

デカリンを純水素/空気燃料電池に利用するための 液相脱水素芳香族化触媒の開発

高岩 茂樹・程島 真哉・新井 宏・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

Liquid-phase Dehydrogenation-aromatization Catalysis of Decalin for Pure Hydrogen/Air Fuel Cell

Shigeki TAKAIWA, Shinya HODOSHIMA, Hiroshi ARAI and Yasukazu SAITO

Faculty of Engineering, Tokyo University of science

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

Catalytic dehydrogenation-aromatization of decalin was proposed as the key technology for hydrogen supply to fuel cell vehicles, to which its counter process of catalytic hydrogenation of naphthalene was combined, with hydrogen provided by renewable energy resources such as wind-power. Carbon-supported platinum catalysts could evolve hydrogen efficiently in the liquid-film states at 210°C under reactive distillation conditions. Carbon-supported bimetallic catalysts (Pt-W/C or Pt-Re/C) gave much larger conversions and reaction rates at the range of external heating temperatures of 210 - 280°C. The liquid-film concept was confirmed to be effective for practical operation because of its sufficient power densities in addition to its higher hydrogen contents (7.3 wt%, 64.8 kg-H₂/m³) than the DOE target values (6.5 wt%, 62.0 kg-H₂/m³).

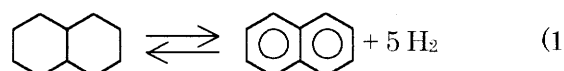
Key word : Decalin dehydrogenation / naphthalene hydrogenation pair, Liquid-film concept, Carbon-supported platinum-based catalysts

1. 緒言

近年、地域・地球環境問題あるいは化石資源枯渇問題への対応から、燃料電池が注目を集めている。なかでもコンパクトな固体高分子型燃料電池は、自動車用動力、家庭用熱・電源として、実用化への期待が大きい[1]。

燃料電池実用化に当たっての最重要課題は、燃料水素の貯蔵および供給方法である[2]。燃料電池側からは、メタノールあるいはガソリンなど炭素系燃料でのような水蒸気改質由来する残存COがなく、純水素を供給できることが望ましい。現在、加圧水素、液体水素、水素吸蔵合金が用いられており、カーボンナノ構造体を援用する水素搭載法も検討されている。

ここに提案するデカリン脱水素・ナフタレン水素化触媒反応対(式(1))は、重量密度、容積密度とも、DOE



(アメリカ・エネルギー省)や自動車協会の目標値を満たす有機化合物型水素貯蔵・輸送システムである[3]。

鉄鋼業や石油・石炭産業などが排出する副成水素、あるいは、大規模風力発電など電力会社の系統連繫になじまない再生可能エネルギーや、電力負荷平準化のため余剰となる深夜の電気エネルギーを化学エネルギーに変換する電解水素を用いて、ナフタレンをデカリンに水素化する。デカリンはガソリンスタンドで触媒反応器を用いて水素を出すか、燃料電池車の車載脱水素反応器から水素を発生させ、純水素を燃料電池発電・走行に当てるシステムを考えている。その際、脱水素生成物を液相のまま取扱うことができるよう、ナフタレンをよく溶解する側鎖芳香族化合物を添加し、液状のナフタレン油にする。

