



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202144076 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：110114573

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 22 日

(51)Int. Cl.：

*B01J23/648 (2006.01)**B01J23/652 (2006.01)**B01J27/14 (2006.01)**B01J32/00 (2006.01)**B01J35/10 (2006.01)**B01J37/02 (2006.01)**C07C5/367 (2006.01)*

(30)優先權：2020/04/23

世界智慧財產權組織

PCT/JP2020/017564

(71)申請人：日商千代田化工建設股份有限公司 (日本) CHIYODA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：岡田佳巳 OKADA, YOSHIMI (JP)；今川健一 IMAGAWA, KENICHI (JP)；齊藤政志 SAITO, MASASHI (JP)；福留健太 FUKUDOME, KENTA (JP)；小林治人 KOBAYASHI, HARUTO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 30 頁

(54)名稱

蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒、其製造方法、及其使用方法

(57)摘要

[課題]提供一種蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，其在觸媒壽命上具有優異的性能。

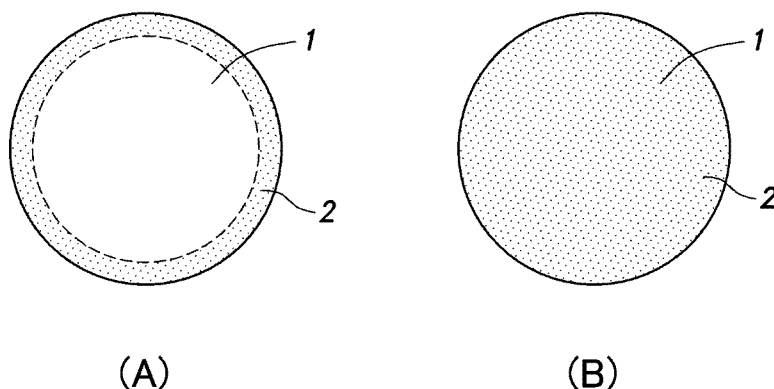
[解決手段]一種蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，具有：氧化鋁擔體；分散載持於氧化鋁擔體外圍之鉑；以及選自鈳、鉻、鈷及磷之群組中之 1 種或 2 種以上的第 2 成分。鉑含量以鉑元素計可為 0.05wt% 以上且 5.0wt% 以下。第 2 成分的含量以各元素計可為 0.1wt% 以上且 5.0wt% 以下。氧化鋁擔體可為：表面積為 150m²/g 以上，細孔容積為 0.40cm³/g 以上，平均細孔徑為 40Å 以上且 300Å 以下，以及相對於總細孔容積，平均細孔徑±30Å 以下的細孔所佔比率為 60% 以上。

指定代表圖：

符號簡單說明：

1: 擔體

2: 金屬載持部分



【圖1】



202144076

【發明摘要】

【中文發明名稱】

蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒、其製造方法、及其使用方法

【中文】

[課題]提供一種蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，其在觸媒壽命上具有優異的性能。

[解決手段]一種蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，具有：氧化鋁擔體；分散載持於氧化鋁擔體外圍之鉑；以及選自鈳、鉻、鉬及磷之群組中之 1 種或 2 種以上的第 2 成分。鉑含量以鉑元素計可為 0.05wt%以上且 5.0wt%以下。第 2 成分的含量以各元素計可為 0.1wt%以上且 5.0wt%以下。氧化鋁擔體可為：表面積為 150m²/g 以上，細孔容積為 0.40cm³/g 以上，平均細孔徑為 40Å 以上且 300Å 以下，以及相對於總細孔容積，平均細孔徑±30Å 以下的細孔所佔比率為 60%以上。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:擔體

2:金屬載持部分

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒、其製造方法、及其使用方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於化學品製造、氫製造、精密化學品製造、廢氣處理等環境淨化等之利用觸媒的製程中所使用的金屬觸媒，並涉及一種於氧化鋁擔體上載持有鉑的蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒、其製造方法、及其使用方法。

【先前技術】

【0002】 令氧化鋁擔體載持有鉑等的鉑載持氧化鋁觸媒係工業化地使用於極廣泛的領域，例如利用各種化合物之去氫反應或氫化反應、改質反應等來製造燃料或石油化學物、醫藥等精密化學品、以汽車廢氣為首之環境淨化等，所述去氫反應作為代表的是從甲基環己烷、環己烷、十氫萘、二苄基甲苯等氫化芳香族類去氫成對應之芳香族類與氫的去氫反應。

【0003】 並且，該等鉑載持氧化鋁觸媒一般係藉由下述方式來製造：調製由氧化鋁之金屬氧化物構成的多孔性氧化鋁擔體，並令所得多孔性氧化鋁擔體含浸氯化鉑酸水溶液、氯化鉑銨水溶液、乙醯丙酮鉑等有機鉑化合物溶液等之觸媒金屬化合物溶液，接著使其乾燥而做成觸媒金屬化合物載持乾燥物後，以例如350°C以上且800°C以下及0.5小時以上且24小時以下之條件進行燒成，再視需求以例如250°C以上且800°C以下及0.5小時以上且24小時以下之條件將所得觸媒金屬化合物載持燒成物進行氫還原。

【0004】 已知以所述方法製造之鉑載持氧化鋁觸媒，由於鉑原子係原子量195而質量大，作為鉑源利用之鉑化合物對觸媒擔體的吸附力強，故鉑化合物在擴散至氧化鋁擔體內部前僅止於氧化鋁擔體之外殼部吸附並固定，因此以觸媒截面觀察鉑金屬之分散狀態時，鉑金屬僅載持於觸媒外周部，而擔體內部未

載持有鉑金屬，即成為所謂蛋殼(egg shell)型鉑載持觸媒。

【0005】 已知在觸媒反應中，因原料分子大等理由而在觸媒粒子內的擴散阻抗較大時，就算連觸媒內部都載持有活性金屬鉑，也會因原料分子擴散至觸媒內部的速度較慢而未充分進行反應，因此會優先在觸媒粒子的外殼周邊起反應。就此類反應而言，僅於觸媒的外圍部存在活性金屬的蛋殼型是較為有利的。然而，僅於觸媒粒子之外殼載持一定量之活性金屬時，由於活性金屬粒子的密度變高，故有產生下述問題之虞：無法充分實現活性金屬粒子之分散度的問題；容易因燒結或填隙引發觸媒劣化的問題等。基於所述觀點，便開發出一種在鉑金屬僅載持於觸媒外圍部下鉑金屬分散度經提升的觸媒。專利文獻1揭示了一種蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，其中鉑載持氧化鋁觸媒之細孔大小整齊而達擴散阻抗不會變大的程度，且鉑分散良好。又，還開發出一種觸媒，其中鉑金屬良好分散於整個觸媒截面上，以於擴散阻抗不造成影響的反應中可充分活用擔體所具有的表面積，而專利文獻2正揭示了如此之均相型鉑載持氧化鋁觸媒。

【0006】 已知在觸媒反應中，因原料分子大等理由而在觸媒粒子內的擴散阻抗較大時，就算連觸媒內部都載持有活性金屬鉑，也會因原料分子擴散至觸媒內部的速度較慢而未充分進行反應，因此會優先在觸媒粒子的外殼周邊起反應。就此類反應而言，僅於觸媒的外圍部存在活性金屬的蛋殼型是較為有利的。然而，僅於觸媒粒子之外殼載持一定量之活性金屬時，由於活性金屬粒子的密度變高，故有產生下述問題之虞：無法充分實現活性金屬粒子之分散度的問題；容易因燒結或填隙引發觸媒劣化的問題等。基於所述觀點，便開發出一種在鉑金屬僅載持於觸媒外圍部下鉑金屬分散度經提升的觸媒。專利文獻1揭示了一種鉑載持氧化鋁觸媒，其中鉑載持氧化鋁觸媒之細孔大小整齊而達擴散阻抗不會變大的程度，且鉑分散良好。又，還開發出一種觸媒，其中鉑金屬良

