

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—10527

⑮ Int. Cl.³
C 07 C 1/04
B 01 J 29/32
C 07 C 9/00
11/02

識別記号

庁内整理番号
7375—4H
7059—4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)1月20日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 炭化水素類の製造法

⑰ 特 願 昭57—119388
⑱ 出 願 昭57(1982)7月9日
⑲ 発 明 者 涌井正浩
草加市花栗町732
⑳ 発 明 者 吉成知博
草加市花栗町732

㉑ 発 明 者 谷口博昭
久喜市青葉4丁目7—12
㉒ 発 明 者 藤原寛
大宮市中釘294—22
㉓ 出 願 人 新燃料油開発技術研究組合
東京都千代田区内神田1丁目4
番2号
㉔ 代 理 人 安田脩之助

明 細 書

本発明は、一酸化炭素と水素とから炭化水素類を製造する方法に関するものである。

一酸化炭素と水素の混合物(合成ガス)を高温で触媒と接触させて、炭化水素類を製造することは、いわゆるフィッシャー・トロブシュ法(F.T法)による炭化水素合成法として多数の文献から公知である。一般にF.T法の活性金属種としては、Fe、Co、Ni、Ruなどが用いられ、これにアルカリ金属あるいはその他の金属を助触媒として添加した触媒が、そのまま、あるいはアルミナ、シリカなどの担体に担持した触媒が使用される。F.T反応触媒は高活性、高選択性であることが望ましいが、このうち選択率がより重要なパラメーターであると考えられる。しかしながら、従来のF.T触媒では得られる生成物が通常メタンから固型ワックスに至る広い沸点範囲を持つ炭化水素類の混合物である。これら炭化水素類混合物中の各炭化水素数成分の分布は、いわゆるシュルツ-フローリ-則に従うと云われており、そこから予測されるC₆~

1 発明の名称

炭化水素類の製造法

2 特許請求の範囲

1. 一酸化炭素と水素との接触反応による炭化水素類の製造法において、ルテニウム化合物の溶液中に担体としてのモルデナイトを浸漬してイオン交換するかもしくは蒸発乾固して調製した、モルデナイトにルテニウムを担持した触媒を用いて反応を行なうことを特徴とする炭化水素類の製造法。

2. 一酸化炭素と水素との接触反応による炭化水素類の製造法において、ルテニウムカルボニルを昇華もしくは蒸発させ、担体としてのモルデナイト上に凝縮させて調製した、モルデナイトにルテニウムを担持した触媒を用いて反応を行なうことを特徴とする炭化水素類の製造法。

3 発明の詳細な説明

C_{12} 留分の最大生成率が 45 % 程度、 $C_{13} \sim C_{18}$ 留分の最大生成率が 20 % 程度である。従つて、このようなシュルツ-フローリー則に縛られない、特定の炭素数又は特定の留分の選択率が高い触媒又はプロセスの開発が強く望まれている。本発明者らは、このような特定の有用な生成物もしくは留分の選択性を向上させるべく種々検討の結果、活性金属種としてルテニウム、担体としてモルデナイト系ゼオライトを用い、特定の調製法で製造された触媒が、驚くべきことに石油化学原料等に有用な C_4 炭化水素留分を、きわめて高い選択率で生成し、比較的好ましくない副生物である重質ワックスの副生が著しく少ないという事象を見出して本発明を完成した。

F.T 反応の担体にゼオライト類を用い、その特異な細孔構造を利用して生成物分布を制御しようとする試みは公知である。例えば、NaY 型ゼオライトに Ru をイオン交換法で担持した触媒は C_8 以上の炭化水素類をほとんど生成しないなどの特異な生成物分布を与えることが報告さ

ルテニウムを担持した触媒を用いて反応を行なうことを特徴とする炭化水素類の製造法に存する。

本発明で使用する触媒はルテニウム化合物の溶液中に多孔性担体としてのモルデナイトを浸漬し、イオン交換するかもしくは蒸発乾固して調製したものである。たとえば塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、塩化六アンモニア・ルテニウム $Ru(NH_3)_6Cl_2$ など水に可溶性ルテニウム化合物、あるいはルテニウムカルボニル、ルテニウムアセチルアセトナートなど有機溶剤に可溶性ルテニウム化合物を水あるいは有機溶剤に溶かし、このルテニウム化合物溶液にモルデナイト系ゼオライトを浸漬してイオン交換するか、または蒸発乾固してモルデナイト上にルテニウムを担持する。モルデナイトは Na、K など金属置換型のものでよいが、H 型のもので好ましく、また合成品でも天然産のものでよい。本発明の触媒はルテニウムに加え促進剤としてモリブデン、マンガン、クロム、

