

《国外催化剂专利大全》 上册

目 录

1、催化剂的脱氧处理	001
2、用于从一氧化碳和氢气合成烃的催化 剂	004
3、从一氧化碳和氢气制备甲烷的催化剂	008
4、将铈加到负载在二氧化钛上的弗一 托催化剂	013
5、制备高热值气体的催化剂	018
6、甲烷化催化剂	024
7、含有碳酸钾—硫酸钾的催化剂的锰尖 晶石催化剂	031
8、用混合催化剂使 α -烯烃发生齐聚作 用 DE 1668053	
9、含有金属碳或卤化物复合物的弗一托 催化剂	041
10、用于甲醇转化的催化剂组分	088
11、由甲醇制备含甲烷气体的催化剂	094
12、生产含甲烷气体的催化剂	099
13、制备低碳烯烃和支链烃的催化剂	105
14、在舌化沸石上的有机化合物催化剂	111
15、合成微孔硅铝酸盐催化剂	117
16、制备含甲烷气体的催化剂	122
17、含氟结晶硅酸镓沸石催化剂	127
18、含镍的硅藻土分子筛催化剂	133
19、烃液相氧化的催化剂	142
20、烯烃齐聚和共聚中使用含镍催化剂 * DE 1643655	
21、用于制备苯的催化剂	146
22、用于生产环己烷的催化剂	153
23、烯链氢化催化剂	156
24、正己烷异构化的催化剂	165
25、对焦炭沉积物而失活的催化剂进行再 生	168
26、制备共轭双烯的催化剂	173

27、裂解烃的催化剂 *DE 1593408	
28、用于分解异戊二烯合成副产物的催化剂	182
29、甲苯和 1, 2, 4-三甲苯烷基转移	187
30、再生用于制备二芳基甲烷的催化剂	191
31、烷基苯环上卤化催化剂	194
32、制备含氧有机化合物的催化剂	198
33、铈-磷加氢甲酰化催化剂的再生	204
34、适用于用一氧化碳进行醇反应的催化剂	209
35、流化床法合成甲醇的催化剂	213
36、含硫的铈催化剂	219
37、铈催化剂的改进	223
38、用于合成作为燃料的甲醇的催化剂	227
39、用于一氧化碳和氢气制备甲醇的催化剂	236
40、钴族的混合羰基金属催化剂	245
41、生产甲醇合成用的流化催化剂	251
42、芳烯羧酸氧化物的多组分催化剂	259
43、用于氢氧化物烷氧基化的聚合型催化剂	263

注：上述带“※”的专利提供专利号。

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-34742

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985) 2月22日
B 01 J 37/16		7624-4G	
23/40		7624-4G	
23/74		6674-4G	
37/18		7624-4G	
C 07 C 1/04		8217-4H	
9/04			
27/06		7457-4H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 触媒の処理方法

⑯ 特 願 昭58-144235

⑰ 出 願 昭58(1983) 8月5日

⑱ 発 明 者	岡 田 治	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑲ 発 明 者	一 本 松 正 道	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑲ 発 明 者	高 見 晋	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑳ 出 願 人	大阪瓦斯株式会社	大阪市東区平野町5丁目1番地	
㉑ 代 理 人	弁理士 三枝 英二	外2名	

明 細 書

発明の名称 触媒の処理方法

特許請求の範囲

- ① アルミナ、アルミナ-シリカ又はチタニアからなる担体に第8族金属の少なくとも1種を担持させた炭化水素合成用又は含酸素炭化水素合成用触媒を450~700℃において水素還元処理するか又は液相において金属水素化物により還元処理することを特徴とする触媒の処理方法。

発明の詳細な説明

本発明は、炭化水素合成用及び含酸素炭化水素合成用の担持触媒の処理方法に関する。

Al_2O_3 、 $Al_2O_3-SiO_2$ 、 TiO_2 等の担体にNi、Co、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir等の第8族金属を担持させた触媒を使用して、メタン、エタン、プロパン等の炭化水素類又はメタノール、エタノール、プロパノール、酢酸等の含酸素炭化水素類の生成を行なう場合、反応生成物である炭化水素又は含酸素炭

