

液体有機化合物による 水素の長期間貯蔵・長距離輸送

程島 真哉・斉藤 泰和

東京理科大学 工学部 工業化学科

162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Long-term Storage and Long-distance Transportation of Hydrogen By Use of Liquid Organic Compounds

Shinya HODOSHIMA and Yasukazu SAITO

Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Science University of Tokyo

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

A decalin dehydrogenation / naphthalene hydrogenation pair has been proposed as a effective hydrogen carrier, in which catalytic decalin dehydrogeno-aromatization takes an essential role under reactive distillation conditions with waste heats (around 200°C) Carbon-supported platinum-based catalysts in the liquid-film states gave one-pass conversions of decalin into hydrogen and naphthalene, exceeding the limit of chemical equilibrium with irrespective of naphthalene content in the decalin solution. In this paper we emphasized the advantages of this decalin / naphthalene system for long-term storage and long-distance transportation of hydrogen superior to other systems from the viewpoints of hydrogen contents and required exergies.

Keywords : Decalin dehydrogenation / naphthalene hydrogenation pair, Waste heats at around 200°C, Liquid-film state, Carbon-supported platinum-based catalysts

1. はじめに

水素の長期間貯蔵・長距離輸送に用いる媒体は、(1) 高い水素貯蔵密度 (2) 低い所要エネルギー (3) 安価・安全、などの要件を備えていなければならない。ユーロケベック計画 [1]や WE-NET 計画 [2]で提案された液体水素は、液化に要するエクセルギー消費が大きく蒸発損が無視できない、容器の材料工学的寿命の限界といった、多くの問題点を抱えている。また、金属水素化合物は重量含有率が小さく高価という欠点に加え、水素溶解エンタルピー / 溶解量プラトーの広さと速さ、吸蔵・放出の繰り返しに伴う固体化学的変質、等々、二次電池材料 (セル内にあつて移動する水素種の量自体が限定される) としてはほとんどなく、貯蔵・輸送媒体としては、できるだけ多量の水素種を限られた

圧力領域内に収めねばならないので、必ずしも適格とは言いがたい。加圧水素貯蔵は高圧に耐える軽量容器を必要とし、圧力水準によるといえ一般ユーザーに対しては、インフラ構築の問題がある。

最近炭素材料が注目を集めている [3,4]。しかし、低温ないし加圧下でしか水素吸着が見られない、また車載用として重要な容積含有率が小さい欠点が指摘されるうえ、ナノチューブやナノファイバーは製造コストの問題を抱えている。

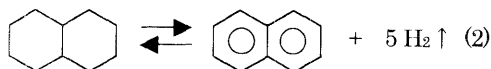
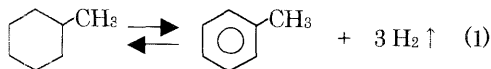
一方、液体有機化合物 (Liquid Organic Hydride) を水素の貯蔵・輸送媒体とするアイデアは、かつてユーロケベック計画の候補とされた。それがメチルシクロヘキサン脱水素・トルエン水素化反応対で、Newson らは現在も検討を続けている [5,6] (式 1)。

この提案の欠点は、メチルシクロヘキサンの吸熱的

脱水素芳香族化反応を固気相不均一触媒反応系として進行させる限り、500℃程度には加熱しなければならないところにある。低温は熱力学的に不利で [7]、ユーティリティ・コストが高くなるばかりでなく、炭素質析出による触媒劣化の問題を避けることができない。

デカリン・ナフタレン対も液体有機化合物の一つで、我々は 200℃程度の工場排熱でデカリン液相脱水素芳香族化反応を進行させる新規な水素の長期間貯蔵・長距離輸送システムを提案してきた (式2) [8-11]。

フラレーン C₆₀ はナフタレン分子を少し折り曲げ、その6組を5員環および6員環で繋いだ構造をとる。水素化・脱水素対 (式3) を水素貯蔵媒体とする提案もあるが、その反応は正逆ともに極めて難しい [12]。因みに、水素 30 分子の出入りは、式 (2) と (3) を見比べて明らかのように、デカリン・ナフタレン対と等価である。



