ベンゼン / 水素 / シクロヘキサン系ケミカルヒートポンプ用プレート状触媒の開発

—触媒調製と脱水素反応活性評価—[†]

山関憲一・中安 智・山本協子・亀山秀雄

東京農工大学工学部 物質生物工学科^{††}

ベンゼン / 水素 / シクロヘキサン系ケミカルヒートポンプ反応器に用いる高伝熱性、低圧損型の触媒の製法として、プレート状およびパイプ状アルミニウム材料の表面を陽極酸化による多孔質アルミナ被膜の形成と熱水中での白金担持処理により、触媒化する方法を提案した。白金の担持操作を検討した結果、材料表面積当たり 1.89 g/m^2 の白金を分散度 0.42 で担持する条件を見出した。

この触媒のシクロヘキサンの脱水素反応活性を 1 atm 、 473 K 下で調べた結果、 $\text{pH } 11.4$ 、液表比 $e = 7.20 \text{ ml/cm}^2$ 、液濃度 1.0 g-Pt/l の担持条件で調製した触媒は、 $106 \text{ kmol/(h} \cdot \text{Cat} \cdot \text{m}^3)$ と市販の白金系アルミナ担体触媒を上回る活性を示した。この触媒を用いると、コンパクトで高伝熱性の吸熱反応器の設計が可能となることを示した。

緒 言

化学反応の吸熱・発熱現象を利用して、大量に、または間欠的に発生する工場排熱や太陽熱を化学蓄熱し、昇温や冷凍を行う技術にケミカルヒートポンプがある。これは、化学反応を利用することで高いエネルギー集約性、貯蔵性、広い作動温度域、輸送性を持つ技術であり、大型の産業用や地域エネルギー利用のヒートポンプとしての実用化が期待されている。

本研究は、 473 K 前後の熱を 623 K 前後に昇温する圧縮式ケミカルヒートポンプとして筆者らが提案している下記のベンゼンの水素化発熱反応 (623 K 前後, 2 MPa)、ならびにその逆の脱水素吸熱反応 (473 K 前後, 0.1 MPa 以下) を用いた有機系ケミカルヒートポンプ^{†)} の開発を目的としている。熱源は、製鉄業、窯業、大型燃焼炉、熱化学水素製造プロセス、燃料電池発電、太陽熱、海底チムニーの熱水など新旧の様々な工業および自然プロセスから出される 473 K レベルの熱を対象とする。

熱エネルギーを吸収したり放出したりすることが目的であるケミカルヒートポンプ用の反応器には、高い伝熱性能が要求される。また、吸熱反応であるシクロヘキサンの脱水素反応において、反応中に生成した水素を選択的に除去して反応転化率の向上を図る反応分離型反応器⁴⁻⁶⁾

への展開が考えられている。そのためには、伝熱と反応と分離の特性を考えて、触媒形状を自由に成形できる必要がある。そこで、伝熱性の高い触媒をプレート状やパイプ状に調製し、熱交換器の伝熱面が触媒化された、コンパクトで熱応答性のよい触媒反応器の形式が望まれる。筆者らは、アルミニウムに陽極酸化と熱処理を施すことにより、通常のアルミナ担体と同等の高い比表面積を持つアルミナ層をアルミニウム面上に形成させる方法を提案した³⁾。厚さ 3 mm のアルミニウム板の表面に $10 \mu\text{m}$ のアルミナ層を形成させた場合の熱伝導度は $105 \text{ kcal/(m} \cdot \text{h} \cdot \text{K)}$ となる²⁾。その技術を用いて白金担持のプレート状およびパイプ状の触媒調製条件を検討し、シクロヘキサンの脱水素反応について市販の粒状の白金担持アルミナ触媒と活性比較を行ったところ、触媒体積当たり高い活性が得られたので報告する。

1. 実 験

1.1 触媒調製手順

白金は表面に陽極酸化処理を施したアルミニウム上に担持した²⁾。材料には、厚さ 0.1 mm の 99.99% 高純度アルミニウム箔、厚さ 0.3 mm の工業用高純度アルミニウム板および外径 14 mm のアルミニウム円管（両者ともアルミニウム純度 99.5% ; JIS A 1050）の3種類を用いた。これらを前処理として $20 \text{ wt}\%$ 水酸化ナトリウム水溶液中で3分間、ついで $30 \text{ wt}\%$ 硝酸水溶液中で1分間表面処理を行った。次に液温 303 K の $2.5 \text{ wt}\%$ クロム酸水溶液中で、

