

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3407031号
(P3407031)

(45)発行日 平成15年5月19日(2003.5.19)

(24)登録日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
B 0 1 J 29/035		B 0 1 J 29/035 M
35/10	3 0 1	35/10 3 0 1 G
C 1 0 G 2/00		C 1 0 G 2/00
C 1 0 L 1/02		C 1 0 L 1/02
1/06		1/06

請求項の数7(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-64874(P2000-64874)	(73)特許権者	391012394 東北大学長 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
(22)出願日	平成12年3月9日(2000.3.9)	(72)発明者	大塚 康夫 宮城県仙台市若林区中倉1-18-1
(65)公開番号	特開2001-246256(P2001-246256A)	(72)発明者	山田 宗慶 宮城県仙台市太白区八木山弥生町18-15
(43)公開日	平成13年9月11日(2001.9.11)	(72)発明者	王 野 宮城県仙台市太白区八木山緑町16-14-12
審査請求日	平成12年3月9日(2000.3.9)	(74)代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)
特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年9月10日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第77秋季年会 (1999)・化学関係学協会連合協議会研究発表会・連合 討論会 合同大会講演予稿集」に発表		審査官	関 美祝
		(56)参考文献	特開 昭60-23330 (J P, A) 特開 平3-178339 (J P, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 一酸化炭素の水素化反応触媒および水素化生成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面活性剤をテンプレートとして用いて合成され、シリカ単独、またはシリカとアルミニウムの混合物もしくはシリカとガリウムの混合物からなり、全細孔の90%以上が直径1~50nmの微細孔を有する多孔体に、コバルトもしくは鉄、またはルテニウム、ロジウムまたは白金から選ばれる貴金属からなる遷移金属を担持したことを特徴とする一酸化炭素の水素化反応触媒。

【請求項2】 前記多孔体は、直径1~10nmの微細孔が全細孔の90%以上を占めることを特徴とする請求項1記載の一酸化炭素の水素化反応触媒。

【請求項3】 前記コバルトまたは鉄は、前記多孔体に5~40重量%の範囲で担持されることを特徴とする請求項1記載の一酸化炭素の水素化反応触媒。

【請求項4】 前記貴金属は、前記多孔体に1~15重量%の範囲で担持されることを特徴とする請求項1記載の一酸化炭素の水素化反応触媒。

【請求項5】 前記多孔体への前記遷移金属の担持は、界面活性剤をテンプレートとして用いて合成された前記多孔体をコバルトもしくは鉄、またはルテニウム、ロジウムまたは白金から選ばれる貴金属からなる遷移金属の化合物の水溶液に添加、混合して遷移金属イオンとテンプレートイオンとを交換し、乾燥した後、焼成して前記テンプレートを燃焼、除去することによりなされることを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載の一酸化炭素の水素化反応触媒。

【請求項6】 界面活性剤をテンプレートとして用いて合成され、シリカ単独、またはシリカとアルミニウムの混合物もしくはシリカとガリウムの混合物からなり、全

細孔の90%以上が直径1~50nmの微細孔を有する多孔体にコバルトもしくは鉄、またはルテニウム、ロジウムまたは白金から選ばれる貴金属からなる遷移金属を担持した触媒の存在下、一酸化炭素と水素を含む混合ガスを200~400の温度、0.1~10MPaの圧力の下にて反応させることを特徴とする水素化生成物の製造方法。

【請求項7】水素化生成物は、ガソリン燃料油およびディーゼル燃料油を含むことを特徴とする請求項7記載の水素化生成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一酸化炭素の水素化反応触媒および主にガソリン燃料油およびディーゼル燃料油を含む水素化生成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一酸化炭素と水素の混合ガス（合成ガス）から製造される燃料油は、石油から精製される燃料油のような硫酸化物の原因になる硫黄や、すすの発生源で発ガン性を示す芳香族炭化水素（アロマ）を全く含まないため、石油系燃料に代わる環境低負荷型高品位燃料として注目されている。

