

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年1月29日 (29.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/014229 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 38/10 (2006.01) *B01J 38/12* (2006.01)
B01J 23/96 (2006.01) *B01J 38/48* (2006.01)
B01J 38/04 (2006.01) *C01B 7/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/063462
- (22) 国際出願日: 2008年7月18日 (18.07.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-190523 2007年7月23日 (23.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田洋平 (UCHIDA, Youhei) [JP/JP]; 〒7920009 愛媛県新居浜市星越町20-1 Ehime (JP). 関航平 (SEKI, Kohei) [JP/JP]; 〒7920045 愛媛県新居浜市中萩町9-65 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 中山亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書



WO 2009/014229 A1

(54) Title: METHOD FOR ACTIVATING CATALYST FOR CHLORINE PRODUCTION

(54) 発明の名称: 塩素を製造するための触媒の賦活方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for activating a catalyst for chlorine production wherein a catalyst decreased in activity is subjected to a contact treatment with a reducing gas which contains carbon monoxide and/or hydrogen. The catalyst can be more effectively activated by being subjected to a contact treatment with an oxidizing gas after the contact treatment with the reducing gas. As the catalyst for chlorine production, a ruthenium catalyst, particularly a catalyst containing ruthenium oxide is suitably activated by this method.

(57) 要約: 活性が低下した触媒を、一酸化炭素及び/又は水素を含有する還元性ガスで接触処理する。また、前記還元性ガスで接触処理した後、酸化性ガスで接触処理するとより効果的に触媒を賦活できる。塩素製造用触媒としては、ルテニウム触媒、特に酸化ルテニウムを含有する触媒が好適な対象となる。

明 細 書

塩素を製造するための触媒の賦活方法

5 技術分野

本発明は、塩化水素を酸素で酸化して塩素を製造するための触媒を賦活する方法に関する。また、本発明は、この方法で賦活した触媒を用いて塩化水素を酸素で酸化することにより、塩素を製造する方法にも関係している。

10 背景技術

塩化水素を酸素で酸化して塩素を製造するための触媒の賦活方法として、特開2007-7521号公報には、活性が低下した触媒を、実質的に酸素及び／又は不活性ガスのみからなるガスと接触させる方法が記載されている。

15 発明の開示

しかしながら、上記文献に記載の方法では、活性が低下した触媒の活性を、必ずしも十分には回復することができなかった。

本発明の目的は、活性が低下した触媒の活性を効果的に回復させる方法を提供することにある。

20 本発明は、塩化水素を酸素で酸化して塩素を製造するための触媒の賦活方法であって、活性が低下した触媒を、一酸化炭素及び／又は水素を含有する還元性ガスで接触処理することを特徴とする塩素製造用触媒の賦活方法を提供するものである。

また、本発明によれば、上記方法により賦活した触媒の存在下に塩化水素を酸
25 素で酸化することにより、塩素を製造する方法も提供される。

本発明の賦活方法によれば、活性が低下した触媒の活性を効果的に回復させることができ、この方法により触媒を賦活して再使用することにより、コスト的に有利に塩素を製造することができる。

発明を実施するための形態

本発明が賦活処理の対象とする触媒は、塩化水素を酸素で酸化して塩素を製造する際に使用される触媒（以下、単に触媒ということがある）である。該触媒としては、例えば、銅触媒、クロム触媒、ルテニウム触媒などが挙げられる。

- 5 銅触媒の好適な例としては、一般にDeacon触媒と称される、塩化銅と塩化カリウムに第三成分として種々の化合物を添加してなる触媒を挙げる事ができる。クロム触媒の好適な例としては、特開昭61-136902号公報、特開昭61-275104号公報、特開昭62-113701号公報及び特開昭62-270405号公報に示される如き、酸化クロムを含有する触媒を挙げる事ができる。また、ルテニウム触媒の好適な例としては、特開平9-67103号公報、特開平10-338502号公報、特開2000-281314号公報、特開2002-79093号公報及び特開2002-292279号公報に示される如き、酸化ルテニウムを含有する触媒を挙げる事ができる。

- 15 中でも、ルテニウム触媒、特に酸化ルテニウムを含有する触媒に対し、本発明の方法は好適に用いられる。酸化ルテニウムを含有する触媒は、例えば、実質的に酸化ルテニウムのみからなるものであってもよいし、酸化ルテニウムが、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、酸化ニオブ、活性炭などの担体に担持されてなる担持酸化ルテニウムであってもよいし、酸化ルテニウムと、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、酸化ニオブなどの他の酸化物とからなる複合酸化物であってもよい。

