

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—210853

⑪ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開
B 01 J 23/64	1 0 2	7624—4G	昭和58年(1983)12月 8日
// B 01 J 23/20		7624—4G	発明の数 1
C 07 C 1/04		7375—4H	審査請求 有
9/02			
31/04		7457—4H	(全 3 頁)

⑭ 一酸化炭素と水素の混合ガスからの炭化水素合成用触媒

⑯ 発明者 門智

藤沢市弥勒寺 3—26—1

⑰ 特 願 昭57—92059

⑱ 出 願 人 シービーエムエム・インターナ

ショナル・リミターダ

⑲ 出 願 昭57(1982)5月28日

ブラジル国サンパウロ州サンパ

⑳ 発 明 者 田部浩三

ウロ市フーア・パドレ・ジョア

江別市大麻園町14—11

ン・マノエル923番地

㉑ 発 明 者 飯塚時男

㉒ 代 理 人 弁理士 小更清一

札幌市豊平区中の島 1—7

## 明 細 書

## 1 発明の名称

一酸化炭素と水素の混合ガスからの炭化水素合成用触媒

## 2 特許請求の範囲

酸化ニオブにロジウムを担持させたことを特徴とする一酸化炭素と水素の混合ガスから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と水素の混合ガスから高エネルギーのガス燃料に用いられる C<sub>4</sub> 以下の炭化水素を合成するための触媒に関する。

一酸化炭素 (CO) と水素 (H<sub>2</sub>) の混合ガスから高エネルギー燃料としての C<sub>4</sub> 以下の炭化水素を合成する触媒としては、メタン化反應用のニッケル (Ni) 触媒があり、米国特許 4 2 0 6 1 3 5 ではニッケルをニオブ酸化物 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) に担持させて用いている。またニオブ酸化物 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) にルテニウム (Ru) を担持させた高分子量の炭化水素 (オレフィン) を合成する触媒としては、独乙公開特許 28 4 5 2 9 4

が公知である。

しかし前者は後述するように触媒活性が低温において余り良好でなく、又後者は高エネルギーの燃料合成を目的とした場合はそれほど活性が高くない欠点がある。

本発明者らは、これら従来の難点を解決すべく、鋭意研究した結果、著しく活性の高い触媒を知見することを得た、即ちその要旨は酸化ニオブ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) にロジウム (Rh) を担持せしめたところにある。

本発明の触媒は、反応条件を低温、低圧にし、しかも高選択性である特徴をもち、省エネルギー型の触媒として正に最適である。

そして石油から石炭への原料転換にともなう C<sub>1</sub> 化学即ち一酸化炭素利用に当たって極めて有望な触媒といえることができる。

以下本発明についてさらに説明する。

本発明の触媒と前記米国特許の触媒 (Ni-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) を比較すると、その活性は 220~240℃ において本発明の触媒は Ni-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒に対し、数十倍である。第 1 図及び第 1 表の実験例では、本発明の

触媒の実験条件の水素分圧がNi-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>触媒の場合に比べて約2倍であることを考慮しても約10倍の活性を有している。したがって本発明の触媒は常圧下、200~240℃で十分な活性が得られるので合成に費すエネルギー損失をより省くことができる利点がある。反応生成物としてはパラフィンが主成分であった。

次に本発明の触媒は、酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を担体として用いることが特徴である。即ち通常使用されているAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体やSiO<sub>2</sub>担体に比べNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>担体の場合は、第2表のH/Rhの値でも明らかなようにその表面でのRh金属の分散が非常に低いにもかかわらず極めて高い活性を示すことである。

Rh金属の分散度を考慮に入れて算出した1活性点当たりの反応分子数は220℃においてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持Rh触媒の540倍、SiO<sub>2</sub>担持Rh触媒の405倍である。(第3表)

さらにNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>担持Rh触媒の場合、生成炭化水素のうちメタン生成とともにC<sub>3</sub>化合物の選択性が高いという特徴がある。

この選択性はCOとH<sub>2</sub>の成分比によって大きく変化する。第4表からも分るとおりCO/H<sub>2</sub>=1ではメタン生成が減少し、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>化合物への選択性が増し、メタノールも生成する。CO/H<sub>2</sub>=2ではメタノールへの選択性が向上している。

またNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>担持Rh触媒の活性は、再現性よく出現し、使用時間延約30時間において活性の低下はほとんど見られない。

