

パラジウムメンブレンリアクターを用いた 軽質炭化水素からの水素製造

(岐阜大学工学部) ○上宮成之、三嶋章吾、牧野 豊、宮崎郁巳、守富 寛、西村 誠

Hydrogen Production from Light Hydrocarbon Using Palladium Membrane Reactor

○ S. Uemiya, S. Mishima, Y. Makino, I. Miyazaki, H. Moritomi, M. Nishimura
Gifu University (Faculty of Engineering), Yanagido 1-1, Gifu 501-1193, Japan

Hydrogen production via the steam reforming of light hydrocarbon, i.e. methane or n-butane, was conducted using a membrane reactor incorporated with a supported thin palladium membrane. Hydrogen yield was increased with the decreased thickness of the palladium membrane. Novel methods of supported dense palladium membranes with high hydrogen permeance and permselectivity were proposed.

1. 緒言

反応と同時に水素を分離・精製し燃料電池に供給することが可能な新規な燃料改質システムを用いることで、燃料電池改質部の高効率化およびコンパクト化が期待される。触媒反応場からの水素の迅速な分離を可能とした、反応器隔壁を水素分離膜としたメンブレンリアクターが提案されており、これまでも反応工学、触媒工学および膜材料工学の分野から多くの研究報告がなされている¹⁻³⁾。

炭化水素の水蒸気改質でメンブレンリアクターの効果が最大限発揮できるのは、熱力学計算から 500-600°C の中温領域であることが知られている¹⁾。すなわち、既存の水蒸気改質プロセスは熱力学平衡の理由から 700-1000°C 程度の高温が採用されているが、このような高温領域では反応場からの水素分離をしなくとも水素収率は高く、反応分離の利点を十分に活用することができない。一方 500°C より低温では水素のほとんど全てを反応場から除去しないと水素収率が向上しないため、現状の触媒と分離膜の性能から得策でないとと言える。このような観点からメンブレンリアクターでの改質反応温度を 500°C 程度と決定したが、このような温度では有機素材の分離膜は使用できないため、耐熱性を有する無機素材の高性能水素分離膜が必要となる。無機系の水素分離膜は多孔質膜と非多孔質である緻密膜に大別でき、それぞれ優れた性能を有する分離膜が開発されている⁴⁾。燃料電池改質器への適用を想定すると、電極保護の観点から一酸化炭素濃度を 100 ppm 以下、好ましくは数 10 ppm 以下にまで低減すべきであり、原理的に水素のみしか透過しない緻密なパラジウム系金属膜をここでは採用することにした。都市ガスのメンブレンリフォーマーに採用されているパラジウム膜は膜厚が 20 μm 程度と公表されている³⁾が、実用化を想定すると高価なパラジウムの使用量を減らすため 1-数 μm まで薄膜化する必要がある。パラジウムを薄膜化するには機械的強度の観点から無機多孔質膜との複合化は避けられず、ピンホールやクラックの全くない信頼性の高い薄膜作製技術の確立が必要とされる。本報告では、高性能水素分離膜を組み込んだメンブレンリアクターをメタンおよびブタンの水蒸気改質に適用し、水素分離膜の高性能化の必要性について実証するとともに、メンブレンリアクターに適用可能な高性能パラジウム複合膜の新規な作製技術、すなわち無電解めっき法の改良および超臨界めっき法について紹介する。

2. 実験

(1) パラジウムメンブレンリアクターを用いた軽質炭化水素の水蒸気改質

反応には Fig. 1 に示す二重管式メンブレンリアクターを使用した。パラジウム系水素分離膜を内管に、石英管を外管に用い、反応管中央部 4.0 cm の二重管の間隙に触媒 (体積 10.7 cm³) を充填した。使用したパラジウム系水素分離膜は、多孔質アルミナ管 (NGK 製、外径 1.0 cm、長さ 25.0 cm、細密層平

均細孔径 200 nm) 上にパラジウム薄膜を無電解めっき法で担持した複合膜である。触媒と接した部分のみで水素透過が可能とするために、それ以外の部分には純銀膜をパラジウム薄膜上に担持した。なお、純銀層部分では水素がほとんど透過しないことは事前に確認した。触媒としては、燃料電池改質用に試作されたルテニウム系触媒およびメタン製造を目的とした低温水蒸気改質用ニッケル触媒を用いた。昇温は窒素気流中で行い、反応の前処理として 500°C、水素気流中で 1 時間処理し、触媒およびパラジウム膜の活性化処理を施した。反応は主として 500°C で行った。生成ガスは流量を石鹼膜式流量計で求め、組成をガスクロマトグラフで分析し求めた。

(2) 無電解めっき法の改良によるパラジウム複合膜の薄膜化

多孔質アルミナ管を支持体として、二液型活性化処理 (PdCl₂ 0.1 g/L + HCl 1 mL/L, SnCl₂ 1.0 g/L + HCl 1 mL/L) で外表面にめっき用触媒核を担持した後、パラジウムの無電解めっきを施した。無電解めっき浴などの詳細については既報⁵⁾を参照していただきたい。なおここでの支持体は長さ 8 cm のものを使用した。めっき用触媒の活性向上を目的として、めっき前にヒドラジン処理を施し、その効果を検討した。詳細条件については、結果とともに示す。パラジウム薄膜の緻密性の確認は、ヘリウムの透過 (リーク) 試験により実施した。リーク試験では、供試分離膜の一端を閉じた状態で膜内側よりヘリウムを加圧 (2 kgG/cm²) 供給し、水中での気泡の発生状況からリークの程度を判断した。水素透過試験は、定法に従い実施した。

(3) 超臨界電解めっき法によるパラジウム薄膜の作製

超臨界条件にすることが比較的容易な二酸化炭素を用いた。超臨界めっき法は新規なめっき技術で、ニッケルめっきへの応用しかなく、パラジウムめっきへの応用ははまだ試みられていない⁶⁾。超臨界電解めっきの装置は、超臨界二酸化炭素用送液ポンプ、マグネチックスターラー付恒温槽内に設置しためっき反応容器、背圧調整弁から構成されている。反応容器は絶縁性レイデント処理された通電可能な 50 ml 耐圧容器である。従来のパラジウム電解めっき浴は、パラジウムイオンが安定となるアルカリ性で使用され、酸性である超臨界二酸化炭素溶媒中では使用できないことから、新規なめっき浴の開発およびめっき条件の設定を試みた。パラジウムより貴な金属である白金を基材とすることで基材成分の溶出による影響を無くすこととした。すなわち、純白金板、白金コート銀板および白金コート多孔質ステンレス板を用いた。

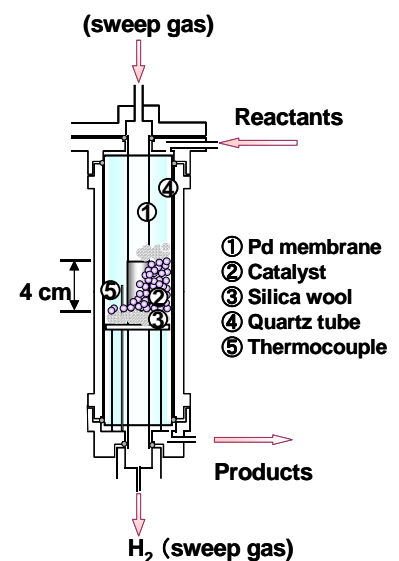


Fig. 1 Membrane reactor