

# 反応プロセス工学特論

前期木曜1限、131講義室

田川 智彦 教授

## ●本講座の目的およびねらい

具体的な化学反応プロセスについて、これを支援する反応工学の新展開について講述し、反応工学の将来的な展開や可能性についての理解を深める

- 達成目標
- 1) 触媒反応工学の体系を理解し応用できる。
  - 2) 反応分離工学の体系を理解し応用できる。
  - 3) 反応装置工学の体系を理解し応用できる。
  - 4) 反応場の工学の体系を理解し応用できる。

# 反応プロセス工学特論

## ●授業内容 前半

1. 講義概要の説明
2. プロセス開発と反応工学—
3. 触媒分子反応工学と触媒工学の体系
4. 反応分離工学の体系
5. 反応装置工学の体系
6. 反応場の工学とその体系
7. 中間試験
- 8 回目以降（後半）は小林敬幸准教授が担当

化学工学会東海支部  
化学工学の進歩講習会40

2006・11・2

# 進化する反応工学

## — 持続可能社会に向けて —

## 第2章 反応分離工学

(テキストp.60)

# 2.1 反応分離の新体系

名古屋大学大学院工学研究科

化学・生物工学専攻 田川智彦

# 反応工学部会

## 研究分野(分科会)

- ・触媒反応工学(グリーン触媒、構造体触媒)
- ・ソノプロセス(超音波照射下での高温・高圧局所反応場)
- ・活性種化学(励起種発生、化学反応モデル)
- ・反応分離(反応促進法、新反応機構、膜型反応器)
- ・反応装置(流動接触反応工学、非定常反応操作)
- ・CVD反応(微粒子・薄膜合成, 反応機構解析, 反応器設計)
- ・マイクロ化学プロセス (マイクロ流路、マイクロリアクタ)
- ・反応場 (分科会を横断する新試み)

# 反応工学における機能の複合化

化学工学→機能の単純化→単位操作

Process Intensification

単独機能の集合体から機能複合体へ

触媒工学→機能の複合化→構造体触媒

反応工学→機能の複合化→多機能型反応器

Moulijn;

多機能型反応器とは、一個の反応装置に複数の機能を複合化させたもの

# 多機能反応器 (multi functional reactor)

## Operations Reactors

### Thermal Operation

Reversal flow reactor  
Heat-exchange reactor  
Auto-thermal reactor

### Field Control

Fuel cell type reactor  
Sono-reactor  
Photo-catalytic reactor  
Plasma reactor

### Mechanical Operation

Reactive extrusion  
Reactive comminution  
Reactive filtration

## Operations Reactors

### Separation Operation

**Reactive distillation**  
**Membrane reactor**  
**Chromatographic reactor**  
**Adsorptive reactor**  
**Pressure swing reactor**  
**Temperature swing reactor**  
**Multiphase reactor**  
**Reactive stripping**  
**Reactive extraction**

触媒: 特集「多機能反応器」(2006)

# 反応分離工学の展開；キーワード

化学工学の進歩22「反応工学」1988槇書店より

反応分離：反応中に相変化を伴う場合の対処法

反 応 吸 収

反応吸収基礎、同時吸収、非等温反応吸収、非水溶液系への反応吸収、分散液への反応吸収、液液反応系および重合反応系への反応吸収理論の適用

固定層触媒反応器

触媒の改良だけでなく反応器の工夫

分離を伴う固定層触媒反応器

液相反応：反応抽出、反応蒸留

気相反応：気体分離膜反応器

# 触媒工学と反応分離工学：

化学工学の進歩29「触媒工学」1995槇書店より

## 触媒プロセスにおける移動現象

ゼオライト触媒：反応性と拡散係数  
膜としてのゼオライト利用

## 反応分離による触媒反応設計

膜分離反応器、PSA反応器、反応蒸留、燃料電池  
反応器、ミキサーセトラー反応器、

## 膜分離を伴う反応システムの解析・設計

メンブレンリアクター、Pd系膜を用いたメンブレン  
リアクター、触媒膜反応を伴う生成物分離

# 触媒工学と反応分離工学：

化学工学の進歩40「進化する反応工学」2006槇書店

## 触媒反応工学

ゼオライト膜による反応制御  
ナノ反応場の構築と活性制御

反応分離工学：さまざまな反応器の体系化  
燃料電池型反応器,多相反応器,水素透過膜を用いた  
反応促進,パラジウム膜を利用した還元的酸化反応

## 反応装置工学

マイクロリアクター、バイオリアクター、  
超臨界反応器、非定常反応器

## 2. 反応分離に期待される効果

反応の進行場で分離操作を併用する

反応率、選択率の向上→触媒の役目

触媒のみでは解決困難な「高難度反応」

←分離操作の併用

(解決すべき問題点の把握とその本質)

非定常場の創生→ 反応成分の分離

↓ →反応成績の飛躍的向上

分離操作の選択

# 反応分離に期待される効果

分類	操作	効果
平衡制約条件の解除	可逆反応系において生成物を系外に分離	見かけの平衡を超えた反応率向上
生成物の選択的分離	複合反応系において目的生成物を系外に分離	生成物の純度向上 逐次反応の抑制による生成物の選択率向上
原料の選択的供給	反応に有効な特定の反応種を選択的に供給	生成物の選択率向上 (逐次反応の抑制) 安全性の確保(爆発抑制)
原料の選択的濃縮	微量反応成分を濃縮する	反応率の向上
触媒毒物質の除去	触媒毒となる成分を選択的に除去する	活性劣化の抑制による反応率の維持
触媒の反復利用	触媒の固定化や液体触媒の反復利用のための相分離	触媒のターンオーバー数の向上

# 3 反応分離操作の分類 (1)

表2.1.2 分離操作と反応分離

反応操作	拡散単位操作	機械的単位操作
非触媒反応	反応吸収、反応晶析	反応粉砕
触媒反応	反応抽出、反応蒸留、 膜反応器、燃料電池反応器、 吸着型反応器 (クロマト反応器、PSA反応器)	反応集塵 流動層反応器 (非エアロビック酸化)

# 3 反応分離操作の分類 (2)

表3.6.2 非定常反応器の分類

期待される効果

反応器

平衡論的改善

パルスクロマト反応器、移動層クロマト反応器  
圧カスイング反応器

速度論的改善

周期的濃度変動操作、トラップ反応器

平衡論+速度論的改善

流路反転反応器、循環流動層反応器  
温度スイング反応器

その他の効果

スプレーパルス反応器、流量変動トリクルベッド  
温度圧カスイング反応器、温度流路変動反応器

# 3 反応分離操作の分類 (3)

表2.3.1 多相系反応分離

	固体	液体	気体
気体		反応蒸留 パーベーパーレーション	(膜分離、 非エアロビック酸化)
液体	反応 晶析	反応抽出、 クロマトリアクタ	
固体			

# 3 反応分離システムの開発

反応メディア（触媒、電極、・・・） → 反応場の制御

分離メディア（透過膜、吸着剤・・・） → 分離場の制御

構造制御、形態制御 → 構造化（構造体触媒）

燃料電池反応器（2.2節）、

多相反応器(反応抽出) (2.3節)、

膜反応器（1.5、2.4、2.5節）

反応蒸留、PSA反応器、擬似移動層反応器

（化学工学「特集：触媒反応プロセスにおける非平衡・非定常」（2006））

# 進化する反応工学 - 持続可能社会に向けて -

## 第2章 反応分離工学 (テキストP63-)

### 2.2 燃料電池反応器 (P67)

# 3 反応分離システムの開発

反応メディア（触媒、電極、・・・） → 反応場の制御

分離メディア（透過膜、吸着剤・・・） → 分離場の制御

構造制御、形態制御 → 構造化（構造体触媒）

燃料電池反応器（2.2節）、

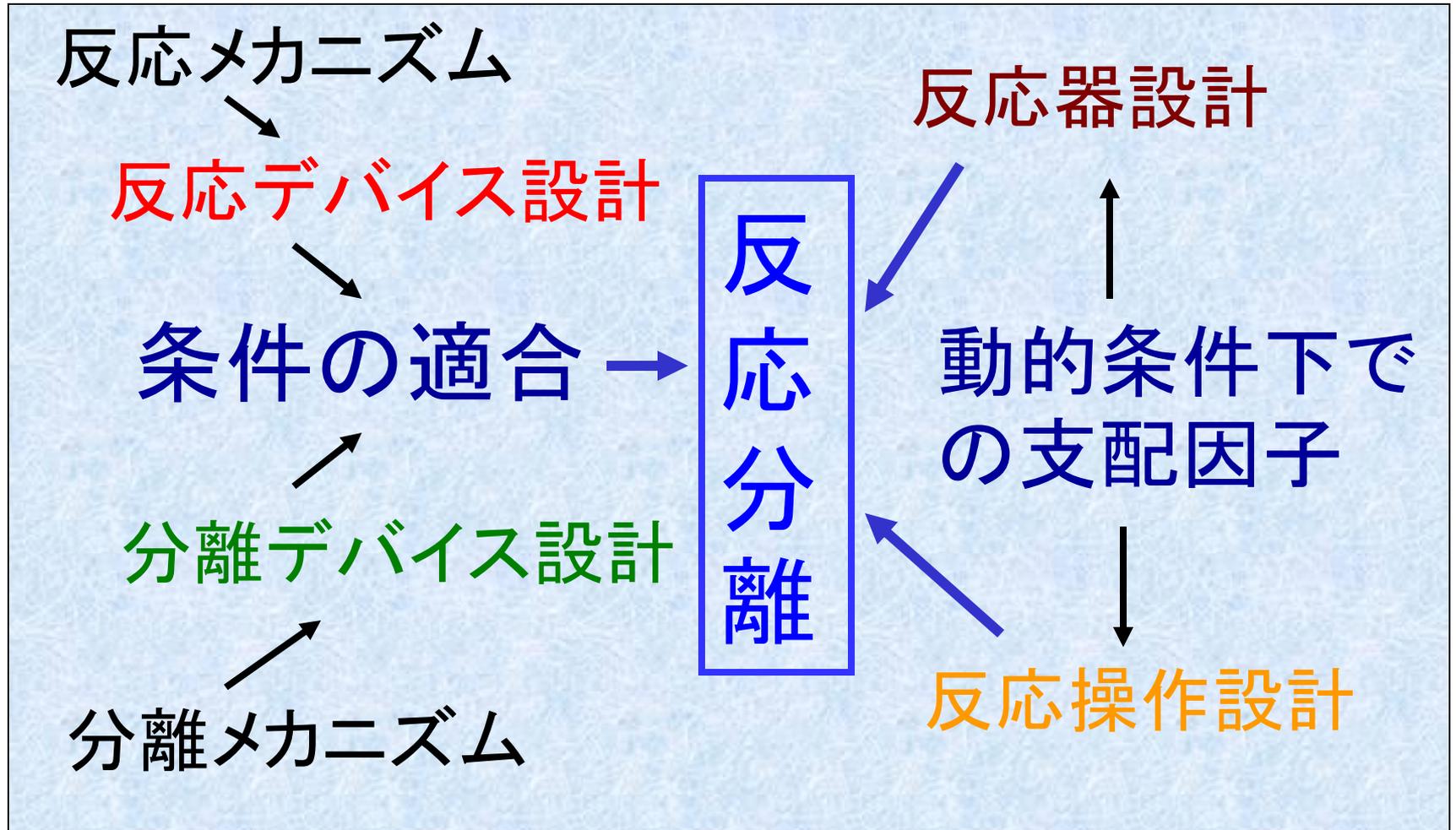
多相反応器(反応抽出) (2.3節)、

膜反応器（1.5、2.4、2.5節）

反応蒸留、PSA反応器、擬似移動層反応器

（化学工学「特集：触媒反応プロセスにおける非平衡・非定常」（2006））

# 反応分離システムの開発



# 4 メディアのハイブリッド化

表2.1.3 反応分離と分離メディア

反応分離操作	分離対象	分離メディア
膜反応器	水素 水 炭化水素	パラジウム及びその合金膜、多孔質セラミック膜 非対称ポリイミド膜、ゼオライト膜 ゼオライト膜
燃料電池反応器	水素 酸素	プロトン導電体(リン酸溶液、ナフィオンなど) 酸素イオン導電性電解質(安定化ジルコニアなど) 混合導電体(酸素イオン+電子が拡散) 溶融炭酸塩(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> が拡散)
吸着型反応器	水素 酸素 炭化水素 CO <sub>2</sub> NO <sub>x</sub>	水素吸蔵合金、チタン粉末 金属酸化物(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、希土類酸化物など) ゼオライト ハイドロタルサイト 塩基性酸化物(自動車触媒)
反応集塵	可燃粒子	触媒を塗布した、焼結体、シリコンカーバイド等

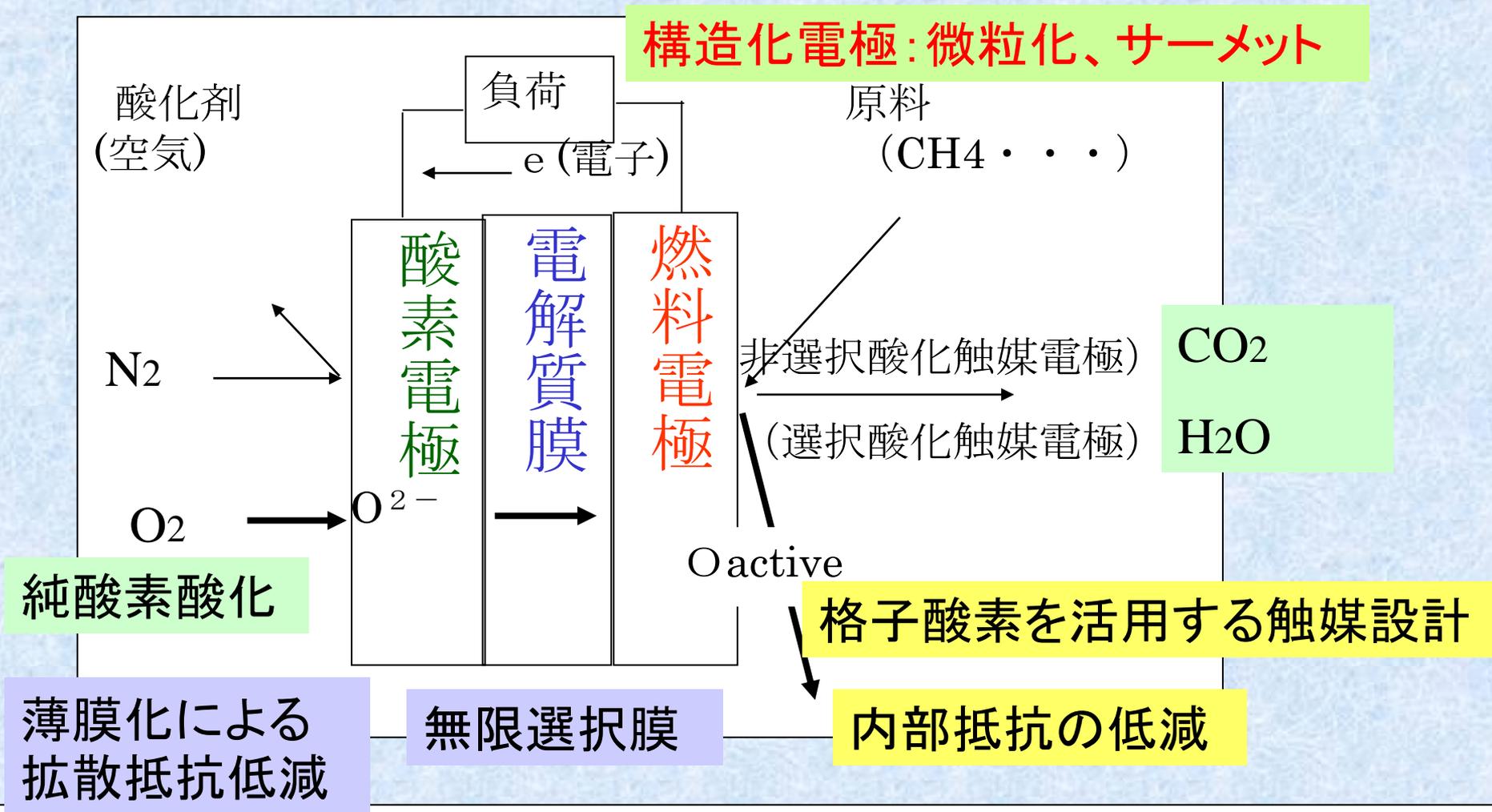
# 4 メディアのハイブリッド化

## 燃料電池反応器

反応	反応温度℃	電解質	アノード触媒
メタン酸化 カップリング	1000	安定化ジルコニア	酸化物
メタン部分酸化	700	ランタンガレート 溶融炭酸塩	ニッケル 担持ニッケル
フェノール合成 ワッカー酸化	150	リン酸塩	貴金属
過酸化水素	室温	固体高分子	貴金属

