

メンブレンリアクター四方山話

菊地 英一

私が、1963年燃料化学研究室に卒研生として配属され、初めて手掛けることになった工業触媒は炭化水素のスチームリフォーミング触媒であった。技術革新の真ただ中、それまでの石炭に替わって石油が化学原料の主役になり、配属された燃料化学研究室はその年の日本化学会技術賞を東京ガスなどと共同受賞した。卒論では、スチームリフォーミング反応の機構を動力学的に検討するというのが課題であった。800°C前後の高温で炭化水素と水蒸気を反応させて一酸化炭素と水素を製造する反応である。それまで触媒とは、反応の速度を増加させ、反応温度を低下させる効果を有する、と教わってきたが、この反応は熱力学平衡の制約で高温でないといと進行しないのが特徴である。その当時から、この反応をもっと低温で実施できるようにならないものかとの想いがあった。それが分離膜を組み込んだメンブレンリアクターによって実現したのは1990年近くになってであった。

熱力学平衡の制約を解除して反応を生成系に移行するには、生成物を反応系から分離・除去すればいい。その分離の手段として分離膜を活用した反応器がメンブレンリアクターである。メンブレンリアクターの概念は Le Chatelier Braun の原理 (1888) まで遡れるし、Michael (1968) のアイデア (限外ろ過膜) 提案を経て、実際に原理の実証実験の報告もあった。生成物のうち水素を分離除去する例としては、Stanford Research Institute の Wood (1968) が Pd-Ag 合金膜を直接接触媒としてシクロヘキサンの脱水素で平衡を超える転化率が得られることを示した。同様の

合金膜 (膜厚 200 μm) を分離膜としてシクロヘキサンの脱水素で同様の結果が得られることを化技研の伊藤 (現宇都宮大学) が報告していた (1987)。また、多孔質バイコールガラス管 (細孔径 40 \AA) を分離膜としたメンブレンリアクターでも同様の試みが報告されていた (東京大学の米田・御園生研, 1982) (伊藤, 1988)。

これらの、1990年以前の報告はメンブレンリアクターの実用性を期待したというよりも、メンブレンリアクターの概念を実証することが目的であったと言ってよいであろう。唯一の例外として、ソ連の Gryaznov (1980) の有機合成における難反応 (環状オレフィンの脱水素) への適用がある。反応効率より、分解し易い有機化合物の反応の低温化を狙ったものだった。

当然のことながら、多孔質膜では水素の透過選択性は高くなく、高い転化率が得られず、また Pd 膜では膜の水素透過速度が小さいため反応効率が高くない。メンブレンリアクターに有効な分離膜には、選択性と透過性が要求される。水素の透過選択性が高いのは Pd を主体とする金属膜であることは周知の事実であった。Pd が水素を透過することが、Graham によって発見されたのは古く 1866 年であった。しかし実用化されたのは、1956 年に銀を含有する合金膜が開発され、さらに電子工業による要請が生まれてからであった。実用化された膜は機械的強度から 0.15mm (150 μm) 程度の膜厚が必要であった。

水素の透過機構は溶解-拡散機構が一般に信じられている。すなわち、水素分子

は Pd 表面で解離吸着し、プロトンと電子に電離して Pd 内を拡散する。膜の反対側（低水素分圧側）では、プロトンが金属格子から電子を受容して吸着水素原子となり、会合して水素分子として脱離する。Pd だけでは水素の溶解によって金属の脆化が起こるので、銀などとの合金化することで脆化を抑制している。透過速度は膜厚に反比例する、すなわち膜内の拡散が律速過程である。

メンブレンリアクターに使用する透過膜には優れた分離選択性と同時に、触媒反応の速度に匹敵する透過速度を与える透過性が要求される。そこで我々は、Pd を多孔質セラミックス支持体上に薄膜担持することを試み、緻密な（ピンホールのない）Pd 薄膜 (<20 μm) を担持した複合膜を調製した。

薄膜担持の手法に無電解めっき（化学めっき）法を採用した。さらに、Pd と銀などを逐次担持して、高温処理することにより合金薄膜を調製できることを示した。この方法でピンホールを生じることなく 4.5 ~ 13 μm の膜厚の分離膜が調製でき、これは当時一般的に使用されていた Pd 合金膜(150 μm)に比べ、10 倍以上大きな水素透過速度が得られたことになる。

こう書くと、簡単に調製できたように見えるが、当時無電解めっきは電気化学の分野では知られていたが、それはニッケルをめっきする手法であり、Pd のめっきはほとんど知られていなかった。我々も最初半年以上はうまくいかなかった。無電解めっきの権威が大阪工業試験所におられると聞き、助言を求めに出かけて行ったが、「とても無理ですね」とのご意見で、意気消沈して帰京した。それでも修士課程の学生が頑張っていて、やっと1年ほどしてピンホールのない薄膜の調製に到達できた時は、祝杯を挙げたほどであった（1985年）。このようにして調製した Pd-Ag 膜を組み込んでメンブレンリアクターを作成して、500 $^{\circ}\text{C}$ でほぼ 100% のメタン転化を達成したのはさらに1年後で、1990年に公表した。

その後メンブレンリアクターに関する関心が高くなって、1994年には Lyon で第1回の国際会議が開催された（図1）。このときは、Catalytic Membranes となっていたが、その後は International Conference on Catalysis in Membrane Reactors としてその後も続いている。そのほかにも、私にとって思いがけないエピソードが続いた。そのいくつかを以下にご紹介する。