これらはゼオライト細孔内での立体的規制によるケージ効果によると云われている。しかしながら本発明の方法により達成された結果、即ち特定の調製法で調製された Ru-モルデナイト触媒が C_4 炭化水素留分のみの特異的に高い選択性を示すという成果は、これら公知の事実からは、まったく予測することが不可能な驚くべき結果である。

すなわち本発明の 1 番目の発明の要旨は、一酸化炭素と水素との接触反応による炭化水素類の製造法において、ルテニウム化合物の溶液中に担体としてのモルデナイトを浸漬してイオン交換するかもしくは蒸発乾固して調製した、モルデナイトにルテニウムを担持した触媒を用いて反応を行なうことを特徴とする炭化水素類の製造法に存し、そして 2 番目の発明の要旨は、一酸化炭素と水素との接触反応による炭化水素類の製造法において、ルテニウムカルボニルを昇華もしくは蒸発させ、担体としてのモルデナイト上に凝縮させて調製した、モルデナイトに

ニッケル、コバルトまたは鉄を担持してもよく、その担持はルテニウムと同様にして促進剤金属の化合物の溶液中へモルデナイトを浸漬し、イオン交換もしくは蒸発乾固して行なうことができる。促進剤の担持はルテニウムと同時に行なつても、ルテニウム担持の前又は後に行なつてもよい。こうして得られた生成物は常法により成型または成型することなく、乾燥し、焼成する。乾燥はたとえば約 80 ~ 300 °C で 10 分 ~ 10 時間保持することにより、焼成はたとえば約 300 ~ 700 °C に 30 分 ~ 24 時間保持することにより行なうことができる。

また本発明で使用する触媒は、ルテニウムカルボニルを昇華もしくは蒸発させ、その蒸気を多孔性担体としてのモルデナイト上に凝縮させることにより調製したものが特に好成績を与える。ルテニウムカルボニルはクラスター型のもので、そうでないものでよく、例としては $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $Ru_2(CO)_8$ 、 $Ru(CO)_5$ 、 $HRu(CO)_5$ などがある。モルデナイトは先に記述のもの

同様のものが使用できる。ルテニウムカルボニルの昇華もしくは蒸発は例えば約5 mmHg以下好ましくは約1 mmHg以下の減圧下に約100~250℃に加熱することにより、生じたルテニウムカルボニルの蒸気は加熱温度よりも低温にしたモルデナイトと接触させることによりモルデナイト表面に凝縮させることができる。ルテニウムに加え促進剤としてモリブデン、マンガン、クロム、コバルト、ニッケルまたは鉄を担持してもよくその担持はこれら金属の金属カルボニルをルテニウムを担持したと同じように昇華、凝縮させて行なつてもよいし、前述したように促進剤金属の化合物の溶液中へモルデナイトを浸漬し、イオン交換もしくは蒸発乾固して行なうことができる。促進剤の担持はルテニウムと同時に進行しても、ルテニウム担持の前または後に行なつてもよい。こうして得られた生成物は前述したように成型しまたは成型することなく、乾燥し、焼成する。金属カルボニルを昇華、凝縮させて担持した場合は乾燥、焼成は行なわ

500℃で常圧ないし加圧下(100気圧以下)の水素圧力下に約10分~3時間水素で処理することが好ましい。還元ガスでの処理により触媒中のルテニウムはそのほとんどがルテニウム金属単体となる。

反応は通常のフィッシャー・トロプシュ反応条件下に行なうことができる。たとえば水素と一酸化炭素のモル比約0.5~3、特に1.0~2.5の水素と一酸化炭素との混合ガスを原料として反応温度約200~350℃、望ましくは250~330℃、反応圧力0~100 atmG、望ましくは5~30 atmG、触媒容量当り単位時間当りの供給ガス速度(空間速度、SV)は約100~10000 hr⁻¹、特に200~5000 hr⁻¹の条件で上記触媒を用いる流通式固定床反応装置により好ましく実施できる。反応は流動床、沸とう床、懸濁床などの反応形式により行なうこともできる。

