

流通法パルス型デカリン脱水素触媒反応器 を用いた水素の生成

武内 洋人・高岩 茂樹・程島 真哉・斉藤 泰和

東京理科大学工学部

〒162-8601 新宿区神楽坂 1-3

Hydrogen Formation with Use of a Flow-type Pulse Reactor for Catalytic Decalin Dehydrogenation

Hiroto TAKEUCHI, Shigeki TAKAIWA, Shinya HODOSHIMA and Yasukazu SAITO

Faculty of Engineering, Tokyo University of Science

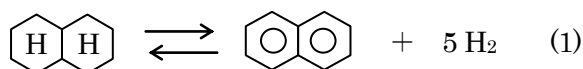
1-3 Kagurazaka, Shinjyuku-ku, Tokyo 162-8601

The reversible pair of decalin dehydrogenation / naphthalene hydrogenation under mild reaction conditions, adoptable to long-term storage and long-distance transportation of hydrogen, was investigated with use of a flow-type reactor for decalin dehydrogenation-aromatization by affording pulsed liquid substrate to carbon-supported Pt catalysts. The amount ratio of catalyst-to-substrate was very sensitive to the rates of hydrogen evolution as well as of its evaporation, as was found with a bath-wise reactor. Simultaneous pursuits in the flow reactor with respect to catalyst-layer temperatures, evolved amounts of hydrogen and condensate compositions were useful for elucidating the superheated liquid-film states of dehydrogenation catalysts.

Keywords: Decalin dehydrogenation, Superheated liquid-film state, Pulsed reactor

1. 緒言

燃料電池駆動電気自動車は内燃機関駆動車に比べて、二酸化炭素を低減し窒素酸化物を排出しないクリーンさから注目され、いまや世界中で熱心に研究開発が進められている。燃料電池自動車実用化にあたって最重要の課題は、燃料水素の貯蔵・供給法と指摘され[1]、加圧水素、液体水素、水素吸蔵合金、炭素材料を用いる水素の直接搭載法や、メタノールあるいはガソリンなど炭化水素系燃料の車上水蒸気改質法が検討されている。本研究が提案するのは、デカリン脱水素・ナフタレン水素化触媒反応[2]を利用する、有機化合物型水素キャリアシステムである(式(1))。



風力発電を利用する水電解水素やコークス炉ガス・副生水素などで、ナフタレンを水素化すると得られるデカリンは、水素ステーションあるいはそのままタンクに積んで脱水素触媒反応器から水素発生させ、その純水素を燃料電池発電・走行に当てることができる。

ナフタレン沸点(218℃)に近い類縁芳香族混合物であるナフタレン油には、石油(ナフサ分解重油)系と石炭(乾留留分)系がある。1-メチルナフタレン(沸点 245℃、融点 -30.6℃)のように、燃料とする以外には用途のない成分もあるので、それをナフタレン油成分の一つとして液体のまま既設のガソリンスタンドに貯留し、水素化サイトでナフタレン油をデカリンにし [3]、再びデカリンをガソリンスタンドに戻すことは容易かつ、安全・安価である[4]。

