九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

担持鉄ーコバルトーニッケル系合金触媒による一酸化炭素の水素化反応 : 調製法および添加物の影響

石原, 達己
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

堀内, 伸彦
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

江口, 浩一
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

荒井, 弘通
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

https://doi.org/10.15017/17691

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 9 (2), pp.179-184, 1988-01-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：

担持鉄—コバルト—ニッケル系合金触媒による一酸化炭素の水素化反応——調製法および添加物の影響

石原達己*・堀内伸彦**
江口浩一*・荒井弘通*

(昭和62年9月30日)

Hydrogenation of Carbon Monoxide over the Supported Iron-Cobalt-Nickel Alloy Catalysts——Effects of Preparation Methods and Additives

Tatsumi ISHIHARA, Nobuhiko HORIUCHI
Koichi EGUCHI and Hiromichi ARAI

Effects of preparation methods and additives on the CO hydrogenation are discussed with the supported Fe-Co-Ni alloy catalysts. Although the catalytic activity decreased except the single cobalt or nickel catalyst, alloy catalysts with large surface area can be prepared by the precipitation of metallic ion onto the titanium hydroxide. The selectivity to ethylene, which hardly forms in CO hydrogenation, were greatly enhanced by preparing the catalysts from alkoxides, however, the CO conversion greatly decreased. Addition of lithium or potassium to the alloy catalysts containing iron increased the selectivity to oxygenated compounds. On the other hand, addition of lithium or potassium to the alloy containing cobalt and/or nickel greatly decreased the selectivity to higher hydrocarbons as well as CO conversion.

1. 緒　　言

担持金属触媒および複合酸化物触媒を用いた一酸化炭素の水素化反応によりメタン，オレフィン，ガソリン留分などの炭化水素の合成およびメタノール，エタノール，アセトンなどの含酸素化合物の合成が可能である[1]．現在，一酸化炭素の水素化反応では高活性でオレフィン，ガソリン留分炭化水素などの化合物を高選択的に合成する触媒材料が望まれており，種々の固体触媒に関し精力的な研究が行なわれている．

担持合金触媒は主に金属間の電子的な相互作用により活性，選択性および寿命に著しい効果を及ぼすことがある[2]．しかし，Fe-Ru 系合金触媒[3] など一部の合金触媒を除き，一酸化炭素の水素化反応を担持合金触媒を用いて行なった研究は殆ど報告されていない[4-6]．SiO_2 担持触媒では Fe はオレフィンと含酸素化合物を生成し易く，Co は CO 転化率および連鎖成長確率が高く，Ni はメタンを選択的に合成する[7]．このように触媒作用の異なる Fe, Co, Ni の合金化により特徴的な性質を示す優れた触媒材料の開発が期待される．

我々は従来の研究において SiO_2 または TiO_2 に担持した Fe, Co, および Ni から成る3成分系合金触媒による CO の水素化反応を行なった[8,9]．Fe, Co, Ni は合金化により活性は著しく向上し，Fe-Co 系合金触媒では C_2-C_4 のオレフィン，Co-Ni 系合金触媒では C_5 以上の高級炭化水素が高い選択率で生成するなど優れた生成物分布を示すことが明らかになった．本研究では単一金属触媒に比べて優れた活性と選択性を示した Fe, Co, Ni 系合金触媒による一酸化炭素の水素化反応に及ぼす反応温度，反応圧および調製法の影響について検討を行なった．さらに CO の水素化反応の活性，選択性に著しい効果を与えると報告されている Li または K を添加し，アルカリ金属の添加効果について検討した．

2. 実　　験

2.1 触媒調製

担持金属触媒は沈着法，アルコキシド法，逐次沈澱

*総合理工学研究科材料開発工学専攻
**同上修士課程

法を用いて調製した．沈着法は四塩化チタン ($TiCl_4$) の加水分解により得た TiO_2（BET 表面積 $43m^2/g$）を担体として用いた．Fe, Co, Ni の硝酸塩を水溶液中で混合し，アンモニア水により担体上に共沈させた．蒸発乾固した後，523 K，4 時間空気気流中で焼成し，573 K，2 時間および 673 K，2 時間の水素還元を行なった．アルカリ金属を添加した合金触媒は Fe, Co, Ni の金属塩を担体上に共沈後，金属担持量に対し 2 %になるように Li_2CO_3 または K_2CO_3 を用いて Li および K を添加した．

