

有機ケミカルハイドライド法による水素 貯蔵・輸送システム用脱水素触媒の開発

岡田佳巳・斉藤政志・真壁利治

千代田化工建設株式会社 研究開発センター

221-0022 横浜市神奈川区守屋町 3-13

Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen storage and transportation system by the Organic chemical hydride method

Yoshimi OKADA, Masashi SAITO and Toshiji MAKABE

R&D Center of Chiyoda Corporation

3-13 Moriya-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221-0022

The organic chemical hydride (OCH) method for the hydrogen storage and transportation has both of the high gravimetric and volumetric hydrogen density. This method has low potential risk, because hydrogen is stored as the chemical liquid under the ambient pressure at the room temperature. However, this method has not been established technically, because dehydrogenation catalyst did not have been attained the enough stability and the sufficient performance. Chiyoda Corporation has developed the dehydrogenation catalyst for a fixed bed reactor with the high stability and the sufficient performance. This catalyst can generate hydrogen from methylcyclohexane (MCH :99.9%) with conversion: >95%, toluene selectivity: >99.9%, hydrogen generation rate: >1000 Nm³/h/ m³-cat under the reasonable condition of 593K (320°C), ambient pressure, LHSV:2.0h⁻¹ and co-feed hydrogen:5~20mol% in feed. The hydrogen energy chain as a future global vision by OCH method is also proposed.

Keywords: Hydrogen storage and transportation, Organic Chemical Hydride Method, Dehydrogenation Catalyst, Global hydrogen energy chain

1. 緒 言

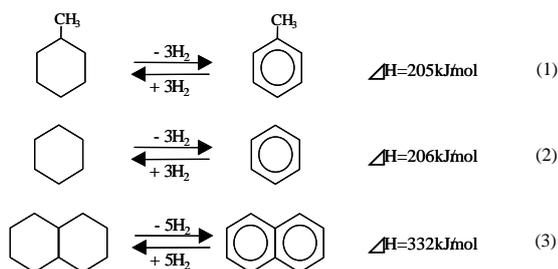
水素エネルギー利用において、水素の貯蔵・輸送方法は極めて重要な技術であるが、実用化されている技術は、圧縮水素法と液化水素法のみである。また、貯蔵・輸送には各利用者が使用のために少量を貯蔵・輸送する場合と、製造場所から利用地までの長距離を大量に貯蔵・輸送する場合とが考えられる。特に、水素エネルギー社会における大量輸送の必要性を考慮すると、さらに潜在的なリスクの少ない方法を開発することの意義は大きいと考えられる。千代田化工建設株式

は、このような技術として、有機ケミカルハイドライド法による水素貯蔵・輸送システムの開発を実施している。ここでは、鍵となる脱水素触媒の開発と水素エネルギー・チェーン構想について紹介する。

2. 有機ケミカルハイドライド法

有機ケミカルハイドライド法 (OCH 法: Organic Chemical Hydride Method) は、トルエンなどの芳香族を水素化反応させて、メチルシクロヘキサンなどの飽和環状化合物に転換し、

これを水素貯蔵媒体として常温・常圧の液体状態で貯蔵・輸送を行い、使用場所での脱水素反応によって水素を発生させて利用する方法である。常温・常圧の液体状態として貯蔵・輸送が可能となることから、潜在的な危険性が少なく、従来の液体化学品と同様にケミカルタンカーやケミカルローリーなどでの輸送も圧縮水素や液体水素に比べて容易であり、大量に水素を貯蔵・輸送する場合に特に適していると考えられる。代表的な水素化/脱水素反応対としては、(1)~(3)式に示したメチルシクロヘキサン (MCH) 系、シクロヘキサン系及びデカリン系が挙げられる。



これらの水素化/脱水素反応対は、重量貯蔵密度及び体積貯蔵密度とも比較的に高い値を有している。図1に各種の水素貯蔵・輸送方法の重量貯蔵密度及び体積貯蔵密度の比較を示す¹⁾。OCH法は、シクロヘキサン系で7.1wt%、55.5kg-H₂/m³、MCH系で6.1wt%、47.0kg-H₂/m³の高い値を有している。また、デカリン系の水素貯蔵密度は、米国エネルギー省の開発目標値とされる6.5wt%、62.0kg-H₂/m³と比べて、7.2wt%、64.9kg-H₂/m³と高い値である。

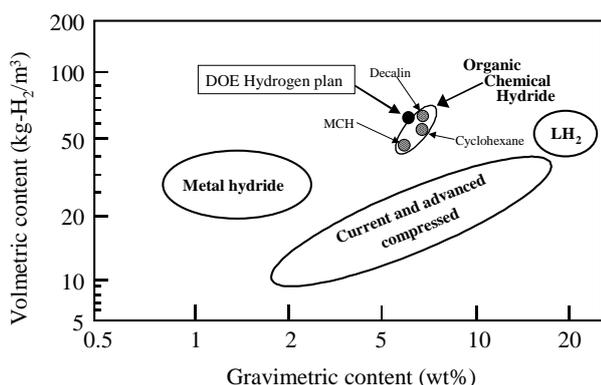


図1 重量貯蔵密度と体積貯蔵密度の比較

OCH法のメチルシクロヘキサン(MCH)系は、1980年代からユーロ・ケベック水素プロジェクトにおいて、液体アンモニア法と液化水素法とともに比較検討されている^{2),3)}。しかしながら、安定に作動する脱水素触媒が開発されなかったため、技

術的に確立していない方法である。

図2に各系における脱水素反応の平衡転化率を示す。各系とも平衡転化率がほぼ100%に達する反応温度は300~320°Cである。これに対して、1980年代に検討された脱水素触媒は触媒活性が十分でなかったために、固定床反応方式において400°C以上の反応温度が必要であり、活性劣化の主要因である炭素析出が著しく進行し、触媒寿命が短いものであった⁴⁻⁷⁾。ユーロ・ケベック計画以降、OCH法の研究開発の中心は日本にシフトしている。

齊藤らは、触媒表面がちょうど湿潤するように基質を与えて、触媒表面に沸騰過熱(スーパーヒート)状態の過熱液膜を形成させる新しい反応方式の概念を提案し⁸⁾、平衡規制を逃れて、低い反応温度での脱水素反応を可能とする反応器の開発を行っている⁹⁾。また、市川らは間欠スプレー方式による装置開発を実施した¹⁰⁾。最近になって、米国がOCH法に高い関心を示しており、Pez及びCooperらによって、理論的な脱水素反応温度が低い、2環以上の多環芳香族化合物を利用する研究開発が米国エネルギー省のプログラムとして進められている^{11),12)}。

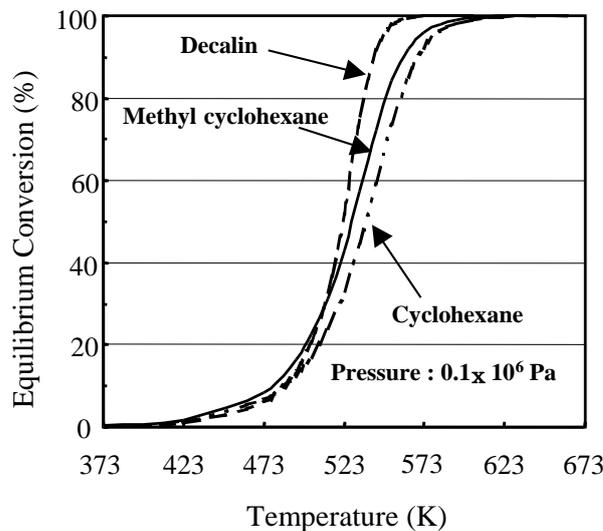


図2 OCH法における脱水素反応の平衡転化率

3. 脱水素触媒の開発

(1) 触媒の設計指針

Cormaらは、活性劣化の主要因となる炭素析出が、陽子移行的な分解反応やβ切断による芳香環の開裂反応によって開始され、これらの反応が触媒表面の酸点で起こることを報告している¹³⁾。また、活性金属種として白金などの貴金属類を利用する場合は、その金属表面においても芳香環の開裂反応が

