

メチルシクロヘキサン/トルエン/水素系 化学蓄熱・昇温システムの特質

丸山 裕子・程島 真哉・斉藤 泰和

東京理科大学 工学部
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Characteristics of Chemical Heat Storage and Temperature Upgrading with a Methylcyclohexane / Toluene / Hydrogen System

Yuko Maruyama, Shinya Hodoshima and Yasukazu Saito

Faculty of Engineering, Tokyo University of Science
1-3 Kagurazaka, Shinjyuku-ku, Tokyo 162-8601

A heat pump system utilizing a reversible reaction pair of methylcyclohexane dehydrogenation / toluene hydrogenation has been proposed for temperature upgrading and heat storage of thermal sources at ca. 200°C. Adequate dehydrogenation catalysis and its reaction mechanism were investigated, on the basis of which new superheated catalyts in liquid-film states were found to be quite effective.

Kew words: Heat Storage / Pump Systems, Methylcyclohexane Dehydrogenation, Bimetallic Catalyst, Superheated Liquid-film State

1. 緒言

工場排熱、太陽熱、地熱など、膨大な量の熱が活用しきれぬまま放置されてきた主な理由は、温度領域の使い難さや量と時間の不定性にある。熱の貯蔵・改質技術が求められるなかで、化学変化に伴う熱の出入りを生かし蓄熱・昇温する化学蓄熱とケミカルヒートポンプシステム[1]は、触媒の助けを借りて初めて開発が進む新しい分野である。このなかでメチ

ルシクロヘキサン/トルエン/水素系ケミカルヒートシステム(Fig. 1)は、温度水準と供給時間が不安定な200°C程度の熱を蓄熱改質し、需要に合わせ熱回収する、という狙いをもっている。

水素化・脱水素反応対の標準ギブスエネルギー変化と温度の関係[2](Fig. 2)にみるように、メチルシクロヘキサン脱水素反応は分子数増加型の吸熱反応であって、本来高温ほど有利で、転換温度($\Delta G^0 = 0$ となる温度)は281.8°Cである。

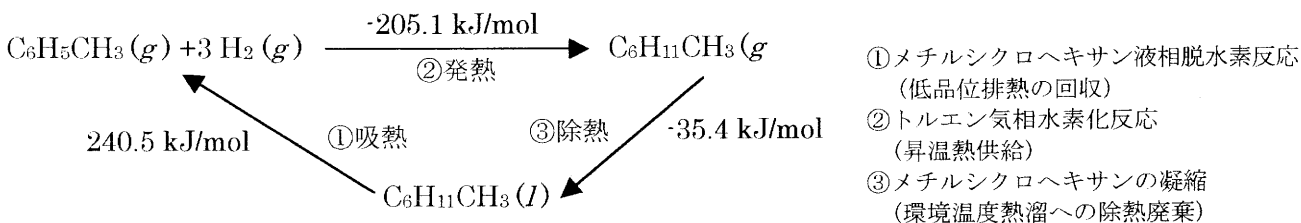


Fig. 1 化学蓄熱と昇温に利用されるメチルシクロヘキサン/トルエン/水素系ケミカルヒートシステムのエンタルピー収支

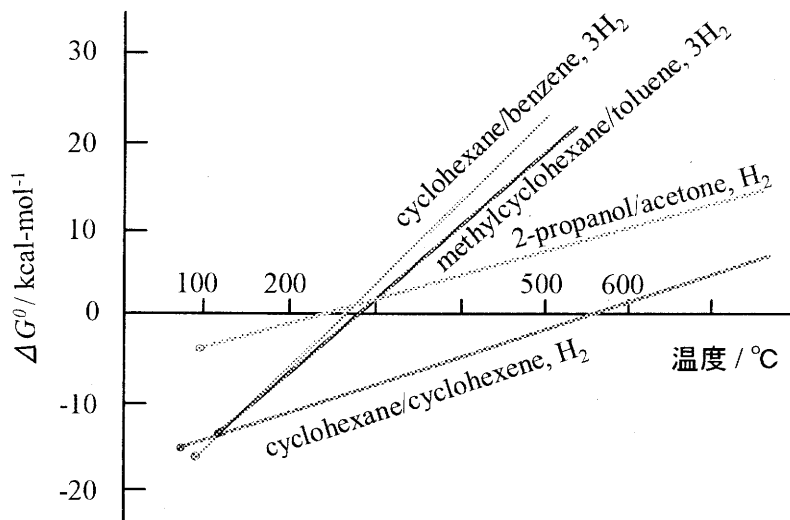
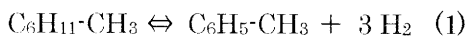