逐次沈澱法は高分散な担持金属触媒の調製を目的とし，高い表面積を有する Ti の水和物上に触媒金属を沈着させて調製した．シュウ酸チタンアンモニウム $[(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O]$ を蒸留水に溶解した後，アンモニア水により Ti の水和物を沈澱させた．この沈澱物に全金属担持量が合わせて 10wt%になるように Fe, Co, Ni の硝酸塩水溶液を少しづつ滴下し，Ti の水和物上に金属塩を沈着させた．蒸発乾固後，573 K，6 時間空気焼成を行ない，続いて 573 K，2 時間および 673 K，2 時間の水素還元を行なった．

アルコキシド法は Ti のイソプロポキシド ($[(CH_3)_2CHO]_4Ti$) を用いて行なった．金属担持量が合わせて 10wt%になるように秤量した Fe, Co, Ni の硝酸塩をエチレングリコール中に溶解後，$[(CH_3)_2CHO]_4Ti$ 中に滴下，攪拌した．さらに水をゆっくり滴下し，加水分解を行ない，生じた沈澱を 403 K で減圧乾燥し，573 K，4 時間空気気流中で焼成した．その後，573 K，2 時間および 673 K，2 時間の水素還元を行なった．

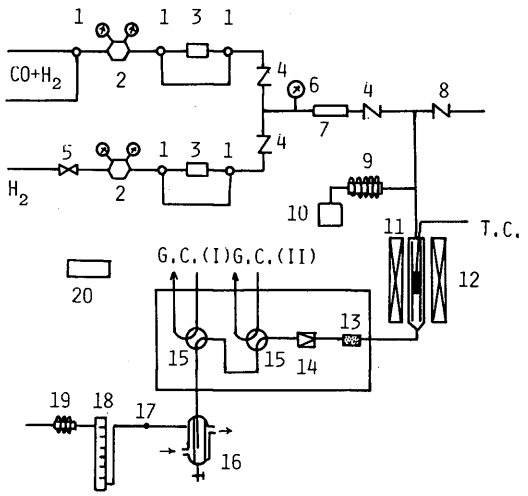
2.2　実験装置および操作

高圧流通式固定床反応装置を用いて CO の水素化反応を行なった（**Fig. 1**）．外側がステンレス製，内側がパイレックスガラス製（長さ 400mm, 外径 15mm）の 2 重構造の反応管を用い，熱電対は反応管中央に位置させた．反応圧力は反応管入口側の調圧弁と反応管出口後の背圧弁によって制御した．反応管に触媒約 1 g を充填し，触媒層の上下には10メッシュの硬質ガラス球を充填した．所定の流量の一酸化炭素，水素，アルゴンの混合ガス（$CO : H_2 : Ar = 32 : 64 : 4$）は反応管上部より導入し，混合，予熱して触媒層に送った．反応開始前に 523 K で水素のみを 1 時間供給し，触媒の還元処理を行なった．反応後のガスは背圧弁により常圧にした．背圧弁を出たガスは 5 ℃に冷却した水の中をバブルさせ，アルコールなどの含酸素化合物を溶解捕集後，排気した．ガスサンプリングは背圧弁のすぐ後に 2 つのサンプリングバルブをつけガスクロマトグラフに連結させて行なった．生成物の定量分析には水素炎型ガスクロマトグラフ（FID）および熱伝導度型ガスクロマトグラフ（TCD）を用いて行なった．

3.　結果および考察

3.1　反応条件の及ぼす影響

CO の水素化反応では活性，選択性は反応圧，反応



1. 3-Way ball valve
2. pressure control valve
3. flow controller
4. check valve
5. shut-off valve
6. pressure gauge
7. decarbonyl tube (active carbon)
8. relief valve
9. evaporator
10. pump (reciprocal piston pump)
11. reactor
12. furnace
13. filter
14. back pressure control valve
15. gas sampling valve
16. water containing trap
17. gas sampling
18. soap film meter
19. after-burner
20. CO sensor

Fig. 1　Diagram of the high pressure reactor system.

