

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—109244

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>

B 01 J 23/56  
23/62  
23/64  
23/76  
23/82  
23/84  
23/89  
27/02  
27/22  
27/24  
37/00  
37/14

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7624—4G  
7624—4G  
7624—4G  
6674—4G  
6674—4G  
6674—4G  
6674—4G  
7059—4G  
7059—4G  
7059—4G  
7624—4G  
7624—4G ※

⑬公開 昭和59年(1984)6月23日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭CO水素化反应用触媒とその製造方法

武蔵野市境南町1—20—9

⑮特 願 昭57—217018

⑰出 願 人 井上博愛

武蔵野市境南町1—20—9

⑱出 願 昭57(1982)12月13日

⑲代 理 人 弁理士 村田政治

㉑発 明 者 井上博愛

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

CO水素化反应用触媒とその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. Fe, Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir のなかから選ばれる何れか少なくとも / 種と Th, Sc, Y, La, Se, Pr, Nd, Ir, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tu, Yb, Lu, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Ge のなかから選ばれる何れか少なくとも / 種とからなる合金の複合酸化物, 複合炭化物, 複合窒化物のなかから選ばれる何れか少なくとも / 種を含有し、残部主として前記合金, 前記合金を構成する元素, 前記合金を構成する元素の化合物のなかから選ばれる何れか / 種または 2 種以上からなることを特徴とする CO 水素化反应用触媒。

2. Fe, Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir のなかから選ばれる何れか少なくとも / 種と Th, Sc, Y, La, Se, Pr, Nd,

Ir, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tu, Yb, Lu, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Ge のなかから選ばれる何れか少なくとも / 種とからなる合金を O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O のなかから選ばれる何れか少なくとも / 種を含むガスと低くとも 100 °C において接触反応させて得られる前記合金の複合酸化物, 複合炭化物, 複合窒化物のなかから選ばれる何れか少なくとも / 種の反応生成物を含有し、残部主として前記合金, 前記合金を構成する元素, 前記合金を構成する元素の化合物のなかから選ばれる何れか / 種または 2 種以上からなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の CO 水素化反应用触媒。

3. 前記合金の複合酸化物, 複合炭化物, 複合窒化物のなかから選ばれる何れか少なくとも / 種の含有量は少なくとも 10 原子% である特許請求の範囲第 1 あるいは 2 項記載の CO 水素化反应用触媒。

4. 前記残部のなかには、前記合金の成分元素のなかから選ばれる何れか1種または2種以上の単体元素およびまたは前記単体元素の酸化物、炭化物、窒化物のなかから選ばれる何れか少なくとも1種が不可避免的に含まれる特許請求の範囲第1～3項の何れかに記載のCO水素化反応用触媒。

5. Fe, Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Irのなかから選ばれる何れか少なくとも1種とTh, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Geのなかから選ばれる何れか少なくとも1種とからなる合金をO<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>Oのなかから選ばれる何れか少なくとも1種を含むガスと低くとも100℃において接触させて前記合金の複合酸化物、複合炭化物、複合窒化物のなかから選ばれる何れか少なくとも1種を主として生成含有させ、残部主として前記合金、前記合

金を構成する元素、前記合金を構成する元素の化合物のなかから選ばれる何れか1種または2種以上からなるCO水素化反応用触媒の製造方法。

6. 特許請求の範囲第5項記載の製造方法において前記合金の複合酸化物、複合炭化物、複合窒化物のなかから選ばれる何れか少なくとも1種の含有量は少なくとも10原子%であるCO水素化反応用触媒の製造方法。

7. 特許請求の範囲第5あるいは6項記載の製造方法において、前記ガスとの接触により前記合金の成分元素のなかから選ばれる何れか1種または2種以上の単体元素およびまたは前記単体元素の酸化物、炭化物、窒化物のなかから選ばれる何れか少なくとも1種が不可避免的に生成されるCO水素化反応用触媒の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、CO水素化反応用触媒に関し、特に本発明はCOより炭化水素およびまたはアルコ

