

平成22年 2月 25日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760605
 研究課題名（和文）分離・反応融合型光触媒膜コーティング多孔質体によるCO₂改質促進及びその機構解明
 研究課題名（英文）Improvement and Mechanism Clarification on CO₂ Reforming by TiO₂ Coated on Porous Material Combining Separation with Reaction
 研究代表者
 西村 顕（NISHIMURA AKIRA）
 三重大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：60345999

研究成果の概要（和文）：本研究は、多孔質体気体分離膜へTiO₂膜コーティングを施すことで、被反応物と生成燃料種の分子径の差を利用した分離、拡散により反応非平衡状態を維持し、燃料生成促進することでCO₂改質性能向上を図ることを目的として行った。その結果、高CO₂改質・透過性能をもたらす最適コーティング条件を見出すと共に、ガス循環型CO₂改質実験での生成CO濃度がバッチ式CO₂改質実験での値を上回り、反応非平衡化の効果を確認できた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to improve the CO₂ reforming performance by coating TiO₂ film on porous gas separation membrane with keeping reaction unsteady state. As a result, the optimum coating condition which gives high CO₂ reforming and permeation performance was clarified. The concentration of CO produced by gas circulation CO₂ reforming experiment exceeded that by batch type. Therefore, the effect of making reaction unsteady state was confirmed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：環境調和、地球温暖化対策、光触媒、気体分離膜、CO₂改質

1. 研究開始当初の背景

COP3 で日本に課せられた 2008 年から 2012 年の温室効果ガス排出量を 1990 年比で 6%削減するためには、2005 年の排出量が 1990 年比で 7.8%増加と温室効果ガス削減が進んでいない現状を鑑みると、革新的技術の開発が必要である。本研究では、TiO₂光触媒

によるCO₂の改質・燃料化に着目した。CO₂、H₂O共存下でTiO₂に 380nm以下の波長の紫外光を照射すると、CO₂がCH₄やCOといった燃料に改質される。生成燃料の燃焼や化学物質としての使用で発生するCO₂は再び改質することで、CO₂量を増やさない炭素循環サイクルが構築される。本技術が確立されれば、

現存CO₂の削減とCO₂の資源化が可能になり、画期的な技術となる。

これまでにTiO₂光触媒によるCO₂の改質・燃料化に関する研究は、主にCu、Pd、Pt等の金属を担持したTiO₂粉末をCO₂溶存溶液に混入した系について国内外で多数行われているが、生成燃料濃度は0.001～0.1vol%程度である。しかし、炭素循環サイクルを構築するには、例えば生成燃料濃度が可燃範囲の下限値(CH₄:5.3vol%、CO:12.5vol%)に達することが前提であり、大きなブレークスルーが必要である。

本申請者はこれまでに、種々の基板への光触媒の成形が可能で実用化への展開が容易なゾルゲル・ディップコーティング法により作製したTiO₂膜を銅管にコーティングしたバッチ式装置にて、気相のCO₂+H₂O系でCO₂改質実験を行った。TiO₂膜作製条件について種々検討することで、生成燃料濃度を最大3vol%にまで引き上げることに成功した。これは、反応に寄与するTiO₂量の増加、TiO₂膜厚の調整、TiO₂の結晶性向上、反応面積増大、光反応で生成する電子と正孔の再結合を担持金属が防止、等の効果による。しかし、炭素循環サイクルの構築にはさらなる性能向上が必要であり、そのためにはTiO₂の作製方法を工夫することだけにとらわれた従来のアプローチから脱却しなければならないと考えた。

そこで、光反応時間(10⁻⁹～10⁻¹⁵s)に対しリアクター内の物質移動時間をはるかに遅い(10⁻³～10³s)ことから、物質拡散がTiO₂光触媒性能向上の抑制因子と考え、物質拡散促進により反応性向上を図る。光触媒反応は表面反応であるため、被反応物(CO₂、水蒸気)が速やかに反応面に到達すること、ならびに反応性生物である燃料(CH₄、CO等)が速やかに反応面から除去されることが、速度の速い光反応を最大限生かすことになる。被反応物と生成燃料を速やかに分離することで非平衡状態を維持でき、燃料生成が促進されると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、次の3項目を研究目的とする。

