

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—69421

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 33/28  
// B 01 J 29/34  
C 07 C 1/04  
9/00

識別記号

庁内整理番号  
Z 7310—4G  
7059—4G  
8217—4H  
8217—4H

⑯ 公開 昭和59年(1984)4月19日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 6 頁)

⑰ 複合ゼオライトおよびそれを触媒とする炭化水素の製造方法

⑱ 特 願 昭57—179259

⑲ 出 願 昭57(1982)10月13日

⑳ 発 明 者 佐野庸治  
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目  
1番地化学技術研究所内

㉑ 発 明 者 岡部清美  
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目  
1番地化学技術研究所内

㉒ 発 明 者 神徳泰彦  
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目  
1番地化学技術研究所内

㉓ 発 明 者 島崎祐司  
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目  
1番地化学技術研究所内

㉔ 発 明 者 高谷晴生  
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目  
1番地化学技術研究所内

㉕ 出 願 人 工業技術院長

㉖ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

複合ゼオライトおよびそれを触媒とする炭化水素の製造方法。

## 2. 特許請求の範囲

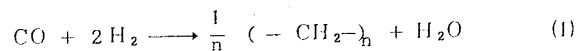
(1) 鉄の酸化物及び/又は水酸化物を核とし、その周囲に水熱合成法により形成されたゼオライト層を有する新規複合ゼオライト

(2) 一酸化炭素と水素との混合ガスから炭化水素を製造する方法において、フィッシャートロブシュ合成触媒を核とし、その周囲に水熱合成法により形成されたゼオライト層からなる複合ゼオライト触媒を用いることを特徴とする炭化水素の製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な複合ゼオライトおよびそれを触媒として用いる炭化水素の製造方法に関するものである。触媒の存在下に一酸化炭素と水素とを反応させることにより、炭化水素を製造する方法は、フィッシャートロブシュ合成として知られており、

株式に示すようにCOとH<sub>2</sub>からC—C結合をつくつてゆく触媒反応である。



COが水素化をうけながら重縮合してゆくわけであるから、触媒の種類や反応条件により、(1)式のnの値すなわち生成物のC—C重合度がさまざまに変わる。又、生成物の種類もオレフィンやパラフィンまた水素化脱水しきれなかつた少量のアルデヒドやアルコールなどがある。

このようにフィッシャートロブシュ合成の悩みは、代表的なフィッシャートロブシュ合成触媒であるFe系触媒に微量のアルカリ金属塩を添加することで、C—C重合度が著るしく増大するが、生成物のC数分布の制御にいまだ成功していない点である。この難点の解決がフィッシャートロブシュ合成の最大の問題点である。

一方、触媒に用いる種々の固体無機化合物のうち、多孔体物質では、その細孔内壁の面積が外表面積の数十倍から数百倍あるため、触媒の活性点のほとんどは細孔内部にあると考えられる。そこ

、触媒の細孔の大きさが適当であれば、大きすぎて、細孔内に入れない分子と入れる分子の両方が存在し、入れない分子は入れる分子に比べて反応する機会は非常に少なくなる。生成物についても狭い細孔内ではその細孔以上の大きさの分子は生成されない。このように細孔の構造と分子の形状という関係が触媒の選択性を決めており、ゼオライトもこうした触媒の一つである。ゼオライトは一般に結晶性アルミケイ酸塩で、 $(\text{SiO}_2)$ と $(\text{AlO}_2)^-$ とが3次元的に組み合わされた多孔性結晶であり、細孔の入口は結晶物質であるため、どれも等しい大きさになっており分子形状選択性触媒として好適である。

このような観点から、フィッシャートロブシュ合成触媒とゼオライトとを組み合わせることがいくつかなされている〔P. D. Caesar, J. A. Brennan, W. E. Garwood J. Catal. 56 274 (1979) V. U. S. Rao, R. J. Gormley Hydrocarbon Proceeding, Nov, 139 (1980)〕。しかし、これらの方法は単に両者の機械的混合あるいはゼオライトにフィッ

