

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第34号

昭和59年3月

トリチウム除去および重水濃縮用疎水性白金触媒に関する研究

目次

緒言	(1)
第1編 粉体触媒の開発と性能試験	(4)
第2編 成型触媒の開発と性能試験	(16)
結語	(35)

工業技術院

北海道工業開発試験所

目 次

緒 言	1
第1編 粉体触媒の開発と性能試験	4
第1章 水-水素間同位体交換触媒の開発	4
1. はじめに	4
2. 実験	4
2.1 試薬および担体	4
2.2 触媒の製法	4
2.3 装置および反応条件	5
2.4 分析法	5
2.5 触媒活性比較法	5
3. 結果と考察	6
4. まとめ	8
第2章 疎水性白金触媒の調製法	9
1. はじめに	9
2. 実験	9
2.1 試薬	9
2.2 装置	9
3. 結果と考察	10
3.1 塩化白金酸用有機溶媒の検討	10
3.2 エチルアルコール溶液およびアセトン溶液の熟成と塩化水素効果	10
3.3 エチルアルコール溶液の熟成と水蒸気添加効果	11
3.4 白金の分散度と触媒活性	12
4. まとめ	12
第3章 水-水素間同位体交換触媒の劣化因子の検討	13
1. はじめに	13
2. 実験	13
2.1 触媒	13
2.2 試薬	13
2.3 反応装置および分析法	13
3. 結果と考察	13
3.1 海水および金属イオンの効果	13
3.2 陰イオン効果	14
3.3 CO ₂ の毒作用と酸素処理による賦活	14
4. まとめ	15

第2編	成型触媒の開発と性能試験	16
第1章	成型触媒（北光型）の製造法	16
1.	はじめに	16
2.	実験	16
2.1	試薬および装置	16
2.2	触媒成型法	16
3.	結果と考察	17
3.1	高温気相還元触媒の成型	17
3.2	低温気相還元法による成型触媒の製造	18
4.	まとめ	19
第2章	触媒充てんカラムの性能試験	20
1.	はじめに	20
2.	実験	20
2.1	触媒	20
2.1.1	北光型触媒	20
2.1.2	Kogel 型触媒	21
2.2	試薬	22
2.3	分析方法	22
2.4	反応装置および操作	22
2.5	反応速度解析法	23
3.	結果と考察	23
3.1	プレフラッディング効果	23
3.2	HD 平衡濃度と水素／水比の関係	24
3.3	交換効率と水素流速の関係	24
3.4	反応速度定数と水素流速，理論段相当高さと水素流速の関係	25
3.5	親水性充てん剤による触媒層の希しゃく効果	27
3.6	触媒層高の影響	28
3.7	酸素効果	28
3.8	耐久試験	29
4.	まとめ	30
第3章	高圧法による寿命試験	33
1.	はじめに	33
2.	実験	33
2.1	触媒	33
2.2	試験	33
2.3	分析法	33
2.4	装置	33
3.	結果	33
結語		35

緒 言

本報告書は、重水製造及びトリチウム除去の有力な方法として注目されている水-水素間水素同位体交換法における触媒開発に関する当所の研究成果を総括したものである。

当所の研究開発は1974年から開始され、1976年の原子力学会において、従来最高とされていた白金-活性炭触媒より1,000倍活性な触媒を見出したことを報告した。この研究に注目した動力炉・核燃料開発事業団は当所に研究を委託し、当所はこれを受けて1976年より1980年度までの4年間、触媒及び反応装置の実用化のための基礎研究を実施した。一方、新触媒の担体素材の製造元である昭光通商株式会社（元光興業株式会社）とは1979年より1981年までの3年間、共同研究契約を結び、触媒の高性能化と量産化を旨として研究開発を実施した。

本研究開発を契機として、民間及び大学においても活発な研究が実施され、国産重水炉原型炉「ふげん」に本触媒を用いるトリチウム除去の試験装置が世界で初めて附設され、試験が実行されるに至った。

本報告書が、我が国の今後の原子力開発に多少とも貢献できれば幸である。

(2)

水-水素間同位体交換触媒の開発

要 旨

重水製造及びトリチウム除去用として重要な水-水素間同位体交換反応新触媒を開発すべく閉鎖循環装置を試作し、常温、常圧下で触媒活性試験を実施した。その結果、触媒の高性能担体としては疎水性でかつ比表面積が大きいことが基本的に重要であることが分かった。この考え方に基いて、各種の無機及び有機多孔性材料を担体とする白金触媒を試作、検討した。その結果、スチレンジビルベンゼン共重合体、特に昭和電工株式会社が試作したショーデツクスを担体とする白金触媒の活性が最高であり、従来最良とされていた白金-活性炭のに比し、約1,000倍大きいことを見出した。

疎水性白金触媒の調製法

要 旨

疎水性担体上に白金を良く分散させるためには、塩化白金酸の溶媒として従来の水に代り、有機極性溶媒を用いる必要がある。そこでエチルアルコール、アセトン、n-ブチルアルコール及びiso-プロピルアルコールを用いて溶媒を選択した。その結果高分散型の疎水性白金触媒を調製するためには、少なくとも1ヵ月間室温で熟成した H_2PtCl_6 エチルアルコール溶液を用いることが実用的であることが分った。また、還元時に水蒸気、特に塩化水素を水素に添加すると担体上の白金粒子の結晶成長を抑えるのに効果的であることが分った。

水-水素系同位体交換触媒の劣化因子の検討

要 旨

本反応系用疎水性触媒 Porapak 類(スチレンジビルベンゼン多孔性共重合体担持白金触媒)の室温、大気圧下における触媒活性に対する液相中の陽、陰イオンの効果を確かめるため研究を実施した。 Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} と言ったイオンは、触媒活性に大きな影響を与えないことが分った。しかし、硝酸ナトリウムと炭酸ナトリウムは例外的に触媒の失活に大きな影響を与える。さらに、触媒活性は CO_2 処理により減少し、 O_2 処理により回復することを見出した。

成型触媒(北光型)の製造法

要 旨

100~200 μm の Pt-SDB ビーズ触媒は、小さすぎて向流型反応塔には充てんできない。そこで、このビーズ触媒を用いて直径が数 mm の活性化成型触媒を大量生産できる方法を検討した。その結果、最終的に本ビーズとポリプロピレン肉薄チューブとの混合物を不活性ふんい気中で後者が融け始めるまで加熱することにより、殆ど単粒子層の SDB ビーズをポリプロピレン表面上に固定することができた。次に得られた触媒の活性をビーズ触媒の活性と比較し、工業用触媒として利用できると判断し、“北光型”と名付けることにした。

触媒充てんカラムの性能試験

要 旨

内径がそれぞれ 2.7 cm 及び 1.7 cm の向流・併流兼用反応装置を試作し、水-水素交換反応触媒充てんカラムの性能試験を 30°C、大気圧下で実施した。用いた触媒は各種の北光型触媒、円筒型及び球型 Pt-SDB 触媒である。得られた結果は次の如くである。

1) 全カラム内のプレフラディングは水を均一に分散させるのに非常に効果的であり、これにより $7.6 \times 10^4 \text{ ml/hr} \cdot \text{m}^3$ (速度定数) の高いカラム効率が得られた。

2) 一般的には、向流カラムの方が水のホールドアップが大きいので、併流カラムより効率が低い。しかし、親水性粒子を局所的に固定した疎水性触媒(北光型)を用いると、向流から併流に切り換えても、カラム効率は殆ど低下しなかった。

3) 北光型触媒充てんカラムを親水充てん物で稀しやくしても必ずしも効果的でない。この点カナダのテヌロン型触媒と事情が異なる。

4) 向流法用触媒としては球型あるいは円筒型触媒は適当でない。北光型触媒は形の上でより適当である。

5) 2%以下の O_2 を反応系に導入すると、工業的に重要な効果のあることを認めた。

i) カラム効率は O_2 の濃度と共に、ほぼ比例的に増加する。

ii) O_2 濃度が一定であれば、 H_2 流速が大きいほど O_2 効果は増大する。

iii) 高活性な触媒の充てんカラムほど、 O_2 効果が大きい。

iv) 触媒充てんカラムの径が大きい方が O_2 効果が大きい。

6) 25日間の寿命試験を北光型触媒について実施した。その結果、反応の初期を除きカラム効率の低下は認められなかった。

高圧法による寿命試験

要 旨

まず、2% Pt-HD4-PP 成型触媒について50気圧までの加圧下で、併流型反応装置を用いて高圧活性試験を行った。その結果白金-活性炭触媒を用いた Becker 等の結果と全く異なり、触媒活性は圧力に殆ど依存しないことが分った。

次に 30°C、10気圧下での寿命試験を実施し、触媒は2ヵ月以上高活性を保つこと及び水素に約 0.2% の酸素を導入することにより、触媒活性は増加し、従って触媒の寿命が延びることが分った。

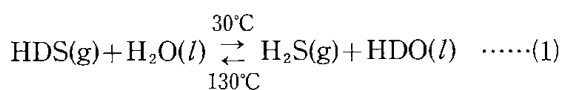
第1編 第1章

水-水素間同位体交換触媒の開発

佐藤俊夫, 大越純雄, 高橋富樹

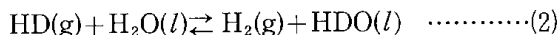
1. はじめに

現在, 天然水を直接原料とする工業的重水製造法として, 水-硫化水素間交換反応



を利用する方法がある。すなわち, 高温で重水素を硫化水素に抽出し, 低温で硫化水素から少量の水に逆抽出する“二重温度交換法”である。水-硫化水素二重温度交換法は米国で開発され, カナダで改良され重水製造を単一目的とするプロセスとして実用化され, GS(Girdler-Spevack)プロセスと呼ばれている。この方法は, 触媒なしで進行するので便利であるが, 硫化水素は猛毒であり, かつ腐食性がはげしく人口過密な我が国では, 環境保全上から考えても好ましくない。

これに代わる方法として, 水-水素間同位体交換反応



が注目されている。この方法は, 上記のような欠点を持たないだけでなく平衡的にも有利である。また, 本反応は重水中及び軽水中のトリチウム除去にも利用できる。この水-水素間交換反応は触媒を必要とするが, この触媒開発にこれまでに数多くの研究が行われたにも拘わらず進展しなかった。1972年カナダ¹⁾が, 続いて米国²⁾が水-水素間交換反応用触媒に関する特許を出願した。その内容は, 従来の親水性担体の代わりにポリテトラフロロエチレン(PTFE), ポリエチレン, ポリスチレンなどの疎水性担体を用いるか, PTFE コーティングで白金-炭素触媒を疎水化する触媒製造法である。これにより水-水素間同位体交換反応を行わせることが可能となったが, 実用化のためにはなお幅広い検討が必要であった。

そこで我々は, カナダ, 米国の特許を基に疎水化の処理をした多数の親水性多孔質粉体を, ある

いは疎水性の多孔質粉体を担体とする白金触媒を試作し, その触媒活性を比較し, この疎水性効果を確かめると共に, より高活性かつ長寿命の触媒を開発すべく研究を行った。その結果, カナダ型の被覆型触媒とは異なり, 多孔質疎水性担体に白金を担持することにより, 高活性な触媒を得ることができた。

2. 実験

2.1 試薬および担体

塩化白金酸-エチルアルコール溶液*は, 白金換算 5 g/dm³になるように調整した。塩化白金酸, エチルアルコールはキング化学特級品を用いた。

重水はメルク社製重水(99.75%)を用い, これを蒸留した天然水で希釈し 10 wt./vol.%に調整した。

担体用バイコールガラスはコーニング7930を粉砕, フルイ分けした後, 硝酸で洗い, 水洗後, 600°C酸素気流中で処理したものを用いた。シリカゲル, 活性炭は島津製作所製ガスクロマトグラフ(GC)用を, 活性アルミナはキング化学製 GC 用を用いた。カーボシープ B はスーペルコ社製, テフロン 914J は三井フロケミカル社製, ポラパックはウォターズ社製 GC 用を用いた。ショーデックスは光興業株式会社(現昭光通商株式会社)製試作品である。

無機担体の疎水化は, ヘキサメチルジシラザン(HMDS)の n-ヘキサン溶液を用いるトリメチルシリル化法により行った。

GC のキャリアーガス及び反応に使用した水素ガスは, 市販水素を日本純水素株式会社 LW-60SC 型装置で精製した超高純度水素を用いた。

2.2 触媒の製法

担体を 230~250°C の水素気流中で20時間処理した後, 塩化白金酸(H₂PtCl₆・6H₂O)-エチルアルコール溶液を計算量担体に加え, かきまぜながら約 60°C で風乾した後, 110°C で乾燥, 超高純度水素気流中

*疎水性担体を用いているため, 水溶液を担体に含浸させるのは困難であるため, 水溶液の代わりにエチルアルコールを用いた。

で 200~280°C で約 5 時間還元した。還元後水素を流しながら放冷し、反応管中の水素ガスを不活性ガスで置換してから、触媒を空気中に取り出しポリスチレン容器に保存した。

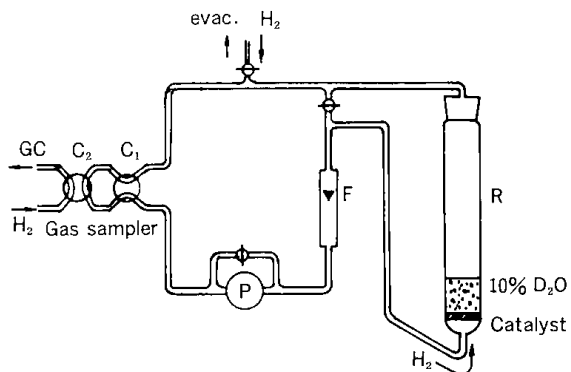


Fig. 1 Apparatus for catalytic activity test
 R : Reactor (I. D. 28mm, H 50cm) with glass filter of G2 type
 P : Pump, Iwaki AR 500, C₁, C₂ : Grease valve F : Flow meter

2・3 実験方法

活性試験装置を Fig. 1 に示した。装置は、ガラス製の噴流型閉鎖循環装置で反応系全容積は 340 cm³ である。触媒の白金濃度は通常 1% とし、活性に応じてその 0.05~3 g を使用した。反応温度は 22°C ± 2°C, 反応圧は 1 気圧である。重水としては 10 wt./vol.1% のものを 25 cm³ 使用した。水素循環速度は、交換反応速度が循環速度により影響されない 2 dm³/min 以上、通常 4 dm³/min 程度にした。

測定操作は、以下に述べるとおりである。すなわち、装置に触媒を入れ、排気後に脱気した 10wt./vol.% 重水 25 cm³ を入れ 1 気圧の超高純度水素を導入し、ポンプを動かして水素を循環させて反応を開始し、気相中の HD の濃度増加速度を測定した。これらの条件下での H₂ 中の HD の平衡モル分率 n_∞ は 0.0467 で D₂ の生成は無視できる。

2・4 分析方法

HD の分析には、著者らの開発⁴⁾したガスクロマトグラフ(GC)をオンラインで用いた。すなわち、水素中の重水素濃度が 5% 以下の場合、平衡時における HD への交換率は 97% 以上であるので、実際上 D₂ の生成を無視できる。したがって、このような条件下では、D₂ と HD を低温で分離する必要はなく、水素をキャリアガスとして用いて HD のみを検出すればよい。本法の特徴は 1) 従来法のように液体窒素温度のカラムを用いる必要がない。

2) 分析時間が 1 分以内、試料ガス中の酸素、窒素が無視できる時はキャリアガス流速を上げると 15 秒間隔の分析ができ、反応を追跡するのに便利である。3) 試料は 0.5~1 cm³ で反応系の容積に比し十分小さいので、試料管中のキャリアガスを排気する必要がないなどである。

ガスクロマトグラフとしては島津 GC-5A を用いた。分析条件は次の通りである。分離カラム：モレキュラーシーブ 13X, 60~80 メッシュ, 2 m × 4 mm φ, カラム温度：38°C, キャリヤガス流速：90°C, 試料管容積：1.3 cm³ である。

分析操作としては、測定時刻でポンプ P を止め、コック C₁ を閉じる。試料ガス 1 気圧 (1.3 cm³) を試料管に採取する。再びポンプを動かしてガスを循環させる。この操作でポンプの脈動による試料管への圧変動を押さえることができ、GC の試料量を一定にすることで再現性の良い分析ができた。次にコック C₂ を開き試料を GC に導入し HD ピークを記録する。ポンプの停止時間は約 2 秒間で反応時間に比し無視できる。測定結果の一例を Fig. 2 に示す。反応を続け平衡状態における HD のピーク高さを求める。この時の H₂ 中の HD のモル分率 n_∞ は 0.0467 (4.67%) であるので、時刻 T の HD のモル分率 n_t は、時刻 T の HD のピーク高さより求めることができる。

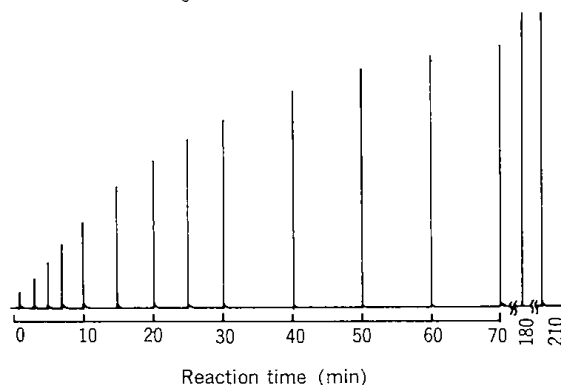


Fig. 2 Typical example of measurement of the reaction rate

Catalyst : 0.5% Pt-Teflon 914 J (particle size 1 mm) , 1g

2・5 触媒活性比較法

反応は Fig. 3 に示すように、触媒活性が測定中に変化する時以外は 1 次反応式に正確に従うので、その速度定数 k を Becker⁵⁾ の式にしたがって mol/hr の単位で表現できる。

$$k = \frac{1}{\left(\frac{1}{H} + \frac{\alpha}{h}\right)t} \ln \frac{n_{\infty} - n_t}{n_{\infty} - n_0} \dots \dots \dots (3)$$

(6)

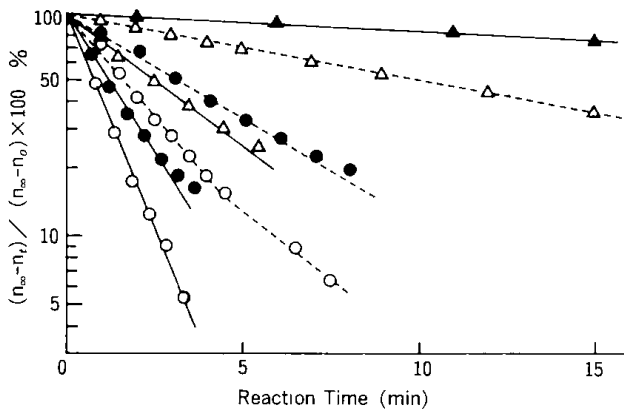


Fig. 3 Analysis of the reaction rate as the first order reaction

- : Shodex 104 149~177 μ m
0.2g
- : Shodex 103 100~150 μ m
0.2g
- : Porapak QS 149~177 μ m 0.2g
- : Porapak R // //
- △— : Porapak P // //
- △--- : Porapak S // //
- ▲— : Porapak T // //

ここに、 h と H は反応系の水素と水のモル数、 n_0 は原料水素中の HD モル分率であるが、本実験の条件では n_∞ に対し無視できる。 α は(2)式の平衡定数で、実験式⁶⁾

$$\log \alpha = 238/T - 0.200 \quad \dots\dots\dots(4)$$

で与えられる。ここに、 T は反応の絶対温度 K である。 $H=25/18$, $\alpha=4.02$, $h=(340-25)/(22.4 \times 10^3 \times 295/273)$ を代入し、また n_t が n_∞ の半値に達する時間を $t_{1/2}$ とすれば

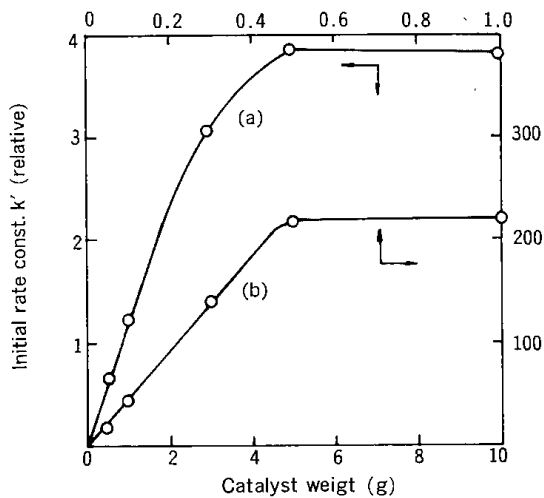


Fig. 4 Correlation between reaction rate k and catalyst weight.

