

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-49456

(43) 公開日 平成6年(1994)2月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 2/00		2115-4H		
B 0 1 J 23/64	1 0 3 M	8017-4G		
	23/89	M 8017-4G		
C 0 7 C 1/04		9280-4H		
	9/02	9280-4H		

審査請求 有 発明の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平4-234153	(71) 出願人	000156547 乾 智行 京都府宇治市羽戸山1丁目5-43
(62) 分割の表示	特願昭58-251978の分割	(71) 出願人	000186913 昭和シェル石油株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22) 出願日	昭和58年(1983)12月27日	(72) 発明者	乾 智行 京都府宇治市羽戸山一丁目5番43号
		(74) 代理人	弁理士 三宅 正夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法

(57) 【要約】

【目的】 合成ガスから一段階の反応で軽質炭化水素(エタン、プロパン、ブタンおよびガソリン留分)を選択性よく得る。

【構成】 白金、ロジウム、ルテニウムまたはパラジウムで修飾したZn-Cr系またはZn-Cr-Cu系メタノール合成触媒とメタロシリケート触媒との混合触媒を使用する合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法であって、該メタロシリケート触媒は金属としてAlまたはFeを用い、ケイ酸塩と特殊な条件で混合し、得られたゲル混合物を揮漬し、特定の温度条件で水熱合成を行ったものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成ガスを反応温度200ないし400℃、圧力10ないし100kg/cm²、空間速度(GHSV)500ないし10,000(hr⁻¹)の反応条件にて触媒の存在下で反応させて軽質炭化水素を製造する際、触媒として白金、ロジウム、ルテニウムまたはパラジウムで修飾したZn-Cr系またはZn-Cr-Cu系メタノール合成触媒とメタロシリケート触媒とを使用する合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法において、該メタロシリケート触媒が、

一般式 (モル%)

Si/Me	30-3500
OH ⁻ /SiO ₂	0.3-1.0
H ₂ O/SiO ₂	30-100
R/R+Alkalimetal	0.05-0.15
NaCl/H ₂ O	0.01-0.06

(式中Rは第4級アルキルアンモニウムカチオンであり、Alkalimetalはナトリウムまたはカリウムイオンであり、MeはAlまたはFeである)で表わされる組成を有する金属塩、含窒素有機カチオンおよび無機酸を含む水溶液をA液とし、ケイ酸塩水溶液をB液とし、イオン調整剤水溶液をC液とし、A液およびB液をそれぞれ一定速度でC液に添加するに際し、A液にはイオン調整剤を添加し、C液には含窒素有機カチオン、無機酸および水酸化アルカリを添加して各液組成の濃度変化を少なくするようにA液およびB液の添加速度を調整する第1工程、および第1工程から得られたゲル混合物を播潰、細分化する第2工程、および第2工程から得られたゲル混合物を室温から150℃ないし190℃まで一定速度で昇温後さらに220℃まで一定速度または指数函数的速度で昇温して迅速水熱合成反応を行う第3工程から選ばれた少なくとも1工程を包含する方法で作られたメタロシリケート触媒であることを特徴とする合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法に関するものである。更に詳細には、本発明は白金族金属の白金、パラジウム、ロジウムまたはルテニウムで修飾した修飾メタノール合成触媒(Zn-Cr系またはZn-Cr-Cu系触媒)にメタロシリケート触媒を添加した混合触媒を使用して合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】石炭系および石油系炭素質原料からガス化を經由して液化する間接液化法はフィッシャー・トロプシュ合成(FT合成)の効率とガソリン選択性に限界があることなどから問題があった。しかし、最近モービルオイル社の新規合成ゼオライト触媒とメタノール合成触媒またはFT合成触媒とを組み合わせた複合触媒により

合成ガスから一段操作で選択性よくガソリンを合成する技術、あるいは新規なゼオライト触媒を用いてメタノールから選択性よくC₂~C₄オレフィンを取得する技術などが出現した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はより新しい複合触媒系を設計し、この触媒により合成ガスを原料とし優れた選択性をもって低級炭化水素を合成することである。

10 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、白金族金属(Pt, Rh, Pd, Ru)で修飾したメタノール合成触媒(Zn-Cr系またはZn-Cr-Cu系触媒)に特定のメタロシリケート触媒を混合した混合触媒にさらに必要ならば固体酸触媒を混合した触媒の存在下で合成ガスから一段階で軽質炭化水素(エタン、プロパン、ブタンなど)を生成できることを発見して本発明に到達したものである。

