

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4239488号
(P4239488)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.	F 1	
BO1J 21/18 (2006.01)	BO1J 21/18	M
BO1J 23/42 (2006.01)	BO1J 23/42	M
BO1J 32/00 (2006.01)	BO1J 32/00	
BO1J 35/06 (2006.01)	BO1J 35/06	F
DO1F 9/14 (2006.01)	BO1J 35/06	L

請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-184391 (P2002-184391)	(73) 特許権者	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成14年6月25日(2002.6.25)	(74) 代理人	100064746 弁理士 深見 久郎
(65) 公開番号	特開2004-25022 (P2004-25022A)	(74) 代理人	100085132 弁理士 森田 俊雄
(43) 公開日	平成16年1月29日(2004.1.29)	(74) 代理人	100083703 弁理士 仲村 義平
審査請求日	平成17年4月19日(2005.4.19)	(72) 発明者	小林 真申 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
		(72) 発明者	井上 誠 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭担体、触媒担持活性炭およびそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒を担持するために用いられる活性炭担体であって、リブ編みまたは両面編みの繊維状高分子編物を炭化し賦活して得られた繊維状活性炭編物により構成され、線源に Mg K 線 (1 2 5 3 . 6 e V) を用いた X 線光電子分光 (X P S) 分析による表面炭素原子数に対する表面酸性官能基数の比が百分率で 1 . 0 % 以上 2 . 0 % 以下であり、 J I S L 1 0 1 8 に準拠し圧力差 1 2 5 P a における厚み方向の通気性が 2 0 0 c m ³ / c m ² ・ s 以上であり、かつ B E T 法による比表面積が 1 2 0 0 m ² / g ~ 2 5 0 0 m ² / g であることを特徴とする活性炭担体。

【請求項2】

J I S K 1 4 7 7 に準拠し 2 5 で乾燥空気で 1 / 1 0 に希釈したトルエン蒸気を通じたときのトルエン吸着性能が 4 0 g / m ² 以上である請求項 1 に記載の活性炭担体。

【請求項3】

前記活性炭担体に担持される前記触媒は、水素化または脱水素反応の触媒である請求項 1 または請求項 2 に記載の活性炭担体。

【請求項4】

請求項 1 ~ 請求項 3 までのいずれかの活性炭担体に水素化または脱水素反応の触媒を担持して得られる触媒担持活性炭。

【請求項5】

触媒担持後の J I S K 1 4 7 7 に準拠し 2 5 で乾燥空気で 1 / 1 0 に希釈したトル

エン蒸気を通じたときのトルエン吸着性能が、 30 g/m^2 以上である請求項4に記載の触媒担持活性炭。

【請求項6】

触媒担持後のBET法による比表面積が、 $1050\text{ m}^2/\text{g} \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項4または請求項5に記載の触媒担持活性炭。

【請求項7】

触媒を担持するために用いられる活性炭担体の製造方法であって、リブ編みまたは両面編みの繊維状高分子編物を炭化し賦活して繊維状活性炭編物を製造する工程と、前記繊維状活性炭編物を $1\% \sim 25\%$ の酸素濃度の雰囲気下で $500 \sim 700$ で熱処理して前記繊維状活性炭編物を表面改質する工程とを含み、線源にMgK線(1253.6 eV)を用いたX線光電子分光(XPS)分析による表面炭素原子数に対する表面官能基数の比が百分率で 1.0% 以上 2.0% 以下であって、JIS L1018に準拠し圧力差 125 Pa における厚み方向の通気性が $200\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上である活性炭担体を得ることを特徴とする活性炭担体の製造方法。

10

【請求項8】

前記活性炭担体に担持される前記触媒は、水素化反応または脱水素反応の触媒である請求項7に記載の活性炭担体。

【請求項9】

請求項7または請求項8で得られた活性炭担体に触媒を担持することにより、JIS L1018に準拠し圧力差 125 Pa における厚み方向の通気性が $200\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上である触媒担持活性炭を得ることを特徴とする触媒担持活性炭の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒を担持するための活性炭担体および該活性炭担体に触媒を担持してなる触媒担持活性炭に関するものであり、さらに詳しくは、高分子固体電解質型燃料電池の電極に用いられる活性炭担体および触媒担持活性炭や、水素化、脱水素化反応に用いられる活性炭担体および触媒担持活性炭に関するものである。

