

## シクロヘキサン脱水素芳香族化反応を 用いる熱エネルギーの改質

中林麻美子、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

### Thermal Energy Up-grading by Use of Cyclohexane Dehydrogeno-aromatization

Liquid-phase dehydrogenation of cyclohexanes, yielding aromatic hydrocarbons and molecular hydrogen exclusively with suspended noble metal catalysts under boiling and refluxing conditions, proceeded more efficiently in the reactor of liquid-film type than of suspension type. The catalysts suitable to this endothermic low-temperature reaction are essentially important in the newly-proposed thermo-regenerative fuel cell and chemical heat pump systems.

#### 1. 緒言

吸熱的で、しかも分子数が増えるアルカン脱水素反応は、基質アルカンの沸点という穏和な温度領域では平衡論的に不利であるが、生成物を常時系外に排出する沸騰還流条件下では、反応は定常的に進行する<sup>(1-5)</sup>。気相に放出され蒸留分離されれば、生成水素が再び反応媒質に戻ることはない。

ベンゼン水素化反応による燃料電池の開路電圧(Langer ら, 白金電極)は、理論電圧に極めて近いことが確かめられている<sup>(6)</sup>。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反応対を用いれば、低品位熱の供給だけで作動物質を再生する、熱再生型燃料電池が構成できる<sup>(7)</sup>。また、2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプと、350℃で進行させるベンゼン水素化反応を組み合わせた、低品位熱の昇温改質用シクロヘキサン/ベンゼン/水素系ケミカルヒートポンプを構成することもできる。これらのエネルギー変換システムの成否の鍵を握るのは、優れた液相脱水素触媒である。

本研究では、液膜型反応方式に良く適合した新しい脱水素触媒を開発するとともに、低品位熱エネルギーの高効率・高次利用の指針を得ようと試みた<sup>(8)</sup>。

#### 2. 実験

##### 2.1 触媒調製

炭素担持白金-ルテニウム複合触媒は、塩化物および錯体を前駆体とする2種類を調

製した。金属塩(三塩化ルテニウム三水和物、塩化白金(II)酸カリウム (金属種基準 1 : 1)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ものと、H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>と高表面積活性炭を300ml 三口フラスコに取り、アルゴン流通下、粉体のまま160 °C加熱混合して得たRu触媒を、2-プロパノール中に懸濁させ等モル量のPt(acac)<sub>2</sub>を加え、終夜加熱攪拌して白金修飾処理したものとの2種類である。

## 2.2 実験装置と実験方法

炭素担持貴金属触媒を三口フラスコ(300 ml)に取り、水素処理(常温、30分)のあとシクロヘキサン類を5 ml あるいは10 ml加え、攪拌なし、油浴で還流加熱(180 °C)した(液膜型触媒反応方式)。ガスビュレットによる生成気体の経時的追跡から反応速度を求め、生成物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

触媒量(Pt/carbon (5wt%) 2.34 g, Pt 0.6 mmol)と加熱条件は同じであるのに、基質液量を1/20に下げただけで、脱水素芳香族化活性は顕著に向上した。液量の多い懸濁型反応方式では、転化率が低く、生成物濃度は極めて低い値に止まる。それに対し基質量の少ない液膜型では、生成物濃度が30 mol% を越えてもなお、反応速度は充分大きいことがわかった。

エチルシクロヘキサン脱水素芳香族化反応に及ぼす、基質量の影響を表1にまとめた。炭素担持白金触媒が少ないときには、5、10、100 ml と基質量を変えても大差ないのに、触媒量/基質量比を高めると著しく向上し、その傾向は、触媒量/基質量比がある限度を上まわると、触媒粒子が完全濡れ状態から部分濡れ状態へ変わるという観察結果に、よく照合していた。

Table 1 Dehydrogeno-aromatization of Ethylcyclohexane with Carbon-supported Platinum Catalyst

