

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263665

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 31/04		8930-4H		
B 0 1 J 31/22				
C 0 1 B 31/18	A			
C 0 7 C 1/12		9280-4H		
	9/04			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-52272

(22)出願日 平成5年(1993)3月12日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 小川 信一 (外3名)

(71)出願人 591178012

財団法人地球環境産業技術研究機構

京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地

(74)上記1名の代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

(72)発明者 佐々木 義之

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院

資源環境技術総合研究所内

最終頁に続く

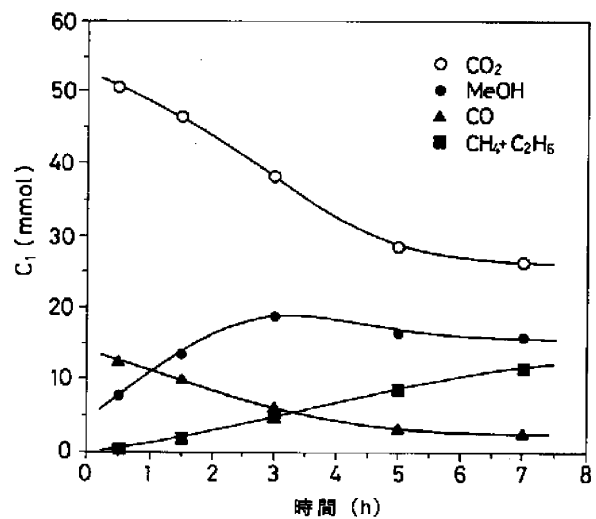
(54)【発明の名称】 炭酸ガス接触水素化法

(57)【要約】

【目的】 均一系液相反応触媒の存在下、炭酸ガスの水素化によるメタノール、メタン、一酸化炭素等の製造方法を提供すること。

【構成】 ルテニウムカルボニル錯体とヨウ素化合物との組合せからなる均一系液相反応触媒の存在下に炭酸ガスを水素化して、メタノール、メタンおよび一酸化炭素等を製造する。

【効果】 火力発電所やセメント工場から大量に排出される炭酸ガスから燃料や化学合成原料として有用なメタノール、メタンあるいは一酸化炭素を製造することができる。触媒は、従来の不均一系の触媒と異なり溶媒に可溶なので、温度制御が容易な液相反応で使用できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ルテニウムカルボニル錯体とヨウ素化合物との組合せからなる均一系液相反応触媒の存在下に炭酸ガスの水素化して、メタノール、メタンおよび一酸化炭素等を製造することを特徴とする炭酸ガス接触水素化法。

【請求項2】 前記ヨウ素化合物がヨウ素、アルカリ金属ヨウ化物、アルカリ土類金属ヨウ化物および遷移金属ヨウ化物からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は均一系液相反応触媒を用いる炭酸ガス接触水素化法に関し、より詳細には特定組成の均一系液相反応触媒の存在下に炭酸ガスを水素化してメタノール、メタンおよび一酸化炭素等を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭酸ガスの水素化によるメタノール、メタン、一酸化炭素等の製造方法に関しては、各種の金属や金属酸化物等が触媒として有効であることが知られており、多数の特許出願や報告が知られている〔例えば、荒川裕則、触媒、31, 558(1989) など〕。

【0003】これらの金属あるいは金属酸化物触媒は一般には担体上に担持して使用されるが、炭酸ガスの水素化反応のように、かなりの発熱を伴う気固不均一系反応の場合には、反応器の温度制御が難しく、特に炭酸ガスの大量処理に必要な大型の反応器に対しては、この方式の適用は困難である欠点がある。かかる欠点を解消するために、遷位金属錯体を均一系の触媒として用いる液相での炭酸ガスの水素化方法が考えられる。

【0004】しかしながら、現在に至るまで、遷位金属錯体を均一系液相反応触媒として用いる炭酸ガスの水素化では、ギ酸、ギ酸アミドまたはギ酸エステル等は得られているが〔例えば、Darensbourg, Chemtech, 636, (1985)〕、メタノール、メタン、一酸化炭素は得られていない。これに対して一酸化炭素の水素化方法に関しては、各種の遷位金属錯体を均一系の触媒として用いてメタノール、メタン等を製造する方法が知られている。

【0005】たとえばMuettertisらは、オスミウムカルボニルあるいはイリジウムカルボニル錯体が一酸化炭素の水素化によるメタン (J. Am. Chem. Soc. 98, 1296, 1976.)あるいはエタン (J. Am. Chem. Soc. 99, 2796, 1977.)の合成用触媒として有効であることを報告している。一方、ルテニウムカルボニル錯体は、一酸化炭素の水素化によるメタノールの合成用触媒として有効であるが、この場合には1000気圧以上の高圧が必要であるとされている〔J. S. Bradley, J. Am. Chem. Soc. 101, 74 19(1979)〕。

