

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—62531

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 1/04  
B 01 J 23/74  
C 07 C 9/04  
C 10 K 3/04

識別記号

庁内整理番号  
8217—4H  
6674—4G  
8217—4H  
6561—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 流動層触媒反応による一酸化炭素よりメタンの製造法

松戸市北松戸 2—4—7

⑮ 特 願 昭57—171016

⑯ 発 明 者 宮内照勝

横浜市磯子区中原 2—13—16

⑰ 出 願 昭57(1982)10月1日

⑰ 出 願 人 古崎新太郎

藤沢市大鋸 1—7—7

⑱ 発 明 者 古崎新太郎  
藤沢市大鋸 1—7—7

⑰ 出 願 人 宮内照勝

横浜市磯子区中原 2—13—16

⑲ 発 明 者 甲斐敬美

明 細 書

1. 発明の名称

流動層触媒反応による一酸化炭素よりメタンの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 一酸化炭素と水素を原料ガスとし、昇温下でこれらを触媒の存在下で反応させてメタンを製造する方法において、触媒有効成分としてニッケルを10～50重量%含み、30～90ミクロンの重量平均粒径を有し、直径が10ミクロン以下である粒子および直径が100ミクロン以上である粒子がいずれも10重量%以下であり、かつ嵩密度が0.3～1.0 g/cm<sup>3</sup>であるニッケル担持固体粒子を触媒として使用し、該触媒を充てんした反応塔に原料ガスを該原料ガスの空塔速度が反応条件下で10～100 cm/secになる条件で上昇させることによって激しい乱流状態の流動層を形成させつつ、この流動層において原料ガスを該触媒粒子と接触させることを特徴とするメタンの製造法。

2. 触媒粒子の重量平均粒径が40～80ミクロンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 触媒粒子の嵩密度が0.4～0.8 g/cm<sup>3</sup>である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 触媒担体がアルミナ、シリカ、またはシリカ・アルミナから成る特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 触媒がシリカゾルに水溶性ニッケル化合物を溶解し、噴霧乾燥してえられた粒子から成る特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 触媒が多孔性のアルミナ粒子、シリカ粒子、またはシリカ・アルミナ粒子にニッケル化合物水溶液を含浸させ、乾燥してえられた粒子から成る特許請求の範囲第4項記載の方法。

7. 反応温度が150～500℃、好ましくは200～350℃、更に好ましくは250～300℃である特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 空塔速度が反応条件下で20～80 cm/secである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

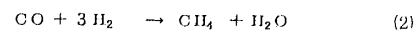
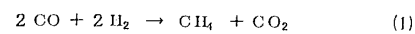
本発明は流動層触媒反応による一酸化炭素よりメタンの製造法に関し、更に詳しくは一酸化炭素と水素を原料とし、昇温下でこれらを特定の物性をもつニッケル担持固体粒子の触媒と激しい乱流状態の流動層形成条件下で接触させることから成るメタンの製造法に関する。

一酸化炭素と水素からメタンが生成されることは周知である。たとえば Storeh らによる "Fischer-Tropsch and Related Synthesis" にはこの種の多くの研究例が記載されており、Catalysis Reviews Science and Engineering 14 巻 2 号 153 頁以降の Vannice の総説にはこの種の反応について反応機構、反応速度に関する研究が紹介されており、触媒としてニッケル、コバルト、鉄などが良いと記載されている。

これらメタン合成の反応実験においてはすべて固定層を使用して実験を行なっている。一般に大きな発熱を伴う反応に対しては固定層は局部過熱を生じ易く、触媒層全体にわたって均一な温度に保つことは特に工業的規模の装置においては困難である。局部過熱を生じるとその部分の反応が

促進され、一層温度が上昇して暴走反応を引き起すおそれがあり、またカーボンその他の高分子重合物を生じてメタンへの選択性が減少することになる。固定層において局部過熱をなくすためには伝熱性の良い装置たとえば非常に細い径の管内に触媒を充てんして外部から冷却するというような複雑な構造の反応器を必要とし、大量のガスを処理する大型の反応器には不適當である。

