

水素エネルギーシステムと触媒

斉藤泰和

東京理科大学工学部

162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Hydrogen Energy Systems and Catalysis

Yasukazu SAITO

Science University of Tokyo

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

Storage and transportation of hydrogen or waste heats have been discussed in terms of hydrogen energy systems assisted by catalysis. Hydrogen evolution from decalin as a liquid hydride (7.3 wt%) proceeded efficiently with catalysts in liquid-film states under 200°C-boiling conditions. A chemical heat pipe at a 200°C level from factory to urban-areas was designed with a reversible set of methanol decomposition and synthesis, whereas a chemical heat pump had been proposed with the catalysis couple of 2-propanol dehydrogenation and acetone hydrogenation by upgrading thermal energy from the low-quality level of 80 ~ 90°C upto the temperature as high as 150 ~ 200°C at the sacrifice of heat removal into ambience.

Its Gibbs energy was recoverable in fuel cells ($H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ or $(CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2CO + 2 H^+ + 2 e^-$; $(CH_3)_2CO + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow (CH_3)_2CHOH$), which were thermo-regenerative by means of 2-propanol dehydrogenation or fractional distillation of acetone from 2-propanol. Importance of thermodynamical coupling between heat and mass transfers at the superheated catalyst interface was pointed out with reference to these vector-type irreversible transfer processes.

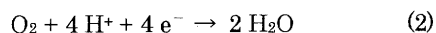
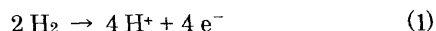
Key words: superheated catalyst, hydrogen evolution from boiling solution, liquid hydride, chemical heat pipe & pump, thermo-regenerative fuel cell

1. はじめに —水素エネルギーの変換利用技術

水素エネルギーは 1970 年代 2 回にわたるオイルショックで石油代替としての将来を嘱望されたが、その後原油価格が安くなって社会の期待は萎んでいく。1990 年代以降、地球環境問題がクローズアップされ、クリーンなエネルギーが求められるようになって、時代は変わった。昨今メディアの特に注目するのが燃料電池自動車である。エネルギー利用効率(燃費)に優れ、窒素酸化物を出さず、市街走行に向けた部分負荷特性を持ち、出力十分、保持温度低く、コ

ンパクトで軽い、といった理由からである。

燃料電池は、水素分子のもつ化学エネルギーを電気に変える、典型的な水素エネルギーシステムである。



燃料電池が水素と酸素を水にする反応のギブスエネルギー変化(ΔG)を直接電気エネルギーに変換するのに対して、水素の燃焼熱(酸化反応のエンタルピー変化 ΔH)を機械動力経由で電力に変える熱機関が、水素燃焼タービンである。WE-NET(World

Energy Network)プロジェクトの水素燃焼タービンは1700°C、発電効率60%、300 MW規模で、国際水素エネルギー会議から学会賞を得た(1998年)ことはご承知の通り。来るべき水素エネルギー社会を支える基幹技術となるであろう。

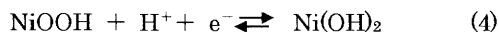
水素を燃やしてしまうのではなく、化学物質としての水素をくり返して使うクローズド・システムのエネルギー変換技術に対しても、注意を払う必要がある。ハイブリッド車(トヨタ自動車、プリウス)には、減速時の動力回収や走り出すときに使う駆動源としてニッケル水素二次電池が使われ、ガソリンエンジンと見事に共生している。

二次電池においては、化学エネルギーと電気エネルギーが放電・充電反応を通して相互に変換される。例えばニッケル水素二次電池では、作動物質である水素はアルカリ電解質を介してニッケル極とLaNi₅型水素吸蔵合金粉末の間を往復し、redox反応対(Ni³⁺ + e⁻ ⇌ Ni²⁺)を進行させる。それは1)水素が1s軌道しか持たず、プロトン(H⁺)にもヒドリドイオン(H⁻)にも容易に変化し、2)軽く、小さく、アルカリ水溶液中をすばやく移動し、3)水素吸蔵合金(金属水素化物、MH)の水素貯蔵密度が十分に大きく、コンパクトに仕上げられるためである。

