

# 熱再生型燃料電池に用いるシクロヘキサン液相脱水素触媒の研究

—炭素担持貴金属触媒によるシクロヘキサン類液相脱水素反応—

\*李 筱 玫、山下 勝、斉藤泰和  
東京大学工学部工業化学科  
113 東京都文京区本郷 7-3-1

Catalyst Study on Liquid-phase Dehydrogenation of Cyclohexanes for Thermo-regenerative Fuel Cell  
— Liquid-phase Dehydrogenation of Cyclohexanes by Carbon-Supported Noble Metal Catalysts —

\*Xiaomei LI, Masaru YAMASHITA and Yasukazu SAITO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan, 113

Liquid-phase dehydrogenation of cyclohexanes with suspended noble metal catalysts yielded aromatic hydrocarbons and molecular hydrogen exclusively under boiling and refluxing conditions. Retardation effects of aromatic addends, fit well to a Langmuir-type rate equation, were especially large for those which exhibited facile simultaneous hydrogen transfer. The catalysts suitable to the benzene-hydrogenation electrode and to the endothermic dehydrogenation reactor are essentially important in the newly-proposed thermo-regenerative fuel cell system.

## 1. 緒 言

種々のアルカンやアルコールが生成する水素化反応の標準ギブス自由エネルギー変化と温度との関係は、沸点以上の領域では図1のようになる。標準ギブス自由エネルギー変化がゼロになる温度(転換温度)を境に、脱水素反応の場合は高温域、水素化反応は低温領域において、負の値をとる。シクロヘキサン類の脱水素芳香族化反応は、分子数の増加が著しいため、特に温度依存性が大きく、低温ではきわめて不利になる。

シクロヘキサン類は、反応基質であると同時に触媒の懸濁媒質でもある。沸騰

還流条件を懸濁溶液に課すと、液相脱水素反応によって生成し気相に放出された水素は、反応媒質に戻ることはない<sup>1)</sup>。そのため良い触媒さえあれば、標準ギブス自由エネルギー変化が正值をとる低い温度領域でも、反応は定常的に進行する(2-5)。

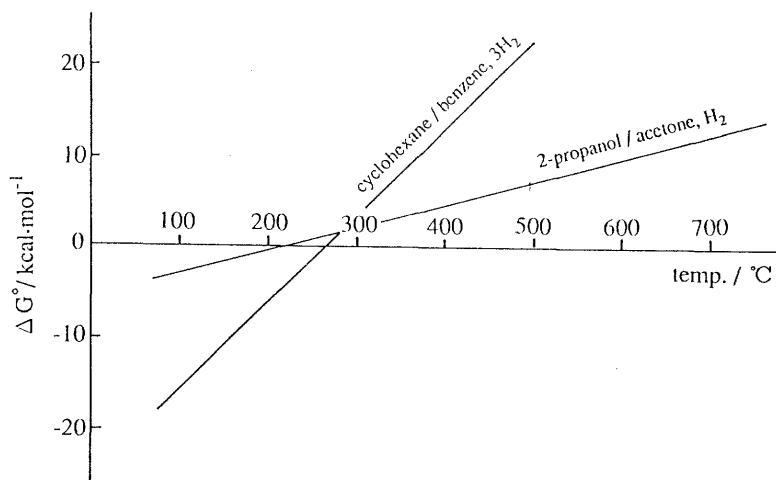


Fig. 1 Standard Gibbs Free Energy Change of Hydrogenation / Dehydrogenation Couple as a Function of Temperature

混合溶液成分の蒸気圧の和は、沸点においては全圧に等しい。還流条件にあると、水素は蒸気相に止まることができず、冷却器を経て系外に排出される。

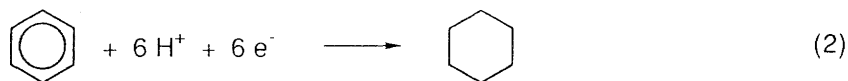
熱力学によると、熱が温度の異なる二つの熱源の間を流れるとき、そこから仕事をひきだすことができる。そうして得た仕事を物質分離に当てるのが、蒸留操作である。ベンゼンのシクロヘキサン溶液は、低温度領域(転換温度以下)で水素化されるため、シクロヘキサン脱水素とベンゼン水素化の正逆両反応は、同じ温度域で進行可能となる<sup>6,7)</sup>。