- (a): 1% Pt-activated carbon (kureha beads) $\sim 0.6\text{mm}\phi$
- (b): 1% Pt-porapak Q, 149~177 μ m

$$k = 2.24 \times 10^{-3} / t_{1/2} \quad (\text{mol/hr}) \quad \dots\dots\dots(5)$$

となる。Fig. 4 に示したように、触媒量が適当であれば k は触媒量に比例するから、触媒活性を重量 W あたりまたは容量 V あたりに換算した量 k' または k'' で比較できる。

すなわち

$$k' = k/W \quad (\text{mol/hr}\cdot\text{g}) \quad \dots\dots\dots(6)$$

または、

$$k'' = k/V \quad (\text{mol/hr}\cdot\text{m}^3) \quad \dots\dots\dots(7)$$

である。本報告では、 k' で触媒活性を比較し、 $t_{1/2} = 110$ min のシラン処理多孔性ガラスの k' ($=1.22 \times 10^{-3}$ mol/hr \cdot g) を標準とする相対値で示した。

3. 結果と考察

各種白金担持触媒の反応開始後、2時間後の相対活性 k' を Table 1 に示す。No.1~No.3 のバイコール多孔性ガラスは、細孔分布(30~34Å)がきわめて均質な多孔性シリカ材料で、ほとんど透明であり吸湿性である。そのため、これを水中に入れると急速に水が均質な細孔内に浸入して行くのが肉眼で観測できる。また、その表面 OH 基をシラン処理しトリメチル化すると、数年たっても水が内部に全く浸入しないことを肉眼で確かめていた⁷⁾。そこで、シラン処理及び未処理担体の活性を比較した。その結果、疎水化することにより k が 200 倍増加した。

次に、シリカゲルについて同様の比較を行った。その結果、多孔性ガラスの場合ほど明瞭ではないが疎水化することにより数倍活性が増加した。活性アルミナは、シリカゲル程ではないが処理効果は認められた。活性アルミナの場合特徴的なことは、水中において次第に白金担持触媒の一部がコロイド状に崩壊し、時間とともに活性が増加する傾向があったことである。活性炭は、処理効果はなかった。活性炭の表面には微量の OH 基、カルボン酸の極性基の存在が知られている⁸⁾が、水蒸気吸着曲線⁹⁾から判断すると疎水性物質であると考えられ、処理効果がなかったと思われる。その点で同じ炭素材料で表面積も同程度であるが疎水性が強いと見られるカーボシーブの触媒活性はかなり良かった。

テフロン 914J を担体とする触媒(カナダ型)を試作したが、 k' はそれまでの最高となった。次にポラパック Q に着目した。これは、GC 用分離剤として市販されているスチレンジビニルベンゼン(以下 SDB

Table 1 Catalytic activities of various Pt catalysts

No	Carrier	maker	Reduction temp. (°C)	Particle size (μm)	Wt of cat. used (g)	Relative activity k'	Specific surface area S(m ² /g)	Specific activity (k/S)×10 ²
1	Vycor glass(treated)	Corning 7930	250	500~700	1	1.00**	87	1.14
2	" "	"	"	125 以下	1	2.20	87	2.52
3	" (untreated)	"	"	500~700	3	0.005	1154	0.0032
4	Silica gel (untreated)	Shimazu (for G.C.)	"	177~250	3	1.35	470	0.28
5	" (treated)	"	"	"	1	7.33	320	2.29
6	Activated alumina (untreated)	Kishida chemicals (for G.C.)	"	"	3	0.80	310	0.25
7	" (treated)	"	300	"	1	1.81	247	0.75
8	Activated carbon (untreated)	Shimazu (for G.C.)	380	"	1	2.59	1,000	0.25
9	" (treated)	"	"	"	1	1.85	1,000	0.19
10	Carbosieve B	Superco	300	"	1	5.02	1,000	0.50
11	Teflon 914J	Mitsui Fluoro chemicals	"	~1,000	1	9.93	0.4	2480
12	Porapak Q	Waters	200	149~177	0.1	170	634	26.8

*) Pt conc. of No11: 0.5Wt%

**) Absolute value: 1.22×10^3 mol/hr. g

Table 2 Catalytic activities of various Pt-SDB copolymers

Carrier		Particle size (μm)	Polarity	Relative activity k'			Relative specific activity k'/S			Specific surface area S(m ² /g)	
				0 (hr)	2 (hr)	22(hr)	0 (hr)	2 (hr)	22(hr)	担 体	触 媒
Porapak	N	149~177	M	390	390	240	0.93	0.93	0.57	416	420
"	P	"	S	—	230	150	—	1.49	0.97	162	154
"	P S	"	S	61.1	36.6	31.4	0.43	0.25	0.22	119	142
"	Q	"	S	240	160	170	0.39	0.26	0.27	639	622
"	Q S	"	S	610	460	330	0.99	0.74	0.53	565	618
"	R	"	—	170	190	170	0.28	0.32	0.28	598	603
"	S	"	M	150	55	2.1	0.29	0.11	0.004	519	516
"	T	"	L	22.9	14.9	6.5	0.24	0.15	0.065	97.5	97.4
Shodex	103	105~149	S	460	370	250	0.69	0.56	0.38	648	663
"	104	149~177	S	—	730	500	—	1.17	0.80	653	—
"	104	105~1594	S	—	1470	500	—	2.35	0.80	651	625

(8)

と略記)共重合体からなる多孔性ポリマービーズであり、水蒸気をメチルアルコール蒸気よりも早く流出し、GC ピークのテーリングも小さいことから多孔性で極性の小さい物質として知られている。触媒活性は、カナダ型新触媒より 17 倍大きい。しかし、比活性すなわち表面積当たりの活性を比較するとテフロン触媒が最も活性である。

最も活性の大きいポラパック Q と同じ SDB 共重合体に属するが、極性の異なる各種製品を担体とする 1 wt.% 白金触媒の活性を Table 2 に示した。ここで極性とは、メーカーが GC 用分離剤としての性能から定性的に公表している特性であり、極性が小さいほど一応疎水性が大きいと判断される。ショーデックスは、ポラパックと同じく SDB 共重合体に属するが、ゲルろ過クロマトグラフによる分子量分布測定用として開発されたもの¹⁰⁾であり、ショーデックス 103 は 10^3 まで 104 は 10^4 までの分子量の測定に適用される。この目的には、通常粒径 $10\mu\text{m}$ 程度のものが適当とされるが、ポラパック Q と同程度の粒径のものを試験する機会を得た。Table 2 に見るように多少不明の点もあるが、極性の一番大きいポラパック T の k' が最小である。中間極性のポラパック S の初期反応はかなり大きいですが、22 時間後には非常に小さくなった。ポラパック Q をシラン処理した QS の k' は、前者に比しかなり増加することがわかった。しかし、ポラパック P、シラン処理した PS は最も極性が小さいとされているが k' は小さい。これは、表面積が他の担体に比しかなり小さいことにもよるが、比活性も小さいのでそれだけが原因だけとは思われない。ショーデックス 103 は、ポラパック Q と同等品といわれているものであり、事実その表面積はポラパック Q のそれと同程度あり k' も大差ない。ショーデックス 104 は、無機、有機担体中最高の活性を示した。

以上の結果から代表的な担体としてショーデックス 104 を選び、その触媒活性の白金濃度依存性を測定した。結果を Fig. 5 に示す。本触媒の相対活性(相対速度定数)は白金担持量 3% で 2,400 に達し、テフロン触媒の 240 倍となった。また、容積あたりの速度定数 k'' をその k' と見かけ比容 $4.48\text{ cm}^3/\text{g}$ (粒径 $149\sim 177\mu\text{m}$) より求めると

$$k'' = 2,400 \times 1.22 \times 10^{-3} \times 10^6 / 4.48 = 65 \times 10^4 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3$$

となり、本触媒の活性(速度定数)が経済的に成立

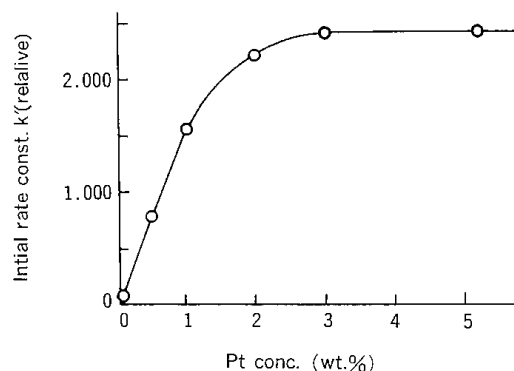


Fig. 5 Pt concentration dependency of the catalytic activity
Catalyst: Pt-Shodex104 ($105\sim 149\mu\text{m}$)

する最低速度定数 $2.5 \times 10^4 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3$ ¹¹⁾を大幅に上回っていることがわかった。

4. まとめ

水-水素交換反応用触媒担体としては、疎水性担体が無機担体に比し有効であることがわかった。担体としては、ポラパック QS、ショーデックス 104 のように表面積が大きく、かつ疎水性の多孔性スチレンジビニルベンゼン共重合体が優れていることが判明した。

参考文献

- 1) 特開昭第48-22898号, 特公昭第51-32800号
- 2) 特開昭第50-155492号
- 3) H. Purnell, "Gas Chromatography" John Wiley & Sons, Inc, N., London 237 (1962)
- 4) 特開昭第53-16319号
- 5) E. W. Becker, K. Bier, R. P. Hübener, R. W. Kessler, proc. 2nd Gneva Conf., 4, 543 (1958)
- 6) I. Kirschenbaum, H. C. Urey, "Physical Properties and Analysis of Heavy Water" McGraw-Hill Book Co., 42 (1951)
- 7) 佐藤, 三上, 日化第33秋季年会, 1H26 (1975)
- 8) B. G. Linsen, "Physical and Chemical Aspects of Adsorbent and Catalysts" Academic Press, London and N. Y. 455 (1970)
- 9) ヤング・クロウエル (高石, 古山訳), "ガスの物理吸着" 産業図書, 141 (1967)
- 10) 中村, 分析化学, 19, 1064 (1970)
- 11) 清水: 私信

第1編 第2章

疎水性白金触媒の調製法

大越純雄, 高橋富樹, 佐藤俊夫

1. はじめに

これまで、塩化白金酸の溶媒としてエチルアルコールを使用してきた。これは、アセトンのような低沸点の溶媒を用いると蒸発が早すぎて、塩化白金酸が担体に不均一につきやすいと判断したからであるが、この点を検討する必要がある。また、作りたての塩化白金酸-エチルアルコール溶液を使用した時、得られた触媒の活性は同じ溶液を長時間保存し、使用した場合に比し半分以下となった。そこで、この現象についても検討する必要があるが生じた。また、還元が余りに早く進行すると白金粒子が成長し良い触媒活性が得られないと考えられ、一方、塩化白金酸の水素還元反応で生成される塩化水素を水素ガス中に添加すれば、還元過程における白金粒子の結晶成長を抑え、結果として白金の良い分散が得られる可能性があると考えた。また、塩化白金酸は結晶水を含み潮解しやすいので、溶液中の水分の影響と、水素還元における水蒸気添加の効果が考えられる。本章では以上の点について検討した。

2. 試薬および実験方法

2.1 試薬

塩化白金酸、エチルアルコール、アセトン、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、塩酸はキシダ化学特級品を使用した。

担体としては、HD4 ビーズを用いた。これは、水-水素間同位体交換反応用担体として、光興業株式会社(現昭光通商株式会社)で試作されたスチレンジビニルベンゼン共重合体(SDB)からなる多孔性ポリマービーズである。

重水、水素ガスは第1章2.1で述べた通りである。

2.2 実験方法

活性測定装置は、第1章 Fig. 1 に示したものを、分析方法は第1章2.4、触媒活性比較は第

1章2.5に準じて行った。水素ガスへの塩化水素及び水蒸気の添加は、濃塩酸及び水を洗気びんに入れ、これに水素を通ずることにより行われた。なお、触媒の還元開始前に十分洗気びんを水素で置換しないと、混入する酸素のため還元層の先端が黒色となり、触媒が変質した。

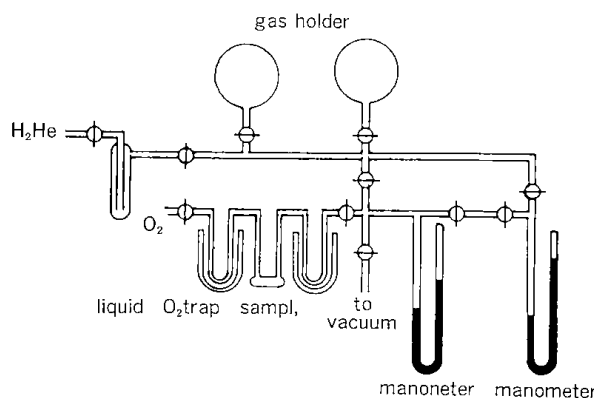
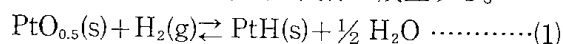


Fig. 1 Hydrogen titration apparatus

担体に担持された白金原子の内、表面に露出している原子の数を測定し白金の分散度を明らかにするため、水素滴定法を試みた。その装置を Fig. 1 に示す。本措置は、BET 法による表面積測定用ガス吸着装置と基本的には同一である。試料を常温で真空脱気した後、酸素を除々に導入し最終的に約1気圧の酸素で16時間処理した。その後常温で酸素を排気して水素を導入し、常温でその吸着量を測定した。水素吸着量と平衡圧より水素吸着等温線を求め、等温線を平衡圧0 mmHgに外そうし、その切片から平衡圧0 mmHgにおける水素吸着量を求め、これを水素滴定量とした。Wilson¹⁾によると、白金-アルミナなどの高分散型の白金触媒の場合には(1)式の化学当量関係が成立する。



すなわち、室温で十分に酸化された白金表面への水素分子の吸着数と、表面に露出する白金原子の数との間に、1:1の対応関係が成立する。本研

(10)

究においても(1)式を用いて結果を解析した。白金の分散度 D 、白金表面積 S 、白金の粒子径 \bar{d} ²⁾は次式により求めた。

$$D = \frac{a/22.4 \times 10^3}{W/M \times 10^2} = 0.871 \times \frac{a}{W} \dots\dots\dots(2)$$

a : 水素滴定により消費された水素量(cm^3/g)

W : 担持白金重量

M : 白金の原子量

$$S = 8.0 \times \frac{a}{22.4 \times 10^3} \times 6.02 \times 10^{23} (\text{\AA}^2/\text{g}) \\ = 2.15a (\text{m}^2/\text{g}) \dots\dots\dots(3)$$

8.0 : 表面にある1個の白金原子が占める表面積(\AA^2)²⁾

$$\bar{d} = 9.44/D \dots\dots\dots(4)$$

3. 結果と考察

3・1 塩化白金酸用有機溶媒の検討

塩化白金酸の溶媒としては、これまで経験的にエチルアルコールあるいはアセトンを使用してきたが、それらが最適という保障がない。そこで沸点、極性などを考慮して、*n*-ブチルアルコールと*iso*-プロピルアルコールを溶媒として用いることを検討した。標準試料としては、調整後1.5年経過した塩化白金酸-エチルアルコール溶液を用いた。これら溶液をHD4ビーズ(125~250 μm)に含浸、乾燥後230 $^{\circ}\text{C}$ 、20時間水素還元することにより得られた1 wt.%Pt-HD4ビーズについての結果をFig. 2に示す。*n*-ブチルアルコールの場合、溶液調整直後

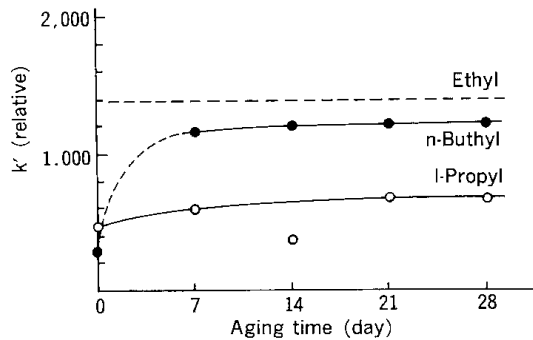
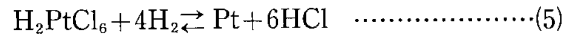


Fig. 2 Solvent effect on H_2PtCl_6 solution.