好分散於整個觸媒截面上，以於擴散阻抗不造成影響的反應方面中可充分活用擔體所具有的表面積，而專利文獻2正揭示了如此之鉑載持氧化鋁觸媒。

【0007】 鉑載持氧化鋁觸媒雖長久以來被利用於廣泛領域的觸媒製程中，但近年來已被利用在屬於氫能源載體之一方法的有機化學氫化物法中，其作為氫能源之儲存輸送技術而備受矚目。現正持續開發相比於以往之鉑載持氧化鋁觸媒性能更高的鉑載持氧化鋁觸媒，且專利文獻1及專利文獻2就鉑載持氧化鋁觸媒之用途，係揭示了在有機化學氫化物法中必要的去氫反應上的應用。有機化學氫化物法係一種藉由化學反應將氫納入化學品之分子結構中作成有機化學氫化物化合物(氫化有機化合物)來進行「儲存」「運輸」的方法。雖然有機化學氫化物法是從1980年代以來就提倡之方法，但從已納入氫之有機化學氫化物化合物來產生氫的去氫觸媒壽命極短，在工業上難以實施，故仍為尚未實用化的方法，而技術開發的關鍵就在於開發出工業上可利用之具有充分的觸媒壽命等性能的新穎去氫觸媒。現在，藉由應用如上述之具有高性能的鉑載持氧化鋁觸媒，利用有機化學氫化物法進行之氫能源載體系統的開發已到達可實施大規模國際氫輸送實證的地步，且在技術上其開發正進展到可商業化的階段。非專利文獻3及4揭示了所述有機化學氫化物法的開發原委。

【0008】 日本從震災後第4次能源基本計畫就加入了推動氫能的實用化與普及之方針作為國策，並在策定氫燃料電池技術路線後，接著於2017年閣議決定了氫基本戰略。上述有機化學氫化物法可提供一種將氫能源進行大規模「儲存」「運輸」的氫能源載體，且其實用化已加入氫基本戰略中，並揭示2030年前氫供給價格目標為30¥/Nm³，2050年目標則為20¥/Nm³。據此，便尋求以持續性改良技術開發來降低成本，而觸媒性能，尤其是觸媒壽命的提升會對降低成本帶來巨大影響。在觸媒性能中，關於轉化率、選擇率及作為其乘積之產率方面，在目前為止的開發中，開發已進展至較高的程度，正處於如何能長時間維

持其性能(即改善觸媒壽命)以有助於降低成本的階段。此外，在工業上的觸媒製造程序中，不利用硫所致之程序簡化與製程簡化，亦成為有助於降低成本的基礎技術。

先前技術文獻

專利文獻

【0009】 專利文獻1：日本專利第4652695號公報

專利文獻2：日本專利第4142733號公報

非專利文獻3：岡田佳巳，能源-資源，Vol.33, No.3, 168(2018)

非專利文獻4：岡田佳巳，東京都高壓氣體協會會報，2019年8月號、9月號

非專利文獻5：資源能源廳，氫基本戰略(2017年12月)

【發明內容】

【0010】 發明欲解決之課題

專利文獻2之均相型鉑載持氧化鋁觸媒的觸媒壽命較長，實用上也相當有用，但期望有進一步的改善。由於有機化學氫化物法中的去氫反應係吸熱反應且為分子數因反應而增大的平衡反應，故反應條件越是高溫低壓則效率越佳。另一方面，所製造之氫依應用用途而以高壓為宜，故有時會需要在更高的反應溫度下亦能使用之觸媒。然而，若反應條件變為高溫，便容易產生副反應，因此變得必須提升觸媒之選擇性。又，若反應條件變為高溫，便容易於觸媒上生成碳，因而觸媒會容易劣化。又，去氫反應係如前述，宜為低壓下之反應。因此，需要壓力損失少的觸媒，而粒徑大的觸媒會是有利的。觸媒的粒徑若變大，往觸媒內部的氣體擴散便會降低，因此若考慮用於觸媒之鉑的效率，則蛋殼型觸媒會是有利的。

【0011】 基於上述背景，本發明人等致力研討鉑載持氧化鋁觸媒之性能的提升，結果發現：蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒可藉由添加鹼金屬以外之第2成分

來改善觸媒壽命。

【0012】 因此，本發明之目的在於：針對原料在觸媒細孔內擴散速度慢的情況下較有利的蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，提升其觸媒活性或選擇性，特別是觸媒壽命。

【0013】 又，本發明之另一目的在於提供一種蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒之製造方法、及其使用方法，該觸媒如前所述在觸媒活性及選擇性、特別是觸媒壽命上具有優異的性能。

用以解決課題之手段

【0014】 本發明之一態樣係一種蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，其具有：氧化鋁擔體；分散且載持於前述氧化鋁擔體外圍的鉑；以及選自釩、鉻、鉬及磷之群組中之1種或2種以上的第2成分。根據此態樣，可以使觸媒壽命提升。

【0015】 前述鉑含量以鉑元素計可為0.05wt%以上且5.0wt%以下。前述第2成分的含量以各元素計可為0.1wt%以上且5.0wt%以下。前述氧化鋁擔體之表面積為150m²/g以上、細孔容積為0.40cm³/g以上、平均細孔徑為40Å以上且300Å以下、及平均細孔徑±30Å以下的細孔相對於總細孔容積所佔比率為60%以上。

【0016】 又，本發明之另一態樣係一種蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒之製造方法，具有以下步驟：令氧化鋁擔體含浸由選自於由釩、鉻、鉬及磷所構成群組中之1種或2種以上成分構成之化合物的水溶液，然後進行乾燥、燒成的步驟；令燒成後之前述氧化鋁擔體載持鉑而成蛋殼型的步驟；及，在氫氣環境下還原已載持鉑之前述氧化鋁擔體的步驟。

【0017】 又，本發明之另一態樣係提供一種氫化芳香族類的去氫方法，其係使用蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒來將氫化芳香族類去氫化。前述氫化芳香族類可為選自於由以下氫化物所構成群組中之1種或2種以上的混合物：單環芳香族類之氫化物、2環芳香族類之氫化物及具有3環以上芳香環之化合物之氫化物。

又，前述氫化芳香族類可為選自於由甲基環己烷、環己烷、二甲基環己烷、四氫萘、十氫萘、甲基十氫萘、聯苯、二苯甲烷、二苯基甲苯(dibenzotoluene)、十四氫萘所構成群組中之1種或2種以上的混合物。

【0018】 如前所述，均相型觸媒在原料直抵觸媒內部的擴散可充分進行的情況下是有效的，而蛋殼型觸媒在直抵觸媒內部的擴散受到限制而無法充分進行的情況下是有效的，因此宜依據反應場的擴散狀態來挑選使用這2種觸媒。又，即使是相同的反應亦會因反應器內之位置而有原料往觸媒內部的擴散狀態不同之情況，在反應進行之出口附近，因原料濃度會變低故往觸媒內部的擴散可能受到限制。在所述情況下，宜在反應器中併用均相型與蛋殼型之觸媒。

【0019】 又，一般而言原料往觸媒內部之擴散程度係以觸媒有效係數表示，惟可藉由改變觸媒丸粒的大小或形狀來控制觸媒有效係數。據此，針對均相型與蛋殼型之兩類型觸媒，可藉由改變觸媒丸粒的大小或形狀來製造具有各種觸媒有效係數之鉑氧化鋁觸媒。

【0020】 在本發明之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒中，要存有鉑及第2成分的氧化鋁擔體，宜為已盡可能均勻控制細孔尺寸者。具體而言含硫多孔性金屬氧化物宜為下述多孔性金屬氧化物：表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上，細孔容積 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以上，平均細孔徑 $40\text{\AA}$ 以上且 $300\text{\AA}$ 以下，以及平均細孔徑 $\pm 30\text{\AA}$ 之細孔相對於總細孔容積所佔比率為60%以上。

