

⑱ 公開特許公報 (A)

昭62-294442

⑲ Int.CI.¹B 01 J 23/89
C 10 J 3/00

識別記号

府内整理番号

Z-7918-4G
7433-4H

⑳ 公開 昭和62年(1987)12月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

㉑ 発明の名称 還元触媒

㉒ 特願 昭62-147319

㉓ 出願 昭57(1982)9月6日

㉔ 特願 昭57-155560の分割

㉕ 発明者 武上 善信	京都市左京区修学院高部町5番地
㉖ 発明者 乾智行	城陽市大字寺田小字正道35-21
㉗ 発明者 西田清二	宝塚市中山台1-3-15
㉘ 発明者 石垣喜章	三木市志染町東自由が丘2丁目412
㉙ 発明者 姥政信	尼崎市元浜町5-89
㉚ 出願人 武上 善信	京都市左京区修学院高部町5番地
㉛ 出願人 乾智行	城陽市大字寺田小字正道35-21
㉜ 出願人 関西熱化学株式会社	尼崎市大浜町2丁目23番地
㉝ 代理人 弁理士 植木久一	

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と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、水素と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から炭素数1～4の炭化水素を含む高カロリー燃料用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われ、高カロリーナaturalガスへの転換が急ピッチで進められている。その為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、この有効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。

従来代替天然ガス(SNG)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、より高いカロリー量を有する燃料用ガスを得べく種々研究し、その結果本発明を完成した。

即ち本発明の目的をより具体的に述べると、水素と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のガスに変換することのできる3元組成系触媒を提供しようとするにある。即ち本発明の触媒に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。尚低カロリーガスを炭化水素含有高カロリーガスに変換する場合、一般に二酸化炭素が副生するので、これをP.S.A法等により分離除去するか後述する他の3元組成系触媒を組み合わせることにより、この副生二酸化炭素を同時に炭化水素化することにより、さらに高カロリ化することもできる。即ち本発明の触媒を用いるときは、二酸化炭素が多く残存するので、そのままでは必ずしも高カロリーガスとは言えないが、前述の如く炭素数2~4の炭化水素を多く生成しているので、二酸化炭素の還元プロセスや除去プロセスを付加することによって従来以上の高カロリーガスを得ることが可能となる。

本発明に係る触媒とは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と白金族金属

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た点に要旨を有するものである。

本発明の触媒をさらに詳細に説明する。まず本発明で用いる担体はシリカまたはアルミナであるが、一般に市販されているもの、例えば比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲のものを使用することができる。上記のような担体に担持させる触媒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ン酸化物および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て前記担体上に担持させる。

上記組み合せにおいて、触媒基質となる鉄および/またはコバルトの担持量は特に限定されるわけではないが、全触媒重量に対して3~15%（重量%、以下同じ）とするのが好まれる。尚特に好ましいのは4~12%である。また酸化マンガンの担持量についても特に限定される訳ではないが、鉄および/またはコバルト元素対マンガン

元素の原子比が(5:1)~(5:4)の範囲を満足する様に設定したときにもっとも良好な結果が得られる。また白金族金属の担持量についても同じく限定されないが、鉄および/またはコバルト元素対白金族金属元素の原子比が(30:1)~(5:2)の範囲を満足する様に設定すると効果的である。

本発明の触媒はその製造方法について格別制限される訳ではなく、担持手順その他の如何によつて本発明が制限される訳ではないが好ましい担持手順を述べると次の通りである。

まず触媒の担持量が小さい場合、例えば触媒全担持量が10%以下のときにはシリカおよび/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、つぎにこれに鉄および/またはコバルトと酸化マンガンを同時に担持させるのが好ましい。手順にしたがって各触媒成分を担持させて得られる触媒は、低カロリーガスをC₁~C₄の炭化水素を含有する高カロリーガスに変換する能力が有効に發揮される。