化水素の触媒活性点からの脱離が律速段階となる。

公知のこの種の触媒においては、反応生成物が、活性点に強く吸着されて脱離し難い為、反応速度が小さいという問題点がある。

本発明者は、上記の如き炭化水素合成用担持触媒及び含酸素炭化水素合成用担持触媒の問題点に鑑みて種々研究を重ねた結果、第8族に属する触媒活性金属の20%以上が表面に存在しているいわゆる高分散性担持触媒に関しては、450~700℃程度の高温度下に水素還元を行なうか又は液相において金属水素化物による還元を行なう場合には、触媒活性点の反応生成物に対する吸着能が弱められ、触媒活性が高められる結果、反応速度が著しく増大されることを見出した。即ち、本発明は、アルミナ、アルミナ-シリカ又はチタニアからなる担体に第8族金属の少なくとも1種を担持させた炭化水素合成用又は含酸素炭化水素合成用触媒を450~700℃において水素還元処理するか又は

液相において金属水素化物により還元処理することとを特徴とする触媒の処理方法に係る。

本発明方法により処理された炭化水素合成用触媒及び含酸素炭化水素合成用触媒の活性がどの様にして高められるかについては、未だ十分に説明されてはいないが、ストロング・メタル・サポート・インターアクション効果（触媒における活性金属-担体相互作用のうち表面近傍において発生する強い相互作用）により、活性金属の反応生成物に対する吸着能が弱められることが主要因ではないかと推察される（ストロング・メタル・サポート・インターアクション効果については、S. J. Tauster et. al., J.A.C.S., 100:1, 170~175 (1978) 参照）。

本発明方法により処理される炭化水素合成用触媒及び含酸素炭化水素合成用触媒の担体としては、 Al_2O_3 、 $Al_2O_3-SiO_2$ 、 TiO_2 等がある。特に $Al_2O_3-SiO_2$ 担体を使用する触媒を本発明方法に

すれば良く、0.1~0.2時間程度で良い。金属水素化物としては、NBH₃、LAH等が例示される。

本発明方法により処理された触媒の活性は、著しく向上する。例えば、 γ -アルミナ担体にRuを1%担持させた炭化水素合成用触媒の場合、600℃で1時間水素還元することにより触媒活性は約2倍となり、又 $\gamma-Al_2O_3-SiO_2$ 担体にRuを1%担持させた炭化水素合成用触媒の場合には同様の処理により触媒活性は約8倍にも達する。

実施例 1

Al_2O_3 にRuを1重量%担持させたメタン合成用触媒（分散率50%）を水素圧10 Kp/cm²、温度600℃で1時間水素還元処理した。

得られた還元触媒を使用して、 $N_2:H_2:CO=6:5:1$ の混合ガスを温度300℃、圧力10 Kp/cm²・G、GHSV=16800 hr⁻¹ の条件下にメタン合成に供したところ、第1表に示す結果が得られた。

より処理する場合に、触媒活性向上の効果が顕著となる。触媒活性金属としては、周期律表第8族に属するNi, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir 等がある。

触媒の製造方法は、前記の如く、触媒活性金属の20%以上が表面に存在している高分散性担持触媒が得られる限り、含浸法、浸漬法、共沈法、イオン交換法等の任意の方法を採用し得る。

本発明方法による還元処理は、通常以下の様にして行なわれる。

元ず、水素還元の場合には、触媒を温度450~700℃、圧力1~10 Kp/cm² の条件下に0.5~8時間程度水素と接触させれば良い。

又、金属水素化物による還元の場合には、濃度1~10%、温度10~50℃の金属水素化物水溶液に触媒を浸漬するか或いは同様の水溶液中で触媒を攪拌すれば良い。触媒と金属水素化物水溶液との接触は、触媒にストロング・メタル・サポート・インターアクション効果が生ずる時間範囲

比較例 1

水素還元時の温度を300℃とする以外は実施例1と同様にして得た還元触媒を使用して、実施例1と同様のメタン化反応を行なった。

実施例 2

$\gamma-Al_2O_3-SiO_2$ にRuを1重量%担持させたメタン合成用触媒を実施例1と同様にして水素還元した後、実施例1と同様のメタン合成を行なった。