【0003】従来よりシリカ、アルミナの単体にコバルトやルテニウムを担持させた触媒の存在下で前記合成ガスを所定の温度、圧力の下で反応させて前記燃料油成分を含む水素化生成物を製造することが行われている。しかしながら、これらの方法では目的とする成分（例えばガソリン燃料油成分またはディーゼル燃料油成分）を他の成分（メタン等）に比べて高い選択率で製造するという点で必ずしも十分満足するものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水素と一酸化炭素の混合ガスから目的とする成分（例えばガソリン燃料油成分またはディーゼル燃料油成分）を高い選択率で含む水素化生成物を製造するのに適した一酸化炭素の水素化反応触媒を提供するものである。

【0005】本発明は、水素と一酸化炭素の混合ガスから目的とする成分（例えばガソリン燃料油成分またはディーゼル燃料油成分）が高い選択率で含む水素化生成物を製造することが可能な方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る一酸化炭素の水素化反応触媒は、界面活性剤をテンプレートとして用いて合成され、シリカ単独、またはシリカとアルミニウムの混合物もしくはシリカとガリウムの混合物からなり、全細孔の90%以上が直径1~50nmの微細孔を有する多孔体に、コバルトもしくは鉄、またはルテニウム、ロジウムまたは白金から選ばれる貴金属からなる遷移金属を担持したことを特徴とするものである。

【0007】本発明に係る水素化生成物の製造方法は、

界面活性剤をテンプレートとして用いて合成され、シリカ単独、またはシリカとアルミニウムの混合物もしくはシリカとガリウムの混合物からなり、全細孔の90%以上が直径1~50nmの微細孔を有する多孔体にコバルトもしくは鉄、またはルテニウム、ロジウムまたは白金から選ばれる貴金属からなる遷移金属を担持した触媒の存在下、一酸化炭素と水素を含む混合ガスを200~400の温度、0.1~10MPaの圧力の下にて反応させることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明に係る一酸化炭素の水素化反応触媒は、全細孔の90%以上が直径1~50nmの微細孔を有する多孔体に遷移金属または貴金属を担持した構成を有する。

【0010】前記多孔体は、例えば純粋なシリカ、またはこの純粋なシリカをベースとし、アルミニウムやガリウムのような金属を導入したものからなる。

【0011】ここで、『細孔直径』とは細孔直径の分布を測定し、そのピークトップを細孔直径とした。

【0012】前記多孔体の微細孔の寸法および微細孔分布を前記範囲に規定することにより遷移金属を微細な状態で、かつ均一に分散した状態で担持することが可能になる。前記多孔体は、直径1~10nmの微細孔が全細孔の90%以上を占めることがより好ましい。このようなシリカ多孔体は、例えばモービル社が開発したMCM-41、東京大学および豊田中央研究所が開発したFSM-16またはスタンホード大学が開発したSBA-15が知られている。MCM-41は、シリカ源および界面活性剤（テンプレート；鋳型）としてそれぞれケイ酸ナトリウムおよびヘキサデシルトリメチルアンモニウムを用い、これらを加圧反応器（オートクレーブ）中、120にて水熱合成することにより製造される。

【0013】前記遷移金属としては、例えばコバルト、ニッケル、鉄、銅、クロム、マンガン、ジルコニア、モリブデン、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、銀、ルテニウム、ロジウム、金、白金等を用いることができる。特に、コバルト、鉄、ルテニウム、ロジウム、白金が好ましい。

【0014】前記遷移金属は、コバルトまたは鉄である場合、前記多孔体に5~40重量%の範囲で担持され、ルテニウム、ロジウムまたは白金から選ばれる貴金属である場合、前記多孔体に1~15重量%の範囲で担持されることが好ましい。前記遷移金属の担持量が前記範囲の下限值未満にすると、後述する水素と一酸化炭素の混合ガスの反応時における一酸化炭素の転化率が低下する虞がある。一方、前記遷移金属の担持量が前記範囲の上限値を超えてもそれに見合った一酸化炭素の転化率の向上が期待できない。

【0015】前述した一酸化炭素の水素化反応触媒は、

例えば次のようなIMP法またはTIE法により製造される。

【0016】(IMP法)まず、例えばモービル社が開発したMCM-41のような多孔体を空気焼成して残留する界面活性剤(テンプレート)を500~600の温度で燃焼、除去する。つづいて、焼成した多孔体を遷移金属化合物の水溶液に浸漬してその水溶液を前記多孔体に含浸する。その後乾燥し、再度、500~600の温度で焼成して目的とする触媒を製造する。

