

デカリンの脱水素白金触媒への担体の効果と液膜条件

篠原 千明・川上 智・牧野 大作・澤田 遼司・山際 敦美・林 弘・杉山 茂

徳島大学工学部化学応用工学科

770-8506 徳島市南常三島町 2-1

斉藤 泰和

東京理科大学工学部工業化学科

162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Effect of Support and Liquid-film Conditions on Dehydrogenation of Decalin by Platinum Catalysts

Chiaki SHINOHARA, Satoshi KAWAKAMI, Daisaku MAKINO, Ryouji SAWADA,
Atsumi YAMAGIWA, Hiromu HAYASHI and Shigeru SUGIYAMA

Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering,

The University of Tokushima

Minami josanjima, Tokushima 770-8506

Yasukazu SAITO

Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Science University of Tokyo

1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601

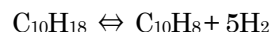
The dehydrogenation of decalin to naphthalene has been investigated on Pt/C, Pt/Al₂O₃ and Pt/Al(OH)O catalysts to examine the effect of support and liquid-film conditions under reactive distillation conditions. The maximum conversion of decalin on Pt/C, which did not repel decalin, was observed at 483K under the conditions of 0.3g of the catalyst and 1ml of decalin, which were corresponded to the liquid-film conditions. The liquid-film conditions have been generally defined as the specific ratio of the catalyst weight and decalin volume at a reaction temperature greater than boiling point of decalin. However such a maximum was not observed on Pt/Al₂O₃ and Pt/Al(OH)O, which repelled decalin. Furthermore it was found that the reaction temperature, at which the maximum hydrogen evolution was observed, shifted from the boiling point of decalin to that of naphthalene with increasing the amount of naphthalene in the reaction solution, indicating that the control of the reaction temperature should be important factor to obtain the liquid film conditions.

Key words: decalin/naphthalene pair, support, liquid-film conditions, dehydrogenation catalyst

1. 緒言

水素貯蔵輸送の点から、有機ハイドライドが注目されている。その中でも、デカリンは水素含有率が米国エネルギー省の”Hydrogen Plan”の目標値より高く[1]、デカリン脱水素/ナフタレン水素化対の達成が望まれる。ナフ

タレンの水素化は1940年代に実用化されているので[2]、デカリンの高効率脱水素が達成できれば、水素貯蔵供給システムを構築できる。



このデカリンからの脱水素反応において、高活性触媒として Pt/C 触媒が報告されている[3-5]。Pt を担持する

活性炭を NaOH で前処理することにより、細孔に残った NaOH 由来の OH⁻ と K₂PtCl₄ 由来の Cl⁻ がイオン交換し白金を高分散に担持できる[6]。我々の研究室では担体としてアルカリ処理した活性炭を用いた場合、高分散化によって Pt-Pt 最近接距離が金属白金よりわずかに短くなり共有結合性を帯びた白金が高活性発現に寄与していることを EXAFS(extended X-ray absorption fine structure)で明らかにした[7]。本触媒系では、反応基質の沸点よりも高い温度で、特定の反応基質体積/触媒量比を設定すると砂皿状態でも懸濁状態でもない湿潤状態(以下「過熱液膜状態」と呼ぶ)となり、反応速度を高めることができることが指摘されている[8]。

従来、熱伝導性が良好である点から担体には活性炭が用いられてきたが、将来的に様々な形状を持つ構造体触媒を考える上では成形性の良い担体の利用についての検討が望まれる。そこで、成形性に優れているアルミナおよびペーマイトを担体とすることを検討した。担体としてペーマイトを用いた場合、構造内に OH 基が含まれていることから、アルカリ処理をせずとも、この OH 基を利用して金属種を高分散に担持できると考えられる。熱伝導度からいえば活性炭に劣るが、触媒を薄膜化すればその欠点は改善される。本研究においては、担体に活性炭、アルミナおよびペーマイトを用いた白金触媒についての活性、微細構造について比較検討を行い、また過熱液膜条件についても検討した。従来過熱液膜条件では、反応基質体積/触媒量比で議論されてきたが、反応温度の影響については反応基質の変換挙動も含め詳細に検討されていないのが現状である。そこで、特定の反応気質体積/触媒量比における反応温度の効果を検討した。また、過熱液膜条件は、特異な反応基質-触媒(担体)の相互作用(親和性)に依存することが考えられるので、担体にはアルミナおよびペーマイトを用いた場合の反応挙動を検討し、活性炭担体の場合と比較検討した。

