

水素の長期間貯蔵・長距離輸送に利用する 排熱駆動デカリン脱水素芳香族化触媒の特質

程島 真哉、齊藤 泰和

東京理科大学工学部

〒 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Characteristics of Decalin Dehydrogenation-aromatization Catalyst Driven by Waste Heats for Long-term Storage and Long-distance Transportation of Hydrogen

Shinya HODOSHIMA and Yasukazu SAITO

Science University of Tokyo, Faculty of Engineering

1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

Important roles of hydrogen as energy resources of fuel cells and combustion turbines or chemical reagents for reducing carbon dioxide exhausted from factories prompted us technology developments for long-term storage and long-distance transportation of hydrogen, where the decalin / naphthalene pair was adopted as an effective hydrogen carrier. Under boiling and refluxing conditions, catalytic dehydrogenation-aromatization of decalin under mild reaction conditions was accomplished efficiently with carbon-supported metal catalysts in liquid-film states. An equilibrium-exceeding one-path conversion (24.6 % > 1.2 % at 210°C) was attained due to superheated catalytic active sites.

1. 緒言

水素は燃料電池や燃焼発電のエネルギー源として、あるいは排出二酸化炭素の再資源化のための水素化剤など様々な用途があり、需要のある時点・地点で任意かつ大量に水素を供給する技術が必要とされている。そのための貯蔵・輸送媒体としては、(1) 高い水素貯蔵密度 (2) 低い所要エネルギー (3) 安価・安全の三特性をバランス良く備えていることが望ましい。ユーロケベック計画 [1] や WE-NET 計画 [2] では液体水素が提案されているが、ナフタレンの水素化が既に完成された触媒反応プロセス [3] であることから、本研究で提案するデカリン脱水素・ナフタレン水素化反応対を利用した水素の長期間貯蔵・長距離輸送システムは、200°C程度 排熱を用いてデカリンから効率良く脱水素する技術さえ開発されれば、蒸気圧の低い、多量の取り扱いにも向いた貯蔵・輸送媒体となり、脱水素・水素化両反応を組み合わせることによって、需要地と供給地とを結ぶ新しい水素エネルギーの海上輸送システムが構築されることになる (図 1)。

本研究では、沸騰還流条件下、デカリン脱水素芳香族化活性の高い炭素担持白金系触媒 [4] を液膜状態に置き、最適反応条件を確立するとともに、液膜状態にある炭素担持白金系触媒の特質を明らかにすべく種々の角度から検討し、重要な知見が得られたので、ここに報告する。

2. 実験

2-1. 触媒調製

あらかじめ塩基水溶液による前処理 [5] を施すことによって、マイクロ細孔内での OH⁻ 配位子交換能を高めた高表面積活性炭 (関西熱化学(株)製、KOH 賦活、BET 比表面積 3100 m²/g、平均細孔径 2 nm) に K₂PtCl₄ 水溶液あるいは K₂PtCl₄-H₂IrCl₆ 混合水溶液を 48 時間含浸させた後、NaBH₄ 水溶液で加熱還元 (90°C) して炭素担持 Pt 触媒および Pt-Ir 複合金属触媒 (5 wt-metal%、仕込み混合モル比 Pt/Ir = 4) を調製した。

