

特別寄稿 1

# 高水素選択透過性シリカ膜を用いた 有機ハイドライド脱水素反応用メンブレンリアクターの開発

東京大学  
大学院工学系研究科  
あかまつ かずき  
助教 赤松 憲樹



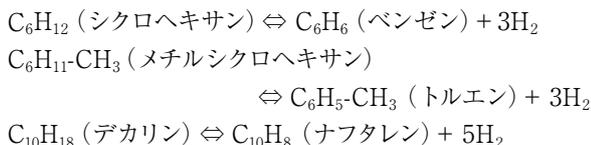
工学院大学  
工学部  
なかお しんいち  
教授 中尾 真一



## 1. はじめに

化石燃料に依存したエネルギー社会から脱却し、水素をベースとしたエネルギー社会を構築することの必要性が声高に叫ばれる昨今、安全・安心が担保された水素エネルギー製造・貯蔵・輸送システムの構築が急務となっている。当然ながら水素は何らかの方法で製造する必要があるが、製造された水素燃料はその場で使うのではなく、ユースポイントへ輸送する必要がある。ここで水素製造に関してはあまり大きな問題はないと考えられる。例えば製油所では余剰水素があるし、アルゼンチンのパタゴニア地区の風力発電といった良質な自然エネルギーを基に水の電気分解をし、水素を製造することも可能であると言える。一方で水素の貯蔵・輸送に関しては、液化、高圧圧縮、水素吸蔵合金、メタルハイドライドなどの様々な方法が提案されているが、いずれも課題は多い。そんな中、有機ハイドライドによる水素の貯蔵・輸送も選択肢の1つとして提案されている。

有機ハイドライドは水素を共有結合により取りこんだ芳香族化合物であり、脱水素反応により水素供給が、逆に水素添加反応により水素貯蔵が可能となる水素キャリアである。高い水素貯蔵密度が実現でき、また一般に常温常圧で液体であるため取扱いが容易で既存のインフラが利用できる、といった利点が挙げられる。ガソリンの取扱いに対する安全性については日本に限らず世界中でコンセンサスが取れていると言ってよいと思われるが、有機ハイドライドの取扱いはガソリンの取扱いとほぼ同等である。安全・安心が担保された水素貯蔵・輸送システムとしても魅力的である。有機ハイドライドの代表的な系は以下の3つであり、いずれも平衡吸熱反応である。



ここで重要な点は、製造水素は未反応有機ハイドライドや生成物有機蒸気などから分離する必要があることである。

そこで我々は、図1に示すように、有機ハイドライド脱水素反応にメンブレンリアクターを利用することを提案して

いる。脱水素反応と同時に水素選択透過膜による水素分離を行うことにより、製造水素引き抜き効果による平衡シフトが実現され、低温でも高い転化率を得ることが可能となる。また反応と分離を同時に行うメンブレンリアクターシステムは、packed-bed 型のリアクターの後段で水素分離を行うシステムと比較して、コンパクトになる。本稿では我々が行ってきた有機ハイドライド脱水素反応用メンブレンリアクターの開発について紹介する。

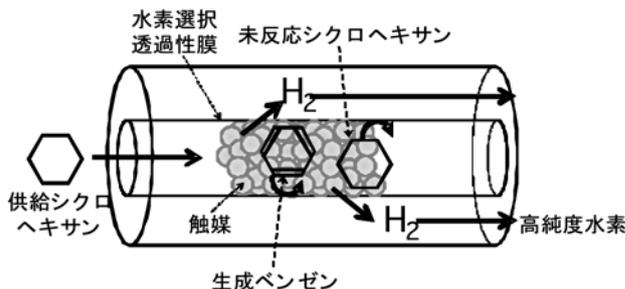


図1 有機ハイドライド脱水素用メンブレンリアクターのコンセプト

## 2. 有機ハイドライド脱水素反応用メンブレンリアクターに適したシリカ膜の開発

有機ハイドライド脱水素反応用メンブレンリアクターに用いる膜に求められる性能は、有機ハイドライド脱水素反応温度範囲である200~300℃において、①高い水素透過率を有すること、②高い水素/有機ハイドライド分離係数を有すること、の2つである。我々は水素分離膜素材としてアモルファスシリカに着目し、膜開発を行ってきた。一般に水素分離膜としてはパラジウム膜やその合金による膜が広く知られている。これらの金属膜の水素透過原理は、水素が金属表面で解離・溶解し、金属膜中を拡散するというものである。よって非常に高い水素分離性を発現するが、水素脆性という問題がある。特に200~300℃という比較的低温の領域では、この問題は顕著となる。一方でアモルファスシリカ膜のガスの透過原理は、篩い効果によるものである。すなわちアモルファスシリカネットワーク中の微細な細孔を、それより小さなガスは透過するが大きな

