

反応と分離の協奏によるプロセス強化

都留 稔了

1. プロセス強化

プロセス強化(Process Intensification: PI)とは、革新的技術により装置小型化、エネルギー効率向上、コスト削減、廃棄物削減、安全性向上装置や化学プロセスの大幅な性能向上を実現する技術¹⁾であり、本会でも大きな注目を集め特集号も企画されている²⁾。2050年カーボンニュートラルを達成するためにも極めて重要な概念と考える。表1に示すようにPIは様々なアプローチに分類されているが、マイクロリアクターなどの装置自体の改良はEquipmentに、手法はMethodsに分類されている。分離技術の組み合わせ、例えば蒸留と膜分離の組み合わせはHybrid SeparationsとしてPIに貢献できる。光などの外力を用いる機能強化は、Alternative Energy Sourcesに分類される。反応と分離技術の組み合わせはMethodsの“Multifunctional reactors”の中に“Reactive Distillation, Reactive Extraction, Reactive Crystallization, Chromatographic, Reactors, Membrane Reactors”としてリストアップされている。本特集号でも反応と蒸留を組み合わせた反応蒸留が報告されているが、PIとして最も早く実用化に成功した例である。近年は膜分離と反応を組み合わせた膜反応（あるいは膜型反応）が活発に研究開発されている。本稿では膜反応によるPIに焦点を絞り、反応と

分離の協奏によるプロセス強化を紹介する。

2. 膜反応器によるプロセス強化

膜分離と反応と組み合わせた膜反応器あるいは膜型反応器(Membrane reactor)は、膜分離法が開発された1960年代に既に提案されており、現在では活性汚泥による生物処理と分離膜を組み合わせた膜分離活性汚泥法メンブレンバイオリアクター(Membrane BioReactor)は広く実用されている。近年の金属膜やゼオライト膜をはじめとする無機膜の開発の進展に伴い、高温での膜分離が可能となったことから、化学プロセスへの応用が期待されている。化学プロセスのコアである反応と分離を同時におこなうことが可能となるため、装置構成が極めてシンプルになるだけでなく、膜との組み合わせにより反応率の向上・中間生成物の選択性向上などが期待できる³⁾。

典型的な膜反応器は、図1に示すように触媒充填層型、触媒膜型、および流動層型膜反応器として用いられている。触媒充填層型膜反応器は装置としては一体化されているものの、分離膜と触媒充填層は別個であり、それぞれで分離と反応がおこなわれる。例えば、メタンの水蒸気改質反応において、触媒としてニッケル担持粒状触媒を用い、シリカやパラジウムなどの触媒活性のない(あるいは低い)材質の水素分離膜を用いる場合に該当し、膜反応器としては膜自体の活性は必ずしも必要ではない。反応触媒は充填層ではなく流動層として組み合わせることも可能であり、発熱や吸熱を伴う反応系に有利である。分離膜を用いた排水処理技術として、活性汚泥と精密濾過膜や限外濾過膜を組み合わせたメンブレンバイオリアクターは、分離膜は触媒である活性汚泥を反応器に保持する機能を有するため、流動層型膜反応器に分類することができる。化学プロセスへの実用化の例は少ないが、カプロラクタム製造プロセスにおいて、TS-1触媒によるシクロヘキサンを原料とするシクロヘキサノンオキシム合成反応が数10万t規模のプラントで実用化されている⁴⁾ようであり、注目に値する。一方、触媒膜型膜反応器とは、膜自体が触媒活性を有する膜、すなわち、触媒膜を用いる膜型反応器である。分離膜自体が

表1 プロセス強化の分類¹⁾

Equipment	Equipment for Carrying Out Chemical Reactions Equipment for Operations not Involving Chemical Reactions
Methods	Multifunctional Reactors Hybrid Separations Alternative Energy Sources Other Methods



Process Intensification via Reaction and Separation
Toshinori TSURU (正会員)
1985年 東京大学工学系研究科修了
現在 広島大学大学院先進理工系科学研究科 教授
連絡先: 〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1
E-mail tsuru@hiroshima-u.ac.jp