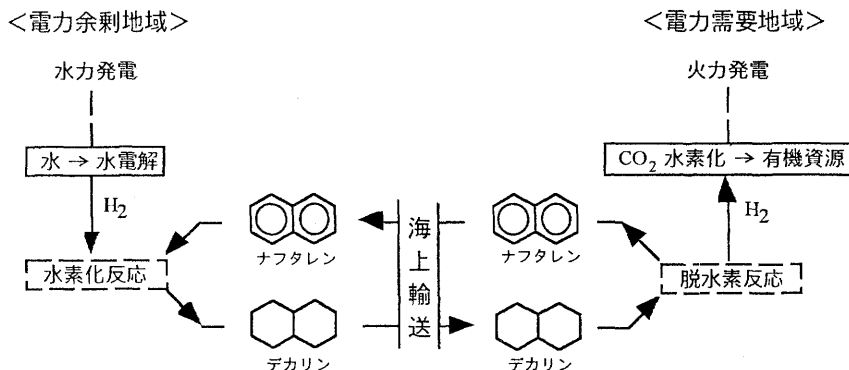


図1 デカリン / ナフタレン系水素の海上輸送による排出二酸化炭素の還元処理システム

2-2. 炭素担持白金触媒を用いたデカリン脱水素芳香族化反応の解析

デカリン脱水素芳香族化触媒反応は図2に示す回分式液相脱水素反応装置を用いて行った。まず所定量の炭素担持白金触媒を反応容器に取り、窒素雰囲気下で種々の液量のデカリンを加え、外部加熱温度 210°C、冷却温度 5°Cの沸騰還流条件を課して、生成する水素を 2.5 時間、15 分毎に容量追跡することにより水素生成量（触媒活性）を評価した [6]。

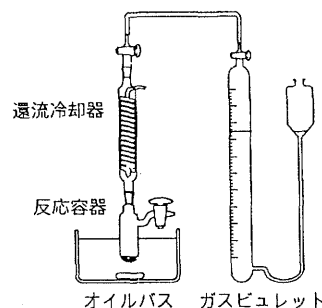


図2 回分式液相脱水素触媒反応装置

デカリンの蒸発速度は次の方法で求めた。まず出口外部を保温して全ての気体が蒸発排出されるようにした反応容器に触媒担体である活性炭を所定量取り、種々の液量のデカリンに触媒反応のときと同じ沸騰還流条件を課し、外部で還流冷却してビュレットに集めたデカリンの凝縮量を測定した。また、蒸発速度と水素生成速度とからワンパス転化率を算出し、触媒の浸漬状態との関係を調べた。さらに、炭素担持金属触媒層に温度計を直接挿入することによりデカリン液量と触媒層温度との関係を求めた。

3. 結果及び考察

3-1. 液膜状態にある炭素担持白金系触媒の特性

所定量の炭素担持白金触媒に対してデカリンの液量を 2.0, 3.0, 4.0, 10 ml と変化させ、沸騰還流条件下で脱水素反応を行った場合における水素生成は図3のような経時変化を示した。基質液量 2.0 ml の場合は触媒表面の大部分が乾き、わずかに湿った部分が残る

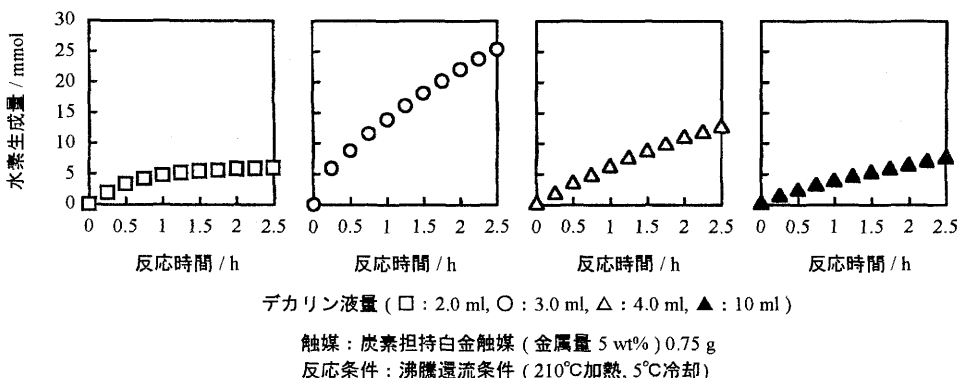
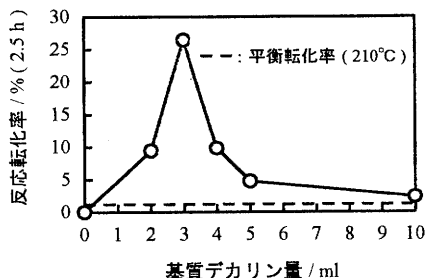


