

# 過熱液膜状態にある炭素担持金属触媒を用いた 有機ハイドライドからの水素供給

程島 真哉\*・中村 洋・庄野 厚・佐藤 一省・斉藤 泰和

東京理科大学 工学部 工業化学科

〒162-8601 東京都 新宿区 神楽坂 1-3

\* E-mail: hodosima@ci.kagu.tus.ac.jp

## Hydrogen Supply from Organic Chemical Hydride with Carbon-supported Metallic Catalyst under Superheated Liquid-film Conditions

Shinya HODOSHIMA, Hiroshi NAKAMURA, Atsushi SHONO, Kazumi SATOH and Yasukazu SAITO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science  
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

### Abstract

A catalysis pair of decalin dehydrogenation and naphthalene hydrogenation is proposed as a storage medium of hydrogen for operating vehicles powered by hydrogen-fueled internal combustion engines and fuel cells in stationary modes. The energy densities with decalin (7.3 wt%, 64.8 kg-H<sub>2</sub> / m<sup>3</sup>) are higher than the target values of the U.S. Department of Energy (6.5 wt%, 62.0 kg-H<sub>2</sub> / m<sup>3</sup>). In order to establish a practical process for hydrogen supply from decalin in the present study, an activated carbon cloth was adopted as a new supporting material because of its handling advantages, instead of granular activated carbon. Platinum nano-particles supported on activated carbon cloth in superheated liquid-film states under reactive distillation conditions gave high dehydrogenation activities in batch-wise and continuous operations at heating temperatures of 210-280°C.

**Key-words:** Organic chemical hydride, Platinum nano-particles supported on activated carbon cloth, Superheated liquid-film-type catalysis, Hydrogen supply at moderate heating temperatures

### 1. 緒言

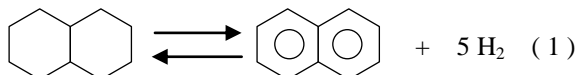
燃料電池などに代表される環境調和型水素エネルギーシステムの実用化にとって、優れた水素貯蔵・輸送媒体の選定ならびに効率良い水素供給方法の確立は不可欠の技術課題であり、本論文で提案しているデカリン脱水素・ナフタレン水素化反応対などの有機ハイドライド(Eq. (1))はその候補である[1-12]。

デカリンは高い水素貯蔵密度(cis-デカリン: 7.3

wt%, 64.8 kg-H<sub>2</sub> / m<sup>3</sup> (米国エネルギー省の基準値: 6.5 wt%, 62.5 kg-H<sub>2</sub> / m<sup>3</sup>))を持ち、安価・安全で、ガソリンスタンドやタンクローリーなどの既存のインフラが輸送・供給手段として使用できることから、水素燃焼エンジン車(オンボード型)、および定置型燃料電池の水素供給源としての適用が可能である [3-12]。

有機ハイドライドを用いる水素貯蔵・輸送・供給システム開発の鍵を握るのは、穏やかな加熱条件で速やかに水素を生成するための触媒の作り方と使い

方である。筆者らの研究グループでは、顆粒状・高比表面積活性炭担持微粒金属触媒に、反応蒸留条件下 [13] で過熱液膜型脱水素触媒反応方式を適用し、210-280°C 程度の比較的温和な加熱条件(熱源に関しては、水素燃焼エンジン車と中温域プロトン透過膜方式の定置型燃料電池からの排熱(500°C 以上)利用によって供給可能である)でデカリンなどのナフテン類からコーク生成を回避しつつ速やかに水素を生成させることに既に成功している [2-12]。



反応熱: 319.5 kJ/mol (cis-decalin), 332.5 kJ/mol (trans-decalin)

本論文ではこれらの知見をもとに、より耐久性・加工性に優れた繊維状活性炭織布(活性炭クロス)を担体とする微粒金属触媒を調製し [12]、回分式および連続式反応器を使って過熱液膜・最適反応条件を求め、より実用的なデカリン脱水素反応プロセスを構築しようと試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 触媒調製

高表面積・繊維状活性炭織布(BET 比表面積 1834  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , 平均細孔径 1.5 nm, 厚さ約 0.8 mm, クラレケミカル(株)製)を直径 4 cm および 5 cm の円盤状に

加工し、触媒担体として用いた [12]。この活性炭クロスに  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  水溶液を 24 時間含浸して  $\text{PtCl}_4^{2-}$  を全て吸着させた後、常温で  $\text{NaBH}_4$  水溶液を滴下して還元し、活性炭クロス担持 Pt 触媒(Pt / ACC, 5 wt-metal%)を調製した [12,14]。

