

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-69603

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/36				
B 0 1 J 23/10		M 8017-4G		
23/63				
C 0 1 B 3/38				
		8017-4G	B 0 1 J 23/ 56	3 0 1 M
		審査請求	未請求	請求項の数4 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-240266

(22)出願日 平成5年(1993)9月2日

(71)出願人 591090736

石油資源開発株式会社  
東京都港区赤坂2丁目17番22号

(71)出願人 591137617

大塚 潔  
東京都江東区越中島1丁目3番16-605

(72)発明者 大塚 潔

東京都江東区越中島1-3-16-605

(74)代理人 弁理士 阿部 稔

(54)【発明の名称】 メタンを原料とする水素，一酸化炭素の製造方法

(57)【要約】

【目的】 希土類元素を含む金属酸化物の酸化・還元反応を利用して、メタンまたはメタンを含む天然ガスから水素，一酸化炭素を製造する。

【構成】 200～1000℃において、メタンまたはメタンを含む天然ガスを、反応媒体である希土類を含む金属酸化物中の格子酸素と反応させる。ついで、還元された反応媒体を水蒸気または／および二酸化炭素と反応させ、水素または／および一酸化炭素を生成させて、反応媒体を元の酸化状態に戻す。これによって、反応を連続的に行なうことができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応媒体として、希土類元素の金属酸化物または複合酸化物、または前記いずれかの化合物上に希土類元素の酸化・還元を促進せしめる金属化合物を担持したものをを用いて、メタンまたはメタンを主成分とする炭化水素ガスと反応させ、反応媒体中の該希土類元素をより低級の酸化状態に還元するとともに、水素／一酸化炭素モル比が1～3の範囲の合成ガスを得ることを特徴とする水素、一酸化炭素の製造方法。

【請求項2】 反応媒体として、希土類元素の金属酸化物または複合酸化物、または前記いずれかの化合物上に希土類元素の酸化・還元を促進せしめる金属化合物を担持したものをを用いて、メタンまたはメタンを主成分とする炭化水素ガスと反応させ、反応媒体中の該希土類元素をより低級の酸化状態に還元するとともに、水素／一酸化炭素モル比が1～3の範囲の合成ガスを得る段階、その段階で還元されたより低級の酸化状態の希土類元素を含む反応媒体上に、水蒸気または二酸化炭素を個別または同時に接触させて水素または／および一酸化炭素を得るとともに、より高級の酸化状態の希土類元素へ酸化せしめる段階とを連続的に繰返すことを特徴とする水素、一酸化炭素の製造方法。

【請求項3】 前記希土類元素がCeである請求項1の水素、一酸化炭素の製造方法。

【請求項4】 前記希土類元素をより低級の酸化状態に還元するのを促進せしめる金属化合物がPt化合物である請求項1の水素、一酸化炭素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

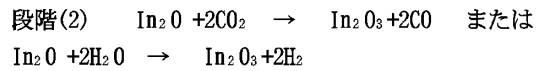
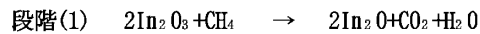
【産業上の利用分野】本発明は、天然ガスからメタノールや液体燃料を製造する際の中間体である合成ガスを効率よく製造する方法と、化学原料や燃料として有用な水素または一酸化炭素を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】メタンは、天然ガスの主成分として世界に豊富に存在する資源であるが、その反応性の低さのため、そのほとんどが燃料として消費されており、化学工業原料としての利用は限られていた。しかし、石油資源の枯渇が叫ばれて以来、メタンは石油を補完する化学工業原料として注目を集め、例えばメタンから合成ガスを經由してメタノールや液体燃料製造が行なわれている。メタンからの合成ガス製造法としては、主に水蒸気改質法が工業的に実施されているが、近年、マレーシアのSMD Sプロセスにおいてメタンの部分酸化法が採用されるに至っている。一方、水素、一酸化炭素の製造法に関し、特開昭58-36901号が提案されている。特開昭58-36901号の発明は、第II族または第III族の金属酸化物を水素、一酸化炭素、メタン等を含有する還元ガスで還元する段階(1)と、還元された第II族または第III族の金属および／または金属酸化物を水蒸気または炭酸ガス