イト結晶が得られるように成分組成の調整された水性ゲル混合物をつくり、この水性ゲル混合物中にフィッシャートロブシュ合成触媒を形成する鉄の酸化物及び／又は水酸化物を加え水熱合成反応を行う。

次にフィッシャートロブシュ合成触媒の一つである $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を核とし、その周囲にシリカライトを結晶化させた後記実施例1の複合ゼオライトについて説明する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のX線回折図および走査型電子顕微鏡写真をそれぞれ第1図および第2図に示す。この $\text{Fe}_3\text{O}_4$ をシリカライトが得られるように成分組成の調整された水性ゲル混合物と共に $160^\circ\text{C}$ 、16時間水熱合成を行なった。反応混合物は過剰ないし速心分離により固体成分を分離し、水洗により余剰のイオン性物質を除去した後、乾燥することによつて有機化合物（ここではテトラ-*n*-プロピルアンモニウム塩）を含んだ状態の複合ゼオライトの粉末を得る。この粉末を空気で $500^\circ\text{C}$ の温度で15時間処理することによつて含まれている有機化合物は焼却され、有機化合物を

ートロブシュ合成触媒を浸漬担持したものにすぎず、生成物のC数分布を制御しているということまではいつていなく、ゼオライトの細孔により、選択性を変えらるという点では満足とはいえない。

本発明はゼオライトを併用することにより分子制御のできるフィッシャートロブシュ合成用触媒の合成を目的としている。

本発明者らは、フィッシャートロブシュ合成触媒の存在下でのゼオライトの水熱合成の研究を重ねた結果、本発明を完成するに至つた。すなわち、本発明によれば、核を形成する鉄の酸化物及び／又は水酸化物とその周囲に水熱合成法により形成されたゼオライト層とからなることを特徴とする複合ゼオライトが提供される。

本発明における被覆層を形成するゼオライト結晶はゼオライトの概念に入るものであれば、種々の化学組成および骨格構造を有するものであることができる。核であるフィッシャートロブシュ合成触媒にゼオライト結晶を被覆させるには、ゼオ

去した状態のゼオライトになる。こうして得られた複合ゼオライトのX線回折図および走査型電子顕微鏡写真を第3図および第4図に示す。 $\text{SiO}_2$ 源を含まないことを除いて、上記表層シリカライトを結晶化させた場合と全く同じ組成の水溶液中に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を加え、水熱合成後 $500^\circ\text{C}$ で処理した固体部分のX線回折図および走査型電子顕微鏡写真を第5図および第6図に示す。またフィッシャートロブシュ合成反応条件下に相当する $400^\circ\text{C}$ で20時間水素処理後の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ も核とする複合ゼオライトの走査型電子顕微鏡写真を第7図に示す。さらに3NのHCl水溶液で5日間処理後の同複合ゼオライトのX線回折図を第8図に示す。なお図面に示したX線回折図はいずれも銅のK-アルファ線照射による通常のX線技術により得たものである。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ と本発明の新規複合ゼオライトに関するX線回折図および走査型電子顕微鏡写真を比較することによつて次のことがわかる。

(1)本発明の複合ゼオライトのX線回折図は $\text{Fe}_2\text{O}_3$

( $Fe_3O_4$ はゼオライト中の有機化合物を除去するため空气中で $500^\circ C$ で処理するため $Fe_2O_3$ に変化)とシリカライトのそれぞれのX線回折図を重ねたものになっている。(第3図,第5図)

(2)  $SiO_2$ 源を含まないことを除けばシリカライトが結晶化する場合と同じ組成の水溶液で $Fe_3O_4$ を水熱処理しても、その結晶形およびサイズの変化は起つていない。(第2図,第6図)

(3) 新規複合ゼオライトの走査型電子顕微鏡写真には $Fe_2O_3$ ( $Fe_3O_4$ の空気酸化)粒子はない。(第4図,第7図)

