

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 特 許 公 報 ( B 2 )

(11) 特許番号

特許第3390916号  
(P3390916)

(45) 発行日 平成15年3月31日 (2003. 3. 31)

(24) 登録日 平成15年1月24日 (2003. 1. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
G 0 1 N 31/10		G 0 1 N 31/10
1/00	1 0 1	1/00
		1 0 1 R
		1 0 1 T

請求項の数1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-188728(P2000-188728)  
(22) 出願日 平成12年6月23日(2000. 6. 23)  
(65) 公開番号 特開2002-5918(P2002-5918A)  
(43) 公開日 平成14年1月9日(2002. 1. 9)  
審査請求日 平成12年6月23日(2000. 6. 23)

(73) 特許権者 391012394  
東北大学長  
宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号  
(72) 発明者 山田 宗慶  
宮城県仙台市太白区八木山弥生町18-15  
(72) 発明者 小俣 光司  
宮城県仙台市太白区郡山6-5-13-303  
(74) 代理人 100059258  
弁理士 杉村 暁秀 (外2名)  
審査官 松本 征二  
(56) 参考文献 実開 昭63-111934 ( J P , U )  
実開 昭62-24943 ( J P , U )

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒活性評価装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応ガス導入部と、反応ガス導入部を介して導入される反応ガスの流量を制御する反応容器入口ガス制御部、反応ガスが導入される反応容器、触媒反応ガス導出部と、反応容器から触媒反応ガス導出部に導出される触媒反応ガスの流量を制御する反応容器出口ガス制御部と、触媒反応生成物の同定を行う触媒反応生成物検出部よりなる触媒活性評価装置であって、該反応容器は圧力調節可能な耐圧式で、かつ多数の触媒サンプルを内部に設置するステンレス製容器本体と、触媒の温度を均一に加熱する加熱部からなり、反応ガスは各触媒サンプルを通される間に触媒反応を受けるようにされ、該触媒反応ガス導出部は各触媒サンプルから触媒反応ガスをそれぞれ導出するラインからなり、該反応出口ガス制御部は各触媒サンプルから該ラインを介して導出される反

応生成ガスのガス流速を一定に保つガス流速制御器と多数のラインのうち一つのラインだけを生成物検出部へ導通させる切替部よりなる触媒活性評価装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複数の触媒の反応活性を効率良く測定するための触媒活性評価装置に関する。

【0002】

【従来の技術】触媒は多様な化学プロセスで用いられており、該プロセスの優劣を決めてしまうため種々の方法により最適化が行われる。その際、従来の触媒評価装置では単一の触媒を一つずつしか評価できなかったために最適化には多大の時間を要した。このような問題点を解決するためにB. Jandeleit, Angew. Chem. Int. Ed., vol. 38, p

p2494-2532,1999に見られるように、多数の触媒の評価を同時に行うことができるよう、種々の試みが行われている。これらの装置によれば、多数の触媒の評価を行うことはできるが、触媒の活性を測定する際の、温度、圧力、ガス流速といった条件が、実際に触媒が使用される条件と大幅に異なってしまうという問題点がある。そのため、最適と判断された触媒はあくまで最適触媒候補にしかすぎず、実際の反応条件下で再度試験を行わなくてはならなかった。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、実際のプロセスで使用されるのと同じ条件(温度、圧力、ガス流速)で複数の触媒の反応活性を同時に評価し触媒活性を効率良く測定することを可能とする触媒活性評価装置を提供することを目的とする。複数の触媒を同時に評価することによって、適正な触媒の探索、触媒の最適化といった作業の効率の向上を図れる。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の触媒活性評価装置は、反応ガス導入部と、反応ガス導入部を介して導入される反応ガスの流量を制御する反応容器入口ガス制御部、反応ガスが導入される反応容器、触媒反応ガス導出部と、反応容器から触媒反応ガス導出部に導出される触媒反応ガスの流量を制御する反応容器出口ガス制御部と、触媒反応生成物の同定を行う触媒反応生成物検出部よりなる触媒活性評価装置であって、該反応容器は圧力が調節可能な耐圧式で、多数の触媒サンプルを内部に設置するステンレス製容器本体と、触媒の温度を均一に加熱する加熱部からなり、反応ガスは各触媒サンプルを通される間に触媒反応を受けるようにされ、該触媒反応ガス導出部は各触媒サンプルから触媒反応ガスをそれぞれ導出するラインからなり、該反応出口ガス制御部は各触媒サンプルから該ラインを介して導出される反応生成ガスのガス流速を一定に保つガス流速制御器と多数のラインのうち一つのラインだけを生成物検出部へ導通させる切替部よりなることを特徴とする。