【0017】(TIE法)まず、例えばモービル社が開発したMCM-41のような多孔体を遷移金属化合物の水溶液に添加、混合する。この時、多孔体には界面活性剤(テンプレート)が残留するため、遷移金属イオンとテンプレートイオンとが交換される。つづいて、この混合物を乾燥した後、500~600の温度で焼成して前記テンプレートを燃焼、除去することにより目的とする触媒を製造する。

【0018】前記各製造方法において、TIE法で作られた触媒は遷移金属を担持する工程で多孔体の細孔が潰れず、一定の範囲の細孔が規則正しく配列されている、つまり遷移金属を担持する前の多孔体の細孔構造を保ったまま多量の遷移金属を担持することができるため好ましい。

【0019】次に、本発明に係る水素化生成物の製造方法を説明する。

【0020】前述した全細孔の90%以上が直径1~50nmの微細孔を有する多孔体に遷移金属を担持した触媒の存在下、水素と一酸化炭素を含む混合ガスを200~400の温度、0.1~10MPaの圧力の下にて反応させることによりガソリン燃料油成分、ディーゼル燃料成分を含む水素化生成物を製造する。

【0021】具体的には、円筒状のステンレス製高圧反応管内に例えば粉末状の前記触媒を充填し、この反応管を例えば外部に配置したヒータでその内部温度が200~400になるように加熱した状態で、水素と一酸化炭素を含む高圧混合ガス(0.1~10MPa)を流通させることにより水素化生成物を製造する。

【0022】この他に、出入口を有する高圧タンク内に高沸点有機溶媒に粉末状の前記触媒を分散させたスラリーを入れ、この高圧タンクを例えば外部に配置したヒータでその内部温度が200~400になるように加熱した状態で、水素と一酸化炭素を含む高圧混合ガス(0.1~10MPa)を前記入口から前記スラリー内に流通させることにより水素化生成物を製造することも可能である。

【0023】前記触媒は、粉末状(例えば平均粒径50~150 μm)の他に、この粉末を成型してペレットとしたものを粉砕した顆粒状の形態でも使用することができる。

【0024】前記混合ガスの各成分比率は、水素化生成

物中に選択される目的とする成分の種類等に依存するため、一概に規定できないが、通常、水素(H_2):一酸化炭素(CO)=1:1~4:1にすることが好ましい。例えば、選択する成分がディーゼル燃料油成分である場合には前記混合ガスとして水素(H_2):一酸化炭素(CO)=2:1の混合比率のものを用いることが好ましい。

【0025】前記触媒の存在下で前記混合ガスを反応させる反応系において、温度および圧力を前記範囲に設定することにより、目的とする成分として C_1 のメタンから C_4 のブタンと、 C_5 ~ C_9 のガソリン燃料油成分および C_{10} ~ C_{20} のディーゼル燃料油成分と、ワックスのような高沸点パラフィンとを任意に選択することが可能になる。

【0026】前記混合ガスを前記高圧反応管に供給する時の流速は、一酸化炭素の転化率に影響を及ぼす。一般に、前記混合ガスの流速を遅くすると、一酸化炭素の転化率が高くなるものの、製造された水素化生成物の各成分の分布も変化して目的とする成分の収量も変化する。このため、前記混合ガスの流速は目的とする成分の収量を高める、つまり選択性を高める観点から、0.1MPa、20換算で、50~100 $\text{cm}^3/\text{分}$ にすることが好ましい。

【0027】以上説明したように本発明に係る一酸化炭素の水素化反応触媒は、全細孔の90%以上が直径1~50nmの微細孔を有する多孔体に遷移金属を担持した構成を有する。

【0028】このような構成の触媒は、遷移金属が担持される多孔体の細孔が極めて微細で、かつその細孔分布が極めて狭いために、水素と一酸化炭素の混合ガスから目的とする成分(例えばガソリン燃料油成分またはディーゼル燃料油成分)を高い選択率で含む水素化生成物を製造するのに適する。

