

内2-10

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Study of Hydrogen Permeation Membranes and
Their Application to Catalytic Processes

水素透過膜とその触媒反応への応用に関する研究

申請者

上宮成之

Uemiya Shigeyuki

応用化学専攻燃料化学研究

平成2年11月

理1420(1664)

化学工業プロセスは、反応工程の他にも反応物や生成物の分離、精製などの多くの工程から成り立っている。なかでも分離、精製工程におけるエネルギー消費が大きく、種々の高効率分離技術が研究開発されている。膜分離法は相変化を伴わないため省エネルギー分離技術として注目されており、さらに他の工程との複合化が容易であるという利点を有している。例えば反応工程に膜分離を適用したメンブレンリアクターにおいては、単に工程の簡略化にとどまらず、生成物の一部もしくは全部が選択的に反応系から除去されるため平衡反応の促進や反応条件の緩和が可能となる。このようなメンブレンリアクターを用いた反応分離型触媒プロセスは、従来にない高効率な反応型式といえる。

膜分離の研究の対象はこれまで有機高分子膜に関するものが中心であった。しかし、メンブレンリアクターを気相反応へ適用するには、耐熱性を有する無機膜の方が適している。種々の気体の分離に無機膜を適用する研究がなされているが、本研究では工業的にも重要な水素の分離膜について注目した。メンブレンリアクターに使用が可能な選択的水素分離用無機膜としては、多孔質膜やパラジウム（合金）膜が考えられる。このうち多孔質膜は透過速度が大きいが、分離の原理がクヌーセン拡散に基づくため分離選択性は低い。従って、メンブレンリアクターに適用した場合、反応物の透過も起こるため、到達可能な転化率には限界が生じる。一方、パラジウム膜は水素のみが溶解-拡散機構で透過するため分離選択性が高く、原理的には100%の転化率を得ることが可能である。しかし、機械的強度が比較的小さく薄膜化が困難なため透過速度を大きくすることはできず反応効率が小さいという欠点を有する。もし機械的強度の比較的大きな無機多孔質膜上にパラジウムを薄膜担持することができれば、両者の長所を活かした高性能の水素分離膜を調製することができる。また、この膜を組み込んだメンブレンリアクターでは、高い反応効率が得られると考えられる。

本研究では、このような背景のもと、多孔質ガラスや多孔質アルミナセラミック上にパラジウムを担持した複合膜の調製法の確立（第2章-第3章）、及びその複合膜のメンブレンリアクターへの適用に関する基礎的知見を得ること（第4章-第6章）を主な目的とした。具体的には、水性ガスシフト反応、メタンの水蒸気改質反応、及びプロパンの芳香族化反応をモデル反応に選んで検討した。水性ガスシフト反応やメタンの水蒸気改質反応は工業的にも水素製造反応として重要であり、プロパンの芳香族化反応はBTXなどの石油化学の芳香族原料の新しい製造法として注目されている。

本論文は全体として7章より構成されており、以下に各章の概要を示す。

第1章では、水素透過型メンブレンリアクターについて従来の研究の概略を論述した。これまでの具体的な研究例から、メンブレンリアクターに必要な水素分離膜の特性について考察し、本研究の意義を明らかにした。

第2章では、パラジウムの薄膜化により水素透過速度を増加することを目的として、無機多孔質ガラスの表面にパラジウムを薄膜担持することを提案した。不導体であるパラジウムの担持には無電解めっき法を適用した。平均細孔径が約300 nmの円筒状多孔質ガラスを用いて厚さ13 μmのパラジウム薄膜を担持することで、ピンホールのない高選択性の水素分離膜を調製することができた。水素-窒素混合ガスを用いてこの膜の水素分離選択性を調べた結果、透過するガスはガスクロマトグラフの検出範囲で水素のみであることを確認している。実用化されているパラジウム及びパラジウム合金膜と比較したところ、本研究で得られた分離膜の水素透過速度は約7-17倍大であり、ほぼパラジウムの厚さに反比例することを明らかにした。また水素透過速度の温度依存性を検討した結果、活性化エネルギーは10.7 kJ mol⁻¹と求まり、純パラジウム膜について報告されている結果とよく一致していた。以上の結果から、水素が高選択性で分離されるのは多孔質ガラスの細孔が完全にパラジウムで被覆されている結果と結論した。しかし本分離膜を573 K以下の温度で水素透過試験に供したところ、α及びβ相水素化物が生成し、その相転移に伴う塑性変形によりピンホールができ、水素選択性が低下（水素脆化）することが見い出された。