[†] 1990年2月17日受理

^{††} 〒184 小金井市中町2-24-16

Table 1 Catalyst properties : prepared at
pH 11.4, $e=1.43\text{ml}/\text{cm}^2$, $1.0\text{g-Pt}/\text{l}$

Catalyst	99 P	95 P	95 T
Type	Plate	Plate	Tube-Wall
Size	$t = 0.1\text{ mm}$	$t = 0.3\text{ mm}$	$OD=14\text{ mm}$
Al [%]	99.99	99.5	99.5
BET area after anodic oxidation [$\text{m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$]	10	11	34
BET area of catalyst [$\text{m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$]	170	180	130
Pt content P_A [$\text{g-Pt}/\text{m}^2$]	1.50	0.568	0.829

陽極にアルミニウム箔、陰極に高純度銅板を使用し、電流密度 $19\text{ A}/\text{m}^2$ 一定で12時間陽極酸化を施した。水洗洗浄、乾燥後、 623 K で1時間焼成を行った。この操作によりアルミニウムの表面に厚さ約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質アルミナ被膜が形成される。

この基板をさらに多孔質化するためと白金を担持させるために、アンモニア水でpH調節した塩化白金酸水溶液を用いて熱水処理を施した。この方法での熱水処理時の現象については詳細に説明されていないが、通常、多孔質アルミナは熱水中で擬ペーライトに変化し、その後の焼成により水分が除去されて更に多孔質なアルミナとなるとされている¹⁾。白金担持量を調べるために、白金濃度を $0.17\sim 5.0\text{ g-Pt}/\text{l}$ 、pH $11.0\sim 11.6$ の範囲で変化させた。pH調節した後、液温 313 K まで昇温し、この中に基板を2時間浸させた。このときの全体の溶液量は液表比(e)と呼ばれる触媒化する基板の見かけ表面積当りの溶液量で決定され、液表比の単位は $[\text{ml}/\text{cm}^2]$ である。ここでは液表比 $0.27\sim 7.20\text{ ml}/\text{cm}^2$ で熱水処理を行った。

同一条件で調製した3種類の触媒の性状をTable 1に示した。高純度アルミニウム箔を用いた場合が大きな表面積を持ち、担持量も多いことがわかる。またこれらの触媒の細孔径分布は約 5.5 nm に鋭いピークを示すものであった。ここでは、高純度アルミニウム箔を用いた場合について、白金担持量が多く活性の高い触媒の調製法についての検討を行った。

調製した触媒はベンゼンの水素化発熱反応においても高い活性を示している⁹⁾。そこで、調製した触媒のシクロヘキサンの脱水素吸熱反応活性を市販触媒の活性と比較するため、主に水素化反応に用いられている3種類の触媒を入手した。A(日揮化学)社、B(日産ガードラー)社、C(日本エンゲルハルド)社製の触媒で、いずれも白金担持アルミナ粒状触媒である。Table 2にこれらの触

Fig.1 Experimental apparatus

媒の物性を示した。表中、 t_c は触媒が担持されている層の厚さであり、プレート型触媒についてはSEMを用いて、市販触媒については光学顕微鏡を用いてそれぞれ断面観察を行って求めた。 ρ_b は触媒充填密度である。

1.2 活性試験方法

調製した触媒をFig.1に示した流通式微分型反応器を用いて、シクロヘキサンの脱水素反応活性を調べた。内径 10 mm のパイレックス製ガラス管に、約 5 mm 角四方に切断し、折り曲げて角度をつけた触媒を転化率が 10% 以下になるように $0.1\sim 0.2\text{ g}$ の範囲で変化させ、これを希釈用の不活性アルミニウム片とともに充填し、層高 15 mm とした。反応温度は触媒層直前に設置したCA熱電対で測定し、これを用いて電気炉の温度制御を行った。市販触媒についても同様にアルミニウム片で希釈して充填を行い、同じ方法で温度測定を行った。

調製した触媒の活性化処理は、 673 K 、 $8.5\text{ l}/\text{h}$ で12時間の空気酸化と、 523 K 、 $25\text{ l}/\text{h}$ (水素濃度 60%) で2時間の水素還元処理を行った。市販触媒については、それぞれメーカーの指定の方法に基づいて行った。水素気流中、

