

## 報 文 4

## 有機ハイドライドからの水素発生技術開発

中央技術研究所 潤滑油研究所 グリース・冷凍機油グループ たにぐち たかあき  
谷口 貴章  
(前 中央技術研究所 先進エネルギー研究所 水素・基盤研究グループ)



## 1. はじめに

水素社会を実現するためには、燃料電池自動車 (FCV) や産業向け水素発電などの水素利活用技術の研究開発や普及と共に、水素の貯蔵・輸送といったインフラの整備が重要である<sup>1)</sup>。水素の貯蔵・輸送方式としては、高圧水素方式、液化水素方式などが知られており、水素ステーションの展開が全国で始まっている。一方で、高圧水素は一度に輸送できる水素量が限られ、液化水素はその温度を $-253^{\circ}\text{C}$ 以下に維持する必要があり、いずれも輸送・貯蔵という面で課題を残している。これらの課題に対して、第三の水素の輸送・貯蔵方式として有機ハイドライド方式が注目されている<sup>2), 3)</sup>。水素をベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素に貯蔵することで、常温常圧で液体として取り扱うことが可能となり、ガソリンと同様に、タンクローリーなどの既存の設備、インフラを活用して大量の水素を輸送することができる。また、水素の大量かつ長期の貯蔵に関しても既存の石油タンクが利用可能であり、将来的に海外

から再生可能エネルギー由来の水素を輸入する際には石油タンカーが利用できるなど、他の二方式の課題を補完する特徴を有している。

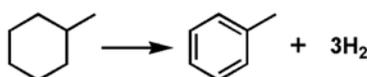
当社では有機ハイドライド方式を実用化するための必須技術である、水素発生技術の開発に取り組んでいる。有機ハイドライドは表1に示す通り様々な環状構造を有する炭化水素が候補として挙げられているが、水素発生量(水素貯蔵量)、反応性、毒性、利便性(取り扱い易さ)、原料入手の容易さの観点から、当社ではメチルシクロヘキサン(MCH)を選択した<sup>3)</sup>。MCHの脱水素反応式を式1に示す。1分子のMCHから3分子の水素を取り出すことができる一方で、脱水素反応は触媒の劣化が早く、耐久性を高めた触媒の開発が必要である。また、この反応は吸熱反応であることから、高いエネルギー効率で水素を取り出すための水素発生システムを開発することが重要である。

本報では、脱水素触媒と水素発生システムの開発状況について報告する。

表1 有機ハイドライド方式における水素キャリアの選定

水素化物	水素キャリア	水素発生量 mass% <sup>1)</sup>	水素発生量 Nm <sup>3</sup> /L <sup>1)</sup>	反応性	毒性	利便性 (融点)	原料入手	総合評価
シクロヘキサン	ベンゼン	◎ 7.19	◎ 0.62	◎	× 発ガン性	△ 5°C 閉塞の恐れ	◎ 化学製品あり	×
メチルシクロヘキサン	トルエン	○ 6.16	○ 0.53	◎	○	◎ -95°C	◎ 化学製品あり	◎
ジメチルシクロヘキサン	キシレン	△ 5.39	△ 0.46	◎	○	○ 13~-48°C	◎ 混合キシレン	△
デカリン	ナフタレン	◎ 7.29	◎ 0.71	○	○	× 昇華性 80°C 閉塞の恐れ	◎ 化学製品あり	×
1-メチルデカリン	1-メチルナフタレン	○ 6.62	○ 0.65	○	○	○ -31°C	× 入手困難	×
2-メチルデカリン	2-メチルナフタレン	○ 6.62	○ 0.65	○	○	△ 34°C 閉塞の恐れ	× 入手困難	×
2-エチルデカリン	2-エチルナフタレン	○ 6.06	○ 0.59	○	○	△ 15°C 閉塞の恐れ	× 入手困難	×

◎:優れている, ○:適している, △:問題点あり, ×:致命的な問題点あり 1)水素化物に対する値



式1 MCHの脱水素反応

## 2. 脱水素触媒の開発

### 2.1 ラボレベルでの脱水素触媒開発

MCH から水素を効率よく、安定的に取り出すためには、高活性、高耐久性、かつ反応選択性の高い脱水素触媒が必要である。脱水素能を有する触媒としては、Ni 系、Pd 系、Pt 系などが挙げられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体にこれらの金属を担持して評価を行った結果、Pt 触媒が最も高活性であり、かつ反応選択性が高いことが分かった<sup>4)</sup>。しかしながら、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の耐久性を評価した結果、短時間で顕著な活性低下が見られた。そこで、1,000 時間耐久試験に用いた触媒の試験前後の Pt 表面積を測定した。その結果、試験後の Pt 表面積は、試験前と比較して約 60% 減少していた。この原因は、Pt の凝集による Pt 表面積の低下と、コークの生成による Pt 表面の被覆によるものと推定された。そこで、Pt を高分散させて表面積を増大させ、かつ凝集を抑制することができれば、Pt によって活性化された水素量が増加し、コークの生成が抑制されて耐久性が向上できるという仮説を立てて、脱水素触媒の改良に取り組んだ。