- 25 上記の如き触媒を用いる塩素の製造は、通常、触媒が充填された固定床反応器又は触媒を流動させた流動床反応器中に、塩化水素及び酸素を供給しながら、気相条件下に連続式で行われる。その際、例えば特開2001-19405号公報に示される如く、塩化水素及び酸素に加えて、水蒸気を供給すると、触媒層の温度分布を平滑化できて有利である。

反応温度は、通常100～500℃、好ましくは200～400℃であり、反応圧力は、通常0.1～5MPa程度である。酸素源としては、空気を使用してもよいし、純酸素を使用してもよい。塩化水素を完全に塩素に酸化するためには、理論上、塩化水素1モルに対し酸素1/4モルが必要であるが、通常、この理

論量の0.1～10倍の酸素が使用される。塩化水素の供給速度は、触媒層の体積あたりのガスの体積供給速度（0℃、1気圧換算）、すなわちGHSVで表して、通常10～20000h⁻¹程度である。

塩化水素源として使用できる塩化水素含有ガスとしては、例えば、水素と塩素との反応により生成するガスや、塩酸の加熱により発生するガスの他、塩素化合物の熱分解反応又は燃焼反応、ホスゲンによる有機化合物のカルボニル化反応、塩素による有機化合物の塩素化反応、クロロフルオロアルカンの製造により発生する各種副生ガス、さらには焼却炉から発生する燃焼排ガスなどが挙げられる。

ここで、塩素化合物の熱分解反応としては、例えば、1,2-ジクロロエタンから塩化ビニルが生成する反応、クロロジフルオロメタンからテトラフルオロエチレンが生成する反応などが挙げられ、ホスゲンによる有機化合物のカルボニル化反応としては、例えば、アミンからイソシアネートが生成する反応、ヒドロキシ化合物から炭酸エステルが生成する反応などが挙げられ、塩素による有機化合物の塩素化反応としては、例えば、プロピレンから塩化アリルが生成する反応、エタンから塩化エチルが生成する反応、ベンゼンからクロロベンゼンが生成する反応などが挙げられる。また、クロロフルオロアルカンの製造としては、例えば、四塩化炭素とフッ化水素の反応によるジクロロジフルオロメタンとトリクロロモノフルオロメタンの製造、メタンと塩素とフッ化水素の反応によるジクロロジフルオロメタンとトリクロロモノフルオロメタンの製造などが挙げられる。

上記酸化反応では、通常、運転時間の経過につれて、すなわち触媒の使用時間の経過につれて、触媒の活性が徐々に低下していく。また、運転中の操作ミスや機器の不具合などが原因となって、予定外の触媒活性の低下も起こりうる。例えば、反応温度の制御が困難になって、触媒が長時間、高温にさらされたり、酸素の供給が停止して、触媒が酸素不在下に長時間、塩化水素と接触したりすると、触媒の活性が低下することがある。さらに、スタートアップの際に酸素の供給開始が遅れたり、反応を一旦停止する際に塩化水素の供給停止が遅れたりして、触媒が酸素不在下に長時間、塩化水素と接触しても、触媒の活性が低下することがある。また、上記酸化反応により生じたガスを濃硫酸で洗浄脱水した後、塩素を分離し、残りのガス（残ガス）を原料として回収して、再度、上記酸化反応に用

いることがあるが、該残ガス中に硫黄分が含まれていると触媒活性を低下させることがある。さらに、例えば、アミンをホスゲンと反応させてイソシアネートを生成する際に副生する塩化水素には、ホスゲン由来の硫化カルボニル、硫化水素、二硫化炭素、酸化硫黄などの不純物が含まれることがあるが、かかる塩化水素を原料として前記酸化反応に用いると触媒活性を低下させることがある。そこで、本発明は、このように活性が低下した触媒の活性を回復させるべく、一酸化炭素及び／又は水素を含有する還元性ガスで接触処理を行う。特に、活性が低下した触媒のうち、硫黄分を含んだ塩化水素を原料として前記酸化反応に用いた結果、活性が低下した触媒に対して、本発明は好適に採用される。

