

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360323

研究課題名(和文) 高温水素分離シリカ膜を搭載した膜反応器による革新的プロピレン製造法の開発

研究課題名(英文) A novel propylene production method using membrane reactors with hydrogen-selective silica membranes

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水素選択透過性シリカ膜と、プロパン脱水素触媒を組み合わせた膜反応器を開発し、プロパン脱水素反応の平衡シフトを利用したプロピレンの高効率製造の実証を行うことを目的とした。テトラメトキシシラン(TMOS)、トリメトキシフェニルシラン、ジメトキシジフェニルシランをプレカーサーとして、対向拡散CVD法にて作製したシリカ膜は、膜反応器に用いるために十分な水素選択透過性を有していることが明らかとなった。TMO S膜を用いて開発した膜反応器を用いてプロパン脱水素反応を行ったところ平衡シフトを実現することができた。ただしコーキングによる性能低下も見られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed membrane reactors to dehydrogenate propane by integrating hydrogen-selective amorphous silica membranes with dehydrogenation catalysts, and demonstrated effective propylene production with achieving equilibrium shift due to hydrogen extraction. First we developed the hydrogen-selective amorphous silica membranes with tetramethoxysilane (TMOS), trimethoxyphenylsilane or dimethoxydiphenylsilane as precursor by the counter-diffusion CVD method, and demonstrated that all the membranes exhibited sufficient hydrogen-selective performances. Then we successfully demonstrated that the membrane reactor using the TMOS-derived membrane achieved equilibrium shift with producing propylene. However, the effect of coking on the deterioration of the membrane performance was also observed.

研究分野：膜工学

キーワード：水素分離シリカ膜 プロパン プロピレン 膜反応器

1. 研究開始当初の背景

プロピレンは、汎用プラスチックであるポリプロピレンなどの石油化学製品の原料として、我が国はもとより、中国などアジアを中心に需要が拡大し続けている。現状では主に、ナフサの熱分解によりエチレンを製造する際、C4 オレフィン、BTX(Benzene, Toluene, Xylene)などの有用成分とともに、プロピレンも同時に副生成物として得るという方法が主流である。しかしこの現行のナフサ分解プロセスにおいて、生成物の組成比を変えることは難しい。また本プロセスは、800～850 という高温で、大量のスチームを使用する、という過酷な運転条件を必要とするにも関わらず、エチレンとプロピレンの合計収率は47%程度にとどまる(これにC4 オレフィン、BTXなどを合わせた有用成分の合計収率も60%にも満たない)。さらに近年では、プロピレン需要の伸びがエチレン需要の伸びを上回っている。しかも、このプロピレンとエチレンの需要の伸びの違いは今後加速すると予想されている。これに加え、中東などの天然ガス産出国を中心に、ナフサより大幅に安価なエタンを原料とするコスト競争力の高いエチレンが、急速な勢いで市場に流入している。よって、ナフサの熱分解による副生成物としてのプロピレン製造に頼ったプロピレン供給に替わる、新しいプロピレン製造法の確立が急務である。

そこで本研究ではプロパン脱水素反応によるプロピレン製造に着目した。プロパン脱水素反応は  $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$  で表わされる吸熱平衡反応であり、プロピレン選択率は85%以上と非常に魅力的なプロピレン製造法である。コストの面でも、プロパンは安価であり、プロパンが容易に確保できるコンビナートなどでは、非常に有望なプロピレン製造法となり得る。プロパン脱水素反応( $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$ )の平衡転化率の温度依存性を図1に示す。例えばプロピレン収率80%を達成するためには、プロピレン選択率を94%と仮定すると、転化率が85%である必要があり、図1より平衡転化率85%となるときの温度が720 であることから、プロピレン収率を優先させるとナフサの熱分解と反応温度はほとんど変わらない。プロピレン収率の向上と反応温度の低温