流動層を用いれば良好な流動化状態がえられる限り触媒粒子が良好な伝熱媒体となるため、メタンの製造のように反応熱の大きな場合にも均一な温度を保つことができる。然しながら、一酸化炭素と水素とからメタンを生成する反応は主として下記(1)および(2)の反応径路をとり、いずれの場合にも生成ガスの容積は原料ガスの容積の $\frac{1}{2}$ に減少し、これが流動層反応にかなりな支障をもたらす。



上記のように反応の進行と共にガスの容積が急激に減少する系では、流動層の上部に行くに従い

ガスのホールドアップが減少し、層密度が増大してくる。このような反応に対しては触媒粒子が非常に動き易いものでないと、層上部の方が密度が高くなるため流動化状態が不安定となり、スラッキングを生じたり粒子の飛出しが異常に多くなることがわかった。また、このように不安定な流動化状態ではガスと触媒粒子との接触が悪くなり、このため転化率および選択率が低くなっていく。炭化水素のクラッキング、酸化またはアンモ酸化の分野では一酸化炭素と水素とからメタンを製造する際のような生成ガスの原料ガスに比べての著しい容積減少を伴うことはなく、また炭化水素の酸化またはアンモ酸化においては工業的利点から酸化剤として好んで空気が用いられ、従って大量の窒素が希釈剤となっていて、これが生成ガスの容積変化の緩衝剤としても役立っている。それ故、これらの分野においては生成ガスの原料ガスに比べての著しい容積減少に伴う流動化状態の悪化という問題に遭遇することはなく、工業的規模での流動層反応が成功裡に行なわれている。

本発明は前述の如くガスの容積が反応の進行と共に減少し、かつ反応熱の大きな系において局部過熱を防ぎ、また安定な反応操作を遂行するための流動化状態を作るためには、触媒粒子の径および操作ガスの速度を好ましい特定範囲に調整して、激しい乱流状態の流動層を形成することが必要であるとの新知見にもとづいてなされたものである。

本発明によれば、一酸化炭素と水素を原料ガスとし、昇温下でこれらを触媒の存在下で反応させてメタンを製造する方法において；触媒有効成分としてニッケルを10～50重量%含み、30～90ミクロンの重量平均粒径を有し、直径が10ミクロン以下である粒子および直径が100ミクロン以上である粒子がいずれも10重量%以下であり、かつ嵩密度が $0.3 \sim 1.0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ であるニッケル担持固体粒子を触媒として使用し、該触媒を充てんした反応塔に原料ガスを該原料ガスの空塔速度が反応条件下で $10 \sim 100 \text{ cm/sec}$ になる条件で上昇させることによって激しい乱流状態の流動層を形成させつつ、この流動層において原料ガスを

該触媒粒子と接触させることを特徴とするメタンの製造法が提供される。

触媒粒子については種々検討の結果、30～90ミクロン、好ましくは40～80ミクロンの重量平均粒径を有し、また広い粒径分布を有するが、直径が10ミクロン以下の粒子および100ミクロン以上の粒子がいずれも10重量%以下であることが本反応を安定に操作するために必要であることがわかった。粒径分布は対数正規分布となることが好ましいが、必ずしもこれにこだわる必要はない。10ミクロン以下の粒子が10重量%を越えると触媒粒子の飛出しが多く流動化状態が不安定になる。また100ミクロン以上の粒子が10重量%を越えると層内の粒子の動きが阻害されて所望の乱流状態が継続しない。粒子の密度については、嵩密度で0.3～1.0 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.4～0.8 g/cm<sup>3</sup>が望ましい。これより軽い粒子では層の膨張が大きく、また粒子の飛出しが多いので操作が安定しない。重い粒子は粒径の大きな粒子と同様に所望の乱流状態を阻害するので好ましくな

～350℃、更に好ましくは250～300℃である。反応温度が300℃を越えると2CO→CO<sub>2</sub>+Cの反応による炭素の析出が生じる傾向がいくぶん出てくるので、触媒活性とも関連して、なるべく300℃前後の反応温度を採用するのがよい。

流動層内のガス流速については、層内に望ましい乱流を生じさせるために、反応条件下におけるガス空塔速度に換算して10～100 cm/sec、好ましくは20～80 cm/secになる条件を採用するのが必要である。これは、流動化状態を望ましい状態に保持して局部過熱に起因する前述の炭素析出を防止するためにも好ましいことである。この観点からガス空塔速度はできるだけ大きいことが望ましいが、100 cm/secを越える過度の速度では粒子の飛出しが大きく操作が困難となる。

#### 実施例 1

市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子(触媒化成KK製ACP-1;重量平均粒径60ミクロン、嵩密度0.4 g/cm<sup>3</sup>)に硝酸ニッケル水溶液をニッケル重量にして

い。触媒粒子の表面積については特に制限を設ける必要はないが、表面積の大きい方が比活性が大きく好ましい。また粒子の形状は角のない滑らかな球形に近いものが望ましい。

触媒の有効成分については、多くの物質について検討した結果、ニッケルが活性が高く特に適していることがわかった。触媒粒子中におけるニッケルの濃度は10～50重量%が望ましい。触媒粒子は、シリカゾルのような担体用ゾルに所定量の水溶性ニッケル化合物を溶解してスプレードライヤーを用いて乾燥することによって製造することができ、また市販の多孔性のアルミナ粒子、シリカ粒子、シリカ・アルミナ粒子などにニッケル化合物水溶液を含浸させた後に乾燥することによっても製造することができる。

反応温度については一酸化炭素と水素からメタンを製造するための従来技術において使用される任意の温度であることができる。その反応温度は触媒の活性、接触時間等に依存して変化し、一般には150～500℃であるが、好ましくは200

300℃になるよう5回に分けて含浸させた。この含浸粒子を350℃において乾燥した。乾燥粒子3ℓを内径8.1 cmの流動層反応器に充てんし、水素を流動化開始速度付近で流しながら350℃にて3.5時間触媒の活性化を行なった。活性化終了後、一酸化炭素0.36 Nm<sup>3</sup>/hr、水素1.1 Nm<sup>3</sup>/hrの割合の混合ガスを流動層反応器の下部から導入して触媒を流動化させ、300℃において触媒と接触させた。このときの入口ガスの空塔速度は反応条件下で20 cm/secに相当する。この反応によって生成したガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、CO転化率92.0% (H<sub>2</sub>転化率67.1%)であり、供給一酸化炭素基準のメタン収率は75.3%、炭酸ガス収率は16.7%であった。

#### 実施例 2

入口ガスの空塔速度を反応条件下で12 cm/secになるようにした以外は実施例1と同様にして反応を行なった。CO転化率は99% (H<sub>2</sub>転化率71.6%)であり、供給一酸化炭素基準のメタン収率は80.5%、炭酸ガス収率は18.5%であった。

## 参 考 例

実施例1の硝酸ニッケル担持アルミナ触媒粒子3cm<sup>3</sup>を内径6mmのステンレス製反応管に充てんし、これを外部から加熱し、350℃にて水素ガスを反応管の上部から下部へ10cm<sup>3</sup>/minの割合で流下させることによって触媒を3時間にわたって活性化した。活性化終了後、300℃においてCO : H<sub>2</sub> = 1 : 2(モル比)の混合ガスを反応管の上部から下部へ10cm<sup>3</sup>/minの割合で流下させることによって反応を行なった。このときの入口ガスの空塔速度は反応条件下で約0.6cm<sup>3</sup>/secに相当する。一酸化炭素はすべて反応により消費され、メタンと炭酸ガスが生成した。然し反応管の中心軸の温度(入口より約5cmの位置)を熱電対で測定したところ320℃を示し、6mmの径の反応管においてさえ、このような固定層反応では著しい温度分布を生じることがわかった。反応終了後に触媒を取出してみると炭素の析出しているのが認められた。