本発明によると特異な触媒の使用により生成物(ほとんどがパラフィン類とオレフィン類よりなる脂肪族炭化水素類)分布がシュルツ-フ

なくてもよい。

本発明の触媒において、ルテニウムの担持量は担体100重量部当り約0.01~100重量部、特に約0.1~10重量部が好ましく、促進剤の担持量は触媒上に存在するルテニウム100重量部当り約500重量部以下、特に約1~500重量部が好ましい。ルテニウムの担持量は少なすぎると触媒活性が低く、また多すぎると生成物炭化水素のC₄留分選択率が低くなつてしまう。触媒中のルテニウムは金属単体でも酸化物など化合物の形でもよい。またルテニウムを担持する担体としてモルデナイトを使用すると生成物炭化水素のC₄留分選択率が高くなるが、他の型のゼオライトではこの効果がない。促進剤は反応の転化率を高める場合が多いが、担持量が多すぎると生成物炭化水素のC₄留分選択率が低くなつてしまう。

こうして調製した触媒はそのまま反応に供してもよいが、水素ガスなどの還元雰囲気下に前処理することが好ましい。前処理は約200~

ローリー則から著しくはずれてC₄留分の選択率が特に大きく、炭素数約10以上のような高沸点留分の生成物が少ない生成物が得られるという効果がある。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例1

触媒を下記のようにして昇華もしくは蒸発、凝縮法により調製した。

触媒A

400℃、1 mmHgで減圧焼成したH型モルデナイト(米国ノートン社製ゼオロン200H)10gに、圧力1 mmHg以下の真空下200℃でRu₃(CO)₁₂ 0.63gを均一に担持させた。調製した触媒はルテニウムをモルデナイト100重量部当り2.5重量部含んでいた。

触媒B、C、D、E

金属カルボニルクラスター化合物Mo(CO)₆、Cr(CO)₆、Mn₃(CO)₁₀およびFe(CO)₅をそれぞれ、先に調製した触媒A上にさらに1 mmHg以下の真空下150~200℃で担持した。触媒B

はモルデナイト100重量部当り2.0重量部のモリブデンを、触媒Cはモルデナイト100重量部当り2.0重量部のクロムを、触媒Dはモルデナイト100重量部当り2.0重量部のマンガン、触媒Eはモルデナイト100重量部当り2.0重量部の鉄を、それぞれルテニウム2.5重量部と共に含有するものであつた。

こうして調製した触媒それぞれにつきフィッシャー・トロブシュ反応により炭化水素の合成実験を行なつた。触媒2mlを固定床流通式反応器に充填し、前処理として常圧、300℃において水素ガスを50ml/分の流量で1時間通じて還元処理した。次にH₂/COモル比1.0の水素と一酸化炭素との混合ガスを反応温度275~235℃、反応圧力8.5~9.0 atmG、ガス供給量(SV)750 hr⁻¹の条件でそれぞれの触媒と接触させた。生成混合物中の水素、一酸化炭素、炭酸ガス、メタンはTCDガスクロマトグラフィーで、C₂以上の炭化水素はFIDガスクロマトグラフィーにより分析した。反応温度、圧力条件および

得られた結果を第1表に示す。

第1表からわかるように実施例1では生成炭化水素の特にC₄留分の選択率が非常に高く、また高沸点成分の生成が少ない。

比較例1

使用した触媒は下記のようにして調製した。

触媒I、K、L

担体としてモルデナイトの代りにそれぞれY型ゼオライト(米国リンデ社製SK-41)、脱アルミニウム処理されたY型ゼオライト(Si/Al比8のもの)、5A型ゼオライトを使用した以外実施例1触媒Aの調製と全く同様にしてそれぞれ触媒I、K、Lを調製した。

触媒I、K、Lにつき実施例1と同じ条件でフィッシャー・トロブシュ反応を行なつた。反応温度、圧力条件および得られた結果を第1表に示す。第1表にみられるように実施例1に較べて比較例1ではC₄留分の選択率は低く、また触媒K、Lを使用した場合高沸点成分の生成も多い。

実施例2

次のようにして触媒を調製した。

触媒F

Ru(NH₃)₆Cl₂ 0.83gを含む5重量%水溶液中に実施例1で使用したと同じモルデナイト(ゼオロン200H)10gを浸漬し、室温で1昼夜放置してイオン交換し、触媒をろ過し、十分に水洗して110℃で2時間乾燥後、400℃で3時間空气中で焼成して触媒Fを調製した。触媒Fはモルデナイト100重量部当り2.2重量部のルテニウムを含んでいた。