Ethylcyclohexane ml	Reactor type	Catalyst amount mmol-Pt	Initial rate mmol-H <sub>2</sub> h <sup>-1</sup>
100	Suspension	0.2	5.24
100	Suspension	0.6	6.58
10	Liquid-film	0.2	4.38
5	Liquid film	0.2	5.32
5	Liquid-film	0.6	13.7
5	Liquid-film	1.0	19.5

$H_4Ru_4(CO)_{12}$ 前駆体から乾式調製した金属Ru触媒は、炭素担体粒子内に一様に分散しており、しかも前駆体担持濃度を変えるだけで、金属微粒子の粒径を良く制御することができた。塩化物前駆体から調製したPt-Ru複合触媒は優れた脱水素活性を示す。そこで、乾式調製Ru触媒の表面をPt(acac)<sub>2</sub>で修飾した触媒との比較を行った<sup>9)</sup>。

錯体調製触媒は液膜型反応方式で優れた脱水素活性を現わし、あらかじめベンゼン添加3.8%添加した場合も、水素生成速度はほとんど抑制されなかった。また生成物阻害は、錯体前駆体から調製した複合触媒の方が、塩化物前駆体から調製したものより小さかった(表2)。

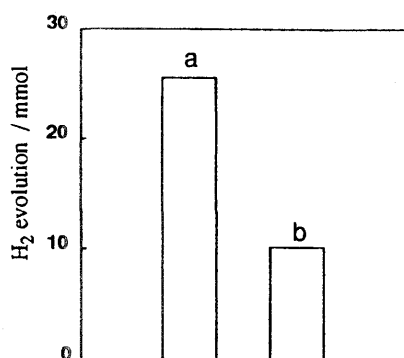
Table 2 Catalytic Dehydrogenation of Ethylcyclohexane with Carbon-supported Ruthenium-Platinum Composite Catalyst

Catalyst	Precursor	Preparation	Reactor type	Reactant volume ml	Initial rate of H <sub>2</sub> evolution	Retardation constant
					k / mmol · h <sup>-1</sup> · dm <sup>-3</sup>	K / mol <sup>-1</sup> · dm <sup>3</sup>
Ru-Pt/C	Chloride	Impregnation	Liquid-film	5	3510	5.85
Ru-Pt/C	Complex	Dry mixing	Liquid-film	5	1470	2.65
Ru-Pt/C	Chloride	Impregnation	Suspension	100	38.9	37.7
Ru-Pt/C	Complex	Dry mixing	Suspension	100	4.6	46.6

Catalyst : 13.5 wt% (Ru, Pt 0.5 mmol)

Reaction conditions : Boiling and refluxing (132 °C) in ethylcyclohexane under external heating at 180 °C.

外部加熱温度の水素生成速度に及ぼす影響を図1に示す。外部加熱温度と反応温度(液相沸点)との温度差を20°Cから50°Cに上げると、脱水素量はおよそ2.5倍増大した。炭素担持金属触媒を加熱する度合いに見合って、沸騰還流条件下、エチルシクロヘキサン脱水素反応速度が向上する事実は興味深い。



Catalyst solution: 10 wt%-Pt / C (0.5 mmol) / Ethylcyclohexane (5 ml) (Liquid-film type)

Reaction conditions: Boiling and refluxing (132 °C) for 5 h

External heating: (a)180 °C, (b)150 °C

Fig. 1 Effect of External Heating Temperature on Dehydrogenation Rates

熱は、液相脱水素反応にとってはむしろ利点である。触媒反応温度も懸濁溶液温度もひとしく沸点である懸濁型反応に対しては、それを期待することはできない。

シクロヘキサン類液相脱水素反応に適用した懸濁型と液膜型両方式は、表3のように対比される。触媒から基質へ伝達される熱は、吸熱的な脱水素反応、液相物質の蒸発、気泡の生成・成長、表面吸着種の脱離に振り向けられるが、懸濁型反応の場合は溶液量が多いので、より多くの気泡が生成し成長する。それに対して、溶液量の少ない液膜型反応は、気泡を生じる機会が少ない。そればかりでなく、供給熱は吸着種表面からの反応生成物の脱離により多くの部分が充当され、脱水素反応はいっそう有利になる。溶液中に生成物質が蓄積し、充分高い濃度で存在する場合には、脱水素反応速度は特に懸濁型より大きい。

