論文特集「C₁の化学」——ノート——

(日本化学会誌, 1982, (2), p. 305~309)

© 1982 The Chemical Society of Japan

種々のレニウム含有触媒の一酸化炭素水素化特性

(1981年6月27日受理)

角田 隆・小笠原 弘明・小宮山 政晴・小沢 泉太郎

荻野 義定*・中村 忠士**・大杉 実**

1 緒 言

いわゆる「C₁の化学」については、これまでにかなり多くの解説¹⁾²⁾がなされ、種々の反応が検討対象になりうるものが指摘されているが、著者らはCOの水素化反応を取り挙げた。そして、アルコール類の生成に注目しながら、種々のレニウム含有触媒の活性測定を行なった。

ところで、レニウム含有触媒は最近オレフィンのメタセシス触媒³⁾としても注目されているが、もっとも強い関心をよんだのは石油精製用の触媒⁴⁾としてであろう。そして、このことと関連して、レニウム触媒上での炭化水素の水素化分解、異性化などが詳しく調べられている。これらの諸研究については、ごく最近のもの⁵⁾を除くと、すでに総説的な紹介⁶⁾⁷⁾があるので、ここでとくに取り上げる必要はあるまい。また、レニウム触媒の全般的な性質についてもよい解説^{8)~11)}がある。しかし、COの水素化におけるレニウム含有触媒の性能はほとんど明らかにされておらず、Tropschら¹²⁾が1930年にレニウム-銅触媒を使って行なったメタン化の研究以来、積極的に検討された形跡がない。

近年「C₁の化学」における触媒の重要性が改めて認識される

ようになってきたが、このことに関連し、著者らは、COの水素化に対するレニウム含有触媒の活性を積極的に検討しておくことが必要ではなからうかと考え、本研究を開始した。その後、著者らと類似の目的の研究が、特許¹³⁾として提出されていたことを知るとともに、新たな特許¹⁴⁾の提出にも接した。このように、COの水素化においてもレニウム触媒が注目されるようになってきたので、著者らの研究発表も急ぐ必要があると考え、ここに、実験結果をとりまとめ、ノートとした次第である。

なお、本研究でレニウムを取り挙げたのは、この金属が $\text{Re-CH}_2\text{-O-C(=O)-Re}$ あるいは $\text{Re-CH}_2\text{-O-C(=O)-Re}$ のような錯体¹⁵⁾を形成する点に興味をもったからである。周知のように、CO水素化の中間活性種としては、表面炭素種とか、含酸素種 (-C(=O)-C(=O)-OH) などが考えられている。本研究では、含酸素化合物生成を促進する触媒を得ることを目的としたので、作業仮説として、後者の活性種を形成しやすい金属が触媒になるのではなからうかと考え、レニウムの検討を始めたものである。

2 実 験

本研究では、A、B、C三系列の触媒の活性を測定した。これら触媒の調製法など、概略は表1に掲げたとおりである。若干の参照触媒以外はすべてレニウムを含有している。これらレニウム含有触媒は、いずれも過レニウム酸アンモニウム (純度 99.9%)

- 13) Central Patents Index, B 43, Derwent Pub. Ltd., (1979) E 17, またはドイツ (DDR) 特許, 137,194 (15. 12. 1978); 低温メタノール合成用銅系触媒が主眼となっているもので、メタノールと水以外の生成物は少ない。たとえば (Cu-ZnO-Al₂O₃) + 過レニウム酸カリウム触媒で、生成物は CH₃OH 88.4%, H₂O 7.1% が主で、残りが C₂ 以上の高級アルコールとパラフィン炭化水素 0.33% である (メタノール収量 0.3 l/l-cat·h; 50 atm, 220°C, S. V. = 10⁴ h⁻¹)。
- 14) エルンスト・インゴー・ロイボルト (ヘキスト・アクチュエングゼルシャフト), 公開特許公報, 昭 56-25124; コバルトを主体とする CO の水素化触媒で、添加物として、金、銀、およびレニウムの少なくとも一つを金属、あるいは化合物の形で含有することが特徴である。性能例を挙げると、Co(9.5%)-Re(3.8%)/SiO₂ 触媒の場合、100 bar, 260°C, S. V. = 8050 h⁻¹ において、空時収量はメタノール 8.5, エタノール 27.5, プロパノール 6.7, ブタノール 0.7 (単位はいずれも g/l-cat·h) である。
- 15) C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. MaAlister, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3371(1979)。

