

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—55433

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 1/04  
29/15  
// B 01 J 23/84

識別記号 庁内整理番号  
7375—4H  
6742—4H  
6674—4G

⑭ 公開 昭和58年(1983)4月1日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 3 頁)

⑮ 一酸化炭素の変換方法

⑯ 特 願 昭56—153475  
⑰ 出 願 昭56(1981)9月28日  
⑱ 発 明 者 荻野義定  
          仙台市川内無番地川内住宅第一  
          地区 4—105  
⑲ 発 明 者 小沢泉太郎  
          仙台市米ヶ袋 2 丁目 1 の 6  
⑳ 発 明 者 小宮山政晴  
          仙台市川内山屋敷39—1 つまじ

          庄103号  
㉑ 発 明 者 角田隆  
          仙台市土樋一丁目 4—5 道交會  
          館内  
㉒ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社  
          東京都千代田区丸の内 2 丁目 5  
          番 2 号  
㉓ 出 願 人 荻野義定  
          仙台市川内無番地川内住宅第一  
          地区 4—105

明 細 書

1. 発明の名称

一酸化炭素の変換方法

2. 特許請求の範囲

レニウムを鉄系担体に担持させた触媒の存在  
下で、一酸化炭素と水素から低級炭化水素およ  
び／または低級アルコールを得ることを特徴と  
する一酸化炭素の変換方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は一酸化炭素の変換方法に関し、さら  
に詳細には一酸化炭素と水素から低級炭化水素  
および／または低級アルコールを製造する方法  
に関する。

一酸化炭素と水素から炭化水素を製造する方  
法には、フィッシャー・トロプツシュ法をはじ  
め、いくつかの方法が提案されている〔たとえ  
ば、「触媒反応(1)水素化 触媒工学講座 6」第  
121～182頁、地人書館(1965)〕が、  
生成する炭化水素の炭素数の分布が広く、かつ

副反応による二酸化炭素の生成量が多いなどの  
問題を有する。

また、一酸化炭素と水素からアルコールを製  
造する方法には、まずメタノール合成がある。  
現在工業的に製造するための方法、たとえば、  
特公昭51—44715号などによれば、メタ  
ノールは選択的に製造され、化学用原料として  
は有用なものが得られている。しかしながらメ  
タノールを燃料用などのエネルギー源として使  
用するには、炭素数2以上のアルコールが含有  
されていることが好ましく、このような目的に  
合うメタノールの合成法は工業的に確立される  
に至つてはいない。近時、たとえば特公昭55  
—27891号などのロジウム系触媒を使用す  
るアルコールの製法が開示されているが、触媒  
の調製あるいは回収における繁雑さなどから、  
実用化されるに至つていない。

本発明者らは、これらの従来法における問題  
点を解決すべく鋭意研究を行なつた結果、本発  
明に到達した。

すなわち、本発明は、レニウムを鉄系担体に担持させた触媒の存在下で、一酸化炭素と水素から低級炭化水素および／または低級アルコールを得ることを特徴とする一酸化炭素の変換方法である。

本発明で使用される触媒は、触媒成分としてレニウムを含有していればよく、このレニウムは鉄系担体に担持されて使用される。

触媒成分として使用されるレニウム源には特に制限はないが、通常は金属レニウム、酸化レニウム、三塩化レニウム、五塩化レニウムおよび過レニウム酸アンモニウムなどが好適に使用される。過レニウム酸アンモニウムが特に好ましい。

担体は鉄系の物質であればよく、特に制限はないが、酸化鉄が好適に使用される。この酸化鉄としては、通常は、市販の水酸化鉄を窒素気流中で焼成したものが使用されるが他の鉄系化合物を原料にしてもよい。

担持法は常法でよく、含浸法および沈でん法

通常はつぎの如くである。すなわち、反応系に供給される一酸化炭素と水素との比には特に制限はないが、実用上、一酸化炭素1モルに対して水素0.5モル以上とすることが好ましく、1~5モルとすることが特に好ましい。

