

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-289652

(P2005-289652A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO1B 3/26	CO1B 3/26	4D006
BO1D 53/22	BO1D 53/22	4G140
BO1D 63/06	BO1D 63/06	4H006
BO1D 71/02	BO1D 71/02 500	4H039
CO1B 3/56	CO1B 3/56 Z	5H027
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-100678 (P2004-100678)
 (22) 出願日 平成16年3月30日 (2004.3.30)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-65894 (P2004-65894)
 (32) 優先日 平成16年3月9日 (2004.3.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004444
 新日本石油株式会社
 東京都港区西新橋1丁目3番12号
 (74) 代理人 100062225
 弁理士 秋元 輝雄
 (72) 発明者 松本 隆也
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
 石油株式会社内
 (72) 発明者 榎本 敏行
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
 石油株式会社内
 (72) 発明者 久手 幸徳
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
 石油株式会社内

最終頁に続く

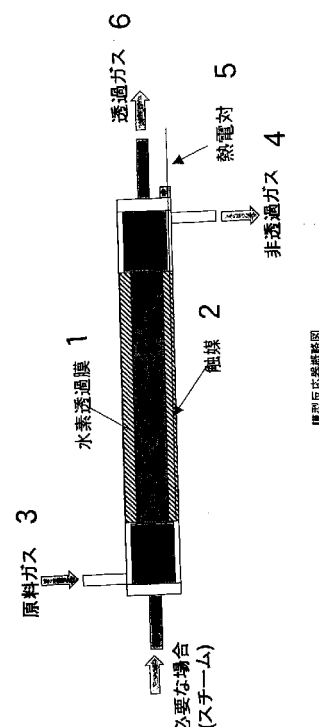
(54) 【発明の名称】 水素の製造方法および反応管

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】主としてシクロヘキサン環を有する炭化水素からなる原料油の脱水素反応による水素製造方法における分離、低温化、熱供給などの問題点を解決し、効率よく水素を製造する水素製造方法及び水素製造システムを提供する。

【解決手段】内管は水素分離膜からなり、外管は金属製で複数の内部フィンに有し、該フィンに金属酸化物質とさらに触媒を担持させてなる二重管構造の反応管内で、シクロヘキサン環を有する炭化水素を脱水素反応させて水素および芳香族炭化水素を製造し、該脱水素反応を進行させながら反応系内で水素の選択的な膜分離操作をし、透過側に主として水素を除去し、非透過側には主として芳香族炭化水素を得る。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物層が表面に偏在する金属製の熱伝導性支持体からなる担体に担時させた触媒を存在させた流通式反応管内で、シクロヘキサン環を有する炭化水素を脱水素反応させて水素および芳香族炭化水素を製造する脱水素反応系内に、

水素分離膜による水素除去手段を内在させ、

該脱水素反応を進行させながら該水素分離膜により透過側に主として水素を除去し、非透過側には主として芳香族炭化水素を得ることを特徴とする水素の製造方法。

【請求項 2】

シクロヘキサン環を有する炭化水素がメチルシクロヘキサンを含み、その脱水素によって発生したトルエンを分離することを特徴とする請求項 1 に記載の水素の製造方法。

10

【請求項 3】

水素分離膜がセラミック膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 に記載の水素の製造方法。

【請求項 4】

水素分離膜が Pd を 100 ~ 10 mass% 含む金属膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 に記載の水素の製造方法。

【請求項 5】

触媒における担体がアルミナを含む担体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 に記載の水素の製造方法。

20

【請求項 6】

前記反応管が二重管構造であって、外側の管は金属製の熱伝導性支持体で、そして内側の管は水素分離膜でそれぞれ構成され、

該二重管の間隙には、流通方向に長くそして外側の管から内部に向かって金属製で熱伝導性の複数のフィン状突起が設けられており、

少なくとも該フィン状突起表面には金属酸化物層を偏在させて触媒を担時させてなる構造である請求項 1 から 5 のいずれかの水素の製造方法。

【請求項 7】

二重管の流通式反応管であって、外側の管は金属製の熱伝導性支持体であり、内側の管は水素分離膜で構成され、

30

該二重管の間隙には、流通方向に長くそして外側の管から管内部に向かって金属製で熱伝導性の複数のフィン状突起が設けられており、

少なくとも該フィン状突起表面には金属酸化物層を偏在させて触媒を担時させてなる構造である、

炭化水素を脱水素と得られた水素の膜分離を同時に行うための水素製造用反応管。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素製造の分野において、主としてシクロヘキサン環を有する炭化水素からなる原料油の脱水素反応で水素を発生させる水素製造方法及びシステムに関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

水素は石油精製、化学産業などをはじめとしてあらゆる産業分野において広く用いられている。とくに近年、将来のエネルギーとして水素エネルギーが注目されてきており燃料電池を中心に研究が進められているが、水素ガスは熱量あたりの体積が大きく、また液化に必要なエネルギーも大きいため、水素の貯蔵、輸送のシステムが重要な課題となっている。また水素供給のためにあらたなインフラストラクチャーの整備が必要である（非特許文献 1 参照）。

