

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015 年 5 月 14 日(14.05.2015)



(10) 国際公開番号  
**WO 2015/068554 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B01J 23/648* (2006.01) *C07C 15/46* (2006.01)  
*B01J 23/96* (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)  
*C07C 5/333* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/077594
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 16 日(16.10.2014)
- (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 2013-232251 2013 年 11 月 8 日(08.11.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 貢悦(ITOU, Mitsunobu); 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 西山 貴人(NISHIYAMA, Takahito); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING OXIDATION CATALYST AND METHOD FOR OXIDIZING HYDROGEN USING RECOVERED OXIDATION CATALYST

(54) 発明の名称: 酸化触媒の回収方法及び回収された酸化触媒を用いた水素の酸化方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a method for efficiently recovering the active constituent of an oxidation catalyst, which has been used for an oxidation reaction of hydrogen, by efficiently removing a deteriorated catalyst portion from the oxidation catalyst; and an effective method for regenerating a recovered oxidation catalyst. A method for recovering an active oxidation catalyst, which is characterized in that: a starting material hydrocarbon is subjected to a dehydrogenation reaction in the presence of a dehydrogenation catalyst, thereby obtaining a mixed gas containing the dehydrogenated hydrocarbon and hydrogen; the hydrogen in the mixed gas is oxidized by brining the mixed gas into contact with an oxygen-containing gas in the presence of an oxidation catalyst; and an active oxidation catalyst is recovered by removing a fine powder having a particle diameter of 3.35 mm or less by sieving from the oxidation catalyst used for the oxidation reaction. This method for recovering an active oxidation catalyst is also characterized in that the potassium content in the thus-recovered active oxidation catalyst is 1.0% by weight or less.

(57) 要約: 水素の酸化反応に使用された酸化触媒から劣化した触媒部分を効率よく除去し、有効成分を効率よく回収する方法及び、回収された酸化触媒の有効な再生方法を提供することを目的とする。脱水素触媒の存在下で原料炭化水素を脱水素反応させて、脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスとし、該混合ガスを酸化触媒の存在下で酸素含有ガスと接触させて、該混合ガス中の水素を酸化し、酸化反応に使用された酸化触媒から、篩別により粒径 3.35 mm 以下の微粉を除去して有効酸化触媒を回収し、かつ、回収された有効酸化触媒中のカリウムの含有量が 1.0 重量%以下であることを特徴とする有効酸化触媒の回収方法。

WO 2015/068554 A1

## 明 細 書

発明の名称：

酸化触媒の回収方法及び回収された酸化触媒を用いた水素の酸化方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、酸化触媒の回収方法及び回収された酸化触媒を用いた水素の酸化方法に関する。

### 背景技術

[0002] 炭化水素を脱水素して、脱水素された炭化水素を製造するプロセスは、従来多くの文献に記載されている。例えばエチルベンゼンを脱水素してスチレンを合成するプロセスは、脱水素触媒として、鉄－カリウム系の触媒を用いて工業的に実施されている。しかし、一般に炭化水素の脱水素反応では、脱水素された炭化水素と生成した水素との逆反応、いわゆる平衡の制約を強く受け、高い収率で目的物を得ることが困難である。また、断熱反応器での反応においては、脱水素反応が吸熱反応であるため、反応温度が反応の進行と共に低下してしまい、高い収率で目的物を得ることが困難である。

そこで、平衡反応を抑制するために、生成した水素を選択的に酸化する酸化触媒として、特許文献1には酸化金属担体に白金及び／又はパラジウムを担持させた成分が提案されており、特許文献2には、白金族元素、周期表第5族元素、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちの少なくとも1種の元素を含有する触媒が提案されている。特許文献3には、該水素に脱水素触媒に起因するアルカリ性物質が含まれると酸化触媒の性能が低下し、水素の選択的酸化反応が阻害されるため、脱水素反応後に、該アルカリ性物質を除去することが開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：日本特開平9－29095号公報

特許文献2：日本特開2000－342969号公報

特許文献3：国際公開第1999/03806号パンフレット

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、これら従前知られた技術、例えば、特許文献1又は2においては、酸化触媒の種類については開示されているが、経時的に酸化触媒が劣化した場合の対応については開示されていない。更に特許文献3にはアルカリ性物質を除去して水素を酸化することは開示されているが、上記と同様、酸化触媒が劣化した場合の対応は開示されていない。

