

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19206084
 研究課題名（和文） 省エネルギー型触媒反応プロセスとしての混合導電体メンブレンリアクター
 研究課題名（英文） Mixed-conductive membrane reactor as energy-saving catalysis process

研究代表者
 寺岡 靖剛（TERAOKA YASUTAKE）
 九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
 研究者番号：70163904

研究成果の概要（和文）：物質分離機能を有する混合導電体膜を用いたメンブレンリアクター（MBR）は、省エネルギー型の触媒反応プロセスとして高いポテンシャルを有している。本研究では混合導電体 MBR 構築のための科学技術を確認することを目的とした。酸素分離膜を用いたメタン部分酸化用 MBR では得られた結果よりその反応機構の提案を行った。また水素が関与する MBR への応用を目指して新規に検討したプロトン導電体/電子導電体異相膜において、水素の電気化学的透過の可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：Mixed-conductive membrane reactors (MBR) which can separate molecules have high potential as an energy-saving catalytic process. Main purpose of this study is to establish scientific technology for development of mixed-conductive MBR. Reaction mechanism has been proposed regarding methane partial oxidation MBR using oxygen permeable membrane. New type proton-electron mixed-conductive membranes which have the hetero structure with proton conductive and electron conductive phases have been proposed and the possible electrochemical permeation of hydrogen has been confirmed..

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	15,600,000	4,680,000	20,280,000
2008 年度	17,700,000	5,310,000	23,010,000
2009 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	37,000,000	11,100,000	48,100,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒・化学プロセス、混合導電体、メンブレンリアクター、セラミックス

1. 研究開始当初の背景

触媒は、有用物質の生産、有害物質の除去・無害化、化学エネルギーの熱や電気エネルギーへの転換などの我々の生活に直結し

た物質変換、エネルギー転換プロセスにおけるキーマテリアルとして、20世紀における「ものづくり」産業と人類社会の発展を支え

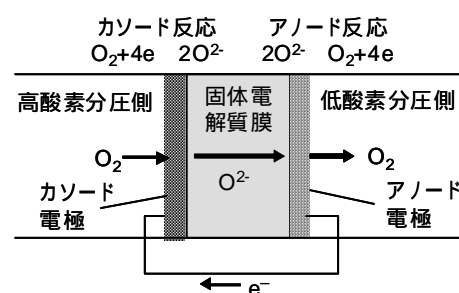
てきた。環境共生社会の実現が求められる21世紀に入って、この重要性はさらに増加することは疑う余地がない。環境負荷を最大限に低減するために触媒科学技術に求められるものは、高活性、高選択性、高耐久性を有する画期的触媒の創製、環境負荷を低減するグリーン化学反応への転換を可能にする触媒の創製、エネルギー消費の少ない新規触媒反応プロセスの創製である。本研究では、

の新規触媒反応プロセスの創製を目指して、省エネルギー型物質分離機能を有する混合導電体膜をキーマテリアルとした物質の分離と変換を同時に行なうメンブレンリアクター（MBR）に関して総合的に検討する。

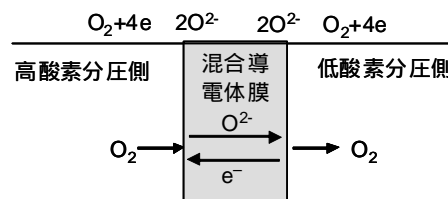
イオンと電子が同時に固体中を移動する混合導電体膜は、固体中でのイオンの移動速度が十分に保証できる温度において、分圧差のみを駆動力として気体を分離できる。この現象は、酸素イオン導電性混合導電体による酸素分離において申請者らが世界に先駆けて報告した（Y. Teraoka et al., *Chem. Lett.*, **1985**, 1734 (1985)）。図1(A)、(B)に示すように、電子導電性のない固体電解質膜を用いる酸素分離では電極や外部回路が必要であるが、混合導電体膜ではこれらが不要である。これによって、構造が単純になり反応器として不可欠な大面積化も容易である。さらに、固体中での可動イオンに対応するガス種のみを分離できるため、高分子膜や無機多孔質膜と異なり分離選択性が100%であることも特徴である。

この混合導電体酸素分離膜を用いたMBRは、Balachandranらのメタンから合成ガスへの部分酸化（POM、図1(C)上部）への応用（U. Balachandran et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74**, 71 (1995)）を契機に拡大した。POMを通常の固定床反応器で行なう場合には、空気から酸素を分離した後に反応に供する必要が