Table 2 Physical properties and activities at 473K, 1atm, $\alpha=10$

Catalyst	This work		A	B	C
Size	Plate	Tube			
	$t=70\text{ mm}$	$t=1\text{ mm}$ $OD=14\text{ mm}$	$D=5\text{ mm}$	$D=3.2\text{ mm}$ $H=3.2\text{ mm}$	$D=3\text{ mm}$ $H=2.5\text{ mm}$
Pt content					
P_W [wt%]	1.68	—	0.17	2.0	0.5
P_A [g/m ²]	1.89	0.829	1.65	12.7	6.21
P_B [$\mu\text{g}/\text{BET-m}^2$]	215	337	102	110	120
t_c [μm]	10	10	90	670	220
B.E.T. [m ² /g]	78	2.22	160	225	103
Pt dispersion [—]	0.42	—	0.36	0.87	0.18
ρ_B [kg/l]	0.22	—	0.70	0.88	1.03
reaction rate					
r_p [mol/(h·g-Pt)]	2.01	2.60	9.0	0.50	0.75
r_A [mol/(h·m ²)]	3.80	2.16	15.0	6.40	4.66
r_{VR} [mol/(h·m ³)]	7440	529	10700	8800	3860
r_{Vc} [kmol/(h·m ³)]	106	1.99	18.0	12.1	9.93

Table 3 Preparation conditions and Pt content

Condition	pH	e [ml/cm ²]	Conc. [g-Pt/l]	Times	Content P_W [wt%]
1	11.2	0.27	0.17	4	0.45
2	11.2	0.27	0.17	8	0.77
3	11.2	0.27	0.17	12	1.13
4	11.2	0.27	0.17	16	1.35
5	11.3	0.27	0.17	4	0.45
6	11.3	0.27	0.17	20	1.40
7	11.4	1.43	1.00	1	1.27
8	11.4	1.43	1.00	2	1.80
9	11.4	1.43	1.00	3	1.93
10	11.4	1.43	1.00	4	2.16
11	11.4	1.43	5.00	1	1.95
12	11.4	7.20	1.00	1	1.68
13	11.6	0.27	0.17	4	0.88
14	11.6	0.27	0.17	6	1.13
15	11.6	0.27	0.17	8	1.43
16	11.6	0.27	0.17	12	1.67

Aは473K, 3h, Bは473K, 5h, Cは523K, 2hである。

その後、反応温度473Kに降温し、シクロヘキサン流量7.5ml/h、窒素による希釈率 $\alpha=10$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{N}_2=1:10$)、常圧として反応管に導入した。一定時間毎に反応管入口ガスおよび出口ガスを採取し、FID ガスクロマトグラフ(島津GC-8A)で定量分析を行い、触媒活性の経時変化を調べた。尚、原料シクロヘキサンは和光純薬製の特級試薬をラネーニッケルによる脱硫処理を施してから活性試験に用いた。

白金の担持量は調製した触媒を溶解して原子吸光分光光度計を用いて、白金の分散度はCOパルス法⁸⁾によって求めた。

2. 結果と考察

2.1 白金担持量

白金担持量を増加させるために、含浸回数、液濃度、pHを変化させた。調製条件と白金担持量をTable 3に示す。pH 11.2以上ではpHの値が高くなるほど白金担持

Fig. 2 Change in activity with time 473 K, 1 atm, $\alpha=10$

量が増加する傾向にある。また含浸回数を増加させること、液濃度を高くすること、そして液表比を大きくすることが担持量を増加させるために必要である。

しかし、繰り返しの含浸操作により担体が損傷しやすくなり、また含浸中に白金の析出が見られるようになる。pH 11.6 以上では担体であるアルミナ被膜の溶解・脱落が激しくなり、pH 11.0 以下では、白金が担持されにくい。

一般にアルミナ触媒上に白金を分散度よく担持させられる上限の値は約 $400 \mu\text{g-Pt}/\text{m}^2$ (BET) といわれている¹¹⁾。本研究で調製した触媒は、担持量約 1.6 wt % のとき $200 \mu\text{g-Pt}/\text{m}^2$ (BET) 程度であるので、更に担持量を増せる可能性がある。

