

デカリン脱水素/ナフタレン水素化触媒反応対を用いる 水素の長期間貯蔵・長距離輸送

劉 純山、坂口 麻美子、斉藤 泰和

東京理科大学工学部

〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3

Long-term Storage and Long-distance Transportation of Hydrogen by Use of Catalyst-assisted Decalin Dehydrogenation / Naphthalene Hydrogenation Pair

Chun-san LIU, Mamiko SAKAGUCHI and Yasukazu SAITO

Dept. of Industrial Chemistry, Fac. of Engineering, Science Univ. of Tokyo

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

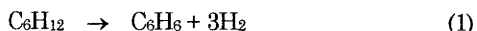
Taking into account of the well-established commercial process of naphthalene perhydrogenation to decalin, endothermic catalysis of decalin dehydrogenation-aromatization has been investigated under mild reaction conditions (200~210°C, 1 atm), with a carbon-supported platinum-tungsten composite catalyst revealed to be active for hydrogen evolution from decalin to naphthalene under boiling and refluxing conditions. A new approach for economical long-distance transportation or long-term storage of hydrogen is discussed on this basis.

Key words : Decalin, Naphthalene, Dehydrogenation Catalyst, Hydrogen Transportation

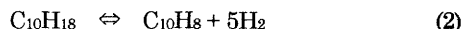
1. 緒言

水素は、燃料電池や燃焼発電のためのエネルギー源としても、二酸化炭素再資源化のための水素化剤としても、需要のある時点・地点で、任意かつ大量に供給する必要があり、そのためには、1) 高い水素貯蔵密度、2) 低い所要エネルギー、3) 安価・安全という特徴をもつ、水素の長期間貯蔵・長距離輸送技術が不可欠と考えられる。なかでも、エクセルギー消費の少ない技術に関しては、多角的な検討を加えておかななくてはならない。

シクロヘキサンの脱水素芳香族化反応は、生成する水素を系外に排出する沸騰還流条件下なら、気相へ放出された水素は沸騰する反応媒質に戻ることができないので、良い触媒さえあれば沸点程度の穏和な温度領域でも定常的に進行する[1]。



他方ナフタレンは石炭乾留あるいは石油蒸留留分(ナフタレン油)として安価に供給され、200°Cに近い沸点をもち、取り扱い易く安全である。完全水素化生成物である二環性6員シクロアルカンのデカリンは、蒸気圧が低く、密度が高く、燃焼熱が高く、燃焼特性がよいので、高エネルギー燃料として、特に航空機用として価値が高く、その水素化触媒反応プロセスはほぼ完成している[2]。したがって、少ないエクセルギー消費で水素の出入れを可能とするには、穏和な加熱条件でデカリンをナフタレンにまで脱水素できればよい。



われわれは液膜状態にある炭素担持金属触媒が極めて高いデカリンの脱水素芳香族化活性を示すことを見出した。水素貯蔵・輸送媒体としての液体水素あるいは金属水素化物との比較検討を含め、ここに報告する。

2. 液膜型触媒反応方式によるデカリンからの水素生成

2.1. 沸騰加熱条件下での液膜型脱水素触媒反応

疎水性のデカリンは、細孔に富む高表面積活性炭(関西熱化学(株)製、KOH 賦活、BET 比表面積 3100 m²/g、全細孔容積 1.78 ml/g、平均細孔径 2.0 nm)をよく湿潤するので、担持された触媒金属微粒子との固液相接触が容易である。

脱水素反応基質を液相で供給しつつ、外部加熱温度を液相沸点より高く保って沸騰還流条件を課すと、触媒表面に生じた水素分子は気泡中に脱離し、そのまま気液界面で蒸気相へ放出される。そのあと還流冷却器で蒸留分離される水素は再び反応媒質に戻るがなく、脱水素反応は定常的に進行する(反応蒸留)[3]。

