

# クラスター錯体-ナノサイズ金属複合触媒を用いる 脱水素芳香族化反応

河口 雅彦・仁藤 康弘・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

## Catalytic Dehydrogeno-aromatization with Use of Cluster Complex-Nanosize Metal Composite

Masahiko KAWAGUCHI, Yasuhiro NITO and Yasukazu SAITO

Faculty of Engineering, Science University of Tokyo

Kagurazaka 1-3, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

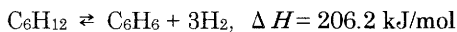
Catalytic cyclohexane dehydrogeno-aromatization was performed at waste-heat temperatures such as 180°C under boiling and refluxing conditions. In spite of the limitation of equilibrium conversion (3.6%) for yielding benzene and hydrogen, higher conversions were attained in a short period as the consequence of reactive distillation. Under the catalyst conditions of so-called "liquid-film state", carbon-supported composite catalysts between Ir cluster complex and Pt nanosize metal attained the conversion as high as 78% within the reaction period of 5 h.

**Key words:** Catalytic cyclohexane dehydrogeno-aromatization, Ir complex-Pt metal composite catalyst

### 1. 緒言

エネルギー問題や環境汚染抑止の観点から、太陽エネルギー・地熱、工場から排出される低品位排熱の有効利用が注目を集めている。熱エネルギーを化学エネルギーへ変換し貯蔵するシステムの開発は、これらの要求に対する一つの回答である[1]。

シクロヘキサン脱水素・ベンゼン水素化反応対を用いたケミカルヒートポンプは、180°C程度の低品位熱供給、30°C程度の冷却除熱を用いて、工業的に有用な300°C程度の水素化反応熱回収が可能となる[2]。



シクロヘキサン類の脱水素芳香族化反応は吸熱的であり、低温においては熱力学的に不利となる(図1)。この制約を逃れるために、工業的な改質反応は、400~500°Cの高温で行われ、コーク析出を抑えるため水素過剰とした上、10気圧程度の高圧で操作される[3]。し

かしながら、脱水素反応と同時に水素透過膜を使って生成水素を連続的に除去する、反応平衡を偏らせ反応温度を低くする反応分離の手法が広く検討されている[4][5]。他方、沸騰還流条件下、生成水素を不可逆的に系外へ除去する反応蒸留条件を課す手法もある。それによって穏和な沸点程度の温度でも、触媒反応を速やかに進行させることができる[6]。

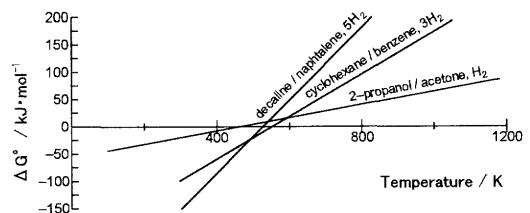


図1 各種有機化合物脱水素反応の標準ギブスエネルギー変化と温度との関係

ところで近年、金属クラスター触媒は、調製法・解析法の進展と合わせ、広く関心を集めている。ゼオライト担持イリジウムクラスター $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ は、脱カルボニル化するとプロペンの水素化活性を示し[7]、またシリカ修飾 tris-(hydroxymethyl)phosphine (THP)を配位したイリジウムクラスター $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{THP}/\text{SiO}_2)_2$ は、プロペンの酸化反応に触媒活性を示す[8]など、配位子による触媒活性制御の大きな可能性が期待されている。

本研究では、アルカン脱水素触媒反応を穏和な条件下で効率よく進行させる狙いから、C-H結合活性化能の高いイリジウム四核クラスター錯体と水素脱離能の高い炭素担持白金微粒子とを乾式拡散法でクラスター骨格構造を保持したまま複合させ、炭素担持イリジウムクラスター錯体-白金ナノ粒子複合触媒を調製した。触媒特性評価は、沸騰還流条件下でのシクロヘキサン脱水素芳香族化活性と転化率を用いた。