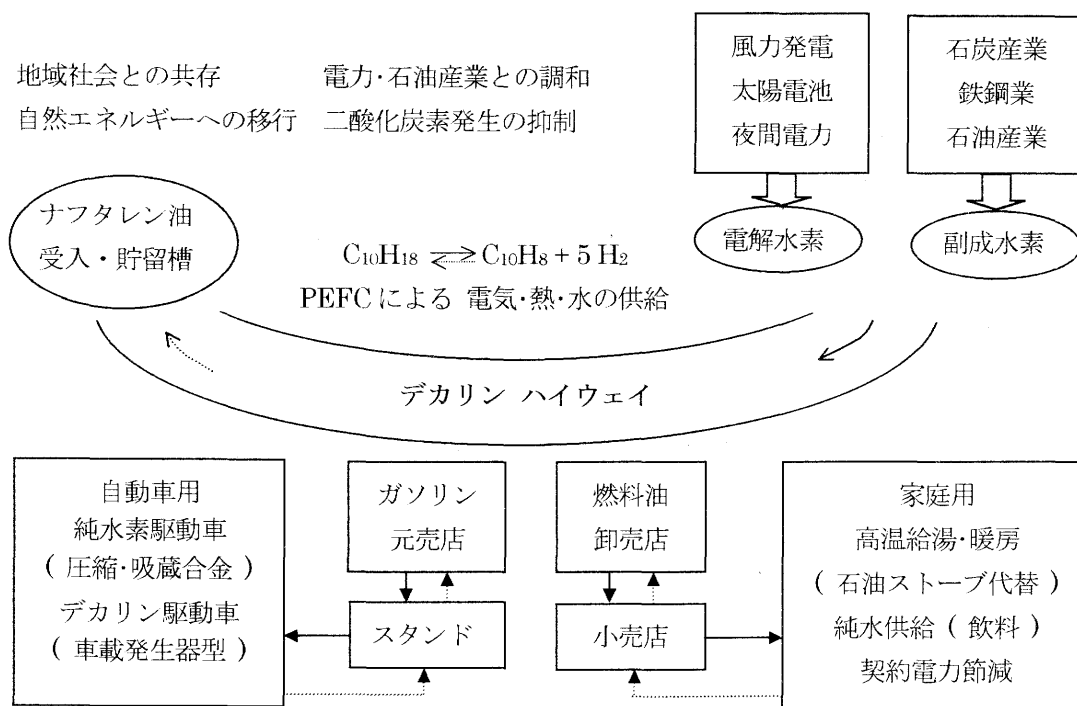


図 1 デカリンハイウェイ構想

この用語は、石炭乾留の 200°C 程度の留分に対し使われてきたものである[4]。

ナフタレン油を水素化し、生成デカリンを再びガソリンスタンドに戻すには、ガソリンスタンドやタンクローリーなど、既存のインフラストラクチャがそのまま利用できる[5]。ナフタレン自体の水素化触媒反応は、1940年代から実用化されていて[6]、日本では現在溶剤用として製造され、大量供給に問題はない。しかもコンパクトな純水素供給固体高分子型燃料電池は、寒冷地の家庭で長期間必須の石油ストーブ代替熱源となり、安全な飲料水の供給源となり、そのうえ電気を「副成」する。寒冷地域で多くの家庭が電力会社との契約電力を低く設定すれば、当該電力会社の供給義務は緩和され、大規模発電所増設の必要性が薄れる。そのようなソフトエネルギーパスでは、家庭の若い母親が暖房熱・飲料水・購入電力の家庭内エネルギーマネージメントに主導権を握るといって、新しい生活文化を作り上げる可能性がある(図 1)。

しかしながらこの構想が現実的な水素供給システムとなるには、デカリンから穏和な温度条件で需要に応じて速やかに水素が得られる、高い出力密度を確保しなければならない。本研究では、その鍵を握るデカリン脱水素芳香族化触媒について、最適調製法を中心に検討した。