【0003】

50

一方、液状の炭化水素は水素ガスに比べてエネルギー密度が大きく取り扱いやすいことに加え、既存のインフラストラクチャーが利用できるという利点もあることから、炭化水素を貯蔵、輸送して、必要に応じ炭化水素から水素を製造する方法は重要である。水素の製造はメタンや軽質パラフィンの水蒸気改質法、自己熱改質法、部分酸化法など公知の技術により広く行われているが、これらの反応は高温を必要とする。更に、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池によるオンサイトでの発電を対象とした場合には、その後段にシフト反応器及び、CO選択酸化もしくはメタネーションによる一酸化炭素除去器が必要となり、非常に複雑なプロセスとなる。また、自動車用の水素ステーションを対象とした場合には、PSA（圧力スイング吸着）を用いて高純度の水素にしなければならない。これはメタノールの改質方式においても同様で、オンサイトの場合では一酸化炭素の除去器が必要であり、水素ステーションの場合PSAが必要となる。

10

【0004】

これに対し、液状の炭化水素を脱水素して水素を製造する方法では、反応が単純であることから製造プロセスも単純である。更に、生成物は気体である水素と、常温では液体である不飽和炭化水素であるため、両者の分離が比較的容易であるという特長がある。特にシクロヘキサン環を有する炭化水素を原料とし、そのシクロヘキサン環を脱水素し芳香族炭化水素の分離も比較的容易であるために、小規模の水素製造に適した方法である（非特許文献2参照）。

【0005】

20

しかしながら、生成した水素と芳香族炭化水素の温度を大気圧下、室温まで下げれば大部分の芳香族炭化水素は液化して水素と分離できるが、室温での蒸気圧に応じた量の芳香族炭化水素は水素ガス中に混入する。例えばトルエンの場合、15、大気圧下では約2.1%の混入となる。従って、燃料電池用途などのように水素の純度を高くする必要がある場合、水素と芳香族炭化水素の分離に問題が生じてくる。

【0006】

分離の方法としては、冷却して分離する方法があるが、水素濃度99.9%以上を達成するためには、常圧で-30程度の低温が必要となる。冷凍機を用いた-30への冷却は水素製造においてエネルギー効率の低下をもたらす、設備も大きくなるため、好ましい除去方法ではない。

30

【0007】

この他に、吸着剤に吸着させて分離する吸着分離方法がある。この方法では吸着後の吸着剤から芳香族炭化水素を脱離させて回収するとともに吸着剤を再生することが必要である。この中で、圧力の変動により吸着および脱離を行わせるPSA法（圧力スイング吸着法）がよく知られているが、水素ガスの回収率及び全体の効率が低く、また昇圧、降圧などの操作が必要でシステムとして大きなものとなる欠点がある。

【0008】

上記以外の分離方法として、膜分離法が挙げられる。膜分離法はエネルギー効率が良いという特徴をっており、分離膜の種類としては、主に、パラジウム膜、高分子膜、セラミック膜、カーボン膜がある。水素の精製では、高純度水素精製の目的でパラジウム膜が実用化されている（非特許文献3参照）。

40

【0009】

膜分離法を用いる場合、非透過側を高圧にする必要があるため、水素生成反応（脱水素反応）を高圧化するか、反応後の生成ガスを昇圧する必要がある。生成ガスを昇圧する場合、水素製造においてエネルギー効率の低下をもたらす。また、脱水素反応は化学平衡の制約上の点から、反応圧力を高くした場合、反応温度を高くする必要があるが生じてしまう。

【0010】

しかしながら、主としてシクロヘキサン環を有する炭化水素の脱水素反応は、副反応である分解反応を抑制するため、より低温で反応を行う必要がある。例えば、メチルシクロヘキサンの脱水素反応においては360以下の温度で反応を行う必要がある。平衡論的

50

な制約により、この工程の低温化は困難であった。この問題を解決するため、水素分離膜を組み込んだ膜反応器を用い、脱水素工程で発生する水素を反応場から選択的に取り除き、水素収率の向上と反応の低温化を達成しようとする技術として、例えば特許文献1：特開平4-71638号公報には、水素を選択的に透過する多孔質セラミック膜を組み込みシクロヘキサンの脱水素反応を行う技術が開示されている。また、特許文献2、特許文献3の各公報には、パラジウム膜を用いた反応分離による水素製造技術が開示されている。

しかしながら、いずれもスリープガスとしてアルゴン等のイナートガスを用いており、生成した水素の純度の点から、実用的ではない。また、シクロヘキサン環の脱水素は大きな吸熱反応である。例えばシクロヘキサンの脱水素における反応エンタルピーは50 kcal/molであり、置換基がついた炭化水素でもシクロヘキサン環あたりの反応エンタルピーはほぼ同じ値である。活性金属を酸化物に担持した通常の固体触媒（粒、ペレット、押出し成型体など）では伝熱が律速になってしまうため、反応器外部から触媒への熱供給の不足により、触媒の温度が低下し反応効率が低下する。特に反応分離においては、反応に関与しない水素分離膜の体積増加分だけ、伝面/触媒量の関係の点から熱供給が不利になる。この傾向はLHSVが大きくなるほど顕著になる。これに関連して、特許文献4には、連続状金属基体の表面に超微粒子の触媒物質を担持せしめた熱伝導性触媒体を使用することを特徴とするメタノールの水蒸気改質方法が開示され、高収率で水素と一酸化炭素を得ることができるという記載がある。