## 2. 実験

### 2-1 イリジウムクラスター錯体の合成

$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  (Strem Chemicals) とビスジフェニルホスフィンプロパン (dppp) から、常法[9][10]に従い、ホスフィンキレート配位イリジウムクラスター錯体  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{dppp})_2$  を合成した(スキーム I、図 2)。これらの錯体は、 $^{31}\text{P}$ -NMR (Bluker 製 DPX400、共鳴周波数 162 MHz)、FT-IR 分析 (Nicolet 製 510、KBr 法) で同定した。

### 2-2 炭素担持イリジウム錯体-白金複合触媒の調製

200°C、2 h の水素還元、180°C、0.5 h の真空脱気処理を行った炭素担持白金触媒 (5 wt-metal%、N. E Chemcat Co.) に対して所定の Pt/Ir モル比で  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{dppp})_2$  を加え、気相雰囲気下、担体と触媒前駆体を粉体のまま撹拌

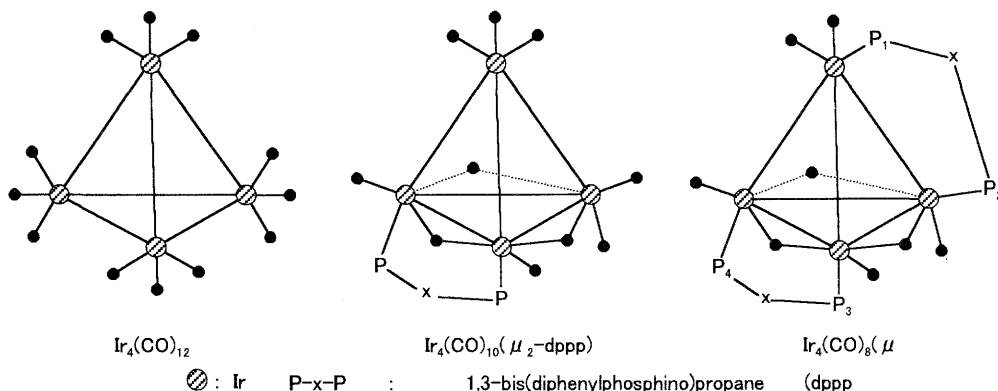
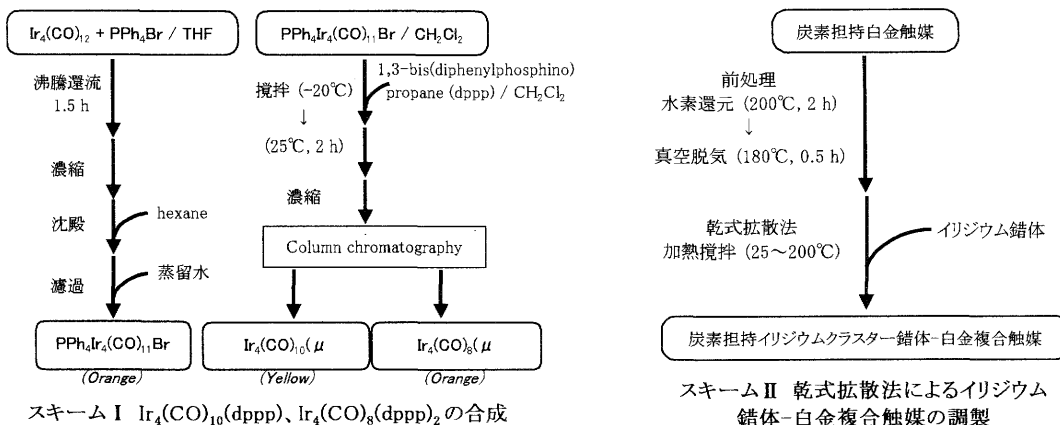