10 一酸化炭素及び／又は水素を含有する還元性ガスは、一酸化炭素のみからなるガスでもよいし、水素のみからなるガスでもよいし、一酸化炭素と水素との混合ガスでもよい。また、これらガスに加え不活性ガスを含んでもよい。ここでいう不活性ガスは、触媒に対して実質的に酸化性及び還元性を示さず、また実質的に酸性及び塩基性を示さない中性の成分であり、例えば、水蒸気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などが挙げられ、必要に応じてそれらの2種以上を混合して用いることもできる。かかる不活性ガスとして、好ましくは窒素が用いられる。

15 上記還元性ガス中の一酸化炭素及び／又は水素の濃度は、通常0.1～100体積%、好ましくは1～20体積%である。かかる濃度が低いと触媒の賦活に長時間を要することになる。

25 活性が低下した触媒を上記還元性ガスで接触処理する際の温度、すなわち、上記還元性ガスによる接触処理温度は、通常100～500℃、好ましくは150～450℃である。この温度が低すぎると、触媒の賦活に長時間を要し、この温度が高すぎると、触媒成分が揮散し易くなる。上記還元性ガスで接触処理する際の圧力は、通常0.01～3MPa、好ましくは0.1～1MPaである。上記還元性ガスによる接触処理は、固定床形式で行ってもよいし、流動床形式で行ってもよい。上記還元性ガスの供給速度は、触媒層の体積あたりのガスの体積供給速度（0℃、1気圧換算）、すなわちGHSVで表して、通常1～100000h⁻¹程度である。また、上記還元性ガスによる接触処理の時間は、通常0.5～

100時間程度である。

活性が低下した触媒を上記還元性ガスで接触処理した後、酸化性ガスで接触処理すると、より効果的に触媒を賦活することができる。かかる酸化性ガスは、酸化性物質を含むガスであり、典型的には酸素含有ガスが挙げられる。この酸素源
5 としては、通常、空気や純酸素が用いられ、必要に応じて上述した不活性ガスで希釈することができる。かかる不活性ガスとしては、好ましくは窒素が用いられる。

上記酸化性ガスが酸素含有ガスである場合、該ガス中の酸素濃度は、通常0.1～100体積%、好ましくは10～100体積%である。

10 上記酸化性ガスによる接触処理温度は、通常200～500℃、好ましくは250～450℃である。この温度が低すぎると、触媒の賦活に長時間を要し、この温度が高すぎると、触媒成分が揮散し易くなる。上記酸化性ガスで接触処理する際の圧力は、通常0.1～3MPa、好ましくは0.1～1MPaである。上記酸化性ガスによる接触処理は、固定床形式で行ってもよいし、流動床形式で行
15 ってもよい。上記酸化性ガスの供給速度は、触媒層の体積あたりのガスの体積供給速度（0℃、1気圧換算）、すなわちGHSVで表して、通常1～100000h⁻¹程度である。また、上記酸化性ガスによる接触処理の時間は、通常0.5～100時間程度である。

本発明では、（1）活性が低下した触媒を、水で接触処理した後、上記還元性
20 ガスで接触処理し、次いで上記酸化性ガスで接触処理するか、（2）活性が低下した触媒を、上記還元性ガスで接触処理した後、水で接触処理し、次いで上記酸化性ガスで接触処理するか、又は（3）活性が低下した触媒を、上記還元性ガスで接触処理した後、上記酸化性ガスで接触処理し、次いで水で接触処理すると、さらに効果的に触媒を賦活することができる。中でも、上記（1）の方法がより
25 好ましい。

上記水による接触処理で使用する水としては、蒸留水、イオン交換水、超純水などの純度の高い水が好ましい。使用する水に不純物が多く含まれると、かかる不純物が触媒に付着して、触媒の活性を十分に賦活できない場合がある。ただし、使用する水に塩化水素が溶存していてもかまわない。

水による接触処理温度は、通常0～100℃、好ましくは10～90℃である。この温度が低すぎると触媒を十分に賦活できないことがある。また、水で接触処理する際の圧力は、通常0.1～1MPa、好ましくは大気圧である。水による接触処理は、固定床形式で行ってもよいし、バッチ回分式で行ってもよい。固定床形式で行う場合、上記水の供給速度は、触媒の体積あたりの液の体積供給速度（0℃、1気圧換算）、すなわちLHSVで表して、通常0.01～100h⁻¹程度であり、接触処理時間は、通常0.5～100時間程度である。固定床形式では水を循環させてもよい。また、バッチ回分方式で行う場合に使用する水の量は、触媒1重量部に対して、通常1～100重量部程度であり、接触処理時間は、通常0.5～120時間程度である。また、接触処理回数は通常1～10回程度である。

