

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-128948

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月22日

C 07 C 27/06  
B 01 J 31/20  
C 07 C 29/15

8827-4H

Z-8017-4G

E-8827-4H※

審査請求 有

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 有機含酸素化合物の製造方法

⑯ 特 願 昭62-287965

⑰ 出 願 昭62(1987)11月13日

⑱ 発 明 者 松 崎 武 彦 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑲ 発 明 者 竹 内 和 彦 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑲ 発 明 者 花 岡 隆 昌 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑲ 発 明 者 荒 川 裕 則 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑳ 出 願 人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉑ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

最終頁に続く

明 細 書

(産業上の利用分野)

1. 発明の名称

有機含酸素化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一酸化炭素及び水素を含有する合成ガスから気相反応により有機含酸素化合物を製造するに当り、コバルトカルボニル化合物を酸化物担体に担持させてなるコバルト触媒の存在下で反応を行わせることを特徴とする有機含酸素化合物の製造方法。

(2) 酸化物担体がシリカゲルである特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) コバルト触媒がアルカリ土類元素を含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) アルカリ土類元素がマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから選ばれる特許請求の範囲第3項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一酸化炭素と水素の混合ガス(以下合成ガスとよぶ)から、直接的に有機含酸素化合物を製造する方法に関し、より詳しく言えば、合成ガスを原料とする気相直接合成法により有機含酸素化合物を選択的に製造するための改良法に関する。

(従来技術及び発明が解決しようとする問題点)

アルコール、アルデヒド、脂肪酸及びこれらのエステル類等の有機含酸素化合物は工業薬品や溶媒として工業的に有用な物質である。特に、アルコール類は自動車燃料として単独であるいはガソリンと混合して使用する研究が各国で進められており、合成ガスを原料としてこれらの有機含酸素化合物を直接製造する方法の開発が積極的に進められている。

固体担持触媒を用いる合成ガスから有機含酸素化合物の製造法としては、一定の助触媒を伴うロジウム触媒が既に公知である(ドイツ国特許出願公告第250,233号、特開昭51-8080

6号及び特開昭52-14706号)。しかし、この触媒は、地球上の希少資源でかつ高価なロジウムを主成分とすることから、多量に用いることができないという欠点を有している。従って、ロジウムを用いない、より安価な触媒の開発が求められている。

また、安価なコバルト触媒が合成ガス反応に有効であることは公知であるが、この場合主生成物は炭化水素であり、有機含酸素化合物はほとんど生成されない。銅、クロム、亜鉛、アルカリ土類金属、アルミニウム、希土類または鉄により改質されたコバルト触媒(フランス国特許第4,122,110号及びドイツ国特許出願公告第2,748,097号)及び金、銀、レニウム等で改質されたコバルト触媒(欧州特許第21330号及び特開昭56-25124号)は合成ガス反応において有機含酸素化合物を生じさせるが、これらの触媒は製造及び運転に関して非常にデリケートである。それ故、概ねこれらは触媒調製及び運転に際し特殊かつ高度な技術を必要とする上に、得

酸素化合物の製造方法を提供するものである。

有機含酸素化合物が上述のような簡単な組成の触媒を用いて選択率よく合成できるという事実は実に驚くべきことであり、かつ予見され得ぬことであった。何故なら、従来のコバルト触媒上での合成ガス反応の主生成物は炭化水素であり、一般に有機含酸素化合物は生成しないとされてきたからである。

本発明で用いる触媒は、触媒担体である酸化物上、好ましくはアルカリ土類元素を担持した酸化物上にコバルトカルボニル化合物を担持させて得られる。酸化物触媒担体としてシリカゲル、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化ニオブ、ゼオライト等を用いることができる。

本発明においてコバルトカルボニル化合物として好ましくはジコバルトオクタカルボニル( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ )、テトラコバルトドデカルボニル( $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ )等が用いられ、通常の固体担持触媒を調製する際に用いられる方法、例えば、コバルトカルボニル化合物の溶液か

られた触媒の寿命も短い。

従って、調製が容易で、かつ合成ガスから有機含酸素化合物を高選択率で生成する頑丈で長寿命な触媒の開発が要求されている。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記の従来の触媒の欠点を克服し、有機含酸素化合物の製造方法を開発するため鋭意研究を重ねた結果、酸化物を担体としこの上にコバルトを担持した触媒において、コバルト成分としてコバルトカルボニル化合物を用いることにより、有機含酸素化合物選択率が本質的に高められること、さらに助触媒としてアルカリ土類元素を加えることにより、含酸素化合物選択率が飛躍的に改善されることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、一酸化炭素及び水素を含有する合成ガスから気相反応により有機含酸素化合物を製造するに当り、コバルトカルボニル化合物を酸化物担体に、担持させてなるコバルト触媒の存在下で反応を行わせることを特徴とする有機含

