

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00582

研究課題名(和文) 水素分離型反応分離プロセスを用いた二酸化炭素からの合成ガス製造

研究課題名(英文) Syngas production from carbon dioxide using reaction-separation combined process with hydrogen separation

研究代表者

上宮 成之 (UEMIYA, Shigeyuki)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：60221800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水素分離膜を組み込んだ反応分離プロセスを用い、二酸化炭素をメタンと反応させて合成ガスに高効率に変換するシステムについて検討した。開発した合成ガス製造触媒は、比較的低い温度で高活性であり、反応分離プロセスに応用した。その結果、水素分離のないときと比べるとPd膜を用いたプロセスでは、生成水素の約90%が膜を透過し反応場から水素が迅速に分離され、シフト反応の進行が抑制されて合成ガスのH<sub>2</sub>/CO比が増加し、その結果水素収率が向上した。

研究成果の概要(英文)：Noble reaction system that would convert carbon dioxide and methane to syngas with high efficiency by using a reaction-separation process incorporating with a hydrogen separation membrane was investigated. A syngas production catalyst developed was demonstrated to be highly active at a relatively low temperature and was applied to the reaction-separation combined process. As a result, in separation-reaction combined process using a Pd membrane, about 90% of the product hydrogen permeated through the membrane, so that produced hydrogen was separated immediately from the reaction field. The progress of the water gas shift reaction was suppressed, and then hydrogen / carbon monoxide ratio of the synthesis gas was increased, and as a result, the hydrogen yield was improved dramatically.

研究分野：化学工学

キーワード：メンブレンリアクター ドライリフォーミング 膜分離 反応分離 水素 二酸化炭素 メタン 合成ガス

### 1. 研究開始当初の背景

化学プロセスは、反応器に加え、反応物の調整、生成物の分離・精製、さらには流体輸送、加熱や冷却など熱移動などの単位操作を組み合わせることで、化学反応を効率的に行なっている。これら単位操作を組み合わせ集積化することで、プロセスの単位操作数を減らせるのみでなく反応収率やエネルギー効率の向上が可能となり、グリーンプロセスの実現に繋がると考えた。

燃料電池用水素製造のための実用的な反応である炭化水素のスチームリフォーミング (メタン:  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ ) では、分離膜を組み込んだ反応器 (メンブレンリアクター) を用いて反応場から水素を除去することで、熱力学平衡を生成物側に移行させ、既存プロセスより低い反応温度でも十分高いワンパス水素収率が得られる。このようにメンブレンリアクターはスチームリフォーミング以外にも、ドライリフォーミングによる合成ガス製造 (メタン:  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) への展開も期待される。CO<sub>2</sub> 含有量の多い天然ガス田を活用するのみならず、シェールガス革命により安価に天然ガスが入手できれば、以下が期待できる。

温暖化ガスである CO<sub>2</sub> を反応物として使用できる。

CO+H<sub>2</sub> 合成ガスが生成でき、石油を原料としない、天然ガスの C1 ケミストリー体系化に寄与できる。

石化工業のみでなく鉄鋼業にも寄与でき、CO+H<sub>2</sub> の鉄鉱石還元へ応用することで従来のコークスを用いたときよりも CO<sub>2</sub> 排出量が低減できる。

しかしドライリフォーミングには、解決しなくてはならない問題がある。

現状より反応温度が低いときでも、高活性でかつ炭素析出等による劣化のない耐久性に優れた触媒の開発

生成物の H<sub>2</sub> が酸化し H<sub>2</sub>O となるのを防ぐために、迅速な水素分離が可能な水素分離膜の開発

はメンブレンリアクターによる反応分離プロセスの応用が期待されるが、これまでの研究では分離膜の水素選択性や水素透過性能が不十分であることが多かった。一方、水素分離のない従来の反応プロセス用に開発された触媒では、熱力学的観点から高温で反応が実施されているため、高温での反応に適した、炭素析出および析出炭素のガス化が可能な触媒設計がなされていた。これはメンブレンリアクターでの反応条件 (温度、ガス組成等) と大きく異なるため、従来触媒は十分な性能を発揮できないと思われた。したがってメンブレンリアクターに適した、優れた水素選択透過性を有する水素分離膜とともに、低温でも高活性・高耐久性を有するドライリフォーミング触媒の開発が必要であった。