# 4 メディアの選択

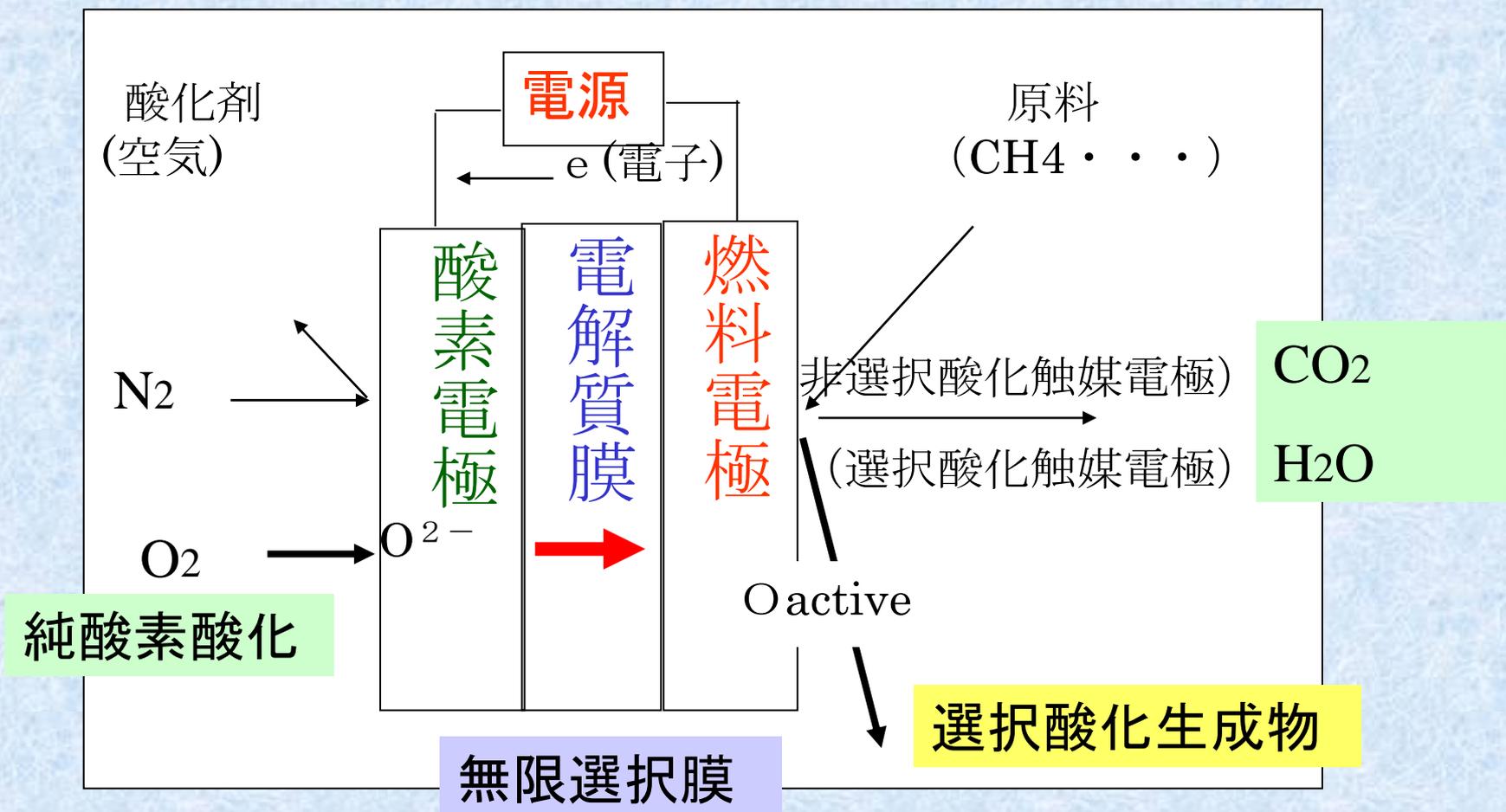
## 燃料電池反応器を例に



# 5 操作のハイブリッド化

燃料電池反応器を例に

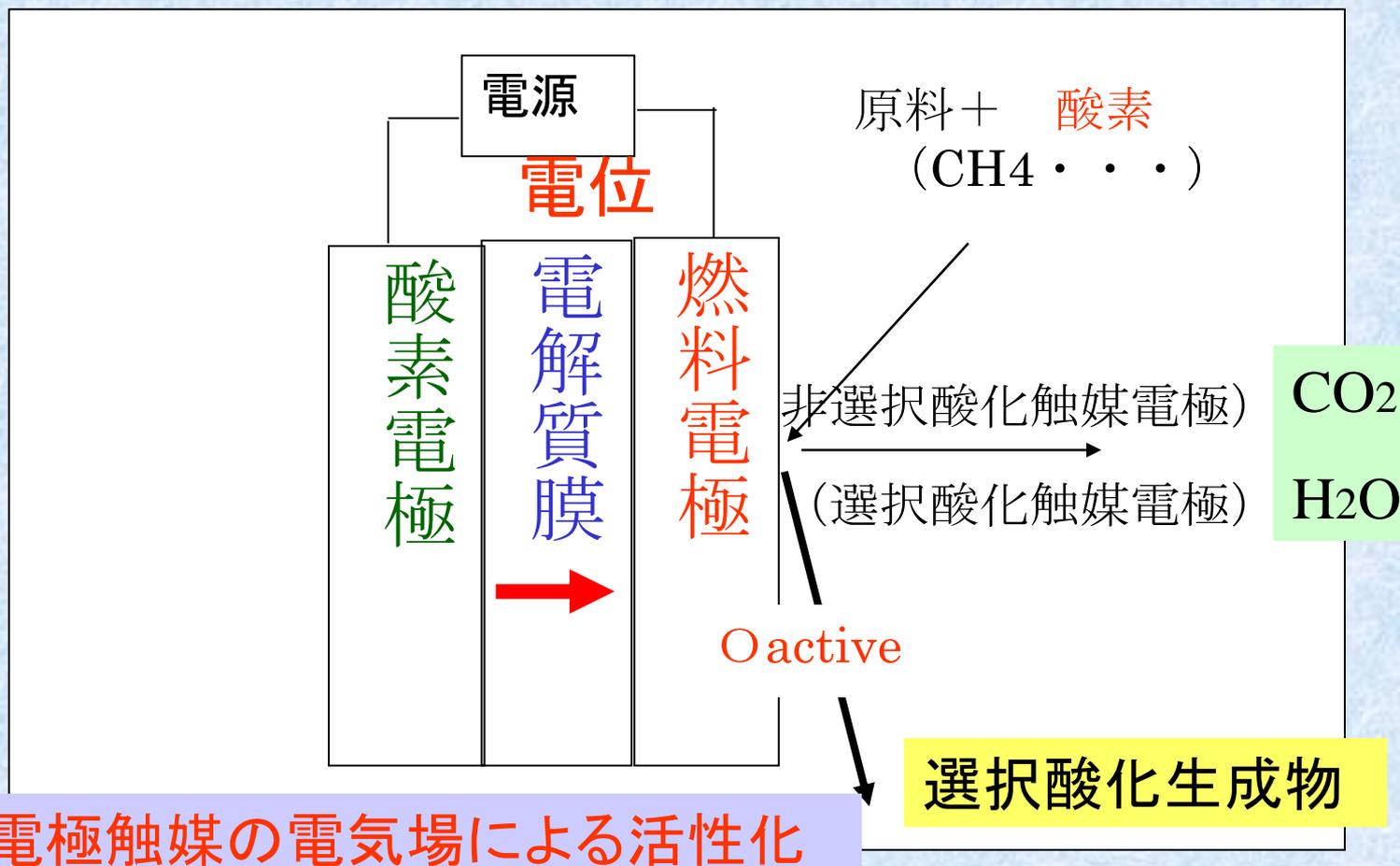
酸素ポンプ操作



# 5 操作のハイブリッド化

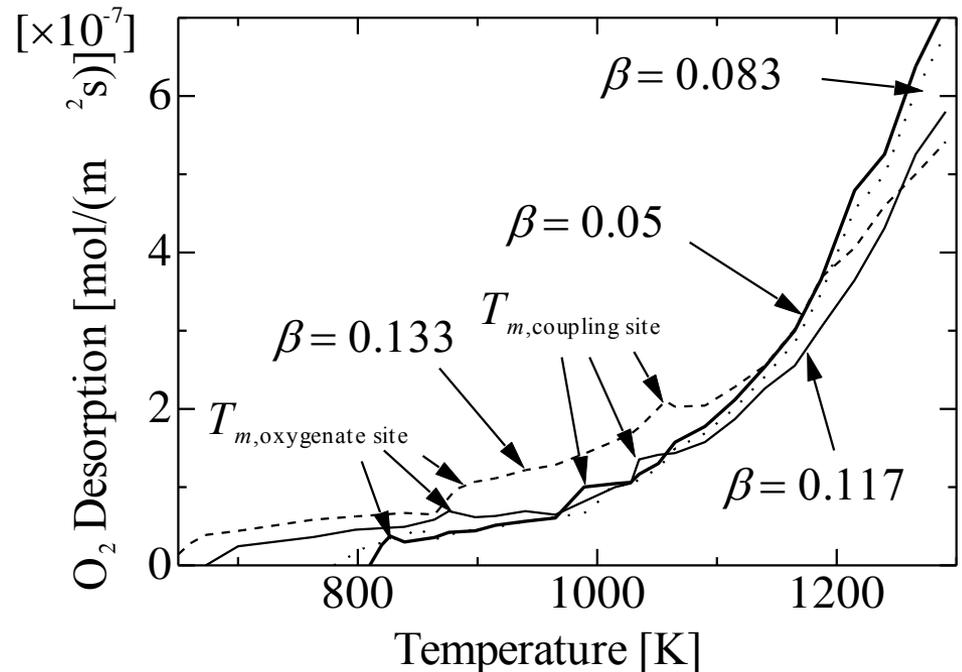
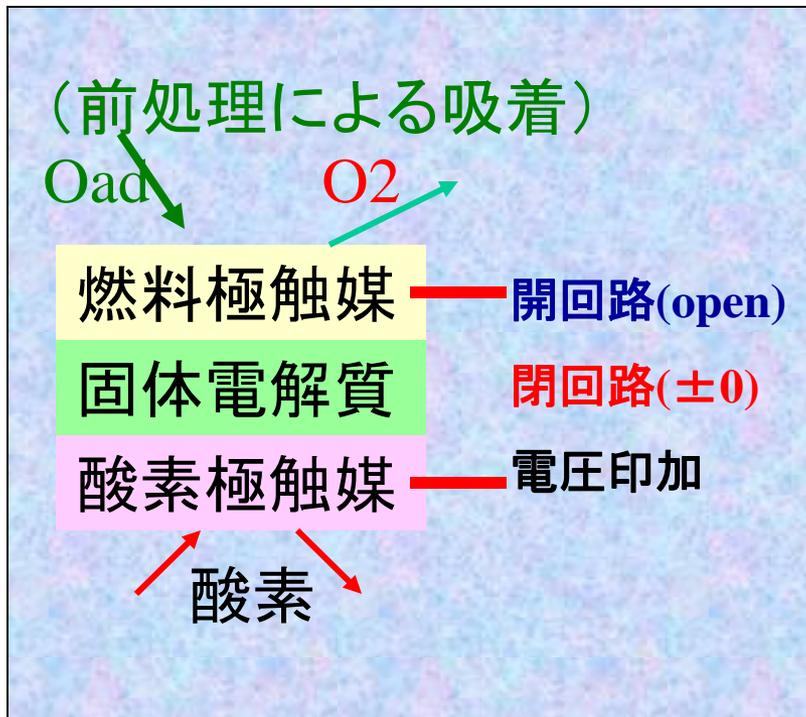
燃料電池反応器を例に

NEMCA効果



# 固体電解質燃料電池反応器での FC-TPD (酸素種の挙動の解明)

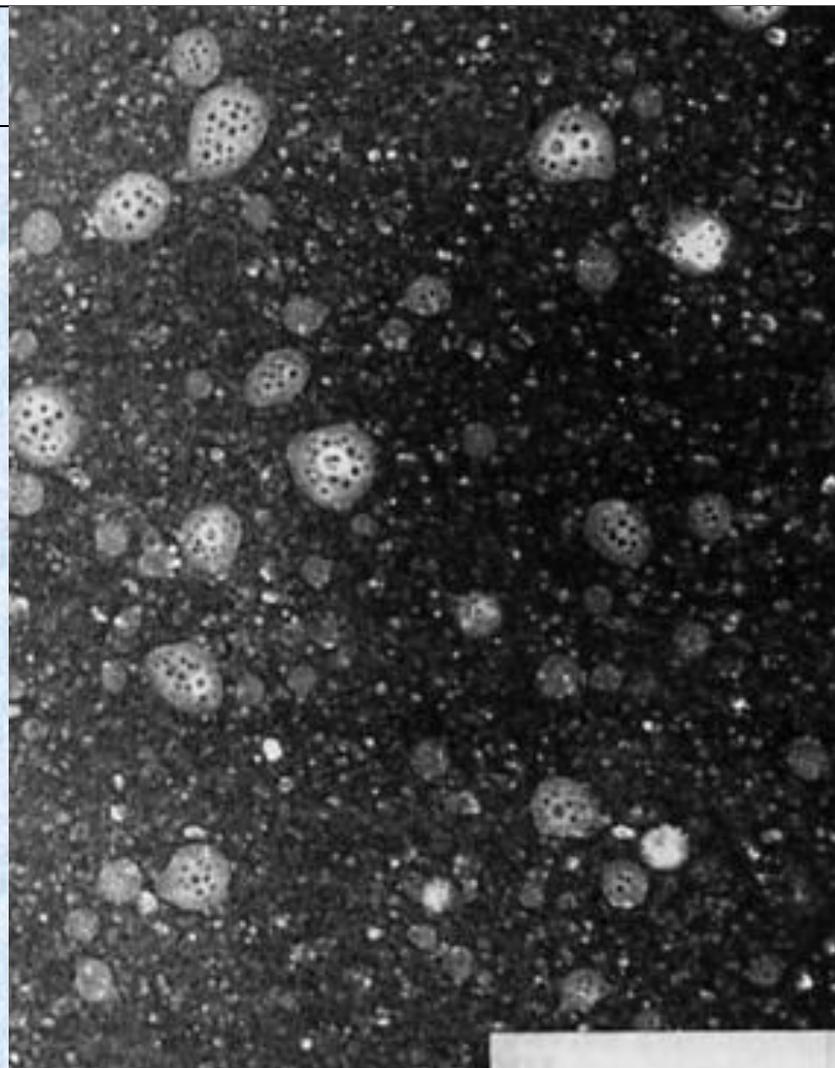
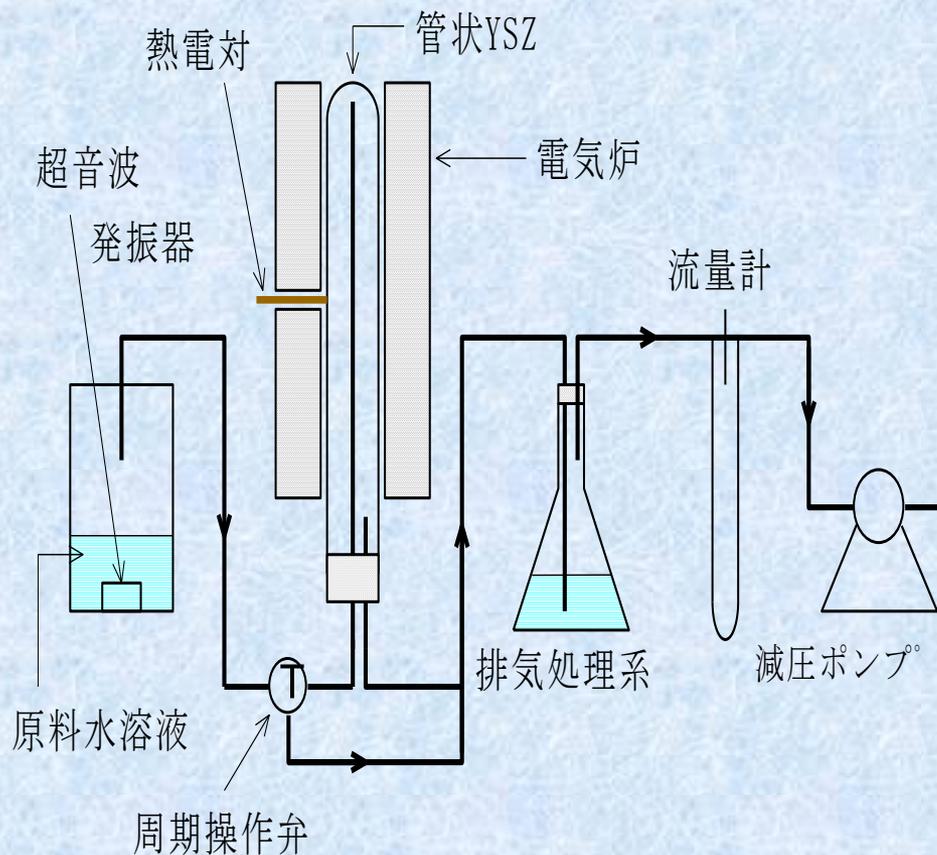
燃料極に酸素を予備吸着; 開回路は表面酸素の脱離、閉回路;  
一部酸素が透過、電圧印加; 強制的に酸素を透過  
(例; 開回路吸着、開回路TPD)