では活性が低く、7日間の熟成でエチルアルコールの場合に近づく。しかし、71日間熟成を続けてもエチルアルコールを上回ることはない。*iso*-プロピルアルコールの場合は最初から活性が低く、72日間熟成(室温)後も経時変化はほとんどない。したがって以下の検討では、エチルアルコールまたはアセトン溶媒として用いることとした。

3・2 エチルアルコール溶液およびアセトン溶液の熟成と触媒還元時における塩化水素効果

触媒調整のポイントは、白金を担体上に高度に分散させることにある。白金の還元が余りに早く進行すると、白金粒子が成長し、良い触媒活性が得られないと考えられる。塩化白金酸の水素還元反応は、



で示される。反応生成物であるHClを還元ガスの水素中に添加すれば、白金粒子の結晶成長を抑え高分散、高活性の触媒が得られる可能性がある。また、塩化白金酸溶液を用いた時の熟成が触媒活性に与える影響も検討した。

触媒製造法としては3・1に準じた。

Table 1 Aging effect of ethanol solution and HCl effect at the reduction

Exp. No.	Aging time (day)	Aging temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Reduction temp. ($^{\circ}\text{C}$)	HCl	k' (relative)
1	0	230	230	-	355
2	0	//	//	+	2683
3	1	//	255	-	2000
4	1	//	//	+	1719
5	6	300	//	-	2095
6	8	//	230	-	1692
7	22	230	230	+	3212

Catalyst: 1%Pt-HD4 (105-149 μm)

Reduction time: 20hr

Table 1に塩化白金酸-エチルアルコール溶液の熟成期間と、塩化水素添加の効果を示した。調整直後の溶液を用い水素ガスのみで還元した触媒の k' は低い(実験No.1)。しかし、水素ガス中に塩化水素を添加し還元すると高活性となり塩化水素の添加の効果が見られた(実験No.2)。1日経過した溶液を用いると、塩化水素を添加しなくても k' は2,000程度となった(No.3)。この場合は、熟成の効果と考えざるを得ない。一方、熟成1日の溶液を用いた場合、水素ガスに塩化水素を添加し還元してみたが、熟成の効果を上回らなかった(No.4)。22日間熟成(室温)した溶液を用いた場合、水素ガスに塩化水素を添加し還元すると、触媒の k' は3,000以上となり塩化水素の添加の効果加わった結果となった。

Table 2 Aging effect of acetone solution and HCl effect at the reduction

Exp. No.	Aging of carries		Reduction		Aging of soln. (day)	HCl	k' (relative)
	Temp. (°C)	Time (hr)	Temp. (°C)	Time (hr)			
1	230	20	230	3.3	0	-	140
2	300	20	"	3.5+20	0	-	228
3	"	"	"	3.5	0	+	2500
4	"	"	"	3.5+20	0	-	143
5	"	"	"	3.5	1	-	1048
6	"	"	"	3.5+21.5	1	-	1583
7	"	"	"	3.5	1	+	2418
8	"	"	"	3.5+21.5	1	-	1528

Catalyst: 1%Pt-HD4 (177~250 μ m)

塩化白金酸-アセトン溶液についての結果を Table 2 に示した。調整直後の溶液を用いて調整した触媒の k' は非常に低い (実験 No.1)。水素還元時間を 23.5 時間に延長しても (実験 No.2) 活性の増加にはあまり効果はない。しかし、塩化水素を添加しながら還元すると k' は増加する (実験 No.3)。塩化水素の添加を中止して引続き水素のみで還元を続けると k' は再び減少する (実験 No.4)。したがって、塩化水素の添加が活性維持に必要であることが判明した。1 日熟成後の溶液を用い同様の実験を行ったが (実験 No.5,6,7,8) この傾向は同じであった。

以上まとめると、エチルアルコール溶液及びアセトン溶液の何れの場合も、明らかに熟成の効果があり、水素ガスに塩化水素を添加し、還元した時は熟成の効果は 1 日程度では見られなかった。塩化水素を添加しない場合、エチルアルコール、アセトンの何れを溶媒として用いても、k' には著しい差はなかった。著者らは、扱いやすさからエチルアルコールを使用することとした。

3・3 エチルアルコール溶液の熟成と触媒還元時における水蒸気添加効果

塩化白金酸は結晶水(6H₂O)を含み、潮解しやすいので溶液中の水分の影響を検討した。また、水素ガス中に水蒸気を添加することにより、塩化水素と同様の効果があるかどうかを検討した。白金溶液は、Table 3 に示すとおり 3 種類ある。

Table 4 に結果を示した。結晶性の良い塩化白金酸を用いた調整直後の触媒活性は低い (実験 No.1, No.2)。10 日間室温で熟成した溶液では種類に関係なく k' は約 1,300 になる (実験 No.3, No.4)。14 日

Table 3 Preparation of Chloro-platinic acid solution

No.	Preparation
1	Dissolved partially deliquesced chloro-platinic acid into ethanol to get 1% solution.
2	Dissolved well crystallized chloro-platinic acid into water of 30cm ³ and after 3 days, diluted with ethanol to get 1% solution.
3	Dissolved well crystallized chloro-platinic acid directly into ethanol to get 1% solution.

Table 4 Aging effect of ethanol solution and H₂O effect at the reduction

Exp. No.	Soln. No.	Aging temp. (°C)	Aging time (day)	Water vapor	k' (relative)
1	2	R. T	0	-	745
2	3	"	0	-	575
3	2	"	10	-	1286
4	3	"	10	-	1286
5	2	35	14	-	1666
6	3	35	14	-	1294
7	2	35	14	+	2268
8	3	35	14	+	2315
9	1	R. T	12	-	1605

Catalyst: 1%Pt-HD4 (125~177 μ m)

Reduction: 230°C 20hr

Aging: 230°C 20hr

間 35°C で熟成すると溶液 No.2 の k' は増加するが、溶液 No.3 の k' は 10 日間熟成と同程度であった。これと同じ試料を水蒸気を添加した水素で還元すると、いずれの場合も k' が増大した (実験 No.7, 8)。潮解の進んだ塩化白金酸溶液 No.1 を用いた触

Table 5 Dispersion(D), surface area(S), particle size(d) and k' of Pt Carrier: HD4 (650m²/g)

Exp. No	Pt wt%	Solvent	HCl	Ads. amount of H ₂ (cm ³ /g)	D	S (m ² /g)	\bar{d} (Å)	k' (mol/hr. m ²)	k' /s (mol/hr. m ² /m ²)
1	1	Fresh Acetone	—	0.60	0.52	1.3	18	•0.15×10 ⁶	1.2×10 ⁴
2	1	Old Ethanol	—	1.18	1.03	2.5	9	11.84 //	7.4 //
3	2	//	—	2.07	0.90	4.5	10	3.62 //	8.0 //
4	3	//	—	1.84	0.54	4.0	17	(1.36 //)	(3.5 //)
5	4	//	—	1.96	0.43	4.2	22	3.24 //	7.7 //
6	3	//	+	2.82	0.87	6.1	11	3.4 //	5.4 //
7	3	//	+	2.49*)	(0.72)				
8	4	//	+	3.10	0.68	5.9	14	4.24 //	7.2 //
9	4	//	+	2.75*)	(0.60)				

*) Readsorption after H₂ titration

媒の k' はあらかじめ水 30 cm³ を加えて作った塩化白金酸溶液 No.2 と同程度で潮解した塩化白金酸を使用することは問題がなかった。結論として、水蒸気添加の効果は塩化水素と同様にあることが判明した。

3・4 白金の分散度と触媒活性

これまで、溶媒、熟成、塩化水素の添加、水蒸気添加などの触媒活性におよぼす影響を検討した。触媒活性は、担体上の白金の分散度に依存していると考えられる。この分散度を「水素滴定法」により求めた。Table 5 は、表面積 650 m²/g の Pt-HD4 ビーズについての結果を示す。No.1 は、調整直後の塩化白金酸-アセトン溶液を用いた結果である。触媒活性は低く、白金の分散度 D も低い。No.2~No.5 は、調整後 1 年以上経過した塩化白金酸-エチルアルコール溶液を用いた結果である。触媒活性 k' は、No.1 と比較して 1 桁以上、比活性 k'/S は 6 倍程度大きい。D は白金濃度の増加と共に減少し、白金表面積及び活性も白金濃度 2 wt% で頭打ちとなる。これは、白金濃度の増加とともに白金粒子径が増加することによるものである。No.6, No.7 は、水素還元の際して塩化水素を添加した場合の結果で、同じ白金濃度の No.4, No.5 とを比較すると明らかに D が増加しており塩化水素が白金粒子の成長を抑えていることがわかった。この事実は P.T.K.Baker³⁾により電子顕微鏡で確認されている。

4. まとめ

塩化白金酸の溶媒の種類、溶液の熟成、塩化水

素及び水蒸気添加、担体のエージング温度及び時間について検討した。その結果、塩化白金酸の溶媒はエチルアルコール、アセトンが同程度の活性を示したが、沸点など扱いやすさからエチルアルコールを溶液として用いるのが良いと判断される。塩化水素、水蒸気添加は調整直後の塩化白金酸溶液を用いた場合には効果がある。しかし、熟成した溶液には効果がなかったし、これらの添加物が接触反応中に触媒から脱離すると、触媒活性の低下を生ずる恐れがあり、また、塩化水素は腐食の原因となるので、できれば使用しない方が良い。

以上の結果から塩化白金酸用溶媒としてはエチルアルコールを用い、溶液を最低 1 ヶ月程度熟成させてから用いるのが実用的である。なお担体のエージングについては、これまで標準としてきた 230°C, 20 時間が妥当であった。

参考文献

- 1) Wilson, GR., Hall, W. K.: J. Catal., 24, 306 (1972)
- 2) 所 康生, 堀 和美, 榎 良 積, 内島俊社, 米田 幸夫, 日化誌, 12, 1646 (1979)
- 3) Baker, R. T. K.: CEP, Aprile, 97 (1977).

第1編 第3章

水-水素間同位体交換触媒の劣化因子の検討

大越純雄, 高橋富樹, 佐藤俊夫

1. はじめに

トリチウム除去, 重水製造用のための水-水素交換用触媒として, スチレンジビニルベンゼン共重合体を担体とする白金触媒が高活性であることはすでに述べた。しかし, 本触媒を実用化するためには触媒の寿命の問題がある。一般には, 触媒の失活は1)シンタリング, 2)触媒毒に起因するとされているが, 本触媒のように反応温度が常温付近の場合は, 熱的原因にもとづくシンタリングは失活の原因とは考えられない。したがって後者の触媒毒が問題となる。本章では代表例として, ポラパック QS に白金を担持した触媒を選び, 原料水中の不純物と装置及び配管などから溶出する可能性のある成分が触媒活性に及ぼす影響を調べると共に, 触媒の劣化防止対策を確立する目的で行った。

2. 試薬および装置

2.1 触媒

ポラパック QS(50~80 メッシュ)を第1章2.2に準じて調整した。

2.2 試薬

重水試料は, 第1章2.1に準じて $10\text{gD}_2\text{O}/100\text{cm}^3$ になるように調整した。活性劣化試験に用いる塩類溶液は, 上記と同濃度の重水溶液を調整し試料とした。海水試料としては, 札幌市近郊銭函海水浴場の海水をろ紙でろ過した天然海水を用いた。試薬は, すべて特級品を用いた。ガスクロマトグラフのキャリアーガス, および反応に用いる水素ガスとしては第1章2.1で述べた超高純度水素ガスを用いた。

2.3 反応装置および分析法

第1章2.3と同様噴流式閉鎖循環装置であるが, 1)全系をグリースレスとし, ガス試料採取導入機構も金属製とした。2)反応管の上下部にガラ

スフィルターを取付け100メッシュ以上の粉体触媒であれば, 確実に反応室内にとどまることができるようにした。また, 上部フィルターからあふれた水を反応系に戻すため, 循環ポンプを取付けた (Fig. 1)。3)装置の容積を 750cm^3 (第1章では 300cm^3) また試料重水を 35cm^3 (第1章では 25cm^3) とした。分析法及び触媒活性比較は, 第1章2.4, 同2.5に述べた通りである。

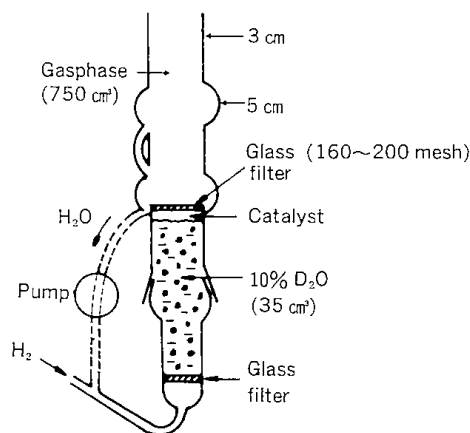


Fig. 1 Reaction tube of Reactor

3. 結果と考察

3.1 海水および金属イオンの効果

重水炉の重水中に蓄積されるトリチウムを除去するためには, 装置及び配管材料の溶出成分が触媒の劣化を誘起しないかどうかを検討しておく必要がある。また, 将来本法により重水を量産する場合, 原料水の水質及び重水素含有率は重水のコストを決める重要な因子となる。この点で海水を淡水化し, これを原料として重水を副生することは魅力あるプロセスである。このような見地から海水及び各種イオンの効果を測定した。その結果を Fig. 2 に示した。

天然海水 90%を含む試料を, 重水製造に用いることは考えられないが, この場合でも蒸留水の場合に比し3割程度の活性低下にとどまる。したが

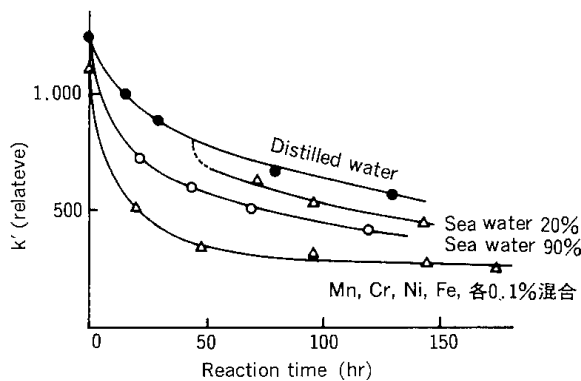


Fig. 2 Effect of sea water and mixtures of cations on the catalytic activity of 1% Pt-porapak QS

って、海水に含まれる程度の陽、陰イオンの影響はないといえる。

装置及び配管材料からの溶出成分の影響を検討した。ステンレス鋼の主成分 Fe, Ni, Cr, Mn について、極端な状態、すなわち各金属イオンを 0.1% (重量) とした場合の溶液について検討した。その効果は、海水よりも大きい、蒸留水の場合に比し、5 割程度の活性低下にとどまる。

次に Al, Co, Cu, Mg, K の各金属イオン単独の水溶液について検討した。その結果、それらの効果はいずれも小さく、特に選択的に触媒を失活するような成分は見出されなかった。

3・2 陰イオン効果

リン酸、硫酸、硝酸、炭酸の各ナトリウム塩溶液の効果を測定した。用いた試薬は、 NaH_2PO_4 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , Na_2CO_3 であり、結果を Fig. 3 に示す。リン酸塩、硫酸塩の効果は海水と同程度

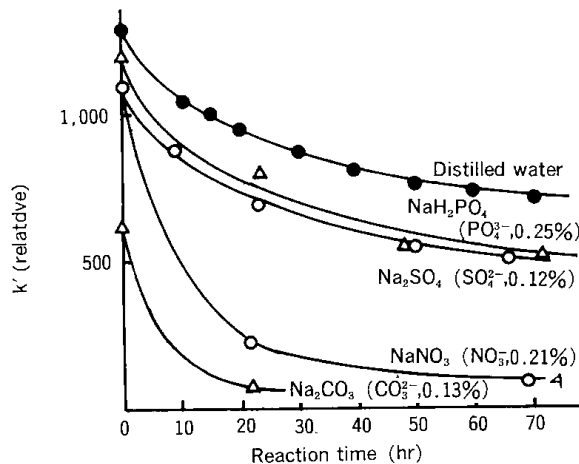
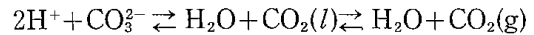


Fig. 3 Effect of anions on the catalytic activity of 1% Pt-porapak QS

であって小さい。しかし、硝酸塩、特に炭酸塩は触媒活性を著しく低下させる。

3・3 CO_2 の毒作用と酸素処理による賦活

前項における炭酸塩の著しい毒作用は、以下の反応



によりガス化した微量の CO_2 が触媒の活性点に吸着するためと推定した。さらに、 CO_2 は水の主な不純物であり、混入の恐れが十分あるので、 CO_2 による被毒効果を確認することにした。結果を Fig. 4 に示す。70 mmHg の CO_2 を混入する全圧 1 気圧の

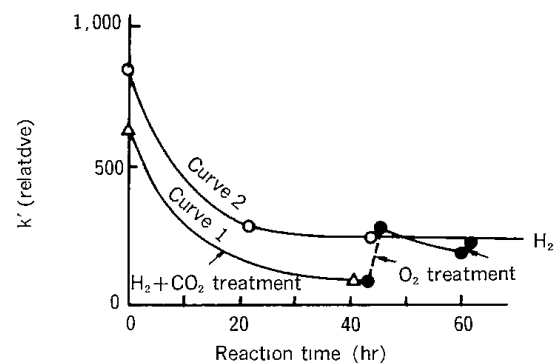


Fig. 4 Effect of CO_2 and O_2 treatment on the catalytic activity of 1% Pt-porapak QS. 50~80 mesh, 0.2g

H_2 ガスを重水の存在下で触媒と約 40 時間接触させた後、排気して純水素を反応系に導入し、交換活性を 2 回測定した (Curve 1)。その結果、 CO_2 を含まない場合の Curve 2 を下廻り、 CO_2 が触媒毒であることが明らかとなった。次に、水素を排気して 1 気圧の純酸素を導入し、110 分間触媒と接触させた。その結果、触媒活性は Curve 2 のレベルまで回復した。14 時間後再び同様の酸素処理を行ったが、その効果は 1 回目程大きくないことがわかった。Fig. 5 には CO_2 を含まぬ純水素と重水との交換活性がほぼ定常的になってから、前述と同様の操作で空気処理及び純酸素処理を試みた場合の結果を示した。これらの処理による活性化は一時的なものであり、時間がたつと定常活性に落ち着くことがわかる。以上の結果から、 CO_2 は触媒活性点に吸着して触媒を失活させるが、より吸着熱の大きい酸素分子の吸着で置換脱離し、吸着酸素は水素の導入により水に接触交換され、触媒活性は回復するものと推定される。

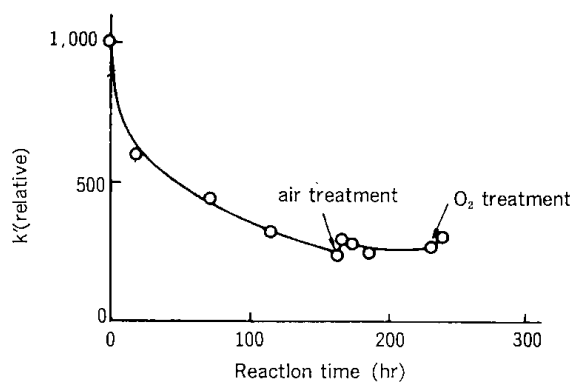


Fig. 5 Effect of air and O₂ treatment on the catalytic activity of 1% Pt-Porapak QS 50~80 mesh, 0.2g

4. まとめ

スチレンジビニルベンゼン共重合体白金担持触媒の室温、大気圧下における触媒活性に対する液相中の陽、陰イオンの効果を確かめた。その結果、Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺の大部分のイオンは、触媒活性に大きな影響を与えないことがわかった。しかし、硝酸ナトリウムと炭酸ナトリウムイオンは大きな影響を与える。さらに、触媒活性はCO₂により減少することが判明したが、O₂処理により回復することがわかった。