### 2. 研究の目的

申請者は、水素分離精製機能を有する Pd を緻密薄膜化して透過能を向上させるとともに、Pdの使用量を削減することに取り組んできた。従来は多孔質基材の上にめっき法で緻密な薄膜を作製していたが、この方法では薄膜の膜厚方向への成長を抑制させ、基板表面に沿う方向のみに成長させることが困難であった。そのため平均細孔径 (0.1 μm) 多孔質セラミック基材を用いたとき無欠陥な Pd 薄膜を作製するには、細孔径の数十倍もの厚み (3.0-10.0 μm) が必要であった。そこで、電子デバイスプロセス技術の一つであるフォトリソグラフィに注目し、まず表面粗度の小さな基材に緻密な Pd 薄膜を作製し、その上に多孔質支持層を後から形成することで Pd 複合膜を作製することを試みた。

またメンブレンリアクターに適した触媒開発を試みており、灯油のスチームリフォーミング触媒として Ru-Ce<sub>0.4</sub>Tb<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を見出した。Ce<sub>0.4</sub>Tb<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub> は排ガス浄化の触媒担体として報告されており酸素吸蔵能を有することが特徴である。この酸素吸蔵サイトから活性金属上に吸着した CH<sub>x</sub> に迅速に O 種が供給され、炭素数の多い反応物を用いた際にも炭素析出することなく H<sub>2</sub> が生成できることを見出している。ドライリフォーミングにおいては CO<sub>2</sub> から迅速に O 種が供給されるサイトを作製することができれば、炭素析出による活性劣化対策となりうると考えた。そこでドライリフォーミング触媒の低温活性の向上を目的として、CO<sub>2</sub> の吸着に影響を与える触媒の塩基特性に注目し、ZrO<sub>2</sub> 担体にさまざまな塩基性酸化物を添加した触媒を調製し、メンブレンリアクターでその効果を検証した。

### 3. 研究の方法

#### 1) フォトリソグラフィによる高开孔率 Pd 複合膜の作製

1 μm 程度の Pd 緻密薄膜を形成するためには基材のゆがみや表面粗度が小さく、無電解めっき (化学反応) の触媒となる Pd 超微粒子が高密度で付着しやすくするための基材前処理が必要と考えた。これまでサンドペーパーにより基材表面に凹凸をつけていたが、ときには予想以上に凹凸が大きくなったりした。そこで ABS 樹脂および PC 樹脂をエッチングすることで基材表面を処理し、Pd 触媒核が高密度でかつ基材と密着性良く作製することを目的とした。さらに、基材の前処理として、プラズマ処理やオゾンマイクロバブル (OMB) 処理の効果についても検討した。

#### 2) 多孔質支持層の構造制御による水素透過抵抗の低減

水素が多孔質支持層を抵抗なく拡散できるようにするために、開孔率を大きくした Pd 複合膜の作製を試みた。開孔率を高くすると

Pd 膜の機械的強度の低下を招くため、優れた耐久性と透過性を併せ持つ複合膜には開孔構造の最適化が必要と考えた。水素透過能は開孔率に比例すると考えられるため、開孔率の目標値を 50% 以上とした。得られた複合膜の水素透過係数を算出し、文献および支持層の無い Pd 薄膜と比較し、多孔質支持層の水素透過抵抗を評価した。Pd 薄膜の支持層となる多孔質層構造の最適化は、高温水素雰囲気下での耐久性も考慮する必要があるため、水素透過試験前後に窒素透過試験を実施し、水素脆化による膜破断についても評価した。

### 3) 塩基性を強化した触媒のメタンドライリフォーミングへの応用

研究開始当初は酸素吸蔵サイトがスチームや CO<sub>2</sub> の活性サイトとして機能するのか検証することを計画していたが、研究を進めるにつれ塩基性物質の添加が活性向上に効果的であることがわかってきた。そこで、単体として ZrO<sub>2</sub> に注目し、それにさまざまな塩基性酸化物を添加したときの影響を検討した。