①気体分離多孔質体上にTiO₂膜をコーティングすることで、反応場で速やかに生成物と未反応物の分離拡散を行い、TiO₂光触媒のCO₂改質性能向上を図る。②反応場で分離を行う分離・反応融合型実験装置を設計・製作し、実験的に検証する。③多孔質体表面および内部での反応・分離拡散について数値解析を行い、理論的にメカニズムを解明する。

3. 研究の方法

本研究で使用した光触媒リアクターの概略と概観写真を図1に示す。中心にTiO₂膜コ

ーティング多孔質体(200mm or 150mm (L.) × 6mm (O.D.) × 1mm (t.))、その周囲に石英ガラス管(266mm (L.) × 42mm (O.D.) × 2mm (t.))および多孔質体表面から距離20mmにUV-lamp表面が位置するように4本のUV-lamp(400mm (L.) × φ16mm)が対称配置され、それらがステンレス板で挟まれた構造をしている。実験装置は、TiO₂膜コーティング済み多孔質体気体分離膜、石英ガラス、UV-lampから成る光触媒リアクターを中心とし、CO₂ガスボンベ、レギュレータ、マスフローコントローラー、マスフローメーター、圧力計、ガス乾燥容器、チューブポンプから構成される。実験装置概略を図2に示す。

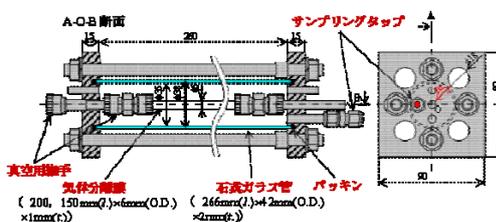


図1 光触媒リアクター概要

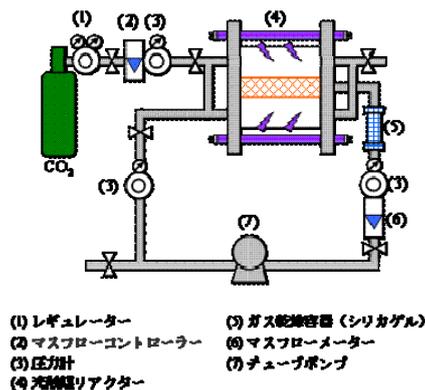


図2 実験装置外略図

CO₂改質実験は、石英ガラス管とTiO₂膜コーティング多孔質体の隙間の空間(288cm³)に1atmのCO₂(純度99.995vol%)と水1mlを封入後、所定時間光触媒に紫外線(中心波長:365nm、平均照射強度:2.38mW/cm²)を照射し、バッチ式ならびにガス循環式にて行った。24時間毎に反応器内のガスをサンプリングし、FIDガスクロマトグラフおよびメタナイザーにて分析を行った。

CO₂透過実験は、加圧透過試験装置を使用し、CO₂単成分ガスの透過流束[mol/(m²・s)]を測定した。CO₂ガスは298K、0～0.28MPa(ゲージ圧)の範囲で透過側を大気圧として測定を行った。供給ガス流量はマスフローコントローラーにより調整し、透過ガス流量はマスフローメーターにより測定した。光触媒にはTiO₂を用い、ゾルゲル・ディップコーティン

グ法により多孔質体気体分離膜にコーティングした。コーティング条件は、焼成温度を623K、焼成時間を180s、引き上げ速度 (RS) を0.11、0.22、0.33、0.55、0.99、1.1、1.7、2.2、3.3mm/sと変化させた。TiO₂膜のコーティング状態については、SEM (Scanning Electron Microscope) とEPMA (Electron Probe Microscope Analyzer) により表面分析を行った。

また、多孔質体およびTiO₂膜上の反応を伴うガス拡散現象の把握に焦点を置き、汎用数値解析ソフト (CFD-ACE+) にて、計算領域を多孔質体およびTiO₂膜上周辺の微小領域に狭めた簡易二次元モデルを作成し、数値解析を行った。

4. 研究成果

(1) 表面分析

図3に、異なる RS 条件で多孔質体気体分離膜上に作製したTiO₂膜のSEM写真を示す。本図から、 RS : 0.22mm/sまでは表面に亀裂の発生は見られず、均一なコーティングがなされていたが、 RS : 0.33mm/sでは非常に微細な亀裂が生じている。その後 RS : 1.1mm/sまで RS の増加に伴い亀裂も増加していることが分かる。さらに、 RS が1.1mm/sより大きくなると剥離が生じている。一般的にゾルゲル・ディップコーティング法では、 RS の増大に伴い膜厚が厚くなると共に剥離が生じ易くなるといわれており、多孔質体気体分離膜上にコーティングした場合も同様な傾向が得られることが明らかとなった。