2. 実験

2.1 触媒

固体触媒として、担体に活性炭、アルミナ(Al₂O₃)、ペーマイト(Al(OH)O)に白金を担持した触媒を用いた。市販品の 5wt.% Pt/C (Aldrich), 1wt.% Pt/Al₂O₃(Aldrich) および以下のように調製した 1.46wt.% Pt/Al(OH)O を用いた。1.46wt.% Pt/Al(OH)O は、アルミニウムイソ

プロポキシド(和光純薬工業)を用いゾルゲル法で合成したペーマイトに[9]、K₂PtCl₄ 水溶液を用いて室温で 48 時間攪拌含浸した。その後、NaBH₄ 水溶液で還元 (90°C) を行い、遠心分離、洗浄、真空乾燥 (70°C、10 時間) を行った。

5wt.% Pt/C 系では、デカリン/触媒量=1ml/0.3g(Pt 量=0.015g)が過熱液膜条件を与える[8]。しかし、密度の低いアルミナ、ペーマイト系では触媒量を 0.3g とすると触媒の体積が活性炭系に比べ、著しく少なくなる。そこで、1wt.% Pt/Al₂O₃ および 1.46wt.% Pt/Al(OH)O では、デカリン/触媒量=1.25ml/1.0g(Pt 量=0.01g, および 0.0146g)とした。

EXAFS 実験では、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光化学研究施設 BL-7C または BL-10B において Pt L₃ 端を 2.5GeV、340mA の条件において分光結晶 Si(311)を用いて透過法で測定した(課題番号 2003G065)。得られたデータは既報の手法で解析した[10]。

2.2 白金触媒を用いたデカリンの脱水素反応

デカリンの脱水素反応には Fig. 1 に示す還流冷却付きの回分式液相装置を用いて行った。まず、所定量の白金触媒を反応容器に充填し、窒素雰囲気下でデカリンを加えた。温度効果を検討する場合を除いて、外部加熱温度 210°C、冷却温度 5°C の沸騰還流条件下、150 分反応させた。水素発生量は、ガスビュレットを用いて追跡するとともに、反応後の溶液はガスクロマトグラフ(Shimadzu GC-8A, Chemipack PH 80/100)で分析した。