温度などにより著しく影響を受ける．本研究では TiO_2 担持触媒で最も高活性でガソリン成分選択率の高かった 48Ni26Co26Ni 合金触媒を用い，反応圧および反応温度が活性，選択性に及ぼす影響について検討した．**Fig. 2** に示すように反応温度の増加とともに

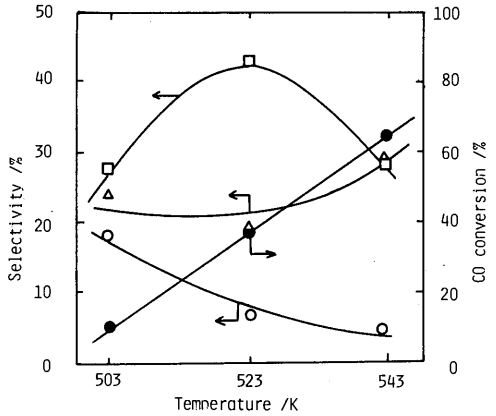


Fig. 2 Effects of temperature on activity and selectivity of CO hydrogenation over 48Ni26Fe26Co/TiO_2.
(1.0 MPa, H_2/CO=2, W/F=10 g-cat. h/mol)
● CO conv.　△ CH_4
○ C_2-C_4 olefins　□ C_{5+}

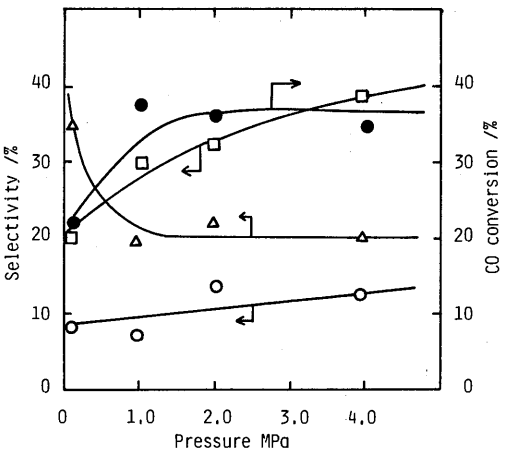


Fig. 3 Effects of pressure on activity and selectivity of CO hydrogenation over 48Ni26Fe26Co/TiO_2.
(523 K, H_2/CO=2, W/F=10 g-cat. h/mol)
● CO conv.　△ CH_4
○ C_2-C_4 olefins　□ C_{5+}

CO 転化率は増加し，543 K では CO 転化率64.5％を示し，503 K での CO 転化率10.8％に比べ約 6 倍増加した．反応温度が高くなるほどメタンの選択率は増加し，一方，炭素数 2 から 4 のオレフィンの選択率は著しく減少した．また反応温度の増加とともに C_5 以上の高級炭化水素の選択率は向上し，523 K のとき最大値を示し，それ以上では減少した．

Fig. 3 に反応圧の及ぼす影響を示す．反応圧を 0.1MPa から 1.0MPa に高くすると CO の転化率は増加し，メタンの選択率は減少したが，反応圧が 1.0MPa 以上では反応圧が増加しても CO の転化率およびメタンの選択率は変化しなかった．一方，反応圧が高くなるほどオレフィンの選択率および C_5 以上の高級炭化水素の選択率は増加した．反応温度，反応圧により CO の水素化活性および選択性は著しく影響される．しかし反応を行なった温度範囲および圧力範囲では CO_2 の生成は認められず，Fe-Co-Ni 系合金触媒では CO の不均化反応もしくはシフト反応は殆ど起こらないと考えられる．

3.2　調製法の及ぼす影響

従来の含浸法，イオン交換法の他にアルコキシド法を始め種々の新しい触媒の調製法が見出され，興味深い結果が報告されている．上野らは金属グリコキシドなどの多価アルコキシドを原料に用いて担持金属触媒を調製すると均一な粒子サイズ分布を示す触媒が調製できることを報告している[10]．土屋らはエチレングリコールに $RuCl_3$ を溶解し，ケイ酸エチルと混合後，加水分解して調製した Ru/SiO_2 触媒と $RuCl_3$ をシリカに含浸して調製した Ru/SiO_2 触媒を用いてベンゼンの部分水素化反応を行ない，アルコキシド法の触媒は含浸法の触媒に比べ優れた活性，選択性を示すと報告している[11]．本研究では従来の沈着法の他に TiO_2 担持合金触媒を逐次沈澱法またはアルコキシド法を用いて調製し，合金触媒の調製に適した調製法に関して検討した．