反応物質と生成物質がともに電気化学的セルの外にあり、反応物質が再生できる場合、再生型燃料電池と呼ばれる。

1992年水素エネルギー国際会議(パリ)で発表された熱再生型燃料電池<sup>8)</sup>は、水素化リチウムを1400Kでリチウムと水素に分解し、熔融リチウムと水素の反応から電気を取り出すシステムであった。他方、ベンゼン水素化反応のギブス自由エネルギー変化を利用する燃料電池は、ウイスコンシン大学のLangerらが既に1969年提案している<sup>9)</sup>。しかも白金電極触媒を用いると、開路電圧が理論電圧に極め

て近いことが確かめられている。従って、シクロヘキサン液相脱水素反応とベンゼン水素化電極反応の可逆反応対を利用することにより、低温域の熱供給により反応物質が再生する、熱再生型燃料電池を構成することができる(図2)。

シクロヘキサン・ベンゼン混合溶液は、170°Cで加熱すれば全蒸気圧はほぼ10気圧に達し、冷却のうえ水素分離膜を利用すれば、有機物成分を含まない加圧水素が得られる。10気圧の水素は理論上240mVの電位を与えるので、高い電流密度を得ることができれば、画期的なエネルギー変換システムが成立することになる。システム成否の鍵を握るのは、良い液相脱水素触媒と水素化電極触媒である。



本研究では、脱水素反応の速度式解析を通して、種々の貴金属触媒、なかでもその複合作用を検討し、熱再生型燃料電池システムに適した、新しい触媒開発の指針を得ようと試みた。

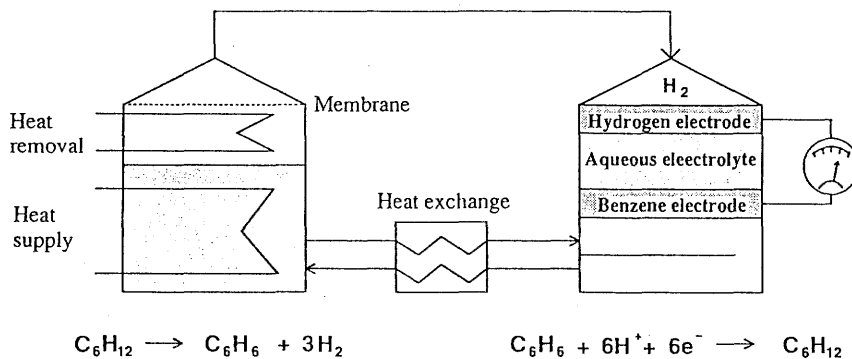


Fig. 2 Thermo-regenerative Fuel Cell with Hydrogenation / Dehydrogenation Couple

## 2. 実験方法

### 2.1 触媒調製

金属塩(三塩化ルテニウム三水和物、三塩化ロジウム三水和物、塩化パラジウム)

ムおよび塩化白金(II)酸カリウム)あるいはその混合物水溶液に高表面積活性炭(関西熱化学製、BET比表面積 3100 m<sup>2</sup>/g)を加え、1 昼夜含浸吸着、NaBH<sub>4</sub> 水溶液還元、水洗浄、50 °C での減圧脱気乾燥の後、窒素雰囲気下、デシケータ中で保存した。

## 2.2 実験装置と実験方法

炭素担持貴金属触媒の所定量を反応容器(200 ml-シュレンク管)に取り、窒素雰囲気下でシクロヘキサン類 100 ml を加え、懸濁、油浴(180 °C)加熱還流条件を課し、生成する気体のガスビュレットによる経時的追跡から反応速度を求めた。気相および液相生成物の組成は、ガスクロマトグラフ(気相: Active Carbon、液相: PEG-20M or OV-1)で分析した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 炭素担持貴金属触媒によるシクロヘキサン類の脱水素芳香族化反応