図 2 ホスフィンキレート配位イリジウムカルボニルクラスター錯体

混合する乾式拡散法[11]を用いて、水素雰囲気下、200℃、2 h、および他の複合化条件で、炭素イリジウム錯体-白金複合触媒を調製した(スキームII)。

### 2-3 液相脱水素触媒反応

シクロヘキサン脱水素芳香族化反応は、所定量の炭素担持金属触媒を反応容器(50 ml 丸底フラスコ)に取り、180℃、0.5 h の真空脱気を行った後、窒素雰囲気下、室温でシクロヘキサン基質を加え、外部加熱温度180℃、還流冷却温度 10℃の液膜型沸騰還流条件で行った(図 3)[12]。反応時間は2 hとし、生成水素の容量追跡と、反応 2 h 後の液相生成物のガスクロ分析(島津製作所製GC-8APT、PEG20Mカラム)から反応転化率を求めた。

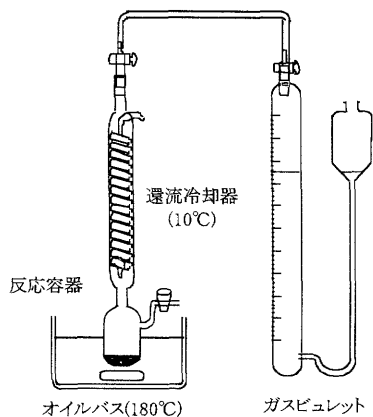


図 3 回分式液相脱水素触媒反応装置

### 2-4 シクロヘキサン脱水素芳香族化反応の機構解析

所定量の  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})\cdot\text{Pt}$  複合触媒を反応容器に取り、これにシクロヘキサン- $\text{d}_0\cdot\text{d}_{12}$  等量混合物、またはベンゼン- $\text{d}_6$  (5 mol%)を含有したシクロヘキサン- $\text{d}_0$  基質 0.9 ml を加え、沸騰還流条件下 180℃で加熱し、脱水素反応を行った。反応時間はそれぞれ 10 分、30 分とした。反応後の液相生成物をガスクロ・質量分析(島津製作所製 QP5000)し、触媒活性および H-D 交換の様子を調べた。

## 3. 結果と考察

### 3-1 イリジウムクラスター錯体の同定

$^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルのケミカルシフトと核スピン結合定

数を文献値[9][10]と比較し、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{dppp})_2$  の合成、分離精製がうまくできていることを確認した(図 4、5、表 1、2)。また、FT-IR 分析から知られるイリジウムクラスター末端配位 CO 伸縮振動が、dppp の配位によりいずれも低波数シフトした(表 3)ことから、カルボニルより電子受容性が小さいホスフィンの配位により、 $\text{CO } \pi^*$ 軌道、さらにイリジウム d 軌道の電子密度は増大した、と判断された。

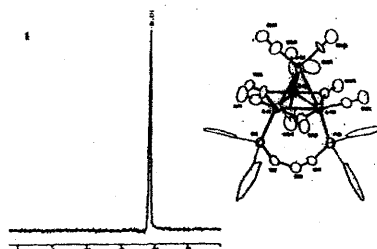


図 4  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})$  の  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル

### 3-2 液膜型シクロヘキサン脱水素芳香族化反応

炭素担持白金単独触媒を用いたシクロヘキサン脱水素芳香族化反応から、触媒量 300 mg に対してシクロヘキサン基質 0.9 ml としたときに 180℃、1 atm という反応条件での気相平衡転化率(3.6 %)を大きく上回る 14.3 %のベンゼン転化率が得られた(図 6)。沸騰還流条件を課すことで、シクロヘキサン基質、生成物のベンゼン、水素のうち、生成水素のみが反応系外へ排出(反応蒸留)される。分離された水素は再び沸騰する反応媒質に戻ることがないため化学平衡を生成系の側にずらすので、熱力学的制約を逃れて、脱水素反応を定常的に進行させることが可能になる[14]。さらに、触媒量/基質量比を適切なものとする事で、液膜状態が実現する。すなわち、炭素担持微粒金属触媒を沸騰加熱条