【0006】また、Dombekは、ルテニウムカルボニル錯

体にヨウ素化合物を添加することにより、一酸化炭素からメタノール、エチレングリコール及びエタノールが得られ、反応圧力も400気圧程度まで低下させることができることを報告している〔B. D. Dombek, J. Am. Chem. Soc. 102, 6508(1981)〕。ところが、このような高圧下で炭酸ガスに適用すると、ルテニウムカルボニル錯体が分解してしまう問題点があった。

【0007】さらに、ニッケル錯体（反応系中ではニッケルカルボニル錯体になっていると考えられている。）は100気圧程度の比較的低压でも一酸化炭素と水素からの液相メタノール合成用触媒として有用であるが、炭酸ガスの水素化によるメタノール合成に対してはあまり有効ではなかった〔大山聖一、電力中央研究所報告T90027(1990年)〕。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、均一系液相反応触媒の存在下、炭酸ガスの水素化によるメタノール、メタン、一酸化炭素等の製造が従来全く知られていない点である。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明はルテニウムカルボニル錯体とヨウ素化合物との組合せからなる均一系液相反応触媒の存在下に炭酸ガスを水素化することを特徴とする。本発明における均一系液相反応触媒を構成するルテニウムカルボニル錯体としては、一酸化炭素のみを配位子として有するRu(CO)<sub>5</sub>、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>等の錯体の他、一酸化炭素の他に水素、ヨウ素等を配位子として有する錯体、例えばRu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>(CO)<sub>6</sub>等が使用可能である。

【0010】またヨウ素化合物としては、ヨウ素、KI、NaI、LiI等のアルカリ金属ヨウ化物、ZnI<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>などの遷移金属ヨウ化物およびアルカリ土類金属ヨウ化物からなる群から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

【0011】上記ヨウ素化合物とルテニウムカルボニル錯体との混合比率は、ヨウ素対ルテニウム原子比(I<sub>2</sub>/Ru)が1~50、好ましくは5~20の範囲である。この比率が1未満ではルテニウムが金属として析出して反応率が低下し、また50を越えると、メタノールが生成せずにメタン生成量が増加する。本発明における均一系液相反応触媒は、上記のルテニウムカルボニル錯体とヨウ素化合物を反応系外で上記範囲の比率で溶媒に溶解して別途に製造し、これを反応系に加えても良いが、通常では反応容器にルテニウムカルボニル錯体とヨウ素化合物および溶媒を供給し、反応系内で均一系液相反応触媒を形成させた方が操作上便利である。

【0012】溶媒としては、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等の極性非プロン溶媒が用いられる。反応は、これら溶媒にルテニウムカルボニル錯体およびヨウ素化合物を溶解し、炭酸ガスおよび水素の加圧下に加熱することによって行なわれる。炭酸ガスと水素との容積比(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)は

0.1~1であり、炭酸ガス量が0.1に満たないと触媒が分解されてルテニウム金属が析出し、また1を越えると反応率が低下する。反応時における炭酸ガス+水素の全圧は1~400気圧、好ましくは20~200気圧であり、反応温度は150~300℃、好ましくは180~250℃である。150℃未満では反応が進行しにくく、300℃を越えると触媒が分解してルテニウムが析出する。

【0013】溶媒中におけるルテニウムカルボニル錯体の濃度は、1~100mmol/l、好ましくは5~25mmolであり、1mmol/l未満では反応が進行しにくく、また100mmol/lを越えると溶媒への溶解が困難になる。本発明においては、炭酸ガスの水素化反応により得られる生成物は主としてメタノール、メタンあるいは一酸化炭素であり、エタン等が副生成物として得られる。反応温度、反応時間、あるいはヨウ素化合物の種類等の反応条件を変化させることにより、生成物のメタノール、メタンあるいは一酸化炭素の生成量を高めることができる。以下、本発\*

表1

溶媒	ヨウ素化合物	反応温度(℃)	生成物及び未反応炭酸ガス (mmol)				
			CO	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>
NMP	KI	200	7.0	3.5	2.3	0.1	43.0
NMP	KI	240	6.5	18.9	4.7	0.1	38.1
NMP	KI	260	2.6	13.2	13.9	0.5	28.3
NMP	NaI	240	6.1	17.3	5.6	0.0	39.0
NMP	LiI	240	4.1	15.1	11.0	0.1	36.1
NMP	I <sub>2</sub>	240	5.3	0.4	15.2	0.1	43.7
NMP	ZnI <sub>2</sub>	240	14.5	0.8	0.7	0.0	55.3
DMI	KI	240	5.5	18.7	4.7	0.0	37.9
NEP	KI	240	5.8	18.4	4.1	0.2	37.8

