

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月18日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360377

研究課題名（和文） 新規な有機ハイドライドによるカーボンフリー水素貯蔵・輸送・製造システムの創製

研究課題名（英文） Development of a novel organic chemical hydride for CO_x-free hydrogen storage-transport-production system

研究代表者

中尾 真一 (NAKAO SHIN-ICHI)

工学院大学・工学部・教授

研究者番号：00155665

研究成果の概要（和文）：

1-メチルナフタレンの水素添加反応のための水素ディストリビューター型膜反応器の開発を行った。反応温度 250 °C，水素圧 0.8 MPa，液相圧 0.6 MPa の反応条件において膜反応器の運転を行い、フィード溶液を流通循環する方式を採用した。その結果、1-メチルナフタレン濃度が 10mol% となるようにデカリンを溶媒として混合した溶液をフィードとしたとき、接触時間 2 分で転化率 10% を達成した。従来のバッチ式反応器でこのような水素添加反応を行う場合は、液相に水素を溶解させる必要があったため 2 MPa あるいはそれ以上の反応圧力下で反応を行わなければならないが、水素ディストリビューター型膜反応器を用いることで、低圧でも水素添加反応が実現できることが示された。

研究成果の概要（英文）：

We have successfully developed H₂-distributor-type membrane reactors for hydrogenation of 1-methylnaphtalene. When the membrane reactors were operated with 10mol% of 1-methylnaphtalene solution under 0.8 MPa in H₂ flow side, 0.6 MPa in feed side, and at 250°C, the conversion reached 10% in 2 min of contact time. When using conventional reactors for such hydrogenation reactions, H₂ should be dissolved in the feed solution, which requires high pressure condition such as 2 MPa or more. In this study, we showed that H₂-distributor-type membrane reactors made it possible to carry out the hydrogenation reaction of 1-methylnaphtalene under lower pressure condition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2011年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：膜工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：有機ハイドライド、水素エネルギー、膜反応器、シリカ膜、水素キャリア、自然エネルギー、ディストリビューター、エクストラクター

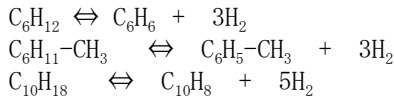
1. 研究開始当初の背景

究極の CO_x フリーエネルギーシステムの構

築を考えると、炭化水素からの水素製造は選択肢になりえない。水素は自然エネルギー

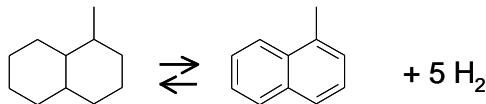
から作られるべきである。このとき水素をユースポイントへ輸送する技術が必要となる。水素ポンプ、水素吸蔵合金など様々な輸送技術が提案・研究されているが、ハンドリングが容易で既存のインフラが利用できる有機ハイドライドによる水素貯蔵輸送技術は最も期待できる技術である。

有機ハイドライドとは水素を共有結合により取りこんだ有機化合物であり、脱水素反応により水素供給が、水素添加反応により水素貯蔵が可能となる。以下の3つの系が検討されている。



しかしシクロヘキサンーベンゼン系は生成物のベンゼンの有害性が問題視されている。メチルシクロヘキサンートルエン系は脱水素反応時に、メチルシクロヘキサンからメタンが生成する反応が同時に起こり、脱水素反応ー水添反応の繰り返し使用が問題となっている。またデカリンーナフタレン系は生成物のナフタレンが常温常圧で固体であるため、取り扱いが難しいと考えられる。

そこで本研究では、これらの問題点を解決可能と考えられる、図1に示すような「1-メチルデカリン⇌1-メチルナフタレン」系という、新規な有機ハイドライド系によるCO_xフリーな水素貯蔵・輸送・製造システムの創製を目指した。



1-メチルデカリン ⇌ 1-メチルナフタレン

図1. 新規な有機ハイドライド系

2. 研究の目的

以上のような背景から、1-メチルナフタレンの水素添加反応のための水素ディストリビューター型膜反応器の開発、および1-メチルデカリンの脱水素反応のための水素エクストラクター型膜反応器の開発を、本研究の目的とした。この「第4の有機ハイドライド系」の構築は世界初の試みであり、学術的にも工学的にも非常に意義深いものである。

3. 研究の方法

(1) 膜反応器に必要な水素分離膜の開発

計算、およびシミュレーションにより、膜反応器に求められる水素分離膜の性能を予測した。さらに膜反応器の運転条件を検討した。予測性能を有する水素分離膜は、多孔α-アルミナ膜にsol-gel法によるγ-アルミナコーティングを行い、さらにCVD法によるシリカ層の蒸着により製膜することを検討し

