

# 水素燃料デバイスのための 有機ハイドライド低温脱水素触媒の開発

川井 拓馬\*, 大鶴 雄平\*\*, 五十住幸大\*  
鈴木 竜太\*\*, 有谷 博文\*\*, 箱田 照幸\*\*\*

\* 埼玉工業大学大学院工学研究科応用化学専攻

\*\* 埼玉工業大学工学部生命環境化学科

\*\*\* (独法) 日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所

aritani@sit.ac.jp (H. Aritani)

## Development of Dehydrogenation Catalysts of Organic-Hydrides at Low Temperature for H<sub>2</sub>-Sourced Energy Devices

Takuma KAWAI, Yuhei OHTSURU, Yukihiro ISOZUMI,  
Ryuta SUZUKI, Hirofumi ARITANI and Teruyuki HAKODA

\* Department of Life Sci. & Green Chem., Saitama Institute of Technology

\*\* Graduate School of Engineering, Saitama Institute of Technology

\*\*\*Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

### Abstract

Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts show high activity for dehydrogenation of cyclohexane, as so-called “an organic hydride”. The active species for the reaction is based on Pt microparticles in major, and acidity of alumina support brings about an appropriate effect on supported Pt species. Pt(2wt%)/Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by using siloxane-induced Pt<sup>0</sup>-complex show noted high activity even at low temperature (150°C). Appropriate particle size of Pt microparticles on alumina is a key role for the dehydrogenation of cyclohexane.

Key Words : H<sub>2</sub> source, Dehydrogenation catalyst, Pt microparticle, Organic hydride

### 1. 緒言

化石燃料の近年の価格高騰や枯渇危機、ひいてはその燃焼等を主因とする温暖化など地球規模での気候変動はもはや世界的に取り組まねばならない問題である。とくに日本では2011年の東日本大震災による福島第一原子力発電所での事故を契機とした、エネルギー供給源の変化に

伴う二酸化炭素排出量の増加が顕著となった。今後のエネルギー政策のありかたに依存するものの、日本では再生可能エネルギーを中心とする新たなエネルギー源の開発とその安定供給化が叫ばれており、世界に先駆けた開発が求められている現状である。

これに関連し、いわゆる「水素エネルギー」

の実用化も現在の大きな課題である。既に燃料電池の系などで実用化に向けた開発が進んでいるが、水素 ( $\text{H}_2$ ) をエネルギー源とした新規プロセスの開発が求められている。その大きな理由は、いわゆるバイオマス（動植物などから生まれた生物資源を総称したもので、代表的成分としてセルロース、スターチ、蛋白質、リグニン等々）など従来廃棄物として扱われていた有機物資源が有効利用できることにある。有機物資源からは発酵や化学反応等により比較的容易に水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) やメタン ( $\text{CH}_4$ ) を生成させることが出来るが、これらを含む有機化合物低分子を経由した水素の取り出しはエネルギーコストの問題さえクリアすれば既存の転換プロセスでも工業的に十分であり、またその原料は天然有機物の幅広い分野で可能である。現在の世界での廃棄物系バイオマス資源量は年間約600万トンと試算されており、これを原料とした場合のエネルギー総量は石油換算で約3,000億 kL に相当する。さらに水素は大気中の酸素との反応により水とエネルギーを与える ( $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ) ので、不純物を含まない真にクリーンな排気ガスないし排水を生じるのみである。これも既存の石油系燃料にない大きな長所の一つである。

水素をエネルギー源ないし燃料とする場合に問題となるのは、その貯蔵性と安全性である。まず水素の沸点は常圧で $-253^\circ\text{C}$ と極低温のため、液化輸送の際には高压が必須といえる。しかし水素の分子サイズの小ささから金属内部への吸蔵（結晶格子内に浸透し溶け込んだ状態）が可能であるため、鉄やパラジウム、ニッケル、マグネシウム、チタンといった多くの金属ないし合金材料で水素の簡便貯蔵が達成されている。さらに金属への水素吸蔵は低温で進行し、高温では放出する性質があることから、吸蔵金属の加熱・冷却を用いた任意の水素の出し入れが可能である。これらは現在も開発の進行中ではあるが、貯蔵能に関しては一定の容量が可能であるといえる。一方、安全性については他の可燃性成分（ガソリンやメタンなど）同様に取扱いの注意点があるが、特に水素はガソリン等