【0002】

例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの単環芳香族化合物、ナフタレン、メチルナフタレンなどの2環芳香族化合物及びアントラセンなどの3環芳香族化合物を水素化するシステム、あるいは水素化物であるシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどの単環水素化芳香族化合物、テトラリン、デカリン、メチルデカリンなどの2環水素化芳香族化合物、テトラデカヒドロアントラセン、テトラデカヒドロメチルアントラセンなどの3環水素化芳香族化合物を脱水素するシステムなどに用いられる活性炭担体および触媒担持活性炭に関するものである。

30

【0003】

【従来の技術】

従来、触媒を担持する担体として、表面積が大きく耐薬品性の高い活性炭等が用いられている。水素化物を脱水素するシステムに用いられる触媒担体は、脱水素反応が吸熱反応であるため、反応促進のために 400 までの雰囲気にする必要があるため、熱伝導性に優れ、かつ水素ガスや芳香族化合物などの生成物の拡散性にも優れていることを求められるが、十分な性能は得られていなかった。

40

【0004】

例えば、特開 $2001-110437$ 公報には、常温で液体の水素化芳香族化合物原料から加熱した脱水素触媒反応装置により水素を生成、分離し、燃料電池に水素を供給するシステムが考案されている。このシステムでは CO 、 CO_2 などの副生成物を生じることなく、高純度水素を効率よく製造、供給することができ、システムのコンパクト化ができる特徴を有する。

【0005】

50

上記公報では、触媒として活性成分として白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、レニウム、バナジウム、タングステン、モリブデンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するものが用いられており、触媒担体として表面積 $970 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカアルミナ系メゾ細孔多孔質材や表面積 $3200 \text{ m}^2/\text{g}$ のアルカリ処理の活性炭が用いられているが、より一層の反応効率の向上が求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる事情に鑑み、触媒による水素化反応および脱水素反応の反応効率の向上を図るべく、比表面積が大きく、熱伝導性に優れかつ水素ガス、原料および生成物の拡散性に優れた活性炭担体およびかかる活性炭担体に触媒を担持した触媒担持活性炭を提供することを目的とする。

10

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明にかかる活性炭担体は、触媒を担持するために用いられる活性炭担体であって、リブ編みまたは両面編みの繊維状高分子編物を炭化し賦活して得られた繊維状活性炭編物により構成され、線源に Mg K 線 (1253.6 eV) を用いた X 線光電子分光 (XPS) 分析による表面炭素原子数に対する表面酸性官能基数の比が百分率で 1.0% 以上 2.0% 以下であり、JIS L 1018 に準拠し圧力差 125 Pa における厚み方向の通気性が $200 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上であり、かつ BET 法による比表面積が $1200 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。また、活性炭担体は、好ましくは、JIS K 1477 に準拠し 25 で乾燥空気で $1/10$ に希釈したトルエン蒸気を通じたときのトルエン吸着性能が $40 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上である。さらに、好ましくは、活性炭担体に担持される触媒は、水素化または脱水素反応の触媒である。

20

【0008】

本発明にかかる触媒担持活性炭は、上記の活性炭担体に水素化または脱水素反応の触媒を担持して得られる。また、触媒担持活性炭は、好ましくは、触媒担持後の JIS K 1477 に準拠し 25 で乾燥空気で $1/10$ に希釈したトルエン蒸気を通じたときのトルエン吸着性能が、 $30 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上である。また、好ましくは、触媒担持後の BET 法による比表面積が、 $1050 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0009】

本発明にかかる活性炭担体の製造方法は、触媒を担持するために用いられる活性炭担体の製造方法であって、リブ編みまたは両面編みの繊維状高分子編物を炭化し賦活して繊維状活性炭編物を製造する工程と、繊維状活性炭編物を $1\% \sim 25\%$ の酸素濃度の雰囲気下で $500 \sim 700$ で熱処理して繊維状活性炭編物を表面改質する工程とを含み、線源に Mg K 線 (1253.6 eV) を用いた X 線光電子分光 (XPS) 分析による表面炭素原子数に対する表面官能基数の比が百分率で 1.0% 以上 2.0% 以下であって、JIS L 1018 に準拠し圧力差 125 Pa における厚み方向の通気性が $200 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上である活性炭担体を得ることを特徴とする。また、製造方法において得られる活性炭担体に担持される触媒は、好ましくは、水素化反応または脱水素反応の触媒である。

30

【0010】

本発明にかかる触媒担持活性炭の製造方法は、上記の活性炭担体に触媒を担持することにより、JIS L 1018 に準拠し圧力差 125 Pa における厚み方向の通気性が $200 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上である触媒担持活性炭を得ることを特徴とする。

