

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|-----------|-----|--------|
| C 0 1 B 3/26              |         | 9041-4G   |     |        |
| B 0 1 J 23/46             | 3 0 1 M | 8017-4G   |     |        |
|                           | 3 1 1 M | 8017-4G   |     |        |
| 23/64                     | 1 0 4 M | 8017-4G   |     |        |
| 23/89                     |         | M 8017-4G |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁) 最終頁に続く

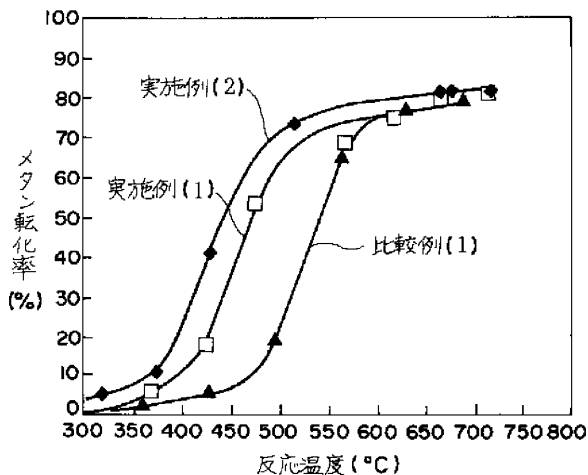
|              |                  |          |  |
|--------------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平4-282722      | (71) 出願人 | 000183646<br>出光興産株式会社<br>東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 |
| (22) 出願日     | 平成4年(1992)10月21日 | (72) 発明者 | 松本 寛人<br>千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内         |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平3-339027      | (72) 発明者 | 早坂 俊明<br>千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内         |
| (32) 優先日     | 平3(1991)12月20日   | (74) 代理人 | 弁理士 福村 直樹                                  |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)         |          |  |

(54) 【発明の名称】 合成ガスの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 一酸化炭素および水素の選択率が高く、副生物の少ない合成ガスを、安価で、高効率で、かつ低公害に製造することのできる合成ガスの製造方法を提供することである。

【構成】 ジルコニアおよび/または安定化ジルコニアに、活性成分としてのルテニウムおよび/またはロジウムと必要に応じて含有される助触媒成分としてのコバルトおよび/またはマンガンとを有する触媒を用いて、メタンおよび酸素から合成ガスを製造することを特徴とする合成ガスの製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニアおよび/または安定化ジルコニアを有する担体に、ルテニウムおよび/またはロジウムを担持してなる触媒の存在下に、メタンおよび酸素から合成ガスを製造することを特徴とする合成ガスの製造方法。

【請求項2】 ジルコニアおよび/または安定化ジルコニアを有する担体に、ルテニウムおよび/またはロジウムと、コバルトおよび/またはマンガンとを担持してなる触媒の存在下に、メタンおよび酸素から合成ガスを製造することを特徴とする合成ガスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

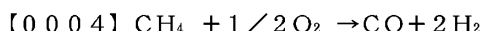
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、合成ガスの製造方法に関し、メタノール合成等の原料に好適に使用することができる合成ガスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】一般に、水素と一酸化炭素とを有する合成ガスは、メタノール合成、オキシ合成、フィッシャー・トロプシュ合成等の合成反応における原料ガスとして好適に使用することができる。

【0003】近年、合成ガスの製造方法として、安価で高効率でしかも二酸化炭素の発生率が少なく低公害な方法が見出された。この方法においては、メタンと酸素とを原料にし、触媒存在下に、下記反応式に示されるような反応を行なって合成ガスを製造する。



しかしながら、上記反応においては、得られた合成ガス中に二酸化炭素または水等の副生物が混入しやすいという欠点がある。

【0005】それゆえ、従来より、原料であるメタンと酸素とが選択的に反応し、一酸化炭素を選択的に生成させ、副生物の少ない合成ガスを得る方法が望まれており、各種の改良が試みられている。

【0006】たとえば、US DOE REPPORT (No. DOE-MC-6024 P. 348 (1985)) においては、上記反応を流動床を用いることにより一酸化炭素を選択的に生成させる方法が開示されている。

