

## マグネシウムペレットによる水素発生と有機化合物、 無機イオンの還元に関する研究

神谷信行\*<sup>1</sup>、鈴木正弘\*<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup> 横浜国立大学工学部  
〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156

\*<sup>2</sup> スズキ科学研究所  
〒436 静岡県掛川市八坂432

### Magnesium Pellets for Hydrogen Generation and Application to in-situ Reduction of Organic Compounds and Inorganic Species

Nobuyuki KAMIYA, Masahiro SUZUKI

A new method of hydrogen generation by magnesium pellets was proposed. Hydrogen was generated by putting magnesium pellets, composed of magnesium particles and some catalyst, into salt water. The rate of hydrogen generation was very fast and the quantitative amount of hydrogen was obtained in a short time period. This hydrogen evolution system was applied to in-situ reduction of organic compounds and inorganic species. Among them, ketones were quite easily reduced to alcohols and the iron ion species were also reduced and almost perfectly removed out from the solution.

#### 1. 緒言

水素は日本ではほとんど100%が石油の分解（改質、部分燃焼）によって製造されており、コンビナートのパイプラインや、ポンペに充填されて輸送されている。しかし、ポンペで輸送する場合、遠隔地で、それほどまとまった需要がない時などでは採算が取れないことがある。また、少量の水素が必要な時にはポンペで輸送することは煩雑なことでもある。

マグネシウムは酸化還元電位<sup>1)</sup>から考えると水と反応して水素を発生してもよいように考えられるが、実際にはマグネシウム金属を純水あるいは食塩水に浸漬してもほとんど反応しない。マグネシウムは酸化されやすいため、表面を清浄にしてもすぐに酸化物の皮膜で覆われ、そのために反応が起こりにくくなっていると考えられる。また、局部電池機構で反応が進行すると考えると、マグネシウムあるいはマグネシウム酸化物表面は水素発生に対してあまりよい触媒能（低い水素過電圧）を持っていないとも考えられる。

小中高の実験室では、水素の発生装置としてキップの装置が使われており、ほとんどは亜鉛と硫酸の反応で水素を得ている。亜鉛の他にもマグネシウムを使う場合もあるが、どちらも強酸を使うため、使用に際しては細心の注意が必要である。

ここではマグネシウムを中性食塩水に浸漬するだけで必要量の水素を得る方法について研究した結果を報告する。この方法はマグネシウム粒にある種の触媒を付着させ固形状にしたマグネシウムペレットを食塩水に浸漬するもので短時間で定量的に水素を得ることができる。しかも溶液には危険な試薬を用いないため、誰でも容易に扱うことができる。このように、輸送、保存が容易なマグネシウムさえあればどこでも簡単に、必要な量の水素が得られ、反応により生成する気体が水素だけであるため、他の気体の混入がなく、きわめて高純度であるという特長を持っている。また水素を発生させるだけでなく、有機化合物、無機イオンを共存させて、in-situ にそれらを還元することもできるため、多方面への応用が期待される。

## 2. 実験

マグネシウム試料としてはマグネシウムインゴット（純度99.9%）を削り、粒度30～50メッシュのものを使った。触媒として、市販の鉄粉（還元鉄、純度97%Fe、300メッシュ）、酸化鉄（III）粉体（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）、酸化鉄（II）粉体（ $\text{FeO}$ ）をそのまま用いた。これらの触媒とマグネシウム粒を自動乳鉢に入れ一定時間かくはんした後、過剰の触媒をふるいで取り除いて試料とした。触媒付着量は試料を塩酸に溶解した後オルトフェナントロリン法<sup>2)</sup>で定量した。マグネシウムペレットは触媒を付着したマグネシウム粒試料を直径25mmの円筒状の型枠に入れ、一定荷重（35 ton）でプレスして作製した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 水素発生に対する触媒の効果

図1に鉄系触媒（触媒量はマグネシウムに対して1wt%）を用いた時の1MNaCl水溶液200mlにおけるマグネシウムペレット1gからの水素発生状況を示す。生成した水素量は理論量で割った値を示しているため、マグネシウムが完全に反応した場合は反応率=1であり、それに対応した水素が得られた。触媒が