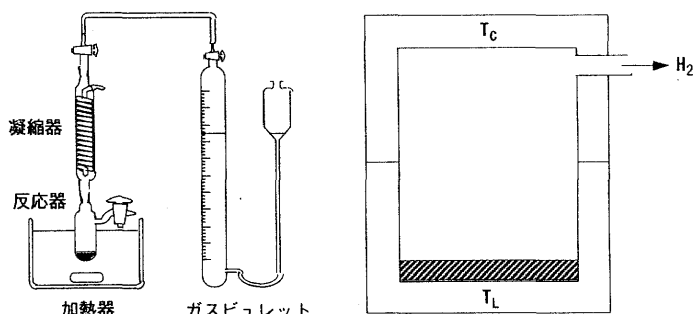
さらに、触媒量/溶液量比を適切なものにする、いわゆる液膜状態が実現し、高い脱水素反応速度と反応転化率を得ることができる[4]。すなわち、沸騰加熱条件下、有機化合物の液相脱水素反応において、基質溶液量を触媒量に対し十分に小さくとると、炭素担持金属触媒は懸濁状態からいわゆる液膜状態に移行し、このとき、1)蒸発速度は低下(連続法反応系では、液相基質供給速度が抑制される)、2)触媒層温度は上昇(触媒は外部加熱源温度に近づき(スーパーヒート)、液相温度である沸点よりも高くなる)、3)激しく気泡が発生(気泡中には触媒表面から生成物吸着種が脱離して加わり、気泡内気相組成は反応平衡支配でなく反応速度支配となる)、4)気泡・気相組成と溶液・液相組成間では気液平衡が不成立(液相の厚さが薄いので、気液平衡を成立させる時間的余裕がない)、5)液相基質はスプレー状に補給(温度の低い基質は吸着平衡に有利で、触媒活性サイトには高濃度で補給される)、6)蒸気相成分の

移動は不可逆的(生成気体は凝縮分離冷却部への流れに沿って移動し、液相脱水素反応器へ戻らず、沸騰加熱液相内に溶け込むこともない)などの特徴があらわれ、脱水素反応器内の反応熱/蒸発熱比、反応転化率は、ともに極めて高くなる。

2.2. 炭素担持微粒複合金属触媒を用いるデカリン脱水素芳香族化反応

前記の高表面積活性炭に NaOH 水溶液(10 wt%)を加えて 30 分加熱し、さらに 24 時間室温で攪拌したのち、水洗浄した。この前処理によって、細孔内の気泡は塩基性水溶液でおきかわる。細孔内の pH は高いのに、溶液相、顆粒間隙、外表面の pH は中性に戻るため、金属塩化物水溶液を加えたとき、細孔内で配位 Cl と OH の陰イオン交換が起こり、金属種が細孔内に固定されやすくなると考えられる。実際、白金塩化物水溶液を一定時間含浸させると、ほぼ完全に液相から担体相に吸着移行することが確かめられた。ろ別した金属塩担持活性炭に NaBH₄ 加熱水溶液を滴下し、その場で還元、改めて水洗浄し、塩化物などの可溶成分を除去、75°C で 6 時間真空乾燥することによって、炭素担持微粒白金触媒が調製される。

白金-タングステン複合金属触媒は、K₂PtCl₆ と Li₂WO₄ をモル比 1: 1 に混合した水溶液から炭素担持 5 wt-metal% となるように調製した。回分式、沸騰還流条件下のデカリン脱水素反応にあたっては、触媒をシュレンク型反応器に秤りとりて加熱・乾燥処理し、窒素雰囲気下、室温でデカリンを加え、攪拌しつつ沸騰させ、還流冷却器を経て排出される水素はガスビュレットで容量追跡した(図 1)。



T_L: 低品位熱温度, T_C: 還流冷却温度

図 1 沸騰還流条件下のデカリン脱水素反応装置

その結果、図 2 に示すような水素生成反応が進行し、デカリンからナフタレンに至る反応の転化率は 2.5 時間で 30%を越えた。加熱溶液中で溶解しているナフタレン生成物は、液温を下げれば結晶となって析出するので、反応生成物の系外への排出によって、脱水素反応を完結させることができる。デカリンからナフタレンと水素を得る脱水素芳香族化触媒反応のフローシートは、図 3 に示す通りである。