格子酸素を活用する触媒設計

# 4 メディアのハイブリッド化

## 燃料電池反応器を例に

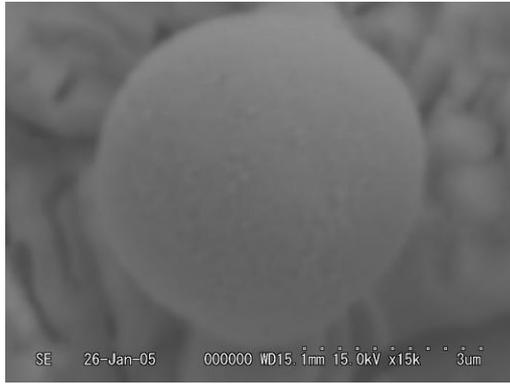


20KV X500

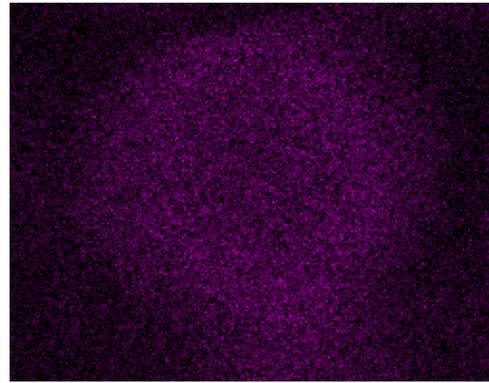
50  $\mu$  m

# アノード電極触媒の表面分析(NiAl/LaGaO)

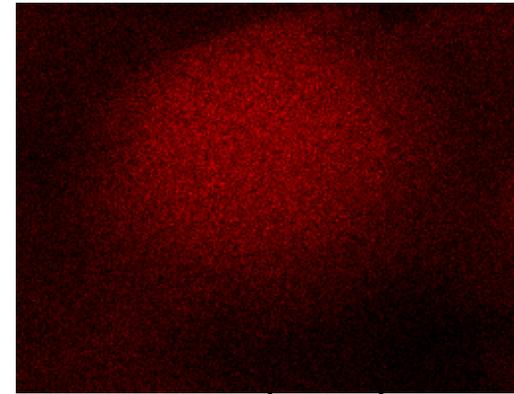
(Ni+Li):Al  
=1:1  
(同時担持)



SEM(×15K)



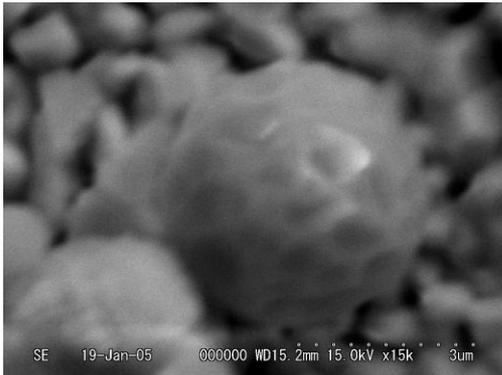
Ni(EDX)



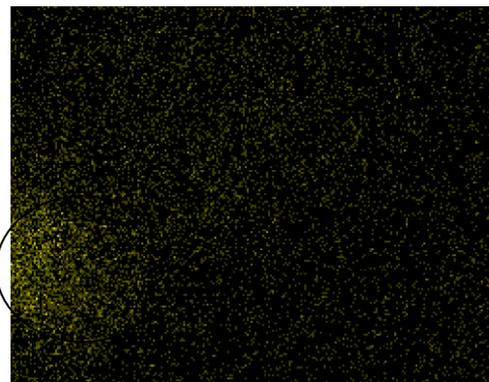
Al(EDX)

同一粒子内にNi,Alが分散

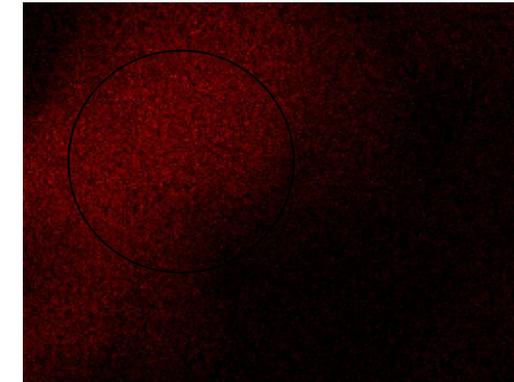
(Ni+Li)/Al  
=1/1  
(別担持)



SEM(×15K)



Ni(EDX)



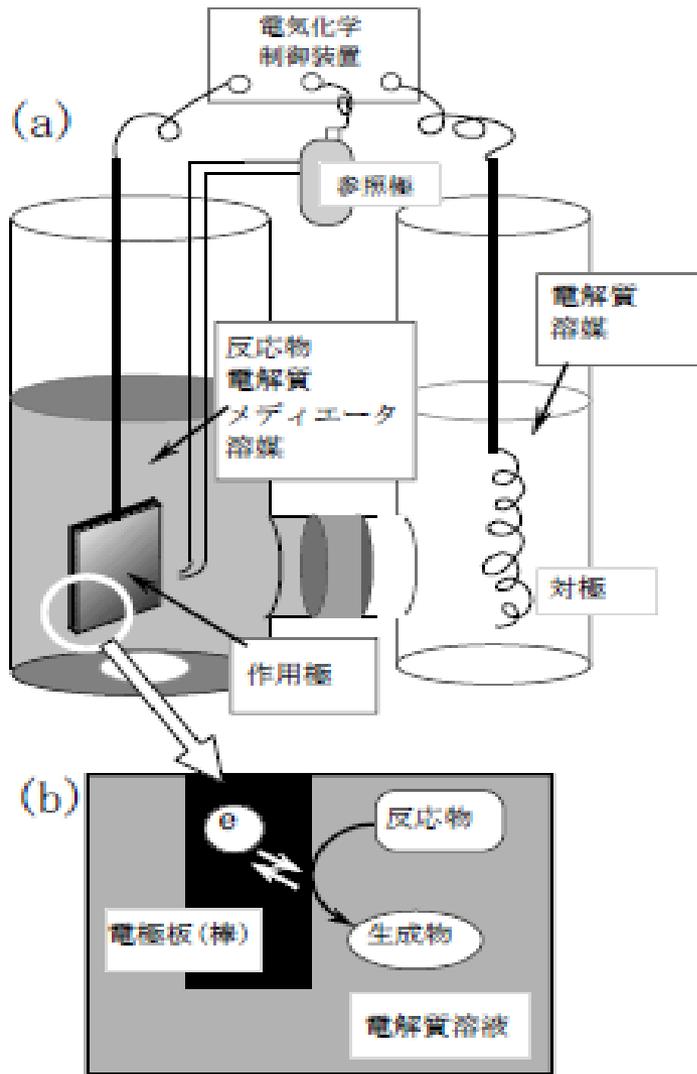
Al(EDX)

Ni,Alの各粒子が存在

# P.67 燃料電池反応器(低温型) (山中一郎)

電気化学ポテンシャルを利用した電解合成は、特別な酸化剤や還元剤を用いることなく、電圧を掛けるだけで容易に酸化反応や還元反応を引き起こすことができる<sup>1)</sup>。一般的な電解合成反応では、電圧を掛けて外部から電気エネルギーを供給する必要がある。これに対して、著者らが開発している燃料電池型反応器は反応物(被酸化物)と酸化剤を組み合わせることにより、電圧を掛けずに自発的に電流が流れ、触媒的反応を進行させることができる。つまり電気のいらない電解合成反応が可能となる。

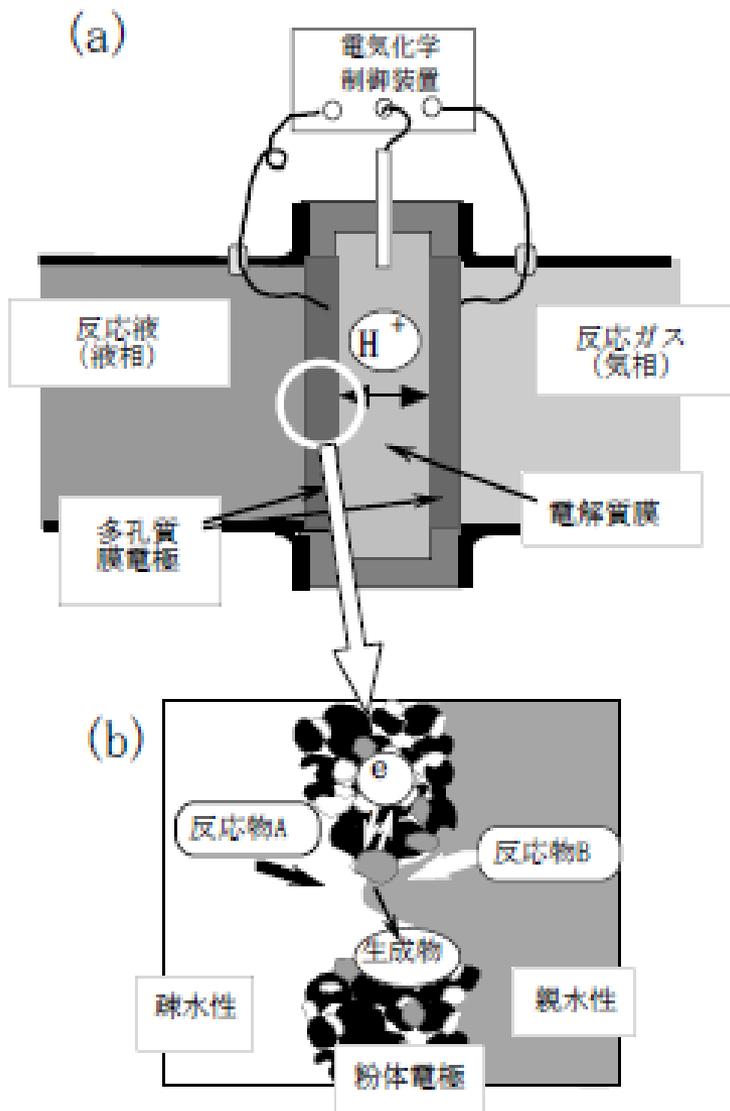
# 有機電解合成



一般的な有機電解合成は、図2-1に示したようなH型電解セルを用いて行われ、作用電極（炭素板など）、対極（白金線など）、参照極（Ag/AgCl電極など）、電解質（ $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ など）、また反応によってはレドックス触媒（メディエータ）、そして溶媒が必要である。

「進化する反応工学」p.68

図 2.1 H型電解セルおよび反応場

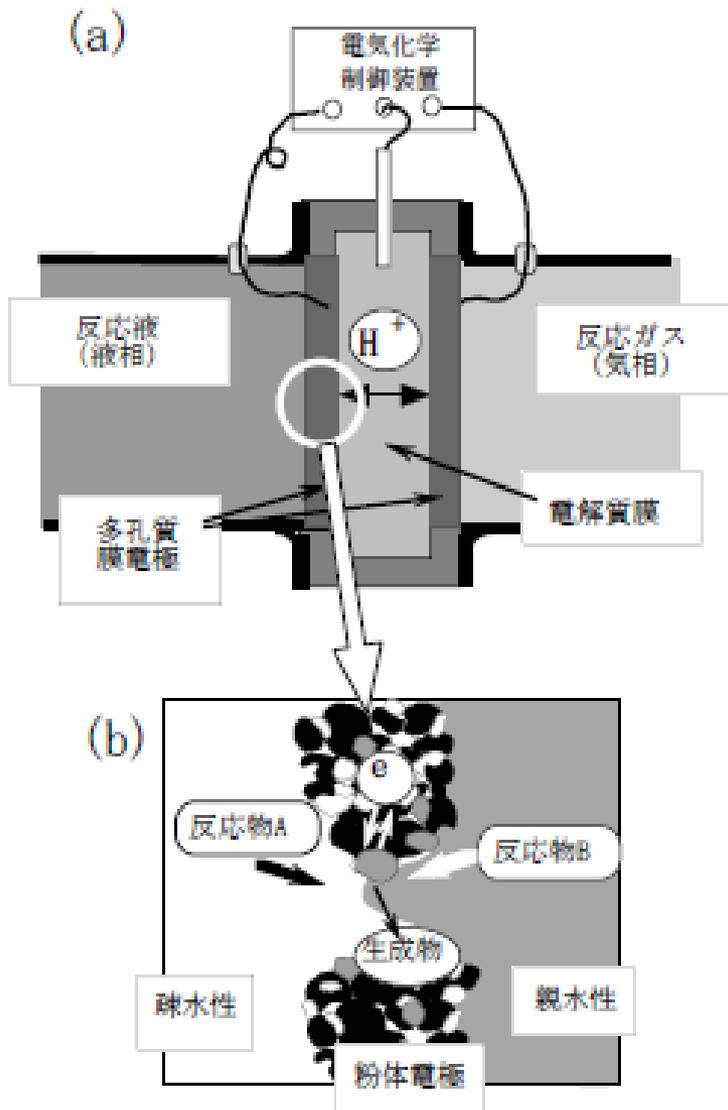


# 低温型燃料電池反応器

山中の燃料電池型反応器は、図2-2に示したように多孔質の膜電極2枚の間に電解質液・膜を設置し、隔膜としても機能させることにより、反応物と電解質が混ざらない状態で電解を行うことができる。この構造は発電目的の燃料電池の構造と類似している。

図 2.2 燃料電池反応器および反応場

# 燃料電池反応器 反応場

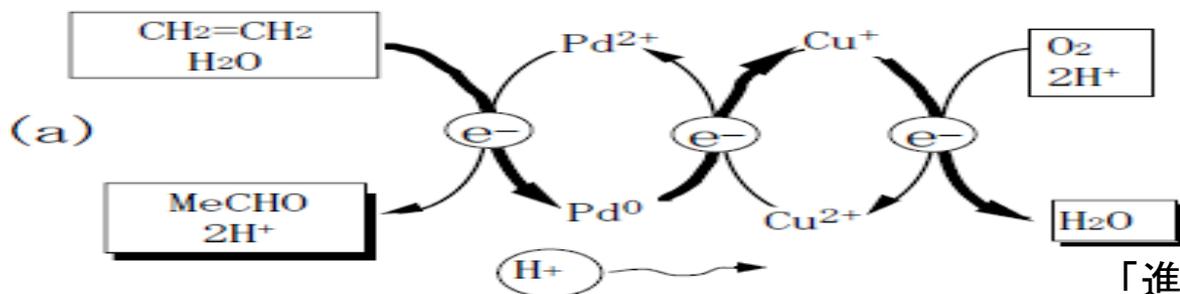


電極が多孔質膜であり、表と裏が異なった環境に置くことができる。つまり電解質液側は親水性反応場、反対側は疎水性反応場あるいは気相反応場とすることができる。実際の反応場は多孔質電極中の3層界面反応場であり、この反応場へ親水性反応物と疎水性反応物(気体反応物)を別々に供給できる特殊性を有している。