さらには得られた触媒のいくつかを、熱力学平衡の制約から解放される水素分離型メンブレンリアクターを用いたドライリフォーミングに応用し、触媒の低温高活性化がもたらす有効性についても検証した。

## 4. 研究成果

### 1) フォトリソグラフィによる高开孔率 Pd 複合膜の作製

従来用いていた ABS 樹脂より平滑な表面を有する PC 樹脂に基板を変更し、PC 樹脂への表面処理効果を確認するため SPM による表面粗さ及び接触角測定を実施した。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 Surface roughness and contact angle of substrates and Pd membrane

Substrate	Substrate roughness [nm]	Pd membrane roughness [nm]	Contact angle [°]
PC untreated	2.1	—	80.5
PC plasma 100 W	10.6	11.7	33.1
PC OMB	2.4	—	84.5
ABS plasma 100 W	18.6	43.0	6.1

Table 1 の測定結果から PC 樹脂基板は ABS 樹脂と比較して、表面処理後の基板表面は平滑であり、ABS 基板には劣るものの大幅な、ぬれ性の向上が見られた。一方で、OMB 処理では処理前後で変化はなく、処理効果が見られなかった。

プラズマ処理 PC 樹脂基板への Pd 層作製を試みた。Pd めっき温度は膜の均一性に寄与することから、60 - 40°C にて Pd めっきを実施し、膜厚 4.5 μm 程度の Pd 層を PC 基板上に製膜したところ、60°C では Pd 膜の表面粗さは PC 樹脂基板を用いることで大きく低下しており、Pd 層の均一性が向上したことが示唆された。そこで、得られた

Pd 膜の強度を不透過ガスである窒素を用いた耐圧試験によって評価した。Fig. 1 にその結果を示す。透過流量が 0 であれば無欠陥と言えるが、低い温度で作製した膜ほど、大きな圧力差においても窒素の透過は認められず、Pd めっきの低温化が Pd 層の耐圧性の改善に寄与することがわかった。この要因として Hall-Petch の関係式を考慮すると、Pd 薄膜を構成する粒子径を小さく均一化できたためと考察した。

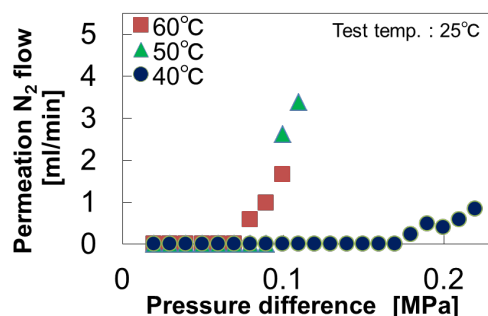


Fig. 1 Influence of plating temperature on Pd membrane mechanical strength

水素透過試験を行った結果、圧力差 0.0、0.02 MPa における水素透過係数は処理条件によらず約  $3.0 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$  となり、文献値とほぼ同等の透過性能を確認した。しかし圧力差 0.03 MPa において OMB 処理の膜、0.04 MPa において過マンガン酸処理の膜の透過係数が増大しており、クラックが発生したことが確認できた。プラズマ処理の膜は、0.04 MPa においても一定の透過係数値を取っており、優れた耐久性を示した。それらの要因として、プラズマ処理では基板に微細孔を発生させることなくめっきでき、膜厚方向の緻密性が高かったためと考察した。

### 2) 多孔質支持層の構造制御による水素透過抵抗の低減

光の広がりによるパターン縮小を加味して、開孔率 34.9% の多孔質 Ni 支持体 (開孔径: 90 μm、開孔間距離: 45 μm) の作製を目指しフォトマスク (マスク作製時のインク径: 100 μm、インク間距離: 35 μm) を、開孔率 40.7% (開孔径: 90 μm、開孔間距離: 35 μm) を目指しフォトマスク (インク径: 100 μm、インク間距離: 25 μm) を、開孔率 48.1% (開孔径: 90 μm、開孔間距離: 25 μm) を目指しフォトマスク (インク径: 100 μm、インク間距離: 15 μm) を用いて、Pd 複合膜を作製した。その結果、フォトマスク を用いたときには Pd 層上にレジストのパターンの形成を確認したが、フォトマスク を用いたときには最

