

水素吸蔵合金成型膜を用いる膜分離型反応器の 二酸化炭素水素化／アルカン脱水素反応特性

盛田 和行* 上村 芳三** 大角 義浩** 幡手 泰雄**

CO₂ HYDROGENATION / ALKANE DEHYDROGENATION BEHAVIORS OF A MEMBRANE
REACTOR USING HYDROGEN STORAGE

Kazuyuki MORITA, Yoshimitsu UEMURA, Yoshihiro OHZUNO, Yasuo HATATE

The purpose of this study is that a reactor bearing a catalytically active and hydrogen-permeating membrane made from a hydrogen storage alloy was designed and used for reduction of carbon dioxide to carbon monoxide and dehydrogenation of light alkanes at the each side of the membrane in the reactor.

In this study, carbon dioxide hydrogenation and light hydrocarbon dehydrogenation for the membrane separation reactor was carried out. Four kinds of alkane were tested for dehydrogenation / hydrogenation in each temperature. Dehydrogenation of propane / hydrogenation of carbon dioxide was carried out.

Keywords: hydrogen storage alloy, membrane separation reactor, hydrogenation, dehydrogenation,

1. 緒言

産業的な化学プロセスの効率の向上は、地球温暖化を防ぎ、限られた化石燃料を節約するために強く求められている。エネルギー効率が良く、コストに効果のある手法として膜をベースとしたシステムは多くの化学プロセスに必要不可欠な分離、精製の面で期待されている。また他方で、二酸化炭素と低級飽和炭化水素の化学原料と

しての利用は、「付加価値の高い物質への転化」という意味で工学的課題の一つである。二酸化炭素を飽和炭化水素と反応させようとする際の最大の問題点は、二酸化炭素による炭化水素の直接接触酸化（もしくは酸化脱水素）の困難さである。そこで、高い水素選択性と水素透過速度を兼ね備えた選択的水素透過型分離膜反応器により、二酸化炭素を酸化剤として利用し、併せて低級飽和炭化水素の脱水素によって付加価値を高めようとするものである。分離膜反応器の概略図を図-1に示す。

本研究では水素透過膜の両側で以下の2つの反応を実施する。

(1) 二酸化炭素を一酸化炭素等に還元(水素消費反応)

2004年8月31日受理

* 博士前期課程応用化学工学専攻

** 応用化学工学科

(2) 低級飽和炭化水素を脱水素(水素供給反応)

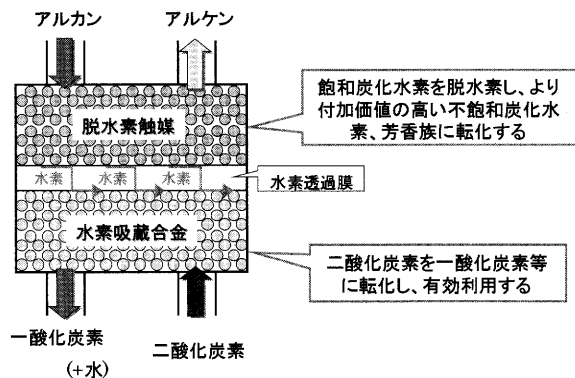


図-1 分離膜反応器の概略図

過去、二酸化炭素水素化/シクロヘキサン脱水素のサイクル反応において水素吸蔵合金 LaNi_5 が高い二酸化炭素からの一酸化炭素選択性を示したことから¹⁾、水素透過膜の材料として4種の水素吸蔵合金 LaNi_5 、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 、 CaNi_5 、 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ を選び、二酸化炭素還元触媒としての検討を行った²⁾。また、前回は、低級飽和炭化水素脱水素触媒の検討³⁾を行った。

今回は水素吸蔵合金分離膜反応器による各種炭化水素の脱水素⁴⁾、及び二酸化炭素水素化/プロパン脱水素の反応について検討を行ったので報告する。

2. 各種炭化水素の脱水素反応実験

2.1 膜調製

日本重化学工業(株)製の水素吸蔵合金 (LaNi_5 および CaNi_5) 100メッシュ全通粉末を振動ミル(CMT製TI-1000)でさらに微粉化し、無電解銅メッキ(奥野製薬株製メッ

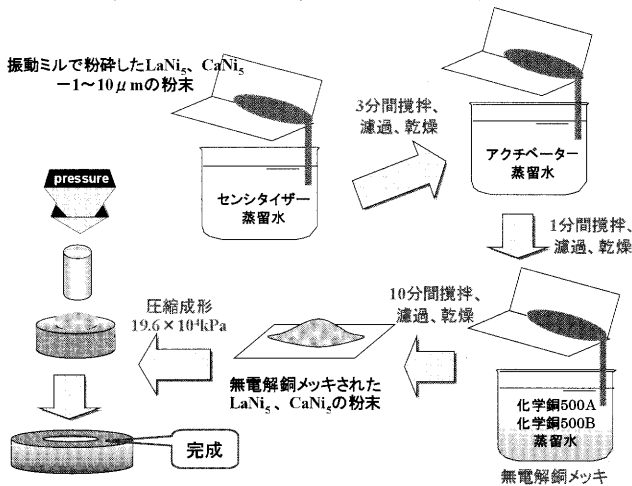


図-2 水素吸蔵合金成型膜の調製法

キ液を使用)を施した。こうして調製した銅メッキ水素吸蔵合金粉末をペレット成型器により真鍮リング(内径10mm、外径20mm)の内側に4ton/cm²で加圧成膜した(図-2)。銅メッキを施した理由は、加圧成膜を可能にするためである。膜部の質量は0.8g、厚みは1mmであった。