反応の圧力は特に制限はないが、実用上常圧から300気圧の範囲が好ましく、10~150気圧の範囲が特に好ましい。

反応温度は通常180℃以上、好ましくは200~350℃である。

触媒との接触時間は反応温度などにより異なり、適宜選択できるが、1000~5000hr<sup>-1</sup>程度が好適である。

なお、本発明において一酸化炭素の変換反応は連続法または回分法で行なうことができる。

このようにして一酸化炭素は低級炭化水素および／または低級アルコールに変換される。この低級炭化水素は主としてC<sub>1</sub>~<sub>4</sub>の脂肪族炭化水素であり、特にメタンが多い。また、低級アルコールは主としてC<sub>1</sub>~<sub>4</sub>の脂肪族アルコール

などの湿式法、混合法などの乾式法およびイオン交換法などがそれぞれ採用される。これらのうち、含浸法が実用上最も好ましい。

担体に担持させる触媒の量には特に制限はないが、担体に対し酸化レニウム(Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)として通常0.5wt%以上、好ましくは1~20wt%である。

たとえば、担体にレニウムをRe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>として10wt%担持させた触媒を得るには、これに相当する量の過レニウム酸アンモニウム水溶液に前記の担体を浸漬して、担持させることができる。

このようにして得られた触媒は反応に先立つて、乾燥し、還元焼成して使用することが好ましい。乾燥条件は通常の条件でよく、80~150℃で好ましくは90~110℃で10~24時間好ましくは12~18時間である。また還元焼成の条件は通常の条件でよく、200~300℃で好ましくは250~300℃で、1~5時間好ましくは2~4時間である。

一酸化炭素変換反応の反応条件は常法でよく、

でありメタノールおよびエタノールが特に多い。

本発明では、調製および回収が容易な触媒を使用し、エネルギー源として好適な低級アルコールおよび／または低級炭化水素が容易に得られる。

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例

##### 触媒の調製：

市販水酸化第二鉄を窒素気流中で450℃で2時間焼成して酸化第二鉄を得、これを担体として使用した。過レニウム酸アンモニウム(純度99.9%)の1.56wt%水溶液101ccを前記の酸化第二鉄13gに含浸させ、これを100℃で14時間乾燥したのち、このうちの3gをCO/H<sub>2</sub>=1/2の還元ガスを8V1000hr<sup>-1</sup>で流しつゝ300℃で3時間焼成還元して「触媒C-2」を得た。

また、この「触媒C-2」を、N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=9/1の

混合ガスを8V3000 hr<sup>-1</sup>で流しつゝ250℃で10時間加熱して「触媒C-4」を得た。

一酸化炭素変換反応：

前記の「触媒C-2」および「触媒C-4」をそれぞれ固定床式で使用して一酸化炭素の変換反応を連続法で行なった。

一酸化炭素変換反応の反応条件は次の如くであつた。

反応温度 250℃  
 原料ガスのH<sub>2</sub>/COのモル比 2/1  
 圧力 20 気(絶対)  
 原料ガスの空間速度(BV) 2500 hr<sup>-1</sup>

反応開始から約10時間経過後の結果を第1表に示す。なお、結果は反応器出口ガスのガスクロマトグラフィによる分析値から求めた。

第 1 表

触媒の種類	選 択 性 (炭素基準で)					
	COの炭化水素 及びアルコール への選択率 (モル%)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -炭 化水素	C <sub>3</sub> -炭 化水素	C <sub>4</sub> 以上 炭化水素	CH <sub>3</sub> OH C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH C <sub>3</sub> 以上 アルコール
C-2	36.9	23.9	17.2	21.8	29.8	2.1 3.4 11.8
C-4	6.2	29.5	14.8	13.8	18.6	10.6 10.3 2.4