2. デカリン脱水素・ナフタレン水素化反応対を用いる水素の貯蔵・輸送

デカリン脱水素・ナフタレン水素化反応対を用いる水素貯蔵に関しては、以下のような特徴を挙げることができる。

(1) デカリンの重量水素含有率と容積水素含有率は、それぞれ 7.3 wt%, 64.8 kg-H₂/m³ である。これらの値は米国 DOE の Hydrogen Program の目標値 (6.5 wt%, 62.0 kg-H₂/m³) よりも高い (図 1)。容積含有率について言えば、液体水素 (69.8 kg-H₂/m³) と大差ないレベルにあり、メチルシクロヘキサンより明らかに優れている (6.2 wt%, 46.5 kg-H₂/m³)。

(2) 水素は工場排熱レベルの加熱 (200℃程度) で液相デカリンから生成し、そのエクセルギー消費は少ない [8-11] うえ、さらに加熱温度を高めれば、加圧水素が取得できる。

(3) デカリンは 1940 年代からナフタレンの水素化により航空燃料用として製造されてきた。また、デカリンもナフタレンも、安価で取り扱いは容易である。水素化触媒反応自体は約 150℃で進行する、既に完成されたプロセスである [13]。

(4) 液体水素は蒸発による損失が不可避である。それに対して、デカリンおよびナフタレンの室温での蒸気圧は事実上ゼロで、蒸発損は無視することができる

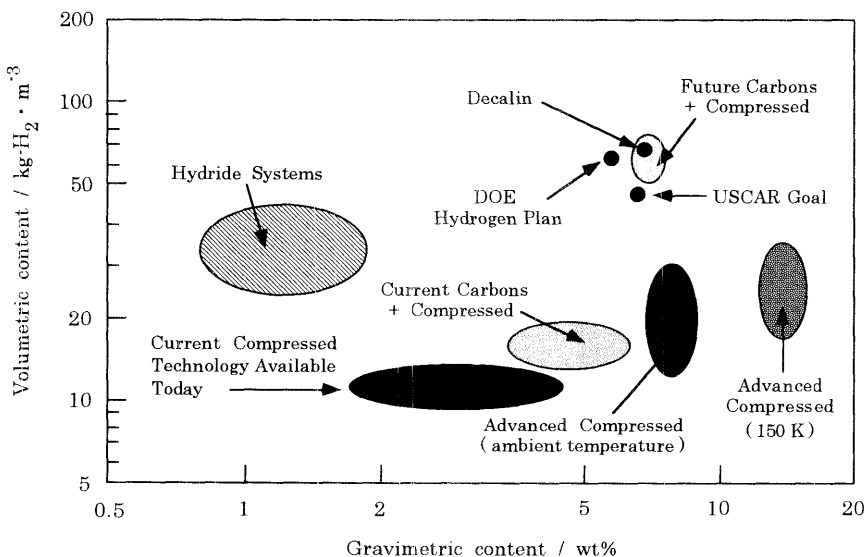


Fig. 1 Comparison of capacity of hydrogen storage mediums

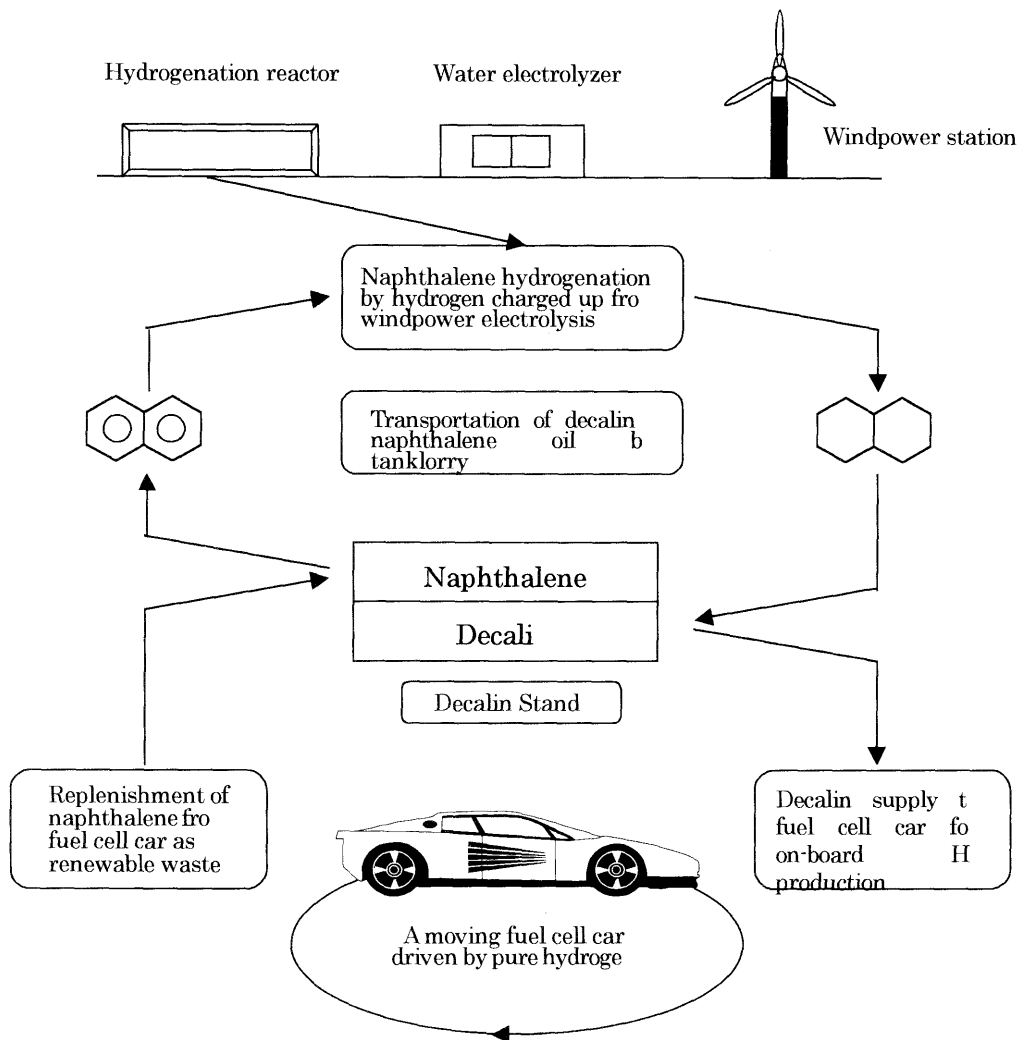