近接するレジスト同士が接している様子を確認できた。いずれのフォトマスクを用いた場合でも、Pd 層上に多孔質 Ni 支持体の形成を確認した。得られた多孔質 Ni 支持体の開孔径、開孔間距離および開孔率を表 2 に示す。フォトマスク、を用いた場合、目標とした微細構造の多孔質 Ni 支持体を有する Pd 複合膜の作製に成功したと言える。一方、フォトマスクを用いたときには、開孔の形状が六角形で、開孔と開孔が接している部分が観察され、多孔質支持層として使用できないことがわかった。

Table 2 Characteristics of porous Ni supporting layer

	Pore size [μm]	Distance between the pores [μm]	Porosity [%]
	90	45	34.9
	90	35	40.7
	90	-	ca. 50

そこで開孔率 45% で開孔と開孔が接していない多孔質 Ni 支持体の作製を目指してフォトマスク（インク径：100 μm、インク間距離：20 μm）を、高开孔率である 50% を目指してフォトマスク（インク径：170 μm、インク間距離：40 μm）を作製し、Pd 複合膜の作製を試みた。フォトマスク、

のいずれの場合においても、SEM 観察から Pd 層上に目標とした開孔率である多孔質 Ni 支持体を確認できた。光の広がりによるパターンの縮小、さらには簡易的なフォトマスクのため作製の限界（インク間距離 20 μm 程度）が存在したが、フォトマスクのインクパターン（インク径、インク間距離）を変更することで、多孔質 Ni 支持体の微細構造制御に成功したと言える。

しかしながら、前述したように水素雰囲気では圧力差 0.03 MPa において OMB 処理の膜、0.04 MPa において過マンガン酸処理の膜の透過係数が増大しており、クラックが発生し分離膜として使用できないことがわかった。これは多孔質支持層の Ni が水素脆化したためと仮定し、粘土を用いた多孔質支持層の作製を試みた。水素雰囲気では圧力差を増加させると 0.06 MPa から文献値から大きくずれて透過係数が増大する傾向にあることから、複合膜の耐圧性低下は多孔質 Ni 支持層の水素脆化が要因でないことが判明した。水素透過試験後、多孔質 Ni 支持体では膜にクラックを確認できたが、多孔質粘土支持体ではクラックは確認できず水素透過試験前と変化がなかった。圧力

差を増加したとき膜が破断するのは、めっき法で作製した Pd 膜自体に水素脆化が生じ、とりわけ開孔率を上げたときには Pd 膜の機械的強度が不十分であるため、Pd 膜自体の耐久性を改善すべきとの結論に至った。そこでメンブレンリアクターを用いたメタンドライリフォーミングに、フォトリソグラフィによる高开孔率 Pd 複合膜を使用することは現状では困難と判断した。

### 3 塩基性を強化した触媒のメタンドライリフォーミングへの応用

ZrO<sub>2</sub> に La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 7 ないし 14 wt% 添加し、さらに La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> に MgO、CaO、SrO を 1 wt% 添加した担体を作製し、それに Ru を 0.5 wt% 含浸法により担持した。XRD 測定結果から、作製した担体で ZrO<sub>2</sub> は単斜晶系、その他の担体については ZrO<sub>2</sub> の立方晶系のピークのみが観測され、各担体は固溶体を形成していることを確認した。なお、塩基性酸化物の La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や CaO 等を加えたことで触媒の塩基量が増加したことを CO<sub>2</sub>-TPD で測定した。

Table 3 には、メタンドライリフォーミング反応結果を示す。すべての触媒で活性の経時変化を調べたところ、劣化はみられなかった。CO<sub>2</sub>-TPD から算出した塩基量と触媒活性の関係を調べたところ、塩基量が増加するにつれて活性が向上する傾向がみられたが、SrO や CeO<sub>2</sub> を担持したときには塩基量が増加しているにもかかわらず触媒活性は低下した。CO パルスから算出した Ru 分散度（Ru と CO は 1:1 で吸着すると仮定）は CeO<sub>2</sub> を担持したときには大きく低下することがわかった。従って、塩基性酸化物の添加は、金属分散度が維持できたときに限り効果的であることがわかった。

Table 3 CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversion of various Ru/basic-oxide added ZrO<sub>2</sub> catalysts

