

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 -

上村 芳三・若松 繁樹・大角 泰章*・幡手 泰雄
 (受理 平成5年5月31日)

CYCLIC OPERATION OF CATALYTIC CYCLOHEXANE DEHYDROGENATION/
 CARBON DIOXIDE HYDROGENATION USING LaNi₅ AS A CATALYST AND
 AS A HYDROGEN RESERVOIR
 - A FUNDAMENTAL STUDY FOR MEMBRANE SEPARATION REACTOR -

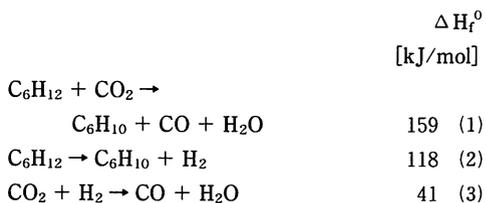
Yoshimitsu UEMURA, Shigeki WAKAMATSU, Yasuaki OSUMI,
 and Yasuo HATATE

Cyclic operation experiments of catalytic cyclohexane dehydrogenation/carbon dioxide hydrogenation were carried out using LaNi₅ Particles as a catalyst and as a hydrogen reservoir. The final purpose of this study is to develop a membrane separation-type catalytic reactor. Five kinds of LaNi₅ particles ranging from 10 to 725 μm in mean diameter were used. After a 30 minute activation of LaNi₅ using hydrogen at 673 K, carbon dioxide and cyclohexane were allowed to flow through the LaNi₅ particle bed for each 30 minutes at 673 K, alternatively. The cycle recurred 4 times. The total time of the whole operation, therefore, was 4 hours. In the case of cyclohexane feed, cyclohexene, benzene and hydrogen were detected as products. Cyclohexane conversion increased with decreasing the mean diameter of LaNi₅, i.e., with increasing external surface area per unit mass of alloy. In the case of carbon dioxide feed, carbon monoxide was formed. Hydrogen also was detected in the outlet gas. Carbon monoxide yield also increased with decreasing the mean diameter of LaNi₅. To determine the amount of hydrogen in LaNi₅ available for carbon dioxide reduction, carbon dioxide was allowed to flow through the alloy bed until the carbon monoxide yield reached zero at 643, 653, 663 and 673 K, respectively.

緒 言

水素吸蔵合金とは選択的且つ可逆的に水素を吸蔵(発熱)／放出(吸熱)する特徴を有する一群の合金を指し、その代表的なものの一つとしてLaNi₅が挙げられる。本合金は、その特性から、水素の分離精製、貯蔵、利用(ヒートポンプ等)といった広範囲の応用が可能な素材であり¹⁾、その利用及び特性の向上に関する研究が盛んになりつつある²⁻⁵⁾。本研究は、水素吸蔵合金膜を利用した分離膜型接触反応操作の検討を

行うことを目的とする。分離膜を利用した接触反応としては、以下のようなものを採用した。



我々は、すでに二酸化炭素の有効利用を目的として

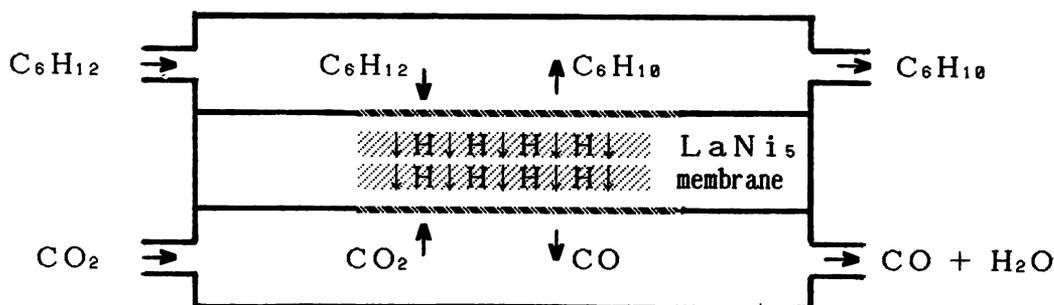


Fig. 1 Schematic diagram of membrane separation type reactor

(1)式に有効な触媒の探索とそのメカニズムの検討を行ってきている⁶⁻⁹⁾。この反応(1)を、シクロヘキサン脱水素と二酸化炭素水素化との2段に分けて実施すれば、(2)及び(3)式のようにになる。(1)の反応を(2)と(3)のように分離膜を隔てて別々に実施する場合、メリットとしては以下のようなものがある。