水素吸蔵合金極



ニッケル極



全反応



2. 水素エネルギーシステムと触媒——燃料電池の場合

白金などの金属電極触媒を使って水素分子と酸素分子を電気化学的に反応させる低温作動の燃料電池には、電解質の違いで分類される次の3種類がある。1) 液体水素と液体酸素を搭載した宇宙船ではじめて実用に供された「アルカリ型」(KOH水溶液)、2) 天然ガス・メタノールなどを水蒸気改質し、両極

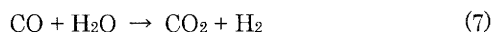
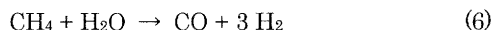
に水素・二酸化炭素混合気体と空気を160 ~ 200°Cで与える「リン酸型」(H₃PO₄水溶液)、および3) 水素貯蔵媒体からの水素ガスまたは上記水蒸気改質混合ガスと空気を60 ~ 90°Cで与える「高分子電解質型」(PE: Polymer Electrolyte, PEM: Proton Exchange Membrane)の三つである。

宇宙用・軍用に開発されたアルカリ型は、二酸化炭素を含む水素燃料には使えない。200 kW級のリン酸型燃料電池(PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell)は、すでに分散型ないし定置型小規模電源として普及段階にある。最近話題になるのは、3)の高分子電解質型燃料電池(PEFC, PEMFC)である。

水蒸気改質ガスを使う燃料電池と触媒の関係は、1) 電極触媒、2) 改質触媒、3) 選択酸化触媒の三つの側面があり、それぞれ多くの課題をもっている。

電極触媒には、両極とも活性化過電圧が他の金属よりも小さい白金を用いる。白金はH₂解離が得意なうえ、酸素を水に還元する能力も高い。しかしながら、O₂をO²⁻に4電子還元するまでの過電圧はなお大きく、電解質膜抵抗・導体部抵抗のオーム損を上まわることがしばしば起こる。また副生するラジカル種(HOO・、HO・)が周囲を酸化し、それが燃料電池の寿命を縮めている。特に工夫を必要とするのが空気極における濃度分極であって、多孔質ガス拡散電極とセル構造には、さまざまのノーハウが盛り込まれている。

水蒸気改質に供する燃料物質としては、天然ガス・メタノールのほか、LPG・ガソリン・灯油などの炭化水素、あるいはジメチルエーテル(DME)が検討されている。いずれも水蒸気改質反応(例えば式(6))に水性ガスシフト反応(式(7))を組合せ、平衡関係の許すかぎり一酸化炭素の含有率を下げる。



そのうえでCO含有量が10 ppbを下まわるよう、さらにCOを除去する。金属膜分離で水素を透過精製する、水素でメタンに接触還元する、などの提案があるなかで、最も注目を集めているのがPt-Ru触媒反応器を燃料電池の前に置き、大過剰の水素中か

ら一酸化炭素を選択的に吸着し酸化する方式である。



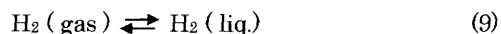
白金とルテニウム両金属種を組合せた触媒は、水素極の電極触媒としても使われる。電極上の吸着COと水との反応(式(7))で水素転化、という反応機構が考えられている。燃料電池は水蒸気改質ガスを使う限り、完全に一酸化炭素を除くことはできない。CO耐性をもつ電極触媒を用いたとしても、その電極特性は純水素に及ばない。

燃料電池自動車用の良い水素貯蔵媒体が求められる理由はここにある。

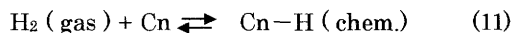
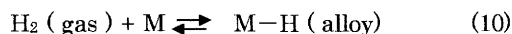
3. 水素の貯蔵・輸送システムと触媒

日本のエネルギー将来構想は、環境対応・資源対応の観点から、水素の貯蔵・輸送を含む水素エネルギーシステムの前提なしに描き上げることは難しい。

日本のWE-NETプロジェクトは、EU・カナダ合同のEuro-Quebec Hydro-Hydrogen-Pilot Projectと同様、水素の貯蔵・輸送媒体として、液体水素を想定している。



