

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6678450号
(P6678450)

(45) 発行日 令和2年4月8日(2020.4.8)

(24) 登録日 令和2年3月19日(2020.3.19)

(51) Int. Cl.			F I		
BO1J	29/12	(2006.01)	BO1J	29/12	M
BO1J	29/74	(2006.01)	BO1J	29/74	M
BO1J	29/22	(2006.01)	BO1J	29/22	M
CO1B	32/40	(2017.01)	CO1B	32/40	
CO1B	3/40	(2006.01)	CO1B	3/40	

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2015-253397 (P2015-253397)	(73) 特許権者	504173471
(22) 出願日	平成27年12月25日(2015.12.25)		国立大学法人北海道大学
(65) 公開番号	特開2017-113719 (P2017-113719A)		北海道札幌市北区北8条西5丁目
(43) 公開日	平成29年6月29日(2017.6.29)	(73) 特許権者	000003300
審査請求日	平成30年10月12日(2018.10.12)		東ソー株式会社
			山口県周南市開成町4560番地
		(74) 代理人	100087398
			弁理士 水野 勝文
		(74) 代理人	100128783
			弁理士 井出 真
		(74) 代理人	100128473
			弁理士 須澤 洋
		(74) 代理人	100160886
			弁理士 久松 洋輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 部分酸化触媒及びそれを用いた一酸化炭素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

軽質炭化水素の部分酸化を行うための触媒であって、遷移金属担持ゼオライトを**含み**、前記遷移金属担持ゼオライトを構成する遷移金属がロジウムである、ことを特徴とする部分酸化触媒。

【請求項2】

前記遷移金属担持ゼオライトを構成するゼオライトが、モルデナイト型ゼオライト、ベータ型ゼオライトおよびY型ゼオライトからなる群より選択される1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の部分酸化触媒。

【請求項3】

前記軽質炭化水素が、メタン又はメタンを主成分とするものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の部分酸化触媒。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1つに記載の部分酸化触媒の存在下、軽質炭化水素と酸素を接触させ、部分酸化により一酸化炭素と水素を生成することを特徴とする一酸化炭素の製造方法。

【請求項5】

300～1000の温度範囲で前記軽質炭化水素と前記酸素とを接触させることを特徴とする請求項4に記載の一酸化炭素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素の部分酸化触媒に関する。

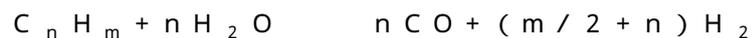
【背景技術】

【0002】

近年、天然ガスやシェールガスの採掘規模が拡大していることから、メタンをはじめとする軽質炭化水素の資源としての重要性が増している。また、エネルギー消費の大きな化学製造業では省エネルギー対策は重要な課題である。そのため、軽質炭化水素をより温和な条件下で有用化合物へ転換する手法の開発へ注目が集まっている。

【0003】

そして、軽質炭化水素の工業的利用法としては、例えば水蒸気改質によるメタンの合成ガス（一酸化炭素、水素混合ガス）への変換が代表的であり、得られた合成ガスはフィッシャー・トロプシュ反応によるアルカン製造やメタノール製造の原料として利用されている。水蒸気改質の一般式を以下に示す。



【0004】

しかしながら、該水蒸気改質の反応は、吸熱反応であるため約800～1000の高温条件が必要であり、そのプラント規模と相まって膨大な熱エネルギー消費が課題となっていた。

【0005】

また、メタンから合成ガスを得る方法としては、メタンの部分酸化が知られている。部分酸化は以下の通り進行する。該部分酸化反応は発熱反応であるため、水蒸気改質と比較して熱効率が良い。



【0006】

そして、メタンからの部分酸化に用いることができる触媒としてはこれまでに、マグネシアを担体としてロジウム及び／又はルテニウムを担持した触媒（例えば特許文献1参照。）や、熱的安定性を向上させるためにペロブスカイト化合物にニッケル及び／又はロジウムを担持させた触媒（例えば特許文献2参照。）、熱伝導度の高い炭化ケイ素を担体とした触媒（例えば特許文献3参照。）等が報告されている。

また、CeO₂で被覆したAl₂O₃を担体とし、活性金属としてニッケルを担持した触媒（例えば特許文献4参照。）が報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平11-130404号公報