2.2 反応実験

内径18mmのステンレス鋼製反応装置(膜取り付け部のみ内径21mm)に前述の膜を取り付け(図-3)、反応実験を行った。反応器内にメタン、エタン、プロパンもしくはn-ブタンを流量40ml-NTP/min(希釈ガスAr160ml-NTP/min)で流通した。逆側のスイープガスとしては、Arを200ml-NTP/minで流通した。反応温度は573~823Kであった。また出口ガス組成はガスクロマトグラフで測定した。

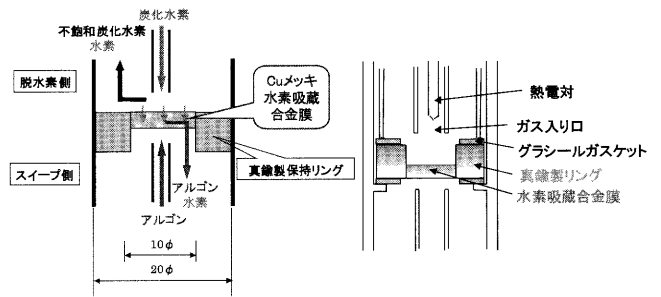


図-3 分離膜反応装置付近の模式図と膜取り付け部

3. 二酸化炭素水素化/プロパン脱水素反応実験

3.1 膜調製

調製法は2.1と同様であった。膜部の質量は0.4g、厚みは0.8mmであった。

3.2 触媒調製

脱水素触媒は、担体であるH-ZSM5(Si/Al比=50)にジニトロジアンミン[Pt(NO₂)₂(NH₃)₂]0.05g水溶液-Pt/mlを5wt%になるように含浸させ、120°Cで5時間蒸発乾固させた後、600°Cで5時間、空气中で焼成して、圧縮成型後、破碎、ふるい分けして調製した(0.85~1.68mm)。

3.3 反応実験

内径27mmのステンレス鋼製反応装置(膜取り付け部のみ内径30mm)に前述の膜を取り付け(図-4)、触媒を1g充填し、773Kにおいて反応実験を行った。反応器内にプロパンを流量40ml-NTP/min(希釈ガスAr160ml-NTP/min)で流通した。逆側のスイープガスとしては、Arを200ml-NTP/minで流通した。反応30min

後、Arの代わりにCO₂を200ml-NTP/minで流通した。また出口ガス組成はガスクロマトグラフで測定した。

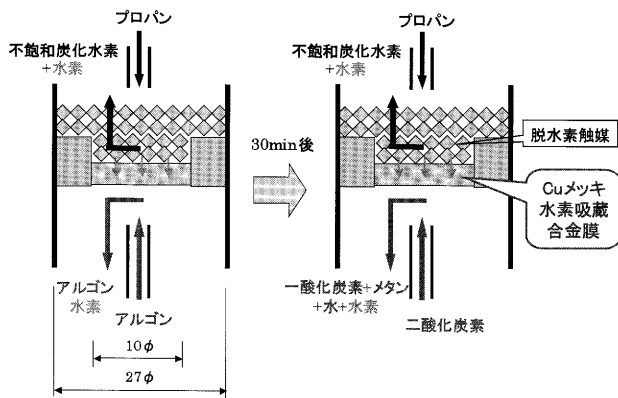


図-4 Pt触媒を充填した分離膜反応装置付近の模式図

れるNiがCaNi₅の方に多く含まれていることが上記の差の原因である可能性が高い。生成した水素がスイープ側に透過した分率は、15-40%程度で、膜による差は認められなかった。また、膜の物理的構造は、断面SEM像(図-6)から大差無いことがわかる。SEM像中の5-100マイクロメートルの粒子が水素吸蔵合金粒子であることはEPMAにより確認した。

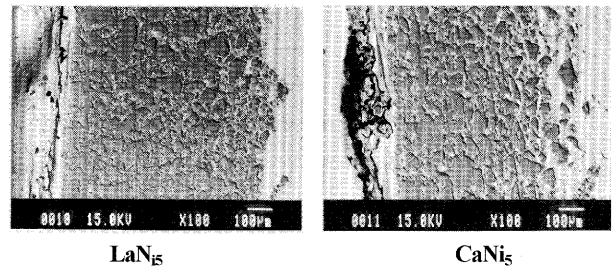


図-6 膜断面のSEM像

4. 結果及び考察

4.1 各種炭化水素の脱水素反応実験結果

生成物は、脱水素側においては、炭素状析出物と水素(不飽和炭化水素はトレース)、スイープ側においては水素であった。膜の活性種は合金中のニッケルと考えられ、脱水素能に選択性が無く、コークまで脱水素が進んだものと考えられる。図-6に各条件下での炭化水素転化率を示す。