2

で酸化する段階(2)とを連続的に繰返すことによって、水素、一酸化炭素を製造する方法であり、酸化インジウムを用いた場合、例えば段階(1)と(2)は下式のように行なわれることが開示されている。



## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、水蒸気改質法によって水素と一酸化炭素を効率よく製造するためには、平衡論的には1000℃以上の高温が必要である。このように、水蒸気改質法は吸熱反応であるため多大なエネルギーを必要とし、コストアップの主な要因となっている。また、SMD Sプロセスは純酸素を原料として用いるため、高価な酸素製造プラントが必要である。一方、上記国内特許では、段階(1)で金属酸化物の還元を用いたメタンは化学的に利用価値の低い水と一酸化炭素に転換されてしまうため不経済であり、実用的な反応方法に至っていない。したがって、合成ガスや水素、一酸化炭素をより効率よく得ることができる反応方法の開発が望まれるところである。本発明は従来の問題点を解決し、反応媒体として希土類を含む金属酸化物の還元反応を用いることによって、メタンから合成ガスを効率よく製造する方法を提供するとともに、還元された反応媒体を水や二酸化炭素で酸化して元の酸化状態に戻す際、合成ガスの成分である水素または一酸化炭素をそれぞれ別個にまたは同時に生成させることによって連続的に合成ガスを製造することを目的とするものである。

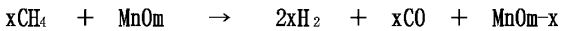
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため、希土類金属を含む化合物を反応媒体としてメタンと反応させることを検討した結果、水素／一酸化炭素のモル比が1～3の合成ガスを従来よりも低温かつ高選択率で製造し得ること、および還元された反応媒体上に水蒸気や二酸化炭素を通過させると、有用な水素や一酸化炭素に変換し、反応媒体は元の酸化状態に戻り、連続的に反応を繰返すことができることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。本発明は、希土類金属を含む化合物を反応媒体として、200～1000℃において、メタンまたはメタンを含む天然ガスと反応させて、合成ガスを製造するとともに、還元された反応媒体上に水蒸気または／および二酸化炭素を反応させて水素または／および一酸化炭素を製造する方法に関する。

【0005】本発明の反応は以下のようにして行なわれる。すなわち、反応媒体として使用される希土類金属は、金属酸化物または複合酸化物の形で使用される。これらの希土類金属としては、Ce, Pr, Tb, Smが好ましく、特にCeが好ましい。酸化状態においては前記金属の通常安定な酸化物または複合酸化物の形で、還元状態におい

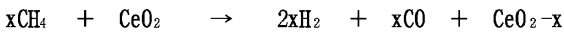
てはそれより原子価の低い酸化状態である。元素金属の状態まで還元してしまうと、金属同士の凝集が起こり、活性が低下するので好ましくない。蛍石構造をもつCeO<sub>2</sub>は還元されることによって酸素欠陥を生成するが、その基本構造は変化せずに酸素欠陥濃度で規定される種々の相をとりながら、セスキ酸化物Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にまで還元される。参考のため図4に、Bevan, KordisらによるCeO<sub>2</sub>の相図を示す。酸化セリウムでは、 $\delta$ 相が出現すると還元されにくくなるため、還元率は15%以下が好ましい。また、希土類金属の酸化物の還元あるいはメタン分子の酸化を促進する金属を添加することもできる。添加する金属としては、メタン分子より水素原子を引き抜いて、水素を生成させる過程を促進する効果のある金属、すなわち脱水素能のある金属が好適であり、Pt, Rh, Pd, Ru, Ir, Fe, Co, Niが、中でもPt, Niが特に好ましい。希土類金属酸化物媒体は微粉碎して用いてもよく、また成粒して適当な粒子に揃えて用いてもよい。また、場合によってはシリカ、アルミナ等のバインダーを加えて成型することもできる。

【0006】本発明の段階(1)の反応は、一般に希土類酸化物をMnO<sub>m</sub> (Mは希土類元素)と表示すると下式のごとく書ける。



(ここで、xは化学量論係数)