Fig. 2 水素化脱水素化反応対のギブスエネルギー変化と温度の関係

トルエン水素化熱を回収するケミカルヒートシステムを効率よく成立させるには、メチルシクロヘキサン脱水素反応をできるだけ低温度で転化率高く進行させることが望まれる。



本研究では、炭素担持微粒金属触媒により 200°C 程度の低品位熱を脱水素反応を通して化学エネルギーに変え、水素化反応を通して高温側へ熱改質するケミカルヒートポンプシステムを念頭に、脱水素触媒の作り方と使い方、触媒の構造ならびに同位体効果からその反応素過程のあり方について検討した。

2. 実験方法

2-1 触媒調製

あらかじめ NaOH 水溶液 (pH 12) 処理を施しマイクロ細孔内での OH⁻ による金属種配位子交換能を高めた [3] 高表面積活性炭 (KOH 賦活、BET 比表面積 3100 m²/g、平均細孔径 2.0 nm、関西熱化学(株) [4]) を、K₂PtCl₄ 水溶液、H₂IrCl₆ 水溶液、それらの混合溶液に 48 時間含浸させた後 NaBH₄ 水溶液で加熱還元 (90°C) し、炭素担持 Pt 触媒、Ir 触媒ならびに Pt-Ir 複合金属触媒 (5 wt% metal %, 仕込み Pt / Ir モル比 4) を調製した。

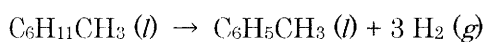
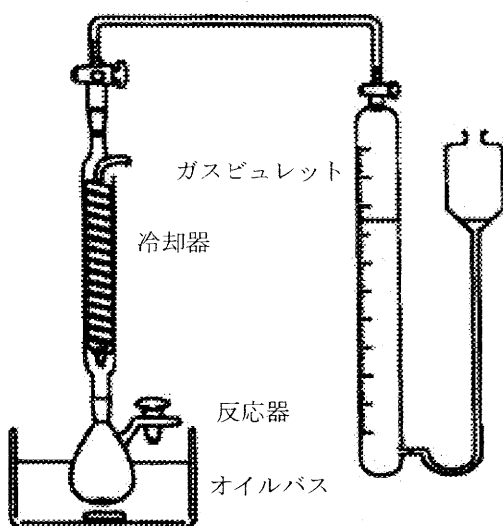


Fig. 3 回分式脱水素触媒反応装置

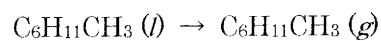
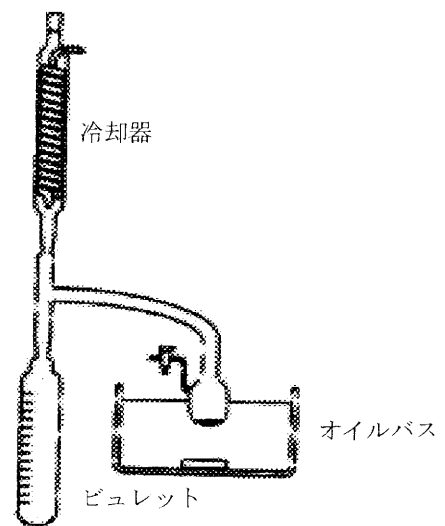