【0005】本発明によれば、多数の触媒を単一の反応容器中に設置しているので該多数の触媒をほぼ同一の反応条件に保て、また反応容器中の温度、圧力及びガス流量をそれぞれ独立に制御可能となっているので、それらを実施の触媒使用条件に設定することが可能である。また、触媒反応出口ガス制御部のガス流速制御器によって各触媒サンプルから該ラインを介して導出される反応生成ガスのガス流速を一定に保つことができ、かつ切替部によって多数のラインのうち一つのラインだけを順次生成物検出部へ導通させる。したがって、同一触媒反応条件化にある多数の触媒からの触媒反応ガス中の反応生成物を順次精度良く検出することができる。

【0006】なお、反応ガス導入部は、触媒反応に複数のガスが用いられる場合には複数の反応ガス導入部から

なり、反応ガス容器入口ガス制御部は複数の反応ガス導入部の各々の反応ガス導入部を独立的にあるいは関連付けて制御する。このような反応容器ガス導入部及び反応容器入口ガス制御部とは従来用いられているものを使用することができる。

【0007】反応容器としては、加熱加圧可能な従来のオートクレーブ反応容器を用いることができる。各触媒はセルに入れて反応容器中に設置することもできる。また、触媒(及びセル)をアルミニウム等の熱伝導率の高い金属製の均熱ブロックを介する加熱手段によって加熱することもできる。この場合、触媒(あるいは触媒を入れたセル)を均熱ブロック上、中あるいは近傍に設置することができる。本発明では、「多数」の触媒とは、当該触媒の最適化評価に必要な充分な数の触媒数を意味する。

【0008】触媒反応生成ガスの流速制御手段としては、キャピラリー部を用いてそのガス流速を一定に制御することもできる。また、切替部としてはバルブアレイ切替機構を用いることができる。

#### 【0009】

【実施の態様】以下に、本発明の触媒活性評価装置の一実施態様を図面を参照して更に詳細に説明する。図1において、本実施態様の触媒活性評価装置は、反応ガス導入部1と、反応ガス導入部を介して導入される反応ガスの流量を制御する反応容器入口ガス制御部2、反応ガスが導入される反応容器3、反応容器3からの触媒反応ガスを導出する触媒反応ガス導出部4と、反応容器3から触媒反応ガス導出部4に導出される触媒反応ガスの流量を制御する反応容器出口ガス制御部5と、触媒反応生成物の同定を行う触媒反応生成物検出部6よりなる。反応容器3は耐圧式ステンレス製容器本体8と、容器本体8内に設けた触媒の温度を均一に加熱する均熱ブロック9と、カートリッジ式のヒータ10が複数個設けられている。該多数の触媒サンプル(図示せず)がセル11内に充填され、セル11は均熱ブロック9に設けた貫通口に緊密に配置され、内部に触媒が設置されている。触媒反応ガス導出部は各触媒サンプルから触媒反応ガスを反応容器からそれぞれ導出するライン12からなり、本実施例ではライン12の一端は対応するセル下端部に接続され、他端部は反応容器出口ガス制御部5に接続されている。反応容器出口ガス制御部5は、反応生成ガスのガス流速を一定に保つガス流速制御器としてのキャピラリー部13と多数のラインのうち一つのラインだけを生成物検出部へ導通させる切替部としてのバルブアレイ切替機構14とからなる。

【0010】反応ガスは、反応ガス導入部1を介してオートクレーブ型反応容器内に導入された後各触媒サンプルを通される間に触媒反応を受け、触媒反応ガスはラインを介して導出される。該反応出口ガス制御部は各触媒サンプルから該ラインを介して導出されると多数のライ