ール合成に用いる水素化反応用触媒に関するものである。

本発明者らは、特願昭57-92106号により還元反応用合金触媒とその製造方法を提案した。上記提案は週期律表Ⅴ族の金属とⅣA族の元素を含有してなる非晶質合金を還元性あるいは中性雰囲気中において、この合金の結晶化転移温度を下廻らぬ温度に保持して結晶化させてなる還元反応用合金触媒とその製造方法に関し、水素化触媒として水素吸収能および熱的安定性の面から工業的利用が期待され、例えばNi<sub>63</sub>Zr<sub>37</sub>非晶質合金触媒を用いてCOを水素還元して炭化水素を合成することができる。

本発明者らは、上記出願の発明に引続きさらにCO水素化反応用触媒につき研究を進めた結果、本発明の極めて活性の高いCO水素化反応用触媒に想到して本発明を完成した。

本発明の触媒は、Fe, Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Irのなかから選ばれる何れか少なくとも1種とTh, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd,

Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Ac, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Geのなかから選ばれる何れか少なくとも1種とからなる合金の複合酸化物、複合炭化物、複合窒化物のなかから選ばれる何れか少なくとも1種を含有し、残部主として前記合金、前記合金を構成する元素、前記合金を構成する元素の化合物の少なくとも1種よりなることを特徴とするCO水素化反応用触媒である。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の触媒はⅤ族に属する遷移元素(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種と、ⅢA族(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U), ⅣA族(Ti, Zr, Hf), ⅤA族(V, Nb, Ta), ⅢB族(Al, Ga), ⅣB族(Si, Ge)のなかから選ばれるいずれか少なくとも1種との合金を反応性ガス(O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O)のなかから選ばれるいずれか少

なくとも1種)を用いて、低くとも100℃において接触反応させて得られる触媒であり、上記接触反応において、上記反応性ガスは遷移元素により解離されてC, O, Nとなり、このように解離されたC, O, NはⅢ, IV, V族の元素と化合して多元系の複合酸化物, 複合炭化物, 複合窒化物となり、また一部は2元素系の酸化物, 炭化物, 窒化物等も生成する。このように上記複合化合物が生成する過程において内部応力が発生し、この応力の作用により条件によつては多孔質複合化合物となる。<sup>10</sup>

ところで工業触媒はそれぞれ目的とする製品を効率よく製造するためにそれぞれ最適元素を含有した触媒がほゞ確定しており、例えば炭化水素の水蒸気改質用にはニッケル系触媒が、フィッシャー・トロップシュ合成用には鉄系触媒が、またメタノール合成用にはZn-Cr-Cu 3元素触媒が用いられているようにそれぞれの生成物の製造に対しては触媒を主として構成する最適元素の選択が研究努力によりほゞ確定され、したがつて触媒の特性もほゞ飽和値に近付いていると考えられて<sup>11</sup>

( 7 )

—Zr—O複合酸化物は前記Pd—SiO<sub>2</sub>に対して3000倍という驚異的活性増大効果を有することを本発明者らは新規に知見した。

次に本発明を実験データについて詳しく説明する。<sup>12</sup>

Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub>からなるアモルファス合金を回転ディスク方法により作製した。この方法は回転金属製ディスクの冷却面上に上記成分組成の熔融金属を噴射させて溶体のアモルファス構造をそのままの状態に凝固させる方法である。このアモルファス合金はリボン状であつて10~20μm厚さ、1~2mm巾、約2m長さであつた。このリボンを管型反応器に装した。リボンの表面積は0.1 m<sup>2</sup>/g (BET, physisorption)であつた。CO (99.95%)とH<sub>2</sub> (99.9%)をさらに純粋化せずに用いた。<sup>13</sup> 反応容器出口のガス成分組成はガスクロマトグラフにより測定され、触媒構造と組成はX線回折スペクトルにより分析された。

第1図は、実験開始からの経過時間とCO転換によつて代表される触媒活性の変化との関係を示<sup>14</sup>

( 9 )

いた。

このような触媒の技術的状况のなかで従来最も普遍的に利用されてきた多孔質アルミナ, シリカ系担体に代替して触媒活性元素に対して化学的修飾能を有する担体を用いることによつて触媒特性を向上させようとする試みが注目されている。例えばパラジウム触媒に対しZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を担体として使用した場合大きな効果があることが知られるに至つた。この効果はいわゆるSMSI (Strong Metal Support Interaction) 効果と呼ばれている。<sup>15</sup>