Fig. 4 メチルシクロヘキサン蒸発速度測定装置

2-2 触媒分析

触媒特性は、エネルギー分散型 X 線装置(JSX3200 電圧 30kV 電流 1.18mA)、透過型電子顕微鏡(H-8100 日立製作所製)、粉末 X 線回折装置(理学電機製 RINT2000 CuK α 電圧 30kV 電流 20mA)及び自動比表面積測定装置(島津製作所製 Jemini 2375)で解析した。

2-3 触媒評価

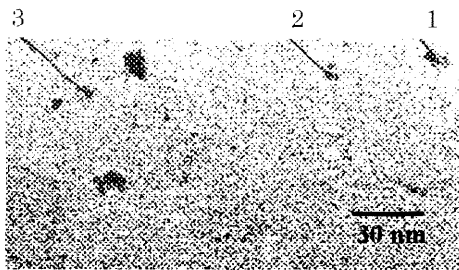
メチルシクロヘキサン脱水素芳香族化触媒反応は窒素雰囲気下、所定量の炭素担持金属触媒(5 wt-metal%)とメチルシクロヘキサン(沸点 100.4 $^{\circ}$ C)に、外部加熱温度 240、210、180、150 $^{\circ}$ C冷却温度 5 $^{\circ}$ Cの沸騰還流条件を課し、回分式反応器で生成する水素を 15 分毎に容量追跡するとともに、液相でのトルエン(沸点 110.6 $^{\circ}$ C)生成量から化学量論を確認し、併せて触媒活性の評価とした(Fig. 3)。

メチルシクロヘキサンの蒸発速度は別に次のようにして求めた。出口部をよく保温したうえ、反応させ

るときと同じ沸騰還流条件で担体活性炭(触媒金属成分なし)とメチルシクロヘキサンを加熱し、反応器出口の外部で還流冷却して凝縮メチルシクロヘキサンを集め、その量を蒸発量とした(Fig. 4)。触媒反応器に対する基質メチルシクロヘキサンの供給速度がこのようにして求められた蒸発速度に等しいとするならば、連続式でなく回分式反応器を用いても、水素生成初速度の測定結果と併せ、メチルシクロヘキサン脱水素芳香族化反応に関する微分ワンパス転化率が微分値として算出できることになる。シクロヘキサンからベンゼンと水素を得る反応についても同様に検討した。

2-4 触媒反応機構解析

メチルシクロヘキサン C $_7$ H $_{14}$ 体及び C $_7$ D $_{14}$ 体を基質とし、d $_0$ 体単独および d $_{14}$ 体単独の反応初速度を比較することで反応同位体効果を求め、律速段階のあり方を中心に反応機構解析を行った。シクロヘキサン d $_0$ 体及び d $_6$ 体についても同様に検討した。



加速電圧 200 kV、EDX 分析用電子ビーム径 2.0 nm

Fig. 5 炭素担持 Pt-Ir 触媒(Pt/Ir = 4) の TEM 写真

Spot number	触媒の 粒径 / nm	データ Ir mol / %
1	4.3	31.7**
2	6.4	40.3**
3	5.7	21.2**
av	2.1*	20.0***

