

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-148343

⑬ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開
B 01 J 23/76	3 0 1	Z-8017-4G	平成1年(1989)6月9日
23/56		Z-8017-4G	
C 01 B 3/40		8518-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 合成ガス製造用触媒

⑯ 特 願 昭62-304736

⑰ 出 願 昭62(1987)12月2日

⑱ 発 明 者 志 摩 賢 二 茨城県土浦市小松2-10-1 三菱モンサント化成小松寮
 ⑲ 出 願 人 新技術開発事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号
 ⑲ 出 願 人 志 摩 賢 二 茨城県土浦市小松2-10-1 三菱モンサント化成小松寮
 ⑳ 代 理 人 弁理士 西澤 利夫

明 細 書

1. 発明の名称

合成ガス製造用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 第Ⅶ族元素と希土類元素酸化物とを活性成分として含有することを特徴とする合成ガス製造用触媒。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

この発明は、合成ガス製造用触媒に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、新規な活性成分組成物からなる一酸化炭素および水素の合成ガスを、高収率、高選択率で製造することのできる触媒に関するものである。

(背景技術)

従来、炭化水素を原料として合成ガスを製造する方法においては、第Ⅶ族元素のNiを担体に担持させた触媒が広く用いられてきている。

しかしながら、この従来の方法においては、触

媒上に炭素が析出し易いという問題があった。この問題点を解決するためには原料ガス中の水蒸気(H₂O)/炭素(C)のモル比を大きくしなければならず、プロセスの経済性が悪いという欠点があった。また、製造されるガス中には水素(H₂)が高濃度に含まれることになるため、工業用に使用することのできるH₂/CO(モル比)=1の合成ガスを、一般の反応プロセスにおいて効率的に製造することは困難でもある。

これらの欠点を克服するために、炭化水素原料を二酸化炭素と反応させて改質し、合成ガスに変換することが試みられてもいるが、従来知られている触媒では反応活性が低くて実用的でないのが現状である。

(発明の目的)

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来の合成ガスの製造方法、およびそのための触媒の欠点を改善し、炭素析出が生じにくく、H₂/CO比の制御が容易な、高活性、高選択性の新規な合成ガス製造用の触媒を提供す

ることを目的としている。

(発明の開示)

この発明の合成ガス製造用触媒は、上記の目的を実現するために、第Ⅶ族元素と希土類元素酸化物とを活性成分として含有することを特徴としている。

活性成分として用いる第Ⅶ族元素としては、Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru, Irなどがあるが、これらのうち、特に、Rh, Ru, Niの一種または二種以上を用いるのが好ましい。希土類元素酸化物としては、La, Sm, Ce, Y, Eu, Gd, Yb, Tbなどの希土類元素の酸化物の一種または二種以上のものを用いることとする。この場合は、希土類元素酸化物は、触媒の担体としての役割を果たすこともできる。

第Ⅶ族元素と希土類元素酸化物とを活性成分とするこの発明の合成ガス製造用触媒には、さらに適宜な担体成分、たとえば、 Al_2O_3 などを使用することもできる。

触媒は、従来公知のものをはじめとして、含浸

学的平衡の制限を受けるので、実用上は、350℃以上、さらに好ましくは500℃以上の温度で反応を実施する。一方、高温域では熱による触媒の劣化が生じるので、好ましくは900℃以下の温度において反応を実施する。

反応原料として、炭化水素/ CO_2 (二酸化炭素)を用いる場合には、炭素の析出は、通常の水蒸気による改質反応よりも抑制されるが、 CO_2/C (炭素モル数)の比は、1~5の範囲とすることが好ましい。また一方、この発明の触媒を炭化水素の水蒸気による改質反応に用いる場合には、触媒上への炭素析出の抑制のために、 H_2O/C (炭素モル数)の比は、2以上とするのが好ましい。もちろん、これらの混合比については、反応装置、製品ガス中の H_2/CO 比等を考慮して適宜なものとする。

改質反応の圧力としては、所要の0~100 kg/cm²程度とすることができ。

また、反応原料としての炭化水素については、その種類に格別の限定はなく、広範な炭化水素を

法、共沈法、熱分解法、混合法などの調製法を適宜に用いて製造することができる。第Ⅶ族元素の触媒に対する使用量は、対象とする反応の条件等により異なるが、一般的には、触媒の希土類元素酸化物、さらに他の担体成分を加えたものの重量に対して、約0.01~80重量%、より好ましくは、0.1~50重量%の範囲とする。

この触媒を用いて合成ガスを製造するにあたっては、炭化水素原料を改質するために、二酸化炭素または水蒸気、あるいはその混合物を用いて反応を行うことができる。この他に、窒素、ヘリウムなどの不活性ガスが混入していてもよい。