Fig. 2 Infrastructure system of H₂ / O₂ fuel cell car by use of renewable energy resources such as windpower

(沸点 : シス-デカリン 195.8°C, トランス-デカリン 187.3°C, ナフタレン 217.9°C)。

(5) 既存のケミカルタンカー、タンクローリーなどを輸送設備として、ガソリンスタンドを貯蔵・供給設備として、インフラストラクチュアは基本的にそのまま使うことができる。また、ナフタレンはπ電子芳香環同志の相互作用によりデカリン溶液から容易に晶析分離され、気相からのエピタキシャル成長も速やかであって、ナフタレン・デカリン気相混合物からの選択的な凝析分離に工学的困難はない。しかもナフタレンは有機溶剤 (メチルナフタレン、キシレン、トルエンな

ど) に対しチキソトロピーを示し、かつよく溶ける。沸点が近く、蒸留分離の困難なメチルシクロヘキサン / トルエン系とは対照的である。

デカリン / ナフタレン系による水素の貯蔵・輸送システムの生命線は、穏和な加熱条件でのデカリンからの水素生成技術である。その確立があつて初めて有用な貯蔵・輸送媒体として、他の候補媒体に対し充分な競争力を持つ。一例として、デカリン脱水素・ナフタレン水素化反応対を用いた、燃料電池自動車・車載型水素供給システムを図2に示す。風力発電の電解水素と既存のガソリンスタンド・インフラストラクチュア

を組み合わせ、自然エネルギーが自動車を動かすという模式図である。

自動車の出力密度（水素生成速度）を高めるには、温度を上げて加圧下で液相脱水素反応を行い、無駄な蒸発を抑えつつ高い水素供給速度を得る方法がよい。またスタートなどの高負荷時には小型加圧水素貯槽、二次電池とのハイブリッド方式といった、付加的対応もあると考えられる。