多孔質膜電極は各種電極触媒粉末、導電性粉末(各種カーボン)、そしてバインダー(テフロン粉末)を混練して粘土状物質を調製し、これを圧延、成型することにより作製する<sup>2)</sup>。電解質膜は電解質溶液をシリカウール膜に含浸保持させることにより作製でき、反応によってはイオン交換膜も使用できる。これら3枚の膜を重ね合わせるによりユニット膜を作製する。

図 2.2 燃料電池反応器および反応場

# ワッカー酸化

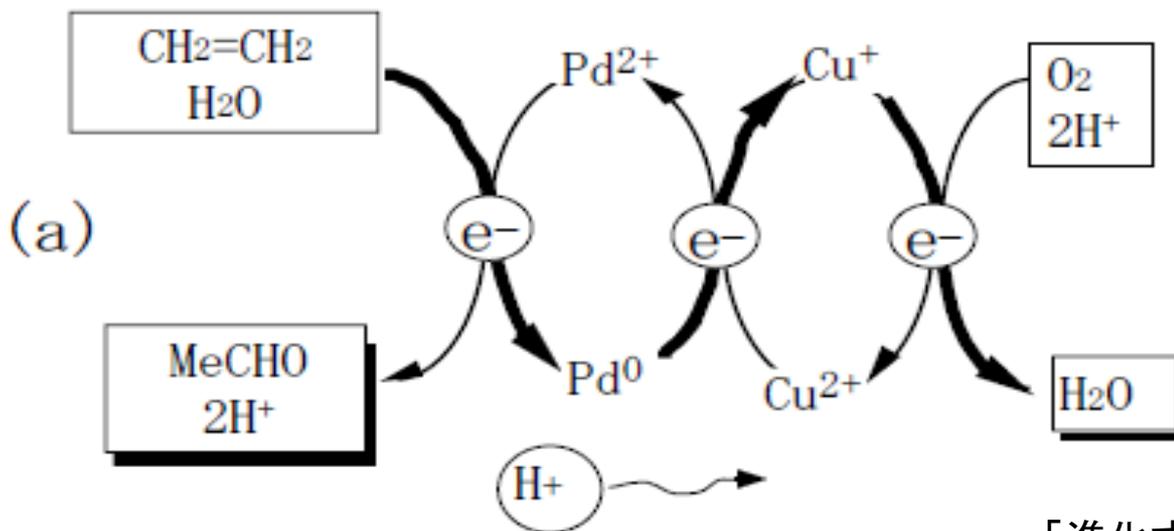


「進化する反応工学」p.69

化学工業の基幹原料であるアセトアルデヒドは全世界で年産300万トン製造されている。アセトアルデヒドは、塩化パラジウム・塩化銅触媒を溶解させた塩酸水溶液中にエチレンと酸素を吹き込んで部分酸化する、ワッカー酸化法により製造されている。

図2-3aにワッカー酸化<sup>3)</sup>における塩化パラジウム・塩化銅触媒の作用機構を示した。2価パラジウムがエチレンと水を酸化してアセトアルデヒドと2個のプロトンを生成し、2価パラジウムは金属に還元される。この金属パラジウムは2価銅により酸化され、2価パラジウムに再生される。一方、1価銅は酸素とプロトンにより酸化され、水の生成を伴いながら2価銅に再酸化される。このようにワッカー酸化は、2価パラジウム/金属パラジウムと2価銅/1価銅のレドックス対により触媒される均一系触媒反応である。

# ワッカー酸化



「進化する反応工学」p.69

重水中で反応を行っても生成するアセトアルデヒドには重水素が含まれていないことから、アルケンのパラジウム錯体に水酸化物イオンが求核付加してPd-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OHが生成した後、一旦β脱離によってH-Pd←(CH<sub>2</sub>=CH-OH)が生成した後に、配向が逆向き挿入反応が起きてCH<sub>2</sub>-CH(Pd)-OHとなった後にヒドロキシル基の水素とともにβ脱離してアセトアルデヒドが生成する反応機構が考えられている。

# 燃料電池反応器を用いたワッカー型酸化

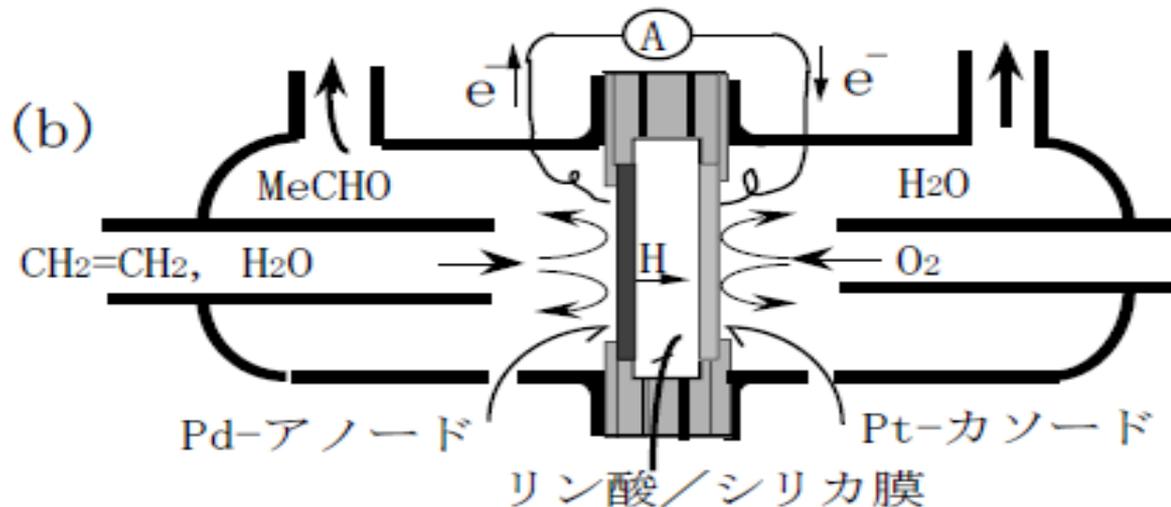


図 2.3 ワッカー酸化機構と燃料電池反応器 「進化する反応工学」p.69

Pd担持カーボン・アノードとPt担持カーボン・カソードを用い、アノード室にはエチレンと水蒸気の混合ガスを、カソード室には酸素を流通させ、反応温度353Kで回路を短絡すると電流が流れ、アセトアルデヒドが選択率95%で生成することを見いだした<sup>4)</sup>。

本反応系は燃料電池であり、外部から電圧を掛けなくても自発的に電流が流れ、自動的にエチレン酸化反応が進行する触媒反応である。この反応系は発電も可能であり、電力と化学品(アセトアルデヒド)のコジェネレーションが可能

# 燃料電池反応器を用いたワッカー型酸化

通常のワッカー法に比較して、

(1)不均一気相反応であるため反応終了後の分離操作が簡略化できる、

(2) エチレン(還元剤)と酸素(酸化剤)が隔膜で分離されて反応が進行するため爆発の危険性がない、

(3) 反応系は塩酸などの塩素化合物を用い  
ておらず含塩素化合物の副生がない、  
などの利点をあげることができる。

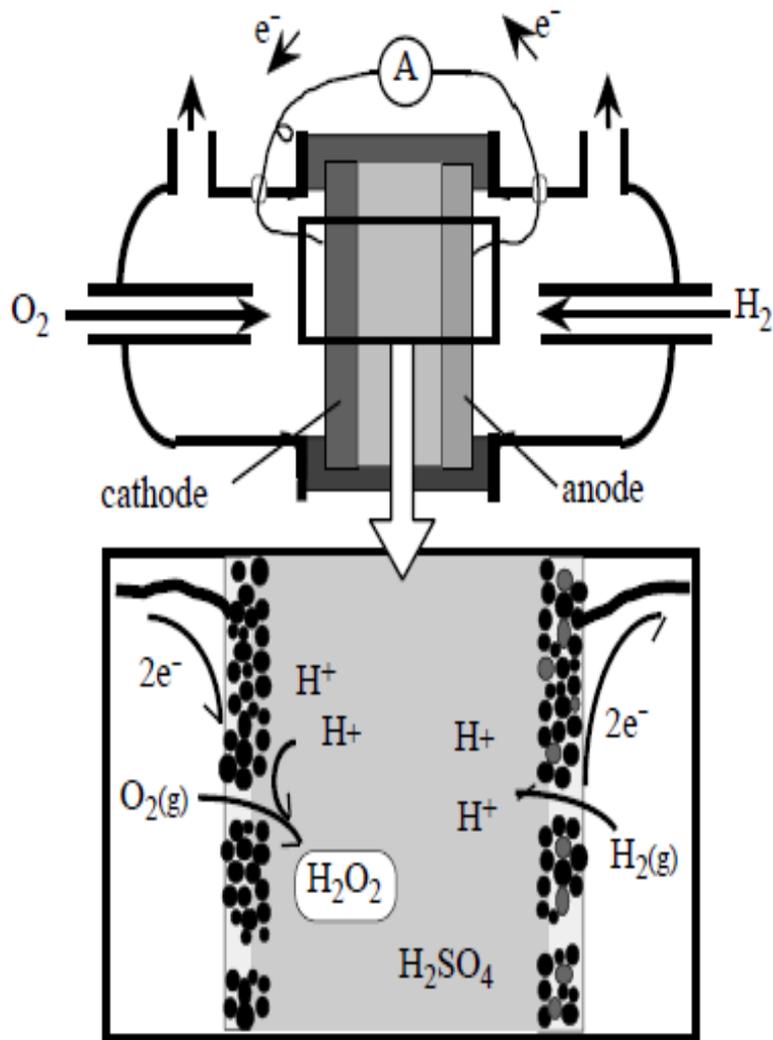
# 過酸化水素の合成

過酸化水素は化学工業における基幹化学品の一つであり、**アントラキノン法**で製造されている。アントラキノン法は完成されたプロセスであるが、エネルギー多量消費型の多段プロセスであるため時代に即したプロセスとは言い難い。今後、過酸化水素はグリーンプロセスの有力な酸化剤とされ、酸素と水素から直接過酸化水素が製造できれば大幅な需要の拡大が期待されている。酸水溶液中で**パラジウム触媒**を用いて、**酸素と水素の混合ガス**を吹き込むことにより過酸化水素が合成できることは古くから知られているが、しかし、**爆発の危険性**から逃れることはできず、未だに実用化に至っていない。

# 過酸化水素の合成

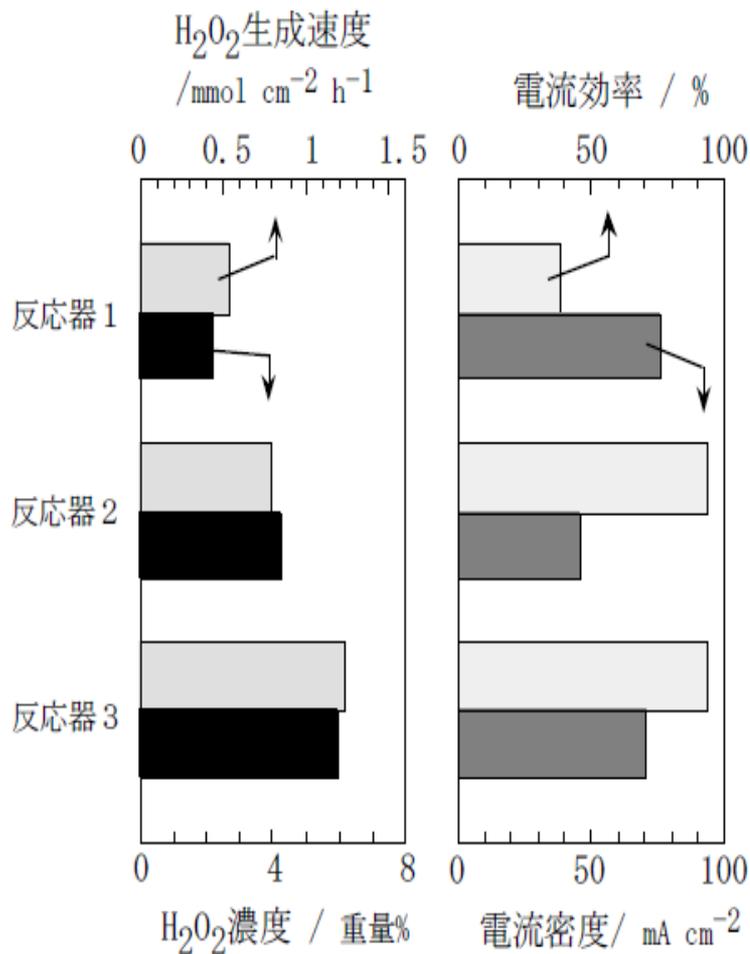
過酸化水素は化学工業における基幹化学品の一つであり、**アントラキノン法**で製造されている。アントラキノン法は完成されたプロセスであるが、エネルギー多量消費型の多段プロセスであるため時代に即したプロセスとは言い難い。今後、過酸化水素はグリーンプロセスの有力な酸化剤とされ、酸素と水素から直接過酸化水素が製造できれば大幅な需要の拡大が期待されている。酸水溶液中で**パラジウム触媒**を用いて、**酸素と水素の混合ガス**を吹き込むことにより過酸化水素が合成できることは古くから知られているが、しかし、**爆発の危険性**から逃れることはできず、未だに実用化に至っていない。

# 燃料電池反応器による過酸化水素の合成



酸素と水素を混合せずに過酸化水素が合成可能な燃料電池反応器(図2-4)を考案した<sup>6)</sup>. カソード, アノード間に電解質溶液を満たした. カソード, アノードの反対面は酸素, 水素気流中に露出している. 多孔質膜カソード中には電解質液(液相), 酸素(気相), 電極(固相)からなる三相界面が形成されると期待できる. このような反応場が形成されれば適切な電解質液, およびカソード(電極触媒)を選択すれば, 高濃度の酸素ガスが直接反応サイトに供給され, 効率よく過酸化水素が生成し, 電解質溶液中に蓄積できる

図 2.4 過酸化水素合成用燃料電池反応器

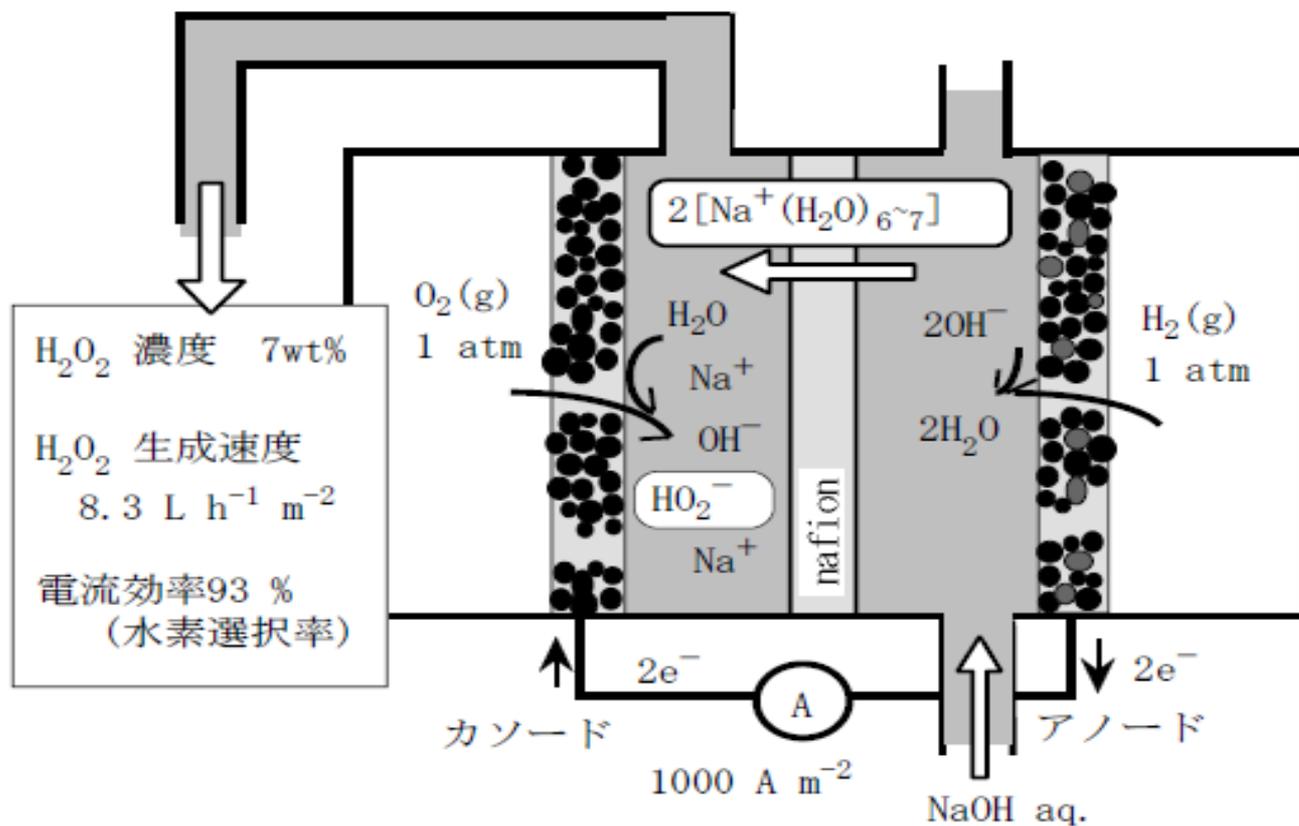


過酸化水素合成に有利な**水酸化ナトリウム電解質水溶液を用いて検討を行った**。過酸化水素／水酸化ナトリウム水溶液は、有機合成における酸化剤としては使用できないが、パルプの漂白剤として膨大な需要(現生産量の50%以上)がある。様々なカソード触媒とアルカリ水溶液の組み合わせについて検討した結果、VGCFのみから作成したカソードを用い、2規定の水酸化ナトリウム水溶液を用いると、反応時間2時間で電流効率は高くない(35%)ものの、過酸化水素が2重量%蓄積した(図2-5, 反応器-1)。