【0029】特に、前述したTIE法により作られた触媒は遷移金属を担持する前の多孔体の細孔構造を保ったまま多量の遷移金属を担持することができるため、目的とする成分(例えばガソリン燃料油成分またはディーゼル燃料油成分)をより一層高い選択率で含む水素化生成物の製造に適する。

【0030】また、遷移金属の担持量を規定(コバルトの場合、5~40重量%、ルテニウムの場合1~15重量%)することによって、水素と一酸化炭素の混合ガスの反応時における一酸化炭素の転化率を向上できるとともに、目的とする成分(例えばガソリン燃料油成分またはディーゼル燃料油成分)をより一層高い選択率で含む水素化生成物の製造が可能になる。

【0031】さらに、本発明に係る水素化生成物の製造方法は、前述した触媒の存在下、水素と一酸化炭素を含む混合ガスを200~400の温度、0.1~10MPaの圧力の下にて反応させるものである。

【0032】このような方法によれば、細孔が極めて微細で、かつその細孔分布が極めて狭い多孔体に遷移金属を担持した触媒を用いるために、この触媒の多数かつ微細な細孔に存在する遷移金属の活性作用により水素と一酸化炭素を含む混合ガスから目的とする成分、特にC₅~C₉のガソリン燃料油成分およびC₁₀~C₂₀のディーゼル燃料油成分までの反応が容易に進行してそれら成分を多く含む水素化生成物を製造することができる。

【0033】とりわけ、TIE法により作られた、遷移金属を担持する前の多孔体の細孔構造を保ったまま多量の遷移金属を担持した触媒を用いて前記混合ガスを所定の温度、圧力の下で反応させることによって、目的とする成分（例えばガソリン燃料油成分またはディーゼル燃料油成分）をより一層高い選択率で含む水素化生成物を製造することができる。これは、例えば次のような挙動によるものである。

【0034】水素と一酸化炭素の反応時における水素化生成物の選択性は、炭素連鎖成長確率に依存する。前記TIE法により作られた触媒は、担持される遷移金属の活性点が細孔の内部に存在するため、前記混合ガスの反応は主にこの細孔内で進行する。このため、前記混合ガスの反応により生成された中間生成物の活性点への再付着が高くなるため、前記炭素連鎖成長確率が効率よく進行する。その結果、炭素数が多いC₅~C₉のガソリン燃料油成分およびC₁₀~C₂₀のディーゼル燃料油成分をより一層高い選択率で含む水素化生成物を製造することが可能になる。

【0035】

【実施例】以下、好ましい実施例を詳細に説明する。

【0036】（実施例1）まず、全細孔の91%が直径1~9nmの微細孔を有するシリカ多孔体を550の温度で焼成して前記シリカ多孔体中の残留界面活性剤（テンプレート）を燃焼、除去した。つづいて、この多孔体を5重量%濃度の硝酸コバルト水溶液に浸漬してその水溶液を前記多孔体に含浸した後、再度、550の温度で焼成する、IMP法によりコバルトが10重量%

担持された平均粒径75μmの粉末状触媒を製造した。

【0037】次いで、得られた粉末状触媒を円筒状のステンレス製高圧反応管内に充填し、この反応管を例えば外部に配置したヒータでその内部温度が250になるように加熱した状態で、水素と一酸化炭素の高圧混合ガス（圧力；2.0MPa、H₂:CO=2:1）を50cm³/分の流速で流通させることにより水素化生成物を製造した。

【0038】（実施例2）まず、全細孔の91%が直径1~9nmの微細孔を有するシリカ多孔体を5重量%濃度の硝酸コバルト水溶液に添加、混合して、前記シリカ多孔体中の残留界面活性剤（テンプレート）をCoイオンと交換した。つづいて、この混合物を乾燥した後、550の温度で焼成して前記テンプレートを燃焼、除去する、TIE法により平均粒径75μmの粉末状触媒を製造した。この触媒は、コバルト担持量が10重量%で、かつシリカ多孔体がコバルトを担持する前の微細構造を保持していた。

【0039】次いで、得られた粉末状触媒を用いて実施例1と同様な方法により水素化生成物を製造した。

【0040】（実施例3）TIE法により全細孔の91%が直径1~9nmの微細孔を有するシリカ多孔体にCoを20重量%担持した構成を有する触媒を用いた以外、実施例1と同様な方法により水素化生成物を製造した。