かくして賦活された触媒は、塩化水素を酸素で酸化する反応に再使用することができる。このように触媒を賦活、再使用することにより、触媒コストを低減することができ、塩素をコスト的に有利に製造することができる。

前記酸化反応を固定床形式で行う場合は、触媒が充填された反応器中に塩化水素及び酸素からなる原料ガスを供給しながら酸化反応を行い、運転の継続が困難になる程度に触媒の活性が低下したら、原料ガスの供給を停止し、次いで触媒が反応器中に充填されたまま本発明の賦活処理を行った後、原料ガスの供給を再開して前記酸化反応を行い、以後、必要によりこれら賦活処理と酸化反応とを繰り返し行う処方が、有利に採用される。また、前記酸化反応を流動床形式で行う場合は、酸化反応を行いながら、反応器から触媒の一部を連続的又は間歇的に抜き出して、別の容器内で賦活処理した後、反応器に戻すという処方、すなわち、触媒を反応器と賦活処理用の容器の間で循環させる処方が有利に採用される。

25 実施例

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。例中、ガスの供給速度（ml/min）は、特記ない限り、0℃、1気圧の換算値である。

参考例 1

(a) 新品触媒の調製

酸化チタン50重量部〔堺化学(株)製のSTR-60R、100%ルチル型〕、 α -アルミナ100重量部〔住友化学(株)製のAES-12〕、チタニアゾル13.2重量部〔堺化学(株)製のCSB、チタニア含有量38重量%〕、及びメチルセルロース2重量部〔信越化学(株)製のメトロズ65SH-4000〕を混合し、次いで純水を加えて混練した。この混合物を直径3.0mm ϕ の円柱状に押し出し、乾燥した後、長さ4~6mm程度に破碎した。得られた成型体を空气中、800℃で3時間焼成し、酸化チタンと α -アルミナの混合物からなる担体を得た。この担体に、塩化ルテニウムの水溶液を含浸し、乾燥した後、空气中、250℃で2時間焼成することにより、酸化ルテニウムが2重量%の担持率で上記担体に担持されてなる青灰色の担持酸化ルテニウムを得た。この担持酸化ルテニウム(新品触媒)をICP発光分析法により分析したところ、硫黄含有量は0.02重量%であった。

(b) 活性が低下した触媒(以下、劣化触媒という)の取得

上記参考例1(a)で得た新品触媒を、反応器に充填した。次に、塩化水素(硫黄分を130体積ppb含む)と酸素とからなる原料ガスを、該反応器に供給しながら酸化反応を行うことにより、劣化触媒を調製した。かかる劣化触媒を抜き出し、ICP発光分析法により分析したところ、硫黄含有量は0.14重量%であった。

20 実施例1

(a) 劣化触媒の賦活処理

(還元性ガスによる接触処理)

参考例1(b)の劣化触媒1gを、内径13mmのニッケル製反応管に充填し、さらに触媒層のガス入口側に予熱層として、 α -アルミナ球〔ニッカトー(株)製のSSA995〕12gを充填した。この中に、窒素ガスを80ml/minの速度で供給しながら、熔融塩〔硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム=1/1(重量比)〕を熱媒体とする塩浴に反応管を浸して、触媒層の温度を350℃にした。次いで、窒素ガスの供給を停止し、一酸化炭素ガスを3.2ml/min(0.009mol/h)、及び窒素ガスを28.8ml/min(0.08mol/h)の速度で供給しながら、反応管を浸して、触媒層の温度を350℃にした。

1/h) の速度で供給し、2時間保持した。

(b) 賦活触媒の評価

上記(a)に引き続き、一酸化炭素ガスの供給を停止し、窒素ガスの供給を80 ml/min (0.21 mol/h) とした後、触媒層の温度を281~282℃にした。次いで、窒素ガスの供給を停止し、塩化水素ガス(硫黄分を19体積ppb含む)を80 ml/min (0.21 mol/h)、及び酸素ガスを40 ml/min (0.11 mol/h) の速度で供給することにより、触媒層温度281~282℃で酸化反応を行った。反応開始から1.5時間の時点で、反応管出口のガスを30重量%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを20分間行い、ヨウ素滴定法により塩素の生成量を測定し、塩素の生成速度(mol/h)を求めた。この塩素の生成速度と上記の塩化水素の供給速度から、下式により塩化水素の転化率を計算し、表1に示した。