はじめに Pt 前駆体種を検討した結果、Pt の高分散担持が可能な前駆体を見出すことができたが、短時間での顕著な活性低下は改善されなかった。そこで、自動車の排ガス処理触媒などにおいて、酸化雰囲気下で Pt と強い相互作用を持つことが知られている酸化セリウム (セリア)<sup>5)</sup> を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体に予め高分散させることで、Pt の高分散化に加えて凝集が抑制されないかを検討した。その結果、担体にセリアを添加した触媒は、セリア添加前と比較して Pt 表面積が約 1.3 倍向上したことを確認できた。セリアを添加した触媒と、セリアを添加しなかった脱水素触媒の耐久試験結果を図 1 に示す。セリアを添加しなかった触媒は数百時間で大幅に活性が低下していたが、セリアを添加した脱水素触媒は 1,600 時間にわたって反応速度低下が無いことを確認できた<sup>6)</sup>。耐久試験前後における触媒の Pt 粒子径を透過型電子顕微鏡で分析した結果、セリアを添加しなかった触媒では凝集が確認されたが、セリアを添加した触媒では明確な凝集は確認されなかった。また、活性、耐久性が向上することで反応温度を下げる事が可能となり、トルエンの脱メチル化反応などの副反応が抑制され、反応選択性を向上することができた。

次のステップとして、開発した脱水素触媒の量産化技術を確認するため、商業規模の製造装置を用いた試製を実施した。

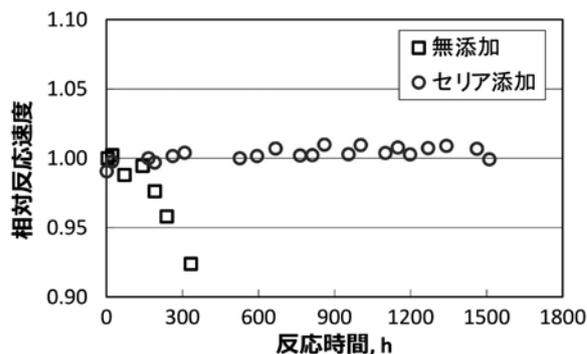


図 1 セリアを添加した脱水素触媒における耐久試験結果

### 2.2 脱水素触媒の量産化検討<sup>7),8)</sup>

脱水素触媒の製造工程を図 2 に示す。最初に共沈法でアルミナ水和物ゲルを得たのち、所定量の硝酸セリウム溶液を添加し混練した。その後、混練物を押出成形し、乾燥、焼成して触媒担体を得た。次に、Pt 前駆体としてビス (エタノールアンモニウム) ヘキサヒドロキシ白金酸水溶液を用いて所定量の Pt を触媒担体に担持し、乾燥、焼成を行って脱水素触媒を得た。



図 2 脱水素触媒の製造工程フロー

上記工程で製造した量産試製触媒について、Pt 担持量、Pt 分散度、圧壊強度、かさ密度などの物性評価と、初期活性評価試験、連続耐久試験を行い、ラボで製作した脱水素触媒 (ラボ触媒) と比較した。Pt 担持量測定は ICP 発光分光分析法、Pt 分散度の測定は CO パルス法、触媒の圧壊強度の測定は木屋式硬度法、かさ密度の測定はタップ密度測定法にて行った。初期活性評価試験、連続耐久試験共に、固定床流通式反応器を用いて実施した。初期活性評価試験は、液空間速度 (LHSV) = 80 h<sup>-1</sup>、270 ~ 310°C、反応圧力 0.19 MPaG の条件で行った。連続耐久試験は、触媒充填量 4 mL、LHSV = 1.5 h<sup>-1</sup>、330 ~ 340°C、反応圧力 0.19 MPaG の条件で行った。脱水素反応後、ガスを冷却、気液分離してガス中のトルエン、未反応 MCH を回収し、水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ (GC-FID) を用いて転化率を求めた。