燃料電池自動車への水素供給システムを全体として考えると、穏和な温度条件下でデカリンから速やかに

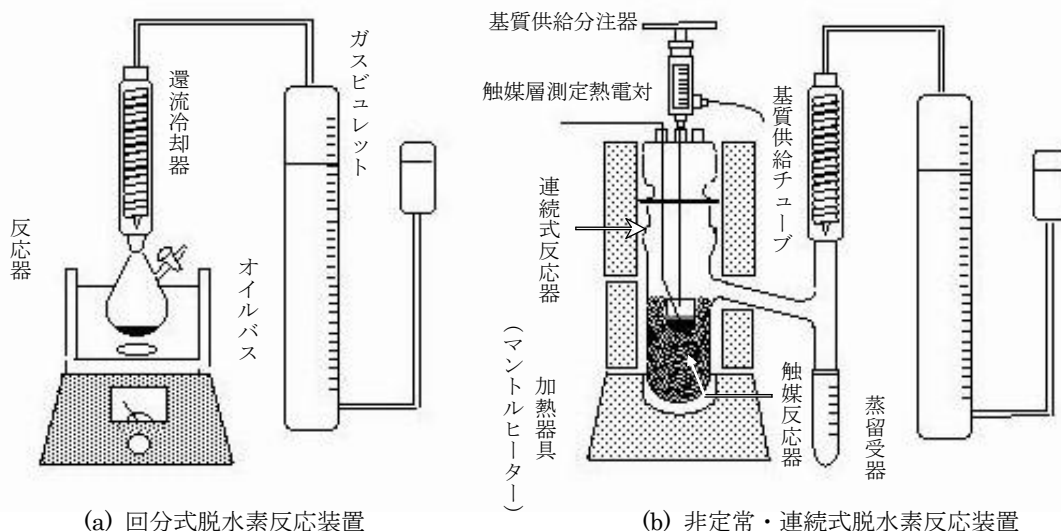


図1 回分式脱水素反応装置ならびにデカリンパルス繰返し供給型反応装置の全体図

水素を発生する技術が開発されねばならない。ようやく湿潤した状態、いわゆる液膜状態にあるデカリン脱水素芳香族化触媒を沸騰加熱すると、固気相接触や懸濁状態での活性を大きく上回ることが回分式反応器を用い確かめられている[5]。そこで本研究においては、非定常応答測定が可能なパルス法を用い、流通方式の脱水素反応器解析から、水素生成と触媒過熱液膜状態の関係を明らかにしようと試みた。

2. 実験

2.1 デカリン・ナフタレン混合溶液からの蒸発速度

ヒーターで保温した反応容器に仕込んだ活性炭とデカリン・ナフタレン混合溶液を加え、210°C加熱で排出される混合蒸気を真空トラップ、標準試料メチルナフタレンを加えた溶液のガスクロ分析 (GC-8APT: 島津製作所製、カラム: Chromosorb W (Thermon-3000 5%)) から、両成分の蒸発速度を求めた。

2.2 炭素担持白金触媒の調製

高表面積活性炭 (関西熱化学(株)製、BET 表面積 3110 m²/g、全細孔容積 1.62 ml/g) にあらかじめ塩基前処理 [6] を施し、K₂PtCl₄ 水溶液に加え、48 時間室温攪拌・含浸吸着を行った。その後、攪拌し NaBH₄ 水溶液を用いる 90°C還元、吸引ろ過、洗浄、真空乾燥 (70°C、10 h) を行って、炭素担持白金触媒 (5 wt%) を調製した。

2.3 非定常・連続型反応器によるデカリン脱水素追跡

炭素担持白金触媒 (5 wt%) 1875 mg を測りとして触

媒反応器 (外径: 27 mm φ、高さ 45 mm 触媒層の高さ: 22 mm (1875 mg)) に入れ、さらにその上に薄く延ばしたナスロンウェブ (日本精線(株)製) 30 mg を被せて、冷たい基質デカリンが過熱触媒層に直接触れても触媒層の突沸を防げるようにした。触媒が入った反応器は最後に連続式反応容器 (全長: 235 mm、外径: 44 mm φ) 内の熱伝導度の高いステンレス製ビーズ (伊藤機工(株)製) 層に埋め込み、充分高い触媒層の熱容量を確保するとともに、蒸発成分凝縮用の還流冷却器温度を 5°C と設定した。本装置の外観を回分式脱水素反応装置と対比し、図1に示す。

なお、反応器内でいったん蒸発した成分はすべて還流冷却器で凝縮され、回収される。液相成分および未反応デカリンは、2.1 項と同じガスクロ分析を行った。

2.4 デカリンパルス繰返し供給下の脱水素触媒活性

真空脱気 (150°C、1 h) ののち、外部加熱温度 270°C のマントルヒーターに包んだ非定常・連続式反応器を 90 分以上間加熱すると、触媒層温度は定常値 240°C を示すので、その確認ののち、炭素担持白金触媒 (5 wt%) 1875 mg に基質デカリンをパルスの繰返し与えた。その際、基質が供給され触媒が冷やされてから、定常値に戻るまで時間間隔を置き、次のパルスを投入する方法をとった。デカリンパルス量を 0.5 ml、1.0 ml、1.5 ml、3.0 ml と変え、各々 15 回、10 回、7 回、5 回 (測定時間: 共通 330 min) 与え、炭素担持白金触媒の活性ならびに触媒層温度と、非定常連続式反応器で実現される液膜条件との関係について検討した。

