

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3976498号

(P3976498)

(45) 発行日 平成19年9月19日(2007.9.19)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(51) Int. Cl.

F I

BO1J 23/755	(2006.01)	BO1J 23/74	321M
BO1J 21/18	(2006.01)	BO1J 21/18	M
BO1J 23/44	(2006.01)	BO1J 23/44	M
BO1J 23/46	(2006.01)	BO1J 23/46	M
BO1J 23/75	(2006.01)	BO1J 23/46	301M

請求項の数 7 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-378247 (P2000-378247)
 (22) 出願日 平成12年12月13日(2000.12.13)
 (65) 公開番号 特開2002-177783 (P2002-177783A)
 (43) 公開日 平成14年6月25日(2002.6.25)
 審査請求日 平成16年10月4日(2004.10.4)

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 100085464
 弁理士 野口 繁雄
 (72) 発明者 鈴木 俊光
 京都府京都市西京区大枝北福西町2-19-3
 (72) 発明者 中川 清晴
 大阪府大阪市東淀川区柴島2-8-45シャトー柴島307

審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ガス製造触媒及び合成ガス製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化ダイヤモンドを担体とし、その表面にニッケルを担持したことを特徴とする合成ガス製造触媒。

【請求項2】

酸化ダイヤモンドを担体とし、その表面にロジウム、パラジウム、ルテニウム及びイリジウムからなる群から選ばれた金属を担持したことを特徴とする合成ガス製造触媒。

【請求項3】

酸化ダイヤモンドを担体とし、その表面にコバルトを担持したことを特徴とする合成ガス製造触媒。

【請求項4】

請求項1又は2に記載の触媒を用いて550～700の温度範囲で低級飽和炭化水素と酸素から合成ガスを製造する方法。

【請求項5】

請求項1, 2又は3に記載の触媒を用いて600～800の温度範囲で低級飽和炭化水素と水蒸気から合成ガスを製造する方法。

【請求項6】

前記触媒は水素還元処理を施さずに使用する請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記低級飽和炭化水素はメタンであり、前記合成ガスは水素と一酸化炭素との混合ガスで

ある請求項4から6のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はメタン、エタン、プロパンなどの低級飽和炭化水素から合成ガスを製造する方法と、その方法に用いる触媒に関するものである。

水素や一酸化炭素等は化学工業原料であるだけでなく、水素は今後の燃料電池の原料として重要なものである。

【0002】

【従来の技術】

化学工業において重要な原料である合成ガス(一酸化炭素と水素の混合ガス)は、現在天然ガスの主成分であるメタンなどの軽質炭化水素と水蒸気との反応(1)によって製造されており、通常酸化アルミニウム(Al_2O_3)または酸化マグネシウム(MgO)担体に担持したニックル触媒を用い、20~40 atm、800~1000 の反応条件で行われている。しかし、大きな吸熱反応で実用プロセスは高温下で操作が行われているので、省エネルギーの観点からより効率的な製法の開発が望まれている。



【0003】

加えて、この反応は化学量論的にはメタンと水の分圧比は1であるが、この分圧比では触媒上に炭素析出が起こり触媒の失活が起こりやすいので、実際の反応においては炭素析出抑制のために水をメタンに対して1.5倍~5倍導入している。このため、生成ガスの熱エネルギーの回収を行っても、なおエネルギー消費量は大きく経済性をより一層高める必要がある。

また、この反応に対する触媒開発の課題は活性の促進よりも、炭素析出の抑制である。炭素析出は触媒活性の低下のみならず、反応器の閉塞や触媒の物理構造の破壊までももたらす重要な問題である。