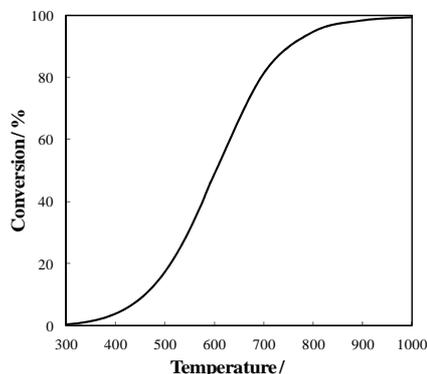


図1. プロパン脱水素反応の平衡転化率の温度依存性

化を両立するためには、この平衡制限を打破する工夫がもう1つ必要なのであり、それが水素選択透過性膜を用いた膜反応器の利用である。コンセプトを図2に示す。触媒上で生成した水素のみ透過可能な水素分離膜を搭載することで、水素のみが反応側から引き抜かれる。これにより平衡反応が生成物側へシフトし、平衡転化率を超えるプロピレン転化率が達成される。これは言い換えると、低温でも高い転化率を達成できることを意味している。しかしこのような膜反応器の開発例は報告がない。

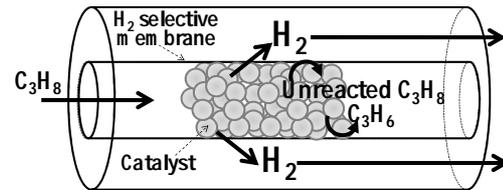


図2. プロパン脱水素膜反応器の概念図

2. 研究の目的

本研究では、水素選択透過性シリカ膜と、プロパン脱水素触媒を組み合わせた膜反応器を開発し、プロパン脱水素反応の平衡シフトを利用したプロピレンの高効率製造の実証を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1)水素選択透過性シリカ膜の開発

直管型 アルミナに、アルミナをコーティングしたものを基材として用いた。基材外側にプレカーサー蒸気を含む  $N_2$ 、内側に  $O_2$  を供給し、対向拡散 CVD 法によりシリカ膜を製膜した。Precursor として DMDPS (Dimethoxydiphenylsilane)、TMPS (Trimethoxyphenylsilane)、TMOS (Tetramethylorthosilicate) を選択し、製膜条件はいずれの precursor の場合も筐体温度 600、 $N_2$  流量 200 ml/min、 $O_2$  流量 200 ml/min とした。製膜したシリカ膜は 600～300 の間で 50 おきに  $H_2$ 、 $C_3H_8$  の気体透過量を測定し、気体透過係数及び  $H_2/C_3H_8$  選択率を算出した。

(2)膜反応器の開発とプロパン脱水素反応の実施

$H_2/C_3H_8$  が 1000 以上の分離性能を有するシリカ膜を用い、膜部分に  $Pt/Al_2O_3$  触媒を充填し、500 にて膜反応器の実験を行った。透過側は  $N_2$  (100 ml/min) でスイープした。反応後のガス及び膜透過ガスの流量を測定し、ガス組成を GC-FID 及び GC-TCD にて分析した。

また内径 4 mm の SUS 管に  $Pt/Al_2O_3$  触媒を 10 cm 充填し、 $H_2$  雰囲気下で 600 にて 2 h 還元した後 500 にて Packed-bed 型反応実験を行い、膜反応器の性能と比較した。

#### 4. 研究成果

##### (1)水素選択透過性シリカ膜の開発

3種類のプレカーサーを用いて作製した膜の性能を図3に示す。TMOS, TPMS, DMDPSの順に水素透過率は高くなった。またいずれの膜も高い水素選択透過性を示した。500を超えるとプロパン透過率が高くなっているが、これはプロパンの熱分解の影響も受けていると考えられる。よって3種類の膜いずれを用いてもプロパン脱水素膜反応器の開発は可能と判断した。

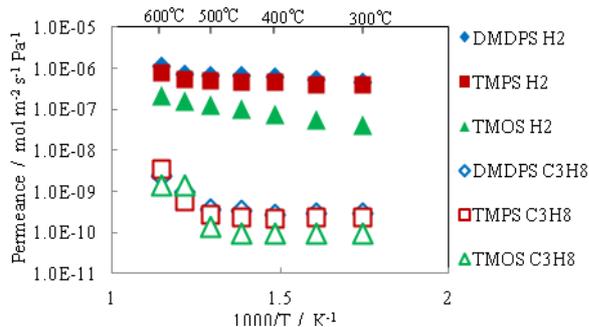


図3. DMDPS, TPMS, TMOS膜の水素およびC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>透過率の温度依存性  
(Closed: 水素, Open: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

