

劣化対策事例

ID	北川-01
対策	1. 原料(LOHC)精製による不純物除去 2. 触媒前処理 (乾燥・還元)
反応物	ペルヒドロベンジルトルエン(H12-BT)
生成物	ベンジルトルエン (BT) +水素 (H ₂)
触媒	Pt/Al ₂ O ₃ Egg-Shell 型 S-ドーブ触媒 (Clariant 製 Elemax D101、Pt: 0.3 wt%)
反応	
目的	液体有機水素キャリア (LOHC) からの水素放出 (脱水素反応)
反応式	$C_{14}H_{24} \rightarrow C_{14}H_{12} + 6H_2$
反応方式	固定床気相反応 (ペレットストリング反応器)
反応条件	260～310℃、1～5 bar
劣化原因	フィード中の酸素含有不純物 (有機酸素化合物・微量水分) 由来の CO 生成→ Pt サイトの被毒・失活。副反応による多環芳香族 (フルオレン型) の析出によるコーキングも寄与
劣化挙動	反応初期 (0～5 h TOS) に急速な活性低下。未処理条件では50 h運転で活性が著しく損なわれる
対策要約	LOHCの二段精製 (N ₂ パージ+4Åモレキュラーシーブ) と触媒前処理 (乾燥・H ₂ 還元) の組み合わせにより、50 h安定運転を実証
詳細	硫黄分を意図的に触媒に添加。Pt と S を共に Egg-Shell 構造の外殻に担持下独自設計 (Clariant 特許技術)。S 添加の目的は選択的被毒による副反応抑制 (毒で毒を制する戦略)。S はプラチナ亜硫酸 (H₃Pt(SO₃)₂OH) を前駆体として担体中含浸し、焼成・還元することで安定的に導入 (Clariant 特許 DE102018109254A1)。S 含有量は約 0.19 wt%、外殻厚さは 60～120 μm。 また、Pt 担持量／粒子径制御によりコーク堆積位置をコントロール可能。最適 Pt サイズ～0.7nm において TOF 最高値と活性の安定性を両立。Pt サイズ制御がコーキング対策の鍵。
参考文献	Rullo F, et al. "Pushing activity and stability of LOHC dehydrogenation catalysts by strict LOHC quality protocols." <i>Int. J. Hydrogen Energy</i> 98, 606–613 (2025). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.12.104 Wu Y, et al. "Insights into size effects of Pt/Al₂O₃ catalysts on hydrogen production from methylcyclohexane dehydrogenation." <i>Catal. Sci. Technol.</i> (2024). DOI: 10.1039/D3CY01568H Clariant International Ltd. "Platinum-sulfur-based shell catalyst, production and use thereof in the dehydrogenation of hydrocarbons." WO2019201706A1 / DE102018109254A1 (2019)
記載者	北川 博一