と異なる点として爆発限界濃度（大気中に混入した際に爆発を起こす濃度範囲）の範囲が4～75%と広く（アセチレンや一酸化炭素などと同じ傾向）、容易な爆発傾向を示すことが挙げられる。さらに乾燥空気中での最少着火エネルギーが水素は  $20\mu\text{J}$ （ガソリンでは  $250\mu\text{J}$ ）と極めて小さい<sup>2)</sup>ことから、先の爆発限界濃度域では静電気程度の小さなエネルギーでも加わると爆発の危険性を有する。ゆえに水素の発火点（自然発火温度）が $527^\circ\text{C}$ と高温であっても、この最少着火エネルギーの小ささが危険性の主要因と認識されており、そのエネルギー源としての利用方法の一つの関門となっていると言えよう。

よって、例えば自動車のような移動体の燃料源として水素エネルギーを利用するとすると、水素ガスそのものの車載は（事故等の想定外自称への対応の困難から）危険性をクリアすることが難しい。しかしながら、先述のようにバイオマス等の有機成分から水素を逐次的に取り出すプロセスは車載が可能であり、また一定の水素の貯蔵を吸蔵合金材料等により確保すれば実用の移動体のエネルギー源として十分に活用できる。このように、水素を取り出し得る有機化合物のことを近年は「有機ハイドライド」と称し、いわゆる水素貯蔵体としての役割を果たすものとして今後の開発の一翼を担っている。

本研究では、「有機ハイドライド」として最もシンプルな化合物であるシクロヘキサン ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) を用いた。この有機化合物は比較的安価で危険性もガソリン等に比べ低いこと、さらに水素源 1 モルから 3 モルの水素分子を放出できる脱水素反応 ( $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{H}_2$ ) が選択的に進むこと、さらに水素放出後のベンゼンの再生も容易であること、などの長所を有する。その一方でその脱水素反応が他の有機ハイドライド（メチルシクロヘキサンやデカヒドロナフタレン等）に比べて高温を要するなどの課題もある。そこで本研究ではあえてこのシクロヘキサンを有機ハイドライドとして水素源に用い、その脱水素反応を $200^\circ\text{C}$ 程度かそれ以下の低温域で進行させるための触媒の開発を行った。耐熱性が高く担持金属分散性の高いアルミナ系担

体を用い, これに脱水素活性の高い白金を修飾した触媒<sup>3-5)</sup>を中心として以下の通り行った。

2. 実験

アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 系担体には  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -アルミナ(いずれも結晶性), 酸性ないし塩基性アルミナ(いずれも非晶質), およびアルミナ前駆体の層状構造体であるペーマイト (AlOOH) を用いた。これらに Pt または Pd を含浸法によりそれぞれ1.0wt%となるように担持, 500°Cで3時間焼成し触媒を得た。Pt 源として塩化白金酸六水和物, アンミン錯体 (ジアンミンジクロロ白金(II)) およびシロキサン錯体 (白金(0)-2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラビニルシクロテトラシロキサン錯体), Pd 源として塩化パラジウムをそれぞれ用いた。触媒へのシリル化処理 (疎水化処理) には, トリエトキシビニルシランの n-ヘプタン溶液を任意の濃度で用い, 各々の触媒に70°Cにて浸漬後乾燥させ用いた。

シクロヘキサンを有機ハイドライド脱水素反応には固定床流通型反応装置を用い, PYREX ガラス製の反応管に触媒0.250g と石英粒0.10g

を混合後充填し行った。前処理として触媒を200~400°Cでの定温下, Ar-H<sub>2</sub> (10% H<sub>2</sub>) 混合ガスを全流速30mL/min で 30 分間流通させた。触媒活性試験はシクロヘキサンを 0°C (氷水) 冷却しながら Ar ガス (30mL/min) にてバブリング導入 (導入量: 52 $\mu$ mol/min) し, 50~200°Cの段階的昇温反応を行った。反応開始10分および40分後の反応ガスを GC-TCD を用いてオンライン分析し, シクロヘキサン転化率を算出した。なお反応生成物はすべて水素およびベンゼンであり, シクロヘキセンないしシクロヘキサジエン等の副生成物成分はいずれの反応でも GC 分析限界以下であった。