【0005】すなわち、本発明は合成ガスを反応温度200ないし400℃、圧力10ないし100kg/cm²、空間速度(GHSV)500ないし10,000(hr⁻¹)の反応条件にて触媒の存在下で反応させて軽質炭化水素を製造する際、触媒として、白金、ロジウム、ルテニウムまたはパラジウムで修飾したZn-Cr系またはZn-Cr-Cu系メタノール合成触媒と式Si/Me(式中Si/Meの原子比30-3500、MeはAlまたはFeを意味する)で表わされ、特定の工程で製造されたメタロシリケート触媒とからなる混合触媒を使用することを特徴とする合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法である。

【0006】本発明で使用するメタノール合成触媒はZn-Cr系(原子比Zn:Cr=2:1)またはZn-Cr-Cu系(原子比Zn:Cr:Cu=2:1:2)である。上記のメタノール合成触媒を修飾する白金族金属は白金、ロジウム、パラジウムまたはルテニウムである。その修飾方法は下記の如くである。本発明方法ではメタノール合成触媒をパラジウムで修飾する方法について説明したが、パラジウムの他に白金、ロジウム、ルテニウムにて修飾する場合も同様に行なうことができる。メタノール合成触媒(Zn-Cr系またはZn-Cr-Cu系触媒)を修飾する白金族金属の使用量は0.05%(重量)ないし3.0%(重量)の範囲である。該金属の使用量が0.05%以下の場合には軽質炭化水素(C₄以下の炭化水素)の生成が低下する傾向にある。一方該金属の使用量が3%以上の場合には軽質炭化水素の生成には顕著な増加は認められなかった。また、修飾メタノール合成触媒へのメタロシリケート触媒の混合量はメタノール合成触媒の重量基準で1ないし5.0倍量で、好ましくは1ないし3倍量である。

【0007】触媒の製法

【0008】Zn-Cr-Cu系メタノール合成触媒へのPdによる修飾方法

(A) Cu成分として、水溶性銅塩(CuNO₃ 水性塩)の水溶液をアルカリ性水溶液で中和後、水洗、播潰した後、得られた沈澱物にクロム酸を添加し、再び播潰、乾燥した。次にZn成分として、酸化亜鉛(ZnO)を上記組成物に添加後播潰、乾燥、混練してメタノール合成触媒を得た。得られたメタノール合成触媒を水溶性パラジウム塩〔例えばPd(NO₃)₂ 水性塩〕の水溶液に浸漬した後乾燥し、空気中にて200~400℃で熱分解して修飾メタノール合成触媒を製造した。

(B) メタノール合成触媒(Zn-Cr-Cu系触媒)のいずれかの金属成分の金属塩水溶液と水溶性パラジウム塩(Pd(NO₃)₂)の水溶液とから共沈澱によって沈澱、水洗、乾燥して修飾メタノール合成触媒を製造した。

(C) メタノール合成触媒(Zn-Cr-Cu系触媒)のいずれかの金属成分の酸化物に水溶性パラジウム塩[Pd(NO₃)₂]の水溶液を含浸させた後乾燥後熱分解(200~400℃)して修飾メタノール合成触媒を製造した。

【0009】修飾メタノール合成触媒とメタロシリケート触媒との混合触媒の製法

上記の如くして製造した修飾メタノール合成触媒(Zn-Cr-Cu系メタノール合成触媒)に、次の組成のメタロシリケート触媒を粉碎、混合するかまたは各触媒を成型後混合して修飾メタノール合成触媒とメタロシリケート触媒との混合触媒を製造した。

【0010】上記メタロシリケート触媒の製法は特開昭57-63135号公報および特開昭60-12135号公報に詳細に記載した。上記のメタロシリケート触媒の製法は次の如くである。

一般式 (モル%)

Si/Me	30-3500	30
OH ⁻ /SiO ₂	0.3-1.0	
H ₂ O/SiO ₂	30-100	
R/R+Alkalimetal	0.05-0.15	
NaCl/H ₂ O	0.01-0.06	