Fig. 4 および **Fig. 5** に逐次沈澱法により調製した TiO_2 担持 Fe, Co, Ni 単独金属および 2 成分系金属触媒の反応結果を示す．Co, Ni を除き逐次沈澱法で調製した触媒は非常に低い CO 転化率しか示さず，とくに Fe, 50Co50Ni および 50Ni50Fe では CO の水素化活性は著しく低かった．一方，C_5 以上の高級炭化水素の選択率はいずれの触媒でも著しく減少したが，オレフィン，含酸素化合物の選択率は増加した．また Co 単

Table 1　Surface areas of alloy catalysts prepared by various methods.

	Precipitation onto TiO_2 (m^2/g)	Precipitation onto titanium hydroxide (m^2/g)	Alkoxide (m^2/g)
Fe	50.0	82.4	—
Co	23.4	143.5	—
Ni	17.5	101.3	—
50Fe50Co	30.3	179.8	52.0
50Co50Ni	47.0	84.8	49.2
50Ni50Fe	38.7	94.3	55.3

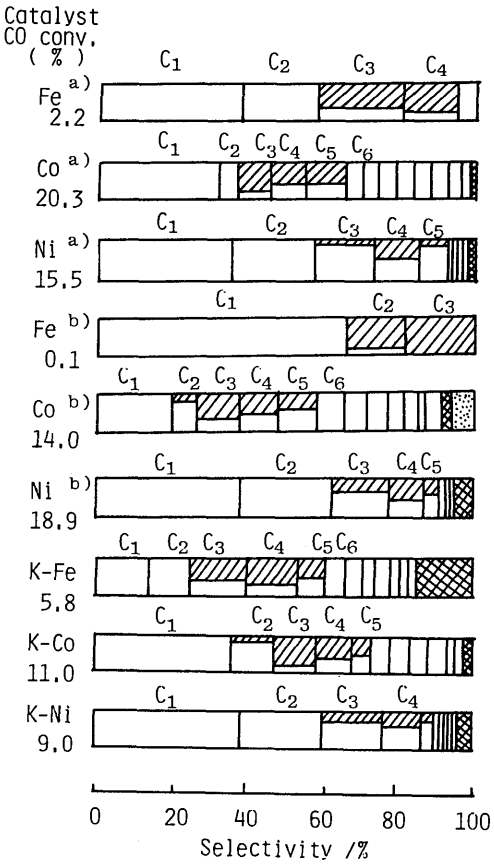


Fig. 4　Effects of preparation methods and potassium addition on the carbon monoxide hydrogenation over TiO_2-supported Fe, Co, and Ni single catalysts.
(523 K, 1.0 MPa, $H_2/CO=2$, W/F=10 g-cat. h/mol)
▨ olefin　▩ oxygenated compounds
▒ CO_2
a) precipitation method
b) precipitation of metallic ion onto titanium hydroxide