本発明の触媒中に含有されている複合酸化物, 複合炭化物およびまたは複合窒化物は、従来知られた例えば上記Ⅷ族元素のPdに対して作用する担体としての効果と比較してより直接的な相互作用 (Interaction) を発揮するものと推測され、従つてより大きな効果が発揮される。事実I. Catal. 71, 167 (1981)によれば、Pd—TiO<sub>2</sub>系触媒による活性増大効果はPd—SiO<sub>2</sub>に対して約30倍であるのに対し、本発明の触媒の1つであるPd<sup>16</sup>

( 8 )

触媒である。COとH<sub>2</sub>の比率は1:4であり、1cc触媒当り1時間に流したガス量 (space velocity, 同図中にはSVと表示する) は1.1×10<sup>4</sup> (hr<sup>-1</sup>)であつた。この触媒の活性は一本調子に増加し、60~70時間後に定常値に到達し、その値は最初の活性より約2桁大きい。この遷移期間中主生成物であるCH<sub>4</sub>の選択性は92%から86%に低下した。エタンC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>およびプロパンC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>はメタン以外の主な生成物であつた。CO<sub>2</sub>はガスクロマトグラフでは検出されず、H<sub>2</sub>Oが唯一の含酸素生成物であつた。Pd触媒によるCOの水素化によれば専らメタンが生成することが知られている。従つて本触媒による生成物分布は活性サイトが純Pdのサイトと異なつてることがわかる。<sup>17</sup>

第1表 メタン化触媒のTF値

触媒の種類	TF at 275°C sec <sup>-1</sup> × 10 <sup>3</sup> a)	活性化エネルギーE (KJ/mol)
Pd <sub>35</sub> Zr <sub>65</sub> (本触媒)	635	100
4.75 Pd/SiO <sub>2</sub>	0.32	112 ± 7.5
1.86 Pd/TiO <sub>2</sub>	27	98.6 ± 2.9
Raney Ni	45	130
5% Ni/ZrO <sub>2</sub>	91	117
5% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	105
5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	181	101

a): P<sub>CO</sub> = 0.25 atm P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.75 atm

第1表はCO化学吸着量基準に基づく定常状態におけるターンオーバーフレクエンシー(TF)を示す表である。他文献からのTF値も同表に示す。本触媒のTFは担持Pd触媒のそれより1~3桁大きく、これは通常の担持Ni触媒より10倍大きく、既知の最も大きいメタン化活性触媒である担持Ru触媒よりもなお4倍大きいことがわかる。

( 11 )

化合物のスペクトル中に発見されないから、活性種を実験的に決定するある試みを行つた。スペクトル(C)と(D)は第1図の反応温度260°Cにおいて酸素または水素の流れによつてアモルファスPd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub>合金を処理して作製した試料についてのスペクトルである。このアモルファス合金の結晶化温度(285°C)より低い温度である260°Cにおける水素処理はアモルファス構造にはほとんど影響を及ぼさない。スペクトル(C)と(B)が近似していることは、アモルファス合金が水素化反応中に酸化されたことを示している。

またスペクトル(C)を示す予め酸素で処理された合金は第1図の定常高活性よりは約1/2と低いが、通常のNi触媒と比べると3倍以上、また、SiO<sub>2</sub>に担持された通常のPd触媒の約1000倍、TiO<sub>2</sub>に担持されたPd触媒の約100倍という高い活性を示した。このことは、予め酸素で処理された触媒は活性、X線スペクトルともに、第1図で60時間後に到達した触媒と類似していることを示すものである。

( 13 )

本触媒は反応中その表面積が増大するが、しかしアモルファスNi<sub>63</sub>Zr<sub>37</sub>触媒の場合に較べるとほんの僅かであり、Ni<sub>63</sub>Zr<sub>37</sub>触媒では同一反応中に2桁大きい表面積の増大がみられる。これらの実験結果ならびにその考察によれば、いくつかの触媒的活性種が第1図に示す如き遷移反応期間中に触媒表面に形成されたものと考えられる。