【0004】

そこで、メタンの酸素酸化(部分酸化反応)による合成ガス生成反応(2)が最近、省エネルギープロセスの観点から再検討されるようになった。



【0005】

Ashcroftらは $Ln_2Ru_2O_7$ (Ln = ランタノイド)を触媒に用いて777 で CH_4 と O_2 より高収率、高選択性でCOと H_2 が得られることを報告している(A.T. Achcroft, A.K. Cheetham, J.S. Food, M.L.H. Green, C.P. Grey, A.J. Murrel, P.D.F. Vermon, Nature, 344 (1990) 319.)。

【0006】

LunsfordらはNi/ Al_2O_3 触媒を用いて CH_4 の部分酸化反応を行い、750 以上で95%以上の選択率でCOと H_2 を得ることができることを報告している(D. Dissanayake, M.P. Rosynek, K.C.C. Kharas, J.H. Lunsford, J. Catal, 132 (1991) 117.)。

しかし、これらの触媒による酸素酸化においても750 以上の高温が必要であり、ニックルを触媒活性種として使用すると水蒸気改質と同様に炭素析出が課題となっている。

【0007】

本発明者らは、これまでにメタンの酸素酸化(部分酸化)反応による合成ガス生成をより低温で効率的に行なうために、新しい触媒の開発を目的としてイリジウムと数種の担体を用いて詳細な検討を行い、イリジウム/酸化チタン触媒を用いたところ、従来知られている触媒に匹敵する合成ガス生成活性を示し、炭素析出も全く認められないことを見出した(K. Nakagawa, T. Suzuki, T. Kobayashi and M. Haruta, Chem. Lett, (1996) 1029)。しかし、この触媒に用いられるイリジウムは高価な稀少貴金属であり実用プロセスとしてはコストの課題がある。

【0008】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来のメタンからの合成ガス製造の問題点である、高温での反応および炭素析出を抑制し、触媒活性の安定化および寿命の延長を図るものである。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、ニッケルその他のいくつかの金属触媒の担体として、従来用いられたことのない酸化ダイヤモンドを用いることで、課題を克服させるに至った。

さらに、本発明の触媒を用いると、メタンを原料として水素と一酸化炭素の混合ガスである合成ガスを製造できるだけでなく、エタンやプロパンといった低級飽和炭化水素からも合成ガスを製造することができる。いずれを原料とした場合でも反応生成物に二酸化炭素が含まれるが、二酸化炭素は容易に除去できるので、反応生成物を合成ガスとして取り出すことができる。

10

【0010】

本発明の合成ガス製造触媒は、酸化ダイヤモンドを担体とし、その表面にニッケル、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウム及びコバルトからなる群から選ばれたいずれかの金属を担持したものである。

【0011】

水素を含有した混合ガスを製造する本発明の1つの局面は、触媒の存在下で550～700の温度範囲で低級飽和炭化水素と酸素から部分酸化反応によって合成ガスを製造する。この部分酸化反応に用いる触媒は、酸化ダイヤモンドを担体とし、その表面にニッケル、ロジウム、パラジウム、ルテニウム及びイリジウムからなる群から選ばれたいずれかの金属を担持したものである。

20

【0012】

水素を含有した混合ガスを製造する本発明の他の局面は、触媒の存在下で600～800の温度範囲で低級飽和炭化水素と水蒸気から水蒸気改質反応によって合成ガスを製造する。この水蒸気改質反応に用いる触媒は、酸化ダイヤモンドを担体とし、その表面にニッケル、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウム及びロジウムからなる群から選ばれたいずれかの金属を担持したものである。

【0013】

また、水蒸気改質反応で用いる触媒は水素還元処理を施さなくてもよい。もちろん、水素還元処理を施すことを排除するものではない。

30

本発明の製造方法において、低級飽和炭化水素としてメタンを使用した場合は、得られる合成ガスは化学工業において重要な原料である、水素と一酸化炭素とからなる合成ガスとなる。

表面を酸化したダイヤモンドを触媒担体に用いると、活性金属種と担体の相互作用が弱くなり、担持された活性種の酸化還元が容易に起こる。本発明はこの性質を効果的に利用したものである。