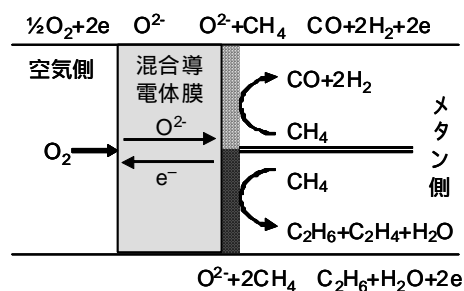
あるが、MBRでは空気からの酸素分離と反



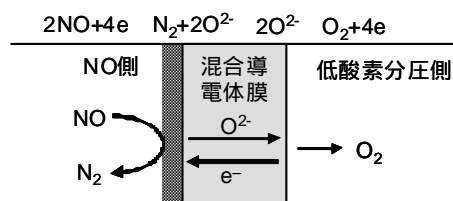
(A) 固体電解質膜を通しての酸素透過



(B) 混合導電体膜を通しての酸素透過



(C) メタン酸化メンブレンリアクター（メタン側に各反応の触媒が必要）



(D) NO分解メンブレンリアクター（NO側にNO分解触媒が必要）

図1 酸素透過膜とメンブレンリアクター
 混合導電体の中にはホールが主な電子性キャリアであるものもあるが、簡単のために電子の移動のみを示した。

応を同時に行なうことができ、省エネルギー型反応器となる。また、生成物が反応を阻害する場合や反応が平衡に支配される場合には、生成物を反応系から除去することが可能であり、その例として図1(D)のNO分解MBRを申請者らが提案している（Y. Teraoka et al., *Electrochemical Society Proceedings*, **99-13**,

131 (1999))。

上述の混合導電体を用いた酸素分離と MBR への応用は、その発見以来 10 年を経過した時点で成書の 1 章を構成するまでに原理的、基礎的部分は急速に確立した (H.J.M. Bouwmeester and A.J. Burggraaf, “Fundamentals of Inorganic membrane Science and Technology” Chapter 10, Dense ceramic membrane for oxygen separation, pp. 435-528, Elsevier, Amsterdam (1996))。

2 . 研究の目的

MBR を実プロセスに展開するためには、膜材料、膜反応器の作成方法などにさらなる進展が必要で、本研究において、そのブレークスルーを果たして「省エネルギー型触媒反応プロセスとしての混合導電体 MBR」構築のための科学技術を確認することを目的とする。

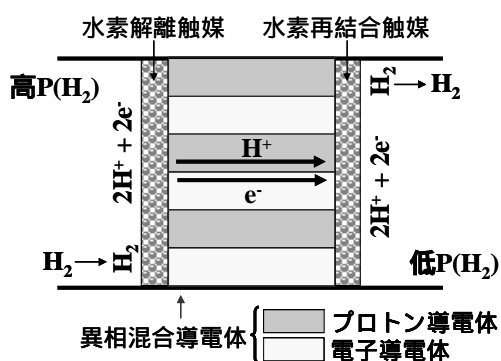


図 2 異相混合導電体を用いた水素透過膜

現在知られている混合導電体気体分離膜は、酸素を対象とするものだけであり、本研究でもこのうち酸素分離型メタン部分酸化用 MBR に着手するが、水素を分離できる混合導電体気体分離膜が開発できれば MBR の応用範囲が飛躍的に拡大することが期待される。プロトン導電性セラミックスへ電子導電性を賦与する試みもなされているが、水素透過速度が低い、水素を対象とする MBR と

しては作動温度が 800 付近と高いなどの問題点がある (H. Matsumoto *et al.*, *J. Alloy and Compounds*, **408-412**, 456 (2006))。そこで本研究では、水素分離への応用の全くないイオン導電体と電子導電体の 2 種の材料からなる異相混合導電体 (図 2) を提案し、水素分離への応用も検討した。

3 . 研究の方法

(1)メタン部分酸化用メンブレンリアクター (POM-MBR)

POM 触媒として、Ni 系触媒を調製した。ハイドロタルサイト前駆体からなる $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Al}_1\text{O}_x$ は共沈法で、 La_2NiO_4 はアモルファスリンゴ酸塩前駆体 (AMP) 法で調製した。NiO (Wako、純度: 99%、粒径: 72.7nm) は市販のものを用いた。いずれも 900 °C にて還元処理を行うことで、それぞれ $\text{spc-Ni}_{0.5}/\text{Mg}_{2.5}\text{-Al}_1\text{O}_x$ 、 $\text{spc-Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ 、Ni となる。このように、活性金属種を結晶構造に均一に含有する触媒前駆体から還元処理を行う方法を固相晶析法 (Solid Phase Crystallization; spc) と呼ぶ。