塩化水素の転化率(%) = [塩素の生成速度(mol/l) × 2 ÷ 塩化水素の供給速度(mol/h)] × 100

15 実施例2

(a) 劣化触媒の賦活処理

(還元性ガスによる接触処理)

参考例1(b)の劣化触媒1gを、内径13mmのニッケル製反応管に充填し、さらに触媒層のガス入口側に予熱層として、 α -アルミナ球〔ニッカトー(株)製のSSA995〕12gを充填した。この中に、窒素ガスを80 ml/minの速度で供給しながら、熔融塩〔硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム=1/1(重量比)〕を熱媒体とする塩浴に反応管を浸して、触媒層の温度を350℃にした。次いで、窒素ガスの供給を停止し、一酸化炭素ガスを3.2 ml/min (0.009 mol/h)、及び窒素ガスを28.8 ml/min (0.08 mol/h) の速度で供給し、2時間保持した。

(酸化性ガスによる接触処理)

上記還元性ガスによる接触処理に引き続き、一酸化炭素ガスの供給を停止し、酸素を40 ml/min (0.009 mol/h)、及び窒素ガスを160 ml/min (0.43 mol/h) の速度で供給し、350℃で2時間保持した。

(b) 賦活触媒の評価

上記 (a) の酸化性ガスによる接触処理に引き続き、酸素の供給を停止し、窒素の供給を 80 ml/min (0.21 mol/h) とした後、触媒層の温度を $281 \sim 282^\circ\text{C}$ にした。次いで、窒素ガスの供給を停止し、塩化水素ガス（硫黄分を 19 体積 ppb 含む）を 80 ml/min (0.21 mol/h)、及び酸素ガスを 40 ml/min (0.11 mol/h) の速度で供給することにより、触媒層温度 $281 \sim 282^\circ\text{C}$ で酸化反応を行った。反応開始から 1.5 時間の時点で、反応管出口のガスを 30 重量% ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを 20 分間行い、ヨウ素滴定法により塩素の生成量を測定し、塩素の生成速度 (mol/h) を求めた。この塩素の生成速度と上記の塩化水素の供給速度から、上述した式により塩化水素の転化率を計算した。結果を表 1 に示す。

実施例 3

(a) 劣化触媒の賦活処理

実施例 2 (a) の還元性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を 300°C とした以外は、実施例 2 (a) と同様の条件で、触媒の賦活処理を行った。

(b) 賦活触媒の評価

上記 (a) に引き続き、実施例 2 (b) と同様に、賦活触媒の評価を行った。結果を表 1 に示す。

20 実施例 4

(a) 劣化触媒の賦活処理

実施例 2 (a) の還元性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を 400°C とした以外は、実施例 2 (a) と同様の条件で、触媒の賦活処理を行った。

(b) 賦活触媒の評価

25 上記 (a) に引き続き、実施例 2 (b) と同様に、賦活触媒の評価を行った。結果を表 1 に示す。尚、本評価後の触媒を ICP 発光分析法により分析したところ、硫黄含有量は 0.08 重量%であった。

実施例 5

(a) 劣化触媒の賦活処理

実施例 2 (a) の酸化性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を 280℃とした以外は、実施例 2 (a) と同様の条件で、触媒の賦活処理を行った。

(b) 賦活触媒の評価

上記 (a) に引き続き、実施例 2 (b) と同様に、賦活触媒の評価を行った。

5 結果を表 1 に示す。尚、本評価後の触媒を ICP 発光分析法により分析したところ、硫黄含有量は 0.12 重量%であった。

実施例 6

(a) 劣化触媒の賦活処理

10 実施例 2 (a) の還元性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を 300℃とし、実施例 2 (a) の酸化性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を 400℃とした以外は、実施例 2 (a) と同様の条件で、触媒の賦活処理を行った。

(b) 賦活触媒の評価

上記 (a) に引き続き、実施例 2 (b) と同様に、賦活触媒の評価を行った。

15 結果を表 1 に示す。

実施例 7

(a) 劣化触媒の賦活処理

実施例 2 (a) の酸化性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を 400℃とした以外は、実施例 2 (a) と同様の条件で、触媒の賦活処理を行った。

20 (b) 賦活触媒の評価

上記 (a) に引き続き、実施例 2 (b) と同様に、賦活触媒の評価を行った。

結果を表 1 に示す。

実施例 8

(a) 劣化触媒の賦活処理

25 実施例 2 (a) の還元性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を 400℃とし、実施例 2 (a) の酸化性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を 400℃とした以外は、実施例 2 (a) と同様の条件で、触媒の賦活処理を行った。