第2図はX線回折スペクトルを示す図である。第1図の最初の実験において用いられたスペクトル(B)は標準的アモルファス構造を示すアモルファス合金のスペクトル(A)が反応中に結晶化されたことを示す。しかしスペクトル(B)はPd, ZrおよびPd-Zr 2元合金の何れのスペクトルとも一致していないし、またPd, Zrそれぞれの化合物についての従来報告されているいずれのスペクトルとも一致しない。それ故活性種は、それらと全く異なつていと思われ、またPd, Zrおよび反応ガス間の何らかの反応によつて生成されるものと思われる。

スペクトル(B)は文献に報告されたPdとZrの

( 12 )

以上、アモルファスPd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub>合金は、COの水素化反応条件下あるいはO<sub>2</sub>単独流通条件下で極めて高活性なPd-Zr-O複合酸化物触媒を生成し得ることを示した。複合酸化物の生成する原因は、合金中のZrに対する強いO<sub>2</sub>親和力ならびにCO水素化反応中に吸着されたCOの解離によるものと考えられる。

第3図はPd-Zr系の成分組成比を種々に変えた各種触媒の反応速度を求めた図であり、アモルファス箔を結晶化させた後反応させたもの(●印で示す)の特性は、アモルファス状態を経由させずに初から結晶状態の合金によつて反応させたもの(△印で示す)の特性に近似していることがわかり、またPd-Zr系触媒の成分組成による活性の変化はPd<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>付近において最大の活性を示すことがわかる。以上のことからCO解離活性の強いZrと分子状吸着作用の強いPdの組合せにより反応温度付近において適度なCO解離作用が得られるのではないかと推考される。

次に本発明者らはPd<sub>27</sub>Hf<sub>73</sub>(数字は原子%を

( 14 )

示し、以下も合金の成分組成は同様に原子%で示す) 結晶合金 2.7g を触媒として用いて  $P_{CO} 0.2 \text{ atm}$ ,  $P_{H_2} 0.8 \text{ atm}$  のガス中、 $260^\circ\text{C}$ ,  $SV = 5.5 \times 10^3 \text{ (hr}^{-1}\text{)}$  のもとでメタン生成反応を行なわせた。この際の CO の転化率 (%) と反応時間との関係を第 4 図に示す。同図によれば反応時間 10 時間頃から転化率が急速に上昇し、すなわち活性が増大し、40 時間を経過する頃から転化率は定常状態となることがわかる。なお反応終了後の触媒は  $\text{Pd}-\text{Hf}-\text{O}$  複合酸化物の存在が X 線回折により認められた。

本発明者らは次に  $\text{Ni}_{63}\text{Zr}_{37}$  アモルファス合金 1.3g を触媒として用いて  $\text{CO } 0.17 \text{ atm}$ ,  $\text{H}_2 0.83 \text{ atm}$  のガス中、 $258^\circ\text{C}$ ,  $SV = 1.08 \times 10^5 \text{ (hr}^{-1}\text{)}$  のもとでメタン生成反応を行なわせた。その結果を第 5 図に示す。同図によれば反応開始後直ちに転化率が急上昇し、50 時間前後で転化率はほぼ定常値となつていくことがわかる。なお反応後の触媒の表面積は  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  と増大した。前記反応は  $258^\circ\text{C}$  で行なわせたが、 $300^\circ\text{C}$  で行なわせ

( 15 )

第 8 図に示すような条件で、結晶質  $\text{Pd}_{35}\text{Ti}_{65}$  合金による CO の水素化反応を行つたところ、 $\text{Pd}_{35}\text{Zr}_{65}$ ,  $\text{Pd}_{27}\text{Hf}_{73}$  と同様に、複合酸化物が反応中に生成し、CO 転化率すなわち触媒活性が増大した。

本発明の触媒を製造するに当り、その材料となる合金中の VIII 族元素の含有量の範囲は 5 原子% ~ 95 原子% とする必要がある。この含有量の範囲の下限あるいは上限を外れると本発明の目的とする高活性の CO 水素化反应用触媒を得ることはできない。この理由は第 3 図からも明らかなように、10 原子% 以上の複合化合物を本発明の触媒中に生成含有させることができないことによる。

ところで本発明の触媒は複合化合物を含有することにより高活性を発揮することから、CO の水素化反応以外の一般還元反応はもとより金属酸化物が広く用いられる酸化反应用触媒として有利に使用することができる。