一方、触媒成分の全担持量が全触媒に対して10%を超える場合には、例えばまず鉄および/またはコバルトと酸化マンガンとを同時に担持させ、その後白金族金属を担持させた3元組成系触媒あるいは白金族金属と鉄および/またはコバルトと酸化マンガンとを同時に担持させた3元組成系触媒が特に好まれるが、担持量が少ない場合の担持手順で行なったものでもその複合効果が發揮され、C₂~C₄の炭化水素を含む高カロリーガスを得ることができる。したがって一般的にはまず白金族金属触媒を担持させた後に鉄および/またはコバルトと酸化マンガンを同時に担持させるのが良いと言える。

本発明の触媒製造手順さらに具体的に述べると、シリカおよび/またはアルミナ担体に、鉄および/またはコバルト、マンガン、白金族金属を、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、水素還元等の工程を順次施すことによって調製することができる

。なお、アンモニア処理工程は省略できる場合もある。

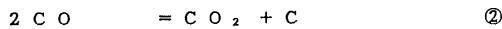
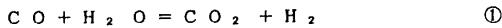
本発明触媒的な調製例を示すと次の通りである。

まず、シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、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。つぎに上記処理物を、アンモニアガス：10～11容量%と水蒸気：2～6容量%を含む雰囲気中に2～3分間曝露する。その後空気中で約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%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／またはコバルトの例えは硝酸塩水溶液と、マンガンの例えは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

金属を担持させた場合と同様に風乾、アンモニア処理、熱分解、水素還元等の工程を施すことにより、所望の3元組成系触媒を得ることができる。本発明の3元組成系触媒に、低カロリーガス例えはコークス炉ガス、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等を接触させると、これらガスは、メタンのほか、C₂～C₄の炭化水素を相当高濃度に含む高カロリーガスに変換される。

本発明の触媒によって、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、例えは次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150～300℃、好ましくは180～240℃に制御しながら5～30kg/cm²G、好ましくは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。そうすると触媒層内では、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

が、その際副生した水が次の①式で示すように、原料低カロリーガス中の一酸化炭素とシフト反応を起こして二酸化炭素を副生する。また場合によつては、②式により原料低カロリーガス中の一酸化炭素それ自体が不均化反応を起こし、二酸化炭素を副生することもある。



そこで、上記副生二酸化炭素ガスが混入している高カロリー生成ガスをPSA装置等に導入してCO₂を除去するか、あるいは参考例に示すようにシリカおよび／またはアルミナよりなる担体にニッケル、希土類元素酸化物及び白金族金属を担持させた3元組成系触媒に引続き接触させることにより、該副生二酸化炭素をもメタンに変換させることもでき、これによってさらに高カロリーの還元ガスを得ることができる。

次に、本発明の触媒製造例を実施例によって説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実施例を斟酌して種々変更実施することができる。

できる。尚説明中「部」とあるのは重量部を表わす。

実施例1

比表面積170m²/gの市販アルミナ担体(5.09部)に、RuCl₃・3H₂O(0.107部)を水(4部)に溶かし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しながら一晩風乾し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ10～11容量%のアンモニアガスと6容量%の水蒸気を含む様に調整した雰囲気に120秒間曝露し、ついで空気中で約850℃まで加熱して金属塩を分解し酸化物とした。つぎに水素濃度20容量%を含む窒素気流を導通しながら電気炉中で常温から400℃まで昇温し、その温度で80分間保持して金属酸化物を還元した。ついで同気流中で常温まで冷却し、ルテニウム触媒(5.13部)を得た。このルテニウム触媒にCo(NO₃)₂・6H₂O(1.4部)およびMn(NO₃)₂・6H₂O(0.26部)を水(4部)に溶解した溶液を、前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、還元処理