40

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明にかかる活性炭担体は、繊維状活性炭により構成されることを必要とする。比表面積を大きくするためである。本発明にかかる活性炭担体は、繊維状であれば特に形状は問わないが、繊維状活性炭編物により構成されていることが、好ましい。単繊維でなく繊維束とすることにより熱伝導率が良くなり、また疎な組織であるためより通気性の向上が可

50

能になるからである。

【0012】

繊維状活性炭編物の製造方法について特に制限はないが、繊維状高分子を製編後、炭化処理および必要に応じて賦活処理する方法が好ましい方法として挙げられる。

【0013】

本発明における繊維状高分子の材質は、フェノール系繊維であることが望ましい。繊維状活性炭の原料繊維としては他にセルロース系、ピッチ系やPAN系が知られている。セルロース系繊維を原料繊維とする場合は、炭化・賦活により十分な吸着性能を発揮する比表面積を有する繊維状活性炭が得られるが、収率が低く、また収縮率が大きいので剛性が高く、編物の強度、特に引裂強さの小さいものとなる。PAN系繊維を原料繊維とする場合は、比較的編物強度の高いものが得られるが、大きな吸着性能を有する繊維状活性炭を得ることが困難である。ピッチ系繊維を用いるとセルロース系とPAN系の間程度の強度と吸着性能が得られるが、必ずしも両方の特性とも満足するものではない。

10

【0014】

本発明における繊維状高分子の形状は、ステープルから得られる紡績系あるいはフィラメント系状いずれの場合でも良く、また両者を混合した混繊系状でも良い。全体としての糸状の繊度は150 d tex以上、好ましくは295 ~ 590 d texが良い。150 d tex以下の場合、製編し炭化・賦活した後の繊維状活性炭編物の密度が緻密となって十分な通気性が得られないからである。

【0015】

紡績系または混繊系の場合、それを構成する各単繊維の繊度は1.1 d tex ~ 5.5 d texが良い。単繊維繊度が1.1 d tex以下であると、加工後の単繊維強度が著しく弱くなり、編み物を保持することができず、また単繊維繊度が5.5 d tex以上であると、炭化、賦活の進行具合が繊維表面と内部で偏りを生じ、やはり単繊維強度が著しく弱くなり、編み物を保持することができないからである。

20

【0016】

このような糸状を用いて原料編物を製編するにあたって、繊維状活性炭にした後の生地の通気性と熱伝導性を保持するためには編組織としてはリブ編み又は両面編みが好ましい。この中でもフライス編みやスムーズ編みは連続焼成する際に生地の収縮によるコース方向の応力によって生じる生地の耳部の巻き込みがほとんどなく、繊維状活性炭編物の均一な形態保持の点で好ましい。

30

【0017】

このようにして得られた原料編地を活性炭にする際には、炭化処理および必要に応じて賦活処理を行う。炭化処理および賦活処理を行う場合は、バッチ式あるいは連続的に炭化・賦活工程を施すが、繊維状活性炭編物の生地特性や吸着性能の均一性を得ることや工業的生産性を考慮すると炭化・賦活を連続的に行うことが好ましい。原料編物を350 以上1300 以下の温度の不活性雰囲気中で炭化し、次いで500 以上1300 以下の温度で炭素と反応する水蒸気、酸素、二酸化炭素等を含む活性雰囲気中で賦活し活性炭化する。

【0018】

また、場合によっては雰囲気条件を制御することにより炭化と賦活を同時に行うことも可能である。尚、賦活処理、すなわち活性炭化を行う際の最高到達温度が1300 を超えると質量収率が著しく減少するため、最高到達温度は1300 以下にすることが好ましい。これにより、BET法による比表面積が800 ~ 3000 m²/gである繊維状活性炭が得られる。

40

【0019】

また、本発明にかかる活性炭担体は、XPS分析による表面酸性官能基量が1.0%以上であることを必要とする。表面酸性官能基量が1.0%未満であると、水溶液系で触媒を担持する際の濡れ性が悪く均一に担持できず、また脱水素反応における反応原料および生成物の拡散性が著しく低下し、反応効率を低下させるからである。

50

【0020】

したがって、上記の方法によって得られた活性炭担体は、XPS分析による表面酸性官能基量が1.0%未満である場合には、1.0%以上になるように酸素雰囲気中で表面改質を行なう。表面改質の方法に特に制限は無いが、編物状の繊維状活性炭を1%~25%の酸素濃度の雰囲気下、温度450~700で熱処理して、質量収率80%~98%になるように乾式酸化することが好ましい。