比較例 2

水素還元時の温度を300℃とする以外は実施例2と同様にして得た還元触媒を使用して、実施例1と同様のメタン化反応を行なった。

実施例 3

NBHの2%水溶液（温度20℃）に実施例2と同様のメタン合成用触媒を0.2時間浸漬した後、水洗及び乾燥した。得られた還元触媒を実施例1と同様のメタン化反応に使用した。

実施例 4

δAl_2O_3 に Pt1 重量%を担持させたメタン化反応触媒を実施例1と同様にして水素還元した後、実施例1と同様のメタン化反応(但し反応温度400℃)に使用した。

比較例3

水素還元時の温度を800℃とする以外は実施例4と同様にして得た還元触媒を使用して、実施例4と同様のメタン合成反応を行なった。

実施例5

δAl_2O_3 に Rh1 重量%を担持させたメタン化反応触媒を実施例1と同様にして水素還元した後、実施例1と同様のメタン化反応(但し反応温度350℃)に使用した。

比較例4

水素還元時の温度を800℃とする以外は実施例5と同様にして得た還元触媒を使用して、実施例5と同様のメタン化反応を行なった。

実施例6

δAl_2O_3 に Pd1 重量%を担持させたメタン合成触媒を実施例1と同様にして水素還元した後、実施例1と同様のメタン合成(但し反応温度400℃)に使用した。

比較例5

水素還元時の温度を800℃とする以外は実施例6と同様にして得た触媒を使用して、実施例6と同様のメタン合成を行なった。

実施例7

δAl_2O_3 に Ni1 重量%を担持させたメタン合成用触媒を実施例1と同様にして水素還元した後、実施例1と同様にしてメタン合成(但し反応温度は350℃)を行なった。

比較例6

水素還元時の温度を800℃とする以外は実施例7と同様にして得た触媒を使用して、実施例7と同様のメタン合成を行なった。

第1表

	触媒	分岐性 (%)	還元処理	反応温度 (℃)	転化率 (%)	生成メタンガス中の CH_4 含量(%)
比較例1	Ru- δAl_2O_3	50	300℃-H ₂	800	18	88
実施例1	"	50	600℃-H ₂	"	37	91
比較例2	Ru- γAl_2O_3	45	300℃-H ₂	"	27	89
実施例2	"	"	600℃-H ₂	"	79	92
実施例3	"	25	20℃-NBH ₃	"	50	91
比較例3	Pt- δAl_2O_3	40	300℃-H ₂	400	10	99
実施例4	"	"	600℃-H ₂	"	15	99
比較例4	Rh- δAl_2O_3	37	300℃-H ₂	350	5	95
実施例5	"	"	600℃-H ₂	"	10	94
比較例5	Pd- δAl_2O_3	41	300℃-H ₂	400	8	96
実施例6	"	42	600℃-H ₂	"	7	95
比較例6	Ni- δAl_2O_3	30	300℃-H ₂	350	15	93
実施例7	"	30	600℃-H ₂	"	20	93

第1表に示す結果から、本発明方法により触媒の活性が著るしく向上することが明らかである。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

⑪ 公開特許公報(A)

昭61-18433

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 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)

⑭ 発明の名称 炭化水素合成用触媒

⑮ 特 願 昭59-138556

⑯ 出 願 昭59(1984)7月4日

⑰ 発 明 者 藤 谷 鉄 保 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑱ 発 明 者 村 木 秀 昭 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道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瀬字横道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所 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1

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

セビ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プタニ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、ファイシャー・トロアプソ合触媒と言われる、ニッケル、コバルト、鉄などをシリカ、アルミナ、ゼオライト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ゼオライトを用いた場合、触媒の調製法が難しく、触媒活性の再現性が低い。即ち、担体としてゼオライト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、この中にゼオライトを投入し、その後この水溶液を塩基性になし、ゼオライト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(TiO_2)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貴金属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、放射性物質であるため、使用に