酸化セリウムを用いた場合には下式のごとく行なわれる。



段階(1)での反応が水蒸気と二酸化炭素あるいはエタン、エチレン、メタノール、ホルムアルデヒド等の生成を伴う場合には、これらの量論式に従わないことは自明である。

【0007】これらの反応の反応温度は金属の種類によって異なるが、200~1000℃、好ましくは500~1000℃、さらに好ましくは600~800℃で反応させる。反応温度が200℃未満では反応速度が著しく減少し、1000℃を越えると使用できる反応管の材料が高価となり、不経済である。反応時間は反応温度により異なり、一般には反応温度が高いときは短時間、反応温度が低いときは長時間反応を行なうのがよい。反応は、通常、常圧下で行なわれるが、場合によっては加圧下で行なってもよい。

【0008】前記反応には、通常天然ガスから分離したメタンを用いるが、石炭その他の物質から製造されたメ\*

反応生成物(H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>)に含まれる酸素原子数

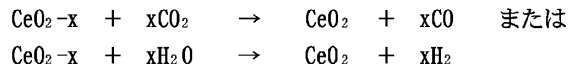
$$\text{還元率} = \frac{\text{酸化セリウムに含まれる酸素原子数}}{\text{反応生成物(H}_2, \text{CO, H}_2\text{O, CO}_2\text{)に含まれる酸素原子数}} \times 100 (\%)$$

酸化セリウムに含まれる酸素原子数

【0014】

【実施例1】酸化セリウム3gを用いて、標準条件下で反応した。結果を表1と図1に示す。この結果から、反応初期にH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>の生成がみられるが、約20分で生成しなくなっている。それに対し、H<sub>2</sub>とCOは連続的に、しか

\*タンを用いてもよい。さらに、メタンを含む天然ガスそのものを原料として用いることもできる。段階(2)の反応は例えば下式のごとく行なわれる。



【0009】これらの反応は、いずれかを選択することで水素のみを、または一酸化炭素のみを得ることができる。水素および一酸化炭素の両方を得ようとする場合には、水蒸気と二酸化炭素の酸化速度が異なることから、両者の比または/および温度条件を変えることによって水素と一酸化炭素を所望の割合で得ることができる。反応温度は100~1000℃、好ましくは300~600℃である。なお、段階(2)の反応において水蒸気や二酸化炭素の代りに酸素または空気を用いて還元された金属化合物を酸化することができるのは言うまでもない。

【0010】本発明においては、上記の2つの段階を連続して繰り返すことによって、(1)の段階では水素/一酸化炭素比が2付近の合成ガスと、(2)の段階では比較的高純度の水素または一酸化炭素を効率よく製造することができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0012】実施例1の結果を表1および図1に、実施例2の結果を表2および図2に示す。比較例1の結果を表3に示す。さらに、実施例3および実施例4の結果を図3に示す。

【0013】[反応方法] 反応は固定床流通式反応装置を用いて行なった。金属酸化物媒体は22~42メッシュに成型したものの3gを用いた。反応に際し、金属酸化物媒体3gを内径8mmの石英管に充填し、上下を石英ウールで固定した。ついで、700℃で1時間酸素気流中で焼成してから反応に用いた。

[段階(1)の反応の標準条件]

反応温度 : 700℃

全ガス供給量 : 120ml/min

メタン分圧 : 50.5kPa (バランスとしてArを用い全圧101kPaとする)

40 反応時間 : 120min

[還元率の定義]

もH<sub>2</sub>:CO比がほぼ2:1の割合で生成していることがわかる。なお、図1より図積分で生成物の生成量を計算し、反応開始2時間後の還元率を計算すると7.1%であった。

50 【0015】

【表1】

反応時間 (分)	700°Cにおける生成速度 ( $\times 10^{-5}$ mol/min)			
	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
2	5.0	1.0	1.6	7.5
20	4.2	2.0	0.05	0.1
58	3.6	1.8	微量	微量
78	3.4	1.7	微量	微量
96	3.2	1.6	微量	微量
115	3.0	1.5	微量	微量

【0016】

【実施例2】金属酸化物媒体として、錠剤成型する前に、酸化セリウムにPt黒1wt%を物理混合により担持したもの3gを用いた。反応温度を600°Cに代えた以外は標準条件で行なった。結果を表2に示す。この結果から、実施例1と同様にH<sub>2</sub>:CO比がほぼ2:1の割合で生成することがわかる。また、図2にPtを添加した場合と無添加