物性評価結果を表 2 に示す。Pt 担持量、Pt 分散度、かさ密度においてラボ触媒、量産試製触媒で大きな違いは見られず、圧壊強度も当社基準値以上であることが確認できた。また、量産試製触媒の初期活性はラボ触媒の約 1.2 倍となり、同等以上の活性を有することが確認できた。図 3 に耐久試験結果を示す。量産試製触媒は 4000 時間経過後も転化率 93% を維持することが確認できた。

表2 ラボ触媒と量産試製触媒の物性評価結果一覧

		基準値	ラボ触媒	量産試製触媒
Pt 担持量	Dry Wt%	0.55	0.55	0.54
Pt 分散度	(相対値)	1	1	1.22
圧壊強度	(相対値)	>1	3.0	1.7
かさ密度	(相対値)	1	1.00	0.97

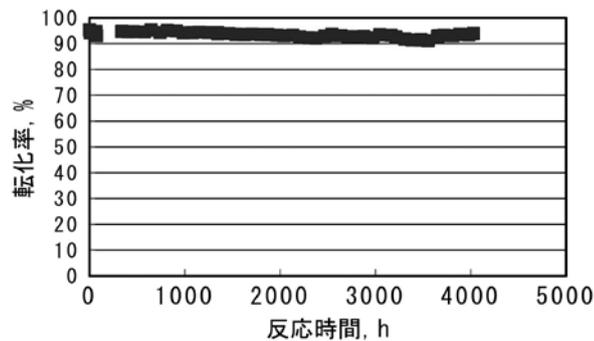


図3 量産試製触媒の連続耐久試験結果

### 3. 水素発生システムの開発<sup>7), 8)</sup>

量産試製触媒の評価結果を基に、水素発生システムの開発を行った。システム開発においては、将来的な大規模化を想定した小規模なパイロット機（水素精製能力：10 Nm<sup>3</sup>/h-H<sub>2</sub>、水素純度：> 99.9%）を設計、製作した後、大規模装置設計に資するエンジニアリングデータ取得のための実証試験を行った。

#### 3.1 パイロット機の設計、製作

下記項目をコンセプトにパイロット機の設計を行った。

- ・脱水素反応で生成するトルエン、および未反応 MCH を可能な限り回収する。
- ・水素精製工程で発生する水素オフガス量を減らす。

設計したパイロット機のプロセスフローを図4に示す。MCHは気化器、過熱器を通った後、Shell & Tube 構造の多管式熱交換型反応器に供給され、Tube内に充填された脱水素触媒にて脱水素反応により水素を発生させた。Shell側には熱媒をフローさせて脱水素反応に必要な熱を供給した。脱水素反応器出口ガスは気化器にて熱交換した後、冷却器にて凝集したトルエンを1段目の気液分離器で回収した。ここで回収しきれない蒸気圧分のトルエンについては、水素圧縮機後に設けた2段目の気液分離器、および後述する下流側の水素精製機にて可能な限り回収した。

水素精製機は熱スイング吸着 (TSA) 方式と、真空/圧力スイング吸着 (PVSA) 方式を組み合わせた。前段に配した TSA で、水素精製機入口ガス (粗水素) に約 0.8 mol% 程度含まれるトルエン、未反応 MCH をほぼ全量回収し、後段の PVSA ではメタン等の微量な副生成物を除

去した。PVSAは圧力スイング吸着 (PSA) 方式と比較してオフガス量が少ないという特徴を有しており、水素精製機入口の水素量に対するオフガス量の割合を試算した結果、5%程度となることが期待された。

上記プロセス設計を元に各機器の詳細設計を行い、パイロット機を作製した。外観を図5に示す。パイロット機の脱水素反応器には、2.2で作製した量産試製触媒を充填した。本装置を用いて実証試験を行った。

