

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-34742

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月22日

B 01 J 37/16
23/40
23/74
37/18
C 07 C 1/04
9/04
27/06

7624-4G
7624-4G
6674-4G
7624-4G
8217-4H

7457-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 触媒の処理方法

⑰ 特 願 昭58-144235

⑱ 出 願 昭58(1983)8月5日

⑲ 発 明 者 岡 田 治 大阪市東区平野町5丁目1番地 大阪瓦斯株式会社内
⑲ 発 明 者 一 本 松 正 道 大阪市東区平野町5丁目1番地 大阪瓦斯株式会社内
⑲ 発 明 者 高 見 晋 大阪市東区平野町5丁目1番地 大阪瓦斯株式会社内
⑳ 出 願 人 大阪瓦斯株式会社 大阪市東区平野町5丁目1番地
㉑ 代 理 人 弁理士 三枝 英二 外2名

明 細 書

発明の名称 触媒の処理方法

特許請求の範囲

① アルミナ、アルミナーシリカ又はチタニアからなる担体に第8族金属の少なくとも1種を担持させた炭化水素合成用又は含酸素炭化水素合成用触媒を450~700℃において水素還元処理するか又は液相において金属水素化物により還元処理することを特徴とする触媒の処理方法。

発明の詳細な説明

本発明は、炭化水素合成用及び含酸素炭化水素合成用の担持触媒の処理方法に関する。

Al₂O₃、Al₂O₃-SiO₂、TiO₂等の担体にNi、Co、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir等の第8族金属を担持させた触媒を使用して、メタン、エタン、プロパン等の炭化水素類又はメタノール、エタノール、プロパノール、酢酸等の含酸素炭化水素類の生成を行なう場合、反応生成物である炭化水素又は含酸素炭

化水素の触媒活性点からの脱離が律速段階となる。公知のこの種の触媒においては、反応生成物が、活性点に強く吸着されて脱離し難い為、反応速度が小さいという問題点がある。

本発明者は、上記の如き炭化水素合成用担持触媒及び含酸素炭化水素合成用担持触媒の問題点に鑑みて種々研究を重ねた結果、第8族に属する触媒活性金属の20%以上が表面に存在しているいわゆる高分散性担持触媒に関しては、450~700℃程度の高温下に水素還元を行なうか又は液相において金属水素化物による還元を行なう場合には、触媒活性点の反応生成物に対する吸着能が弱められ、触媒活性が高められる結果、反応速度が著しく増大されることを見出した。即ち、本発明は、アルミナ、アルミナーシリカ又はチタニアからなる担体に第8族金属の少なくとも1種を担持させた炭化水素合成用又は含酸素炭化水素合成用触媒を450~700℃において水素還元処理するか又は

液相において金属水素化物により還元処理することを特徴とする触媒の処理方法に係る。

本発明方法により処理された炭化水素合成用触媒及び含酸素炭化水素合成用触媒の活性がどの様にして高められるかについては、未だ十分に解明されてはいないが、ストロング・メタル・サポート・インターアクション効果（触媒における活性金属-担体相互作用のうち表面近傍において発生する強い相互作用）により、活性金属の反応生成物に対する吸着能が弱められることが主要因ではないかと推察される〔ストロング・メタル・サポート・インターアクション効果については、S.J. Tauster et. al., J.A.C.S., 100:1, 170~175 (1978) 参照〕。

本発明方法により処理される炭化水素合成用触媒及び含酸素炭化水素合成用触媒の担体としては、 Al_2O_3 , $Al_2O_3-SiO_2$, TiO_2 等がある。特に $Al_2O_3-SiO_2$ 担体を使用する触媒を本発明方法に

すれば良く、0.1~0.2時間程度で良い。金属水素化物としては、NBH, LAH等が例示される。

本発明方法により処理された触媒の活性は、著るしく向上する。例えば、 δ -アルミナ担体にRuを1%担持させた炭化水素合成用触媒の場合、600℃で1時間水素還元することにより触媒活性は約2倍となり、又 $\chi-Al_2O_3-SiO_2$ 担体にRuを1%担持させた炭化水素合成用触媒の場合には同様の処理により触媒活性は約3倍にも達する。