東北大学工学部化学工学科, 980 仙台市荒巻字青葉

** 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所, 950 新潟市堰町

- 1) 炭素数 1 (C₁) の化学特集号, 石油誌, 18, 929~999 (1975)。
- 2) C₁ の化学 (1)~(12), ペトロテック, 3, No. 1~12 (1980)。
- 3) R. Nakamura, F. Abe, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 1981, 51.
- 4) たとえば, F. G. Ciapetta, D. N. Wallace, *Catal. Rev.*, 5, 67(1975)。
- 5) S. Pálfi, A. Sárány, P. Tétényi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77, 177(1981)。
- 6) R. L. Moss, "Catalysis", *Chem. Soc.* (1977) Vol. 1, p. 45~46, 80~81。
- 7) D. A. Dowen, "Catalysis", *Chem. Soc.* (1978) Vol. 2, p. 18~23。
- 8) R. H. Blom, V. Kollonitsch, C. H. Kline, *Ind. Eng. Chem.*, 54, 16(1962)。
- 9) H. S. Broadbent, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 145, Art 1, 58(1967)。
- 10) 西村重夫, "触媒便覧", 触媒学会編, 触媒工学講座 10, 地人書館 (1967) p. 416。
- 11) 中村隆一, 越後谷悦郎, "触媒調製化学", 尾崎 幸ほか編, 講談社サイエンティフィク (1980) p. 220。
- 12) H. Tropsch, R. Kassler, *Ber.*, 68 B, 761(1935)。

