

シクロヘキサンからの水素生成と水素輸送

斉藤 泰和^{*1}、山本 登^{*2}

*1 東京理科大学工学部工業化学科
〒162 東京都新宿区神楽坂1-3

*2 東京大学生産技術研究所第4部
〒106 東京都港区六本木7-22-1
(現 東レ株式会社)

Hydrogen Production from Cyclohexane and Hydrogen Transportation

Yasukazu SAITO and Noboru YAMAMOTO

Catalytic dehydrogenation-aromatization of cyclohexane has successfully been demonstrated in the liquid-film state of carbon-supported platinum fine particles under boiling and refluxing conditions. From the viewpoint of thermal / chemical energy conversion, endothermic hydrogen production from cyclohexane at mild reaction temperatures is important. By coupling with well-established catalytic hydrogenation of benzene, a safe and energy-saving tool of hydrogen storage and transportation is proposed, which uses chemical tanker and track vehicles for cyclohexane and benzene to and fro.

1. 緒言

シクロヘキサン脱水素反応は、沸点 (81 °C) 程度の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なら、よい触媒さえあれば定常的に進行する¹⁾。気相に放出され蒸留分離された水素は、再び反応媒質に戻ることはない。



シクロヘキサン・ベンゼン・水素気相混合物を冷却・凝縮し、水素を有機物成分から分離すれば、シクロヘキサン液相脱水素反応より高い温度でベンゼン水素化反応を進行させることができる。その結果、100 °C程度の低品位熱供給、30 °C程度の冷却除熱を前提とする、300 °C程度の水素化反応熱回収が可能となる²⁾。また、ベンゼン水素化反応による燃料電池の開路電圧は理論電圧に極めて近いことが確かめられているので³⁾、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

を用いて、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される⁴⁾。シクロヘキサン脱水素反応を水素エネルギー需要サイト、ベンゼン水素化反応を水素供給サイトで行い、その間の輸送をシクロヘキサンとベンゼンで往復させるなら、ケミカルタンカーやトラックを用いた、安全かつ廉価な水素輸送が可能となる。

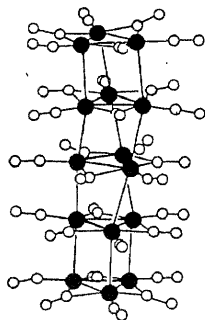
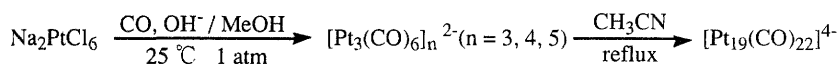
これらのエネルギーシステムを実現する鍵を握るのは、穏和な加熱温度で速やかにしかも選択的に進行するシクロヘキサン脱水素触媒反応である⁵⁾。

本研究では、シクロヘキサン類の脱水素芳香族化反応に高い活性を示す貴金属触媒とその反応方式について述べるとともに、シクロヘキサン/ベンゼン対を水素輸送システムに適用する際の課題について検討を行った。

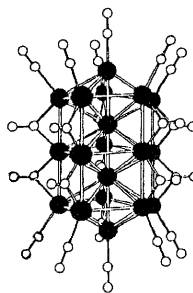
2. 実験

2.1 触媒調製

スキーム I 白金カルボニルクラスター錯体の調製



$[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}$



$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$

炭素担持白金触媒は、塩化物および錯体を前駆体とし、高表面積活性炭(関西熱化学製、B.E.T.比表面積 $3100\text{ m}^2/\text{g}$)に含浸法で調製した。六塩化白金酸二カリウム水溶液に活性炭を加え、一昼夜含浸吸着、 NaBH_4 水溶液還元、水洗浄、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ での減圧脱気乾燥の後、窒素雰囲気下デシケータ中に保存、使用直前に $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、 30 min 水素流通処理ののち 10 min 真空脱気したものと、スキームIに示すように、常法⁶⁾に従って合成したChini錯体 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n = 3, 4, 5$ 混合物)をアセトニトリル中で還流加熱して合成した⁷⁾白金19量体クラスター $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ のテトラヒドロフラン溶液に活性炭を加え、一昼夜含浸吸着、真空脱気し、 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、 2 h 真空加熱の後、水洗、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 脱気し、使用前に $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、 30 min 水素流通処理の後 10 min 真空脱気したのを用いた。