私共の仕事が、触媒調製化学賞を受賞することになった（1993年）。「選択的水素透過能を有するパラジウム薄膜の調製法」という課題名であった。触媒調製化学振興会が主宰する賞である。膜の調製は触媒調製とは直接関係がないが、表彰にあずかる光栄に浴した。同振興会の尾崎萃会長が最も評価してくださったのが、「無電解めっきに際して、Pd 薄膜を多孔質管の外側の表面にのみ形成させるため、処理に用いる水溶液が管内部に浸入しないように多孔質管の両端を密封し、閉じ込めた空気による表面張力により管外側の表面にのみ担持することを可能にした」点であった。

我々は触媒プロセスの研究の一環として膜を利用としたのであって、膜科学の分野で仕事をしたとは思っていなかった。しかし無機膜の研究者の方々が我々の製膜法を踏襲してくださった。それまで発表されていた無機膜はほとんどが自立膜で、担持しようにも支持体が存在していなかった。我々も最初は多孔質ガラスを支持体にして Pd 膜を調製した。その結果を報告したところ、セラミックスの会社から支持体を試作したので使ってみてほしいと、提供をいただけることになった。ガラスよりセラミックスのほうが熱安定性に優れ、合金薄膜の調製にも適しており、セラミックス屋さんと一緒に膜づくりをすることになった。この結果が、現在無機膜の主流である、非対称支持体に機能性成分を薄膜担持する調製法につながった。

メンブレンリアクターはその後高分子型燃料電池用の水素製造法として NEDO の研究開発の対象となった。100%の高純

度水素が直接得られるので、Pt 電極の被毒になる一酸化炭素を除去しなくてすむからである。我々は前述したように東京ガスと共同研究した経緯もあって、この研究開発も東京ガスと始めた。始めて間もないころ、大阪ガスの藤堂研究所長が同社の岡田氏とやってこられた。メンブレンリアクターの開発を共同でやりたいと懇願された。藤堂所長には化技研所長の頃から C₁ 化学や脱硝触媒の研究でお世話になっていたが、東京ガスとの共同研究を既に始めていたことでもありお引き受けできなかった。その直後に三菱重工の今井氏がやってきて同じ提案をされた。同じ理由でお断りしたが、彼はその足で東京ガスへ出向き、その結果、東京ガス - 三菱重工の共同開発で NEDO のプロジェクトが誕生することになった。このプロジェクトでは三菱重工の黒田氏が献身的に貢献された。

メンブレンリアクターの発表後、国内外の企業や大学から問い合わせや講演の依頼を受けることになった。最も早く嗅ぎ付けてきたのが Metallgesellschaft 社だった。まだ論文が出る前で、特許情報を基に問い合わせがきて、1989 年 6 月に Frankfurt の本社で講演することになった。エンジニアリング会社として有名な Lurgi の親会社であることはその時知った。

1997 年には Baltzer Science 社の CATTECH 創刊号の表紙を飾った(図 2)。同誌に総説を依頼されて執筆した。そこに使用した水素透過型メンブレンリアクターの図を編集者の Mark Davis (California Institute of Technology.) が選んで採用をしてくれたそうだ。

今でこそスチームリフォーミングは触媒学会でもよく知られた化学プロセスであるが、1960 年代ではほとんど認知されていなかった。そんな関係で研究者の数も少なく、東北大学荻野研究室の五十嵐先生(その後工学院大学)、TEC の沼口氏(現千葉大学)、台湾大学の雷敏宏先生、Topsoe の Rostrup-Nielsen 氏など当該分野の研究者の方々に懇意にしてい

た。触媒化学以外の分野でも、自動車にスチームリフォーミング装置を載せて排気ガスの熱を回収して効率を高めるオンボードリフォーミングの研究では自動車工学の人達と共同研究させていただいたこともある。また、メンブレンリアクターでは膜科学や反応分離工学の方々と議論させていただいた。多くの知己と過ごした貴重な経験であり、長年続けてきたスチームリフォーミングの縁と感謝している。

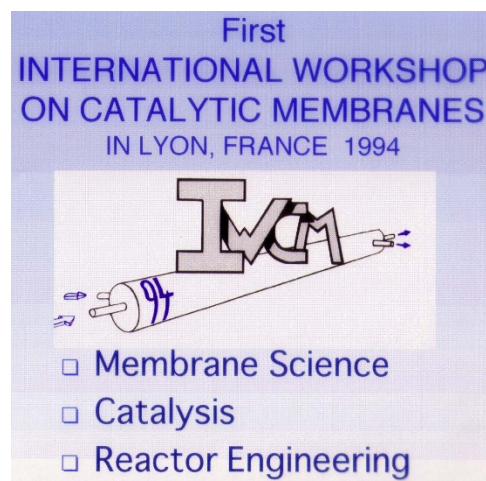


図 1

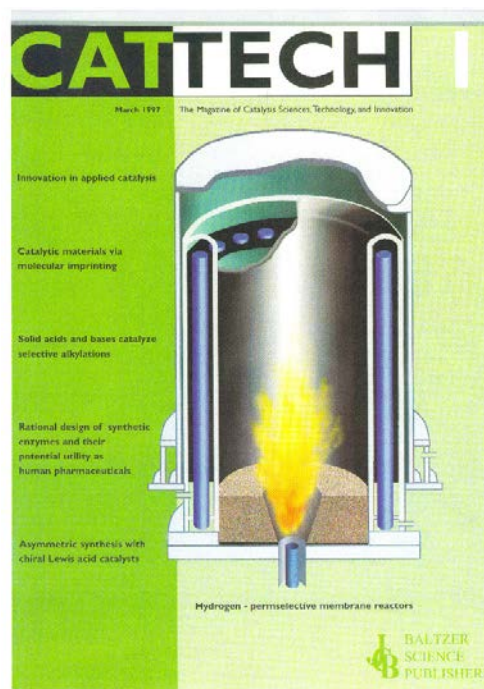


図 2