【0021】 專利文獻1揭示一種鉑載持氧化鋁催化劑，特徵在於：其係於多孔性 γ -氧化鋁擔體上載持有鉑者，該多孔性 γ -氧化鋁擔體之表面積為 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上、細孔容積為 $0.55\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、平均細孔徑為 $90\text{\AA}$ 以上且 $300\text{\AA}$ 以下、及細孔徑 $90\text{\AA}$ 以上且 $300\text{\AA}$ 以下之細孔相對於總細孔容積所佔比率為60%以上。該觸媒係如前所述之一般蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，且專利文獻1中亦揭示了一種觸媒，其添加有鹼金屬以作為提升觸媒壽命之手段。在利用以氧化鋁作為擔體之

觸媒時，僅是抑制鉑粒子上發生之分解反應並不足夠，還需要抑制在氧化鋁上之酸性點發生的分解反應。因此，多會使用鉀或鋰等鹼金屬來遮蔽該等酸性點，藉此抑制氧化鋁表面上的分解反應。基於該觀點，於專利文獻1中，針對蛋殼型鉑載持觸媒，係藉由以高分散度載持鉑來抑制鉑上之分解，並同時藉由添加鹼來進行氧化鋁上酸性點之遮蔽，而在提升觸媒壽命方面發現有顯著的效果。

【0022】 另一方面，專利文獻2揭示了一種均相型鉑載持氧化鋁觸媒，其係藉由令氧化鋁擔體含有硫來使所載持之鉑的分散形態成為均相型並同時抑制分解反應，從而謀求觸媒壽命的提升。吾等認為在專利文獻2之發明時間點下，在利用已含有硫或硫化合物之氧化鋁擔體時，即使不於其上實施利用鹼金屬所行之酸性點遮蔽，仍有與已實施者同等以上之分解反應抑制效果。雖然詳細機制尚不明，但吾等認為硫元素係與氧化鋁一同形成複合氧化物，而使單獨用氧化鋁時會殘留之酸性點變化成不同的結構。此時，咸認硫元素在與氧化鋁形成複合氧化物時的形態通常為硫酸根形態。

【0023】 在本發明之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒的製造中，第2成分添加程序的增加是成本上升的重要因素，惟與觸媒製造費用的成本上升相較，由本發明之觸媒長壽化帶來的成本降低效果卻是極高，且依據反應器中觸媒的利用方法，可將去氫觸媒的更換壽命從以往的1~2年延長為3至4年。

【0024】 本觸媒代表上係作為去氫觸媒來利用，可充填於熱交換型反應器之觸媒反應管中加以利用。觸媒反應管的條數係與一般的熱交換器相同，大型的反應器有時還要數千條。所述反應器所利用之鉑載持氧化鋁觸媒在達到觸媒壽命時，即其性能降低到一定產率時，便被排出以更換成新的觸媒。從被排出之廢觸媒回收鉑，並再循環利用於下個更換用觸媒之製造。排出作業需要數天，新觸媒的充填則需要更多的作業天數，因此觸媒更換需要2週左右。由於

這段期間會停止製造，故更換頻率之減低大大有助於降低成本。亦即，專利文獻1及專利文獻2所揭示之觸媒壽命為1~2年，但本發明之加鹼均相型鉑載持氧化鋁觸媒之壽命為4年，可將觸媒更換頻率減低至半數以下。

發明效果

【0025】 本發明之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒具有相較於以往蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒更高的觸媒性能，尤其由觸媒壽命的觀點來看係優異的觸媒。又，根據本發明的製造方法，該等觸媒可輕易地用既有的觸媒製造設備來大量製造。該等觸媒除了可作為既有之鉑載持氧化鋁觸媒之替代來利用外，還可適宜作為屬氫儲存輸送技術之一的有機化學氫化法中之甲基環己烷等去氫觸媒來利用。

【圖式簡單說明】

【0026】 圖1係顯示(A)蛋殼型金屬載持觸媒、(B)均相型金屬載持觸媒之說明圖

【實施方式】

【0027】 首先，使用圖1來說明本發明所提及之蛋殼型金屬載持觸媒及均相型金屬載持觸媒。蛋殼型金屬載持觸媒係指：在已成形之觸媒截面中所載持之金屬種僅分散載持於截面之外殼部分的狀態。亦即，於多孔性擔體1的外圍部分形成有已載持金屬種之金屬載持部分2。均相型金屬載持觸媒係指：金屬種分散於觸媒的整個截面，且於多孔性擔體1的成形體內部全面性形成有已載持金屬種之金屬載持部分2的狀態。

【0028】 蛋殼型之鉑載持氧化鋁觸媒具有：氧化鋁擔體；分散載持於氧化鋁擔體外圍之鉑；以及選自鈳、鉻、鉬及磷之群組中之1種或2種以上的第2成分。

【0029】 接著說明本發明中所利用之氧化鋁擔體。氧化鋁擔體之表面積為

150m²/g以上，細孔容積為0.40cm³/g以上，平均細孔徑為40Å以上且300Å以下，以及相對於總細孔容積，平均細孔徑±30Å以下的細孔所佔比率為60%以上。

【0030】 氧化鋁擔體宜為多孔性γ-氧化鋁擔體。氧化鋁擔體係例如日本專利特公平6-72005號公報所揭示般，宜為利用下述方式製得之多孔性γ-氧化鋁：將藉由中和鋁鹽而生成之氫氧化鋁漿料進行過濾洗淨，使所得氧化鋁水凝膠脫水乾燥後，於400°C以上且800°C以下燒成1~6小時左右；較宜為經過pH擺動程序而製得之多孔性γ-氧化鋁，該pH擺動程序如下：使氧化鋁水凝膠的pH值於氧化鋁水凝膠溶解pH區域與水鋁石凝膠沉澱pH區域之間交替變動，與此同時至少在從任一pH區域往另一pH區域的pH變動當中，添加氧化鋁水凝膠形成物質而使氧化鋁水凝膠的結晶成長。經過該pH變動程序而製得之多孔性γ-氧化鋁擔體優異之處在於：細孔分布之均勻性優異，且即便在成形後之氧化鋁擔體丸粒中也少有物理性狀之參差，每個丸粒之物理性狀穩定。

【0031】 在本發明中，載持於上述氧化鋁擔體之第2成分添加量為0.1wt%以上且5.0wt%以下，並宜為0.3wt%以上且3.0wt%以下，更宜為0.5wt%以上且2.0wt%以下。若第2成分之載持量少於0.1wt%，則會有觸媒壽命短且效果低的問題，反之若第2成分之載持量多於5.0wt%，則會有活性降低且同時觸媒壽命變短的問題產生。

【0032】 添加第2成分至上述氧化鋁擔體時所用之第2成分化合物可例示如第2成分元素之氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽、硫酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽等，且宜為水溶性者及/或可溶於丙酮等有機溶劑者，可舉例如氯化鈇、溴化鈇、碘化鈇、偏鈇酸銨、氯化氧鈇、硫酸氧鈇、乙醯丙酮氧鈇、氯化鉻、溴化鉻、碘化鉻、硝酸鉻、硫酸鉻、乙酸鉻、丙酸鉻、氯化鉬、溴化鉬、碘化鉬、鉬酸鹽類、磷酸、磷酸二氫銨等無機磷酸鹽及有機磷酸化合物等。

【0033】 又，添加第2成分至蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒時，在使第2成分元

素化合物之溶液含浸後，在室溫以上且200°C以下及0.5小時以上且48小時以下之乾燥條件下乾燥後(宜為50°C以上且150°C以下及0.5小時以上且24小時以下，較宜在80°C以上且120°C以下及0.5小時以上且5小時以下)，在350°C以上且600°C以下及0.5小時以上且48小時以下之條件下進行燒成(較宜在350°C以上且450°C以下及0.5小時以上且5小時以下)。