【0021】

編物状の繊維状活性炭のBET法による比表面積が低すぎると表面酸性官能基は得られるが、それに伴い、他の酸素含有官能基を多く生成するため、触媒を均一に担持できない。他方、BET法による比表面積が高すぎると、表面酸性官能基が得られない。また、熱処理は、活性炭担体の表面にカルボキシル基等の表面酸性官能基量を優先的に付与ために、高温で短時間行なうことが望ましい。処理温度は、500~650がより好ましい。上記処理により、表面酸性官能基量が1.0%~2.0%である編物状の繊維状活性炭を得ることが好ましく、より好ましくは1.2%~2.0%であり、さらに好ましくは1.2%~1.5%である。

10

【0022】

ここで、酸性官能基とは、解離できるプロトンを有し塩基性物質と反応し得る官能基をいい、本明細書中においては特に硝酸銀アセトン溶液中の銀イオンとイオン交換できるプロトンを有する官能基を意味し、代表的なものとしてカルボキシル基が挙げられる。また、表面とは、XPS測定によって定量ができる繊維状活性炭の表面をいい、本明細書においては表面から深さ10nmまでの範囲が含まれる。

20

【0023】

得られた活性炭担体（表面改質された場合は表面改質後のもの）の目付量は、50g/m²~300g/m²が好ましい。50g/m²未満であると活性炭の強度が弱く、300g/m²を超えると通気性が悪くなるからである。より好ましくは60g/m²~150g/m²である。

【0024】

また、本発明にかかる活性炭担体は、通気性（編物状の活性炭担体である場合は、厚み方向の通気性）が200cm³/cm²・s以上であることを必要とする。通気性が200cm³/cm²・s未満であれば、触媒担体として用いた場合、生成した水素ガスの拡散が悪くなり、反応効率が低下するからである。

30

【0025】

また、活性化担体のトルエン吸着性能またはBET法による比表面積等の吸着性能も触媒を担持する際の重要な指標となる。すなわち、トルエン吸着性能とBET法による比表面積はいずれも触媒の担持、脱水素反応場としてのスペースを評価する点で共通するため相当の相関が認められるが、トルエン吸着性能は脱水素化反応における原料、生成物類似の化合物であるトルエンを用いて、主として反応場を評価するのに対し、BET法による比表面積は、窒素ガスを用いて、主として触媒の担持場を評価する点で異なり、それぞれ重要な指標である。

【0026】

本発明にかかる活性炭担体は、トルエン吸着性能が40g/m²以上であることが好ましい。40g/m²未満であると原料化合物の反応場の減少による媒担持活性炭の性能低下傾向を示すからである。また、BET法による比表面積は、1200m²/g~2500m²/gであることが好ましい。1200m²/g未満であると触媒担持量の低下により触媒担持活性炭の性能が低下し、2500m²/gを超えると繊維比重の低下により担体の強度が低下するからである。

40

【0027】

本発明にかかる触媒担持活性炭は、上記活性炭担体に触媒が担持されているものであることを必要とする。上記活性炭担体に担持されることにより、比表面積の増大、水素ガス、反応原料および生成物の拡散性が向上し、反応効率の高い触媒担持活性炭が得られるから

50

である。

【0028】

上記活性炭担体に担持される触媒に特に制限はないが、脱水素化反応の触媒としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、レニウム、バナジウム、タングステン、モリブデン等の各種触媒が挙げられる。またこれらの触媒を複数組み合わせることもできる。

【0029】

また、上記活性炭担体に触媒を担持する方法についても特に制限はないが、たとえば白金を担持する場合、塩化白金酸水溶液に該活性炭担体を浸漬、乾燥することによって行うことができる。ここで、溶液の溶媒として水の他にメタノール、エタノール、アセトン等の水溶性有機溶媒と水との混合溶媒を用いることもできる。なお、触媒活性を高めるため、使用前に還元処理を行うことが極めて好ましい。

【0030】

本発明にかかる触媒担持活性炭は、触媒担持後のトルエン吸着性能が 30 g/m^2 以上、または触媒担持後のBET法による比表面積が $900\text{ m}^2/\text{g} \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。トルエン吸着性能が 30 g/m^2 未満であると原料化合物の反応場の低減により十分な触媒活性が得られない。また、比表面積が $900\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、十分な触媒活性が得られず、比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、触媒担持活性炭を構成する繊維状活性炭の比重が低下し触媒担持活性炭の機械的強度が低下するからである。