【0014】**【実施例】**

ここで用いるダイヤモンドは工業用の研磨用微粒子ダイヤモンドで、市販のものであるが、その表面は製造工程によって一定でなく様々な構造を有しているため、使用前に450で1時間、空気酸化して酸化ダイヤモンドを調製しこれを用いる。

40

酸化ダイヤモンドに担持したニッケル触媒を調製する場合は、硝酸ニッケル0.049～0.495gを水20mLに溶解させたものに酸化ダイヤモンド(粒径0.5マイクロメートル以下)1.99～1.90gを加え、攪拌しながら、一昼夜放置した後、過剰の水を蒸発乾固させた。乾燥させた試料を磁性ボートに載せ、電気炉中で10/minの昇温速度で空気流通下450まで昇温させた後、同温度で3時間保持し、硝酸塩を酸化ニッケルに変換させた。この触媒はニッケル金属を重量として0.5～5%含んでいる。

【0015】

50

他の金属触媒も水溶性塩を用いて同様の処理により、酸化ダイヤモンドに担持した触媒を調製した。

このように調製した触媒60~100mgを精秤し、内径10mm、長さ250mmの石英ガラス製反応管に充填後、縦型電気炉に反応管を設置した。反応管の内部に挿入した熱電対により触媒層の温度を測定すると同時に電気炉の温度を制御した。炭化水素および酸素は質量流量制御弁を通して反応管へ導き、触媒層で反応させた。反応管出口の生成物を捕集し、ガスクロマトグラフにより成分を分析し、あらかじめ、作成した検量線により定量した。

水蒸気との反応では、炭化水素を導入するところは上述のとおりであるが、シリンジポンプに水を入れ反応器上部から一定流量で水を供給し、触媒層上部に充填したアルミナボールにより水を加熱し、水蒸気として触媒層で炭化水素と反応させた。反応生成物は出口に設けた水分離器により、水蒸気を凝縮させた後捕集し、ガスクロマトグラフにより分析した。

【0016】

(実施例1)

メタンの部分酸化による合成ガス生成(反応式2)を、酸化ダイヤモンドにニッケル金属を5wt%含む触媒60mgを上記反応管に充填し、メタン25mL/min、酸素5mL/minの流速で400 から50 ずつ高い温度に設定して反応させた。反応開始から2時間経過後、400、450、500、550、600、650、700 の各温度で30分ずつ一定温度に触媒層を保ち、生成物を分析し、水素、一酸化炭素収量を定量した。

結果を表1の実験番号1~4に示す。

【0017】

【表1】

実施例1. ニッケル担持酸化ダイヤモンド担体触媒を用いたメタンの酸化反応による合成ガスの製造

実験番号	触媒担体	金属	担持量 (wt%)	反応温度 (°C)	メタン転化率 (%)	水素収量 (mmol/hr·g-cat)	一酸化炭素収量 (mmol/hr·g-cat)
1	酸化ダイヤモンド	Ni	5	550	8.0	0.3	0.0
2	酸化ダイヤモンド	Ni	5	600	20.0	338.0	136.0
3	酸化ダイヤモンド	Ni	5	650	28.7	376.0	194.0
4	酸化ダイヤモンド	Ni	5	700	34.5	530.0	315.0
5	酸化ダイヤモンド	Ni	5	700	36.1	549.0	339.0

実験番号1-4の結果は反応開始2時間後の値を示す

実験番号5の結果は反応開始7時間後の値を示す

【0018】

表1の実験番号2~4より明らかに、600 から700 にかけて水素、一酸化炭素収量は増大し、700 では水素収量530mmol/hr·g-catalyst、一酸化炭素収量315mmol/hr·g-catalystを得、炭素析出も全く認められなかった。

触媒の安定性を調べるために、反応開始から7時間後のデータを測定した。結果を表1の実験番号5に示す。実験番号4とほぼ等しい値が得られ、見かけ上触媒の色の変化も認められず、炭素析出は見られなかった。