らの含浸担持法や気相混合法等により担体上に担持させることができる。また本発明において用いられるアルカリ土類元素としてベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムなどがあげられ、これらは、好ましくは酢酸塩、蓚酸塩及び各種の有機酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩化物等として用いられ、通常の場合担持法等により担持される。本発明の実施にあたっては、触媒を予め水素等の還元性雰囲気中で処理を行うことが好ましい。しかし、この処理を省き合成ガスにより還元させるようにしてもよい。

本発明に用いられる触媒において、その組成比は、コバルトは担体に対して金属換算で好ましくは1/1000~1000重量部、またアルカリ土類元素はコバルト原子に対して好ましくは1/100~30モル比、より好ましくは1/10~10モル比である。

本発明方法において、触媒以外の反応条件は従来方法と特に異ならない。例えば反応温度は150

～450℃、空間速度は1000～10000/hとする。反応圧力は5～150kg/cm<sup>2</sup>とする。

本発明に用いられる合成ガスは特に制限はないがCO/H<sub>2</sub>が通常、モル比で1/20～20/1、好ましくは1/10～10/1である。

また、原料の合成ガス中には一酸化炭素及び水素の他に、アルゴン、窒素等の不活性ガスが含まれていてもよい。

本発明方法により得られる有機含酸素化合物は炭素原子数1～10のものであり、例えば炭素原子数2の化合物としてはエタノール、アセトアルデヒド、酢酸及びこれらのエステルがある。通常の蒸留法等によって生成物からの各成分の分離ができる。

#### (発明の効果)

本発明方法によれば、合成ガスから有機含酸素化合物を高選択率で得ることができ、しかも、この触媒は寿命が長いというすぐれた効果を奏する。

#### (実施例)

実施例1と同様のシリカゲル担体10gを酢酸マグネシウム4.41gを含む水溶液12mlに投漬し、次いでロータリーエバポレーターを用いて脱水し、乾燥してマグネシウム-シリカを得た。次いで、これを実施例1と同様に窒素ガス雰囲気下でCO<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>1.45gを含むn-ヘキサン溶液50mlに投漬し、溶媒を除去してコバルト-マグネシウム-シリカ触媒(2)を得た。これを用いて実施例1と同様にして、前処理、反応及び分析を行った。

#### 実施例3

実施例1と同様のシリカゲル担体10gを酢酸カルシウム2.20gを含む水溶液12mlに投漬し、次いでロータリーエバポレーターを用いて脱水し、乾燥してカルシウム-シリカを得た。次いで、これを実施例1と同様に窒素ガス雰囲気下でCO<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>1.45gを含むn-ヘキサン溶液50mlに投漬し、溶媒を除去してコバルト-カルシウム-シリカ触媒(3)を得た。これを用いて実施例1と同様にして前処理、反応及び分析

次に本発明を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

市販シリカゲル担体(ダビソン#57、比表面積250～350m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.95～1.20ml/g、見掛比重0.35～0.43g/ml)10gを200℃で2時間排気処理した後、酸素を除去した窒素ガス雰囲気中で、CO<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>1.45gを含むn-ヘキサン溶液50mlに投漬し、溶媒を除去してコバルト-シリカ触媒(1)を得た。このうち3mlを窒素ガス雰囲気中で固定床式高圧流通反応装置(sus316/ガラス二重管式、内径11mm)に充填し、450℃で3時間水素処理した後、合成ガス(一酸化炭素:水素:アルゴン=30:60:10、容量比)をゲージ圧21kg/cm<sup>2</sup>で導入し、空間速度2000/hで触媒に接触させた。生成物は全てガス状のままガスクロマトグラフに導入して分析した。

#### 実施例2

を行った。

#### 実施例4

実施例1と同様のシリカゲル担体10gを酢酸ストロンチウム1.84gを含む水溶液12mlに投漬し、次いでロータリーエバポレーターを用いて脱水し、乾燥してストロンチウム-シリカを得た。次いで、これを実施例1と同様に窒素ガス雰囲気下でCO<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>1.45gを含むn-ヘキサン溶液50mlに投漬し、溶媒を除去してコバルト-ストロンチウム-シリカ触媒(4)を得た。これを用いて実施例1と同様にして前処理、反応及び分析を行った。

#### 実施例5

実施例1と同様のシリカゲル担体10gを酢酸バリウム6.49gを含む水溶液50mlに投漬し、次いでロータリーエバポレーターを用いて脱水し、乾燥してバリウム-シリカを得た。次いで、これを実施例1と同様に窒素ガス雰囲気下でCO<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>1.45gを含むn-ヘキサン溶液50mlに投漬し、溶媒を除去してコバルト-

バリウム-シリカ触媒 (5) を得た。これを用いて実施例 1 と同様にして前処理、反応及び分析を行った。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様のシリカゲル担体 10 g を酢酸コバルト 2.11 g を含む水溶液 12 ml に浸漬し、次いでロータリーエバポレーターを用いて脱水し、乾燥してコバルト-シリカ触媒 (6) を得た。これを用いて実施例 1 と同様にして前処理、反応及び分析を行った。