低電流効率の原因としてカソードで生成した過酸化水素がアノード中の白金成分により触媒的に分解されたと考えた。過酸化水素のアノード上での分解を抑制するために、カチオン交換膜であるナフィオンを電解質槽に設置した。過酸化水素はアルカリ水溶液中では過酸化水素アニオンとして存在しており、拡散が抑制できると考えた。カチオン交換膜の設置により、過酸化水素の濃度は4重量%まで向上し、電流効率も90%に向上した(図2-5, 反応器-2)。しかし、電流密度が反応時間共に著しい低下した。これは、カチオン交換膜の設置により電荷キャリアのナトリウムイオンの移動に伴う電解液の移動によりアノード室の電解液が減少したためである。そこで**マイクロフィーダーを用いて少量のアノード液を流通させたところ**、定常的に電流が流れ、2時間以降は7重量%の過酸化水素／水酸化ナトリウム水溶液が連続的に合成できた(図2-5, 反応器-3)。

図 2.5 燃料電池反応器による過酸化水素合成

# 燃料電池反応器の連続操作



「進化する反応工学」p.73

図 2.6 燃料電池反応法による過酸化水素連続合成

# 展 望

エチレン部分酸化によるアセトアルデヒド合成反応，酸素，水素からの過酸化水素の直接合成反応は外部からの電力の投入はなく，燃料電池反応で自発的反応が進行する触媒反応である。回路の途中に負荷を置くことにより，化合物合成と同時に発電も行うことができる。

燃料電池反応で駆動するその他の実証例として，水素／酸素-燃料電池反応を利用したベンゼン水酸化によるフェノール直接合成<sup>9)</sup>や，一酸化窒素の部分水素化によるヒドロキシアミン合成<sup>10)</sup>などを挙げることができる。燃料電池反応器のコンセプトをさらに発展させれば，通常の合成反応や触媒反応では達成できない合成プロセスを開発できる可能性がある。

# 進化する反応工学 - 持続可能社会に向けて -

## 第2章 反応分離工学 (テキストP63-)

### 2.3 多相系反応 (P74)

(山田、田川)

# 多相系反応分離の分類

	固体	液体	気体
気体	CVD	反応蒸留	(膜分離、アンエアロビック酸化)
液体	反応晶析	反応抽出、クロマトリアクタ	
固体	メカノケミカル反応		

# 液多相系反応分離システム

## 2-3-2 ベンゼン部分水素化

ベンゼン → シクロヘキサジエン

→ シクロヘキセン → 抽出により系外へ

→ シクロヘキサン → ナイロン原料

水溶性触媒を用い反応場を水相に設置

油相中の原料が水相で触媒と接触、

主生成物は油相へ戻るため逐次水素化を抑制

# ベンゼン部分水素化の概念図

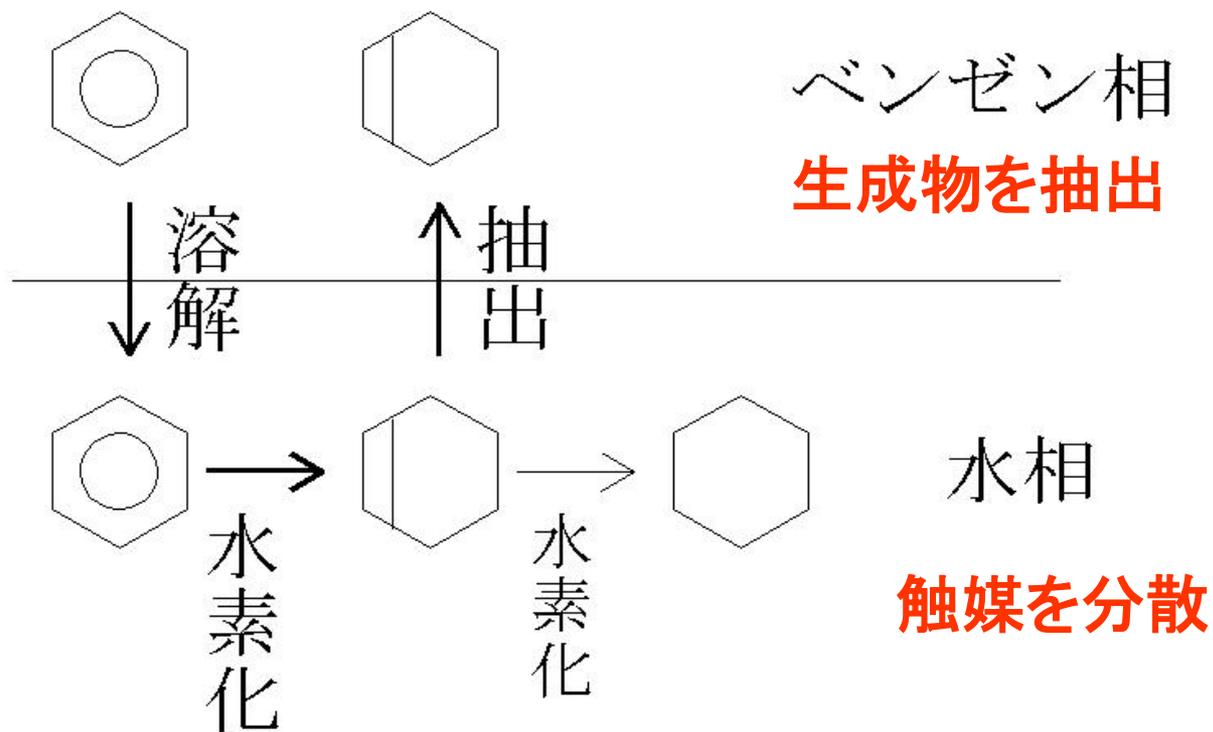


図 2.3.1 ベンゼン部分水素化システム

# ベンゼン部分酸化の概念図

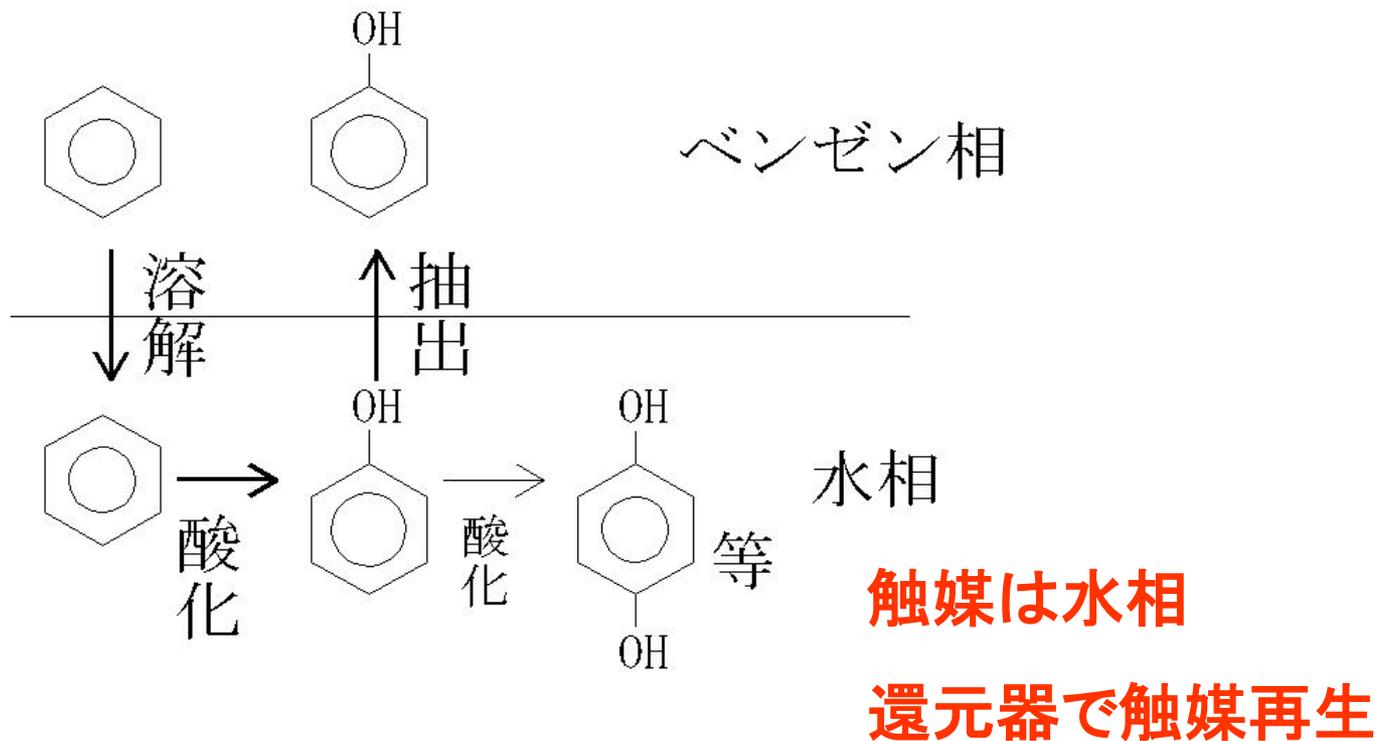
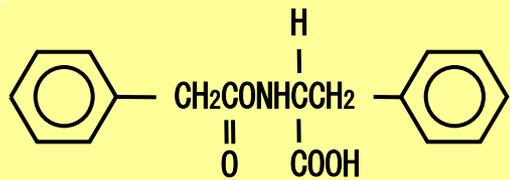


図 2.3.2 ベンゼン部分酸化システム

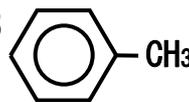
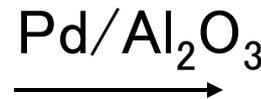
# 気液液固四相反応：アミノ酸脱保護

## カルボベンゾキシフェニルアラニンの脱保護基反応



生成物 水溶性

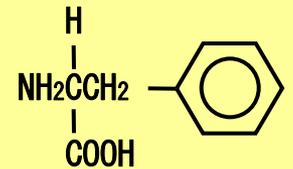
原料 油溶性



+



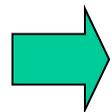
+



気(水素)-液(原料を溶かしている有機溶媒)

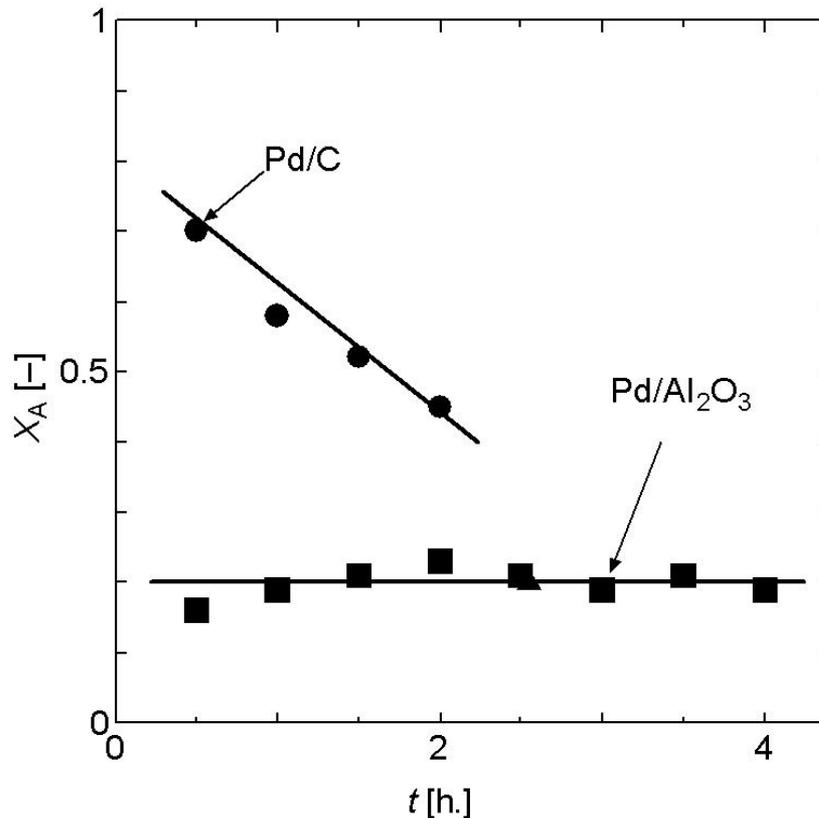
-液(生成物を溶かしている水)-固(触媒)の四相が存在

この反応を管型流通式反応器で行う



上向き、下向きにより反応成績に違い

# アミノ酸脱保護基反応



「進化する反応工学」p.77

図 2.3.3 トリクルベッドリアクターにおける担体の影響

$$v_{\text{org}}=1.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s} \quad v_{\text{aq}}=5.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$T=323\text{K} \quad W_{\text{cat}}=1.0 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

