

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-18433

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月27日

B 01 J 23/74

6674-4G

23/76

6674-4G

C 07 C 1/04

8217-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 炭化水素合成用触媒

⑯ 特 願 昭59-138556

⑰ 出 願 昭59(1984)7月4日

⑱ 発 明 者 藤 谷 義 保 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内

⑲ 発 明 者 村 木 秀 昭 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内

⑲ 発 明 者 近 藤 四 郎 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
所

㉑ 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

セピオライトを担体とし、該担体にコバルト、
またはコバルト及びランタンを担持させて成り、
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

〔産業上の利用分野〕

本発明は、一酸化炭素を水素還元してブタン
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。

〔従来の技術〕

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、フィツシャー・トロ
プツシュ合成触媒と言われる、ニッケル、コバル
ト、鉄などをシリカ、アルミナ、珪藻土等の担体
に担持させた触媒が用いられている。

しかしながら、かかる従来触媒においても、未
だ満足すべき活性を有する触媒とは言えない。ま
た、上記従来触媒において担体として珪藻土を用
いた場合、触媒の調製法が難かしく、触媒活性の
再現性が低い。即ち、担体として珪藻土を用いた
触媒の調製法として、沈殿法が用いられており、
これは、触媒成分を硝酸塩、硫酸塩等の状態の水
溶液としておき、この中に珪藻土を投入し、その
後この水溶液を塩基性になし、珪藻土の表面に触
媒成分を沈殿させるものである。しかしながら、
かかる沈殿法による触媒の調製法は、沈殿時の条
件などその調製法が難かしく、触媒活性の再現性
が低い。

また、かかる従来触媒において担体としてシリ
カまたはアルミナを用いた場合、その活性と炭化
水素への選択性を増加させるため、いずれも助触
媒として酸化トリウム (ThO₂) が用いられている。
しかしながら、かかる助触媒に含まれるトリウム
は資源として希少に存在する程度である。さらに、
このトリウムは、核燃料物質であるため、使用に

当つては、「国際規制物質使用許可」または「核燃料物質使用許可」が必要であり、その使用量は、極力最少に抑えなければならない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、トリウムを使用することなく、活性に優れ、かつ調製が容易な炭化水素合成用触媒を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、セピオライトを担体とし、該担体にコバルト、またはコバルト及びランタンを担持させて成り、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である。

セピオライトは、多孔性のマグネシウムの含水イノケイ酸塩鉱物であり、天然には二次成鉱物としてジャ紋岩中に産出し、また、その合成物もマグネシウム塩とケイ酸化合物とから合成することができる。本発明において、上記セピオライトは、天然物、合成物いずれも使用することができる。担体の形状としては、粒状体、板状体、ペレット

つては、通常の触媒成分の担持の場合と同様に行ない、例えば、硝酸コバルト、硝酸ランタン、塩化コバルト、塩化ランタン、硫酸コバルト、硫酸ランタン等の触媒成分の金属塩の水溶液中に、上記セピオライトを浸漬し、乾燥、焼成する。上記焼成により金属塩は、それぞれ相当する触媒成分となる。この担持する触媒成分はコバルト、またはコバルトとランタンとから成るが、ランタンは多くの場合酸化ランタンの状態にある。なお、コバルト及びランタンの両者を担持させる場合、例えば上記の触媒成分の金属塩の水溶液中に担体を浸漬する方法において、それぞれ2種類の水溶液を使用してもよいし、両者の金属塩の混合物を含む水溶液を使用して同時に担持させても差し支えない。

また、担持に当つては、担体に対する触媒成分の担持量は、コバルトのみを担持する場合、該コバルトが1ないし20重量%、更にランタンを担持する場合、該ランタンが0.05ないし6重量%とするのが望ましい。担持量が上記範囲より少な

い場合、十分な触媒活性が得られず、他方、上記範囲より多い場合、担持量に見合²だけの触媒活性は得られず、しかもコストも高くなる。コバルト及びランタンの両者を担持する場合には、コバルトに対するランタンの比率は5ないし30重量%とすることが望ましい。しかして、上記比率が5重量%よりも少ない場合はランタンを担持することによる触媒活性の向上が得られないおそれがある。また、上記比率が30重量%よりも大きい場合はC₂以上の選択率が悪く、C₂以上の炭化水素を高効率で生成させることが困難となる。

上記セピオライトの担体に触媒成分たるコバルト(Co)、ランタン(La)を担持させるに当

り、十分な触媒活性が得られず、他方、上記範囲より多い場合、担持量に見合²だけの触媒活性は得られず、しかもコストも高くなる。コバルト及びランタンの両者を担持する場合には、コバルトに対するランタンの比率は5ないし30重量%とすることが望ましい。しかして、上記比率が5重量%よりも少ない場合はランタンを担持することによる触媒活性の向上が得られないおそれがある。また、上記比率が30重量%よりも大きい場合はC₂以上の選択率が悪く、C₂以上の炭化水素を高効率で生成させることが困難となる。

本発明にかかる触媒は、粒状体、ペレット状体、ハニカム状体等その形状、構造を問わない。また、該触媒は、前記従来触媒の場合と同様に、反応温度100~300℃、反応圧力1~20気圧、空間速度200~2000 hr⁻¹において使用することが望ましい。

