



(4,000円)

①9 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (イ)

昭和50年11月25日

特許庁長官 齊藤英雄 殿

1. 発明の名称
フリガナ タンカスイソ セツショクコウセイホフ
炭化水素の接触合成法

2. 発明者
フリガナ カナガケンヤマト シチュウオウリンカン
住 所 神奈川県大和市中央林間5-16-74
フリガナ イチカ マサル
氏 名 市川 勝

3. 特許出願人
郵便番号 100
住 所 東京都千代田区丸の内1丁目4番地53
名 称 財団法人 相模中央化学研究所
代表者 ウエ ムラ コウゴロウ
植 村 甲午郎 (連絡先0427-42-4791)
内線 341

4. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1冊
- (2) 明細図表

①特開昭 52-65201

④3公開日 昭52.(1977) 5.30

②1特願昭 50-140248

②2出願日 昭50.(1975) 11.25

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

678f 4J
722P 4A
678f 4J

⑤2日本分類

16 B11
16 B11F421
16 B012.1

⑤1 Int. Cl²

C07C p/04
C07C 1/04
C07C 1/16
B01J 3/16

識別
記号

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素の接触合成法

2. 特許請求の範囲

金属酸化物に担持された白金クラスター触媒上に一酸化炭素及び水素を接触させることを特徴とする、低分子炭化水素の合成法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一酸化炭素及び水素から低分子炭化水素を製造する方法に関する。

更に詳しくは金属酸化物に担持された白金クラスター触媒上に一酸化炭素及び水素を接触させ、低分子炭化水素を製造する方法に関し、とりわけメタンを選択的に製造する方法に関する。

従来、一酸化炭素及び水素から炭化水素を製造する方法はフィッシャートロブッシュ法が知られ、且つ多くの研究がなされてきた。その間ニッケル、

ルテニウム、コバルト等が一酸化炭素及び水素から炭化水素製造に関し、高い活性を有することが明らかにされ、特にニッケルがメタンに対し最も選択性があり又、現在メタン合成法として工業的に使用されているのが現状である。

しかし、白金はフィッシャートロブッシュ反応及びメタン化反応に対し200°C以下では不活性であり、又300°Cでごく僅かの変化が見られるにすぎないことが報告されている(F. Fischer, H. Tropesch, P. Silse, Brennstoff Chemie 6, 265 (1925))。

本発明はフィッシャートロブッシュ反応及びメタン化反応において担持白金クラスター触媒を使用出来ることに成功したものである。

本発明は種々の金属酸化物上に白金クラスターを担持した触媒を調製し、一酸化炭素及び水素を接触させ炭化水素を製造するものであり、選択的にはメタンを製造するものである。本発明の触媒

は市販ニッケル触媒に比べ一層良好な活性を維持出来、一酸化炭素及び水素による発熱反応においてもシンタリングによる不活性化がなく、熱的に安定であり、とりわけメタンに対して高い選択性がある。又、CO接触時においてニッケルの如く揮発性金属カルボニルを形成しない点が有利である。

本発明で用いられる担体としての金属酸化物としては、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化ベリリウム、バイコールグラス、ゼオライト等を例示することが出来るが転化率の見地からはアルミナがすぐれ又、主反応であるメタン選択性の面からは非酸性担体が好ましく特にシリカゲル及びバイコールグラスが使用できる。

本触媒を調製するには、上記した金属酸化物である担体を、白金クラスターカルボニル錯体塩の有機溶媒中に含浸処理し、溶媒除去後500~350

セル生成条件としては白金クラスターの集合体が小さいほど良好な結果をもたらす。

以下実施例及び参考例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1~4

塩化白金酸1gを水酸化ナトリウム1gのメタノール(100ml)溶液に添加し、300ccのガラス製密閉容器で一気圧の一酸化炭素の存在下で室温5時間攪拌したところ溶液の色が黄橙色から深緑色に変化した。白金原子当り二分子の一酸化炭素を吸収したところで反応を停止した。この深緑色溶液と2grのテトラエチルアンモニウムブロマイドを溶解した水溶液(200ml)とを反応させ、褐色固体を沈澱物として得た。G4ガラスフィルターで空気に触れることなく、褐色固体を濾別し、水洗2回後真空乾燥し、粉末状のPt₁₅(CO)₅₀²⁻ 2N(O₂H₅)₄⁺の固体約0.320gを得た。このうち