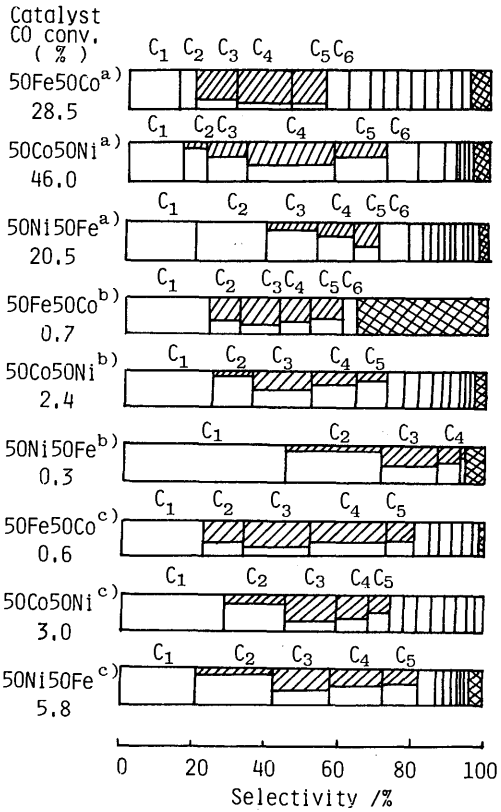


Fig. 5　Effects of preparation methods on the carbon monoxide hydrogenation over TiO_2-supported Fe, Co, and Ni bimetallic catalysts.
(523 K, 1.0 MPa, $H_2/CO=2$, W/F=10 g-cat. h/mol)
▨ olefin　▩ oxygenated compounds
a) precipitation method
b) precipitation of metallic ion onto titanium hydroxide
c) alkoxide method

独金属触媒においては CO_2 の生成が認められた．Co および Ni 触媒を除き逐次沈澱法で調製した触媒の CO 水素化活性は低かったが，**Table 1** に示すように沈着法を用いて調製した触媒の表面積が 20－50m²/g であったのに対し，逐次沈澱法で調製した触媒ではいずれの組成の触媒も 50m²/g 以上を示し，とくに 50Fe50Co 触媒では 180m²/g を示した．従って逐次沈澱法により触媒を調製すると大表面積を有する TiO_2 担持触媒の調製が可能であることがわかった．

Fig. 5 にアルコキシド法を用いて調製した TiO_2 担持 Fe, Co, Ni の2成分系合金触媒の反応結果を示す．沈着法により調製した触媒の反応結果と比べるといずれの組成の触媒においても活性および高級炭化水素の選択率は著しく減少した．しかし，アルコキシド法を用いて調製した触媒ではオレフィンおよびメタンの選択率が増加し，とくにエチレンの選択率は著しく増加した．エチレンは CO の水素化反応では生成しにくい化合物であるが[1]，アルコキシド法を用いて調製した合金触媒では高い選択率で生成することが明らかになった．しかし **Table 1** に示すようにアルコキシド法を用いて調製した触媒の表面積は沈着法を用いて調製した触媒の表面積よりやや大きいが，逐次沈澱法のように大表面積を有する触媒は調製できなかった．

アルコキシド法および逐次沈澱法における CO 水素化活性の低下は触媒金属が担体酸化物内に取込まれたために反応に関与できなかったか合金が形成されなかったなどの原因が考えられる．今後，調製方法についてはさらに詳しい検討が必要であろう．

3.3 アルカリ金属の添加効果

CO の水素化反応は構造敏感反応であり触媒金属の電子状態および粒子サイズなどにより反応結果は著しく影響される．特に Li, K 等のアルカリ金属の添加により CO の水素化反応の活性，選択性は著しく影響されることは良く知られている[1]．

Fig. 4 に Li もしくは K を添加した TiO_2 担持 Fe, Co, Ni 単独金属触媒の反応結果を示し，また **Fig. 6** に Li もしくは K を添加した TiO_2 担持 Fe, Co, Ni の2成分系合金触媒の反応結果を示す．**Fig. 4** および **Fig. 6** に示したように Fe 触媒を除き Li または K の添加により CO 転化率は低下した．とくに Co および Co を含む合金触媒での活性低下は著しい．しかし，Fe 単独金属触媒では K の添加により CO 転化率は増加した．生成物分布では Li および K の添加によりいずれの触媒でも C_2 炭化水素およびオレフィン選択率が増加した．また Fe および Fe を含む合金触媒では Li または K の添加によりメタノール，エタノールなどの含酸素化合物選択率が増加し，Fe 触媒では C_5 以上の高級炭化水素の選択率が著しく増加した．溶融鉄触媒では K の添加により CO 転化率，高級炭化水素および含酸素化合物の選択率は増加すると報告されており[12]，本研究の結果と良い一致を示している．K を添加した Fe 触媒では K から電子を供与されるので Fe の電子濃度は高くなり，CO 吸着種に対する Fe からの電子の逆供与は大きくなる[12]．この結果，CO 吸着種は解離活性化され易くなるので活性および高級炭化水素の選択率は増加したと考えられる．一方，Ru 触媒に K を添加すると H_2 の解離吸着は抑制され，活性