*100 粒子平均(TEM) **TEM-EDX ***XRF-EDX

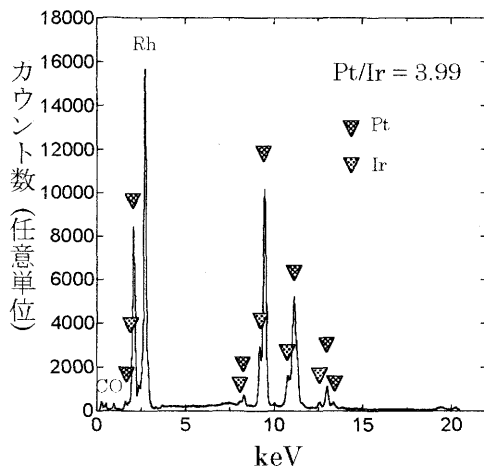


Fig. 6 Pt-Ir/C 触媒の XRF-EDX 分析

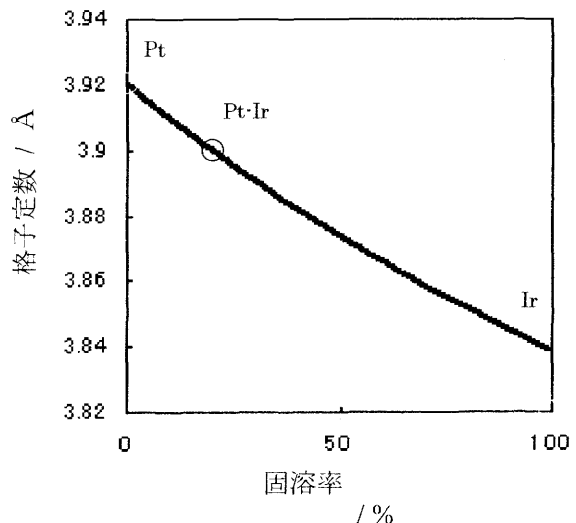


Fig. 7 炭素担持金属(fcc)触媒の格子定数と固溶率

Table 2 炭素担持金属触媒の表面特性解析

試料	BET 表面積 [m ² /g] ¹⁾	細孔容積 [cm ³ /g] ¹⁾	細孔径 [nm] ¹⁾	金属粒子径[nm]		
				Scherrer ²⁾	Hall ²⁾	TEM ³⁾
carbon	2038	1.076	2.11	-	-	-
Ir	1619	0.853	2.11	0.57	0.43	-
Pt	1735	0.917	1.36	1.71	1.45	2.1
Pt/Ir	1987	1.041	1.34	1.36	1.30	2.1

1)自動比表面積測定装置 Jemini 2375 島津製作所製
 2)粉末 X 線測定装置 RINT2000 (Cu Kα1, Voltage : 36 kV, Current: 20 mA) 理学電機製
 3)透過型電子顕微鏡 H-8100 日立製作所製

3. 結果と考察

3-1 触媒分析

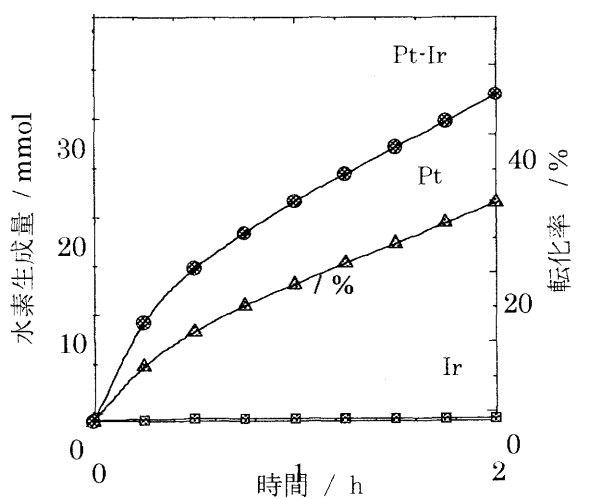
TEM(100 粒子平均)及び XRD より得られた粒子径はほぼ一致した(Table 1, Fig. 5)。また、白金あるいは白金-イリジウムバイメタリック粒子径に比べ、イリジウム単独の粒径はきわ立って小さいことがわかった。

XRF-EDX から求めたバイメタリック粒子の組成は仕込み比 Pt : Ir = 4 : 1 に等しく (Table 1, Fig. 6)、バイメタリック触媒の XRD も相当する複合金属組成のピークシフト[5]が得られた(Fig. 7)。しかしながら、電子ビーム径 0.5 nm の TEM-EDX から個々の粒子について細かくみると、実は様々の値をとっている (Table 1, Fig. 5) ことがわかった。