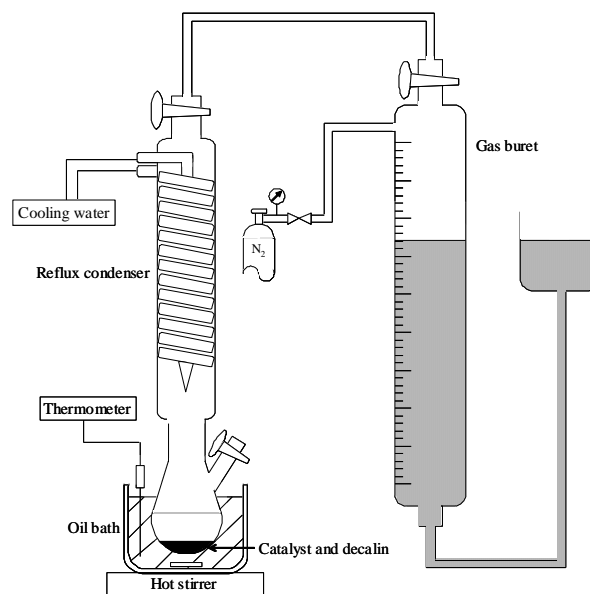


Fig.1 Reactor for dehydrogenation

3. 結果および考察

3.1 担体の過熱液膜条件への影響

過熱液膜条件は、特定の触媒量に対応する基質量を用いると発現し、その基質量で脱水素反応を行うと著しい活性を得られる[8]。本研究で用いる3種類の触媒に対して特異点を見出すため、3.9wt.%Pt/C=0.3g、1wt.%Pt/Al₂O₃=1.0g および 1.46wt.%Pt/Al(OH)O=1.0g を用い、デカリン 0.75、1.0、1.25、1.5ml と反応基質量を変えて外部加熱温度 210℃、150 分脱水素実験を行った結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 a) に示した Pt/C 系において、デカリン量が 1.0ml の時、デカリン変化率の鋭いピークが確認できた。それ以上のデカリン量で脱水素反応を行っても、変化率は減少した。従って、既報のように、Pt/C 系ではデカリン/触媒量=1ml/0.3g において過熱液膜条件になることが確認できる[8]。しかし、Figs. 2 b)、c) に示した Pt/Al₂O₃ および Pt/Al(OH)O では 0.75ml 付近で小さなピークは確認できたが、活性炭系の場合に報告されている鋭いピークとはならなかった。本触媒系では Pt/C 系のような特異点で高活性を発現せず、デカリン量を変化させても、デカリン変化率はあまり変化しない結果となった。本反応系では反応基質および生成物は炭化水素であるため、炭素材料である活性炭はデカリンとの親和性が良い。一方、アルミナおよびペーマイト系などの無機酸化物は、デカリンなどの有機物との親和性が非常に悪い。少量のデカリンを用いると触媒全体に反応基質が行きわたらず、十分な量のデカリンを用いても局所的にデカリンがはじいた状態となり、触媒全体に反

応基質が均等に行きわたる活性炭系とは全く異なる状態となった。このことより、アルミナおよびペーマイト系では著しいデカリン変化率のピークを持つ過熱液膜条件にならなかったと考えられる。したがって、本触媒系においては、担体の熱伝導性、成形性ととも反応基質の親和性を考慮し、担体を選定しなければならない。

3.2 活性炭、アルミナおよびペーマイト担持白金触媒の微細構造と脱水素触媒活性

3.1 で水素が最も発生する条件であることが分かった Pt/C 触媒(表面積 S=1445m²/g) : デカリン/触媒量=1ml/0.3g、Pt/Al₂O₃ および Pt/Al(OH)O 触媒(S=286 および 170m²/g) : デカリン/触媒量=1.25ml/0.3g の脱水素反応を行った結果を Fig. 3 に示す。なお、Pt/C 触媒は後述の反応温度効果の検討の場合と同じロットの触媒を用いなければならないため市販の 5wt.%Pt/C を用いた。各触媒を比較すると脱水素の経時変化は多少異なったが、150 分後には 5.8mmol 前後の水素発生量に落ちついた。次に各触媒の白金の微細構造を調べるため EXAFS を用いて測定した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 d) に示した Pt Foil の結果を解析して得られる Pt-Pt 間の最近接距離は 2.80 Å である。Pt/Al₂O₃ および Pt/Al(OH)O 触媒では 2.83 Å、2.79 Å となり金属 Pt の性質に近いことが分かった。一方、Pt/C 触媒の Pt-Pt 間の最近接距離は 2.59 Å となった。これは、市販品であるにもかかわらず、我々が以前アルカリ処理した活性炭に白金を担持させ、アルカリ未処理担体を用いて調整した Pt/C 触媒(TOF(反応したデカリンのモル数/担持白金のモル数):6.7 [7])より 2 倍以上高活性を発現させた触媒(TOF : 16.1 [7])の Pt-Pt