以上詳しく述べたように本発明の触媒は、例えば CO の水素化反应用として従来広く使用されて

( 17 )

ると表面積は  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  とさらに大きく増大した。第 6 図は上記  $258^\circ\text{C}$  で反応を行なわせた後の触媒の X 線回折スペクトルを示す図であり、 $\text{Ni}_2\text{Zr}$  金属間化合物結晶と Ni 結晶が存在すると共に  $\text{Ni}-\text{Zr}-\text{C}$  複合炭化物が存在することが判る。

よつて本発明者らは  $\text{Ni}_{63}\text{Zr}_{37}$  アモルファス合金を  $250^\circ\text{C}$  に CO 中で加熱した後、上記と同様の実験を行なつたところ、CO 転化率は反応開始直後より第 5 図における 50 時間経過後の高い活性とほぼ等しい活性を示した。

第 7 図は、第 1 図で 60 時間後に定常活性に達した触媒を、同じ  $\text{H}_2$ , CO 流通条件で反応温度のみを  $258^\circ\text{C}$  から逐次  $154^\circ\text{C}$  まで低下させて CO の反応率を測定した結果である。同図より計算される反応の活性化エネルギー  $E_a$  は  $100 \text{ KJ/mol}$  と、本反応系においてこれまで報告されているものにはほぼ等しい値を示す。このことは、一旦高活性に達した複合酸化物を含む触媒は、高活性触媒として広い反応温度域で安定に使用可能であることを示すものである。

( 16 )

いる触媒ならびにこの触媒が発揮する活性限度をはるかに越えた著しく大きな活性を有する触媒であるので、現在石油系の原料より脱皮して石炭、天然ガス、バイオマス等多様な炭素源を化学原料として有利に使用するための新しい体系である C/化学において極めて有望な触媒となり得ることが期待される。

#### 4 図面の簡単な説明

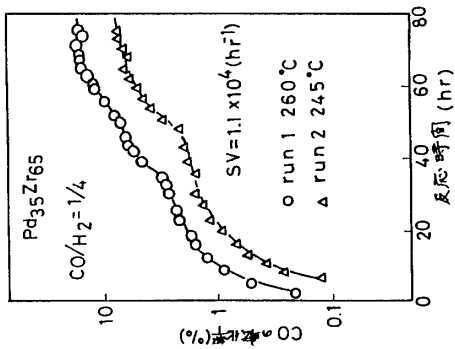
第 1 図は  $\text{Pd}_{35}\text{Zr}_{65}$  アモルファス合金触媒による CO 水素化反応の反応時間と CO の転化率との関係を示す図、第 2 図は  $\text{Pd}_{35}\text{Zr}_{65}$  アモルファス合金 (A), この合金を CO 水素化反応に触媒として用いた後のもの (B), この合金を  $\text{O}_2$  中で  $260^\circ\text{C}$  に 50 時間処理したもの (C), この合金を  $\text{H}_2$  中で  $260^\circ\text{C}$  に 50 時間処理したもの (D) の X 線回折スペクトルを示す図、第 3 図は  $\text{Pd}-\text{Zr}$  系合金を CO 水素化反应用触媒として用いたときの Pd, Zr の含有量と単位面積当りの反応速度  $r \text{ (mol CO/g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{sec)}$  との関係を示す図、第 4 図は  $\text{Pd}_{27}\text{Hf}_{73}$  合金を CO 水素化反应用触媒に用い

( 18 )

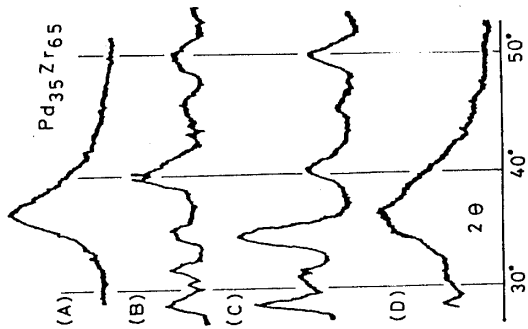
た時の反応時間とCOの転化率との関係を示す図、  
 第5図はPd<sub>35</sub>Ti<sub>65</sub>合金をCO水素化反应用触媒  
 に用いた時の反応時間とCOの転化率との関係を示す図、  
 第6図はNi<sub>63</sub>Zr<sub>37</sub>合金をCOとH<sub>2</sub>中  
 258℃で反応を行かせた後のX線回折スペクトル<sup>5</sup>  
 を示す図、第7図は第1図で定常活性に達した触  
 媒を同じH<sub>2</sub>、CO流通条件で反応温度のみを258  
 ℃から154℃まで低下させたときの反応温度と  
 COの転化率との関係を示す図、第8図はPd<sub>35</sub>Ti<sub>65</sub>  
 結晶合金をCO水素化反应用触媒として用いた時<sup>10</sup>  
 の反応時間とCOの転化率との関係を示す図であ  
 る。