第2編 第1章

成型触媒(北光型)の製造

高橋富樹・大越純雄・佐藤俊夫

1. はじめに

トリチウム除去、重水製造を目的とする水-水素間同位体交換反応において、疎水性多孔質物質、特にポラパック Q、ショーデックス104などスチレンジビニルベンゼン共重合体(以下 SDB と略記)を担体とする白金触媒が高活性であることはすでに述べた(第1編第1章)。

しかし、これらは粒径 100~200 μm の粉体であるため工業的向流反応塔用触媒としては、細かすぎて実用困難である。すなわち、上から水、下から水素と向流接触させる向流法では吸収塔におけると同様、直径数 mm 以上の成型品が必要である。本触媒のもう一つの問題点は、従来の不均一系気相反応用触媒では、反応ガスは成型触媒を構成する触媒粒子間のすきまを通して、その中心部まで輸送され、従って触媒は内部まで十分利用されたのに対し、向流型反応塔を利用する交換反応用触媒の場合は水と直接接する成型品の表面層のみが有効と判断されるからである。そこで、この粉体触媒をエポキシ樹脂、あるいは粉末ポリスチレンをバインダーとして固めたり、粒状ポリスチレン上に固定するなど色々試みたが得られた触媒の活性は何れも小さかった。これらの経験を整理して、粉体をなるべく大量、しかも単層保持するためには、薄肉の熱可塑性高分子材料が適当と判断し、ポリプロピレンチューブ(PP)、ポリエチレンチューブ(PE)に着目し、成型を試みた。その結果、PP と粉体触媒を混合し、不活性ガス気流中で回転させながら加熱する簡単かつ量産の容易な成型法を開発した。また、PP に SDB 粉体をあらかじめ担持させ、塩化白金酸溶液を含浸させ低温気相還元する方法を開発した。本章では前者を高温気相還元法、後者を低温気相還元法と呼ぶことにする。

2. 実験

2・1 試薬および装置

塩化白金酸-エチルアルコール溶液は、白金換算 $1\text{g}/\text{dm}^3$ になるように調整した。塩化白金酸、エチルアルコールはキシダ化学特級品を用いた。

高温気相還元法に用いた HD4 ビーズ触媒は第1編第2章に準じ調整をした。低温気相還元法に用いた HD4 ビーズも同様である。

ポリプロピレンチューブ(PP)は、市販ストローを切断して用いた。

重水、水素ガスは第1編第1章2・1で述べた通りである。

活性測定装置は同第1章 Fig.1 に示したものを用い、分析方法は同第1章2・4に準じて行った。

2・2 触媒成型法

直径 4 mm、肉厚 0.1 mm の PP 中空管を約 5 mm の長さに切断し、これと Pt-HD4 ビーズ触媒とを重量比で 1 : 1.5 程度の割合で三角フラスコに入れ混合する。この三角フラスコをロータリーエバポレーターに取り付け約 45 度に傾け、HD4 ビーズ触媒と PP がよく混合するような回転数 10~100 rpm で回転させ、触媒の着火と、変質を防止するため不活性ガスを流しながら、マントルヒーターで加熱する(Fig.1)。回転による摩擦で HD4 ビーズ触媒は PP 上に静電的に附着するため、PP が相互

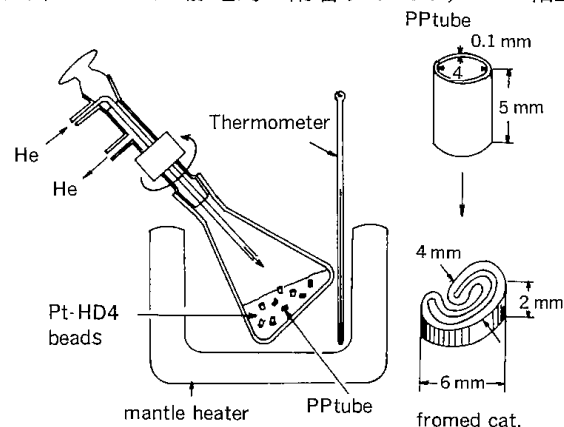


Fig. 1. Preparation of the catalyst of "Hokko" type

に直接接触し融着するのを防止できる。マントルヒーターに取り付けた温度計が約 180°C を示すと PP が変形し、軟化溶融を始め、HD4 ビーズ触媒が PP 表面に融着しはじめる。そのまま 210°C まで数分間加熱し、PP 中空管が Photo1 のように変形し PP 表面に HD4 ビーズ触媒が十分担持されたことを確認した後、加熱を中止、不活性ガスを流しながら室温まで放冷する。その後、内容物を取り出し HD4 ビーズ触媒と成型触媒をフルイ分けし、フルイ上の成型触媒に脱イオン水を吹きつけ、静電的に附着している HD4 ビーズ触媒を取りのぞく、成型触媒を 100°C 1 時間減圧乾燥し、保存する。以上は、高温気相還元触媒の成型法である。

低温気相還元触媒は、Pt-HD4 ビーズの代わりに HD4 ビーズを用い、まったく同じ方法で成型した。これに塩化白金酸溶液を含浸させ水素気流中 150°C 以下で還元した。

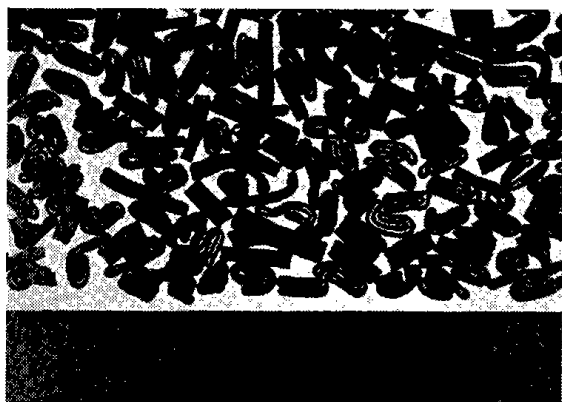


Photo 1. Shape of the catalyst of "Hokko" type

3. 結果と考察

3.1 高温気相還元触媒の成型

Photo1 に成型触媒の一例を示す。大きさは長さが約 4~6 mm、高さが約 2 mm である。Photo2 はその表面を拡大した写真である。Pt-HD4 ビーズ(直径 149~177 μm) が殆ど最密充てん的に単層 PP 上に担持されているのが分る。Photo3 はその断面写真であるがビーズが半分ほど PP 中に埋め込まれていることが分る。

Fig.2 に 1%Pt-HD4 ビーズの粒径を大きくした時のビーズ触媒の触媒活性、ビーズ触媒の PP 上の担持量及び成型触媒の活性を示した。粉体触媒担

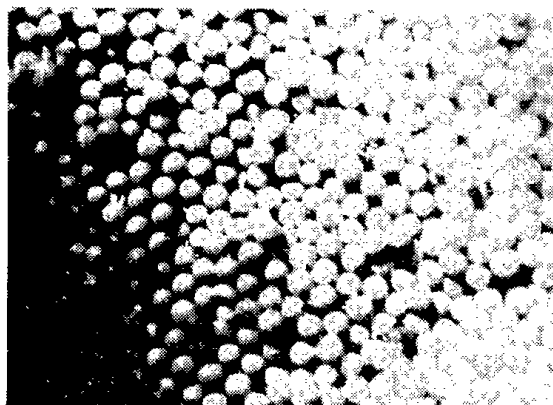


Photo 2. microscopic photograph of the catalyst surface.



Photo 3 Cross section of "Hokko" catalyst.

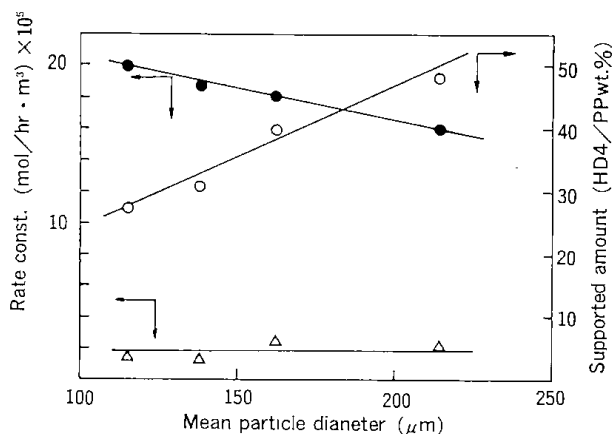


Fig. 2 Correlation between the supported amount of HD beads and the catalytic activity

○: supported amount

●: 1% Pt-HD4

△: 1% Pt-HD4-PP (Hokko)

Exchange reaction: at room temp. under 1 atm

(18)

持重量と粉体触媒の粒径間には次式が成立する。すなわち球状粉体触媒が中空管の両面に一層だけ最密充てん的に担持される時、中空管 1g 当りの粉体触媒担持重量 W は、

$$W = 2.24r\rho/d\rho'$$

r : 球状粉体の半径

ρ : 球状粉体の密度

d : 中空管の厚さ

ρ' : 中空管の密度

の式で表わされ、粉体触媒担持重量は粉体触媒の平均直径に比例して増加することが予想される。

105~125, 125~149, 149~177, 177~250 μm の粒径を持つ 4 種類の HD4 に白金を担持した粉体触媒を用いて、粒径と担持重量の関係を調べた。その結果、粒径が大きくなるにしたがい粉体触媒担持重量は、PP の重量当り約 30% から 50% まで直線的に増加した。粉体触媒粒径と触媒活性の関係は、粒径が大きくなるにつれ活性は直線的に減少した。従って、成型触媒の触媒活性はこの二つの効果が相殺された結果として、ビーズ粒径に関係なくほぼ一定となった。このことは、粒度分布の広い HD4 ビーズを成型触媒の原料として利用できることを示すもので、触媒の量産にとって有利となる。成型触媒の触媒活性は、粉体触媒に比し希しゃく効果のため当然低下し、粉体触媒の 1/10 程度となるが、PP 上担持重量から算出した成型触媒の触媒活性の計算値の 1/2~1/3 になる。これは、粉体触媒を PP 上に融着させる場合、粉体触媒の細孔中に PP が浸入し、半分程度が触媒としての機能を失ったためと考えられる。

3・2 低温気相還元法による成型触媒の製造

3・1 の成型触媒は 230°C、20 時間水素還元によって調製した粉体触媒を PP 上に融着したものである。しかし、この方法では粉体触媒の半分程度が PP に埋め込まれ、白金の無駄が生じる。粉体を PP 上に融着してから塩化白金酸を含浸させ、水素還元しようとする PP は 180°C 以上では軟化溶解するため、上記の還元方法は適用できない。このため PP の軟化点を考慮して、150°C 以下の低温の水素還元法を試みた。

HD4 ビーズ (125~250 μm) に、作りたての塩化白金酸-エチルアルコール溶液 (1% Pt) を含浸、真空乾燥した試料を 110°C で水素還元することを試みた。しかし、還元後の試料は黄色であり、還元は殆ど

進行していないと判断された。還元温度を 125°C に上げ、20 時間還元した。その結果得られた触媒の相対活性 k' は 430 と小さく、還元時間を 46 時間に延ばしても改善されなかった。次に、還元温度を 125°C に固定し、塩化水素を添加した水素による還元を行った。その結果 k' は還元時間 20 時間で 1,690, 46

Table 1 Low temperature reduction of formed catalysts.

0.17%Pt HD 4-PP Used 1% ethanol soln.			
Reducton temp. (°C)	Reduction time (hr)	Reduction gas	k'' (mel/hr.m ²)
125	20	H ₂	1.29 × 10 ⁴
"	46	"	1.33 × 10 ⁴
"	20	H ₂ +HCl	3.23 × 10 ⁴
"	46	"	3.33 × 10 ⁴
"	46	H ₂ +H ₂ O	1.57 × 10 ⁴
135	20	H ₂	0.79 × 10 ⁴
"	20	H ₂ +HCl	3.50 × 10 ⁴
"	20	H ₂ +H ₂ O	4.21 × 10 ⁴
150	20	H ₂	1.14 × 10 ⁴
"	20	H ₂ +HCl	2.83 × 10 ⁴
"	20	H ₂ +H ₂ O	1.14 × 10 ⁴
0.34%Pt HD 4-PP Used 2% ethanol soln.			
Reduction temp. (°C)	Reduction time (hr)	Reduction gas	k'' (mel/hr.m ²)
125	20	H ₂	3.42 × 10 ⁴
"	20	H ₂ +HCl	7.03 × 10 ⁴
"	20	H ₂ +H ₂ O	4.20 × 10 ⁴
150	20	H ₂	3.24 × 10 ⁴
"	20	H ₂ +HCl	7.72 × 10 ⁴
"	20	H ₂ +H ₂ O	6.12 × 10 ⁴

時間で 2,120 となり高温還元触媒 (230°C) と同等の活性を得た。

次に、この低温還元法を成型品に適用した。白金重量は成型品全重量 (PP を含む) に対して 0.17%, 0.34% に、すなわち成型品中のビーズに対して、それぞれ 1% と 2% になるように調製された触媒についての結果を Table 1 に示す。塩化水素、水蒸気を添加した水素ガスによる低温還元は有効であるが、水蒸気添加はばらつきが多く信頼性に乏しかった。この点塩化水素添加が有効であり、

塩化水素を添加しながら 125°C, 20時間の条件下で水素還元を行った結果 k'' が $7.7 \times 10^4 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3$ (Pt 濃度 0.34%) の高活性の触媒が得られた。

4. まとめ

100~200 μm の粉体触媒を、ポリプロピレンチューブ上に単層担持させることにより、向流反応塔に使用できるように成型することができた。

高温気相還元法による成型触媒の触媒活性は、PP による希しゃく効果と PP 中に埋め込まれたビ

ーズの部分が不活性となったため、元の粉体触媒の1/10程度の $1.8 \times 10^5 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3$ である。低温気相還元法による成型触媒の活性は $7.7 \times 10^4 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3$ であった。これらは、工業化に必要 $2.5 \times 10^4 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3$ をかなり上回っていた。

本研究は、当所と光興業株式会社(現昭光通商株式会社)の協力で行われた。そこで、本触媒を両者の頭文字をとって、北光型と名付け、以下の実験でその性能試験を行うこととした。

第2編 第2章

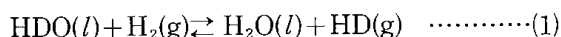
触媒充てんカラムの性能試験

高橋富樹・大越純雄・佐藤俊夫

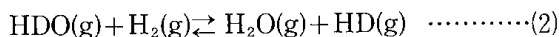
1. はじめに

前章で製造した北光型触媒について、水-水素間同位体交換反応用流通型(向流, 併流)装置を試作し, その性能を検討した。

すなわち, 水-水素間同位体交換反応



を2の素反応



に分けて考えると, (2)は気相化学交換反応で触媒が必要であり, これについてはすでに高活性な北光型触媒を開発した。しかし, 向流型充てん触媒層がその本来の性能を十分に発揮するためには, (3)の気液交換反応を十分速に行わせ, (2)が実際上全反応を律速するようにしなければならない。このため, 白金-テフロン触媒のような極めて疎水性の強い触媒の場合には, 親水性充てん剤を1:1でいどの割合で触媒層に混合し, 触媒活性の増加に努めている¹⁾。

このような問題を解決するため, 理化学研究所では(2)と(3)を分離した棚段式交換塔を開発し²⁾, また水を霧状化して(3)の反応を促進する工夫がなされている³⁾。しかし, このような方法では必然的に装置が複雑となり, 建設費が高む欠点がある。

本研究は, 装置的に最も単純な充てん塔の利点を生しつつ, 1)装置をスケールアップしても, また2)フラッシングの起こりやすい向流か法から, そのような心配のない併流法に切りかえても, 実際上触媒活性の低下しないような北光型触媒の開発をめざして実施した。

検討項目は, 1)向流法と併流法の特徴を明らかにする。2)触媒層に親水性充てん剤を混合し, 向流接触の効率化を計る。3)反応系に少量の酸素を導入し, その効果を測定する。4)寸法の異なる成型触媒を試作し, 活性を比較検討する。5)1ヵ月程度の寿命試験を行い, 実機設計用の基礎データ

一を集積する, などである。

2. 実験

2・1 触媒

2・1・1 北光型触媒

使用した触媒の調製法は次の通りである。

北光 No.1, No.3

第2編第1章3・1で述べた高温気相還元法で調製した。

北光 No.5

北光 No.3と同じで白金濃度を2倍とした。

北光 No.6

北光 No.5と同じでPPの長さを7mmとした。

北光 No.7

北光 No.5と同じでPP長さを3mmとした。見かけ比重が小さい。

北光 No.8

北光 No.5と同じであるが見かけ比重が小さい。

北光 No.10

PPと活性炭微粉末を混合し, フルイ分けすることにより, 活性炭(AC)を0.4%でいど被覆した親水性のPPを調製した。このPP-ACに230°C, 20時間, 超高純度水素で予めエージングを行ったHD4ビーズを担持し, 第2編第1章3・2で述べた低温気相還元法により調製した。

本触媒の特徴は, 疎水性のビーズ型触媒が親水性のPP上に融着していることである。従って, ビーズの隙間は水を保持できる。また, ACを被覆したため, HD4ビーズの担持量が従来の北光触媒より減少した。しかし, 機械的な強度の劣化はなかった。

北光 No.11, No.12

北光 No.10と比較するため, ACを含まぬ通常のPPにHD4ビーズを融着した。北光 No.10と同様低温気相還元法で調製した。

北光 No.13

白金濃度がやや小さい以外は、北光 No.10 と同様である。

北光 No.14

0.36wt%のグラファイトを被覆、親水化したPPを用い、高温気相還元法により調製した触媒。

北光 No.15

濃硫酸との反応によりスルホン化した親水性HD4 ビーズ S を HD4 ビーズと 1 : 2 の割合で混合し、これを PP 上に融着し低温気相還元法により調製した。固定された S と HD4 の割合は 1 : 2 ではなく、1 : 1000 程度であることが顕微鏡による観察で分った。

本触媒の特徴は、親水基が疎水性触媒上に局在していることである。なお、還元後の触媒はかなり有機臭を発した。これは、還元時にスルホン基の一部が水素化分解したことによるものと推定された。

北光 No.16

予め 900°C で 20 時間加熱した HD4 ビーズよりや

や大きめの活性アルミナと、2%Pt-HD4 ビーズ触媒を 1 : 2 の割合で混合し、これを PP 上に融着した。北光 No.15 の場合と同様、固定されたアルミナと HD4 ビーズの割合は 1 : 2 よりはるかに小さく、成型品 1 個あたり、アルミナの粉末が 5 ~ 6 個ていどであることが分った。

本触媒の特徴は北光 No.15 と同様、親水基が疎水性成型触媒上に局在していることである。

2・1・2 Kogel C および Kogel S

触媒の連続生産を考え、SDB 自体を成型し白金を担持させた触媒を調製した(光興業株式会社)。

Kogel C としては直径を 5 mm とし、高さをそれぞれ 3, 5, 7 mm の円筒型成型触媒である。

Kogel S は、直径 2~4 mm の分布を持つ球状成型触媒である。

Table 1 にこれら触媒の諸特性を示した。また、閉鎖循環型反応装置で測定した飽和水蒸気-水素系の室温における交換速度定数 k'' (mol/hr・m³) も示してある。

