にてセラミックメンブレン反応器の研究を開始。

現在、本社技術企画部主査および技術研究所GTLチームマネジャー

触媒ATRを主とした高効率プラント設計研究に従事。