【0007】しかしながら、この方法においては、900℃以上の高温で反応を行なうので、触媒がシントラリングしやすく触媒寿命が短くなる可能性が高いという欠点がある。また、リアクターの材質として高温に耐えるものを使用するので高コストになり、しかも炉を加熱する必要も増加するので、経済的ではない。さらに、流動床を必須とするので反応方法が限定されるという欠点がある。

【0008】また、オックスフォード大学のAshcroftらは、Nature vol. 344, 22 March (1990) において、アルミナ等の担体に、ニッケル、白金、ルテニウム、ロジウム

等を担持させた触媒が、合成ガスの製造用触媒として好適に用いることができることを開示している。

【0009】しかしながら、これらの触媒を用いても、二酸化炭素が副生されてしまうので、一酸化炭素の選択率が100%ではないという欠点がある。

【0010】さらに、筑波大学の内島らは、触媒vol. 33, 98(1991) において、VIII族金属をシリカに担持させた触媒を用いる方法を報告している。この報告によると、ルビジウム、ルテニウム、ニッケルをシリカ担体に担持させた触媒を用いて合成ガスを製造すると、700℃で一酸化炭素の選択率がほぼ100%になる。

【0011】しかしながら、この方法によると、反応温度が高温の場合においては一酸化炭素の選択率を高くすることができたが、反応温度が650℃以下においては一酸化炭素の選択率は低いという問題点がある。また、メタンの転化率が低いという欠点もある。

【0012】本発明は前記の事情に基づいてなされたものである。

【0013】すなわち、本発明の目的は、一酸化炭素および水素の選択率が高く、副生物の少ない合成ガスを、安価で高効率に製造し、しかも、二酸化炭素の生成が少ないことから低公害である合成ガスの製造方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するための請求項1に記載の本発明は、ジルコニアおよび/または安定化ジルコニアを有する担体に、ルテニウムおよび/またはロジウムを担持してなる触媒の存在下に、メタンおよび酸素から合成ガスを製造することを特徴とする合成ガスの製造方法であり、請求項2に記載の本発明は、ジルコニアおよび/または安定化ジルコニアを有する担体に、ルテニウムおよび/またはロジウムと、コバルトおよび/またはマンガンとを担持してなる触媒を用いて、メタンおよび酸素から合成ガスを製造することを特徴とする合成ガスの製造方法である。

【0015】以下、さらに詳細に説明する。

【0016】—触媒—

本発明の製造方法において使用される触媒の一形態は、ジルコニアおよび/または安定化ジルコニアを有する担体と、ルテニウムおよび/またはロジウムを有する活性成分とを有する。

【0017】また、本発明の製造方法において使用される触媒のもう1つの形態は、ジルコニアおよび/または安定化ジルコニアを有する担体と、ルテニウムおよび/またはロジウムを有する活性成分と、コバルトおよび/またはマンガンを有する助触媒成分とを有する。

【0018】本発明の方法で使用される担体としては、ジルコニア、安定化ジルコニア等を挙げることができる。

【0019】前記担体は、ジルコニアおよび安定化ジル

コニアのいずれか一種を有していてもよく、また、その二種の混合物を有していてもよい。

【0020】本発明における前記安定化ジルコニアは、安定化剤で前記ジルコニアの一部または全部を変性・安定化することにより得ることができる。

【0021】前記担体にジルコニアが含有されていると、ジルコニア自体が有する本来の優れた特性が発揮され、一般に、水との反応性が特に高く、合成ガスの製造における反応を促進させ、反応中に生成するカーボンが触媒上に析出するのを抑制することができる。

【0022】また、前記担体に安定化ジルコニアが含有されていると、水との反応性が特に高く、合成ガスの製造における反応を促進させ、反応中に生成するカーボンが触媒上に析出するのを抑制する等のジルコニア自体が有する本来の優れた特性を発揮するとともに、添加された安定化剤により、さらに耐熱性、安定性および機械的強度に優れる。