触媒G

含水塩化ルテニウムRuCl₃·nH₂Oを0.67g含む5重量%水溶液中にモルデナイト(ゼオロン200H)を浸漬し、室温で1昼夜放置後、ろ過し、十分に水洗して110℃で2時間乾燥し、次いで400℃で3時間焼成して触媒Gを調製した。触媒Gはモルデナイト100重量部当り2.0重量部のルテニウムを含んでいた。

触媒F、Gにつき実施例1と同じ条件でフィッ

ッシャー・トロブシュ反応を行なつた。反応温度、圧力条件および得られた結果を第2表に示す。第2表にみられるように実施例2では生成炭化水素の特にC₄留分の選択率が非常に高く、また高沸点成分の生成が少ない。

比較例2

モルデナイトの代りにY型ゼオライト(SK-41)を使用した以外は実施例2触媒Fの調製と全く同じ方法で触媒Jを調製した。触媒JはY型ゼオライト100重量部当り2.5重量部のルテニウムを含んでいた。

触媒Jについて実施例1と同じ条件でフィッシャー・トロブシュ反応を行なつた。反応温度、圧力条件および得られた結果を第2表に示す。第2表にみられるように実施例2に比較して比較例2ではC₄留分の選択率は低く、また高沸点成分の生成が多い。

第 1 表

	触媒	温度 ℃	压力 atm	CO 転 化率%	生成炭化水素分布 生成物選択率 wt %									
					C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀ 以上
実施例 1	A	270	9.0	13.5	6.1	2.6	8.5	48.4	20.5	8.2	3.2	0.4	1.3	0.8
'	A	235	9.0	13.7	23.8	10.2	14.1	32.6	10.5	7.2	0.6	0.5	0.4	0.2
'	B	275	9.0	24.0	19.3	9.1	16.8	38.4	12.3	3.0	0.1	0.6	0.2	0.2
'	C	275	8.5	6.7	18.7	8.2	13.8	31.1	17.7	8.6	0.3	0.7	0.1	0.7
'	D	275	9.0	46.9	20.0	8.0	12.3	29.3	15.6	8.1	2.8	1.8	1.4	0.7
'	D	235	9.0	14.6	5.6	2.3	7.3	45.4	22.9	9.7	2.6	1.6	0.9	1.8
'	E	275	9.0	31.6	17.6	9.3	19.1	37.5	11.7	2.7	0.3	0.5	0.5	0.8
'	E	235	9.0	13.1	13.2	11.6	13.3	34.4	16.4	7.2	0.9	1.4	0.3	1.3
比較例 1	I	270	9.0	20.0	20.1	8.2	7.0	24.0	19.5	13.9	5.8	0.9	0.4	0.1
'	I	235	9.0	4.5	6.0	3.6	19.7	23.5	17.2	15.2	9.6	4.2	0.6	0.5
'	K	270	9.0	70.3	21.8	5.6	7.5	9.2	12.6	13.5	12.7	8.3	4.6	4.3
'	K	235	9.0	14.5	9.1	2.7	4.6	9.5	13.6	16.6	17.1	12.9	7.6	6.2
'	L	270	9.0	21.7	21.0	6.0	9.8	12.0	12.4	12.9	10.7	6.8	3.1	5.3

第 2 表

	触媒	温度 ℃	压力 atm	CO 転 化率%	生成炭化水素分布 生成物選択率 wt %									
					C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀ 以上
実施例 2	F	270	9.0	2.1	40.7	12.2	16.9	23.7	4.3	0.7	0.6	0.5	0.4	0
'	F	235	9.0	1.0	13.8	4.1	11.4	49.6	14.2	2.6	0.9	1.1	1.3	1.0
'	G	270	9.0	2.7	35.5	10.6	18.9	28.1	5.0	1.1	0.9	0	0	0
'	G	235	9.0	1.3	14.1	4.2	12.0	48.2	13.9	2.9	2.5	2.3	0	0
比較例 2	J	272	9.0	44.9	30.8	9.2	7.1	13.6	14.5	12.7	9.8	1.1	0.8	0.5
'	J	235	9.0	36.8	8.7	2.7	4.2	19.6	27.2	17.9	8.7	4.4	3.4	3.1