(式中Rは第4級アルキルアンモニウムカチオンであり、Alkalimetal はナトリウムまたはカリウムイオンであり、MeはAl, Ga, Ti, Zr, Ge, La, Mn, Cr, Sc, V, Ni, Co, Fe, Zn, B, Mo およびWの金属から選ばれたいずれか一つであり、好ましくはAlまたはFeである)で表わされる組成を有する金属塩、含窒素有機カチオンおよび無機酸を含む水溶液をA液とし、ケイ酸塩水溶液をB液とし、イオン調整剤水溶液をC液とし、A液およびB液をそれぞれ一定速度でC液に添加するに際し、A液にはイオン調整剤を添加し、C液には含窒素有機カチオン、無機酸および水酸化アルカリを添加して各液組成の濃度変化を少なくするようにA液およびB液の添加速度を調整する第1工程、および第1工程から得られたゲル混合物を播潰、細分化する第2工程、および第2工程から得られたゲル混合物を室温から150℃ないし190

℃まで一定速度で昇温後さらに220℃まで一定速度または指数函数的速度で昇温して迅速水熱合成反応を行う第3工程から選ばれた少なくとも1工程を包含する方法で製造する。

【0011】実施例

本発明方法で使用する触媒の一製法についてのべれば次の如くである。メタノール合成触媒としてZn-Cr-Cu系触媒(原子比Zn:Cr:Cu=2:1:2)を使用した。

(1) メタノール合成触媒のCu成分としてCu(NO₃)₂・3H₂O 26.4gに水210mlを加えて水溶液を得た。これにアンモニア水16.5mlを加えて中和し、得られた沈澱物を水洗、播潰、分離した後これにクロム酸(CrO₃)5.6gを添加し、播潰、乾燥した。別に修飾用金属成分として硝酸パラジウム[Pd(NO₃)₂]0.6gを水10mlに溶解し、得られた水溶液に、Zn成分としてZnO 8.9gを浸漬した後、乾燥、熱分解した。上記Cu成分とZn成分とを混合、播潰した後メタロシリケート触媒20gを混合してメタノール合成触媒を製造した。これにメタロシリケート触媒を混合して本発明の触媒を製造した。

(2) 別法として、硝酸パラジウム[Pd(NO₃)₂]0.6gと硝酸亜鉛[Zn(NO₃)₂・6H₂O]32.4gとを水425mlに溶解した。得られた水溶液に、別に炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)11.6gを水425mlに溶解した溶液を添加し、生成した沈澱物を水洗、乾燥、播潰してメタノール合成用触媒のZn成分とした。これに前記方法で得られたCu成分を混合して播潰後これにメタロシリケート触媒20gを混合して本発明の触媒を製造した。本発明で使用する触媒としては上記の触媒にさらに例えば固体酸触媒を混合することもできる。

【0012】実施例1

混合触媒による軽質炭化水素の生成

(1) 修飾メタノール合成触媒の影響

メタノール合成触媒としてZn-Cr-Cu系触媒(原子比Zn:Cr:Cu=2:1:2)を使用し、これを金属パラジウム1.4%(重量)にて修飾したメタノール合成触媒にメタロシリケート触媒(Si/Al 40)を1:1の比率(重量比)で混合した混合触媒を使用して軽質炭化水素の合成を行ない、未修飾メタノール合成触媒との混合触媒を使用した場合の結果と比較した。その結果は表1および表2に示した。表より、反応温度の高温側(280~380℃)におけるC₁~C₃炭化水素の生成は修飾メタノール合成触媒を使用した場合がすぐれていることがわかった。金属パラジウムの代りに白金、ロジウム、またはルテニウムで修飾したメタノール合成触媒(Zn-Cr系、Zn-Cr-Cu系)を使用して軽質炭化水素を合成した場合でも同様な傾向を示した。

【0013】

【表1】

表 1

実験番号 No.	1	2	3	4	5
触媒* Pd=1.4%	←	←	←	←	←
合成ガス組成 H ₂ /CO	1/1	←	←	←	←
反応温度 °C	250	280	310	340	380
圧力 kg/cm ²	40	←	←	←	←
GHSV (hr ⁻¹)	4000	←	←	←	←
CO 転化率 % (C-wt)	0.83	3.38	10.39	16.40	41.81
CO ₂ 生成率 % (C-wt)	0.49	1.58	4.89	8.16	19.46
炭化水素 %	0.34	1.80	5.50	8.24	22.35
C ₁ ~C ₃	82.0	50.69	70.88	81.26	89.07
C ₄	8.73	19.42	14.25	9.57	6.21
C ₄ -	90.73	70.10	85.13	90.69	95.28
C ₅ + 脂肪族	9.27	29.26	14.87	9.19	4.68
含酸素化合物 (MeOH, DME) %	-	-	-	-	-
芳香族 %	0.00	0.64	0.00	0.00	0.04
ガソリン留分 %	9.27	29.90	14.87	9.31	4.72