【0034】 在本發明中，載持有上述第2成分之氧化鋁擔體所載持之鉑載持量為0.05wt%以上且5.0wt%以下，宜為0.1wt%以上且3.0wt%以下。若該鉑載持量少於0.05wt%，則會有活性低之問題，反之若多於5.0wt%，則會有鉑之粒徑變大而選擇性降低並同時易燒結且易劣化的問題產生。

【0035】 在本發明中，在使鉑金屬載持於氧化鋁擔體時，係使鉑化合物之溶液含浸至上述氧化鋁擔體中並乾燥後，在預定溫度下燒成即可。鉑化合物可舉鉑之氯化物、溴化物、銨鹽、羰基化合物、胺及氨錯合物或乙醯丙酮錯合物等各種錯合物化合物等。鉑化合物可舉例如氯化鉑酸、乙醯丙酮鉑、鉑酸銨鹽、溴化鉑酸、二氯化鉑、四氯化鉑水合物、二氯化羰基鉑二氯化物、二硝基二胺鉑酸鹽等鉑化合物。

【0036】 令氧化鋁擔體含浸上述鉑化合物溶液後，將附著鉑化合物之氧化鋁擔體在50°C以上且200°C以下及0.5小時以上且48小時以下之條件下乾燥後，在350°C以上且600°C以下及0.5小時以上且48小時以下(較宜在為350°C以上且450°C以下及0.5小時以上且5小時以下)之條件下燒成。接著，在氫氣之氣體環境下，將經燒成的氧化鋁擔體在350°C以上且600°C以下及0.5小時以上且48小時以下、較佳為350°C以上且550°C以下及3小時以上且24小時以下之還原條件下進行氫還原處理。該氫還原時的溫度若低於350°C，則會有鉑未充分還原的問題，反之，若大於600°C則會有還原時鉑粒子燒結而金屬分散度降低的問題產生。

【0037】 蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒之製造方法係具有以下步驟：令氧化鋁擔體含浸由選自於由鈳、鉻、鉬及磷所構成群組中之1種或2種以上成分構成之化合物的水溶液，然後進行乾燥、燒成的步驟；令燒成後之前述氧化鋁擔體載持鉑而成蛋殼型的步驟；及，在氫氣環境下還原已載持鉑之前述氧化鋁擔體的步驟。

【0038】 在有機化學氫化物法系統之去氫觸媒的成本降低方面，在觸媒長壽化的下一步可考量藉由不使用硫致使步驟簡單化。發明人等針對在不使用硫下可獲得同等觸媒壽命之去氫觸媒致力研討，結果發現到藉由添加選自鈳、鉻、鉬、磷中的成分作為鉑以外之第2成分來代替鹼金屬或硫可獲得同等的效果，終至完成本發明。

【0039】 專利文獻1則揭示有關下述觸媒：於氧化鋁擔體上在擔體斷面外圍分散載持有以鉑元素計0.1以上且3wt%以下之鉑的蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，和對其添加了鹼金屬的觸媒，且該氧化鋁擔體之物理性狀為表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上、細孔容積 $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、平均細孔徑 $40\text{\AA}$ 以上且 $300\text{\AA}$ 以下，及平均細孔徑 $\pm 30\text{\AA}$ 以下之細孔相對於總細孔容積所佔比率為60%以上。

【0040】 亦即，本發明係發現到，在專利文獻1所揭示之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒上藉由不添加鹼金屬而是添加選自鈳、鉻、鉬、磷中之成分作為鉑以外之第2成分，則與添加鹼金屬之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒相較，會具有更優異的觸媒性能，特別是觸媒壽命性能，遂而完成本發明。

【0041】 本發明之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒可用作例如在屬氫能源儲存輸送方法之一的有機化學氫化物法中作為氫能源載體來利用之氫化芳香族類的去氫觸媒。氫化芳香族類可為選自於由以下氫化物所構成群組中之1種或2種以上的混合物：單環芳香族類之氫化物、2環芳香族類之氫化物及具有3環以上芳香環之化合物之氫化物。又，氫化芳香族類可為選自於由甲基環己烷、環己烷、

二甲基環己烷、四氫萘、十氫萘、甲基十氫萘、聯苯、二苯甲烷、二苯基甲苯、十四氫蒽所構成群組中之1種或2種以上的混合物。

【0042】 將鉑載持氧化鋁觸媒供於有機化學氫化物法中之甲基環己烷等氫化芳香族類的去氫反應時，隨著反應時間經過，可觀察到性能緩慢降低之觸媒劣化。觸媒劣化的主要原因係碳析出，其稱為填隙。填隙乃一種現象，其主要是藉由甲基環己烷等原料化合物之分解反應而在活性金屬的鉑金屬之表面發生碳析出，結果活性金屬之有效活性點被覆蓋而變得不具功能。

【0043】 已確知觸媒反應之劣化現象係以反應試驗之轉化率降低的形式被觀察到，且在氫化芳香族類之去氫反應的情形時，係以轉化率直線性降低之現象的形式被觀察到。藉此，可在反應試驗之轉化率的經時變化中，透過其降低的斜率來評估觸媒壽命的相對優劣度。再者，由於在加速反應試驗中亦會直線性降低，故可評估觸媒壽命，其中該加速反應試驗並非以實際的反應條件，而是以短時間內之觸媒壽命評估為目的而進行。

【0044】 氫從1970年代即作為潔淨的二次能源而備受矚目，日本在1974年~1992年的Sunshine計畫、1978~1992年的Moonlight計畫、1993年~2001年的New Sunshine計畫中推進氫製造技術及燃料電池的研究開發。氫的大規模儲存輸送技術係於1992年~2002年的WE-NET計畫中開始液化氫法之開發。另一方面，有機化學氫化物法之開發的歷史悠久，可追溯至1980年代由加拿大魁北克省政府與歐洲12國開展之以國際研究開發項目實施的歐洲魁北克計畫(EQHHP)。該計畫係利用魁北克省中豐富存在之剩餘水力電力來進行水之電解而製造出氫，並橫跨大西洋輸送至歐洲來利用的計畫。作為氫的輸送方法，研討出作為第1候補之液態氫法、作為第2候補之液態氨法、作為第3候補之有機化學氫化物法。當時，有機化學氫化物法被稱為MCH法。歐洲魁北克計畫是推行至1992年左右約10年的專案，但在所有的方法皆未達到實用化下即計畫終止，此後將氫進行

大規模儲存輸送的技術尚未實用化。

【0045】日本於1992年~2002年實施之WE-NET專案中推行液化氫法之開發，另一方面以日本的大學為中心則進行有機化學氫化物法之研究。申請人從2002著手於去氫觸媒之開發後，於2004年在橫濱舉行的世界氫會議中進行初次學術發表，雖從此時期後漸有企業的研究開發例被發表，但目前供於大規模之氫儲存輸送技術的研究開發中，進展到實證階段的技術僅有液化氫法與申請人提出的有機化學氫化物法。

【0046】有機化學氫化物法(OCH法：Organic Chemical Hydride Method)係下述方法：使氫與甲苯(TOL)等芳香族進行氫化反應，而轉換成將氫納入分子內的甲基環己烷(MCH)等飽和環狀化合物，藉此以常溫常壓之液體狀態進行「儲存」、「運輸」，並於利用場所以去氫反應取出必要量之氫來利用；該方法係由使氫與甲苯起反應之氫化反應(氫儲存反應)與從MCH中產生氫而回收甲苯之去氫反應(氫產生反應)所構成。取出氫後所生成之TOL係作為氫的容器(載體)回收而反覆利用。

【0047】由於氫為爆炸性氣體，故以氫之狀態直接進行大規模儲存輸送時為高潛在風險的物質。由於本方法係將氫納入屬汽油或輕油之成分且常溫常壓下為液態的MCH分子內進行儲存輸送，故原理上為高安全性之方法。具體而言，本系統的儲罐或反應器即使在被捲入火災的情況下，也與以往的煉油廠火災相同，吾等認為對周邊市區帶來巨大損害的可能性極低。「意外必然發生」的意識之於安全對策非常重要，亦是追求原理上安全性的原因所在。