進行する可能性が考えられた。

これらより、OCH 法脱水素触媒開発においては、活性を向上させて反応温度をできるだけ低温化することによって、炭素析出の開始反応となる芳香環の開裂反応自体を進行しづらくすることと、開裂反応を起こす活性点をできるだけ少なくすることが重要であると考えた。そこで、脱水素反応に最も高い活性を示すと考えられる白金を活性金属種として用い、その粒子径を小さくすることで金属表面積を増大させて触媒活性の向上を図るとともに、芳香環の炭素原子が連続的に吸着することを物理的に阻害することを触媒設計の指針として、アルミナ担体上に担持する白金の微粒子化の検討を行った。また、アルミナ担体上に存在する酸点での分解反応を抑制することを目的に、アルカリ金属のカリウムを添加してマスキングすることとした。

(2) 高分散白金担持アルミナ触媒

アルミナ担体に白金を高分散担持する際には、アルミナ担体へ白金が均一に吸着すること、及びその後の乾燥・焼成時に白金がシンタリングなどで凝集しないことが重要と考えられる。これより、アルミナ担体の細孔の大きさができるだけ均一でシャープな細孔分布を有している担体の方が、アルミナの物理的、化学的性質が均一に近いものと考えて、pH スイング法によって細孔分布がシャープに制御されたアルミナ担体を使用した¹⁴⁾。図3にpH スイング法によって調製されたアルミナ担体の細孔分布と、細孔の大きさが制御されていない一般のアルミナ担体の細孔分布の比較を示す。

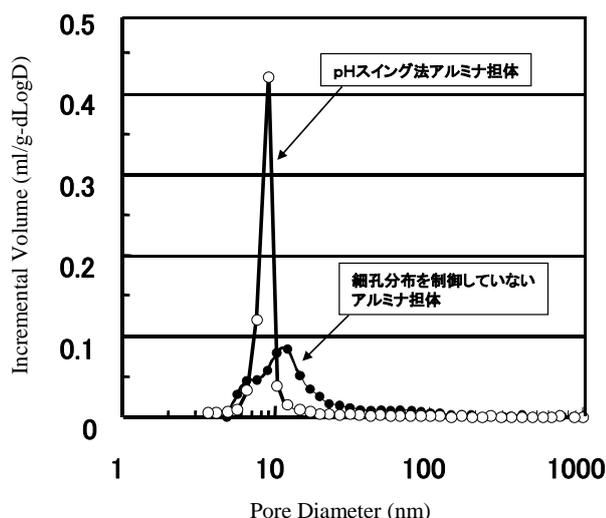


図3 pHスイング法にて調製されたアルミナ担体の細孔分布

図4にpH スイング法の原理を示す。一般的にアルミナ担体はアルミナを含む酸性溶液をアルカリ条件下で沈殿させて得

られる擬ベーマイトを成形後に焼成して製造される。このときに沈殿には大きな擬ベーマイトの結晶と微細な結晶とが無作為に生成する。ここで、得られた擬ベーマイトのスラリーに再び酸性水溶液を投入すると、微細な結晶粒子は溶解して消失する。さらにアルミナを追加添加するとともに、再びアルカリを投入すると残留していた比較的に大きな結晶粒子が成長すると同時に、再度、微細な粒子が生成する。この溶解と沈殿操作を繰り返すことによって、大きさの揃った擬ベーマイト粒子が生成することで、焼成後のアルミナ担体の細孔の大きさが揃えられるとともに、繰り返し回数や沈殿・溶解条件によって、アルミナ担体の細孔の大きさをコントロールすることが可能である。このような担体は既に脱硫触媒などのアルミナ担体として工業的に利用されている。

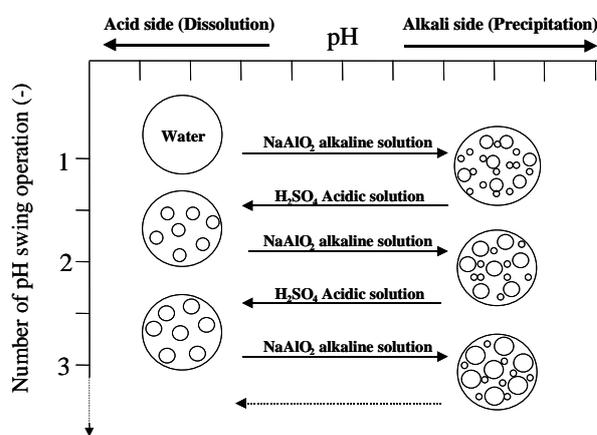


図4 pHスイング法によるアルミナ担体の調製

このように調製された均一な細孔分布を有するアルミナ担体の中で、本脱水素反応に好ましい細孔サイズの担体として、平均細孔径が11.9nm、BET 表面積240cm²/g、細孔容積0.71cm³/gのアルミナ担体を用いて白金担持の微粒子化を検討した。

白金のアルミナ担体への均一な吸着は、白金水溶液のpHに依存すると考えられた。そこで、工業的に最も安価な白金源試薬として塩化白金酸を用い、アルミナ担体を含浸する際のpH値を変化させて、担持還元後の白金粒子の大きさをCOパルス吸着法にて検討した結果を図5に示す。

COパルス吸着法は、試料にCOを微量ずつパルスの吸着させて、白金表面へのCO吸着量を測定し、白金1原子にCOが1原子吸着することと、白金粒子の形状を幾何学的に仮定して表面原子数を計算で求め、仕込みの原子数のうち何割が表面に露出しているかの分散度を求める手法である。図5の結果からpHを2.0付近に調整して含浸することで、分散度として65%程度、白金の粒子径として1nm以下の白金粒子をアル

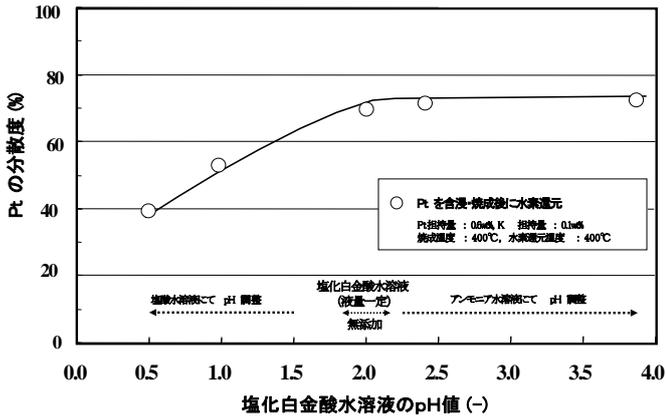


図5 塩化白金酸水溶液の pH値と担持還元後の白金粒子の分散度

ミナ上に担持することが可能であった。また、同様の担持方法を用いて、細孔が制御されていないアルミナ担体へ白金を担持した場合の分散度は低く 50%以下となる。これより、高分散白金担持アルミナ触媒の調製は、均一な細孔分布を有するアルミナ担体の使用と、含浸時の pH 値の調整が不可欠と考えられる。

さらにカリウム添加について検討を行い、0.1wt%のカリウムを硝酸カリウムにて含浸後、白金とともに水素還元を行い、K(0.1wt%)-Pt(0.6wt%)/Al₂O₃触媒を調製した¹⁵⁾。

4. 脱水素触媒の性能

図6に脱水素触媒のメチルシクロヘキサン(MCH)脱水素反応における寿命試験結果を示す。反応条件は、320°C、常圧、LHSV=2.0h⁻¹で、MCHの精製試薬を原料として供給するとともに、炭素析出を抑制する常套手段として、原料MCHに対して5~20%の水素を共供給した。触媒はMCH転化率95%、トルエン選択率99.9%以上、水素発生速度1,000Nm³/m²-cat/h以上の性能を6,000時間以上安定して維持した。また、共供給する水