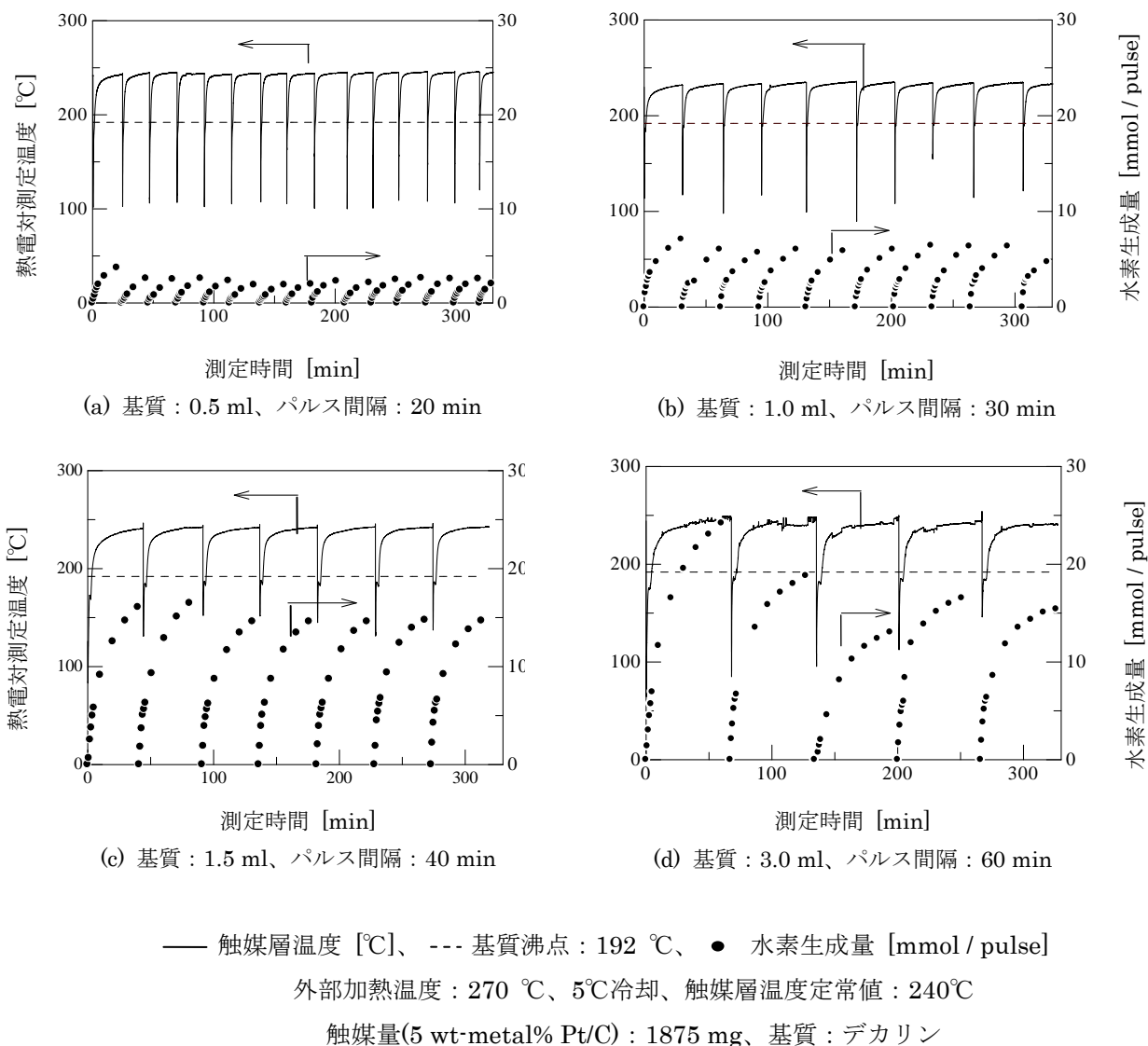


図 2 非定常連続式脱水素反応装置における触媒層温度と水素生成挙動の相互関係

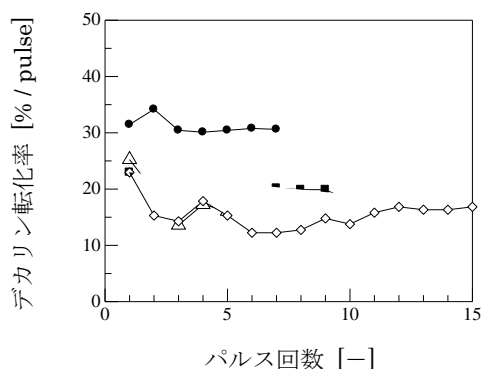
3. 結果と考察

3.1 デカリンパルス投入型反応器での触媒の液膜状態

デカリン脱水素芳香族化反応は、回分式反応器を用いる場合は、ナス型フラスコに所定量比のデカリンおよび炭素担持白金系触媒を仕込み、シリコンオイル加熱で基質を沸騰、上部の還流冷却器により内部還流させ、触媒が基質で絶えず湿潤した状態を保つようにして進行させた(図1(a))。一方、パルス法を採用した非定常連続式反応器の場合は、反応器内のデカリン脱水素触媒を熱溜(ステンレスビーズ)へ埋め込み、常設の分注器で基質をパルスの投入するとともに、触媒層温度を常時熱電対で経時的に測定・記録した。また、生成物と水素は反応器外部で還流させて分離した(図1(b))。還流冷却器を設置

する位置は、回分式の場合と対照的である。

脱水素反応時間は5.5時間、触媒金属担持率5 wt %、触媒量1875 mgと固定し、パルスとして供給するデカリン基質液量を0.5、1.0、1.5、3.0 mlと変化させて、水素生成速度と触媒層に接する熱電対温度の関係を求めた(図2)。供給量を増やすと触媒層温度の回復に時間がかかる。その場合は、一定追跡時間内でのパルス間隔を長くかつパルス回数を少なくし、デカリンを与え続ける全体の時間を同じにした。基質量が触媒量に対し少な(0.5 ml)過ぎると、第1パルスで得られる水素生成量がやや大きく、基質量過剰の3.0 mlでは、パルス毎に水素生成量が激しく変動することが観察された。しかしながらデカリンパルスを1.5 mlずつ供給する条件では、第3パルス以降の水素生成挙動は再現的であり、脱水素活性の経時変化を

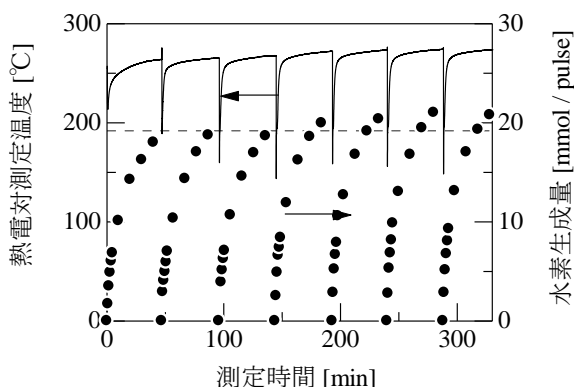


触媒量 (5 wt-metal% Pt/C) : 1875 mg
 測定時間 : 330 min 触媒層定常温度 : 240°C
 ◇ 0.5 ml □ 1.0 ml ● 1.5 ml △ 3.0 ml

図3 非定常連続式脱水素反応装置の
 パルス回数とデカリン転化率の関係

避けることができた(図2(c))。蒸留受器に集めた生成物液相成分のGC分析と触媒活性の関係から、触媒活性が高いほどテトラリンが少なくナフタレンが多いこと、触媒量 / 基質液量比をうまく選べば脱水素反応性は一層向上させ得ることがわかった。

デカリン、テトラリン、およびナフタレンは、反応器系外に気相混合物として排出された。しかしながら回分式反応ではこれ迄、テトラリンが見出されることはなかった。内部還流があれば、反応性の高いテトラリンはいったん生成しても速やかに更なる脱水素を受けて、ナフタレンに転化されるためと考えられる。そのような回分法と、いったん蒸発したらその成分と触媒とは接触することができない本装置の違いは、テトラリン検出の有無によく現れている。



触媒量(Pt/C (5 wt%)) : 1875 mg 基質量 : 1.5 ml
 パルス間隔 : 40 min 外部加熱温度 310 °C
 触媒層温度定常値 : 280°C、5°C冷却

図4 触媒層温度を高めたデカリン脱水素反応

表1 非定常連続式反応器での反応条件と生成物組成

| パルス基質量 [ml] | パルス間隔 [min] | 生成物液相成分 [%] | | |
|------------------|------------------|-------------|------|------|
| | | D | T | N |
| 0.5 | 20 | 80.8 | 8.60 | 10.6 |
| 1.0 | 30 | 76.4 | 9.60 | 14.0 |
| 1.5 | 40 | 65.0 | 14.1 | 20.8 |
| 3.0 | 60 | 76.3 | 9.70 | 14.0 |