を行い、5% Co - 0.9% Mn₂O₃ - 0.35% Ruを担持させた3元組成系触媒(5.37部)を得た。

実施例2

比表面積100m²/gの市販シリカ担体(6.87部)に、RuCl₃・3H₂O(0.057部)を水(5部)に溶かし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しながら一晩風乾し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ10~11容量%のアンモニアガスと6容量%の水蒸気を含む様に調整した雰囲気に120秒間曝露し、ついで空気中で約350℃まで加熱して金属塩を分解し酸化物とした。次に水素濃度20容量%を含む窒素気流を導通しながら、約1時間で常温から400℃まで昇温しその温度で30分間保持して金属酸化物を還元した。ついで同気流中で常温まで冷却し、ルテニウム触媒(6.9部)を得た。このルテニウム触媒にCo(NO₃)₂・6H₂O(1.847部)およびMn(NO₃)₃・6H₂O(0.383部)を水(5部)に溶解した溶液を前記

同じ操作方法で含浸、乾燥、還元処理を行い4.6% Co - 2.8% Mn₂O₃ - 0.67% Ruを担持させた3元組成系触媒(7.33部)を得た。

実施例3

実施例1の方法によってアルミナ成形担体(直径1mm×長さ5~10mm)に、5% Co - 0.9% Mn₂O₃ - 0.35% Ruを担持させた触媒上へ、第1表に示す供試ガスを圧力10kg/cm²G, SV2500hr⁻¹温度230℃で1回通過させたところCO転化率100%で、第2表に示す組成よりなるガスを得た。なお、比較のために実施例1における場合と同一サイズのアルミナ成形担体に5%コバルトを担持させた一元組成系触媒上に、第1表に示す供試ガスを本実施例と同一条件で1回通過させた場合の結果を第2表に併記する。

第1表

組成	H ₂	CO	kcal/Nm ³
容量	75	25	3.040

1 1

第2表

組成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂
本発明容量%	80.4	3.5	1.3	0.2	14.6
比較例容量%	94.5	1.4	0.4	0.0	3.7

以上の結果から明らかなるおり、実施例1の触媒を用いた場合は、比較例の触媒を用いた場合に比べて、生成ガス中のC₂~C₄炭化水素含有率が高い。尚CO₂も多く含まれているが、これを更に還元するか除去すれば結果的にC₂~C₄成分の多い高カロリーガスとなる。

実施例4

実施例2の方法によってシリカ成形担体(直径0.5~2mm)に4.6% Co - 2.8% Mn₂O₃ - 0.67% Ruを担持させた触媒上へ、第1表に示す水素と一酸化炭素とからなる供試ガスを実施例3

1 2

に述べた条件と同様の圧力、SVおよび温度条件で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ガスを得た。

第3表

組成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂
容量%	76.1	3.7	1.2	0.2	18.8

参考例1

実施例2の方法によってシリカ成形担体(直径0.5~2mm)に、4.6% Co - 2.8% Mn₂O₃ - 0.67% Ruを担持させた本発明の触媒(第1の触媒)と、同じシリカ成形担体に4.3% Ni - 2.4% La₂O₃ - 0.67% Ruを担持した第2の触媒とを組み合わせ、第1表に示す組成の水素および一酸化炭素を含む供試ガスを第1の触媒上、ついで第2の触媒上を1回通過させた。なお、この時の条件は、第1の触媒上を通過させるときはSV2500hr⁻¹、温度240℃、圧力20kg/cm²Gで、第2の触媒上を通過させるときは、SV

第 4 表

組成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	Kcal/Nm ³
容量%	98.5	4.7	1.5	0.3	0.0	10,160

(以下余白)

(以下余白)

1 5

1 6

第 5 表

組成	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	Kcal/Nm ³
容量%	51.7	16.0	25.1	2.7	1.8	0.9	1.8	4,900

以上の結果から明らかなとおり、本発明による第1の触媒と第2の触媒とを組み合わせ、これに水素と一酸化炭素とを含む低カロリーガスを接触させることにより、メタンのほか、炭素数が2～4の炭化水素を含有し、二酸化炭素を含有しない高カロリーガスが得られることが分かる。