ンのうち一つのラインだけを生成物検出部へ導通させる切替部より触媒反応生成物検出部6に導かれる。触媒反応生成物検出部としては、従来の装置を用いることができる。

#### 【0011】

【実施例】以下に、種々の割合の銅とマンガンの複合酸化物について、触媒活性を523K、1MPaの条件下で測定した実験例について述べる。

#### (1) 反応容器および触媒反応条件

反応は固定床流通式反応装置により行った。反応容器には内径150mm、内容積2.8リットルである図1に示す低圧オートクレーブ(東栄科学産業製)を使用した。

【0012】触媒セルとして12個の高圧継手(スウェジロック製、SS-100-R-4、1/16インチ用スウェジロック継手-1/4パイプ)をそのまま使用した。各高圧継手は、図1に示すように、上部に位置する1/4インチ外径のパイプと下部に位置する外径1/16インチパイプ用のスウェジロック継手とからなり、スウェジロックの下方にナットが螺合している。1/4インチサイズのパイプのなかに触媒が充填されている。1/4インチパイプ側を解放のまま上向きにしてアルミニウムブロック(縦77mm、横116mm、高さ41mm)に挿入し、オートクレーブの底に設置した。加熱はオートクレーブ底部の外側より6本のカートリッジヒーターにて行った。このような組み合わせ構成により、触媒セル相互の温度差を2K以下とすることができた。

【0013】約80mgの触媒を高圧継手の1/4パイプ側へ充填した。原料ガスは触媒容器の1/4インチパイプ側から12個の容器全てに同時に供給され、触媒層からの反応ガスは、別々に1/16インチチューブを通してオートクレーブ側面のガスポートから外部へ接続した。これはオートクレーブ外部で各々3方バルブへ接続され、このバルブの操作により12ラインのうち1ラインだけが、内径0.1mm、長さ10mのSU5製キャピラリーを経由して、減圧・流量調整の後、ガス分析装置へ導かれ、残りの11ラインは背圧弁へと導かれた。これにより、分析時に触媒層における反応ガスの空間速度を統一すると同時に、触媒層の圧力を一定に保った。反応ガスは、 $H_2/CO/CO_2/N_2 = 60/30/5/5$ の組成のガスを用いた。1MPaにて反応を行い、各触媒層における反応ガスは、W/F(触媒重量(g)と供給ガス速度(mol/h)の比)として約 $4g \cdot h/mol$ ( $20mol/Cu-Mn-mol/h$ )とした。分析はGC(島津製作所、GC-3BT, TCD, 活性炭カラム)により行い、窒素に対するCO, CO<sub>2</sub>の比の変化から転化率を求めた。主生成物はメタノールであり、他にごく少量のメタンが生成した。

#### 【0014】(2) 触媒

触媒は、シュウ酸エタノール法により調製した。すなわち、 $0.18mol/L$ の硝酸銅(①①)エタノール溶液、硝酸マンガン(①①)エタノール溶液を合計6mlとなるように割合を変えて12本の試験管(外径12mm)中で混合し、攪拌中、 $1.1mol/L$ のシュウ酸エタノール溶液2mlを混合してシュウ酸塩として共沈させた。その後、遠心分離、エタノール溶媒留去後、393Kにて乾燥、623Kにて焼成して酸化物を得た。これを反応ガス中、523Kまで昇温・還元して反応に用いた。他に参照として銅亜鉛触媒(MDC-3, 東洋シーアイ)を用いた。

#### 【0015】(3) 実験

図2に、MDC-3を充填した各触媒層におけるW/Fを示す。ブランク箇所は未反応ガス組成のモニターを行ったことを示す。流速は、キャピラリーにおける抵抗が大きいために、差圧だけ(9MPa)で決定されるため、一定となった。流速は触媒粉の密度などが異なるものを用いても一定であった。

【0016】11個の触媒セルに充填したMDC-3の活性を示す(図3)。ブランク箇所は未反応ガス組成のモニターを行ったことを示す。反応温度は523Kである。STY(空時収率)の違いは、転化率として $\pm 0.1\%$ 程度の範囲に入っており、触媒セルの設置場所による温度、W/Fの違いが事実上ないことを示している。

【0017】次に、種々のCu/Mn比の触媒を11個の触媒セルに充填して、523Kにて活性を測定した。前処理終了後1MPaまで昇圧し、まず特定の触媒の活性だけを測定した。2時間後に活性が定常となったあとは、次々に対象を変えて活性測定を行った。最後にもとの触媒の活性を再度測定したところほぼ同じであったことから、この間の活性劣化はないと考えられる。反応時間はおよそ10時間であった。その結果をCuの含有量に対して表示したのが図4である(黒丸)。