【0041】実施例1~3で得られた水素化生成物の混合ガス中の一酸化炭素（CO）に対する転化率、水素化生成物の成分を調べた。その結果を下記表1に示す。なお、成分分析はC₁のメタンからC₄のブタンについては高速ガスクロマトグラフ（ヒューレット・パッカド社製商品名；M200）を用い、C₅以上の液状成分についてはガスクロマトグラフ質量分析装置（パーキンエルマー社製商品名；TurboMass）を用いて行った。

【0042】

【表1】

	Co担持量 (wt%)	CO転化率 (%)	選択比 (Cモル%)			
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₉	C ₁₀ -C ₂₀
実施例1	10	20	29	24	28	19
実施例2	10	7.7	22	23	35	20
実施例3	20	50	19	17	35	29

【0043】前記表1から明らかなように実施例1~3によればC₅~C₉のガソリン燃料油成分およびC₁₀~C₂₀のディーゼル燃料油成分を比較的高い選択率で含有する水素化生成物を製造できることがわかる。

【0044】特に、TIE法によりコバルトを担持した触媒を用いた実施例2, 3ではC₅~C₉のガソリン燃料

油成分およびC₁₀~C₂₀のディーゼル燃料油成分をより一層高い選択率で含有する水素化生成物を製造できることがわかる。また、TIE法によりコバルトの担持量が20重量%の触媒を用いた実施例3ではCO転化率が高く、かつC₅~C₉のガソリン燃料油成分およびC₁₀~C₂₀のディーゼル燃料油成分をさらに一層高い選択率で含

有する水素化生成物を製造できることがわかる。

【0045】(実施例4)まず、全細孔の94%が直径1~8nmの微細孔を有するシリカ多孔体を10重量%濃度の硝酸ルテニウム水溶液に添加、混合して、前記シリカ多孔体中の残留界面活性剤(テンプレート)をRuイオンと交換した。つづいて、この混合物を乾燥した後、550の温度で焼成して前記テンプレートを燃焼、除去する、TIE法により平均粒径50μmの粉末状触媒を製造した。この触媒は、ルテニウム担持量が10重量%で、かつシリカ多孔体がコバルトを担持する前の微細構造を保持していた。

【0046】次いで、得られた粉末状触媒を用いて実施例1と同様に円筒状のステンレス製高圧反応管内に充填し、この反応管を例えば外部に配置したヒータでその内部温度が250になるように加熱した状態で、水素と一酸化炭素の高圧混合ガス(圧力; 2.0MPa、 $H_2 : CO = 2 : 1$)を50cm³/分の流速で流通させることにより前記反応管の出口から水素化生成物を製造した。

【0047】実施例4で得られた水素化生成物の混合ガス中の一酸化炭素(CO)に対する転化率、水素化生成物の成分分析を実施例1と同様な方法により行なった。

【0048】その結果、CO転化率は15%、C₅~C₉

のガソリン燃料油成分およびC₁₀~C₂₀のディーゼル燃料油成分の選択率はそれぞれ16%、37%であった。

【0049】なお、TIE法に代えてIMP法によりルテニウムをシリカ多孔質体に担持した触媒を用いた場合でも、実施例4と同程度のC₅~C₉のガソリン燃料油成分およびC₁₀~C₂₀のディーゼル燃料油成分の選択率が得られた。

【0050】したがって、実施例1~4により製造された水素化生成物は簡単な分離操作によりガソリンやディーゼルエンジンの燃料として有効に利用することができる。

【0051】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、水素と一酸化炭素の混合ガスから目的とする成分(例えばガソリン燃料油成分またはディーゼル燃料油成分)を高い選択率で含む水素化生成物を製造するのに適した一酸化炭素の水素化反応触媒を提供することができる。

【0052】また、本発明によれば水素と一酸化炭素の混合ガスから目的とする成分(例えばガソリン燃料油成分またはディーゼル燃料油成分)が高い選択率で含み、簡単な分離操作によりガソリンやディーゼルエンジンの燃料として利用できる水素化生成物の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
C10L 1/08

F I
C10L 1/08

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B01J 21/00 - 38/74
J I C S Tファイル(J O I S)
C A (S T N)