ガスは透過しないという非常にシンプルな原理である。

我々はこれまで Chemical Vapor Deposition (CVD) 法による水素分離アモルファスシリカ膜の開発を行ってきた。細孔径が 100nm 程度の  $\alpha$  アルミナ多孔基材にゾルゲル法により  $\gamma$  アルミナコーティングを施し、細孔径を 4nm 程度とした後、水素分離活性を有するシリカ層を蒸着する。助燃剤や反応温度などを詳細に検討した結果、シリカ源として Tetramethoxysilane (TMOS) を用いて酸素との対向拡散 CVD 法により 600°C で製膜した場合、600°C における水素透過係数が  $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、水素/窒素分離係数が 1000 以上という、非常に高性能な水素分離シリカ膜を作製できることが明らかとなった。しかし水素透過の活性化エネルギーが 20 ~ 30kJ/mol と大きく、200 ~ 300°C における水素透過係数は非常に小さい値となり、有機ハイドライド脱水素反応用メンブレリアクターに用いても水素引き抜きによる平衡シフトの効果はほとんど期待できない。すなわち有機ハイドライド脱水素反応用メンブレリアクターに最適なシリカ膜の開発を行う必要があった。

TMOS により作製した膜の水素/窒素分離係数が大きいことと水素の活性化エネルギーが大きいことから、TMOS 膜は水素分子径 (0.29nm) と窒素分子径 (0.36nm) の間、約 0.3nm 付近に分布が比較的シャープな細孔を有するものと考えられる。一方で有機ハイドライドはこれらの分子径と比較してかなり大きく、例えばシクロヘキサンでは 0.60nm、ベンゼンでは 0.59nm である。すなわち、上述の ①高い水素透過率と ②高い水素分離係数を両立させる、有機ハイドライド脱水素反応用メンブレリアクターに最適な膜とは、細孔径が約 0.5nm 程度のシリカ膜であると言え、細孔径拡大技術の確立が最初の開発目標となった。

我々は既往の研究を参考に、シリカ源の分子構造により細孔径制御ができると考えた。シリカ膜はシラノンの縮重合によりシリカネットワークが形成され膜となると考えられるが、そのとき例えば TMOS の場合は 4 つのメトキシ基のうち 2 つがシラノンとして残っていると考えられる。ここでシリカ源にバルキーな官能基を与えシラノンとなったときにそのバルキーな官能基が残っていれば、縮重合の際に立体障害が起り、ルーズなシリカネットワークが形成され細孔径が拡大するとの仮説を立てた。上述のように、メトキシ基を 4 つ有する TMOS により製膜すると約 0.3nm の細孔が形成されると考えられるため、目標の 0.5nm 程度の細孔を実現するにはフェニル基程度の官能基を導入するのが適当であろうと考えた。そこで我々は、TMOS の 4 つのメトキシ基のうち 1 つをフェニル基で置き換えた Phenyltrimethoxysilane (PTMS)、2 つをフェニル基で置き換えた Dimethoxydiphenylsilane (DMDPS) をシリカ源として用い、CVD 法において各種製膜条件を検討し、最適な製膜条件により製膜を行った。量子化学計算を行いこれらのシリカ源の結合エネルギーから製膜中間体のシラノン構造を予測すると、TMOS と PTMS においてはメ

トキシ基が 2 つ存在するジメトキシシラノンが、DMDPS においてはフェニル基とメトキシ基が 1 つずつ存在するメトキシフェニルシラノンが、それぞれ安定なシラノン構造となる。これらの膜の 300°C における各種ガスの透過性を図 2 に示す。検討した全てのガス種において、DMDPS 膜に対する透過率が最も高く、次いで PTMS 膜、TMOS 膜となった。この透過率の高い順番は、シリカ源中に含まれるフェニル基数の多い順番と一致している。すなわち我々の予想通り、フェニル基をシリカ源に導入することで細孔径が拡大したと言える。特に DMDPS 膜においては、300°C における水素透過係数が  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  を超え、水素/SF<sub>6</sub> 分離係数が約  $10^4$  という、パラジウム膜に匹敵する高い水素選択透過性能を示した。またその気体透過性能から 0.3 ~ 0.47nm 程度の細孔径を有することが示された。以上のことより、DMDPS 膜は有機ハイドライド脱水素メンブレリアクターに最適な膜であると言え、また本手法による細孔径制御手法が有効であることを同時に示すものである<sup>1)</sup>。