Table 1 Characteristics of catalysts

Name	Size of PP tube or catalyst (mm)	Material	Pt(wt%) (Formed cat.)	HD/PP (wt%)	Shape	Surface area (m ² /g)	Apparent density (g/cm ³)	Reduction Temp. (°C)	K'' × 10 ⁴ (mol/hr.m ³)
Hokko-No.1	5 × 4φ × 0.1	Shodex104-PP	0.226	29.2	Chromosome	—	0.200	230	—
" -No.3	5 × 4φ × 0.1	HD4-PP	0.31	45	"	73	0.207	"	12.0
" -No.5	5 × 4φ × 0.1	"	0.62	"	"	74	0.204	"	6.8
" -No.6	7 × 4φ × 0.1	"	0.62	"	"	80	0.207	"	6.8
" -No.7	3 × 4φ × 0.1	"	0.62	"	"	—	0.139	"	8.0
" -No.8	5 × 4φ × 0.1	"	0.62	"	"	—	0.145	"	8.4
" -No.10	"	HD4-PP-AC	0.371	28	"	—	0.203	125	8.30
" -No.11	"	HD4-PP	0.220	41	"	—	0.163	"	4.03
" -No.12	"	"	0.45	41	"	—	0.163	"	4.76
" -No.13	"	HD4-PP-AC	0.223	29.2	"	—	0.203	"	3.65
" -No.14	"	HD4-PP-Gr	0.604	43.4	"	—	0.188	230	7.21
" -No.15	"	HD4-PP-S	0.296	37.1	"	—	0.173	125	4.50
" -No.16	"	HD4-PP-Al ₂ O ₃	0.657	48.0	"	—	0.168	230	5.87
Kogel-C	3 × 5φ	—	0.5	—	Cylinder	—	0.209	230	3.84
" C	5 × 5φ	—	0.5	—	"	—	0.204	230	4.0
" C	7 × 5φ	—	0.5	—	"	—	0.198	230	3.6
" S	2~4	—	0.5	—	Sphere	—	0.259	230	3.0

K'' : Rate const. measured by closed circulation method at room temperature

HD4 : Styrene-divinyl benzen copolymer beads (125~250 μm)

PP : Polypropylene (Thickness 0.2 mm)

AC : Activated carbon powder (<20 μm)

S : Sulfonic HD4 beads (125~250 μm)

Cr : Graphite powder (<20 μm)

Al₂O₃ : Alumina powder (175~246 μm)

2・2 試薬

重水：閉鎖循環型反応装置では、蒸留水で希釈した 10 wt/vol% の重水を用いた。流通型反応装置の実験には、脱イオン水で希釈した 2 wt/vol% の重水 28 dm³ を水槽に入れ、これを循環し使用した。反応により重水濃度が約 1.6 wt/vol% まで低下した時、99.75% の重水を補給、混合して元の濃度レベルを保つようにして実験を続けた。

水素：閉鎖循環型反応の実験には、第 1 編第 1 章 2・1 で述べた超高純度水素を用いた。流通型反応装置の実験には市販のボンベ水素を、加圧下でモレキュラシーブ 5A と活性炭 1：1 の混合物 1 dm³ を通して精製したものを使用した。

2・3 分析方法

第 1 編第 1 章 2・4 と同一のガスクロマトグラフィーを用い、オンラインで行った。

2・4 反応装置および装置

触媒の基本性能を測定するために使用した閉鎖循環型反応装置は、第 1 編第 1 章 2・3 で示したものをを用いた。

流通型反応装置としては、(1)常圧向流、併流兼用反応装置 (大型反応装置、反応管直径 2.7 cm)、(2)常圧向流反応装置 (小型反応装置、反応管直径 1.7 cm)、(3)常圧併流反応装置 (小型反応装置、反応管直径 1.7 cm) を用いた。

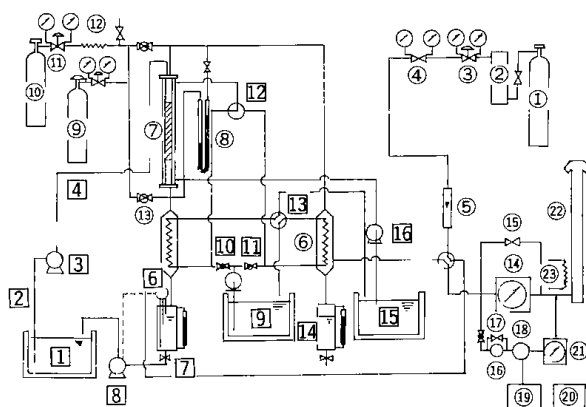


Fig. 1 Countercurrent-cocurrent reactor

I. Gas flow system

- ① H₂ cylinder, 6 m³ × 12,130 kg/cm²
- ② purifier, 1 dm³, SUS-304
- ③ Pressure regulator, Gauge, 250&150 kg/cm²
- ④ " " " 5 kg/cm²
- ⑤ Flow meter, Ono, SMK-2. 2~40 dm³/min
- ⑥ Preheater (or dehumidifier) SUS-304
- ⑦ Reactor, Pylex glass, 120 cmh × 2.7 cmφ
- ⑧ Manometer, 1,200 mmAq

- ⑨ N₂ cylinder 6 m³, 130 kg/cm²
 - ⑩ O₂ cylinder 6 m³, 130 kg/cm²
 - ⑪ Pressure regulator, Gauge, 250&5 kg/cm²
 - ⑫ Stop cock, SUS-304 1/4 B
 - ⑬ Four way cock, SUS-304, 10A, 3/8 B
 - ⑭ Gas meter, Shinagawa WT-10, 10 dm³/r, 50~3,000 dm³/hr
 - ⑮ Stop cock
 - ⑯ Membrane pump, Iwaki
 - ⑰ Flow regulator
 - ⑱ Automatic gas sampler, Shimazu
 - ⑲ Gaschromatograph, Shimazu
 - ⑳ Programmer, Shimazu
 - ㉑ Gas meter, WT-1, 1dm³/r 5~300 dm³/hr
 - ㉒ Chimney 5 mh × 5 cmφ
 - ㉓ Heater for protection agadnst freeze
- ### II. Liquid flow system
- 1 Thermostat for D₂O supply, Tomas, T-104, 30 dm³ 25~100 ± 0.1°C
 - 2 Teflon tube, 10 mmφ
 - 3 Flow variable pump, Fuji pump MC101-30, 40 w, 1~40 cm³/min
 - 4 Teflon tube, 2 mmφ
 - 5 Water trap, 1 dm³, SUS-304
 - 6 Level switch, Tateishi Elec. CO.61F-2, 100 V, 100 W
 - 7 Stop cock, 1/4 B SUS-304
 - 8 Water pump, Iwaki, QP-IFE, 15 W, 100 cm³/min
 - 9 Low temp. thermostat, Yamato BL-31, 28 dm³, 5 ± 0.05°C
 - 10, 11 Stop cock, BS 3/8 B
 - 12 Three way cock, BS 3/8 B
 - 13 Four way cock, BS 3/8 B
 - 14 Water trap, 1 dm³ SUS-304
 - 15 Thermostat, Yamato BKR-51, 70 dm³, 25~80 ± 0.05°C
 - 16 Circulation pump, Iwaki LP-60 100 V, 200 W, 50 dm³/min

Fig.1に、大型反応装置のフローシートを示した。①のボンベ水素は②の精製管を通り、③、④で減圧され、⑤の流量計を経て、⑥で予熱され、⑦の反応塔に下から入る。一方 30 ± 0.05°C に制御された①の重水は③のポンプで揚水され、⑦の反応塔の上部から自然落下し、水素と向流接触する。反応後の水は⑤のトラップに溜り一定のレベルに達すると、⑥のレベルスイッチと連動したポンプ⑧が作動し、自動的に①の重水水槽に戻り、繰り返して反応系に導入される。反応後の水素は⑥で除湿後二分され、その大部分は⑭のガスメーター(10 dm³/rev.)および ㉒の煙突 (冬期は凍結防止ヒータ㉓を加熱する) を通して大気中に放出される。また、

残りの 0.2~0.5 dm³/min の少量の水素は小型ポンプ⑬でオンラインの分析用ガスサンプラー⑭に強制送入され、1 dm³/rev のガスメータ⑮を通して排気系に導かれる。

併流実験を行う時は、⑬の 4 方コックを切り替えて水素を反応塔の上から下へと通すとともに、⑫、⑬のコックを切り替えて⑥の予熱器を冷却器に、また⑥の冷却器を予熱器として使用した。

何れの方法をとるにしても、重水の濃度は交換反応によって徐々に減少するので、これを監視する必要がある。そのため必要に応じ、大過剰の重水(約 8 cm³/min)と低流速の水素(通常 0.25 dm³/min)とを反応させて交換平衡に至らしめ、その時の水素中の HD 濃度を測定することにより、間接的に重水濃度を決定した。

小型反応装置も基本的には、大型装置と同様である。装置の仕様は次の通りである。

大型向流, 併流反応装置

反応温度	30±0.1°C
反応圧力	常圧
反応塔寸法	2.7 cmφ×120 cmh
触媒充てん量	2.7 cmφ×50 cmh, 286 cm ³
水素空筒速度	0~1 m/sec
水流量	1~40 cm ³ /min

小型向流, 併流反応装置

反応温度	25~30°C±0.1°C
反応圧力	常圧
反応塔寸法	1.7 cmφ×150cmh
触媒充てん量	1.7 cmφ×50 cmh, 113cm ³
水素空筒速度	0~1 m/sec
水流量	0~8 cm ³ /min

Fig.2 に、大型反応塔の構造を示す。反応塔は、水ジャケット付きのガラス製で内部が観察できるので便利である。通常は図示したように、層高 50 cm の触媒を充てんし、その上下には原料水素と予熱、混合を目的とした親水性充てん剤を充てんした。Fig.2(a), 及び Fig.2(b)は SiO₂-PP 及びラシヒリングを用いたのである。これらの上に Flooding Trigger として 3 mm 程度の細かい SiO₂-PP を充てんしてある。しかし、種々の実験を行った結果、触媒層上下の充てん剤としては 3 mm のデクソンパッキングが適当であり、またプレラディングを行うには、反応塔の上部から 300 cm³ 程度の重水をできるだけ早く内部に注ぎ込むのが単純で確実であることが分った。

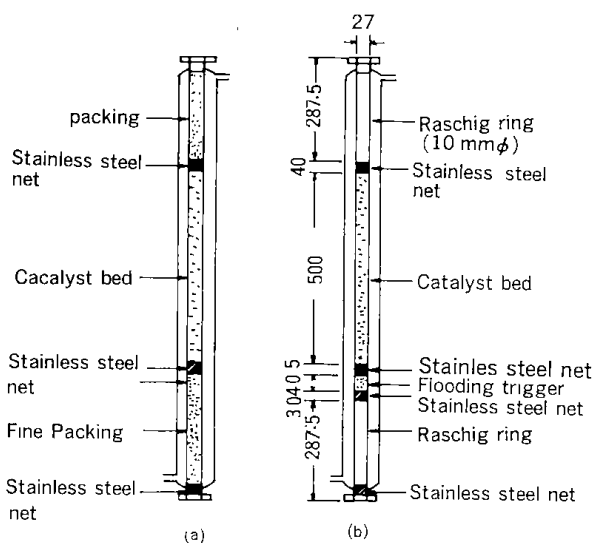


Fig. 2. Structure of reactors

2・5 反応速度解析法

向流型反応装置を用いた場合

理化学研究所の報告⁴⁾と同じ解析法によった。すなわち、反応速度定数 $K_c(\text{mol/hr}\cdot\text{m}^3)$, 理論段相当高さを $H_p(\text{m})$ とすれば、

$$K_c = \frac{\sigma}{(\alpha - \gamma)Z} \ln \frac{1 - (\gamma/\alpha)\eta}{1 - \eta} \quad \alpha \geq 1 \quad \dots\dots(4)$$

$$H_p = \frac{\sigma}{K_c(\alpha - \gamma)} \ln(\alpha/\gamma) \quad \dots\dots\dots(5)$$

で表現できる。ここに、

σ : l/A (mol/hr·m³)

l : 水素の流速(mol/hr)

A : 反応塔の断面積(m²)

α : (1)式の逆反応の平衡定数 (=分離係数)

γ : 水素の水に対する混合割合 (= l/L)

L : 水の流速(mol/hr)

Z : 触媒層の高さ(m)

η : 交換効率 = $(n_{\infty} - n_t)/(n_{\infty} - n_0)$

である。

併流型反応装置を用いた場合

初期条件が向流法と異なるのみであるので(4)及び(5)式を適用できる。

3. 結果と考察

3・1 プレラディング効果

Enright ら¹⁾によると、吸収塔の場合と同様反応塔の充てん物上に水を均一に分布させるためには、プレラディングの操作が必要である。先ず、この効果を確かめることとした。Fig.3 に北光No. 3を用いた結果を示す。なお以後特記しない限り、

反応温度は 30°C である。

まず, H_2 8.809 N dm³/min, $\gamma=0.887$ の条件下でプレフラッディングを行うことなしに, 水素と水を向流接触させた。その結果 Fig.3 に示すように, $\eta=81\%$ の結果を得た。反応を一晩中断し翌日再測定すると, $\eta=60\%$ に減し前日の値を再現しなかった。

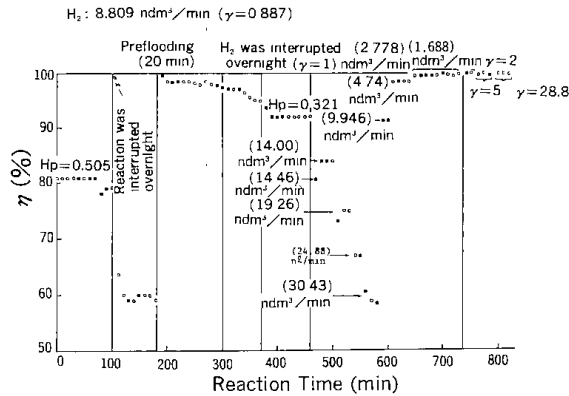


Fig. 3. Preflooding effect
Hokko No. 3 286 cm³ 50 cmh × 2.7 cm ϕ
Reaction temp. 30°C D₂O conc. 2 vol %

そこで, 水を 40 cm³/min, 水素を約 40 dm³/min と大幅に増してフラッディングを試みた。その結果, 触媒層の下部の SiO₂-PP 部からフラッディングが始まり, 約 20 分で水のレベルは塔頂に達した。その後 η を測定した結果, $\eta=100\%$, すなわち反応が殆ど平衡に達することが分った。その後 η は徐々に低下したが 400 分後に水素のみを中断し, 水を流し続けて翌日 η を測定した。その結果 η は約 92% の一定値におさまった。以後条件を変えて η を求める測定を行った。

肉眼観測によってもフラッディングの効果は明らかである。フラッディングを行わない時は, 水は明らかに一筋あるいは二筋の通路を作りガラス壁面に沿って急速に自然落下する。しかし, フラッディング後は充てん物はほぼ全面的に水を保持し, もはや水の通路は観測されない。プレフラッディングが, 触媒活性の増大と安定化に効果的であることが分ったので, 触媒充てん後必ずプレフラッディングを行って後水素を 0.2 dm³/min 程度の速度で少量流し, 水を水素空筒速度 0.3 m/sec, 水/水素混合比 1 に相当する量だけ一晩流し, その後触媒性能試験を実施することを規格化した。

3・2 HD 平衡濃度と水/水素比の関係

水-水素系における HD の平衡濃度は γ の関数で

ある。Fig.4 の理論曲線(Theo.)は, 水が水素に対して大過剰($1/\gamma=30$)の時の HD の濃度を 100 として $1/\gamma(=L/l)$ が減少した時の HD の平衡濃度 C_{∞} の減少割合を示す。これを実測と比較するため, 北光 No.3 を用い水素流速が十分小さい(0.0144 mol/min)条件下で水の流速を変えて HD 平衡濃度を実測した。その結果, 向流法では L/l を 30 から 1 ま

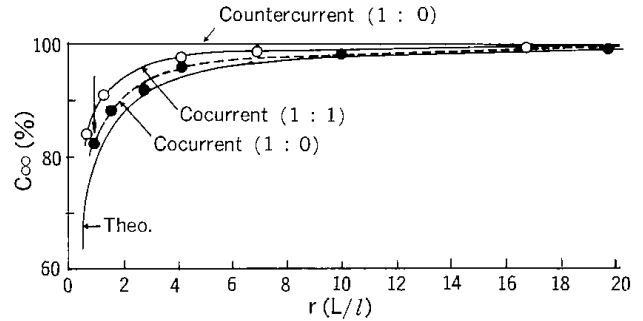


Fig. 4 Correlation between C_{∞} and L/l

Reaction temp. 30°C
D₂O Conc. 2 vol %
H₂ flow rate 0.0144 mol/min
(1 : 0) : Hokko No. 3 50 cmh × 2.7 cm ϕ
(1 : 1) : Hokko No. 3 : SiO₂-PP = 1 : 1
50 cmh × 2.7 cm ϕ

で下げても, Fig.4 の Counter-current(1:0)曲線に示すように C_{∞} は殆ど 100% と一定である。しかし $L/l=1$ を保ちながら併流に切りかえると, 水は追い出され C_{∞} は直ちに減少し, 矢印で示した一定値に近づく。併流法で測定した $C_{\infty} \sim L/l$ を点線で示した。この曲線は, 理論曲線をやや上廻っている。Cocurrent(1:1)曲線とは, 疎水性触媒北光 No. 3 と親水性充てん剤 SiO₂-PP を容量で 1 : 1 に混合したものを 50 cm の層高で充てんし, 併流法を用いて測定したものである。この曲線は, 北光 No. 3 単独(併流)の曲線を上廻っている。

以上の事実から向流法では, 併流法に比較して水のホールドアップがはるかに大きいことが示され, これが向流法の大きな特徴であることが明らかとなった。

3・3 交換効率と水素流速の関係

北光 No.3 の交換効率 η と水素流速 l との関係を図 5 に示す。但し $\gamma=1$ である。向流法の場合, 水素流速が 2 N dm³/min 以下では $\eta=100\%$, 即ち平衡値となり, 5 N dm³/min 以上では水素流速に比例的に η が減少する。併流法の η は, 全体的に向流法の η を下廻る。この差異は前項で述べた水のホールドアップに起因することは明らかである。

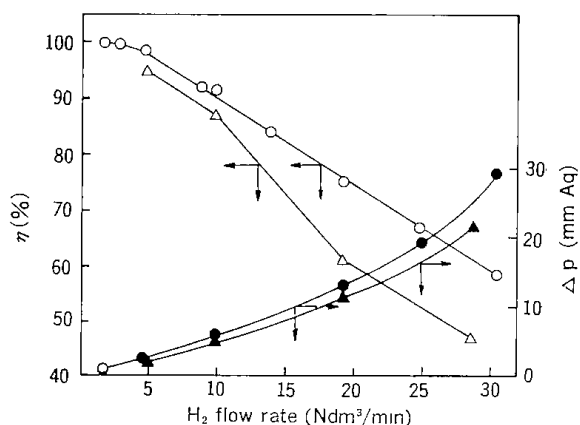


Fig. 5 $\eta \sim l$ and $l \sim \Delta p$
 ○ ● Contercurrent
 △ ▲ Cocurrent
 Hokko No. 3 50 cmh × 2.7 cm ϕ
 Reaction temp. 30°C
 D₂O conc. 2 vol % $\gamma = 1$