膜材料には還元雰囲気での安定性が求められる、本研究では我々が開発した混合導電体である $(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.98}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ (BSFG3791) を用いた。BSFG3791 は、リンゴ酸を混合した組成金属の硝酸塩水溶液を蒸発乾固後、850 °C で焼成し、一軸加圧、静水圧成型後 1250 °C で焼結を行った。完成したディスクに POM 触媒をスクリーン印刷法により塗布し、焼き付けた。これを金着法で反応管に取り付け、前処理として 900 °C で POM 触媒を還元 (5% H_2 流通下、1.5 時間) した後、カソード側に Air (200ml/min) を、アノード側に 30vol% CH_4/Ar (50ml/min) を流通し反応を行った。生成ガスはガスクロマトグラフで定量した。

(2)水素分離膜

CsHSO₄ を基材とした水素分離膜

粉末の CsHSO₄ は、Cs₂SO₄、H₂SO₄、H₂O を原料とし合成した。CsHSO₄ と Ag 粉末(粒径:45 μm)を 7 : 3 の重量比で 5 分間混合した後、60MPa で一軸加圧成形して CsHSO₄/Ag 膜を得た。また、CsHSO₄ の合成時にポリプロピレン(PP)分散溶液を添加し、得られた CsHSO₄-PP 混合物と Ag 粉末を混合後、110 でホットプレスし、CsHSO₄/Ag/PP 膜を作製した。

Nafion を基材とした水素分離膜

プロトン導電体として Nafion、電子導電体として Nickel foam (Ni)膜と Carbon paper (C)膜を用いた。20.0 wt % Nafion 分散溶液に電子導電体膜を浸し、真空引き後、70 °C で乾燥した(必要に応じて複数回繰り返した)。その後、SiC 製のエメリー紙で両面を研磨することで膜を作製した。Nafion / C / Pt 膜は 20.0 wt % Nafion 分散溶液に 5 % Pt / C を分散させた混合溶液を使用し作製した。透過試験は、作製した膜を隔壁として使い、アノード側からバブリングにより加湿した 10 ~ 50 % H₂ / N₂ または 10 ~ 50 % He / N₂、カソード側から Ar をそれぞれ 100 ml / min で流通し、カソード側に透過したガスを TCD ガスクロマトグラフにより分析した。測定は 50°C で行った。

4 . 研究成果

(1)POM-MBR

3 種類の Ni 系触媒を用いて、900 における POM-MBR の活性比較を行った結果 (図 3)、CH₄ 転化率、H₂ 選択率、CO 選択率いずれにおいても序列は spc-Ni_{0.5}/Mg_{2.5}-Al₁O_x > spc-Ni/La₂O₃ > Ni となった。この序列は Ni 含有量とは逆で、還元で生成する Ni の分散度に依存した。そこで、spc-Ni_{0.5}/Mg_{2.5}-Al₁O_x を触媒として用いた POM-MBR の温度変化測定を行ったところ (図 4)、800 ~ 700 の低温域で活性が著しく低下していることがわか

る。これは、固定床流通型反応装置で行った触媒活性試験の結果 (700 での CH₄ 転化率 = 84%) と対照的である。POM-MBR における CH₄ 転化率低下の一つの要因として、酸素透過速度が低温域で大きく減少することによるメタン側への酸素供給量の低下が挙げられる。