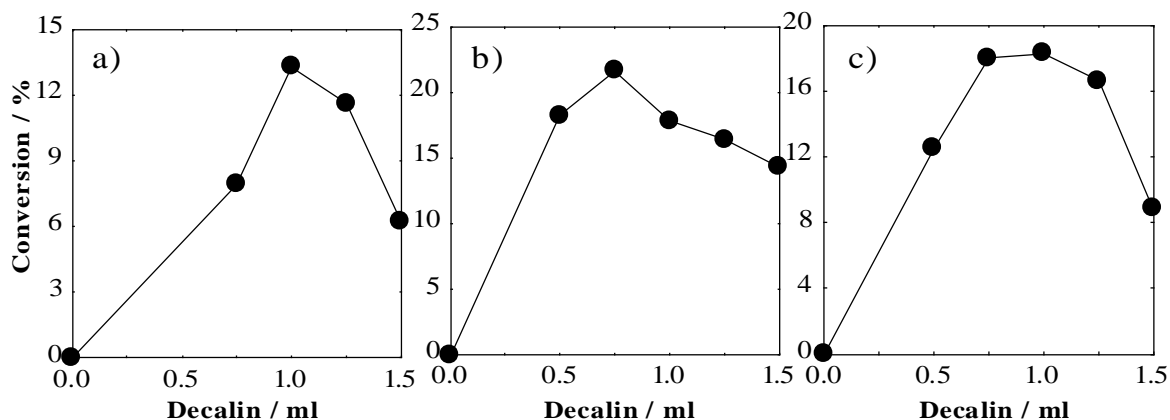


Fig. 2 Relationship between conversion and amount of decalin on a) 3.9wt.% Pt/C (0.3g), b) 1wt.% Pt/Al₂O₃ (1g) and c) 1.46wt.% Pt/Al(OH)O (1g)

間の最近接距離 2.65 \AA に近く [7]、市販品の Pt/C も分散度が高いと思われる。しかし、Fig. 4a)からも明らかなように今回用いた市販品の Pt/C 触媒では様々な状態を持つ白金種が存在し、原子間距離 $2.11 \sim 2.83 \text{ \AA}$ の間に白金金属だけでなく、多くの共有結合性、カチオン性白金種が含まれていると考えられ、それらの複合作用が触媒活性に反映していると考えられる。

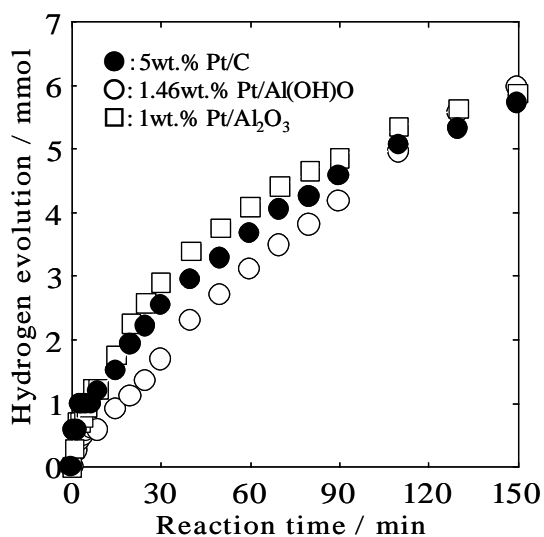


Fig. 3 Dehydrogenation of decalin on various catalysts at 210°C

3.3 過熱液膜条件への外部加熱温度の影響

5wt.% Pt/C 触媒を用いて $170 \sim 250^\circ\text{C}$ の間の 8 点の外部加熱温度でそれぞれ 150 分脱水素反応を行い、反応時間 15、30、60、90 および 150 分における各反応温度の水素発生量をまとめた結果を Fig. 5 に示す。時間が経過するにつれ水素発生量は増加するが、反応溶液中にデカリンが過剰に存在する反応時間 15 分では *cis*-デカリンの沸点 (193°C) に近い 200°C で水素発生が多く見られた (Fig. 5 A 点)。30、60、90 分と反応が進むと、テトラリンの沸点 (206°C) に近い 210°C で水素発生が多くなった (Fig. 5 B 点)。さらに反応が 150 分まで進むと反応溶液中のナフタレンの増加に伴って、ナフタレンの沸点 (218°C) に近い 220°C で水素発生が多くなった (Fig. 5 C 点)。つまり、反応開始直後の反応溶液中はデカリンだけなので *trans*-デカリンよりも反応性の高い *cis*-デカリンの沸点付近で著しい活性が見られ、反応中盤では反応溶液内は中間体のテトラリンの沸点到依存し、反応後半では最終生成物のナフタレンの沸点到依存していると考えられる。これより、反応の進行に伴う反応溶液内のデカ

