

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-197044

⑮ Int. Cl.⁴

B 01 J 37/16
37/18

識別記号

庁内整理番号

7158-4G
7158-4G

⑯ 公開 昭和61年(1986)9月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑰ 発明の名称 触媒の還元方法

⑱ 特 願 昭60-36518

⑲ 出 願 昭60(1985)2月27日

⑳ 発 明 者 柳 正 明 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内

㉑ 発 明 者 藤 本 芳 正 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内

㉒ 発 明 者 茅 原 滋 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内

㉓ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉔ 復代理人 弁理士 内 田 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

触媒の還元方法

2. 特許請求の範囲

水素と一酸化炭素を含有する混合ガスの接触転化反応に使用する触媒を、不活性液体中において、水素又は一酸化炭素の少くとも一方を含有するガスと接触させ、該触媒を還元する方法において、前記不活性液体として、150～350℃の温度、5気圧以下の圧力での触媒還元時には、水素化分解を起さず、一方、200～300℃の温度、50～150気圧の圧力での接触転化反応時には、水素化分解し、ガス化するエステル系又はエーテル系でベンゼン環を少くとも1個以上有する不活性液体を用いることを特徴とする触媒の還元方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、触媒を還元するに当り、還元ガスとして水素又は水素と一酸化炭素を含有する混

合ガスを用い、これを不活性液体中にて触媒と接触させることにより行なり触媒の還元法に関する。

(従来技術)

水素と一酸化炭素を含有する混合ガスを用いて触媒と接触転化反応(例えば、メタノール合成反応)する場合は、前処理として、触媒を、固気反応により、水素を含有する還元ガスを用いて還元し、触媒を活性化処理する必要がある。この触媒の活性化処理では、多大の発熱を伴う。この発熱のため、触媒温度が局部的に上昇し、触媒性能が破壊される。このため、従来では、この触媒の温度上昇を最低限に保つため、還元ガス、即ち、水素ガスを不活性ガスで希釈し、還元初期は、水素濃度を数パーセント(1～3%)から開始し、触媒の温度上昇を観察しながら数段階(4～5段階)に水素濃度を増加し、最終的には、100パーセントの水素にて還元し、触媒の活性化処理を実施していた。

以上のことから、従来法では、下記の欠点が

あつた。

- (1) 不活性ガス供給設備が必要である。
- (2) 還元ガスとしての水素濃度調整設備が必要である。
- (3) 触媒層各位置の温度分布把握が困難である。
- (4) 従つて、安全を考慮して、低濃度の水素ガスで必要以上に長時間実施しており、経済上極めて不利である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、上記従来方法の欠点を解消し、触媒を不活性液体中で、水素又は水素と一酸化炭素を含む混合ガスと接触させ、触媒を還元し、活性化処理を行う方法を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、水素と一酸化炭素を含有する混合ガスの接触転化反応に使用する触媒を、不活性液体中において、水素又は一酸化炭素の少なくとも一方を含有するガスと接触させ、該触媒を還元する方法において、前記不活性液体として、

系等の触媒で、還元処理を行うことで活性を有する触媒が好適に用いられる。

還元条件としては、温度150℃～350℃、圧力5気圧以下、還元ガス供給量は、フラッシュを起さない条件とする。すなわち、還元ガス供給量は、フラッシュを起さない条件下にて、8V 100 l/h～1000 l/hであるが、還元ガス供給条件としては、反応器形状、触媒充填量、不活性液体の蒸気圧による飛散を考慮し、より効果的な供給条件を選定する必要がある。

(発明の効果)

本発明方法によると、触媒と還元ガス(水素又は水素と一酸化炭素を含む混合ガス)が液中で接触し、触媒の還元が行われるため、触媒還元に伴う反応熱が分散され、触媒層温度が均一となる。従つて、触媒層の局所的な温度上昇がなく、触媒を安定した状態で還元できる。

尚、この方法では、メタノール合成反応等の接触転化反応において接触転化反応用原料ガス

150～350℃の温度、5気圧以下の圧力での触媒還元時には、水素化分解を起さず、一方、200～300℃の温度、50～150気圧の圧力での接触転化反応時には、水素化分解し、ガス化するエステル系又はエーテル系でベンゼン環を少なくとも1個以上有する不活性液体を用いることを特徴とする触媒の還元方法に関する。(作用)

本発明方法で用いる不活性液体としては、触媒の還元中は水素により水素化分解されず、触媒の還元終了後、接触転化反応条件(温度: 200～300℃、圧力: 50～150気圧)においては水素化分解されガス化されやすいエステル系又はエーテル系で、しかもベンゼン環を少なくとも1個以上有する油を用いる。好ましくは、水素化分解されやすいエーテル系の油(例えば、ペンタフェニルエーテル、テトラフェニルエーテル、変性テトラフェニルエーテル等)がより効果的である。