Table 1 Catalysts used for the activity tests

Series No.	Catalyst	Re ⁰ content (wt%)	Outline of the preparation of the supporting materials
A-1	Re/S. M. A.	7.7	Granules (1~2mm size) of activated carbon were impregnated with a silico-molybdic acid (S. M. A.) solution and calcined in N ₂ at 300°C for 2h; S. M. A. 20wt%.
A-2	Re/B ₂ O ₃	7.7	Granules (1~2mm size) of activated carbon were impregnated with a boric acid solution and calcined in N ₂ at 300°C for 2h; B ₂ O ₃ 20wt%.
A-3	Re/GeO	7.7	GeCl ₄ was hydrolyzed and calcined in air at 450°C for 2h.
A-4	Re/SiO ₂	7.7	ID gel (Fuji-Davison).
A-5	Re/ γ -Al ₂ O ₃	7.7	CK-300 (Ketjen).
A-6	Re/CeO ₂	7.7	A solution of Ce(NO ₃) ₃ was mixed with a solution of NH ₄ OH and the precipitated material was calcined in air at 450°C for 2h.
A-7	Re/La ₂ O ₃	7.7	Commercial La(OH) ₃ was calcined in air at 450°C for 2h.
A-8	Re/TiO ₂	7.7	Ti[O(OH) ₂ CH ₃] ₄ was hydrolyzed and the product was calcined in air at 450°C for 2h.
A-9	Re/ZrO ₂	7.7	Commercial Zr(OH) ₄ was calcined in N ₂ at 450°C for 2h.
A-10	Re-HY	7.7	A commercial Y-zeolite (SK-41) was ion-exchanged.
A-11	Re/Sb ₂ O ₃	7.7	Commercial SbCl ₃ was hydrolyzed, neutralized with a Na ₂ CO ₃ solution and the product was calcined in air at 450°C for 2h.
A-12	Re/HfO ₂	7.7	A solution of HfCl ₄ was neutralized with a conc. NH ₄ OH solution and the precipitated material was calcined in air at 450°C for 2h.
B-1	Re/ZnO-SiO ₂	11.9	SiO ₂ (ID gel) was impregnated with a solution of Zn(NO ₃) ₂ then neutralized with (NH ₄)HCO ₃ and finally calcined in air at 450°C for 2h; ZnO 5wt%.
B-2	Re/ZnO-SiO ₂	7.7	" ; ZnO 10wt%.
B-3	Re/ZnO-Al ₂ O ₃	7.7	A commercial alumina sol was kneaded with zinc hydroxy carbonate and calcined in air at 400°C for 2h; Al ₂ O ₃ 20wt%.
B-4	Re/SiO ₂	11.9	ID gel (Fuji-Davison).
B-5	Re/SiO ₂ -V ₂ O ₅	7.7	SiO ₂ (ID gel) was impregnated with an NH ₄ VO ₃ solution and calcined in air at 450°C for 2h; V ₂ O ₅ 10wt%.
B-6	Re/SiO ₂ -Cr ₂ O ₃	7.7	SiO ₂ (ID gel) was impregnated with an (NH ₄) ₂ CrO ₄ solution and calcined in air at 450°C for 2h; Cr ₂ O ₃ 10wt%.
B-7	Re/SiO ₂ -CeO ₂	7.7	SiO ₂ (ID gel) was impregnated with a Ce(NO ₃) ₃ solution then neutralized with (NH ₄)HCO ₃ and finally calcined in air at 450°C for 2h; CeO ₂ 10wt%.
C-1	Fe	0	A commercial ferric hydroxide sample was calcined in N ₂ at 450°C for 2h.
C-2	Re/Fe	7.7	Re was supported by C-1 using the method described in the text.
C-3	(Fe) _N	0	C-1 was heated at 250°C for 10h in a stream of gas (N ₂ /H ₂ mixture of 9/1 mole ratio; S. V. =3000h ⁻¹).
C-4	(Re/Fe) _N	7.7	C-2 was heated at 250°C for 10h in a stream of gas (N ₂ /H ₂ mixture of 9/1 mole ratio; S. V. =3000h ⁻¹).

の水溶液の含浸、乾燥 (約 100°C)、還元焼成 (還元ガス CO/H₂ =1/2, S. V. =1000h⁻¹, 温度 300°C, 時間 ~3h) という手順で調製されたものである。この調製法の特徴は、昇華性の強い Re₂O₇ の状態を避けながら、過レニウム酸アンモニウムを分解させ、レニウム分を分散担持させようとした点にある。なお、表からもわかるように、A系列の触媒は主として2成分系であり、B系列のものはおもに3成分系である。また、C系列の触媒はいずれも鉄を含んでいる。鉄触媒は、昔からCOの水素化触媒としてよく知られており¹⁶⁾、これに対するレニウムの添加効果を知ろうとして、C系列触媒が試験されたものである。

活性試験においては、1~2mm サイズに粒径をそろえた触媒 2ml を反応器に充てんし、所定の空間速度 (S. V.) になるよう原料ガスの供給速度を調節後温度を上げ、希望の反応温度において、反応系出口側 (常圧) のガス流速の変動が認められなくなつてから測定を始めた。この場合、生成物は反応系出口常圧側に設けた氷冷トラップで捕集し、その重量を化学テンピンで、その組成をガスクロマトグラフ法で測定するとともに、トラップを流出するガスについても、流速を石輪膜流量計で、組成をガスクロマトグラフ法で測定した。水、アルコールその他の凝縮性生成物