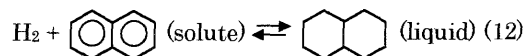
他方、持ち運び自由な水素貯蔵媒体は、燃料電池自動車技術の待ち望む、ブレークスルー・ターゲットである。水素吸蔵合金に代わるものを求めて、炭素系素材を中心に、世界の材料研究者はいま激しい開発競争のただなかにある。



重量・容積当りの貯蔵密度、注入放出の時間と温度、安全性、操作性、価格等々、注文は多い。しかし、水素を固定する際のエントロピー変化は一定である。そのため水素出し入れの温度域は、エンタルピー変化($\Delta H = T \cdot \Delta S$)ないし固定化結合力(内部エネルギー変化)に応じ、おのずから、その素材に適わしい範囲に限定される。即ち、室温近傍での水素出し入れには、物理吸着では弱すぎ、共有結合は強すぎる。その中間が望ましく、さらに化学平衡支配でなく反応速度支配という観点から、水素との結合形成・解離

を促す触媒がひと役買う場面も見られそうである。

デカリン脱水素/ナフタレン水素化可逆反応対を使う水素の貯蔵・輸送システムと触媒の組合せは、水素エネルギーシステムとしては、次の意味で式(9)と異なる。1)水素の貯蔵・輸送容量レベルは、液体水素が想定するよりも桁違いに小さい。その利点はむしろエクセルギー損失の小さい操作性、排熱利用で済む省エネ性、既存のケミカルタンカー、タンクローリーや貯槽が転用できる経済性・安全性にある。2)水素の発熱的吸収過程(ナフタレン水素化反応)は触媒プロセスとしては実証済み、すでに実用化されていて問題はなく、吸熱的放出過程(デカリン脱水素芳香族化反応)の側に、触媒のつくり方と使い方に関する研究課題が残されている。



デカリン/ナフタレン系水素貯蔵輸送システムは、液体水素あるいは水素吸蔵合金とは次のように長短を異にする。

1)重量ベースの水素貯蔵密度は7.3 wt%(式(12))であって、NEDO目標値(5.0 wt%)を上まわり、水素吸蔵合金よりも優位にある。Liquid hydride(シクロヘキサン/ベンゼン、メチルシクロヘキサン/トルエン、デカリン/ナフタレンなどの液状有機化合物を介在させる水素の出し入れ)と呼ばれる。容量ベースでは 3.8×10^{22} H atom/cm³に相当し、密度の小さい液体水素(0.07085 g/cm³ at 20.35 K)の値 4.2×10^{22} H atom/cm³と大差がない。

2)液体水素は、液化のため力学的エネルギーを消費し、自然蒸発による放散もまた避けられない。それに対して、デカリンとナフタレンの室温での蒸気圧はゼロ(沸点:シス-デカリン 195.77°C、トランス-デカリン 187.28°C、ナフタレン 217.94°C)とあってよい。水素の出し入れには、触媒を使い排熱レベルでの加熱(水素化 約150°C、脱水素 約200°C)で進行する。

3)液体水素や水素吸蔵合金は、自動車搭載によく適合する水素放出のたやすさ、速やかさをもっている。デカリンからの水素放出は、触媒を使ってもなお、

時間がかかるという検討課題を残している。

4) ナフタレンはデカリン溶液から容易に晶析分離される。高濃度のナフタレンを冷却し静置すれば、溶媒のデカリンからナフタレンだけが結晶となって析出沈殿する。そのためデカリン脱水素芳香族化反応は、生成物を気相(水素)と固相(ナフタレン)に分離排出しつつ、定常進行させる操作が可能である。

なお、ナフタレンにはチクソトロピー(揺動性)のコロイド化学的特質があり、デカリンへの溶解度は外部からの振動・攪拌で急増する。その特徴は、貯槽からのパイプ輸送などに生かされるのではないかとと思われる。