第3章では、パラジウムを銀と合金化することにより、水素透過速度の向上と水素脆化の抑制を試みた。パラジウム上に銀を二層めっきして担持し、加熱拡散によりパラジウムと銀の合金薄膜を調製した。X線マイクロアナライザー（EPMA）を用いて、パラジウムと銀の合金化に対する熱処理温度の影響を検討した結果、均一な合金を調製するには1073 K以上の高温での処理が必要であることを明らかにした。従って支持体には高い耐熱性が要求されるが、多孔質アルミナは耐熱温度が1573 Kであり、かつ1173 Kにおける熱処理を行っても支持体から剥離することのない薄膜が得られることを見い出した。この複合膜は従来報告されているパラジウム系分離膜に比べて、約20-50倍の大きな水素透過速度を示した。銀含有量の水素透過速度に及ぼす影響を検討した結果、銀含有量が23wt%のとき最大となった。これは銀の含有量とともに水素の溶解度が増加するが、水素の拡散速度は低下する相反する効果のためであることを明らかにした。また、合金化することで473 Kにおいても水素脆化が抑制されることを見い出した。以上のように、無機多孔質体表面にパラジウム-銀合金の薄膜を担持することにより、透過速度の極めて大きな選択性の水素分離膜を調製することができ、安価な高純度水素製造装置への応用の可能性を示すことができた。

第4章では、パラジウムメンブレンリアクターにおける水性ガスシフト反応を検討した。この反応は熱力学平衡の制約を受ける発熱反応であり、低温、高水蒸気比ほど有利となる。反応は通常二段で行われており、Fe系触媒を用いた高温反応(623-673 K)とCu系触媒を用いた低温反応(473-523 K)から成り立っている。高温反応

系にパラジウムメンブレンリアクターを適用したところ水素を選択的に除去することができ、一段でほぼ100%の転化率を得ることが可能であることを明らかにした。反応器内の挙動をモデル化しコンピューター・シミュレーションした結果、一酸化炭素の転化率はパラジウム膜厚とともに減少し、メンブレンリアクターの性能向上には優れた水素透過能を有する分離膜の開発が重要となることを明らかにした。

第5章では、同メンブレンリアクターをメタンの水蒸気改質反応へ適用する可能性について検討した。熱力学見地からは、効率的に水素を製造するには1023 K以上の高い反応温度が必要である。しかし、ナフサからメタンを製造するために開発された低温水蒸気改質用Ni触媒を充填したメンブレンリアクターを用いると、メタンを完全に水素と二酸化炭素に変換することが可能となることを見い出した。これは773 Kでも水素が選択的かつ速やかに反応系外に除去されるためである。なお、同じ反応条件下では平均細孔径4 nmの多孔質バイコールガラスはほとんど効果を示さないことを明らかにしている。本反応は分子数増加反応であるため熱力学的には低圧の方が有利となるが、反応側圧力を増加することにより水素透過の推進力となる水素分圧差が増加するため高いメタン転化率が得られること、転化率は分離膜の水素透過能に依存し、Pd-Ag(23wt%)合金薄膜（膜厚、 $5.8\mu\text{m}$ ）を用いると最も高い反応効率が得られることを見い出した。

第6章では、プロパンの芳香族化反応への適用性について検討した。本反応においては、特異な固体酸性と形状選択性を有するZSM-5ゼオライトにGa, Zn, Ptを組み合わせた触媒が高い活性、選択性を示すことが見い出されている。しかし、併発する分解、水素化脱アルキルや水素移行反応によりメタンやエタンが副生するため、芳香族収率に限界がある。メンブレンリアクターを用いて反応を行ったところ、これまでにない高い芳香族収率が得られた。例えば、773 Kにおいてパラジウム膜を用いると芳香族収率が44.2から77.5%に増加した。さらにプロピレンの反応を対照実験として反応機構を考察し、プロパンの芳香族化反応におけるメンブレンリアクターの高い効果の原因是、プロパンの活性化において分解反応($\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$)よりも、プロピレンへの脱水素反応が有利になるためと結論した。以上のようにメンブレンリアクターの使用により反応効率の向上とともに反応の選択性を増大することも可能になることを実証した。

第7章では、第2章から第6章までの研究成果を総括した。