Fig.5には、反応塔の入口-出口間の圧力差 ΔP と l との関係も示してある。向流法の ΔP が併流法の値を上廻っており、向流法の水のホールドアップが大きいことを示している。

3・4 反応速度定数と水素流速, 理論段相当高さ と水素流速の関係

北光 No.3 の結果を(4), (5)式を用いて解析した結果を Fig.6 に示す。向流法の場合, Kc は F の増加と共にやや増加し, 7.6×10^4 mol/hr \cdot m³ の高い一定値に近づく。対応する H_p は 0 を通る直線となり, $F = 0.3$ m/sec で $H_p = 0.32$ m と低い。併流法の場合は, 当然これらを下廻る効率となる。

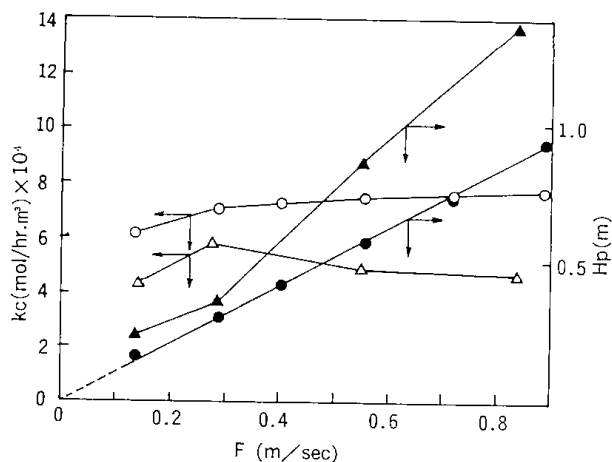


Fig. 6 $kc \sim F$ and $H_p \sim F$
 ○ ● Contercurrent
 △ ▲ Cocurrent
 Hokko No. 3 50 cmh × 2.7 cm ϕ
 Reaction temp. 30°C
 D₂O conc. 2 vol % $\gamma = 1$

北光 No.6 の結果を Fig.7 に示す。 Kc は F と共に増加する。これは、水のホールドアップが小さいためと推定された。そこで、北光 No.6 に SiO₂-PP を容量比で 1 : 1 の割合で混合したものについて検討した。その結果, Fig.7 に示すように Kc の F 依存性ははるかに小さくなった。しかし, その Kc は低流速で北光 No.6 単独の場合より大きくなるが, 高流速では単独の場合の Kc の半分以下となる。

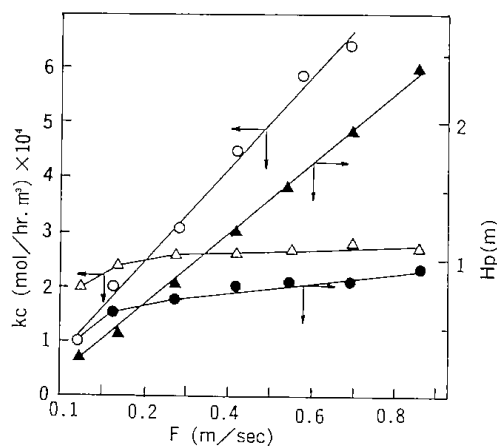


Fig. 7 $kc \sim F$ on Hokko No. 6
 ○ ● : Hokko No. 6
 △ ▲ : Hokko No. 6 : SiO₂-PP = 1 : 1
 50 cmh × 2.7 cm ϕ
 Reaction temp. 30°C, $\gamma = 1$

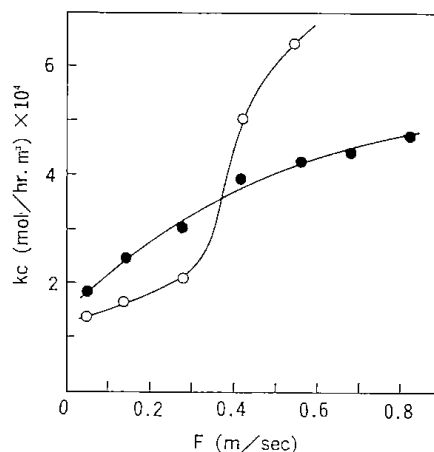


Fig. 8 $kc \sim F$ on Hokko NO. 8
 ○ : Hokko No. 8
 ● : Hokko No. 8 : SiO₂-PP = 2 : 1
 50 cmh × 2.7 cm ϕ
 Reaction temp. 30°C, $\gamma = 1$

Fig.8 に北光 No.8 の結果を示す。北光 No.8 単独の場合 $Kc \sim F$ 曲線は S 字型となる。この結果は F が小さい時, 水のホールドアップが小さく, F の増加により水のホールドアップが急激に増えたため

と推定した。このような異常現象は触媒の見かけ比重が小さいことと共にその形状が原因と考えられる。この触媒に $\text{SiO}_2\text{-PP}$ を 2 : 1 の容量比で混合すると上記の異常現象は消滅する。特に、低流速での触媒性能は改善される。

Fig.9 に北光 No.10 の K_c の F 効果と装置のスケール効果を示す。多少のばらつきはあるが、 K_c は F に依存せず、また塔径を 1.7 cm から 2.7 cm に拡大しても K_c の低下は極めて小さい。塔径 1.7 cm の

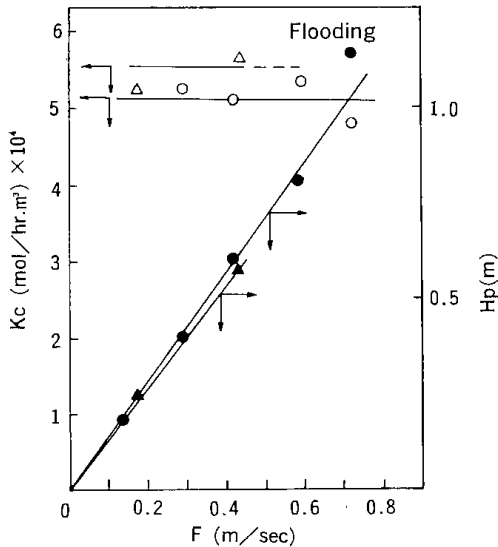


Fig. 9 Flow and scale effect on Hokko No. 10

○, ●: 2.7 cm ϕ
△, ▲: 1.7 cm ϕ

場合 $F=0.6$ m/sec 以上ではフラッディングを起こした。

Fig.10 に北光 No.14 に関する F とスケール効果を示した。本触媒は、高温還元された 2%HD4 比

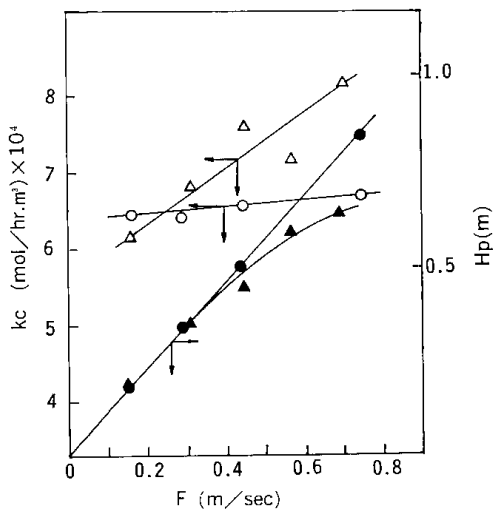


Fig. 10 Flow and scale effect on Hokko No. 14

○, ●: 2.7 cm ϕ
△, ▲: 1.7 cm ϕ

ーズをグラファイト被覆 PP 上に融着したものである。塔径 1.7 cm の充てん塔で、 F を 0.16 から 0.685 m/sec と増すと、 K_c は 6.18×10^4 から 8.18×10^4 mol/hr \cdot m 2 と増大した。次いで 2.7 cm の充てん塔で試験を行った。その結果、 K_c は F に僅かに依存するにとどまった。この場合、注目すべきことは北光 No.10 の場合と同様塔径を拡大しても触媒活性は 実際上低下しないことである。

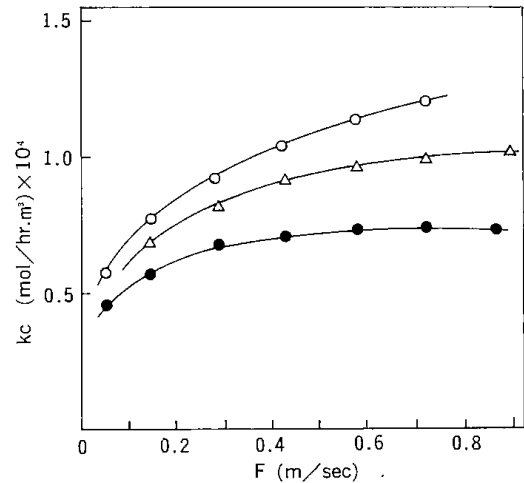


Fig. 11 $kc \sim F$ on 0.5% Pt-Kogel C

○ Kogel C 3 mmh \times 5 mm ϕ
● // 5 mmh \times //
△ // 7 mmh \times //
50 cmh \times 2.7 cm ϕ
Reaction temp. 30°C, $\gamma=1$

円筒型成型触媒 Kogel C の結果を Fig.11 に示す。径 3 mm の触媒が一番高活性であるが、7 mm の触媒の活性が 5 mm を上回っており、 K_c と触媒寸法の間接性は不明瞭である。本触媒は機械的強度に難点があり、一部が粉体となり混入している。粉体触媒の活性が成型触媒のよりはるかに高いことを考慮すれば、結果のばらつきはこの粉体の混入によるものかも知れない。しかし、 K_c の F 依存性は触媒活性が大きいほど大きく、水のホールドアップが不十分なことを示唆している。

球状成型触媒の Kogol S についての結果を Fig. 12 に示す。Kogel S の場合、 H_2 20N dm 3 /min ($F=0.58$ m/sec) で触媒の中間部からフラッディングが始まった。これは、Kogel S は直径 2~4 mm の球状成型品で寸法に分布があり、このため触媒層に、たまたま不均一に充てんされた小直径の成型品の密な部分からフラッディングが誘発されたと推定される。

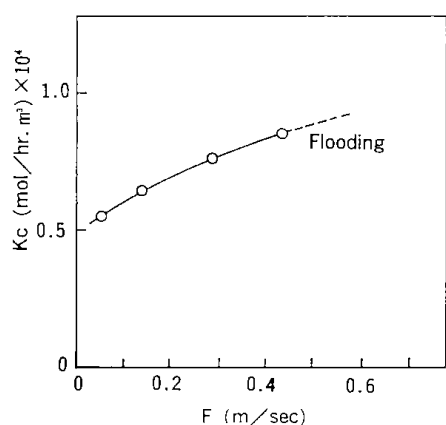


Fig. 12 $k_c \sim F$ on 0.5% Pt-Kogel S

3.5 親水性充てん剤による触媒層の希しゃく効果

Enright ら¹⁾は、テフロン型疎水性触媒を親水性充てん剤で1:1程度に希しゃくすると交換効率はむしろ増加することを認めた。

北光 No.3について、この効果を確かめる実験を行った。すなわち、北光No.3をこれとほぼ同型のSiO₂-PPで1:1(容量)で希しゃく混合したものを50 cmの高さに充てんし、プレフラッディング処理をしてから、一時反応を中断、2週間後に η を測定した。その結果、 $\eta=70\%$ を得た(Fig.13)。し

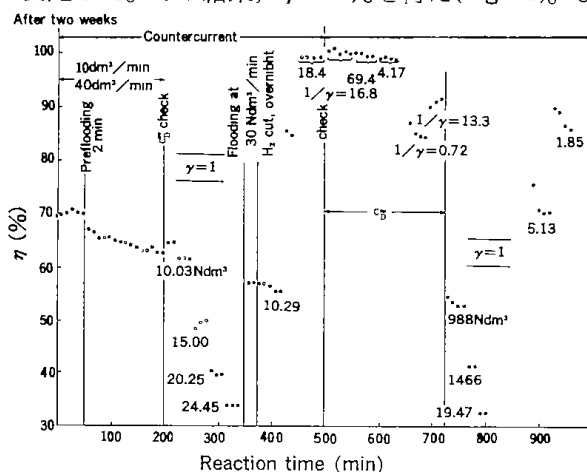


Fig. 13 Flooding effect on mixed catalyst bed
Hokko No. 3: SiO₂=1:1
50 cmh × 2.7 cm ϕ
Reaction temp. 30°C

かし、Enrightらによると少なくともテフロン触媒の場合、反応を10秒以上中断すると η は低下し、再度フラッディングをする必要がある。本実験でも再度フラッディング処理を2分間行った。その結果は、逆効果で η はむしろ低下し61.1%で落ち着いた。その後 $\eta \sim F$ の関係を求めたが、H₂ 30N dm³/min, $\gamma=1$ では、フラッディングが起り測定不能となった。そこで、H₂の供給を中断して一晩放

置し、翌日、向流法による測定を再開し、終了後、併流法に切り替えて結果を比較検討した。

本反応系についての $\eta \sim l$ と $\Delta P \sim l$ の関係をFig. 14に、またその解析結果をFig.15に示す。Fig.15には、比較のため希しゃくしない場合の結果(Fig. 6)も示してある。向流法の結果を比較すると、半分

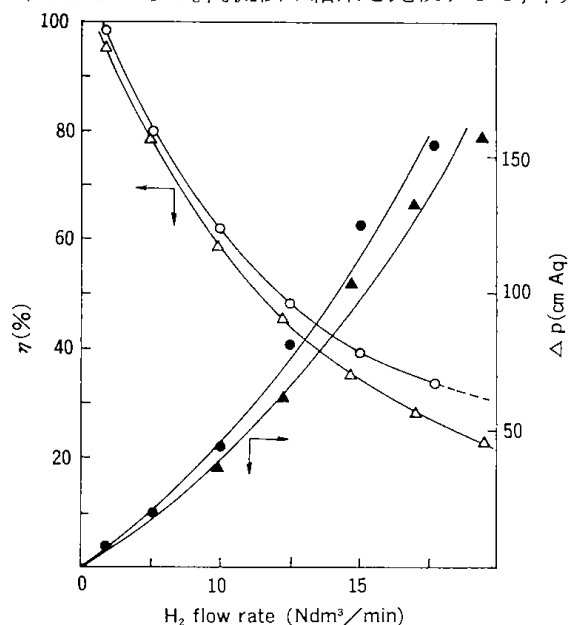


Fig. 14 $\eta \sim l$ and $\Delta p \sim l$

○ ● Countercurrent
△ ▲ Cocurrent
Hokko No. 3: SiO₂-PP=1:1
50 cmh × 2.7 cm ϕ
Reaction temp. 30°C
D₂O conc. 2 vol.%
 $\gamma=1$

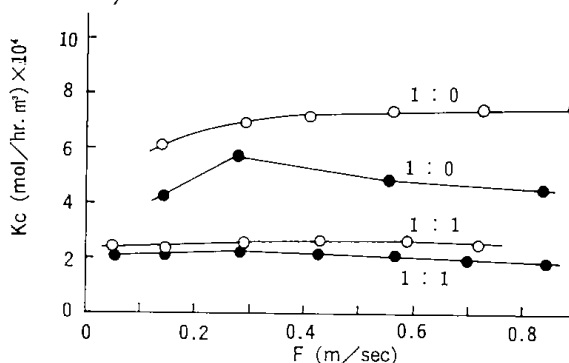


Fig. 15 $k_c \sim F$ and mixing effect

○ Countercurrent
● Cocurrent
Hokko No. 3
Reaction temp. 30°C
D₂O conc. 2 vol.%
 $\gamma=1$

に希しゃくした触媒の交換効率はカナダの結果と異なり増大せず、逆に希しゃく前の半分以下に低下したことが分る。また希しゃくした場合、向流

法と併流法で求めた K_c は、希しゃくしない場合ほどの差はないことが示された。

以上の結果から、向流法における北光 No.3 はそれ自身水のホールドアップが大きく (Fig.4)、親水性充てん剤で希しゃくしなくても十分その性能が発揮され、希しゃくすると水が過大にホールドアップされ、性能が単純希しゃくの場合より低下することが分った。この点で、テフロン型触媒の場合とは大きく異なることが明らかとなった。

この結果から水のホールドアップの大きい希しゃく触媒層の K_c は、 γ によってさほど変わらないことが予想された。Fig.16 に実験結果を示す。水流速を $40\text{ cm}^3/\text{min}$ に固定し、水素流速を大幅に変えた場合の結果である。予想通り、モル比で水素量の 2~10倍 ($1/\gamma=0.5\sim0.1$) の水を流しても、 K_c は大きく変わらない。

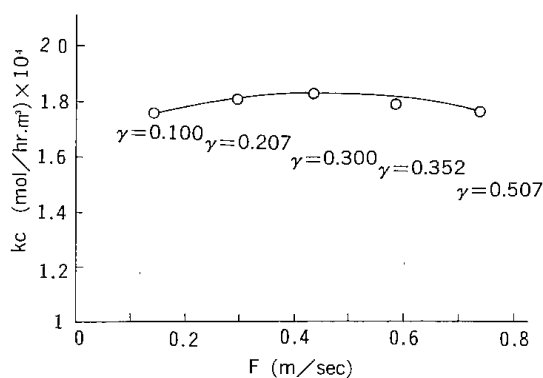


Fig. 16 $\gamma \sim K_c$
 Countercurrent, Reaction Temp.: 30°C
 Hokko No. 3: $\text{SiO}_2\text{-PP} = 1:1$
 $50\text{ cmh} \times 2.7\text{ cm}\phi$
 $\text{H}_2\text{O}: 133\text{ mol/hr. (40 ml/min)}$

3・6 触媒層高の影響

Fig.17 に触媒層高を 15, 25, 50 cm と変えた場合の K_c 及び H_p を示す。15, 25 cm での K_c は 50 cm での K_c を大幅に下回り、また 15 cm での K_c が 25 cm での K_c をやや上回る結果を得た。この結果から以下の触媒性能の比較には、層高を 50 cm に固定することとした。

3・7 酸素効果

常圧併流法 (小型) による北光 No.1 の結果を Fig. 18 に示した。酸素を飽和 (O_2 濃度 0.031%) した 2 wt/vol% 重水と水素とを反応させると、HD へ転化率は初期の 44% から 80 時間後では 27% に低下する。反応 80 時間後に水素に対して 0.53% の酸素を導入した。触媒活性は、直ちに上昇し転化率 33%