2. 実験

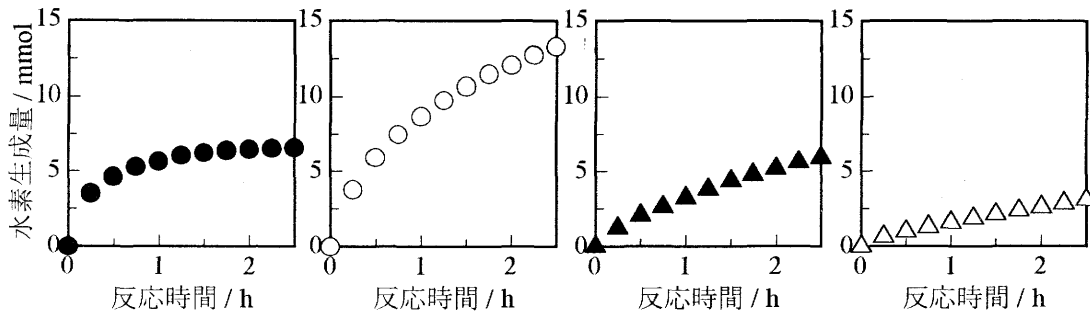
2.1 炭素担持白金触媒の調製

高表面積活性炭(関西熱化学精製、BET 表面積 3110 m²/g、細細孔容積 1.62 ml/g)にあらかじめ塩基前処理[7]を施した後、K₂PtCl₄ 水溶液に加え、室温で 48 時間攪拌し、含浸吸着を行った。その後、攪拌しながら NaBH₄ 水溶液で加熱還元(90°C)し、吸引ろ過、洗浄、真空乾燥(80°C、10 h)して、炭素担持 Pt 触媒(5 wt-metal%)を得た[8]。

2.2 炭素担持複合金属触媒の調製

炭素担持 Pt-Ir 複合金属触媒(5 wt-metal%, Pt/Ir = 4)は、塩基前処理活性炭に K₂PtCl₄-H₂IrCl₆ 混合水溶液を 48 時間含浸させた後、NaBH₄ 還元する含浸法により調製した[9]。

炭素担持 Pt-Re (5 wt-Pt%, Pt/Re = 2) [10]、Pt-W (5 wt-Pt%, Pt/W = 1)[11]複合金属触媒は、含浸法調製炭素担持 Pt 触媒に対する錯体前駆体の乾式拡散法により調製した。すなわち、炭素担持白金触媒に所定量の金属カルボニル錯体(W(CO)₆、Re₂(CO)₁₀)を加える。両粉末を窒素雰囲気下で攪拌しよく分散させる。次に水素雰囲気下 3 時間加熱攪拌し、白金微粒子上の解離水素と錯体を反応させ、分解・固溶させる仕方で調製した。



デカリン液量 (● : 0.75 ml, ○ : 1.0 ml, ▲ : 1.5 ml, △ : 3.0 ml)
 触媒 : 炭素担持白金触媒 Pt/C (5 wt-metal%) 750 mg
 反応条件 : 沸騰還流条件 (外部加熱 210°C, 冷却 5°C)

図2 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

2.3 炭素担持金属触媒によるデカリン脱水素芳香族化反応

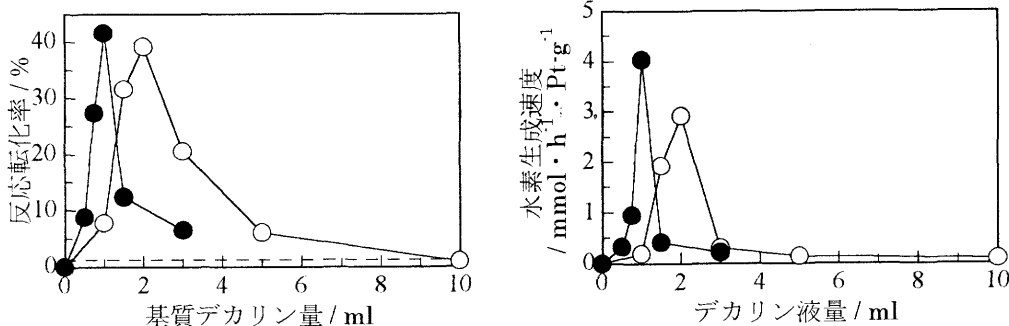
デカリン脱水素芳香族化触媒反応の特性解析は回分式液相脱水素反応装置を用い、既報の方法[12,13]で行なった。すなわち、炭素担持金属触媒に対して種々の液量比でデカリンを加え、外部加熱温度 210°C、冷却温度 5°C の沸騰還流下、2 時間 30 分反応を進行させた。生成水素は 15 分ごとに経時容量追跡し、触媒活性の評価とした。