(b) 賦活触媒の評価

上記（a）に引き続き、実施例2（b）と同様に、賦活触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

実施例9

（a）劣化触媒の賦活処理

5 （還元性ガスによる接触処理）

参考例1（b）の劣化触媒2.4gを、内径14mmの石英製反応管に充填した。この中に、窒素ガスを90ml/minの速度で供給しながら、電気炉にて、触媒層の温度を350℃にした。引き続き窒素ガスを同速度で供給しながら、水素ガスを10ml/min（0.027mol/h）の速度で供給し、1.5
10 時間保持した。次いで、水素ガスの供給を停止した後、窒素ガスを供給しながら100℃以下にし、触媒を抜き出した。

（酸化性ガスによる接触処理）

上記還元性ガスによる接触処理により得られた触媒1gを、内径13mmのニッケル製反応管に充填し、さらに触媒層のガス入口側に予熱層として、 α -アルミナ球〔ニッカトー（株）製のSSA995〕12gを充填した。この中に、窒素ガスを80ml/minの速度で供給しながら、熔融塩〔硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム=1/1（重量比）〕を熱媒体とする塩浴に反応管を浸して、触媒層の温度を350℃にした。次いで、酸素を40ml/min（0.009mol/h）、及び窒素ガスを160ml/min（0.43mol/h）の速度で
20 供給し、2時間保持した。

（b）賦活触媒の評価

上記（a）に引き続き、実施例2（b）と同様に、賦活触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

実施例10

25 （a）劣化触媒の賦活処理

実施例9（a）の還元性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を200℃とし、保持時間を2時間とした以外は、実施例9（a）と同様の条件で、触媒の賦活処理を行った。

（b）賦活触媒の評価

上記（a）に引き続き、実施例2（b）と同様に、賦活触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

実施例11

（a）劣化触媒の賦活処理

5 実施例9（a）の還元性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を250℃とした以外は、実施例9（a）と同様の条件で、触媒の賦活処理を行った。

（b）賦活触媒の評価

上記（a）に引き続き、実施例2（b）と同様に、賦活触媒の評価を行った。結果を表1に示す。尚、本評価後の触媒をICP発光分析法により分析したところ、
10 硫黄含有量は0.09重量%であった。

実施例12

（a）劣化触媒の賦活処理

実施例9（a）の還元性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を400℃とした以外は、実施例9（a）と同様の条件で、触媒の賦活処理を行った。

15 （b）賦活触媒の評価

上記（a）に引き続き、実施例2（b）と同様に、賦活触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

実施例13

（a）劣化触媒の賦活処理

20 実施例9（a）の還元性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を400℃とし、実施例9（a）の酸化性ガスによる接触処理において、触媒層の温度を400℃とした以外は、実施例9（a）と同様の条件で、触媒の賦活処理を行った。

（b）賦活触媒の評価

25 上記（a）に引き続き、実施例2（b）と同様に、賦活触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

比較例1（劣化触媒の評価；賦活処理未実施）

参考例1（b）の劣化触媒1gを、内径13mmのニッケル製反応管に充填し、さらに触媒層のガス入口側に予熱層として、 α -アルミナ球〔ニッカトー（株）

）製のSSA995〕12gを充填した。この中に、窒素ガスを80ml/minの速度で供給しながら、熔融塩〔硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム=1/1（重量比）〕を熱媒体とする塩浴中に反応管を浸して、触媒層の温度を281～282℃にした。次いで、15分経過後、窒素ガスの供給を停止し、塩化水素ガス（硫黄分を19体積ppb含む）を80ml/min（0.21mol/h）、及び酸素ガスを40ml/min（0.11mol/h）の速度で供給することにより、触媒層温度281～282℃で酸化反応を行った。反応開始から1.5時間の時点で、実施例2（b）と同様に、サンプリングを行って塩素の生成速度を求め、塩化水素の転化率を計算した。結果を表1に示す。

10 比較例2（賦活処理として酸化性ガスによる接触処理のみを実施）

（a）劣化触媒の賦活処理

参考例1（b）の劣化触媒1gを、内径13mmのニッケル製反応管に充填し、さらに触媒層のガス入口側に予熱層として、 α -アルミナ球〔ニッカトー（株）製のSSA995〕12gを充填した。この中に、窒素ガスを80ml/minの速度で供給しながら、熔融塩〔硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム=1/1（重量比）〕を熱媒体とする塩浴に反応管を浸して、触媒層の温度を350℃に昇温した。次いで、酸素を40ml/min（0.009mol/h）、及び窒素ガスを160ml/min（0.43mol/h）の速度で供給し、2時間保持した。