は、必ずしも完全には氷冷トラップで捕集されず、流出ガスについても、凝縮性物質含有率を測定する必要があった。

上に述べたガスクロマトグラフ法による分析は、未反応原料ガス、CO₂、H₂O のほか、各種の炭化水素類、アルコール類などについて実施する必要があり、これを単一のカラムと単一の条件でなしとげることが困難であった。そのため、本研究では 下のようにして分析を行なった。CO, CO₂ CH₄, H₂ (活性炭カラム 3m, 75°C), CO₂, H₂O, C₂~C₃ 炭化水素 (ポラパック N カラム 1m, 45°C), C₄~C₅ 炭化水素 (VZ-7 カラム 5m, 45°C), C₁~C₅ アルコール (PEG-6000 カラム 2m, または PEG-20 M カラム 2m, 75°C)。なお、いずれの場合も、キャリアーガスはヘリウムである。使用機種は、島津 GC-3A とヤナコ G 1800 の2台で、検出器はいずれも TCD である。

3 結 果

A系列触媒の活性試験結果を表2¹⁷⁾に掲げる。全般的にみて全

17) 表2中触媒 A-6 については、反応圧を変えたデータも含めた。これはつぎに述べる表3 B系列触媒の性能試験が 70 kg/cm² で行なわれていることを考慮したからである。両表を比較すればわかるように、反応圧が高いときでも、A-6 触媒の性能は、B系列の代表である B-1 や B-2 触媒の性能に比較し、とくに選択性において顕著に違っている。

16) たとえば, R. B. Anderson, "Catalysis", P. H. Emmett ed., Reinhold Pub. Corp. (1961) Vol. IV, p. 29.

Table 2 Activities of the A-series catalysts

Series No.	Temperature (°C)	CO conversion to hydrocarbons and alcohols (mol%)	Selectivity (carbon basis, %)			
			Hydrocarbons (CH ₄)		Alcohols (CH ₃ OH)	
A-1	250	3.0 (0.4) ^{a)}	99.5	(29.6)	0.5	(0.5)
A-2	250	2.8 (0.2)	99.8	(71.0)	0.2	(0.1)
A-3	250	3.7 (0.1)	97.2	(65.4)	2.8	(1.2)
A-4	250	1.7 (0)	90.1	(64.9)	9.9	—
A-5	250	1.7 (1.1)	98.4	(51.2)	1.6	(0.7)
A-6	250	4.6 (6.2)	91.3	(57.3)	8.7	(7.1)
	250 (40 kg/cm ²)	16.6 (10.1)	75.7	(50.6)	24.3	(13.2)
	250 (60 kg/cm ²)	38.4 (27.2)	89.9	(56.9)	10.1	(4.7)
A-7	250	0.3 (0.2)	85.9	(49.1)	14.1	(14.1)
A-8	250	7.2 (4.8)	98.4	(69.0)	1.6	(1.1)
A-9	250	6.5 (2.2)	95.4	(77.5)	4.6	(3.5)
A-10	250	1.4 (0.2)	100	(56.5)	0	(0)
A-11	250	inactive	—	—	—	—
A-12	250	5.7 (2.1)	89.3	(66.2)	10.7	(7.3)

Experimental conditions are as follows: H₂/CO=2 in mole ratio, pressure=20 kg/cm², S. V.=1000h⁻¹.

Activities and selectivities at 1h of the reaction time are listed.

a) Numerical values in () are the conversions of CO to CO₂.

