

酸素透過膜を利用した液体燃料からの水素製造

東北大学大学院 工学研究科 教授 たかむら ひとし
高村 仁



1. 背景

1.1 酸素透過膜

近年、ガス分離膜を用いて天然ガスから高効率に水素を製造する方法が注目されている。本研究では、空気から酸素を分離することが可能な酸素透過膜を用いた炭化水素からの水素製造技術を対象としている。空気から酸素を分離する方法には、深冷分離や圧力スウィング吸着法に加えて膜分離法がある。分子ふるいと呼ばれる細孔を有する膜でも酸素分離は可能であるが、この場合一段の膜分離で純酸素を得ることはできない。これに対し、図1に示す酸素透過性セラミックス膜では一段で100%の酸素を得ることが可能である。このセラミックス膜は多元系酸化物の緻密膜であり、酸素自身も分子としては膜を透過できない。しかし、この膜には酸化物イオン伝導性(固体酸化物中の酸素イオン伝導)と電子伝導性が共存するため、酸素ポテンシャル勾配(=酸素分圧勾配)を駆動力として、酸素は酸化物イオンとして高酸素分圧側から低酸素分圧側へと輸送される。このとき、反対方向には電子が当量運ばれるため透過に必要な駆動力は膜両側の酸素ポテンシャル勾配のみであり、電力を投入する必要はない。ただし、固体酸化物中の酸化物イオン伝導を利用するため作動温度は概ね800℃以上となる。実際の酸素透過量としては膜1cm²当り毎分10cm³を超える値が種々のセラミックス膜で報告されている。

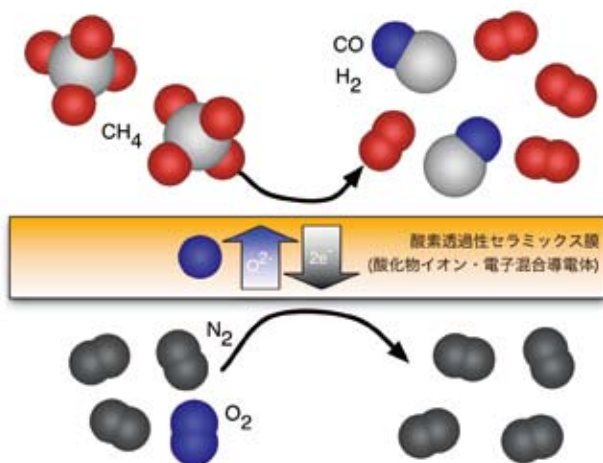


図1 酸素透過膜の作動原理

1.2 酸素透過膜の開発状況

酸化物イオン・電子混合導電性に基づく酸素透過膜としては、これまでペロブスカイト型酸化物を中心に研究が行われており、CoやFeをBサイトに含有する材料で高い酸素透過速度が報告されている¹⁻¹³⁾。炭化水素の部分酸化反応による水素製造に酸素透過膜を応用するためには、高い酸素透過速度に加えて、高温の酸化雰囲気から還元雰囲気で化学的に安定、構成材料と熱膨張係数が整合することなどが要請される。表1には、近年、部分酸化反応への適用を意図して開発された酸素透過膜の例を示す。上述のとおり酸素透過速度としては10μmol・cm⁻²・s⁻¹(標準状態で13.4cm³・cm⁻²・min⁻¹に相当)が得られている。酸化物の安定性を議論するエリンガム図で比較的上部(不安定側)に位置するCoを含有する材料が強還元雰囲気となる改質反応条件下でも安定である理由については、酸素透過において表面交換反応律速となることにより、膜にかかる実効的な酸素ポテンシャル勾配が大幅に減少するためという議論がある⁴⁾。