しかし、メタノールの改質反応は前述したとおり小規模の水素の製造方法として工程が多いという欠点があった。

【非特許文献1】小林紀，季報エネルギー総合工学，第25巻第4号，73～87頁（2003）

【非特許文献2】市川勝，工業材料，第51巻第4号，62～69頁（2003）

【非特許文献3】中垣正幸監修，膜処理技術体系（上巻），フジ・テクノシステム，661～662頁および922～925頁（1991）

【特許文献1】特開平4-71638号公報

【特許文献2】特開平3-217227号公報

【特許文献3】特開平5-317708号公報

【特許文献4】特開平5-116901号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、主としてシクロヘキサン環を有する炭化水素からなる原料油の脱水素反応による水素製造方法における分離、低温化、熱供給などの問題点を解決し、効率よく水素を製造する水素製造方法及び水素製造システムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、炭化水素の脱水素反応により水素を発生させるに際し、熱伝導性支持体表面上の金属酸化物層に活性金属を担持した触媒を設置した、水素を選択的に除去可能な膜型反応器を用い、更にその反応条件を最適化したところ、効率的に水素を製造する方法を見出したものである。

【0013】

すなわち、本発明の第1の態様は、金属酸化物層が表面に偏在する金属製の熱伝導性支持体からなる担体に担持させた触媒を存在させた流通式反応管内で、シクロヘキサン環を有する炭化水素を脱水素反応させて水素および芳香族炭化水素を製造する脱水素反応系内に、

水素分離膜による水素除去手段を内在させ、

該脱水素反応を進行させながら該水素分離膜により透過側に主として水素を除去し、非透過側には主として芳香族炭化水素を得ることを特徴とする水素の製造方法である。

触媒は金属支持体を使用するため脱水素の熱調節が容易であり、しかも脱水素と水素分

10

20

30

40

50

離を同時に行なうので簡便な装置である。

【0014】

本発明の第2の態様は、本発明の第1の態様において、シクロヘキサン環を有する炭化水素がメチルシクロヘキサンを含み、その脱水素によって発生したトルエンを分離することを特徴とする水素の製造方法である。

本願の膜分離ではトルエンの分離も容易に行なうことができる。

【0015】

本発明の第3の態様は、本発明の第1～2の態様において、水素分離膜がセラミック膜であることを特徴とする水素の製造方法である。

特にセラミック膜分離で炭化水素の分離が容易である。

10

【0016】

本発明の第4の態様は、本発明の第1～3の態様において、水素分離膜がPdを100～10 mass%含む金属膜であることを特徴とする水素の製造方法である。

このような金属膜による分離で炭化水素が容易に分離可能である。

【0017】

本発明の第5の態様は、本発明の第1～4の態様において、触媒における担体がアルミナを含む担体であることを特徴とする水素の製造方法である。

該担体は、熱伝導に有利である。

【0018】

本発明の第6の態様は、本発明の第1～5の態様において、前記反応管が二重管構造であって、外側の管は金属製の熱伝導性支持体で、そして内側の管は水素分離膜でそれぞれ構成され、

20

該二重管の間隙には、流通方向に長くそして外側の管から内部に向かって金属製の熱伝導性の複数のフィン状突起が設けられており、

少なくとも該フィン状突起表面には金属酸化物層を偏在させて触媒を担持させてなる構造である水素の製造方法。

上記内部フィン付きの二重管により、脱水素の熱効率に優れ、しかも脱水素と膜分離が同時に行なえるので便利である。

【0019】

本発明の第7の態様は、二重管の流通式反応管であって、外側の管は金属製の熱伝導性支持体であり、内側の管は水素分離膜で構成され、

30

該二重管の間隙には、流通方向に長くそして外側の管から管内部に向かって金属製の熱伝導性の複数のフィン状突起が設けられており、

少なくとも該フィン状突起表面には金属酸化物層を偏在させて触媒を担持させてなる構造である、

炭化水素を脱水素することと得られた水素を膜分離する事を同時に行なうための水素製造用反応管である。

本願に有利に採用できる二重管の膜反応器である。

【0020】

本発明の第8の態様は、流通式反応管内で炭化水素を反応させて水素および反応生成物を製造する反応系内に水素分離膜による水素除去手段を内在させ、
該脱水素反応を進行させながら、

40

該水素分離膜により該膜の透過側に主として水素を除去し、該膜の非透過側には主として反応生成物を得る水素の製造方法において、

該膜の透過側に水蒸気を流すことにより透過側の水素分圧を下げることを特徴とする水素の製造方法である。

水素分圧を下げるのに、水蒸気を使用すると、その後処理が容易である。

【0021】

本発明の第9の態様は、流通式反応管内の触媒層で炭化水素を反応させて水素および反応生成物を製造する反応系内に水素分離膜による水素除去手段を内在させ、

50

該脱水素反応を進行させながら、

該水素分離膜により該膜の透過側に主として水素を除去し、該膜の非透過側には主として反応生成物を得る水素の製造方法において、

反応圧力が絶対圧で 0.4 MPa 以上、水素分離膜の透過側圧力が絶対圧で 0.12 MPa 以下、触媒層出口温度が 300 以上 360 以下の範囲で水素を製造することにより、水素回収率が 80 % 以上であることを特徴とする水素の製造方法である。