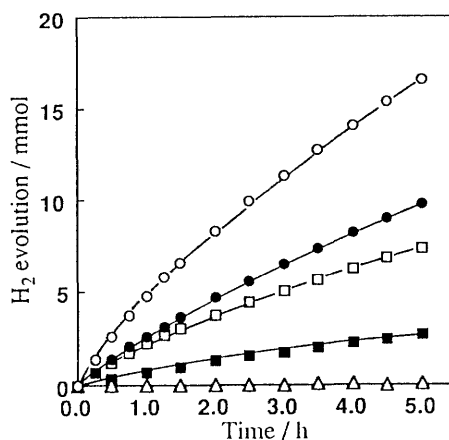
Table 1 Dehydrogenation of cyclohexanes with suspended noble metal catalysts under boiling and refluxing conditions <sup>a)</sup>

Catalyst	Substrate	Temp.	H <sub>2</sub> / mmol	Arom. compd. / mmol
Pt / Carbon	Ethylcyclohexane	132 °C	23.93	7.75 (Ethylbenzene)
Pt / Alumina	"		13.04	4.15 "
Pd / Carbon	"		9.22	3.18 "
Pd / Alumina	"		3.67	1.25 "
Rh / Carbon	"		2.59	0.98 "
Rh / Alumina	"		1.96	0.78 "
Ru / Carbon	"		0.15	0.06 "
Ru / Alumina	"		0.04	0.02 "
Pt / Carbon	1,2-Dimethylcyclohexane	127 °C	13.20	4.20 ( <i>o</i> -Xylene)
Pt / Carbon	1,3-Dimethylcyclohexane	122 °C	13.12	3.79 ( <i>m</i> -Xylene)
Pt / Carbon	1,4-Dimethylcyclohexane	122 °C	12.78	3.78 ( <i>p</i> -Xylene)
Pt / Carbon	Methylcyclohexane	100 °C	4.59	1.42 (Toluene)
Pt / Carbon	Cyclohexane	81.7 °C	1.89	0.48 (Benzene)

a) Catalyst concentration : 0.2 mmol metal /100 ml; reaction time : 24 h

種々の触媒および反応基質に関する、24 時間反応後の水素発生量及び液相生成物を表 1 にまとめた。気・液相生成物間の量論関係は良好で、触媒金属種の活性序列は Pt > Pd > Rh > Ru、担体はどの金属種についてもアルミナより活性炭の方が高い活性を与えた。

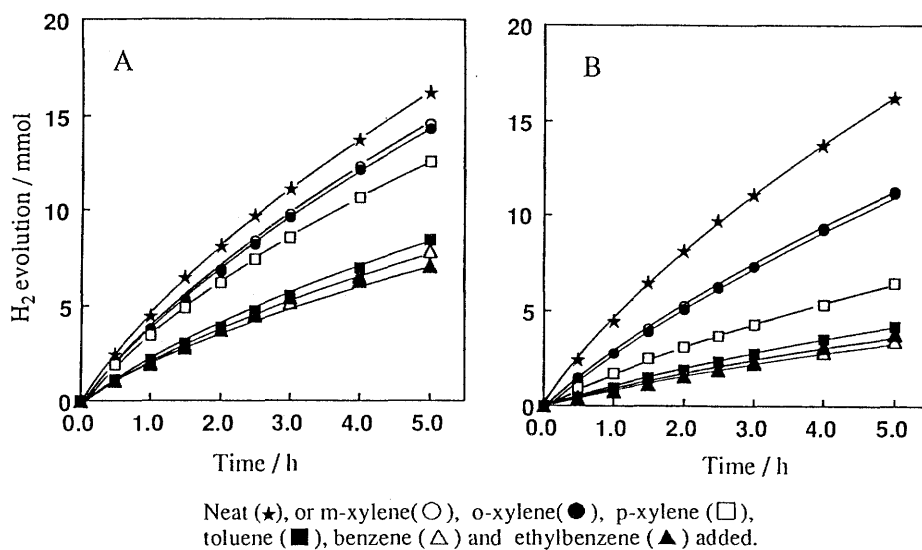
複合貴金属触媒のエチルシクロヘキサン脱水素芳香族化活性を図3に示す。パラジウムと白金を複合させた触媒の活性は、単独触媒を液相中で単に加え合わせたものと同程度であった。しかしルテニウム-白金複合触媒の場合は、ルテニウムおよび白金単独触媒を混合懸濁させただけでは得られない、極めて高い脱水素活性を与えた。



Ru(0.2 mmol) : Pt(0.2 mmol)/C (○), Pd(0.2 mmol) : Pt(0.2 mmol)/C (●), Pt(0.2 mmol)/C (□), Pd(0.2 mmol)/C (■), and Ru(0.2 mmol)/C (△).