表1 炭化水素の部分酸化への適用可能な酸素透過性セラミックスの例

	酸素透過速度 μmol・cm ⁻² ・s ⁻¹	温度 ℃	膜厚 mm	参考文献
Pr _{0.7} Sr _{0.3} Fe _{0.8} Al _{0.2} O ₃	8.2	1000	0.3	[5]
La _{0.5} Ba _{0.3} Sr _{0.2} Fe _{0.6} In _{0.4} O ₃	10.6	1000	0.3	[6]
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	8.6	875	1.5	[7-9]
La _{0.7} Sr _{0.3} Ga _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	8.2	1000	0.5	[10-13]
(Ce _{0.85} Sm _{0.15})O _{2-15vol%MnFe₂O₄}	10.0	1000	0.13	[14-16]

1.3 酸素透過膜型水素製造システムの利点と現況

酸素透過膜を用いた水素製造システムでは従来の空気を用いる部分酸化改質法の欠点を克服できる。すなわち、酸素透過膜により1)生成水素中への窒素の混入はゼロ、2)純酸素が反応器内で分離されるため深冷分離や圧力スウィング吸着がいらない、3)膜自身が酸化剤と燃料の隔壁となる点が重要である。それに加えてエクセルギーが有効利用される。メタンの部分酸化反応はエントロピー変化ΔS₂₉₈(170.0J・mol⁻¹・K⁻¹)が正の燃焼反応であり、エン

タルピー変化量 ΔH_{298} ($-35.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) に比べて自由エネルギー変化量 ΔG_{298} ($-86.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) が 2 倍以上負に大きくなるため、なんらかの仕事をこの反応と組み合わせるのが得策である。すなわち、部分酸化反応を環境温度への熱廃棄だけで実行すると、その大きな自由エネルギー変化量は全てエクセルギー損失となる。この損失量を最小化するためには、 ΔG が正 (自立的には進まない反応)、かつ、エントロピー変化 ΔS が負 (混合物の分離など) のプロセスと組み合わせる必要があるが、空気からの酸素分離はこれに該当する。すなわち、部分酸化反応の ΔG を酸素分離という仕事に利用できる点がこのシステムの優位性と言える。

最近、開発された ($\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}$) O_2 -15vol% MnFe_2O_4 を用いて酸素透過膜型水素製造装置が試作された¹⁷⁾。この報告ではドクターブレード法により厚さ 100 ~ 300 μm 程度の自立膜を作製し、耐熱ステンレス製支持体と一体化することにより、平板型の改質器が試作されている。図 2 には、ドクターブレード法によりシート成型され、その後焼成された厚さ約 135 μm の酸素透過膜を耐熱ステンレス製支持体上にガラスシール材により固定した 6cm 角モジュールを示す。この膜モジュールにおいて、酸素透過膜の有効面積は 9cm^2 であり 1 枚当り 150cm^3 のメタンを改質することが可能である。この膜モジュールでは支持体部分にガス流路が形成されており、図に示すように各モジュールを 90° 毎回転して積層することにより空気とメタンが 1 層毎に直交流として供給される仕組みとなっている。この膜モジュール 1 枚当り 150sccm の CH_4 を、約 96% の転化率、かつ、約 90% の H_2 選択性で改質でき、毎分 $10,000\text{cm}^3$ の水素を製造するために 20 枚の積層化が必要と算出された。現在、膜モジュールのサイズは 6cm 角、厚さ 2.6mm であるので 20 枚積層した場合、その大きさは容積約 200cm^3 と極めてコンパクトになり、室温から 20 分以内での起動も確認されている。