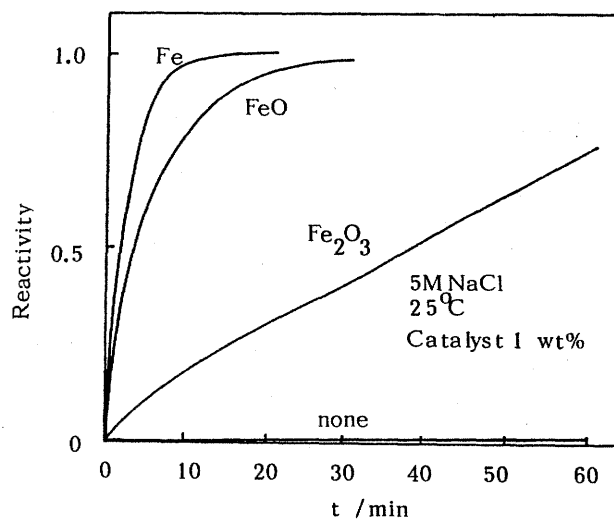


図1. 触媒の種類と反応率の関係.

存在しないときにはマグネシウムはほとんど反応せず、短時間に水素を得るのは無理である。一方、マグネシウム表面に触媒を付着させた場合、激しい水素発生が見られた。特に、Fe触媒の時、顕著であり、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順となった。触媒を用いたとんな場合も、発生ガスの水素純度は99%以上であるが、反応器の構造、デッドスペースにより異なる。

### 3.2 水素発生速度と触媒量の関係

図2は触媒としてのFeの量と水素発生の関係を示す。マグネシウムペレット1gを1MNaCl水溶液200mlに投入して水素発生量を調べた。触媒量を0.9~3.5%の範囲で変化させたところ、触媒量の増加と共に水素発生速度は大きくなったが、1%あるいはそれ以上の添加でほぼ実用上の水素発生が起こることがわかった。

### 3.3 水素発生速度と食塩水濃度の関係

食塩水濃度と水素発生関係を図3に示す。NaCl濃度が濃くなるにつれて反応は速くなり、4M以上では短時間でほとんど完全に反応が終了した。1Mの濃度では反応速度は遅くなるが十分反応することがわかった。また海水中の塩濃度、すなわち3%あるいは0.5Mでも水素の発生がみられた。

### 3.4 溶液のpHと水素発生反応の関係

反応液中にpH電極を挿入して、反応の進行に伴うpHの変化を調べた(図4)。ここで

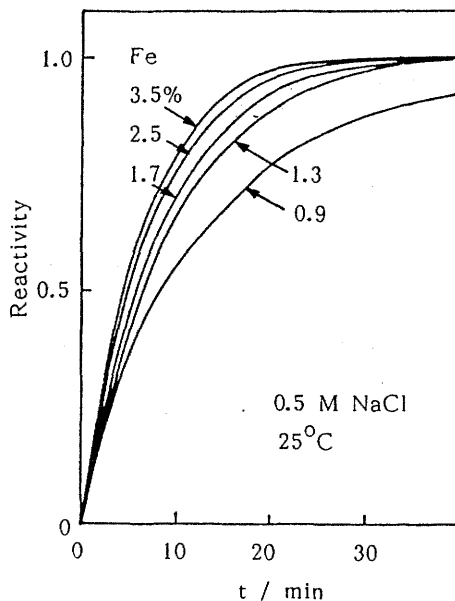


図2. 触媒量と反応率の関係.

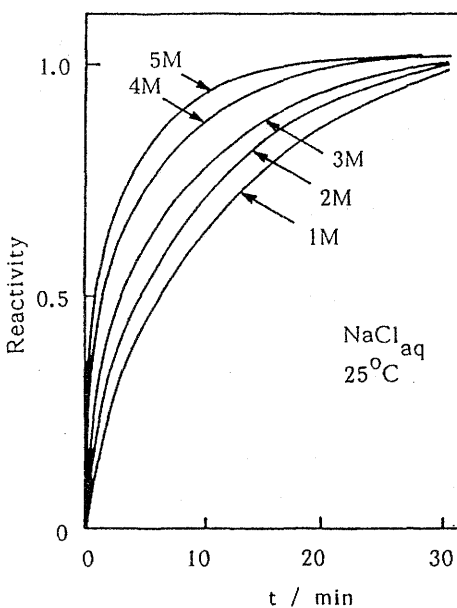


図3. NaCl濃度と反応率の関係.