【0023】例えば、安定化ジルコニアを500℃以上の高温で用いても、安定化ジルコニアにおける表面積の低下が少ないので、触媒として安定に使用することができる。

【0024】なお、本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲で、担体として、前記ジルコニア及び／又は安定化ジルコニアの外に金属酸化物が含有されていても良い。

【0025】前記担体の形状については、特に制限がなく、たとえば、微粉末状、ビーズ状、ペレット状、板状、膜状、モノリス状等の任意の形状を挙げることができる。

【0026】活性成分であるロジウム及びルテニウムは、いずれか一種だけを単独で使用することもできるし、又それら二種を併用することもできる。

【0027】前記活性成分の担持量は、前記担体に対して、通常、0.05～3.0重量%が好ましく、特に、0.1～2.0重量%が好ましい。

【0028】活性成分の担持量が前記範囲内にあると、一酸化炭素及び水素を高い選択率で製造することができると共に、触媒寿命を長く維持することができ、担持量が前記範囲よりも少ないと、高い選択率を維持することができなくなることがあり、又、担持量が前記範囲よりも多いと、活性向上に引き合う以上に触媒価格が高価となり、経済的ではないという不都合を生じることがある。

【0029】助触媒成分であるコバルトおよび／またはマンガンは、いずれか一種だけを単独で使用することもできるし、又それら二種を併用することもできる。

【0030】前記助触媒成分の担持量については、前記担体に対して、通常、0.1～10.0重量%が好ましく、特に0.5～5.0重量%であるのが好ましい。

【0031】助触媒成分の担持量が前記範囲内にあると

きには、更に触媒の高活性を維持しつつ、触媒の寿命を更に長くすることができるが、助触媒成分の担持量が上記範囲外にある場合には、助触媒成分が活性成分であるルテニウム、ロジウムを被覆してしまうので、触媒として有効に作用しなくなる。

【0032】本願発明の方法における合成ガス製造用触媒の形状については、特に限定はない。

【0033】—触媒の調製法—

本発明の方法においては、前記担体もしくは担体原料と活性成分もしくは活性成分原料とから、前記担体もしくは担体原料と活性成分もしくは活性成分原料と助触媒成分もしくは助触媒成分原料とから公知の触媒調製法例えば含浸法、浸漬法、湿式吸着法、乾式吸着法、CVD法、溶媒蒸発法、乾式混合法、湿式混合法、スプレー湿布法、およびこれらの組み合わせ等に従って、あるいは公知の担持操作法例えば静置法、攪拌法、溶液流通法、溶媒リフラックス法等を適宜に選択して触媒を調製することができる。

【0034】前記担体原料としては、酸化ジルコニウムそのもの、触媒調製時もしくは合成ガスの製造時に酸化ジルコニウムに転化可能なジルコニウム化合物、安定化酸化ジルコニウムそのもの、および、酸化ジルコニウムと触媒調製時もしくは合成ガスの製造時にこれを安定化ジルコニアに転化可能な安定剤との混合物を挙げることができる。

【0035】上記酸化ジルコニウムに転化可能なジルコニウム化合物としては、水酸化ジルコニウム、ハロゲン化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル、酢酸ジルコニウム、シュウ酸ジルコニウム、ジルコニウムアルコキシド、オキシ塩化ジルコニウム、有機ジルコニウム化合物等を挙げることができる。

【0036】なお、難溶性の塩の場合には、酸などを適宜に加えて可溶化してから使用してもよい。

【0037】上記安定化剤としては、例えば、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化マグネシウム、酸化セリウム、あるいは、各種の材料分野においてジルコニアの安定化に使用されている公知の各種の酸化物等を挙げることができる。

【0038】これらの中でも、特に、酸化イットリウム、酸化マグネシウムおよび酸化セリウム等を好適に使用することができる。

【0039】上記酸化イットリウムの代わりに、触媒調製時もしくは、合成ガスの製造時に、酸化イットリウムに転化可能な物質を使用することもできる。

【0040】上記酸化イットリウムに転化可能な物質として、例えば、水酸化イットリウム、ハロゲン化イットリウム、オキシハロゲン化イットリウム、硝酸イットリウム、炭酸イットリウム、酢酸イットリウム、シュウ酸イットリウム、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリプロポキシド、

イットリウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリブトキシド等のイットリウムアルコキシド等を挙げることができる。

【0041】これらの中でも、特に、イットリウムアルコキシドを好適に使用することができる。

【0042】上記酸化マグネシウムの代わりに、触媒調製時もしくは合成ガスの製造時に酸化マグネシウムに転化可能な物質を使用することもできる。

【0043】上記酸化マグネシウムに転化可能な物質として、例えば、水酸化マグネシウム、ハロゲン化マグネシウム、オキシハロゲン化マグネシウム、硝酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド、マグネシウムプロポキシド、マグネシウムイソプロポキシド、マグネシウムブトキシド等のマグネシウムアルコキシド等を挙げることができる。

【0044】これらの中でも、特に、マグネシウムアルコキシドを好適に使用することができる。

【0045】上記酸化セリウムの代わりに、触媒調製時もしくは、合成ガス製造時に酸化セリウムに転化可能な物質を使用することもできる。

【0046】上記酸化セリウムに転化可能な物質として、例えば、水酸化セリウム、ハロゲン化セリウム、オキシハロゲン化セリウム、硝酸セリウム、炭酸セリウム、酢酸セリウム、シュウ酸セリウム、セリウムメトキシド、セリウムエトキシド、セリウムプロポキシド、セリウムイソプロポキシド、セリウムブトキシド等のセリウムアルコキシド等を挙げることができる。

【0047】これらの中でも、特に、セリウムアルコキシドを好適に使用することができる。

【0048】なお、上記各種の化合物のうち難溶性の化合物については、適宜にアルコールや酸などを加えて可溶化した物を使用してもよい。

【0049】前記安定化剤としては、上記化合物を一種単独で使用してもよく、あるいは、二種以上を併用してもよい。

【0050】前記活性成分としては、ロジウム金属、ルテニウム金属等が挙げられる。

【0051】前記活性成分原料としては、ロジウムに関し、例えば、塩化ロジウム等のハロゲン化ロジウム、塩化ロジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウム等のハロゲン化ロジウム酸塩、塩化ロジウム酸等のハロゲン化ロジウム酸、水酸化ロジウム(III)、水酸化ロジウム(IV)、硝酸ロジウム、酸化ロジウム、ロジウムカルボニル等の有機ロジウム化合物等を挙げることができ、ルテニウムに関し、例えば、ヨウ化ルテニウム、塩化ルテニウム等のハロゲン化ルテニウム、塩化ルテニウム酸アンモニウム等のハロゲン化ルテニウム酸塩、塩化ルテニウム酸等のハロゲン化ルテニウム酸、水酸化ルテニウム、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム等の酸化ルテ

ニウム、ルテニウム酸カリウム等のルテニウム酸塩、ルテニウムカルボニル等の有機ルテニウム化合物等を挙げることができる。

【0052】これらの中でも、特に、三塩化ルテニウムを好適に使用することができる。

【0053】上記活性成分原料としては、一種単独を使用することができるし、またその二種以上を同時に使用することもできる。

【0054】前記助触媒成分としては、コバルト、マンガンを挙げることができ、助触媒成分原料としては、これらの金属の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、水酸化物、酸化物、塩基性塩、アルコキシド、有機化合物等を挙げることができる。

【0055】更に具体的には、コバルトに関し、塩化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルト、ギ酸コバルト、シュウ酸コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルト、炭酸コバルト(塩基性炭酸コバルト)、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート等を挙げることができ、また、これらの無水物および水和物等を挙げることができる。

