

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-23742

⑮ Int.Cl.⁴B 01 J 23/89
C 10 K 3/02

識別記号

庁内整理番号
Z-7918-4G
6683-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 還元触媒

⑰ 特 願 昭62-147320

⑱ 出 願 昭58(1983)2月15日

⑲ 特 願 昭58-23619の分割

⑳ 発 明 者 武 上 善 信 京都府京都市左京区修学院高部町5番地
 ㉑ 発 明 者 乾 智 行 京都府城陽市大字寺田小字正道35-21
 ㉒ 発 明 者 西 田 清 二 兵庫県尼崎市大浜町1丁目1番地 関西熱化学株式会社研
 究所内
 ㉓ 出 願 人 武 上 善 信 京都府京都市左京区修学院高部町5番地
 ㉔ 出 願 人 乾 智 行 京都府城陽市大字寺田小字正道35-21
 ㉕ 出 願 人 関西熱化学株式会社 兵庫県尼崎市大浜町2丁目23番地
 ㉖ 代 理 人 弁理士 植木 久一

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

還元触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 触媒基質としての鉄および／またはコバルトに酸化マンガンを白金族金属とを組み合わせてシリカおよび／またはアルミナよりなる担体に担持させてなり、前記鉄および／またはコバルトの配合量を、担体を含む全触媒重量に対して15%を超え25%以下としてなることを特徴とする還元触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水素及び一酸化炭素を含むガス、あるいは更に二酸化炭素を含む低カロリーガスから炭素数1~4の炭化水素を含む高カロリーガスを製造するための触媒に関するものである。

都市ガスとしては、従来、コークス炉ガスが主流を占めてきたが、近年生活環境の保護、供給方式の合理化、無毒安全性等の観点から見直しが行なわれ、高カロリー天然ガスへの転換が急ピッチ

で進められている。そのためコークス炉ガスは都市ガスとしての用途をせばめられつつあるが、製鉄用コークスの生産に伴って膨大な量が副生するので、この有用な用途を開発することが重要な課題になっている。ところでこのコークス炉ガスを今後とも燃料用として活用していくためには現在の低カロリー性を改善し、天然ガスに匹敵し得る様な高カロリーガスに変換することが必要である。

代替天然ガス(以下SNGという)の製造法としては、石炭系資源からのガス、例えば石炭ガス化ガスからメタンを合成するか、またはコークス炉ガスに高価なナフサやLPGを添加し接触改質してメタン化する方法等が提案されている。ここで得られる、メタン主体のSNGはせいぜい8,500 kcal/Nm³ないしそれ以下のカロリーを有するに過ぎず、天然ガスなみの都市ガスとして供給するためにはLPG等を添加して増熱する必要がある。本発明者等は上述の事情に鑑み、種々研究の結果水素および一酸化炭素を含むガス、あるい

は更に二酸化炭素を含むガス（以下、単に低カロリーガスと称す）例えばコークス炉ガスを高カロリーガスに変換することのできる三元組成系触媒を見出し、先にその製造方法につき特許出願を行った（特開昭59-46133号）。

すなわち、同出願の発明はシリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄および／またはコバルトにマンガ酸化物と白金族金属とを組合わせて担持させてなる触媒に上記低カロリーガスを接触させると、メタンのほか、炭素数が2～4の炭化水素をも含む高カロリーガスに変換することができるというものである。

本発明者等は、上記三元組成系触媒の高カロリーガス生成性能を向上させるため、さらに検討をすすめたところ、触媒基質としての鉄および／またはコバルトの担持量を、担体を含む全触媒重量に対して5%を超え25%以下に調製したところ、触媒寿命が改善されることを見出し本発明を完成した。尚この触媒を製造する方法については一切限定されないが、特に好ましいのは、シリカ

白金族金属（例えばルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、およびイリジウム等）を組み合わせ前記担体上に担持させたものである。

上記組み合わせにおいて、触媒基質となる鉄および／またはコバルトの担持量は全触媒に対し15%を超え25%以下と定める。これは15%を超えることによって触媒寿命が長くなるからであり、25%を超えて担持させることは噴霧法を採用するにしても技術的に困難を伴う。酸化マンガンの担持量は特に制限されないが、鉄および／またはコバルト元素対マンガ元素の原子比が(5:1)～(5:4)の範囲を満足するように設定するのが良い。白金族金属の担持量も限定されないが、鉄および／またはコバルト元素対白金族金属の原子比が(30:1)～(5:2)の範囲を満足するように設定するのが好ましい。

すなわち、触媒を調製するに当っては、上記シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、たとえばまず白金族金属を担持させ、ついで鉄および／またはコバルトと酸化マンガンを同時に担

および／またはアルミナよりなる担体に、まず、白金族金属を担持させ、ついで鉄および／またはコバルトと酸化マンガンを同時に担持させて三元組成系触媒を得、次いで還元性雰囲気下500～950℃の温度で熱処理する方法であり、これによって耐熱性および触媒寿命の長いものが得られる。以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明において触媒成分の担持される触媒担体は、一般に市販されたいるシリカまたはアルミナであり、例えばシリカ担体の場合、比表面積が500m²/g以下のもの、またアルミナ担体の場合、比表面積が380m²/g以下のものが好ましい。なおこれら担体は触媒成分の担持と、反応ガス（未反応ガスと生成ガス）の拡散を改善する目的で、触媒成分を担持させるに当って、あらかじめ500～1100℃の温度で熱処理しておくことが好ましい。

上記のような担体に担持させる触媒成分の基質としては鉄および／またはコバルトが用いられる。そしてこの基質金属にマンガ酸化物および

持させて得られた三元組成系触媒を還元性雰囲気例えば水素の存在下500～950℃の温度で熱処理する。なお、前記手順にしたがって得られる触媒は、前記以外の方法、例えば鉄および／またはコバルトと酸化マンガンを先に担持させ、そのあとで白金族金属を担持させて得られる触媒、白金族金属と酸化マンガんと鉄および／またはコバルトを同時に担持させて得られる触媒および金属触媒を担持させたあと、上記温度範囲外で熱処理して得られる触媒などくらべて、低カロリーガスを炭素数2～4の炭化水素をも含有する高カロリーガスに変換する能力はるかに有効に発揮されることが本発明者等によって確認されたが、本発明の触媒はその製造手順によって技術的範囲が制限される訳ではない。本発明の触媒は、具体的にはシリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、鉄および／またはコバルト、マンガおよび白金族金属をそれぞれ硝酸塩水溶液または塩化物水溶液の形で噴霧、散布、浸漬等の手段により含浸させたあと、乾燥、アンモニア処理、熱分解、還元

等の工程を順次施して製造される。尚これに最終工程としての熱処理を施すことにより更に良い結果、即ち長寿命触媒が得られる。なお、この調製にあたり、アンモニア処理工程は省略できる場合もある。本発明の触媒の製造例をさらに具体的に説明する。

まず、シリカおよび／またはアルミナよりなる担体またはこれを500～1100℃で熱処理した担体に、その細孔容積と等量の白金族金属硝酸塩または同塩化物の水溶液を含浸させ、常温でゆるやかに担体を転動させながら風乾する。なお、この乾燥操作は温度150℃までの乾燥器内で行ってもよい。つぎに上記処理物を、10～11容量%アンモニアガスと2～6容量%水蒸気を含む雰囲気中に2～3分間曝露する。その後、空气中で約350℃まで加熱し、含浸されている白金族金属硝酸塩または同塩化物を分解して酸化物とする。これを不活性ガスで希釈した水素濃度10～20容量%の気流中で400℃まで昇温し同温度で30分間保持して還元し、再び同気流中で常温まで冷却する。このよう

多く含有する高カロリーガスが得られるという利点があり、その経済的効果は絶大である。

なお、このような効果が得られるのは次のような理由によるものと推定される。すなわち、触媒基質である鉄および／またはコバルトがシンタリングによって適当な大きさの粒子に成長すると共に水素吸着速度が減少し、したがって一酸化炭素のメタン化活性は低下するが、吸着一酸化炭素の活性表面での滞留時間が増すため、炭素重合が促進され、炭素数2～4の炭化水素の生成が向上する。