【0048】該方法可以在1L之MCH液體中儲存約530L之氫氣。要將氫氣之體積物理性減容至1/500以下，需要壓縮至500氣壓以上，或是冷卻至-253℃以下來做成1/800之體積的液態氫，而本法係藉由利用化學反應而可在常溫常壓下減容至1/500之體積。又，由於TOL與MCH在-95℃以上且101℃以下之廣泛的溫

度範圍內呈液體狀態，故可在地球上的所有環境下作為如水般之液體來進行處理。雖然建構大規模供應鏈需要籌備數十萬噸單位的TOL，但TOL除了是高辛烷值汽油中含量超過10wt%的燃料基材外，亦常作為工業溶劑來利用，且為世界年產2,000萬噸以上的泛用化學品，因而也容易大量籌備。

【0049】 綜上所述，本方法的第一特徵即為高安全性之方法乃，其原理上可將大規模儲藏輸送氫時的潛在風險減低至傳統汽油儲存輸送等級的危險性，這正是申請人著眼於此方法的第一理由。又，將TOL、MCH利用大型儲罐進行儲存或利用化學品船(chemical tanker)、化學品槽車(chemical lorry)進行輸送，就化學品而言早已實用化。隨著今後汽車電動化之潮流，對汽油或輕油的汽車燃料之需求預計會減少，該等儲罐等之既有基礎設施可挪作他用，此亦為一大優點。

【0050】 再者，在將來變得要將氫作為發電燃料來大規模利用時，可預想是如現在石油儲備般必須儲備氫燃料的時代。TOL或MCH即使長期大規模儲存也不會有化學上的變化，且長期儲存時不會伴隨特別的能量消耗或損失，因此也可藉由於現行的石油儲備基地之儲罐中儲存MCH，而將其轉換為氫能儲備基地。

【0051】 申請人著眼於安全性最高並能夠挪用既有基礎設施而且成本面上亦有利的有機化學氫化物法，並於2002年起著手開發作為實用化關鍵之新穎的去氫觸媒，進而世界上首次成功開發出有機化學氫化物法可適用於工業上之新穎的去氫觸媒。此後，為了確立系統整體之技術，於2013年建立了實證工廠，其係於去氫製程利用所開發的觸媒，同時組合作為氫儲存反應之甲苯的氫化製程，並在同一地點連續反覆進行儲氫與製氫，而同年4月一直到2014年11月進行了約10,000小時的實證運轉，確定能夠按設計般穩定維持高性能而完成技術的確立。

【0052】此後，作為開發之最終階段，係預定於2020年度實施領先世界之國際氫供應鏈實證作為NEDO(新能源・產業技術綜合開發機構)之專案，其係將實際約200萬噸的氫透過本系統由東南亞的汶萊輸送至日本川崎市臨海部。

【0053】日本從震災後第4次能源基本計畫就加入了推動氫能的實用化與普及之方針作為國策，並在策定氫燃料電池技術路線後，接著於2017年閣議決定了氫基本戰略。上述有機化學氫化物法係將氫能作為進行大規模「儲存」、「運輸」之氫能源載體，且該實用化已加入氫基本戰略中，並設立氫供給價格目標2030年前達到30¥/Nm³，2050年目標達到20¥/Nm³。據此，已需要利用持續性改良技術開發來降低成本，而觸媒的性能提升為降低成本的重要要素，因此本發明在有機化學氫化物法的實用化上是有效的，且為產業可利用性高的發明。

【0054】蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒不僅是觸媒用途，亦可作為吸附劑等來有效利用。在以應用於有機化學氫化物法為首之可應用本發明觸媒的觸媒反應製程中，作為以吸附不純物等前處理為目的的保護管柱充填物亦有效用。

【0055】本實施形態之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒亦可與均相型加鹼鉑載持氧化鋁觸媒一同使用。均相型加鹼鉑載持氧化鋁觸媒可具有：氧化鋁擔體；分散於氧化鋁擔體之整個截面的硫或硫化合物；分散且載持於氧化鋁擔體之整個截面的鉑；以及選自鈉、鉀及鈣之群組中之1種或2種以上之鹼金屬。氧化鋁擔體可為：表面積為150m²/g以上，細孔容積為0.40cm³/g以上，平均細孔徑為40Å以上且300Å以下，以及相對於總細孔容積，平均細孔徑±30Å以下的細孔所佔比率為60%以上。擔體上所含有之硫量以硫成分計宜為0.15wt%以上且5wt%以下，更宜為0.15wt%以上且3.0wt%以下。最適宜之硫含量範圍為0.15wt%以上且3.0wt%以下。鉑載持量可為0.05wt%以上且5.0wt%以下，宜為0.1wt%以上且3.0wt%以下。鹼添加量可為0.1wt%以上且5wt%以下，宜為0.3wt%以上且

3.0wt%以下，更宜為0.5wt%以上且1.5wt%以下。於均相型鉑載持氧化鋁觸媒載持鹼性金屬時所用之鹼性金屬化合物可例示鹼性金屬之氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽、硫酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽等，且宜為水溶性者及/或可溶於丙酮等有機溶劑者，可舉例如氯化鈉、溴化鈉、碘化鈉、硝酸鈉、硫酸鈉、乙酸鈉、丙酸鈉、氯化鉀、溴化鉀、碘化鉀、硝酸鉀、硫酸鉀、乙酸鉀、丙酸鉀、氯化鈣、溴化鈣、碘化鈣、硝酸鈣、硫酸鈣、乙酸鈣、丙酸鈣等。

【0056】 蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒、與均相型加鹼鉑載持氧化鋁觸媒可充填於同一反應器中。蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒、與均相型加鹼鉑載持氧化鋁觸媒可直列配置，亦可相互混合配置。

【0057】 如上所述，蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒可適宜利用於作為氫能載體而利用之甲基環己烷等氫化芳香族類的去氫反應中，除了有助於有機化學氫化物法氫儲存輸送系統的實用化，還有能夠廣泛應用於利用鉑載持氧化鋁觸媒之既有觸媒反應製程中的可能性，產業上的利用性非常高。

【0058】 以下，依據實施例及比較例，具體說明本發明之理想實施形態。

【0059】 [擔體調製]

一邊於熱稀硫酸中激烈攪拌一邊瞬間添加鋁酸蘇打水溶液，藉此製得氫氧化鋁漿料之懸浮液(pH10)，並將其作為種子氫氧化鋁，一邊持續攪拌一邊反覆進行交替地在一定時間內添加熱稀硫酸與鋁酸蘇打水溶液之操作而製得過濾洗淨餅塊，將其擠製成形並乾燥後，在500°C下燒成3小時。依上述方式製得之氧化鋁擔體，其BET表面積為257m²/g，利用汞滲法所得之細孔容積為0.66cm³/g，平均細孔徑為9.3nm，具有大多細孔集中於平均細孔徑附近的狹峰細孔分布，且具有7-13nm之細孔徑的細孔所佔容積為總細孔容積的85%以上；從該結果來看，所製得之多孔性γ-氧化鋁擔體滿足以下要件：表面積為150m²/g以上、細孔容積為0.40cm³/g以上、平均細孔徑為40Å以上且300Å以下，及平均細孔徑±30Å以下的

細孔相對於總細孔容積所佔比率為60%以上。

【0060】 [比較例1(觸媒No.1)]

為了與實施例比較而製造出比較例1之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.1)。於如上述調製出之多孔性 γ -氧化鋁擔體20g中添加pH值已調成2.0之0.026mol/L的氯化鉑酸水溶液40mL，並放置3小時使其含浸後，藉由蒸發器除去水，接著在120°C下使其乾燥3小時後，在空氣流通下藉由套爐於450°C下燒成3小時而調製出載持有1wt%鉑之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.1)。