いわゆる膜反応器を使用しながら、上記反応条件を採用することで水素回収率を 80 % 以上とすることができる。

【0022】

本発明の第10の態様は、流通式反応管内の触媒層で炭化水素を反応させて水素および反応生成物を製造する反応系内に水素分離膜による水素除去手段を内在させ、

該脱水素反応を進行させながら、

該水素分離膜により該膜の透過側に主として水素を除去し、該膜の非透過側には主として反応生成物を得る水素の製造方法において、

反応圧力が絶対圧で 0.4 MPa 以上、水素分離膜の透過側圧力が絶対圧で 0.12 MPa 以下、水素分離膜の透過側に水蒸気を流すことで透過側出口水素分圧が絶対圧で 0.05 MPa 以下、触媒層出口温度が 270 以上 360 以下の範囲で水素を製造することにより、水素回収率が 80 % 以上であることを特徴とする水素の製造方法である。

いわゆる膜反応器を使用しながら、上記反応条件を採用することで水素回収率を 80 % 以上とすることができる。

【0023】

本発明の第11の態様は、流通式反応管内の触媒層で炭化水素を反応させて水素および反応生成物を製造する反応系内に水素分離膜による水素除去手段を内在させ、

該脱水素反応を進行させながら、

該水素分離膜により該膜の透過側に主として水素を除去し、該膜の非透過側には主として反応生成物を得る水素の製造方法において、

反応圧力が絶対圧で 0.2 MPa 以上、水素分離膜の透過側圧力が絶対圧で 0.12 MPa 以下、水素分離膜の透過側に水蒸気を流すことで透過側出口水素分圧が絶対圧で 0.01 MPa 以下、触媒層出口温度が 220 以上 360 以下の範囲で水素を製造することにより、水素回収率が 80 % 以上であることを特徴とする水素の製造方法である。

いわゆる膜反応器を使用しながら、上記反応条件を採用することで水素回収率を 80 % 以上とすることができる。

【発明の効果】

【0024】

主としてシクロヘキサン環を有する炭化水素から脱水素反応によって水素を発生させるに際し、熱伝導性支持体表面上の金属酸化物層に活性金属を担持した触媒を設置し、水素を選択的に除去可能な膜型反応器を用いることを特徴とする本発明の方法によれば、最適化した反応条件の範囲内で、水素を効率よく製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では、いわゆる膜型反応器を用いる。本発明でいう膜反応器は、より正確には、流通式の反応管であって、水素分離膜による水素除去手段が該反応管内に設けられているものである。通常は、水素分離膜は反応管の内管を構成し、全体は二重管構造であることが多い。

【0026】

このような反応管を用いて脱水素して水素を製造するには以下のようにして行なう。

すなわち、二重管の間隙を脱水素の反応場として、流通式反応管の一方から基質を流通させ、該間隙内に存在する触媒により基質を脱水素して水素と反応生成物を生成させ、発生した水素を、同時に、in situ で、内管を構成する水素分離膜により膜分離して、二重

10

20

30

40

50

管の内管内へと水素を選択的に透過させて、水素を系外へ排出させ、これにより高純度な水素を得るものである。

これにより、水素は迅速に分離され、しかも吸熱反応である脱水素反応が遂行される二重管間隙は、管外部からの適宜の加熱手段することにより容易に熱が供給可能であり、脱水素反応が進行しやすい。管外部からの適宜の加熱は、加熱媒体による加熱など公知の方法を適宜に採用できる。

【0027】

水素分離膜としては、炭化水素と水素の混合ガスから水素を選択的に分離できる金属膜もしくは多孔質無機膜などが好ましい。金属膜の場合、管状で細孔を有する多孔質金属支持体もしくは管状で細孔を有する多孔質セラミック支持体の内表面もしくは外表面に金属薄膜を形成させた水素分離膜であり、金属薄膜として、Pdを100～10 mass%含む金属膜、もしくは、Ag、Cu、V、Nb、Taより選ばれる少なくとも一種の金属を80～10 mass%含む金属膜が好ましい。

10

【0028】

金属薄膜の形成方法は任意の方法を選択できるが、具体的には、無電解メッキ法、蒸着法、圧延法などが挙げられる。多孔質無機膜の場合、管状で細孔を有する多孔質セラミック支持体の内表面もしくは外表面に、細孔孔径の制御されたセラミック薄膜を形成させた水素分離膜である。多孔質無機膜は分子篩作用により選択的分離を行うため、薄膜部分の孔径は0.3 nm以上、0.7 nm以下が好ましく、0.3 nm以上、0.5 nm以下がさらに好ましい。セラミック膜の材質は、公知のセラミック材料が使えるが、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、炭化ケイ素、窒化ケイ素が好ましい。

20

【0029】

本発明の脱水素触媒における触媒活性主成分は脱水素活性を有する成分であり、任意に選択することができるが、好ましくは周期律表中VII族、VIII族、IB族元素であり、具体的には鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金である。さらに好ましくはニッケル、パラジウム、白金、レニウムである。またこれらの元素の2種類以上を組み合わせても良い。これらの触媒活性主成分を成形触媒に含有させる調製法は任意であるが、含浸法が好ましく挙げられる。具体的には、Incipient Wetness法、蒸発乾固法などが挙げられる。用いる元素の化合物は水溶性の塩が好ましく、水溶液として含浸することが好ましい。水溶性の化合物としては、塩化物、硝酸塩、炭酸塩が好ましく挙げられる。