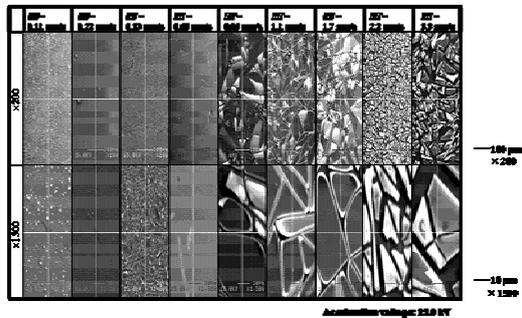


図3 異なる RS 条件でのTiO₂膜のSEM写真

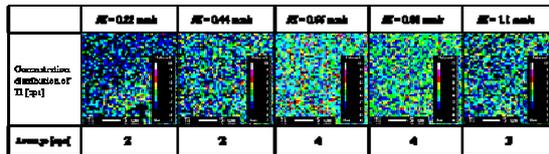


図4 異なる RS 条件でのTiO₂膜のEPMA分析結果 (RS :0.22、0.44、0.66、0.88、1.1mm/s)

図4に、異なる RS 条件 (RS :0.22, 0.44, 0.66, 0.88, 1.1mm/s) で多孔質体気体分離膜上に作製したTiO₂膜のEPMA分析結果を示す。本図から、 RS : 0.22~0.88mm/sにかけて RS の増加に伴い検出Ti濃度は増加していることが分かる。これより、 RS の増加がTiO₂膜厚の増大とコートTiO₂量の増加をもたらしているといえる。しかしながら、 RS を余り大きくしすぎると、Ti濃度の増加は認められない。

ここで図5に、 RS :1.7mm/s以上の条件で多孔質体気体分離膜上に作製したTiO₂膜のSEM写真とEPMA分析結果を併せて示す。本図から、EPMA分析結果で高Ti濃度と低Ti濃度が確認される箇所がSEM写真の白色と黒色で写っている箇所とそれぞれ対応していることが見て取れる。TiO₂膜厚が増大することで、多孔質体気体分離膜との間に熱応力が生じ、TiO₂膜に大きな剥離が生じたと考えられる。

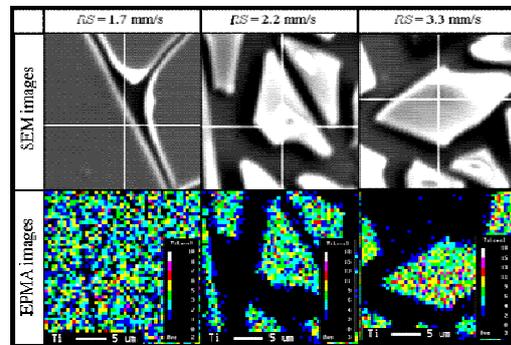


図5 異なる RS 条件でのTiO₂膜のSEM写真とEPMA分析結果 (RS :1.7、2.2、3.3mm/s)

以上の結果から、 RS : 0.22~1.1mm/sまでのコーティング条件について、反応表面積とコートTiO₂量が増加することから、CO₂改質性能の向上が期待される。

(2) CO₂改質実験 (バッチ式)

図6に、異なる RS 条件でコーティングしたTiO₂膜コーティング済み多孔質体気体分離膜を組み込んだ光触媒リアクターで行ったCO₂改質実験 (バッチ式) の結果を示す。この時、生成燃料はCOのみであった。本図から、 RS :1.1mm/sの時に最も高いCO濃度が得られた。これは、先に示したSEM写真とEPMAの分析結果から、 RS :1.1mm/sまでは RS の増加に伴い反応表面積とコートTiO₂量の増加が得られるが、それ以上 RS が大きくなると、剥離領域の拡大により反応表面積とコートTiO₂量が減少することによる。