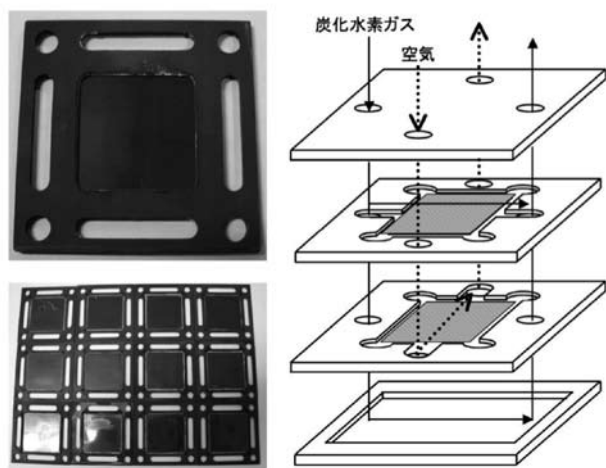


図 2 セリア系酸素透過膜を用いた酸素透過膜型水素製造システム

1.4 液体燃料改質への適用

このように、酸素透過膜を利用した炭化水素の部分酸化法は、高速起動性と水蒸気改質に匹敵する改質効率を兼ね備える水素製造法として注目されているが、純酸素を利用する膜型部分酸化法は、特に水蒸気改質が困難となる重質の炭化水素からの水素製造において、より優位性を発揮することが期待される。そこで、近年我々は酸素透過膜の液体燃料改質への適用可能性を検討している。具体的には、酸素透過膜を灯油のモデル物質であるドデカン ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) の改質に適用し、その改質挙動を明らかにすることを目的としている。本稿では、酸素透過膜として既報の材料中最も高い酸素透過速度を示す Ba-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物をドデカン改質に適用した結果を中心に紹介する。

2. 実験方法

試料の作製はベチニ法 (錯体重合法) により行なわれた。試料として、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) を作製した。得られた酸化物粉末は板状に圧粉され、 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ で焼結された。その後、厚さが約 0.3mm となるように両面研磨が行われた。酸素透過膜としての性能は、ヘリウム (He) - 空気勾配下での酸素透過試験により評価された。両面研磨された試料は、上下対となる石英管により挟まれ、金およびホウケイ酸ガラスのリングによりシールされる。測定温度は $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ とした。また、測定雰囲気として、供給側は空気 $200\text{ml}/\text{min}$ 、透過側はヘリウム $20 \sim 300 \text{ ml [STP]}/\text{min}$ とした。透過側のガス組成は、四重極型ガス質量分析計により測定された。

改質試験には、ドデカンの蒸気圧を利用した燃料供給を適用した。炭化水素の蒸気圧は次 Antoine 式 ($\log_{10}P = A - B/(T + C)$) で求めることができる。ここに、 P (Torr) は蒸気圧、 A 、 B 、 C は Antoine 係数であり、ドデカンでは $A = 6.99795$ 、 $B = 1639.27$ 、 $C = 181.835$ とされる¹⁸⁾。例えば、ドデカンの温度を 100°C として He などのキャリアガスをバブリングすることで、2% 濃度のドデカンを気体として供給できる。図 3 にドデカン蒸気圧を利用した燃料供給系を有する改質システムの模式図を示す。ドデカンを入れた容器は 100°C に制御されたシリコンオイル浴に浸けられ、そこに流量制御された He ガスが供給される。混合ガスは膜反応器を経た後に、未反応のドデカンを室温の凝縮器で除去し、四重極型ガス質量分析計へと導かれる。配管部は浴温度よりも 20°C 高く設定された。