(4)  $500^\circ C$ 焼成後の新規複合ゼオライトを3NのHCl水溶液で5日間処理した後のX線回折図には $Fe_2O_3$ にもとづくピークが存在している。なお、 $Fe_2O_3$ のみを同様に処理すると3~4日間で完全に溶解する。(第8図)

従つて、以上のことから $Fe_3O_4$ を核とするシリカライトはシリカライトと $Fe_3O_4$ の機械的混合物でなく、意図した通り、 $Fe_3O_4$ の表面にシリカライトが結晶化したものであることを示している。

$100^\circ C$ で乾燥し、更に $500^\circ C$ で15時間焼成して目的とする複合ゼオライトを得た。このもののX線回折図および走査型電子顕微鏡写真を第3図および第4図に示す。

他の複合ゼオライトを調製する方法については一括して表-1に示す。そのうち実施例5と6に示す複合ゼオライトの走査型電子顕微鏡写真をそれぞれ第9図および第10図に示す。この写真中にも $Fe_2O_3$ は見あたらなく、意図通り、フィッシュヤートロブシユ合成触媒を形成する鉄の酸化物又は水酸化物を核とし、その周囲にゼオライト層を有する触媒が調製できたことがわかる。

#### 実施例7~10

実施例1~6で得られ、焼成をほどこして有機化合物を除去した複合ゼオライト粉末を圧力 $400\text{ kg/cm}^2$ で打錠し、次いでこれを粉砕して $15\sim 30$ メッシュにそろえたもの $10\text{ ml}$ を内径 $20\text{ mm}$ の反応管に充填した。 $100\text{ ml/min}$ の速度の水素で $400^\circ C$ で15時間処理をし、引き続き水素を一酸化炭素と水素の混合ガス(モル比1:1)に切り換え、

本発明の複合ゼオライトは吸着剤ないし触媒として使用出来、特に触媒としてはフィッシュヤートロブシユ合成、水素化、重合等多くの反応に適用出来る。 $CO$ と $H_2$ の混合ガスからのフィッシュヤートロブシユ合成反応による炭化水素の製造にさいしては、ゼオライト層の骨格構造および層の厚さの違いによつて選択性をコントロール出来、低級オレフィン製造用ガソリン留分製造用等の任意の触媒に仕立上げることが可能である。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。  
実施例1~6

実施例1の $Fe_3O_4$ を核とするシリカライトの調製について説明する。

触媒化成(株)製コロイダルシリカCataloid-SI-30  $60\text{ g}$ 、水酸化ナトリウム $0.95\text{ g}$ および臭化テトラノープロピルアンモニウム $7.82\text{ g}$ を水 $180\text{ g}$ と均一に混合して水性ゲル混合物を得、これに $Fe_3O_4$ を加え、密閉容器内での自己圧力下で $160^\circ C$ 、16時間加熱攪拌を行なつた。反応混合物から固体成分を分離し、充分水洗し、次いで

$HSV=2,000\text{ h}^{-1}$ で $300^\circ C$ で反応を行なつた。生成物の分析は、ガスクロマトグラフを用いて行なつた。

各複合ゼオライト触媒を用いた時の $CO$ を原料炭素化合物中の $\frac{\text{エチレン, プロピレン}}{\text{ブテン}}$ およびペンテンへの $\frac{\text{選択率}}{\text{揮発率}}$ をまとめて表-2に示す。

#### 比較例1~2

比較例1  $Fe_3O_4$ とZSM-5および比較例2  $Fe_3O_4$ とシリカライトの機械的混合物を触媒として用い、水素による前処理はせず、そのまま上記実施例7~10と同様にして行なつた。

これ等の結果が $\frac{\text{気相}}{\text{液相}}$ オレフィンの選択率 $\frac{\text{新規}}{\text{従来}}$ 触媒において高いことが明らかである。