【特許文献2】特開2004-167485号公報

【特許文献3】特表平11-517176号公報

【特許文献4】特開2007-237084号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1～3に提案の触媒系においては、いずれも温度条件が1000に近い、または1000以上であり、水蒸気改質と同等の高温が必要となるものであった。また、特許文献4に提案の触媒系においては、反応温度は600～700と低いものであったが、一酸化炭素の選択率が低く、生産効率に課題を有するものであった。

【0009】

そのため、従来の合成ガス製造手法に比べ熱エネルギー消費を大幅に削減でき、環境負荷の低減と大幅な省コストを達成できることが好ましい。

本発明は、従来の水蒸気改質や部分酸化反応に比べより低温領域で部分酸化反応の進行

10

20

30

40

50

が可能、かつ高活性・高選択的に軽質炭化水素の部分酸化反応を進行できる技術を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、遷移金属担持ゼオライトを含む触媒が300 付近という従来にない低温条件でも軽質炭化水素の部分酸化の活性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は、軽質炭化水素の部分酸化を行うための触媒であって、遷移金属担持ゼオライトを含むことを特徴とする部分酸化触媒及びそれを用いてなる軽質炭化水素の部分酸化による一酸化炭素の製造方法に関するものである。

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明の部分酸化触媒は、遷移金属担持ゼオライトを含み、軽質炭化水素と酸素から部分酸化により一酸化炭素と水素を製造するのに適している。そして、該部分酸化触媒によれば、軽質炭化水素から一酸化炭素と水素を製造する際に、従来に比べより低温条件での進行が可能となると共に、高活性・高選択性での製造を可能とするものである。

【0013】

本発明の部分酸化触媒を構成する遷移金属担持ゼオライトは、ゼオライトを構成する金属を遷移金属にイオン交換することにより調製することが可能である。その際の遷移金属としては、遷移金属の範疇に属するものであれば如何なるものであってもよく、得られる遷移金属担持ゼオライトがメタン又はメタンを主成分とする軽質炭化水素の部分酸化により優れた（より低温条件での進行が可能となると共に、より高活性・高選択性）触媒となることから、ニッケル、イリジウム、パラジウム、ロジウム、コバルト、プラチナ、ユーロピウム、ランタン、レニウムおよびルテニウムからなる群から1種以上選択される遷移金属であることが好ましく、特にニッケル、ロジウム、またはその両方が当該遷移金属として用いられることが好ましい。

また、骨格を構成するゼオライトとしては、ゼオライトと称される範疇に属するものであれば如何なるものであってもよく、特に限定されない。一方で、得られる遷移金属担持ゼオライトがメタン又はメタンを主成分とする軽質炭化水素の部分酸化により優れた（より低温条件での進行が可能となると共に、より高活性・高選択性）触媒となることから、モルデナイト型ゼオライト、ベータ型ゼオライト、Y型ゼオライト、およびMFI型ゼオライトからなる群から選択される1種または2種以上の混合物であることが好ましい。より好ましくは、モルデナイト型ゼオライト、ベータ型ゼオライト、およびY型ゼオライトからなる群から選択される1種または2種以上の混合物である。これらゼオライトは、市販のゼオライトであってもよい。

【0014】

本発明の部分酸化触媒を構成する遷移金属担持ゼオライトの製造方法としては、該遷移金属担持ゼオライトを製造することが可能であれば如何なる方法をも用いることは可能であり、特に限定されない。例えばゼオライトと遷移金属溶液とを接触させることによりゼオライトを構成する金属と遷移金属とのイオン交換を行い、その後、乾燥・焼成を行う方法により遷移金属担持ゼオライトとする方法や、ゼオライトを遷移金属溶液に含浸させ、乾燥・焼成によりゼオライト表面に金属種を担持し遷移金属担持ゼオライトとする方法を挙げることができる。また、得られる遷移金属担持ゼオライトに対する遷移金属の量としては、特に限定されないが、範囲内にあることでより低温条件での進行が可能となると共により高活性・高選択性となることから、0.01重量%以上が好ましく、より好ましくは0.01重量%以上10.0重量%以下、さらに好ましくは0.01重量%以上3.0重量%以下である。