【0018】通常の固定床流通式反応装置による結果も併せて示した(黒三角)。Cu/Mn=1/1の時に、最大の活性を示し、また、同じ組成の触媒については、両者は同じ活性を示した。これは、試験管による調製および本反応容器による活性試験の結果が、通常の触媒調製と活性試験による結果とデータの品質において変わりなく、前者で後者を代替可能であることを示している。また、CuリッチおよびMnリッチ領域で活性が高めになる傾向が認められた。これは、Cu/Mn比を細かく変化させることにより初めて見出し得る現象であり、通常の方法では時間の関係で見落とししている現象を本発明の触媒活性評価装置で見出すことが可能なことを示している。

【0019】以上、本発明の触媒活性評価装置により、多くの触媒の活性を一度に評価できることが示された。本実施例を例にとると、通常の固定床流通式反応装置を用いた場合、触媒の前処理、分析機器の安定時間も含め

たサンプルの評価時間は1ライン、1サンプル当たり約10時間であり、例えば、図4の結果を導くには、通常2週間程度を要するところ、本触媒活性評価装置では1日で評価を終えている。また、本触媒活性評価装置では、活性試験の条件も通常の固定床流通式反応装置を用いる場合と同じ取扱いが可能であり、データの再現性も良好で、触媒のスクリーニング効率の向上に寄与する。触媒容器の増設、1容器あたりの分析時間の短縮を計ることにより、効率をさらに高めることも可能である。

#### 【0020】実施例2

銅と亜鉛とアルミニウムの三つの酸化物からなる触媒の活性を523K、1MPaの条件下で測定した結果を図5に示す。実施例2は実施例1とほぼ同様に行った。触媒は実施例1とほぼ同じとしたが、具体的には以下の通りである。触媒は、シュウ酸エタノール法により調製した。すなわち、1mol/Lの硝酸銅(①①)エタノール溶液、硝酸亜鉛(①①)エタノール溶液を合計1.1mlとなるように割合を変えて12本の試験管(外径12mm)中で混合し、攪拌中、1.8mol/Lのシュウ酸エタノール溶液0.7mlを混合してシュウ酸塩として共沈させた。そこへ1mol/Lの硝酸アルミニウム(①①①)エタノール溶液を0.013~0.054ml加え、その後、遠心分離、エタノール溶媒留去後、393Kにて乾燥、623Kにて焼成して酸化物を得た。これを反応ガス中、523Kまで昇温・還元して反応に用いた。

【0021】通常十日以上を要する、広範に組成を変えた触媒の活性評価を一日の活性評価で検討しており、従来法では見落としていた図5に部分で示す領域に高活性な組成を見出すことができた。従来はアルミニウムのモル比がもう少し多い( $Zn=30$ としてAlモル比が10くらい、つまり図には描かれていない)ところで、高い活性が得られているとされていた。なお、色の濃淡は転化率の大小を示し、色が濃いほど転化率が大きくなっている。図5の右の指標参照。図5に示す結果が何故得られたかについては、正確なことは分かっていないが、おそらく、反応中に銅の表面積を広く保つ作用が現れた結果だと思われる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明の触媒活性装置によれば触媒活性

評価の効率を大幅に向上できる。これにより、触媒開発期間の短縮化、新規触媒の開発が可能となる。また、本発明の触媒活性評価装置を用いるためには従来の装置の構成を全て新しいもので置き換えることは必ずしも必要ではなく、反応容器入口ガス制御部ならびに反応生成物検出部には従来のものを用いることも可能であり、従来装置の一部分を置き換えることにより触媒開発の効率を大幅に向上することが可能となる。

【0023】本発明によれば、多数の触媒を単一の反応容器中に設置しているので該多数の触媒をほぼ同一の反応条件に保て、また反応容器中の温度、圧力及びガス流量をそれぞれ独立に制御可能となっているので、それらを実施の触媒使用条件に設定することが可能である。また、触媒反応出口ガス制御部のガス流速制御器によって各触媒サンプルから該ラインを介して導出される反応生成物のガス流速を一定に保つことができ、かつ切替部によって多数のラインのうち一つのラインだけを順次生成物検出部へ導通させる。したがって、同一触媒反応条件化にある多数の触媒からの触媒反応ガス中の反応生成物を順次精度良く検出することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒活性評価装置の一実施態様である。