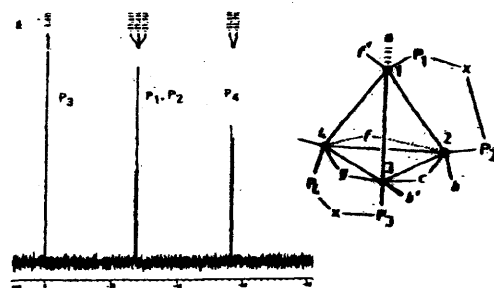


図 5  $\text{Ir}_4(\text{CO})_8(\text{dppp})_2$  の  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルと構造[10]

表 1 Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppp)の<sup>31</sup>P-NMR スペクトル解析

化学シフト(ppm)		配位化学シフト (ppm)	文献
dppp	Ir <sub>4</sub> (CO) <sub>10</sub> (dppp)		
-16.9	-19.8	-2.9	本研究
-17.3	-20.4	-3.1	[8]

表 2 Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>8</sub>(dppp)<sub>2</sub>の<sup>31</sup>P-NMR スペクトル解析

P <sub>3</sub>	化学シフト(ppm) (核スピン結合定数(Hz))			文献
	P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> (d, J(P, P))	P <sub>4</sub> (d, J(P, P))	
0	-27.4	-27.4 (88.0)	-56.5 (91.4)	本研究
-1.8	-29.2	-29.2 (90.3)	-58.0 (90.3)	[9]

表 3 イリジウムクラスター錯体の赤外吸収

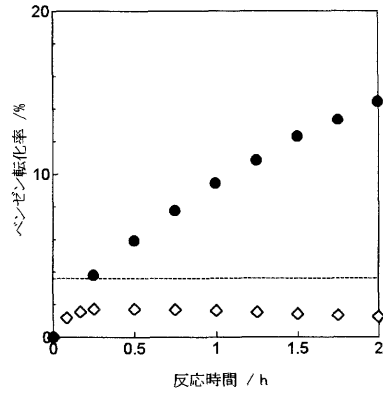
イリジウム錯体	ν(CO)/cm <sup>-1</sup>	
	末端	橋かけ
Ir <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	2113w, 2080s, 2055vs 2022s, 2005m	—
Ir <sub>4</sub> (CO) <sub>10</sub> (dppp)	2066s, 2034s 2004vs, 1982s	1870w, 1830m, 1783m
Ir <sub>4</sub> (CO) <sub>8</sub> (dppp) <sub>2</sub>	2001m, 1978vs, 1930m	1833w, 1782m, 1757m

件で液膜状態におくと、触媒層温度は溶液沸点よりも外部加熱温度に近づき(スーパーヒート)、生成物吸着種の脱離は促進され、懸濁反応と比べて著しく高い反応速度、反応転化率が得られるのである [12]。一方、基質量を 2.0 ml としたときには、触媒は基質溶液に懸濁した状態となった。このとき触媒層の温度は基質であるシクロヘキサンの沸点である 80.7℃以上には上がらない。反応環境が熱平衡にあるため、反応転化率は外部加熱温度である 180℃の平衡転化率を下回った、と考えられる。

### 3-3 イリジウム錯体-白金複合触媒によるシクロヘキサン脱水素芳香族化活性

炭素担持白金触媒(5 wt%)とイリジウムクラスター錯体(Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppp)、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>8</sub>(dppp)<sub>2</sub>)、または活性炭担体と Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppp)を水素雰囲気下、200℃、2 h 加熱攪拌し、イリジウム錯体-白金複合触媒(Pt/Ir = 4)、および炭素担持イリジウム錯体触媒を調製し、シクロヘキサン脱水素芳香族化活性を調べた。Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppp)のみを活性炭担体に担持させた触媒は脱水素活性を全く示さなかったのに対し、白金にイリジウム錯体を複合した触媒はいずれも高い複合効果を示した。特に、分解して白金に固溶させる Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>の