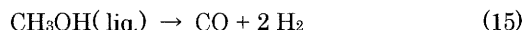
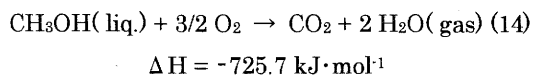
5) すでに実用段階にあるナフタレン水素化反応は、約 150°C の熱源のほか加圧水素(数気圧、純度は低くてよい)を供給する設備があればよく、石油精製工場にとって困難はない。水素放出側とは異なり、水素吸収側は触媒を含め改めて研究開発の必要はない。

4. 熱の貯蔵・輸送システムと触媒

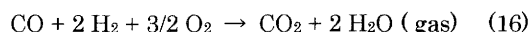
水素と一酸化炭素の混合気体は、さまざまな含炭素資源、例えば天然ガス、石油精製オフガス、製鉄所ガス、重質油、石炭、バイオマスなどからつくることができ、合成ガスと呼ばれる。H₂/CO 比を調整のうえ、種々の化学製品、合成燃料の原料となる。

合成ガスからの生成物の一つがメタノールである。C₁ 化学の基幹物質であるとともに、エネルギー貯蔵・輸送媒体を兼ね、コジェネレーション型発電燃料、溶鉱炉助燃剤、自動車燃料などに大きな潜在需要を持つ。

自動車燃料としてのメタノールは、前述した燃料電池車のほかに、ガソリン(オットー・サイクル)エンジンにガソリンと混ぜて燃やす、メタノールだけを使う、それも自動車排熱でメタノールの蒸発熱と分解反応熱をまかない、燃焼熱 18% カロリーアップのオンボードリホーミング技術のような使われ方がある。

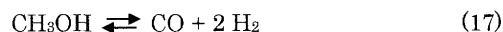


$$\Delta H = 128.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -854.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

最近、メタノールの分解・合成反応対を熱輸送システムに使う研究プロジェクト(広域エネルギー利用ネットワークシステム/エコ・エネルギー都市プロジェクト)が注目を集めている。



$$\Delta H = \pm 128.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

その一翼を担うメタノール系熱輸送システムは、1) 工場地帯の 200°C 排熱を反応熱にあて、メタノールを分解、2) 合成ガスを約 10 km 離れた都市部へパイプ輸送、3) そこで 200°C の反応熱を放出してメタノールを合成、4) 別のパイプで送り返すとともに、その熱を地域冷暖房に使う、というものである。200°C で速やかに進行するメタノール分解触媒ならびに合成触媒の開発が鍵を握る。

このシステムにおいては、熱エネルギーはいったん化学エネルギーに変換され、物質のかたちでパイプ輸送される。したがって放熱によるエネルギーの散逸がなく、また、熱供給側と熱需要側の時系列的不均衡に対しても、物質貯蔵槽を介する平滑化の対策操作が容易である。

メタノール合成反応は化学平衡上、温度が低く圧力が高いほど有利である。最近開発された酸化セリウム担持パラジウム触媒の活性は、200°C、20 気圧の条件で、本システムとしては十分の合成反応速度を与える。

メタノール分解反応は逆に高温・低圧が有利である。固気相不均一系触媒としては、セリウム・ジルコニウム混合酸化物を担体とするパラジウム微粒子触媒が、250°C において、転化率・選択率ともに高い。ただし、メタノール蒸気を 1 気圧で触媒反応器に通し、出口気体をそのまま需要地へ送る方式を取る限り、伝熱促進膜型触媒のように工夫された反応方式を用いても、現時点では、加熱温度は 200°C より高く設定せざるを得ない。