### 2.2 回分式デカリン脱水素触媒活性の測定

回分式デカリン脱水素触媒反応は、Fig. 1 (A) に示されている反応装置を用いて行った [2-12]。反応容器(ガラス製平底型フラスコ, 容量: 125 ml)に上記の Pt / ACC 触媒を一枚(0.16 g, 4 cm  $\phi$ ) 充填し、窒素雰囲気下で種々の液量(0.3, 0.6, 0.8, 1.3, 3.0 ml)のデカリン(cis/trans-混合体, 体積比 1:1)を加え、反応蒸留条件(210°C 加熱・5°C 冷却)下、脱水素反応を進行させた。生成水素をガスビュレットにより 30 分間経時追跡し、水素生成量を測定した。反応後の液相成分のガスクロ分析により液相生成物はナフタレンのみであることを確認するとともに、水素生成量から反応転化率および反応初速度を求めた。さらに、Pt / ACC 触媒を二層(0.16 x 2 = 0.32 g)、三層(0.16 x 3 = 0.48 g)に重ねて充填し、各々の状態についてデカリン液量を変化させて同様の方法で脱水素活性を測定し、触媒層の厚さと脱水素活性の関係について検討した。

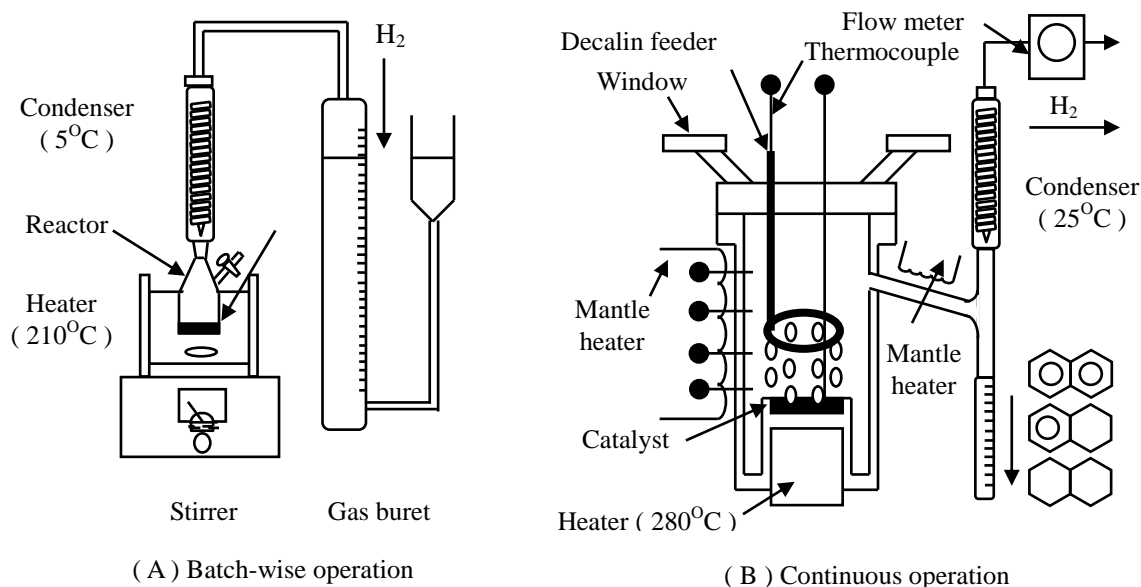


Fig. 1 Experimental apparatus for catalytic hydrogen evolution from decalin under reactive distillation conditions in batch-wise or continuous operation.

### 2.3 連続式デカリン脱水素触媒活性の測定

連続式デカリン脱水素触媒反応は、Fig. 1 (B)に示されているベンチスケール・SUS 製連続式反応装置(容量: 1.2 L)を用いて行った [12]。この反応器に Pt / ACC 触媒を一枚(0.29 g, 5 cm  $\phi$ )充填し、反応蒸留条件(280°C加熱・25°C冷却)下、種々の供給速度(1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 5.0 ml/min)でデカリンを連続供給した。定常状態に達したのを確認した後、デカリン脱水素反応を 30 分間行い、生成気体の流量計測および反応後の液相成分のガスクロ分析から水素生成速度・ワンパス反応転化率を評価し、供給速度との関係を求めた [12]。さらに、Pt / ACC 触媒を二層(0.29 x 2 = 0.58 g)、三層(0.29 x 3 = 0.87 g)に重ねて充填し、各々の状態についてデカリン供給流量を変化させ、同様のやり方で脱水素活性を測定し、触媒層の厚さと脱水素活性の関係について検討した。