は  $N = (1\text{MNaCl水溶液の量, ml}) / (\text{マグネシウムペレットの重量, g})$  により、pHがどのように変化するか調べた。中性塩水を使った場合、反応により $\text{Mg(OH)}_2$ が生じ、液はアルカリ性になる。

$\text{Mg(OH)}_2$ の電離平衡 (pKb) を考慮すると  $\text{pH} = 11.5$  以上になると  $\text{Mg}^{2+}$ の濃度は  $10^{-6}$  以下になり<sup>3)</sup>溶液には  $\text{Mg}^{2+}$ イオンはほとんど存在しないと考えられる。また  $\text{Mg(OH)}_2$ は不溶性で、マグネシウム表面を覆うため、不動態となり、それ以上の反応が阻害されることが予想されるが、実際はpHが11.5以上になっても ( $N=100$ ) 反応は継続され、投入したマグネシウムはほとんど全部反応することがわかった。

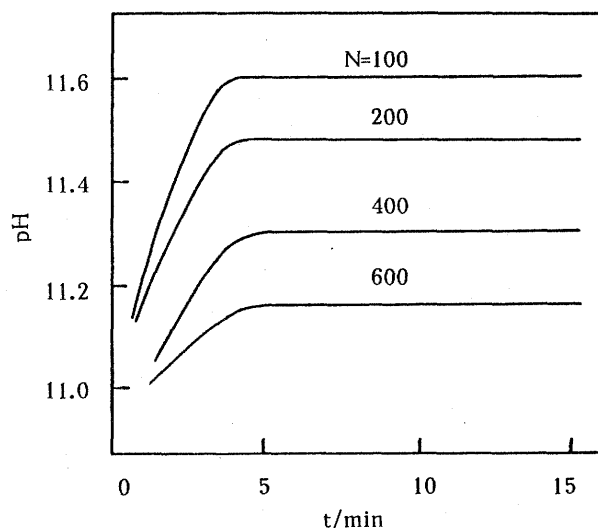


図4. マグネシウムに対するNaCl液量とpH変化の関係.









### 3.5 マグネシウムペレットによる有機化合物の還元

マグネシウムペレットによるケトン、フェノール、ピリジンの還元を試みた。水素ボンベから水素を通じることができない場合には何らかの方法で水素を供給しなければならないが、キップの装置を使うのも煩雑な時には水素ペレットを投入するだけで反応が起こすこの方法はきわめて有効である。

マグネシウムペレットをNaCl水溶液中で反応させた時のマグネシウムおよび発生水素がどのように使われたかを表1に示す。run1~5は密閉系で行ったもので、発生ガス量は1気圧下、ガスビュレットで捕集、測定した。run6は開放系であるため、発生して気体となった水素はほとんどが反応しないで空気中へ拡散したと考えられる。run1,2はアセトンを還元してイソプロピルアルコールを作る反応 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_3$ ) で、run2はマグネシウムペレットに含まれる触媒以外に他の触媒は含まれていない。それに対して、run1は水素還元には有効と考えられているニッケル触媒 (Raney Nickel W-1) を添加した系である。どちらの場合も反応時間20時間ではマグネシウムペレットの30%近くが未反応に終わっていて、有機化合物を加えない時のほぼ100%の反応率からはかなり低下がみられる。これは有機化合物を加えることによって溶液の電導度やイオンの活量が低下し、マグネシウムが反応しにくくなるためと考えられる。Ni触媒が無い時は発生水素ガスの2/3が気相へ逃げてしまうが、ニッケル触媒を添加することで反応したマグネシウムの70%が還元反応に使われたことになる。run3はシクロヘキサノンの還元で、生成物としてシクロヘキサノールが得られた。この場合はニッケル触媒存在下でも反応したマグネシウムの約半分しか還元に使われていない。

表1 マグネシウムペレットによる発生水素の行くえ(%)