デカリン脱水素芳香族化反応もメチルシクロヘキサンと同様に吸熱的で、熱力学的に低温は不利である [7]。この熱力学的制約を回避し、200°C程度の穏和な加熱条件でデカリンから効率良く水素を生成させるべく、我々は反応蒸留条件 [14]下、デカリンに液膜型脱水素触媒反応方式を適用し、最適触媒金属種の探索と反応最適条件の確立、なかでも液膜状態の持つ触媒工学的特性について検証を行ってきた [8-11]。デカリンからの水素生成に焦点を合わせ、「液膜型脱水素触媒反応方式」がいかに有効かについて、以下に解説する。

3. 炭素担持白金系触媒を用いる液膜型デカリン脱水素芳香族化反応の特質

3-1 炭素担持白金系触媒の調製

あらかじめ塩基水溶液で前処理 [15]し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 [16] (関西熱化学(株)製, KOH 賦活, BET 比表面積 3100 m²/g, 平均細孔径 2.0 nm) に、K₂PtCl₄ 水溶液あるいは K₂PtCl₄・H₂IrCl₆ 混合水溶液を含浸させた後、加熱 NaBH₄ 水溶液で還元 (90°C) して炭素担持 Pt 触媒 (5 wt-metal%) および Pt-Ir 複合金属触媒 (5

wt-metal%, Pt/Ir = 4) を調製した [15]。別に、含浸法で調製した炭素担持 Pt 触媒にタングステンカルボニル錯体 (W(CO)₆) を加え、水素雰囲気下で加熱攪拌 (240°C) するという乾式拡散法 [15,17] を適用し、炭素担持 Pt-W 複合金属触媒 (5 wt-Pt%, Pt/W = 1) を調製した [18]。

3-2 液膜型反応方式の触媒工学的検討

回分式液相脱水素反応装置を用い、デカリン脱水素芳香族化触媒反応を進行させた [8-11]。まず所定量の炭素担持白金触媒を反応容器に取り、種々の液量のデカリン溶液を加え、外部加熱温度 210°C、冷却温度 5°C の沸騰還流条件を課しつつ生成水素量を 2.5 時間、15 分毎に容量追跡し、触媒活性の評価とした。また、反応終了時点での GC 分析から、生成水素量に見合うナフタレンが反応器内に還流・蓄積されることを確かめた。

次に、触媒反応のときと同じ沸騰還流条件を課しつつ反応器外部において還流冷却し、凝縮液量と組成を測定する方法により蒸発速度を求めた [8,9]。種々の液量のデカリンまたはデカリン・ナフタレン混合溶液からの蒸発速度および反応速度から転化率を算出し、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、溶液量と触媒の浸漬状態ならびに触媒層温度との関係を求めた [10,11]。