【0056】これらの中で、特に、硝酸コバルトを好適に使用することができる。

【0057】上記マンガンに関し、例えば、塩化マンガン、塩化マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン、シュウ酸マンガン、水酸化マンガン、酸化マンガン、炭酸マンガン(塩基性炭酸マンガン)、マンガン(II)アセチルアセトナート、マンガン(III)アセチルアセトナート等を挙げることができ、また、これらの無水物および水和物等を挙げることができる。

【0058】これらの中で、特に、硝酸マンガンを好適に使用することができる。

【0059】前記助触媒成分としては、上記化合物を一種単独で使用してもよく、また二種以上を併用してもよい。

【0060】-合成ガスの製造-

本発明の方法においては、前記特定の触媒の存在下に、原料ガスを反応させて合成ガスを得る。

【0061】本発明の方法において使用される原料ガスは、メタンと酸素とを含有する。もっとも、本発明においては、原料ガスはメタンと酸素との混合ガスであることに限定されず、メタンを含有するメタン含有ガスと酸素を含有する酸素含有ガスとの混合ガスも使用することができる。又、生成する合成ガス中の水素、一酸化炭素の組成調節用として水蒸気あるいは二酸化炭素が共存する原料ガスも使用することができる。

【0062】前記メタンとしては、高純度メタン等を挙げることができ、前記メタン含有ガスとしては、特に制限はなく、例えば都市ガス、天然ガス等を挙げることができる。

【0063】前記酸素ガスとしては窒素と酸素とを分離するPSA (Pressure Swing Absorbent) 方法等を用いて得られた酸素ガスを挙げる事ができる、前記酸素含有ガスとしては、特に限定はなく、空気、乾燥空気等を挙げる事ができる。

【0064】本発明においては、原料ガス中の酸素に対するメタンのモル比は、通常、1.3~2.2が好ましく、特に1.5~2.0が好ましい。

【0065】酸素に対するメタンのモル比が2.2を越える場合においては、メタンが過剰になり、炭素が析出しやすくなる。酸素に対するメタンのモル比が1.3未満の場合には、酸素が過剰になり、二酸化炭素よりも一酸化炭素が酸化されるので、得られる合成ガスにおける一酸化炭素の選択率が低下する。

【0066】反応圧力については、通常、300 kg/cm<sup>2</sup> G以下が好ましく、特に、50 kg/cm<sup>2</sup> G以下が好ましい。反応圧力が300 kg/cm<sup>2</sup> Gより大きい場合には、反応に高温を必要とするため実用的ではない。

【0067】反応温度については、通常、350~1,200℃が好ましく、特に、450~900℃が好ましい。反応温度が350℃より低い場合においては、触媒活性が大きく低下する。また、反応温度が1,200℃より高い場合においては、高温に耐えうるリアクター材質が少ないので実用的ではない。

【0068】反応方式としては、連続流通式、回分式等のいずれであっても良いが、連続流通式が好適である。反応方式として連続流通式を採用する場合、メタン及び酸素を含有する原料ガスのガス空間速度(GHSV)は、通常1,000~40,000 h<sup>-1</sup>であり、好ましくは2,000~20,000 h<sup>-1</sup>である。

【0069】反応方法としては、本発明の目的に支障がないかぎり特に限定はなく、例えば、固定床、流動床等を挙げる事ができる。

【0070】

【実施例】

(実施例1)

—その1—

水酸化ジルコニウム200gを500℃で1時間かけて焼成し、得られた酸化ジルコニウムを担体として使用した。この担体100gと塩化ルテニウム1.1gを水に溶解して全容量を300mlとした溶液を混合し、水が完全に蒸発するまで80℃において湿式混練した。得られた混練物を120℃で6時間かけて乾燥した後、500℃で1時間かけて焼成して触媒を調製した。

【0071】得られた触媒におけるルテニウムの濃度は、酸化ジルコニウムに対して0.5重量%であった。

【0072】上記のようにして調製された触媒1.3gを16~32号のメッシュを用いて粒状に成型し、石英反応管に充填した。その後、反応管内において500℃

で1時間かけて、水素により触媒を還元処理をした。

【0073】処理後、下記の条件下で、図1および図2に示す各温度において、それぞれ合成ガスを製造した。

【0074】

|         |                        |
|---------|------------------------|
| 反応圧力    | 常圧                     |
| 反応温度    | 300~730℃の各温度           |
| 原料ガスの種類 | メタンガス、空気、窒素ガス          |
| 原料ガスの組成 | メタン：酸素：窒素=2：1：50 (モル比) |