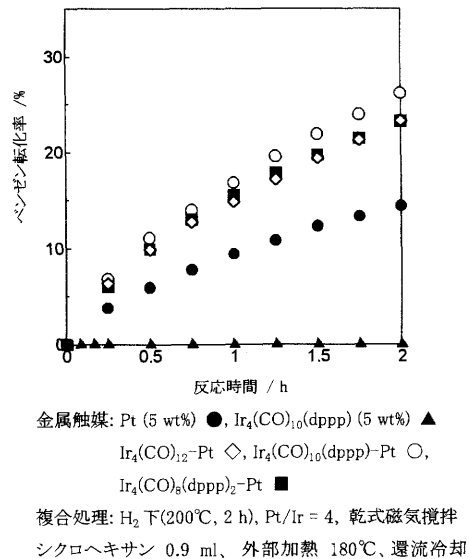
添加よりもクラスター骨格構造を保つ Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppp)



触媒:炭素担持白金触媒(5 wt%)  
 反応基質:シクロヘキサン 0.9 ml ●、2.0 ml ◇  
 反応条件:外部加熱 180℃、還流冷却 10℃  
 点線:固気相不均一系平衡転化率の計算値(180℃)

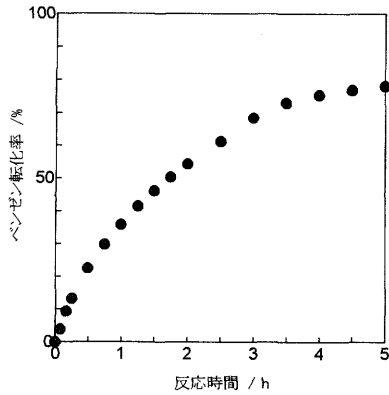
図 6 炭素担持白金触媒のシクロヘキサン脱水素活性

複合の方が高活性を与えることが分かった(図 7)。この Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppp)-Pt 複合触媒について乾式調製条件を検討した。窒素雰囲気下、Pt/Ir = 4 で Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppp)を加え、錯体を担体上に均一に拡散させるため室温で 1 h 攪拌した後、180℃で 18 h 加熱攪拌して調製した触媒を用いたところ、2 h の反応でベンゼン転化率 54.5%、5 h で 78%という極めて高いシクロヘキサン脱水素活性を示した(図 8)。しかも、金属塩化物を用



金属触媒: Pt (5 wt%) ●, Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppp) (5 wt%) ▲  
 Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>-Pt ◇, Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppp)-Pt ○,  
 Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>8</sub>(dppp)<sub>2</sub>-Pt ■  
 複合処理: H<sub>2</sub> 下(200℃, 2 h), Pt/Ir = 4, 乾式磁気攪拌  
 シクロヘキサン 0.9 ml、外部加熱 180℃、還流冷却

図 7 イリジウム錯体-白金複合触媒のシクロヘキサン脱水素活性



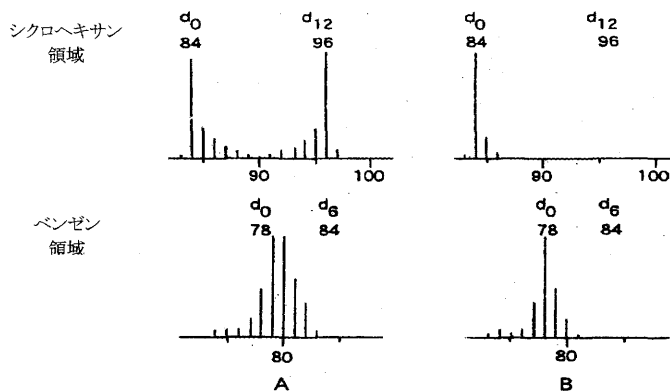
触媒:  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})\text{-Pt/C}$  (Pt 5 wt%, Pt/Ir = 4)  
 複合条件:  $\text{N}_2$  下、室温 1 h  $\rightarrow$  180°C、18 h 加熱攪拌  
 シクロヘキサン 0.9 ml、外部加熱 180°C、還流冷却 10°C