【0061】 [比較例2(觸媒No.2)]

對以和比較例1同樣方式調製所得之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒20g，添加0.085mol/L之硝酸鈉(Na)水溶液40mL，並放置3小時使其含浸後，藉由蒸餾器除去水。接著於120°C下使其乾燥3小時後，在空氣流通下藉由套爐於450°C下燒成3小時，而獲得載持有0.8wt%鈉(Na)與1wt%鉑之蛋殼型加鹼鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.2)。比較例2之蛋殼型加鹼鉑載持氧化鋁觸媒相當於上述專利文獻1所記載之觸媒。

【0062】 [比較例3(觸媒No.3)]

於按前述方法調製出之多孔性 γ -氧化鋁擔體20g中，添加濃度0.16mol/L之硫酸銨水溶液40mL，並放置3小時使其含浸後，藉由蒸發器除去水。接著，於120°C下使其乾燥3小時後，在空氣流通下藉由套爐於500°C下燒成3小時，而製得包含硫成分之氧化鋁擔體。於依上述方法調製出之包含硫成分的氧化鋁擔體20g中添加已調製成pH=2.0之濃度0.026mol/L的氯化鉑酸水溶液40mL，使其含浸以使燒成後之鉑載持量達1.0wt%，之後藉由蒸發器除去水分。接著於120°C下使其乾燥3小時後，在空氣流通下藉由套爐於450°C下燒成3小時，而製得包含硫成分1.0wt%、且分散載持有1.0wt%鉑之均相型硫-鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.3)。該方法係依循專利文獻2之實施例3所記載的調製方法。

【0063】 [比較例4(觸媒No.4)]

對以和比較例3相同方法調整出之包含硫成分的氧化鋁擔體20g，使用濃度0.18mol/L之二硝基二胺鉑水溶液5.6mL來進行含浸以使燒成後之鉑載持量達1.0wt%，之後藉由蒸發器除去水分。接著於120°C下使其乾燥3小時後，在空氣流通下藉由套爐於450°C下燒成3小時，而製得包含硫成分1.0wt%、且於蛋殼型上載持有1.0wt%鉑的蛋殼型硫-鉑載持氧化鋁觸媒。於依上述方式調製出之蛋殼型硫-鉑載持氧化鋁觸媒20g中，添加0.17mol/L之硝酸鈉(Na)水溶液40mL，並放置3小時使其含浸後，藉由蒸發器除去水。接著於120°C下使其乾燥3小時後，在空氣流通下藉由套爐於450°C下燒成3小時，而製得載持有0.8wt%鈉(Na)與1wt%鉑的蛋殼型鹼添加硫-鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.4)。

【0064】 [實施例1(觸媒No.5)]

對以擔體調製所記載之方法調製出之多孔性 γ -氧化鋁擔體20g，使用於0.12mol/L之偏鉬酸銨加入同重量草酸使其溶解成的水溶液33.2mL進行含浸，放置3小時後以蒸發器除去水。接著，於120°C下使其乾燥3小時後，在空氣流通下藉由套爐於500°C下燒成3小時，而製得含有1.2wt%之鉬(V)作為第二成分的氧化鋁擔體。使用依上述方法所調製出之含鉬之氧化鋁擔體，並以和比較例4(觸媒No.4)同樣方法使用二硝基二胺鉑水溶液來進行鉑載持，而製得載持有1.2wt%鉬與1.0wt%鉑之蛋殼型加鉬鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.5)。

【0065】 [實施例2(觸媒No.6)]

對以擔體調製所記載之方法調製出之多孔性 γ -氧化鋁擔體20g，使用32.0mL之0.12mol/L硝酸鉻水溶液進行含浸，放置3小時後以蒸發器除去水。接著，於120°C下使其乾燥3小時後，在空氣流通下藉由套爐於500°C下燒成3小時，而製得含有1.2wt%之鉻(Cr)作為第二成分的氧化鋁擔體。使用依上述方法所調製出之含鉻之氧化鋁擔體，並以和比較例4(觸媒No.4)同樣方法使用二硝基二胺鉑水溶液

來進行鉑載持，而製得載持有1.2wt%鉻與1.0wt%鉑之蛋殼型加鉻鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.6)。

【0066】 [實施例3(觸媒No.7)]

對以擔體調製所記載之方法調製出之多孔性 γ -氧化鋁擔體20g，使用32.0mL之0.009mol/L鉬酸鉍水溶液進行含浸，放置3小時後以蒸發器除去水。接著，於120°C下使其乾燥3小時後，在空氣流通下藉由套爐於500°C下燒成3小時，而製得含有1.3wt%之鉬(Mo)作為第二成分的氧化鋁擔體。使用依上述方法所調製出之含鉬之氧化鋁擔體，並以和比較例4(觸媒No.4)同樣方法使用二硝基二胺鉑水溶液來進行鉑載持，而製得載持有1.3wt%鉬與1.0wt%鉑之蛋殼型加鉬鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.7)。

【0067】 [實施例4(觸媒No.8)]

對以擔體調製所記載之方法調製出之多孔性 γ -氧化鋁擔體20g，使用32.0mL之0.20mol/L磷酸二氫鉍水溶液進行含浸，放置3小時後以蒸發器除去水。接著，於120°C下使其乾燥3小時後，在空氣流通下藉由套爐於500°C下燒成3小時，而製得含有0.9wt%之磷(P)作為第二成分的氧化鋁擔體。使用依上述方法所調製出之含磷之氧化鋁擔體，並以和比較例4(觸媒No.4)同樣方法使用二硝基二胺鉑水溶液來進行鉑載持，而製得載持有0.9wt%磷與1.0wt%鉑之蛋殼型加磷鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.8)。

【0068】 [實施例5、6(觸媒No.9、10)]

以與實施例1同樣方法，變更偏鉬酸鉍水溶液之濃度而調製含有0.5wt%與2.0wt%之鉬(V)作為第二成分的氧化鋁擔體，然後以同樣方法載持鉑，製得載持有0.5wt%鉬與1.0wt%鉑之蛋殼型加鉬鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.9)、及載持有2.0wt%鉬與1.0wt%鉑之蛋殼型加鉬鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.10)。

【0069】 [實施例7(觸媒No.11)]

以與實施例1同樣方法，變更偏鈳酸鉍水溶液之濃度而調製含有0.5wt%之鈳(V)作為第二成分的氧化鋁擔體，然後以同樣方法調整二硝基二胺鉑水溶液的濃度，製得載持有0.5wt%鈳與0.5wt%鉑之蛋殼型加鈳鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.11)。

【0070】 [實施例8-10(觸媒No.12-14)]

以與實施例2同樣方法，變更硝酸鉻水溶液之濃度而調製出含有0.5wt%、2.0wt%、3.0wt%之鉻(Cr)作為第二成分的氧化鋁擔體，然後以同樣方法載持鉑，製得載持有0.5wt%鉻與1.0wt%鉑之蛋殼型加鉻鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.12)、載持有2.0wt%鉻與1.0wt%鉑之蛋殼型加鉻鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.13)、及載持有3.0wt%鉻與1.0wt%鉑之蛋殼型加鉻鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.14)。

【0071】 [實施例11、12(觸媒No.15、16)]

以與實施例3同樣方法，變更鉬酸鉍水溶液之濃度而調製出含有0.5wt%、2.0wt%之鉬(Mo)作為第二成分的氧化鋁擔體，然後以同樣方法載持鉑，而製得載持有0.5wt%鉬與1.0wt%鉑之蛋殼型加鉬鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.15)、及載持有2.0wt%鉬與1.0wt%鉑之蛋殼型加鉬鉑載持氧化鋁觸媒(觸媒No.16)。

【0072】 (加速反應試驗)