# アミノ酸脱保護基反応

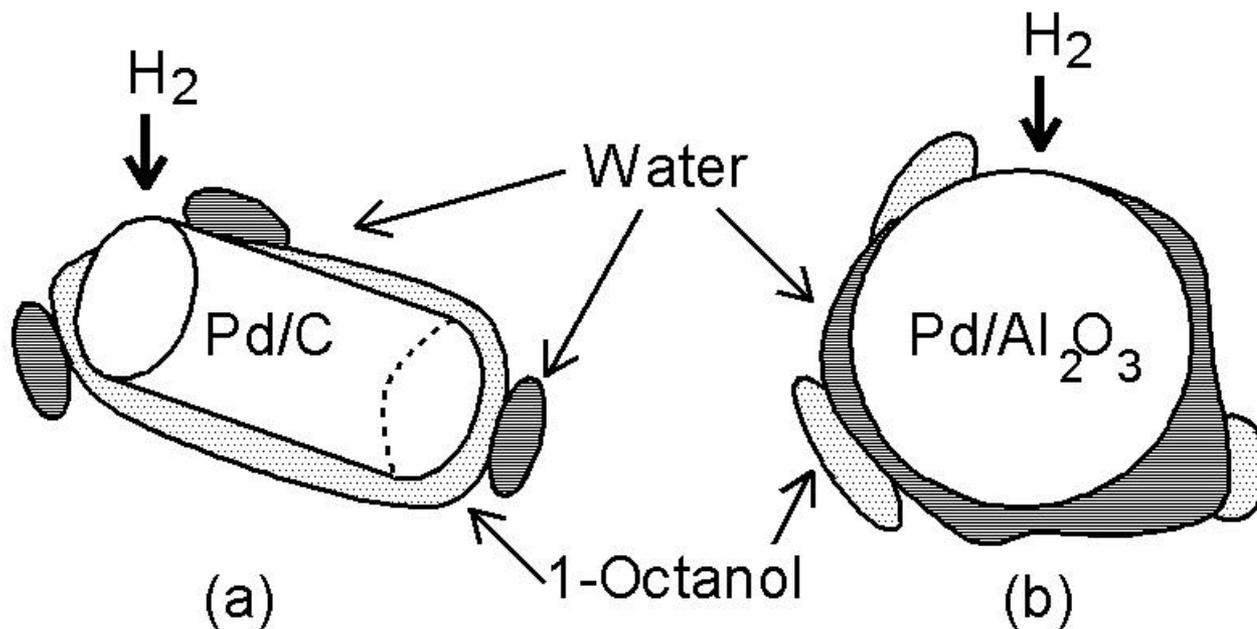
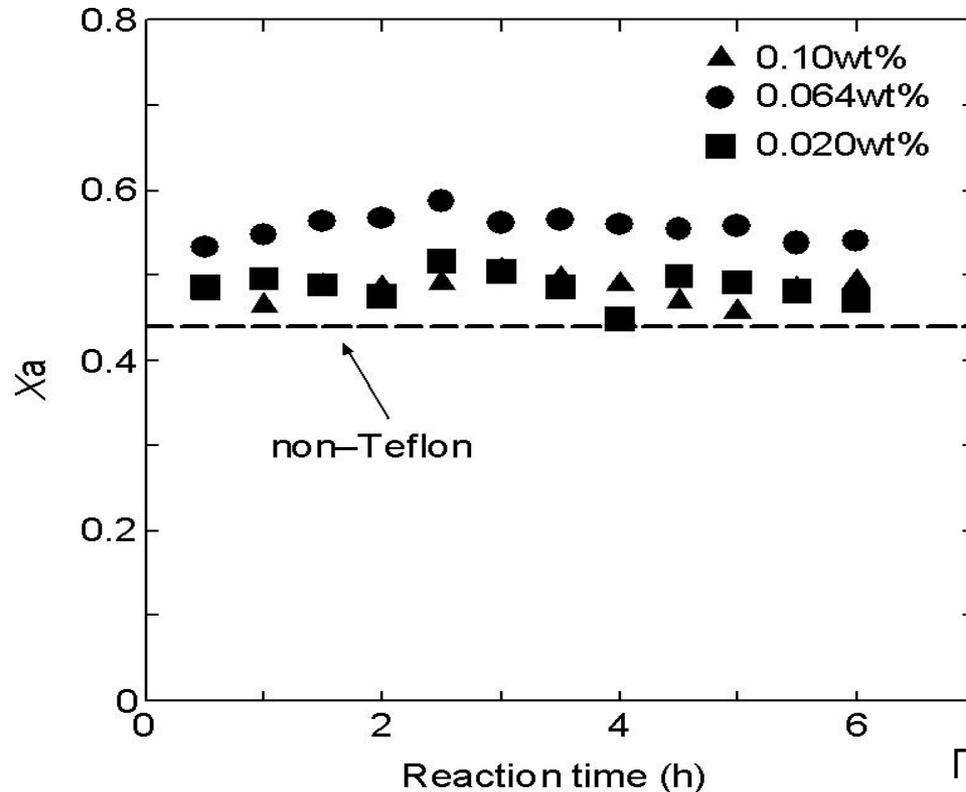


図2.3.4 触媒近傍模式図

Pd/C (ペレット) and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (球状)

# 反応分離システムの開発



「進化する反応工学」p.78

図2.3.5 テフロンの影響

$$v_{\text{org}}=1.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s} \quad v_{\text{aq}}=5.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$T=323\text{K} \quad W_{\text{cat}}=3.0 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

# 表2.3.2 多相系触媒プロセス

反応	系
相関移動触媒 (エーテル合成)	有機-水-第3相相関異動触媒
フッ素系ルイス酸触媒 (アルドール反応、Baeyer-Villiger 反応)	有機-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> -ルイス酸触媒
水溶性錯体触媒 (アリル化反応)	有機-水-水溶性錯体触媒
不斉水素化	水素-有機-水-水溶性binap触媒
酸反応 (エステル化、エステル交換反応)	有機-パーフルオロポリエーテル-ルイス酸
エポキシ化	有機-水(過酸化水素)-相関移動触媒

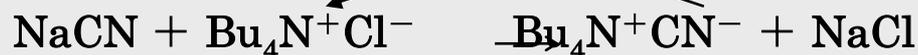
# 第3相相間移動触媒

## < 通常の相間移動触媒 >

有機相



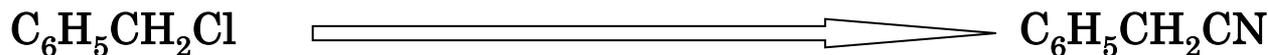
水相



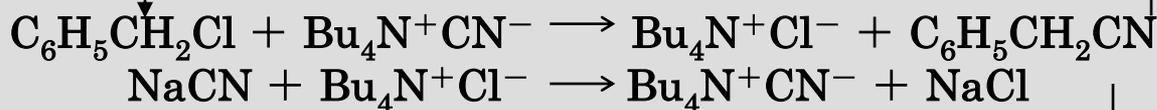
## < 第3相を形成する相間移動触媒 >

水相の塩濃度を高め、適当な媒体の添加などにより、相間移動触媒としての第4級アンモニウム塩を含む第3液相を分離する。

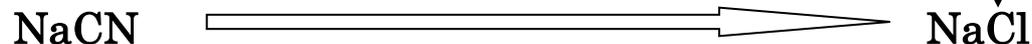
有機相



第3相



水相



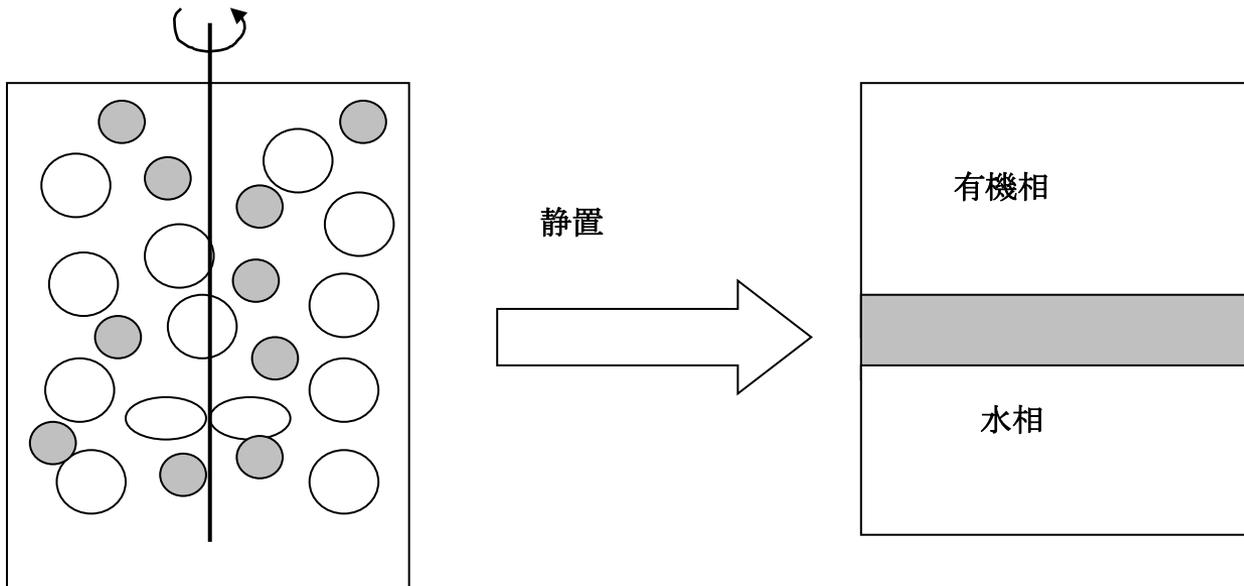
# 第3相相間移動触媒

＜第3相形成相間移動触媒の特徴＞

1触媒相のリサイクル使用が可能である。

2触媒当たりの反応速度が向上する。

3相間移動触媒どうしの相乗効果が認められる。



# 進化する反応工学 - 持続可能社会に向けて -

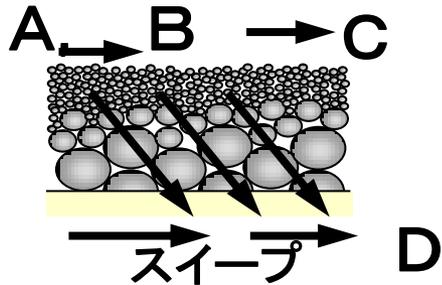
## 第2章 反応分離工学 (テキストP63-)

### 2.4 水素透過膜を用いた反応促進 (P80)(上宮)

## 2.4 水素透過膜を用いた反応促進 p.80

が、とりわけ膜分離は、反応器の隔壁として比較的容易に組み込めること、さらには相変化を伴わない省エネルギー的分離操作であることから1980年代後半から関心を集めてきた。このような透過膜を組み込んだ反応器は、膜反応器（メンブレンリアクタ）と呼ばれることがあり、反応工学の観点からも興味深い。本節では、これまでに最も報告例が多い、水素透過膜を用いた膜反応器<sup>1,2)</sup>について取り扱うことにする。とりわけ、固体高分子形燃料電池に供給する、電極被毒物質を含まない高純度水素の高効率製造を目的とした改質器への適用に焦点をあてて解説する。

**Extractor**



分離機能

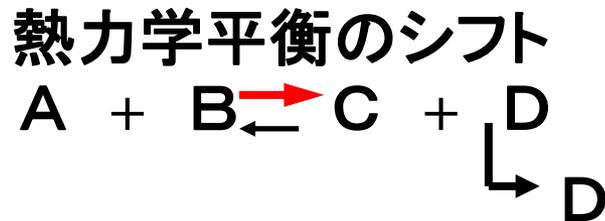
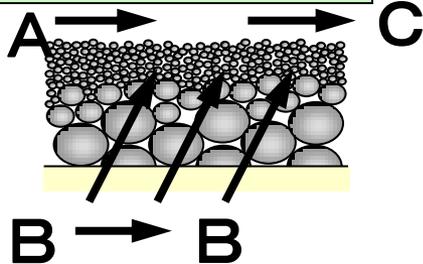
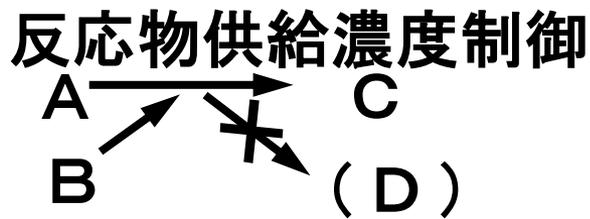


図2.4.1 メンブレンリアクターの分類

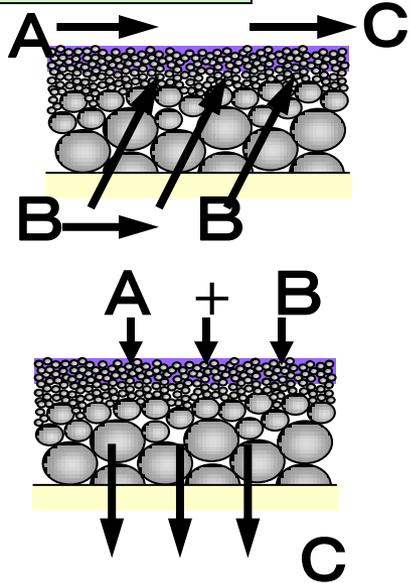
**Distributor**



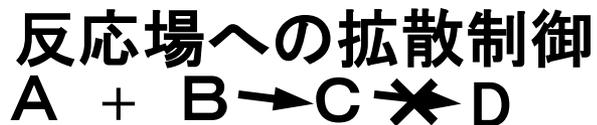
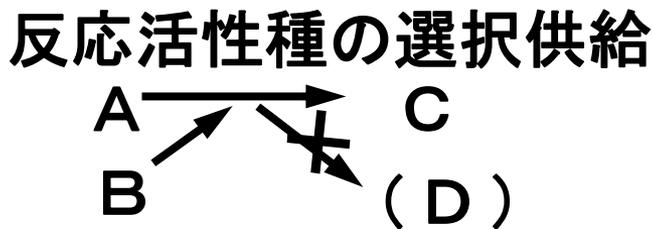
分離機能



**Contactor**



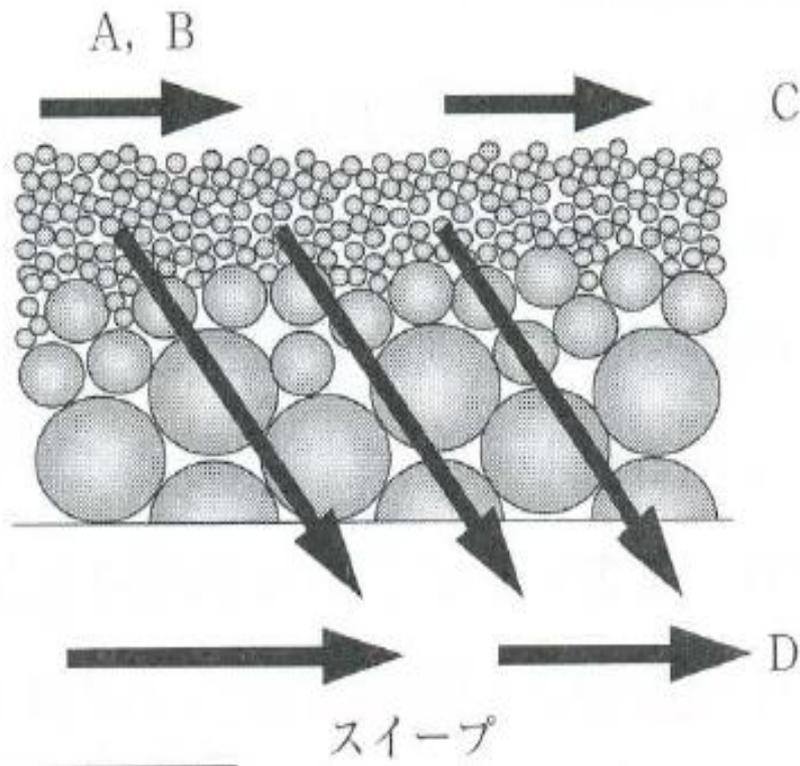
触媒機能 + 分離機能



膜反応器は、膜本来の分離機能のみを利用する場合と分離と触媒の両方の機能を利用する場合に大別できる（図2.4.1参照<sup>3)</sup>）。膜本来の分離機能のみを利用する場合には通常分離膜の近傍に固体触媒を充填しており、分離膜と触媒がそれぞれの機能を活用する。触媒充填層型膜反応器（Packed Bed Membrane Reactor：PBMR）と称されており、反応場から生成物を抜き出す Extractor として

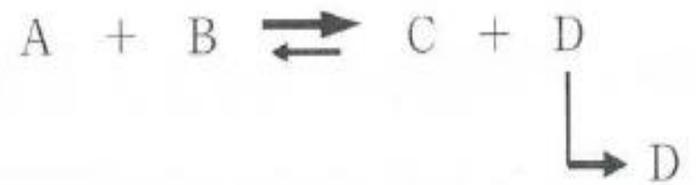
の機能を有するときが多い。水素透過膜を用いたときには、メタンなどの炭化水素のスチームリホーミングや脱水素をはじめとする熱力学平衡の制約を受ける反応系への適用が多い。これらは吸熱反応であるため通常の触媒プロセスでは高温での反応を余儀なくされるが、生成物を反応場から選択的に除去することで平衡を生成物側に有利とし、穏和な反応条件下でもワンパス転化率を向上させることができる。図2.4.2