* 触媒：1.4% (重量) Pdで修飾したZn-Cr-Cu系メタノール合成触媒 (原子比Zn:Cr:Cu=2:1:2) とメタロシリケート触媒とを使用した。修飾メタノール合成触媒/メタロシリケート触媒 (Si/Al=40) の混合比 (重量) 1/1

【0014】

【表2】

表 2

実験番号 No.	1	2	3	4	5
触媒* Pd=0	←	←	←	←	←
合成ガス組成 H ₂ /CO	1/1	←	←	←	←
反応温度 °C	250	280	310	340	380
圧力 kg/cm ²	40	←	←	←	←
GHSV (hr ⁻¹)	4000	4000	4000	4000	4000
CO 転化率 % (C-wt)	1.03	4.03	9.36	18.97	44.82
CO ₂ 生成率 % (C-wt)	0.63	1.97	4.50	9.34	20.86
炭化水素 %	0.40	2.05	4.86	9.63	23.96
C ₁ ~C ₃	86.41	45.57	62.02	73.91	82.14
C ₄	4.69	25.59	19.21	13.09	9.81
C ₄ -	91.10	71.16	79.81	87.00	91.94
C ₅ + 脂肪族	8.90	28.84	20.19	13.00	8.01
含酸素化合物 (MeOH, DME) %	-	-	-	-	-
芳香族 %	0	0	0	0	0.05
ガソリン留分 %	8.90	28.84	20.19	13.00	8.06

* 触媒：修飾しないZn-Cr-Cu系メタノール合成触媒（原子比

Zn : Cr : Cu = 2 : 1 : 2）とメタロシリケート触媒とを使用した。

Zn-Cr-Cu系メタノール合成触媒/メタロシリケート触媒

(Si/Al=40) の混合比 (重量) 1/1

【0015】実施例2

(2) メタロシリケート触媒の混合量の影響

金属パラジウム1.4% (重量) で修飾したZn-Cr-Cu系触媒 (原子比 : Zn : Cr : Cu 2 : 1 : 2) にメタロシリケート触媒 (Si/Al 40) を重量比1/1および1/40の割合で混合した触媒を使用して合成ガスから軽質炭化水素の合成を行なった。その結果をそれぞれ表1および表3に示した。上記の混合比の範囲ではCO転化率、

C₄ - 炭化水素生成率、C₅ + 脂肪族炭化水素生成率には殆んど変化がみとめられなかった。上記実施例ではメタノール合成触媒としてZn-Cr-Cu系触媒を使用した。Zn-Cr系触媒を使用した場合でもCO転化率、C₄ - 炭化水素生成率、C₅ + 脂肪族炭化水素生成率には殆んど変化がみとめられなかった。

【0016】

【表3】

表 3

実験番号 No.	1	2	3	4	5
触媒* Pd %	1.4	0	1.4	2.8	1.4
合成ガス組成 H ₂ /CO	2	1	1	1	1
反応温度 °C	340	340	340	340	340
圧力 kg/cm ²	40	40	40	40	40
GHSV (hr ⁻¹)	1000	4000	4000	4000	8000
CO 転化率 % (C-wt)	85.3	18.97	16.40	16.46	21.51
CO ₂ 生成率 % (C-wt)	—	—	—	—	—
炭化水素 %	50.17	13.00	9.19	8.27	11.24
C ₁ ~C ₃	76.10	75.91	81.06	83.63	82.78
C ₄	13.00	13.09	9.57	8.10	10.44
C ₄ -	89.10	89.00	90.63	91.73	93.22
C ₅ + 脂肪族	10.80	11.00	9.31	8.27	6.69
含酸素化合物 (メタノール)	0.03	0	0	0	0
芳香族 %	0.02	—	—	—	0.09
ガソリン留分 %	10.95	11.00	9.31	8.27	6.78

*触媒：1.4 % (重量) Pdで修飾したZn-Cr-Cu系メタノール系合成触媒 (Zn : Cr : Cu = 2 : 1 : 2) とメタロシリケート触媒とを使用した。