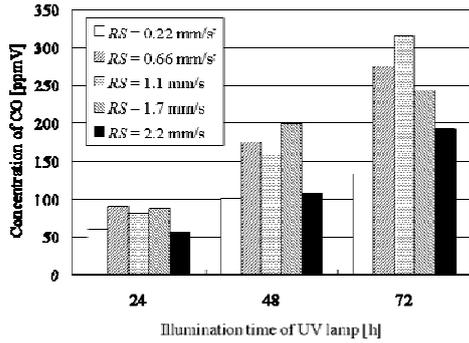


図6 CO濃度経時変化の比較 (バッチ式)

(3) CO₂透過実験 (バッチ式)

図7に、TiO₂膜コーティング済み多孔質体気体分離膜前後の差圧とCO₂透過流束との関係を示す。本図から、RSの増加に伴いCO₂透過流束は大きくなるのが分かった。これは、先に示したSEM写真とEPMAの分析結果から、RSの増加に伴いTiO₂膜の亀裂や剥離が増加するためと考えられる。

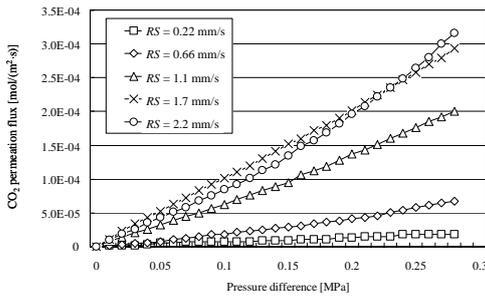


図7 TiO₂膜コーティング済み多孔質体気体分離膜前後の差圧とCO₂透過流束との関係 (バッチ式)

ここで、高CO₂改質性能と高CO₂透過性能が共に得られる最適RS選定のため、図8にCO濃度とCO₂透過流束を各RSについて比較した。CO濃度は紫外線照射72時間後の、CO₂透過流束はTiO₂膜コーティング済み多孔質体気体分離膜前後の差圧0.28MPaの時の値である。

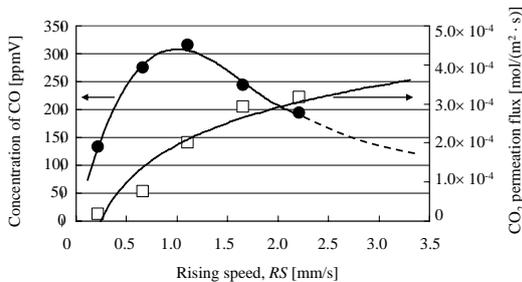


図8 CO濃度とCO₂透過流束の比較

本図から、CO₂透過流束についてはRS:2.2mm/sの時に最大値をとるが、RS:1.1 mm/sの時の値の1.4倍程度であることから、さほど違いがないと判断し、最高CO濃度が得られたRS:1.1 mm/sを最適RS条件とした。

(4) CO₂改質実験 (ガス循環式)

図9に、最適RS条件でコーティングしたTiO₂膜コーティング済み多孔質体気体分離膜を組み込んだ光触媒リアクターで行ったCO₂改質実験 (ガス循環式)の結果を示す。本実験では、まずバッチ式でCO₂改質実験を行い、CO濃度増加が認められなくなった時点で、ガス循環式に切り替えた。本図から、バッチ式で実験を始めて紫外線照射216時間でCO濃度はほぼ一定値に達するが、ガス循環式に切り替えたところ、再びCO濃度が上昇し、紫外線照射384時間後には最高CO濃度502ppmVを得た。この結果から、本研究で目的とした、①反応場で速やかに生成物と未反応物の分離拡散を行うことによるTiO₂光触媒のCO₂改質性能向上、②反応場で分離を行う分離・反応融合型実験装置を設計・製作し、実験的に検証・実証すること、が達成された。

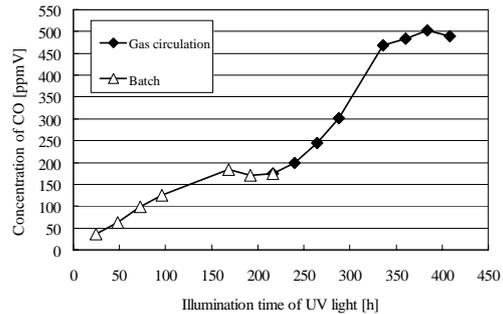


図9 CO濃度経時変化 (バッチ式→ガス循環式)