また、これらの触媒の担持金属の粒径分布を透過型電子顕微鏡(25万倍)により調べた。

2.2 実験装置と実験方法

炭素担持白金触媒を三ツ口フラスコ (300 ml) またはシュレンク管 (200 ml) にとり、上記の水素還元前処理を行った後シクロヘキサン類を所定量加え、油浴で還流加熱した。冷却器を経て得られる気体をガスビュレットに集め、経時的に容量測定するとともに、気相および液相生成物をガスクロマトグラフ (気相: active carbon、液相: PEG-20M) で分析した (図 1)。

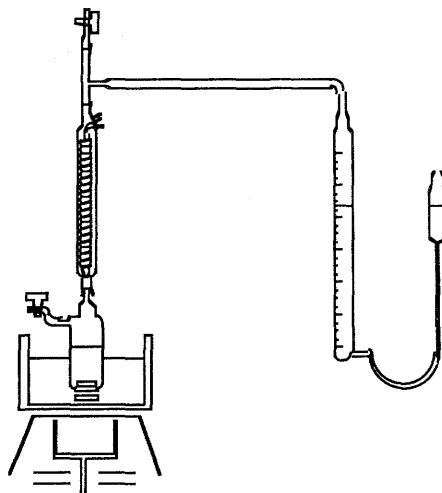


図 1 シクロヘキサン類の液相脱水素芳香族化触媒反応装置

3. 結果と考察

3.1 エチルシクロヘキサン液相脱水素芳香族化触媒の特性

シクロヘキサン脱水素芳香族化触媒反応とよく似た特性を与え、しかも速やかに進行することがわかっているエチルシクロヘキサンを用い¹⁾、炭素担持白金触媒 3 種類の比較検討を行った。水素生成量の経時変化は既報¹⁾と同じく、ラングミュア型速度式 (式 (2)) でよく整理された。

$$v = k / (1 + K [\text{エチルベンゼン}]) \quad (2)$$

油浴温度をエチルシクロヘキサンの沸点 132 °C より 30 °C 高く設定し、白金 5 wt% 担持触媒 (白金 0.2 mmol) を 100 ml のエチルシクロヘキサンに懸濁攪拌して生成する水素およびエチルベンゼンから、反応速度定数 k ならびにエチルベンゼン吸着阻害定数 K を求め、表 1 にまとめた。透過型電子顕微鏡観察から得た球状白金粒子の平均径を用い、反応速度定数は白金重量当たりと表面積当たりのそれぞれを算出した。

表 1 調製前駆体の異なる炭素担持白金触媒を用いたエチルシクロヘキサンの液相脱水素芳香族化反応

触媒前駆体	白金粒子径	金属表面積	反応速度定数		吸着阻害定数
	nm	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	
$[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}$	1.4	96	89	0.93	19
$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]_4^{4-}$	1.5	90	117	1.3	20
$\text{PtCl}_6^{2-} / \text{NaBH}_4$	2.3	57	58	1.0	55

触媒溶液: 炭素担持白金 (5 wt%) 0.2 mmol / 100 ml エチルシクロヘキサン
反応条件: 沸騰還流 (132 °C)

