

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—81440

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 23/76  
// C 07 C 1/04

識別記号 庁内整理番号  
6674—4G  
7375—4H

④ 公開 昭和58年(1983)5月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 炭化水素合成用触媒

① 特 願 昭56—179204

② 出 願 昭56(1981)11月9日

⑦ 発 明 者 藤谷義保  
名古屋市緑区鳴海町字篠ノ風3  
番地99

⑧ 発 明 者 村木秀昭  
名古屋市天白区天白町大字植田  
字梅森坂4番地895

⑨ 発 明 者 近藤四郎  
愛知県愛知郡東郷町大字和合字  
牛廻間137番地2

⑩ 発 明 者 福井雅幸  
豊明市沓掛町徳田92番地

⑪ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫  
字横道41番地の1

⑬ 代 理 人 弁理士 高橋祥泰 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素合成用触媒

2. 特許請求の範囲

コバルトと酸化ランタンとから成り、一酸化炭素を水素還元することにより炭化水素を合成するための炭化水素合成用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一酸化炭素を水素還元してメタンなどの炭化水素を合成する際に使用する炭化水素合成用触媒に関する。

従来、工業的規模で使用されている上記の炭化水素合成用触媒としては、フィッシャー・トロプッシュ合成触媒と言われている、ニッケル、コバルト、鉄などをアルミナ、珪酸土等の担体に担持させたものがある。

しかして、これら従来触媒は、その活性と炭化

水素への選択性増加のために、いずれも助触媒として酸化トリウム ( $TiO_2$ ) が併用されている。しかしながら、トリウムは資源としても少なく、また核燃料物質であり、使用に当っては「国際規制物質使用許可」又は「核燃料物質使用許可」が必要となるなど、その使用量は極力最少に押えなければならない。

本発明は、かかる背景において、トリウムを使用しない炭化水素合成用触媒を開発することを目的としてなされたものである。

即ち、本発明はコバルトと酸化ランタンとから成り、一酸化炭素を水素還元することによりメタン等の炭化水素を合成するための、炭化水素合成用触媒にある。

本発明にかかる触媒は、一酸化炭素を高効率で水素還元することができ、メタン、エタン等  $O_1$  以上の炭化水素を収率良く生成させる。また、その効果は前記トリウムを併用した触媒とはほぼ同等である。

本発明にかかる触媒成分であるコバルト及び酸

化ランタンは、珪藻土、 $\alpha$ -アルミナ、アルミナ、マグネシアスピネル ( $MgAl_2O_4$ ) 等の担体に担持して、使用することが好ましい。

また、本発明にかかる触媒は、前記従来触媒の場合と同様に、反応温度  $100 \sim 800^\circ C$ 、反応圧力  $1 \sim 20$  気圧、空間速度  $200 \sim 2000 \text{ HR}$  において使用することが好ましい。

#### 実施例 1

珪藻土を担体とするコバルト (Co) - 一酸化ランタン ( $La_2O_3$ ) 触媒を調製し、触媒活性を測定した。

即ち、触媒の調製に当っては、水  $1 \text{ g}$  に、硝酸コバルト  $200 \text{ g}$ 、硝酸ランタン  $255 \text{ g}$  及び担体としての粉末状の珪藻土  $60 \text{ g}$  を加え、煮沸した。次に、水  $500 \text{ g}$  に炭酸カリウム  $150 \text{ g}$  を溶かした液を、激しく攪はんした上記の硝酸コバルト等を含む液に徐々に加えた。約 5 分間攪はんしながら煮沸した後、この溶液を濾過し、濾液をイオン交換水により、カリウムイオンがなくなるまで洗浄した。次に、この濾液を  $110^\circ C$  で  $20$

時間乾燥し、直径  $8 \text{ mm}$  の球状体に成形し、その後水素雰囲気中で  $850^\circ C$ 、8 時間還元処理をした。これにより、 $100\% \text{ Co} - 18\% \text{ La}_2\text{O}_3 - 150\%$  珪藻土 (重量割合、以下同じ) の触媒 (触媒 No 1) を得た。

また、比較のために、 $La_2O_3$  を含まない  $100\% \text{ Co} - 150\%$  珪藻土触媒 (触媒 No S<sub>1</sub>) 及び、 $La_2O_3$  の代わりに  $ThO_2$  を含む  $100\% \text{ Co} - 18\% \text{ ThO}_2 - 150\%$  珪藻土触媒 (触媒 No S<sub>2</sub>) を調製した。この  $ThO_2$  源としては、硝酸トリウムを用いた。

触媒活性の評価は、直径  $20 \text{ mm}$  の石英反応管に上記の触媒  $20 \text{ mg}$  を充填し、反応温度  $260^\circ C$ 、反応圧力  $10 \text{ kg/cm}^2$  (ゲージ)、空間速度  $600 \text{ HR}$  で、水素 ( $H_2$ ) / 一酸化炭素 ( $CO$ ) モル比 8 の混合ガスを上記反応管に送入し、一酸化炭素の転化率と反応生成物中の炭化水素量とを測定することによって行なった。ここに一酸化炭素転化率とは一酸化炭素が他の物質に転化した割合 (%) を示す。また、反応生成物中の炭化水素

