

## A102

## メチルシクロヘキサン脱水素膜反応器の開発

(東大工)○(学)織田和憲\*(正)赤松憲樹(正)菅原孝(正)菊地隆司(新日本石油)瀬川敦司(工学院大工)(正)中尾真一

## 1. 緒言

水素化・脱水素反応を利用した水素キャリアである有機ハイドライドは、水素貯蔵量が大きいことや、輸送が容易なことから注目を集めているが、脱水素反応で生成した有機物蒸気と水素の分離工程が必要となる。そこで、本研究では水素選択透過性膜を用いた膜反応器の適用を考える。膜反応器を用いると、生成された水素を水素選択透過性膜により反応系から引き抜くことで純度の高い水素が得ることができる。また、水素を引き抜くことで平衡が生成側にシフトするため、触媒充填層より低温でも同等の転化率を得ることができる。Akamatsu ら[1]は DMDPS をシリカプレカーサとした膜をシクロヘキサン脱水素膜反応器に適用し、純度 99.84% の水素製造に成功している。しかし、シクロヘキサン系では発がん性物質であるベンゼンが生成することが問題となっている。そこで本研究では、メチルシクロヘキサン(MCH)系を採用する。MCH の脱水素反応式を Fig. 1 に示す。これにより、ベンゼンの生成を避けること

ができ、さらに分子サイズがシクロヘキサンよりも大きいことより選択性の向上が期待される。

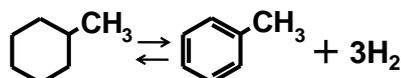


Fig. 1 MCH 脱水素反応

## 2. 目的

水素分離シリカ膜を用いた膜反応器により MCH の脱水素反応を行い、水素の引き抜き効果による転化率の向上について検証する。

## 3. 実験

多孔質  $\alpha$ -アルミナ基材 (全長 330 mm, 管外径 6.3 mm, 膜部分 50 mm, 細孔径 100 nm, ㈱ノリタケ製) にゾルゲル法[2]により  $\gamma$ -アルミナをコーティングしたものを膜基材として用い、基材の外側にシリカプレカーサを流し、基材内側に酸素を流す対向拡散 CVD 法により 600°C で製膜を行った。シリカプレカーサとしてジメトキシジフェニルシラン(DMDPS)を用い、蒸気を 160°C で窒素をキャリアガスとして反応器に供給した。

MCH の脱水素反応を、Blind Tube と DMDPS 膜を用いて行った。触媒として Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を内部に充填し、プレリアクターとして膜部分の手前 5 cm にも触媒を充填した。原料である MCH はプランジャーポンプによって気化器に供給し、窒素ガスをキャリアとして反応器に供給した。膜の透過側にはスイープガスを流した。

反応温度 200~280°C、MCH 流量 1.31×10<sup>6</sup> mol/s、キャリア窒素流量 3.72×10<sup>6</sup> mol/s、スイープ窒素流量 15 ml/s である。反応側ガスをガスクロマトグラフ (GC-14B、SHIMADZU) に流し、MCH、トルエン、ベンゼンの量を測定し転化率を計算した。

## 4. 結果及び考察

DMDPS 膜は 200°C において、H<sub>2</sub> 透過率が 6.7×10<sup>7</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>、N<sub>2</sub> 透過率が 8.0×10<sup>9</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>、SF<sub>6</sub> 透過率が 9.2×10<sup>-11</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> であった。この膜を膜反応器に適用したときの、メチルシクロヘキサンの反応転化率と温度の関係を Fig. 2 に示す。Blind tube による反応では平衡転化率のグラフと良好な一致を示しており、反応が平衡に達していることがわかる。一方で DMDPS 膜を用いた場合、Blind Tube を用いた場合に比べ転化率が上昇した。転化率が 80% になる温度を比較すると、DMDPS 膜を用いた場合の方が約 20°C 低くなっており、膜反応器を用いることで低温での反応が可能であることを実証した。

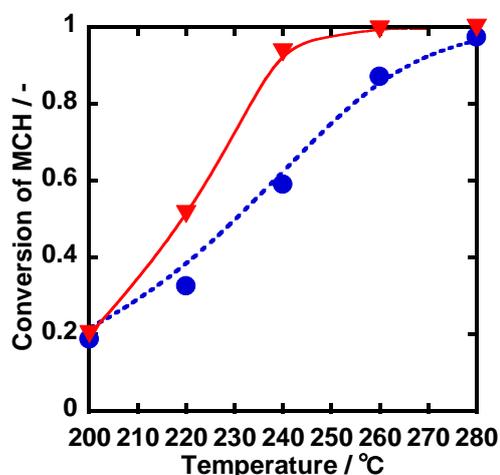


Fig. 2 MCH 転化率の温度依存性

---: 平衡転化率 ●: Blind tube ▼: DMDPS

## 参考文献

- [1] K. Akamatsu et al., *J. Memb. Sci.*, 330 (2009) 1  
 [2] Y. Ohta et al., *J. Memb. Sci.*, 315 (2008) 93

## 謝辞

本事業は、経済産業省の補助金により、(財)石油産業活性化センターが実施している「将来型燃料高度利用技術開発」事業の一環として行われたものである。

膜基材は、(株)ノリタケよりご提供いただいた。

\*Tel&amp;Fax: 03-5841-7300

E-mail: k\_cesario\_o@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp