

シクロヘキサン、ビスシクロヘキシル及びデカリン誘導体の脱水素反応を利用したスプレーパルスリアクターによる燃料電池用水素供給

仮屋伸子^{*a,b}、福岡淳^a、市川勝^a

北海道大学触媒化学研究センター^a、株式会社フレイン・エナジー^b

E-mail: michi@cat.hokudai.ac.jp

Efficient hydrogen supply by the spray-pulse mode reactors with cyclohexane, bicyclohexyl, decalin, and their derivatives for fuel cell systems.

Nobuko Kariya, Atsushi Fukuoka, Masaru Ichikawa
Catalyst Research Center, Hokkaido University, Hrein Energy Inc.

Highly efficient production of hydrogen without CO₂ emission is achieved in the dehydrogenation of cyclic hydrocarbons under a non-steady spray pulse operation. Cyclohexane, methylcyclohexane, *cis*-decahydronaphthalene *trans*-decahydronaphthalene, cyclohexylbenzene, and bicyclohexyl were efficiently dehydrogenated by the Pt catalysts supported on active carbon. The rates of dehydrogenation were in the following order: cyclohexylbenzene > cyclohexane, methylcyclohexane, bicyclohexyl > *cis*-decahydronaphthalene, 1-methyldecahydronaphthalene > *trans*-decahydronaphthalene. Comparing the reactants, the highest reaction rate was observed for cyclohexylbenzene. Additionally, both in the lower temperature region (220 – 280 °C) and the higher temperature region (280 – 400 °C), the lowest activation energy was observed for cyclohexylbenzene (Activation energy was 63 and 29 kJ mol⁻¹ for 220 – 280 °C and 280 – 400 °C, respectively). The highest hydrogen production rate was observed for bicyclohexyl, due to its high hydrogen contents in a molecule. Comparing the *cis*-decalin and *trans*-decalin, *cis*- isomer showed higher reaction rate than *trans*- isomer, reflecting the difference of free energy (ΔG) between the product (naphthalene) and the reactants.

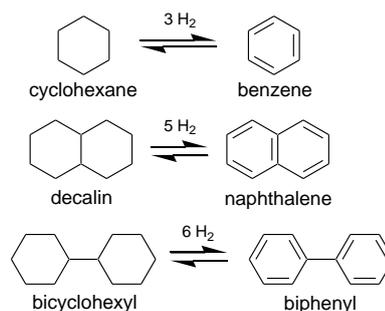
Keywords: Hydrogen production, Spray pulse reactor, Organic hydrogen reservoir

1. 緒言

燃料電池技術の重要な課題の一つとして、より安全で簡便な水素貯蔵・運搬技術の研究開発が挙げられる。近年、シクロヘキサンやデカリンに代表される有機化合物を水素キャリアとして利用する(スキーム 1)水素貯蔵・供給技術が提案されている[1]。

これら水素キャリアは、常温・常圧で液体もしくは固体状態なので取り扱いやすく、高い水素含有量を持ち(シクロヘキサン、ビスシクロヘキシル、デカリンの場合で約 7wt%)、脱水素化・水素化反応が可逆に行えるうえ、その際に二

酸化炭素等の環境に有害な物質を副成しないという利点



スキーム 1

を持ち、将来のクリーンなエネルギーメディアとして期待されている。これまで我々はシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、テトラリン、デカリンをスプレーパルスモードリアクター[2]により脱水素反応を行い、効率よく水素を生成させる手法について研究し、その成果について報告してきた[3]。本研究では、新たにビシクロヘキシルや1-メチルデカリン等の脱水素反応を行い、特にビシクロヘキシルやシクロヘキシルベンゼンについて高い水素生成速度が観測されることを見出した。

また、一連の環状炭化水素化合物について反応選択率、活性化エネルギー等を求め、触媒の特性および反応のメカニズムを検討した。

2. 実験

活性炭担持 Pt 触媒(1.56 wt.% Pt/AC, 0.3 g: 田中貴金属製)を水素還元処理後、図1に示す反応装置でパルス間隔を1秒間とし、種々の供給速度、反応温度での各種環状炭化水素化合物(シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シス-デカリン、トランス-デカリン、1-メチルデカリン、ビシクロヘキシル、シクロヘキシルベンゼン)の脱水素反応を行い、水素発生速度を計測してそれぞれの反応性を評価した。脱水素生成物はTCD GCおよびFID GCにより分析した。

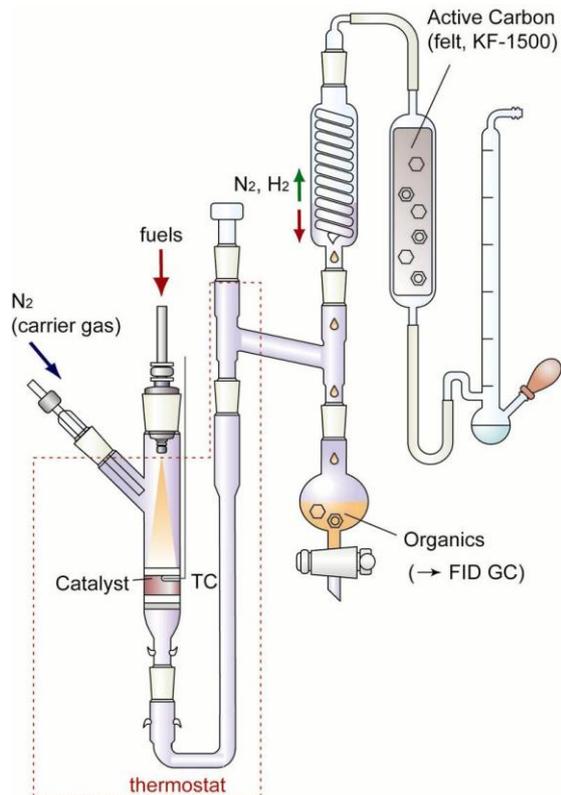


図1. スプレーパルス反応装置

3. 結果と考察

3.1 水素生成速度の反応物依存性

触媒温度 290 °C、反応物供給量 2 mmol min^{-1} で各種化合物の脱水素反応を行ったところ、図2に示すように脱水素反応は2時間程度の間安定に観測された。また、水素生成速度は分子内の水素含有量の最も高いビシクロヘキシルで最大となったが、反応速度(脱水素転化率)は片方の環が脱水素化されたシクロヘキシルベンゼンで最も高く、次いでビシクロヘキシル等の飽和シクロヘキサン類で、デカリン類の反応速度は最も低い結果となった。デカリンでは自由エネルギー変化(ΔG)の差を反映して、シス体でトランス体よりも高い反応速度が観測された。シクロヘキシルベンゼンで最も高い反応速度が得られた理由としては、フェニル基の電子吸引性、触媒表面への吸着性向上などの置換基効果が考えられる。また、デカリン類で反応速度が低かった理由として、反応物の触媒表面への吸着能の低さや生成物であるナフタレンおよびメチルナフタレンの触媒表面への強い吸着阻害が考えられる。

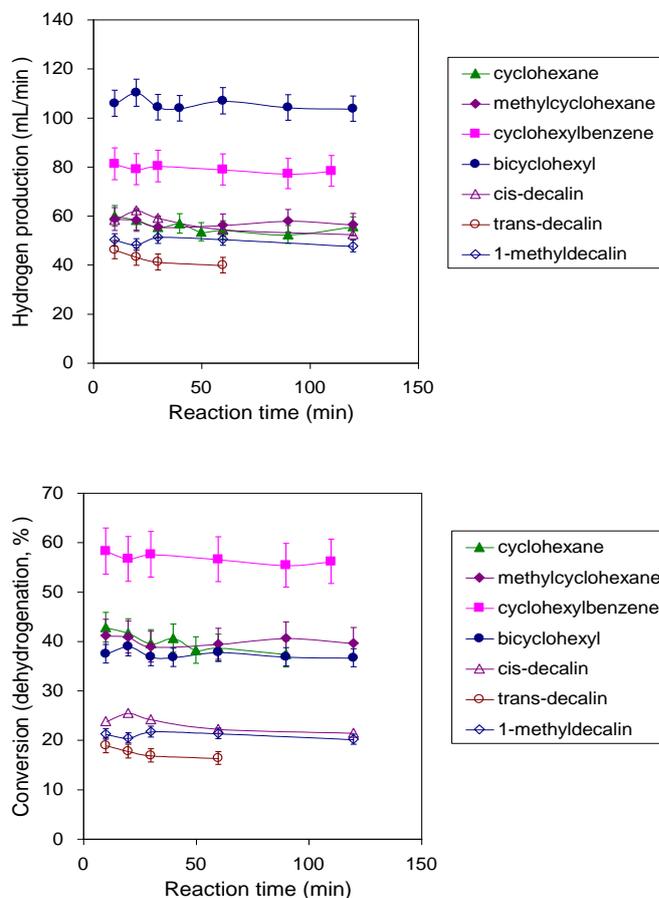


図2. 水素生成速度と転化率の時間変化 (290 °C, Feed = 2 mmol min⁻¹)

3.2 供給速度の影響

図3にスプレー間隔は1秒に固定したまま、一回のスプレーでノズルが開く時間（スプレーサイズ）を変化させて供給速度による反応速度依存性をシクロヘキシルベンゼンについて 290°Cで調べた結果を示した。供給速度の増加とともに水素生成速度は増加するが、供給速度の高い領域で増加が緩やかになるとともに転化率は減少する傾向が見られた。スプレーパルス装置では一回のスプレーで触媒温度が一旦低下し、徐々に回復するのを繰り返すことになるが、供給速度（スプレーサイズ）の増大とともに温度の低下が大きく、回復に時間を要することになるため水素生成速度および転化率が低下したものと考えられる。

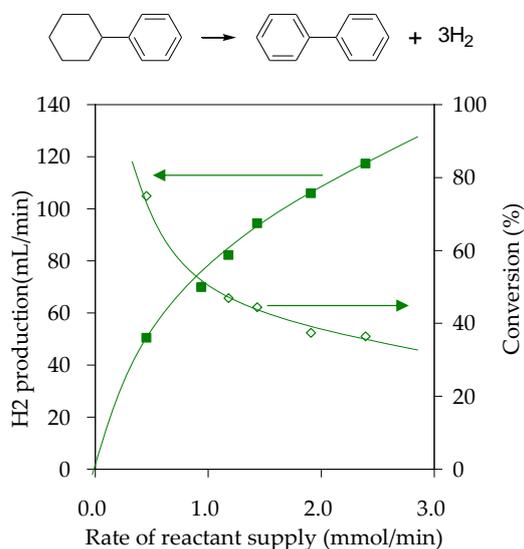


図3. シクロヘキシルベンゼンの脱水素反応における水素生成速度の供給速度依存性 (290°C)

3.3 反応温度の影響

一連の化合物で反応速度の温度依存性を 200 - 400 °C の範囲で調べ、それぞれの活性化エネルギーを調べたところ、280 - 290 °C を境として2種の活性化エネルギーが観測された。図4にシクロヘキシルベンゼンのアレニウスプロットを示し、表1にそれぞれの活性化エネルギーをまとめた。

活性化エネルギーはシクロヘキシルベンゼン<シクロヘキサン、ビシクロヘキシル<デカリン、メチルデカリンの順であり、反応速度の傾向と一致している。また、反応温度 290 度以上では、いずれの反応物の場合でも活性化エネルギーは低かった。これは、反応温度が高くなるとスプレーによる触媒温度低下-回復の速度が追従

できず、実際の触媒全体の温度が設定温度に到達できなかったため、反応温度に対して水素生成速度が高くならなかったことが原因と考えられる。

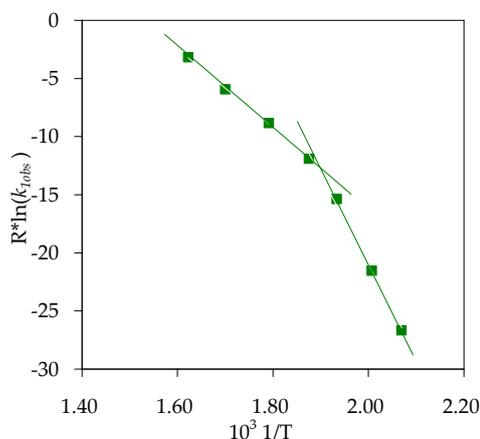


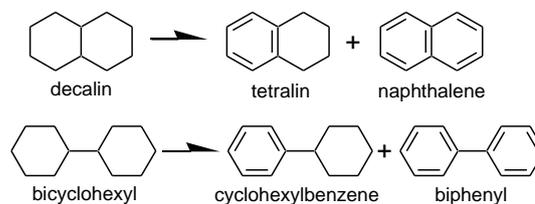
図4. シクロヘキシルベンゼンの脱水素反応における水素生成速度の反応温度依存性

表1. 脱水素反応の活性化エネルギー

Reactant	Activation Energy (kJ/mol)	
	> 290 °C	< 290 °C
cyclohexane	34	68
methylcyclohexane	34	77
bicyclohexyl	47	68
cyclohexylbenzene	29	69
cis-decalin	45	104
1-methyldecalin	53	112

3.4 生成物選択性

シス-デカリンおよびピシクロヘキシルは複数の生成物を生じる（スキーム2）。



スキーム2

触媒温度を 290 °C に保ち、反応物の供給速度を変化させたところ、反応転化率は供給速度の増加とともに減少し、同時にテトラリンやシクロヘキシルベンゼンなどの

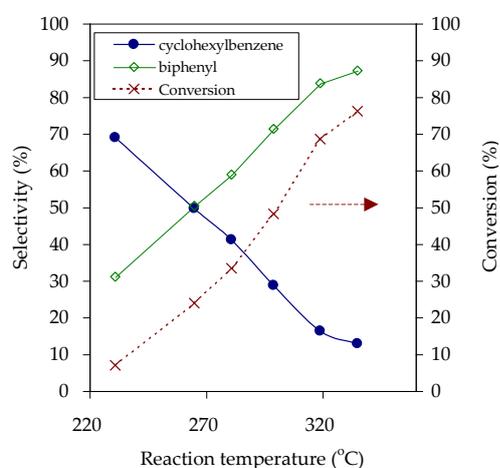
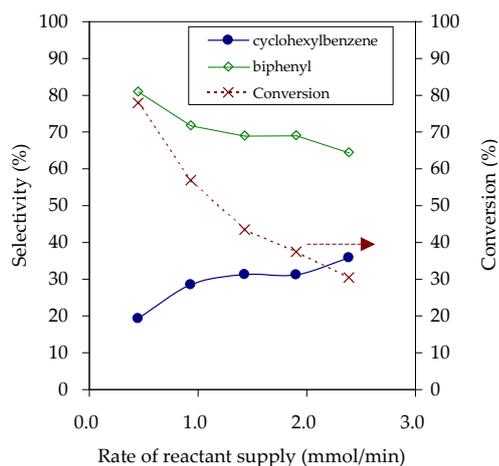


図5. ビフェニルの脱水素反応における選択性および転化率に対する反応物供給速度、反応物温度の影響

部分脱水素化物への選択性が増加した。同様の傾向は反応物供給速度を固定し、キャリアガスの流速を変化させた場合にも観測され、キャリアガスの流速の増大とともに反応転化率は減少し、また部分脱水素化物への選択性が増大した。また、反応温度の影響を調べたところ、反応温度の上昇に伴い部分脱水素化物の生成率は減少し、ナフタレンやビフェニルの生成率が増大した(図5)。

これらはデカリンおよびビシクロヘキシルの脱水素反応がテトラリンやシクロヘキシルベンゼンを経由してナフタレンやビフェニルを生成しているため、触媒重量あたりの接触時間が短い場合や反応温度が低い場合には完全な脱水素化反応に至らず部分脱水素化物が多く生成することを示している。

水素供給効率の観点からこれら反応物の脱水素反応は高い転化率および完全脱水素化物への高い選択性が望まれる。以上の結果より、実際の系では反応物の供給速度

をなるべく抑え、かつ高温で反応を行うことが重要であると考えられる。

以上のように、**spray-supplying mode** で脱水素反応を行うことによりビシクロヘキシルおよびシクロヘキシルベンゼンでシクロヘキサンやデカリンをしのぐ高い水素生成速度が得られ、それら速度および生成物選択性は反応温度、反応物供給速度、接触時間に大きく依存することが明らかになった。今後さらにリアクターデザインおよび触媒加熱方式の改良などにより水素供給システム実用化に期待がもたれる。

参考文献

1. S. Hodoshima, H. Arai, Y. Saito, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 197-204. (2002)
2. I. Kobayashi, K. Yamamoto, H. Kameyama, *Chem. Eng. Sci.* 54, 1319-1323 (1999)
3. Nobuko Kariya, Atsushi Fukuoka, Tadashi Utagawa, Masashi Sakuramoto, Yasushi Goto, Masaru Ichikawa, *Appl. Catal. A.*, 247, 247-259. (2003)