特許出願人 井 上 博 愛  
 同 出 願 人 増 本 健  
 同 出 願 人 小 宮 山 宏  
 代理人弁理士 村 田 政 治

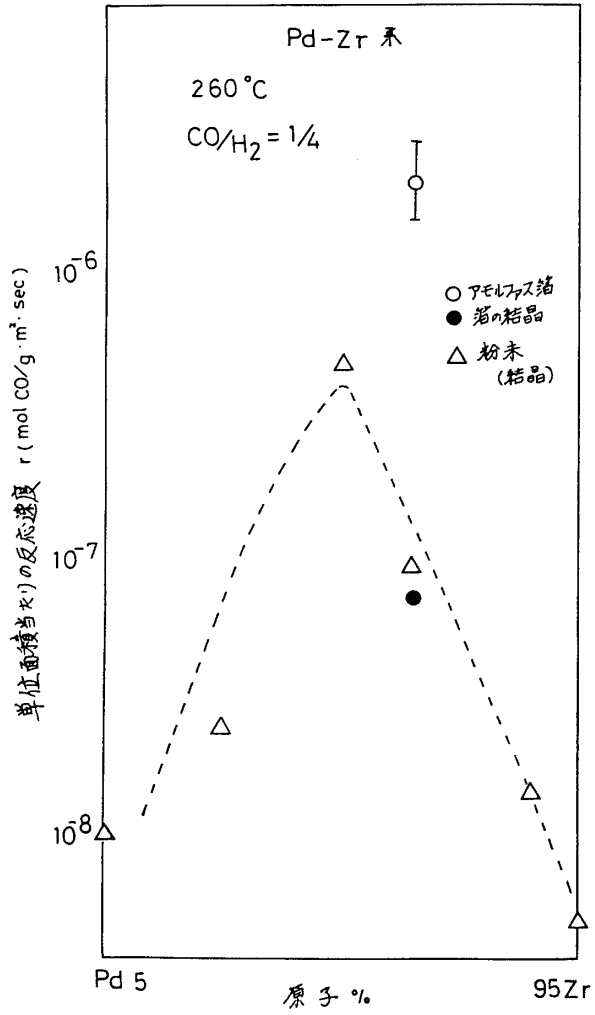
第 1 図



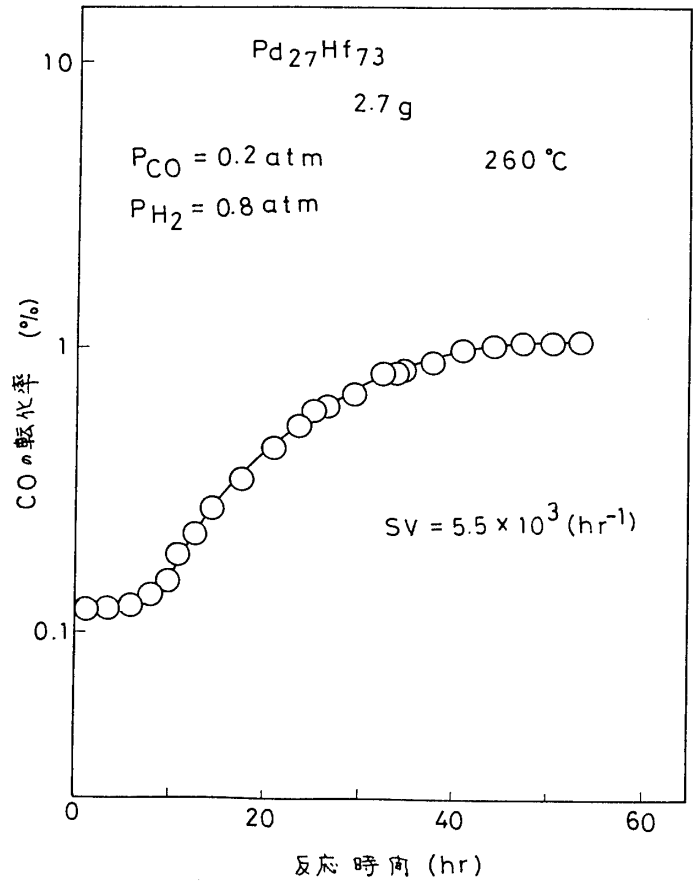
第 2 図



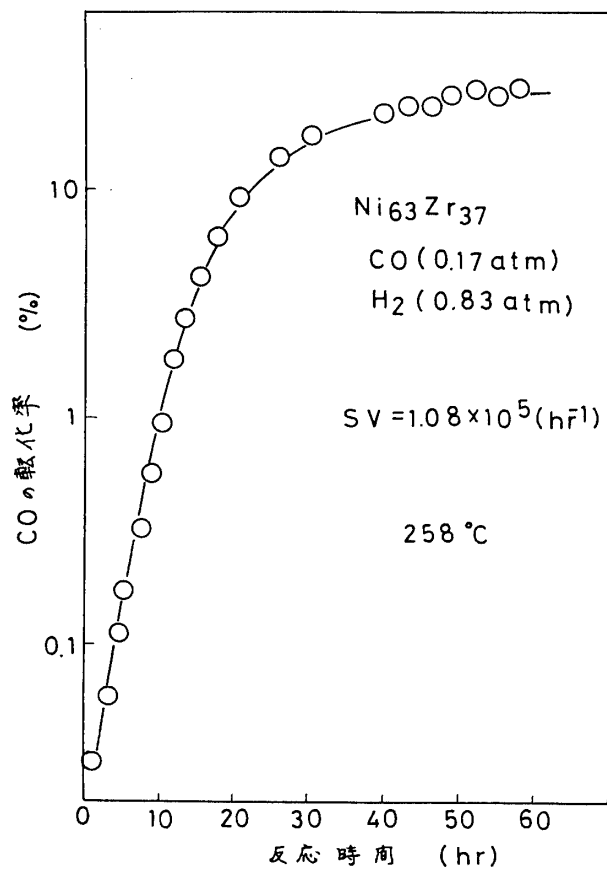
第 3 図