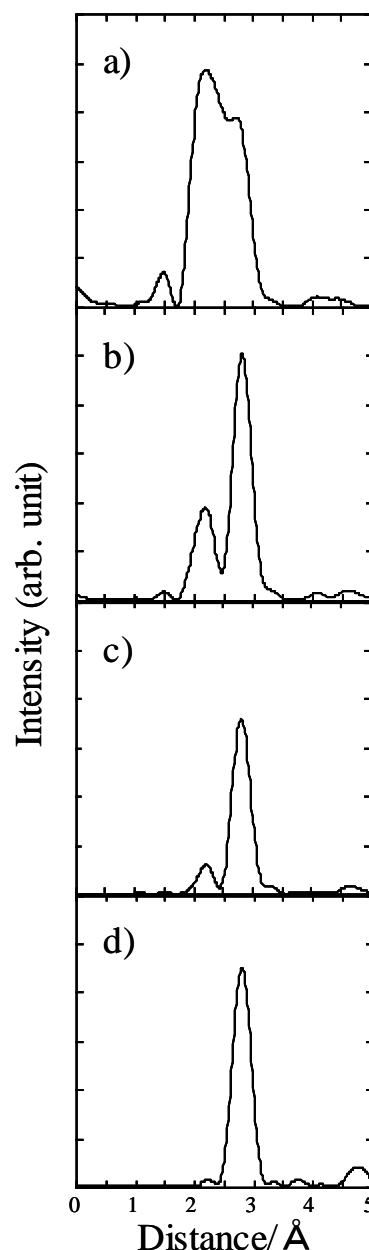


Fig. 4 Fourier transforms of k^3 -weighted EXAFS oscillations of Pt L_3 -edge of various catalysts
a) 5wt.% Pt/C, b) 1wt.% Pt/Al₂O₃
c) 1.46wt.% Pt/Al(OH)O, d) Pt Foil.

リン/テトラリン/ナフタレンの比の変化によって、最適外部加熱温度が変化し過熱液膜条件の状態も大きく変わることが明らかである。反応溶液内にある物質の沸点到反応が大きく影響されていることがわかる。

上記で触れた、*cis*-および *trans*-デカリンの反応性を検討するため、それぞれの異性体において、5wt.% Pt/C 触媒を用い外部加熱温度を 210°C 、150 分反応させ、反応溶液を分析した。*cis*-デカリンを反応させると、反応後の *cis*-デカリン/*trans*-デカリン/テトラリン/ナフタレン

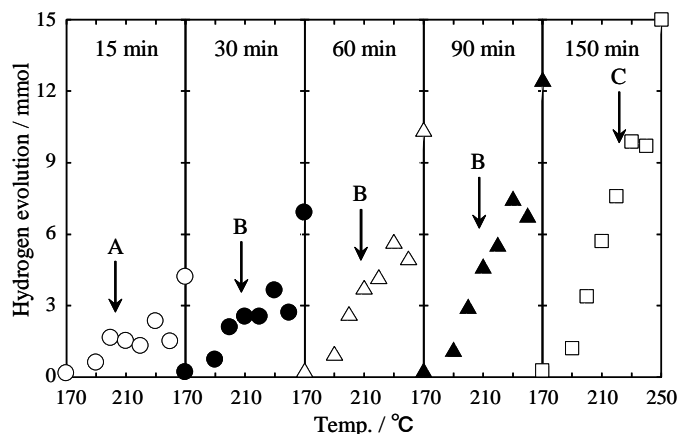
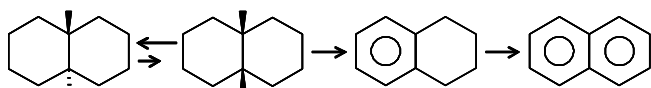