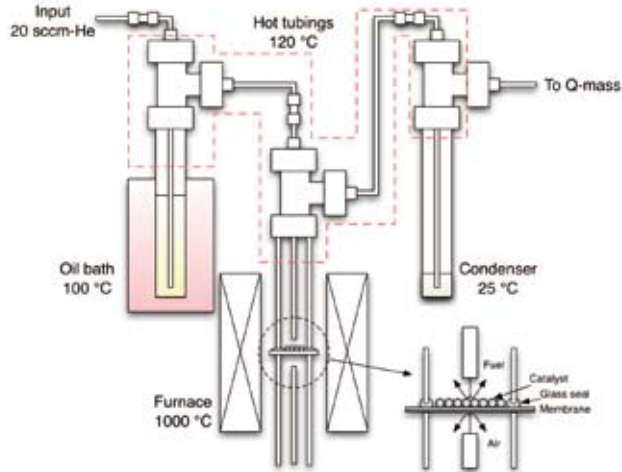


図3 ドデカン改質試験装置の模式図

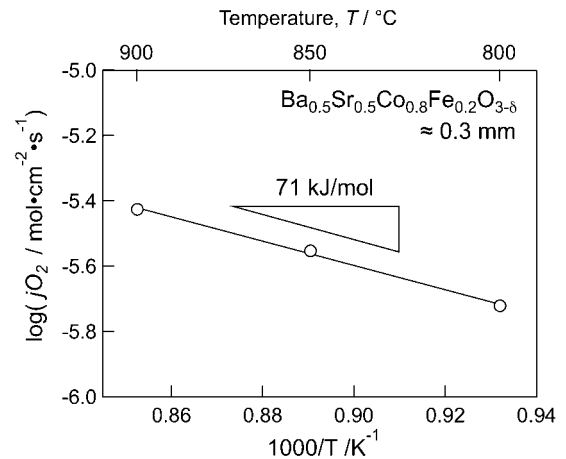


図5 BSCFの酸素透過速度の温度依存性

3. 結果と考察

ドデカン改質に先立ち、作製されたBSCF膜(0.3mm厚)の酸素透過特性をヘリウム-空気勾配下で評価した結果を図4に示す。測定はヘリウム流量を変化させながら900°C、850°C、800°Cの順で行い、純ヘリウム中に900°Cでは5%超、800°Cにおいても4%程度の酸素が浸透しており、BSCFが高い酸素透過能を有していることが確認される。ヘリウム側に透過した酸素量から算出された酸素透過速度の温度依存性を図5に示す。BSCF膜の酸素透過速度は、900、850、800°Cにおいて各々3.8、2.8、1.9 μmol·cm⁻²·s⁻¹となった。これらの透過速度は、毎分毎平方センチメートル当り5.1、3.8、2.5 cm³ [STP]-O₂と換算でき既報の値と同等と言える。また、直線の傾きから算出される活性化エネルギー71 kJ/molもほぼ報告値と一致している。

このBSCF膜をドデカン改質に適用した。はじめに、BSCF膜(0.33mm厚; 膜面積0.54 cm²)を用いて水蒸気無添加のドライ条件でドデカン改質が行われた。触媒には、灯油の水蒸気改質用触媒が用いられた。図6には、ドデカンを2%含有したヘリウムガス流量を150sccmに固定して、膜温度を950°Cから800°Cまで変化させた場合のガス組成の時間依存性を示す。H₂、COを主成分とする合成ガスが生成し、空気の混入は確認されない。よって、膜の破壊などは起こらず安定な改質反応が起こることが確認された。図7には、ガス組成から算出された転化率、CO選択性、Cロス量、酸素透過量の膜温度依存性を示す。CO選択性は、80~90%程度と高く部分酸化反応が優勢に進行すると判断される。また、酸素透過速度は12~20 sccm·cm²となり、同条件に近いCH₄改質試験と同等もしくはそれ以上の高い酸素透過量が得られている。酸素透過量と転化率は膜温度の増加に伴い単調に増加するが、CO選択性は反対に減少していく。これは、膜温度の増加に伴いBSCFからの酸素透過量が増大することで理解される。また、カーボンバランスを計算すると概ね投入ドデカンの4%程度が炭素として析出していることが伺える。

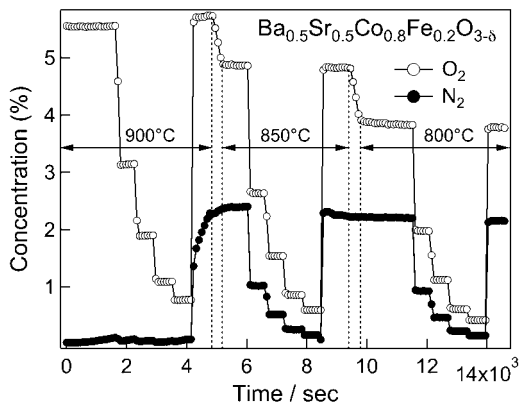


図4 BSCF(0.3mm厚)の酸素透過試験

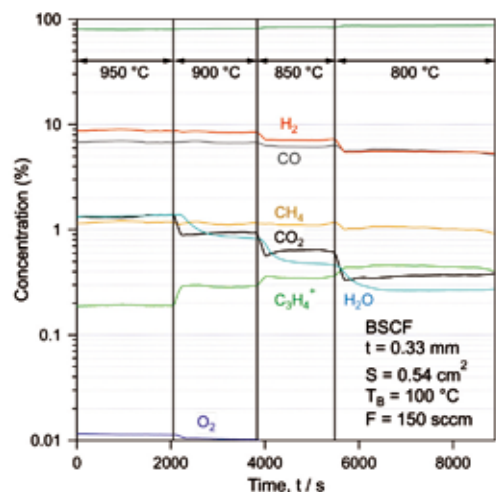


図6 BSCF膜によるドデカン改質(Dry,)