【0019】

(実施例2)

実施例1の実験番号2と同じ条件で、酸化ダイヤモンドに担持するニッケル金属の担持量のみを0.5、1、3、5wt%と変化させて反応温度600 で反応を行った結果を表2に示す。

【0020】

【表2】

実施例2. ニッケル担持酸化ダイヤモンド担体触媒を用いたメタンの酸化反応による合成ガスの製造

実験番号	触媒担体	金属	担持量 (wt%)	反応温度 (°C)	メタン転化率 (%)	水素収量 (mmol/hr·g-cat)	一酸化炭素収量 (mmol/hr·g-cat)
1	酸化ダイヤモンド	Ni	0.5	600	19.1	358	147
2	酸化ダイヤモンド	Ni	1.0	600	20.2	363	151
3	酸化ダイヤモンド	Ni	3.0	600	28.0	498	183
4	酸化ダイヤモンド	Ni	5.0	600	20.0	338	136

10

【0021】

実験番号3のニッケル担持量3wt%のとき最も多い水素収量498mmol/hr·g-catalyst、一酸化炭素収量183 mmol/hr·g-catalystを得た。さらに、実験番号1の低担持量のニッケル金属0.5wt%においても、水素収量358mmol/hr·g-catalyst、一酸化炭素収量147mmol/hr·g-catalystの高い収量が得られた。

【0022】

(実施例3)

触媒の担体は酸化ダイヤモンドとして、活性金属種をニッケルからロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、鉄(Fe)、白金(Pt)、コバルト(Co)と代えて、金属5wt%を担持した触媒を用いて実施例2と同様にメタンの部分酸化反応による合成ガス生成について検討を行った。

20

結果を表3に示す。

【0023】

【表3】

実施例3. 酸化ダイヤモンド担体触媒を用いたメタンの部分酸化反応による合成ガスの製造

実験番号	触媒担体	金属	担持量 (wt%)	反応温度 (°C)	メタン転化率 (%)	水素収量 (mmol/hr·g-cat)	一酸化炭素収量 (mmol/hr·g-cat)
1	酸化ダイヤモンド	Rh	0.5	600	10.6	163.0	45.6
2	酸化ダイヤモンド	Pd	0.5	600	9.0	98.7	54.1
3	酸化ダイヤモンド	Ru	0.5	600	11.0	86.4	16.7
4	酸化ダイヤモンド	Ir	0.5	600	8.0	75.6	21.1
5	酸化ダイヤモンド	Fe	0.5	600	6.9	0.0	6.8
6	酸化ダイヤモンド	Pt	0.5	600	6.7	0.0	5.9
7	酸化ダイヤモンド	Co	0.5	600	6.6	0.0	0.0

30

【0024】

実施例2のニッケルが最も多い水素、一酸化炭素収量を示したが、続いて、表3の実験番号1、2、3、4のロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウムの順に水素、一酸化炭素の生成が認められた。

40

しかし、表3の実験番号5、6、7の鉄、白金、コバルトでは水素の生成は認められなかった。

【0025】

(実施例4)

メタンの水蒸気改質による合成ガス生成(反応式1)を酸化ダイヤモンドにニッケル金属を5wt%含む触媒100mgを上記反応管に充填し、メタン5mL/min、水蒸気供給量15mL/min、アルゴン25mL/minの流速で600 から100 ずつ高い温度に設定して反応させた。反応開始から2時間経過後、600、700、800 の各温度で30分ずつ一定温度に触媒層を保ち生成物を分析し、水素、一酸化炭素収量を測定した。

50

結果を表4に示す。

【0026】

【表4】

実施例4. Ni担持触媒を用いたメタンの水蒸気改質による合成ガスの製造

実験番号	触媒担体	金属	担持量 (wt%)	反応温度 (°C)	メタン転化率 (%)	水素収量 (mmol/hr·g-cat)	一酸化炭素収量 (mmol/hr·g-cat)
1	酸化ダイヤモンド	Ni	5	600	77.7	346	38.8
2	酸化ダイヤモンド	Ni	5	700	84.3	379	79.6
3	酸化ダイヤモンド	Ni	5	800	92.6	438	99.8