本発明は、従来技術で到達できなかった、反応に実質的に不活性となった酸化触媒成分と、活性な酸化触媒（以下、有効酸化触媒）を効率よく分別し、有効酸化触媒を回収する方法及び回収された有効酸化触媒を用いた水素の選択的酸化方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、脱水素触媒の存在下、原料炭化水素を脱水素反応させることにより、脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスとし、該混合ガスを、酸素含有ガスと接触させて、該混合ガス中の水素を選択的に酸化する反応に使用された酸化触媒から、有効酸化触媒を回収する場合、回収された有効酸化触媒中のカリウム含有量を特定量以下とすることにより、回収された有効酸化触媒の触媒活性が高く、使用前の酸化触媒と遜色なく水素を選択的に酸化することを見出し、本発明に至った。

[0006] すなわち、本発明は以下である。

[1] 脱水素触媒の存在下で原料炭化水素を脱水素反応させて、脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスとし、

該混合ガスを酸化触媒の存在下で酸素含有ガスと接触させて、該混合ガス中の水素を酸化し、

酸化反応に使用された酸化触媒から、篩別により粒径3.35mm以下の微粉を除去して有効酸化触媒を回収し、

かつ、回収された有効酸化触媒中のカリウムの含有量が1.0重量%以下であることを特徴とする有効酸化触媒の回収方法。

[2] 前記酸化触媒が担体及び担持体を含み、担体が酸化ニオブを含有する、上記[1]に記載の有効酸化触媒の回収方法。

[3] 前記酸化触媒が担体及び担持体を含み、担持体が白金を含有する、上記[1]又は[2]に記載の有効酸化触媒の回収方法。

[4] 前記酸化反応に使用された酸化触媒を加熱処理した後に微粉を除去する、上記[1]乃至[3]のいずれかに記載の有効酸化触媒の回収方法。

[5] 前記加熱処理が400℃～900℃の温度で行われる、上記[4]に記載の有効酸化触媒の回収方法。

[6] 前記微粉の除去が、前記酸化反応に使用された酸化触媒を篩別することによりなされる、上記[4]又は[5]に記載の有効酸化触媒の回収方法。

[7] 前記篩別が、加熱処理した酸化触媒を液体と混合、分散した後になされる、上記[6]に記載の有効酸化触媒の回収方法。

[8] 前記篩別が振動篩によりなされる上記[6]又は[7]に記載の有効酸化触媒の回収方法。

[9] 前記篩別が、目開きが2.00mm以上3.35mm以下の篩によりなされる、上記[6]乃至[8]のいずれかに記載の有効酸化触媒の回収方法。

[10] 前記篩別が、0.75mm～3mmの振幅と1800～3600回／分の振動数で行われる、上記[6]乃至[9]のいずれかに記載の有効酸化触媒の回収方法。

[11] 脱水素触媒の存在下で原料炭化水素を脱水素反応させて、脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスとし、該混合ガスを酸化触媒の存在下で酸素含有ガスと接触させて、該混合ガス中の水素を酸化する方法において、

該酸化触媒が上記[1]乃至[10]のいずれかに記載の有効酸化触媒の回収方法により回収された有効酸化触媒を含む酸化触媒であることを特徴とする水素の酸化方法。

## 発明の効果

[0007] 本発明の有効酸化触媒の回収方法によれば、水素の酸化反応に使用された酸化触媒から劣化した触媒成分を効率よく除去し、有効な酸化触媒を回収することが可能となる。更に、回収された有効酸化触媒は、優れた水素の酸化反応活性を有する。

## 発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明をさらに詳しく説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本発明の有効酸化触媒の回収方法は、脱水素触媒の存在下で原料炭化水素を脱水素反応させて、脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスとし、該混合ガスを酸化触媒の存在下で酸素含有ガスと接触させて、該混合ガス中の水素を酸化した後、酸化反応に使用された酸化触媒から、篩別により粒径3.35mm以下の微粉を除去して有効酸化触媒を回収する方法であって、回収された有効酸化触媒中のカリウムの含有量が1.0重量%以下であることを特徴とする有効酸化触媒の回収方法である。

[0009] 原料炭化水素の脱水素反応は、前記脱水素触媒が存在する反応系として、例えば脱水素反応器に原料炭化水素を流通させることにより行うことができる。該脱水素反応により得られる脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスは反応系外へ排出され回収される。回収された混合ガスは、酸素含有ガスと接触させて、該混合ガス中の水素を選択的に酸化する反応に供される。該水素の選択的酸化反応は、酸化触媒が存在する反応系として、例えば酸化反応器に該混合ガス及び酸素含有ガスを流通させることにより行うことができる。更に、該水素の選択的酸化反応により生成したガスを、脱水素反応器に送り、未反応の炭化水素の脱水素反応を実施し、高い収率で脱水素された炭化水素を得ることができる。

