

平成 30 年 5 月 7 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25289278

研究課題名(和文) サブミクロン細孔を有する非対称多孔質膜基材によるポアスルー触媒膜反応

研究課題名(英文) Pore-through type of catalytic membrane reaction using asymmetric porous substrate

研究代表者

伊藤 直次 (Itoh, Naotsugu)

宇都宮大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90356478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：膜状触媒の細孔を通過する過程で反応させるポアスルー型触媒膜の開発と反応制御に取り組んだ。まず触媒膜調製法では、触媒担持が膜外表面や内表面に行われると、反応原料が膜内部に侵入する前に反応が始まり選択性を制御できなくなることから、膜内部層のみに触媒担持する方法として対向拡散法を開発した。

多孔質支持体の内部に白金系触媒層を形成し、モデル反応としてシクロヘキサンのベンゼンへの脱水素反応において、中間生成物であるシクロヘキサンの選択率向上を目指した。膜前後に差圧をつけて一方方向流れになるようにして反応試験を行った結果、反応率の上昇に伴う選択性の低下を抑えて、収率向上が可能なことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Development of a pore-through type catalytic membrane where reactions take place in the process of passing through it was attempted. First, in the catalytic membrane preparation, a counter diffusion method was developed to form the catalyst layer inside the porous support. It is because if catalyst is loaded on the outer or the inner surface of the membrane, the reaction starts before the reactant enters the inside of the membrane and therefore the reaction selectivity can not be controlled.

A platinum catalyst layer was formed inside the porous support, and in the model reaction, dehydrogenation reaction of cyclohexane to benzene, improving the selectivity to cyclohexene as an intermediate product was aimed. As a result of conducting the reaction test by applying a differential pressure across the catalytic membrane to make it unidirectional flow, it was clarified that the yield could be improved by suppressing the decrease in selectivity due to the increase in reaction conversion.

研究分野：反応プロセス工学

キーワード：ポアスルー触媒 選択反応 接触時間 逐次反応 脱水素反応

## 1. 研究開始当初の背景

無機系膜素材の開発が活発に行われており、その基材の作成技術および性能も高いレベルに達している。ところで、現在多くの化学反応器において固体触媒が採用されている。その充填層内の流れは、反応原料のうち、殆ど反応に関与しないで通過する“吹き抜け”、抵抗のより少ない流路を通過する“偏流”、流れが停滞する“滞流”の各不整流が充填層内では多かれ少なかれ起こっている。加えて、触媒成型粒子内への拡散過程も1つの滞流と捉えることができるので、反応器内での滞留(反応)時間の分布は広がる。これらの流れが混在する中で、触媒充填層反応器の転化率や反応選択率が決まるので、例えば、A B C の逐次反応において、B が目的物とすると、C も相当量生成することが普通であり、既存の触媒反応器性能には限界がある。流れをより正確に制御することが、反応自身を制御することにつながると考えられる。

こうしたことを改善するために、触媒反応プロセスの分野では、構造体触媒として、モノリス型触媒、ガーゼ型触媒、グリッド型触媒、発泡状触媒が既に提案され、自動車排ガス処理のモノリス型触媒などとして実用化にも至っている。構造体触媒の最大の特徴は、ミリあるいはサブミリメートル孔による良好な整流性と低圧損であると言える。しかし、より精細な反応制御と触媒活性点との接触頻度を増大させるとなると、それらにも限界があり、活性点への拡散距離を極力抑えたサブミクロン細孔内の流れを利用することが有利になるはずである。問題は、サブミクロン細孔の利用は圧損増になるために取り上げられることはなかった。ところが、非対称構造化された膜基材であれば薄層化することで対応可能である。

以上のように、固体触媒反応の難点を解決すべく、無機膜技術の応用とその分野の拡大を目指す中で、発想されたのが“分離膜基材の

非対称構造を利用した高速ポアスルー触媒膜”の構想である。

## 2. 研究の目的

触媒ペレットを詰めた充填層における反応原料との接触の不完全さと限界を克服するために、サブミクロン細孔層に触媒を担持して、反応原料が全透過する方式の触媒膜作製法を提案して反応によってその効果を実証することを計画する。これによって、吹き抜けや滞流などの反応転化率や選択率に悪影響を及ぼす物理現象を極力抑制して、反応生成物収率の向上を目的とする。

## 3. 研究の方法

まず支持体として膜基材であるサブミクロンの細孔層を表層に設けた非対称構造を有する多孔質アルミナ管を用意して、そのサブミクロン細孔内に触媒を担持した触媒膜を作製する。ついで、反応原料は全て細孔層を透過しながら反応させるポアスルー型反応方式による逐次脱水素反応をモデルとして取り上げて選択性向上の実証試験を行う。

## 4. 研究成果

膜状触媒の細孔を通過する過程で反応させるポアスルー型触媒膜の開発と反応制御に取り組んだ。この場合、その細孔径は重要な役割を有するはずであり、その一方で、触媒種の担持量や担持形態も反応の進行度を左右することが予測される。まず触媒膜調製法の改善について検討を加え、触媒担持が膜内部だけでなく外表面や内表面に行われると、反応原料が膜内部に侵入する前に反応が始まり選択性を制御できなくなることを示した。したがって膜内部層に触媒活性種を担持する必要があることが示唆された。