10 原料ガスのGHSV 16000 h<sup>-1</sup>

得られた合成ガスについて、ガスクロマトグラフを用いてガス分析を行ない、各反応温度におけるメタン転化率および一酸化炭素の選択率を評価した。

【0075】また、一酸化炭素の選択率は下記の式により算出した。

【0076】CO選択率(%) = [CO生成量 (体積%)]/[CO生成量 (体積%) + CO<sub>2</sub>生成量 (体積%)] × 100

その結果を、図1および図2に示す。

【0077】使用された触媒については、反応温度を730℃にして50時間反応を行なった場合においても触媒活性には変化が認められず、反応後に抜き出した触媒には炭素の析出は認められなかった。

【0078】—その2—

下記の条件下で合成ガスを製造した外は前記「その1」と同様にして実施した。「その1」におけるのと同様にしてメタン転化率及び一酸化炭素の選択率を評価した。その結果を表1に示した。

【0079】

|         |                       |
|---------|-----------------------|
| 反応圧力    | 常圧                    |
| 反応温度    | 680℃及び750℃の各温度        |
| 原料ガスの種類 | メタンガス、酸素、窒素ガス         |
| 原料ガスの組成 | メタン：酸素：窒素=2：1：4 (モル比) |

原料ガスのGHSV 43,000 h<sup>-1</sup>

(実施例2)

—その1—

担体100gと塩化ルテニウム1.1g及び硝酸コバルト(6水塩)4.7gを水に溶解して全容積を300mlにした溶液とを混合した外は実施例1と同様にして、触媒を調製した。

【0080】得られた触媒におけるルテニウムの濃度は、酸化ジルコニウムに対して0.5重量%、コバルトの濃度は、酸化ジルコニウムに対して1.0重量%であった。上記のようにして調製された触媒を用いて、実施例1と同様にして、図1および図2に示す各温度において合成ガスを製造し、得られた合成ガスについて実施例1と同様にして評価した。

【0081】その結果を図1および図2に示す。

【0082】—その2—

50 前記実施例1における「その2」に示す条件にて、この

実施例2における「その1」と同様にして合成ガスを製造し、前記実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示した。

【0083】(比較例1)

-その1-

ジルコニウム担体の代りに $\gamma$ -アルミナ担体を用い、アルミナ担体100gと塩化ルテニウム1.1gをエタノールに溶解して全容積を30mlにした溶液とを混合した外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

【0084】得られた触媒におけるルテニウムの濃度は、 $\gamma$ -アルミナに対して0.5重量%であった。

【0085】上記のようにして調製された触媒を用いて、実施例1と同様にして、図1および図2に示す各温度において合成ガスを製造し、得られた合成ガスについて実施例1と同様にして評価した。

【0086】その結果を、図1および図2に示す。

【0087】-その2-

前記実施例1における「その2」に示す条件にて、この比較例1における「その1」と同様にして合成ガスを製造し、前記実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示した。

【0088】(図1及び2に示される結果についての評価) 図1によると、実施例2で使用された触媒は、比較例1で使用された触媒に比べて、100℃以上低い温度において活性があることがわかる。また、実施例1で使用された触媒は、比較例1で使用された触媒に比べて、約70℃低い温度において活性があることがわかる。

【0089】図2によると、実施例1および2で使用された触媒は、同等の一酸化炭素選択率を示し、比較例1で使用された触媒よりも高い一酸化炭素選択率を示していることがわかる。また、実施例1、実施例2および比較例1において、一酸化炭素の選択率が100%になる反応温度は、それぞれ680℃、630℃、700℃であることから、実施例1および2で使用された触媒は、比較例1で使用された触媒よりも低い温度で高い一酸化炭素選択率を示すことがわかる。