(4) 数値解析

多孔質体およびTiO₂膜上の反応を伴うガス拡散現象について、計算領域を多孔質体およびTiO₂膜上周辺の微小領域に狭めた簡易二次元モデルを作成して、多孔質体内における質量保存式、運動量保存式、濃度拡散方程式を解いた。多孔質体モデルは実際の気体分離膜と同様のアルミナおよびシリカ膜の多層構造とし、厚み(x軸)はそれぞれ、α-アルミナ支持体:1.00mm、α-アルミナ表面層:100μm、γ-アルミナ中間層:2.00μm、シリカ膜層:0.200μmとし、多孔質体上のTiO₂膜厚さ(x軸)は0.200μm、多孔質体領域前後の空間領域厚さ(x軸)は1.00mmとした。また、モデル幅(y軸)は全て同一の0.0500mmとした。多孔質体内ではクヌッセン拡散が支配的になると考え、クヌッセン拡散係数を拡散係数に設定して計算を行った。多孔質体領域前後の設

定圧力差を変化させることで、多孔質体内およびTiO₂膜上の化学反応を伴うガス拡散現象を評価した。表 1、2 にはそれぞれ計算条件をまとめた。

表 1 簡易 2 次元モデル計算条件 (VC、IC)

Volume Condition				
TiO ₂ 膜	空隙率 [-]	透過率 [m ²]	細孔径 [m]	熱伝導率 [W/(m·K)]
	0.700	8.75×10 ⁻⁹	1.0×10 ⁻³	6.2 [B-11]
シリカ膜層	0.272	5.44×10 ⁻²⁰	4.0×10 ⁻¹⁰	7.4 [B-11]
γ-アルミナ中間層	0.440	8.80×10 ⁻²⁰	4.0×10 ⁻⁹	10 [B-12]
α-アルミナ表面層	0.390	1.76×10 ⁻¹⁷	6.0×10 ⁻⁸	10 [B-12]
α-アルミナ支持体	0.400	2.45×10 ⁻¹⁵	7.0×10 ⁻⁷	10 [B-12]

Initial Condition	
圧力 [MPa] (絶対圧)	0.1
温度 [K]	300
ガス速度 [m/s]	x軸方向: 0 y軸方向: 0
ガス組成 [-]	CO ₂ :1

表 2 簡易 2 次元モデル計算条件 (BC)

Inlet		Boundary Condition		Outlet	
圧力 [MPa] (絶対圧)	0.1	圧力 [MPa] (絶対圧)	0.1	圧力 [MPa] (絶対圧)	0.1
質量流量 [kg/m ² ·s]	CO ₂ :1	質量流量 [kg/m ² ·s]	0	質量流量 [kg/m ² ·s]	0
温度 [K]	300	温度 [K]	300	温度 [K]	300
ガス組成 [-]	CO ₂ :1	ガス組成 [-]	CO ₂ :1	ガス組成 [-]	CO ₂ :1

① バッチ式モデル

TiO₂膜の領域でCO₂改質を模擬した化学反応 (CO₂→CO+0.5O₂) を設定して数値解析を行った。CO・CO₂の質量分率と拡散流束の分布およびy軸中心部における変化を、それぞれ図 10～13 に示す。