触媒(5 wt%Pt/C): 1875 mg、触媒層定常温度: 240°C、5°C冷却

D: デカリン T: テトラリン N: ナフタレン

デカリンから水素が3分子生成のテトラリンで止まらず、5分子生成のナフタレンにまで進むなら、水素生成量はそれだけ多くなる。触媒が過熱状態に長く置かれる適切な基質量(1.5 ml)であれば、それに見合っただけでナフタレン生成選択性は高く(表1)、しかも転化率は、パルスを繰り返しても高く維持されるとわかった(図3)[7]。

3.2 非定常連続式脱水素反応器での加熱温度依存性

同じ炭素担持白金触媒(5 wt% Pt/C: 1875 mg) と基質(1.5 ml)量比で触媒層の温度を240から280°Cに上げ反応させた(図4)ところ、触媒層温度ならびに水素生成量経時変化のパターンはよく似ていたが、化学平衡上、反応温度が高ければそれだけ脱水素側が有利となるので、水素生成量および生成速度は触媒層温度の高さに見合っただけで増大することがわかった(表2)。回分式脱水素反応装置を用いた場合も、同じ傾向が得られている[9]。なお、デカリンとナフタレン+水素の間の標準ギブスエネルギー変化[8]がゼロになる温度(転換温度)は236.7 °Cである。

表2 デカリン脱水素活性におよぼす触媒層温度の影響

| 触媒層温度[°C] | デカリン転化率 [% / pulse] | 水素生成速度 [mmol / h] |
|-----------|---------------------|-------------------|
| 240 | 35.8 | 20.4 |
| 280 | 43.0 | 32.3 |

触媒量(Pt / C (5 wt-metal%)) : 1875 mg
 デカリン投入パルス(3 sec)・間隔 : 1.5 ml、40 min
 反応条件 : 270°C、310°C加熱、5°C冷却

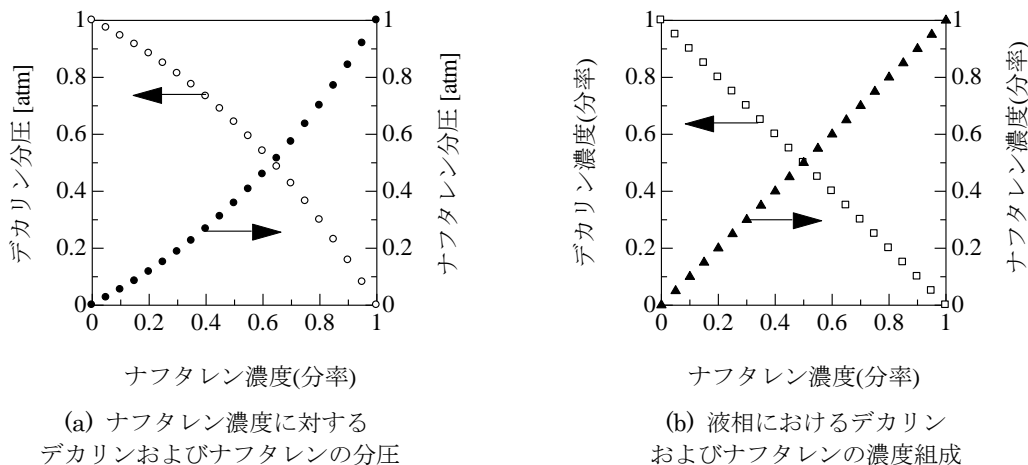


図5 デカリン・ナフタレン混合溶液での気相分圧および液相組成

3.3 非定常連続式反応器における触媒反応解析

高い水素生成速度ならびに転化率を繰り返し再現する過熱液膜状態(触媒量:1875 mg、デカリン:1.5 ml(図 2(c)))での触媒反応解析を行うため、1パルスからの水素生成量ならびに触媒層温度の経時変化を反応時間 40 min かけ、非定常連続式反応器から求めた。