2.2 脱水素反応活性

反応開始から触媒活性の経時変化を調べた。Fig. 2 に示したように触媒は反応開始直後は急激に劣化が進行するが、約 8 時間を過ぎるとコーキング等による穏やかな 1 次劣化を示すようになる¹⁰⁾。触媒活性の評価は、経時変化と反応開始から 8 時間後の反応速度の値で行った。この値を用いて、今回調製した触媒の活性を白金当りの反応速度で整理したものを Fig. 3 に示す。

条件 15, 16 で調製した触媒の活性が $0.5 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g-Pt})$ と他の触媒の約 1/2 に低下したが、他の触媒は担持量の増加による活性の著しい低下はなかった。逆に条件 12 の様に活性が向上しているものもある。よって今回の調製条件は、白金を効率よく多量に担持することが可能な範囲であると考えられる。条件 12 で得た触媒は担持量が多いこと、白金重量当たりの反応速度が高いこと、担体の損傷が少ないことから、調製条件 12 を適当とし、以後この条件によって触媒を調製した。

2.3 市販触媒との比較

調製した触媒の活性を市販触媒の活性と比較した。これらの結果を触媒体積当たりの反応速度 (r_{vc}) の経時変

Fig. 3 Relationship between P_w and r_P 473 K, 1 atm, $\alpha=10$

Fig. 4 Comparison of catalytic activities 473 K, 1 atm, $\alpha=10$

化を用いて Fig. 4 で比較した。

どの触媒も初期には急激な、その後は緩やかな劣化がみられた。自家製触媒は、薄い触媒層に高分散に多量の白金を担持することができたこと、構造材料である中心のアルミニウム部分が約 $50 \mu\text{m}$ と薄いことから高い活性を示している。その他の反応速度は Table 3 で比較した。白金重量当り (r_P)、触媒の見かけ表面積当り (r_A)、触媒層体積当り (r_{vc}) である。Table 3 より自家製触媒と活性の高い Cat. A とを比較すると次のことがいえる。

自家製触媒は厚さ $70 \mu\text{m}$ の薄いプレート型触媒で、表

面に約10 μm のアルミナ被膜が形成されている。このアルミナ層に白金がBET 表面当りの担持量(P_B)で215 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ とCat. Aの約2倍担持されている。これは触媒見かけ表面積当りでは1.89 g/m^2 であり、触媒層90 μm のCat. Aと同等である。白金の分散度はほぼ同じであるが、 r_P はCat. Aの方が優れている。Cat. Bは分散度が高いにもかかわらず r_P が低いのは、触媒中心部の白金が有効に使われていないからではないかと考えられる。

r_A は P_A と r_P との積であるから、Cat. Aの方が値が大きい。しかし、 r_{Vc} が高いことが自家製触媒の特長で、コンパクトな反応装置の作成には有利である。しかもアルミニウムの表面を触媒とすることが可能であるので、熱交換器の伝熱面にこの触媒化手法を用いれば伝熱性の高い反応器となる。

今回調製したTube型の触媒については、肉厚1mmのパイプの内壁に10 μm の触媒層が形成されているだけなので、 r_{Vc} 、 r_{VR} は小さい。しかし触媒自体が反応管であるので、反応器自体にこれだけの活性を持たせることが出来たといえる。

シクロヘキサンの脱水素反応については、伊藤らが市販5wt%白金担持アルミナペレットを用い、流通式積分反応管によって反応速度式を求めている⁶⁾。実験条件は、大気圧下、反応温度453~486K、 $\alpha=4.0\sim6.3$ の範囲である。この速度式に本実験条件の値を代入してみると、 $r_{VR}=840\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$ であった。ここでも今回調製した触媒は市販触媒と同等もしくはそれ以上の活性を持っていることがわかる。

結 言

ケミカルヒートポンプ反応器に用いる高伝熱性、低圧損型の触媒の製法として、プレート状およびパイプ状のアルミニウム材料を陽極酸化と熱水中での白金担持処理により触媒化する方法を提案した。この触媒上に白金を多量に担持させる条件としてpH11.4、液表比 $e=7.20\text{ml}/\text{cm}^2$ 、液濃度1.0g-Pt/lを見い出した。この条件で調製した触媒は473K、大気圧下、 $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{N}_2=1:10$ の条件下で、シクロヘキサンの脱水素反応活性が106kmol/(h·Cat·m³)と優れた値を示した。

〔謝 辞〕 本研究は、平成元年、2年度文部省科学研究補助金エネルギー重点領域研究によって研究助成を受けたこと、また、触媒調製と白金の分散度の測定に当たり、本学大学院学生、井上 学氏に多大な援助を受けたことを記するとともに、ここに感謝の意を表わす。