図3 炭素担持白金触媒のデカリン脱水素活性と基質デカリン量の関係

程度であった。これに対し基質液量が 4.0 ml の場合はもとより 10 ml の場合も、触媒は終始溶液に懸濁した状態であった。反応時間の経過とともに基質溶液は反応容器のデッドスペースへ蒸発する。反応開始後約 1.5 時間で触媒表面はほぼ全部乾いてしまう 2.0 ml では、デカリンの還流供給量が低下するにつれ、水素生成量は頭打ちになったと考えられる。他方、基質液量が多過ぎても水素生成量は少量にとどまった。デカリン液量が 3.0 ml の場合、触媒が基質溶液でようやく湿潤したいわゆる液膜状態 [7]となり、このとき水素生成量は最大となった。デカリン液量と 2.5 時間反応後の転化率は図 4 に示すような関係となり、液膜状態において著しく高い転化率が得られた。

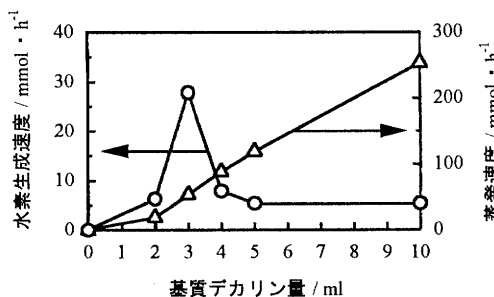
デカリンの蒸発速度は基質液量が少ない程小さくなり (図 5)、デカリン脱水素芳香族化反応転化率を有利にする。

触媒反応においてワンパス転化率 [7]は一般に、反



触媒：炭素担持白金触媒 (金属量 5 wt%) 0.75 g
 反応条件：沸騰還流加熱 (210°C加熱, 5°C冷却)

図4 炭素担持白金触媒のデカリン脱水素芳香族化反応転化率と基質デカリン量の関係



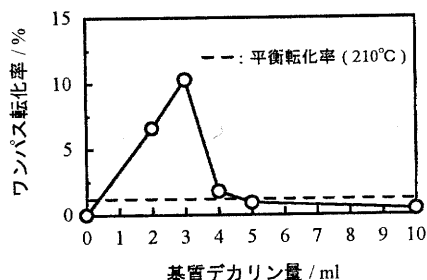
触媒：炭素担持白金触媒 (金属量 5 wt%) 0.75 g
 反応条件：沸騰還流加熱 (210°C加熱, 5°C冷却)
 蒸発速度：凝縮速度 (冷却温度 5°C, 還流量追跡)

図5 水素生成速度およびデカリンの蒸発速度と基質デカリン量の関係

応容器に基質を連続的に供給し、排出される全成分と供給基質との対比から求められる。本研究では回分式の液相触媒反応器を用いて、炭素担体について同じ沸騰還流条件で求めた基質供給速度に相当するデカリンの蒸発速度と、水素生成量の経時変化から求めた初期反応速度を用いて、反応初期段階におけるワンパス転化率を算出した。

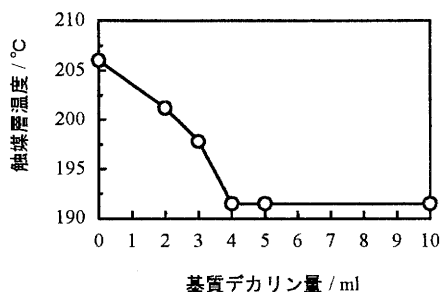
反応初期でのワンパス転化率も液膜状態 (3.0 ml) において最大値を与え、本研究で採用した外部加熱源温度 210°Cにおける平衡転化率 1.2 %の値を大きく越えていることが明らかとなった (図6)。

所定量の炭素担持白金触媒に対して、デカリンの液量を変化させた場合の触媒層の温度変化は図 7 のようになり、懸濁状態では触媒層温度は基質デカリン溶液の沸点に等しく、液膜状態では基質の沸点と外部加熱温度の中間の温度を示すことがわかった。



触媒：炭素担持白金触媒 (金属量 5 wt%) 0.75 g
 反応条件：沸騰還流加熱 (210°C加熱, 5°C冷却)
 蒸発速度：凝縮速度 (冷却温度 5°C, 還流量追跡)

図6 デカリン脱水素芳香族化触媒反応におけるワンパス転化率と基質デカリン量の関係



触媒：炭素担持白金触媒 (金属量 5 wt%) 0.75 g
 反応条件：沸騰還流加熱 (210°C加熱, 5°C冷却)