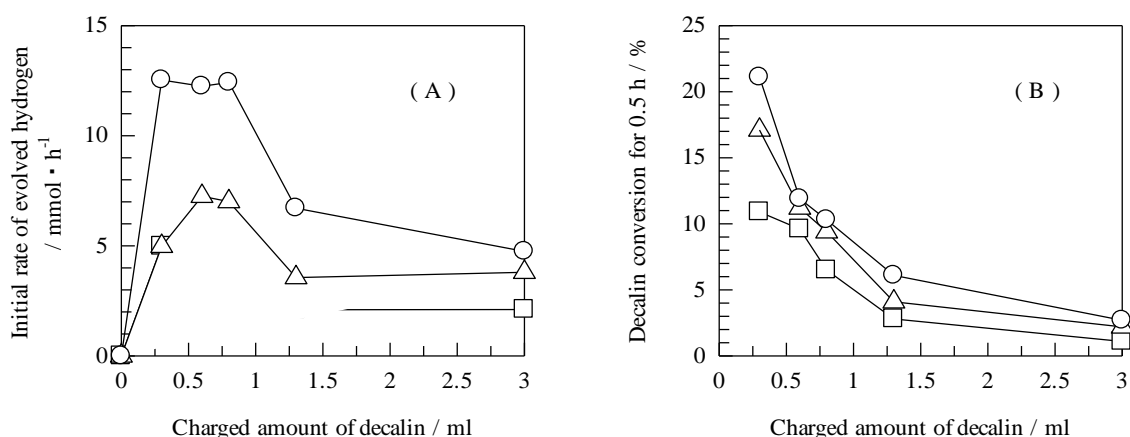
## 3. 結果および考察

### 3.1 回分式反応装置を用いた過熱液膜型脱水素触媒反応の特質

水素生成初速度および 30 分後の反応転化率と基質デカリン量の関係を Fig. 2 (A)(B)に示す。添加液量が少なくなる程、初速度・転化率は向上する傾向が見られた。仕込み液量が多い(基質デカリン量 1.3

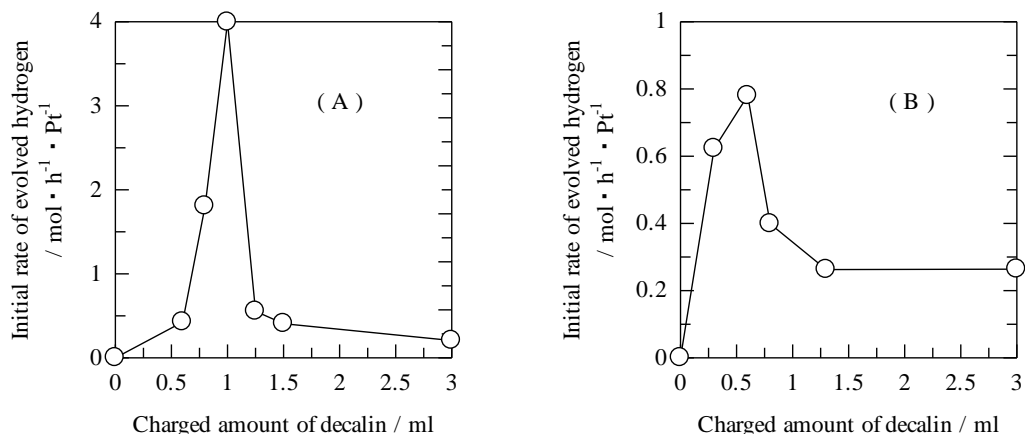
ml 以上)懸濁状態にすると、基質量が多くなるほど転化率は小さくなった。しかしながら、これ迄調べてきた顆粒状・高表面積活性炭(BET 比表面積 3100  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , 平均細孔径 2.0 nm, 関西熱化学(株)製 [15])担持微粒金属触媒とは異なり、比較的大きな水素生成初速度を広い基質仕込み量の範囲で与える(Fig. 2 (A))ことが明らかとなった(比較として、回分式反応装置(Fig. 1 (A))に含浸法で調製した顆粒状活性炭担持 Pt 触媒 0.30 g を充填し、同様の検討を行ったときの結果 [8]を Fig. 3 (A)に示す)。