- ① 平衡の制約の軽減
 - ② 生成物の分離が不要
 - ③ 反応が単純化されるので有効な触媒がみつけれ
- Fig. 1 に、分離膜を隔てて(2)及び(3)の反応を実施する場合の概念図を示す。

本研究の最終的目標は、以上のような認識に基づき、Fig. 1 に示すような水素吸蔵合金を利用した分離膜型接触反応器を開発しようとするものである。本論文においては、その第一段階として、水素吸蔵合金粒子の固定層を用いて、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基礎的検討を行った。即ち、本サイクル反応が実際に進行することを確認し、且つ、操作因子に関するデータを解析すれば、分離膜型反応器の設計を極めて容易に行うことができ

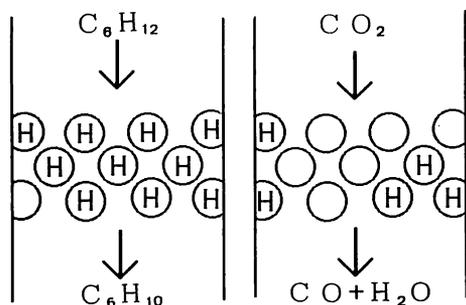


Fig. 2 Schematic diagram of cyclic operation type reactor

る。その概念図をFig. 2 に示す。

1. 実験

1.1 試料の調製

水素吸蔵合金としては、 LaNi_5 を使用した。反応実験用試料として、Table 1 に示すような粒子径の異なる5種類の LaNi_5 を調製した。粒子径が最も小さい $10\ \mu\text{m}$ のものを除いて、乳鉢で碎き、ふるいに分けることにより調製した。 $10\ \mu\text{m}$ の試料は、 $50.5\ \mu\text{m}$ の LaNi_5 を20サイクルの水素吸蔵/放出処理により粉化させて調製した。以上のようにして調製した合金粒子は、サンプル瓶に入れ、真空デシケーター中に保存した。

Table 1 LaNi_5 particles used

Average diameter [μm]	Openings of sieves used [μm]
10(*)	—
29	20-38
50.5	38-63
94	63-125
725	600-850

*: This sample was prepared by hydrogen absorption/desorption of 20 cycles using $50.5\ \mu\text{m}$ LaNi_5 . The size was estimated by SEM photographs inspection.

1.2 実験装置と実験方法

1.2.1 実験装置

Fig. 3 に反応実験に使用した装置図を示す。 LaNi_5 を固定層触媒として使用する常圧流通型反応装置である。反応管としては、中央部に触媒支持のガラス多孔板を備えた内径 10mm リパイレックス管を使用した。水

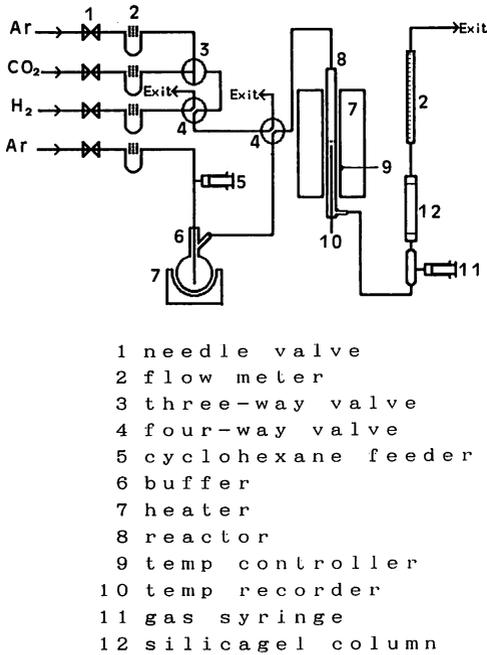


Fig. 3 Schematic diagram of experimental setup used

素, 二酸化炭素, シクロヘキサンを反応管に別々に供給できるようにガス供給配管を組み立てた。

1. 2. 2 サンプル反応実験

通常のサイクル反応実験の手順を以下に記述する。反応温度はすべて673Kであり, Table 1に示した5種類のLaNi₅試料を使用した。

- (1) 試料 (LaNi₅1.0 g) を反応器に充填
- (2) 水素ガス (50cm³/min) 流通した, 673Kまで昇温し, 同温度で30分間活性化
- (3) 反応管流入ガスを二酸化炭素/アルゴン混合ガス (CO₂分圧13.2 kPa) に切り替え, 30分間保持
- (4) 反応管流入ガスをシクロヘキサン/アルゴン混合ガス (シクロヘキサン分圧1.3kPa) に切り替え30分間保持
- (5) (3)及び(4)を繰り返す。