触媒の構造解析には, XRD (Rigaku RINT 2300: Cu K $\alpha$ ) によるバルク相の結晶相評価を用いた。

3. 結果および考察

各アルミナ担体を用いた Pt または Pd 担持触媒によるシクロヘキサン脱水素活性を Table 1 に示す。いずれの反応でも脱水素転化後の生成物はベンゼンのみであった。Pt (1wt% : 塩

Table 1 Catalytic activity of cyclohexane dehydrogenation (shown as cyclohexane conversion) over various alumina-supported Pt(1wt%) and Pd(1wt%) catalysts pre-reduced by Ar-H <sub>2</sub> (10%) at 200°C.									
Support	Temp./°C	Time/min.	Pt	Pd	Support	Temp./°C	Time/min.	Pt	Pd
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	10	0.0	0.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Basic	100	10	0.0	0.0
		40	0.0	0.0			40	0.0	0.0
	200	10	7.3	0.0		200	10	11.3	7.4
		40	6.7	0.0			40	10.6	10.8
	300	10	24.4	0.4		300	10	51.2	25.5
		40	24.0	0.4			40	51.3	30.1
$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	10	0.0	0.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Acidic	100	10	0.0	0.0
		40	0.0	0.0			40	0.0	0.0
	200	10	0.0	0.0		200	10	11.6	7.6
		40	0.0	0.0			40	11.5	6.7
	300	10	0.0	0.0		300	10	48.5	24.2
		40	0.0	0.0			40	50.4	25.0
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	10	0.3	0.3	Boehmite	100	10	0.0	0.0
		40	0.4	0.0			40	0.0	0.0
	200	10	14.9	7.9		200	10	1.9	10.7
		40	14.6	9.1			40	7.3	8.8
	300	10	66.6	29.5		300	10	42.7	34.6
		40	58.8	29.1			40	46.6	33.7

化白金酸前駆体) 修飾の場合、格子内に  $\text{Na}^+$  を含む  $\beta$  型では全く活性示さず、表面積の小さい  $\alpha$  型でも低活性であったのに対し、表面積の大きい  $\gamma$  型で  $200^\circ\text{C}$  以上での最大活性を示した。これは担持 Pd 触媒でも同様の傾向を示し、担持 Pt 触媒での高活性の傾向が顕著であった。加えて、さらに表面積の大きい非晶質アルミナを用いた場合、塩基性・酸性いずれのアルミナでも先の  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に比べ活性が低下した。さらにアルミナ前駆体の層状化合物であるペーマイト (Boehmite:  $\text{AlOOH}$ ) を担体とした場合でも低活性傾向が顕著であった。従って、 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  担体における高活性の原因として、担体上の酸点の活性への寄与、もしくは高活性種となる Pt 金属に適した分散性を与えることのいずれかが考えられる。

この  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒において、とくに  $200^\circ\text{C}$  における反応時の揭示失活傾向が認められ、これは他のアルミナ担持触媒ではほとんど見られない傾向であった。この原因として、活性点上の生成ベンゼン等による吸着種の堆積、および脱水素活性点である Pt 種の還元進行による凝集が考えられる。そこで、 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  について Pt 種の還元前処理温度を変化させた場合の活性への影響について検討した。Table 2 にその結果を示す。ややばらつきはあるものの、低温側である  $150^\circ\text{C}$  での脱水素活性は  $300^\circ\text{C}$ 、高温側の  $200^\circ\text{C}$  での活性は  $400^\circ\text{C}$  の還元前処理で最大活性を示した。このことから、Pt 金属種の一定の凝集が高活性には必要となり、その粒径による活性への寄与が推論された。