使用する触媒としては、Cu系、Ni系、Fe

(水素と一酸化炭素を含む混合ガス)が還元ガスとして利用できるため、水素製造設備、不活性ガス製造設備、水素濃度調整設備等の付帯設備が不要となり、極めて経済的に有利である。

以下、実施例に従つてより具体的に説明する。
実施例

第1図は、メタノール合成反応に用いた反応装置の概要であり、これは触媒の還元装置をも兼ねたものである。図中、1は水素と一酸化炭素の混合ガス供給管(以下、原料ガス)、2は原料ガス増圧器、3は原料ガス予熱器、4は反応器、5は反応温度を一定に保つ電気炉、6は生成ガス冷却器、7は生成メタノールと未反応ガスを分離するための気液分離器、8は反応圧力を一定に保つための圧力調節弁、9は生成メタノール抜出管、10は未反応ガス抜出管である。

触媒の還元条件は、下記の通りである。

反応器寸法: 25φ × 1500H
触媒量(市販銅系触媒): 100g

不活性液体（ペンタフェニルエーテル）：
400g
原料ガス供給料： 10NL/Hr
反応温度： 200℃
反応圧力： 1atm

以上の条件で、触媒の還元を行つた結果、約6時間で還元反応が終了し（通常の固気による還元時間は、24時間）、約1/4に短縮した。

第2図は、触媒の還元時間と反応器出口の水素濃度の変化を示すグラフである。

第2図から明らかなように、反応器出口水素濃度が入口水素濃度と同じ濃度になつた時点で、還元終了である。

第3図は、反応器内温度分布であり、触媒層の温度は、各位置で安定した温度分布〔図中(A)〕を示している。又、図中の(B)は、メタノール合成反応中の温度分布である。これは、メタノール合成反応を行うため、反応器圧力を70気圧に昇圧したため、原料ガスにより、不活性液体が水添反応を起こしてガス化し、固気反応床と

なつたためであり、通常の固定床反応器の温度分布を示している。

以上の方法により、触媒還元を行つた後のメタノール合成結果は、下記の通りであつた。

合成条件	反応温度 反応圧力 原料供給量	250℃ 70気圧 800NL/H
合成結果	〔原料組成〕	〔反応器出口組成〕
	水素 66.7%	66.4%
	一酸化炭素 18.9%	13.0%
	その他 14.4%	20.5%
	生成炭化水素化合物	13.8%
	CO転化率	51.5%

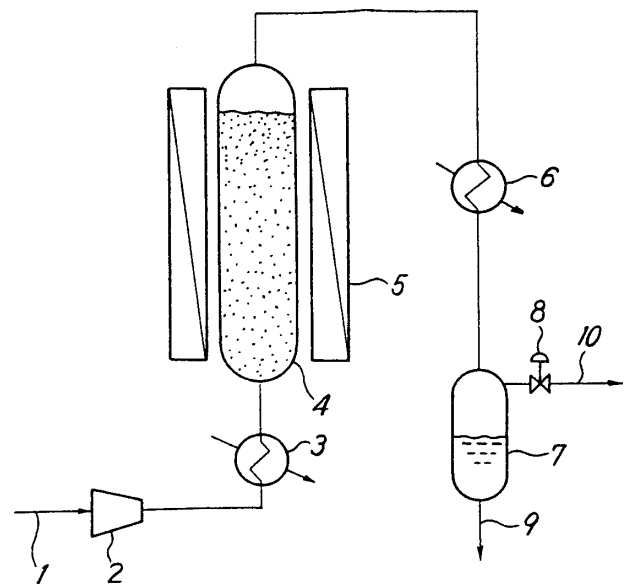
以上の結果より、本発明方法が、メタノール合成反応率としても十分な性能を有する触媒の活性化処理方法であることが判つた。

4. 図面の簡単な説明

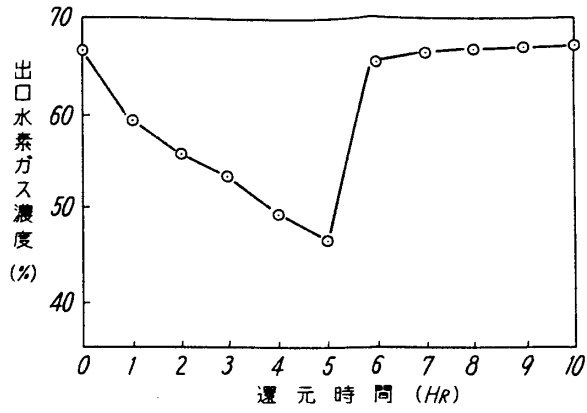
第1図は、実施例のメタノール合成反応に使用した反応装置の概略フローであり、第2図は、実施例における触媒還元時の反応器出口水素濃度、第3図は、同反応器内の触媒層温度分布を示す。

復代理人 内田 明
復代理人 萩原 亮一

第1図



第2図



第3図