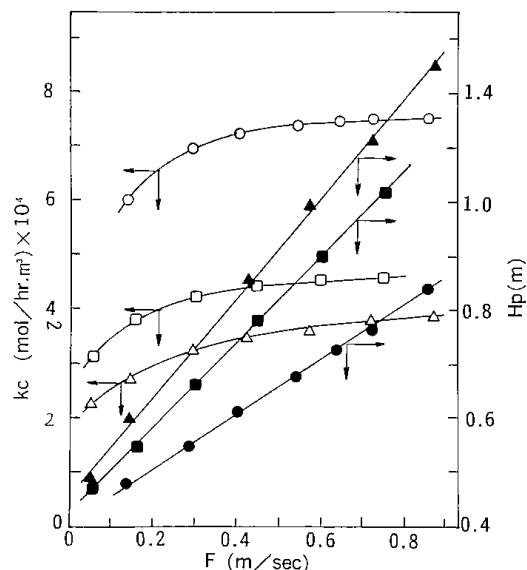


Fig. 17 Dependency of catalyst bed height on K_c an H_p

○ ● 50 cm h
 △ ▲ 25 cm h
 □ ■ 15 cm h
 Hokko No. 3
 $2.7\text{ cm}\phi$
 Reaction temp, 30°C , $\gamma = 1$

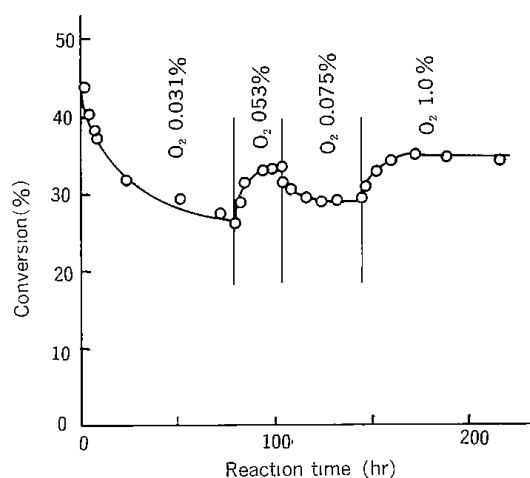


Fig. 18 Effect of O_2 the catalytic activity Catalyst

$\text{H}_2: 100\text{ cm}^3/\text{min}$
 $\text{D}_2\text{O}: 1\text{ cm}^3/\text{min}$
 Hokko No. 1 0.5 g
 Reaction temp.: 25°C

で定常状態となった。次に酸素濃度を 0.075% まで下げた。触媒活性は低下したが酸素を導入しない場合より高いレベルで定常的になった。次に、1% の酸素を導入した。触媒活性は、0.53% 酸素導入時を上回り転化率 35% で定常的となり初期活性の 75% まで回復した。Fig.19 には、酸素濃度と触媒活性の関係を示した。その結果、これらの間には

明らかに相関性があり, 1%程度の酸素導入が触媒活性の回復と安定化に効果のあることが分った。

次に, 常圧向流法による酸素効果を示す。Fig.20に層高 25 cm の北光 No.3 について, $\gamma=1$, $F=$

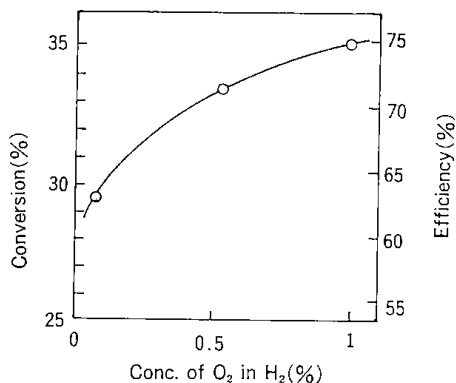


Fig. 19. Correlation between O_2 concentration and the catalytic activity

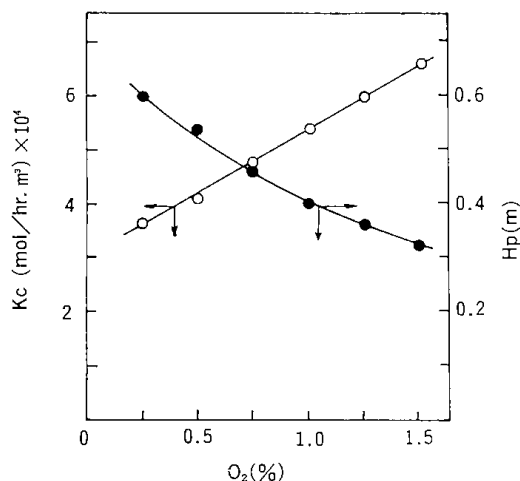


Fig. 20 O_2 effect on k_c and H_p of Hokko No. 3
Hokko No.3 25 cmh \times 2.7 cm ϕ
Reaction temp, 30°C, $\gamma=1$
 $F=0.285$ m/sec

0.285 m/sec(約 10 dm³/min)の条件下での O_2 導入効果を示す。すなわち, H_2 に対し 0.25~1.5%の O_2 を定常的に導入して交換効率を求めた結果, K_c は O_2 濃度と共に直線的に増加し, 1%の O_2 の導入により K_c は約 1.8 倍となることが分った。

北光 No.5の結果を Fig.21 に示す。同じ反応条件下で H_2 に対し 1%の O_2 を添加すると, K_c は明らかに F と共に増大し 0.6 m/sec 以上の高流速で一定値に近づく。この結果は, O_2 を導入すると反応速度が増加し, $\gamma=1$ であることから, 低流速では水蒸気-水の交換反応速度が, 水素-水蒸気の化学交換速度に比し相対的に小さくなったためと推定される。

Fig.22 に北光 No.10 の O_2 効果とそのスケール効

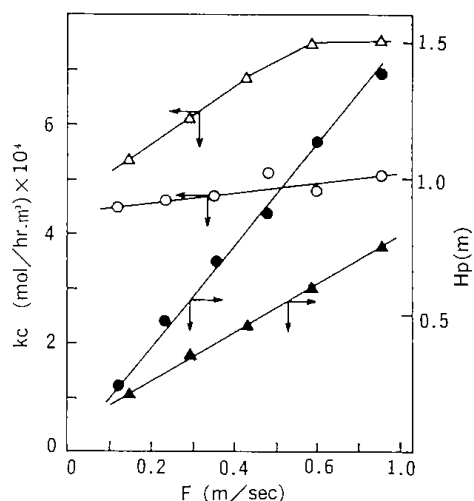


Fig. 21 k_c and H_p of Hokko No. 5
○ ● O_2 0%
△ ▲ O_2 1%
Hokko No. 5
50 cmh \times 2.7 mm ϕ
Reaction temp, 30°C, $\gamma=1$

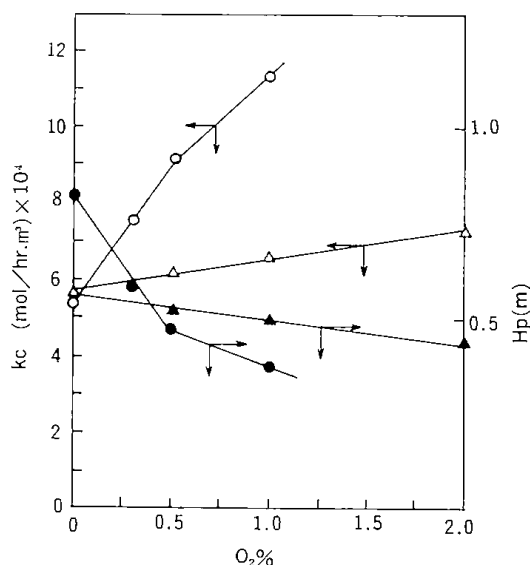


Fig. 22 O_2 and scale effect on Hokko No. 10
○ ● 2.7 cm ϕ $F: 0.580$ m/sec
△ ▲ 1.7 cm ϕ $F: 0.462$ m/sec

果を示す。 F が若干異なるが, 管径 2.7 cm の場合 1.7 cm に比し, K_c の O_2 濃度依存性ははるかに大きく, H_2 に対し 1%の O_2 を添加することにより, K_c は 2 倍以上になる。これに対応して H_p は 0.82 から 0.83 m に減少する。1.7 cm の場合は 2%の O_2 を添加しても, K_c は 3 割弱増加するにとどまる。

3・8 耐久試験

以上の結果を基に夜間の無人運転を含む連続実験を行った。

Fig. 23 に北光 No. 3 の結果を示した。試験開始

(30)

後60時間で Kc はほぼ一定になる。ここで O₂ を 1% 導入すると、Kc は約 $4 \times 10^4 \text{ mol/hr}\cdot\text{m}^3$ まで増加した。排気水素中の水凝縮のトラブルのため一時 O₂ を中断し、排気系を整備して試験を再開したが、

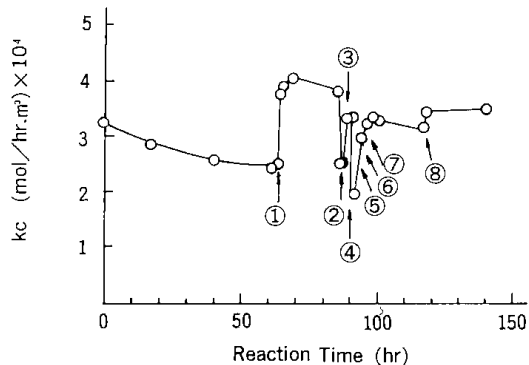


Fig. 23 O₂, preflooding and D₂O cut effects
Hokko No. 3
25 cmh × 2.7 cmφ
Reaction temp, 30°C, γ = 1
F = 0.29 m/sec
① : O₂ 1% ② : O₂ Cut
③ : O₂ 1% ④ : Flooding 5 min
⑤ : D₂O Cut 5 min ⑥ : D₂O Cut 20 min
⑦ : D₂O Cut 20 min ⑧ : D₂O Cut 40 min

Kc は元の値に戻らなかった。そこで、フラッディングを 5 分行ったが、逆効果で Kc は減少した。水が多過ぎたものと判断して、水の供給を中断して水素を併流で流す。Kc は徐々に回復し定常的となった。以上の結果から親水性充てん剤なしの場合でも過剰な水のホールドアップは Kc に悪影響のあることが分った。

親水性充てん剤を充てんした例として、北光 No. 8 と SiO₂-PP とを 2 : 1 に混合した触媒の結果を Fig. 24 に示す。実線は Kc を、点線は Hp である。

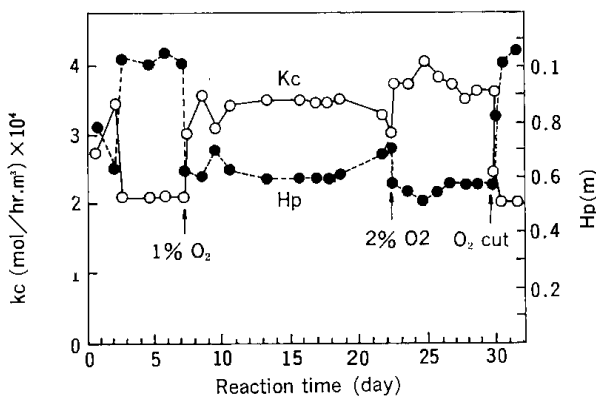


Fig. 24 Life test
Hokko No. 8 : SiO₂-PP = 2 : 1
50 cmh × 2.7 cmφ
Reaction temp : 30°C, γ = 1
F : 0.29 m/sec

約 3 日後に触媒活性は定常的となる。7 日目に 1% の O₂ を導入した。Kc は $2.1 \times 10^4 \text{ mol/hr}\cdot\text{m}^3$ から平均 $3.4 \times 10^4 \text{ mol/hr}\cdot\text{m}^3$ まで増加し定常的となる。22 日目に、O₂ 濃度を 2% に増すと Kc は更に増加して一定となる。対応する Hp は 0.58 m である。29 日目に O₂ を遮断すると Kc は殆んど初期定常活性に戻った。

北光 No.14 については、水素流速効果測定後、寿命試験を実施した。その結果、Fig. 25 に見るよ

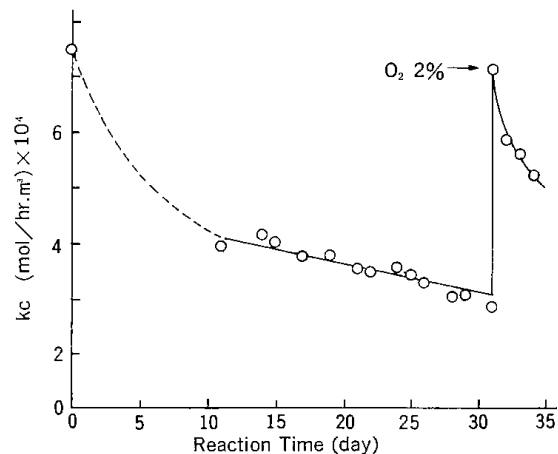


Fig. 25 Life test on Hokko No. 14
50 cmh × 2.7 cmφ
F = 0.29 m/sec

うに触媒活性は単調に低下し続けた。そこで、31 日目に H₂ に対し 2% の O₂ を添加したところ触媒活性は一時初期活性のレベルまで上昇したが、その後も活性の低下が続くので、寿命試験を 34 日間で中止した。

本触媒は前述のとおり、塔径を拡大しても、また向流から併流に切り替えても Kc は実際上変わらないと云う点では当初の目的を達成したが、寿命の点で欠点があることが明らかとなった。これは、本触媒は触媒全体に親水基が分布しているため、時間と共に全面的に“ぬれ”て行くためと推定した。

北光 No.16 の結果を Fig. 26 に示す。F = 0.265 m/sec の一定流速で、Kc の経時変化を測定したが触媒活性は徐々に低下することが分った。その原因の一つとしては、北光 No.15 についての試験により、重水を含む装置の有機臭による汚染が考えられた。そこで、12 日目に 2% の O₂ を導入した。その結果、Kc は 2.5 倍上昇した。2 時間後に O₂ を遮断すると、Kc は元の値 ($1.54 \times 10^4 \text{ mol/hr}\cdot\text{m}^3$) よりも大きい $2.1 \times 10^4 \text{ mol/hr}\cdot\text{m}^3$ の値となり、触媒がやや活性化されていることを認めた。次に、再

び2%のO₂を導入したが、触媒活性は徐々に低下した。O₂導入後、4日目に再びO₂を遮断した。その結果、KcはFig. 26示すような曲線の延長上にあることが分った。

以上の実験では、有機臭による触媒毒の恐れが

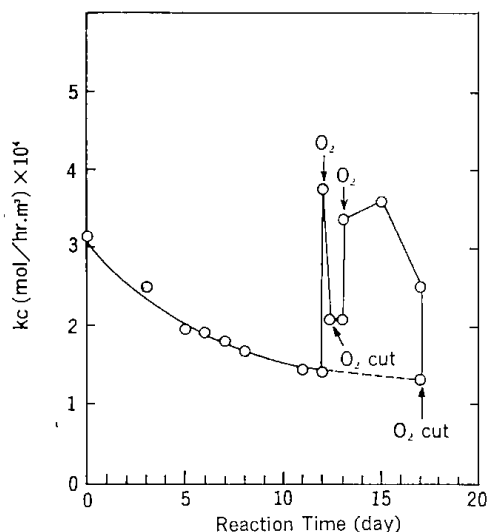


Fig. 26 Life test on Hokko No. 16
50 cmh × 2.7 cmφ
F = 0.265 m/sec

あった。そこで、このような汚染の恐れのない管径1.7 cmの充てん塔を用い、改めて寿命試験を行った。結果をFig. 27に示す。これまでの寿命試験と異なることは、最初の1週間は水素に比し水を大過剰流したことである。すなわち、水は正規の流速で、また水素は正規の値4 dm³/min(室温)の1/20の0.2 dm³/minだけ流し“ぬれ”が触媒の寿命に与える効果を確かめようとした。

Fig. 27に見るように、触媒活性はこの間 7.5×10^4

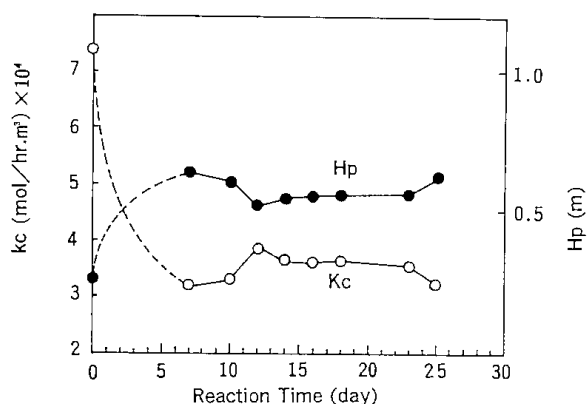
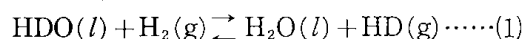


Fig. 27 Life test on Hokko No. 16
50 cmh × 1.7 cmφ
F = 0.267 m/sec

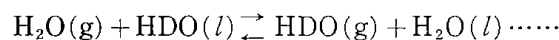
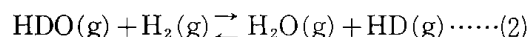
mol/hr·m³から 3.2×10^4 mol/hr·m³と大きく低下した。その後、H₂流速を正規の4 dm³/min($\gamma = 1$)に調節し、寿命試験を続行した。その後は触媒活性の低下は見られず、計25日間で寿命試験を終了した。この寿命試験の結果から、初期の触媒活性の低下は触媒の“ぬれ”によるものと判断した。

4 まとめ

水-水素間交換反応,



は、2つの素反応,



(3)

に分けて考えると理解されやすい。(2)式は、気相化学交換反応で触媒が必要である。(3)式は、気-液交換反応で触媒を必要とせず、気-液接触が必要である。この(2)と(3)の素反応を独立して行う棚段式交換塔も可能である。

本研究では(2)、(3)を同時に行う充てん式向流法について検討したが、その効率を高めるために基本的に重要なことは、(2)式の反応速度定数 k'' が大きい触媒を開発することである。しかし、 k'' が大きくとも(3)の反応がこれにともなって早くなければ、全体として交換塔の性能は発揮されない。ここで(2)と(3)の反応の速度比が極端に違う場合を考えて見る。

Case 1. (2)より(3)の反応が十分速い場合

この場合は(2)の化学交換が律速となり、触媒の機能は十分発揮され、反応温度、H₂/H₂O混合比が一定であれば、実測のKcはH₂空筒速度に無関係に一定になる。この条件をほぼ満足していると考えられる例はFig. 15の結果である。このような場合、触媒活 k'' が改善されれば、それだけ交換塔の効率は改善される。

Case 2. (2)より(3)の反応が十分遅い場合

(3)が律速となり、触媒は本来の機能を発揮できない。従って、 k'' の大きい触媒を開発しても直ちに交換塔の効率Kcは大きくならない。このような場合、何らかの方法で(3)の反応を促進できれば、Kcは大きくなる。この方法として、プレフラッシングが最も有効であることを認めた。しかし、親水性充てん剤による触媒層の希しやく効果はそれ程単純ではない。Case 1のように触媒の機能が十分発揮されている場合は、逆効果で単純な希しやく