Catalyst : Chloride precursors, adsorbed and reduced with NaBH<sub>4</sub> on carbon (5 wt%)  
Reaction conditions : Boiling and refluxing (132 °C) in ethylcyclohexane (100 ml)

Fig. 3 Catalytic H<sub>2</sub> Evolution from Ethylcyclohexane Yielding Ethylbenzene



Neat (★), or m-xylene(○), o-xylene(●), p-xylene (□), toluene (■), benzene (△) and ethylbenzene (▲) added.

Solution: Ethylcyclohexane(100 ml) with ( A 0.5 ml and B 2 ml) or without additives.  
Catalyst: Pt / Carbon (0.2 mmol-metal, 5 wt%) 0.78 g.  
Reaction conditions: Boiling and refluxing (132 °C).

Fig. 4 H<sub>2</sub> Evolution from Ethylcyclohexane with or without Additives

### 3.2 芳香族化合物による エチルシクロヘキサン脱 水素芳香族化反応の阻害

触媒懸濁溶液にあらかじめ芳香族化合物を添加しておくこと、図4に示すように水素生成速度は低下し、添加量が多ければ多いほど、その効果は大きかった。エチルベンゼン、ベンゼン、トルエンの阻害効果は、特に著しい。添加芳香族化合物のいずれについても、Langmuir型速度式(式3)でよく整理できることがわかった(図5)。

$$v = k / (1 + K[\text{Addend}]) \quad (3)$$

### 3.3 エチルシクロヘキサンから添加芳香族化合物への水素移行

#### 液相生成物の組成

分析から、添加したベンゼン、トルエン、キシレン類の一部が、それぞれシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及び対応するジメチルシクロヘキサンに変化していることがわかった。エチルシクロヘキサンから芳香族化合物への水素移行がエチル

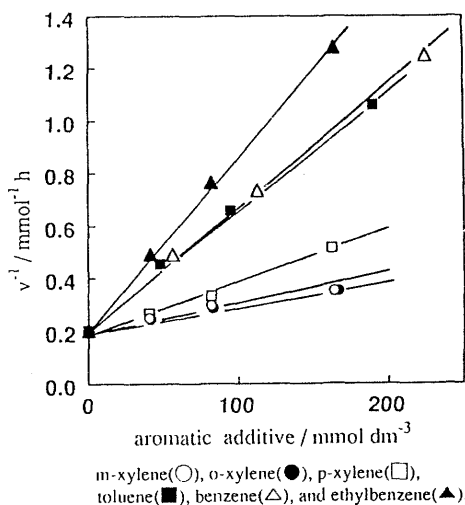


Fig. 5 Effect of Aromatic Additives on H<sub>2</sub> Evolution Rates from Ethylcyclohexane

Table 2 Hydrogen Evolution Retarded by Additives and Hydrogen Transfer to Them from Ethylcyclohexane

Additive	$K / 10^{-3} \text{ mmol}^{-1} \text{ dm}^3$	$k_{\text{H.T.}} / 10^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$
ethylbenzene	33.7	—
benzene	22.9	27.4
toluene	21.8	46.2
p-xylene	10.6	3.33
o-xylene	5.34	1.39
m-xylene	3.34	6.67

Solution: Ethylcyclohexane(100 ml) with additives(0.5-2.0 ml)  
Catalyst: Pt / Carbon (0.2 mmol-metal, 5 wt%) 0.78 g  
Reaction conditions: Boiling and refluxing (132 °C)

シクロヘキサンからエチルベンゼンと水素を生じる反応に併発し、進行している。阻害定数  $K$  の大きいベンゼンとトルエンは、水素移行もまた顕著であった。表 2 には、種々の添加芳香族化合物について求められた吸着阻害定数  $K$  とエチルシクロヘキサンから水素移行(式 4)の反応速度定数  $k_{H.T.}$  をまとめて示した。エチルベンゼンも阻害定数の大きなグループに属するので、水素移行は容易と考えられる。