表 - 1

実施例	1	2	3	4	5	6
核とする化合物	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	α-FeO(OH)	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ruhrchemie型触媒* <sub>2</sub>
ゼオライトの名称	シリカライト	Fe-シリケート	モルデナイト	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5
原料仕込量 (g)						
核とする化合物	6	6	6	6	6	6
Cataloid-SI-30 * <sub>1</sub>	60	60	60	60	60	60
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O			5.71	1.14	1.14	1.14
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O		0.82				
NaOH	0.95	1.20	8.77	1.58	1.58	1.58
H <sub>2</sub> O	180	180	180	180	180	180
(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	7.82	7.82		7.82	7.82	7.82
結晶化条件						
温度 (°C)	160	160	150	160	160	160
時間 (h)	16	16	72	16	16	16

\*<sub>1</sub> 触媒化成 (株) 製、SiO<sub>2</sub> 30~31%、

Na<sub>2</sub>O 0.37~0.46%

\*<sub>2</sub> Ruhrchemie 型触媒 Fe:Ti:ZnO:K<sub>2</sub>O= 100:25:10:4 (重量比)  
1050°C 焼成

表 - 2

実施例	核とする化合物 ゼオライト実施例	エチレン+プロピレン+ ブテン+ペンテン CO <sub>2</sub> を除く含炭素生成物中の 炭素基準の選択率 (%)
7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (1) シリカライト	2.4
8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (2) Fe-シリケート	3.4
9	α-FeO(OH) (4) ZSM-5	2.8
10	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5) ZSM-5	2.2
比較例 1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +ZSM-5	1.7
" 2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +シリカライト	2

4. 図面の簡単な説明

第1図は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の X線回折図

第2図は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の走査型電子顕微鏡写真 (7500倍)

第3図は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を核とし、その周囲にシリカライトを結晶化させた触媒の X線回折図 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はゼオライト中の有機化合物を除去するため空気中で 500°C で処理するため Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化)

第4図は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を核とし、その周囲にシリカライトを結晶化させた触媒の走査型電子顕微鏡写真 (2250倍)

第5図はシリカライト合成条件下で処理した Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の X線回折図 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はゼオライト中の有機化合物を除去するため空気中で 500°C で処理するため Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化)

第6図はシリカライト合成条件下で処理した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の走査型電子顕微鏡写真 (2250倍)

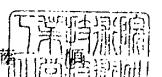
第7図は 400°C で 20時間水素還元処理後の触媒の走査型電子顕微鏡写真 (2250倍)

第8図は 3HCl で 5日間処理後の触媒の X線回折図

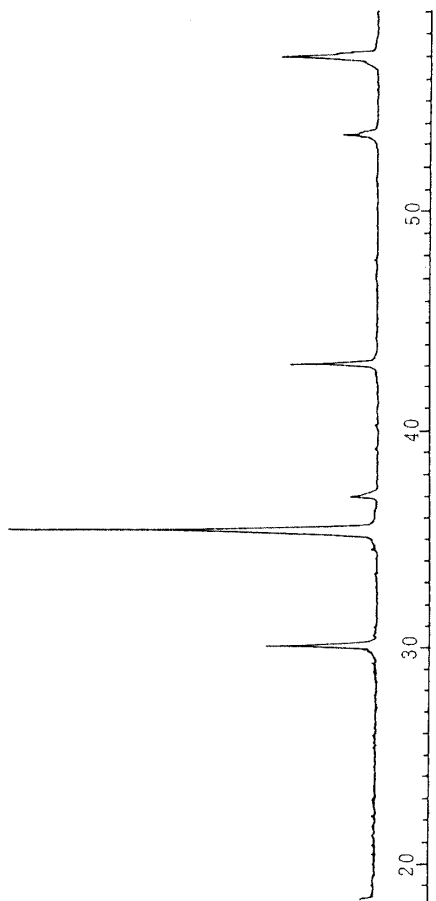
第9図は α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を核とし、その周囲に ZSM-5 を結晶させた触媒の走査型電子顕微鏡写真 (7500倍)

第10図はルールヘミー型触媒を核とし、その周囲に ZSM-5 を結晶化させた触媒の走査型電子顕微鏡写真 (7500倍)

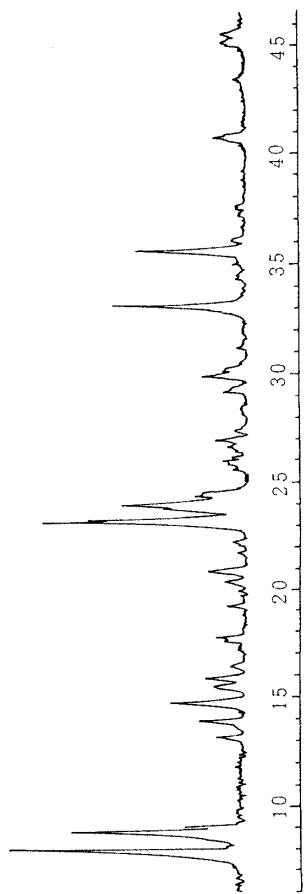
指定代理人 化学技術研究所長 加藤 隆



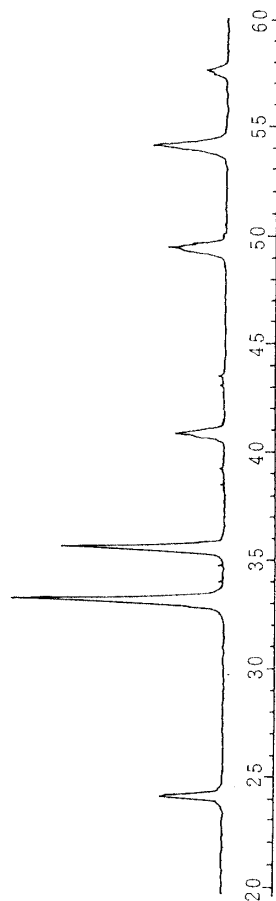
第 1 図



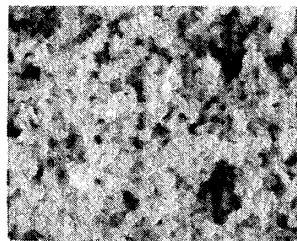
第 3 図



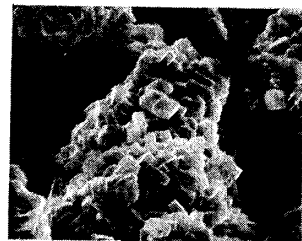
第 5 図



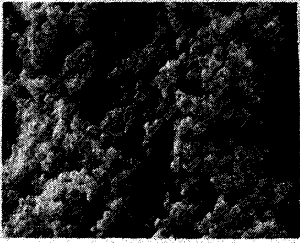
第 2 図



第 4 図



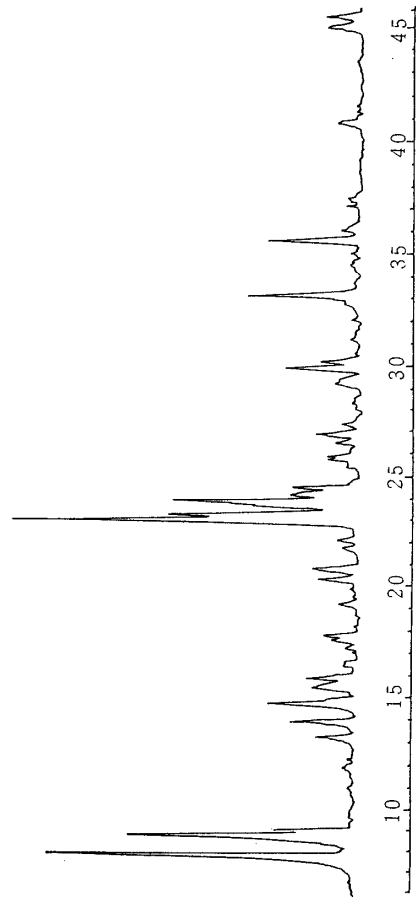
第 6 図



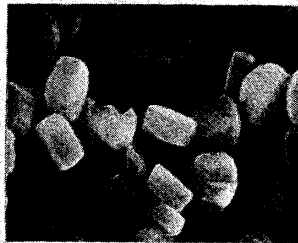
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第 10 図