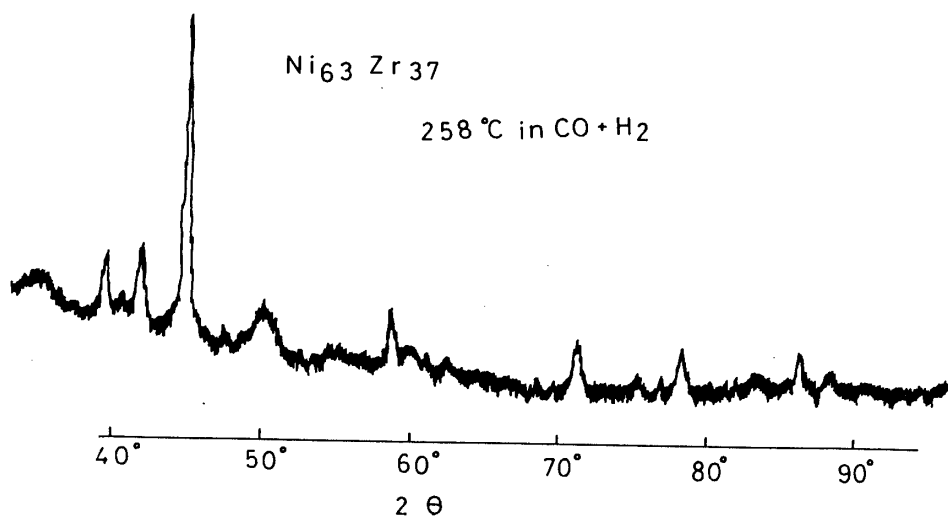
第 4 図



第 5 図

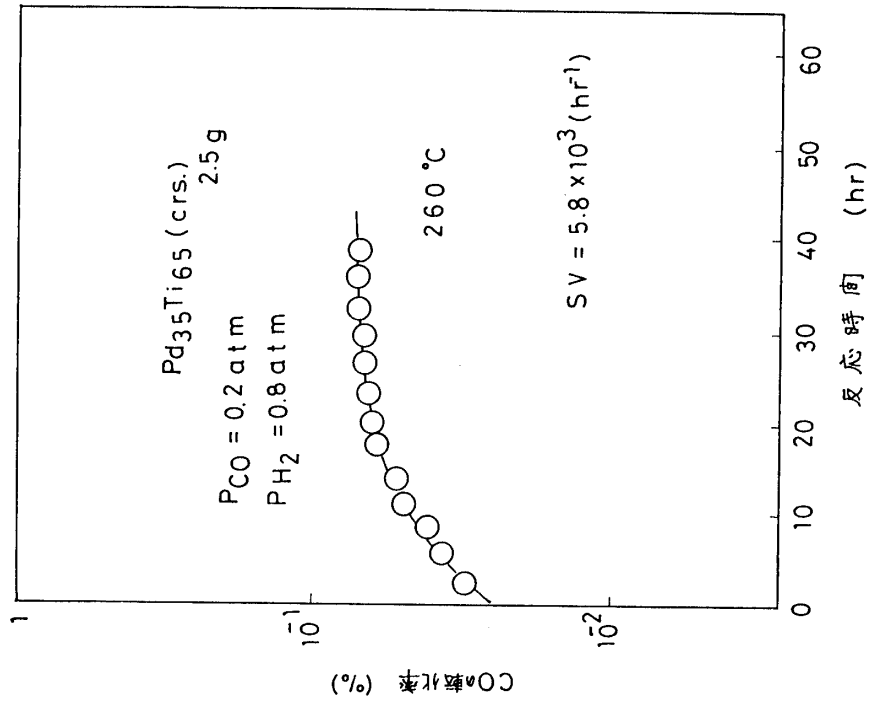


第 6 図

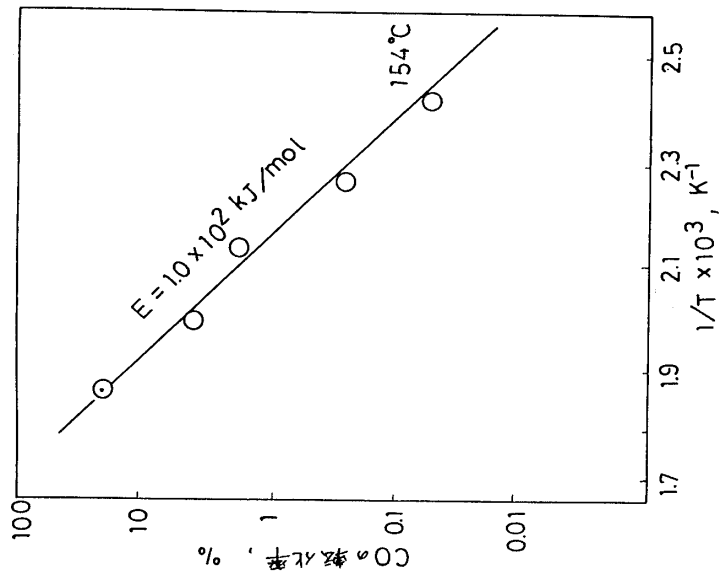




第 8 図



第 7 図



注: T 为反应温度 (K)

## 第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 1/04		8217-4H
27/06		7457-4H
C 10 K 3/02		6561-4H
⑫発明者	増本健	
	仙台市上杉3丁目8-22	
⑫発明者	小宮山宏	
	東京都新宿区新小川町2-10-1210	
⑫発明者	横山明典	
	東京都文京区本郷7丁目3-1 東京大学工学部化学工学科内	
⑫発明者	木村久道	
	仙台市片平2-1-1 東北大学 金属材料研究所内	
⑪出願人	増本健	
	仙台市上杉3丁目8-22	
⑪出願人	小宮山宏	
	東京都新宿区新小川町2-10-1210	