20 （b）賦活触媒の評価

上記（a）に引き続き、実施例2（b）と同様に、賦活触媒の評価を行った。結果を表1に示す。

比較例3（賦活処理として不活性ガスによる接触処理のみを実施）

（a）劣化触媒の賦活処理

25 参考例1（b）の劣化触媒1gを、内径13mmのニッケル製反応管に充填し、さらに触媒層のガス入口側に予熱層として、 α -アルミナ球〔ニッカトー（株）製のSSA995〕12gを充填した。この中に、窒素ガスを80ml/minの速度で供給しながら、熔融塩〔硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム=1/1（重量比）〕を熱媒体とする塩浴中に反応管を浸して、触媒層の温度を350℃に

した後、2時間保持した。

(b) 賦活触媒の評価

上記(a)に引き続き、窒素の供給を80ml/min (0.21mol/h)とした後、触媒層の温度を281~282℃にした。次いで、窒素ガスの供給を停止し、塩化水素ガス(硫黄分を19体積ppb含む)を80ml/min (0.21mol/h)、及び酸素ガスを40ml/min (0.11mol/h)の速度で供給することにより、触媒層温度281~282℃で酸化反応を行った。反応開始から1.5時間の時点で、実施例2(b)と同様に、サンプリングを行って塩素の生成速度を求め、塩化水素の転化率を計算した。結果を表1に示す。

表1

処理	還元性ガスによる接触処理			酸化性ガスによる接触処理			塩化水素の転化率 (%)
	接触ガス組成	接触温度 (°C)	接触時間 (h)	接触ガス組成	接触温度 (°C)	接触時間 (h)	
実施例1	CO/N2	350	2	なし			2.2
実施例2	CO/N2	350	2	O2/N2	350	2	3.4
実施例3	CO/N2	300	2	O2/N2	350	2	2.8
実施例4	CO/N2	400	2	O2/N2	350	2	3.3
実施例5	CO/N2	350	2	O2/N2	280	2	2.6
実施例6	CO/N2	300	2	O2/N2	400	2	2.9
実施例7	CO/N2	350	2	O2/N2	400	2	3.9
実施例8	CO/N2	400	2	O2/N2	400	2	3.9
実施例9	H2/N2	350	1.5	O2/N2	350	2	2.8
実施例10	H2/N2	200	2	O2/N2	350	2	2.2
実施例11	H2/N2	250	1.5	O2/N2	350	2	2.7
実施例12	H2/N2	400	1.5	O2/N2	350	2	2.6
実施例13	H2/N2	400	1.5	O2/N2	400	2	4.4
比較例1	なし			なし			1.6
比較例2	なし			O2/N2	350	2	1.6
比較例3	なし			(不活性ガスによる接触処理)			1.5
				N2のみ	350	2	

実施例14

(a) 劣化触媒の賦活処理

15 (水による接触処理)

参考例1 (b) の劣化触媒5 gとイオン交換水50 gとを容器に入れ、これらを混合し、25℃で14時間静置した後上澄み液をデカンテーションにより除去した。次いで、静置時間を20時間、94時間とした以外は先と同様の操作を2回繰り返した後、60℃で2時間乾燥して、水処理触媒を得た。

5 (還元性ガスによる接触処理)

上記で得られた水処理触媒1 gを、内径13 mmのニッケル製反応管に充填し、さらに触媒層のガス入口側に予熱層として、 α -アルミナ球〔ニッカトー(株)製のSSA995〕12 gを充填した。この中に、窒素ガスを80 ml/minの速度で供給しながら、熔融塩〔硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム=1/1 (重量比)〕を熱媒体とする塩浴に反応管を浸して、触媒層の温度を350℃にした。次いで、窒素ガスの供給を停止し、一酸化炭素ガスを3.2 ml/min (0.009 mol/h)、及び窒素ガスを28.8 ml/min (0.08 mol/h)の速度で供給し、2時間保持した。

(酸化性ガスによる接触処理)

15 上記還元性ガスによる接触処理に引き続き、一酸化炭素ガスの供給を停止し、酸素を40 ml/min (0.009 mol/h)、及び窒素ガスを160 ml/min (0.43 mol/h)の速度で供給し、400℃で2時間保持した。

