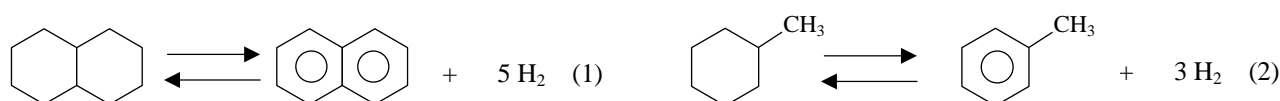


メチルシクロヘキサン・デカリン系有機ヒドライドによる水素貯蔵と過熱液膜型脱水素触媒反応方式による水素供給

(東京理科大学 工学部 工業化学科) 程島 真哉・ハッ橋 広光・庄野 厚・斉藤 泰和

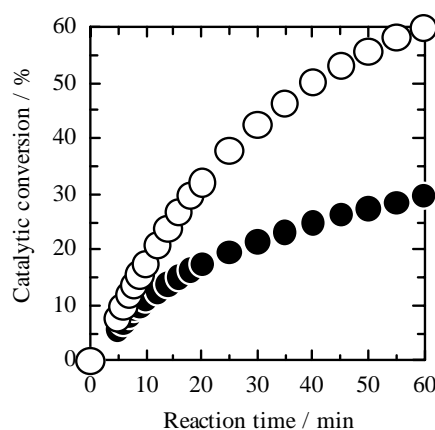
二酸化炭素削減や風力、太陽、バイオマス等の再生可能エネルギー導入（脱化石燃料によるエネルギーの安定供給）といった観点から、燃料電池などに代表される水素エネルギーシステムの導入が強く望まれている。実用化にあたっての最重要課題の一つとして、効率良くかつ速やかに水素を貯蔵・輸送し、供給する技術の確立が挙げられる。当研究グループでは、定置型燃料電池や水素自動車への適用を目指した水素貯蔵・輸送媒体として、高い水素含有密度(7.3 wt%, 64.8 kg-H₂/m³)を持つデカリン脱水素・ナフタレン水素化反応対 (Eq. (1)、**有機ヒドライド**[1-3])を提案している。ナフタレンはナフサの熱分解等から大量かつ安価に供給可能であり、デカリンを合成するためのナフタレン水素化触媒反応は 1940 年代に確立し、既に商業化したプロセスである。また、ガソリンスタンド、タンクローリーといった既存のインフラがそのまま使用可能であるなど多くの利点を持つ。しかしながら、ナフタレンは常温で固体であるため、ハンドリング性に改善の余地がある。そこで、ナフタレンを溶解し、かつ自身も貯蔵媒体となり得る（水素含有密度：6.2 wt%, 46.5 kg-H₂/m³）メチルシクロヘキサン(MCH)・トルエン対 (Eq. (2))を混合することで、液状の水素貯蔵・輸送媒体が構築可能である。



有機ヒドライドからの水素供給については、当研究グループで開発した独自の触媒反応である「**過熱液膜型脱水素触媒反応方式**」を適用することによって、210~280 の比較的穏和な加熱条件で、触媒上でのコーク生成を起こすことなくかつ速やかに水素生成反応を進行させることができる。顆粒状の活性炭上に少量の白金微粒子を吸着固定させた触媒の上に、**反応溶液が表面部分をようやく濡らす程度（液膜状態）**にまで少なくしたうえで反応させると（触媒 0.75 g に対して 2.0 ml (Fig.)）、水素が沸騰溶液中から速やかに発生する。液膜状態にある触媒層の温度は沸点よりも高く、**スーパーヒート（過熱）**された状態にある。このとき活性サイト温度が高くなるばかりでなく、温度勾配駆動で触媒表面から生成物吸着種（ナフタレン、トルエンや水素など）の脱離が促進されて、高い反応速度と転化率で水素生成反応が進行する[1-3]。

本研究では、活性炭担持白金触媒と同じ穏和な加熱条件を課し、MCH とデカリンから水素を生成させ、最適反応条件（液膜状態）の検討および活性の比較を行った。共に添加量 2.0 ml のとき、液膜状態になることが確かめられた。液膜状態における MCH 脱水素反応では反応開始 1 時間で 60%近い高転化率が得られ、同一条件下でのデカリン反応転化率に比べ約 2 倍高い値となった (Fig.)。すなわち MCH は過熱液膜方式を適用することで、200 程度の低温域でもデカリンに比べ速やかに水素を生成することが確かめられた。

従って、トルエン/ナフタレン混合溶液（モル比 4, 水素貯蔵密度 6.4 wt%）とその水素化物から構成される 2 成分系有機ヒドライドは、液状で扱えるだけでなく、高エネルギー密度と高出力密度を併せ持つ、優れた水素貯蔵・輸送媒体となり得ることが示唆された。また、定置型燃料電池については、実績のあるリン酸型燃料電池 (PAFC) あるいは固体酸化物型燃料電池 (SOFC) と組み合わせ、これらの燃料電池からの排熱を脱水素反応の熱源に利用することによって、システム効率の一層の向上をはかるべきものと考えられる。



: Methylcyclohexane, : Decalin
 Catalyst: carbon-supported Pt nano-particles (5 wt-metal%) 0.75 g
 Charged amount of substrate: 2.0 ml (superheated liquid-film state)
 Reaction conditions: boiling at 210°C and refluxing at 5°C

Fig. Time courses of dehydrogenation activities for methylcyclohexane and decalin under superheated liquid-film conditions

参考資料

- [1] S. Hodoshima, S. Takaiwa, A. Shono, K. Satoh, Y. Saito, *Appl. Catal. A*, **283**(1-2), 235-242 (2005).
- [2] S. Hodoshima, H. Nagata, Y. Saito, *Appl. Catal. A*, **292**, 90-96 (2005).
- [3] TMS Annual Meeting & Exhibition (San Antonio, U.S., March 12-16, 2006)にて招待講演予定(発表者: 程島 真哉、講演題目: Liquid organic hydrides for hydrogen storage).