沸騰液膜型メタノール分解触媒反応が検討されて

いる。それは固気相不均一系とは異なる、次のような特徴を持つ。

- 1) 固気相不均一系触媒反応では気相にある反応基質、生成物質と固体表面ならびに全吸着物質は温度が等しいのに、沸騰液膜状態では、固体側の温度は液相沸点よりも高い(スーパーヒート)。
- 2) 固気相不均一系にあつては、反応基質と生成物質は全て吸着平衡にあるけれども、沸騰液膜状態では、沸騰する液相への気相生成物の溶解量が小さく、そのため開放系では、触媒表面からの脱離は不可逆的になる(吸着非平衡)。
- 3) 固気相不均一系では、物質移動は表面から脱離しさえすれば自由、迅速かつ可逆的であるが、沸騰液膜状態では、生成物質を含んで発生した気泡は、その組成成分と液相成分が気液平衡を完結する暇もなく液面に到達し、破裂して気相成分となる(気液相間非平衡)。
- 4) 固気相不均一系では、基質(メタノール)は一般に反応を吸着阻害し、分圧あるいは全圧を高めると反応速度が小さくなる(負の反応次数)。しかし、沸騰液膜状態では、触媒は反応基質にひたっていて、そこが気泡生成の核形成に使われ空サイトとなる。そのため反応次数は、常にゼロ次である(基質ゼロ次)。
- 5) メタノール分解反応の生成物(H_2 、 CO)は気体なので、沸騰還流条件下、基質を連続補給し液膜状態を維持すると、反応は基質阻害を受けなければならず、生成物阻害も受けず、高い反応速度を維持する。しかも還流していれば、出口気体を合成ガスだけに行うことができる(生成物不阻害、反応蒸留)。
- 6) メタノール分解反応を加圧下、沸騰還流条件下で進行させると、外部加熱温度と液相沸点の差が狭まって蒸発速度が抑えられる一方、反応速度は活性サイト温度で決まるために大きくなる。その結果、熱利用率(反応熱/供給熱)が向上する(熱利用率向上)。
- 7) メタノール分解・合成反応対による熱輸送システムは、供給熱を駆動力にして分解ガスが加圧されるので、合成触媒反応に必要な圧力も、パイプ輸送のための圧損も、ともに低品位の加熱源によって賄われることになる。したがってシステム熱効率は、固

気相不均一系分解触媒を用いるよりも著しく改善される(システム熱効率改善)。

5. 熱の貯蔵・改質システムと触媒

工場排熱、太陽熱、地熱など、十分に利用しきれない熱エネルギーは、膨大な量にのぼる。熱供給温度の低さ、量的あるいは経時的不定性、需要側とのミスマッチなど、「低品位熱」の有効利用を妨げる要因は様々である。前項に述べた熱輸送システム(ケミカルヒートパイプ)は、その対案の一つである。

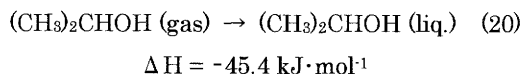
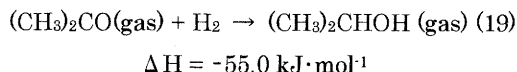
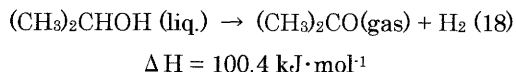
一般に供給熱を貯蔵し、その温度レベルを高めて回収するには、何らかの熱力学的仕事を賦与しなければならない(第2法則)。仕事は熱の出入りだけでも賦与される。例えば、カルノー・サイクルによる熱機関を逆向きに働かせればよく、一般に熱駆動ヒートポンプと呼ばれる。臭化リチウム水溶液を用いた吸収式ヒートポンプはその一例であつて、ビル、デパート、病院などの大規模空調、あるいは地域冷暖房に広く使われている。そこでは高温を得るのに燃焼熱が使われ、高温源から中温源への熱の流れが熱力学的な仕事を賦与し、低温度の熱を汲み上げる(冷凍モード)。中温源から低温源への熱流によって、中温熱を高温源に汲み上げることもできる(昇温モード)。熱駆動ヒートポンプによる熱改質システムは、供給低品位熱が中温源、環境(室温)が低温源のとき、捨てている温度を役に立つ温度にまで昇温する。

化学エネルギーを介在させれば、それは以下に述べるように可能である(ケミカルヒートポンプ)。

2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプシステムは、次の三つの工程に分けられる。

- 1) 2-プロパノール(沸点 82.4℃)とアセトン(沸点 56.3℃)の混合溶液を液相吸熱反応器に加え、80～90℃で加熱して沸騰条件下、2-プロパノール脱水素触媒反応を進行させる。
- 2) アセトンと水素の混合気体を固気相発熱反応器の触媒に与え、平衡に達する迄の反応熱を 150～200℃で回収する。
- 3) 2-プロパノール、アセトンおよび水素の混合気体