参考例 2

参考例1で使用したのと同じ2つの触媒を組み合わせ、第5表に示すような組成の供試ガスを第1の触媒上、ついで第2の触媒上を1回通過させた。なおこのときの条件は第1の触媒上をSV 2,000hr⁻¹、温度240℃、圧力20kg/cm³Gで通過させ、ついで第2の触媒上をSV 1,000hr⁻¹、温度280℃で、その他の条件は、第1の触媒上を通過させる場合と同様として通過させた。この結果、CO転化率は100%で、第6表に示す組成よりなるガスを得た。

(以下余白)

(以下余白)

第 6 表

組成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	O ₂	N ₂	Kcal/Nm ³
容量%	86.7	7.8	0.9	0.6	0.0	0.0	4.0	10,000

以上の結果から明らかなように、本発明の第1の触媒と、第2の触媒とを組み合わせ、これに第5表に示すような組成成分の供試ガスを接触させることにより、4,900kcal/Nm³の低カロリーガスから10,000kcal/Nm³の高カロリーガスを得ることができ、なおかつ供試ガス中に含有される酸素も、反応の選択性になんら影響を与えることなく完全に除去できることが分かる。

実施例5

比表面積10m²/gの市販アルミナ担体(10.5部)に、RuCl₃·3H₂O(0.6部)を水5部に溶かし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しながら一晩風乾し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ10~11容量%のアンモニアガスと6容量%水蒸気になるように調整した雰囲気に120秒間曝露し、ついで空気中で約350℃まで加熱して金属塩を分解酸化した。つぎに水素濃度20容量%を含む窒素気流を導通しながら電気炉中常温から400℃まで昇温しその温度で30分間保持して金属酸化物を還元

した。ついで同気流中で常温まで冷却し、ルテニウム触媒(11.0部)を得た。このルテニウム触媒に、Co(NO₃)₂·6H₂O(6.6部)およびMn(NO₃)₃·6H₂O(4.2部)を水(5部)に溶解した溶液を、前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、還元処理を行い、10%Co-6%Mn₂O₃-2%Ruの担持された3元組成系触媒(12.2部)を得た。

実施例6

アルミナ成形担体に、実施例1の方法のよって5%Co-0.9%Mn₂O₃-0.35%Ruを担持させた触媒上へ、第1表に示す供試ガスを圧力10kg/cm²G, SV2500hr⁻¹, 温度270℃で1回通過させたところCO転化率100%で、第7表に示す組成よりなるガスを得た。なお、比較のために実施例1における場合と同一サイズのアルミナ成形担体に5%Co、0.9%Mn₂O₃および0.35%Ruを同時担持させた3元組成系触媒上に、第1表に示す供試ガスを本実施例と同一条件で1回通過させたところ、

19

CO転化率65%で第7表に併記するような結果を得た。

(以下余白)
△△△△△

20

第7表

組成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂
本発明 容量%	80.4	5.3	2.3	1.0	11.0
比較例 容量%	81.2	1.3	0.7	0.4	16.4

(以下余白)
△△△△△

第 8 表

以上の結果から明らかなとおり、実施例 1 の触媒を用いた場合は、比較例の触媒を用いた場合に較べて、生成ガス中の $C_2 \sim C_4$ 炭化水素含有率が高いうえに反応活性も高い。

実施例 7

実施例 5 の方法によってアルミナ成形担体（直径 0.5 ~ 2 mm）に、10% Co - 6% Mn₂O₃ - 2% Ru を担持させた触媒上へ、第 1 表に示す水素と一酸化炭素とからなる供試ガスを実施例 3 に述べた条件と同様の圧力で $S V 5500 h^{-1}$ および温度 290 °C で 1 回通過させたところ、CO 転化率 100% で次の第 8 表に示す組成よりなるガスを得た。