当つては、「国庫規制物質使用許可」または「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、セビ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。

セビオライトは、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コ岩中に産出し、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、上記セビオライトは、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

状体、ハニカム状体等が挙げられ、特に制限はない。その際、粒状体の担体を製造する方法としては、セビオライトを $100\sim 130$ ℃の温度で乾燥して付着水分を除去した後、粉碎し、粒状とするのがよい。なお、その粒径としては、成形性向上のため、 $1\sim 100\mu$ の範囲のものが望ましい。また、板状体、ペレット状体等の担体を製造する方法としては、粒状体のセビオライトをポリビニルアルコール水溶液などの糊料と混練してスラリー状にし、該スラリーを板状、ペレット状等に成形した後加熱し上記糊料を蒸発、焼失させる。更に、上記のセビオライトのスラリーをコーズエライト、アルミナ等から成るハニカム状基材の表面にコートした後、加熱してハニカム状担体を形成してもよい。また、担体の比表面積は、 $50\sim 1000$ m^2/g の範囲が望ましい。かかる比表面積の範囲を外れた場合には、優れた活性を発揮することが困難である。

上記セビ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

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、上記セビオライトを浸漬し、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^う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、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C₁以上の選択率が悪く、C₁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 $100\sim 300$ ℃、反応圧力 $1\sim 20$ 気圧、空間速度 $200\sim 2000$ 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廃処理規制も受けず、安全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、触媒の活性(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2~3mmのペレット状体に成形しCo6.7%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1.8mmのステンレス製反応管に上記の触媒20mm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/Co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、Co4%を担持してなる本発明にかかる直径2~3mmのペレット状の触媒(第1表に示す触媒№1)を調製した。

なお、上記セピオライト担体は、施孔容積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№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を溶解した液を、良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徐々に加えた。約10分間かくはんしながら煮沸した後、この溶

液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、C₆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、C₂及びC₃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C₁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、C₁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 №		1	81
担 体		セピオライト	珪 藻 土
担持金属(重量%)		Co 4	Co 6.7
C ₁ 転化率(%)		35	16
選 択 率 (重量%)	C ₁	26.0	28.5
	C ₂	5.1	4.8
	C ₃	11.3	19.0
	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№2）を調製した。

また、比較のため、酸化土を担体とし、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№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、C₂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 №		2	82
担 体		セピオライト	酸化土
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	22.7
	C ₂	2.1	3.3
	C ₃	6.0	6.5
	C ₄	9.3	11.9
	C ₂ 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 謙 康

(外 2 名)



[54] **CATALYSTS HAVING
ALKOXIDE-MODIFIED SUPPORTS**

[75] Inventors: Clayton D. Wood, Framingham;
Philip E. Garrou, Holliston; Iwao
Kohatsu, Lexington, all of Mass.;
Edward F. Gleason, Berkeley, Calif.

[73] Assignee: The Dow Chemical Company,
Midland, Mich.

[21] Appl. No.: 655,991

[22] Filed: Sep. 28, 1984

Related U.S. Application Data

[62] Division of Ser. No. 567,112, Dec. 30, 1983, abandoned.

[51] Int. Cl.⁴ C07C 1/04

[52] U.S. Cl. 518/715; 518/716;
518/719; 518/720

[58] Field of Search 518/715, 716, 719, 720

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,873,469 3/1975 Foster et al. 423/213.5 X
4,076,792 2/1978 Foster et al. 502/334
4,171,320 10/1979 Vannice et al. 518/715
4,269,737 5/1981 Grenoble et al. 502/204
4,376,721 3/1983 Huang .

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

882484 11/1961 United Kingdom .
2008147 5/1979 United Kingdom 518/715

OTHER PUBLICATIONS

C & EN, Oct. 13, 1980, pp. 21-22.

Primary Examiner—Howard T. Mars
Attorney, Agent, or Firm—Paul D. Hayhurst

[57] **ABSTRACT**

A catalyst composition comprising a catalytic metal and a support, the support being prepared by depositing a metal alkoxide salt on a core support, then calcining the support.