は環境温度で冷却し、2-プロパノールを凝縮分離する。同伴するアセトンとともに2-プロパノールは液相反応器へ、気相に残るアセトンと水素は固相反応器へ、それぞれ反応物質として供給する。



本システムのかなめは、低品位熱の化学エネルギーへの変換にある。

吸熱反応器では、できるだけ蒸発を抑え、また触媒活性を高めて、供給する低品位熱のうちのなるべく多くを、反応熱に充当することが望ましい。反応に伴うエンタルピー変化の温度依存性は極めて小さく、しかもシステムが閉じているため、低温度で供給された脱水素反応熱は、水素化反応熱となって、必ず同じ熱量が高温回収される。この特徴は、化学反応を介する昇温モード・ヒートポンプの最も大きな利点である。

熱利用率 α は、反応熱を供給熱で除した次の値として定義される。その値は、ともに吸熱過程である脱水素反応と反応溶液蒸発の速度比、あるいは液相反脱水素反応のワンパス転化率から決まる。脱水素反応器における熱利用率は、本ケミカルヒートポンプシステム熱効率を決定する、主な要因の一つである。

$$\alpha = Q_{\text{reac}}/Q_L = Q_{\text{reac}}/(Q_{\text{reac}} + Q_{\text{evap}}) \quad (21)$$

ここに、 Q_L は低温側供給熱、 Q_{reac} は反応熱、 Q_{evap} は蒸発熱である。

脱水素触媒のつくり方と使い方を工夫し、2-プロパノール液相反脱水素反応のワンパス転化率をいかに高めるか、という触媒化学的課題は、本システムの成否を左右する。

発熱反応器では、アセトン水素化触媒反応を化学平衡に達するまで進行させる。その際、反応温度と平衡転化率とはトレードオフの関係にある。すなわち、反応温度を高く設定すればするほど、反応進行度は低下し、回収温度を高くしようとすると、回収

できる高温熱の量 Q_H が減ってしまう関係にある。回収熱量 Q_H と供給熱量 Q_L の比で与えられるシステム熱効率 η についても、その事情は同じである。

$$\eta = Q_H/Q_L \quad (22)$$

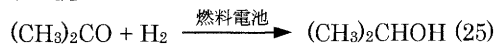
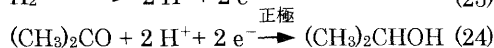
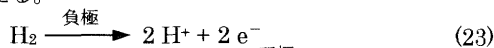
システム熱効率には、分離プロセスのあり方も関係する。プロセスシミュレーション(アスペンプラス)によると、分離プロセスは、1)液相反脱水素反応器の出口気体を予熱のうえ、そのまま固相反脱水素化反応器に送る、2)固相反脱水素化反応器の出口気体を予冷のうえ、蒸留塔に入れて冷却する、3)2-プロパノールリッチの凝縮液はそのまま液相反応器へ、水素とアセトンリッチの気相混合物は再び予熱のうえ固相反応器へ装入、というプロセス配置が良いようである。

液相反応器への2-プロパノール/アセトン供給モル比を4、90°C加熱、150°C回収、蒸留塔は還流比0.75、2段、25°C冷却の条件で、脱水素反応のワンパス転化率を50%に設定すると、システム熱効率 η は36.5%と算出され、それはこの温度条件での熱力学的許容値 $\eta(\text{max})$ 60.5%のおよそ6割にあたることがわかった。

6. 熱再生型燃料電池と触媒

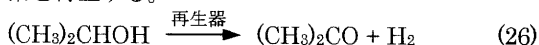
低品位熱を化学エネルギーに変換し、そのエンタルピー変化を昇温にあてるのがケミカルヒートポンプであった。それに対してギブスエネルギー変化を電気エネルギーに変え、電力として回収するのが熱再生型燃料電池である。二酸化炭素を出さない燃料電池といってもよい。