イリジウム微粒子の格子定数が金属バルクの文献値より小さな値を示すのは、Au、Ag、Cu、Pt 微粒子で知られている[6]ように、原子数が少なく結合が分子的になった微粒子は、内外殻電子配置再分配の結果、原子間距離が収縮するためと理解される。

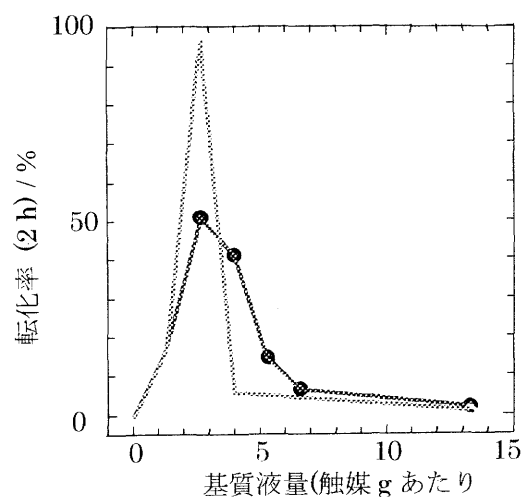
窒素吸着(液体窒素温度)による触媒の表面特性解析より、どの触媒金属種を担持させても担体炭素の表面積や全細孔容積は減少するが、Ir 単独の場合のみ細孔径にほとんど変化がなかった (Table 2)。Pt 粒子は細孔の入り口をふさぎつつ成長する一方、小さな Ir 微粒子は細孔内に詰めて入っていく、と考えることができる。

Pt と Ir を共含浸で複合させると、表面積と細孔容積の低下度は小さかった。何らかの粒子成長制御のメカニズムが効いているように見え、興味深い。



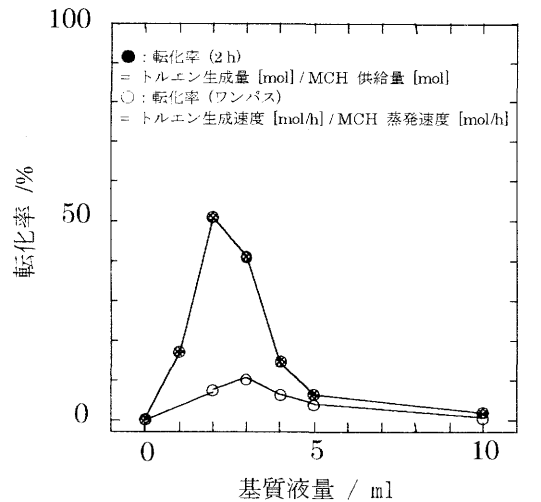
炭素担持金属触媒(5 wt%)
 基質液量 3 ml・触媒 0.75 g、200℃加熱・5℃冷却

Fig. 8 メチルシクロヘキサン脱水素反応速度の担持金属依存性



● : 200 ml フラスコ・触媒 0.75 g
 ○ : 50 ml フラスコ・触媒 0.30 g
 炭素担持 Pt-Ir 触媒(Pt/Ir = 4, 5 wt%)
 200℃加熱・5℃冷却

Fig. 9 メチルシクロヘキサン脱水素反応転化率の基質液量(触媒 g あたり)依存性



Pt-Ir/C 触媒(Pt : Ir = 4 : 1, 5 wt%) 0.75 g
210°C加熱・5°C冷却

Fig. 10 転化率(2 h)とワンパス転化率

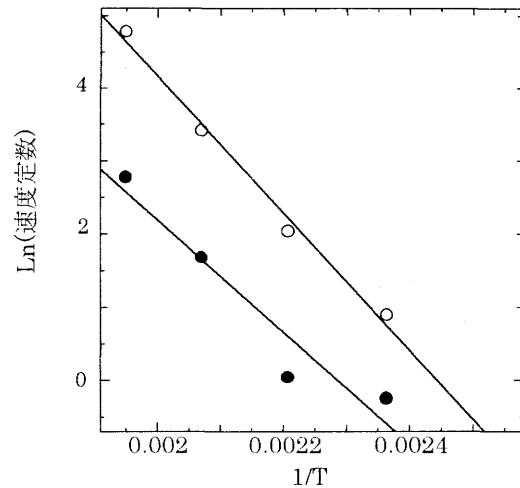
3-2 脱水素芳香族化触媒の活性(複合効果)