Catalyst	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
	conversion [%]	conversion [%]
Ru/ZrO <sub>2</sub>	47.4	50.0
Ru/La(7)-ZrO <sub>2</sub>	55.3	56.9
Ru/Y(7)-ZrO <sub>2</sub>	65.3	66.9
Ru/La(14)-ZrO <sub>2</sub>	60.3	63.9
Ru/Mg(1)-La(7)-ZrO <sub>2</sub>	59.6	61.6
Ru/Ca(1)-La(7)-ZrO <sub>2</sub>	62.1	63.6
Ru/Sr(1)-La(7)-ZrO <sub>2</sub>	52.9	59.7
Ru/ZrO <sub>2</sub> *	59.1	60.9
Ru/Ce(25)-ZrO <sub>2</sub> *	51.0	51.6

ZrO<sub>2</sub>\*: Reference (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo)

既有的方法で作製した Pd 複合膜(20 μm)を用いたメンブレンリアクターにおける反応には、ZrO<sub>2</sub> に SrO を 2 wt%、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 7 ないし 14 wt%添加した担体を用い、それに Ru を 0.5 wt%担持した触媒を用いた。水素分離のない反応器では、使用した触媒によらず水素収率は平衡値(500 °C では 10%) とほぼ同じ値であった。一方、メンブレンリアクターでは、Ru/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14)-ZrO<sub>2</sub> は Ru/ZrO<sub>2</sub> に比べて約 4%上回る水素収率が得られ、塩基量増加による触媒活性向上の効果がメンブレンリアクターでも確認できた。メンブレンリアクターでは生成水素の約 90%が膜を透過し、水素分離のないときと比べると、水素分離によりシフト反応の進行が抑制されて H<sub>2</sub>/CO 比が増加し、その結果水素収率が向上したと言える。メンブレンリアクターでは反応場での水素分圧が低下し触媒や分離膜への炭素析出が懸念されたが、反応中には顕著な水素収率の経時的な低下は認められなかった。これは反応温度を低くし、活性成分として Ru を使用したことで、炭素析出反応が進行しづらい状態になったと考えた。ところで、最も塩基量が多かったアルカリを添加した Ru/SrO(2)-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7)-ZrO<sub>2</sub> は、塩基性酸化物を添加していない Ru/ZrO<sub>2</sub> よりも約 4%水素収率が低下した。この触媒でも塩基性酸化物の添加が、活性金属 Ru の分散度の低下を誘引したと言える。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

M. Manabu, A. Hamajima, Y. Oumi, S. Uemiya, Effect of basicity of metal doped ZrO<sub>2</sub> supports on hydrogen production reactions, Int. J. Hydrogen Energy (査読有), 43, 2018, 730-738

〔学会発表〕(計 4 件)

村瀬達也、宮本 学、近江靖則、上宮成之、山田博史、田川智彦、フォトリソグラフィを用いた Pd 複合膜の作製における樹脂基板の表面改質が Pd 層に及ぼす効果、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月、関西大学(大阪府吹田市)

上宮成之、平野智之、中村匡宏、宮本 学、近江靖則、CO<sub>2</sub> メタネーションにおける CeO<sub>2</sub> 担体効果、石油学会第 60 年会、2017 年 5 月、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

濱島 亮、宮本 学、近江靖則、上宮成之、ZrO<sub>2</sub> 担体に塩基性酸化物を添加した Ru 系メタンドライリフォーミング用の触媒の開発、石油学会第 60 年会(第 22 回 JPIJS ポスターセッション)、2017 年 5 月、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

水谷太智、宮本 学、近江靖則、上宮成之、山田博史、田川智彦、多孔質担体層をポストコーティングした水素分離用 Pd 複合膜の作製、石油学会第 47 回石油・石油化学討論会、2017 年 11 月、とりぎん文化会館(鳥取県鳥取市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
なし

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

上宮 成之 (UEMIYA, Shigeyuki)  
岐阜大学・工学部・教授  
研究者番号：6 0 2 2 1 8 0 0

(2)研究分担者

宮本 学 (MIYAMOTO, Manabu)  
岐阜大学・工学部・准教授  
研究者番号：6 0 5 3 8 1 8 0

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし