

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—67528

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 27/06
// B 01 J 23/50

識別記号
庁内整理番号
6742—4H
7624—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 合成ガスから酸素含有炭化水素化合物を製造
する方法

大分市大字中の洲2昭和電工株
式会社大分研究所内

⑮ 特 願 昭55—143716

⑯ 発 明 者 中條哲男

⑰ 出 願 昭55(1980)10月16日

大分市大字中の洲2昭和電工株
式会社大分研究所内

⑱ 発 明 者 佐野健一

⑰ 発 明 者 飯島均

大分市大字中の洲2昭和電工株
式会社大分研究所内大分市大字中の洲2昭和電工株
式会社大分研究所内

⑱ 発 明 者 三田幸満

⑰ 出 願 人 昭和電工株式会社

大分市大字中の洲2昭和電工株
式会社大分研究所内東京都港区芝大門1丁目13番9
号

⑱ 発 明 者 松比良伸也

⑱ 代 理 人 弁理士 菊地精一

明 細 書

1. 発明の名称

合成ガスから酸素含有炭化水素化合物を製造
する方法

2. 特許請求の範囲

ロジウム触媒の存在下に一酸化炭素と水素を反
応させて酢酸、アセトアルデヒドおよび(または
)エタノールを製造する方法に於いて、助触媒と
して銀を併用することを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成ガスからの酸素含有炭化水素化合
物の製造法に関し、特に、ロジウム触媒の存在下
に一酸化炭素と水素を反応させて酢酸、アセトア
ルデヒドおよび(または)エタノールを製造する
際、助触媒として銀を併用することを特徴とする
方法に関する。

合成ガス、実質的にはその中に含まれる一酸化
炭素と水素から酢酸、アセトアルデヒド、エタノ
ールなどの炭素数2の含酸素炭化水素を製造する
方法は公知であり、その際用いられる触媒として

はロジウム(Rh)触媒が効果的であることが知
られている(例えば、特開昭51—80806号、
同51—80807号、同52—14706号、同54
—138504号、同54—141705号、同55—
57527号等参照)。

即ち、合成ガス又は一酸化炭素と水素を含むガ
ス混合物を接触的に反応させた場合、使用する触
媒や反応条件によつて反応生成物は極めて多岐に
亘り、例えば、メタンからパラフィンワックスに
至る飽和およびα-オレフィンに富む不飽和の各
種脂肪族炭化水素並びに炭素数6乃至10数個の
芳香族炭化水素やメタノールから炭素数20近く
の高級アルコールに至る各種アルコール類その他
アルデヒド類や脂肪酸類など各種の含酸素炭化水
素化合物が生成する。換言すれば、これら膨大な
数の各種生成物の中から不必要な化合物の生成を
抑制し、所望とする特定の化合物のみを選択的に
生成させることは非常に難しく、そのため好適な
触媒の探索を主体に種々の工夫がなされているが、
上述の酢酸、アセトアルデヒド、エタノールなど

の2個の炭素原子を有する含酸素炭化水素化合物を高い選択率をもつて取得するにはロジウム触媒が特異的に優れていると言われている。

しかし乍ら、ロジウム触媒を用いて或る条件下に反応を行った場合には、確かに炭酸ガスやメタンその他の炭化水素など好ましくない副生物の生成は抑制され、或る程度選択的に炭素数2の含酸素化合物が生成することが認められるが、触媒活性成分としてロジウム単独では活性が低く目的物の収率が充分ではないという難点がある。殊に、ロジウムは高価な物質であるためその触媒活性を改善することは工業上重要な意味をもっている。

一般に金属や金属酸化物或いは金属塩を活性成分とする固体触媒などに於いてその活性を改善する方法の一つとして活性の中心となる成分(主触媒)に他の活性又は補助的な成分(助触媒)を組合せることが種々試みられているが、組合せる成分によつては活性向上に益の無いものは論外として、狙いとは逆に活性低下を招くものも数多く、また活性が向上するものであつても目的化合物の

ムは金属又は低原子価の塩であり、また銀は金属としてロジウムと物理的に混合され或いは合金として共存し、または酸化物、無機酸塩、有機酸塩、錯塩等として用いられる。また担体なしでも良いが、通常は上記触媒成分は担体に担持される。

触媒調製上使用されるロジウム化合物としては例えば塩化ロジウム・臭化ロジウム・沃化ロジウム・塩化ロジウム酸ナトリウム・塩化ロジウム酸アンモニウム・硝酸ロジウム・硫酸ロジウム等の無機酸塩、酸化物、酢酸ロジウム、ギ酸ロジウム、修酸ロジウム等の有機酸塩或いはアンミン錯塩、クラスター等が用いられるが特に制限はない。

助触媒として使用される銀化合物としては、ハロゲン酸塩・硫酸塩・硝酸塩・炭酸塩等の無機酸塩、水酸化物、酢酸塩、ギ酸塩、修酸塩等の有機酸塩を問わず使用することができる。しかし、これらの触媒成分の担体上への担持を容易ならしめるため、水又は他の適^当な溶媒に可溶性の化合物が好ましく用いられる。

本発明に於いて用いられるロジウムに銀を組合

選択性に悪影響を及ぼすものも少なくなく、具体的に好適な組合せを見出すことは容易ではない。

本発明者らは一酸化炭素と水素を反応させて酢酸、アセトアルデヒドおよび(または)エタノールなどの2個の炭素原子を有する含酸素炭化水素化合物を製造する方法に於いてロジウム触媒の活性を改善すべく、これに数多くの助触媒成分を組合せて試験を行い種々研究を重ねた結果、ロジウムに助触媒として銀を組合せた触媒が高い活性を有するを見出し本発明の方法を完成するに至つた。