デカリンおよびナフタレンの蒸発速度は、それぞれの凝縮速度から求めた。すなわち、触媒から金属成分だけを抜き、反応条件を保持しつつ反応容器出口を保温してすべての気体が蒸発排出されるようにしておく。担体活性炭だけを同じ量取り、そこへデカリンまたはナフタレン・デカリン溶液を種々の液量加えて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およびナフタレンの凝縮量と組成を測定する、という方法を採用した[13]。

3. 結果および考察

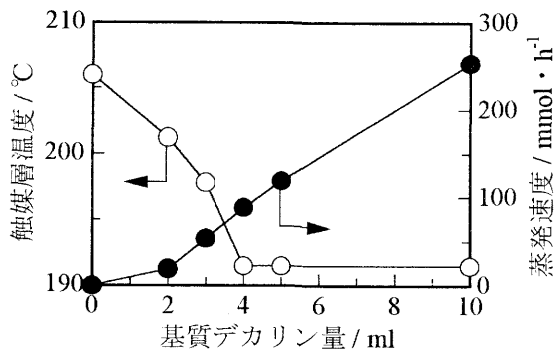
3.1 炭素担持 Pt 触媒の液膜型反応特性

反応容器(50 ml ナスフラスコ)、炭素担持 Pt 触媒(300 mg)は一定としたまま基質デカリン量を変え、すでに報告した結果[13]と極めてよく似た図 2 のような脱水素反応の経時変化を得た。基質液量 0.75 ml の場合、供給液量が少なすぎて触媒表面の大部分が乾いてしまい、反応の進行は頭打ちとなる。一方、触媒が懸濁状態にある基質量 1.5、3.0 ml では、反応基質量が多いにもかかわらず反応速度は明らかに低下した。基質液量 1.0 ml のとき基質で触媒がようやく湿潤した、いわゆる液膜状態[13]となる。このとき触媒は最も良く機能し、水素生成速度は最大となった。同じ反応容器を用いて触媒量を 750 mg に増やして同様の実験を行なったところ、基質液量 2 ml のときに液膜状態となった。基質デカリン量と触媒活性の関係(図 3)から明らかのように、転化率 (2.5 時間) は触媒金属種当りの水素生成速度は触媒量の少ない 300



--- : 平衡転化率 (210°C, 1 atm)
 ● : Pt/C (5 wt-metal%) 300 mg, ○ : Pt/C (5 wt-metal%) 750 mg
 反応条件 : 沸騰還流条件 (外部加熱温度 210°C, 冷却温度 5°C)

図3 炭素担持Pt触媒のデカリン脱水素活性と基質デカリン量の関係



触媒：Pt/C (5 wt-metal%) 750 mg
 反応条件：沸騰還流 (外部加熱 210°C, 冷却 5°C)
 蒸発 (凝集) 速度：加熱・冷却条件 共通 (還流量追跡)

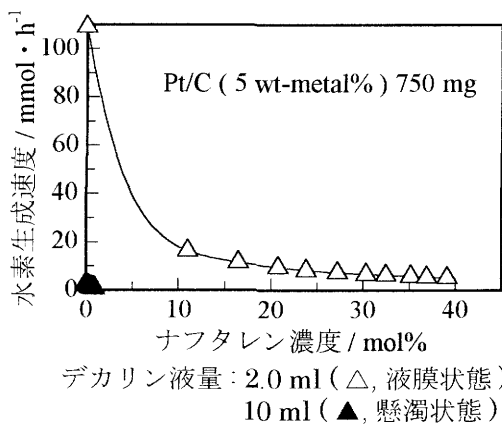
図 4 触媒層温度およびデカリンの蒸発速度と基質デカリン量の関係

mg の方が優れていた。触媒量自体が少ないので、その分触媒層は薄くなり、よりスーパーヒートされ易くなったと考えている。なお、反応容器 200 ml ナスフラスコ、触媒量 750 mg のときには、基質液量 3 ml で液膜状態となることがすでに確認されている[13]。

液相反応器壁近傍の伝熱境界面に置かれた触媒層の温度は、基質の沸点よりも高く外部加熱温度よりは低い中間の温度にまで過熱(スーパーヒート)[14]された(図 4)。高い転化率を得る最も重要な条件は、仕込み液量と触媒量を適切な比率に設定し、触媒を過熱液膜状態に置くことである、と結論される。