は、炭化水素 1 分子中の炭素量で示される  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$  について、ガスクロマトグラムにより、 $CO$ 、 $CO_2$  の量と共に測定した。上記  $C_1$  はメタン、 $C_2$  はエタン、エチレン、 $C_3$  はプロパン、プロピレン、 $C_4$  はブタン、ブチレン等を意味する。

これらの測定結果を第 1 表に示す。同表には、上記  $C_1 \sim C_4$  の炭化水素についての生成割合 (選択率%) を示した。なお、 $C_1 \sim C_4$  の生成量は、No 1 及び S<sub>2</sub> 触媒ともほぼ同じであった。

第 1 表より知られるごとく、本発明にかかる触媒は  $CO$  の転化率に関しては、比較触媒 S<sub>1</sub> の約 2 倍の値を示し、 $ThO_2$  を含む比較触媒 S<sub>2</sub> とほぼ同程度の効果を有することが分る。また、 $C_1 \sim C_4$  の選択率は、三種の触媒ともほぼ同様の効果を有している。このように、本発明の触媒は、従来の  $ThO_2$  含有触媒と同様の活性を発揮し、優れた触媒であることが分る。

第 1 表

触媒 No.	No 1	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
担持成分	Co-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	Co-ThO <sub>2</sub>
CO 転化率 (%)	248	185	245
選択率 (%)	C <sub>1</sub>	769	749
	C <sub>2</sub>	56	62
	C <sub>3</sub>	74	78
	C <sub>4</sub>	101	111
	本発明	比較例	

#### 実施例 2

アルミナ・マグネシアスピネル ( $MgAl_2O_4$ ) の粒状体を担体とする  $Co-La_2O_3$  触媒を調製し、触媒活性を測定した。

即ち、触媒の調製に当っては、硝酸コバルト  $70 \text{ wt}\%$ 、硝酸ランタン  $10 \text{ wt}\%$ 、水  $20 \text{ wt}\%$  からなる水溶液に、上記スピネル担体を 1 時間浸漬し、これを引き上げ、 $110^\circ C$  で 20 時間乾燥し、その

後600℃で8時間焼成した。次いで、水素中で、850℃、8時間還元処理を行ない、本発明にかかる触媒（触媒No.2）を調製した。この触媒は、上記スピネル担体に対して、Coが4 wt%、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.8 wt%担持されているものであった。

なお、上記スピネル担体は、アルミナ74 wt%とマグネシア26 wt%を約1850℃で焼結したもので、その組織はスピネル構造を有しているものである。また、この担体は、細孔容積0.87cc/g、平均孔径1000Å、粒径8μmであった。

また、比較のために、上記担体にCo 4 wt%のみを担持した触媒（触媒No.8<sub>1</sub>）及びCo 4 wt%とThO<sub>2</sub> 0.8 wt%を担持した触媒（触媒No.8<sub>2</sub>）を上記と同様にして調製した。

次いで、実施例1と同様の条件にて上記触媒の活性を測定した。なお、反応圧力は0.5、1.0 kg/cm<sup>2</sup>の8種について行なった。

測定の結果を第2表に、CO転化率については各反応圧力毎に、選択率については1.0 kg/cm<sup>2</sup>の場合について示す。また、CO<sub>1</sub>～CO<sub>4</sub>の生成量は、

No.2及び8<sub>1</sub>触媒ともにほぼ同じであった。なお、選択率は他の反応圧力の場合もほぼ同様の値であった。

同表より知られるごとく、本発明にかかる触媒は、CO転化率はいずれの反応圧力の場合にも、比較触媒8<sub>1</sub>よりも優れ、ThO<sub>2</sub>使用触媒とほぼ同等の効果を発揮していることが分る。また、選択率についても本発明の触媒は比較触媒8<sub>1</sub>よりも優れていることが分る。

このように、本発明の触媒は、従来ThO<sub>2</sub>含有触媒と同様の活性を發揮し、優れた触媒であることが分る。

第 2 表

触 媒 No.	No. 2		S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
	担 持 分	Co-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	Co-ThO <sub>2</sub>
CO 転化率 (%)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )			
	0	109	61	118
	5	188	140	177
10 kg/cm <sup>2</sup> 時の 選択率 (%)	1.0	124	151	175
	CO <sub>1</sub>	75.6	70.5	75.2
	CO <sub>2</sub>	5.5	5.4	6.2
	CO <sub>3</sub>	2.7	12.8	10.2
	CO <sub>4</sub>	2.2	11.8	8.4
		本発明	比 較 例	

特許出願人

株式会社 豊田中央研究所

代 理 人

弁理士 高 橋 祥 義

弁理士 高 橋 克 彦

弁理士 杉 本 勝