30

【0030】

触媒には必要に応じ添加物を共存させても良い。好ましい添加物として、塩基性物質が挙げられる。塩基性物質が共存することにより、酸性に起因する分解などの副反応が抑制されるとともに、炭素質析出による触媒の劣化が抑制される。塩基性物質の種類は任意であるが、IA族元素およびIIA族元素の化合物が好ましく、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの化合物が好ましい。これらの化合物としては、水溶性の物質が好ましい。塩化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩がさらに好ましい。塩基性物質の含有量は触媒活性主成分に対して重量比で0.1～100の範囲が好ましい。これらの塩基性物質を触媒体含有させる調製法は任意であるが、含浸法が好ましく挙げられる。具体的には、Incipient Wetness法、蒸発乾固法などが挙げられる。

40

【0031】

脱水素には触媒を使用する。本発明の触媒には脱水素活性を有する固体触媒を用いて反応を行うことが好ましい。この固体触媒としては担体に触媒活性主成分を担持した触媒を好適に用いることができる。

従来公知の粒状、ペレット状形状の担体に担持させた触媒も使用することができる。これらの従来の粒状、ペレット状触媒は例えば二重管間隙に単純に充填する態様で 사용할ことができる。

担体には機械的強度が高く熱的に安定で表面積が大きい点から、安定な金属酸化物を用

50

いるのが好ましい。さらに好ましくは、熱伝導性の良好な支持体（熱伝導性支持体）の表面に金属酸化物を形成させたものが好ましい。

【0032】

この担体としての金属酸化物としては具体的にはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナが挙げられる。さらに好ましくはアルミナ、シリカまたはこれらの混合物である。

【0033】

熱伝導性支持体とは、本発明においては300Kにおける熱伝導率が10W/m・K以上の物質を基体とする触媒体と定義する。この熱伝導性触媒体の基体は金属が好ましく、表面に酸化物などの皮膜を有するものを含む。具体的には、基体の金属には通常用いられる任意の金属および合金を用いることができるが、特にアルミニウムまたは表面にアルミニウムを有する金属および合金が好ましい。

10

【0034】

金属を基体とすることにより触媒体の熱伝導性が高まって熱供給が速くなり反応効率が向上する効果がある。すなわち、脱水素反応は吸熱反応であるために、前記したように二重管自体を金属基体としての金属管を用い、該二重管の外側から適宜の加熱手段により熱を供給し、二重管間隙内の脱水素反応に熱を付与することにより、かかる脱水素反応への熱の付与が容易となるものである。

また触媒体の金属としての導電性を利用して直接通電することにより、たとえば迅速に反応管を加熱し反応装置の起動時間を著しく短縮させることも可能である。

20

【0035】

この金属基体の表面には触媒活性主成分の担体としての機能を持たせるべく、高表面積になるよう処理されたものが好ましい。この処理の方法については公知の方法が採用できるが、たとえば特開2002-119856号公報に記載されているように、陽極酸化の処理をベースに高表面積化する方法が好ましい。また、基体表面、例えば、高表面積化した基体表面は、アルミナなどの安定で高表面積の金属酸化物の層を形成することが好ましい。このためには、たとえば、高表面化した基体表面に、アルミナ水和物ゾルを塗布・乾燥後、焼成して金属酸化物層を形成させることができる。

前記金属基体も含めて触媒担体の形状は任意であり、板状、管状、網状、ハニカム状、もしくは反応管内部に直接設置されたフィン形状の突起とすることができる。

30

【0036】

前記二重管間隙内に触媒を存在させ、また該間隙内の反応は脱水素反応であって吸熱反応であるために、脱水素反応熱の供給を効率的に行うためには、熱供給源と触媒担体が直接接触することが好ましい。このため触媒担体の形状を二重管外側管に直接接する板状、管状、もしくは内部フィンとして、基質と接触する面積を大とする熱交換器のような形式とすることが好ましい。加熱源と直接接触し、しかも基質と接触する面積を大とすることが可能であるならば何れの形状も採用できる。たとえば、内部フィン型としては、二重管構造の外側管を金属基体の一部とし、基質の流通方向に長く、そしてこの外側の管から内管に向かって伸びる複数のフィン状突起を設ける構造とし、該フィン表面には、金属酸化物層を形成させて触媒を担持させることができる。またこの金属基体は、アルミニウム等の金属により構成し、前記した方法で高表面化することもできる。触媒は、たとえば外管の内面等のフィン以外の部分にも上述の方法により適宜に担持させることができる。内管は別に支持されることが可能であるので、外管から内管へ向かって伸びる複数のフィンは、内管を構成する水素分離膜に接触してもしなくとも良い。

40

【0037】

例えば具体的に図1に示す、内部フィン型反応器を例示できる。図1は二重管の外側管を示すものであり、図示はしていないが、内部に水素分離膜からなる内管が挿入されて脱水素反応に供される。複数のフィンは内管の水素分離膜に接触してもしなくとも良い。フィンの数、その高さ、厚み等は強度等から制限されない限り適宜に選択できる。またフィン形状も、図1では、外管面から直接垂直に伸びる板状であるが、表面積を大とすべく

50

開口を設けたり適宜の形状とすることができる。

かかる内部フィン型は、管外側に配置される加熱源に直接接触することが可能で、しかも間隙を流通する基質との接触面積が大であるので加熱が容易となり好ましい。

【0038】

触媒は必ずしも水素分離膜に接して配置する必要はなく、要は、触媒の作用で発生させた水素を直ちに、同時に、*in situ*で水素膜分離操作にかけ、脱水素の反応系外へ水素を選択的に排出することが肝要である。