の場合のH<sub>2</sub>とCOの生成速度の比較を示す。この図から、Ptを添加することにより反応が促進されることがわかる。なお、実施例1と同様にして計算した反応開始2時間後の還元率はPtを添加することにより2.2%から9.2%に増加した。

【0017】

【表2】

反応時間 (分)	600°Cにおける生成速度 ( $\times 10^{-5}$ mol/min)			
	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
2	>8	4.1		
20	6.3	3.2	微量	微量
58	4.3	2.1	微量	微量
78	3.5	1.4	微量	微量
96	2.6	1.1	微量	微量
115	2.0	0.8	微量	微量

【0018】

\*表3に示す。この結果から、H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>が生成したが、

【比較例1】金属酸化物媒体として、酸化インジウム3

H<sub>2</sub>は生成しないことがわかる。

gを用いた。全ガス供給量を60ml/min, 反応時間を60分

【0019】

に代えた以外は標準条件と同様に行なった。結果を\*

【表3】

反応時間 (分)	700°Cにおける生成速度 ( $\times 10^{-5}$ mol/min)			
	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
2	微量	2.2	6.1	0.5
15	微量	1.45	1.75	0.25
25	微量	1.4	1.5	0.2
39	微量	1.3	1.6	0.2
59	微量	1.2	1.3	0.2

【0020】

%である酸化セリウム上に、反応温度450°C、全ガス供

【実施例3】段階(1)の反応を行なった後、還元率が7.1

50 供給量40ml/min, CO<sub>2</sub>分圧12.6kPa (バランスとしてArを用

い全圧101kPaとする)、反応温度60分の条件下で、CO<sub>2</sub>とArの混合ガスを供給した。結果を図3に示す。これによって、CO<sub>2</sub>がCOに変換することがわかる。

【0021】

【実施例4】段階(1)の反応を行なった後、還元率が11%であるPt添加酸化セリウム上に、実施例3と同一条件でCO<sub>2</sub>とArの混合ガスを供給した。結果を図3に示す。実施例3と同様に、CO<sub>2</sub>がCOに変換することがわかる。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、反応媒体である希土類元素を含む金属酸化物の酸化・還元反応を用いるので、従来の方法に比べて、メタンまたはメタンを主成分とす

る炭化水素ガスからメタノール、高級炭化水素などの合成に適した水素／一酸化炭素比がほぼ2の値をもつ合成ガスを低温かつ選択的に得ることができる。さらに、前記段階で還元された反応媒体上に水蒸気または二酸化炭素を個別または同時に接触させ、高純度の水素または一酸化炭素または両者の混合ガスをも製造することができる。