【0031】

また、本発明にかかる触媒担持活性炭においては、触媒を担持した後の通気性が触媒を担持する前の通気性と同等であることが好ましい。すなわち、触媒を担持した後の通気性も、 $200\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましい。触媒を担持した後の通気性が $200\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 未満の場合は、脱水素反応において生成した水素ガスの拡散が悪くなり、反応効率が低下するからである。

【0032】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。なお、繊維高分子編物、繊維状活性炭編物、活性炭担体および触媒担持活性炭についての各特性値の測定方法は以下の通りである。

【0033】

(1) 通気性

通気性は、JIS L1018の8.33.1に記載されているようにフラジュール型試験機を用いて、圧力差 125 Pa において単位面積当たりに試料を通過する空気の流れ速度($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)を測定した。

【0034】

(2) トルエン吸着性能

トルエン吸着性能は、JIS K1477に準拠して、 25°C で乾燥空気で $1/10$ に希釈したトルエン蒸気を通じたとき、試料単位面積当たりに吸着したトルエン質量(g/m^2)を測定した。

【0035】

(3) 比表面積

比表面積は、液体窒素の沸点(-195.8°C)雰囲気下、相対圧力 $0.0 \sim 0.2$ の範囲で上昇させたときの試料への窒素吸着量を数点測定し、BETプロットにより試料単位質量当たりの表面積(m^2/g)を求めた。なお、試料は、予め 1 M の塩酸水溶液で 12 時間洗浄し、十分に水洗いし乾燥したものを、約 0.1 g 採取し 120°C で 12 時間真空乾燥させたものを用いた。

【0036】

(4) XPS分析による表面酸性官能基量

XPS分析においては、ESCA750(株式会社島津製作所製)を用いて測定を行ない

10

20

30

40

50

、E S C A P A C 7 6 0 (株式会社島津製作所製)を用いて解析を行なった。表面酸性官能基量は、以下の手順により求めた。

1) アセトン50 mlに硝酸銀51 mgを溶かした溶液中に試料を浸漬し、10分間超音波処理、30分攪拌を行った後、アセトンで2回液置換、純水で2回液置換し、3分間超音波処理した後、水洗した。上記処理はすべて常温で行った。上記水洗後の試料を直径6 mmに打ち抜き、導電性ペーストを用いて加熱式試料台に貼り付けた。

2) 試料を120 ℃に加熱し、3時間真空脱気した。

3) 測定は、線源にMg K 線(1253.6 eV)を用い、装置内真空度は 1.33×10^{-5} Paとして、C_{1s}ピークおよびAg_{3d}ピークに対して行った。

4) 各測定ピークにおいて、C_{1s}ピークについては1.00、Ag_{3d}ピークについては100.68の相対強度を乗じて各ピーク面積を求めた。

5) ピーク面積から表面炭素原子数に対する表面銀原子数の比を、百分率(%)で算出し、表面酸性官能基量とした。

【0037】

(5) 水素発生速度

図1に水素発生装置の概略図を示す。10 cm²(直径3.5 cm)の触媒担持活性炭2をアルゴン置換された丸底フラスコ1の下部に設置し、丸底フラスコ1の下方に設けた電気ヒータ3により200 ℃に熱しながら、該触媒担持活性炭に噴霧器付き水素化物導入部9よりシクロヘキサンを10 ml/min吹き付けた。生成した水素ガスは冷却管4を通過して水素捕集管6に捕集され、生成したベンゼンは未反応のシクロヘキサンとともに冷却管7を通過して芳香族回収部8に回収された。30分後と5時間後の水素ガスの発生速度(L/min)を測定した。

【0038】

(実施例1)

単繊維繊維度2.2 dtex、糸状の繊維度295 dtexのフェノール系繊維を使用し、22ゲージ両面丸編み機によりフライス編地を編成した。この編地は、目付225 g/m²、厚さ1.65 mm、見掛密度0.14 g/cm³、通気性は320 cm³/cm²・sであった。

【0039】

この編地を常温から930 ℃まで30分間、不活性雰囲気中で炭化させ、次に水蒸気12質量%を含有する雰囲気中930 ℃の温度で90分間賦活した。得られた編地状の繊維状活性炭布は、絶乾目付103 g/m²、厚さ1.00 mm、通気性は330 cm³/cm²・sであった。また、この繊維状活性炭布のトルエン吸着性能は54 g/m²、BET比表面積は1620 m²/gと非常に高い吸着性能を有するものであった。

【0040】

この編地状の繊維状活性炭布をさらに空気中600 ℃で2分間熱処理を行った。熱処理収率は99質量%であり、絶乾目付102 g/m²、厚さ1.00 mm、XPSによる表面酸性官能基量は1.2%、通気性は330 cm³/cm²・sであった。また、トルエン吸着性能は53 g/m²、BET比表面積は1620 m²/gと非常に高い吸着性能を示した。