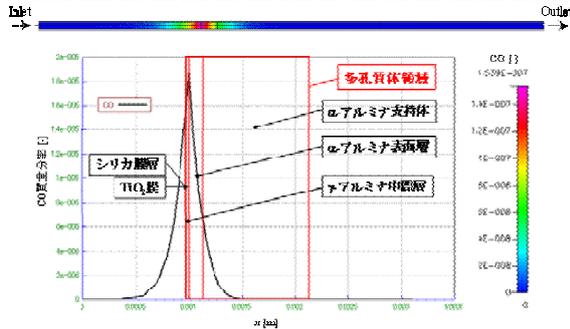


図 10 モデル全体の CO 質量分率分布と y 軸中心部における CO 質量分率変化

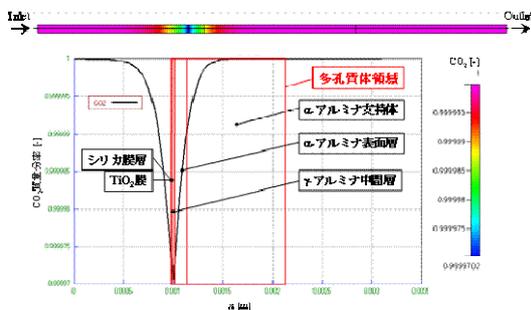


図 11 モデル全体の CO₂ 質量分率分布と y 軸中心部における CO₂ 質量分率変化

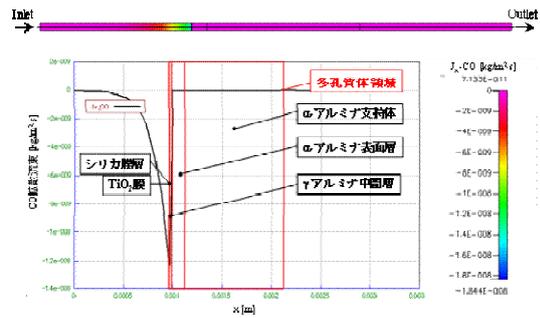


図 12 モデル全体の CO 拡散流束分布と y 軸中心部における CO 拡散流束変化

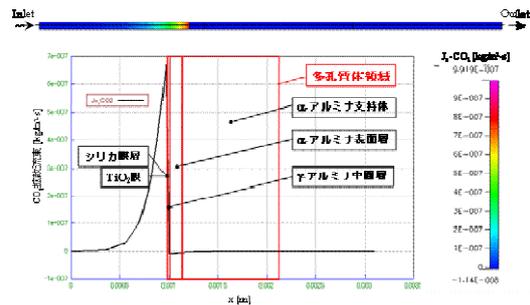


図 13 モデル全体の CO₂ 拡散流束分布と y 軸中心部における CO₂ 拡散流束変化

図 10、11 から、CO質量分率は反応面で最大の約 1.9×10^{-5} となり、反応面からInlet方面へ遠ざかるほど減少し、TiO₂膜表面からInlet方向へ約0.7mmの所でほぼ0という結果を得た。CO、O₂の生成に伴いCO₂質量分率も反応面で最小の0.99997となった。しかし、この結果はInlet、Outletの境界条件の影響を大きく受けていると考えられるため、Inlet方向に近づくにつれてCO質量分率は0に近づいたと思われる。ただし、反応面からInlet方向へ遠ざかるほど生成物が減少するという物質拡散の知見は得られたと考える。次に図 12、13 から、COの拡散流束は、TiO₂膜上において負の値を示しており、TiO₂膜からInlet方向へ遠ざかるほど $0 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ に近づく結果を得た。これはTiO₂膜で生成されたCOが膜表面からInlet方向へ移動しており、TiO₂膜からInlet方向へ離れるほど移動量 (流束) が減少していることを示している。なお、得られたCO₂の拡散流束は正となり、拡散傾向がCOと反対の結果となった。また、多孔質体内では各ガスの拡散流束はほぼ $0 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ となった。

② ガス循環式モデル

バッチ式モデルにおいて多孔質体領域前後で圧力差 0.2MPa を与え、ガスを強制的に移動させることで、光触媒反応と気体分離を同時に伴うモデルを模擬した。CO・CO₂の質量分率と拡散流束の分布およびy軸中心部にお