接著，實施使用了上述比較例1~4(觸媒No.1~4)及實施例1~12(觸媒No.5~16)之反應試驗。反應試驗係在加速條件下實施以相對較短時間內獲得性能差距。以 α -氧化鋁珠粒11.7g稀釋1.3g之各觸媒而充填於內徑12.6mm×300mm尺寸之不銹鋼製反應管的長度方向之中心部，該不銹鋼製反應管於反應管截面中心具備外形1/8吋熱電偶用保護管。於觸媒之上側充填外徑1mm之球狀 α -氧化鋁珠粒作為預熱層。然後，將觸媒層溫度升溫至380℃，並在氫氣流下進行15小時之前處理還原。前處理還原結束後，將觸媒層入口溫度設定為400℃、觸媒層出口溫度為410℃、壓力至0.3MPa，停止作為前處理還原供給之氫氣，並以2.9L/h(LHSV: 8h⁻¹

¹⁾之流量將已利用加熱器蒸發之甲基環己烷(MCH)氣體供給至反應器。於反應管之出口側設置將反應器流出之氣體冷卻的冷卻器，並將回收至不鏽鋼製容器且液化之甲苯(TOL)等液狀生成物與氫氣等氣體進行氣液分離。對回收的液狀生成物與氣體各別以氣相層析儀進行組成分析，算出從反應開始至140小時後之MCH轉化率(%)與TOL選擇率(%)。又，拔出反應試驗後的觸媒，並藉由碳-硫分析裝置測定出作為觸媒劣化主因之碳生成量。

【0073】 (觸媒壽命試驗)

接著使用上述比較例3(觸媒No.3)及實施例1(觸媒No.5)依下述要點來實施長時間之反應試驗。以外徑5mm之球狀 α -氧化鋁珠粒129g稀釋8.5g之各觸媒而充填於內徑21.2mm×816mm尺寸之不鏽鋼製反應管的長度方向之中心部，該不鏽鋼製反應管於反應管截面中心具備外形1/4吋熱電偶用保護管。於觸媒之上側充填外徑1mm之球狀 α -氧化鋁珠粒作為預熱層。將觸媒層溫度設定為380°C，並在氫氣流下15小時之條件進行前處理還原。前處理還原結束後，設定觸媒層入口溫度為280°C、觸媒層出口溫度為380°C、反應壓力至0.55MPa，並以2.8L/h(LHSV：2.6h⁻¹)之流量將MCH氣體供給至反應器。於反應管之出口側設置將反應器流出之氣體冷卻的冷卻器，並將回收至不鏽鋼製容器且液化之甲苯等液狀生成物與氫氣等氣體進行氣液分離。對回收的液狀生成物與氣體各別以氣相層析儀進行組成分析，算出從反應開始至1400小時後之MCH轉化率(%)與TOL選擇率(%)。

【0074】 將上述加速反應試驗之結果列於表1~表4，觸媒壽命試驗之結果列於表5。

[表1]

表1 加速試驗 第2成分元素之比較

觸媒 No.		第二成分		Pt	20小時後		140小時後		碳 生成量
		元素	載持量		MCH 轉化率	TOL 選擇率	MCH 轉化率	TOL 選擇率	
			(wt%)		(%)	(%)	(%)	(%)	
1	比較例 1	無	—	1.0	95.7	99.3	90.4	99.6	2.6
2	比較例 2	Na	0.8	1.0	94.5	99.6	88.0	99.8	1.5
3	比較例 3	S	1.0	1.0	98.7	99.8	95.0	99.8	2.6
4	比較例 4 (ES-Na)	S-Na	1.0—0.8	1.0	97.3	98.0	93.9	97.9	0.5
5	實施例 1	V	1.2	1.0	99.5	99.9	98.4	99.9	0.7
6	實施例 2	Cr	1.2	1.0	99.4	99.9	98.1	99.9	1.4
7	實施例 3	Mo	1.3	1.0	98.5	99.9	96.2	99.9	0.8
8	實施例 4	P	0.9	1.0	98.8	99.7	97.0	99.9	1.2

【0075】 從表1可知，相較於比較例1(觸媒No.1)之僅於擔體外圍部分散載持有鉑之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒與比較例2(觸媒No.2)之蛋殼型加鹼鉑載持氧化鋁觸媒，比較例3(觸媒No.3)之於整個氧化鋁擔體分散載持有硫且於整個氧化鋁擔體分散載持有鉑之均相型硫-鉑載持氧化鋁觸媒，其加速反應試驗之初期及反應140小時後的MCH轉化率(98.7%→95.0%)及TOL選擇率之值皆較高，觸媒之穩定性、選擇性優異。

【0076】 如上所述，比較例3之均相型硫-鉑載持氧化鋁觸媒展現出優異的觸媒性能，但可知反應試驗後之碳生成量為2.6wt%，相較於比較例2(觸媒No.2)之蛋殼型加鹼鉑載持氧化鋁觸媒有所增加。從此結果可推測，在比較例3之觸媒中作為觸媒成分之鉑均勻分散於擔體上從而提升分散性，且具有多數對反應有效的活性點，因此碳析出量即便增加，亦仍舊保有對反應有效的活性點。

【0077】 同樣地從表1可知，實施例1~4(實施例1：釩、實施例2：鉻、實施例3：鉬、實施例4：磷)任一者在反應開始20小時後之MCH轉化率皆為與比較例3同等以上，且140小時後之MCH轉化率維持在比較例3以上之值，與比較例3相較係穩定性優異的觸媒。亦可知，TOL選擇率亦為99.9%而較比較例3更為提升，且反應試驗後之碳生成量為0.7%~1.4%，與比較例3之2.6wt%相較減低至1/3~1/2左右。TOL選擇率的提升在數值上為0.1%之差異，但由於不純物生成

量是由下式來計算，因此以TOL選擇率從99.8%提升至99.9%意味著不純物生成量抑制至一半左右。

不純物生成量=MCH供給量×MCH轉化率/100×(100-TOL選擇率)/100

【0078】 可知實施例1~4之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，即便與比較例4之添加有硫及鈉的蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒相比，亦於MCH轉化率及TOL選擇率上展現較高的數值。由此等可知，蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒的添加劑方面，與屬鹼金屬之鈉相比，鈮、鉻、鋁、或磷會更加提升MCH轉化率及TOL選擇率。

【0079】 [表2]

表2 加速試驗 鈮載持量之影響、鉑減少效果

觸媒 No.		第二成分		Pt	20小時後		140小時後		碳 生成量
		元素	載持量		MCH 轉化率	TOL 選擇率	MCH 轉化率	TOL 選擇率	
			(wt%)		(%)	(%)	(%)	(%)	
5	實施例 1	V	1.2	1.0	99.5	99.9	98.4	99.9	0.7
9	實施例 5	V	0.5	1.0	99.4	99.9	98.2	99.9	0.8
10	實施例 6	V	2.0	1.0	96.9	99.9	96.6	99.9	0.5
11	實施例 7	V	0.5	0.5	99.5	99.9	97.0	99.9	0.5

【0080】 從評估鈮載持量之影響的表2可知，鈮載持量若增加至2.0wt%(實施例6)左右，則開始發生MCH轉化率的降低。另一方面，在碳生成量上，若載持有多於0.5wt%(實施例5)的鈮，便變成無甚影響之結果。

【0081】 又，從表2可知，鈮與鉑之重量比率維持在1：1且將鉑量減低至0.5wt%之實施例7，在20小時後、140小時後之MCH轉化率高於比較例3(參照表1)。由此顯示出，藉由採用添加有第二金屬成分之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，則可增加對反應有效之觸媒外周部的鉑量而降低昂貴的鉑之載持量。

【0082】 [表3]