アセトン/水素系燃料電池においては、通常の燃料電池に通じる酸素(空気)の代わりにアセトンを用い、水をつくる代わりに2-プロパノールを得る。燃料極(負極)には、通常の燃料電池と同様、水素を与える。



燃料電池で生成した2-プロパノールは、前節で述

べた液相脱水素触媒反応器において、アセトンと水素を再生する。

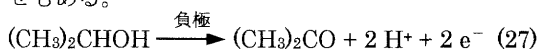


このシステムで消費されるのは、低品位熱だけであり、作動物質は循環している。熱再生型と称される所以である。

熱再生型燃料電池が火力発電と違い、どこからも CO_2 を出さないのは、熱を電気に変え、化学エネルギーを消費せず、酸化反応を含まないからである。この水素エネルギーシステムにおいては、低品位熱源から環境熱溜への熱の流れが仕事を生み出し、電気化学的にそれを直接電気エネルギーへ変換している。このような省エネシステム技術の意義は大きい。

アセトン/水素系燃料電池の電位は、アセトン水素化反応に伴うギブスエネルギー変化で与えられ、開路起電力は 25°C で 140 mV と算出される。水素の解離は電極触媒上で容易に進行するので、電流値は事実上、電解質膜内のプロトン移動、ならびに正極でのアセトン還元反応速度によって決まる。プロトン移動に関わるオーム損を下げ、正極電極触媒を改善して過電圧を抑えることが、開発研究上の最重要課題である。

負極に水素でなく、2-プロパノールを与える組合せもある。



負極触媒上で水素が2-プロパノールから生じ、水素分子を形成せずに炭素担体表面を水素原子のまま移動（スピルオーバー）すると、負電極でプロトンと電子になり、アセトン正極とあわせ燃料電池を構成する。電池の駆動力を決めるのは、両極間の水素活動度の違いである（濃淡電池）。負極からアセトン、正極からは2-プロパノールが生成する。それぞれを同じ蒸留塔に送り、「低品位熱」を加熱源、「環境」を冷却源にして蒸留分離すれば、定常的に水素濃度差が電気エネルギーに変換される。両極に定常的な水素濃度差をもたらすものは、温度差が生み出すエントロピーの低減である。作動物質を蒸留分離する過程で熱力学的仕事が賦与され、熱が電気に変わる

ことになる。

この2-プロパノール/アセトン系熱再生型燃料電池においては、負極水素の活動度は速度論的に電極触媒機能（式(27)）によって決定される。そこが機構上、気相水素の解離平衡により開路起電力が平衡論に決まるアセトン/水素系（式(25)）と異なるところである。ここが大きな電力を取り出す方法論の基盤となる。

7. 不可逆過程の熱力学と触媒

沸騰加熱下の液膜型触媒反応器においては、反応溶液に接する固体触媒の界面温度は沸点よりも高く、エントロピー増大をもたらす熱の流れは、時間反転に対し非対称である。不可逆過程の熱力学によれば、そのような非平衡系では、微視的詳細均衡は成立しない。

不可逆変化に基づくエントロピー生成速度は、その変化の親和力と速度の積として与えられ、変化が起こっているときにはその符号は正、平衡状態でのみゼロとなる（エントロピー増大則）。ギブスエネルギー変化によって駆動される触媒化学反応は不可逆過程の一つであり、化学平衡に達するまで組成変化がつづく。

同時に二つの不可逆過程が進行するときには、系内のエントロピー生成速度は、親和力 A_1 と速度 v_1 の積の和に関し、次の関係式が成立すればよい。

$$A_1 v_1 + A_2 v_2 \geq 0 \quad (28)$$

式(28)で重要なのは、それのみでは起こり得ない不可逆過程1が、同時に進行する不可逆過程2によって、可能なプロセスとなり得ることである。

$$A_1 v_1 < 0, A_2 v_2 > 0 \quad (29)$$

ここに1は連結(coupling)された過程、2は連結する過程と呼ばれ、不可逆過程の熱力学は好んでこのような現象取り扱う（例えば、筒の温度差が内部の気体に濃度差をもたらす「熱拡散」。生体膜において希薄 K^+ イオンを濃い側へ汲み上げる「能動輸送」）。

