

⑬ Int. Cl.⁴

C 07 C 1/04
B 01 J 29/06
C 10 G 3/00

識別記号

庁内整理番号

8217-4H
7059-4G
6692-4H

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭化水素の製造方法

⑯ 特 願 昭59-9399

⑰ 出 願 昭59(1984)1月24日

⑱ 発 明 者 高 津 幸 三 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地

⑲ 発 明 者 川 田 襄 市原市桜台1-11-7

⑳ 出 願 人 新燃料油開発技術研究 東京都千代田区内神田1丁目4番2号

組合

㉑ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

結晶性アルミノシリケートに一酸化炭素還元能を有する金属若しくは金属化合物を組合せた触媒と合成ガスとを接触させて炭化水素を製造する方法において、

該結晶性アルミノシリケートが、フッ素化処理を施した結晶性アルミノシリケートであ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

〔発明の技術分野〕

本発明は合成ガスから炭化水素を製造する方法に関し、更に詳しくは、特殊な触媒を用いることにより、重質芳香族成分の生成が抑制された炭化水素の製造方法に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

一酸化炭素と水素との合成ガスから各種炭化水素の混合物を製造する方法では、様々な触媒が使

用される。

例えば、結晶性アルミノシリケートを基体としこれにトリウム、亜鉛などの活性金属を担持させた触媒を用いる方法(特公昭58-39131号)が知られている。

また、用いる触媒の酸性度を増して触媒活性を高めるためにハロゲンを導入する方法(特公昭49-38082号)、HCl, HF, NH₄Fなどの水溶液でハロゲン化した触媒を用いる方法(特公昭50-27044号)、フッ素化したゼオライト(結晶性アルミノシリケート)でメタノール又はジメチルエーテルから各種のオレフィンを製造する方法、などが知られている(EP 0072920)。

これらハロゲン化した触媒は、たしかにその酸性度が増して触媒活性は向上し更には使用寿命も長いので有用であるが、しかし、これら触媒を用いて合成ガスから炭化水素混合物を製造した場合、炭素数10以上の重質芳香族成分の生成割合が大きいという問題がある。

ガソリンの製造などを目的とした場合、上記重

質芳香族成分の生成割合を抑制できれば、触媒寿命や精製ガソリンの性状にとって工業的価値は非常に高くなる。

〔発明の目的〕

本発明は、上記した問題を解消できる触媒を用いて、重質芳香族成分の生成割合が抑制された、合成ガスから炭化水素を製造する方法の提供を目的とする。

〔発明の概要〕

本発明の炭化水素の製造方法は、結晶性アルミノシリケートに一酸化炭素還元能を有する金属若しくは金属化合物を組合わせた触媒と合成ガスとを接触させて炭化水素を製造する方法において、該結晶性アルミノシリケートがフッ素化処理した結晶性アルミノシリケートであることを特徴とする。

本発明方法で使用される合成ガスにおいては、水素と一酸化炭素のモル比(H_2/CO)はとくに限定されないが、0.5～5のものが好適である。

本発明方法は上記の合成ガスを後述する触媒に

上記した結晶性アルミノシリケートにフッ素化処理を施す方法としては、フッ化アンモニウム、フッ酸、フッ化水素アンモニウム、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素カリウムなどのフッ素含有化合物の水溶液に結晶性アルミノシリケートの粉又は顆粒を浸漬する方法；フッ素、フッ化水素、フッ化ケイ素、フッ化ホウ素、フッ化メチル、フッ化プロピルなどのフッ素含有化合物のガスを結晶性アルミノシリケートに接触させる方法；などが適用される。処理条件については特に制限は受けないが、次のような条件が好適である。すなわち、フッ素含有化合物の水溶液で処理する場合にはフッ素含有化合物の濃度は3～50重量%、処理温度0～100℃、処理時間1分～10時間がよい。このとき、処理温度が高いほど処理時間は短かくてよい。フッ素化処理後、水で洗浄してもよいししなくてもよい。乾燥後は、300～700℃の温度で焼成することが好適である。

また、フッ素含有化合物のガスで処理する場合

接触させて各種の炭化水素に転化する。接触の方法としては、触媒を反応管に充填してここに合成ガスを通流するという方法でよい。このときの反応条件は、温度が150～500℃、好ましくは200～400℃、ガス圧が常圧～150kg/cm²G、好ましくは10～100kg/cm²G、ガスのWHSVが0.1～50hr⁻¹、好ましくは0.3～15hr⁻¹である。

さて、本発明方法で用いる触媒は以下の構成を有する。すなわち、フッ素化処理を施した結晶性アルミノシリケートに一酸化炭素還元能を有する金属若しくは金属化合物を組合わせた触媒である。