た。シリカプレカーサーとしては、DMDPS(Dimethoxydimethylsilane)、およびHMDS(Hexamethyldisiloxane)を用いた。さらに実用展開の際に重要となる、膜の耐水蒸気性の検討を行った。

(2) 膜反応器の開発

図2のような膜反応器装置を自作した。管状水素分離膜の両側にそれぞれ有機ハイドライド、水素を供給可能となっている。触媒としては白金を用い、膜上に担持した。反応の進行はガスクロマトグラフ法により成分分析を行うことで確認した。

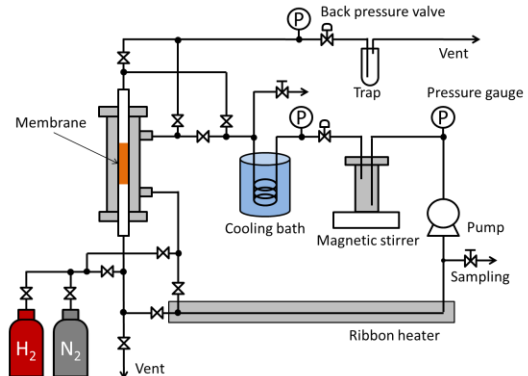


図2. 開発した膜反応器

4. 研究成果

(1) 膜反応器に必要な水素分離膜の開発

計算およびシミュレーションにより、1-メチルデカリン⇌1-メチルナフタレン有機ハイドライド系を構築する際に必要となる、水添反応のための水素ディストリビューター型膜反応器、脱水素反応のための水素エクストラクター型膜反応器、の2つの膜反応器に要求される膜性能について検討した。反応圧力などの実験条件、また膜反応器として水素を選択的に透過させなくてはならないという制約などから、いずれの膜反応器においても、水素分離シリカ膜の細孔径は6Å程度が望ましいことが明らかとなった。

γ-アルミナコーティング、およびDMDPS、HMDSを用いたCVD法によるシリカ層蒸着を行った。300°Cにおける水素透過率は、HMDS膜では $1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、DMDPS膜では $1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 程度、水素/窒素選択性はHMDS膜では1000、DMDPS膜では50程度であり、プレカーサーにより細孔径が制御できることが明らかとなった。

製膜したシリカ膜の耐水蒸気性を検討したところ、HMDS膜は高い耐水蒸気性を有することが明らかとなった。DMDPS膜は室温で空気に曝すと、数時間で水素透過率が10分の1以下に急激に低下するが、窒素雰囲気下で加熱することで、その水素分離性能を回復させることができることを明らかにした(Saito et al, J. Membrane Sci., 392-393 (2012) 95).

有機ハイドライドの脱水素・水素添加反応は、基本的に水蒸気雰囲気下で行われることはないため、いずれの膜についても問題なく膜反応器に搭載できると判断した。

(2) 膜反応器の開発

まず、HMDS 膜を用いた膜反応器を開発し、既に挙動が明らかとなっているメタンの水蒸気改質反応を行い、非常に安定的に膜反応器を運転可能であることを示した (K. Akamatsu et al, AIChE J., 57 (2011) 1882, 赤松ら, 膜, 36 (2011) 104)。

次に、1-メチルナフタレンの水素添加反応を膜反応器により行った。反応温度 250 °C, 水素圧 0.8 MPa, 液相圧 0.6 MPa の反応条件において、フィード溶液を流通循環する方式で運転を行ったところ、100mol%メチルナフタレンをフィードとした場合は反応の進行が確認されなかったものの、1-メチルナフタレンをデカリンで希釈し 10mol%メチルナフタレンをフィードとした場合は接触時間 2 分で転化率 10%を達成した (図 3)。膜反応器を用いることで、従来反応器より低圧で水素添加反応を進行させることができることを初めて示した。しかし、反応速度が予想よりも小さく、改良の余地があることが分かった。とくに 1-メチルナフタレン濃度依存性の検討結果より、1-メチルナフタレンが膜面の触媒に強く吸着し、反応を阻害している可能性が示唆された。