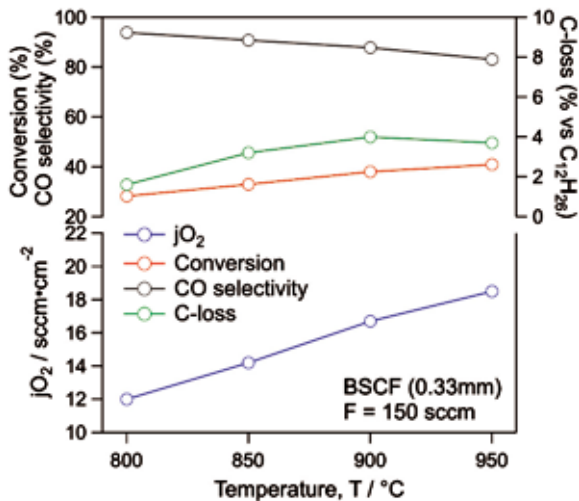


図7 ドデカン改質特性の膜温度依存性

図8には、改質試験後の膜試料部の写真を示す。クロスから予想される通り反応管壁には炭素析出が確認された。しかし、BSCF膜周辺には炭素が認められなかった。これは、反応時に炭素が析出していなかったか、または、測定終了後、膜から供給される純酸素によりクリーニングされた可能性が考えられるが、いずれにしてもBSCF特有の高い酸素供給能力の証左の一つと言える。これまでの試験は全てドライ条件(水蒸気無添加)で行われたが、BSCF膜により十分な酸素供給が可能であることが確認されたため、つづいて水蒸気添加の効果を検討した。



図8 BSCF膜によるドデカン改質試験後(Dry)の膜試料部

図9には、BSCF膜(0.348 mm厚)を用いて、水蒸気/炭素量(S/C)比=0.5でドデカン改質を行った結果を示す。この試験では改質触媒は用いず、酸素と水蒸気添加の効果のみを調査した。試験は経過時間順に、1)膜温度900℃、S/C=0.5においてガス流量を50、100、50 sccmと変化、2)膜温度900℃、ガス流量50、100 sccmにてドライ条件、3) S/C=0.5、ガス流量100 sccmにおいて、膜温度を850℃、800℃に設定、の3条件で行っている。1) → 2) → 3)の過程で水蒸気量が大きく変化しており、水蒸気添加・無添加の切り替えが所望のとおり行われて

いる。この改質触媒を用いない条件下でもドデカン改質反応はある程度進行しているが、合成ガス濃度、転化率、CO選択性ともに低い値に留まっている。無触媒での改質特性を向上するためには、ガス供給方法や膜改質器の構造を改良することが必要と考えられる。

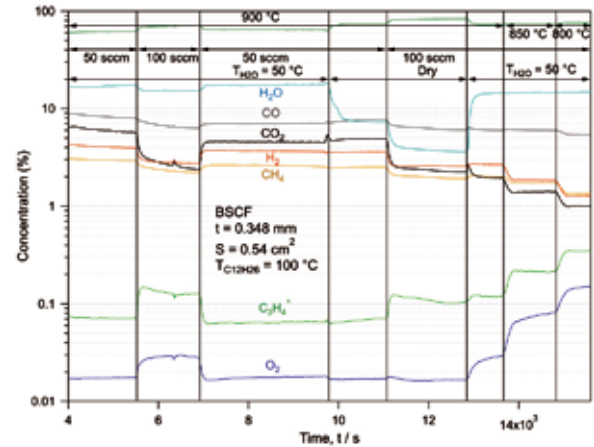


図9 BSCF膜のドデカン改質特性(S/C=0.5)