3-3 炭素担持白金系触媒の液膜状態

一定量 (0.75 g) 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

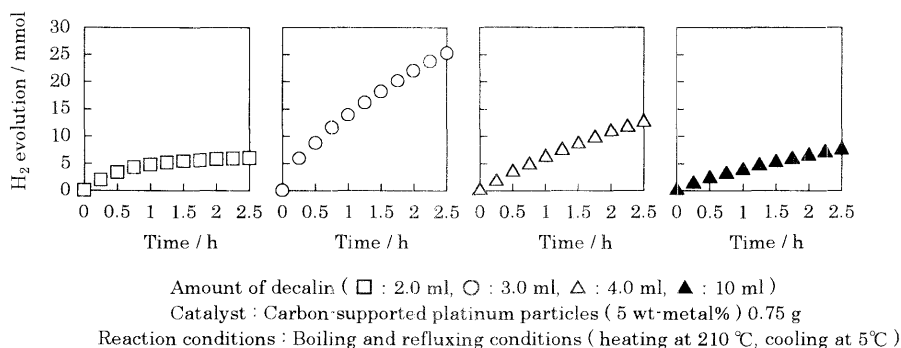


Fig. 3 Relationship between liquid amount of decalin and hydrogen evolution

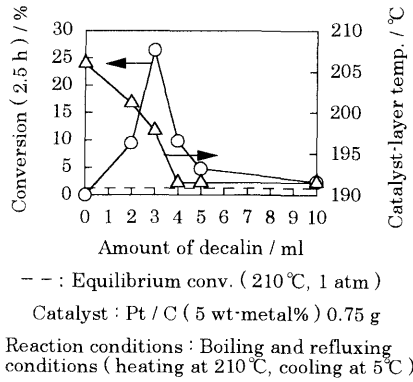


Fig. 4 Relationship among liquid amount of decalin, conversion and catalyst-layer temperature

流条件下で脱水素反応を行った。水素生成の経時変化を図3に示す。まず、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、砂皿のような状態になった。反応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し、反応開始後約 1 時間で触媒表面がほぼ全部乾いてしまった。これとは対比的に基質液量が 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にあった。

2.0 ml で反応を始めた場合は、液相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。デカリン液量が 3.0 ml の場合、触媒は反応溶液でようやく湿润した、いわゆる液膜状態 [8-11,19] となった。このとき水素生成量は最大であり、2.5 時間反応後の転化率も最大値 (26.5%) を与えた (図4)。他方、基質液量が多過ぎた場合も、水素生成量は少量にどまった。

触媒層温度と液量の関係は図4に示すように、懸濁状態 (4.0, 5.0, 10 ml) では液相沸点に等しく、液膜状態 (3.0 ml) では外部加熱温度と基質溶液の沸点

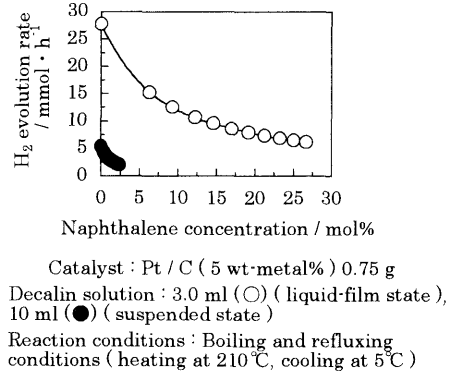


Fig. 5 Hydrogen evolution rate as a function of naphthalene concentration

の中間の温度を示す。このとき、触媒活性サイトは過熱 (スーパーヒート) [20] 状態に置かれ、温度は液相沸点より高いと考えられる。

3-4 液膜型デカリン脱水素芳香族化反応の速度解析

本反応は生成物ナフタレンの吸着に起因する反応阻害を受ける。そのため、時間経過とともにナフタレン濃度が増加するとともに、反応速度は低下していく。しかし、触媒量が同じでもデカリン液量に応じて、反応阻害の様相は著しく異なることがわかった (図5)。懸濁状態では初速度が小さくしかもナフタレン阻害を受け易いに対し、液膜状態では高い初速度に加え、高ナフタレン濃度領域においても反応速度が高く維持されるという違いがある。なお、本反応の反応速度は、式 (4) に示すラングミュア型速度式で良く整理されることが確かめられている [10,21]。

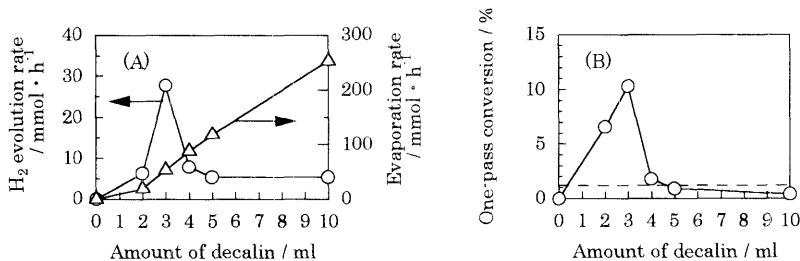
$$v = k / (1 + K[\text{naphthalene}]) \quad (4)$$

v : 反応速度 [mmol/h]

Table 1 Rate data for catalytic decalin dehydrogenation in the liquid-film and suspended states

	Liquid-film state	Suspended state
Catalyst / substrate ratio (g / ml)	0.75 / 3.0	0.75 / 10
Rate constant : k (mmol / h)	27.8	5.4
Retardation constant : K (ml / mmol)	2.1	10.9

Catalyst : Pt / C (5 wt-metal%) 0.75 g, reaction conditions : heating at 210°C and cooling at 5°C.