10

【0027】

実験番号1~3より明らかに600から800にかけて水素、一酸化炭素収量は増大し、800では水素収量438mmol/hr·g-catalyst、一酸化炭素収量99.8 mmol/hr·g-catalystを得、炭素析出も認められなかった。

【0028】

(実施例5)

触媒の担体は酸化ダイヤモンドとして、活性金属種をニッケルからロジウム、イリジウム、白金、パラジウム、ルテニウム、コバルトと代えて、金属5wt%を担持した触媒を用いて前処理として水蒸気改質で通常行われる触媒の水素還元を、水素5mL/min、アルゴン30mL/minの流通下で600で1時間行なった後、実施例4の実験番号1と同様にメタンの水蒸気改質による合成ガス生成について検討を行なった。

20

結果を表5に示す。

【0029】

【表5】

実施例5. 酸化ダイヤモンド担体触媒を用いたメタンの水蒸気改質反応による合成ガスの製造

実験番号	触媒担体	金属	担持量 (wt%)	反応温度 (°C)	メタン転化率 (%)	水素収量 (mmol/hr·g-cat)	一酸化炭素収量 (mmol/hr·g-cat)
1	酸化ダイヤモンド (水素還元なし)	Ni	5	600	77.7	346.0	38.8
2	酸化ダイヤモンド	Ni	5	600	46.1	277.0	39.2
3	酸化ダイヤモンド	Ru	5	600	62.5	348.0	37.7
4	酸化ダイヤモンド	Co	5	600	50.0	187.0	31.5
5	酸化ダイヤモンド	Ir	5	600	49.7	225.0	23.6
6	酸化ダイヤモンド	Rh	5	600	40.0	231.0	31.3
7	酸化ダイヤモンド	Pd	5	600	28.5	147.0	11.9
8	酸化ダイヤモンド	Pt	5	600	9.3	66.6	2.3
9	酸化ダイヤモンド	Fe	5	600	1.4	5.5	0.2

30

40

【0030】

実験番号1のニッケル(水素還元なし)(実施例4の実験番号1と同じもの)が最も多い水素、一酸化炭素収量を示し、続いて、実験番号3~8のルテニウム、コバルト、イリジウム、ロジウム、パラジウム、白金の順に水素、一酸化炭素の生成が認められた。

しかし、鉄はほとんど触媒活性を示していない。

実験番号2のニッケルについてみると、水素還元によって水素収量が減少している。このことから、酸化ダイヤモンドを担体に用いると、触媒の前処理行程としての水素還元を必要としないことがわかる。

50

【 0 0 3 1 】

(比較例1)

触媒の担体を酸化ダイヤモンドに代えてニッケル触媒の担体として一般的に用いられている酸化マグネシウム (MgO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化チタン (TiO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、活性炭、酸化ケイ素 (SiO_2) にニッケル金属を5wt%含む触媒を使用して、触媒60mgを上記反応管に充填し、メタン25mL/min、酸素5mL/minの流速で、反応温度600 で、メタンの部分酸化反応による合成ガス生成について検討を行った。

結果を表6に示す。

【 0 0 3 2 】

【表6】

比較例1. ニッケル担持触媒を用いたメタンの酸化反応による合成ガスの製造

実験番号	触媒担体	金属	担持量 (wt%)	反応温度 ($^{\circ}C$)	メタン転化率 (%)	水素収量 (mmol/hr·g-cat)	一酸化炭素収量 (mmol/hr·g-cat)
1	MgO	Ni	5	600	4.8	24.1	4.3
2	Al_2O_3	Ni	5	600	5.8	7.3	2.4
3	TiO_2	Ni	5	600	2.4	1.7	6.4
4	La_2O_3	Ni	5	600	8.2	0.9	0.1
5	Active carbon	Ni	5	600	5.2	0.3	0.0
6	SiO_2	Ni	5	600	5.3	0.1	0.4