【0015】

本発明の部分酸化触媒は、該遷移金属担持ゼオライトを含んでなるものであり、該遷移

10

20

30

40

50

金属担持ゼオライト単独を無論のこと、バインダー、希釈剤等を含むものであってもよい。

【0016】

本発明の部分酸化触媒は、軽質炭化水素の部分酸化用として高選択・高効率で一酸化炭素と水素の製造を可能とするものであり、その際の軽質炭化水素としては、例えばメタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブテン、またはブタン及びこれを主成分（50容量%以上）とするもの等を挙げることができ、中でも、メタン又はメタンを主成分とするものを特に効率よく部分酸化することが可能となるものである。

【0017】

そして、本発明の部分酸化触媒により、一酸化炭素を製造する際には、該部分酸化触媒の存在下、軽質炭化水素と酸素とを接触させ、軽質炭化水素の部分酸化により、一酸化炭素と水素とを生成する方法を挙げることができる。その際の軽質炭化水素と酸素を含む原料ガスと該部分酸化触媒との接触の際の温度としては、300 ~ 1000 の温度範囲であることが好ましく、特に400 ~ 800 であることが好ましい。

【0018】

また、一酸化炭素を製造する際の反応形式としては、流動床であっても固定床であってもよく、中でも効率的な製造が可能となることから、固定床流通式であることが好ましい。

【0019】

原料ガスである軽質炭化水素と酸素は、そのまま用いても、不活性ガスで希釈して用いても良い。不活性ガスとしては特に制限されるものではないが、例えば窒素、ヘリウムまたはアルゴン等が挙げられ、これらの不活性ガスは単独で使用するのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【発明の効果】

【0020】

本発明の新規な部分酸化触媒は、従来の水蒸気改質や部分酸化反応に比べ、より低温条件下で反応が進行し、かつ高活性・高選択的に一酸化炭素と水素の混合ガスを得ることができる。そのため熱エネルギー消費の大幅な削減により、環境負荷の低減と大きな経済効果が期待され、工業的に極めて有用である。

【実施例】

【0021】

以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

以下に、実施例に用いた測定方法を示す。

<元素分析>

エネルギー分散型蛍光X線分析装置（島津製作所製、（商品名）EDX-720）を用い、遷移金属の分析を行った。試料量は30mgで、試料保持用フィルムにはポリプロピレンフィルム（厚さ：5μm）を用い、真空条件で測定した。定量にはFP法を用いた。

【0022】

[実施例1]

550 で8時間焼成したY型ゼオライト（東ソー株式会社製、（商品名）HSZ-385HUA（Si/Al比=45））500mgを10mMの塩化ロジウム水溶液100mlに懸濁させ、オイルバス中、90 で24時間攪拌させた。固体をメンブレンフィルターを用いて濾過し、蒸留水を用いて洗浄した。最後の濾液には硝酸銀水溶液を滴下しても白色沈殿が生成しないことを確認した。その後、110 のオープン中で十分に乾燥を行い、ゼオライトの色が淡黄色から白色になることを確認した。そして、400 で6時間焼成し、灰色のロジウムイオン交換ゼオライトを得ることにより部分酸化触媒（Rh/USY）を得た。得られた部分酸化触媒の元素分析を行いロジウムへのイオン交換（担持と称することもある。）を確認した。組成分析結果を表1に示す。また、元素分析結果を図1に示す。

10

20

30

40

50

【0023】

石英ガラス製反応管（外径10mm、長さ420mm）を有する固定床気相流通式反応装置を用い、該ガラス製反応管の中段に、得られた部分酸化触媒200mgを充填し、ヘリウム流通下（9.2ml/min）で電気炉を150℃まで昇温した。その後、メタンを10ml/min及び酸素を0.8ml/minで導入し、反応温度150～450℃でメタンの部分酸化を行った。反応器の下流をリボンヒーターにより120℃一定にして、生成物の凝集を防ぎ、オンラインGC分析を行い、生成物の確認を行った。その際のガスクロマトグラフ（GC）は（商品名）GC-8A（島津製作所製）を用い、GCのカラムには（商品名）Shincarbon ST 50/80（信和化工株式会社製、3mm×長さ2mm）、TSG-1 15% Shincarbon A 60/80（信和化工株式会社製、3.2mm×長さ3mm）を用い、カラム温度は120℃一定とした。検出器はTCDを用いた。また別途GC-FID、GCMSでも生成物を分析した。GC-FIDのガスクロマトグラフは（商品名）GC-14B（島津製作所製）を用い、カラムには（商品名）ULBON HR20M（信和化工株式会社製、0.25mm×長さ25m、膜厚：0.25μm）を用いた。GCMSは（商品名）GCMS-QP2010Ultra（島津製作所製）を用い、カラムには（商品名）DB-FFAP（アジレントテクノロジー株式会社製、0.25mm×長さ30m、膜厚：0.25μm）を用いた。その後、さらに電気炉を所定の温度に昇温し、同様にそれぞれの温度での生成物のGC分析を行った。評価装置概略を図4に示す（なお、窒素、一酸化炭素、水素の供給は行っていない。）。反応結果を表2に示す。反応温度350～450℃での一酸化炭素の製造を確認した。