Table 3 Activities of the B-series catalysts

Series No.	Temperature (°C)	CO conversion to hydrocarbons and alcohols (mol%)	Selectivity (carbon basis, %)			
			Hydrocarbons (CH ₄)		Alcohols (CH ₃ OH)	
B-1	230	2.5 (0.1) ^{a)}	0.8	(0)	99.2	(90.8)
	250	3.5 (0.06)	1.6	(0.2)	98.4	(93.2)
	270	3.1 (0.1)	13.6	(8.1)	86.4	(74.5)
B-2	230	3.0 (0.1)	1.4	(0)	98.6	(90.7)
	250	4.0 (0.07)	1.8	(0.3)	98.2	(92.8)
	270	3.9 (0.3)	9.9	(7.8)	90.1	(77.0)
B-3	230	0.7 (0)	52.1	(0)	47.9	(100)
	250	1.5 (0)	52.7	(0)	47.3	(100)
	270	2.2 (0)	40.2	(0)	59.8	(100)
B-4	220	0.6 (0)	75.0	(9.8)	25.0	(22.7)
	240	0.7 (0)	75.4	(51.3)	24.6	(23.2)
B-5	280	2.2 (0)	98.9	(91.2)	1.1	(0.6)
	320	8.5 (0)	98.3	(87.1)	1.7	(1.1)
B-6	280	2.2 (0)	83.3	(53.9)	16.7	(13.8)
	320	10.3 (0.3)	91.2	(71.5)	8.8	(6.2)
	340	18.2 (1.3)	91.8	(72.4)	8.2	(5.1)
B-7	320	3.1 (0)	95.1	(83.1)	4.9	(3.6)
	340	4.0 (0)	95.2	(81.4)	4.8	(3.4)
	360	7.5 (0)	96.0	(67.8)	4.0	(3.0)

Experimental conditions are as follows: H₂/CO=3 in mole ratio, pressure=70 kg/cm², S. V.=5000h⁻¹.

Activities and selectivities at 1h of the reaction time are listed.

a) Numerical values in () are the conversions of CO to CO₂.

転化率は高くないが、レニウムを CeO₂, ZrO₂, TiO₂, あるいは HfO₂ と組み合わせた触媒が、比較的高い転化率を与えている。一方、選択率をみると、全般的に炭化水素への転化がアルコールへのそれより大きい。そして、多くの場合、炭化水素中メタンが主生成物となっているが、A-1, A-5, A-7 および A-10 では、他に比較して炭化水素中のメタンの割合が小さい。また、A-4, A-6, A-7, A-9, および A-12 では、アルコールの生成割合が比較的大きいことが注目される。本研究の段階では詳しい考察はできないが、レニウムを含む触媒の活性と選択性は、レニウムの分散度とかレニウムと組み合わせる物質の種類によって変えることができ、アルコール合成触媒としても検討してみることが無駄

ではないように思われる。

B系列の触媒は、SiO₂ あるいは Al₂O₃ に適当な物質を加え、さらにレニウムを添加¹⁸⁾したもので、メタノール合成触媒としての可能性を検討することを主眼に調製されたものである。活性試験結果は表3のとおりである。メタノール生成の選択率に対するZnOの効果は顕著である。これは、参照触媒であるB-4とB-1あるいはB-2の選択率を比較すれば明白であるが、B-3にも、かなりの程度ZnOの効果が見われているといえよう。Cr₂O₃も、

18) レニウムを添加しないときはメタノール生成活性が乏しい。たとえば ZnO・Al₂O₃ (原子比 80:20) では、300°C, 70 kg/cm², S. V.=5000h⁻¹ でメタノールへの転化率は0.84% にすぎない。

Table 4 Activities of the C-series catalysts

Series No.	Temperature (°C)	CO conversion to hydrocarbons and alcohols (mol%)	Selectivity (carbon basis, %)			
			Hydrocarbons	(CH ₄)	Alcohols	(CH ₃ OH)
C-1	250	38.5 (17.6) ^{a)}	95.7	(20.9)	4.3	(1.0)
C-2	250	36.9 (17.1)	92.7	(23.9)	7.3	(2.1)
C-3	250	7.9 (3.1)	86.9	(26.5)	13.1	(6.4)
C-4	250	6.2 (0.1)	76.7	(29.5)	23.3	(10.6)

Experimental conditions are as follows: H₂/CO=2 in mole ratio, pressure=20 kg/cm², S. V.=2500 h⁻¹.

Activities and selectivities listed are the values measured at about 10 h of the reaction time.

a) Numerical values in () are the conversions of CO to CO₂.