さらに、Pt 活性種の活性とともに担体の  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面の寄与を検討した。Table 3 に、前還元温度  $200^\circ\text{C}$  とした場合の、 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒へのシリル化処理による活性への影響を示す。このシリル化処理では Pt 金属種上にはシリル化は起こらず、 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  担体上の主に水酸基との反応によりシラン修飾が進行し表面が疎水化される。この場合、 $10\mu\text{mol/g}$  での修飾により  $150\sim 200^\circ\text{C}$  での活性がやや低下する傾向を示した。これより高濃度の修飾では著しい活性低下を示したことから、本反応には Pt 金属種

**Table 2** Effect of reductive pretreatment (by  $\text{H}_2(10\%)\text{-Ar}$ ) temperature on dehydrogenation activity over  $\text{Pt}(1.0\text{wt}\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts.

Temp. / $^\circ\text{C}$	Time /min.	Pretreatment Temp./ $^\circ\text{C}$			
		200	250	300	400
50	10	0.0	0.0	0.0	0.0
	40	0.0	0.0	0.0	0.0
100	10	0.3	0.6	0.7	1.0
	40	0.4	0.4	0.6	0.9
150	10	14.9	16.1	17.5	15.9
	40	14.6	15.3	16.4	16.3
200	10	66.6	56.4	58.1	58.5
	40	58.8	56.4	57.7	60.1

**Table 3** Effect of sililation (by triethoxy vinylsilane) on dehydrogenation activity over  $\text{Pt}(1.0\text{wt}\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts.

Temp. / $^\circ\text{C}$	Time /min.	Vinylsilane modification ( $\mu\text{mol/g}$ )			
		0	10	20	30
50	40	0.0	0.0	0.0	0.0
100	40	0.4	0.4	0.2	0.0
150	40	14.6	14.1	9.4	6.9
200	40	58.8	52.5	37.6	19.1

のみではなく  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  担体上の酸点の寄与もあることが推定された。一方で低濃度修飾 ( $10\mu\text{mol/g}$ ) 時の活性低下はわずかであったことから、単純に  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  担体上の全ての酸点が本反応に寄与するのではなく、一定の酸量、とくに Pt 近傍の酸点の寄与が推論された。この場合、Pt 金属活性種と  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  酸点の協奏的な効果、もしくは  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上の酸点が Pt 金属種の凝集抑制に寄与することのいずれかが考えられる。

Table 4 に、 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒における Pt 修飾量と活性との関係を示す。Pt 金属種粒径の大きな活性種が高活性であれば、Pt 修飾量の増大とともに脱水素活性の増大が期待されるが、 $200^\circ\text{C}$  での活性は  $1\text{wt}\%$  以上の修飾でほとんど変化せず、むしろ  $2.0\text{wt}\%$  までの高濃度修飾でわずかに低下する傾向を示した。一方で低温側の

150°C反応では逆に修飾量の増大による活性の増大が認められ、この場合の活性の揭示失活も認められなかった。この傾向は Pt/Boehmite でも同様の傾向を示したが、表面積の大きな Boehmite 担体でも Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体に比べ低活性を示した。さらにわずかではあるものの、Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では100°Cでの反応が認められ、これにおいても高濃度の Pt 修飾で高活性化されることがわかった。

このほかにも、Pt(1wt%)/Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒における調製法の改善として、塩化白金酸前駆体を用いた紫外線照射による光電着 (UV による凝集抑制下での Pt 種の還元を促進)、アンミン錯体修飾、およびシロキサン錯体修飾を用いて活性評価を行った。その結果、光電着では前還元温度増大に伴う活性低下 (過剰還元による凝集失活と推論)、またアンミン錯体では塩化白金酸前駆体よりもやや低活性傾向を示した。これらに対し、白金前駆体をシロキサン錯体 (白金(0)-2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン錯体) とした Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では他と異なる活性の傾向を示した。