そこで、多孔質支持体の内部に白金系触媒層を形成する手法として対向拡散法を考案した。この活性種析出法すなわち白金水溶液とそれを還元する還元剤とを支持体の両側から供給して白金を析出させる方法にて支

持体内部に触媒を固定することに成功した。  
さらに位置精度向上をさせることにも取組んだ。

膜前後に差圧をつけて一方方向流れになるようにし、シクロヘキサンのベンゼンへの脱水素反応における中間生成物であるシクロヘキサンの選択率向上を目指した部分脱水素反応試験を行った。その結果、反応率の上昇に伴う選択性の低下を抑えて、収率向上が可能なことを明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

N. Itoh, J. Ishida, Y. Kikuchi, T. Sato, Y. Hasegawa, Continuous dehydration of IPA-water mixture by vapor permeation using Y type zeolite membrane in a recycling system, *Sep. Purif. Tech.*, **147**, 346 (2015)

T. Tsuji, T. Hoshina, T. Hiaki, N. Itoh, Adsorption and phase equilibria for hydrogen storage system based on dehydrogenation reaction of naphthenes, and its process design, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **59**, 73 (2016)

伊藤直次、徳永瑞美、佐藤剛史、長谷川泰久、清住嘉道、水選択透過性CHA型ゼオライト膜を用いたイソプロピルアルコール/水混合蒸気の循環式連続脱水における二段促進濃縮法、*化学工学論文集*、42、8-14 (2016)

N. Itoh, J. Ishida, T. Sato, Y. Hasegawa, Vapor phase esterification using a CHA type of zeolite membrane, *Catal. Today*, **268**, 79 (2016)

白崎義則、佐藤剛史、伊藤直次、常木達也、西井匠、黒川英人、安田 勇、島森 融、高木 保宏、彦坂 英昭、田中裕之、触媒一体化水素分離膜モジュールの開発と都市ガスの水蒸気改質による水素製造、*化学工学論文集*、43 巻5号 p. 336-341 (2017)

Y. Shirasaki, T. Tsuneki, T. Seki, I. Yasuda, T. Sato, N. Itoh, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 51, No. 1, pp. 1-3 (2018)

〔学会発表〕(計 8 件)

M. Hasegawa, T. Sato, N. Itoh, "Improvement of cyclohexene yield in cyclohexane dehydrogenation or benzene hydrogenation by a pore-through catalytic reactor", *Pacificchem 2015*, Honolulu, USA (2015)

T. Nakayama, A. Oshima, T. Sato, N. Itoh, Kinetic enhancement of low temperature ammonia decomposition in palladium membrane reactor, 12nd International

Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Szczecin, Poland (2015)

N. Itoh, J. Ishida, T. Sato, Y. Hasegawa, Vapor phase esterification using a cha type of zeolite membrane, 12nd International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Szczecin, Poland (2015)

N. Itoh, S. Kikuchi, T. Sato, T. Hirose, Zeolite membrane permselective to water vapor and its application to dehydration reactions, 2016 AIChE annual meeting, San Francisco, USA (2016)

T. Kato, Y. Kanno, T. Sato, N. Itoh, CO<sub>2</sub> removal from CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixtures using a shell-and-tube separator and its CFD analysis, 2016 AIChE annual meeting, San Francisco, USA (2016)

M. Takahashi, T. Sato, N. Itoh, Composite palladium membrane robust below 573 K prepared with sputtering technique, 2016 AIChE annual meeting, San Francisco, USA (2016)

T. Hirose, Y. Kikuchi, T. Sato, N. Itoh, Synthesis of zeolite membranes and its dehydration separation performance for various alcohol solutions, International Congress on Membranes and Membrane Processes 2017, San Francisco, USA (2017)

K. Fujii, N. Takagiwa, T. Sato, N. Itoh, Synthesis of Silicalite-1 tubular membrane for separation of xylene isomers, International Congress on Membranes and Membrane Processes 2017, San Francisco, USA (2017)

〔図書〕(計 3 件)

原谷賢治、伊藤直次 (共著): 「ガス分離膜プロセスの基本と応用」"第二部 気相メンブレンリアクターの基礎と設計"、p.101-173、分離技術会 (2015)

N. Itoh (共著): A. Basile, L. D. Paola 編, 「Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production」"Chapter 16. Membrane reactors for the dehydrogenation of alkanes to alkenes", 491-518, Woodhead Publishing, UK (2015)

伊藤直次 (共著): 「燃料電池自動車の開発と材料・部品」"第29章 純水素製造用水素透過膜"、266-277、シーエムシー出版 (2016)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: アンモニア分解触媒, アンモニア分解触媒の製造方法, 水素の製造方法及び水素の製造装置

発明者: 古澤毅, 伊藤直次, 佐藤剛史, 鈴木昇

番号：2015-80470  
国内外の別： 国内

〔その他〕  
ホームページ等  
膜反応工学研究室  
[www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/lab/makuitoh/  
home.htm](http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/lab/makuitoh/home.htm)

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

伊藤 直次 (Itoh, Naotsugu)  
宇都宮大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：9 0 3 5 6 4 7 8

### (2)研究分担者

佐藤 剛史 (Sato Takafumi)  
宇都宮大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：6 0 3 7 5 5 2 4