2022年9月26日受理

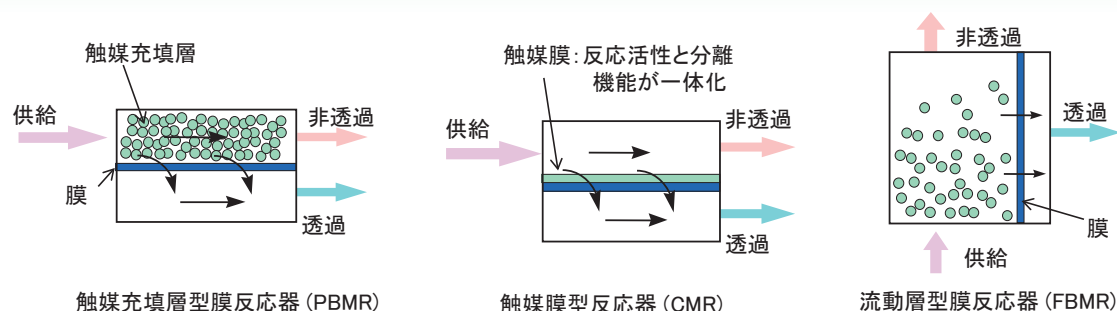


図1 膜反応器の形態

分離活性と触媒活性を同時に有する場合であり、MFI, Y, TS-1などのゼオライト膜がこの分類に相当する。分離層がシリカなどの触媒活性の低い材料から作製されている場合でも、中間層や支持層などに触媒が担持され分離膜として一体化されている場合も触媒膜として分類される。

膜反応器の機能は触媒を反応系内に留める以外に、表2に示すようにExtractor（生成物の引き抜き）、Distributor（原料の分散供給）、Active Contactor（触媒との接触装置としての利用）に分類される⁵⁾。表には典型的な反応プロセスも併せ示した。膜反応が最も多く検討されているプロセスは、水素に関する膜反応、中でも水素選択透過膜によるExtractorとしての脱水素反応への適用が多い。例えば、熱力学的に平衡状態にある脱水素反応系で、生成物の水素を選択的に引き抜くことで、見かけの反応率や反応速度を向上させることができる。反応例としてはメタン水蒸気改質反応、メチルシクロヘキサン脱水素反応などが典型的な例である。これまでの水素分離膜はパラジウム膜などの緻密膜に関する研究例がほとんどであったが、ゼオライトやアモルファスシリカをはじめとする多孔質膜の選択透過性の向上と共に、多孔質膜の利用が活性化している。Distributorとは、分離膜を用いて原料を分散供給するものであり、部分酸化反応や酸化脱水素反応などに適用される。分散供給することで、原料と酸化剤との急激な反応を抑えることができ、また爆発限界を避けながら部分酸化反応をおこなうことがで

きる。多孔質膜のみならず、酸素イオン伝導と電子伝導を併せ持つ固体電解質膜もDistributorとして分類が可能である。一方、Active Contactorとは、触媒活性を有する多孔質膜が拡散障壁となっており、この細孔内で反応をおこなわせる場合である。膜による分離選択性は必ずしも必要ではないが、細孔内で反応をおこなわせるため、触媒活性があることが必須である。典型的な例は、多孔質膜を用い酸素(A)と反応物(B)を細孔内に導入し、細孔内で酸化反応をおこなわせるものである。粘性流支配の場合、差圧によって細孔内、すなわち触媒層での滞留時間を精密に制御可能となるため、酸化反応の中間生成物の選択的合成などへ応用可能となる。膜透過機構（粘性流れ、Knudsen流れ）も、Active Contactorとしての利用の場合は重要となることを指摘しておきたい。Active Contactorでは多孔質触媒層での滞留時間が生成物を決定する重要な因子であるが、膜透過機構がKnudsen流れの場合、膜内の滞留時間を変えることができるのは膜厚のみであり、圧力で変化させることはできない。圧力は分子密度を増加させるのみであり、滞留時間は膜厚のみで変化させることが可能となる。Knudsenよりも細孔径の小さな分子ふり領域の微多孔膜の透過でも同様である。

表3に膜反応器に用いられた反応系をまとめるが、水素生成反応および水生成反応への応用が最も多い。水素生成反応に関しては、水蒸気改質反応、シフト反応、アンモニ

表2 膜反応器の機能による分類

タイプ	Extractor(引抜型)	Distributor(分散型)	Active Contactor(接触型)
内容	熱力学平衡シフト反応 (脱水素反応, 脱水反応) $A+B \rightleftharpoons C+D$ $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	反応原料の供給を制御 $A+B \rightarrow C \rightarrow D$ $CH_3OH + O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$ $\rightarrow CO_2 + H_2O$	強制対流による触媒有効係数の増大, 逐次反応における滞留時間の制御 $A+B \rightarrow C \text{ (cat.)}$ $VOC + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \text{ (Pt/ zeolite-Y)}$
反応例	メタンなどの水蒸気改質による水素製造(脱水素反応) エステル化反応(脱水反応)	部分酸化反応	VOCの完全酸化, メタノールのオレフィン化