19 Claims, No Drawings

CATALYSTS HAVING ALKOXIDE-MODIFIED SUPPORTS

This is a divisional of application Ser. No. 567,112 filed Dec. 30, 1983, now abandoned.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to supported metal catalysts.

Catalytic metals play an important role in heterogeneous catalysis. The catalytic metals typically are employed on various support materials, as only the surface of a metal particle can participate in a catalytic process. Many people have proposed various solutions to the long-standing problem of how to disperse catalytic metals more efficiently on the surface of a support material. However, the art has not recognized the present invention as being an improved solution to the problem.

SUMMARY OF THE INVENTION

In one aspect, the present invention is an improved catalyst composition comprising a catalytic metal on an alkoxide-modified support.

In another aspect, the invention is a method of increasing the catalytic activity of a catalytic metal, the method comprising supporting the catalytic metal on a support prepared by contacting a metal alkoxide salt with a core support, then calcining the mixture of the salt and the core support thereby leaving a coating on the core support, the coating comprising the metal oxide derived from the calcination of the metal alkoxide salt.

In yet another aspect, the present invention is the use of a catalyst composition of the present invention in a process for producing methane in an improved yield by contacting carbon monoxide and hydrogen under reaction conditions.

Surprisingly, the supported catalyst composition of the present invention exhibits increased catalytic activity compared to supports not treated by the method of this invention. Thus, the catalyst composition of the present invention is useful in any catalytic process in which enhanced activity of a supported metal catalyst is desirable. For example, the proper catalyst composition can be employed in the production of methane in improved yields.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The catalyst composition of the present invention has two required components: a catalytic metal; and an alkoxide-modified support. For the purposes of the present invention, the term "alkoxide-modified support" means a material prepared by depositing a thin layer of a metal alkoxide on a core support material and then converting the metal alkoxide to the oxide of said metal.

The alkoxide-modified support comprises a core support material having on its outer surface a thin layer of a metal oxide produced from a precursor metal alkoxide. The core support material can be any material, such as a refractory oxide, which will not decompose or melt when subjected to calcination. Examples of typical core support materials include alumina, zirconia, boria, thorium, magnesia, titania, tantalum, chromia, silica, kieselguhr and mixtures of these materials. The aluminas and silicas are preferred in view of their low cost. The core sup-

port material typically has a surface area in the region of about 0.10 to 500 m²/g, preferably 20 to 200 m²/g, and most preferably over 100 m²/g prior to the deposition of the metal alkoxide salt precursor. These surface areas are as measured by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The BET method is described by R. B. Anderson, *Experimental Methods in Catalytic Research*, pp. 48-66, Academic Press, 1968.

The precursor metal alkoxide salt can be the alkoxide of almost any metal so long as said metal alkoxide will thermally decompose to form a metal oxide. Examples of preferred metals for use in the precursor metal alkoxide salt include the metals of Groups IIIA, IVA, IVB and VB of the periodic table of the elements. Examples of typical precursor metal alkoxides include Al(OCH(CH₃)CH₃)(CH₃)₃, Ti(OCH(CH₃)CH₃)₄, Ta(OCH(CH₃)CH₃)₅, Si(OC₂H₅)₄, Nb₂(OC₂H₅)₁₀, Ta₂(OC₂H₅)₁₀, and the like. Typically, the alkoxide moiety has from 1 to about 10 carbon atoms, preferably from about 2 to about 4 carbon atoms.

The alkoxide-modified support is prepared by techniques known in the art, e.g., incipient wetness impregnation techniques, etc. Metal oxide precursors are deposited on the selected core support material followed by conversion into the oxide form by calcination. The alkoxide-modified support is prepared by impregnating the desired core support material with a solution of an alkoxide precursor of the desired metal oxide. The solution used in impregnating the core support material may be aqueous or organic, the only requirement being that an adequate amount of precursor compound for the selected metal oxide is soluble in the solvent used in preparing the impregnating solution. Aqueous or alcohol solutions, preferably aqueous or ethanol solutions, are normally used for convenience. When using the impregnation technique the metal alkoxide salt impregnating solution is contacted with the core support material for a time sufficient to deposit the metal alkoxide salt precursor material onto the carrier either by selective adsorption or, alternatively, the excess solvent may be evaporated during drying leaving behind the precursor metal alkoxide salt. Advantageously, the incipient wetness technique may be used whereby just enough of a precursor metal alkoxide salt solution is added to dampen and fill the pores of the powder of the above-recited core support material.