温度：30℃、反応時間：run1～5；20 h、run6；48 h、  
catはマグネシウムペレット以外の触媒添加を示す  
Niは：Raney Nickel(W-1), run6；開放系。

runs	1	2	3	4	5	6
reactants	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO					
cat	Ni	none	Ni	Ni	Ni	Ni
H <sub>2</sub> gas	19.7	43.6	21.9	33.5		
products	i-PrOH					
unreacted Mg	50.0	20.6	22.4	trace	trace	42
	30.3	35.8	55.7	66.5	—	0

フェノールやピリジンのように芳香環の還元 (run4,5) はかなり難しいことがわかった。run 6はマグネシウムが完全に反応するまで放置したもので、開放系である。run1で未反応のマグネシウムが全部反応した場合約70%の生成物が得られる (反応したマグネシウムのうち70%が還元に使われていることを考慮して) と予想すると開放系でも必要量の倍程のマグネシウムを使えば十分還元ができることになる。

図5はマグネシウムペレットをNaCl水溶液に投入した時の水素発生曲線を種々の条件

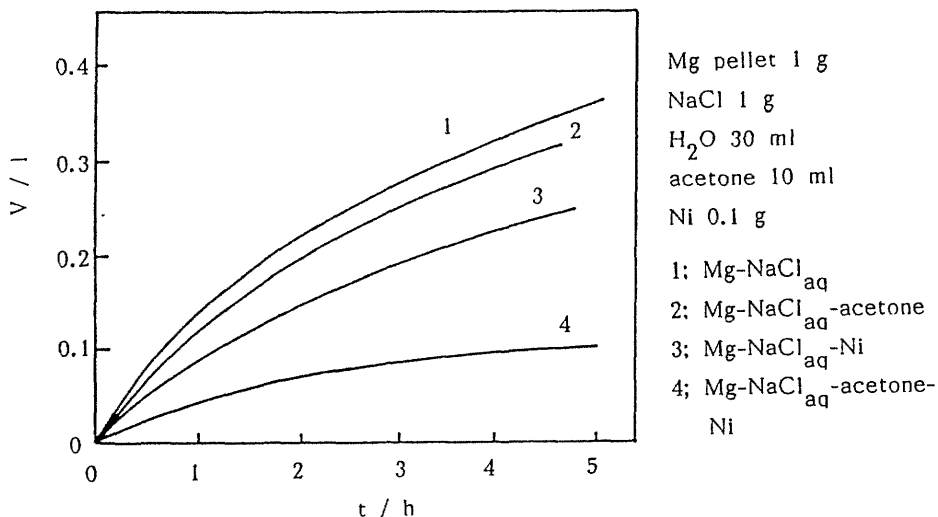


図5. マグネシウムペレット-H<sub>2</sub>O系による水素発生曲線。

で比較したものである。1 gのマグネシウムペレットを0.56M NaCl水溶液10mlに投入した。これに有機化合物としてアセトン10mlを添加して還元を試みた。図中の曲線1に示すようにNaCl水溶液にペレットを投入した時には激しく水素発生が起こるが、アセトンを加えると水素発生は遅くなった。これは発生した水素がアセトンにイソプロピルアルコールに還元するために水素が使われたためである。還元触媒としてのNi触媒を添加すると水素発生は顕著に抑えられ、マグネシウムの反応による水素はほとんどアセトンの還元に使われることがイソプロピルアルコールの定量結果からも裏付けられた。

### 3.6 マグネシウムペレットによる無機イオンの還元

マグネシウム粒（触媒なし）あるいはマグネシウムペレットにより無機イオンの還元を試みた。

図6には0.73gマグネシウム（粒、ペレット）を0.1M FeCl<sub>3</sub>水溶液100mlに投入した時のイオンの濃度、pH、電位の変化を示す。Aは溶液に含まれる全Feイオン（Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>）の中でFe<sup>2+</sup>がどれだけ存在しているかを表している。マグネシウムを投入すると、マグネシウム粒、ペレットどちらの場合もFe<sup>3+</sup>は徐々に還元され1時間以内に完全にFe<sup>2+</sup>になった。Bは溶液中に存在する全FeイオンおよびFe<sup>2+</sup>の濃度を示す。マグネシウム粒を使った場合には還元されたFe<sup>2+</sup>はその多くが溶液中に残るが、ペレットで還元した場合にはほとんど完全に溶液から除かれることがわかった。溶液