以上の操作のフローチャートをFig. 4に示す。出口ガスは, ガスクロマトグラフにより分析した。

1. 2. 3 利用可能水素量測定実験

前述のサイクル反応実験においては, シクロヘキサン脱水素の間にLaNi₅に吸蔵された水素を次に導入される二酸化炭素の水素化に利用している。そこで, シクロヘキサン脱水素の間に吸蔵され, 且つ, 次の操作

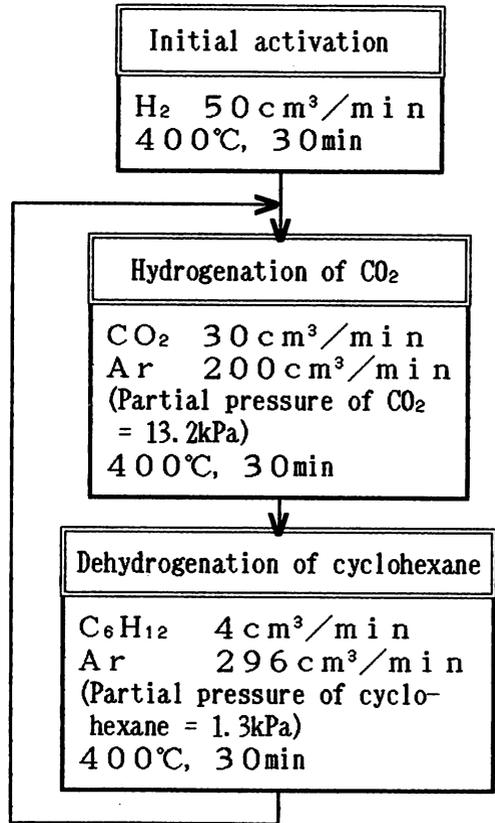


Fig. 4 Typical procedure of reaction experiment

である二酸化炭素還元を利用できる水素の総量を測定するため, 以下のような実験を行った。なお, LaNi₅は10μmのもののみを使用し, 反応温度は643, 653, 663及び673Kであった。

- (1) 試料 (LaNi₅1.0 g) を反応器に充填
- (2) 水素ガス (50cm³/min) 流通下, 673Kまで昇温し, 同温度で30分間活性化
- (3) 水素ガス (50cm³/min) 流通した, 温度を所定反応温度まで降温
- (4) 反応管流入ガスを二酸化炭素/アルゴン混合ガス (CO₂分圧13.2kPa) に切り替え, 30分間保持
- (5) 反応管流入ガスをシクロヘキサン/アルゴン混合ガス (シクロヘキサン分圧1.3kPa) に切り替え30分間保持
- (6) 反応管流入ガスを二酸化炭素/アルゴン混合ガス (CO₂分圧13.2kPa) に切り替え, 出口ガス中に一酸化炭素が検出されなくなるまで同条件におい

て実験継続

なお、643及び653Kの実験、663及び673Kの実験はそれぞれ同一充填試料を用い、連続して行った。

2. 結果と考察

2.1 サイクル反応実験

シクロヘキサン脱水素/二酸化炭素化サイクル反応実験の結果をFig. 5 から 9 に示す。これらすべての図において縦軸は出口ガス組成もしくはそれから算出される転化率及び収率である。横軸はプロセス時間であり、水素活性化処理を終了し、第1回目の二酸化炭素導入を開始した時をゼロ時間としている。図の上部に示すCO₂もしくはCAの記号は、その時間帯においてそれぞれ二酸化炭素もしくはシクロヘキサンが