表3 膜反応に用いられた反応系の例

水素生成反応	水蒸気改質反応 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$), シフト反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$), シクロヘキサン-ベンゼン反応 ($\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$), メチルシクロヘキサン-トルエン ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3\text{H}_2$), アルカン脱水素反応 ($\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$, $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$), アンモニア分解 ($\text{NH}_3 \rightleftharpoons 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2$), 硫黄熱分解 ($\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{S}$), エチルベンゼン-スチレン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$), ブタジエン脱水素反応 ($\text{C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$),
水素化反応	シクロヘキサン生成 ($\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}$), プテン化 ($\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8$), アンモニア合成 ($0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$), メタノール合成 ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$)
酸化脱水反応	ホルムアルデヒド生成 ($\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$) アセトアルデヒド生成 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$)
酸化反応	合成ガス製造 ($\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$), CO 選択酸化 ($\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$), アルケン酸化 ($\text{C}_2\text{H}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), VOC 酸化分解 ($\text{VOC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)
エステル合成	エステル化反応 (アルコール+酢酸 $\rightarrow$ エステル+水), エステル交換反応

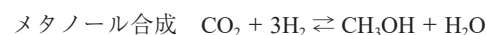
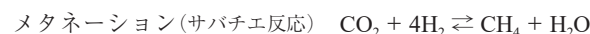
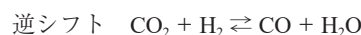
ア分解反応に金属膜が使用されている。多孔質膜に関しては、水素は窒素や CO_2 などの比較的小さなサイズの分子から分離する必要があるため、アモルファスシリカが多用されている。ただ、アモルファスシリカ膜は水熱条件において緻密化が起こることが知られており、実用化に際しての開発課題となっている。一方、シクロヘキサンやメチルシクロヘキサンのような有機ハイドライド系は、反応系に水が存在せず、反応温度が $200 \sim 300^\circ\text{C}$ と比較的低温であること、水素を大きな分子から分離すれば良いことから、オルガノシリカ膜およびゼオライト膜を用いることができる。また、表3に示した多くは平衡反応であり、脱水素反応や脱水反応は逆反応への利用も可能である。例えば、 NH_3 は水素キャリアとして注目されているが、水素を引き抜くことで $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 程度の NH_3 分解温度の低温化や分解速度の向上が可能となる。一方で、 NH_3 選択透過膜を用いた NH_3 製造のための膜反応器も可能であり、反応生成した NH_3 を選択的に引き抜くことで、ハーバーボッシュ法で必要となるリサイクルを低減できる。このように触媒と膜の組み合わせにより、プロセス革新が可能となり得る。

3. 膜反応器の新展開

排水の生物処理と分離膜を組み合わせた膜分離活性汚泥法は世界的に実用化が進んでいる。膜反応器の化学プロセスへの応用は、いまだ実用化のレベルに達していないと言わざるを得ないが、水素社会やカーボンニュートラルへ大きく貢献することができる。例えば、戦略的イノベーション創造プログラム (SIP)「エネルギーキャリア」(2014～2017年度)では、金属パラジウム膜、シリカ膜を用いて、エネルギーキャリアとしてのメチルシクロヘキサンやアンモニアからの水素製造、および熱化学法 IS プロセスによる低温水分解では、ブンゼン反応 ($\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$)、HI 分解反応 ($2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$) および硫酸分解反応 ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2$) の主要3反応に膜反応が適用され、反応温度の低

温化と反応速度の向上が報告された⁶⁾。

再生可能エネルギーで製造されたグリーン水素は、以下に示す二酸化炭素の有効利用技術への適用が注目される。



逆シフト反応により合成ガスを一旦製造すると、既存の化学プロセスへの展開が可能となり、カーボンニュートラルへの貢献は大きいものと期待される。 CO_2 のメタネーションやメタノール合成でも CO_2 を水素で還元し水を生成するわけだが、平衡制約が強いいため、脱水による平衡シフトが反応率向上に有効である⁷⁾。

4. 膜反応器の開発における課題

膜反応器は、膜分離と触媒反応が組み合わされた学際的学問領域であり、膜、反応およびプロセスからの観点からのアプローチが必要となる。膜反応器の構築に当たって考慮しておくべき点を表4にまとめた。

分離膜に関して、選択性と透過性が最も重要である。ゼオライト膜をはじめとする多孔質膜の場合は、緻密膜と異なり原料成分の膜透過も起こるため、収率の低下が起こる。また、その度合いは操作条件 (供給圧力、透過側圧力、供給流量) の影響を受ける。膜反応特性は、供給速度、触媒反

表4 膜反応器の課題

膜	選択性、透過性; 触媒膜、非触媒膜; 濃度分極; 分離駆動力 (膜透過側: 減圧、スweep) 透過機構; 安定性、コスト; モジュール化
反応	触媒 (形状、構造); 反応速度式; 可逆反応、不可逆反応; 反応熱: 発熱、吸熱
プロセス	流動形式 (向流、並流); 熱供給 (除熱) 形式; 供給流量、反応速度、透過速度の関係; プロセスシミュレーション