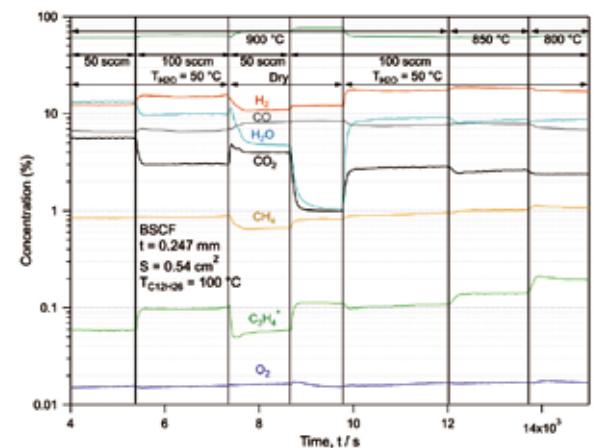


図10 BSCF膜のドデカン改質特性(触媒有,S/C=0.5)

図10には、BSCF膜(0.247 mm厚)を用いたS/C=0.5、触媒有の条件でのドデカン改質特性を示す。図9の触媒無しでの改質と比べて同量の水蒸気添加がなされているにも関わらず、残存水蒸気濃度は概ね10%以下に抑制され合成ガス濃度が高い値で得られている。これら改質ガス濃度からドデカン改質特性(酸素透過量、転化率、CO選択性)を整理したものを図11に示す。まず、下段(青)で示した酸素透過量に着目すると、改質触媒の有無が酸素透過量に及ぼす影響は小さく、平均して16 sccm·cm⁻²程度の酸素を供給できている。中段(茶)の転化率は、酸素透過量にほぼ比例した挙動を示している。酸素透過量が改質触媒の有無に関わらずほぼ同じ値であるのに対して、転化率が異なるのは、水蒸気の改質反応への寄与が触媒の有無により異なるためである。一方、上段(赤)のCO選択性は酸素透過量および転化率と相反する挙動を

示す。これは、酸素の総量に比例して完全酸化が進行しやすくなるためと考えられる。

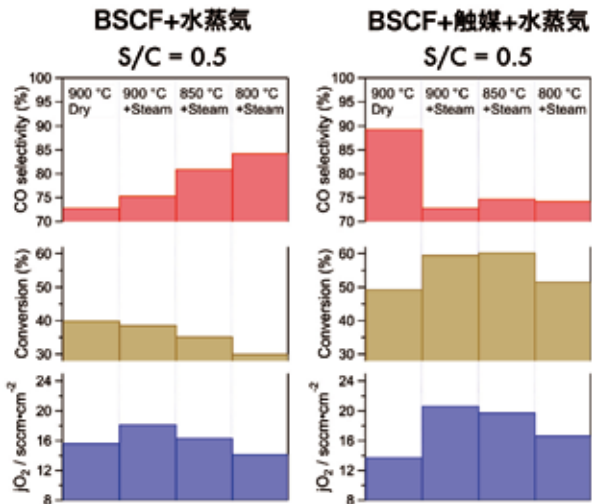


図 11 BSCF 膜のドデカン改質特性の比較

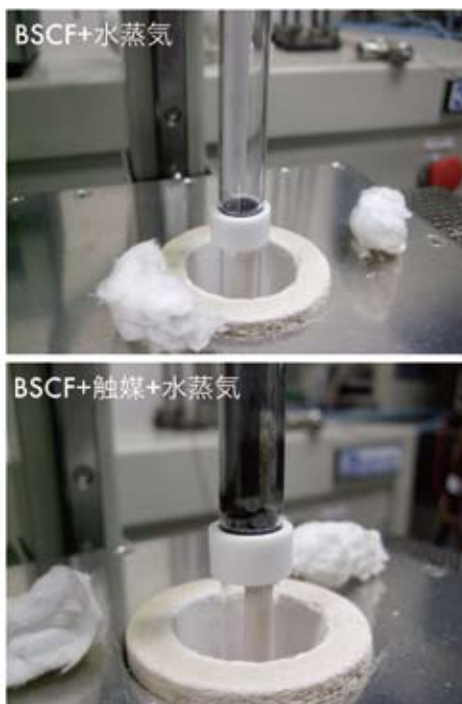


図 12 BSCF 膜によるドデカン改質後 (S/C=0.5) の膜反応部: 水蒸気のみ (左), 水蒸気 + 触媒 (右)