The composite thus prepared by any of the above-recited techniques, or by any other technique known in the art, is dried at a temperature of from 50° to 300° C. to remove the excess solvent and then converted into the oxide form by exposure at temperatures of from 150° to 800° C., preferably 300°-700° C. in an atmosphere such as O₂, air, He, Ar or combinations thereof. This exposure is for a time sufficient to convert essentially all of the metal alkoxide salt precursor into metal oxide. The calcination is useful to decompose the metal salt precursor to the oxide form. Calcination, however, may not be required for certain metal precursor salts which readily convert into metal oxides.

The catalytic metal can be any metal or metal compound having catalytic activity. Typical catalytic metals include the transition metals. Examples of preferred catalytic metals include the metals of Group VIII of the periodic table of the elements, i.e., iron, ruthenium, osmium, cobalt, rhodium, iridium, nickel, palladium and platinum. The catalytic metal is deposited on the alkoxide-modified support via methods known in the art such as, for example, impregnation of the alkoxide-modified

support with a salt of the catalytic metal. The salt of the catalytic metal is converted to the metal by exposing the salt to a reducing atmosphere via methods known in the art. It is preferred to reduce the salt of the catalytic metal in situ, i.e., while the salt is in the reaction vessel.

Typically, the precursor metal alkoxide salt is employed in an amount sufficient to result in a finished alkoxide-modified support which has, after calcination, at least a molecular monolayer of the metal oxide, formed from the metal alkoxide salt, covering the entire outer surface of the core support material. Typically, the catalytic metal is employed in a catalytic amount. Preferably, the finished catalyst of the present invention will have a composition as follows: from about 0.1 to about 10 weight percent catalytic metal; from about 0.1 to about 30 weight percent of metal oxide from alkoxide precursor; and the remainder being core support material. More preferably, the finished catalyst of the present invention will have a composition as follows: from about 0.5 to about 5 weight percent catalytic metal; from about 1 to about 5 weight percent metal oxide from alkoxide precursor; and the remainder being core support material.

The catalyst composition of the present invention is useful in any application in which enhanced activity of a supported catalytic metal is desirable. The production of methane from CO and H₂ is an example of a preferred use of the catalyst composition of the present invention. The art contains many examples of metals known to be useful in reacting carbon monoxide with hydrogen to produce a variety of compounds, including hydrocarbons and oxygenated compounds. These metals include, among others, Mo, W, Rh, Ru, Re, Pd, Ni, Co, and Fe. In what has come to be called the Fischer-Tropsch Synthesis, carbon monoxide and hydrogen are reacted over a metal catalyst to produce saturated and unsaturated hydrocarbons and oxygenated compounds containing from 1 to as many as 1000 carbon atoms. The hydrocarbons can be aliphatic, alicyclic, or aromatic. Commercial utilization of this synthesis prior to 1950 was accomplished largely in Germany and is summarized in Storch, Columbic, and Anderson: *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*, John Wiley and Sons, New York 1951.

The major disadvantage in the prior art processes and catalysts is that most of them are not capable of selectively producing methane. Surprisingly, at least one catalyst of the present invention may be used to produce methane selectively by contacting carbon monoxide and hydrogen in the presence of said catalyst under reaction conditions.

The carbon monoxide required for the process can be obtained from any carbon source, such as from the degradation of coal. The molar ratio of hydrogen to carbon monoxide ranges generally from at least about 0.1 to about 10, and preferably is from about 1 to about 3.

Process reaction conditions can vary over a rather wide range. The pressure can vary from at least about 1 psig up to about 1500 psig. Atmospheric pressure is preferred for convenience. The reaction temperature typically ranges from at least about 200° C. to about 600° C. and preferably is from about 200° C. to about 300° C.