用いる結晶性アルミノシリケートは、天然産又はゼオライトと指称される人工産のいずれであつてもよく、酸素原子の共有によつて交叉結合したSiO₄四面体とAlO₄四面体とから成る剛性結晶性構造で特徴づけられ、精密に規制された微細孔を有するものである。孔径が5Å以上、SiO₂/Al₂O₃が10以上、好ましくは10～1000、拘束指数は特に限定されないが、好ましくは1～12である結晶性アルミノシリケートが好適である。

には、これらガスを窒素、不活性ガス等で希釈して用いてもよい。処理温度は0～800℃がよい。処理後は、空气中又は不活性ガス中で焼成することが好適である。

このようにしてフッ素化処理が施こされた結晶性アルミノシリケートはその結晶構造は変わらないが、活性点の性質や細孔径分布が微妙に変化する。

このフッ素化処理した結晶性アルミノシリケートと組合わせる金属又は金属化合物としては、一酸化炭素を還元して水素化できる金属又は金属化合物であれば何であつてもよいが、具体的には、金属としては鉄、ニッケル、コバルトのような遷移金属、クロム、銅、亜鉛などがあげられ、金属化合物としては上記したような金属の酸化物、炭化物、窒化物、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、硫化物などがあげられる。組合わせ方法としては、両者を物理的に混合する方法；これら金属又は金属化合物の水溶液にフッ素化処理した結晶性アルミノシリケートを浸漬したり、イオン交換処理したりして担持する方法などがあげられる。また、これ

ら金属又は金属化合物を含む各種の触媒とフッ素化処理した結晶性アルミノシリケートとを混合するという態様であつてもよい。両者を組合わせる割合は、金属又は金属化合物の割合が0.1～99重量%、好ましくは1～80重量%である。用いる触媒の形体は粉状、顆粒状いずれであつてもよく格別限定されるものではない。

〔発明の効果〕

本発明方法にあつては、合成ガスから転化して得られた炭化水素の混合物のうち重質芳香族成分を抑制することができ、ガソリンの製造や各種芳香族の製造に適用して有用である。また、用いる触媒の使用寿命も長くなり経済性も向上するという利点を有している。

〔発明の実施例〕

実施例1

(1) 結晶性アルミノシリケート(H-ZSM-5)の調製

硫酸アルミニウム(18水塩)7.52g、硫酸(97%)17.6g、テトラプロピルアンモニウ

更に再度同じ処理を行つてH型とした。

(2) 触媒の調製

(1)に示した方法で調製したゼオライトH-ZSM-5の粉末50gを30重量%フッ化アンモニウム水溶液500ml中に浸漬し、攪拌しながら50℃で1時間フッ素化処理を施した。

ついで懸濁液を濾過して固形物を分離しこれを純水で洗浄したのち、120℃で6時間乾燥し更に550℃で6時間焼成した。得られた粉末の特性を(1)のH-ZSM-5と比較してそれぞれ第1表に示した。

第1表

	フッ素化処理した ZSM-5	H-ZSM-5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比)	67	62
比表面積(m ² /g)	438	389
(*) 2,2-ジメチルブタンの吸着率(%)	68.7	35.3
フッ素含有量(重量%)	0.2	-

(*)：それぞれの粉末100mgをパルス反応装置に

ムプロマイド26.3gおよび水100mlからなる溶液をA液とし、水ガラス(SiO₂29.0wt%、Na₂O9.4wt%、水61.6wt%)211gおよび水250mlからなる溶液をB液とし、塩化ナトリウム79gおよび水1250mlからなる溶液をC液とした。このC液中にA液とB液を同時に徐々に滴下、混合し、次いで50%硫酸を6.0g加えてpHを9.5に調整し、1ℓのオートクレーブに入れ、攪拌しながら170℃、自己圧力下にて20時間反応させた。

反応混合物を冷却した後生成物を1.5ℓの水で5回洗浄した。次いで濾過した固形分を120℃で6時間乾燥して55.0gの結晶性アルミノシリケートを得た。この生成物を空气中で550℃にて6時間焼成した後の組成(モル比)は、0.8Na₂O・Al₂O₃・65.1SiO₂であつた。

その後シリケート1g当たり5mlの1規定硝酸アンモニウム溶液を用いて室温にて一昼夜イオン交換を行なつた。次いで純水で洗浄し、120℃で6時間乾燥した後、550℃で6時間焼成し

充填し、ここに水素を、キャリアとしてn-ヘキサン、3-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタンの等量混合物2mlを注入し、このときの2,2-ジメチルブタンの吸着した割合(%)測定