効果により Kc が減少するか、それ以上の悪影響があることを認めた。この“希しやく効果”が有効なのは、テフロン触媒のように疎水性が大きいいため、本来水のホールドアップが小さい場合か、Fig. 7 に示したようにテフロンより疎水性が劣るため水を保持できる性質を持つが、見かけ比重が小さく、特に低流速で水のホールドアップが小さいと見られる触媒に限られることを認めた。

炭水被覆 PP 上に、1~2%Pt-HD4 ビース (125~250 μ m) を固定した成型触媒の触媒活性は、装置をスケールアップしても僅かに低下するのみであるが、反応時間と共に徐々に失活した。

アルミナ粉末で局所的に親水化した Pt-HD 4-PP の触媒活性は、装置のスケールアップにより 2 倍以上減少した。しかし、向流から併流に切り替えても殆んど活性は低下せず、また反応の初期段階を除き、少なくとも 18 日間失活しなかった。

O_2 効果については、

- 1) O_2 の濃度と共にほぼ比例的に速度定数が増加する。
- 2) O_2 濃度や一定であれば、 H_2 の流速が大きいほど効果は大きい。
- 3) 高活性な触媒ほど O_2 効果が大きい。
- 4) 充てん塔の直径が大きいほど O_2 効果が大きい。ことを認めた。しかし、 O_2 を導入すると、例えば Fig. 21 に示したように、 Kc は低流速で F に依存するようになる。これは(2)の反応速度の増大に似合っただけ、(3)の速度が増加していないためと考えられる。この結果は、触媒の性能 k'' が改善されれば、それに応じて(3)の反応及び物質移動の速度も改善しなければ、全体として交換塔の改善につながらないことを意味する。

次に、室温での閉鎖循環法で求めた(2)の反応の速度定数 k'' と、30°C の向流法で求めた(1)の反応の速度定数 Kc の最大値(本実験の状況下で水素流速が最大の時の値)とを比較した。反応温度に若干差があるが、これを無視すると、前述の議論から $k'' > Kc(\max)$ が期待される。

結果は Table 2 に示すように、これを満足している。さらに、 $Kc(\max)/k''$ に注目すると、北光型触媒のこの比は、見かけ比重が小さい北光 No.7,

Table 2 Comparison of k'' with $Kc(\max)$

No	Name	k'' (mol/hr. m ²)	$Kc(\max)$ (mol/hr. m ²)	$\frac{Kc(\max)}{k''}$
1	Hokko-3	12.0×10^4	7.6×10^4	0.63
2	// -5	6.8 //	5.1 //	0.75
3	// -6	6.8 //	6.4 //	0.94
4	// -7	8.0 //	2.6 //	0.33
5	// -8	8.4 //	6.4 //	0.76
6	// -10	8.3 //	5.1 //	0.61
7	// -11	4.03 //	0.96 //	0.24
8	// -12	4.76 //	1.3 //	0.73
9	// -13	3.65 //	—	—
10	// -14	7.21 //	6.7 //	0.93
11	// -15	4.50 //	1.0 //	0.22
12	// -16	5.87 //	3.2 //	0.55
13	Kogol-C	3.84 //	1.2 //	0.31
14	-	4.0 //	0.6 //	0.15
15	-	3.64 //	1.0 //	0.27
16	kogel-S	3.0 //	0.86 //	0.29

11, 15, 16 を除き 0.6 以上となっている。これに対して Kogol 型触媒のこの比は何れも 0.3 以下で、向流法での触媒性能が十分に発揮されていないことが分る。

この結果から、向流法用の触媒としては、円筒型とか球型と云った水のホールドアップの小さい触媒は不適當であり、従来吸収塔の充てん剤として開発されているラシッヒリング、くら型と云った水のホールドアップの大きい型の触媒が必要であり、北光型触媒はある程度この条件を満足していることが推定された。

参 考 文 献

- 1) J. T. Enright and T. T. Chuang, Canadian J. of Chem. Eng. 246 56 (1978)
- 2) 磯村晶平, 伊沢広純, 嘉悦早人, 中根良平, 動・燃報告書, ZJ399 79-02 (1979)
- 3) 朝倉大和, 山下寿生, 遊子英夫 “重水素およびトリチウムの分離”, 中根良平, 磯村晶平, 清水正己編, P31 (1981), (学会出版センター)
- 4) 磯村晶平, 嘉悦早人, 中根良平, 動・燃報告書, ZJ399 78-04 (1978)

第2編 第3章

高圧法による寿命試験

高橋富樹・大越純雄・佐藤俊夫

1. はじめに

前章において、北光型触媒の常温常圧下の性能試験を行った。本章では同触媒の常温、10気圧程度の加圧下で併流型高圧装置を用い2ヵ月間の寿命試験を行った。

Beckerら¹⁾によると、本反応に白金-活性炭を使用した場合、その触媒活性は圧力にほぼ比例して増加することを認めている。そこで、本触媒についても圧力効果は同様と考え、10気圧に加圧するとともに水素流速を常圧の場合に比し5倍増し、常圧低流速におけるほぼ同様な触媒活性を維持しながら2ヵ月間の寿命試験を行えば水素処理量において、常圧試験の10倍すなわち10ヵ月に相当する試験が実施でき、その結果により本触媒の実用可能性が判断できると考えられる。

また、触媒が疎水性であるため向流型反応塔では場合によりフラiddiングを起し、触媒の本来の性能以外に装置工学的な因子が混入する。そこで、触媒性能試験装置として併流型を用いて行った。

2. 実験

2.1 触媒

第2編第1章3.1で述べた高温気相還元法により調製した北光触媒 No.2 を用いた。本触媒は、PP 当り 2% Pt-HD4 ビーズ触媒が 46.5% 担持されている。

2.2 試薬

重水は、メルク社製重水を脱イオン水で希しくした 2 wt. /vol.% の重水を用いた。

水素ガスは、市販のボンベ入り水素をシラン処理した米国コーニング社製多孔性ガラス粒体層に加圧下で通じて精製した水素を用いた。

2.3 反応装置および分析法

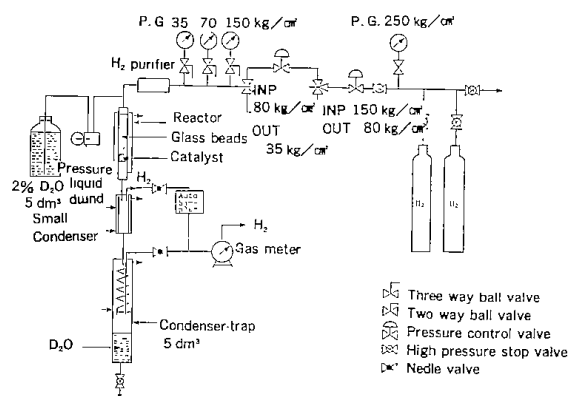


Fig. 1. Flow diagram of concurrent reactor (atmospheric pressure)

高圧併流型反応装置を Fig. 1 に示す。基本的には、常圧型併流装置と同一である。ボンベ入り水素は、2系統の圧力制御系で80気圧以下の任意の圧力に制御され、精製管を経て内径 19 mm、長さ 50 cm の、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に制御された反応管に入る。2% D_2O は、高圧液体ポンプでテフロン毛細管を経て反応管に入り、ガラスビーズ層で水素と混合し触媒と接触する。反応物中の水は凝縮器付き容量 5 dm³ の受器に溜まり、水素はニードルバルブを通り排出される。一部はガスクロマトグラフ用の試料自動採取装置を流れ、主流と合流してガスマーターに入る。

装置は、全ステンレス製であり、反応管は SUS-304、コンデンサートラップ及び配管材料は SUS-316 である。

分析法は、第1編第1章2.4で述べたガスクロマトグラフィーによった。

3. 結果

北光 No.2 について、高圧試験を実施した。結果を Table 1 と Fig.2 に示す。Table 1 に見られるように水素流速が一定であれば、圧力を10気圧から30気圧まで上げてても転化率は一定であり、50気圧

でやや低下した。しかし、50気圧下で一晩交換反応を続けても失活することは全くなかった。Fig. 2

Table 1 Pressure dependency of the catalytic activity

Pressure(abs.) (kg/cm ²)	H ₂ flow rate (cm ³ /min)	Conversion (%)
11.7	835	25.4
19.2	887	23.3
31.8	857	25.8
50.5	850	19.5

mean 857

Catalyst: Hokko No.2 1g, Reaction temp.
: 30°C 2%D₂O: 8cm³/min.

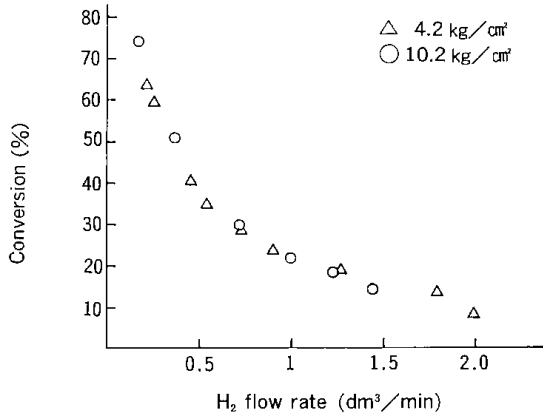


Fig. 2 Pressure and H₂ flow rate dependency of the catalytic activity
Reaction temp.: 30°C
2% D₂O flow rate: 8 cm³/min
Catalyst: Hokko No. 2 1.0 g

には、4.2及び10.0気圧下における水素流速の触媒活性におよぼす効果を示す。Table 1と同様、圧力を10気圧から4気圧に下げても転化率は水素流速のみの関数で圧力に依存しないことが分る。

次に、加圧下における長期の寿命試験の結果をFig. 3に示す。反応条件としては反応圧を10.2気圧とし、水素流速としては理化学研究所における北光 No.1の寿命試験に即応し、理化学研究所の5倍の水素相対処理量(触媒 1dm³あたり流した水素量)で行った。すなわち、本試験での1ヵ月間の水素処理量は理化学研究所での5ヵ月間に相当する。本試験に用いた触媒の初期活性がFig. 2のものより低かった原因は不明である。水素ポンペは、3日ごとに新しいものと換えて水素を補給し、また

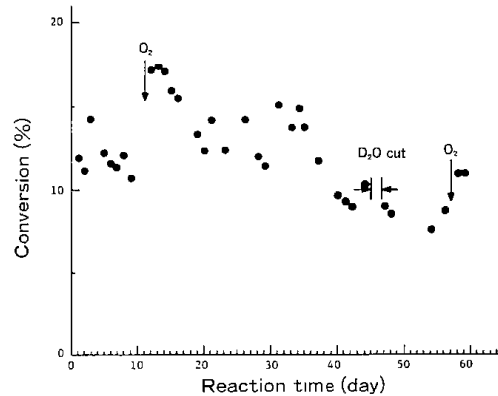


Fig. 3 Life test of Catalyst Hokko No. 2
Catalyst : 7.9 cm³, 1.43 g
2% D₂O : 1 cm³/min
H₂ : 850 cm³/min
Press. : 10.2 atm
Reaction temp : 30°C

2%重水は3日ごとにコンデンサートラップに溜まったものを繰り返し使用した。

試験開始後11日目に、たまたま不純な水素(O₂約0.2%, N₂約0.8%)を原料として用いた場合、転化率は不連続的に11%から17%まで増加し、2日後これに比しO₂, N₂量が1/20以下と推定される純水素に切り替えた場合、活性は次第に低下し定常値に近づいた。しかし、40日目頃からやや初期活性を下廻る傾向が見られた。44~46日の間、送水ポンプに水素の気泡が入りポンプが2日間空回りし、重水の供給が中断した。従って、触媒には水素のみが供給され、触媒は少なくとも丸一日乾燥状態となったと推定された。しかし、このことは顕著な効果を触媒活性に与えなかった。57日目に前回と同じO₂ 0.2%の不純水素に切り替えた。その結果、前回ほどではないが触媒活性は初期活性のレベルまで回復した。

以上まとめると、水素交換の転化率は圧力に依存せず一定であり、触媒の寿命は2ヵ月(水素処理量では理化学研究所の10ヵ月相当)は保持できることが判明した。

参 考 文 献

- 1) E. W. Becker, K. Bier, R. P. Hübener and R. W. Kessier: *Prac. 2nd Geneve Conf.*, 543 4 (1958)

結 語

水-水素間同位体交換法用高性能触媒としては、現在当所が開発した白金-SDB 触媒以上のものは出現していないようである。しかし、これを実用化するためには、さらに詳細な化学工学的な研究と最終的な触媒の寿命試験が必要である。特に、トリチウム除去では放射線(β 線)の触媒の寿命に与える影響は今後解明されなければならない新たな問題である。

化学工学的な問題では、更に信頼度の高い反応装置の開発とその反応装置に最適な触媒設計が必要と思われる。このような実用化の技術開発は、今後民間企業に期待する所が極めて大きい。

謝 辞

本研究の実施にあたり、受託研究については動力炉・核燃料開発事業団新型転換炉開発本部、中井重次主任研究員安藤康正博士、清水正己博士に、また共同研究については光興業株式会社(現昭光通商株式会社)森下締三博士、野田茂行課長、丹 務技術開発課長代理、野口宏史技術開発室研究員に種々ご高配とご助力を賜わった。ここに、以上の皆様からびに関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

また本報告書をまとめるにあたり第2部第2課長、神力就子博士の御協力を得た。ここに記して感謝します。

Development of Catalyst for Isotopic Exchange Reaction between Liquid water and Hydrogen.

Abstract

The catalytic activity tests were carried out with use of a circulating closed reactor at room temperature under atmospheric pressure to develop a new catalyst for the isotopic exchange reaction between liquid water and hydrogen, important for the production of heavy water and removal of tritium. As the results, it was found that hydrophobic property and large specific surface area were essentially important for production of high performance catalyst carrier. According to this view, Pt catalysts using various porous materials, organic and inorganic as carriers were produced and examined. It was finally found that the catalytic activity of Pt catalyst using styrene-divinyl benzene copolymer, especially "Shedex" manufactured by Showa-denko co, as a carrier was the highest and 1.000 times higher than that of Pt-activated carbon hitherto evaluated as the best.

Preparation of Hydrophobic Platinum Catalyst

Abstract

To obtain high dispersion of Pt on a hydrophobic carrier, it is necessary to use organic polar solvent for dissolving chloro platinic acid instead of water hither used. Screening of solvent was carried out using ethyl, iso-propyl and n-butyl alcohol and acetone. It was finally concluded that ethyl alcohol solution of H_2PtCl_6 aged at room temperature for at least one month was practical for the preparation of well dispersed Pt hydrophobic catalyst. Addition of water vapor, especially hydrogen chloride into hydrogen at the catalyst reduction was also found to be effective to prevent the crystal growth of Pt particles on the carrier.

Research on Factors of Deactivation of Hydrophobic Catalyst for Isotopic Exchange Reaction between Liquid Water and Hydrogen

Abstract

Investigation has been carried out to confirm the effect of various materials, especially, cations and anions in liquid phase on the catalytic activity of hydrophobic catalysts, i. e., styrene-divinyl benzene porous copolymer supported Pt catalysts for the present reaction at room temperature under atmospheric pressure. Experimental work confirmed that most of stable and nonvolatile ions, such as Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , and Mg^{2+} gave only small effect on the catalytic activity. However, sodium nitrate and sodium

carbonate exceptionally gave strong effect on the deactivation of the catalyst. Furthermore, the catalytic activity was found to be decreased by CO₂ treatment and recovered by O₂ treatment.

Manufacture of Formed Catalyst of "Hokko" Type

Abstract

The investigation was carried out to establish the procedure for mass production of active formed catalyst of several mm in diameter utilizing Pt-SDB beads catalyst of 100~200 μ m in size as raw material, because the latter is too small to be packed in a countercurrent reactor. As the results, it was finally found that almost monolayer of the beads could be fixed on the surface of polypropylene thin tube by heating the mixture of the beads and polypropylene tube up to the melting point of the latter in inert gas atmosphere. The formed catalyst obtained was compared in the catalytic activity with the beads catalyst, considered to be available as one of the industrial catalyst, and named "Hokko" type

Performance Test of Catalyst Packed Column

Two reactors of each 2.7cm and 1.7cm in inner diameter available for both countercurrent and cocurrent were constructed to test the performance of catalyst packed column for the exchange reaction between water and hydrogen at 30°C under atmospheric pressure. The catalysts used were various Hokko type ones and cylindrical and sphere Pt-SDB ones. The results obtained are as follows.

- 1) Preflooding through the column was very effective to attain the homogeneous distribution of water. This gave rise to the high column efficiency such as $7.6 \times 10^4 \text{ mol/hr. m}^3$ (rate constant).
- 2) Generally speaking, the countercurrent column is more effective in column efficiency than the cocurrent one because of the former's large hold up of water. However, the column efficiency did not almost decrease by switching the flow from countercurrent to cocurrent, when we used a hydrophobic catalyst (Hokko type) locally modified by fixation of hydrophilic particle.
- 3) Dilution of Hokko type catalyst packed column with hydrophilic packing was not always effective. In this point, the situation is different from that on Teflon type catalyst proposed by Canada
- 4) Sphere and cylindrical catalysts did not meet as the column packing for countercurrent reactor. Hokko type catalyst was found to be more suitable because of its shape.
- 5) From the industrial point of view, some important effects were realized, when O₂ less than 2% was introduced into the reaction system.
 - i) The column efficiency increased almost proportionally with increase of O₂ concentration.
 - ii) The O₂ effect at a constant O₂ concentration increased with increase of hydrogen flow rate.
 - iii) The O₂ effect is bigger for more active catalyst column.
 - iv) The introduction of O₂ is more effective for bigger diameter of catalyst packed column.
- 6) The life test of Hokko type catalyst was conducted for 25 days.

As the result, the column efficiency was found not to decrease except at the initial stage of the reaction.

Life Test of Hydrophobic Catalysts for Isotopic Exchange Reaction between Liquid Water and Hydrogen

Abstract

The high pressure activity test was first conducted on a formed catalyst (2% pt-HD4-PP) at 25°C under pressure up to 50 kg/cm², using a high pressure cocurrent reactor. From the results, it was concluded that the catalytic activity of the catalyst was almost independent of the reaction pressure quite different from the result obtained by Becker et al. using a Pt-activated carbon as a catalyst.

Life test at 30°C and 10kg/cm² was then conducted and found that catalyst kept its high activity for more than Two months and that the catalytic activity was increased and its life was hence elongated by introducing about 0.2% of oxygen, into hydrogen.

北海道工業開発試験所報告
第 34 号

昭和59年3月31日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 協進印刷株式会社
札幌市東区北23条東7丁目
電話 011 (751) 3 8 6 0

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No. 34 March 1984

**INVESTIGATION ON HYDROPHOBIC PLATINUM
CATALYSTS FOR TRITIUM REMOVAL AND
HEAVY WATER CONCENTRATION**

Contents

Introduction.	(1)
Part 1. — Development of Powder Catalysts and Their Performance Tests. ...	(4)
Part 2. — Development of Formed Catalysts and Their Performance Tests. ...	(16)
Conclusion.	(35)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-J6 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-Ku, Sapporo, Japan