Table 3 Contrast between Suspension and Liquid-film Type Reactors for Catalytic Dehydrogenation

reactor item	suspension type	liquid-film type
liquid substrate	large amount	small amount
heat utilized for	reaction, evaporation and bubble formation	reaction, evaporation and product desorption
temperature distribution	$T_{ext} > T_{cat} = T_{liq}$	$T_{ext} > T_{cat} > T_{liq}$
catalyst temperature	equal to liquid temp.	higher than liquid temp.
catalyst characteristics	small $k$ & large $K$	large $k$ & small $K$
reaction rate	low	high
acceptable limit of product concentration	low	high

\*) External heat reservoir, catalyst and transferred heat are assumed to be common.

溶液量の少ない液膜型反応では、溶解水素総量は小さく、水素はすぐに気相へ出ていき、しかもいったん気相に移ると、沸騰する液相に戻ることはない。液相にある水素は、溶解しようとして気泡中であろうと触媒表面に再吸着し、そこで脱水素生成物と反応(逆反応)する機会をもつので、水素の液相滞留時間は短かければ短いほど良い、と考えられる。

これまで採用してきた懸濁型反応と比較して、液膜型反応で、脱水素反応速度が大きく、かつ生成物阻害を受けにくかった理由はここにある。

#### 4.2 シクロヘキサン/ベンゼン/水素系ケミカルヒートポンプシステムへの応用

シクロヘキサン/ベンゼン/水素系可逆反応対からは、Gibbs自由エネルギー変化を利用する熱再生型燃料電池のほかに<sup>(15)</sup>、エンタルピー変化を利用するケミカルヒートポンプを構成することができる(図4)。これまでに検討の進んだ2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプの到達温度200℃をもとに、さらに昇温して350℃でベンゼン水素化熱を回収する場合を検討した。

本システムの物質収支と熱収支を表4に示す。その際、シクロヘキサンとベンゼン蒸気圧を下げる30℃冷却により、水素との分離仕事を賦与することが前提となる。

#### 4. 考察

##### 4.1 懸濁型および液膜型反応方式のシクロヘキサン類への適用

現在、重質油の水素化脱硫やハイドロクラッキング(水素化分解)、接触水素化、ブチンジオール合成、ギ酸の酸化などで広く用いられている三相反応器の一つに、トリクルベッド(trickle-bed)反応器がある<sup>(10-11)</sup>。トリクルベッド反応器の長所は、1) 気液両相が押し出し流れであるため、高転化率が得られる。2) 液相が薄膜状であるため、副反応が最小限に抑えられ(例えば、水素化脱硫の副反応はチオフェンなど硫黄化合物の熱分解または水素化分解)、かつ気相反応成分の触媒表面への液相拡散抵抗が低減される。3) 気液下向並流方式の場合は、気液流速が高くても、気液向流式や上向並流式で起きやすいフラッディングの問題が起こらず、しかも圧力損失が小さいため、出口に向かって気相反応成分の分圧低下が少なくできる(触媒表面での水素欠乏が触媒活性の低下を速めるので、それを防ぐ)、とされている。一方、短所としては、1) 塔径方向の熱移動が不十分で、局部的に触媒が過熱されやすい。2) 液流速の低い場合には、チャンネルングやバイパスが起き、液流れが不均一となり、触媒表面が完全に濡れないことがある。3) 圧力損失を小さくする必要上、粒子径はあまり小さくできないため、粒子内拡散の影響が顕著となり、細孔入口の閉塞が水素化脱硫触媒などの劣化を促進しやすい、などがあげられる。トリクルベッド反応器中には液体が存在するので、熱移動係数と物質移動係数が重要な特性値となり、液体滞留量(単位触媒層体積中の液体の体積)や触媒粒子の濡れ被覆率も、反応器設計上、重要な役割を果す。