また、得られた粉末のX線回折像はH-ZSM-5とほとんど同じであり結晶構造の変化は認められなかつた。

ついでこの粉末にアルミナゾルを添加して押し成形した(アルミナ含量35重量%)。成形品を空气中で550℃、6時間焼成したのち粉碎し20～32メッシュの粒度に揃えた。

得られた成形品を、同一粒度の市販の溶融鉄触媒(BASF社製、S6-10RED)と重量比で1:1の割合で混合し本発明の触媒を得た。

(3) 合成ガスの反応

上記触媒を反応管に充填したのち、所定の還元、賦活処理を行ない、下記の条件でH₂/CO 2:1の合成ガスを通流し得られた生成物をガスクロマト分析にかけた。

反応温度	330°C
反応圧力	20 kg/cm ² G
WHSV	1.46 hr ⁻¹
触媒量	0.98 g

反応時間を変えたときの結果を第2表に示した。比較のためにH-ZSM-5のアルミナ成形品(アルミナ含量35重量%)を触媒とし、上記と同一の反応条件による結果も併記した。

第2表

	実施例1		比較例の方法	
	反応時間(hr)		反応時間(hr)	
	7	140	5	140
一酸化炭素転化率(%)	98.8	97.4	98.8	97.0
C ₁ 成分(wt%)	19.0	27.0	15.8	25.3
C ₂ "	2.4	4.8	2.7	8.8
C ₃ "	7.7	5.7	8.1	7.3
C ₄ "	19.4	12.8	22.2	16.2
C ₅ 以上の炭化水素(wt%)	51.5	49.7	51.2	42.4
芳香族成分 C ₅ 以上の炭化水素(%)	39.4	20.6	38.6	20.5
C ₁₀ 以上の芳香族成分 C ₅ 以上の炭化水素(%)	4.7	4.9	7.9	8.0

実施例2~5

実施例1の(1)の方法で調製したH-ZSM-5につき、第3表に示した種々の条件でフッ素化処理を施した。ついで、これら各粉末を用いて、実施例1の(2)と同様の方法により各種の本発明触媒を調製した。これらの触媒につき、実施例1の(3)と同じ条件下で合成ガスの反応を行なった。

以上の結果を一括して第3表に示した。

第3表

		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5	
HZSM-5 の フッ素化 処理の 条件	フッ化アンモニウムの濃度(wt%)	30		30		5		30	
	処理温度(°C)	50		室温		50		100	
	処理時間(hr)	1		6		1		0.5	
	処理後の水洗の有無	無		有		有		有	
	焼成の条件	550°C, 6hr		550°C, 6hr		550°C, 6hr		550°C, 6hr	
フッ素化 処理した ZSM-5 の特性	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	54		68		67		98	
	フッ素含有量(wt%)	0.2		0.1>		0.1>		0.1	
	比表面積(m ² /g)	424		398		401		395	
	2,2-ジメチルブタンの吸着率(%)	76.2		67.2		57.1		64.1	
反 応 の 結 果	反応時間(hr)	5	153	5	150	5	140	5	140
	一酸化炭素転化率(%)	98.8	98.3	98.5	98.1	98.7	98.2	98.8	97.9
	C ₁ 成分(wt%)	21.9	20.6	18.5	25.8	17.1	21.8	16.3	22.7
	C ₂ "	4.7	6.8	2.5	4.5	2.6	6.4	2.4	4.7
	C ₃ "	5.3	5.3	8.1	5.7	7.4	7.5	7.5	5.1
	C ₄ "	13.7	14.2	19.2	12.7	20.8	14.8	20.8	14.8
	C ₅ 以上の炭化水素 "	54.4	53.1	51.7	51.3	52.1	49.5	53.0	52.7
	芳香族成分 C ₅ 以上の炭化水素(%)	30.3	19.2	38.5	22.0	40.1	21.2	35.8	21.3
	C ₁₀ 以上の芳香族成分 C ₅ 以上の炭化水素(%)	15.5	4.8	4.9	5.0	5.0	4.9	5.3	4.2

昭和59年 2月22日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

以上の結果から明らかなように、本発明方法ではC₁₀以上の重質芳香族成分の生成割合が抑制される。また、一酸化炭素の転化率のデータからも明らかなように、本発明にかかる触媒はその使用寿命が長くなる。

1. 事件の表示

昭和59年特許願第9399号

2. 発明の名称

炭化水素の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 新燃料油開発技術研究組合

4. 代理人

住所 〒107 東京都港区赤坂2-10-8
第一信和ビル

氏名 弁理士 (7866) 津 園 肇

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 明細書第8頁5行目に記載の「水1250ml」を「水125ml」と補正する。