表3 加速試驗 鉻載持量之影響

觸媒 No.		第二成分		Pt	20小時後		140小時後		碳 生成量
		元素	載持量		MCH 轉化率	TOL 選擇率	MCH 轉化率	TOL 選擇率	
			(wt%)		(%)	(%)	(%)	(%)	
6	實施例 2	Cr	1.2	1.0	99.4	99.9	98.1	99.9	1.4
12	實施例 8	Cr	0.5	1.0	97.7	99.8	95.5	99.8	1.2
13	實施例 9	Cr	2.0	1.0	98.7	99.9	97.0	99.9	1.0
14	實施例 10	Cr	3.0	1.0	96.0	99.9	95.1	99.9	0.8

【0083】 從評估鉻載持量之影響的表3可知，若鉻載持量增加至3.0wt%左右，則開始發生MCH轉化率的降低。以鉻而言，已知在0.5wt%之載持量下TOL選擇率係與比較例3同等程度，而1.0wt%以上的載持在提升選擇率之觀點上是有效的。另一方面，在碳生成量上，若為多於0.5wt%的鉻載持量則顯示無甚影響之結果。

【0084】 [表4]

表4 加速試驗 鉬載持量之影響

觸媒 No.		第二成分		Pt	20小時後		140小時後		碳 生成量
		元素	載持量		MCH 轉化率	TOL 選擇率	MCH 轉化率	TOL 選擇率	
			(wt%)		(%)	(%)	(%)	(%)	
7	實施例 3	Mo	1.3	1.0	98.5	99.9	96.2	99.9	0.8
15	實施例 11	Mo	0.5	1.0	97.7	99.9	94.5	99.9	0.8
16	實施例 12	Mo	2.0	1.0	97.2	99.9	90.4	99.8	0.7

【0085】 從評估鉬載持量之影響的表4來看，鉬載持量為0.5wt%與2.0wt%時，相較於鉬載持量為1.3wt%之情況，MCH轉化率稍低，而鉬載持量為1.0wt%以上時顯示出最佳之MCH轉化率與穩定性。

【0086】 從實施例1~12之加速試驗結果，針對MCH轉化率相對較高並穩定推移且碳生成量少的實施例1(觸媒No.5，鈳1.2wt%)與比較例3實施觸媒壽命試驗，並將結果示於表5。

[表5]

表5 壽命試驗 第2成分元素之比較

觸媒 No.		第二成分		Pt	50小時後		1200小時後		碳生成量
		元素	載持量		MCH 轉化率	TOL 選擇率	MCH 轉化率	TOL 選擇率	
			(wt%)		(%)	(%)	(%)	(%)	
3	比較例3	S	1.0	1.0	97.5	99.6	96.7	99.7	2.7
5	實施例1	V	1.2	1.0	97.1	99.9	96.7	99.9	1.1

【0087】 由表5來看，添加有第二成分之實施例1(觸媒No.5)的蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒從反應開始50小時後起至反應開始1200小時後，MCH轉化率僅降低0.4%，相對於此，比較例3(觸媒No.3)之均相型鉑載持氧化鋁觸媒則是MCH轉化率降低0.8%，可預想蛋殼型加第二成分鉑載持氧化鋁觸媒的觸媒壽命較長。另外，在TOL選擇率方面亦可知，蛋殼型加第二成分鉑載持氧化鋁觸媒係從反應開始50小時後起至反應開始1200小時後維持99.9%，相較於比較例3(觸媒No.3)之均相型鉑載持氧化鋁觸媒，展現較高之TOL選擇率，而為不純物生成量少的觸媒。而且，1200小時反應時間後之碳生成量方面，相對於比較例3之2.7%，實施例2係低至1.1%，表示藉由抑制碳生成量可獲得提高觸媒穩定性之效果。

產業上之可利用性

【0088】 本發明之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒可適宜利用於作為氫能載體而利用之甲基環己烷等氫化芳香族類的去氫反應中，除了有助於有機化學氫化物法氫儲存輸送系統的實用化，還有能夠廣泛應用於利用鉑載持氧化鋁觸媒之既有觸媒反應製程中的可能性，是產業上的利用性非常高的發明。

【符號說明】

【0089】

1:擔體

2:金屬載持部分

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，具有：

氧化鋁擔體；

分散且載持於前述氧化鋁擔體外圍的鉑；以及

選自釩、鉻、鉬及磷之群組中之1種或2種以上的第2成分。

【請求項2】 如請求項1之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，其中前述鉑含量以鉑元素計為0.05wt%且5.0wt%以下。

【請求項3】 如請求項1之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，其中前述第2成分之含量以各元素計為0.1wt%且5.0wt%以下。

【請求項4】 如請求項1之蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒，其中前述氧化鋁擔體之表面積為 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上、細孔容積為 $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、平均細孔徑為 $40\text{\AA}$ 以上且 $300\text{\AA}$ 以下、及平均細孔徑 $\pm 30\text{\AA}$ 以下的細孔相對於總細孔容積所佔比率為60%以上。

【請求項5】 一種蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒之製造方法，具有以下步驟：

令氧化鋁擔體含浸由選自於由釩、鉻、鉬及磷所構成群組中之1種或2種以上成分構成之化合物的水溶液，然後進行乾燥、燒成的步驟；

令燒成後之前述氧化鋁擔體載持鉑而成蛋殼型的步驟；及，

在氫氣環境下還原已載持鉑之前述氧化鋁擔體的步驟。

【請求項6】 一種氫化芳香族類的去氫方法，特徵在於其係使用如請求項1至請求項4中任一項之前述蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒來將氫化芳香族類去氫化。

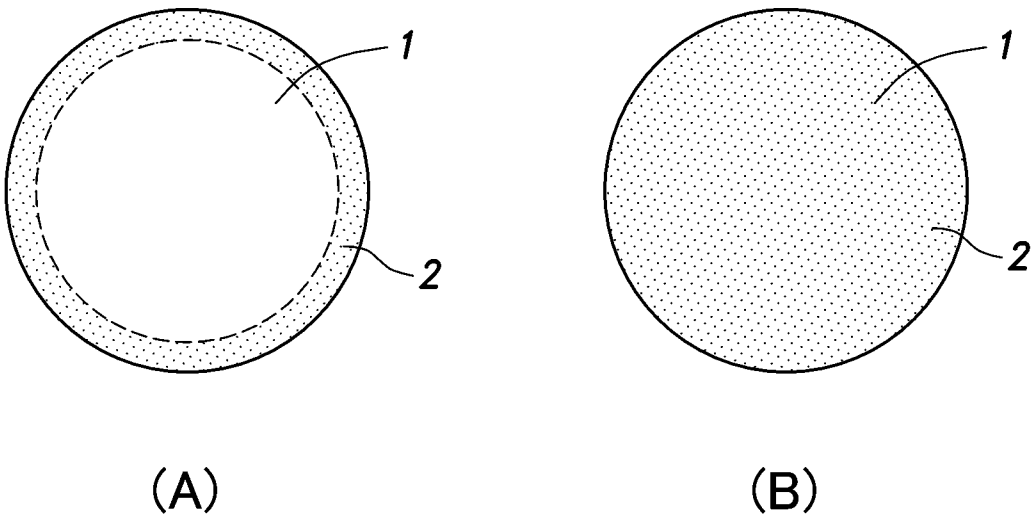
【請求項7】 如請求項6之氫化芳香族類的去氫方法，其中前述氫化芳香族類係選自於由以下氫化物所構成群組中之1種或2種以上的混合物：單環芳香族類之氫化物、2環芳香族類之氫化物及具有3環以上芳香環之化合物之氫化

物。

【請求項8】 如請求項7之氫化芳香族類的去氫方法，其中前述氫化芳香族類係選自於由甲基環己烷、環己烷、二甲基環己烷、四氫萘、十氫萘、甲基十氫萘、聯苯、二苯甲烷、二苯基甲苯、十四氫蒽所構成群組中之1種或2種以上的混合物。

【請求項9】 如請求項7之氫化芳香族類的去氫方法，其係使用前述蛋殼型鉑載持氧化鋁觸媒與均相型鉑載持氧化鋁觸媒兩者來進行。

【發明圖式】



【圖1】