

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22360335

研究課題名（和文） 高性能中空糸無機膜を用いた自己昇圧駆動型水素製造
メンブレンリアクタの創製

研究課題名（英文） High performance inorganic hollow fiber membranes for hydrogen
production with reaction-generated separation driving force

研究代表者

大山 茂生 (OYAMA SHIGEO TED)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：50572939

研究成果の概要（和文）：

物質輸送と触媒反応を組み合わせた先進的なメンブレンリアクタの開発を行うことを目的とした。高い水素透過率および選択率を有するアモルファスシリカからなるガス分離無機膜を CVD 法により作製した。得られた膜における種々のガスの透過機構について明らかにした。メンブレンリアクタを用いた水蒸気改質反応において、高い転化率および水素モル流量が見られた。また、工業化に求められる水素透過率の目安を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

This project deals with the development of advanced membranes for enhancing the performance of catalytic systems by coupling of transport and reaction processes. The studies were performed with amorphous silica membranes prepared by depositing the permselective components onto porous alumina supports with intermediate layers that have high hydrogen permeance and selectivity. Comparison studies with packed-bed reactor (PBR) and membrane reactor (MR) operation showed that higher conversions and hydrogen molar flows were obtained in the MRs for all pressures studied. A criterion for the required permeance for industrial applications is developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2011 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2012 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：触媒・資源化学プロセス

キーワード：無機膜、水素分離、透過機構、アモルファスシリカ、CVD、膜反応器、水蒸気改質

1. 研究開始当初の背景

人類の持続成長可能な社会の実現のため

には、省エネルギー・省資源技術の一層の進展が求められている。膜分離と触媒反応を組み合わせたメンブレンリアクタ（膜反応器）

が注目されている。膜反応器は、反応と分離を同時に行うことができ、高効率、装置がコンパクト、シンプルといった特長がある。水素を高選択的に透過する無機膜と触媒を用いた改質反応の組み合わせにより、転化率の向上、水素収率の増加が可能である。

2. 研究の目的

本研究では、物質輸送と触媒反応を組み合わせた先進的なメンブレンリアクタの開発を行うことを目的とした。高い水素透過率、選択率を有する無機膜を作製し、改質反応による水素製造を行う。これら水素を生成する改質反応では反応後、系のモル数は増大する。例えば、エタノール水蒸気改質では、生成物のモル数は、反応物と比較し、2倍に増える。この自己昇圧を活用し、膜反応器における圧力損失の低減を図る。

3. 研究の方法

(1) ガス分離膜の開発

多孔質支持体に段階的に粒子サイズの異なる中間層を堆積させ、ナノメートルオーダーの薄いガス分離層を CVD 法により表面に作製した。支持体には、多孔質アルミナを用いた。中間層には、ベーマイト(A100H)を用いた。ベーマイトは、アルミニウムイソプロポキシドを酸性水溶液で、加熱攪拌することにより得た。水溶液の酸性は、硝酸の添加量により制御した。粒度分布測定装置により、ベーマイトの平均粒子径を算出した。ポリビニルアルコールを含むベーマイト水溶液を支持体にディップコートし、その後アルミナ支持体を空气中で焼成した。焼成によりベーマイトは γ -アルミナへと変化した。ガス分離層には、アモルファスシリカを用いた。シリカ膜は、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) を原料とし、熱分解 CVD 法により作製した。

(2) 膜反応器の開発

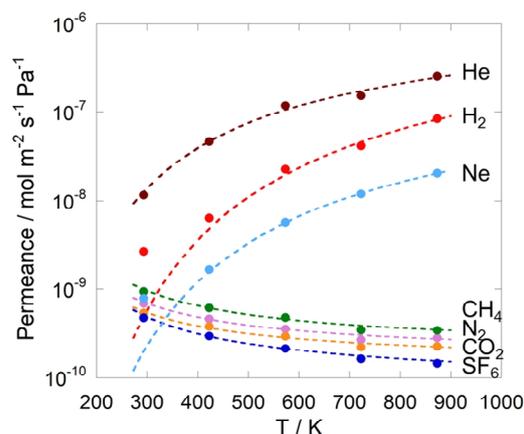
改質触媒には、Na-Co/ZnO を用いた。触媒は共沈法にて作製した。硝酸コバルト六水和物と硝酸亜鉛六水和物を含む水溶液に炭酸ナトリウムを加え、pH を 8 に調整して加熱攪拌した。