沸騰還流条件下の液相脱水素触媒反応は、ラングミュア型反応速度でよく解析されることが Boudart らにより指摘されている[7]。イリジウム単独触媒には脱水素活性が現れないのに、それを白金と共存浸させて得た白金イリジウムバイメタリック金属触媒(モル比 Pt/Ir = 4)は、メチルシクロヘキサン脱水素芳香族化反応に顕著な複合効果を示し(Fig. 8)、白金単独より反応速度定数(初速度)で約 3.64 倍、2 時間転化率では約 1.47 倍向上することがわかった。

3-3 脱水素芳香族化触媒の活性(液膜状態)

沸騰加熱下で進行させる脱水素触媒反応は、デカリン[8]や 2-プロパノール[9]で明らかとなったように、基質供給量と触媒量の間にも最適比が存在する(Fig. 9)。たとえば、白金-イリジウム複合金属触媒 0.75 g にメチルシクロヘキサン 3 ml を加えたとき、脱水素転化率は 4.5 時間で 77.0% に達し、しかもその最適比は、反応容器の大きさと触媒量を変化させても大差なかった。また最適比で反応させる触媒は、懸濁状態に比べ、反応速度定数は 2 倍、生成物阻害定数は 1/24 になることがわかった。

液相基質でようやく湿潤した状態(液膜状態)にある触媒は、沸騰加熱条件を課すと、外部加熱温度と沸騰する溶液の中間温度に保たれ、スーパーヒートの状態にあって反応するので、触媒表面から液相に向けて生じる温度勾配に助けられて気泡が発生し、



Pt-Ir/C 触媒(Pt : Ir = 4 : 1, 5 wt%) 0.75 g / 3 ml.
150~240°C加熱 ○ : C₆H₁₁CH₃ ● : C₆H₁₂

Fig. 11 反応速度の温度依存性と活性化エネルギー

生成物脱離は促進されることになる[10]。

3-4 回分式反応器・速度データからの転化率算出

回分式触媒反応器でメチルシクロヘキサンから水素とトルエンを生成する反応の初速度と、触媒金属種成分を抜き担体炭素のみにしたうえ同じ加熱環境を与えてメチルシクロヘキサンが蒸発する速度を求め(Fig. 3、4)、その蒸発速度を流通式反応器への基質供給速度とみなして反応速度を除し、ワンパス転化率 x を得た。

$$x = \frac{\text{[基質反応速度]}}{\text{[基質蒸発速度]}} \quad (2)$$

本実験で得られた蒸発速度と生成速度より、ワンパス転化率の最大値は 10.14% と算出され(Fig. 10)、加熱温度 210°C におけるメチルシクロヘキサン気相脱水素平衡転化率(8.44%)を超えることがわかった。

Table 3 メチルシクロヘキサン液相脱水素触媒反応の重水素同位体効果

基質	触媒	速度定数		
		[mmol/h]	k _H	k _D
C ₆ H ₁₁ -CH ₃ ¹⁾	Pt	44.4	16.6	2.68
	Pt-Ir	39.5	22.5	1.76
C ₆ H ₁₂ ²⁾	Pt	54.5	27.9	1.95
	Pt-Ir	39.4	28.6	1.38