つづいて、炭素析出挙動について検討した。図 12 に、BSCF 膜のドデカン改質試験後 (S/C = 0.5) の膜反応部の外観写真を示す。一見して前述したドライ条件でのドデカン改質後よりも炭素析出は抑制されている。特に、触媒を用いず BSCF からの酸素供給と S/C=0.5 で供給された水蒸気のみで行った改質では低温部の石英管上部まで全く炭素は確認されなかった。一方、改質触媒を用いて、部分酸化を優勢に行ったドデカン改質では石英管壁に炭素析出が確認された。しかし、その程度はドライ条件のもの

のよりも大幅に緩和されている。また、改質触媒上では上部のみに炭素が確認され、酸素透過膜と接していた下部側には全く炭素が確認されなかった。

この炭素析出挙動について熱力学的な考察を行った。図 13 に、C-H-O 三元系における炭素析出領域に、本研究での酸素透過膜を利用したドデカン改質の作動条件を重ねたものを示す。

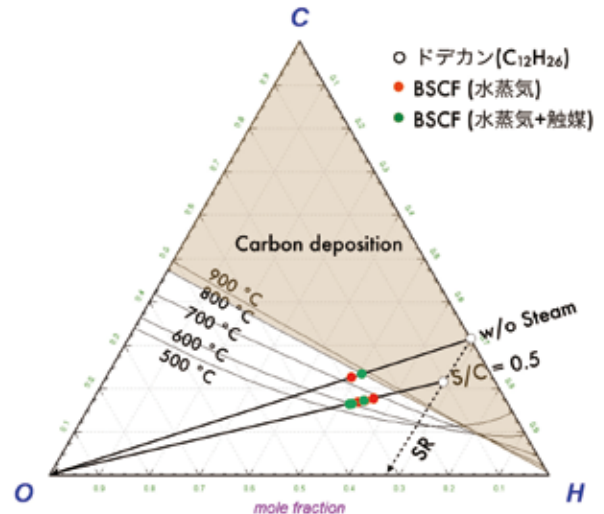


図 13. C-H-O 三元系における炭素析出領域と BSCF 膜によるドデカン改質の作動条件

図中 (○) は、ドデカン (C₁₂H₂₆) および S/C=0.5 の水蒸気添加されたドデカンを示す。この図において、水蒸気改質 (SR) は S/C 比増加に伴い点線に沿って炭素析出しない領域へと移行する。一方、酸素透過膜による酸素添加は、○の組成から酸素供給量の増加に伴って実線に沿って炭素析出しない領域へと移行する。炭素析出領域は低温ほど拡大するが、図中茶色のハッチングは 800°C における析出領域を示している。BSCF では 800°C では炭素析出領域を免れている。これは、図 8 において膜付近で炭素が確認されなかったことを支持する。さらに、S/C=0.5 の水蒸気添加がなされた場合はいずれの膜・条件においても 700°C 以上であれば炭素析出は避けられていたと考えられる。よって、16~20 sccm·cm² の酸素供給が可能である BSCF 系酸素透過膜を用いることにより、0.5 程度の低い S/C 比においても炭素析出を抑制したドデカン改質が可能であることが明らかとなった。

4. まとめ

本稿では、酸素透過膜を利用した液体燃料からの水素製造に関して、ペロブスカイト型酸化物である Ba-Sr-Co-Fe (BSCF) 系酸素透過膜によるドデカン改質特性を紹介した。

Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) はヘリウム-空气中で 900°C において 5.1 sccm·cm² の高い酸素透過速度を示