〔発明の効果〕

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、ブタン等C₁

以上の炭化水素を収率良く生成させることができ、特にC₁。以上の液状の炭化水素をより収率良く生成させることができる。また、かかる効果は、トリウムを用いた触媒の場合よりも優れている。また、トリウムを使用しないため前記法規制も受けず、安価な触媒が提供できる。

また、本発明にかかる触媒は、担体としてセピオライトを用いているので、上記セピオライトに触媒成分を含浸させるのみで触媒を調製することができ、触媒の調製法が安易であると共に、触媒活性（転化率、選択率）の再現性にも優れている。

また、触媒成分としてコバルト及びランタンを担持させた触媒は、コバルトのみを担持させた触媒よりも更にC₁の転化率、C₁以上の選択率に優れた活性を有している（実施例参照）。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例 1.

本発明にかかるセピオライトを担体とし、C₁を担持させてなるC₁触媒を調製した。即ち、

液をろ過し、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℃で20時間乾燥し、直径2~3mmφのペレット状体に成形しC₁6.7%を珪藻土に担持させた触媒を調製した。

次いで、上記2種類の触媒について、その触媒活性の評価を行なった。触媒活性の評価は、内径18mmφのステンレス製反応管に上記の触媒20mlを充填し、350℃で1時間水素還元し、その後、反応温度220℃、反応圧力5kg/cm²(ゲージ)、接触時間68.1hr・g/C₁モルで水素(H₂)/一酸化炭素(CO)モル比3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。ここに一酸化炭素の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、この転化し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C₁、C₂、C₃、C₄、C₅等について、ガスクロマトグラムにより、CO、CO₂の量と共に測定した。上

硝酸コバルト4.2%(重量比以下同じ)、水58%からなる水溶液に、上記ペレット状のセピオライト担体を15分間浸漬し、母液を十分に除き、110℃で10時間乾燥し、その後400℃で3時間焼成した。これにより、C₁4%を担持してなる本発明にかかる直径2~3mmφのペレット状の触媒(第1表に示す触媒No.1)を調製した。

なお、上記セピオライト担体は、細孔容積0.487cc/g、比表面積100m²/g、平均細孔半径0.01μであつた(水銀圧入法による測定)。

また、比較のため、珪藻土を担体とする触媒(触媒No.81)を次の様にして、調製した。即ち、まず、水500ccに、硝酸コバルト200gを加え溶解煮沸させた。また、担体としての粉末状の珪藻土60gを水200ccに加え、煮沸し、次いでこれに上記の硝酸コバルトを含む煮沸液を加えた。次に、水500ccに炭酸カリウム150gを溶かした液を、激しくかくはんした上記の硝酸コバルト、珪藻土等を含む液に除々に加えた。約10分間かくはんしながら煮沸した後、この溶

記C₁はメタン、C₂はエタン、エチレン、C₃はプロパン、プロピレン、C₄はブタン、ブチレン、C₅はペンタン等を意味する。なお、C₅以上の炭化水素は、一括して測定した。

これらの測定結果を第1表に示す。同表には、上記C₁~C₅及びC₅以上の炭化水素についての生成割合(選択率%)を示した。

第1表より知られるごとく、本発明にかかる触媒のCOの転化率は、比較触媒の場合よりもその値が大きいことが分る。また、本発明にかかる触媒は、比較触媒に比して、C₅以上の選択率が高く、優れた活性を有していることが分る。

第1表

触 媒 No.		1	81
担 体		セピオライト	珪 藻 土
担持組成(重量%)		C ₁ 4	C ₁ 6.7
CO転化率(%)		3.5	1.6
選 択 率 (重量%)	C ₁	26.0	28.5
	C ₂	5.1	4.8
	C ₃	11.3	9.0
	C ₄	8.2	17.6
	C ₅ 以上	49.4	40.1
		本発明	比較例

実施例 2.

担体としてセピオライトを用いて、本発明にかかるCo-La触媒を調製し、触媒活性を測定した。

即ち、硝酸コバルト水溶液、硝酸ランタン水溶液を用いてCo 4%及びLa 1%を担持した以外は、実施例1と同様なセピオライト担体、条件で、本発明にかかるペレット状の触媒(第2表の触媒No 2)を調製した。

また、比較のため、珪藻土を担体とし、硝酸コバルトと硝酸ランタンの混合溶液を用いて、実施例1の比較触媒と同様にしてCo 6.7%及びLa 1.2%を担持させた比較触媒(触媒No 82)を調製した。

次いで、上記した触媒について、実施例1と同様な方法で触媒の活性を評価した。測定の結果を第2表に示す。

第2表より知られるごとく、本発明にかかる触媒は、比較触媒よりもCO転化率において、優れていることが分る。また、選択率についても本発

明の触媒は、比較触媒よりも、C₁以上の選択率が高いという優れた活性を有していることが分る。

第2表

触 媒 No		2	82
担 体		セピオライト	珪藻土
担 持 組 成 (重量%)	Co	4	6.7
	La	1	1.2
CO転化率(%)		4.0	2.0
選 択 率 (重量%)	C ₁	8.6	2.2.7
	C ₂	2.1	3.3
	C ₃	6.0	6.5
	C ₄	9.3	11.9
	C ₅ 以上	74.0	55.6
		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 泰

(外2名)