本発明の触媒によって、コークス炉ガス、ナフサや重質油の水蒸気改質ガス更には水性ガスや石炭ガス化ガスのような低カロリーガスを炭素数1～4の炭化水素を含む高カロリーガスに変換するには、例えばつぎのようにして行なうことができる。すなわち、以上のようにして得られた触媒を反応塔に充填し、触媒層の温度を150～400℃、好ましくは200～350℃に制御しながら5～30kg/cm²：ゲージ圧（以下Gと表わす）、好ましくは

にして得られた白金族金属担持体に前記と同じ含浸法により、鉄および／またはコバルト例えば硝酸塩水溶液と、マンガンの例えば硝酸塩水溶液との混合溶液を含浸させる。ついで前記白金族金属を担持させる場合と同様に風乾、アンモニア処理、熱分解、水素還元等の操作を施して三元組成系触媒を調製する。

つぎに、これを還元性雰囲気例えば100%水素気流中1～3時間を要して常温から500～950℃に昇温し、同温度で保持して熱処理を行い、そのあと同気流中で常温まで冷却する。この熱処理において、処理温度が500℃よりも低いと炭素数2～4の炭化水素の生成量が低く、また950℃よりも高いと一酸化炭素転化活性が低下するので好ましくない。又熱処理時間については特に制限はないが、10分～5時間とすることが好ましく、より好ましくは30分～2時間である。このような熱処理を施すと耐熱性とみ、寿命のより長い触媒が得られるとともに、これに低カロリーガスを接触させた場合、炭素数が2～4の炭化水素をより

10～20kg/cm²Gの加圧下に、触媒容量1ℓ当たり1～10m³/hr、好ましくは2～5m³/hrの低カロリーガスを導入することにより触媒層内で、炭素数が1～4の炭化水素を含有する高カロリーガスが生成する。尚シフト反応等によって若干副生するCO₂はPSA法等によって除去すれば良い。

以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、下記実施例に限定されることはない。なお説明中「部」とあるは重量部を表わす。

実施例1

比表面積約200m²/gの市販アルミナ担体を、空气中において常温から1060℃まで4～5時間で昇温し、同温度で30分間保持し、被熱処理担体を得た。この担体20部に、RuCl₃・3H₂O 0.1部を水5.0部に溶解させた水溶液を噴霧法により含浸させ、ついで、ゆるやかに転動させながら一夜風乾し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ10～11容量%のアンモニアと6容量%水蒸気

となる雰囲気にて20℃で2分間曝露し、ついで空气中で約350℃まで加熱してルテニウム金属塩を熱分解して酸化物とした。これを電気炉に入れて水素濃度20容量%の窒素気流を導通しながら常温から400℃まで1時間で昇温し、その温度で30分間保持することによってルテニウム金属酸化物を還元してから、同気流中で常温まで冷却し、ルテニウム担持触媒を得た。このルテニウム担持触媒に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 26.2部および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6.1部を水5.0部に溶解させた溶液を前記 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 含浸の場合と同様の操作法で含浸させ、同様の条件で乾燥、熱分解および還元処理を行い、コバルト、酸化マンガン (Mn_2O_3) およびルテニウムを担持させた三元組成系触媒を得た。つぎに該三元組成系触媒を100%水素気流中常温から850℃まで1~3時間を要して昇温し、その温度で30分間保持して熱処理を行い、同気流中で常温まで冷却し、組成割合が20%Co-12%Mn₂O₃-0.1%Ruからなる三元組成系触媒26.5部を得

6容量%の水蒸気を含む雰囲気にて20℃で2分間曝露し、ついで空气中において約350℃まで加熱してルテニウム金属塩を熱分解した。これを電気炉に入れ、水素濃度20容量%の窒素気流を導通しながら常温から400℃まで1時間で昇温し、その温度で30分間保持してルテニウム金属酸化物を還元してから同気流中で常温まで冷却し、ルテニウム担持触媒を得た。ついで $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 40.5部および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6.4部を水5.0部に溶解した溶液を、前記 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を含浸させる場合と同様の操作法で上記ルテニウム担持触媒に含浸させ、同様の条件で乾燥、熱分解および還元処理を行い、コバルト、酸化マンガン (Mn_2O_3) およびルテニウムを担持させた三元組成系触媒を得た。つぎに該三元組成系触媒を100%水素気流中、常温から700℃まで1~3時間で昇温し、その温度で30分間保持して熱処理を行い、同気流中で常温まで冷却し、組成割合が20%Fe-12%Mn₂O₃-4%Ruからなる本発明方法による