Fig. 5 Hydrogen evolution at various times

のモル比は 9.8/7.3/2.1/1 であり、脱水素とともに *cis*-デカリンから *trans*-デカリンへの異性化が著しく進行した。一方、*trans*-デカリンを反応させると、反応後の *cis*-デカリン/*trans*-デカリン/テトラリン/ナフタレンのモル比は 0.15/29.3/0.9/1 となりほとんど反応も異性化も起こらなかった。また、デカリンからナフタレンへの脱水素反応の場合、中間体となるテトラリンからナフタレンへの脱水素反応を 5wt.% Pt/C 触媒を用い外部加熱温度を 210°C で 150 分反応させたところ、テトラリンの変化率はデカリンの変化率の 2.1 倍となり、デカリンからナフタレンへの脱水素反応における律速段階はデカリンからテトラリンへの脱水素の段階であることが分かった。



3.4 反応残液組成からの温度効果

3-3 で述べた 150 分反応させた後の残液をガスクロで分析した結果を Fig. 6 (A 点:*trans*-デカリンの沸点 185°C、B 点:*cis*-デカリンの沸点 195°C、C 点:テトラリンの沸点 207°C、D 点:ナフタレンの沸点 218°C) に示す。 *cis*-デカリンの方が *trans*-デカリンより減少していることが確認できた。これは前述のように *trans*-デカリンが安定である一方、*cis*-デカリンが反応性が高いため、*trans*-デカリンやテトラリンに変化しやすいことに起因する。200°C では *trans*-デカリンの過熱液膜条件に合う *trans*-デカリンの沸点より 15°C 高い温度域であり *trans*-デカリンの反応が進んだものと考えられる。 *cis*-デカリンも減ったのは *cis*-デカリンは安定な *trans*-デカリンに変異し減少したものと考えられる。ナフタレンのグラフを見ると

210°C 付近で著しく増加している。これは *cis*-デカリンの沸点より 15°C 高い過熱液膜条件であり、なおかつテトラリンの沸点も少し超えた温度であるため相乗効果が現れていると考えられる。テトラリンの沸点を少し超えた温度の 210°C からテトラリンの過熱液膜条件を少し超えた温度 230°C まではテトラリンの反応速度とても速く残液にほとんどテトラリンを確認することが出来なかった。

150 分後の脱水素グラフ (Fig. 5) と比較すると脱水素量も *cis*-デカリンの沸点を超えた付近から *trans*-デカリンの液膜条件、テトラリンの沸点 (Fig. 6 C 点 207°C)、*cis*-デカリンの液膜条件、ナフタレンの沸点 (Fig. 6 D 点 218°C)、テトラリンの液膜条件の温度を越えるまでコンスタントに脱水素されている事が確認できた。従って 190°C 以下は液相反応、240°C 以上が気相反応その間の 200~230°C において過熱液膜条件が達成されていると考えられる。