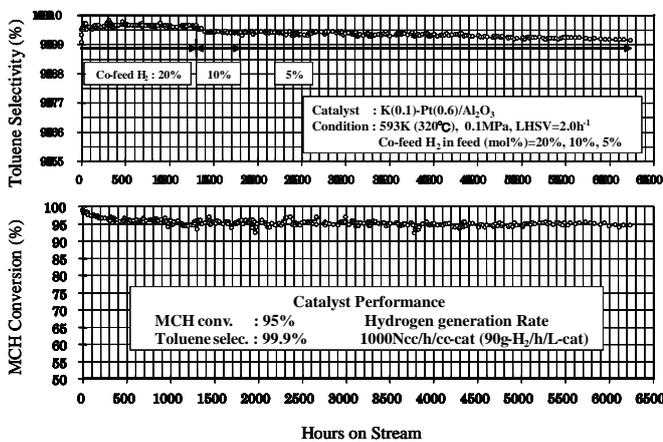


図6 触媒寿命試験結果

素量を 20%から段階的に 5%まで減少させたところ、5%でもほぼ安定して性能を維持した。

本触媒による副生成物は、メタンとベンゼンであり、メタンの生成量は、反応初期において 100~200ppm 程度である。また、このときにメタンとベンゼンの生成モル数がほぼ等しく観察されることから、MCHの側鎖が切断されて水素化されることによって、メタンとベンゼンが生成するものと推定される。反応器留出物のうち、副生メタンと水素を分離することは経済性の観点から好ましくないと考えられる。また、水素を利用する際に微量のメタンが障害となることも考えにくい。図7に、精製する水素とメタンの量から計算した水素純度とMCH転化率の反応温度依存性を示す。320°C(593K)における水素純度は99.995以上あり、燃料電池用水素としても十分な水素純度と考えられる。

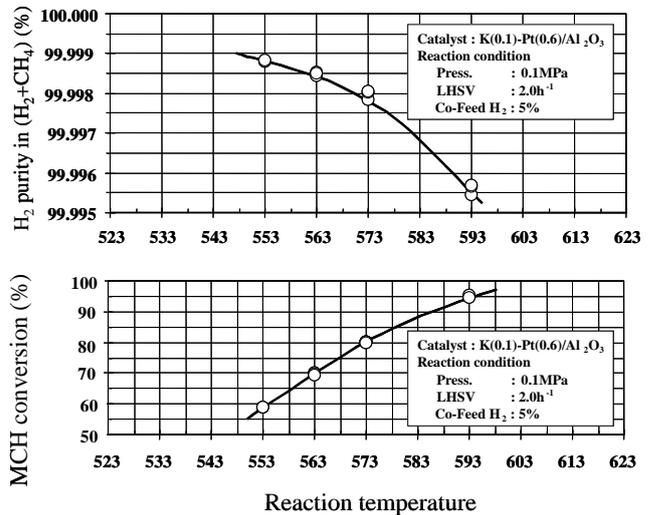


図7 メタンと水素の生成量による水素純度とMCH転化率の反応温度依存性

5. 水素エネルギー・チェーン構想

2004年に、坂口らは図8に示す水素エネルギー・チェーン構想を提案している¹⁶⁾。この構想は天然ガスなどの油田近郊で大規模に水素製造を行い、製造コストの低減を図るとともに、OCH法にてグローバルな水素の貯蔵・輸送を行って輸出・利用するとともに、水素製造時に発生する炭酸ガスを回収処分するスキームである。

地球温暖化の観点から炭酸ガスを排出しないで、エネルギーを利用する技術は、国際的にも今後ますます重要になると予想される。風力などの再生可能エネルギーにより、大規模に発電を行い、水素を製造利用することが究極のク