Catalyst : Pt / C (5 wt-metal%) 0.75 g, --- : Equilibrium conversion (at 210 °C, 1 atm)
 Reaction conditions : Boiling and refluxing conditions (heating at 210 °C, cooling at 5°C)
 Evaporation rate : measured from condensates for carbon support at the same conditions

Fig. 6 Rate of both hydrogen and evaporation and one-pass conversion at the initial stage as a function of liquid decalin amount

k : 反応速度定数 [mmol / h]

K : 吸着阻害定数 [ml / mmol]

液膜状態 (3.0 ml) と懸濁状態 (10 ml) を対比して、ラングミュア型速度式解析から得た反応速度定数 k と吸着阻害定数 K とを表 1 に示す。液膜状態は懸濁状態よりも、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 を与えた。このような対照的様相は、2-プロパノールについても確認されている [19]。

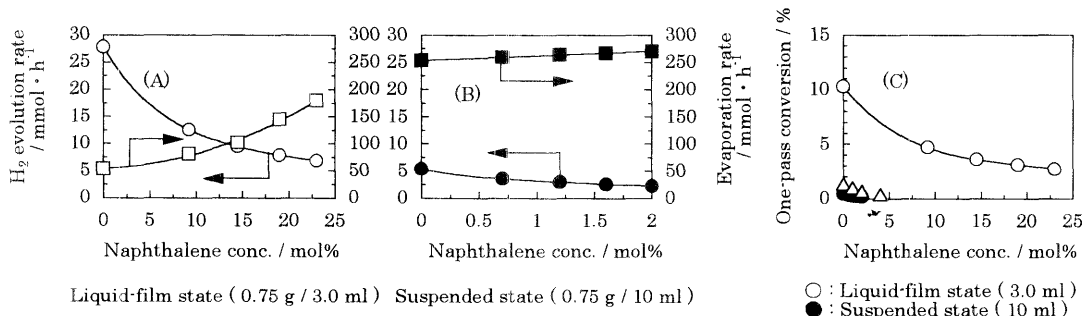
3-5 デカリン脱水素芳香族化反応のワンパス転化率

ワンパス転化率 [10, 11, 19] は触媒反応では一般に、反応容器に基質を連続的に供給し、排出されてくる全成分を供給基質と対比する仕方で行われる。回分式触媒

反応器を用いる本研究では、同じ沸騰還流条件で炭素担体について求めた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反応速度の二つを対比し、デカリンの脱水素反応ワンパス転化率を微分値として算出した [10, 11]。

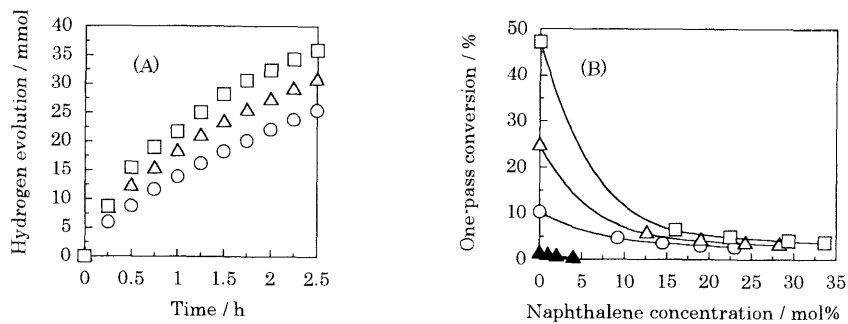
ナフタレン濃度ゼロのときの水素生成速度とデカリンの蒸発速度から、ワンパス転化率 (反応初期段階) と液量の関係は図 6(A)(B) のように求められた。液膜状態においては、水素生成速度が最大で蒸発速度は小さく、ワンパス転化率も最大となることがわかった。