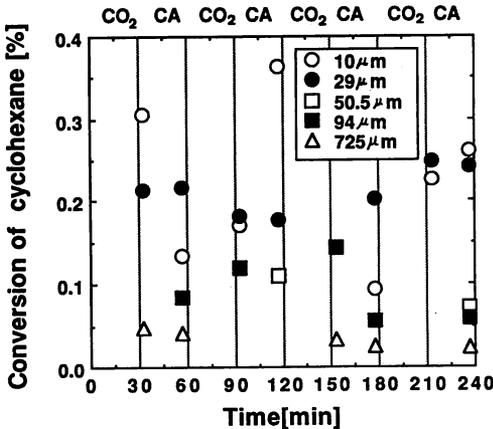


Fig. 5 Conversion of cyclohexane

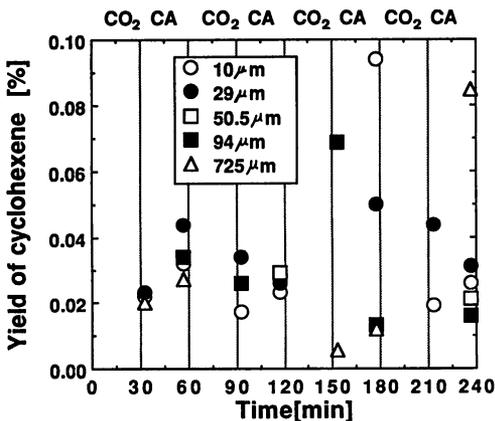


Fig. 6 Yield of cyclohexene

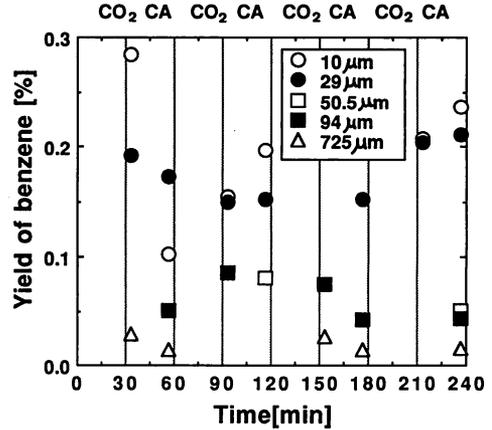


Fig. 7 Yield of benzene

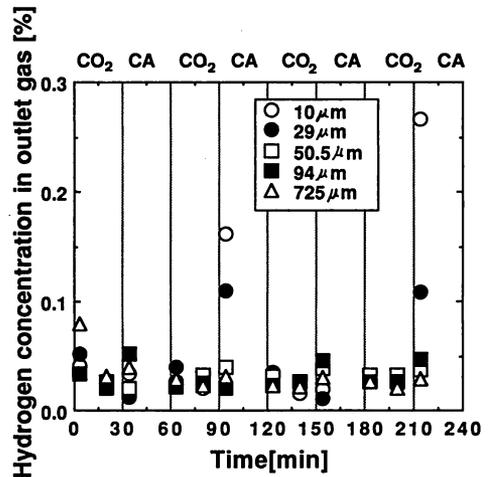


Fig. 8 Hydrogen concentration in outlet gas

触媒層に流通していたことを示す。異なる粒子径のLaNi₅を用いた実験を別々のキーマークで示す。

Fig. 5 から 7 には、シクロヘキサン導入時のシクロヘキサン転化率、シクロヘキセン及びベンゼン収率を示している。導入ガス切り替え点付近での急激な反応応答変化と分析頻度が多くとれなかったという制約のため、厳密な議論を行うには困難なデータであるが、以下の傾向が読み取れる。シクロヘキサン転化率は、合金粒子径が小さいほど、即ち、合金単位質量あたりの外表面積が大きいほど大きい。また、サイクル数を経ても、活性劣化はほとんど認められない。

Fig. 8 に出口ガス中の水素濃度を示す。“CO₂”期、

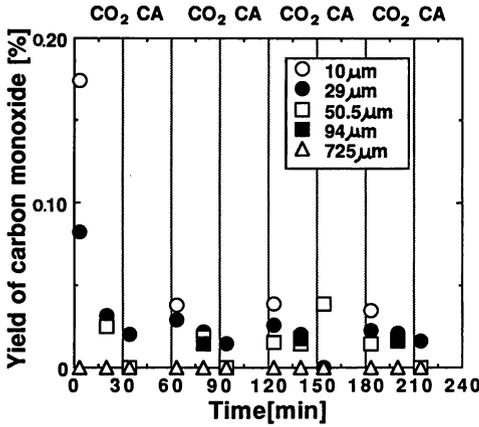


Fig. 9 Yield of carbon monoxide

“CA” 期を問わず0.03%程度の水素が流出している。“CO₂” 期においても水素が検出されたという事実は、二酸化炭素雰囲気下でも合金内部から表面に移動する水素のうちすべてが二酸化炭素に補捉されるのではないことを意味している。