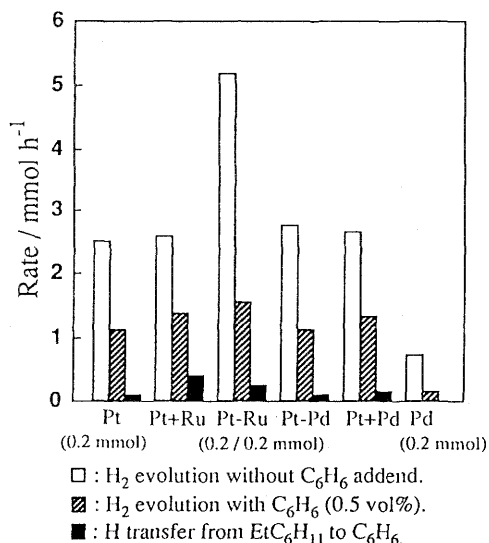
実際、その正しさは重水素置換エチルベンゼンを用い、確かめることができた<sup>10)</sup>。

$$v_{H.T.} = k_{H.T.} [\text{Addend}] \quad (4)$$

エチルシクロヘキサン触媒懸濁溶液からの水素生成速度、あらかじめ 0.5 ml ベンゼンを添加したときの水素生成速度、その液相組成分析から求めたベンゼンへの水素移行速度を、Pt, Pd およびその複合触媒について図 6 にまとめた。Ru 単独触媒は活性が低いため、図示できない。

脱水素活性の最も高い Pt-Ru 複合触媒は、芳香族化合物の吸着による影響もまた大きいことがわかった。また水素移行は、Pt と Ru を混合すると容易に進行した。

芳香族化合物の吸着とシクロヘキサンへの転化は、ベンゼン電極で進行する反応である。シクロヘキサン脱水素芳香族化触媒反応の解析を通して、ベンゼン水素化電極触媒反応にとって望ましい特性が解明されうる可能性がある、と考えられる。



Catalyst solution : Metal on 0.78 g carbon / 100 ml ethylcyclohexane.  
Reaction conditions : Boiling and refluxing (132 °C).

Fig. 6 Rates of Hydrogen Evolution and Hydrogen Transfer from Ethylcyclohexane with Suspended Metal Catalysts

#### 4. 結言

炭素担持貴金属触媒のエチルシクロヘキサン脱水素芳香族化活性は  $Pt > Pd > Rh > Ru$  の序列にあり、Pt-Ru 複合触媒は特に高い活性を与えた。芳香族生成物の阻害には併発する芳香環水素化過程が関与しており、ベンゼン電極触媒の開発指針を示唆するものと期待される。

#### 文献

1. Y. Saito, M. Yamashita, K. Yukawa, and H. Itagaki, Hydrogen Energy Progress IX, ed. T. N. Veziroglu, C. Derive, and J. Pottier, Manif. Commun. Intern., Paris, Vol. 1, pp. 113-121 (1992).
2. T. Fujii and Y. Saito, J. Chem Soc., Chem. Commun., 757-758 (1990).
3. T. Fujii, Y. Higashino, and Y. Saito, J. Chem Soc., Dalton Trans., in press.
4. T. Fujii, K. Yukawa, and Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 938-941 (1991).
5. K. Yukawa, H. Kanaboshi, and Y. Saito, Chem. Lett., 1177-1180 (1992).
6. K. Yukawa, T. Fujii, and Y. Saito, J. Chem Soc., Chem. Commun., 1548-1549 (1991).
7. S. Hama, X. Li, K. Yukawa, and Y. Saito, Chem. Lett., 2463-2466 (1992).
8. P. Roy and S. A. Salamah, Hydrogen Energy Progress IX, ed. T. N. Veziroglu, C. Derive, and J. Pottier, Manif. Commun. Intern., Paris, Vol. 1, pp. 1623-1631 (1992).
9. S. H. Langer and S. Yurchak, J. Electrochem. Soc., 116, 1228-1229 (1969).
10. 湯川 潔, 藤井孝博, 斉藤泰和, 触媒, 34, 75-78 (1992).