Extractor

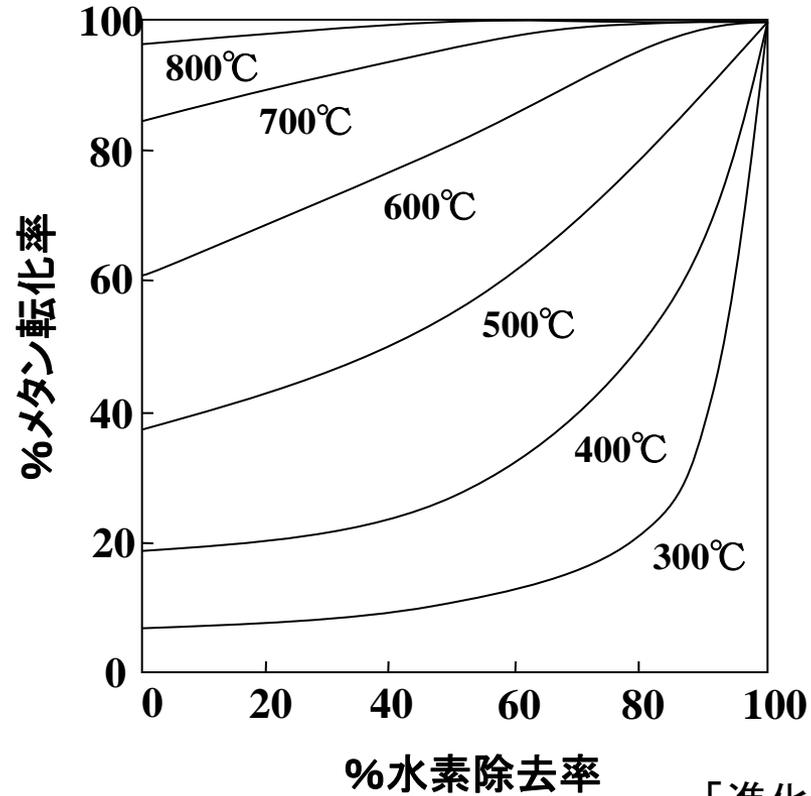


分離機能

熱力学平衡のシフト



「進化する反応工学」p.81



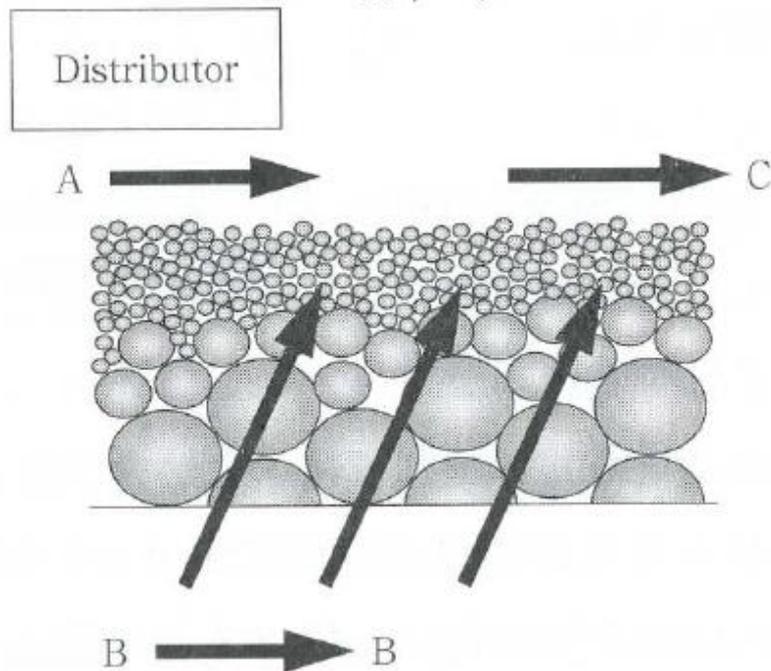
「進化する反応工学」p.82

図2.4.2 メタン転化率と水素除去率の関係

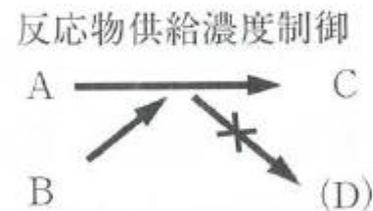
## 図2.4.2 メタン転化率と水素除去率の関係

除去率の関係<sup>4)</sup>

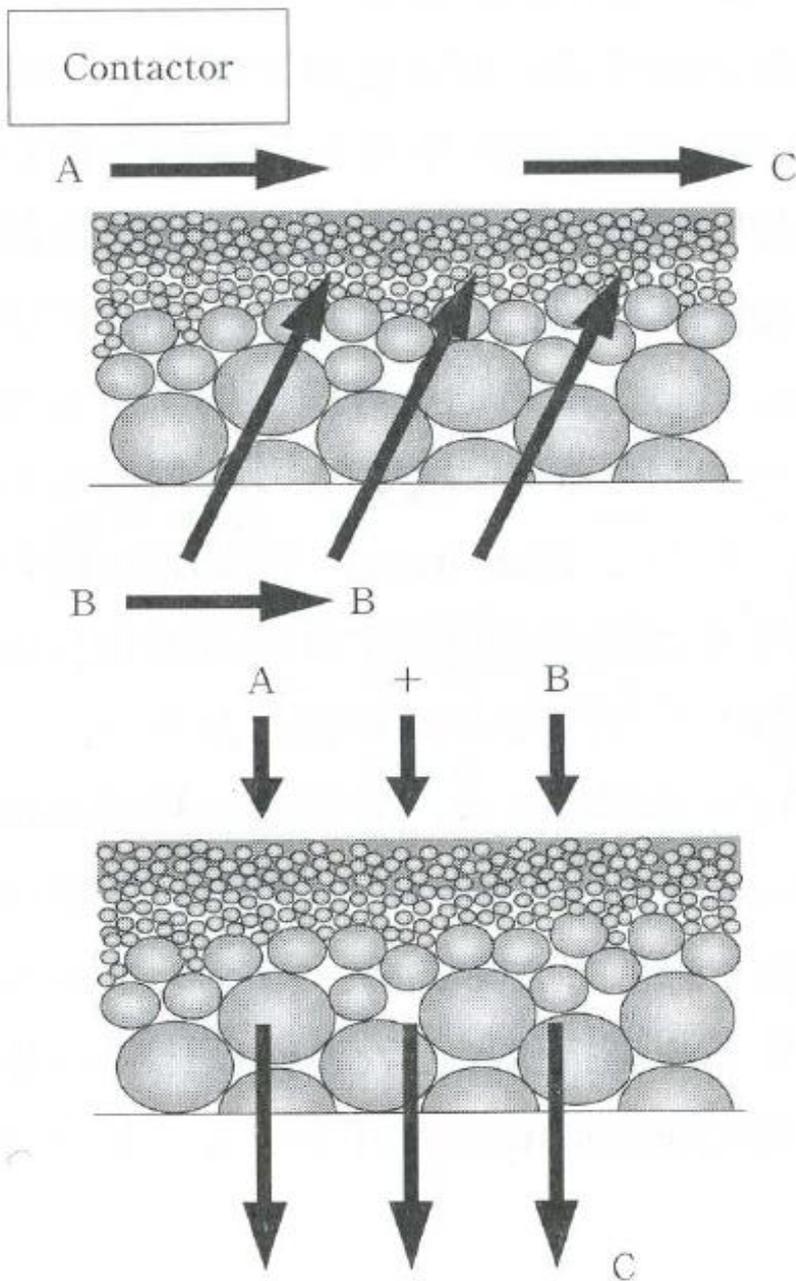
は、メタンのスチームリホーミングにおいて、到達可能なメタン転化率を反応系からの水素除去率（水素のみが除去可能と仮定）の関数として示している<sup>4)</sup>。熱力学的には80%のメタン転化率を得るには700°Cを超える反応温度が必要であるが、500°C程度の比較的穏和な反応条件下でも、触媒反応場から80%以上水素を除去すれば80%以上の高いメタンの転化率が得られることがわかる。しかし、ただ単に熱力学的に到達可能な転化率を示しているだけであって、500°Cでも高活性を示す触媒が存在してはじめて到達可能であることを忘れてはならない。言い換えれば、従来プロセスで使用されていた触媒が、膜反応器においてそのまま使用できるとは限らず、新規な触媒の創製が必要と言える。



分離機能

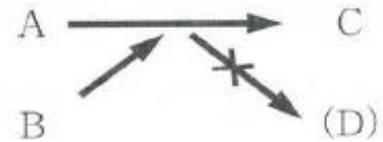


触媒充填層型膜反応器では、触媒層に沿って反応物を分散供給することで触媒層内での反応物濃度を制御し、副反応を抑制できる。このような機能を有する膜反応器は Distributor と呼ばれている。しかし Distributor 型膜反応器の水素が関与する反応系への適用例はほとんどなく、酸素が関与する部分酸化反応において、完全酸化反応（燃焼）の抑制を目的として採用された報告が多い。



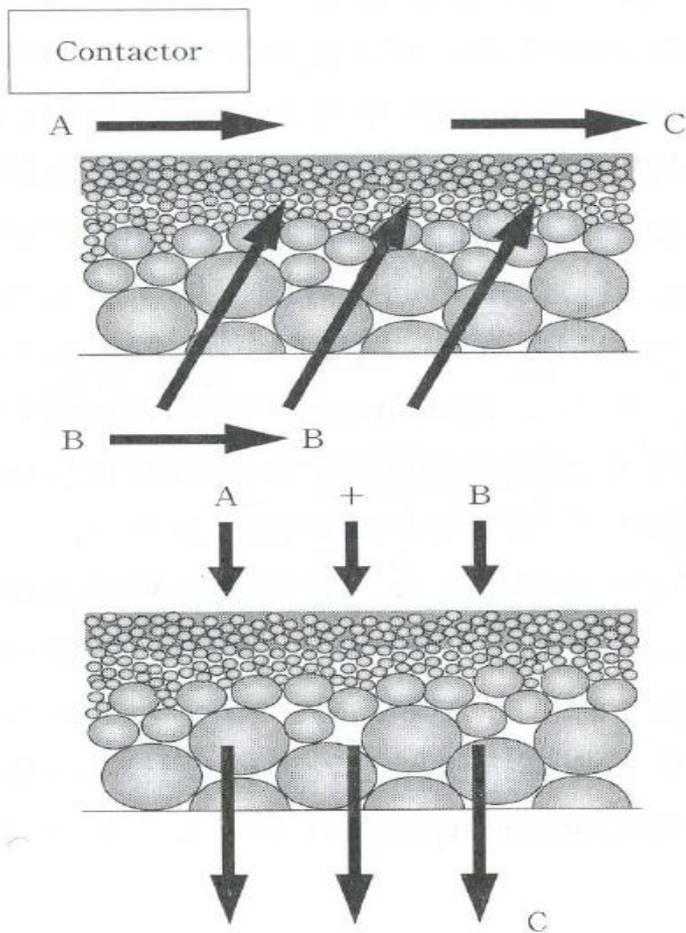
触媒機能+分離機能

反応活性種を選択供給



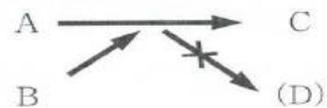
反応場への拡散制御





触媒機能+分離機能

反応活性種を選択供給

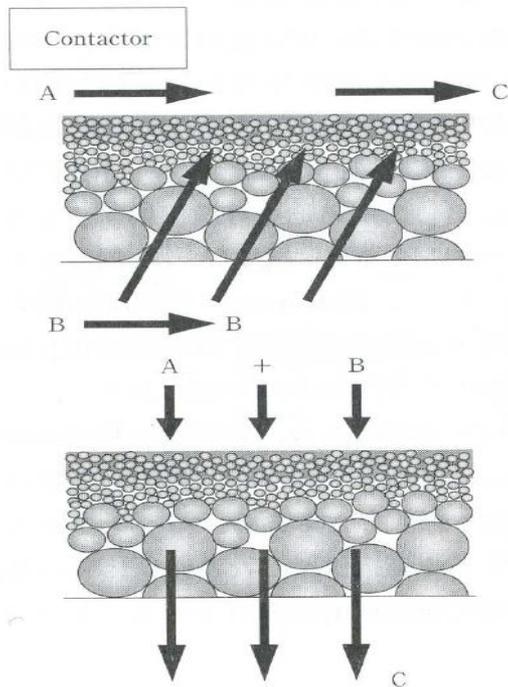


反応場への拡散制御



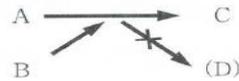
「進化する反応工学」p.81

一方、分離と触媒の両方の機能を利用する場合には、分離膜が触媒活性を有しており、触媒膜型反応器（Catalytic Membrane Reactor：CMR）と呼ばれている。またその機能から、Contactorと称されることもある。パラジウムなどの水素透過金属膜により、反応に必要な活性種を選択供給したり、反応物の触媒上への吸着を制御したりすることで所望の反応を選択的に進行させることができる。



触媒機能+分離機能

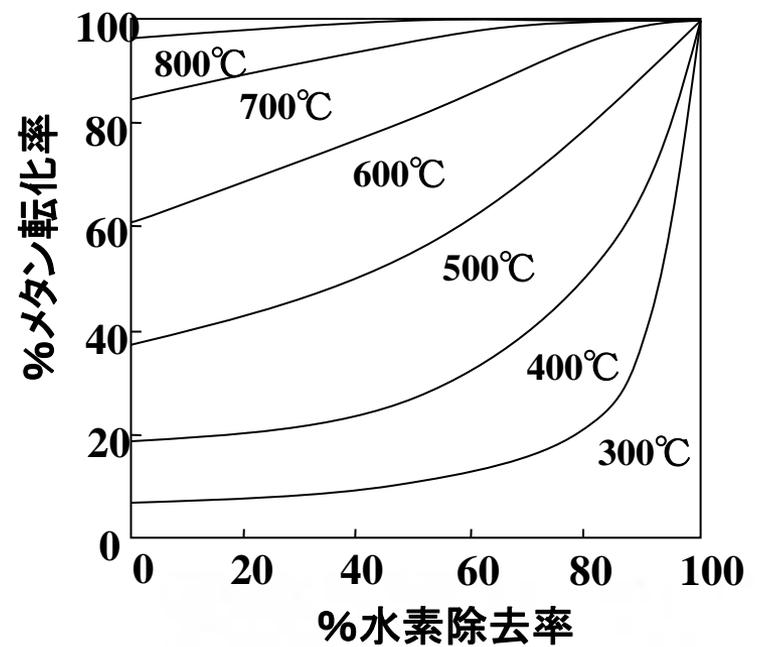
反応活性種を選択供給



反応場への拡散制御



なおこのとき、反応は触媒機能を有する分離膜で進行する。パラジウム系金属膜では、不飽和炭化水素の水素化やアンモニア合成への適用が試みられている。これらの反応系では反応物を混合して触媒層に供給したときには水素が触媒上に強吸着してしまい反応速度が低下するため、触媒機能分離膜を介して水素を供給することで反応を加速することができる。また、次節の2.5で紹介されているパラジウム膜を利用した還元的酸化反応も、触媒膜型反応器の興味深い応用例の一つである。



### 2.4.3 水素透過型膜反応器の反応工学

膜反応器に使用される水素透過膜は、パラジウム系金属膜や固体電解質膜など原理的には水素しか透過しない緻密膜（無限選択性膜）と、多孔質ガラスや多孔質セラミックなどの水素以外の共存ガスも透過する多孔質膜（有限選択性膜）に大別できる。どちらの膜を用いてもモデル解析は可能であるが、分離性能により理論上到達可能な転化率が影響を受ける。図2.4.2に示した膜反応器での水素分離の効果は、パラジウム系金属膜を想定した無限選択性膜での解析例である。有限選択性である多孔質膜を使用した際には、水素以外の生成物のみならず反応物も膜を透過するため、到達可能な転化率が低下することがある。

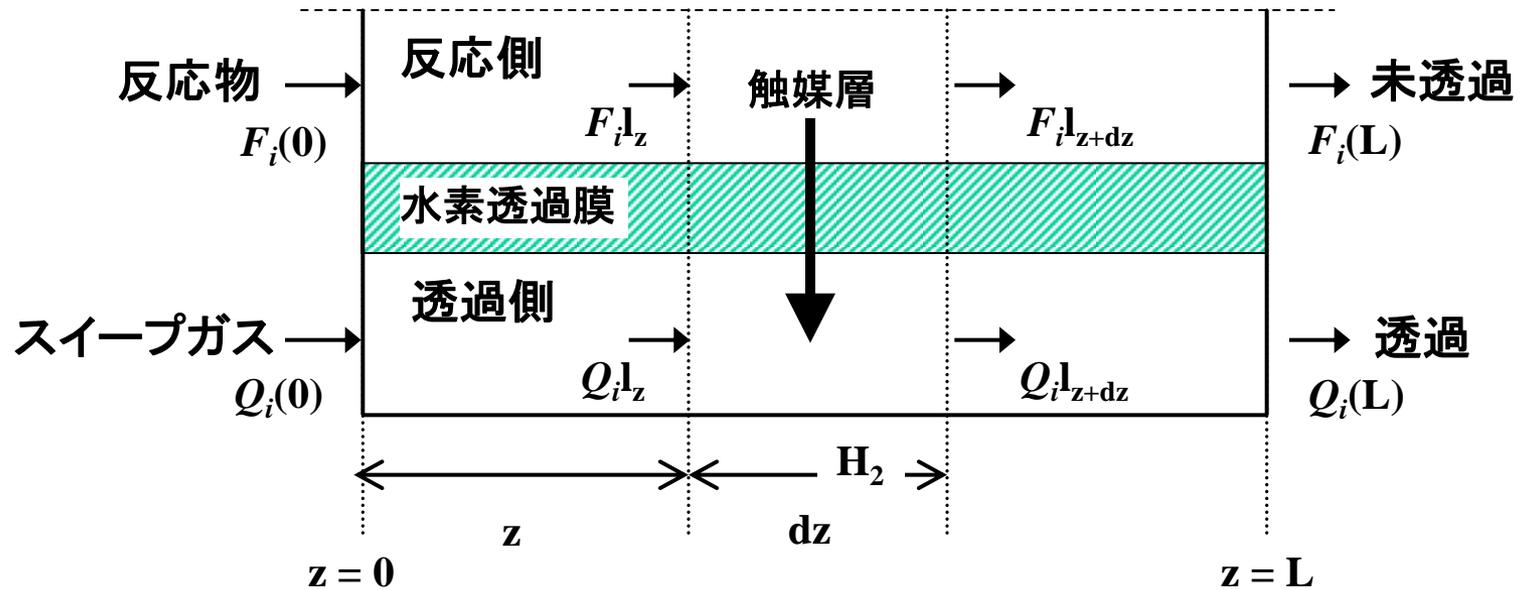


図2.4.3 膜反応器モデルの概略図<sup>5)</sup>

## 反応速度式と水素透過速度式の連立常微分方程式

Runge-Kutta-Gill 法により解くことができる<sup>5~8)</sup>。一例として、パラジウム膜反応器を用いたメタンのスチームリホーミング ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) のモデル解析で使用された速度式を示す。

スチームリホーミングの反応速度  $r$  は<sup>7)</sup>

$$r = k_{\text{CH}_4} \left( P_{\text{CH}_4} - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{H}_2\text{O}} K_e} \right) \quad (2.4.1)$$

ここで  $k$  は反応速度定数,  $P_i$  は反応側での成分  $i$  の分圧,  $K_e$  は  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$  の平衡定数を示す.