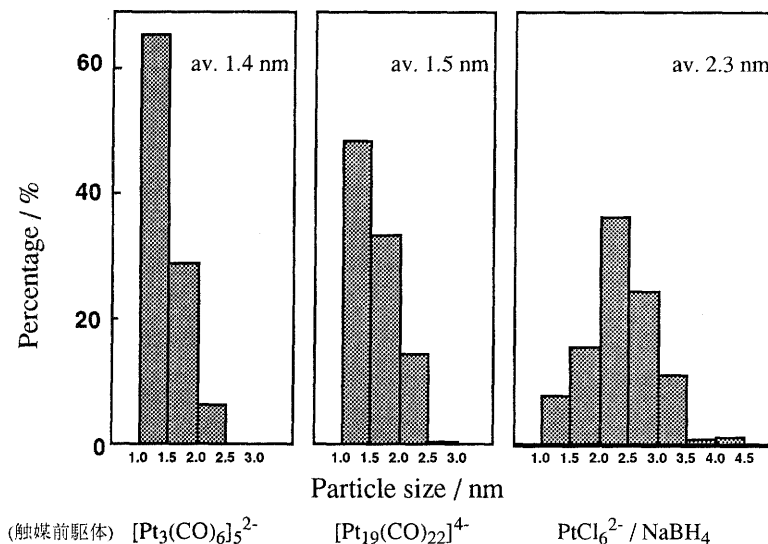


図2 異なる前駆体から調製した炭素担持白金触媒の粒径分布

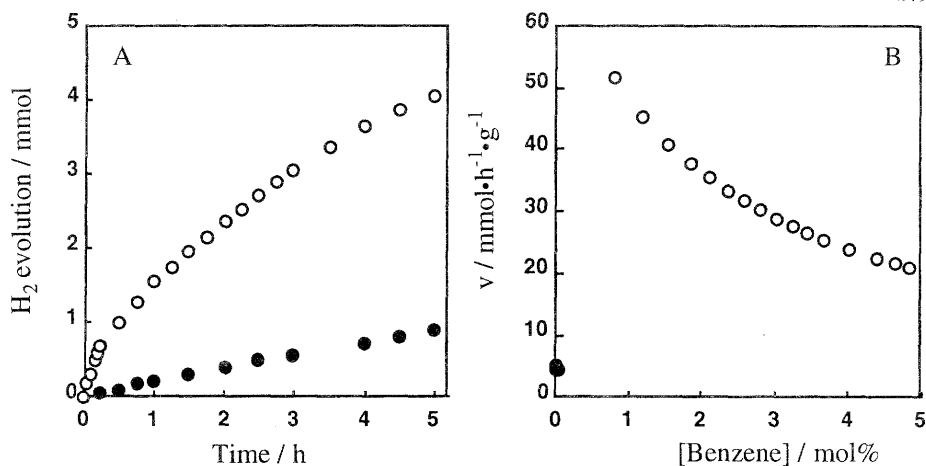
白金カルボニルクラスター錯体の熱分解で調製したものの方が、塩化物の NaBH₄還元で調製したものより小さい粒子からなっていて、クラスター錯体種 [Pt₃(CO)₆]₅²⁻あるいは [Pt₁₉(CO)₂₂]₄⁻がカルボニル配位子を放出しつつ、3～4個分が凝集して金属粒子を形成することがわかった。他方、白金塩化物を前駆体とするものは、より大きな平均粒径とやや広がりのある粒径分布を与えた(図2)。

反応速度定数 k は、金属表面積当たりでみると大差ないことがわかった。しかしながらエチルベンゼンによる吸着阻害の度合は明らかに異なり、クラスター錯体を前駆体とするほうが塩化物を前駆体とするものより阻害定数 K は小さかった。

シクロヘキサン液相脱水素芳香族化反応をエネルギーシステムに組み込むにあたっては、反応進行度を高めても反応速度にあまり影響しないことが望ましいので、芳香族吸着能の小さい、カルボニルクラスター・熱分解型の調製法を採用し、反応基質をシクロヘキサンに変え、触媒反応方式の検討を進めた。

3.2 シクロヘキサン液相脱水素芳香族化触媒の反応方式

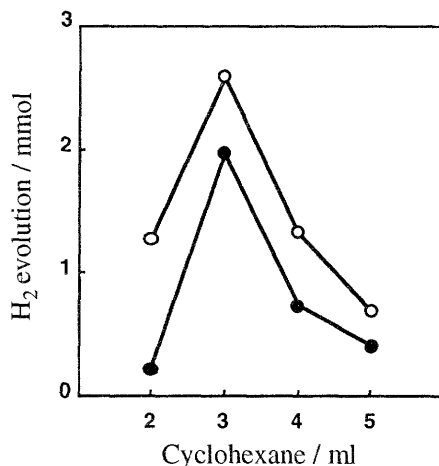
基質シクロヘキサンの液量を 100 ml から 3 ml へ減らし、触媒が液相基質に浸る程度にして反応させたところ、触媒量(白金/カーボン 5 wt%、Pt 0.2 mmol)と加熱条件は同じであっても、脱水素芳香族化活性は図 3A の水素発生の経時変化にみるように顕著に向上した。水素生成速度と生成ベンゼン濃度の関係を経時的に比較すると、液量の多い懸濁型反応方式では、液量を減らした場合よりも明らかに速度が下まわるばかりでなく、生成ベンゼン濃度は極めて低い値に止まる。それに対して基質液量の少ないいわゆる液膜型では、生成物濃度が 4 mol% を超えてもなお、十分に大きな反応速度を与えることがわかった(図 3B)。触媒量/基質量比を高めると、触媒粒



触媒前駆体: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5$
 触媒: 炭素担持白金 (5 wt%) 0.2 mmol
 反応基質: シクロヘキサン 100 ml (懸濁方式、●)、3 ml (液膜方式、○)
 反応条件: 沸騰還流 (81 °C)