Nomenclature

D	= diameter of catalyst pellet	[mm]
e	= ratio of solution and catalyst	[ml/cm ²]
H	= height of catalyst pellet	[mm]
OD	= outside diameter	[mm]
P_A	= Pt content per apparent area	[g/m ²]
P_B	= Pt content per BET area	[$\mu\text{g}/\text{m}^2$]
P_W	= Pt content per weight	[wt%]
r_A	= reaction rate per apparent area	[mol/(h·m ²)]
r_P	= reaction rate Pt weight	[mol/(h·g-Pt)]
r_{Vc}	= reaction rate per catalyst volume	[mol/(h·m ³)]
r_{VR}	= reaction rate per reactor volume	[mol/(h·m ³)]
t	= thickness of plate type catalyst	[μm]
t_c	= thickness of catalyst layer	[μm]
α	= mol ratio of nitrogen to cyclohexane	[-]
ρ_B	= density of packed bed	[kg/l]

Literature cited

- 1) Akahori, H. and T. Fukushima: *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **16**, 47 (1965)
- 2) Hashioka, T., S.Kosedo, M.Itoh, K.Yamamoto, H. Kameyama and T. Kabe: *Chem. Lett.*, **1987**, 1067 (1987)
- 3) Inoue, M., M. Ito, K. Awamura, R. Yamanaka, K. Yamamoto and H. Kameyama: Preprints of the 54th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, Kobe, p409 (1989)
- 4) Ito, N: *Kagaku To Kogyo*, **40**, 845 (1987)
- 5) Ito, N., Y. Shindo, K. Haraya and T. Hakuta: *J. Chem. Eng. Japan*, **21**, 399 (1988)
- 6) Ito, N., H. Tanabe, Y. Shindo and T. Hakuta: *J. Japan Petrol. Inst.*, **28**, 323 (1985)
- 7) Kameyama, H., M.Yamashita, K.Yamamoto and T.Kabe: Proc. World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo, p.649 (1986)
- 8) Sansho Shokubai Iinkai: *Shokubai*, **31**, 317 (1989)
- 9) Yamaseki, K., T. Miyao, K. Yamamoto and H. Kameyama: Preprints of the 21th Autumn Meeting of The Soc. of Chem. Engrs. Japan, Fukuoka, p.657 (1988)
- 10) Yamaseki, K., S. Nakayasu, T. Miyao, N. Atoji, K. Yamamoto and H. Kameyama: Preprints of the 22nd Autumn Meeting of The Soc. of Chem. Engrs, Japan, Tokyo, p.638 (1989)
- 11) Yao, H.C., M. Sieg and H.K. Plummer Jr.: *J. Catal.*, **59**, 365 (1979)

Development of a Plate-Type Catalyst for the Chemical Heat Pump with Reaction Couple of Benzene Hydrogenation/Cyclohexane Dehydrogenation

— Catalyst preparation and evaluation of
dehydrogenation activity —

Kenichi Yamaseki, Satoru Nakayasu, Kyoko Yamamoto
and Hideo Kameyama

Div. of Chem. & Biol. Sci. and Tech., Tokyo Univ. of
Agri. and Tech., Tokyo 184

Key Words : Energy, Chemical Heat Pump, Cyclohexane, Platinum Alumina Catalyst, Anodic Oxidation, Dehydrogenation, Reaction Rate

A porous alumina film was formed on the surface of an aluminum plate by anodic oxidation. The plate was then treated with a hot aqueous solution of chloroplatinic acid, thereby impregnating Pt on the alumina. Variations were made in the Pt impregnation conditions (such as Pt concentration, pH of the solution added, and ratio of the quantity of solution added to the surface area treated) in order to study the effects of these conditions on Pt concentration on the resultant catalyst. The catalytic activity during dehydrogenation of cyclohexane was measured.

A catalyst was obtained with a Pt concentration of 1.89 g/m^2 and a degree of dispersion of 0.42 which proved to be more active than three commercial Pt/alumina catalysts at 1 atm and 473 K when comparisons were made of reaction rate per unit volume of catalyst.

This catalyst made possible the design of a compact endothermic reactor which also can serve as a heat exchanger. The catalyst is expected to exhibit high thermal conductivity and low pressure loss when installed in the reactor.

~~~~~