

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-111140

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 J 23/76  
C 07 C 1/04  
9/00

識別記号

庁内整理番号

7059-4G  
8217-4H  
8217-4H

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 炭化水素合成用触媒

⑰ 特 願 昭59-234697

⑱ 出 願 昭59(1984)11月6日

⑲ 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

⑳ 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

㉑ 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

㉒ 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

㉓ 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

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、フィッシャー・トロプッ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ず、例えば、炭化水素合成処理中に該触媒表面上にカーボンが析出してしまい、触媒活性が低下してしまう。

特に炭素数が5以上の液状炭化水素は石油系燃料として有用なものであり、この液状炭化水素を合成するために使用する活性の高い触媒は開発されていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、上記従来技術の欠点を解消し、活性に優れた炭化水素合成用触媒を提供するものである。

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

## 〔問題を解決するための手段〕

本発明は、コバルトと酸化セリウムとから成る、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。

本発明において、触媒成分であるコバルト及び酸化セリウムは、珪藻土、 $\alpha$ -アルミナ ( $Al_2O_3$ )、アルミナ・マグネシアスピネル ( $MgAl_2O_4$ )、セピオライト等の通常の多孔質担体に担持してもよく、あるいは酸化セリウムを多孔質担体とし、該多孔質担体にコバルトを担持してもよい。

担体の形状としては、粒状体、板状体、ペレット状体、ハニカム状体等が挙げられ、特に制限はない。また、上記担体は、多孔質体とし、該多孔質体の平均細孔直径は、 $50 \text{ \AA} \sim 2 \mu$  の範囲内が好ましい。かかる平均細孔直径の範囲を外れた場合には炭化水素合成用触媒として優れた活性を発揮することが困難である。なお、上記多孔質担体は、その原料粉末を所望の形状に成形し、これを加熱して多孔質焼結体となすこと等により作製する。

持量は該多孔質担体に対してコバルトが3～15重量%、酸化セリウムがセリウムに換算して0.5～15重量%の範囲内が望ましい。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、担持量に見合うだけの触媒活性は得られず、しかもコストも高くなる。なお、酸化セリウム(セリウムに換算する)に対するコバルトの重量比は0.5～1.0の範囲内が望ましい。しかして、上記重量比が上記範囲外の場合には、 $C_5$ (炭素数が5の炭化水素)以上の選択率が悪く、 $C_5$ 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。他方、酸化セリウムを担体として該担体にコバルトを担持させる場合、コバルトの担持量は酸化セリウム担体に対して1～2.5重量%の範囲内が望ましい。該担持量が1重量%未満では十分な活性が得られず、2.5重量%を越える場合には担持量に見合うだけの活性は得られない。

本発明において、アルミナ・マグネシアスピネル、アルミナあるいは酸化セリウム等の多孔質担

上記多孔質担体に触媒成分たるコバルト、酸化セリウムを担持させるに当っては、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、硝酸セリウム、塩化コバルト、塩化セリウム、硫酸コバルト、硫酸セリウム等のコバルト、セリウムの金属塩の水溶液中に、上記多孔質担体を浸漬し、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。この触媒成分のうちコバルトはそのままコバルトで担持されるが、セリウムは酸化セリウムの状態で担持される。なお、コバルト及び酸化セリウムの両者を担持させる場合、例えば上記コバルト、セリウム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、酸化セリウムを担体とする場合にも、上記と同様な方法で酸化セリウム担体にコバルトを担持する。

また、この担持に当って、通常多孔質担体にコバルト及び酸化セリウムを担持させる場合、担

体は、その原料粉末を所望の形状に成形し、これを加熱して多孔質焼結体となすこと等により作製する。

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、前記従来触媒と同様に、反応温度 $100 \sim 300^\circ C$ 、反応圧力 $1 \sim 20$ 気圧、空間速度 $200 \sim 2000 \text{ hr}^{-1}$ 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 $C_4$ 以上の炭化水素を収率良く生成させることができ、特に $C_5$ 以上の液状の炭化水素をより収率よく生成させることができる。

また、本発明にかかる触媒は、担体として通常多孔質担体を使用できる他、触媒成分のひとつである酸化セリウム自体を使用することができる。更に、上記担体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、触媒の調製法が容易で

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、本発明の触媒は炭化水素合成処理中に、表面上にほとんどカーボンが析出せず、触媒活性が低下しにくい。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例 1.