修飾メタノール合成触媒 / メタロシリケート触媒 (Si/Al=40) の混合比 (重量) 1 / 2

【0017】実施例3

(3) 修飾メタノール合成触媒の修飾金属量による影響

Zn-Cr-Cu系メタノール合成触媒において、金属パラジウム1.4 % (重量) および2.8 % (重量) にて修飾したメタノール合成触媒にシリケート触媒 (Si/Al 40) を重量比 1 / 1 で混合した触媒を使用して軽質炭化水素の合成を行なった。その結果を表1および表4にそれぞれ示した。表より、CO転化率、炭化水素生成率について

は修飾金属量による影響は殆んど認められなかったが、C₅+ 脂肪族炭化水素の生成率については修飾金属 (Pd) 量1.4 % の場合が反応温度 280 °C においてガソリン留分の生成率が若干すぐれていることがわかった。Zn-Cr系メタノール合成触媒についても同様な傾向を示した。

【0018】

【表4】

表 4

実験番号 No.	1	2	3	4	5
触媒* Pd=2.8 %	←	←	←	←	←
合成ガス組成 H ₂ /CO	1 / 1	←	←	←	←
反応温度 °C	250	280	310	340	380
圧力 (kg/cm ²)	40	←	←	←	←
GHSV (hr ⁻¹)	4000	←	←	←	←
CO 転化率 % (C-wt)	1.19	3.47	7.85	16.46	42.70
CO ₂ 生成率 % (C-wt)	0.91	2.00	4.10	8.06	20.01
炭化水素 (HC) %	0.28	1.47	3.75	8.40	22.69
C ₁ ~C ₃	77.94	61.67	74.65	83.63	89.51
C ₄	9.31	17.37	11.97	8.10	5.78
C ₄ -	89.04	79.05	86.66	91.73	95.30
C ₅ + 脂肪族	10.96	20.95	13.34	8.27	4.67
含酸素化合物 (MeOH, DME) %	-	-	-	-	-
芳香族 %	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
ガソリン留分 %	10.96	20.95	13.34	8.27	4.70

* 触媒 : 2.8 % (重量) Pdで修飾したZn-Cr-Cu系メタノール

合成触媒 (原子比Zn : Cr : Cu = 2 : 1 : 2) とメタロ
シリケート触媒とを使用した。

修飾メタノール合成触媒 / メタロシリケート触媒

(Si/Al=40) の混合比 (重量) 1 / 1

【0019】実施例4

(4) メタロシリケート触媒の種類による影響

金属パラジウム1.4% (重量) で修飾したZn-Cr-Cu系
触媒 (原子比 : Zn : Cr : Cu 2 : 1 : 2) にメタロシリ
ケート触媒 (Si/Al 40, Si/Fe 40) を重量比で
1 : 1 混合した触媒を使用して合成ガスから軽質炭化水
素の合成を行なった。その結果をそれぞれ表1および表

5に示した。表より、Si/Fe系メタロシリケート触媒の
方が反応温度310℃ないし380℃においてガソリン
留分の生成率がすぐれていることがわかった。Zn-Cr系
触媒についても同様な結果が得られた。

【0020】

【表5】

表 5

実験番号 No.	1	2	3	4	5
触媒* Pd=1.4 %	←	←	←	←	←
合成ガス組成 H ₂ /CO	1 / 1	←	←	←	←
反応温度 °C	250	280	310	340	380
圧力 (kg/cm ²)	40	←	←	←	←
GHSV (hr ⁻¹)	4000	←	←	←	←
CO 転化率 % (C-wt)	1.03	5.61	7.87	13.66	36.73
CO ₂ 生成率 % (C-wt)	0.63	2.15	3.53	5.86	13.05
炭化水素 % (C-wt)	0.40	0.56	1.14	3.49	12.30
メタノール生成率 % (C-wt)	0.07	0.14	0.14	0.41	5.85
ジメチルエーテル 生成率 % (C-wt)	0.42	2.76	3.06	3.90	5.53
炭化水素 % C ₁ ~C ₃	91.32	65.83	58.66	59.47	64.48
C ₄	4.15	4.97	8.34	10.68	11.15
C ₄ -	95.48	70.80	67.01	70.16	75.63
ガソリン留分 % (C-wt)	4.52	29.20	32.99	29.84	24.27

*触媒：1.4 % (重量) Pdで修飾したZn-Cr-Cu系メタノール
合成触媒 (原子比Zn:Cr:Cu=2:1:2) とメタロシリケ
ート触媒とを使用した。