Ruthenium is the preferred catalytic metal for use in the production of methane via the process of the present invention.

The following examples and comparative experiments are given to illustrate the invention and should not be construed as limiting its scope. All parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.

SPECIFIC EMBODIMENTS

PREPARATION OF ALKOXIDE-MODIFIED SUPPORTS

Preparation 1

A solution of 4.5 g of $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_3))_3$, obtained from Alfa Products, a Division of Morton Thiokol, Inc., in 20 ml of hexanes is added to a suspension of 10 g of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ core support material, obtained from Strem Chemicals, Inc., and having a BET surface area of 100 m²/g in 125 ml of hexanes to form a mixture. The mixture is stirred for 2 hours at room temperature under an inert atmosphere. Then the hexanes are removed under vacuum to yield a white powder. The powder is calcined in air at 450° C. for 15 hours to form an $\text{AlO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alkoxide-modified support having a BET surface area of 120 m²/g. The weight ratio of AlO_x to γ -aluminum is approximately 0.05.

PREPARATION 2

The procedure of Preparation 1 is followed except that the precursor metal alkoxide is $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, and the final product alkoxide-modified support is $\text{TiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Preparation 3

The procedure of Preparation 1 is repeated except that the precursor metal alkoxide is $\text{Ta}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, and the alkoxide-modified support is TaO_x on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

EXAMPLE 1

Catalyst Preparation

Five grams of the support of Preparation 1 are added to a 100 ml solution of 0.64 g of $\text{RuCl}_3 \cdot (1-3 \text{ H}_2\text{O})$ in H_2O . The mixture is stirred for an hour and the water is removed under vacuum with steam heat. The solids are dried overnight at 110° C. in air. Analysis indicates that the solids contain 5 weight percent Ru.

General Reaction Procedure

A 16-inch long piece of 9/16 inch tubing of type 316 stainless steel is employed vertically as a reactor. The reactor is equipped with a means for temperature control, and has 1 g of catalyst held in place by quartz wool in the center of the reactor. The catalyst is reduced in situ at 400° C. for 15 hours with hydrogen at 50 cc/min. Then the reactor is cooled to 300° C. in flowing hydrogen gas. Then a feed stream consisting of 2 moles hydrogen per mole of CO is fed to the reactor under a pressure of 1 atmosphere (14.7 psig) at 100 cc/min (gas hourly space velocity = 6000/hr). The product stream is analyzed using gas chromatographic methods capable of detecting C₁-C₅ hydrocarbons, C₁-C₅ alcohols, H₂, CO, and CO₂.

EXAMPLES 2-5 AND COMPARATIVE EXPERIMENTS 1-4

The General Reaction Procedure is followed for each Example and Comparative Experiment, and each run is conducted for a 24-hour period. The results of each run are summarized in Table I.

EXAMPLE 2

The catalyst of Example 1 is employed.

COMPARATIVE EXPERIMENT 1

The catalyst is 5 weight percent Ru on the γ - Al_2O_3 core support material of Preparation 1 with no alkoxide modification.

EXAMPLE 3

The catalyst is 5 weight percent Ru on the support of Preparation 2.

COMPARATIVE EXPERIMENT 2

The catalyst is 5 weight percent Ru on TiO_2 , the untreated TiO_2 having a BET surface area of 100 m^2/g .

EXAMPLE 4

The catalyst is 5 weight percent Ru on the support of Preparation 3. COMPARATIVE EXPERIMENT 3

The catalyst is 5 weight percent Ru on Ta_2O_5 , the untreated Ta_2O_5 having a BET surface area of 5 m^2/g .

TABLE I

Methanation Results with 5 Weight Percent Ruthenium Catalysts

Run	Catalyst	Conversion of CO (mole %)	Selectivity to Methane (mole %)
Ex. 2	$\text{Ru}/\text{AlO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99	100
C.E. 1	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	62	99
Ex. 3	$\text{Ru}/\text{TiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	98	100
C.E. 2	Ru/TiO_2	58	100
Ex. 4	$\text{Ru}/\text{TaO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	97	100
C.E. 3	$\text{Ru}/\text{Ta}_2\text{O}_5$	17	37

The results summarized in Table I indicate that the catalyst of the present invention unexpectedly and significantly outperforms, under identical conditions, conventional catalysts supported on materials used as the core support material of the catalyst of the present invention.