酸化セリウム自体を担体とし、該担体にコバルトを担持させてなる触媒を調製した。

即ち、まず上記酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )担体は硝酸セリウムを空气中 $600^\circ\text{C}$ で3時間焼成し、酸化セリウムとした後、直径 $3\text{mm}$ のペレット状に成形し、調製した(該担体の細孔容積、平均細孔直径、表面積を第1表の担体 $\text{No.}1$ に示す。)

次に所定濃度の硝酸コバルト水溶液に上記 $\text{CeO}_2$ 担体を30分間浸漬した。そして、母液を十分に除き、 $110^\circ\text{C}$ で10時間乾燥し、その後 $400^\circ\text{C}$ で3時間焼成した。これにより、コバルト( $\text{Co}$ )を担持してなる本発明にかかる直径 $3\text{mm}$ のペレット状の触媒(第2表に示す触媒 $\text{No.}1\sim 7$ )を調

子中の炭素量で示される $\text{C}_s$ 以上について、ガスクロマトグラムにより、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ の量と共に測定した。上記 $\text{C}_s$ はペンタン等を意味する。

これらの測定結果を第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の $\text{CO}$ の転化率及び $\text{C}_s$ 以上の生成量は、比較触媒の場合よりもそれらの値が大きく、本発明にかかる触媒は、比較触媒に比して、優れた活性を有していることが分る。

第 1 表

担体 $\text{No.}$	材質	細孔容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	平均細孔 ( $\text{\AA}$ )	表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
1	$\text{CeO}_2$	0.8	200	60
$\text{S}_1$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.51	120	165
$\text{S}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.52	1000	11
$\text{S}_3$	$\text{SiO}_2$	1.2	50	300

以下余白

製した。

また、比較のため、 $\gamma$ -アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、 $\alpha$ -アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリカ( $\text{SiO}_2$ )を担体とし、該担体に上記と同様にして、コバルトを担持させて、直径 $2\sim 3\text{mm}$ のペレット状の比較触媒(第2表の触媒 $\text{No.}A_1\sim A_3$ )を調製した。なお、上記担体の細孔容積、平均細孔直径、表面積を第1表の担体 $\text{No.}S_1\sim S_3$ に示す。

次いで、上記の触媒について、その触媒活性の評価を行なった。触媒活性の評価は、内径 $1.8\text{mm}$ のステンレス製反応管に上記の触媒 $20\text{ml}$ を充填し、 $350^\circ\text{C}$ で1時間水素還元し、その後、反応温度 $220^\circ\text{C}$ 、反応圧力 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ (ゲージ)、接触時間 $6\text{hr}\cdot\text{g}/\text{CO}$ モルで水素( $\text{H}_2$ )/一酸化炭素( $\text{CO}$ )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

第 2 表

触 媒 $\text{No.}$	1	2	3	4	5	6	7	$A_1$	$A_2$	$A_3$
担 体 $\text{No.}$	1	1	1	1	1	1	1	$S_1$	$S_2$	$S_3$
$\text{Co}$ 担持量 (重量%)	2	4	6	8	10	15	20	4	4	4
$\text{CO}$ 転化率 (%)	72	75	81	80	74	70	71	21	5	30
$\text{C}_s$ 以上の生成量 ( $\text{g}/\text{hr}\cdot\text{kg}\cdot\text{cat}$ )	37	35	32	33	40	36	34	17	4	23
	本 発 明							比 較 例		

実施例 2.

アルミナ・マグネシアスピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )を担体とし、該担体にコバルト及び酸化セリウムを担持した触媒を調製した。

即ち、まず上記スピネル担体は、アルミナ55モル%及びマグネシア45モル%を混合し、約 $1350^\circ\text{C}$ で焼結したものである。この担体は細孔容積 $0.41\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均細孔直径 $2900\text{\AA}$ 、表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、直径 $2\sim 3\text{mm}$ のペレット状であり、その組織はスピネル構造を有しているもの

であった。

次に、所定濃度の硝酸セリウムと硝酸コバルトの水溶液を用い、実施例1と同様な条件で上記スピネル担体に酸化セリウムとコバルトとを担持して、本発明にかかる触媒(第3表の触媒No.8~14)を調製した(なお、第3表の酸化セリウムの担持量はセリウム(Ce)に換算してある。)

また、比較のため、上記スピネル担体にコバルトのみを担持した触媒(第3表の触媒No.A.)も調製した。

上記した触媒について、反応圧力を10 kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ)とした以外は実施例1と同様の条件にて、触媒活性の測定を行なった。測定の結果を第3表に示す。

第3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転化率が優れており、C<sub>8</sub>以上の炭化水素を多く生成し、優れた触媒であることが分る。

第 3 表

触 媒 No.		8	9	10	11	12	13	14	A.
担持量 (重量%)	Ce	0.8	3.2	6.4	12.8	12.8	12.8	12.8	—
	Co	4	4	4	4	6	8	12	4
CO 転化率 (%)		39	44	45	44	45	47	46	31
C <sub>8</sub> 以上の生成量 (g/hr kg. cat)		68	75	73	81	76	78	78	56
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 榮



(外2名)