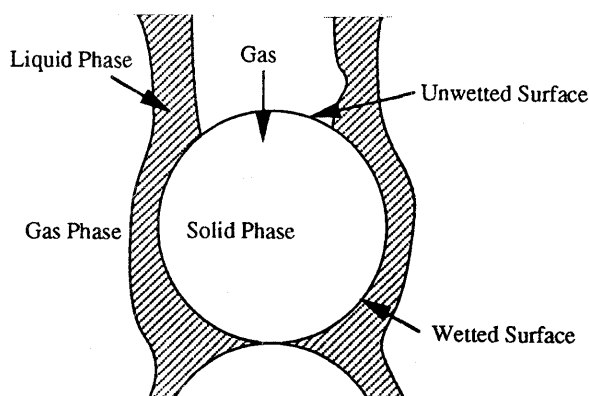


Fig. 2 Mass Transfer on Catalyst of Partially-Wetting State in Trickle-Bed Reactor<sup>11)</sup>

トリクルベッド反応器の流動方式のうち、相対的に低い気体流動速度と低い液体導入流動速度のときには、液体は触媒粒子間に空隙空間を持つ触媒充填カラムを上から下へ流動し、気体は粒子間空隙チャンネルをぬって出ていく。図2に示すように、

液体の供給量が極度に小さいと、充填触媒粒子の一部分だけが濡れた状態になる。そのときにも、触媒一次粒子の表面は液膜に覆われている場合が少なくない。液体流量を増すと、部分的濡れ状態から完全濡れ状態に変わり、その極限が懸濁型反応方式と見ることもできる。

アルカン液相脱水素触媒反応を速やかに進行させるには、触媒表面の脱水素生成物濃度を低下させ、生成水素の反応媒質からの排除を促進しなければならない。吸熱反応は一般に活性化エネルギーが大きいので、生成物吸着種の脱離を促すためにも、活性サイトの高温維持は極めて有効である。外部加熱温度を反応温度(沸点)より充分に高く設定してある沸騰条件下では、触媒量/基質量比がある限度を上まわると、1)伝熱性の高い炭素担体が加熱源に接触するため触媒活性サイト温度は沸点より高く、反応速度自体が増大する、2)芳香族および水素吸着種の触媒表面からの脱離が促進される、3)液相中の水素は短時間で気相へ出ていく、という液膜型反応方式固有の状況が実現する。

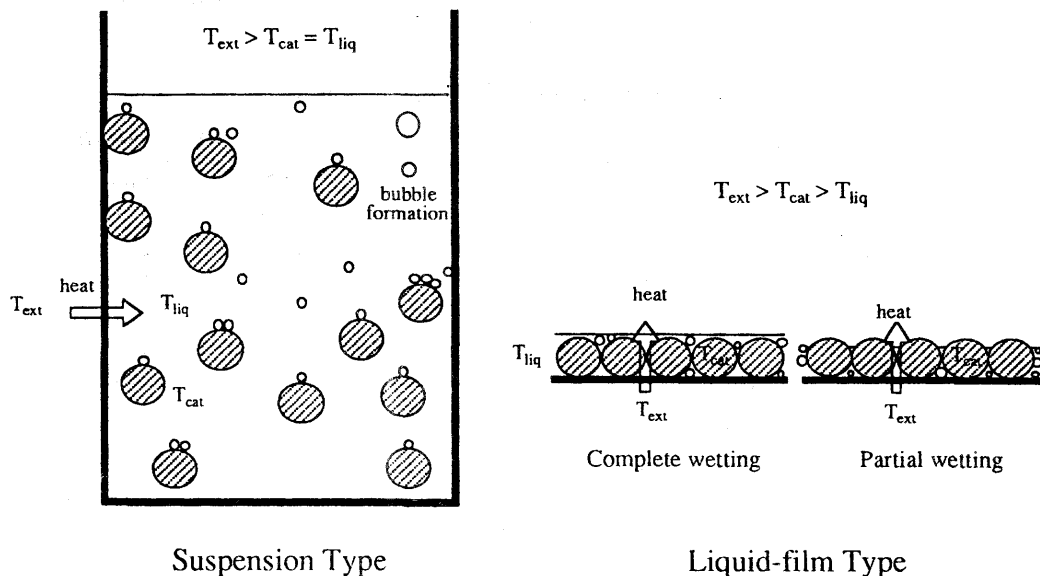


Fig. 3 Schematic View of Suspension and Liquid-Film Type Reactors for Catalytic Dehydrogenation