【0041】

さらに、塩化白金酸の水溶液に該編地状の繊維状活性炭布を浸漬し、5質量%の白金触媒担持活性炭を調製した。この白金触媒担持活性炭のトルエン吸着性能は44 g/m²、BET比表面積は1330 m²/gと高い吸着性能を示した。なお、白金触媒担持後の通気性は、担持前と同じく330 cm³/cm²・sであった。この白金触媒担持活性炭10 cm²を120 ℃で12時間真空乾燥して還元した後、水素ガスの発生速度(L/min)を測定したところ、30分後の水素発生速度は5.2 L/minで、5時間後も5.2 L/minと非常に良好であった。結果を表1に示す。

【0042】

(実施例2)

実施例1と同様のフライス編を編成し、同様に炭化、賦活した。得られた編地状の繊維状

活性炭布は、実施例 1 と同等の物性を有していた。この編地状の繊維状活性炭布をさらに空気中 600 で 3 分間熱処理を行った。熱処理収率は 98 質量%であり、絶乾目付 101 g / m²、厚さ 1.00 mm、XPS による表面酸性官能基量は 1.4%、通気性は 330 cm³ / cm² · s であった。また、トルエン吸着性能は 53 g / m²、BET 比表面積は 1620 m² / g と非常に高かった。

【0043】

さらに、実施例 1 と同様にして、5 質量%の白金触媒担持活性炭を調製した。この白金触媒担持活性炭のトルエン吸着性能は 43 g / m²、BET 比表面積は 1350 m² / g と非常に高い吸着性能を示した。なお、白金触媒担持後の通気性は、担持前と同じく 330 cm³ / cm² · s であった。この白金触媒担持活性炭 10 cm² を 120 で 12 時間真空乾燥して還元した後、水素ガスの発生速度 (L / min) を測定したところ、30 分後の水素発生速度は 5.3 L / min で、5 時間後も 5.3 L / min と非常に良好であった。結果を表 1 に示す。

10

【0044】

(実施例 3)

実施例 1 と同様のフライス編地を編成し、同様の条件で炭化、賦活した。得られた編地状の繊維状活性炭布は、実施例 1 と同等の物性を有していた。この編地状の繊維状活性炭布をさらに空気中 600 で 4 分間熱処理を行った。熱処理収率は 97 質量%であり、絶乾目付 100 g / m²、厚さ 1.00 mm、XPS による表面酸性官能基量は 1.0%、通気性は 330 cm³ / cm² · s であった。また、トルエン吸着性能は 52 g / m²、BET 比表面積は 1620 m² / g と非常に高かった。

20

【0045】

さらに、実施例 1 と同様にして、5 質量%の白金触媒担持活性炭を調製した。この白金触媒担持活性炭のトルエン吸着性能は 41 g / m²、BET 比表面積は 1270 m² / g と非常に高い吸着性能を示した。なお、白金触媒担持後の通気性は、担持前と同じく 330 cm³ / cm² · s であった。この白金触媒担持活性炭 10 cm² を 120 で 12 時間真空乾燥して還元した後、水素ガスの発生速度 (L / min) を測定したところ、30 分後の水素発生速度は 5.1 L / min で、5 時間後も 5.0 L / min と非常に良好であった。結果を表 1 に示す。

【0046】

(実施例 4)

実施例 1 と同様のフライス編地を編成し、同様の条件で炭化した後、水蒸気 12 質量%を含有する雰囲気中 930 の温度で 50 分間賦活した。得られた編地状の繊維状活性炭布は、絶乾目付 120 g / m²、厚さ 1.10 mm、通気性は 330 cm³ / cm² · s であった。また、この繊維状活性炭布のトルエン吸着性能は 54 g / m²、BET 比表面積は 1380 m² / g と非常に高かった。

30

【0047】

この編地状の繊維状活性炭布をさらに空気中 600 で 3 分間熱処理を行った。熱処理収率は 98 質量%であり、絶乾目付 113 g / m²、厚さ 1.10 mm、XPS による表面酸性官能基量は 1.4%、通気性は 330 cm³ / cm² · s であった。また、トルエン吸着性能は 48 g / m²、BET 比表面積は 1380 m² / g であった。