[0010] 前記原料炭化水素としては、脱水素反応によりオレフィン性不飽和結合を形成し得る任意のものが挙げられる。中でも、エチルベンゼン、ジエチルベ

ンゼン、エチルナフタレン、ジエチルナフタレン等の脱水素可能な炭化水素基を有する芳香族炭化水素が好ましく、エチルベンゼンが特に好ましい。

前記脱水素触媒は、一般的に長周期型周期表第1族（水素を除く）元素及び長周期型周期表第2族元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含むことが好ましい。長周期型周期表第1族（水素を除く）元素としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。長周期型周期表第2族元素としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられる。中でも、原料炭化水素の脱水素反応が効率よく実施できることから、脱水素触媒がカリウムを含有していることがより好ましい。

[0011] 本発明に係る脱水素反応をエチルベンゼンの脱水素反応を例として、具体的に説明する。鉄とカリウムを主要活性成分とした脱水素触媒を充填した脱水素反応器へ、エチルベンゼンと水蒸気とを流通し、脱水素触媒と接触させ、好ましくは500℃～800℃の温度と、好ましくは5 kPa～2000 kPaの圧力で脱水素反応を行う。

一般に炭化水素の脱水素反応では脱水素触媒のコーキング（coking）防止、又は脱水素反応温度の安定化のために原料炭化水素とともに水蒸気を、水蒸気／炭化水素＝5～12のモル比で共存させることが好ましい。

[0012] 前記脱水素反応により得られ、脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスは、酸化触媒が存在する反応系で酸素含有ガスと接触させて、該混合ガス中の水素を選択的に酸化する反応に供される。

前記酸化触媒は担体及び担持体を含むことが好ましく、担体の含有物としては、酸化ニオブ、酸化タンタル、又は酸化チタンが挙げられる。活性成分の劣化を抑制できることから、酸化ニオブを含有することが好ましい。また、担持体の含有物としては白金、又はパラジウムが挙げられ、水素を高い選択率で酸化できることから、担持体が白金を含有していることが好ましい。

[0013] 前記酸化触媒の担体は、触媒の製造に通常使用されている方法で製造することができる。例えば、ニオブ、タンタル、又はチタンの塩の水溶液に、ア

ンモニア水、炭酸アルカリ、重炭酸アルカリ等のアルカリ水溶液を攪拌しながら加えたり、ニオブ、タンタル、又はチタンの有機化合物の溶液に水を攪拌しながら加えて加水分解することにより、これらの金属の水酸化物を沈殿させる。次いで、沈殿物を濾取し、洗浄した後、乾燥・焼成することにより酸化物とする。

[0014] ニオブ、タンタル、又はチタンの塩としては、好ましくは、塩化物、硝酸塩、又は硫酸塩等が挙げられる。また、ニオブ、タンタル又はチタンの有機化合物としては、萘酸水素ニオブ、ニオブペンタメトキシド、ニオブペンタエトキシド、ニオブペンタイソプロポキシド、タンタルペンタメトキシド、タンタルペンタエトキシド、タンタルペンタイソプロポキシド、萘酸チタニルアンモニウム、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド等が挙げられる。また、硝酸塩や有機化合物は、直接焼成して酸化物とすることもできる。尚、該酸化物は市販品を購入して使用しても構わない。

[0015] 得られた酸化物を必要に応じて打錠成形又は押し出し成形し、担体とし、これに白金及び／又はパラジウムの塩の水溶液を含浸し、次いで50℃～1000℃の温度で乾燥・焼成することにより、白金及び／又はパラジウム元素を担持させた酸化触媒を製造することができる。

更に、前記酸化触媒には、触媒活性の適正化及び触媒強度の向上を図るため、耐熱性無機担体を併用することもできる。

[0016] 耐熱性無機担体としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化ガリウム等が挙げられる。このうち、酸化アルミニウム、又は酸化ケイ素が好ましい。また、これらの耐熱性無機担体をいくつか併用することもできる。これらの耐熱性無機担体と、ニオブ、タンタル又はチタンの酸化物とを混合したものに、上述した担持操作により、白金及び／又はパラジウムを担持させることにより、耐熱性無機担体を含む酸化触媒を調製することができる。