【0090】(実施例3) 硝酸コバルト(6水塩)4.7gの代わりに硝酸マンガン(6水塩)5.2gを用いた外は前記実施例2と同様にして触媒を調製した。

【0091】得られた触媒におけるルテニウムの濃度は、酸化ジルコニウムに対して0.5重量%、マンガンの濃度は酸化ジルコニウムに対して1.0重量%であった。

【0092】上記のようにして調製され、かつ16~32号のメッシュを用いてその粒径が揃えられた触媒1.0gを、石英反応管に充填した。その後、反応管内において500℃で1時間かけて、水素により触媒を還元処理をした。

【0093】処理後、下記の条件下で、それぞれ合成ガスを製造した。

【0094】

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 反応圧力    | 常圧                       |
| 反応温度    | 680℃及び750℃の各温度           |
| 原料ガスの種類 | メタンガス、酸素、窒素ガス            |
| 原料ガスの組成 | メタン：酸素：窒素=2：1：4<br>(モル比) |

原料ガスのGHSV 43,000h<sup>-1</sup>

得られたガスにつき前記実施例1におけるのと同様にして、各温度におけるメタン転化率及び一酸化炭素の選択率を前記実施例1におけるのと同様にして評価した。その結果を表1に示した。

【0095】(実施例4) 塩化ルテニウム(6水塩)1.1gの代わりに塩化ロジウム1.3gを用いた外は前記実施例1と同様にして触媒を調製した。得られた触媒におけるロジウムの濃度は、酸化ジルコニウムに対して0.5重量%であった。

【0096】得られた触媒を用いて実施例3におけるのと同様にして合成ガスを製造し、実施例3におけるのと同様にして評価した。その結果を表1に示した。

【0097】(実施例5) 担体100gと、塩化ロジウム1.3gを水に溶解した水溶液と、硝酸コバルト(6水塩)4.7gを水に溶解した水溶液とを混合して全容積を30mlにした外は前記実施例4と同様にして触媒を調製した。得られた触媒におけるロジウムの濃度は、酸化ジルコニウムに対して0.5重量%、コバルトの濃度は酸化ジルコニウムに対して1.0重量%であった。

【0098】得られた触媒を用いて実施例3におけるのと同様にして合成ガスを製造し、実施例3におけるのと同様にして評価した。その結果を表1に示した。

【0099】(実施例6) 硝酸コバルト(6水塩)4.7gの代わりに硝酸マンガン(6水塩)5.2gを用いた外は前記実施例5と同様にして触媒を調製した。得られた触媒におけるロジウムの濃度は、酸化ジルコニウムに対して0.5重量%、マンガンの濃度は酸化ジルコニウムに対して1.0重量%であった。

【0100】得られた触媒を用いて実施例3におけるのと同様にして合成ガスを製造し、実施例3におけるのと同様にして評価した。その結果を表1に示した。

【0101】(比較例2) 塩化ルテニウムの代わりに塩化ロジウム1.3gを用いた外は前記比較例1と同様に触媒を調製した。

【0102】得られた触媒を用いて実施例3におけるのと同様にして合成ガスを製造し、実施例3におけるのと同様にして評価した。その結果を表1に示した。

【0103】(実施例7) 酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)8モル含有する安定化ジルコニア粉末(結晶形は立方晶である。)を担体に用い、この担体100gと塩化ルテニウム1.1gを水に溶解して全容積を300mlにした溶液とを混合し、水が完全に蒸発するまで80℃にて湿式混練を行った。得られた混練物を120℃で6