エタノールの水蒸気改質反応を実施し、分離膜の効果を検討した。触媒は反応前に水素により還元し、反応は 623K、水/エタノール比を 3 で行った。背圧弁を用いて、圧力の調整を行った。ガス成分の分析は、オンラインの GC-TCD にて、液体成分の分析は、トラップで凝縮後、GC-FID にて行った。

4. 研究成果

(1) ガス分離膜の開発

粒度分布測定装置により、ベーマイトの平均粒子径は、40 nm であった。また、走査型電子顕微鏡像より、作製したシリカ膜は平滑で、厚さは 50 nm 程度であった。次に、作製したシリカ膜を用いて、サイズの異なる各種ガス (水素、ヘリウム、ネオン、窒素、メタン、二酸化炭素、六フッ化硫黄) の透過特性を測定した。293 から 873K の温度範囲で測定を行った。シリカ膜を含まない中間層のみの場合、873K における水素/メタン選択比は 3 であったが、シリカ膜では、水素/メタン選択比は大きく向上し、240 となった。中間層のみの場合、すべてのガスは Knudsen 拡散機構により透過していることが示され、中間層の細孔はおおよそ 2.1nm と見積もられた。一方、シリカ膜では、小さな分子 (水素、ヘリウム、ネオン) に対しては、solid-state diffusion 機構により、また、それ以外の大きな分子 (窒素、メタン、二酸化炭素、六フッ化硫黄) に対しては、Gas-translation 機構により、各種のガスが透過することがわかった。また、シリカ膜の細孔はおおよそ 0.34 nm と見積もられた。



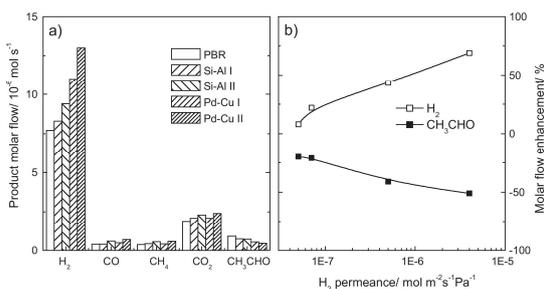
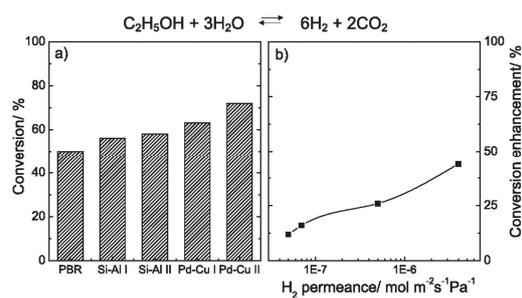
次に、膜反応器への応用に向けて、高温水蒸気に耐性を有するシリカ系膜の調製を検討した。ヘテロ元素を導入したシリカ膜を数種類調製し、それらのガス透過性を測定した。このうち、例えば Al を導入したシリカアルミナ膜では、ガスの透過特性は、シリカ膜と同じ挙動を示した。He, H₂, Ne などの小さな分子は温度とともにそれらの透過率は向上し、solid-state diffusion 機構により透過していることがわかった。923K, 16mol% H₂O/Ar において、シリカ膜は、透過率が時間の経過とともに大幅に減少したのに対し、シリカアルミナ膜では、透過率減少に対する抑

制の効果が見られた。

(2) 膜反応器の開発

膜反応器を用いたエタノール水蒸気改質反応の水素透過・選択性への効果を高圧下(1-10気圧)にて検討した。

中間層を予め堆積させた多孔性アルミナ支持体上に、Pd-Cu とシリカアルミナからなる複合透過膜を作製した。作製した膜の水素透過率は、 5.2×10^{-8} から 3.9×10^{-6} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹、623 Kにおける H₂/CO₂ 選択率は 200 から 1000 を示した。