さらに液膜状態 (3.0 ml) と懸濁状態 (10 ml) を対比しつつ、水素生成速度、蒸発速度およびワンパス転化率のナフタレン濃度依存性について検討した



Catalyst : Pt / C (5 wt-metal%) 0.75 g, △ : Equilibrium conversion (at 210 °C, 1 atm)
 Reaction conditions : Boiling and refluxing conditions (heating at 210 °C, cooling at 5°C)
 Evaporation rate : measured from condensates for carbon support at the same conditions

Fig. 7 Rate of both hydrogen evolution and evaporation and one-pass conversion as a function of naphthalene concentration



○ : Pt / C (5 wt-metal%), △ : Pt-Ir / C (5 wt-metal%, Pt / Ir = 4), □ : Pt-W / C (5 wt-Pt%, Pt / W = 1)
 Catalyst / substrate ratio : 0.75 g / 3.0 ml (liquid-film state), ▲ : Equilibrium conversion (at 210 °C, 1 atm)
 Reaction conditions : Boiling and refluxing conditions (heating at 210 °C, cooling at 5 °C)

Fig. 8 Time courses of hydrogen evolution from decalin with platinum-based catalysts and one-pass conversion as a function of naphthalene concentration in the liquid-film state

(図 7(A)(B)(C))。図 5 に示した結果と同様、水素生成速度はデカリン溶液中のナフタレン濃度の増大にあわせて低下し、他方、デカリンよりも揮発性が高いナフタレン濃度が増加するのに伴い、反応溶液からの蒸発速度は次第に大きくなった。

液膜状態では、高ナフタレン濃度領域においても、高水素生成速度・低蒸発速度が維持されていた。その結果、懸濁状態にある触媒とは全く異なり、平衡値を超える高いワンパス転化率が達成された。この特質は、熱エネルギーの化学エネルギーへの変換にとって重要な意義をもつ。

液膜状態において高反応速度・高転化率が発現するには、次の二つの要因が挙げられる。第一は触媒顆粒の過熱（スーパーヒート）である。活性サイト温度（反応温度）が高くなるとそれだけ反応速度定数 k は大きくなり、活性化エネルギーの大きい吸熱反応では特に有利になる。しかも同時に、吸着熱にあたる分だけ吸着阻害定数 K は小さくなる。第二には、触媒

表面から生成物吸着種（水素およびナフタレン）の気泡あるいは液相への脱離を、過熱触媒表面と液相沸点との間に生じる温度勾配が促進するという、性格の異なる二つの移動過程（熱と物質）間に熱力学的なカップリング現象の成立することが挙げられる [22]。吸着水素種の表面被覆度、その分子形成能と表面からの脱離能、あるいは生成ナフタレンの被覆度と表面からの脱離能は、いずれも、金属微粒子表面のもつ触媒特性、すなわち平衡特性でなく速度論的特性に由来する。触媒表面の空いた活性サイト数を増やし、生成物吸着種による反応阻害を抑制する工夫こそが、触媒調製と反応器設計の指針を決める指導原理である。

3-6 炭素担持金属触媒の複合化と脱水素活性の向上

液膜状態の実現にとっては、担体活性炭に対するデカリンの湿潤親和性が重要で、担持される金属種の種類と量は極めて副次的な意味しかなかった [8-11]。触媒量 / 溶液量比 = 0.75 g / 3.0 ml という最適条件が

Table 2 Comparison of rate data for catalytic decalin dehydrogenation with platinum-based catalysts in the liquid-film

Catalyst	Pt / C	Pt-Ir / C	Pt-W / C
Rate constant : k (mmol / h)	27.8	56.8	95.2
Retardation constant : K (ml / mmol)	2.1	3.3	4.2

Catalyst : Pt / C (5 wt-metal%), Pt-Ir / C (5 wt-metal%, Pt / Ir = 4), Pt-W / C (5 wt-Pt%, Pt / W = 1) 0.75 g,
 amount of decalin : 3.0 ml, reaction conditions : heating at 210 °C and cooling at 5 °C.