10

20

【0024】

[実施例2]

ゼオライトとして、ベータ型ゼオライト（東ソー株式会社製、（商品名）HSZ-960HOA（Si/Al比=50））を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、部分酸化触媒（Rh/BEA）を得た。得られた部分酸化触媒の元素分析を行いロジウムへのイオン交換を確認した。組成分析結果を表1に示す。また、元素分析結果を図2に示す。

【0025】

また、反応温度150～800℃とした以外は、実施例1と同様の方法によりメタンの部分酸化を行った。反応結果を表2に示す。反応温度350～800℃での一酸化炭素の製造を確認した。

30

【0026】

[実施例3]

ゼオライトとして、モルデナイト型ゼオライト（触媒学会参照触媒JRC-Z-HM90（Si/Al比=45））を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、部分酸化触媒（Rh/MOR）を得た。得られた部分酸化触媒の元素分析を行いロジウムへのイオン交換を確認した。組成分析結果を表1に示す。また、元素分析結果を図3に示す。

【0027】

また、反応温度150～650℃とした以外は、実施例1と同様の方法によりメタンの部分酸化を行った。反応結果を表2に示す。反応温度350～650℃での一酸化炭素の製造を確認した。

40

【0028】

[実施例4]

実施例3により得られた部分酸化触媒を用い、メタンを2ml/min及び酸素を0.8ml/minで導入し、反応温度400～700℃とした以外は、実施例1と同様の方法によりメタンの部分酸化を行った。反応結果を表2に示す。一酸化炭素の製造を確認した。

【0029】

[比較例1]

ゼオライトとして、モルデナイト型ゼオライト（触媒学会参照触媒JRC-Z-HM90

50

(Si/Al比 = 45) を用い、反応温度 150 ~ 650 とした以外は、実施例 1 と同様の方法によりメタンの部分酸化を行った。反応結果を表 2 に示す。一酸化炭素の生成量は僅かなものであった。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

No.	触媒	Si/Al比	担持量 /wt%						
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Rh ₂ O ₃ ^{a)}	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂
-	HUSY	50	97	3.2	-	-	-	0.10	0.03
実施例1	Rh/USY	50	97	2.7	0.09 (0.07)	-	-	0.08	0.03
-	HBEA	50	97	3.0	-	-	0.02	-	-
実施例2	Rh/BEA	50	97	2.9	0.07 (0.06)	-	0.02	-	-
比較例1	HMOR	45	96	4.1	-	-	-	0.11	0.03
実施例3,4	Rh/MOR	45	96	3.5	0.07 (0.05)	0.02	0.02	-	-

a) Rhとしての担持量

【 0 0 3 1 】

【表 2】

No.	触媒	原料組成 / ml/min			反応温度 / °C	収率 / %	
		CH ₄	O ₂	He		CO ₂	CO
実施例1	Rh/USY	10	0.8	9.2	150	0.0	0.0
					200	0.0	0.0
					250	0.3	0.0
					350	3.3	1.1
					450	3.5	5.3
実施例2	Rh/BEA	10	0.8	9.2	150	0.0	0.0
					200	0.0	0.0
					250	0.2	0.0
					350	3.3	1.2
					400	2.7	3.8
					450	2.5	6.5
					500	2.3	9.3
					550	1.2	12.9
					600	1.2	13.5
					650	1.1	13.8
実施例3	Rh/MOR	10	0.8	9.2	150	0.0	0.0
					200	0.0	0.0
					250	0.1	0.0
					350	3.5	0.7
					400	3.1	3.1
					450	2.8	6.1
					500	2.6	9.0
					550	1.7	12.6
					600	1.3	13.6
					650	1.8	12.4
実施例4	Rh/MOR	2	0.8	9.2	400	17.1	6.5
					450	15.8	17.3
					500	19.8	28.9
					550	16.1	44.2
					600	10.0	54.4
					650	8.8	52.8
比較例1	HMOR	10	0.8	9.2	150	0.0	0.0
					200	0.0	0.0
					250	0.0	0.0
					350	0.0	0.0
					400	0.0	0.0
					450	0.0	0.1
					500	0.0	0.2
					550	0.1	0.5
					600	0.2	1.2
					650	0.3	2.5