パラジウム膜の水素透過速度  $J$  は

$$J = \frac{KA}{t} \left( P_{\text{H}_2}^{0.5} - p_{\text{H}_2}^{0.5} \right) \quad (2.4.2)$$

ここで,  $K$  は水素透過係数,  $P_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  はそれぞれ反応側, 透過側の水素分圧,  $A$  は膜面積,  $t$  は膜厚を示す. 一般的に反応速度式と水素透過速度式は, それぞれ単位触媒体積 (または質量) あたり, 単位膜面積あたりで表されていることが多いので, それらを想定した膜反応器での触媒層長さあたりに変換して微分方程式を得る. それを適当な初期条件および境界条件の下で数値計算により解けばよ

# メタンのスチームリホーミング

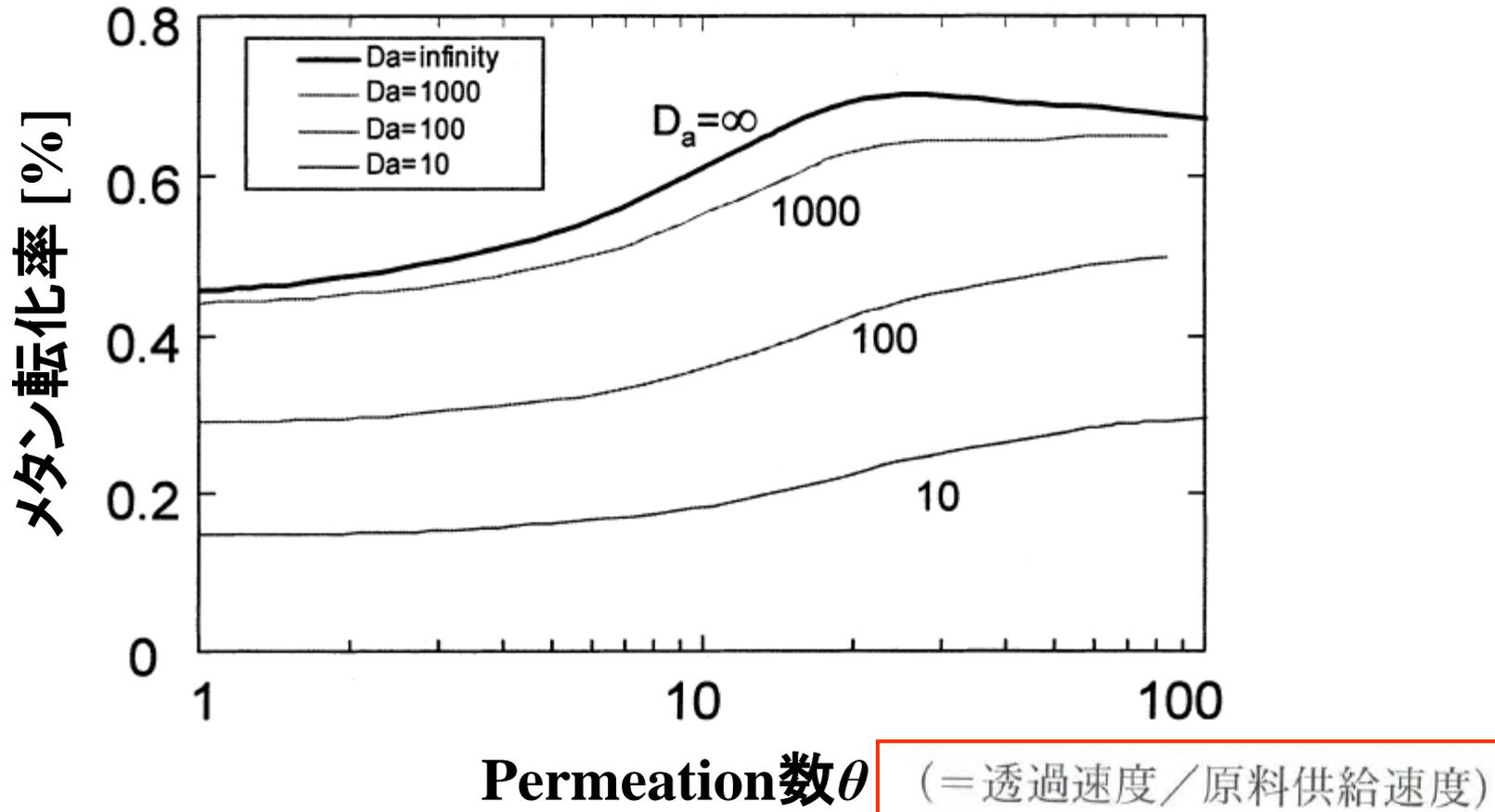
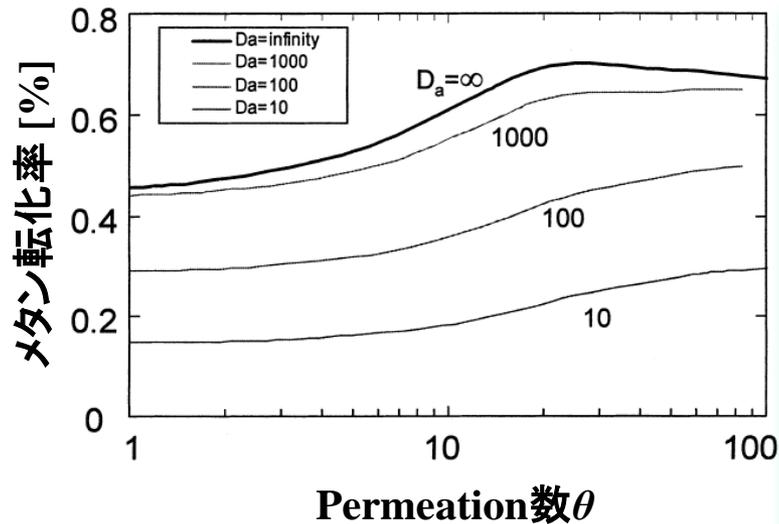


図2.4.4 Permeation数およびDamkohler数のメタン転化率に与える影響<sup>5)</sup>

$$Da = (\text{反応速度} / \text{原料供給速度})$$

# メタンのスチームリホーミング



(=透過速度/原料供給速度)

$Da = (\text{反応速度} / \text{原料供給速度})$

影響を示す<sup>5)</sup>。図より、メタン転化率を増加させるには、Permeation数 $\theta$ およびDamkohler数 $Da$ を大きくすれば良いことがわかる。定性的に言えば高性能な水素透過膜と高活性なスチームリホーミング触媒を必要とすることを意味しており当然の結果であるが、水素透過膜および触媒の研究開発者にとっては、開発目標値を明確にできる

# メタンスチームリホーミング

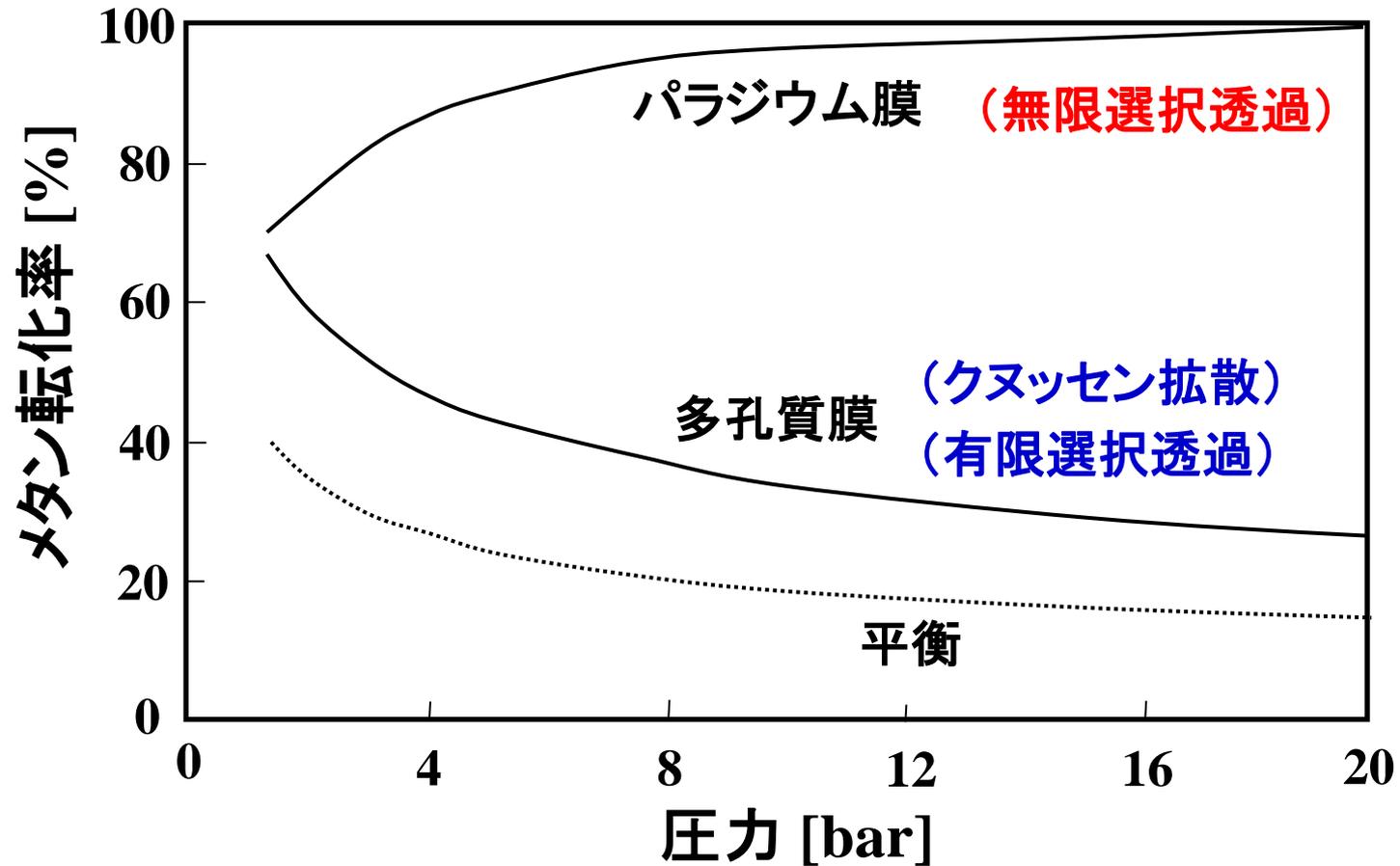


図2.4.5 パラジウム膜と多孔質膜を用いた膜反応器での反応圧力のメタン転化率に与える影響の比較<sup>8)</sup>

# 有限選択透過膜と無限選択透過膜

ン転化率を反応圧力に対して示す<sup>8)</sup>。スチームリホーミングは反応圧力とともに平衡転化率が低下するが、パラジウム膜を用いたときにはメタン転化率が向上する。これは水素透過が促進されるため反応系から水素除去率が増加し、その結果として平衡が水素生成側に有利となるためである。一方、多孔質膜ではメタン転化率が低下する。これは水素透過が促進されるが、同時にメタン透過も促進され、透過側にメタンが流出して水素に転化しないためと理解されている。図には示さないが、このような有限選択性膜では、反応速度と透過速度が同程度のとき、転化率が最大となることがわかっている。分離膜の透過性能に応じて、触媒充填量を最適化しなくてはならないと言える。

# 現実のメンブレンリアクター設計

実際に膜反応器を設計する際には、触媒層内での温度分布（反応熱，伝熱など），圧力損失，ガス拡散，さらには分離膜性能の共存ガスによる影響なども考慮しなくてはならない。また，既存の触媒を使用できたとしても膜反応器では反応条件が大きく異なっていたり，膜反応器での反応条件に適した触媒開発が必要であったりするために，反応工学的には解析に必要な反応速度式の導出が必要とされる場合がある。

パラジウム系金属膜を用いた膜反応器は，NEDO 技術開発機構からの受託研究として東京ガスと三菱重工業により 40 Nm<sup>3</sup>/h 規模の実証試験が実施されている<sup>12)</sup>。この実証試験では都市ガスを燃料としてスチールリホーミング法により水素が製造されており，将来的には都市部での水素ステーションへの応用が期待される。反応と分離・精製が一体化した膜改質器では，反応システムの容積が吸着剤を用いる PSA 方式の従来型プロセスと比較して約 1/3 とコンパクト化できる。膜反応器での水素製造効率は今現在 72 % 程度の高い値が得られているが，水素エネルギーシステムの普及が期待される 2020 年には 85 % が目標値となってい

# 水素製造用膜反応器の開発

水素は他の元素と比べて、物理的・化学的にさまざまな特徴を有する。その特徴を活用することで、水素を選択分離できる透過膜を作製することができる。パラジウムをはじめとする金属膜では、表面で水素が解離し、解離した水素原子が溶解し、金属格子間を高速で拡散することを利用している。このような挙動は水素でしか起こらないため、99.99999 %以上の高純度水素の精製が可能な無限水素選択性膜と言える。また固体電解質でも水素を選択的に透過するが、パラジウムと比べて透過速度が遅いようである<sup>9)</sup>。一方、多孔質膜では有限水素選択膜となるが、イットリア安定化ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素などの各種素材が開発されている。なお、シリカ膜は水素選択性が高く、 $H_2/N_2$ 比で1000を超える透過膜も開発されている<sup>10)</sup>。

# 水素製造用膜反応器の耐久性

膜反応器に応用するには、水素分離・透過性能とともに、耐久性の向上が必要である。分離膜での透過速度は、膜厚に反比例することが多いため、耐久性を維持しながら薄膜化することが必要である。パラジウム系金属膜では、圧延法、めっき法、物理的蒸着法（PVD）や化学的蒸着法（CVD）により<sup>11)</sup>、シリカ膜などのセラミック系膜ではゾル-ゲル法やCVDにより薄膜化が検討されている<sup>10)</sup>。実用化レベルの水素分離・透過性能が得られつつあるが、耐久性の向上に関してはまだまだ研究開発が必要である。

# 進化する反応工学 - 持続可能社会に向けて -

## 第2章 反応分離工学 (テキストP63-)

### 2.5 パラジウム膜を利用した還元的 酸化反応 (P88)(伊藤直次)