COにおいて熱処理、又は250~350°Cの温度範囲内での水素処理及び室温下での酸化処理にひきつづき、室温下での水素処理等の化学的処理により担持白金クラスター触媒を得ることが出来る。白金クラスターの担持量は担体に対し0.01~2重量%が好ましい。

本発明の反応条件は水素に対し、一酸化炭素のモル比は0.5~1.5、好ましくは1~5の範囲である。反応温度は100~500°Cである。又、反応圧は1~500気圧の範囲で行なうことが出来るが好ましくは1~20気圧である。

本発明においてメタン以外の炭化水素、例えばエチレン、エタン、プロピレン、プロパン等は、担持白金クラスター触媒に対する諸条件によりその生成比が変化する。又、比較的炭素数の多い生成物を得る場合はアルミナを担持した白金クラスター触媒を用いるのがよい。さらに条件によりジメチルエーテルが同時に生成する。ジメチルエー

1字訂正

60mgrをAr中で100mlの乾燥テトラヒドロフランに溶解し、得られた緑色溶液を20grのγ-Al₂O₃(西尾工業製、100mesh、表面積280m²/gr)に添加すると緑色クラスター錯体は直ちに吸着され真空中で溶媒テトラヒドロフランを除去することにより、緑色粉体が得られた。白金担持重量比はアルミナ比0.25wt%である。

閉鎖循環系反応器(全体積420ml)にとりつけた反応管中にアルゴン気流中で乾燥したPt₁₅(CO)₅₀²⁻ 2N(O₂H₅)₄⁺担持γ-Al₂O₃粉末を装填し、熱処理(180°C、10⁻⁴torr下)を2時間行なった後、一酸化炭素(300torr)と水素(300torr)の混合ガス導入し、~~200-300°C~~時間後の生成物及び生成量をガスクロ分析法により調べ表1に示した。

1字訂正

同様の錯体をシリカゲル(5gr、表面積300m²/gr)バイコールグラス(コーニング社製*7940、5gr、表面積250m²/gr)、モレキュラシーブ13X(60~80mesh、ガスクロ工業社製、20gr)に担持

10字削除
6字加入

し、熱処理(180°C、 10^{-4} torr)を行ない得られた触媒を用いて一酸化炭素及び水素の反応を試みた結果を表1に示した。

又、参考例として白金黒及び従来法白金担持触媒による活性を調べた結果を表1に示した。

表 1

実施例	白金錯体 及び担 担体 (担持量) (使用量)	反応温度 °C	導入圧 torr	反応 時間 hour	炭化水素 生成率 CO転化率	CO ₂ 生成 %	炭化水素 モル%				
							CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OCH ₃
1	Pt ₁₅ (CO) ₃₀ ²⁻ ·2NEt ₄ ⁺ (60mg) γ-Al ₂ O ₃ (20g)	254	CO: 300 H ₂ : 300	1	3.8	0.08	93	6	-	-	1
2	Pt ₁₅ (CO) ₃₀ ²⁻ ·2NEt ₄ ⁺ (10mg) SiO ₂ gel (5g)	274	CO: 300 H ₂ : 300	1	2.8	0.37	100	-	-	-	-
3	Pt ₁₅ (CO) ₃₀ ²⁻ ·2NEt ₄ ⁺ (60mg) バイコールガラス #7940 (5g)	274	CO: 300 H ₂ : 300	1	3.2	0.28	89	10	1	-	-
4	Pt ₁₅ (CO) ₃₀ ²⁻ ·2NEt ₄ ⁺ (60mg) モレキュラーシーブ 13X (20g)	260	CO: 300 H ₂ : 300	1	1.8	0.02	100	-	-	-	-
参考例 1	Pt黒 (0.5g)	274	CO: 300 H ₂ : 300	1	検出 不能	0	-	-	-	-	-
2	* Pt-Al ₂ O ₃ (5g)	274	CO: 300 H ₂ : 300	1	0.22	0.04	100	-	-	-	-