時間かけて乾燥した後に、500℃で1時間かけて焼成することにより触媒を調製した。

【0104】得られた触媒を用いて実施例3におけるのと同様にして合成ガスを製造し、実施例3におけるのと同様にして評価した。その結果を表1に示した。

【0105】(表1に示される結果についての考察)表1に示される結果から、次のことが容易に理解することができる。すなわち、メタン転化率につき実施例1~7\*

|           | 実施例1<br>Ru/ZrO <sub>2</sub> |      | 実施例2<br>Ru-Co/ZrO <sub>2</sub> |      | 実施例3<br>Ru-Mn/ZrO <sub>2</sub> |      | 実施例4<br>Rh/ZrO <sub>2</sub> |      | 実施例5<br>Rh-Co/ZrO <sub>2</sub> |      |
|-----------|-----------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|-----------------------------|------|--------------------------------|------|
|           | 680                         | 750  | 680                            | 750  | 680                            | 750  | 680                         | 750  | 680                            | 750  |
| 反応温度(°C)  |                             |      |                                |      |                                |      |                             |      |                                |      |
| メタン転化率(%) | 71.6                        | 85.2 | 75.5                           | 87.2 | 72.5                           | 86.6 | 68.6                        | 83.1 | 74.8                           | 85.5 |
| CO転化率(%)  | 83.5                        | 94.5 | 84.1                           | 94.6 | 83.7                           | 94.5 | 81.9                        | 93.0 | 81.8                           | 92.4 |

【0107】

【発明の効果】本発明の方法によると、一酸化炭素および水素を高い選択率で製造し、副生物の少ない合成ガスを得ることができ、しかも、触媒の活性が高く寿命が長いので、固定床を用いた場合には長期間交換しなくても反応を行なうことができ、安価で、高効率で、低公害

\*における触媒は、同じ反応温度で比較すると比較例1、2における触媒よりも10%以上メタン転化率が高い。一酸化炭素選択率につき、実施例1~7における触媒は、同じ反応温度で比較すると比較例1、2における触媒よりも8%以上も一酸化炭素選択率が高い。

【0106】

【表1】

|           | 比較例1<br>Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      | 比較例2<br>Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      |
|-----------|---|------|---|------|
|           | 680                                       | 750  | 680                                       | 750  |
| 反応温度(°C)  |   |      |   |      |
| メタン転化率(%) | 58.6                                      | 73.2 | 56.7                                      | 71.1 |
| CO転化率(%)  | 73.3                                      | 84.3 | 72.4                                      | 82.5 |

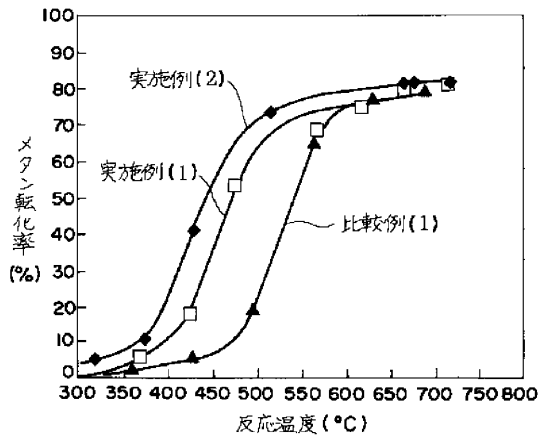
に合成ガスを製造することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

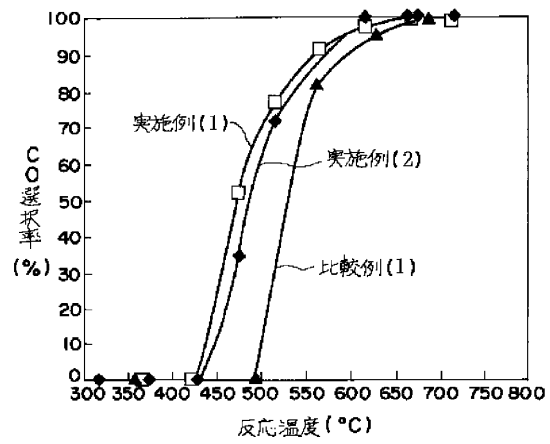
【図1】図1は本発明における実施例及び比較例におけるメタンの転化率を示すグラフである。

【図2】図2は本発明における実施例及び比較例における一酸化炭素の選択率を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 01 B 3/02

識別記号 庁内整理番号  
Z 9041-4G

F I

技術表示箇所