充填層反応器と膜反応器による比較を行ったところ、膜反応器において高いエタノール転化率と水素モル流量がすべての圧力において見られた。エタノール水蒸気改質においては、水素選択率よりも水素透過率において顕著な効果が認められた。最も高い水素透過率を示す膜を用いた膜反応器のときに、最も高いエタノール転化率の向上 44%および水素モル流量増加 69%が観測された。

また、工業化に求められる水素透過率の目安を明らかにした。直径 1cm の円筒状膜の場合、 2.5×10^{-7} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ の水素透過率が必要であることがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

① Samhun Yun, Joon Ho Ko, S. Ted Oyama, “Ultrathin palladium membranes prepared by a novel electric field assisted activation”, Journal of Membrane Science,

369, 482-489, (2011), 査読有
DOI: 10.1016/j.memsci.2010.12.015

② Samhun Yun, S. Ted Oyama, “Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review”, Journal of Membrane Science, 375, 28-45, (2011), 査読有
DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.057

③ Hankwon Lim, S. Ted Oyama, “Hydrogen selective thin palladium-copper composite membranes on alumina supports”, Journal of Membrane Science, 378, 179-185, (2011), 査読有
DOI: j.memsci.2011.04.054

④ S. Ted Oyama, Mariko Yamada, Takashi Sugawara, Atsushi Takagaki, Ryuji Kikuchi, “Review on mechanisms of gas permeation through inorganic membranes”, Journal of the Japan Petroleum Institute, 54, 298-309, (2011), 査読有
DOI: 10.1627/jpi.54.298

⑤ Hankwon Lim, Yunfeng Gu, S. Ted Oyama, “Studies of the effect of pressure and hydrogen permeance on the ethanol steam reforming reaction with palladium- and silica-based membranes”, Journal of Membrane Science, 396, 119-127, (2012), 査読有
DOI: 10.1016/j.memsci.2012.01.004

⑥ Samhun Yun, Hankwon Lim, S. Ted Oyama, “Experimental and kinetic studies of the ethanol steam reforming reaction equipped with ultrathin Pd and Pd-Cu membranes for improved conversion and hydrogen yield”, Journal of Membrane Science, 409-410, 222-231, (2012), 査読有
DOI: 10.1016/j.memsci.2012.03.059

[学会発表] (計 7 件)

① S. Ted Oyama, “Dry reforming of methane cannot be used to produce hydrogen”, 日本エネルギー学会天然ガス部会, 2010.12.3, 全国家電会館, 東京

② S. Ted Oyama, “メンブレンリアクターによる水素製造: 一般的原理”, 第 42 回化学工学会秋季年会, 2010.9.6, 同志社大学, 京都

③ 高垣敦, 山田真理子, 菅原孝, 菊地隆司, 大山茂生, “CVD 法によるシリカ膜のガス透過メカニズム”, 2011.9.14, 化学工学会第

43 回秋季大会，名古屋工業大学，愛知

④影山直樹，山田真理子，高垣敦，菅原孝，菊地隆司，S. Ted Oyama，“水素分離シリカ膜の透過メカニズム”，第 31 回水素エネルギー協会大会，2011.11.30，タワーホール船堀，東京

⑤高垣敦，鈴木俊介，菅原孝，菊地隆司，S. Ted Oyama，“TEOS-APTES を用いた CVD シリカ膜の作製と二酸化炭素分離特性”，化学工学会第 44 回秋季大会，2012.9.20，東北大学，宮城

⑥ S. Ted Oyama,” Nanostructure of a high-permeability, hydrogen-selective inorganic membrane”, Universidade Federal Fluminense, 2012.12.12, Rio de Janeiro, Brazil

⑦ S. Ted Oyama, “Development of silica membranes”, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2012.12.17, Rio de Janeiro, Brazil

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大山 茂生 (OYAMA SHIGEO TED)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：50572939

(2) 研究分担者

菊地 隆司 (KIKUCHI RYUJI)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：40325486

(3) 連携研究者

()

研究者番号：