1)210°C加熱・Pt : Ir=4 : 1, 5 wt%

2)180°C加熱・Pt : Ir=5 : 1, 10 wt%

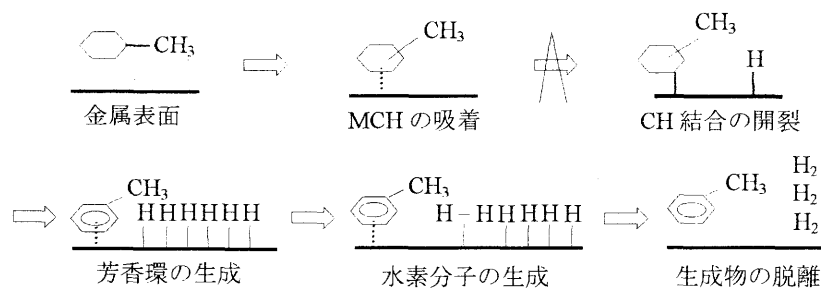


Fig. 12 メチルシクロヘキサン液相脱水素触媒反応の反応機構

3-5 脱水素芳香族化触媒の活性(外部加熱温度)

反応速度定数の加熱温度依存性から求めたみかけの活性化エネルギーは、メチルシクロヘキサンが 78.1 kJ/mol、シクロヘキサンが 63.6 kJ/mol であった(Fig. 11)。デカリンに対しては 63.5 kJ/mol が得られており、妥当な値と思われる。

3-6 脱水素芳香族化触媒反応機構

シクロヘキサン類の脱水素芳香族化触媒反応は、アルカンの触媒表面への吸着、アルカン C-H 結合の開裂、アルキル吸着種からの β 位水素解離、芳香族 6 員環の生成、解離水素からの水素分子形成、生成物脱離の素過程からなる(Fig. 12)。

メチルシクロヘキサン d_0 体と d_{14} 体の脱水素速度から得た反応同位体効果(k_H/k_D)は、Pt(2.68)、Pt-Ir 複合(1.76)触媒ともに 1 より明らかに大きく、本反応の律速段階は C-H 結合開裂過程にあることが示された(Table 3)。

一方、シクロヘキサンからベンゼンと水素を得る脱水素反応を転化率 5%の段階で打ち切り、シクロヘキサン領域のマスマスペクトルを調べたところ、 d_0 体と d_{12} 体の等モル混合物で始めた場合も、シクロヘキサン- d_0 体にベンゼン- d_6 体を少量添加し反応させた場合も、生成ベンゼンは H-D 交換が極めて速やかで、しかもシクロヘキサンへの戻りはなく、律速段階が基質メチレン C-H 結合開裂にあるとする結論は支持されることがわかった[10, 11]。

4. 結 言

メチルシクロヘキサンを化学蓄熱・昇温システム用の水素供給媒体とするには、優れた脱水素触媒を過熱液膜状態におき、温度勾配を脱離促進に生かす

非平衡熱力学の手法[12]で対処する必要がある。

参考文献

- 1) M. Noda, S. Shinoda, Y. Saito, J. Chem. Soc. Jpn., 1017(1984); Y. Saito, H. Kameyama, K. Yoshida, Int. J. Energy Res., 1, 549(1987).
- 2) D. R. Stull, F. E. Westrum, Jr., G. C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York (1969), pp.15-20.
- 3) 音羽利郎、表面、34、130(1996).
- 4) S. Hodoshima, T. Kubono, S. Asano, H. Arai, Y. Saito, Stud. Surf. Sci. Catal., 132, 323-326 (2001).
- 5) W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys, Pergamon Press, New York (1964), p.704
- 6) 齊藤進六監修、超微粒子ハンドブック、フジテクノシステム(1990)、pp. 126-128.
- 7) D. E. Mears, M. Boudart, A. I. Ch. E. Journal, 12, 313(1966).
- 8) 劉純山、坂口麻美子、齊藤泰和、水素エネルギーシステム、22(1)、27(1997).
- 9) N. Meng, S. Shinoda, Y. Saito, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 361(1997).
- 10) 齊藤泰和、表面、33、1(1995).
- 11) 河口雅彦、布目敦士、齊藤泰和、触媒、42、454(2000).
- 12) P. Glansdorf, I. Prigogine, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley, London (1971), Chapt. 3.