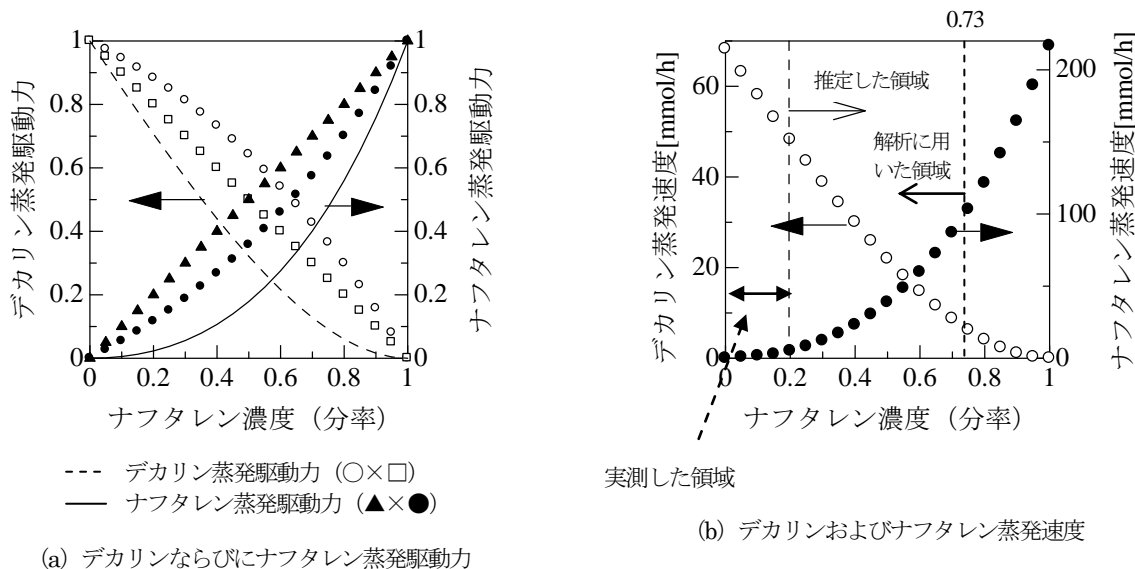
1パルスからの実験においては、所定量の液相基質デカリンが触媒と接触し、脱水素反応を進行させつつ一部が蒸発するので、いったん凝縮すれば、反応器に再び戻ることはない。気相成分は組成を定量したうえ、それと蒸発速度から液相成分量を推算する。こうして気相・液相の生成物量が求められる。

デカリン・ナフタレン混合溶液からのデカリンとナフタレンの蒸発速度は、触媒活性成分を含まない活性炭だけを仕込んで室温溶解度に余裕のあるナフタレン分率

0.2までは実験的に求め、それ以上のナフタレン高濃度領域に対しては、次のような方法で推定することとした。

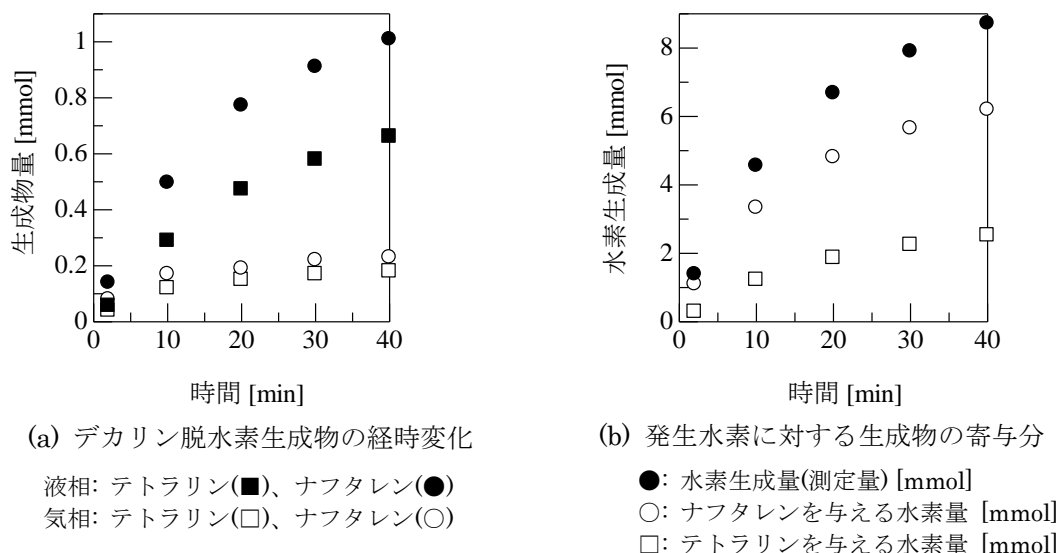
一般に蒸発速度は、平衡論的に定まる気相・液相成分間の関係(図 5(a))、および加熱を受ける触媒層に存在する液相成分の量(図 5(b))という、2つの因子で与えられる。そこで両者の積を蒸発駆動力(図 6(a))と考え、実測の蒸発速度から外挿する仕方、高濃度域におけるデカリンとナフタレンの蒸発速度を算出した(図 6(b))。また、テトラリンの蒸発速度も同様に求めた。