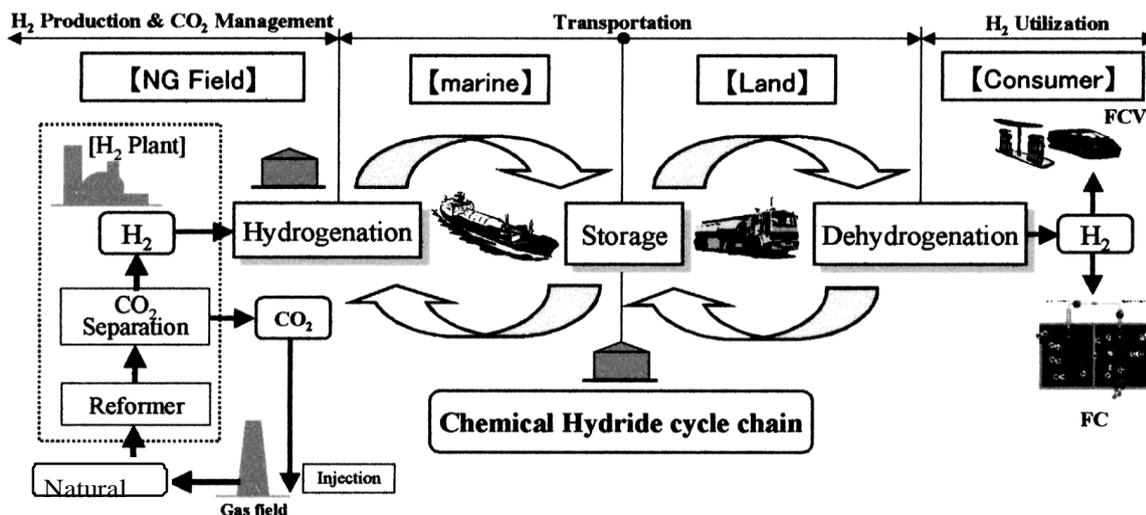


図8 水素エネルギー・チェーン構想

リーン・エネルギー利用のスキームであり、今後ますます検討が進むものと期待される¹⁷⁾。

しかしながら、一方で、世界の一次エネルギーの全てを再生可能エネルギーで賄うことは、地理的な問題などから不可能とも考えられ、化石燃料に一次エネルギーを求めることは、当面の将来にわたって不可避であると考えられる。また、最近の温暖化ガス処理に関する国際的な議論は、発電所などの大量固定発生源から炭酸ガスを回収して、地中などに埋設処分する方向に急速に展開しており、今後、多くの実証プロジェクトが具体化するものと予想される¹⁸⁾。このような観点から、水素エネルギー利用において、化石燃料に頼らざるを得ない部分を図8のようなスキームで実現することは、炭酸ガス排出抑制技術として大きく貢献できる可能性があると考えられる。

6. まとめ

新しい水素・貯蔵輸送方法として、OCH法を紹介するとともに、筆者らが実施している脱水素触媒の開発について紹介した。また、グローバルな水素エネルギー利用構想として、水素エネルギー・チェーン構想を紹介した。

脱水素触媒の開発については、検討しなければならぬ課題も多いが、本触媒技術の確立と今後の炭酸ガスの回収・処理技術の確立を通じて、上記の水素エネルギー・チェーン構想は技術的に可能となる。実用化に際しては、燃料電池、水素タービン及び水素エンジンなどを始めとする水素エネルギー利用技術の普及と水素供給コストの両面により実用化時期が決定されると考える。しかしながら、炭酸ガスを排出しな

いエネルギー利用技術の開発促進は、いずれにしても不可避であり、本構想の技術的確立は大きな意義があると考えられる。

参考文献

- 1) S. Hynec, W. Fuller and J. Bentley, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 803 (1998)
- 2) J. Gretz, J.P. Baselt, O. Ullmann, H. Wendt, *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 6, 419 (1990)
- 3) J. Gretz, J.P. Baselt, D. Kluykens, F. Sandmann, O. Ullmann, *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, 2, 169 (1994)
- 4) R. W. Coughlin, K. Kawakami, A. Hasan, *J. Catalysis*, **88**, 150 (1984)
- 5) K. Jouthimurugesan, A. K. Nayak, G. K. Metha, K. N. Rai, S. Bhatia, R. D. Srivastava, *AIChE Journal*, **31**, 12, 1997 (1985)
- 6) K. Jouthimurugesan, S. Bhatla, R. D. Srivastava, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 4, 433 (1985)
- 7) W. J. Doolittle, N. D. Skoularikis, R. W. Coughlin, *J. Catalysis*, **107**, 2, 490 (1987)
- 8) Y. Saito, M. Yamashita, E. Ito, N. Meng, *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, 6, 223 (1994)
- 9) Y. Saito, *Catalyst*, **43**, 4, 259 (2001)
- 10) 市川勝, *OHM*, **89**, 3, 29 (2002)
- 11) G. Pez, A. Scot, A. Cooper, H. Cheng, *USP2005/0002857* (2005)
- 12) A. Cooper, K. Campbell, G. Pez, *16th World Hydrogen Energy Conference*, S15-461 (2006)
- 13) A. Corma, F. Mocholi, V. Orchilles, G. S. Koermer, R. J.

Madon, *Applied Catalysis*, **67**, 2, 307 (1991)

- 14) T. Ono, Y. Ohguchi, O. Togari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **16**, 631 (1983)
- 15) Y.Okada, E.Sasaki, E.Watanabe, S.Hyodo, H.Nishijima, *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**, 1348 (2006)
- 16) J.Sakaguchi, N.Kokubun : *圧力技術* **42**, 3, 121 (2004)
- 17) 太田健一郎, *水素エネルギーシステム*, **31**, 1,100 (2006)
- 18) K.Thambimuthu, "A Perspective on Greenhouse Gas Control Technologies" 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (2006)