##### (2)膜反応器の開発とプロパン脱水素反応の実施

開発した膜反応器の概略を図4に示す。

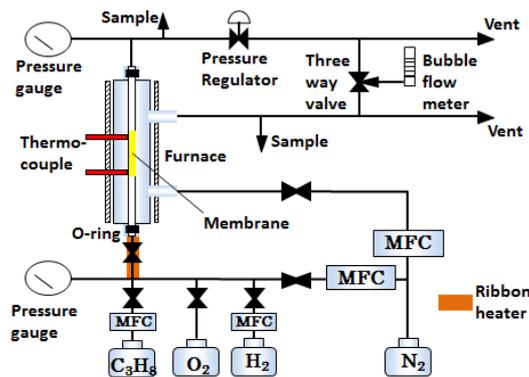


図4. プロパン脱水素膜反応器

Packed-bed型反応器とする場合は、膜部をSUS管に取り換えた。

3種類の膜を用いて作製した膜反応器、およびPacked-bed型反応器でプロパン脱水素膜反応を行ったときに、プロピレン収率の経時変化を図5に示す。TMOS膜の収率は15分で23.2%となり、転化率が500の平衡転化率17.4%を上回った。時間経過に従いC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>収率は低下したが、終始Packed-bed型より高い値が得られ、水素引き抜き効果による脱水素反応の促進が確認できた。

DMDPS膜とTPMS膜を用いた膜反応器では、TMOS膜と比べて高い水素透過率を有するにも関わらず、平衡シフトを確認するには至ら

なかった。この理由として、触媒活性の急激な低下が考えられる。Packed-bed型反応器と比較して、膜反応器の方がコーキング量が多いという結果を得ている。すなわち水素引き抜き効果が転化率の向上に寄与すると同時に、反応系中の水素分圧の低下を引き起こし触媒の活性低下の原因となったためと考えられる。

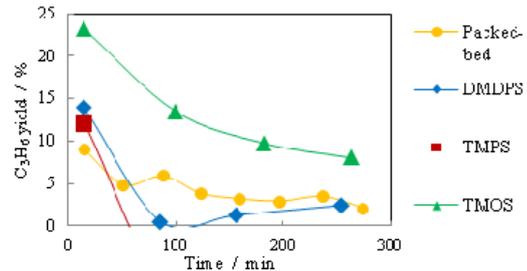


図5. プロピレン収率の経時変化

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

M. Seshimo, K. Akamatsu, A. Segawa, S. Nakao, Influence of toluene vapor on the H<sub>2</sub>-selective performance of dimethoxydiphenylsilane-derived silica membranes prepared by the chemical vapor deposition method, J. Membrane Sci., 査読有, 415-416, 51-56 (2012)

〔学会発表〕(計 10 件)

(招待講演) 赤松 憲樹, シリカ系水素分離膜開発の現状と課題, 第4回燃料電池関連技術分科会, 2013年9月12日, 三重県工業研究所

(Invited) Shin-ichi Nakao, H<sub>2</sub> permselective silica membranes prepared by chemical vapor deposition (CVD) and their applications for membrane reactors, 13<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes, 2014年7月6日~9日, Brisbane (Australia)

(Invited) Shin-ichi Nakao, H<sub>2</sub> permselective silica membranes prepared by chemical vapor deposition (CVD) and their applications for membrane reactors, 10<sup>th</sup> International Conference on Separation Science and Technology, 2014年10月31日~11月1日, Nara (Japan)

Kenta Sato, Kazuki Akamatsu, Satoshi Furuta, Shin-ichi Nakao, Development of multi-tube membrane module using silica membrane for hydrogen separation, The 1<sup>st</sup> Innovation Forum of Advanced Engineering and Education (IFAEE), 2014年11月1日~2日, Tokyo

(Japan)

Kenta Sato, Kazuki Akamatsu, Satoshi Furuta, Shin-ichi Nakao, Gas permeation property of multi-tube membrane module fabricated using silica membranes derived from dimethoxydiphenylsilane, The 13<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Technology (ISAT-13), 2014年11月13日～15日, Danang (Vietnam)

他5件

〔図書〕(計 2 件)

赤松 憲樹, 中尾 真一(分担執筆), 三恵社, ここまで来た膜分離プロセス 基礎から応用, 2014, 87-95

赤松 憲樹(分担執筆), S&T 出版, エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術, 2014, 65-71

〔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

[www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwb1051/](http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwb1051/)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

中尾 真一 (NAKAO, Shin-ichi )

工学院大学・先進工学部・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・先進工学部・准教授

研究者番号: 50451795

(3)連携研究者

なし