実施例 1

δAl_2O_3 にRuを1重量%担持させたメタン合成用触媒（分散率50%）を水素圧10 Kg/cm², 温度600℃で1時間水素還元処理した。

得られた還元触媒を使用して、 $N_2:H_2:CO = 6:5:1$ の混合ガスを温度300℃, 圧力10 Kg/cm²・G, GHSV=16800 hr⁻¹の条件下にメタン合成に供したところ、第1表に示す結果が得られた。

より処理する場合に、触媒活性向上の効果が顕著となる。触媒活性金属としては、周期律表第8族に属するNi, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir等がある。

触媒の製造方法は、前記の如く、触媒活性金属の20%以上が表面に存在している高分散性担持触媒が得られる限り、含浸法, 混練法, 共沈法, イオン交換法等の任意の方法を採用し得る。

本発明方法による還元処理は、通常以下の様に行なわれる。

先ず、水素還元の場合には、触媒を温度450~700℃、圧力1~10 Kg/cm²の条件下に0.5~8時間程度水素と接触させれば良い。

又、金属水素化物による還元の場合には、濃度1~10%、温度10~50℃の金属水素化物水溶液に触媒を浸漬するか或いは同様の水溶液中で触媒を攪拌すれば良い。触媒と金属水素化物水溶液との接触は、触媒にストロング・メタル・サポート・インターアクション効果が生ずる時間継続

比較例 1

水素還元時の温度を800℃とする以外は実施例1と同様にして得た還元触媒を使用して、実施例1と同様のメタン化反応を行なった。

実施例 2

$\chi-Al_2O_3-SiO_2$ にRuを1重量%担持させたメタン合成用触媒を実施例1と同様にして水素還元した後、実施例1と同様のメタン合成を行なった。

比較例 2

水素還元時の温度を800℃とする以外は実施例2と同様にして得た還元触媒を使用して、実施例1と同様のメタン化反応を行なった。

実施例 3

NBHの2%水溶液（温度20℃）に実施例2と同様のメタン合成用触媒を0.2時間浸漬した後、水洗及び乾燥した。得られた還元触媒を実施例1と同様のメタン化反応に使用した。

実施例 4

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Pt1 重量%を担持させたメタン化反応触媒を実施例1と同様にして水素還元した後、実施例1と同様のメタン化反応(但し反応温度400°C)に使用した。

比較例3

水素還元時の温度を300°Cとする以外は実施例4と同様にして得た還元触媒を使用して、実施例4と同様のメタン合成反応を行なった。

実施例5

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Rh1 重量%を担持させたメタン化反応触媒を実施例1と同様にして水素還元した後、実施例1と同様のメタン化反応(但し反応温度850°C)に使用した。

比較例4

水素還元時の温度を300°Cとする以外は実施例5と同様にして得た還元触媒を使用して、実施例5と同様のメタン化反応を行なった。

実施例6

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Pd1 重量%を担持させたメタン合成触媒を実施例1と同様にして水素還元した後、実施例1と同様のメタン合成(但し反応温度400°C)に使用した。

比較例5

水素還元時の温度を300°Cとする以外は実施例6と同様にして得た触媒を使用して、実施例6と同様のメタン合成を行なった。

実施例7

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Ni1 重量%を担持させたメタン合成触媒を実施例1と同様にして水素還元した後、実施例1と同様にしてメタン合成(但し反応温度は350°C)を行なった。

比較例6

水素還元時の温度を300°Cとする以外は実施例7と同様にして得た触媒を使用して、実施例7と同様のメタン合成を行なった。

第1表

	触媒	分散性 (%)	還元処理	反応温度 (°C)	転化率 (%)	生成炭化水素ガス中 の CH_4 含量(%)
比較例1	Ru- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50	300°C-H ₂	300	18	88
実施例1	"	50	600°C-H ₂	"	37	91
比較例2	Ru- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	45	300°C-H ₂	"	27	89
実施例2	"	"	600°C-H ₂	"	79	92
実施例3	"	25	20°C-NBH	"	50	91
比較例3	Pt- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	300°C-H ₂	400	10	99
実施例4	"	"	600°C-H ₂	"	15	99
比較例4	Rh- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	37	300°C-H ₂	350	5	95
実施例5	"	"	600°C-H ₂	"	10	94
比較例5	Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	41	300°C-H ₂	400	3	96
実施例6	"	42	600°C-H ₂	"	7	95
比較例6	Ni- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	30	300°C-H ₂	850	15	98
実施例7	"	30	600°C-H ₂	"	20	98

第1表に示す結果から、本発明方法により触媒の活性が著るしく向上することが明らかである。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二