EXAMPLE 5 AND COMPARATIVE EXPERIMENT 4

Example 2 and Comparative Experiment 1 are repeated except that the catalyst has 1 weight percent ruthenium. The results are summarized in Table II.

TABLE II

Methanation with 1 Weight Percent Ruthenium Catalyst

Run	Catalyst	Conversion of CO (mole %)	Selectivity to CH_4 (mole %)
Ex. 5	$\text{Ru}/\text{AlO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	90	99
C.E. 4	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3	81

Surprisingly, at the lower catalyst loading, 1 weight percent ruthenium, the catalyst of the present invention significantly outperforms the equivalent catalytic metal on the conventional support. More surprisingly, a loading of 1 weight percent ruthenium on an alkoxide modified support outperforms a conventional catalyst having a loading of 5 weight percent ruthenium (see Comparative Experiment 1).

As previously mentioned, the preceding examples serve only to illustrate the invention and its advantages, and they should not be interpreted as limiting since

further modifications of the disclosed invention will be apparent to those skilled in the art. All such modifications are deemed to be within the scope of the invention as defined by the following claims.

What is claimed is:

1. In a process for producing hydrocarbons by contacting carbon monoxide and hydrogen at reactive conditions, the improvement which comprises increasing the yield of methane by contacting the carbon monoxide and hydrogen in the presence of a catalyst composition comprising a catalytic Group VIII metal on an alkoxide-modified support, the alkoxide-modified support comprising a core support material having on its outer surface a thin layer of a metal oxide produced from a precursor metal alkoxide, wherein the metal of the metal alkoxide is a metal of Group IIIA, IVA, IVB or VB.

2. The process of claim 1 wherein the catalytic metal is ruthenium.

3. The process of claim 1 wherein the catalyst comprises an alkoxide-modified support wherein the core support material is $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and wherein the metal of the metal alkoxide salt is aluminum.

4. The process of claim 3 wherein the catalytic metal is ruthenium.

5. The process of claim 1 wherein the catalytic metal is from about 0.1 to about 10 weight percent of the total catalyst composition.

6. The process of claim 5 wherein the metal oxide layer prepared from the precursor metal alkoxide is from about 0.1 to about 30 weight percent of the total catalyst composition.

7. The process of claim 6 wherein the core support material is silica or alumina, the catalytic metal is from about 0.5 to about 5 weight percent of the catalyst composition, and the metal oxide from the precursor metal alkoxide is from about 1 to about 5 weight percent of the catalyst composition.

8. The process of claim 1 wherein the alkoxide anion of the metal alkoxide has from about 2 to about 4 carbon atoms.

9. The composition of claim 1 wherein the metal of the metal alkoxide is aluminum, tantalum, or titanium and the catalytic metal is ruthenium.

10. In a process for producing hydrocarbons by contacting carbon monoxide and hydrogen at reactive conditions, the improvement which comprises increasing the yield of methane by contacting the carbon monoxide and hydrogen in the presence of a catalyst composition comprising a Group VIII metal on an alkoxide-modified support, the support comprising a core support material having on its outer surface a thin layer of a metal oxide produced from a metal alkoxide, the metal of the metal alkoxide being a metal of Group IIIA, IVA, IVB or VB, the support having a core support material which is silica or alumina.

11. The process of claim 10 wherein the metal of the metal alkoxide is aluminum, tantalum or titanium.

12. The process of claim 11 wherein the catalytic metal is from about 0.1 to about 10 weight percent of the total catalyst composition.

13. The process of claim 12 wherein the metal alkoxide is aluminum tri-isobutoxide and the core support material is alumina.

14. In a process for producing hydrocarbons by contacting carbon monoxide and hydrogen at reactive conditions, the improvement which comprises increasing the yield of methane by contacting the carbon monoxide