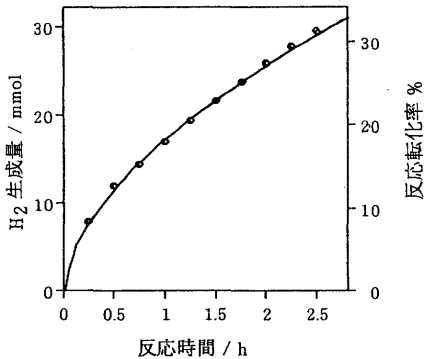


図2 液膜状態にある炭素担持 Pt-W 複合金属触媒のデカリン脱水素活性
 触媒溶液 : Pt-W (モル比 1:1)/carbon (5 wt-metal%)
 0.75 g/デカリン 3 ml
 沸騰還流条件 : 210 °C 加熱、5 °C 冷却

図2 液膜状態にある炭素担持 Pt-W 複合金属触媒のデカリン脱水素活性

2.3. 固気相不均一系金属触媒によるナフタレン水素化反応

ナフタレン水素化反応は 1920 年代から 30 年代にかけて精力的に研究が進められた[2]。ラネー・ニッケル、炭素あるいはアルミナ担持のパラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、銅-クロム酸化物などが有効であり、いずれも燃料需要度の高いデカリンを選択的に生成する。研究の焦点は密度の高いシス体を得ることに移り、水素付加の立体化学が広く検討された。また反応機構については、テトラリンとオクタリンを中間体とする経路が想定されている。一般に、テトラリンまでの選択水素化が容易に進む。たとえば、0.6%アルミナ担持パラジウム触媒は、100 °C、初圧 68 atm における水素化で、ナフタレン 0.1%、テトラリン 99.7%、デカリン 0.2%の生成物を与える、と報告され、ナフタレンの吸着能がテトラリンより強いため、テトラリンまで水素化されたところで未反応のナ

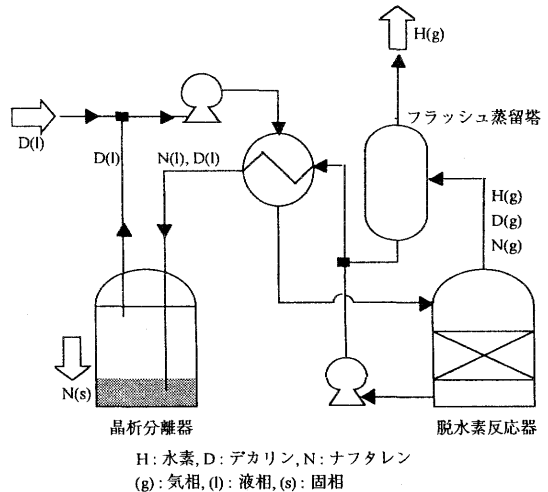


図3 デカリンからナフタレンと水素を得る触媒反応のフローシート
 H: 水素, D: デカリン, N: ナフタレン
 (g): 気相, (l): 液相, (s): 固相

フタレンに活性サイトを追い出される、と理解されている。実際、テトラリン自体を基質とする水素化反応は、ナフタレン水素化よりも低温度で進行することが知られている[5]。

テトラリン経由でナフタレンからデカリンにまで水素化された生成物は、トランス体とシス体の混合物になっている。ニッケル触媒による気相水素化ではトランス体が優位に生成し、液相・加圧下ではシス体の生成が多くなる。白金触媒を用いると、炭素担持パラジウム触媒ではトランス体、ルテニウム触媒ではシス体が多く得られる[5]。