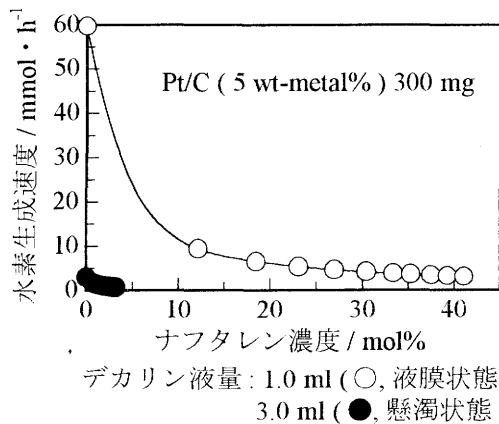
3.2 過熱液膜型デカリン脱水素芳香族化触媒反応の速度解析

生成ナフタレン吸着のため反応阻害を受けるデカリン脱水素芳香族化反応は、時間経過とともにナフタレン濃度が増加するので、それに対応して反応速度が低下する。



デカリン液量：2.0 ml (△, 液膜状態)
 10 ml (▲, 懸濁状態)

反応条件：沸騰還流条件 (外部加熱温度 210°C, 冷却温度 5°C)



デカリン液量：1.0 ml (○, 液膜状態)
 3.0 ml (●, 懸濁状態)

図 5 懸濁状態および液膜状態における水素生成速度とナフタレン濃度の関係

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

	懸濁	液膜	懸濁	液膜
触媒量 [mg]	750	750	300	300
基質液量 [ml]	10	2	3	1
反応速度定数 [mmol/h]	2.9	105	3.1	50.0
阻害定数 [ml/mmol]	39.3	7.56	16.4	5.2

触媒：Pt/C (5 wt-metal%)

反応条件：沸騰還流 (外部加熱 210°C, 冷却 5°C)

しかしデカリンで懸濁しているか液膜状態かに応じ、触媒量が同じでも反応阻害の様相は異なることが明らかになった(図 5)。ところで沸騰加熱条件下、デカリンからの水素生成反応は式 (2) に示すラングミュア型速度式[15]でよく整理される[13]。そこで異なる触媒量について、懸濁および液膜状態の対比を行なった(表 1)。

$$v = k / (1 + K[\text{naphthalene}]) \quad (2)$$

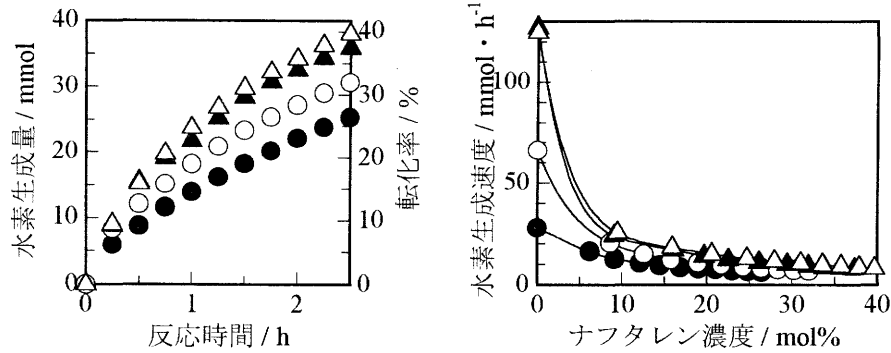
v : 反応速度 [mmol / h]

k : 反応速度定数 [mmol / h]

K : 吸着阻害定数 [ml / mmol]

液膜状態にある炭素担持白金触媒は、懸濁状態よりも大きなデカリン脱水素芳香族化反応速度定数 k と小さなナフタレン吸着阻害定数 K をもたらしめている。

同じ触媒で触媒量/基質量比だけが異なり、同じ沸騰還流条件を課しつつ得られる、このような液膜状態と懸濁状態の対照的様相は、すでに 2-プロパノール、シクロヘキサンについて確認されたところである[16,17]。