【0016】表1から明らかなとおり、ヨウ素化合物の種類及び反応温度を変化させることにより、メタノール、メタンあるいは一酸化炭素の生成物中における生成量を増加させることができる。例えば、ヨウ素化合物としてヨウ化カリウムあるいはヨウ化ナトリウム等のアルカリ金属塩を用い、240℃で反応させたときにはメタノールが主生成物として得られるが、同様の反応を200℃で行った場合には、一酸化炭素が主生成物となる。また、ヨウ化亜鉛を用いた場合には、240℃でも一酸化炭素が主生成物となる一方、ヨウ素を添加した場合には、メタンが主として生成した。この場合にもルテニウム触媒は金属に分解しておらず、均一系で反応が進行していると考えられる。従って、ルテニウム金属による不均一系でのメタンの生成とは異なる反応である。

## 【0017】実施例2

実施例1と同様の反応を行った。ただし、溶媒としてN

\*明の実施例を述べる。

## 【0014】

## 【実施例】

## 実施例1

100ml-オートクレーブ中に、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (0.2mmol)、溶媒 (20ml) 及びヨウ素化合物 (10mmol) を仕込み、炭酸ガス/水素 (1:3) 混合ガスを室温で80atm圧入した後、所定温度で3時間反応を行った。溶媒としては、N-メチルピロリドン (NMP)、N-エチルピロリドン (NEP) あるいは1,3-ジメチルイミダゾリジノン (DMI) を用い、ヨウ素化合物としてはヨウ素、KI、NaI、LiI、ZnI<sub>2</sub> を用いた。I/Ruの比は17である。生成物の分析は、反応ガスおよび反応液をガスクロマトグラフィーを用いて定量することにより行った。結果を表1に示す。

## 【0015】

MPを、ヨウ素化合物としてヨウ化カリウムを用い、反応時間を変化させて行った。結果を図1に示す。反応開始後30分の時点では、一酸化炭素が主生成物として10.2mmolの収率で得られ、メタノール(7.4mmol)と少量のメタンの生成が認められた。反応時間が1.5時間より長い場合には、メタノールが主生成物として得られるが、反応時間が長くなるに従ってメタンの生成量が増大した。このように各生成物は逐次反応により生成していると考えられるので、反応時間を適当に設定することにより、生成物の比率を変化させることができる。

## 【0018】

【発明の効果】以上述べたとおり本発明によれば、火力発電所やセメント工場から大量に排出される炭酸ガスから燃料や化学合成原料として有用なメタノール、メタンあるいは一酸化炭素を製造することができる。本発明における触媒は、従来の不均一系の触媒と異なり溶媒に可

溶なので、温度制御が容易な液相反応で使用できると云う大きな利点がある。

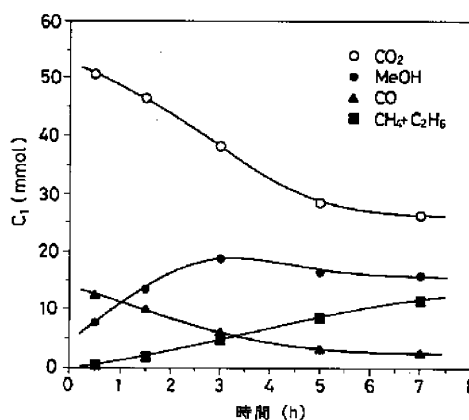
【0019】また、反応条件を変化させることにより、必要に応じて主生成物をメタノール、メタンあるいは一酸化炭素とすることができるため、プロセスとしてのフ

レキシビリティが高いという特長を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -ヨウ化カリウム触媒、NMP溶媒を用いたときの反応時間とメタン生成量との関係を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 29/157		8930-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			
C 1 0 G 2/00		2115-4H		

(72)発明者 斎藤 昌弘  
茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院  
資源環境技術総合研究所内

(72)発明者 富永 健一  
茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院  
資源環境技術総合研究所内

(72)発明者 渡辺 大器  
東京都港区西新橋2-8-11 第7東洋海  
事ビル8F財団法人 地球環境産業技術研  
究機構 CO<sub>2</sub>固定化等プロジェクト室内

(72)発明者 河井 基益  
東京都港区西新橋2-8-11 第7東洋海  
事ビル8F財団法人 地球環境産業技術研  
究機構 CO<sub>2</sub>固定化等プロジェクト室内

(72)発明者 武内 正己  
東京都港区西新橋2-8-11 第7東洋海  
事ビル8F財団法人 地球環境産業技術研  
究機構 CO<sub>2</sub>固定化等プロジェクト室内

(72)発明者 金井 勇樹  
東京都港区西新橋2-8-11 第7東洋海  
事ビル8F財団法人 地球環境産業技術研  
究機構 CO<sub>2</sub>固定化等プロジェクト室内

(72)発明者 守屋 圭子  
東京都港区西新橋2-8-11 第7東洋海  
事ビル8F財団法人 地球環境産業技術研  
究機構 CO<sub>2</sub>固定化等プロジェクト室内

(72)発明者 角本 輝充  
東京都港区西新橋2-8-11 第7東洋海  
事ビル8F財団法人 地球環境産業技術研  
究機構 CO<sub>2</sub>固定化等プロジェクト室内