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明の新規な部分酸化触媒は、従来の水蒸気改質や部分酸化反応に比べ、より低温条件で反応が進行し、かつ高活性・高選択的に一酸化炭素と水素の混合ガスを得ることができる。そのため熱エネルギー消費の大幅な削減により、環境負荷の低減と大きな経済効果が期待され、工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0033】

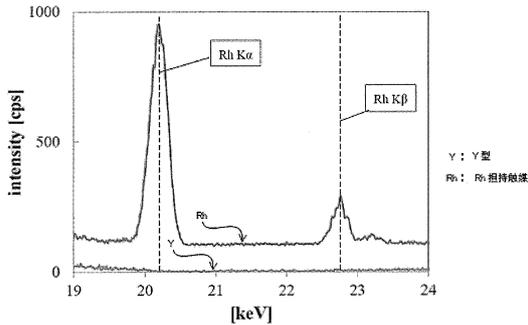
【図1】実施例1により得られた部分酸化触媒、Y型ゼオライトの元素分析結果。

【図2】実施例2により得られた部分酸化触媒、ベータ型ゼオライトの元素分析結果。

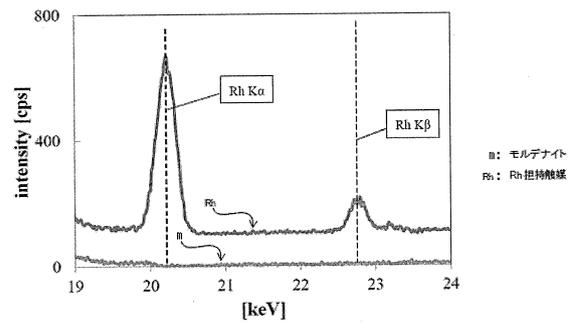
【図3】実施例3により得られた部分酸化触媒、モルデナイト型ゼオライトの元素分析結果。

【図4】実施例に用いた部分酸化の反応装置の概略図。

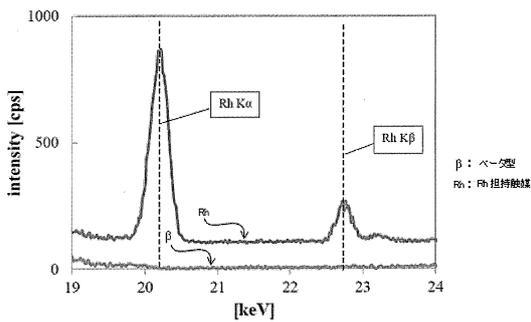
【図1】



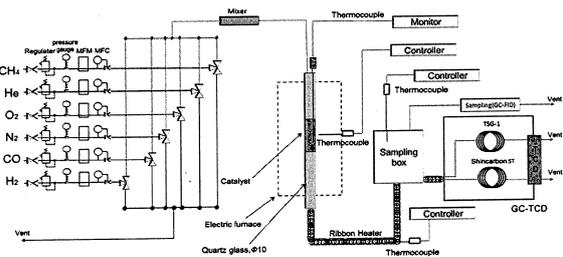
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(74)代理人 100180699

弁理士 成瀬 溪

(72)発明者 福岡 淳

北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内

(72)発明者 小林 広和

北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内

(72)発明者 染谷 紗衣

三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業所内

(72)発明者 浅川 哲夫

三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業所内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 国際公開第2009/011133(WO, A1)

特開平11-076820(JP, A)

PENA, M. A. et al., Partial oxidation of methane to syngas over Ni-loaded ultrastable HY zeolite catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis, 1997年, Vol. 107, p. 441-446

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C01B 3/40

C01B 32/40

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)