し、ドデカン改質において十分な酸素供給を担うと判断された。BSCF を用いたドライ条件でのドデカン改質では、最大 $20 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^2$ の酸素透過量が得られた。酸素透過量と転化率は膜温度の増加に伴い単調に増加したが、CO 選択性は減少した。反応管壁には炭素析出が確認されたが、BSCF 膜付近にはドライ条件にも関わらず炭素析出が認められなかった。

S/C=0.5 の水蒸気添加を伴うドデカン改質において、BSCF の酸素透過量は改質触媒の有無には依存せずドライ条件と同等の $16 \sim 20 \text{ sccm} \cdot \text{cm}^2$ の酸素透過量が得られた。C-H-O 三元系における炭素析出領域と、酸素透過膜を利用したドデカン改質の作動条件を比較すると、S/C=0.5 の水蒸気添加がなされた場合はいずれの膜・条件においても 700°C 以上であれば炭素析出は避けられることが示唆された。今後の課題としては、さらなる改質特性の向上とともに膜の耐久性評価などが挙げられる。

謝辞

本研究の一部は、2009 年度公益信託 ENEOS 水素基金、および、石油学会「石油系原燃料による水素製造の要素技術に関する調査研究」により行なわれました。ここに感謝申し上げます。

— 参考文献 —

- 1) Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1743 (1985)
- 2) S. Kim, Y. L. Yang, R. Christoffersen, and A. J. Jacobson, *Solid State Ionics*, 104, 57 (1997).
- 3) Y. Teraoka, Y. Honbe, J. Ishii, H. Furukawa, and I. Moriguchi, *Solid State Ionics*, 152, 681 (2002).
- 4) V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, A.A. Valente, V.A. Sobyenin, V.D. Belyaev, G.L. Semin, S.A. Veniaminov, E.V. Tsipis, A.L. Shaula, J.R. Frade and J. Rocha, *Solid State Ionics*, 176, 781 (2005).
- 5) H. Takamura, K. Enomoto, Y. Aizumi, A. Kamegawa, and M. Okada, *Solid State Ionics*, 175, 379 (2004).
- 6) Y. Aizumi, H. Takamura, A. Kamegawa, and M. Okada, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112, S724 (2004).
- 7) Z. P. Shao, W. S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. H. Tong, and G. X. Xiong, *J. Membr. Sci.*, 172, 177 (2000).
- 8) Z. P. Shao, G. X. Xiong, H. Dong, W. H. Yang, and L. W. Lin, *Sep. Pur. Tech.*, 25, 97 (2001).
- 9) W. S. Yang, Z. P. Shao, Y. Cong, P. Yang, and H. H. Wang, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 221, U227 (2001).
- 10) Y. Tsuruta, T. Todaka, H. Nishiguchi, T. Ishihara, and Y. Takita, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4, E13 (2001).
- 11) T. Ishihara, Y. Tsuruta, T. Todaka, H. Nishiguchi, and Y. Takita, *Solid State Ionics*, 152, 709 (2002).
- 12) T. Ishihara, Y. Tsuruta, T. Todaka, H. Nishiguchi, and Y. Takita, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 45, 32 (2002).
- 13) T. Ishihara, Y. Tsuruta, C. Y. Yu, T. Todaka, H. Nishiguchi, and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.* 150, E17 (2003).
- 14) H. Takamura, M. Kawai, K. Okumura, A. Kamegawa, and M. Okada, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 756, Materials Research Society, Warrendale, pp. EE8.11.1 (2003).
- 15) H. Takamura, K. Okumura, Y. Koshino, A. Kamegawa, and M. Okada, *J. Electroceramics*, 13, 613 (2004).
- 16) H. Takamura, T. Kobayashi, T. Kasahara, A. Kamegawa, and M. Okada, *J. Alloys Comp.*, 408-412, 1084 (2006).
- 17) H. Takamura, M. Ogawa, K. Suehiro, H. Takahashi, M. Okada, *Solid State Ionics*, 179, 1354 (2008).
- 18) R. C. Wilhoit and B. J. Zwolinski, *Handbook of Vapor Pressure and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds*, Texas A. and M. University, College Station, Texas (1971).