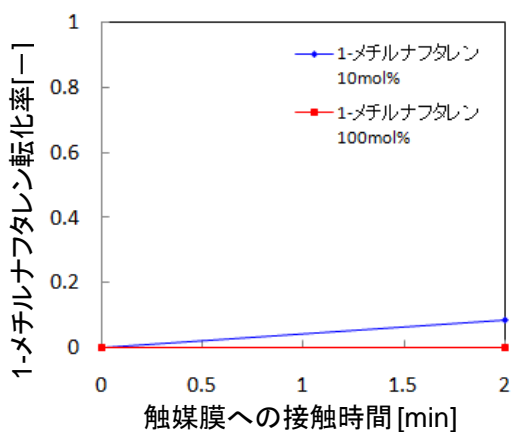


図 3. 水素添加反応の反応性

よって、1-メチルナフタレンの白金触媒上での反応性をより詳細に検討した。まず白金触媒が活性を維持していることを確認した。さらに 1-メチルナフタレンの水素添加反応により 1-メチルデカリンを得る反応経路について詳細に把握するため、バッチ式反応器を同時に開発し、反応物を評価したところ、中間体として 1-メチルテトラリンおよび 5-メチルテトラリンを経て 1-メチルデカリンが得られることが明らかになった。ただし、1-メチルナフタレンからメチルデカリンへ

の反応と、メチルデカリンから 1-メチルデカリンへの反応のどちらが律速となるかについては決定できなかった。これらの成果を踏まえて、1-メチルナフタレンの水素添加反応のための水素ディストリビューター型膜反応器を用いて、様々な反応条件のもとで運転を行い、膜反応器の成果を評価したが、接触時間 2 分で転化率 10%という反応成績を超えることはできなかった。担持触媒の水素添加反応活性を有することは確認できていることから、気(水素)–液(1-メチルナフタレン)–固(白金触媒)の三相界面の形成が、1-メチルナフタレンの水素添加反応の進行に適していないことが原因と考えられた。三相界面のナノ構造の精密制御技術の確立は今後の課題である。また触媒も一般的に水素添加反応に用いられる白金を検討したが、本反応系に適した触媒についても検討の余地がある。さらに、1-メチルデカリンの脱水素反応のための水素エクストラクター型膜反応器の開発も今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① T. Saito, M. Seshimo, K. Akamatsu, K. Miyajima, S. Nakao, Effect of physically adsorbed water molecules on the H₂-selective performance of a silica membrane prepared with dimethoxydiphenylsilane and its regeneration, Journal of Membrane Science, 査読有, Vol.392-393, 2012, pp.95-100, DOI:10.1016/j.memsci.2011.12.007
- ② 赤松 憲樹, 中尾 真一, 水素分離シリカ膜を搭載した水素製造膜反応器, 査読有, 膜 (MEMBRANE), Vol.36, No.3, 2011, pp.104-112
- ③ K. Akamatsu, T. Murakami, T. Sugawara, R. Kikuchi, S. Nakao, Stable equilibrium shift of methane steam reforming in membrane reactors with hydrogen-selective silica membranes, 査読有, AIChE Journal, Vol.57, No.7, 2011, pp.1882-1888, DOI: 10.1002/aic.12404

[学会発表] (計 6 件)

- ① 中尾真一、シリカ水素分離膜の開発と水素エネルギー社会、日本化学会東北支部秋田地区講演会、2011年12月9日、秋田
- ② 中尾真一、膜分離技術の現状と将来展望、RITE革新的CO₂膜分離技術シンポジウム、

- 2011年11月4日、東京
- ③ 中尾真一、アモルファスシリカ水素分離膜の開発と水素エネルギー社会、テクノメイトコープ 10周年記念講演会、2011年7月14日、大阪
 - ④ Shin-ichi Nakao、Microporous Membranes and Membrane Reactors for Hydrogen Energy Systems、The Sixth Joint China/Japan Chemical Engineering Symposium、2011年6月21日、Wuhan, China
 - ⑤ 中尾真一、アモルファスシリカ水素分離膜の開発と水素エネルギーシステム、日本ゼオン株式会社社会講演会、2011年5月16日、川崎
 - ⑥ 斉藤崇、瀬下雅博、赤松憲樹、中尾真一、DMDPS をシリカ源としたシリカ膜への水蒸気の影響と膜の再生、化学工学会第76年会、2011年3月22日、東京

〔図書〕(計1件)

- ① Kazuki Akamatsu、Shin-ichi Nakao、Chapter 8.2 : Hydrogen Production Technology using Amorphous Silica Membranes, Handbook of Advanced Ceramics, 2nd edition (edited by Shigeyuki Somiya and Masayuki Kaneno), 2012, in press.

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwb1051/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中尾 真一 (NAKAO SHIN-ICHI)

工学院大学・工学部・教授

研究者番号：00155665

(2) 研究分担者

赤松 憲樹 (AKAMATSU KAZUKI)

工学院大学・工学部・助教

研究者番号：50451795

(3) 連携研究者

なし