【0039】

本発明における脱水素の原料は、好ましくは炭化水素であり、さらに好ましくはシクロヘキサン環を有する炭化水素である。具体的にはシクロヘキサンおよびシクロヘキサンのアルキル置換体、デカリンおよびデカリンのアルキル置換体、テトラリンおよびテトラリンのアルキル置換体が挙げられる。もっとも好ましくはメチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン類、デカリン、メチルデカリン類である。これらのシクロヘキサン環を有する炭化水素は複数の炭化水素の混合物であっても良い。さらに反応に支障のない限り、適宜に他の化合物、たとえばシクロヘキサン環を持たない炭化水素などを含んでいても良い。

10

【0040】

シクロヘキサン環を有する炭化水素を原料とする場合、脱水素の生成物は、水素と不飽和炭化水素であり、不飽和炭化水素は主として芳香族炭化水素である。これらは回収して水素化することにより、原料の炭化水素に戻すことができる。あるいは必要に応じて脱水素反応に必要な熱源の燃料としても用いることができる。また芳香族炭化水素は一般にオクタン価が高いので、沸点が好適な物質はガソリン基材として用いることもできる。あるいは化学製品として用いることもできる。

20

【0041】

反応条件は原料の種類、反応の種類に応じて適宜選択することになる。反応圧力は好ましくは0.1 MPa以上、2.0 MPa以下であり、さらに好ましくは0.1 MPa以上、1.0 MPa以下である。なお、本明細書では特に断らないかぎり圧力は絶対圧で示す。反応温度は化学平衡上高温が好ましいが、エネルギー効率の点では低温のほうが好ましい。好ましい反応温度は200℃以上、400℃以下であり、さらに好ましくは270℃以上、360℃以下、もっとも好ましくは220℃以上、360℃以下である。また化学平衡上は不利であるが、触媒の失活を防ぐ目的あるいは装置の運転上の理由で原料に水素を加えても良い。原料に水素を加える場合、水素と原料の比は、モル比で0.01以上、1以下が好ましい。

30

【0042】

LHSV（液空間速度）の好ましい範囲は、触媒の活性に依存するが、通常は0.2 v/v/hr以上、20 v/v/hr以下である。

脱水素反応により生成した水素は、芳香族炭化水素等の反応生成物と混在した状態であるが、本発明においては、直ちに、*in situ*で水素分離膜による膜分離操作にかけられる。二重管の内管を水素分離膜で構成する場合は、二重管の最内部を水素の透過側とし、二重管の間隙を非透過側として操作する。

40

【0043】

ここで、膜分離反応器における水素分離膜の透過側圧力は、0.2 MPa以下が好ましく、0.12 MPa以下がさらに好ましい。また、水素分離膜の透過側には、透過側水素分圧を低下させる目的で不活性ガスを供給することが好ましい。透過側水素分圧は、0.1 MPa以下が好ましく、0.05 MPa以下がさらに好ましい。不活性ガスとしては、凝縮させることで容易に分離できるスチームが好ましい。また、固体高分子型燃料電池用途を目的とする場合、スチームならば除去することなく導入可能な点からも、かかる目的にはスチームがさらに好ましい。スチームを透過側に添加することにより、透過側の水素分圧は0.05 MPa以下でも高純度な水素を製造することができる。

【0044】

50

膜反応器を使用する本発明の上述の反応条件を採用すれば、外管として図1の内部フィン型を採用する場合はもちろん、後記の図3に示される単純な触媒充填構造の反応管、すなわち、単純な二重管間隙に従来公知の粒状、ペレット状担体に担持されてなる触媒を充填した反応管を採用する場合であって、膜分離過程における水素回収率として80%以上を達成することが可能である。

【0045】

上記に従う、本発明の水素製造システムの概念図を図2に示す。図において反応基質の原料油、好ましくはシクロヘキサン環を含む炭化水素は膜型反応器に導入され、脱水素触媒上で水素と芳香族炭化水素等の不飽和炭化水素に変換される。生成した水素は水素分離膜により膜分離され、その大部分は透過ガスとして系外へ分離され、高純度な水素として製品水素となる。残った水素の一部と芳香族炭化水素等の不飽和炭化水素は非透過ガスとして回収される。また、必要に応じて水素分離膜の透過側にスチームを導入し、透過側における水素分圧を下げることで膜分離操作上好ましい。

10

【実施例】

【0046】

以下、実験例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実験例の範囲に限定されるものではない。

【0047】

[分離膜]

外径10 mm、内径8.4 mm、長さ300 mmの多孔質セラミックのチューブ状支持体内表面に α -アルミナ層を1層形成させた後、 γ -アルミナ層を3層形成させる。更にシリカ層を1層形成させ、その後、最終表面にシリカ薄膜を形成したもので、水素透過係数 $4.2 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2/\text{sec/Pa}$ 、トルエン透過係数 $2.8 \times 10^{-10} \text{ mol/m}^2/\text{sec/Pa}$ であるセラミック膜を分離膜Aとする。