確立されたので、それをうけて、触媒金属種の複合化について検討した。含浸法調製・炭素担持 Pt-Ir 複合金属触媒 (5 wt-metal%, Pt / Ir = 4)、乾式拡散法調製・炭素担持 Pt-W 複合金属触媒 (5 wt-Pt%, Pt / W = 1) を用い、液膜状態でデカリン脱水素芳香族化反応を行ったところ、Pt 単独触媒よりも活性は向上し (図 8(A), 表 2)、全ナフタレン濃度領域にわたって、ワンパス転化率も一層増大することが明らかとなった (図 8(B))。アルカンの C-H 結合活性化能に優れたイリジウムら [23] が白金との間でバイメタリック効果を発現したものと考えられる。

本システムで燃料電池車を駆動すると、走行距離はデカリン約 50 L で 400 km と試算され、他の候補に比べ何ら遜色はない。出力密度 50 kW を得るには Pt-W 複合金属触媒を用いても反応温度を 350°C 程度にまで上げ、水素生成速度を確保する必要がある。実用化に向けたシステム設計は、充分期待できると思われる。

4. まとめ

反応蒸留 (沸騰還流) と液膜型触媒方式でデカリンを脱水素すると、穏和な加熱温度でも、高反応速度・高転化率の水素生成が進行することが示された。

今後、液膜状態実現のためのスケールアップを含む化学工学的検討や、より安価な触媒金属種の探索といった課題は残されているが、デカリン・ナフタレン系による水素貯蔵・輸送システムは、燃料電池用水素源の有力候補として、車載型を含め今後さらにクローズアップされることであろう。

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), 183-254 頁.
- [2] 福田 健三, エネルギー・資源, 21, 26-32 (2000).
- [3] 曾根田 靖, 水素エネルギーシステム, 24 (2), 26-30 (1999).
- [4] 半沢 洋子, 羽鳥 浩章, 山田 能生, 表面, 38, 39-48 (2000).
- [5] E. Newson, Th. Haueter, P. Hottinger, F. Von Roth, G. W. H. Scherer and Th. H. Schucan, Int. J. Hydrogen Energy, 23, 905-909 (1998).
- [6] G. W. H. Scherer, E. Newson and A. Wokaun, Int. J. Hydrogen Energy, 24, 1157-1169 (1999).
- [7] D. R. Stull, F. E. Westrum, Jr. and G. C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York (1969), pp. 15-20.
- [8] 劉 純山, 坂口 麻美子, 斉藤 泰和, 水素エネルギーシステム, 22, 27-32 (1997).
- [9] Y. Saito, C. Liu and S. Hodoshima, Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, Argentina, (1998).
- [10] 程島 真哉, 斉藤 泰和, 水素エネルギーシステム, 24 (1), 13-18 (1999).
- [11] S. Hodoshima H. Arai and Y. Saito, Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, 504-509 (2000).
- [12] R. O. Loutfy (Material and Electrochemical Research Corp., Tucson, Arizona), priv. commun.
- [13] A. W. Weitkamp, Stereochemistry and Mechanism of Hydrogen of Naphthalene on Transition Metal Catalysts and Conformation Analysis of the Products, Adv. Catal., 18, 1-110 (1968).
- [14] V. H. Agreda, Chem. Eng. Prog., 86, 40-46 (1990).
- [15] S. Hodoshima, T. Kubono, S. Asano, H. Arai and Y. Saito, Stud. Surf. Sci. and Catal., in press.
- [16] 音羽 利郎, 表面, 34, 130-133 (1996).
- [17] 浅野 真太郎, 斉藤 泰和, 触媒, 41, 465-467 (1999).
- [18] 新井 宏, 程島 真哉, 斉藤 泰和, 第 86 回触媒討論会 (A) 予稿集 (3F11), 231 (2000).
- [19] N. Meng, S. Shinoda and Y. Saito, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 361-367 (1997).
- [20] 関 信弘 編, 伝熱工学, 森北出版 (1997), P 126.
- [21] D. E. Mears and M. Boudart, A. I. Ch. E. Journal, 12, 313-321 (1966).
- [22] G. Glansdorff and I. Prigogine, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley, London, 1971, Chapt. 3.
- [23] A. H. Janovicz and R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc., 104, 352-354 (1982).