以下、本発明の方法について更に詳細に説明する。

本発明の触媒は前述の如くロジウムに助触媒として銀を組合せた触媒であるが、反応条件下に於ける動的な状態での真の触媒活性種は必ずしも詳らかではないものの、その活性の中心となるものは本質的には互いに共存する金属種であり、従つて、触媒自体の形態や触媒中の各成分の形は原則的には何ら制限はない。ただ、実体的にはロジウ

ませた触媒の調製法としては、上記ロジウム、銀化合物を水又はn-ヘキサン、アルコール、アセトン等の有機溶媒に溶解し、この溶液に多孔質無機担体物質を加え、浸漬法・イオン交換法共沈法その他の常法により担持させた後、還元又は熱処理することにより担持固定された目的物を得ることができる。担体上への触媒成分の担持はすべての触媒成分を同時に行なつてもよいし、又銀及びロジウム化合物を段階的に担持させ、乾燥・熱処理をくりかえし、最後に還元してもよい。

還元又は熱処理に際しては、水素ガス下又は水素及び一酸化炭素の混合ガス下、100~600℃好ましくは250~550℃の温度において行なうのが好ましい。又、ロジウム化合物の還元はメタノール、ヒドラジン、ホルマリン等の還元剤で処理することによつて行なつてもよい。

各触媒成分の使用量については必ずしも厳密な制限はないが、担体の表面積(約 $1\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{ m}^2/\text{g}$)を考慮して通常の条件下に於いては、担持触媒中のロジウムの含有量としては0.01~15重

量%、好ましくは0.1~10重量%、助触媒銀の含有量としては、0.1~20重量%好ましくは、0.2~15重量%の範囲である。本触媒に用いる担体としては、1~1000 m^2/g の比表面積をもつものが好ましく、シリカ、活性アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化トリウム、活性炭、ゼオライト等が実質上有効なものとして挙げられる。これらの担体は粉末状、ペレット状等あらゆる形状のものについて適用可能である。

反応は通常気相で行われ、例えば、触媒を充填した固定床式反応器に一酸化炭素と水素を含む原料ガスを導通させる。この場合原料ガスには一酸化炭素と水素以外に、例えば、二酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、水蒸気、メタン等の他の成分を含んでも良い。また、触媒反応器は固定床式に限らず移動床式や流動床式等他の形式であっても良い。また、場合によつては触媒を適当な溶媒中に懸濁して原料ガスを導通して反応させる液相反応でも実施することができる。

反応条件は広い範囲で変えることができるが、

媒を加え、均一に含浸させた。この湿つた触媒を室温で3時間、80℃で15時間乾燥した後、還元反応管に入れ、水素15Nℓ/Hrを流しながら、450℃で2時間水素還元した。得られた触媒はRh2.08%、Ag0.73%を含有していた。

実施例 2

硝酸ロジウム($Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$)1.31g、硝酸銀($AgNO_3$)0.23gを純水2.15mlに溶解した水溶液中に、実施例1に記したシリカ担体2.07gを加え、均一に含浸させた。この湿つた触媒を実施例1と同様にして、乾燥及び水素還元を行なつた。得られた触媒はRh2%、Ag0.71%を含有していた。

比較例 1

$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 1.13gを純水2.15mlに溶解した水溶液中に、実施例1に記したシリカ担体2.07gを加え、均一に含浸させた。時々かきまぜながら、1時間風乾した後、80℃で20時間乾燥した。この触媒を還元反応管に入れ水素15Nℓ/Hr流通下、450℃2時間水素還元した。

好適な範囲として一酸化炭素と水素のモル比：5：1~1：5、好ましくは3：1~1：3、反応温度：200~400℃、220~350℃、圧力：1~300atm、好ましくは20~200atm、SV：100~100,000好ましくは1,000~50,000程度が適当である。

以下、本発明について、実施例をもつて、更に詳細に説明するが、これらの例は本発明についての理解を容易にするため、あえて条件を統一して示すもので本発明はこれらの例によつて何ら制限されないことは勿論である。

実施例 1

硝酸銀($AgNO_3$)0.23gを純水2.15mlに溶解した水溶液中に、比表面積247 m^2/g 、細孔容積0.93ml/g、嵩密度0.414g/ml、粒径2~4mmの物性を有するシリカ2.07gを加え、含浸させた後、室温で3時間、80℃で20時間乾燥した。

次に、2.15mlの純水に塩化ロジウム($RhCl_3 \cdot 3H_2O$)1.13gを溶解した水溶液中に、上記触

得られた触媒はRh2%を含有していた。

活性試験及び結果

外径6mmの熱電対保護管を有する内径15mmのステンレススチール製反応管に上記触媒30mlを充填する。装置の系内を窒素で直換した後、CO/H₂モル比2/1組成のCOとH₂の混合ガス200Nℓ/Hrを送入し、反応圧力50kg/cm²G、反応温度320℃において反応を行なつた。反応管流出物を冷却・捕集した液体生成物および流出ガスをガスクロ法により分析した結果を以下に示す。

実施例	触媒成分	含酸素C ₂ 化合物生成速度 (g/Hr)		選択率* (%)		含酸素C ₂ 化合物組成 (モル%)		
		触媒ℓ 当り	Rh g 当り	C ₂ 含酸素 化合物	C ₂ H ₄	AcOH	AcH	EtOH
1	Rh-Ag	63.5	7.66	73.5	20.2	26.4	71.5	2.1
2	Rh-Ag	76.2	9.14	75.8	18.7	28.5	69.2	2.6
比較例 1	Rh	21.0	2.54	68.3	22.1	22.0	76.5	1.6

*反応したCO基準(mol%)

AcOH=酢酸、AcH=アセトアルデヒド、

EtOH=エタノール

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 菊地精一