【図2】実施例1における各触媒層のW/Fを模式的に示す。

【図3】実施例1における標準触媒試験結果を模式的に示す。

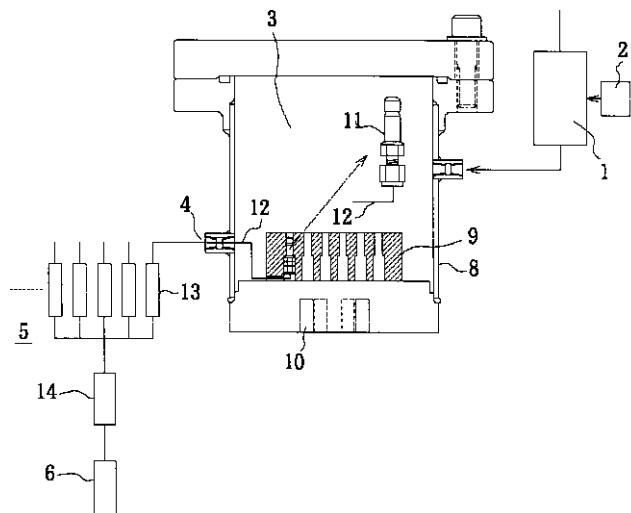
【図4】実施例1における銅 マンガン複合酸化物の組成が活性に及ぼす影響を示す。

【図5】実施例2における銅 亜鉛 アルミニウム複合酸化物の組成が触媒活性に及ぼす影響を示す。

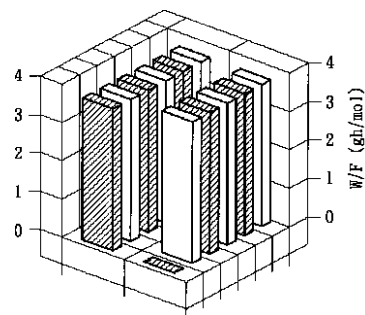
#### 【符号の説明】

1・・・反応ガス導入部、2・・・反応容器入口ガス制御部、3・・・反応容器、4・・・触媒反応ガス導出部、5・・・反応容器出口ガス制御部、6・・・触媒反応生成物検出部、8・・・耐圧式ステンレス製容器本体、9・・・均熱ブロック、10・・・ヒータ、11・・・セル、12・・・導出ライン、13・・・キャピラリー部、14・・・切替部(バルブアレイ切替機構)

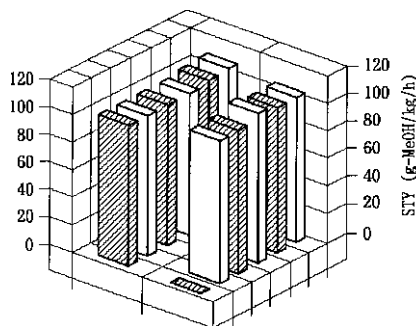
【図1】



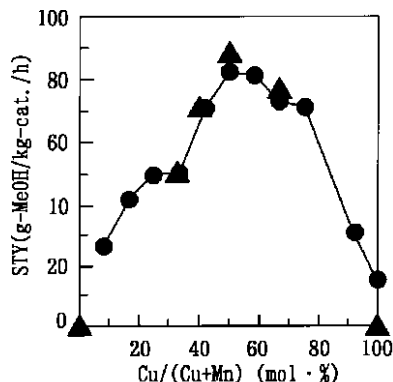
【図2】



【図3】

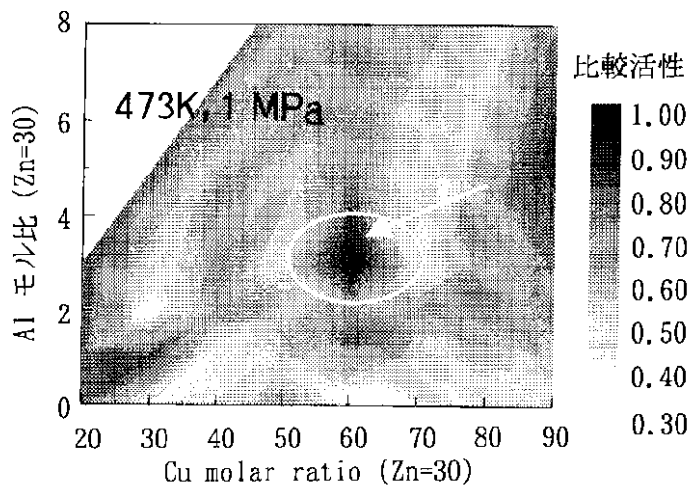


【図4】



銅-マンガ複合酸化物の組成が触媒活性に及ぼす影響

【図5】



銅-亜鉛-アルミニウム酸化物の組成が触媒活性に及ぼす影響

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名)

G01N 31/00

G01N 1/00