図7 懸濁状態・液膜状態および固気相接触状態にある炭素担持白金触媒層の温度と基質デカリン量の関係

表 1 デカリン脱水素芳香族化反応における
反応速度定数と吸着阻害定数

	液膜状態	懸濁状態
触媒量 / 基質液量比 (g / ml)	0.75 / 3.0	0.75 / 10
反応速度定数 k (mmol / h) *	27.8	5.4
吸着阻害定数 K (ml / mmol) *	2.1	10.9

触媒：炭素担持白金触媒 (5 wt-metal%) 0.75 g
 反応条件：沸騰還流加熱 (210°C加熱, 5°C冷却)

* ラングミュア型反応速度式より算出：
 $v = k / (1 + K [\text{生成物}])$
 $\therefore 1/v = 1/k + (K/k) \cdot [\text{生成物}]$

液膜状態における反応器壁～触媒層～基質溶液間の温度勾配を模式的に示すと図 8 のようになる。触媒層温度が外部加熱温度と基質の沸点の中間の値を示すのは炭素担体が反応容器内壁に直接接触するため、このとき触媒活性サイトの温度は過熱 (スーパーヒート) [8]の状態にある。

3-2. 液膜状態にある脱水素触媒の転化率解析

以下に示すラングミュア型速度式 [7,9]による解析は、本反応についても転化率 0～32.0 mol%の範囲でよく成立していた。

$$v = k / (1 + K [\text{ナフタレン}])$$

v : 反応速度 [mmol / h]

k : 反応速度定数 [mmol / h]

K : ナフタレン吸着阻害定数 [ml / mmol]

このラングミュア型速度式による解析から得た反応速度定数 k と吸着阻害定数 K とを液膜状態 (3.0 ml)

と懸濁状態 (10 ml) について表 1 に対比して示す。液膜状態においては、懸濁状態よりはるかに大きな反応速度定数 k と小さな吸着阻害定数 K を与えることがわかった。

液膜状態において高い脱水素触媒活性が発現する要因としては、次の二つが考えられる。まず第一に挙げられるのは触媒顆粒が過熱 (スーパーヒート) され、活性サイト温度 (反応温度) が高くなって、活性化エネルギーの大きい吸熱反応が有利に進行することである。活性サイト温度が高くなるとそれだけ反応速度定数 k は大きくなる。それに加えて第二には、過熱触媒表面と液相沸点との間に温度勾配が生じて触媒表面からの生成物吸着種 (ナフタレン) の脱離が促進されるという、性格の異なるもう一つの要因が挙げられる。生成ナフタレンの触媒表面への吸着は発熱過程であるから、触媒表面温度が高い程、生成ナフタレンの脱離は容易となり、吸着阻害定数 (吸着平衡定数) K は小さくなる。つまり生成物吸着種による反応阻害が抑えられることになる。

また、図 6 に示したように、ワンパス転化率は液膜状態において最大値を示し、平衡転化率 1.2 % を大きく越える 10.3 % という値が達成された。沸点よりも高温に過熱された触媒表面の活性サイトから生成物吸着種の脱離が促進される液膜状態では、液相の厚さが極めて薄いために、気泡中の気相組成と溶液バルクの液相組成の間で平衡を成立させるだけの時間的余裕なしに、気泡は液相 (液膜) を通過し、生成物リッチな状態を保ったまま気泡が蒸気相へと放出される。この場合、同じ触媒活性サイトで起きる温度勾配によ

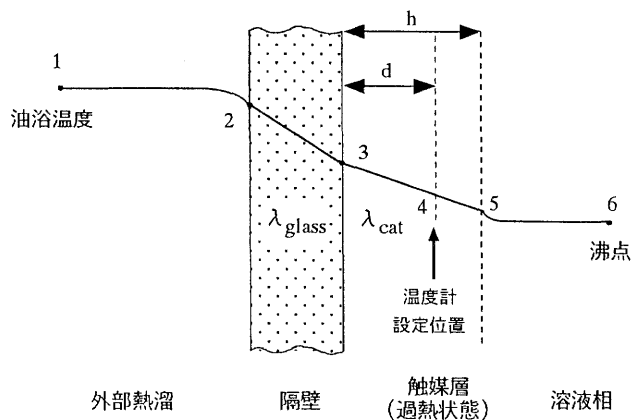


図 8 液膜状態における反応器壁～触媒層～基質溶液間の温度勾配

る熱移動と、生成物吸着種の物質移動という不可逆過程どうしが熱力学的にカップリングしていると考えられる。

3-3. デカリン脱水素芳香族化触媒反応における熱利用率とエクセルギー変換効率

液膜状態 (3.0 ml) と懸濁状態 (10 ml) にある触媒のデカリン脱水素芳香族化反応を例として、熱エネルギーを化学エネルギーに変換する際の熱利用ならびにエクセルギー変換の効率を検討した。