図 8 炭素担持イリジウムクラスター錯体-白金複合触媒によるシクロヘキサン脱水素反応の到達転化率

いて共浸法で調製した Pt-Ir 複合触媒や、炭素担持白金触媒と  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  から乾式拡散法で調製した Pt-Ir 複合触媒よりも、明らかに活性は向上した(表 4)。イリジウム錯体 d 軌道の電子密度を増大させるとアルカン C-H 結合開裂能が高まり、それが水素分子の形成・脱離能の高い白金粒子の近傍にあると、基質の酸化的付加ならびに生成水素の排出を容易にする、と考えられる。

### 3-4 シクロヘキサン脱水素芳香族化触媒反応の機構

重水素を標識して反応機構を解明するため、シクロヘキサン- $\text{d}_0 \cdot \text{d}_{12}$  等量混合物を基質とするシクロヘキサン脱水素芳香族化反応を行った。同位体効果  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.71$  が得られたので、律速段階は C-H 結合の開裂にあるといえる。転化率 5%で反応を打ち切ったときの水素-重水素分布から、H-D 交換は、シクロヘキサン領域



A: シクロヘキサン- $\text{d}_0 \cdot \text{d}_{12}$  等量混合物、180°C、10 min 加熱(転化率 5%)

B: ベンゼン- $\text{d}_6$  (5 mol%) 含有シクロヘキサン- $\text{d}_0$ 、180°C、30 min 加熱

図 9  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})\text{-Pt/C}$  触媒によるシクロヘキサン脱水素芳香族化過程での水素-重水素交換

表 4 炭素担持金属触媒のシクロヘキサン脱水素芳香族化活性

触媒	Pt/Ir モル比	前駆体	触媒調製法	転化率 (2 h) / %
合金型 Pt-Ir/C	5	塩化物水溶液 Pt(10 wt%)	共浸法	35.8
合金型 Pt-Ir/C	4	Pt(8wt%)/C + $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	乾式拡散 ( $\text{H}_2$ 下、185°C、24 h)	38.0
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})\text{-Pt/C}$	4	Pt(5 wt%)/C + $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})$	乾式拡散 ( $\text{N}_2$ 下、180°C、18 h)	54.5
Pt/C	—	$\text{K}_2\text{PtCl}_4$ (Pt 5 wt%)	含浸法	29.3
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})\text{/C}$	—	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppp})$ (Ir 5 wt%)	乾式拡散 ( $\text{H}_2$ 下、200°C、2 h)	0