● : Pt/C (5 wt-metal%), ○ : Pt-Ir/C (5 wt-metal%, Pt/Ir = 4)
 ▲ : Pt-W/C (5 wt-Pt%, Pt/W = 1), △ : Pt-Re/C (5 wt-Pt%, Pt/Re = 2)
 触媒量 / 基質量比 : 750 mg / 3.0 ml, 反応条件 : 沸騰還流 (外部加熱 210°C, 冷却 5°C)

図6 炭素担持複合金属触媒のデカリン脱水素芳香族化活性

3.3 脱水素芳香族化反応のワンパス転化率

一般に流通式反応器の転化率は、出口から排出される生成物量を供給基質量で除して求める。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のみについて求めたデカリンの蒸発速度が流通式における基質の供給速度に対応することに着目し、水素生成量の経時変化から求めた反応速度をデカリン蒸発速度で除して、液相デカリン基質に対する微分値としてのワンパス転化率を算出した[3, 13, 18]。

炭素担持 Pt 触媒において液膜状態のときのワンパス転化率 10.3% は本研究での外部加熱温度 210°C における平衡転化率 1.2% の値を大きく越えることがわかった。

3.4 デカリン脱水素触媒反応における熱利用率

吸熱的なデカリン脱水素芳香族化反応を用い熱エネルギーを化学エネルギーに変換するシステムの熱利用率 α [13] を、脱水素反応器への供給熱 Q_L が反応熱 Q_{react} と蒸発熱 Q_{evap} とに変わるとき、反応熱に振り分けられる割合、と定義して検討した。

$$\alpha = Q_{\text{react}}/Q_L = Q_{\text{react}}/(Q_{\text{react}} + Q_{\text{evap}}) \quad (3)$$

脱水素反応器の内部還流で反応転化率をほぼ 100% にしてから排出するという、半回分型の連続方式を採用する場合、触媒の熱利用率を大きくしておかないといたずらに蒸発・凝縮を繰り返すことになる。その意味から熱利用率はなるべく大きな値にできるとよいが、熱力学的な限界があり、加熱温度と冷却温度で決まるエクセルギー率を越えることはない。

炭素担持 Pt 触媒において液膜状態での熱利用率 37.8% は懸濁状態 2.3% に比べて著しく大きく、液膜状

態においては、基質の無駄な蒸発を抑え、反応熱への振分けを高め、エクセルギー損失を低くおさえていることがわかる。

3.5 炭素担持白金触媒のバイメタリック複合化とデカリン脱水素活性の向上

炭素担持 Pt 触媒に Ir, W および Re を第 2 金属成分として複合させると、同じ過熱液膜条件下(触媒量 750 mg、基質量 3.0 ml)で、白金のみに比べ、デカリン脱水素反応の転化率および反応初速度はともに向上することがわかった。中でも炭素担持 Pt-W 複合金属触媒は反応初速度が最も大きく、Pt-Re 複合金属触媒は反応初速度が高いのにも関わらずナフタレン吸着阻害が小さいという特徴を示し、それぞれ注目に値すると考えられる。

液相脱水素触媒反応器から気相に現れる成分は、水素、ナフタレンおよび未反応デカリンである。反応器に内部還流があれば、生成ナフタレンを含む凝縮成分のため脱水素反応速度は純デカリンよりも低下する。もしデカリンのみが供給される部分に反応初速度の大きな Pt-W 触媒、ナフタレン・デカリン混合液が与えられる部分には中着阻害の小さな Pt-Re 触媒を反応器内でうまく配置できれば、脱水素触媒能を全体として高めることができると考えられる。

3.6 炭素担持白金触媒によるデカリン脱水素反応の加熱温度依存性

炭素担持金属触媒の触媒量(300 mg)と液相デカリン基質量(1.0 ml)は固定し、外部加熱温度を 210°C、240°C、260°C、および 280°C と変化させ反応させたところ、溶