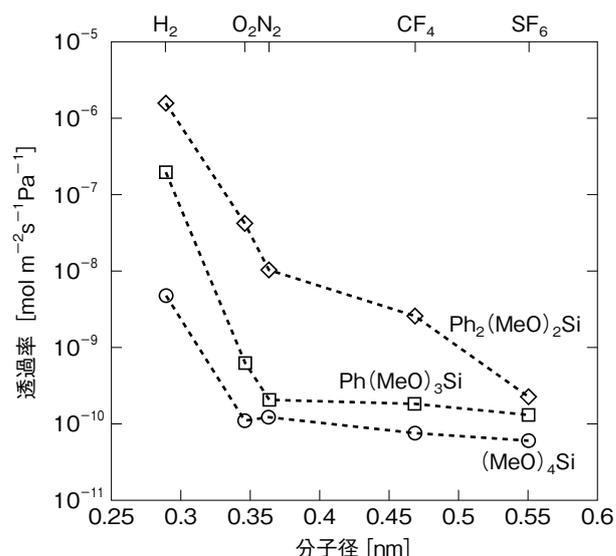


図 2 300°C における各種ガスの透過率

### 3. 有機ハイドライド脱水素反応用メンブレリアクターの開発

我々はまずシクロヘキサン—ベンゼン系での脱水素反応実験を行った。本稿でもこの系についての検討結果を記す。気体非透過の SUS 管、TMOS 管状膜、DMDPS 管状膜内部に Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒状触媒を充填し、3 種類のリアクターを作製した。より厳密に言えば、SUS 管に触媒を充填しただけのリアクターは packed-bed 型リアクターであり、TMOS 膜や DMDPS 膜を用いたリアクターは水素を選択透過可能なメンブレリアクターである。

キャリアガス・スweepガスとして窒素を用い、1 気圧の条件下での各反応器性能の温度依存性を検討した。210 ~ 290°C における反応転化率を図 3 に示す。Packed-bed 型リアクターで得られた転化率は熱力学的に計算される

平衡転化率とほぼ一致し、十分な滞留時間の条件下で実験を行っていることが分かる。一方で TMOS 膜を用いたメンブレンリアクターでは水素の選択的引き抜きが起こるため、いずれの温度条件においても平衡転化率を上回る転化率を得ることができた。さらに水素透過率が高く水素分離性が高い DMDPS 膜を用いたメンブレンリアクターでは、水素引き抜きによる平衡シフトの効果がより大きいものとなるため、さらに高い転化率を実現した。また 230℃ の条件下での各反応器性能の圧力依存性も検討した。Packed-bed 型リアクターでは、圧力が上昇することにより転化率が減少した。1 モルのシクロヘキサンから 1 モルのベンゼンと 3 モルの水素が生成する平衡反応であるため当然の結果であり、実験的に得られた転化率は熱力学的に計算される平衡転化率とよい一致を示した。一方で TMOS 膜あるいは DMDPS 膜を用いたメンブレンリアクターでは、それぞれ平衡転化率を上回る転化率を実現し、水素引き抜き効果の大きい DMDPS 膜のほうが大きな転化率上昇が認められた。すなわち、高い水素透過性と高い水素選択性を併せ持つ DMDPS 膜を用いて開発したメンブレンリアクターは、有機ハイドライド脱水素反応による水素製造に好適であると言える<sup>2)</sup>。

さらに実用的なメンブレンリアクターの使用を想定し、キャリアガス・スweepガスを用いることなく加圧シクロヘキサンを導入し常圧の水素を透過側で得る運転を行った。様々な反応系でメンブレンリアクターの研究例は存在するが、キャリアガスやスweepガスを用いない運転例は非常に少なく、セラミックス膜を用いたメンブレンリアクターにおいてこのような条件で運転した例は、我々の知る限り存在しない。5 サイクルの DSS (Daily-Startup-Shutdown) 運転を行った結果を図 4 に示す。転化率・圧力・水素純度・

水素製造速度いずれも安定しており、99.8~99.9% の高純度水素を製造することに成功した。透過ガスの光イオン化質量分析を行ったところ、水素以外に含まれている成分としては未反応物であるシクロヘキサンと反応物であるベンゼンのみが合計で 0.15% 程度含まれていることが分かった。さらにメンブレンリアクターで製造した水素を市販の小型燃料電池に直接供給した結果、安定した発電性能を示すことも明らかにした<sup>3)</sup>。水素純度はさらに高いほうが望ましいと言え、この点に関しては膜のチューニングを現在行っており、更なる高性能な水素分離シリカ膜を目指している。また膜の面積化も課題の 1 つである。