反応条件: 触媒量 300 mg、シクロヘキサン基質 0.9 ml、外部加熱 180°C、還流冷却 10°C

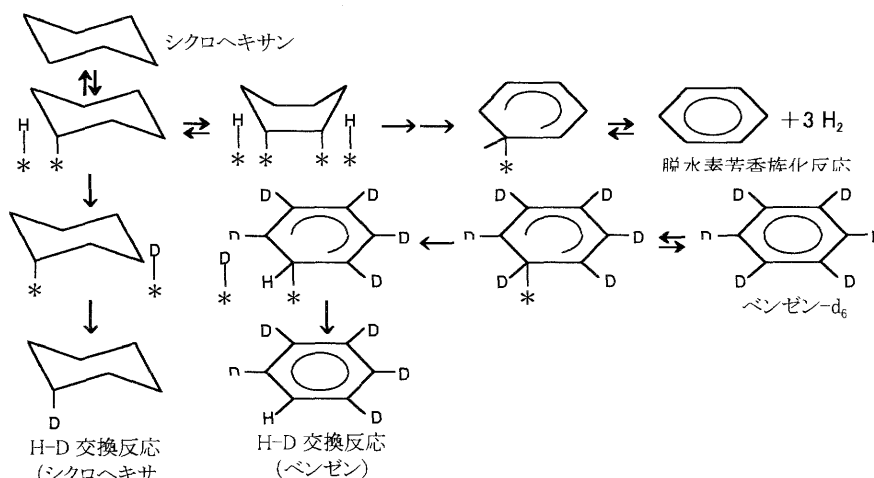


図 10 ベンゼン-d<sub>6</sub>存在下のシクロヘキサン脱水素芳香族化とH-D交

よりもベンゼン領域においてよく進行していた(図 9A)。また、ベンゼン-d<sub>6</sub> 5 mol%を含むシクロヘキサン-d<sub>0</sub> 基質で 30 分間反応させたところ、ベンゼン領域では H-D 交換が速やかに起こるのに対して、シクロヘキサン領域ではほとんどが d<sub>0</sub> のままであった(図 9B)。生成ベンゼンの H-D 交換進行速度は極めて大きく、シクロヘキサンはいったんベンゼン吸着種にまで脱水素されるともはや安定で、再び水素を取り込んで元へ戻ることはない、という反応機構(図 10)が導かれた。ベンゼン吸着種からの戻りがないことを、速やかに進むこととともに2本の矢印(→→)で表現している。

#### 4. 結言

本研究の結果は以下のようにまとめられる。

- 1) 沸騰還流の反応蒸留条件下、液膜状態にある炭素担持白金触媒のシクロヘキサン脱水素芳香族化活性は、平衡転化率を短時間で上回るが、白金微粒子にイリジウム錯体を複合させると脱水素活性はさらに向上し、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppp)-Pt 複合触媒の脱水素活性は 2 h の反応でベンゼン転化率 54.5 %、5 h で 78 % という極めて高いものとなった。
- 2) 重水素置換体を用いた反応から、シクロヘキサンはいったんベンゼン吸着種にまで脱水素されると、再びシクロヘキサンへ戻ることはない、と分かった。

#### 参考文献

1] エネルギー・資源学会編, 21世紀社会の選択, (財)省エネルギー

センター(2000)。

- 2] 田中忠良, 環境エネルギー工学, パワー社(1996), 111-116 頁。
- 3] 御園生誠, 斉藤泰和, 触媒化学, 丸善(1999), 69-74 頁; B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, 慶伊富永訳, 触媒プロセス化学, 東京化学同人(1984), 180-311 頁。
- 4] 中垣正幸, 普及版膜処理技術, フジ・テクノシステム(1998), 922-925 頁。
- 5] J. K. Ali, E. J. Newson, D. W. T. Rippin, Chem. Eng. Sci., 49, 2129 (1994); T. Kokugan, A. Trianto, H. Takeda, J. Chem. Eng. Jpn., 31, 596 (1998)。
- 6] K. Yukawa, X. Li, T. Fujii, T. Kawamura, Y. Saito, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 89, 3641 (1993)。
- 7] W. A. Weber, A. Zhao, and B. C. Gates, J. Catal., 182, 13 (1999)。
- 8] T. Shido, T. Okawaki, M. Ichikawa, J. Mol. Catal. A., 120, 33 (1997)。
- 9] R. Ros, A. Scrivanti, V. G. Albano, D. Braga, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2411 (1986)。
- 10] A. Strawczynski, C. Hall, G. Bondietti, R. Roulet, Helv. Chem. Acta., 77, 754 (1994)。
- 11] 久保野隆志, 村上英之, 坂口麻美子, 斉藤泰和, 触媒, 40, 404 (1998); 浅野真太郎, 斉藤泰和, 触媒, 41, 465 (1999)。
- 12] 程島真哉, 斉藤泰和, 水素エネルギーシステム, 24, 13 (1999)。
- 13] T. Lumini, G. Laurency, R. Roulet, A. Tassan, R. Ros, K. Schenk, G. Gervasio, Helv. Chem. Acta., 81, 781 (1998)。
- 14] 斉藤泰和, 表面, 33, 1 (1995); N. Meng, S. Shinoda, Y. Saito, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 361 (1997); N. Meng, Y. Ando, S. Shinoda, Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 72, 669 (1999)。