ここで、熱利用率 α とは反応熱 Q_{react} と蒸発熱 Q_{evap} とに変わる脱水素反応器への供給熱 Q_L のうち、反応熱に割り振られる割合を示している。

$$\alpha = Q_{\text{react}} / Q_L = Q_{\text{react}} / (Q_{\text{react}} + Q_{\text{evap}})$$

エクセルギー変換効率 η_ϵ とは、脱水素反応器への供給熱 Q_L が持つエクセルギー $Q_L (1 - T_0 / T_L)$ を、回収可能な化学エネルギー ΔG° に変換する効率のことを示す。また、基質の無駄な蒸発が避けられない分、1 より小さい。

$$\eta_\epsilon = \Delta G^\circ / Q_L (1 - T_0 / T_L) = \alpha (1 - T_C / T_{\text{turn}}) / (1 - T_C / T_L)$$

なお、ここでは、 $T_0 = 25^\circ\text{C}$ (環境温度)、 $T_C = 5^\circ\text{C}$ (還流冷却温度)、 $T_L = 210^\circ\text{C}$ (外部加熱温度)、 T_{turn}

表 2 デカリン脱水素芳香族化反応における熱利用率 α とエクセルギー変換効率 η_ϵ

	液膜状態	懸濁状態
触媒量 / 基質液量比 (g / ml)	0.75 / 3.0	0.75 / 10
反応転化率 (2.5 h) (%)	26.5	2.3
水素生成初速度 (mmol / h)	27.8	5.4
初期蒸発速度 (mmol / h)	53.8	253.5
Q_{react} (反応熱) (kJ / h)	1.7	0.3
Q_{evap} (蒸発熱) (kJ / h)	2.8	12.8
熱利用率 α (%)	37.8	2.3
エクセルギー変換効率 η_ϵ (%)	40.5	2.5

触媒：炭素担持白金触媒 (5 wt-metal%) 0.75 g
 反応条件：沸騰還流加熱 (210°C加熱、5°C冷却)
 210°Cでの平衡転化率：1.2 %

= 236.7°C (デカリン脱水素・ナフタレン水素化可逆反応の標準ギブス自由エネルギー変化 [10] がゼロとなる時の温度：転換温度) として求めた。

表 2 から確かめられるように、液膜状態においては、基質の無駄な蒸発を抑え、反応熱への割り振りを高め、エクセルギー損失を著しく低下させる結果を生む。このように沸騰還流条件下での液膜型脱水素触媒反応方式は、水素輸送システムにとって極めて意義ある手法であるばかりでなく、デカリン脱水素芳香族化反応やさらに一般的に、固体触媒を用い穏和な温度条件で液相脱水素反応を進行させる際、広く利用できると思われる。

3-4. 炭素担持白金-イリジウム複合金属触媒による脱水素活性の向上

うまく液膜状態を実現する、触媒量 / 基質液量比 = 0.75 g / 3.0 ml という最適反応条件が確立されたところで、白金とイリジウムを複合させた炭素担持白金-イリジウム複合金属触媒を含浸法により調製 (5 wt-metal%、仕込みモル比 Pt/Ir = 4) し、デカリン脱水素芳香族化反応を進行させた。電顕観察によると白金とイリジウムの合金相 (面心立方晶) が生成しており、白金単独の場合よりも脱水素活性は向上した。水素種の生成脱離能に優れた白金と C-H 結合開裂能に優れたイリジウムとのバイメタリック効果 [11] によるものと考えられる。また、液膜状態における炭素担持白金触媒と炭素担持白金-イリジウム複合金属触媒