(b) 賦活触媒の評価

上記(a)に引き続き、実施例2 (b)と同様に、賦活触媒の評価を行った。結果を表2に示す。

比較例4 (賦活処理として水による接触処理のみを実施)

実施例14 (a)の水処理触媒1 gを、内径13 mmのニッケル製反応管に充填し、さらに触媒層のガス入口側に予熱層として、 α -アルミナ球〔ニッカトー(株)製のSSA995〕12 gを充填した。この中に、窒素ガスを80 ml/minの速度で供給しながら、熔融塩〔硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム=1/1 (重量比)〕を熱媒体とする塩浴中に反応管を浸して、触媒層の温度を281~282℃にした。次いで、窒素ガスの供給を停止し、塩化水素ガスを80 ml/min (0.21 mol/h)、及び酸素ガスを40 ml/min (0.11 mol/h)の速度で供給することにより、触媒層温度281~282℃で酸化

反応を行った。反応開始から1.5時間の時点で、実施例2(b)と同様に、サンプリングを行って塩素の生成速度を求め、塩化水素の転化率を計算した。結果を表2に示す。

表2

処理	水による 接触処理	還元性ガスによる接触処理			酸化性ガスによる接触処理			塩化水素 の転化率 (%)
		接触ガス 組成	接触温度 (°C)	接触時間 (h)	接触ガス 組成	接触温度 (°C)	接触時間 (h)	
実施例14	実施	CO/N ₂	350	2	O ₂ /N ₂	400	2	5.2
比較例4	実施	なし			なし			1.7

請求の範囲

1.

5 塩化水素を酸素で酸化して塩素を製造するための触媒の賦活方法であって、活性が低下した触媒を、一酸化炭素及び／又は水素を含有する還元性ガスで接触処理することを特徴とする塩素製造用触媒の賦活方法。

2.

10 活性が低下した触媒を、前記還元性ガスで接触処理した後、酸化性ガスで接触処理する請求の範囲第1項に記載の方法。

3.

15 活性が低下した触媒を、水で接触処理した後、前記還元性ガスで接触処理し、次いで酸化性ガスで接触処理する請求の範囲第1項に記載の方法。

4.

活性が低下した触媒を、前記還元性ガスで接触処理した後、水で接触処理し、次いで酸化性ガスで接触処理する請求の範囲第1項に記載の方法。

20 5.

活性が低下した触媒を、前記還元性ガスで接触処理した後、酸化性ガスで接触処理し、次いで水で接触処理する請求の範囲第1項に記載の方法。

6.

25 前記還元性ガスによる接触処理温度が150～450℃である請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の方法。

7.

前記酸化性ガスによる接触処理温度が250～450℃である請求の範囲第2

～5項のいずれかに記載の方法。

8.

5 触媒が、酸化ルテニウムを含有する触媒である請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の方法。

9.

請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の方法により触媒を賦活し、この賦活触媒の存在下に塩化水素を酸素で酸化することを特徴とする塩素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/063462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J38/10(2006.01) i, *B01J23/96*(2006.01) i, *B01J38/04*(2006.01) i, *B01J38/12*
 (2006.01) i, *B01J38/48*(2006.01) i, *C01B7/04*(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J38/10, *B01J23/96*, *B01J38/04*, *B01J38/12*, *B01J38/48*, *C01B7/04*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-175700 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 July, 2007 (12.07.07), Claims; Par. Nos. [0019], [0022], [0033] to [0035] & WO 2007/064027 A1	1, 6, 8, 9 2-5, 7
X A	JP 63-256930 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 November, 1987 (09.11.87), Claims; page 2 (Family: none)	1, 6, 8, 9 2-5, 7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 September, 2008 (02.09.08)	Date of mailing of the international search report 16 September, 2008 (16.09.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J38/10(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i, B01J38/04(2006.01)i, B01J38/12(2006.01)i, B01J38/48(2006.01)i, C01B7/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J38/10, B01J23/96, B01J38/04, B01J38/12, B01J38/48, C01B7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2007-175700 A (住友化学株式会社) 2007.07.12, 特許請求の範囲、【0019】、【0022】、【0033】～【0035】 & WO 2007/064027 A1	1、6、8、 9 2-5、7
X A	JP 63-256930 A (田中貴金属工業株式会社) 1987.11.09, 特許請求の範囲、p. 2 (ファミリーなし)	1、6、8、 9 2-5、7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
02.09.2008

国際調査報告の発送日
16.09.2008

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4G	9266
廣野 知子		
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		