図3 懸濁あるいは液膜状態にある炭素担持白金触媒を用いたシクロヘキサンの液相脱水素芳香族化反応

子が液に漸く浸る、液膜状態になる。反応器は沸騰還流条件下にあるので、外部加熱源(油浴)の温度は溶液の沸点よりも高い。すなわち、湿潤状態にある炭素担持白金粒子の温度は、沸点と外部加熱温度の間にある。懸濁状態では触媒表面温度は沸点に等しいので、液膜状態にすると、反応温度が高いただけ反応速度定数 k は大きく、吸着阻害定数 K は小さくなってよく、実際、図3Aの結果を式(2)のラングミュア型速度式で整理すると、 k および K は、懸濁状態 → 液膜状態で、 $5.3 \rightarrow 73 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $61 \rightarrow 5.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ のように変化した。



触媒溶液: 炭素担持白金 (5 wt%) 0.2 mmol / シクロヘキサン
 反応条件: 沸騰還流 (81 °C) 反応時間: 2 時間
 油浴温度: 130 °C (●)、150 °C (○)

図4 液膜型反応方式によるシクロヘキサン液相脱水素芳香族化活性と基質液量、加熱温度の関係

同じ液膜状態でも、液量、加熱温度によって活性は異なった。図4に示すように、液量が少なすぎると冷却器からの液相基質の戻りが不十分になり、液量が多すぎると懸濁に近い状態になってしまうため、それぞれ活性は低下した。また、外部加熱温度と反応基質の温度との差を広げると、水素生成速度は増大した。

液膜状態では、炭素担持金属触媒が温度勾配のなかに置かれるので、脱水素反応生成物であるベンゼン吸着種と表面水素種が、沸騰現象に固有の気泡中に脱離する過程は、特に有利になる。一般に、空間対称性の等しい不可逆過程間には干渉を生じる⁸⁾。外部熱源から反応器内溶液への熱移動も、触媒活性サイトから沸騰気泡への物質移動もベクトルの不可逆過程であるから、並進エントロピーの増大をもたらす表面からの気泡への脱離は、原理的に、促進されることがあってよいのである⁹⁾。

3.3 シクロヘキサン液相脱水素芳香族化触媒のエネルギー化学的応用

シクロヘキサンとベンゼンの混合溶液を液膜状態にある脱水素芳香族化触媒に供給し、シクロヘキサン・ベンゼン・水素混合気体を循環水素とともにベンゼン水素化触媒に供給し、平衡混合気体を冷却してシクロヘキサンとベンゼンを凝縮分離すると、100℃程度の低品位熱の供給、30℃程度での除熱により、300℃程度の昇温熱回収を可能とするケミカルヒートポンプが構成される。その際、水素の循環および脱水素系から水素化系への混合気体の圧入のために、動力の賦与が必要となる。

シクロヘキサン脱水素反応(式(1))の逆反応にあたるベンゼン水素化反応(式(3))は、図5のような標準ギブスエネルギー変化と温度の関係をもっている。脱水素芳香族化反応は分子数が4倍に増加するので、ベンゼン水素化反応は加圧下でいっそう有利になり、図5の直線は高温側へシフトする。

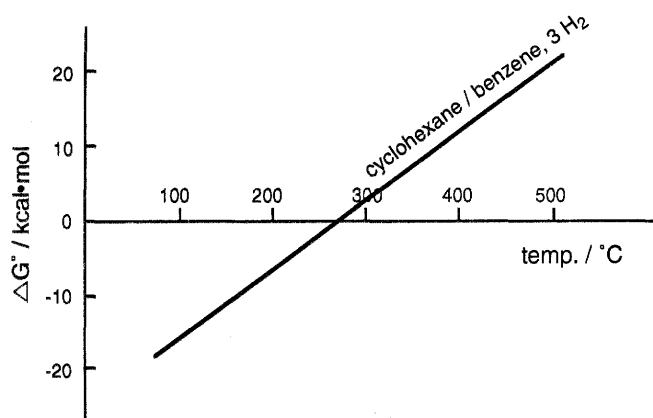
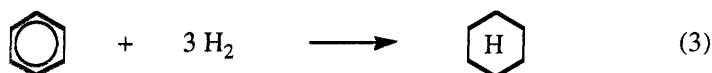