Table 5 Details of the product distribution for several representative catalysts

Catalyst	Products (carbon basis, %)										
	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈ +C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₅ +highers	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	Higher alcohols
A-1	10.5	26.5	4.1	—	44.7	13.7	—	—	0.4	—	—
A-5	38.6	31.4	22.9	0.5	3.9	0.6	0.6	0.5	0.4	0.6	—
A-6	57.4	24.4	5.3	0.5	4.4	1.5	0.4	2.3	3.0	0.7	0.1
A-10	15.5	47.7	16.5	0.9	5.2	4.1	4.9	5.3	—	—	—
A-12	27.6	48.0	6.5	0.6	5.4	1.1	1.1	1.9	5.2	2.4	0.1
B-1(230°C)	5.5	0	0.4	0	0	—	0.4	—	85.8	7.5	0.3
(250°C)	1.6	0.2	0.5	0	0	—	0.9	—	91.7	4.2	0.4
(270°C)	6.5	7.9	2.1	0	1.2	—	2.4	—	69.7	8.8	0.7
B-3(230°C)	0	0	0	0	0	—	52.1	—	47.9	0	0
(250°C)	0	0	0	0	0	—	52.7	—	47.3	0	0
(270°C)	0	0	7.9	—	7.2	—	25.0	—	59.8	0	0
C-1	29.3	14.7	9.1	2.0	17.1	3.6	9.3	11.8	0.7	1.5	0.9
C-2	33.6	15.8	11.4	—	14.5	4.1	4.6	11.0	1.4	2.3	1.3
C-3	15.5	22.3	10.2	1.3	14.1	3.6	4.8	17.0	5.4	4.9	0.9
C-4	23.1	22.6	10.3	1.0	10.6	2.8	3.7	7.8	8.2	7.9	2.0

The experimental conditions for the A-, B-, and C-series catalysts are given in the foot notes of the Tables 2, 3 and 4, respectively.

メタノール合成触媒の成分としてよく知られている物質であるが、これを SiO₂ に添加してレニウムの担体とした B-6 では、B-5 や B-7 にくらべ若干アルコール生成選択率が上まわっているにすぎない。

ところで、工業的に使われているメタノール合成触媒の性能¹⁹⁾は、きわめてすぐれており、B-1 や B-2 の性能をはるかにこえているが、現在の工業用触媒が開発されるまでの長い歴史を考えると、レニウム系触媒の実用性の評価を行なうのは、まだ早すぎるように思われる。

C系列の触媒の性能は表 4²⁰⁾のとおりである。鉄触媒が CO の水素化に活性を示すことは昔から知られており¹⁸⁾、C-1 の結果もそのことを再確認したにすぎないが、これにレニウムを添加した C-2 をみると、総転化率が少し減るが、アルコール生成の選択率が上昇していることは興味深い。しかし、C-1 と C-2 は、アルコール生成にくらべ、いずれも炭化水素類を圧倒的に多く生成させているから、アルコール合成用触媒としての価値は乏しいと

Fig.1 CO conversions as a function of the reaction time

—○— : C-1, ---○--- : C-2,
---○--- : C-3, —●— : C-4

いえよう。これに対し、窒素処理をほどこした C-3 と C-4 では、炭化水素生成が大幅に抑制されており、アルコール選択性の面で大きな向上が認められる。もちろん、鉄触媒を窒素で処理するとアルコールの選択率が上昇するという事はすでに知られており²¹⁾、C-3 のデータはそのことを再確認させる程度の意味しか

19) R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulko, T. P. Kobylinski, *J. Catal.*, 56, 407(1979).