ちなみに、水素分離シリカ膜を用いたメンブレンリアクターにより、メタンの水蒸気改質反応や硫化水素分解反応による水素製造にも成功している<sup>4)</sup>。

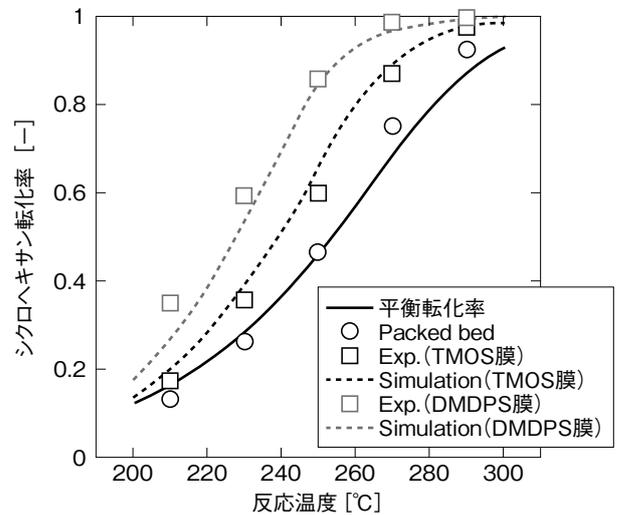


図 3 1 気圧条件下での 3 種類の反応器性能の温度依存性

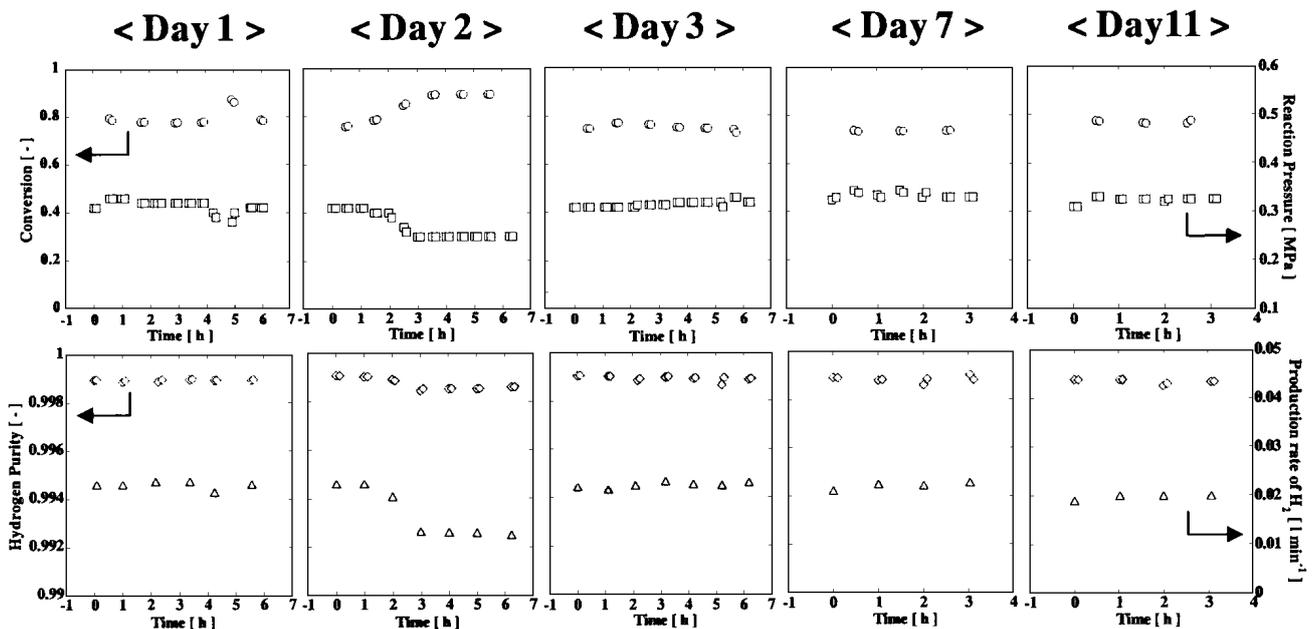


図 4 DMDPS 膜を用いたメンブレンリアクターの水素製造能力と安定性

#### 4. まとめ

水素キャリアとして期待される有機ハイドライドから水素を製造するメンブレンリアクターを開発した。シリカ源の化学構造に着目した細孔構造制御手法を開発し、メンブレンリアクターに求められる膜性能を満たす水素分離シリカ膜を開発した。開発したメンブレンリアクターは、キャリアガス・スweepガスを用いることなく、最高で純度 99.9% の水素を安定して製造可能であった。水素分離シリカ膜にはまだ開発の余地が残っていると考えられ、更なる高水素選択透過性シリカ膜の開発がメンブレンリアクターの性能(特に水素純度)の鍵を握っていると言える。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2007 年度の研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

#### — 引用文献 —

- 1) Y. Ohta et al, J. Membrane Sci., 315, 93-99 (2008)
- 2) K. Akamatsu et al, Ind. Eng. Chem. Res., 47, 9842-9847 (2008)
- 3) K. Akamatsu et al, J. Membrane Sci., 330, 1-4 (2009)
- 4) K. Akamatsu et al, J. Membrane Sci., 325, 16-19 (2008)