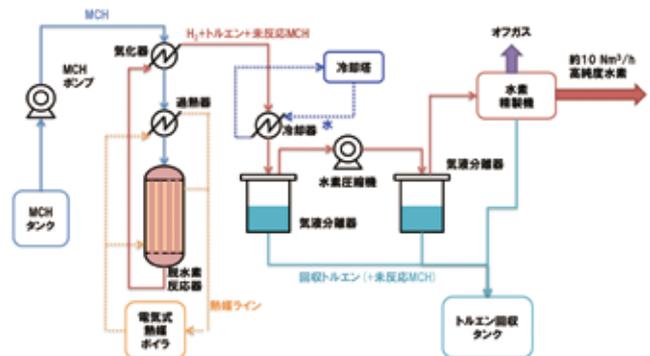


図4 パイロット機のプロセスフロー概略図



図5 パイロット機の外観写真

#### 3.2 実証試験

実証試験結果の一例として、基準設計条件における運転トレンドを図6に示す。昇温工程において、熱媒温度は設定値 (340℃) まで昇温することが確認できた。また、MCHの供給開始とともに反応器内の触媒層入口温度が低下し、脱水素反応が進行していることが確認された。設計条件にて運転状態が安定した後、GC-FIDを用いて気液分離後回収液の組成分析を行うとともに、粗水素流量、水素精製機出口ガス (精製水素) 流量を測定し、転化率、水素回収率 (= 精製水素流量 / 粗水素流量) を求めた。その結果、設計時の目標であった転化率 > 95%、水素回収率 > 95%、精製水素流量 ≒ 10 Nm<sup>3</sup>/h を達成していることが確認できた。表3にGC-FID、メタン連続分析計を用いた粗水素、精製水素中のガス組成分析結果を示す。粗水素中に含まれたトルエン、未反応 MCH、副生成物は水素精製機にて除去、回収されており、精製水素純

度 > 99.9% を満たしていることが確認できた。また、生成したトルエンおよび未反応 MCH は、供給した MCH の mol 量に対して 99.8% 回収できることも明らかになった。

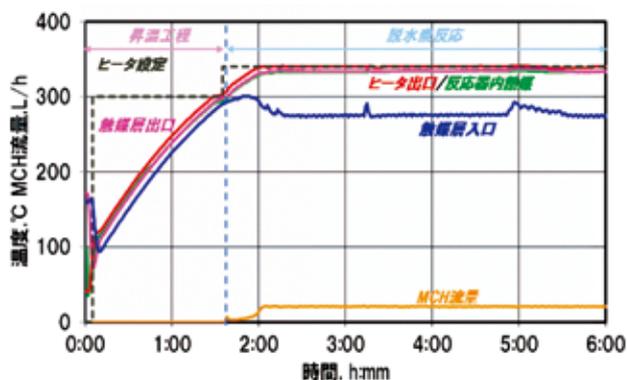


図6 基準設計条件における運転トレンド

表3 設計基準運転時におけるガス組成分析結果

水素中不純物	粗水素(molppm)	精製水素(molppm)
メタン	236	11
エタン	14	< 3
MCH	4390	< 3
TOL	6506	< 3

#### 4. まとめ

将来的に有力な水素の輸送・貯蔵手段である有機ハイドライド方式の実用化に向けて、脱水素触媒の開発および水素発生システムの開発を行った。

脱水素触媒は、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の担体にセリアを添加することで、課題であった活性低下を大幅に抑制できることを確認した。また、量産化技術の確立に向けた試製を行い、量産試製触媒がラボ触媒と同等以上の性能を有することを確認した。

量産試製触媒の評価結果を基に、小規模のパイロット機を設計・製作して実証試験を行い、大規模装置設計に必要なエンジニアリングデータを取得することができた。

今後も水素社会実現の一助となるべく、有機ハイドライド方式に関する技術開発を継続していく所存である。

#### 謝辞

本研究の一部は、経済産業省の補助金により一般財団法人石油エネルギー技術センター（旧：財団法人石油産業活性化センター）が実施した「将来型燃料高度利用技術開発」事業、および「重質油等高度対応処理技術開発」事業の一環として行われたものである。ここに謝意を表す。

#### － 引用文献 －

1) 経済産業省 水素・燃料電池戦略協議会；水素燃料電

池技術戦略ロードマップ、2016年3月22日改訂

- 2) 瀬川；ENEOS Technical Review, 52, 1, 25 (2010).
- 3) 第2期 JHFC プロジェクト報告書 (2011).
- 4) (財) 石油産業活性化センター；将来型燃料高度利用研究開発報告書、PEC-2005L-02, P.4-1 (2006).
- 5) Y. Nagai, et al.; Journal of Catalysis, 242, 103 (2006).
- 6) 中泉ら；第43回石油・石油化学討論会 講演要旨 2D08 (2013).
- 7) (財) 石油エネルギー技術センター；ユーティリティ技術開発評価小委員会報告書、JPEC-2014L-01, P.76 (2015).
- 8) (財) 石油エネルギー技術センター；ユーティリティ技術開発評価小委員会報告書、JPEC-2015L-01, P.115 (2016).