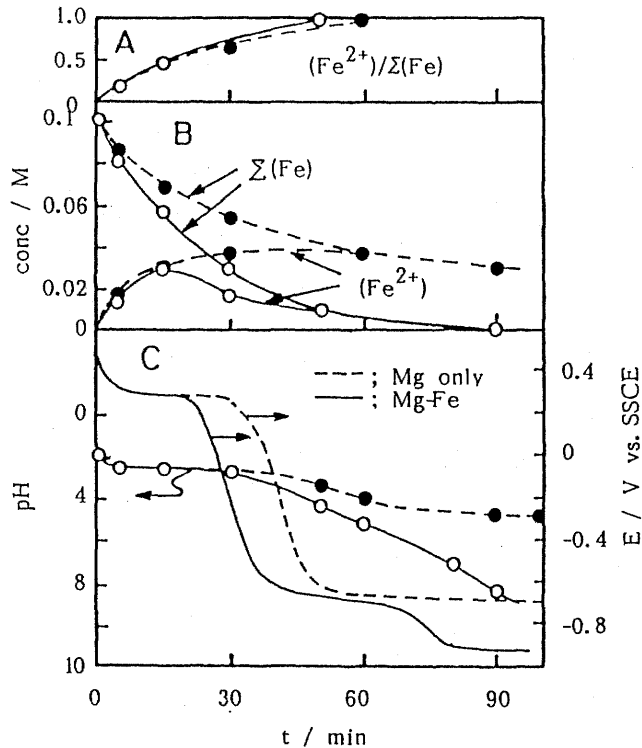


図6. マグネシウムペレットによるFe<sup>3+</sup>の還元.

- A; 全鉄イオンに対するFe<sup>2+</sup>濃度比
- B; 全鉄イオンおよびFe<sup>2+</sup>濃度の変化
- C; Pt電極電位およびpH変化

に白金電極と参照極（銀塩化銀電極、SSCE）を挿入して電位を調べた結果がCで初期の電位が大きく変化する部分はFe<sup>3+</sup>がFe<sup>2+</sup>に還元される反応に対応し、Fe<sup>3+</sup>が完全に反応してFe<sup>2+</sup>になると電位は一定になる。ペレットで還元した場合はFe<sup>2+</sup>が溶液から完

全に取り除かれるため、水素の電位が現れ、電位はさらに卑に変化する。溶液のpHは反応が進むと共に、高くなった。しかし、マグネシウム粒の時は90分経過後でもpHは6で、ペレットの時のようにアルカリ性にはならなかった。溶液中の沈澱物を調べるとマグネシウム粒の時は磁性を示さないのに対して、ペレットで還元したものは黒っぽく、磁化曲線から強磁性を示すことがわかった。ペレットに含まれる触媒としてのFeの特性も混ざっていると思われるが、ペレットを用いた場合には溶液がアルカリ性になるため、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と $\text{Fe}(\text{OH})_2$ がマグネタイト状のもの ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と思われる) に変化するものと思われる。この結果、溶液をかくはんするのに用いたマグネチックスターラー (回転子) にFe分がすべて付着し、溶液から容易に除去することができた。

#### 4. 結言

マグネシウムそのものだけでは水あるいは中性塩水と反応することはないが、マグネシウムの表面に鉄系の触媒を付着させることにより、水との反応を促進させ、食塩水中で短時間で定量的に水素を発生させることができた。マグネシウム粉と触媒を固めたマグネシウムペレットは一つ当りの重量を決めることができるため、水素の必要量に応じて容易に必要な個数を計算できる。また、ペレットを投入するだけで水素を供給することができるため、in-situに有機、無機のいろいろの化合物を還元することができる。

#### 参考文献

- (1) Dean, J.A. : Lange's Hand book of Chemistry, 12版、New York, McGraw-Hill(1979), P.6-1-6-19.
- (2) 後藤克巳ら：水の分析、第1版、京都、化学同人、(1971) p.277-281.
- (3) Pourbaix, M. : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aquous Solution, 第1版、London, Pergamon Press(1966), p. 139-145.