通常合成ガス製造プロセスにおいては、触媒の酸化を防止するために少量の水素を反応ガス中に混入して、触媒の酸化劣化を防止することを行う場合があるが、この発明の触媒の場合にはこのような必要はない。この発明の触媒の場合には、第Ⅶ族元素の酸化が起こりにくいので、酸素の共存下においても反応を行うことができる。

炭化水素の改質反応においては、低温では熱力

用いることができる。たとえば液化天然ガス、液化石油ガス、ナフサ等が例示される。

以上の通りのこの発明の触媒を用いることによって、炭素析出が著しく抑制された、 H_2/CO 比の制御が良好な高収率および高選択率での合成ガス製造が可能となる。

次にこの発明の実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。もちろん、この発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

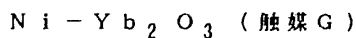
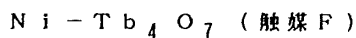
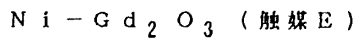
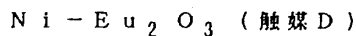
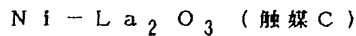
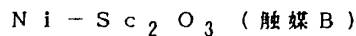
硝酸ニッケル 1.55 gを含む10 g水溶液に酸化イットリウム20 gを加え、攪拌しながら湯浴上で乾燥させる。一晚100℃の温度で乾燥した後、空気中で500℃の温度に5時間焼成した。

Ni-Y₂O₃触媒を得た(触媒A)。

実施例 2~7

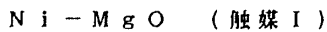
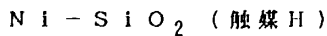
実施例1の酸化イットリウムに代えて、酸化スカンジウム、酸化ランタン、酸化ユウロピウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化イッテルビウムを各々使い、実施例1と同様にして、次

の触媒を得た。



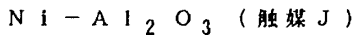
比較例 1~2

実施例1の酸化イットリウム代わりに、担体としてシリカおよびマグネシアを用い、同様にして、次の比較用触媒を製造した。



比較例 3

硝酸ニッケル15.5gおよびアルミナ20gを用いて、Ni含有量16重量%の



触媒を製造した。

CH_4 と CO_2 との反応を行う。その結果を表1に示した。

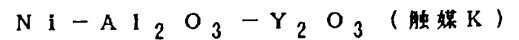
実施例9の触媒A~Gに比べて、はるかに反応性が劣ることがわかる。

実施例10

触媒Kを用いて、 CH_4 / CO_2 の反応を同様に行った。比較例に比べて、アルミナ担体を用いる場合にも、この発明の触媒は優れた活性を有していた。

実施例 8

$\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に、酸化イットリウムを1:1の重量比で物理的に混合して、



触媒を得た。

実施例 9

実施例1~7によって調製した触媒A~Gを、水素気流中で、500℃、2時間還元して活性化処理する。次いで、この触媒50mgを1ccの石英砂で希釈し、 CH_4 / CO_2 / N_2 比が1/1/1の混合ガスを30 NTP ml/分で供給する。

この反応の結果を次の表1に示した。収率および H_2 / CO 比とともに、極めて優れていることがわかる。

なお、 CO および H_2 の収率は、次の算定式による。

$$\text{CO 収率} = \text{CO} / (\text{CH}_4 + \text{CO}_2) (\text{供給}) \times 100$$

$$\text{H}_2 \text{ 収率} = \text{H}_2 / (2 \times \text{CH}_4) (\text{供給}) \times 100$$

比較例 4

実施例9と同様にして、触媒H~Jを用いて

表 1

実施例	触媒	温度 (°C)	転化率(%)			取率(%)		H ₂ /CO 比
			CH ₄	CO ₂	CO	H ₂		
9	A (Ni-Y ₂ O ₃)	500	11.4	21.6	22.4	14.2	0.63	
		600	46.2	54.9	53.9	42.3	0.78	
		700	82.8	83.0	83.7	74.1	0.89	
		600	B (Ni-Sc ₂ O ₃)	15.8	24.7	22.0	10.7	0.49
				50.1	62.2	57.8	48.2	0.88
				24.2	31.3	28.2	15.0	0.54
		700	C (Ni-La ₂ O ₃)	57.6	64.5	62.1	49.7	0.80
				47.2	52.6	51.4	39.1	0.76
		700	D (Ni-Eu ₂ O ₃)	84.8	85.3	83.9	74.6	0.89
				51.0	50.7	51.2	39.4	0.77
700	E (Ni-Gd ₂ O ₃)	86.6	78.5	82.5	72.9	0.88		
		20.0	30.4	25.1	12.6	0.50		
700	F (Ni-Tb ₄ O ₇)	54.1	64.5	59.3	41.8	0.70		
		17.5	23.6	20.3	8.9	0.44		
700	G (Ni-Yb ₂ O ₃)	57.9	64.2	61.3	45.5	0.74		
		7.3	14.2	13.6	4.6	0.34		
比較例 4	H (Ni-SiO ₂)	600	6.9	12.9	12.7	4.1	0.32	
		600	I (Ni-NgO)	12.6	18.8	16.3	8.1	0.50
				41.1	45.2	43.8	30.9	0.71
実施例 10	Ni-Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	600	41.1	45.2	43.8	30.9	0.71	