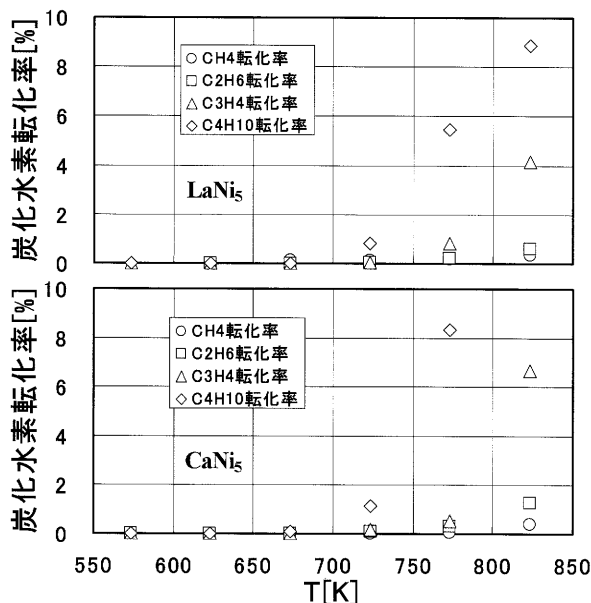


図-5 各種炭化水素の転化率

LaNi₅とCaNi₅を比較すると後者の方が高転化率を示す。同じ質量の膜を使っているため、触媒活性成分と考えら

このことから、反応をコークまで進行させずに、アルケンで止める方法が必要であり、以下のような項目が挙げられる。

- (1) 膜：膜材質の変更もしくは膜表面改質(金蒸着やアルカリ含浸)。
- (2) 反応場：炭化水素にCO₂や水蒸気を少量共存。

4.2 二酸化炭素水素化/プロパン脱水素反応実験結果

図-7に各条件下でのプロパン転化率、水素収率、および水素化側のCO収率を示す。

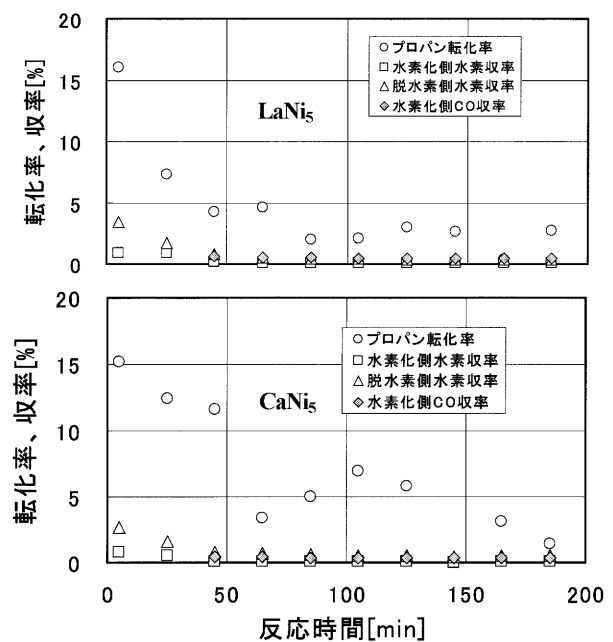


図-7 プロパン転化率、水素収率等の経時変化

生成した水素がスイープ側に透過した分率は、15-35%程度であった。プロパン転化率は反応初期には16%程度と高くなったが、その後3-5%程度まで低下した。

5. 結言

- 1) 脱水素反応はコークまで進行し、脱水素能に選択性が見られなかった。このため膜材質の変更等の検討が必要である。
- 2) Pt触媒を充填した場合、プロパン転化率は反応初期には16%程度と高くなったがコーキングによって膜の崩壊が起こった。
- 3) 反応をコークまで進行させずに、アルケンで止める方法が必要であり、膜材質の変更または膜表面改質（金蒸着やアルカリ含浸）、炭化水素にCO₂や水蒸気を少量共存させる等の対策を行う必要がある。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費（特定領域B）13126219の経済的援助を受けました。ここに記して謝意を表します。

引用文献

- 1) 上村芳三,若松繁樹,大角泰章,幡手泰雄, LaNi₅ を触媒ならびに水素吸蔵材として利用する接触的シクロヘキサン脱水素／二酸化炭素水素化サイクル反応操作に関する研究 ―分離膜型反応器の基礎的検討―, 鹿児島大学工学部研究報告, No.35, 53-59 (1993)
- 2) 上村芳三、盛田和行、大角義浩、幡手泰雄、化学工学会第 68 年会研究発表講演要旨集、D304 (2003)
- 3) 盛田和行、上村芳三、大角義浩、幡手泰雄、化学工学会第 36 秋季大会研究発表講演要旨集、T1A05 (2003)
- 4) 盛田和行、上村芳三、大角義浩、幡手泰雄、化学工学会第 69 年会研究発表講演要旨集、N315 (2004)