20

外径10 mm、内径8.4 mm、長さ300 mmの多孔質セラミックのチューブ状支持体外表面に無電解メッキによりパラジウムと銀(Pd:Ag = 85:15)をコーティングした、水素透過係数 $200 \text{ cc/cm}^2/\text{min/atm}^{1/2}$ 、膜厚2.5 μm であるパラジウム膜を分離膜Bとする。

【0048】

[触媒]

γ -アルミナ担体に0.3 mass%の白金を担持した平均直径1.5 mmの球状市販触媒を触媒Aとする。

30

内径24 mm、長さ300 mm、フィン長6 mmの図1に示すアルミニウム製内部フィン型反応管のフィン部分を希硝酸で洗浄し、水洗、乾燥した後、クロム酸水溶液中で陽極酸化を行う。フィン部分に市販の擬ペーナイトゾルを塗布し乾燥させる操作を4回繰り返した後、450℃で2時間焼成し、塩化白金酸の水溶液を用いて含浸法によりフィン部分に0.2504 gの白金を担持する。その後、300℃で2時間焼成したものを触媒Bとする。

【0049】

(実験例1)

図3に概略を示す膜型反応器における内径24 mm、長さ300 mmである反応管と水素分離膜の間隙に触媒Aを110 cc充填し、メチルシクロヘキサンを原料として導入し、反応圧0.5 MPa(絶対圧)、透過側圧力0.1 MPa(絶対圧)、反応温度300℃、LHSV0.5、1.0、2.0 h^{-1} の条件下で脱水素反応を行った。水素分離膜として、分離膜A及び分離膜Bを用いた結果を表1に示す。LHSVは流速であり、(メチルシクロヘキサン液体体積(cc)/触媒(cc)/時間(h))で表される。水素回収率は、(膜型反応器透過側から回収された水素(mol)/導入したメチルシクロヘキサンからの理論水素発生量(mol)×100)で表される。

40

【0050】

ここで、図3において、反応管は二重管であり、外管は熱伝導性が良好な材料、例えば

50

金属等からなり、内管は水素分離膜（水素透過膜 1）からなる。図示はしていないが、二重管の外側は、熱媒体による加熱等適宜の加熱手段を講じている。内管と外管の間隙には、例えば粒状の適宜の担体に担持された触媒 2 が充填されている。原料ガス 3 は二重管の一方の端から上記間隙内へ導入され、他端から非透過ガス 4 として一部の水素と反応生成物が排出される。脱水素の温度は、間隙内に熱電対 5 を挿入して測定・調節する。内管内部には選択的に膜分離された水素が透過ガス 6 として流れ、二重管の一端からは透過側ガス 6 中の水素分圧の低減のためにスチームを流すことができる。二重管の他端からは、透過ガス 6 として高純度な水素（スチーム成分を除いて）を取り出す。

【0051】

（実験例 2）

10

膜型反応器に触媒 A の代わりに、触媒 B を反応管として設置した以外は実験例 1 と同様に水素を製造した。結果を表 1 に示す。

【0052】

（実験例 3）

図 3 に概略を示す膜型反応器における内径 24 mm、長さ 300 mm である反応管と水素分離膜（水素透過膜 1）の間隙に触媒 2 として触媒 A を 110 cc 充填し、メチルシクロヘキサンを原料ガス 3 として導入し、反応圧 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 MPa（絶対圧）、透過ガス 6 側圧力 0.1 MPa（絶対圧）、反応温度（触媒層出口温度）300, 270, 240、LHSV 0.5 h⁻¹ の条件下で脱水素反応を行った。水素分離膜（水素透過膜 1）として、分離膜 B を用いた結果を表 2 に示す。

20

【0053】

（実験例 4）

膜型反応器に触媒 A の代わりに、触媒 B を反応管として設置した以外は実験例 3 と同様に水素を製造した。結果を表 3 に示す。

【0054】

（実験例 5）

水素分離膜透過側にスチームを導入し、透過側水素分圧を 0.05 MPa として反応を行った以外は実験例 3 と同様に水素を製造した。結果を表 4 に示す。

【0055】

（実験例 6）

30

反応温度（触媒層出口温度）300, 270, 240, 220 の条件下、水素分離膜透過側にスチームを導入し、透過側水素分圧を 0.01 MPa として反応を行った以外は実験例 3 と同様に水素を製造した。結果を表 5 に示す。

【表 1】

	実験例 1								実験例 2							
触媒	A								B							
分離膜	A				B				A				B			
LHSV, h ⁻¹	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0	0.5	2.0
水素回収率, %	82	64	46	83	65	48	82	81	82	82	81	83	83	83	83	83

10

20

30

【表 2】

透過側圧力0.1MPa 触媒A

反応温度, °C	300				270				240			
反応圧, MPa	0.2	0.4	0.6	0.8	0.2	0.4	0.6	0.8	0.2	0.4	0.6	0.8
水素回収率, %	57	80	85	87	12	35	40	42	0	0	0	0

40

【表 3】

透過側圧力0.1MPa 触媒B

反応温度, °C	300				270				240			
反応圧, MPa	0.2	0.4	0.6	0.8	0.2	0.4	0.6	0.8	0.2	0.4	0.6	0.8
水素回収率, %	58	81	85	87	14	36	41	43	0	0	0	1

【表 4】

透過側圧力0.05MPa

反応温度, °C	300				270				240			
反応圧, MPa	0.2	0.4	0.6	0.8	0.2	0.4	0.6	0.8	0.2	0.4	0.6	0.8
水素回収率, %	88	94	96	97	77	83	85	86	20	26	28	29