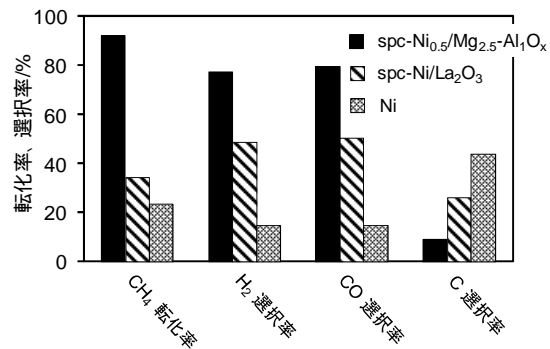


図 3 POM-MBR における Ni 系触媒の活性

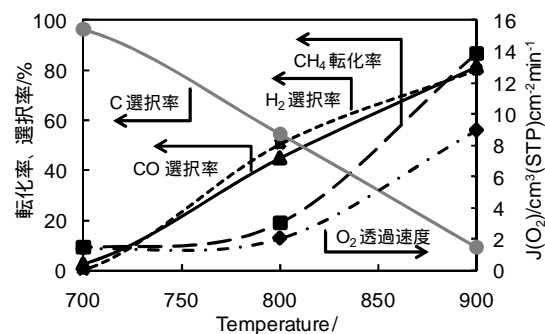


図 4 spc-Ni_{0.5}/Mg_{2.5}-Al₁O_x を用いた POM-MBR 特性の温度変化

次に、POM-MBR 特性について反応の律速過程の評価を行った。POM-MBR において反応の過程は大きく以下の 3 つに分けることができる (図 5)。カソード側の Air 中から酸素が解離する酸素解離反応、解離した酸素イオンが膜材料であるバルク中を移動するバルク拡散、アノード側へ出てきた酸素とメタンが反応する触媒反応の 3 つである。そこで、まず酸素解離の影響を検討するために、カソード面の表面状態の異なる 3 種類の試料ディスクを作製し、次にバルク拡散の影

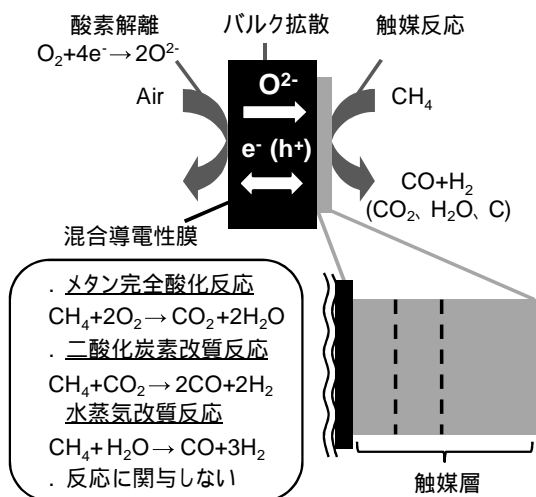


図 5 spc-Ni_{0.5}/Mg_{2.5}-Al₁O_x を用いた POM-MBR における反応メカニズムの概念図

響について検討するために、膜厚の異なる 3 種類の試料ディスクを作製し 900 にて反応を行った。その結果、いずれにおいても活性に大きな違いは見られなかったことから、酸素解離とバルク拡散は律速でない、つまり、アノード面での触媒反応が律速であることが示唆された。そこで、アノード面での反応をより詳細に検討するため、触媒厚を 114 μm、35 μm、19 μm と変化させて 900 にて反応を行った。その結果、114 μm と 35 μm では各特性値に変化はないが、19 μm では CH₄ 転化率が低下し、CO₂ 選択率、H₂O 選択率が増加、すなわちメタン完全酸化反応の割合が増加した。また、この結果から触媒層で反応が起こる領域は次の 3 つに分けられると考えられる (図 5)。図 5 の () で示す膜表面に最も近い膜表面近傍の領域では優先的にメタン完全酸化反応が進行している。() で示す中間の領域ではメタン完全酸化反応により生じた二酸化炭素と水がメタンと反応する、二酸化炭素改質反応と水蒸気改質反応が優先的に起こっている。そして、() で示す膜表面から最も遠い領域は反応に関与しない領域であると考えられる。以上の結果から、

POM-MBR において、メタン完全酸化反応により生じた二酸化炭素および水による二酸化炭素、水蒸気改質反応によりメタン部分酸化が進行していることが示唆され、性能向上には酸素透過速度の向上に加え、反応機構を考慮した反応層の構築が必要であることを明らかにした。

(2) 水素分離膜

CsHSO₄ を基材とした水素分離膜

CsHSO₄ の結晶構造は XRD 測定によって確認した。TG-DTA 測定では、2 つの吸熱ピークが約 140 (相転移) と 200 (融解) に観測され、前者の相転移に伴いプロトン導電率が 10⁻⁶ から 10⁻² S cm⁻¹ へ急激に上昇することが報告されている (超プロトン導電相への転移)。CsHSO₄/Ag 系の膜を用いた水素透過試験の結果、PP を含まない CsHSO₄/Ag(7:3) 膜 (表面に H₂ 解離、再結合触媒として Pt black を塗布) では窒素、水素の透過が確認され、その透過量の比は Knudsen 拡散機構による物理的透過から期待される値とほぼ一致したことから、膜に貫通孔が存在することが示唆された。膜の緻密化を目的として PP を混合した CsHSO₄/Ag/PP(66:30:4) 膜では、130 以上で窒素と水素の透過が観測された。窒素透過量から見積もった物理的透過量を差し引いた水素透過速度は 100 以上で急激に増加した。CsHSO₄ の超プロトン導電相への転移温度 (約 140) を考慮すると、電気化学的透過が起こっている可能性が高い。ただし、本系については、膜内の貫通孔の生成抑制が課題である。