沸騰液膜型脱水素触媒反応においては、過熱（スーパーヒート）された触媒の表面温度は沸点にある

液相よりも高く、その界面は温度勾配をもち、気泡はそこで発生する。また触媒表面では吸着基質が生成物吸着種に変化しており、気泡の気相成分となって次々に離脱していく。すなわち表面の生成物は定常濃度が高く、その濃度勾配が脱離の駆動力になる。これらの熱移動と物質移動はともに、同じ場所を起点とし同じ方向に向いたベクトル量であり、熱力学的連結の条件が整っていると考えられる。

低品位熱源から沸騰する液相への熱移動は、連結する不可逆過程 2 である。そのエントロピー生成がもし充分大きければ、連結された不可逆過程 1 (物質移動) の積 $A_1 v_1$ は負になっても、式(28)は成立する。そのときには、親和力が負($A_1 < 0$)なのに、反応は進行($v_1 > 0$)するということになる。反応に伴うギブスエネルギー変化が正であっても、吸エルゴン($\Delta G > 0$)のまま反応の定常的進行は可能、平衡転化率を越えてなお進む、という不思議な事態が触媒反応においても起こることになるのである。

一般には、吸エルゴン反応過程($\Delta G > 0$)が定常的に進行することはない。系全体のエントロピー生成速度を律する制約(式(28))の範囲内で、伝熱過程との連結が効果的に成立する場合に限定される。しかしそのときこそ、吸熱的脱水素触媒反応の転化率は平衡値を越えることが許されるのである。

触媒表面に生成物吸着種がどれほどの被覆度で吸着されているのか、そしてそれがどれほど速やかに脱離するのかは、触媒の能力にかかわる。その世界は化学平衡支配でなく、反応速度支配である。

それを生かす知恵があればよいのである。

8. おわりに——水素エネルギーシステムと触媒

伝熱過程で生じるエントロピー増大分を、たとえ一部でも吸エルゴン反応($\Delta G > 0$)の駆動力に当てることができれば、ケミカルヒートパイプの熱輸送効率、ケミカルヒートポンプのシステム熱効率、熱再生型燃料電池の開路起電力は向上する。その際、過熱沸騰条件下、触媒固液界面において熱移動と物質移動をうまく熱力学的に連結させることが肝要で

ある。それがもしうまくいけば、低品位熱の利用法として、極めて望ましいといえることができる。

吸熱的脱水素過程での反応分離は、これらのエネルギーシステムを連続法・循環システムとして組み上げる際に必須となる。デカリン、メタノールおよび 2-プロパノールをこれまで反応基質に選んで検討してきたのは、ナフタレンのデカリンからの晶析分離や、メタノールからの水素と一酸化炭素、あるいは 2-プロパノールからの水素とアセトンの蒸留分離が容易なためである。

水素や熱の貯蔵・輸送は、水素吸蔵合金はじめ種々の化学蓄熱・水素貯蔵媒体の例にみるように、回分法・繰り返しシステムを用いても可能である。ただし、繰り返し操作のために、熱エネルギーの損失は避けられない。一般に不可逆過程でのエントロピー増大は、非平衡・定常条件下において極小となるのである。

デカリンによる水素貯蔵システムの液相脱水素反応では、生成ナフタレン吸着種が沸騰デカリンによる抽出にさらされるうえ、200℃程度で反応分離を伴いつつ進行させるため、固気相不均一系触媒反応にくらべ炭素質(芳香環重縮合生成物)が生じにくい。200℃より高い熱源があるなら、脱水素反応器出口に調圧弁をつけ水素透過膜を組合せ、加圧の高純度水素を得ることもできる。石油精製産業からの安価で大量供給が可能なナフタレン油/水素化ナフタレン類をペアに使った、半導体製造や燃料電池用水素の供給システムが構築されよう。

過熱液膜型触媒方式は、このように水素エネルギーシステムの夢を呼ぶ。しかし、固液界面においてうまく連結させたい不可逆過程間のあり方や、触媒反応器の合理的設計指針についてはまだよくわかっていない。

検討課題はなお山積している。