【表 5】

透過側圧力0.01MPa												
反応温度, °C	300				270				240			
	0.2	0.4	0.6	0.8	0.2	0.4	0.6	0.8	0.2	0.4	0.6	0.8
反応圧, MPa	98	99	99	100	98	99	99	99	97	97	98	98
水素回収率, %	98	99	99	100	98	99	99	99	97	86	88	88

10

20

30

40

【0056】

表1に示すとおり、触媒Aを用いた実験例1では原料のLHSVが0.5から2.0 h⁻¹に大きくなるに従って水素回収率が低下するのに対し、伝熱に優れた触媒Bを用いた実験例2、4ではLHSV 0.5から2.0 h⁻¹の範囲で水素回収率はほぼ変化しないことから、触媒Bは触媒Aよりもはるかに高い性能を示した。また、水素透過膜A、Bともこの反応条件においては、十分な性能を発揮している。

50

【 0 0 5 7 】

表 2 , 3 に示すとおり、透過側圧力 0 . 1 MPaにおいては、反応温度 3 0 0 以上で且つ、反応圧力 0 . 4 MPa以上の領域で、水素回収率 8 0 %以上を実現することが可能である。水素回収率 8 0 %以上を実現する範囲は、触媒 A よりも性能の高い触媒 B を用いた場合も同様である。

更に、表 4 に示すとおり、スチーム導入による透過側の水素分圧 0 . 0 5 MPaの条件においては、反応温度 2 7 0 以上で且つ、反応圧力 0 . 4 MPa以上の領域で、水素回収率 8 0 %以上を実現することが可能である。また、表 5 に示すとおり、スチーム導入による透過側の水素分圧 0 . 0 1 MPaの条件においては、反応温度 2 2 0 以上で且つ、反応圧力 0 . 2 MPa以上の領域で、水素回収率 8 0 %以上を実現することが可能である。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 8 】

【 図 1 】 図 1 は、内部フィン型の膜型反応器の斜視図であり、左側にはその断面図を示す。なお、何れも内管は図示していない。

【 図 2 】 図 2 は、本発明の水素製造システムの概念図を示す。

【 図 3 】 図 3 は、実験例 1 で用いた、内管が水素膜分離からなる二重管構造の間隙に触媒粒子を充填してなる構造の膜型反応器の概略図である。

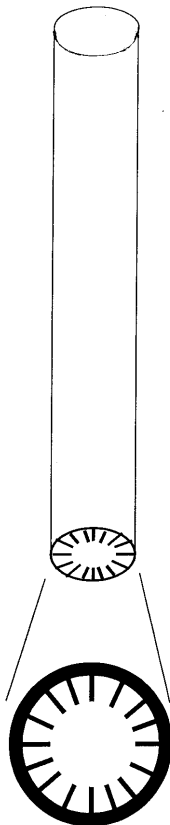
【 符号の説明 】

【 0 0 5 9 】

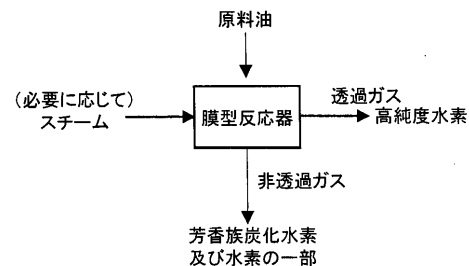
- 1 : 水素透過膜
- 2 : 触媒
- 3 : 原料ガス
- 4 : 非透過ガス
- 5 : 熱電対
- 6 : 透過ガス

20

【 図 1 】

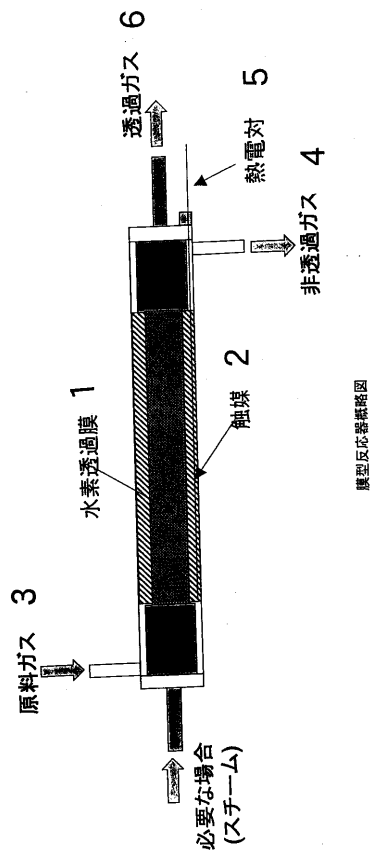


【 図 2 】



水素製造システムの概念図

【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 5/367	C 0 7 C 5/367	
C 0 7 C 15/06	C 0 7 C 15/06	
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00	3 0 0
H 0 1 M 8/06	H 0 1 M 8/06	R

(72)発明者 小堀 良浩

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内

F ターム(参考) 4D006 GA41 HA22 JA08C JA12C KA31 KB30 MA02 MA09 MB04 MC02X
MC03X NA31 NA34 NA50 PB20 PB66 PC80
4G140 DA03 DB05 DC07
4H006 AA02 AC12 AD19 BA25
4H039 CA41 CC10
5H027 AA06 BA14 BA16 MM02