以下に実施例により本発明の効果を示す。

#### 実施例

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>担持Rh触媒はCBMM社製のニオブ酸(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・nH<sub>2</sub>O)を蒸留水に懸濁し洗浄後、濾過し100℃で24時間乾燥した後、所定量を硝酸ロジウム水溶液[Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>1gを500mlの蒸留水に溶したものに懸濁し、水浴上で蒸発乾固した。この担持触媒を500℃、2時間焼成した。500℃加熱排気処理した担体(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)のみの表面積は42m<sup>2</sup>/gであった。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>担持Rh触媒を、上記方法により同様にRhをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>に担持し、500℃で2時間焼成して調製し

た。担体として用いたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は<sup>SiO<sub>2</sub></sup>硝酸アルミニウムおよびエチルオルソシリケートを加水分解したものを500℃で焼成して得た。Rh含量はいずれも2.3wt%であった。

これらの触媒は反応前に水素気流中、300℃で2時間還元してから用いた。

触媒0.25gを水素気流中：300℃で2時間還元した後、常圧流通系反応装置で反応を行った。反応物はCO:H<sub>2</sub>=3:20で、COの流量は1.34×10<sup>-4</sup>mol/min、空間速度(GHSV)=2760hr<sup>-1</sup>で流通した。反応生成物の分析はガスクロマトグラフィーで行った。

また循環系での反応は内容積369mlの閉鎖循環反応装置内で触媒0.25gを80mmHgのH<sub>2</sub>を用い300℃で2時間還元した後排気し、CO圧30mmHgに所定圧のH<sub>2</sub>を加えて反応させた。生成物は液体窒素でトラップし所定時間後その1部をガスクロマトグラフに導入し分析した。その結果は第1表のとおりである。

第1表 CO+H<sub>2</sub>反応の活性と選択性

触媒	反応温度 (℃)	活性 (μmol/min/g of Rh)	選択性(生成物分布) (炭素基準%)				
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
本発明 Rh-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> " " "	180	1025	550	52	323	トランス	75
	200	3612	666	62	228	トランス	44
	220	17690	718	68	137	60	17
	240	21390	762	60	104	55	19
比較例 Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> " " "	220	3263	892	76	トランス	-	32
	240	1212	949	52	トランス	-	19
	260	3170	925	57	トランス	-	18
	280	8157	917	56	トランス	-	27
比較例 Rh-SiO <sub>2</sub> " "	220	2097	~100	トランス	-	-	-
	240	5127	~100	トランス	-	-	-
	260	1422	~100	トランス	-	-	-

反応条件：CO流速 3ml/min, H<sub>2</sub>流速 20ml/min  
空間速度 2760 hr<sup>-1</sup>, 1気圧

第2表 化学吸着実験の結果

	触媒	水素吸収量 ( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )	H/Rh	CO吸収量 ( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )	CO/Rh
本発明	Rh-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.25	0.056	3.75	0.15
比較例	Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.0	0.60	1.25	0.56
	Rh-SiO <sub>2</sub>	30.1	0.27	5.80	0.26

第3表 1活性点当たりの反応分子数  
(反応したCO分子数/min/Rh)

反応温度(°C)	本発明	比較例	比較例
	Rh-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-SiO <sub>2</sub>
180	1.87	-	-
200	6.61	0.03	0.04
220	3.24	0.06	0.08
240	3.92	0.21	0.19
260	-	0.54	0.54
280	-	1.39	-

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の触媒(Rh-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)とNi-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>触媒との活性の比較を示すグラフ。

代理人 弁理士 小更清



第4表 Rh-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>触媒上でのCO/H<sub>2</sub>比による選択性の変化

CO/H <sub>2</sub> 比	選択率(炭素基準%)								酸化率(%)	反応温度(°C)	CO/H <sub>2</sub> 比
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	CH <sub>3</sub> OH				
CO/H <sub>2</sub> = 1	40.4	20.2	25.0	10.6	トレース	-	3.8	7.3	200	CO/H <sub>2</sub> = 1	
"	35.2	17.4	26.7	15.9	3.3	トレース	1.5	36.1	220	"	
"	35.0	24.7	23.7	10.6	2.1	トレース	3.7	48.9	250	"	
CO/H <sub>2</sub> = 2	38.9	22.1	16.9	3.9	トレース	-	18.2	17.7	220	CO/H <sub>2</sub> = 2	

反応条件: 循環系反応装置, 内容積 369 ml

CO圧 30 torr, 生成物は液体窒素でトラップ