【図面の簡単な説明】

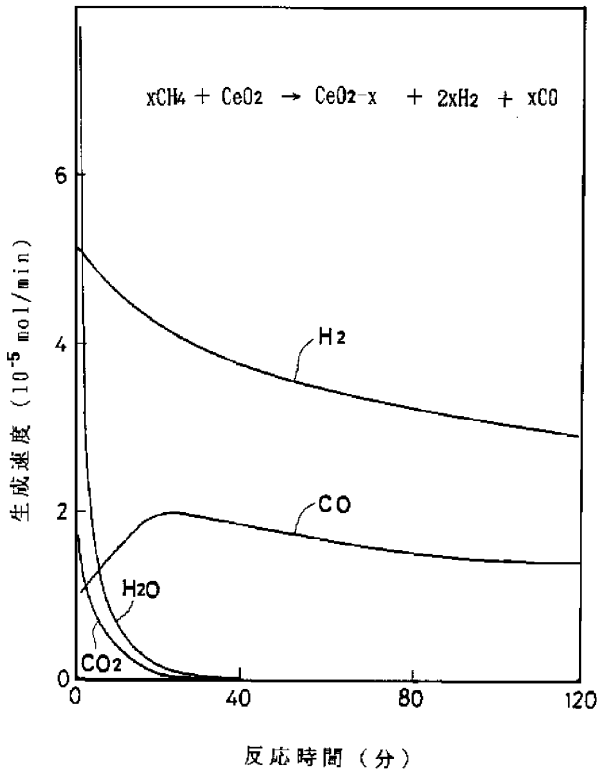
【図1】実施例1の結果を示すグラフである。

【図2】実施例2の結果を示すグラフである。

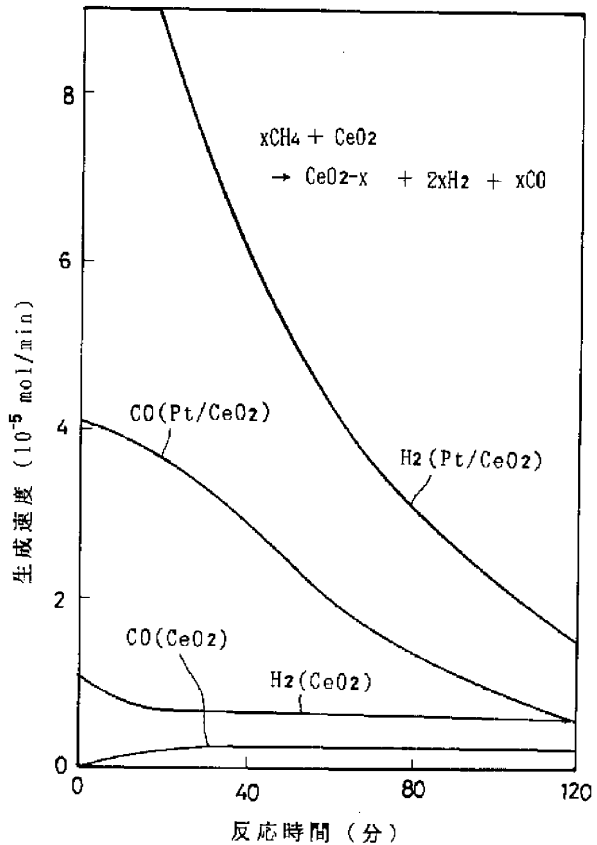
【図3】実施例3及び4の結果を示すグラフである。

【図4】CeO<sub>2</sub>の相図である。

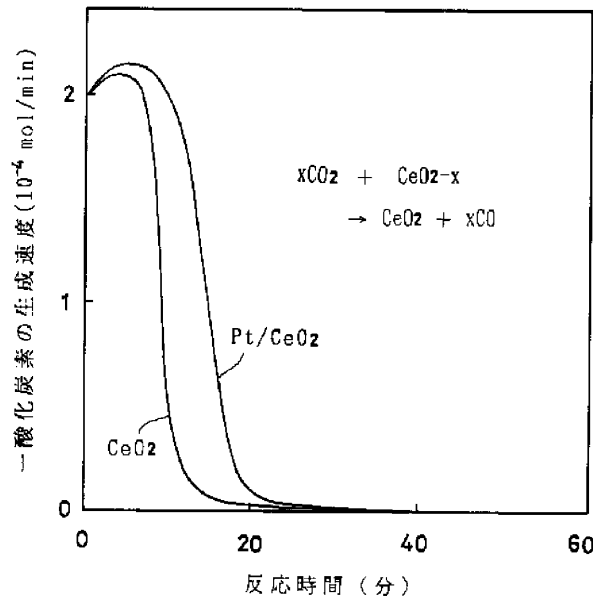
【図1】



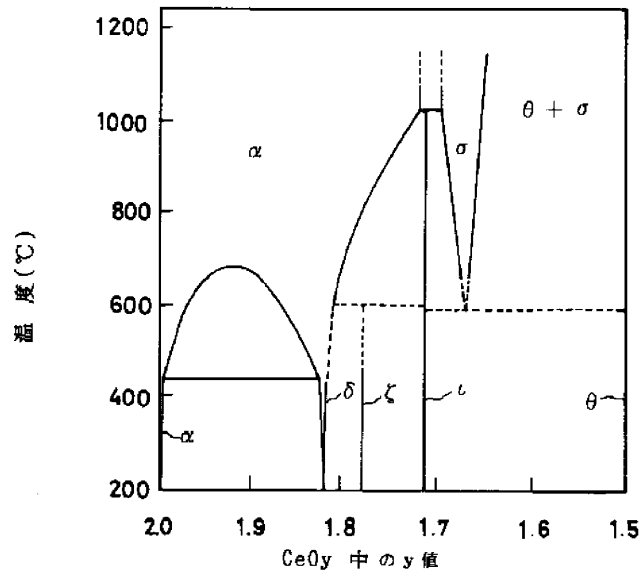
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 B 31/18

識別記号 庁内整理番号  
A

F I

技術表示箇所