※塩化白金酸をアルミナに対して白金2%となる様に熱処理担持した

実施例 5~7

実施例1において加えるNaOHの量を1.5gr、2.0gr、3.2grとした場合には同様な合成操作により $Pt_{12}(CO)_{24}^{2-} 2NEt_4^+$ 、 $Pt_9(CO)_{18}^{2-} 2NEt_4^+$ 、 $Pt_6(CO)_{12}^{2-} 2NEt_4^+$ を固体粉末として得ることができた。各組成の白金カルボニルクラスター錯体を50mgrずつ取り、乾燥したテトラヒドロフラン100mlに溶解し青緑溶液、赤紫溶液、赤橙色溶液を得た。これら溶液を各々乾燥脱気したシリカエーロジル(5gr、表面積300m²/gr)、 γ -アルミナ(100mesh、20gr、表面積280m²/gr)に添加し十分攪拌後吸着が終了した後テトラヒドロフラン溶液をデカンテーションで除去し、残留テトラヒドロフランを真空排気し、各白金カルボニルクラスター錯体担持粉末を得た。これら錯体担持粉末を実施例1の如く反応管中(200C、 10^{-4} torr)での熱処理を10時間ほどとした後、

水素一気圧下300C / 時間還元処理して、白金クラスター担持触媒(Pt_n-X , $n=6\sim 15$, X=担体)を得た。COとH₂の混合ガスを導入し一気圧下でのメタン及び他の有機化合物生成量をガスクロ分析し表2の如き結果を得た。

表 2

実施例	白金錯体 及び担体 (担持量) (使用量)	反応温度 C	導入圧 torr	反応時間 hour	炭化水素 生成% CO転化率	CO ₂ 生成 %	炭化水素 モル%				
							CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OCH ₃
5	$Pt_{12}(CO)_{24}^{2-} 2NEt_4^+$ (100mg) $\gamma-Al_2O_3$ (20g)	252	CO: 300 H ₂ : 300	1	5.7	0.10	90	3	2	0	5
6	$Pt_9(CO)_{18}^{2-} 2NEt_4^+$ (100mg) SiO ₂ gel (5g)	240	CO: 300 H ₂ : 300	1	1.9	0.72	100	-	-	-	-
7	$Pt_6(CO)_{12}^{2-} 2NEt_4^+$ (100mg) $\gamma-Al_2O_3$ (20g)	240	CO: 300 H ₂ : 300	1	3.9	1.2	87	3	2	0	8

実施例 8

$Pt_{15}(CO)_{50}^{2-} 2NEt_4^+$ 60mgr をテトラヒドロフラン中に溶解し、トリフェルホスフィン $\frac{0.100}{0.000}$ gr を不活性雰囲気下で加え $Pt_3(PPh_3)_4(CO)_3$ を得た。このテトラヒドロフラン溶液に対して実施例 1 で用いたものと同様の γ -アルミナ 20g を加え、テトラヒドロフランを除去した。250°C の温度及び 1 気圧の水素により還元処理を行い、生成ベンゼン及びジフェニルホスフィンを液体窒素トラップで回収した後、350°C で熱排気後使用した。

一酸化炭素 (300 torr) 及び水素 (300 torr) の混合ガスを実施例 1 と同様の閉鎖循環装置に導入した。

反応温度を 272°C とし 1 時間反応を行なったところ一酸化炭素導入量に対して 1.8% 炭化水素が生成した。ガスクロマト分析を行ないメタン 8.2%、エタン 6%、プロパン 3%、ブタン 1% 及びジメ

行なった以外実施例 8 と同様の操作を行なったところ一酸化炭素導入量に対して 3.6% の炭化水素が生成し、その内訳はメタン 7.4%、エタン 5%、プロパン 7% 及びジメチルエーテル 1.4% であった。尚、炭酸ガスが 0.02% 生成していた。

チルエーテル 8% が生成していることを確認した。

尚、炭酸ガスが 0.02% 生成していた。

実施例 9

メタノール 100 ml 中に塩化白金酸 1 gr 及び水酸化ナトリウム 0.8 gr を加え溶解し、一酸化炭素、1 気圧の下で 5 時間室温で攪拌した。反応溶液が深緑色になったところで第 4 級エチルプロマイド 2 gr を添加し得られた $Pt_{15}(CO)_{50}^{2-} 2NEt_4^+$ を G4 ガラスフィルターで濾過分離し、水洗し、褐色固体 0.35 gr を得た。このうち 60 mgr をアルゴン中でテトラヒドロフラン 10 ml にとり、溶解後、水 100 ml に KBr 2 gr を溶解した水溶液を加え複分解反応により $Pt_{15}(CO)_{50}^{2-} 2K^+$ を沈澱物として得た。濾過後テトラヒドロフランに溶解し、実施例 1 で用いたものと同様の γ -アルミナ 20 gr を加え、テトラヒドロフランを除去した。

一酸化炭素と水素の反応は反応温度を 250°C で

特許出願人

財団法人 相模中央化学研究所