[0017] 酸化触媒は通常、円柱状、又は球状であることが好ましい。酸化触媒が円

柱状の場合、平均円柱径は2.0mm以上5.0mm以下が好ましく、3.0mm以上4.0mm以下がより好ましい。また、平均長さは2.0mm以上10.0mm以下が好ましく、4.0mm以上7.0mm以下がより好ましい。酸化触媒が球状の場合、平均直径は2.0mm以上8.0mm以下が好ましく、3.0mm以上5.0mm以下がより好ましい。

[0018] 前記酸化触媒の存在下、前記脱水素反応により得られる脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスと酸素含有ガスとを接触させて、該混合ガス中の水素を酸化させる。反応温度は、300℃～800℃の範囲が好ましく、400℃～700℃の範囲がより好ましい。反応温度が高すぎると、選択率が低下し、脱水素された炭化水素の燃焼率が上昇する場合がある。一方、反応温度が低すぎると、選択率には影響しないものの、触媒活性が低下する可能性がある。反応圧力は、5kPa～1000kPaが好ましい。

[0019] 尚、水素の選択的酸化反応の強さを示すものとして以下に規定する水素の酸化反応率を指標とする。水素の酸化反応率とは、反応系に供給した酸素を100としたときの酸化反応に使用された酸素の割合である。すなわち、水素の酸化反応率が高いほどより少ない量の触媒で反応を完了させることができることを意味する。

酸素含有ガスとしては、酸素、空気、酸素富化空気、不活性ガスで希釈した空気等が好ましい。また、この酸素含有ガスに、水蒸気を含有させてもよい。

[0020] なお、酸素を全て消費させた場合には、酸化触媒上にコーキング(coking)が起こることがあるが、水素を高い選択率で酸化する性能に影響を及ぼす可能性は小さい。

混合ガス中の水素を選択的に酸化する反応を長期間実施すると、酸化触媒の触媒活性が低下する可能性がある。本発明においては、該混合ガス中の水素を選択的に酸化する反応に使用された酸化触媒を、触媒活性が劣化した酸化触媒と、触媒活性が維持されている有効酸化触媒に分別し、触媒活性が維持されている有効酸化触媒を回収する。回収された有効酸化触媒中のカリウ



ムの含有量は1.0重量%以下であり、0.9重量%以下が好ましく、0.86重量%以下がより好ましい。カリウム含有量が多すぎると、回収された有効酸化触媒を、混合ガス中の水素を選択的に酸化する反応に再使用した場合、良好な触媒活性が得られないことが見出された。

[0021] 尚、使用された酸化触媒中のカリウムは主として、脱水素触媒に含有されるカリウムに起因する。該カリウムは脱水素反応中、脱水素触媒より飛散することが知られており（B. D. Herzog et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23, (2), 187 (1984)；早坂ら、第24回日本芳香族工業会大会要旨集、p36 (1990)等）、混合ガスとともに飛散したカリウムが酸化触媒が存在する反応系に供され、酸化触媒に付着したと考えられる。

[0022] 酸化触媒にカリウムが付着すると水素を選択的に酸化するという、選択性が阻害され、酸化触媒上で脱水素された炭化水素が燃焼し、二酸化炭素の生成量が増加する。すなわち、該水素の選択的酸化反応により生成したガス中には二酸化炭素を含むこととなる。

一方、二酸化炭素は脱水素触媒の脱水素活性を低下させる働きを持つことが知られている（平野、触媒、29, (8), 641 (1987)等）。以上より、該水素の選択的酸化反応により生成したガスを、脱水素反応器に送り脱水素反応を更に実施した場合には、脱水素反応の転化率が抑制されることを意味し、最終的に、脱水素された炭化水素の収率が向上しない場合がある。

[0023] 回収された酸化触媒中のカリウム含有量は下記の方法により測定することができる。

回収された酸化触媒約0.5gを精秤する。次いで、精秤した酸化触媒をフラスコに入れ、濃塩酸3ml、濃硝酸1ml、及びフッ化水素酸2.5mlを加えて混合し、混合液を210℃に加温後、15分間高周波加圧分解を実施する。加圧分解後の試料を用いて、誘導結合プラズマ発光分析法により、回収された酸化触媒中のカリウム含有量を測定する。

[0024] 本発明者らは、通常の酸化触媒とカリウムが付着した酸化触媒とを比較検討した結果、カリウムが付着した触媒は脆くなり、外的な力に対して、微細化することがわかった。すなわち、使用した酸化触媒から微粉部分とそれ以外の部分とに分別することにより劣化した酸化触媒成分と有効な触媒成分を分別回収可能であることを見出した。

本発明に係る有効酸化触媒の回収方法は、反応で劣化した酸化触媒成分を含む酸化触媒を反応系から抜き出し、劣化した酸化触媒成分と有効な触媒成分とを分別し、有効な触媒成分を回収する方法である。