#### 比較例 2

実施例 1 と同様のシリカゲル担体 10 g を硝酸コバルト 2.47 g を含む水溶液 12 ml に浸漬し、次いでロータリーエバポレーターを用いて脱水し、乾燥してコバルト-シリカ触媒 (7) を得た。これを用いて実施例 1 と同様にして前処理、反応及び分析を行った。

#### 比較例 3

実施例 1 と同様のシリカゲル担体 10 g を塩化コバルト 2.02 g を含む水溶液 12 ml に浸漬

を示す。

#### b) 一酸化炭素転化率 (%)

$$= \frac{(\text{供給 CO})_{\text{E}} - (\text{未反応 CO})_{\text{E}}}{(\text{供給 CO})_{\text{E}}} \times 100$$

#### c) 生成物炭素効率 (%)

$$\frac{(\text{各生成物へ転化した CO})_{\text{E}}}{(\text{供給 CO})_{\text{E}} - (\text{未反応 CO})_{\text{E}}} \times 100$$

d)  $\Sigma C_2 - O$  とはエタノール、アセトアルデヒド、酢酸及びこれらのエステルとの和を示す。

e)  $\Sigma C_1 - C_8 OH$  とは  $C_1 \sim C_8$  のアルコールの和を示す。

f)  $C_n H_m$  とは  $C_1 \sim C_{20}$  の炭化水素の和を示す。

し、次いでロータリーエバポレーターを用いて脱水し、乾燥してコバルト-シリカ触媒 (8) を得た。これを用いて実施例 1 と同様にして前処理、反応及び分析を行った。

#### 比較例 4

実施例 1 と同様のシリカゲル担体 10 g を酢酸ストロンチウム 1.23 g を含む水溶液 12 ml に浸漬し、次いでロータリーエバポレーターを用いて脱水し、乾燥してストロンチウム-シリカを得た。次いで、これを比較例 1 と同様に酢酸コバルト 2.11 g の水溶液 12 ml に浸漬し、溶媒を除去してコバルト-ストロンチウム-シリカ触媒 (9) を得た。これを用いて実施例 1 と同様にして前処理、反応及び分析を行った。

このようにして行った実施例及び比較例の結果を下記第 1 表に示す。

なお、第 1 表中に示した各符号は以下のことを示す。

a) 触媒の項で ( ) 内の数字は各成分の重量比 (コバルト及びアルカリ土類元素は金属換算)

第 1 表

	触 媒 a)	温 度 (°C)	一酸化炭素 転化率(%) <sup>b)</sup>	生成物炭素効率(%) <sup>c)</sup>				
				MeOH	EtOH	$\Sigma C_2-O^d)$	$\Sigma C_1-C_8OH^e)$	$C_nH_m^f)$
実施例 1	(1) Co/SiO <sub>2</sub> (5/100)	221	10.5	5.4	4.2	4.5	22.1	76.1
		231	16.7	5.4	3.9	4.2	22.4	77.6
実施例 2	(2) Co-Mg/SiO <sub>2</sub> (5/5/100)	220	7.6	3.0	3.4	3.7	18.5	80.7
実施例 3	(3) Co-Ca/SiO <sub>2</sub> (5/5/100)	220	2.2	2.2	12.5	16.8	38.4	61.6
		250	9.9	2.3	14.0	16.5	34.6	63.4
実施例 4	(4) Co-Sr/SiO <sub>2</sub> (5/7.5/100)	221	1.8	5.3	20.9	25.8	52.6	47.4
		252	4.3	5.5	18.1	23.6	44.1	51.2
実施例 5	(5) Co-Ba/SiO <sub>2</sub> (5/34.9/100)	221	1.2	2.9	19.8	25.2	49.7	50.3
		251	4.2	4.7	22.1	26.7	47.1	47.0
比較例 1	(6) Co/SiO <sub>2</sub> (5/100)	250	1.7	1.8	0.4	0.6	2.4	94.6
比較例 2	(7) Co/SiO <sub>2</sub> (5/100)	250	0.6	0	0	0.6	0.6	73.4
比較例 3	(8) Co/SiO <sub>2</sub> (5/100)	250	23.0	0.4	0.7	1.2	1.6	96.4
比較例 4	(9) Co-Sr/SiO <sub>2</sub> (5/5/100)	250	0.8	0	0	0	0	84.0

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 31/02  
45/49  
47/06  
51/10  
53/08  
67/36  
69/003  
// C 07 B 61/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

8827-4H  
D-8018-4H  
8318-4H  
7457-4H  
B-8018-4H

②発 明 者 杉

義 弘

茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

②発 明 者 魏

可 鎡

中華人民共和国福建省福州市工業路福州大学化学系内