エチルシクロヘキサン脱水素芳香族化触媒反応において、基質エチルシクロヘキサン量を 5 ml にし、触媒量を 0.6 mmol 以上に増やすと、脱水素芳香族化活性を著しく向上させることができた<sup>(8-14)</sup>。その場合は部分濡れの状態が実現し、生成気体物質(水素とエチルベンゼン)の脱離が特に有利な状況にあるといえよう(図3)。部分濡れ状態は完全に濡れた状態よりさらに液量が少ないため、高い温度の外部熱を直接受け取る炭素担持触媒は、いっそう液温との温度差が大きい。このような触媒の局部過

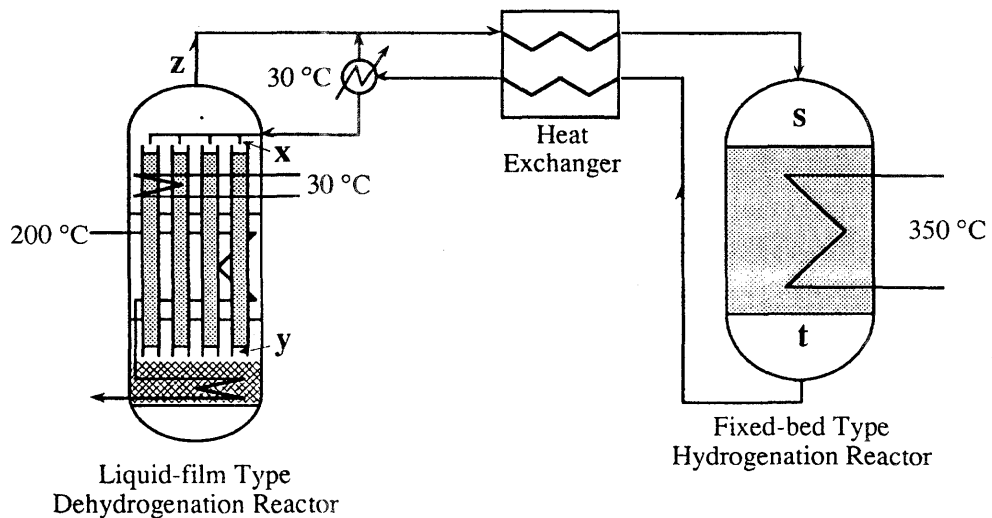




Fig. 4 Cyclohexane / Benzene / Hydrogen Chemical Heat Pump System

Table 4 Constitution and Temperature of  
Cyclohexane / Benzene / Hydrogen Chemical Heat Pump System

Position and state (phase)	H <sub>2</sub>			Temp.
	mol / h			°C
Start point of dehydrogenation x (l)	0	160	40	200
End point of dehydrogenation y (l)	0	60	140	200
Outlet for hydrogenation z (g)	300	60	140	200
Start point of hydrogenation s (g)	3781	60	140	350
End point of hydrogenation t (g)	3481	160	40	350

Heat of gas-phase hydrogenation 205.735 kJ / mol x 100 mol / h = 20.6 MJ / h

Heat of liquid-phase dehydrogenation 205.316 kJ / mol)x 100 mol / h = 20.5 MJ / h