[0025] 有効酸化触媒の回収方法は、まず、水素を選択的に酸化する酸化反応器への、脱水素された炭化水素及び水素の供給を停止した後に、酸化触媒を酸化反応器より抜き出す。抜き出した酸化触媒は加熱処理することが好ましい。加熱処理の温度としては、400℃～900℃が好ましく、450℃～800℃であることがより好ましく、500℃～700℃であることが更に好ましい。前記温度範囲内であることによる酸化触媒に付着している炭素成分を除去することが可能となる。加熱処理を酸素含有ガス存在下で行うことが、炭素成分の効率的な除去の点から、好ましい。

前記加熱処理された酸化触媒は、以下の方法により劣化した酸化触媒成分を除去し、有効触媒成分を回収することができる。

[0026] (微粉除去) 篩別

前述したように、カリウムが付着して劣化した酸化触媒は脆く、微細化しやすい性状を有する。このため、微細化した微粉を篩別して除去することにより、有効酸化触媒を回収することが可能となる。

まず、篩別について説明する。ここでいう「篩（ふるい）」とは、一定の目開きを持つ素材、要素である網を内装した道具、機器、装置の総称であり、網を通過するものと通過しないものに分ける単位操作を「篩別（ふるい分け）」という。ここで用いるふるい分けを実施する装置は、上述のふるい分けの機能を持つ装置であれば特に限定されない。

篩分け操作で通常使用される篩は、正方形の目開きをもつものが一般的で

あり、この場合、粒子の投影外接円の最小径の大小によってふるいを通過するものとし、しないものに分離することができる。

[0027] 本発明の有効酸化触媒の回収方法においては、加熱処理した酸化触媒の篩別により微粉を除去することが好ましい。使用する篩の目開きは $\phi 2.00$  mm以上 $\phi 3.35$  mm以下が好ましく、下限は $\phi 2.36$  mmがより好ましく、上限は $\phi 2.83$  mmがより好ましい。目開きが小さすぎると劣化した酸化触媒が回収された有効酸化触媒に混入する可能性があり、目開きが大きすぎると回収される有効酸化触媒の量が制限される場合がある。

[0028] 尚、劣化した酸化触媒同士が付着して、微粉として除去されない可能性がある。よって、篩別は振動篩によりなされることが、対象物である使用した酸化触媒に外力を与え、分散させることができるので好ましい。振動篩の方法は、篩に振動を与えながら分級する方法であり、与える振動の振幅は $0.75$  mm $\sim 3$  mmが好ましく、 $1.0$  mm $\sim 2.5$  mmがより好ましい。また、その振動数は $1800\sim 3600$  回/分が好ましく、 $1500\sim 2000$  回/分がより好ましい。振幅、振動数を上記範囲にすることにより、適度な外的衝撃を使用した酸化触媒に加えることができ、微粉を効率良く除去し、有効な酸化触媒を回収することが可能となる。

[0029] (液体分散)

本発明の有効酸化触媒の回収方法においては、前記微粉除去の前に加熱処理した酸化触媒を液体と混合、分散する液体分散処理を行うことが好ましい。液体分散処理を行うことにより、劣化した酸化触媒の微細化が促進される。当該液体としては、酸化触媒に影響を及ぼさない液体であれば制限はないが、水、エタノールやメタノール等の脂肪族アルコール、ヘキサンやヘプタン等の脂肪族炭化水素が挙げられ、水が好ましい。混合、分散の方法は、例えば、回転式ブレンダーに加熱処理した酸化触媒及び液体を投入し、ブレンダーを回転して混合、分散させる方法、又、攪拌機を具備した槽に酸化触媒及び液体を投入し、攪拌機を回転して混合、分散させる方法が挙げられる。

[0030] 尚、液体分散処理後の篩別は液状のまま篩別しても、液体分散処理後の分

散液を静置後、懸濁液を除去し、次いで液体を乾燥後篩別してもよい。

本発明の回収方法により回収された有効酸化触媒は優れた水素の酸化反応特性を有する。よって、脱水素触媒の存在下、原料炭化水素を脱水素反応させることにより、脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスとし、該混合ガスを、酸化触媒の存在下、酸素含有ガスと接触させて、該混合ガス中の水素を選択的に酸化する方法において、該回収された有効酸化触媒を含む酸化触媒を前記酸化触媒として使用することにより、水素の選択的酸化反応を効率良く行うことが可能となる。

### 実施例

[0031] 以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

(脱水素触媒)