水素生成初速度は仕込みデカリン量 0.6 ml 付近で最も大きく、30 分後の転化率も高い値を示した。反応器内部の触媒の浸漬状態を観察したところ、活性炭クロス触媒表面がデカリン溶液で漸く湿潤した状態、すなわち、過熱液膜状態にあるとみられる触媒が反応成績の良いケースについて認められた。過熱液膜状態では活性サイト温度は沸点よりも高くなって、沸騰液相との間に定常的溫度勾配が存在する [16]。吸熱的脱水素反応にとって有利になるばかりでなく、触媒表面からの生成物吸着種の脱離が促進されて空いた活性サイトが増加し、高い脱水素反応速度・転化率が実現したものと考えられる [2-12]。仕込み液量が少ない場合(0.3 ml)、高い脱水素初期活性を示したものの、水素生成は次第に頭打ち、ないし極めてな



Catalyst: Platinum nano-particles supported on activated carbon cloth (5 wt%)  
 0.16 g (one layer (□)), 0.32 g (two layers (△)), 0.48 g (three layers (○))  
 Reaction conditions: Boiling and refluxing by heating at 210°C and cooling at 5°C

Fig. 2 Relationship of charged amount of decalin with dehydrogenation activities of platinum catalyst supported on activated-carbon-cloth in batch-wise operation.

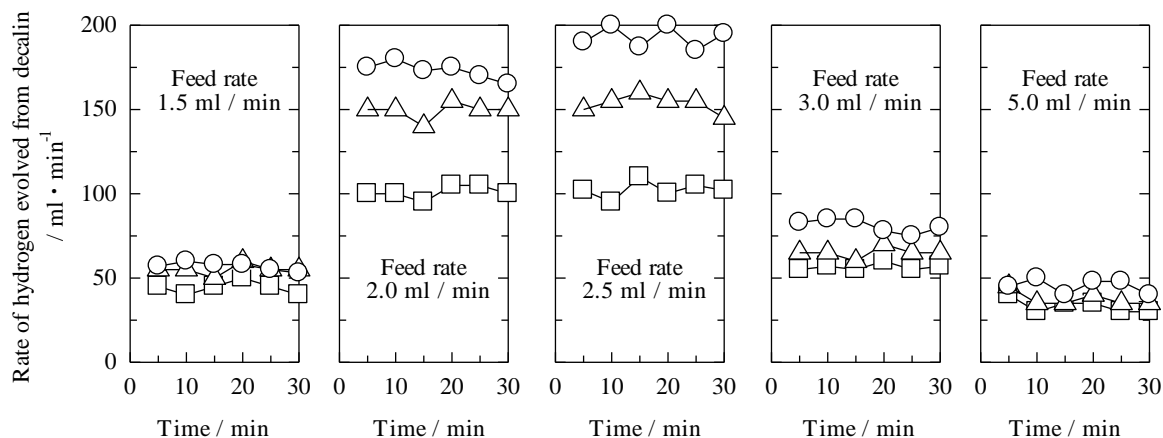


Catalyst: Pt nano-particles supported on granular activated carbon ( 5 wt% ) 0.30 g ( A ) ( ref. [ 8 ] ),  
 Pt nano-particles supported on activated carbon cloth ( 5 wt% ) 0.16 g ( B )  
 Reaction conditions: Boiling and refluxing by heating at 210°C and cooling 5°C

**Fig. 3** Comparison of dependence of initial reaction rate on charged amount of decalin.

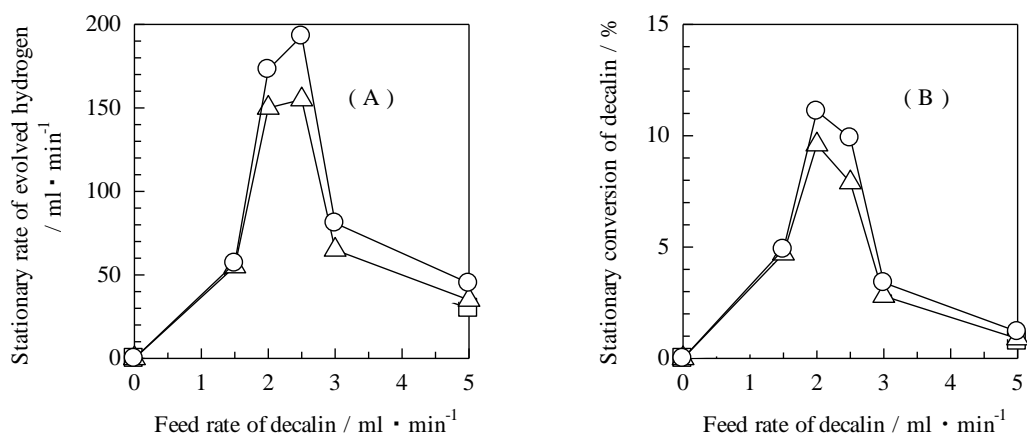
だらかなものになった。これは与えられた基質量が少ない場合、反応時間の経過とともに基質が反応器のデッドスペースに移ってしまい、触媒層へ戻れず、基質が足りなくなったためと考えられる。仕込み基質が少ないだけに反応転化率は高いものの、初速度は仕込み量 0.6 ml の場合と比べて同程度か小さくなるのがわかった。