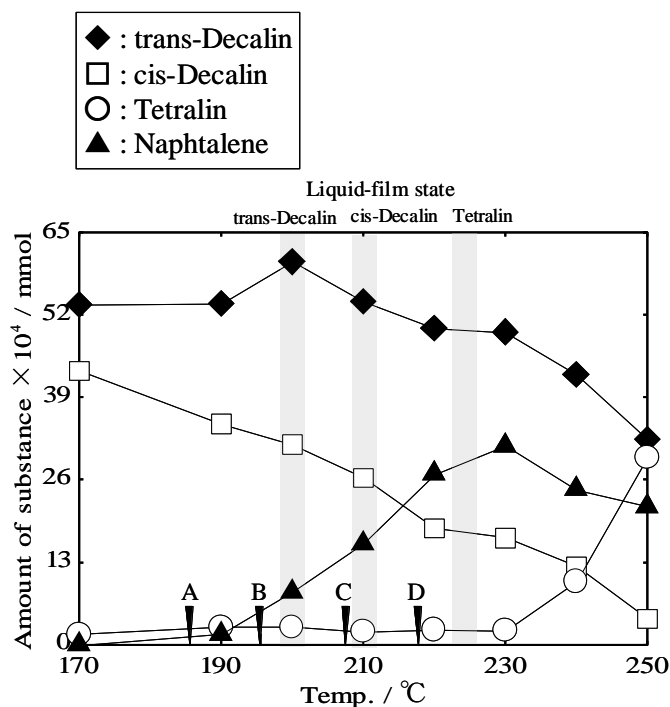


Fig. 6 Composition in the reaction solution after dehydrogenation

4. 結言

活性炭、アルミナ、ペーマイトを担体とした白金触媒を用いて、加熱液膜条件について検討した。担体としてデカリンと親和性の良い活性炭を用いると、Pt/C 触媒：デカリン/触媒量=1ml/0.3g で過熱液膜条件を示すが、親

和性の悪いアルミナおよびベーマイトを担体に用いると加熱液膜条件が確認できなかった。したがって、加熱液膜条件の達成には反応基質との親和性を考慮した担体の選定をしなければならない。Pt/C、Pt/Al₂O₃、およびPt/Al(OH)O 触媒を用いてデカリンの脱水素反応(外部加熱温度 210°C、反応時間 150 分)を行った結果、ほぼ同程度の活性が得られた。しかし、EXAFS 測定の結果、Pt/C 触媒には金属性、共有結合性、カチオン性白金種が含まれていたが、Pt/Al₂O₃およびPt/Al(OH)O 触媒の白金種は金属的性質を示した。さらに、Pt/C 触媒を用いて過熱液膜条件への温度効果の検討をした。反応初期では trans-デカリンよりも反応性の高い cis-デカリンの沸点付近で著しい活性が見られ、反応中盤では中間体のテトラリンの沸点に、また反応後半では最終生成物のナフタレンの沸点に依存した高い活性が観測された。つまり、反応系内に多く存在する物質の沸点によって、過熱液膜条件達成への最適外部加熱温度が変化した。したがって、過熱液膜条件を達成するためには、特定の反応温度を設定するのではなく、反応系内の反応物および生成物の沸点に依存した、本反応系では 200~230°Cの比較的広い反応温度を設定すれば可能であると思われる。

参考文献

1. 程島真哉, 斉藤泰和; 水素エネルギーシステム, 25, 36-43(2000)
2. A. W. Weitkamp; Adv. Catal, 18, 2-110 (1968)
3. S. Hodoshima, H. Arai, S. Takaiwa and Y. Saito; J. Hydrogen Energy, 28, 1255-1262 (2003)
4. N. Kariya, A. Fukuoka and M. Ichikawa; Appl. Catal. A, Gen., 233, 91-102 (2002)
5. N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto and M. Ichikawa; Appl. Catal. A, Gen., 247, 247-259 (2003)
6. 劉鈍山, 坂口麻美子, 斉藤泰和; 水素エネルギーシステム; 22, 27-32 (1997)
7. C. Shinohara, S. Kawakami, T. Moriga, H. Hayashi, S. Hodoshima, Y. Saito and S. Sugiyama; Appl. Catal. A, Gen. 266, 251-255 (2004)
8. 斉藤泰和; 化学工学, 68, 46-49 (2004)
9. S. Sugiyama, S. Kawakami, S. Tanimoto, M.

- Fujii, H. Hayashi, F. Shibao and K. Kusakabe; J. Chem. Eng. Jpn, 36, 1095-1100 (2003)
10. S. Sugiyama, T. Moriga, H. Hayashi and J. B. Moffat; Bull. Chem. Soc. Jpn, 74, 187-192 (2001)