カリウム－鉄系の脱水素触媒で、助触媒成分としてモリブデン、セリウム等を含有する。粒径は約4 mm、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量は37.7重量%、 $\text{K}/\text{Fe} = 0.96$ （原子比）。

[0032] (酸化触媒の調製)

エイチ・シー・スタルク社(H. C. Starck)製酸化ニオブに有機バインダー成分、水を混練し、直径3.5 mmのペレットに押し出し成形した。成形品は、乾燥機中120℃で3時間乾燥し、さらにマッフル炉にて900℃で3時間焼成した。これにPtとして0.2重量%相当量の塩化白金酸の水溶液を均一に添加してコニカルブレンダーにて60℃で減圧乾燥した。続いて、Kとして0.3重量%相当量の硝酸カリウムの水溶液を均一に添加してコニカルブレンダーにて60℃で減圧乾燥した。乾燥品は、乾燥器にて120℃で1晩乾燥後、電気炉中650℃で3時間焼成して0.2重量%Pt－0.3重量% $\text{K}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 触媒を得た。触媒の形状は円柱状であり、平均円柱径は3.5 mmであり、また平均長さは5.5 mmであった。

[0033] (水素の選択的酸化反応)

固定床流通式の反応器2段を配管で直列に繋げた装置を用いた。1段目の

脱水素反応器には、脱水素触媒を充填し、２段目の酸化反応器には、酸化触媒を充填した。また、脱水素反応器と酸化反応器の間に、脱水素反応器からの脱水素反応ガスに空気と水蒸気を含むガスを混合させるための供給管を設置した。

[0034] 各反応器をそれぞれ熱媒で加熱した。脱水素反応器の脱水素触媒層入口の温度が $580^{\circ}\text{C}$ に達した時点で、脱水素反応器入口から水蒸気とエチルベンゼンの混合ガスを供給した。混合ガスの組成は、水蒸気：エチルベンゼン＝ $10:1$ （モル比）とした。次いで、脱水素反応器の脱水素反応ガスに混合させている水蒸気に空気を混合させた。脱水素反応器の入口温度は $580^{\circ}\text{C}$ になるようにエチルベンゼンに混合させる水蒸気の温度を調整して反応を行った。

[0035] エチルベンゼンを供給して70時間経過した時点で、脱水素反応器入口からの供給ガスの組成を水蒸気：エチルベンゼン＝ $7:1$ （モル比）に変更した。脱水素反応器の入口温度は $592^{\circ}\text{C}$ になるようにエチルベンゼンに混合させる水蒸気の温度を調整した。

また、脱水素反応器からの脱水素反応ガスの温度に対して、空気と水蒸気の混合ガスを混合させた後のガス温度の方が $5^{\circ}\text{C}$ 高くなるように混合させる水蒸気の温度を調整した。尚、脱水素反応器の入口温度は触媒層入口の20mm上流側で測定し、空気と水蒸気の混合ガスを混合させた後の温度は酸化反応器の酸化触媒層入口の20mm上流側で測定した。

[0036] （実施例1）

水素の選択的酸化反応を16000時間経過後、選択性が低下したので、酸化反応器へのスチレン、水素及び酸素含有ガス等の供給をストップした。次いで、酸化反応器から使用した酸化触媒を拔出、トレイ上に載せ、加熱炉にて $600^{\circ}\text{C}$ で8時間加熱処理した。

加熱処理した酸化触媒を上段が目開き $\phi 3.35\text{mm}$ 、下段が目開き $\phi 2.00\text{mm}$ の二段の篩（JIS規格篩）にて篩別処理を行い、上段の篩下に落ちた微粉を除去し、上段の篩上の酸化触媒を回収した。尚、篩別は手動により

篩を振動させて行った。

上記の篩別処理により回収された酸化触媒のカリウム含有量は0.94重量%であった。

[0037] (実施例2)

実施例1と同条件でエチルベンゼンの脱水素反応、水素の選択的酸化反応を実施した。

水素の選択的酸化反応を16000時間経過後、選択性が低下したので、酸化反応器へのスチレン、水素及び酸素含有ガス等の供給をストップした。次いで、酸化反応器から使用した酸化触媒を拔出、トレイ上に載せ、加熱炉にて600℃で8時間加熱処理した。

[0038] 加熱処理した酸化触媒を上段が目開きφ3.35mm、下段が目開きφ2.00mmの二段の篩(JIS規格篩)にて篩別処理を行い、上段の篩下に落ちた微粉を除去し、上段の篩上の酸化触媒を回収した。尚、篩別は振動篩(SEP OR社製 R0-TAP SIEVE SHAKER)を使用し、篩別時間は20分であった。