(以下余白部分)
RECD

組 成	$C H_4$	$C_2 H_6$	$C_3 H_8$	$C_4 H_{10}$	$C O_2$
容量%	80.5	4.7	2.3	1.0	11.4

(以下余白部分)
RECD

2 3

2 4

実施例 8

比表面積 60 m²/g の市販アルミナ担体（11.0 部）に、Co (NO₃)₂ · 6H₂O (6.6 部) および Mn (NO₃)₂ · 6H₂O (4.2 部) を水（5 部）に溶かし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しながら一晩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% の水蒸気になるように調整した雰囲気に 120 秒間曝露し、ついで空気中で約 350 °C まで加熱して金属塩を分解酸化した。つぎに、水素濃度 20 容量% を含む窒素気流を導通しながら、約 1 時間で常温から 400 °C まで昇温しその温度で 30 分間保持して金属酸化物を還元した。ついで同気流中で常温まで冷却し、コバルト-酸化マンガン触媒（12.5 部）を得た。この触媒に RuCl₃ · 3H₂O (0.6 部) を水（5 部）に溶解した溶液を前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、還元処理を行い 10 % Co - 6% Mn₂O₃ - 2% Ru を担持させた 3 元組成系触媒（12.8 部）を得た。

実施例 9

実施例 8 の方法によってアルミナ担体（直径 0.5 ~ 2 mm）に、10% Co - 6% Mn₂O₃ - 2% Ru を担持させた本発明の触媒上へ第 1 表に示す組成の水素および一酸化炭素を含む供試ガスを実施例 7 に述べた条件と同様の圧力、SV および温度条件で 1 回通過させた。この結果 CO 転化率は 100% で第 9 表に示す組成よりなるガスを得た。

(以下余白部分)
RECD

第 9 表

組成	C H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂
容量%	75.8	7.8	5.2	2.6	8.5

(以下余白部分)

実施例 10 ~ 14

実施例 1 または実施例 2 と同様の方法に従って第 10 表に示す薬品を用いて担体を処理し同表下欄に示す触媒を製造した。これらの触媒に第 1 表に示した原料ガスを第 11 表に示す条件で供給したところ、第 11 表に示す組成のガスを得た。

(以下余白部分)

27

28

第 10 表

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
担体 (部)	シリカ 20	アルミナ 20	アルミナ 20	シリカ 20	アルミナ 20
薬品 (部)					
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O			11.6	5.3	11.9
Fe(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	7.7	16.7			5.1
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.9	2.5	2.7	1.1	2.8
RuCl ₃ ·3H ₂ O	0.15				1.1
Rh(NO ₃) ₃				0.5	
Pd(NO ₃) ₂			1.1		
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O		0.6			
製造方法	実施例 2	実施例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 1
触媒	5Fe-2Mn ₂ O ₃ -0.3Ru/SiO ₂	10Fe-6Mn ₂ O ₃ -2Pt/Al ₂ O ₃	10Co-6Mn ₂ O ₃ -2Pd/Al ₂ O ₃	5Co-2.8Mn ₂ O ₃ -0.7Rh/SiO ₂	10Co-3Fe-6Mn ₂ O ₃ -2Ru/Al ₂ O ₃
製造量 (部)	21.3	23.1	23.4	21.5	24

第 1 1 表

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
ガス供給条件					
温度 (℃)	240	240	290	240	270
圧力 (kg/cm ²)	10	10	10	10	10
S V (hr ⁻¹)	2500	3000	2500	2500	2300
生成ガス組成 (容量%)					
C H ₄	83.1	72.4	76.6	71.6	63.4
C ₂ H ₆	2.4	3.6	5.6	2.8	6.3
C ₃ H ₈	1.0	2.0	3.4	1.0	5.8
C ₄ H ₁₀	0.3	0.3	1.7	0.6	3.8
C O ₂	13.2	21.7	12.7	24.0	20.7

以上述べたように、本発明の還元触媒を用いると水素と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ことができる。

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