反応時間 40 min までに生成したこれらの液相成分と蒸発速度の関係を用いて液相成分量を経時的に算出し(図 7(a))、さらに生成物別の水素生成量を求めた(図 7(b))。脱水素反応初期からナフタレンが生成しており、しかもその割合は中間生成物テトラリンよりも大きいことから、デカリン/テトラリンおよびデカリン/ナフタレンの両反



活性炭 285 mg / デカリン 1.0 ml 外部加熱温度: 210°C 5°C冷却

図6 デカリン・ナフタレン混合溶液における蒸発駆動力と推定蒸発速度



炭素担持白金触媒(5 wt%): 1875 mg デカリン投入パルス(3 sec): 1.5 ml
反応条件: 270°C加熱、5°C冷却 触媒層温度 定常値: 240°C

図7 パルス供給デカリン脱水素反応の生成物および水素生成寄与分の経時変化

応は別の触媒活性サイトで併発的に進行する可能性がある、と示唆された。なお、デカリン溶液中のナフタレン濃度(分率)が 0.73 を超えると、その溶液の沸点は外部加熱温度 210°Cより高くなってしまふ。したがって本解析の取り扱い領域は、その分率以下に止めた。

4. おわりに

非定常・連続式脱水素装置によるパルス法反応解析は、基質と触媒が接触する初期過程を明らかにできる点が特徴の一つで、回分法や流通式では求め得ないところである。またパルス間隔が数十分に及ぶパルス法を用いた非定常法式の知見からは、触媒層温度、反応速度、基質量間の対応関係、特に液相で進行する反応の中間化合物が明らかにされるという意味で、内部還流型回分式反応器とは対照的である。

過熱液膜状態にある触媒層に基質を定常的に供給すると、反応器系外へ全気相成分が押し出され、脱水素触媒の過熱液膜状態に関する知見を与える。しかし、デカリンを一方から与え、他方からナフタレンと水素のみを出す内部還流型流通式脱水素反応器が設計できなければ実用的とは言えないであろう。反応器内に還流冷却器を内蔵する内部還流型流通式反応器は、触媒層への再吸着で中間生成物の反応は完結し、基質転化率向上が期待できるうえ、出口弁を絞れば、液相沸点ならびに生成水素圧

を高められる。そこを考慮に入れた車載用デカリン脱水素・プロトタイプ装置の設計を現在検討中である。

参考文献

- [1] 石谷久, 馬場康子, 小林紀, エネルギー・資源, 21, 417 (2000).
- [2] 斉藤泰和, 月刊エコインダストリー, 7 (8), 30(2002); Material Stage, 2(7), 13(2002); 機能材料, 23(3), 5(2003).
- [3] 西村重夫, 高木弦, 接触水素化反応, 東京化学同人 (1987), 267~272 頁
- [4] S. Hodoshima, H. Arsi, S. Takaiwa and Y. Saito, Int. J. Hydrogen Energy, 28(11), 1255(2003)
- [5] 高岩茂樹, 程島真哉, 新井宏, 斉藤泰和, 水素エネルギーシステム, 26(2), 44(2001).
- [6] 浅野真太郎, 斉藤泰和, 触媒, 41(6), 465(1999).
- [7] 武内洋人, 高岩茂樹, 程島真哉, 斉藤泰和, 第19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, 495(2003).
- [8] D. R. Stull, F. E. Westrum, Jr., G. C. Sinke: The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John, Wiley and Sons, New York, 15(1969).
- [9] 高岩茂樹, 程島真哉, 新井宏, 斉藤泰和, エネルギー資源学会第20回研究発表会 講演論文集, 125(2001).