触媒：1.6重量%Ni(触媒Jを除く)

実施例 11

実施例1で調製した触媒A 50mgを石英砂0.5ccで希釈し、活性化した。
CH₄/H₂O/N₂比が1/2/1の混合ガスを40 NTPml/分で供給する。
この反応の結果は次の表2に示した。
H₂、COの取率およびH₂/CO比とともに、比較例に比べてはるかに優れている。

比較例 5

比較例2および3で調製した触媒I、Jを用いて、実施例11と同様にして反応を行った。
触媒活性は、実施例11に比べて劣っている。

表 2

実施例	触媒	温度 (°C)	転化率(%)		取率(%)		H ₂ /CO 比
			CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	
実施例 11	A (Ni-Y ₂ O ₃)	600	60.7	33.9	31.5	52.0	5.0
		700	92.6	26.1	67.6	71.9	3.2
実施例 5	I (Ni-NgO)	600	38.2	28.3	13.6	35.7	7.9
		700	84.9	29.0	59.8	66.8	3.4
		600	52.6	32.3	22.9	46.4	6.1
比較例 5	J (Ni-Al ₂ O ₃)	700	86.3	28.8	57.3	66.7	3.5

触媒：1.6重量%Ni 50mg (A)
1.6重量%Mg 200mg (I)
1.6重量%Ni 50mg (J)

実施例 12

触媒Aを20mg用い、CH₄ / CO₂ / N₂を、各々10 / 30 / 10 NTP ml / 分で供給する。

700℃の反応温度において、次の優れた成績を得た。

CH ₄	転化率	78%
CO ₂	転化率	40%
合成ガス		
H ₂		16 vol %
CO		35 vol %

実施例 13

触媒A 200mgを用いて、ペンタン / CO₂ / N₂を、各々5 / 25 / 10 NTP ml / 分で供給する。

700℃の反応温度において、次の優れた成績を得た。

CH ₄	転化率	98%
CO ₂	転化率	75%
合成ガス		

反応に先立って、水素気流中で300℃の温度で1時間還元する。この活性化処理した触媒10mgを石英砂1ccで希釈し、CH₄ / CO₂ / N₂比が1 / 1 / 1の混合ガスを30 NTP ml / 分で供給する。

この反応の結果は、表3に示した。優れた成績を得た。

比較例 8

比較例6, 7の触媒M, Oを用いて、実施例16と同様にして反応を行った。

H ₂	29 vol %
CO	60 vol %

実施例 14

塩化ロジウム 0.20 gを含む10gの水溶液に、酸化イットリウム20gを加え、実施例1と同様にして、触媒を調整した。

Rh-Y₂O₃ 触媒(触媒L)を得た。

比較例 6

酸化イットリウムに代えてアルミナを用いた触媒(触媒M)を製造した。

実施例 15

塩化ロジウムに代えて、塩化ルテニウム 0.26 gを用い、実施例14と同様にして、

Ru-Y₂O₃ 触媒(触媒N)を得た。

比較例 7

酸化イットリウムの代わりにアルミナを用いて、実施例15と同様にして、Ru-Al₂O₃ 触媒(触媒O)を製造した。

実施例 16

実施例14および15で調整した触媒L, Nを

表 3

触 媒	温 度 (°C)	転化率(%)		取 率(%)		H ₂ / CO 比
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	
実施例 16 (Rh-Y ₂ O ₃)	500	5.1	16.5	10.5	4.5	0.43
	600	26.6	40.0	33.5	21.1	0.63
比較例 8 (Rh-Al ₂ O ₃)	500	6.8	11.6	9.1	5.3	0.58
	600	21.0	26.6	23.7	16.1	0.59
実施例 16 (Ru-Y ₂ O ₃)	500	3.1	6.5	3.2	0.4	0.12
	600	8.7	15.8	12.5	3.5	0.28
比較例 8 (Ru-Al ₂ O ₃)	500	0.2	2.6	1.1	0.3	0.27
	600	0.5	3.2	1.3	0.2	0.15

触媒: 0.5重量% Rh, Ru
水素還元活性化: 300℃、1時間(Rh)
500または600℃、1時間(Ru)

(発明の効果)

この発明によって、以上詳しく説明した通り、転化率、取率ともに優れ、かつ、 H_2 / CO 比も良好な高活性合成ガス製造用触媒が実現される。

代理人 弁理士 西 澤 利 夫