3. デカリン脱水素/ナフタレン水素化触媒反応対を用いる水素貯蔵

デカリン、テトラリンおよびナフタレンの融点・沸点と標準生成エンタルピー・エントロピー・ギブスエネルギーを表 1 にまとめた。ナフタレンとテトラリンのエンタルピー差はテトラリンとデカリン間より大きい。テトラリンに残された芳香環による共鳴安定化の方が顕著なためである。

ナフタレン水素化反応が発熱的、大きな負の標準ギブスエネルギー変化となるのに対して、デカリン脱水素芳香族化反応は吸熱的、しかも標準ギブスエネルギー変化は穏和な排熱温度域で正の値をとる。しかし沸騰還流条件(1気圧)を課し、気相に水素、固相にナ

表 1 デカリン、テトラリンおよびナフタレンの熱的性質

化合物	融点 ℃	沸点 ℃	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$		$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$		$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ 気相
			(液相)	(固相) 気相	(液相)	(固相) 気相	
トランス・デカリン	-30.4	187.25	(-230.6)	-182.1	(264.93)	374.66	-293.7
シス・デカリン	-43.1	195.77	(-219.4)	-169.2	(265.01)	377.84	-281.8
テトラリン	-35.79	207.57	(-29.2)	26.0	(251.46)	373.3	-85.0
ナフタレン	80.5	217.96	[77.9]	150.3	[167.40]	335.75	-50.2

日本化学会編、化学便覧（改訂4版）基礎編、I-3-3およびII-9-13-2、丸善（1993）

フタレンを液相反応媒質から排出していけば、200～210℃の加熱で水素は定常的に生成する。排熱温度から環境温度への熱移動を通して、必要な分離仕事と反応熱が賦与・供給されるからである。

水素貯蔵媒質の候補となる液体水素、金属水素化物および有機化合物について、水素含有率、所要エネルギー、エクセルギー消費を表 2 にまとめた。ここに所要エネルギーは、液体水素では液化のための機械的エネルギー推定値を挙げ、他は水素生成のための熱エネルギー(転化率 100%を仮定)を示した。後者のエクセルギー消費は、環境温度を基準に、分解あるいは脱水素反応温度のカルノー係数に所要エネルギーを乗じて算出した。

有機化合物を水素貯蔵媒体とする提案は、液体水素として、あるいは金属水素化物としての貯蔵・輸送に対し⁶⁾、技術的、経済的に優位かどうかを問われる。ユーロ・ケベックエネルギー計画において、液体水素が水素遠距離輸送媒体に選ばれた背景には、ヨーロッパにおける液体水素駆動・水素燃焼自動車、あるいは高

分子電解質型燃料電池自動車への期待がある。しかし、液体水素製造に要するエクセルギー、液体水素輸送中の蒸発、専用タンカー帰途航海での動力消費など、水素貯蔵輸送媒体としての液体水素に対しては、厳しい評価もきかれる。金属水素化物は、圧力・水素含有量曲線に見られるプラトーの広さ（有効水素貯蔵量）、ヒステリシスの小ささ（水素出入れに伴う不可逆的な圧力損失）、繰り返し特性（合金の不可逆的な微粉末化）、熱容量（周辺部を含めた、加熱・除熱に伴う不可逆的な熱損失）など、解決すべき課題がなお残されている。

水素の出入れに有機化合物を使うと、等モルしか貯蔵しない2-プロパノール/アセトン系に比べ、3あるいは5倍モル貯蔵できる芳香族の方が含有率は高く、デカリンは液体水素に遜色ないほどである。高沸点のデカリン/ナフタレン系は蒸発損失がなく(表 3)、排熱の持つエクセルギーで水素を回収するなら、気体水素での需要を考える限り、液体水素貯蔵より明らかに利点が多い。