40

【0048】

さらに、実施例 1 と同様にして、5 質量%の白金触媒担持活性炭を調製した。この白金触媒担持活性炭のトルエン吸着性能は 37 g / m²、BET 比表面積は 1050 m² / g と非常に高い吸着性能を示した。なお、白金触媒担持後の通気性は、担持前と同じく 330 cm³ / cm² · s であった。この白金触媒担持活性炭 10 cm² を 120 で 12 時間真空乾燥して還元した後、水素ガスの発生速度 (L / min) を測定したところ、30 分後の水素発生速度は 4.5 L / min で、5 時間後も 4.5 L / min と良好であった。結果を表 1 に示す。

【0049】

50

(実施例5)

実施例1と同様のフライス編地を編成し、同様の条件で炭化した後、水蒸気12質量%を含有する雰囲気中930の温度で120分間賦活した。得られた編地状の繊維状活性炭布は、絶乾目付69g/m²、厚さ0.90mm、通気性は350cm³/cm²・sであった。また、この繊維状活性炭布のトルエン吸着性能は48g/m²、BET比表面積は2010m²/gと非常に高い吸着性能を有するものであった。

【0050】

この編地状の繊維状活性炭布をさらに空気中600で3分間熱処理を行った。熱処理収率は98質量%であり、絶乾目付67g/m²、厚さ0.90mm、XPSによる表面酸性官能基量は1.0%、通気性は350cm³/cm²・sであった。また、トルエン吸着性能は46g/m²、BET比表面積は2010m²/gと非常に高かった。

10

【0051】

さらに、実施例1と同様にして、5質量%の白金触媒担持活性炭を調製した。この白金触媒担持活性炭のトルエン吸着性能は33g/m²、BET比表面積は1530m²/gと非常に高い吸着性能を示した。なお、白金触媒担持後の通気性は、担持前と同じく350cm³/cm²・sであった。この白金触媒担持活性炭10cm²を120で12時間真空乾燥して還元した後、水素ガスの発生速度(L/min)を測定したところ、30分後の水素発生速度は4.4L/minで、5時間後も4.4L/minと良好であった。結果を表1に示す。

【0052】

20

(比較例1)

実施例1と同様のフライス編を編成し、実施例1と同様の条件で炭化、賦活した。得られた編地状の繊維状活性炭布は、実施例1と同様に、絶乾目付103g/m²、厚さ1.00mm、通気性330cm³/cm²・s、トルエン吸着性能は54g/m²、BET比表面積は1620m²/g、XPSによる表面酸性官能基量は0.5%であった。

【0053】

次に、この編地状の繊維状活性炭布を熱処理することなく、実施例1と同様にして、5質量%の白金触媒担持活性炭を調製した。この白金触媒担持活性炭のトルエン吸着性能は39g/m²、BET比表面積は1170m²/gであった。なお、白金触媒担持後の通気性は、担持前と同じく330cm³/cm²・sであった。この白金触媒担持活性炭10cm²を120で12時間真空乾燥して還元した後、水素ガスの発生速度(L/min)を測定したところ、30分後の水素発生速度は3.3L/minで、5時間後もそれぞれ3.3L/minであった。結果を表1に示す。

30

【0054】

(比較例2)

単繊維織度2.2dtex、糸状の織度295dtexのフェノール系繊維を使用し、18ゲージ両面丸編み機によりスムーズ編地を編成した。この編地は、目付259g/m²、厚さ1.75mm、見掛密度0.15g/cm²、通気性は250cm³/cm²・sであった。

【0055】

40

この編地を実施例1と同様に、常温から930まで30分間で不活性雰囲気中で炭化させ、次に水蒸気12質量%を含有する雰囲気中930の温度で90分間賦活した。得られた編地状の繊維状活性炭布は、絶乾目付120g/m²、厚さ1.00mm、また、この繊維状活性炭布のトルエン吸着性能は62g/m²、BET比表面積は1600m²/gと非常に高い吸着性能を有するものであったが、通気性は185cm³/cm²・sであった。

【0056】

この編地状の繊維状活性炭布をさらに実施例2と同様に、空気中600で3分間熱処理を行った。熱処理収率は98質量%であり、絶乾目付118g/m²、厚さ1.00mm、XPSによる表面酸性官能基量は1.3%、通気性は185cm³/cm²・sであった

50

。また、トルエン吸着性能は61g/m²、BET比表面積は1600m²/gと非常に高かった。

【0057】

さらに、実施例1と同様に、5質量%の白金触媒担持活性炭を調製した。この白金触媒担持活性炭のトルエン吸着性能は52g/m²、BET比表面積は1340m²/gと非常に高い吸着性能を示した。なお、白金触媒担持後の通気性は、担持前と同じく185cm³/cm²・sであった。この白金触媒担持活性炭10cm²を120で12時間真空乾燥して還元した後、水素ガスの発生速度(L/min)を測定したところ、30分後の水素発生速度は2.3L/minで、5時間後も2.1L/minと低かった。結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