【 0 0 3 3 】

実験番号1、2、3の酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタンにおいてわずかに水素、一酸化炭素の生成が認められたが、実施例1の実験番号2の酸化ダイヤモンドに匹敵する性能を示す担体を得ることは出来なかった。加えて、酸化アルミニウムを用いたときは10時間の反応において著しい炭素析出が起こり反応管が閉塞するに至った。

【 0 0 3 4 】

(比較例2)

触媒の担体を酸化ダイヤモンドに代えてニッケル触媒の担体として一般的に用いられている酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化ランタンにニッケル金属を5wt%含む触媒を使用して、触媒100mgを上記反応管に充填し、前処理として水蒸気改質で通常行われる触媒の水素還元を、水素5mL/min、アルゴン30mL/min流通下で600 で1時間行った後、実施例4、実験番号1と同様の反応条件でメタンの水蒸気改質による合成ガス生成を行った。

結果を表7に示す。

【 0 0 3 5 】

【表7】

比較例2. ニッケル担持触媒を用いたメタンの水蒸気改質反応による合成ガスの製造

実験番号	触媒担体	金属	担持量 (wt%)	反応温度 ($^{\circ}C$)	メタン転化率 (%)	水素収量 (mmol/hr·g-cat)	一酸化炭素収量 (mmol/hr·g-cat)
1	Al_2O_3	Ni	5	600	61.7	344.0	36.6
2	TiO_2	Ni	5	600	45.1	253.0	30.0
3	MgO	Ni	5	600	23.2	85.1	11.2
4	SiO_2	Ni	5	600	9.7	35.9	3.3
5	La_2O_3	Ni	5	600	4.5	22.5	2.4

【 0 0 3 6 】

実験番号 1、2、3、4、5 の酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化ランタンにおいて水素、一酸化炭素の生成が認められたが、炭素析出も認められ、実施例 4、実験番号 1 の酸化ダイヤモンドに匹敵する担体を得ることは出来なかった。

【 0 0 3 7 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明は、酸化ダイヤモンドの表面にニッケルその他の金属を担持した触媒であり、この触媒を用いることにより低級飽和炭化水素を原料にして合成ガスを製造することができる。

また、本発明の製造方法は、その触媒を用いて合成ガスを製造する方法であり、酸化ダイヤモンドの表面にニッケル、ロジウム、パラジウム、ルテニウム及びイリジウムからなる群から選ばれたいずれかの金属を担持した触媒の存在下で 550 ~ 700 の温度範囲で低級飽和炭化水素と酸素から部分酸化反応によって、又は酸化ダイヤモンドを担体の表面にニッケル、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウム及びロジウムからなる群から選ばれたいずれかの金属を担持した触媒の存在下で 600 ~ 800 の温度範囲で低級飽和炭化水素と水蒸気から水蒸気改質反応によって、水素を含有した混合ガスを製造するようにした。これにより、高温での反応および炭素析出を抑制し、触媒活性の安定化および寿命の延長を図ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
B 0 1 J 32/00 (2006.01) B 0 1 J 23/46 3 1 1 M
C 0 1 B 3/40 (2006.01) B 0 1 J 23/74 3 1 1 M
H 0 1 M 8/06 (2006.01) B 0 1 J 32/00
C 0 1 B 3/40
H 0 1 M 8/06 G

(56) 参考文献 特開平 9 - 2 3 4 3 7 2 (J P , A)

K.Nakagawa , Diamond as a new support material for the catalytic reactions , Eurocarbon
2000 , vol . 1 , p.319-320

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01J 21/00-37/36

C01B 3/00

CA(STN)

JSTPlus(JDream2)