表 3 Pt / C と Pt-Ir / C におけるワンパス転化率、熱利用率及びエクセルギー変換効率

炭素担持金属触媒	Pt / C	Pt-Ir / C *
触媒量 / 基質液量比 (g / ml)	0.75 / 3.0	0.75 / 3.0
反応転化率 (2.5 h) (%)	26.5	32.0
ワンパス転化率 (%)	10.3	24.6
水素生成初速度 (mmol / h)	27.8	66.2
初期蒸発速度 (mmol / h)	53.8	53.8
Q_{react} (反応熱) (kJ / h)	1.7	3.9
Q_{evap} (蒸発熱) (kJ / h)	2.8	2.8
熱利用率 α (%)	37.8	58.2
エクセルギー変換効率 η_ϵ (%)	40.5	62.3

* 仕込み混合モル比 Pt / Ir = 4

について、ワンパス転化率、熱利用率、エクセルギー変換効率をそれぞれ比較した結果を表 3 に示す。脱水素活性が向上した分、三者とも白金単独の場合より良い値が得られ、特にワンパス転化率については 10.3 %から 24.6 %へと著しく向上することがわかった。

4. 結論

本研究の結果は次のようにまとめられる。

- 1) 適切な触媒量 / 基質量比にある触媒層は基質溶液に漸く湿潤した液膜状態が実現し、沸騰還流条件下、高いデカリン脱水素芳香族化活性を与えた。炭素担持白金系触媒を用いての反応転化率は、外部加熱温度 (210°C) における平衡転化率 1.2 %を大きく越える 32.0 %に達することがわかった。
- 2) デカリンの蒸発速度測定より反応初期段階でのワンパス転化率を求め、平衡転化率を大きく凌駕することを見出した。液膜状態にある触媒は触媒層温度測定から過熱 (スーパーヒート) され、その温度は基質デカリンの沸点と外部加熱温度の中間にあった。触媒活性サイトと液相沸点との間に生じる温度勾配が物質移動を促進し、不可逆過程間どうしの熱力学的カップリングにより非平衡現象が発現したものと理解された。
- 3) 基質デカリンの無駄な蒸発を抑え、反応熱への割り振りを高める液膜状態では、吸熱反応による熱利用率及びエクセルギー変換効率が懸濁状態よりも大きく向上することを明らかにした。
- 4) 白金とイリジウムの複合触媒は脱水素芳香族化活性を一層向上させた。

参考文献

- 1) 花田卓爾、大角泰章、水素エネルギー最先端技術 (太田時男監修)、NTS (1995)、pp. 183-254.
- 2) 花田卓爾、大角泰章、水素エネルギー最先端技術 (太田時男監修)、NTS (1995)、pp. 674-680.
- 3) 西村重夫、高木弦、接触水素化反応—有機合成への応用—、東京化学同人 (1987)、pp. 241-283.
- 4) Y. Saito, C. Liu, M. Sakaguchi, "Catalytic Hydrogen Evolution from Liquid Cyclohexanes Yielding Aromatics by Use of Low-quality Heats", Proc. of the 4 th Japan-Korea Joint Symposium '97 on Hydrogen Energy, Yokohama, Japan, (1997), pp. 166-172.
- 5) 斉藤泰和、劉純山、エネルギー・資源学会第 15 回研究発表会講演論文集、19 (1996).
- 6) 劉純山、坂口麻美子、斉藤泰和、水素エネルギーシステム、22、27 (1997).
- 7) N. Meng, S. Shinoda, Y. Saito, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 361 (1997); N. Meng, Y. Ando, S. Shinoda, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 72, 669 (1999).
- 8) 田藤好郎、伝熱概論、養賢堂 (1994)、p. 296.
- 9) F. Claes, J. C. Junger, Bull. Soc. Chim. France, Ser. 5, 25, 1167 (1963); D. E. Mears, M. Boudart, A. I. Ch. E. Journal, 12, 313 (1966).
- 10) D. R. Stull, F. E. Westrum, Jr., G. C. Sinke : The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Willy and Sons, New York (1969), pp. 15-20.
- 11) 程島真哉、劉純山、斉藤泰和、第 80 回触媒討論会 (A)、1P19 (1998).