Fig. 9 に二酸化炭素導入時の一酸化炭素収率を示す。シクロヘキサン導入を意味する“CA” 期においても一酸化炭素の生成が認められる。これは、LaNi₅ 表面からの一酸化炭素の脱離速度が比較的遅く、“CO₂” 期に合金表面で生成した一酸化炭素が脱離し続けるからと考えられる。二酸化炭素を供給していない“CA” 期において一酸化炭素収率を計算するのは厳密には誤りであるが、便宜上“CO₂” 期の条件で算出・プロットした。第1サイクルの“CO₂” 期においてのみ一酸化炭素収率が高いのは、主として直前まで供給されていた純水素の効果であると考えられる。今回使用した中で粒子径が最も大きな725 μm のLaNi₅ を使用した場合、一酸化炭素の生成が認められなかった。Fig. 5 から8 に示された結果からは、本試料を用いた場合でもシクロヘキサンの脱水素は起こっており、また、その転化率が他の試料の場合に比べて極端に小さいとは言えない。即ち、LaNi₅ 内部からの水素供給は保証されていると考えられる。従って、シクロヘキサン脱水素と二酸化炭素還元活性サイトは異なり、二酸化炭素還元サイトはメカノケミカルな影響に敏感であることが示唆される。725 μm より小さな試料に関しては、一酸化炭素収率はLaNi₅ 粒子径が小さくなるほど増加するという、シクロヘキサン転化率と同様の傾向がみられる。

2.2 利用可能水素量測定実験

Fig. 10 に、30分間のシクロヘキサン脱水素後、一酸化炭素が検出されなくなるまで二酸化炭素を流通させ続けた実験の結果を示す。縦軸は、一酸化炭素収率、横軸はプロセス時間（シクロヘキサンから二酸化炭素に切り替えた時をゼロとする）である。図中に示した収率を時間で積分した値（収率を流量に換算する必要があるが）は、生成した一酸化炭素の総量を意味する。モル数単位のこの値を2倍すれば、その際利用された水素原子（LaNi₅ 内部から供給されると考えられる）の総モル数が得られる。この計算結果を Table 2 にまとめて示す。シクロヘキサン脱水素を90分間行った場合、利用可能水素量（データ1行目）は、30分間の水素量（2行目）より少ない。実験温度（673 K）におけるLaNi₅ の水素解離圧は10 MPa をはるかに上回っていることから、LaNi₅ 中の水素濃度はシクロヘキサン脱水素の比較的早い時期に飽和してしまうためと考えられる。実際、解離圧以上での飽和状態であるLaNi₅H₆ の状態で吸蔵されている水素濃度で利用可能水素を割った値（Table 1 際右列）は、極めて小さな値を示している。従って、温度依存性を検討する実験においては、シクロヘキサン脱水素30分間を採用した。Table 1 に示すように、利用可能水素は、シクロヘキサン脱水素時の温度が高いほど大きい。そこでこれらの値を Fig. 11 にアレニウスプロットした。最も低温側の一点は信頼性が低いのではなくして活性化エネルギーを算出したところ336 kJ/mol であった。この活性化エネルギーに関わる速度過程には、シクロヘキサン脱水素速度が大きく寄与しているが、それに続く二

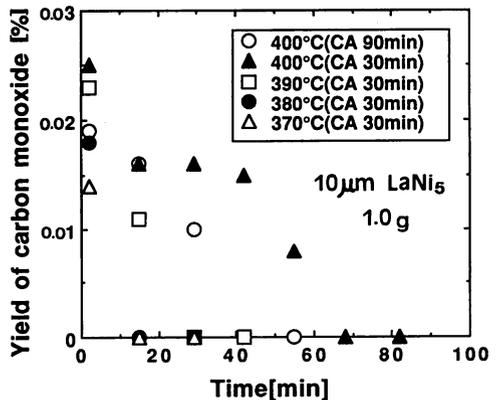


Fig. 10 Yield of carbon monoxide as a function of temperature

Table 2 Summary of transient hydrogenation of carbon dioxide on LaNi₅ using hydrogen absorbed in LaNi₅ during cyclohexane pretreatment