Nafion を基材とした水素分離膜

Nafion / Ni 膜を用いた透過試験では、H₂ と N₂ の透過がみられたため、膜に細孔が存在すると考えられた。細孔は、強酸性を有する Nafion が Ni foam を溶かすことで Nafion と

Ni foam の界面に生成すると考えられ、電子導電体は耐酸性を示す材料が適切であることが示唆された。そこで、耐酸性を示す電子導電体として Carbon paper を用いて膜を作製した。図 6 に透過試験の結果を示す。いずれの膜も N₂ の透過はみられず、H₂、He の透過が見られたことより、細孔が存在してもその大きさは N₂ 分子より小さいと考えられる。Nafion / C 膜の透過速度は H₂ に比べて He の方が大きい、H₂ の解離、再結合触媒として機能する Pt 触媒を添加した膜の透過速度は He より H₂ の方が大きくなり、Nafion / C / Pt 膜では水素の電気化学的透過の可能性が示唆された。このようなプロトン導電体と電子導電体からなる異相混合導電体による水素透過は前例がなく、新たな材料、技術として今後展開していく。

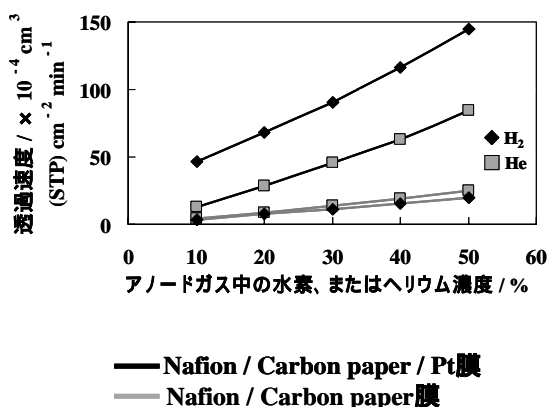


図 6 Carbon paper を用いた水素透過膜の透過試験

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

H. Kusaba, Y. Teraoka, Oxygen Separation by Mixed-Conductive Ceramics at Elevated Temperatures, Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 査読無, Vol.28, 2008, pp.20-27

[学会発表](計7件)

草場 一、穴井太郎、姜 天龍、永長久

寛、寺岡靖剛、Fe系ペロブスカイト型酸化物の酸素透過特性とメタン部分酸化用メンブレンリアクターへの応用、第48回セラミックス基礎科学討論会、2010年1月12日、沖縄

穴井太郎、草場 一、永長久寛、寺岡靖剛、Ba-Sr-Fe-Ga系ペロブスカイト型酸化物を用いたメタン部分酸化用メンブレンリアクターのメタン部分酸化特性、石油学会九州・沖縄支部30周年記念沖縄大会、2009年12月18日、沖縄

草場 一、穴井太郎、永長久寛、寺岡靖剛、ペロブスカイト系酸素分離膜を用いたメタン部分酸化用メンブレンリアクター、第16回九州夏期セラミックス研究会、2009年8月27日、宮崎

穴井太郎、草場 一、永長久寛、寺岡靖剛、Ba-Sr-Fe-Ga系ペロブスカイト型酸化物を用いたメタン部分酸化用メンブレンリアクター、第46回化学関連支部合同九州大会、2009年7月11日、福岡

Y. Matsunaga, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka, Synthesis and Characterization of dual-phase proton-electron mixed conductors, 9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, 2007/11/22, Korea

E.S. Kim, CH.Y. Kang, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka, Catalytic research on partial oxidation of methane to synthesis gas, 9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, 2007/11/21, Korea

姜天龍、草場一、永長久寛、寺岡靖剛、Ba-Sr-Fe系ペロブスカイト型酸化物を用いたメタン部分酸化用メンブレンリアクター、第100回触媒討論会、2007年9月19日、札幌

[その他]

ホームページ

http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_04/index.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺岡 靖剛 (TERAOKA YASUTAKE)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号：70163904