Equilib. constit. after hydrogenation H / C / B = 3481/160/40 at 350 °C, 10 atm

Mass balances H: z = 3 x 100, s - t = 3 x 100

C, B: x - y = ±100, s - t = ∓100

180 °Cのシクロヘキサン-ベンゼン溶液は、気液平衡圧が10 atmの加圧状態になる。20 %ベンゼンを含むシクロヘキサンを脱水素反応器に供給し、ベンゼン140 mol/h、シクロヘキサン60 mol/hおよび循環水素3481 mol/hを水素化反応器に供給すると、ベンゼン水素化反応平衡から、反応進行度100 mol/h、熱出力20 MJ/hで、350 °C程度の高熱が200 °Cの熱源から昇温回収される。また蒸発熱/液相反応熱比が2.34のとき、熱効率(350 °C昇温熱/200 °C供給熱の比)30 %が達成される。

システムの実現にあたっては、水素生成活性が大きくて芳香族吸着阻害の小さい触媒、および、生成物脱離に有利な液膜型脱水素反応方式を用いることが必須である。

引用文献

- 1) T. Fujii and Y. Saito, Thermocatalytic Formation of Molecular Hydrogen and Cyclo-octene from Cyclo-octane by Rhodium Complexes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 757-758 (1990).
  - 2) T. Fujii, K. Yukawa, and Y. Saito, Thermal Dehydrogenation of Cyclooctane by Supported Noble Metal Catalysts, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 938-941 (1991).
  - 3) K. Yukawa, T. Fujii, and Y. Saito, Dehydrogeno-aromatization of Cyclohexanes with Suspended Noble Metal Catalysts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1548-1549 (1991).
  - 4) K. Yukawa, H. Kanaboshi, and Y. Saito, Thermocatalytic Dehydrogenation of Cyclooctane with Heterogenized Trinuclear Ruthenium Cluster Complex, *Chem. Lett.*, 1177-1180 (1992).
  - 5) T. Fujii, Y. Higashino, and Y. Saito, Thermocatalytic Dehydrogenation of Alkanes with Wilkinson Complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 517-520 (1993).
  - 6) S. H. Langer and S. Yurchak, Electrochemical Reduction of Benzene Ring by Electrogenative Hydrogenation, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1228-1229 (1969).
  - 7) Y. Saito, M. Yamashita, K. Yukawa, and H. Itagaki, Chemical Conversion of Thermal Energy Using Liquid-Phase Dehydrogenation of 2-Propanol or Cyclohexanes, *Hydrogen Energy Progress IX*, (Ed. T. N. Veziroglu, C. Derive, and J. Pottier), *Manif. Commun. Intern.*, Paris, Vol. 1, pp. 113-121 (1992).
  - 8) X. Li, M. Yamashita, and Y. Saito, Liquid-phase Dehydrogeno-aromatization of Cyclohexanes with Noble Metal Catalysts, *Catal. Lett.*, submitted.
  - 9) K. Yukawa, X. Li, T. Fujii, T. Kawamura, and Y. Saito, Dehydrogeno-aromatization of Cyclohexanes with Suspended Noble-metal Catalysts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89, pp. 3641-3644 (1993).
  - 10) 東稔節治, 浅井 悟, "化学反応工学", 朝倉書店 (1993) p. 201-205.
  - 11) 後藤繁雄, 触媒講座 第6卷(工学編2), "触媒反応装置とその設計", 触媒学会編, 講談社 (1985) pp.163-171.
  - 12) K. M. Ng and C. F. Chu, Trickle-Bed Reactors, *Chemical Engineering Progress*, (11), 55 (1987).
- K. M. Ng, A Model for Flow Regime Transitions in Cocurrent Down-flow Trickle-bed Reactors, *AIChE Journal*, 32, 115-122 (1986).
- 13) 曲 永和, 李 青蓮, 滴流床反応器《陝西化工》(Chinese), (6), p.44-48 (1990).
  - 14) 李 筱玫, 山下 勝, 斉藤泰和, 炭素担持貴金属を用いるシクロヘキサン類液相脱水素芳香族化反応, *触媒*, 35, 344-347 (1993).
  - 15) 李 筱玫, 山下 勝, 斉藤泰和, 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を用いるシクロヘキサン類液相脱水素反応—, *水素エネルギーシステム*, 17, 16-23 (1992)