高反応初速度・転化率を実現する触媒量/基質液量比の許容範囲は、調べた限りどの場合も、活性炭クロス担持微粒金属触媒の方が顆粒状活性炭担持触媒の場合より広い。隙間の多い構造を持つ繊維状活性炭クロス表面はデカリン溶液が拡散しやすく、基質と活性サイトとの接触効率は顆粒状活性炭より高いので、その利点が現われたものと考えられる。



Feed rate of decalin: 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 and 5.0 ml / min  
 Catalyst: Platinum nano-particles supported on activated carbon cloth ( 5 wt-metal% )  
 0.29 g ( one layer, □ ), 0.58 g ( two layers, △ ), 0.87 g ( three layers, ○ )  
 Reaction conditions: Boiling and refluxing by heating at 280°C and cooling at 25°C

**Fig. 4** Evolution rates of hydrogen evolved from decalin at various feed rates in continuous operation.



(A) Stationary rate of evolved hydrogen, (B) Stationary conversion  
 Catalyst: Platinum nano-particles supported on activated carbon cloth (5 wt-metal%)  
 0.29 g (one layer, □), 0.58 g (two layers, △), 0.87 g (three layers, ○)  
 Reaction conditions: Boiling and refluxing by heating at 280°C and cooling at 25°C

**Fig. 5** Relationship between dehydrogenation activities and feed rates of decalin in continuous operation.

特に、連続式反応器でデカリン脱水素芳香族化反応を連続的に進行させるには、使い勝手が良い触媒であると考えられる。

また、顆粒状活性炭担持金属触媒では触媒層の厚みを小さくする程脱水素活性は向上したのとは逆に [17]、活性炭クロス担持白金触媒を一層、二層、三層と積み重ねるほど、反応初速度・転化率ともに向上することがわかった(Fig. 2 (A)(B))。隙間の多い構造を持つ活性炭クロス触媒担体とする触媒層は、厚みを持たせることで過熱液膜状態にある反応容量が大きくなり、しかも反応物との接触時間が長くなるのでその分、見かけの反応速度・転化率が向上した、と考えられる。

### 3.2 連続式反応装置を用いた過熱液膜型脱水素触媒反応の特質

ベンチスケール・SUS 製連続式脱水素反応装置 (1.2 L) を外部加熱温度 280°C・25°C 冷却の反応蒸留条件下に置き、所定量の活性炭クロス担持 Pt 触媒 (5 wt-metal%) に、種々の流量 (1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 5.0 ml/min) でデカリンを連続供給し、デカリン脱水素活性 (水素生成速度、ワンパス反応転化率) を評価した。水素生成速度は回分式での実験結果 [2-12] と同様顕著に変化したものの、両方式の違いもまた明らかとなった。回分式では反応時間の経過とともに生成物ナフタレンの蓄積に見合って反応速度が

減少したのとは対照的に、デカリンの供給速度と水素生成速度の関係から明らかなように (Fig. 4)、連続式ではどの供給速度でも水素生成速度は定常的に維持された。

また、本連続式反応に先立ち、ラボスケール・ガラス製連続式反応器 (50 ml ナス型フラスコ) を用いて、顆粒状活性炭担持・白金触媒を過熱液膜状態に置き、反応基質として複環化し易いテトラリンを選び、240°C で加熱しつつ触媒機能劣化の有無を検討した [18]。過熱液膜方式を採用したラボスケール・連続法では、コーク前駆体を与えやすいテトラリンを用いても、5 時間以上にわたり一定の水素生成速度と転化率 (約 50%) が得られた [18]。急激な触媒劣化を引き起こすコーク生成を回避するのに十分な低温度 (300°C 以下) であることに加え、沸騰加熱下での過熱液膜方式では生成物吸着種の脱離促進によって触媒表面は常に清浄に保たれるため、触媒劣化を防ぐのに非常に効果的であると考えられる。