応速度、膜透過速度に依存しているため、分離膜特性と触媒反応を組み込んだプロセスシミュレーションをおこない、エネルギーやコストに基づき最適な操作条件、開発すべき膜性能を予め明らかにしておく必要がある。一例として、エステル交換反応（酢酸メチル+ブタノール⇌酢酸ブチル+メタノール）における酢酸ブチル（BA）収率とプロセス条件の関係を図2に示す⁸⁾。供給速度、触媒反応速度、膜透過速度の3者が反応収率に影響を及ぼすが、その依存性は無次元数 Da （=反応速度/供給速度）と θ （=引抜速度/供給速度）で決定付けられる。 Da および θ が大きいほど、つまり反応速度や引抜速度が大きいほどBA収率は大きくなる。このような特性を理解した上で、反応器の設計をおこなってゆく必要がある。

触媒の観点からは、平衡シフト型では水素などを引き抜くため、コーキングしやすい状況にある。反応速度や膜透過性には温度依存性があるため、反応温度と分離温度の整合性も重要である。吸熱反応や発熱反応のいずれにせよ、反応熱のマネージメントが重要になってくる。また、反応生成物を分離膜で選択透過分離するには、触媒反応層から分離膜まで拡散移動が必要であり、いわゆる濃度分極の問題も顕在化する。すなわち、膜反応器の設計には、膜分離を組みこんだ触媒反応層での流動解析も必要不可欠である。以上のように、膜分離と触媒反応の研究者が共同で研究開発することが必要である。

5. おわりに

2022年8月に早稲田大学で International Conference on Catalysis in Membrane Reactors が成功裏に開催された。オンサイト参加者の約50%はヨーロッパからであり、膜を用いた反応分離によるプロセス強化の研究開発が進んでいることが明らかである。ヨーロッパの研究プログラム HORIZON2020 では膜反応器に関する研究開発が、継続してプロジェクト化されている。2022年8月で実施中の

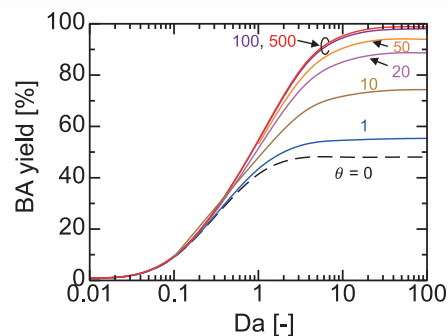


図2 エステル交換反応における生成物収率の Da および θ 依存性⁸⁾

C2FUEL (Carbon Captured Fuel and Energy Carriers for an Intensified Steel Off-Gases based Electricity Generation in a Smarter Industrial Ecosystem)⁹⁾, ARENHA (Advanced materials and Reactors for ENergy storage tHrough Ammonia)¹⁰⁾, MACBETH (Membranes And Catalysts Beyond Economic and Technological Hurdles)¹¹⁾ などではいずれも水素あるいは CO_2 が関連し、更に反応と組み合わせることで有用物の生産に結び付けている。より具体的には、ARENHA では、太陽光による固体酸化物形電解セルで水素を製造し、改良触媒により NH_3 を低温・低圧合成し、 NH_3 から膜反応器で水素を製造する。MACBETH では膜反応器の実用化を意図し、水素製造、プロパン脱水素によるプロピレン合成、酵素を用いたバイオ燃料製造への展開を図っている。我が国においても2050年に向けて膜分離と触媒反応研究者の協奏による膜反応器の研究開発、更には反応と分離の協奏によるプロセス強化が急務と考える。

参考文献

- 1) Stankiewicz, A. I. and J. A. Moulijn : *Chem. Eng. Prog.*, **96**, 22-34 (2000)
- 2) 外輪健一郎 : 化学工学, **83**(12), 728-731 (2019)
- 3) Bhavé, R. R. : *Inorganic Membranes*, Van Nostrand Reinhold, New York (1991)
- 4) Jiang, H. et al. : *Chin. J. Chem. Eng.*, **21** (2), 205-215 (2013)
- 5) Julbe, A. et al. : *J. Membr. Sci.*, **181** (1), 3-20 (2001)
- 6) 戦略的イノベーション創造プログラム「エネルギーキャリア」「熱利用水素製造」終了報告書, <https://www.jst.go.jp/sip/dl/k04/end/team2-1.pdf>
- 7) 松方正彦 : 膜, **46**(3), 118-123 (2021)
- 8) Sato, T. et al. : *Chem. Eng. J.*, **429** (1), 132188 (2022)
- 9) European Commission : <https://cordis.europa.eu/project/id/838014>
- 10) ARENHA : <https://arenha.eu/>
- 11) MACBETH : <https://www.macbeth-project.eu/>