上記の篩別処理により回収された酸化触媒のカリウム含有量は0.92重量%であった。

[0039] (実施例3)

実施例1と同条件でエチルベンゼンの脱水素反応、水素の選択的酸化反応を実施した。

水素の選択的酸化反応を16000時間経過後、選択性が低下したので、酸化反応器へのスチレン、水素及び酸素含有ガス等の供給をストップした。次いで、酸化反応器から使用した酸化触媒を拔出、トレイ上に載せ、加熱炉にて600℃で8時間加熱処理した。

[0040] 加熱処理した酸化触媒を回転式ブレンダに100g入れ、更に水500g入れ、回転速度60回/分で、1分回転させ、使用した酸化触媒を水と混合、分散した。内容物をブレンダから容器に取り出し、5分静置した。静置後、懸濁液を除去し、次いで加熱により水を蒸発した。容器より固形物を取り出し、該固形物を上段が目開きφ3.35mm、下段が目開きφ2.00mm

mの二段の篩（JIS規格篩）にて篩別処理を行い、上段の篩下に落ちた微粉を除去し、上段の篩上の酸化触媒を回収した。尚、篩別は振動篩（SEPOR社製 R 0-TAP SIEVE SHAKER）を使用し、篩別時間は20分であった。

上記の篩別処理により回収された酸化触媒のカリウム含有量は0.86重量%であった。

[0041] （比較例1）

水素の選択的酸化反応を16000時間経過後、選択性が低下したので、酸化反応器へのスチレン、水素及び酸素含有ガス等の供給をストップした。次いで、酸化反応器から使用した酸化触媒を拔出、トレイ上に載せ、加熱炉にて600℃で8時間加熱処理した。

加熱処理した酸化触媒のカリウム含有量は1.72重量%であった。

実施例3で回収した酸化触媒を「酸化触媒A」、比較例1で回収した酸化触媒を「酸化触媒B」として以下の条件で水素の選択的酸化反応を実施した。

[0042] 直径φ25, 4mmの石英反応管の内部に固定床流通式の反応器を備えた装置に、酸化触媒A又は酸化触媒Bを4g充填した。次いで石英反応管の反応器入口より窒素ガスを流入しながら電気炉で加熱した。所望の温度（370℃、420℃、480℃又は550℃）に到達した後に、窒素ガスより、下記の組成を有する混合ガスに切り替えた。尚、混合ガスの空間速度（GHSV : Gas Hourly Space Velocity）は1645 h r<sup>-1</sup>であり、エチルベンゼンとスチレンの合計の空間速度（LHSV : Liquid Hourly Space Velocity）は7.1 h r<sup>-1</sup>であった。混合ガスを流通してから2時間後に反応器出口よりガス及び液受器にトラップされた液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィー（ガスクロマトグラフ機種 島津製作所製 GC-14B。使用カラムは、MS-5AおよびポラパックNおよびキャピラリカラムNB-5）にて分析を行い、水素の酸化反応率を算出した。結果を表1に示す。

混合ガス組成：エチルベンゼン／スチレン／水／水素／酸素／窒素＝1／0.87／17.6／0.65／0.17／1.28（モル比）

[0043] [表1]

表 1

|      |      | 酸化触媒A<br>水素の酸化反応率 | 酸化触媒B<br>水素の酸化反応率 |
|------|------|-------------------|-------------------|
| 反応温度 | 550℃ | 98.2%             | 93.5%             |
|      | 480℃ | 97.0%             | 91.2%             |
|      | 420℃ | 95.5%             | 88.8%             |
|      | 370℃ | 93.0%             | 84.4%             |

[0044] 上記の結果から、全ての酸化反応温度条件（370℃、420℃、480℃及び550℃）において、酸化触媒Aが酸化触媒Bに比べて、水素の酸化反応率が高いことがわかった。

### 産業上の利用可能性

[0045] 本発明の有効酸化触媒の回収方法は、使用された酸化触媒から劣化した触媒成分を効率よく除去し有効な酸化触媒を回収することが可能となるので、効率の良い水素の選択的酸化反応を長期間安定して実施することができる。

なお、2013年11月8日に出願された日本特許出願2013-232251号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。