表 2 水素貯蔵媒体の含有率、所要エネルギーとエクセルギー消費

		水素含有率		所要エネルギー	エクセルギー消費 ^{a)}
		wt %	10 ²⁸ H原子/m ³	kWh/kg-H ₂	kWh/kg-H ₂
液体水素 (liq. H ₂)		100	4.2	10~14 (液化) ^{b)}	10~14
金属水素化物	MgH ₂	7.7	6.6	10.4 (分解熱)	4.8 (290℃)
	Mg ₂ NiH ₄	3.6	5.6	9.0 (分解熱)	3.9 (250℃)
	LaNi ₅ H ₆	1.4	6.2	4.2 (分解熱)	0.7 (-48℃)
有機化合物	(CH ₃) ₂ CHOH	3.4	1.6	2.6 (反応熱)	0.7 (90℃)
	C ₆ H ₁₂	7.2	3.4	9.5 (反応熱)	2.5 (130℃)
	C ₁₀ H ₁₈	7.3	3.8	8.4 (反応熱)	3.1 (200℃)

^{a)} $\eta = \Delta G / \Delta H = (T - T_0) / T$ (T₀ 室温) として、エクセルギー消費 ΔG を算出

^{b)} 小野修一郎、エネルギー蓄積輸送工学、オーム社 (1980)、177 頁

表 3 水素化・脱水素生成物対の沸点と蒸気圧

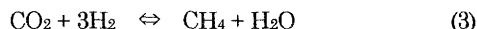
水素化・脱水素生成物対	沸点 (°C)	蒸気圧 (mmHg, 25°C)
義酸メチル / メタノール	31.76 / 64.51	643 / 142
アセトン / 2-プロパノール	56.12 / 82.23	253 / 50
ベンゼン / シクロヘキサン	80.10 / 80.74	112 / 110
トルエン / メチルシクロヘキサン	110.63 / 100.93	35 / 48
ナフタレン / trans-デカリン	217.94 / 187.28	~ 0
ナフタレン / cis-デカリン	217.94 / 195.77	~ 0

4. デカリン/ナフタレン系媒体による長距離水素輸送と
季節水素貯蔵

豊富な水力に恵まれた国・地域にとっては、余剰電力の長距離海上輸送が重要な意味を持つ [7](図 4)。ユーロケベック水力・水素パイロット計画が策定した液体水素輸送バージ船の液体水素容量は 15000 m³、ハンブルグ渡し水素量(エネルギー換算)で 74 MW = 614 GWh/年ということである[8]。同じ容量のデカリンを輸送するケミカルタンカーは表 2 の水素含有率データから 13570 m³を必要とし、液体水素用よりやや小振りである。

ただ、日本にとって水素はエネルギー資源としてではなく、地球環境保全、CO₂削減のための物質資源として評価すべし、とする考え方がある。その考えに立って、仮に式 (3) に従って二酸化炭素のメタノール転化に水素を用いるなら、夏期の電力需要ピーク(10 時間/日、3 ヶ月間)[9] を賄う LNG10 MW 火力発電所が排出する CO₂量は毎季 4450 トンと算出され、そのためにタンカー輸送するデカリン量は 9640 m³、発電規

模の CO₂ 生成に見合う H₂ 生成には、液膜状態の液相デカリン脱水素触媒反応容量(図 2 での 3 ml)として 80 m³が必要である。発電量を 10 段階調節で需要変動に対応するなら、反応器 1 基当たりの流量容量は 8 m³となる(表 4)。



地球上には、夏暑く冬寒く雨の少ない、苛酷な風土で暮らす人々が少なくない。中国ゴビ砂漠周辺もその一つであって、火焰山の名にし負う夏の暑さと、新生子羊がなかなか冬を越せない寒さとが交互にやってくる。経済性を別にしていえば、太陽光発電・水電解で充分量の水素を確保する夏期と、950 K 以下に制御された水素の触媒燃焼[10]で調理と家屋・家畜暖房熱源を得る冬期をつなぐ、季節エネルギー貯蔵システムの開発が望まれる。1985 年に降愛媛県西条市で稼働している四国電力西条発電所(1 MW)の実績と、その後の薄膜太陽電池技術の進展[11]を生かせば、冬期に排熱で水素を放出させるデカリン/ナフタレン系は、水