Table 5 に、シロキサン錯体を前駆体とした Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の前還元温度による影響を、また Table 6 には前還元温度を400°Cとした場合の本触媒での Pt 修飾量による影響を示す。シロキサン錯体は Pt 金属原子を中心としリガンドの大きな錯体であり、かつ配位子に珪素を含むため調製時の焼成で酸化され SiO<sub>2</sub> へと酸化される。従って Pt の凝集が起こりにくく、極めて微粒子に近い Pt 金属種を担体上に固定化しやすいことが傾向として考えられる。この場合、修飾量1.0wt%では前述の塩化白金酸前駆体の場合と比べて活性は低いものの、前還元温度の増大に従った活性の増大が顕著であった (Table 5)。そこで前還元温度を400°Cとして Pt 修飾量を変化させた場合、修飾量2.0wt%の場合に極めて高い活性を示すことがわかった。これは塩化白金酸前駆体では認められなかった高活性であり、加えて低温側の150°Cでも転化率20%を超える高活性を示したことが特記される。こ

**Table 4** Effect of Pt loading amount on dehydrogenation activity over Pt(1.0wt%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts pre-reduced at 200°C.

Temp. /°C	Time /min.	Pt loading Amount/wt%			
		0.5	1.0	1.5	2.0
100	10	0.0	0.3	0.6	0.9
	40	0.0	0.4	0.7	0.7
150	10	0.6	14.9	16.4	16.6
	40	5.9	14.6	16.2	18.3
200	10	25.9	66.6	60.3	59.4
	40	37.6	58.8	59.4	59.6

**Table 5** Effect of reductive pretreatment (by H<sub>2</sub>(10%)-Ar) temperature on dehydrogenation activity over Pt(1.0wt%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by using Pt<sup>0</sup>-siloxane complex.

Temp. /°C	Time /min.	Pretreatment Temp./°C			
		200	250	300	400
100	10	0.0	0.0	0.0	0.0
	40	0.0	0.0	0.0	0.0
150	10	0.0	0.0	0.9	5.3
	40	0.0	0.0	1.0	4.8
200	10	0.6	0.7	15.2	25.3
	40	8.7	10.7	14.9	27.5

**Table 6** Effect of Pt loading amount on dehydrogenation activity over Pt(1.0wt%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (by using Pt<sup>0</sup>-siloxane complex.) pre-reduced at 400°C.

Temp. /°C	Time /min.	Pt loading Amount/wt%			
		1.0	2.0	3.0	4.0
100	10	0.0	0.0	0.3	0.4
	40	0.0	0.9	0.0	0.0
150	10	5.3	20.4	14.1	12.0
	40	4.8	23.1	19.2	12.1
200	10	25.3	68.9	55.5	47.0
	40	27.5	70.4	54.1	46.2

の触媒では3.0wt%以上の高濃度修飾では活性が低下したことから、Pt 修飾量の増大は前駆体であるシロキサン錯体の積層的な修飾が担体上に生じたために修飾量に応じた Pt 凝集種の形成が推定され、よって適切な Pt 金属微粒子種の粒径が形成されたときに低温域からの高活性が得られることを示したといえる。その高活性因子となった Pt 金属微粒子種の詳細とその安定性について、現在検討を進めている。なお、本研究において全ての Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒でその反応前後のバルク構造に変化がないことが XRD によって確認され、また Pt 種においてもいずれの触媒においても反応後に XRD で観測可能なサイズの金属種が確認されなかった。よって Pt 微粒子の詳細な構造解析とその露出表面積の測定により低温高活性因子となる条件を検討している段階である。

## 文 献

- 1) 「バイオマスをめぐる現状と課題」農林水産省バイオマス活用推進会議，2012年2月。  
URL<[http://www.maff.go.jp/j/biomass/b\\_kenntou/01/pdf/1\\_1.pdf](http://www.maff.go.jp/j/biomass/b_kenntou/01/pdf/1_1.pdf)>
- 2) 三谷，平岩，森谷，日本燃焼学会誌，**51** (2009) 325.
- 3) L.I. Alia, A.A. Alia, S.M. Aboul-Fotouha, A.K. Aboul-Gheit, Appl. Catal., **177** (1999) 99.
- 4) 五十住，箱田，山本，有谷，吉川，*RADIOISOTOPES*, **6** (2012) 289.
- 5) T. Hakoda, H. Igarashi, Y. Isozumi ; S. Yamamoto, H. Aritani, M. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. Solids*, **74** (2013) 200.