た。この触媒上へ第1表に示す組成よりなる低カロリーの供試ガスを圧力10kg/cm²G, SV2500 hr⁻¹, 温度260℃で1回通過させたところ、CO転化率100%で第3表に示す組成よりなる高カロリーのガスを得た。

第1表

組成	H ₂	CO	kcal/Nm ³
容量(%)	75	25	3,040

実施例2

比表面積約500m²/gの市販シリカ担体を空气中において常温から800℃まで4~6時間で昇温し、同温度で30分間保持して被熱処理担体を得た。ついで $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2.5部を水5.0部に溶解して得た水溶液を、噴霧法により上記被熱処理担体20部に含浸させ、ついで、ゆるやかに転動させながら一夜風乾し、含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ10~11容量%のアンモニアと

三元組成系触媒28部を得た。この触媒上へ第1表に示す組成よりなる低カロリーの供試ガスを第3表に示す条件で通過させたところ、第3表に示す組成よりなる高カロリーのガスを得た。

実施例3~6

アルミナ担体を実施例1と同様にして第2表に示す薬品で処理して同表に示す触媒を得た。これらの触媒に第1表に示す組成の低カロリーガスを第3表に示す条件で通過させ同表下欄に示す組成の炭化水素含有ガスを得た。尚第2表および第3表には実施例1および実施例2の結果も共に併記する。

(以下余白)

第 2 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
担体 (部)	アルミナ 20	シリカ 20	アルミナ 20	アルミナ 20	アルミナ 20	アルミナ 20
薬品 (部)						
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	26.2		26.9		29.9	24.6
Fe(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O		40.5		52.8	11.0	
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6.1	6.4	6.3	6.7	10.4	10.1
RuCl ₃ ·3H ₂ O	0.1	2.5				1.6
Rh(NO ₃) ₃			1.6			
Pd(NO ₃) ₂					1.4	
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O				1.6		
触 媒	20Co-12Mn ₂ O ₃ -0.1Ru/Al ₂ O ₃	20Fe-12Mn ₂ O ₃ -4Ru/SiO ₂	20Co-12Mn ₂ O ₃ -2Rh/Al ₂ O ₃	25Fe-12Mn ₂ O ₃ - 4Pt/Al ₂ O ₃	20Co-5Fe-18Mn ₂ O ₃ -2Pd/Al ₂ O ₃	18Co-20Mn ₂ O ₃ - 2Ru/Al ₂ O ₃
製造量 (部)	26.5	28	27.1	29	30	27.5

第 3 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ガス供給条件						
温度 (°C)	260	270	280	250	270	290
圧力 (kg/cm ²)	10	10	10	10	10	10
SV (hr ⁻¹)	2500	2500	2500	2500	2300	3000
生成ガス組成 (容量%)						
CH ₄	70.3	71.4	71.6	75.4	71.5	69.6
C ₂ H ₆	5.6	4.6	4.5	4.0	5.7	5.2
C ₃ H ₈	5.3	3.1	3.5	3.0	4.8	4.0
C ₄ H ₁₀	4.7	2.0	2.9	1.5	4.0	2.0
CO ₂	14.1	18.9	17.5	16.1	14.0	19.2

本発明は概略以上の様に構成されており、水素および一酸化炭素を含むガス、あるいは更に二酸化炭素を含む低カロリーガス、例えばコークス炉ガスを本発明の触媒に接触させると、炭素数1〜4特に2〜4の炭化水素をより多く含みSNGとして好適な高カロリーガスを得ることができ、しかも耐熱性にすぐれた寿命の長い触媒である。

出願人 武上善信
 出願人 乾智行
 出願人 関西熱化学株式会社
 代理人 弁理士 植木久



第1頁の続き

⑫発明者 石 垣 喜 章 兵庫県尼崎市大浜町1丁目1番地 関西熱化学株式会社研
究所内

⑬発明者 姥 政 信 兵庫県尼崎市大浜町1丁目1番地 関西熱化学株式会社研
究所内