る変化を、それぞれ図 14～17 に示す。

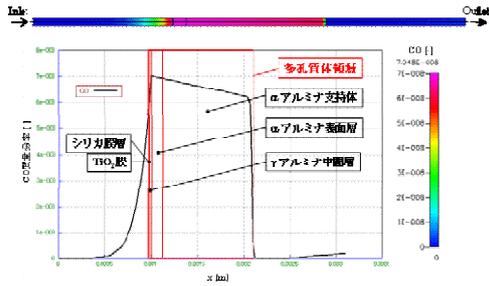


図 14 モデル全体の CO 質量分率分布と y 軸中心部における CO 質量分率変化

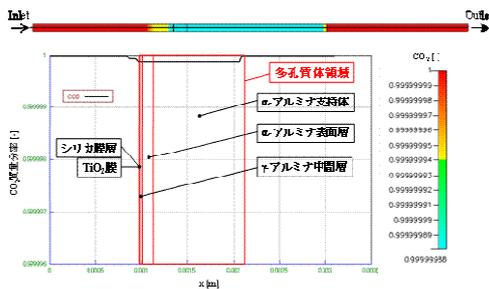


図 15 モデル全体の CO₂ 質量分率分布と y 軸中心部における CO₂ 質量分率変化

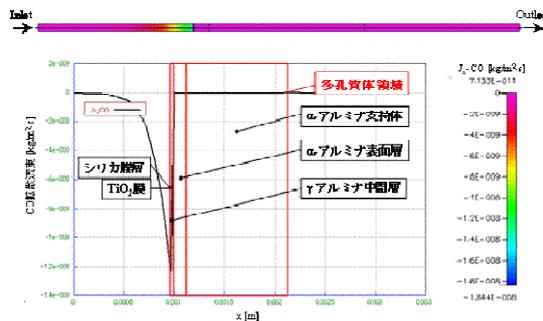


図 16 モデル全体の CO 拡散流束分布と y 軸中心部における CO 拡散流束変化

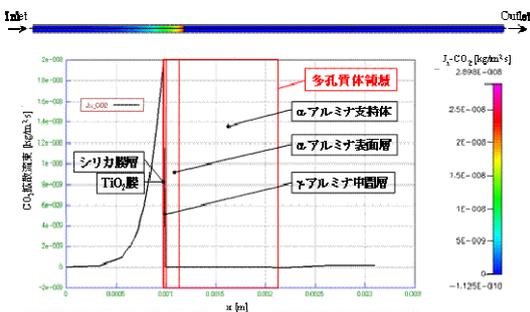


図 17 モデル全体の CO₂ 拡散流束分布と y 軸中心部における CO₂ 拡散流束変化

図 14、15 の CO、CO₂ 質量分率の計算結果に関して、CO 質量分率は反応面で最大となり、反応面から Inlet 方向へ離れるに従って減少

する結果を得た。しかしながら、バッチ式モデルの CO 質量分率と比べ、ピークの質量分率は 1/270 倍と大幅に減少した。また、バッチ式モデルの結果と違う点として、多孔質体領域内において CO 質量分率が緩やかに減少している点が挙げられる。これは今回のモデルでは多孔質体領域前後に圧力差をつけ、強制的にガスを多孔質体内に流しているため、TiO₂ 膜領域で生成された CO が Outlet 方向へ引っ張られることにより、流動抵抗のある多孔質体内で CO が留まったと考えられる。次に図 16、17 から、CO の拡散流束は TiO₂ 膜上において負の値を示しており、TiO₂ 膜から遠ざかるほど 0 kg/(m²・s) に近づく結果を得た。これはバッチ式モデルと同様の結果で、TiO₂ 膜で生成された CO が TiO₂ 膜表面から Inlet 方向へ移動しており、TiO₂ 膜から Inlet 方向へ離れるほど移動量 (流束) が減少していることを示している。なお、得られた CO₂ の拡散流束の値は正となり、拡散傾向が CO と反対の結果となった。

まとめとして、それぞれの条件の数値解析について、多孔質体内および TiO₂ 膜上の生成物質の質量分率・拡散傾向が異なる結果を得た。今後の課題として、多孔質体領域前後の計算領域の拡大および水蒸気の存在も考慮した反応場での解析が必要と考える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

1. Akira Nishimura 他 4 名 (1 番目), CO₂ Reforming into Fuel Using TiO₂ Photocatalyst and Gas Separation Membrane, Catalysis Today, 査読有, Vol. 148, 2009, pp. 341-349.

〔学会発表〕 (計 3 件)

1. Akira Nishimura 他 3 名, CO₂ Reforming into Fuel by Membrane Reactor Composed of TiO₂ Photocatalyst and Gas Separation Membrane, The 10th International Conference on CO₂ Utilization, 2009 年 5 月 17-23 日, Tianjin (China).

2. 西村 顕 他 3 名, TiO₂ 光触媒メンブランリアクターの CO₂ 改質特性, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009 年 9 月 16-18 日, 広島市.

3. 西村 顕 他 3 名, 分離・拡散促進による性能向上を目指した光触媒コーティング多孔質体の CO₂ 改質性能, 化学工学会第 40 回秋季大会, 2008 年 9 月 24-26 日, 仙台市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西村 顕 (NISHIMURA AKIRA)

三重大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60345999