## 請求の範囲

- [請求項1]           脱水素触媒の存在下で原料炭化水素を脱水素反応させて、脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスとし、
- 該混合ガスを酸化触媒の存在下で酸素含有ガスと接触させて、該混合ガス中の水素を酸化し、
- 酸化反応に使用された酸化触媒から、篩別により粒径3.35mm以下の微粉を除去して有効酸化触媒を回収し、
- かつ、回収された有効酸化触媒中のカリウムの含有量が1.0重量%以下であることを特徴とする有効酸化触媒の回収方法。
- [請求項2]           前記酸化触媒が担体及び担持体を含み、担体が酸化ニオブを含有する、請求項1に記載の有効酸化触媒の回収方法。
- [請求項3]           前記酸化触媒が担体及び担持体を含み、担持体が白金を含有する、請求項1又は2に記載の有効酸化触媒の回収方法。
- [請求項4]           前記酸化反応に使用された酸化触媒を加熱処理した後に微粉を除去する、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の有効酸化触媒の回収方法。
- [請求項5]           前記加熱処理が400℃～900℃の温度で行われる、請求項4に記載の有効酸化触媒の回収方法。
- [請求項6]           前記微粉の除去が、前記酸化反応に使用された酸化触媒を篩別することによりなされる、請求項4又は5に記載の有効酸化触媒の回収方法。
- [請求項7]           前記篩別が、加熱処理した酸化触媒を液体と混合、分散した後になされる、請求項6に記載の有効酸化触媒の回収方法。
- [請求項8]           前記篩別が振動篩によりなされる請求項6又は7に記載の有効酸化触媒の回収方法。
- [請求項9]           前記篩別が、目開きが2.00mm以上3.35mm以下の篩によりなされる、請求項6乃至8のいずれか1項に記載の有効酸化触媒の回収方法。

[請求項10] 前記篩別が、0.75 mm～3 mmの振幅と1800～3600回／分の振動数で行われる、請求項6乃至9のいずれか1項に記載の有効酸化触媒の回収方法。

[請求項11] 脱水素触媒の存在下で原料炭化水素を脱水素反応させて、脱水素された炭化水素及び水素を含有する混合ガスとし、該混合ガスを酸化触媒の存在下で酸素含有ガスと接触させて、該混合ガス中の水素を酸化する方法において、

該酸化触媒が請求項1乃至10のいずれか1項に記載の有効酸化触媒の回収方法により回収された有効酸化触媒を含む酸化触媒であることを特徴とする水素の酸化方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077594

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/648(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i, C07C5/333(2006.01)i, C07C15/46(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

B01J23/648, B01J23/96, C07C5/333, C07C15/46, C07B61/00

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2002-154991 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>28 May 2002 (28.05.2002),<br>paragraphs [0012] to [0019]<br>& JP 2008-266339 A & US 2002/0165418 A1<br>& EP 1229011 A1 & WO 2002/016292 A1<br>& AU 7876601 A & CA 2387715 A<br>& CN 1388799 A | 1-11                  |
| A         | JP 2003-144924 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>20 May 2003 (20.05.2003),<br>claims; paragraph [0013]<br>(Family: none)                                                                                                                       | 1-11                  |
| A         | JP 2006-001894 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>05 January 2006 (05.01.2006),<br>claims; paragraph [0020]; examples<br>(Family: none)                                                                                                         | 1-11                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "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)  
 "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

"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  
 "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  
 "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  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 November, 2014 (28.11.14)

Date of mailing of the international search report  
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/077594

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2005-205320 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>04 August 2005 (04.08.2005),<br>entire text<br>& US 2005/0161373 A1      & EP 1726358 A1<br>& WO 2005/070531 A1      & CN 1697685 A | 1-11                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/648(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i, C07C5/333(2006.01)i, C07C15/46(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

## 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（I P C））

Int.Cl. B01J23/648, B01J23/96, C07C5/333, C07C15/46, C07B61/00

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2002-154991 A（三菱化学株式会社）2002.05.28, 【0012】—【0019】<br>& JP 2008-266339 A & US 2002/0165418 A1 & EP 1229011 A1 & WO<br>2002/016292 A1 & AU 7876601 A & CA 2387715 A & CN 1388799 A | 1-11           |
| A               | JP 2003-144924 A（三菱化学株式会社）2003.05.20, 特許請求の範<br>囲, 【0013】（ファミリーなし）                                                                                                                 | 1-11           |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

後藤 政博

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

8 9 2 6

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                    |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2006-001894 A (三菱化学株式会社) 2006.01.05, 特許請求の範囲, 【0020】, 実施例 (ファミリーなし)                                             | 1-11           |
| A                     | JP 2005-205320 A (三菱化学株式会社) 2005.08.04, 全文 & US 2005/0161373 A1 & EP 1726358 A1 & WO 2005/070531 A1 & CN 1697685 A | 1-11           |