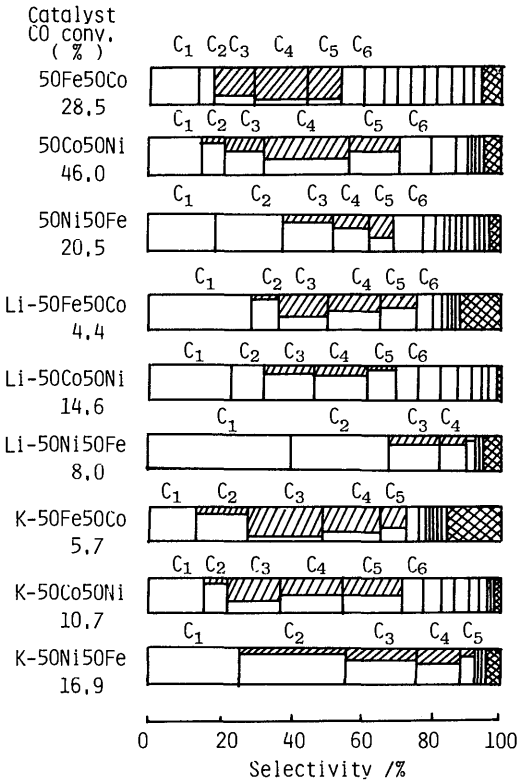


Fig. 6 Effects of lithium or potassium addition on the carbon monoxide hydrogenation over TiO_2-supported Fe, Co, and Ni bimetallic catalysts. (523 K, 1.0 MPa, $H_2/CO=2$, W/F＝10 g-cat. h/mol)
olefin　oxygenated compounds

な CO 吸着種も減少するので CO 水素化活性はアルカリ金属の添加により減少すると報告されている[13]．活性の著しく低下した Co 系合金触媒では Ru 触媒の場合と同様にアルカリ金属の添加により H_2, CO の解離活性化能が低下すると推定される．

4. 結　　言

担持 Fe, Co, Ni 系合金触媒による一酸化炭素の水素化反応における反応条件，触媒調製法およびアルカリ金属の添加効果について検討したところ，いずれの因子にも強く依存して反応結果は大きく変化した．逐次沈澱法を用いて調製した触媒では沈着法で調製した触媒に比べ，大表面積を有する TiO_2 担持合金触媒を調製できたが，Co, Ni 単独金属触媒を除き，逐次沈澱法で調製した触媒では CO 転化率は低くなった．一方，アルコキシド法を用いて調製した触媒ではエチレン選択率を大きく増加させることができたが，CO 転化率は著しく低くなった．アルカリ金属の添加により Fe を含む合金触媒では連鎖成長確率および含酸素化合物の選択率は増加したが，Co および Ni を含む合金触媒では CO 転化率は非常に低くなった．

参 考 文 献

1) P. A. Jacobs, J. Vendonck, R. Nijs, J. B. Uyttenhoven, "Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen", American Chemical Society, (1979).
2) R. Burch, Acc. Chem. Res., **1982**, 24 (1982).
3) G. L. Ott, T. Heisch, W. N. Delgass, J. Catal., **65**, 253 (1980).
4) A. K. Singh, N. K. Pande, A. T. Bell, J. Catal., **94**, 422 (1985).
5) M. A. Vannice, R. L. Garten, J. Catal., **63**, 255 (1980).
6) X. Z. Jiang, S. T. Stevenson, J. A. Dumesic, J. Catal., **91**, 11 (1985).
7) A. T. Bell, Catal. Rev. Sci. Eng., **23**, 203 (1981).
8) H. Arai, K. Mitsuishi, T. Seiyama, Chem. Lett., **1984**, 1291 (1984).
9) T. Ishihara, K. Eguchi, H. Arai, Appl. Catal., **30**, 225 (1987).
10) 上野晃史，触媒，**27**，71 (1985)
11) 水上，丹羽，磯山，土屋，今村，清水，触媒，**26**，402 (1984).
12) M. E. Dry, "Catalysis — Science and Technology" Vol. 1 Springer-Verlag (1981) p. 159.
13) T. Okuhara, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1981**, 1114 (1981).