液の温度はいずれも沸点の 187.28°Cであるのに、水素生成量、水素生成速度とも著しく向上した。反応式(1)における標準ギブスエネルギー変化がゼロとなる温度は 236.7°Cで、転換温度(turning temperature)と呼ばれる。240°C以上の温度域では脱水素反応が化学平衡論上有利となっている。また、反応速度定数 k から算出したみかけの活性化エネルギー E_a は 63.5 kJ/mol であった。

4. おわりに

デカリン脱水素芳香族化反応は石油精製産業の接触改質プロセス[19]にみるように、化学平衡の制約から、430~520°C領域の熱エネルギーを大量に消費しつつ行われて来た。確かに吸熱反応である以上、熱エネルギーの供給は必須であるが、温度水準は低いほどエクセルギー消費を抑えることができる。しかも触媒失活の原因となる炭素質析出は、是非避けたいところである。

本研究では、反応蒸留(沸騰還流)条件と過熱液膜状態にある炭素担持金属触媒を組み合わせ、炭素析出が起きない 300°C以下の穏やかな温度域において、デカリンから水素が高反応速度・高転化率で生成することを明らかにした。また、複合金属触媒はデカリン脱水素芳香族化活性を一層向上させ、特に乾式拡散法で調製した炭素担持 Pt-W 複合金属触媒は反応初速度、Pt-Re 系はナフタレンの吸着阻害に優れた特性を示すことを明らかにした。

デカリン 1 分子から 5 分子の水素が得られるため、燃料電池自動車用の水素貯蔵密度は DOE 目標値を上回る[18]。過熱液膜条件を維持するように制御された脱水素触媒反応器を用いることにより、燃料電池自動車出力密度に対しても、充分に対応可能と考えている。家庭用熱電併給に必要な温度水準は、脱水素反応のためにも必要であって、「デカリンハイウェイ」[20]による燃料併給はその目的をもカバーすると考えられている。

触媒のつくり方とつかい方を改善して、供給熱の利用効率を高め、経済性のある副成水素源の活用、あるいは再生可能エネルギーによる電解水素も視野に入れて、合理的な水素エネルギー社会への移行シナリオを描く時点が出来ているのではないだろうか。

参考文献

1. 伊中 秀樹、エネルギー・資源、21、47(2000).
2. 石谷 久、馬場 康子、小林 紀、エネルギー・資源、21、417(2000).
3. 程島 真哉、斉藤 泰和、水素エネルギーシステム、25、36(2000).
4. 馬場 有政、石炭化学工業、産業図書(1960)、256 頁.
5. 新井 宏、高岩 茂樹、浅野 真太郎、程島 真哉、斉藤 泰和、第 17 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス 講演論文集、377(2001).
6. A. W. Weitkamp, Adv. Catal., 18, 21(1968).
7. 久保野 隆志、村上 英之、坂口 麻美子、斉藤 泰和、触媒 40、404(1998).
8. 浅野 真太郎、斉藤 泰和、触媒、41、465(1999).
9. S. Hodishima, T. Kubono, S. Asano, H. Arai, Y. Saito, Studies in Surface Science and Catalysis, 132, 323(2001).
10. 高岩 茂樹、新井 宏、斉藤 泰和、第 86 回触媒討論会 A 予稿集(1P20)、20(2000).
11. 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).
12. 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).
13. 程島 真哉、斉藤 泰和、水素エネルギーシステム、24、13(1999).
14. 田藤 好朗、伝熱概論、養賢堂(1994)、296 頁.
15. D. E. Mears, M. Boudart, A. I. Ch. E. Journal, 12, 313(1966).
16. N. Meng, S. Shinoda, Y. Saito, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 361(1997).
17. 河口 雅彦、布目 敦士、斉藤 泰和、触媒、42、454(2000).
18. 斉藤 泰和、触媒、43、259(2001).
19. カークオスマー 化学大辞典 (塩川 二郎 監訳)、丸善 (1988)、724 頁.
20. 柏木 孝夫、橋本 尚人、金谷 年展、マイクロパワー革命、TBS プリタニカ(2001)、247 頁.