触媒担持前の 繊維状活性炭	目付 (g/m ²)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
	厚み (mm)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.90	1.00
表面酸性官能基量 (%)	1.2	1.4	1.0	1.4	1.4	1.0	0.5	1.3
通気性 (cm ³ /cm ² ・s)	330	330	330	330	330	330	330	185
トルエン吸着性能 (g/m ²)								
触媒担持前 (触媒担持後)	53 (44)	53 (43)	52 (41)	48 (37)	46 (33)	54 (39)	61 (52)	
比表面積 (m ² /g)	1620 (1330)	1620 (1350)	1620 (1270)	1380 (1050)	2010 (1530)	1620 (1170)	1600 (1340)	
水素ガス発生量 (L/min)								
30分後	5.2	5.3	5.1	4.5	4.4	3.3	2.3	
5時間後	5.2	5.3	5.0	4.5	4.4	3.3	2.1	

【0059】

10

20

30

40

50

ここで、表 1 において、触媒担持前の繊維状活性炭とは、実施例 1 ~ 実施例 5 および比較例 2 においては炭化・賦活後かつ表面改質のための空気中での熱処理後の繊維状活性炭を、比較例 1 においては炭化・賦活後の繊維状活性炭を意味する。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 ~ 実施例 5 は、白金触媒が、繊維状活性炭により構成され、X 線光電子分光 (X P S) 分析による表面酸性官能基が 1 . 0 % 以上であって、通気性が $2 0 0 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上の活性炭担体に白金が担持されたものであり、また、トルエン吸着性能および B E T 法による比表面積も所定の範囲内にあるため、水素ガスの発生量が多い。

【 0 0 6 1 】

これに対し、比較例 1 は表面酸性官能基が 1 . 0 % 未満であるため、比較例 2 は通気性が $2 0 0 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 未満であるため、いずれも水素ガスの発生量は少ない。

10

【 0 0 6 2 】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

【 0 0 6 3 】

【 発明の効果 】

上述のように、本発明にかかる活性炭担体は、繊維状構造 (好ましくはさらに編物構造) をとり通気性が高いため、熱伝導性に優れ、水素ガス、水素化または脱水素化反応における反応原料および生成物の拡散性に優れている。また、本発明にかかる活性炭担体は、表面酸性官能基が 1 . 0 % 以上であるため、触媒を均一に担持できるとともに反応原料および生成物の拡散を助ける。このため、本発明にかかる触媒担持活性炭は、水素化または脱水素反応の反応効率を向上することができる。

20

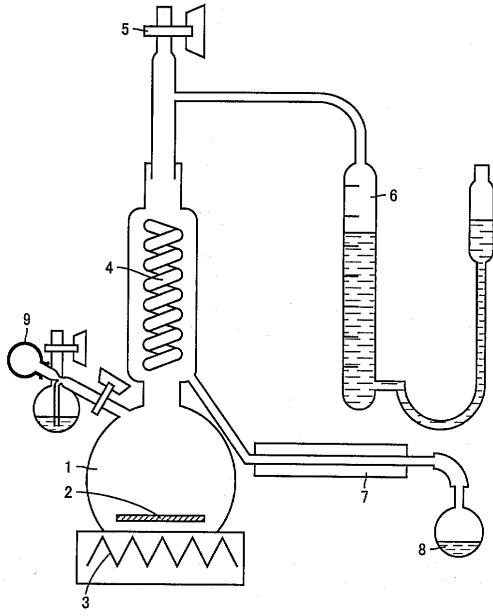
【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明に用いられる水素発生装置の概略図である。

【 符号の説明 】

1 丸底フラスコ、2 触媒担持活性炭、3 電気ヒータ、4 冷却管、5 コック、6 水素捕集管、7 冷却管、8 芳香族回収部、9 噴霧器付き水素化物導入部。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/88 (2006.01) D 0 1 F 9/14 5 1 3
H 0 1 M 4/96 (2006.01) H 0 1 M 4/88 K
H 0 1 M 8/10 (2006.01) H 0 1 M 4/96 B
H 0 1 M 8/10

(72)発明者 林 敏昭
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開平08-266896(JP,A)
特開平08-143481(JP,A)
特表2001-523568(JP,A)
特開平11-165039(JP,A)
特開2004-025024(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74
D01F 9/08-9/32
C01B 31/00-31/36