20) ここには反応開始後 10 時間のデータを掲げた。これはレニウム-鉄系触媒がメタノール以外の含酸素化合物生成触媒として、今後も十分検討に値する性能を示したので、他触媒の場合のように反応開始後 1 時間のデータを掲げるよりも、長時間経過後のデータを掲げるのが適切と考えたからである。なお、レニウム-鉄系触媒の 1 時間後の性能の概要は図 1 で知ることができる。

ない。しかし、C-4 のレニウム添加触媒での窒素処理が、鉄単独の場合 (C-3) にくらべ、さらに大きいアルコール生成選択率の向上をもたらしていることは、本研究で得られたもので、注目に価する結果である。

さらに、図1にみられるように、他の触媒の活性の経時変化がかなり顕著であるのに対し、C-4 の活性が安定していることも見逃せない。ところで、アルコール収率に対するレニウム添加効果をみると、C-1: 1.65%, C-2: 2.96%, C-3: 1.03%, C-4: 1.44% であり、これだけからすると、レニウム添加触媒では、鉄上でのアルコール生成活性とレニウム上でのその和が観測されたと考えられぬこともない。しかし、図1の活性の経時変化の相違を、触媒性能が各成分の性能の和であるとして説明することも困難なように思われる。触媒中における鉄とレニウムそれぞれの役割りとか、相互作用ないしは組み合わせ効果の程度、内容など詳細は今後の検討にゆだねたい。

つぎにA, B, C各系列触媒において、ジメチルエーテルの生

- 21) R. B. Anderson, *Catal. Rev.*, 21, 53(1980); ただし、本研究で行なった窒素処理が、ただちに安定な窒化物相の形成をきたしているとは思われない(予備的に行なった AES データによる)。窒素処理効果の詳細いことは、今後の研究にまたねばならない。

成が確認されなかった点を付記しておく。前に述べたように、レニウムは $>\text{C}-\text{O}-\text{Re}$ 結合を含む錯体を形成する能力をもつので、エーテル生成も期待されぬこともないが、実際には認められなかった。ジメチルエーテルの捕捉は、とくに生成物が多種類の場合、困難が多いので、本研究のデータだけでまったく生成しないと断定することも危険であるが、仮りに生成していたとしても、わずかなものであらうと考えられる。また、表5は各系代表的触媒についての生成物分布の詳細²²⁾である。

以上、CO の水素化反応、とくにアルコールの生成反応に注目しながら、レニウム系触媒の性能を試験した結果を述べた。レニウム資源は乏しい⁹⁾から、その触媒としての使用は当然適当な物質と混合してなされるべきであらう。そのような場合、レニウムをどのような物質と共存させ、どのように処理することが望ましいかについては、本研究の結果が参考になるであらう。

本ノート中の表2は *Chem. Lett.*, 1981, 819 に掲載されたデータに若干の補足を加えたものである。

- 22) 生成物分布の解析、およびこれと触媒組成、触媒構造の関連は、今後の課題である。ここには、代表的データを参考のために掲げた。

Special Articles on

C₁ Chemistry —Note—

Carbon Monoxide Hydrogenating Characteristics of Various Catalysts Containing Rhenium

Takashi TSUNODA, Hiroaki OGASAWARA, Masaharu KOMIYAMA,
Sentaro OZAWA, Yoshisada OGINO*, Tadashi NAKAMURA**
and Minoru OSUGI**

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Tohoku University; Aramaki Aoba, Sendai-shi 980 Japan

** Niigata Research Laboratories, Mitsubishi Gas Chemical
Company, Inc.; Enoki-cho, Niigata-shi 950 Japan

Carbon monoxide hydrogenating characteristics of A-, B- and C-series catalysts containing Re have been studied with special attention to the selectivity for the formation of alcohols, where A-series=mainly Re-metal oxide catalysts, B-series=mainly Re-binary metal oxide mixture catalysts, and C-series=catalysts containing Fe.

Majority of the A-series catalysts exhibited measurable activities with high selectivities for producing hydrocarbons. However there were several catalysts with better selectivities for producing alcohols. Results of activity tests on the B-series catalysts showed an outstanding effect of ZnO in raising the selectivity of methanol formation. A nitrogen-treated Re-Fe catalyst was prominent in the C-series catalysts, exhibiting a stable activity and a good selectivity for producing alcohols.