反応器上部に設置した可視窓からの観測により、5.0 ml/min で完全に液相懸濁状態、2.0~2.5 ml/min では液膜状態、1.5 ml/min では完全に気相供給状態であることが確認され、活性炭クロス表面が定常的にデカリン溶液で湿潤した液膜状態 (2.0~2.5 ml/min) において、高い水素生成速度を示すことがわかった [12]。さらに、Fig. 4 における各反応時刻において、計測された水素生成速度とそれに対応す

る反応転化率(供給速度と水素生成速度およびガスクロ分析から求めた凝縮成分の組成の対比から求められる)の平均値を定常的水素生成速度ならびに定常的転化率とした。これらと供給速度との関係を Fig. 5 に示す。液膜状態(2.0~2.5 ml/min)では水素生成速度だけでなく、反応転化率も最大となることが Fig. 5 より明らかである。

また、回分式反応での結果と同様、連続式操作においても活性炭クロス担持 Pt 触媒を一層、二層、三層と積み重ねる程、脱水素活性は向上した(Figs. 4 and 5)。

#### 4. 結 論

反応蒸留条件下、加工性・耐久性に優れた繊維状活性炭を担体とした炭素担持白金微粒子に過熱液膜型脱水素触媒反応方式を適用し、200~300°C 程度の供給熱でデカリンから速やかに水素が生成することを確かめた。デカリン・ナフタレン反応の特長を生かし、燃料電池への水素燃料源としての適用を図れば、既存のインフラを利用する水素貯蔵・輸送、および水素燃焼エンジン車と中温域プロトン透過膜方式の定置型燃料電池から供給される排熱による低エクセルギー消費かつコーキング析出を回避した水素供給システムが構築可能と言えよう。

#### 参考文献

- [1] E. Newson, T. H. Haueter, P. Hottinger, F. Vonrof, G. W. H. Scherer and T. H. H. Schucan, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 905-909 (1998).
- [2] 山本 登, 斉藤 泰和, *水素エネルギーシステム*, **19** (2), 17-24 (1994).
- [3] 劉 純山, 坂口 麻美子, 斉藤 泰和, *水素エネルギーシステム*, **22** (1), 27-32 (1997).
- [4] 程島 真哉, 斉藤 泰和, *水素エネルギーシステム*, **24** (1), 13-18 (1999).
- [5] 程島 真哉, 斉藤 泰和, *水素エネルギーシステム*, **25** (2), 36-43 (2000).
- [6] 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), 44-49 (2001).
- [7] S. Hodoshima, H. Arai and Y. Saito, *Int. J.*

*Hydrogen Energy*, **28** (2), 197-204 (2003).

[8] S. Hodoshima, H. Arai, S. Takaiwa and Y. Saito, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28** (11), 1255-1262 (2003).

[9] 武内 洋人, 高岩 茂樹, 程島 真哉, 斉藤 泰和, *水素エネルギーシステム*, **28** (1), 61-66 (2003).

[10] S. Hodoshima and Y. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **37** (3), 391-398 (2004).

[11] C. Shinohara, S. Kawakami, T. Moriga, H. Hayashi, S. Hodoshima, Y. Saito and S. Sugiyama, *Appl. Catal. A*, **266** (2), 251-255 (2004).

[12] S. Hodoshima, S. Takaiwa, A. Shono, K. Satoh and Y. Saito, *Appl. Catal. A*, **283** (1-2), 235-242 (2005).

[13] V.H. Agreda, L.R. Partin and W.H. Heise, *Chem. Eng. Progr.*, **86**, 40-46 (1990).

[14] S. Hodoshima, T. Kubono, S. Asano, H. Arai and Y. Saito, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **132**, 323-326 (2001).

[15] T. Otowa, *Hyoumen (Surface)*, **34** (2), 62-65 (1996).

[16] Y. Saito, *Hyoumen (Surface)*, **33**, 1-15 (1995).

[17] S. Hodoshima, H. Nagata and Y. Saito, *Appl. Catal. A*, accepted.

[18] S. Hodoshima, T. Hashimoto, S. Nagao, A. Shono, K. Satoh and Y. Saito, Proc. of The 8th Asian Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, 2005.