図5 ベンゼン水素化反応の標準ギブス自由エネルギー変化と温度との関係

ところで水素の貯蔵輸送媒体には、水素そのもの(圧縮気体、液体、シャーベット)、金属水素化物のほかにも有機化合物がある。シクロヘキサン/ベンゼン対は水素密度(atoms/cm³)こそ小さいが、水素含有率(wt%)では金属水素化物に充分匹敵する(表2)。貯蔵形態が液相(常温)で、水素化物より安全であることを考えると、水素の出入りが容易なら、興味深い水素貯蔵媒体といえることができよう。特に、水素需要サイトで低品位熱供給により液相シクロヘキサンから水素を得、水素供給サイトにおいてベンゼン水素化熱を発生することを考えると、安全性に加えて、省エネ型の水素輸送システムを構築しうる可能性がある。

表2 水素貯蔵媒体の水素密度と水素含有率

	水素密度*	水素含有率
水素気体(標準状態)	5.4×10^{-3}	100.0
液体水素(20 K)	4.2	100.0
MgH ₂	6.6	7.66
LaNi ₅ H ₆	6.2	1.38
FeTiH _{1.95}	5.7	1.86
シクロヘキサン	3.34	7.19

* 10^{22} H atom / cm³

4. 結言

シクロヘキサン脱水素芳香族化触媒反応は、100~150℃の低品位熱を供給することで進行する。シクロヘキサン脱水素・ベンゼン水素化反応対によるケミカルヒートポンプは、ベンゼン水素化熱を300℃程度で回収することから構成され、水素の貯蔵・輸送システムは、反応熱でなく、触媒による有機化合物への水素の出し入れ機能に着目するものである。

シクロヘキサンからの水素の生成が、穏和な温度条件で、速やかにかつ高い転化率で進行すると、エネルギー化学的に意義を持つてくる。特に転化率が高ければ、水素と共に得られるベンゼンの濃度が高いので、それだけ含有シクロヘキサン量を抑えることができ、シクロヘキサン・ベンゼンの分離負荷が下がることになる。シクロヘキサン脱水素触媒そのもののさらなる特性向上が望まれるのはもとよりであるが、本論文で明らかにしたように、液膜型触媒反応方式はまことに有用である。エネルギー化学的応用に、より現実的な展開を期待することができよう。

引用文献

- 1) K. Yukawa, T. Fujii, Y. Saito, Dehydrogeno-aromatization of Cyclohexanes with Suspended Noble Metal Catalysts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1548-1549 (1991); K. Yukawa, X. Li, T. Fujii, T. Kawamura, Y. Saito, Dehydrogeno-aromatization of Cyclohexanes with Suspended Noble-metal Catalysts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89, 3641-3644 (1993).
- 2) Y. Saito, M. Yamashita, K. Yukawa, 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, J. Pottier), *Manif. Commun. Intern.*, Paris, Vol. 1, pp. 113-121 (1992); Y. Saito, M. Yamashita, E. Ito, N. Meng, Hydrogen Production from 2-Propanol as a Key Reaction for a Chemical Heat Pump with Reaction Couple of 2-Propanol Dehydrogenation / Acetone Hydrogenation, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 19, 223-226 (1994); 齊藤泰和, ケミカルヒートポンプ, *化学と教育*, 42, 563-568 (1994).
- 3) S. H. Langer, S. Yurchak, Electrochemical Reduction of Benzene Ring by Electrogenerative Hydrogenation, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1228-1229 (1969).
- 4) 李 筱攻, 山下 勝, 齊藤泰和, 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 (3), 16-23 (1992).
- 5) 李 筱攻, 山下 勝, 齊藤泰和, 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); 中林麻美子, 李 筱攻, 山下 勝, 齊藤泰和, 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, *水素エネルギーシステム*, 18 (2), 28-35 (1993).
- 6) G. Longoni, P. Chini, Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n = \sim 10, 6, 5, 4, 3, 2, 1$), *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 7225 (1976).
- 7) D. M. Washecheck, E. J. Wucherer, L. F. Dahl, A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, P. Chini, Synthesis Structure and Stereochemical Implications of the $[\text{Pt}_{10}(\text{CO})_{12}(\mu_2\text{-CO})_{10}]^{4-}$ Tetraanion, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6112 (1979).
- 8) P. グランスドルフ, I. プリコジン (松本 元, 竹下脇三 訳), 構造・安定性・ゆらぎ —その熱力学的理論—, 3章 不可逆過程の線形熱力学, みすず書房 (1977), 31 頁; 北原和夫, 吉川研一, 非平衡系の科学 —反応・拡散・対流の現象論, 講談社サイエンティフィク (1994), 1 頁, 50-53 頁.