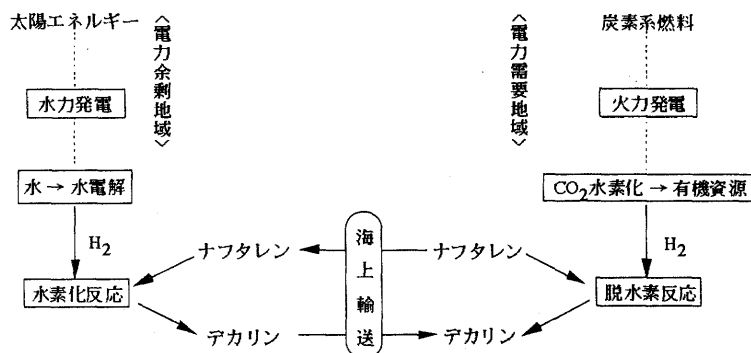


図 4 デカリン/ナフタレン系水素の海上輸送による排出二酸化炭素の還元処理システム

の再生利用と組合わせた水素の季節貯蔵媒体に、よく適合すると考えられる。

表4 火力発電所排出 CO₂ の水素処理とデカリン輸送量

発電所出力 / MW	10.0
燃料 CH ₄ 量 / Kmol · h ⁻¹	112.3 *1
排出 CO ₂ 量 / Kmol · h ⁻¹	112.3
還元用 H ₂ 量 / Kmol · h ⁻¹	336.8
デカリン供給量 / Kmol · h ⁻¹	67.4
夏期ピーク総需要 / GWh	9.0 *2
夏期排出 CO ₂ 総量 / Kトン	4.5
デカリン輸送量 / Kトン	8.4
液相触媒反応容量 / m ³	80.0 *3

*1 発電効率 36% [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)、262頁]

*2 10時間 / 日、3ヶ月 [浅野浩志、エネルギー・資源、17、345 (1996)]

*3 加熱温度 210℃、触媒 / 溶液量比 0.75 g / 3 ml、H₂ 生成 12.5 mmol/h

ーロケバック水力-水素パイロットプロジェクト、619-638 頁。

9) 浅野浩志、電力供給のエネルギーフロー、エネルギー・資源、17、345~350 (1996)。

10) K. Stephan, B. Dahn, Hydrogen Energy Progress IX (ed., T. N. Veziroglu, C.-J. Winter, J. P. Baselt, G. Kreysa) Schoen & Wetzel (1996), pp. 1483-1492.

11) 浜川圭弘、エネルギー新技術体系 (日本伝熱学会編)、(株) NTS (1996)、173-183 頁。

参考文献

- 1) K. Yukawa, T. Fujii, Y. Saito, Dehydrogenation-aromatization of Cyclohexanes with Suspended Noble Metal Catalysts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1548-1549 (1991); K. Yukawa, X. Li, T. Fujii, T. Kawamura, Y. Saito, Dehydrogenation-aromatization of Cyclohexanes with Suspended Noble-metal Catalysts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89, 3641-3644 (1993).
- 2) 西村重夫、高木弦、接触水素化反応—有機合成への応用—、東京化学同人(1987)、第10章 炭素環芳香族化合物の水素化、241-283 頁。
- 3) 化学工学協会編、化学工学便覧 (改訂5版)、丸善 (1988)、478 頁。
- 4) 斉藤泰和、液膜型脱水素触媒反応の特質、表面、33、1-9(1995)。
- 5) A. W. Weitkamp, Stereochemistry and Mechanism of Hydrogenation of Naphthalene on Transition Metal Catalysts and Conformational Analysis of the Products, *Adv. Catal.*, 18, 1~110(1968)。
- 6) 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)、(株) NTS (1995)、第4章 第2~3節、液体水素・金属水素化物による貯蔵・輸送、185-254 頁。
- 7) 片山征一郎、水素エネルギーシステム、17 (3)、2-7 (1992)。
- 8) J. Gretz (伊原征治郎監訳)、文献6) 第8章第1節、ユ