Cyclohexane pretreatment (*1)		Transient hydrogenation of CO ₂ (*2)	Integrated amount of		(Integrated amount of H atom supplied)/
temp. [K]	time [min]	temp. [K]	CO ₂ on LaNi ₅ × 10 ⁷ (*3) [mol]	H atom supplied from LaNi ₅ to reduce CO ₂ × 10 ⁷ [mol]	(H atom capacity of 1.0g LaNi ₅) [-]
673	90	673	7.8	15.7	11.3 × 10 ⁻⁵
673	30	673	12.0	24.1	17.4 × 10 ⁻⁵
663	30	663	5.0	10.0	7.2 × 10 ⁻⁵
653	30	653	2.0	4.0	2.9 × 10 ⁻⁵
643	30	643	1.5	3.0	2.2 × 10 ⁻⁵

1.0g of LaNi₅ (10 μm) was used in all experiments.

* 1 : Partial Pressure of cyclohexane = 1.3kPa, Ar balance, Total flow rate = 230cm³(NTP)/min

* 2 : Partial pressure of CO₂ = 13.2kPa, Ar balance, Total flow rate = 300cm³(NTP)/min

* 3 : Calculated from the results illustrated in Fig. 8

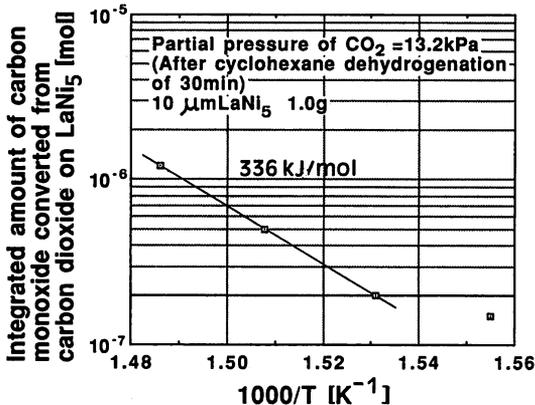


Fig.11 Integrated amount of carbon monoxide converted from carbon dioxide on LaNi₅ as a function of temperature

酸化炭素水素化速度や水素の漏れ出し速度にも関係している量である。より厳密な議論には、データの蓄積とすべての速度過程に関するモデルの構築が不可欠である。

結 言

- 1) 本研究の実験条件において、LaNi₅粒子固定層中でシクロヘキサンが脱水素されてシクロヘキセン及びベンゼンが生成することが判明した。
- 2) 本研究の実験条件において、LaNi₅粒子固定層中で二酸化炭素が水素化されて一酸化炭素が生成す

ることが判明した。

- 3) 脱水素/水素化の速度は合金の粒径が小さいほど大きくなり、サイクル数を重ねても殆ど変化しなかった。
- 4) LaNi₅上のシクロヘキサン脱水素サイトと二酸化炭素還元サイトとは異なる可能性が大きく、二酸化炭素還元サイトはメカノケミカルな影響に敏感であることが示唆された。
- 5) シクロヘキサン脱水素時にLaNi₅中に移行し、且つ二酸化炭素還元を利用可能な水素の量は、シクロヘキサン脱水素時の温度が高いほど多かった。

引用文献

- 1) 大角泰章：“水素吸蔵合金の話”，アグネ技術センター(1990)。
- 2) Skelton, L: Surface and Coatings Technology, 28, 405(1986)。
- 3) Ishikawa, H., K.Oguro, A.Kato, H.Suzuki and E.Ishii: Journal of Less-Common Metals, 107, 105(1985)。
- 4) Uemura, Y., R.Yasutsune and Y.Hatate: J.Chem. Eng. Japan, 24(3), 377(1991)。
- 5) 上村芳三, 烏丸隆二, 幡手泰雄: 化学工学論文集, 18(3), 322(1992)。
- 6) 上村芳三, 木山博彦, 幡手泰雄: 鹿児島大学工学部研究報告, No.34, 65-68(1992)。
- 7) 上村芳三, 木山博彦, 幡手泰雄: 化学工学会第25回秋季大会講演要旨集, C121, 第1分冊.p.61

(1992).

- 8) KIYAMA, H., YUEMURA and Y.HATATE:
Proceedings for the Fifth Students Symposium
on Chemical Engineering, Kyushu-Cungnam,
A36-1- A36-4 (1992).
- 9) 上村芳三, 木山博彦, 幡手泰雄：化学工学会第58
年会講演要旨集, F206 p.52 (1993).