修飾メタノール合成触媒/メタロシリケート触媒 (Si/Fe=40)
の混合比 (重量) 1 / 1

【0021】実施例5

(5) メタロシリケート触媒のSi/Meの比率による影響

金属パラジウム1.4 % (重量) で修飾したZn-Cr-Cu系
触媒 (原子比: Zn:Cr:Cu 2:1:2) にメタロシリ
ケート触媒 (Si/Al 40, 3200: Si/Fe 40, 320
0) を重量比で1:1混合した触媒を使用して合成ガス
から軽質炭化水素の合成を行なった。その結果を表1、
表5、表6、表7にそれぞれ示した。Si/Al系およびSi

/Fe系のメタロシリケート触媒において、CO転化率、
炭化水素生成率およびガソリン留分生成率はいずれもSi
/Meの比率が小さい方がすぐれており、C₄-炭化水素
の生成率はSi/Meの比率が大きい方がすぐれていること
がわかった。この傾向はZn-Cr系触媒についても同様で
あった。

【0022】

【表6】

表 6

実験番号 No.	1	2	3	4	5
触媒* (Pd = 1.4 %)	←	←	←	←	←
合成ガス組成 H ₂ /CO	1 / 1	←	←	←	←
反応温度 °C	250	280	310	340	380
圧力 (kg/cm ²)	40	←	←	←	←
GHSV (hr ⁻¹)	4000	←	←	←	←
CO 転化率 % (C-wt)	1.66	2.50	3.52	6.57	6.96
CO ₂ 生成率 % (C-wt)	0.78	1.17	1.37	2.61	2.99
炭化水素 % (C-wt)	0.10	0.20	0.36	0.81	1.46
メタノール生成率 % (C-wt)	0.59	0.69	0.72	0.70	0.22
ジメチルエーテル生成率 % (C-wt)	0.19	0.44	1.07	2.45	2.29
炭化水素 % C ₁ ~C ₃	100	99.19	92.83	90.74	91.64
C ₄	—	0.17	4.59	5.31	4.84
C ₄₋	100	99.37	97.42	96.07	96.63
C ₇₊	0	0.63	2.58	3.93	3.37
ガソリン留分 %	0	0.63	2.58	3.93	3.37

*触媒：1.4 % (重量) Pdで修飾したZn-Cr-Cu系メタノール合成触媒 (原子比Zn:Cr:Cu=2:1:2) とメタロシリケート触媒とを使用した。修飾メタノール合成触媒/メタロシリケート触媒 (Si/Al=3200) の混合比 (重量) 1/1

【0023】

【表7】

表 7

実験番号 No.	1	2	3	4	5
触媒* (Pd = 1.4%)	←	←	←	←	←
合成ガス組成 H ₂ /CO	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
反応温度 °C	250	280	310	340	380
圧力 (kg/cm ²)	40	←	←	←	←
GHSV (hr ⁻¹)	4000	←	←	←	←
CO 転化率 % (C-wt)	2.10	2.11	5.63	10.17	10.43
CO ₂ 生成率 % (C-wt)	1.03	0.69	2.42	4.15	4.41
炭化水素 % (C-wt)	0.19	0.17	0.48	0.83	1.93
メタノール生成率 % (C-wt)	0.67	0.74	0.75	0.64	0.26
ジメチルエーテル生成率 % (C-wt)	0.21	0.51	1.98	4.55	3.83
炭化水素 % C ₁ ~C ₃	100	98.35	94.44	89.59	94.05
C ₄	—		2.78	4.94	3.02
C ₄ -	100	98.35	97.20	94.53	97.08
C ₅ + 脂肪族	0	1.65	2.80	5.47	2.92
ガソリン留分 %	0	1.65	2.80	5.47	2.92

* 触媒：1.4% (重量) Pdで修飾したZn-Cr-Cu系メタノール合成触媒 (原子比Zn:Cr:Cu=2:1:2) とメタロシリケート触媒とを使用した。修飾メタノール合成触媒/メタロシリケート触媒 (Si/Fe=3200) の混合比 (重量) 1/1

【0024】実施例6

三元混合触媒による軽質炭化水素の生成

1.4% (重量) Pdで修飾したZn-Cr-Cu系触媒 (原子比 Zn:Cr:Cu=2:1:2) にメタロシリケート触媒 (Si/Al 40) を重量比1/1で混合した二元混合触媒にさらにH-ZSM-5 (Si/Al 40) 系触媒を混合した三元混合触媒を使用して合成ガスから軽質炭化水素の合成を行なった。その結果を表8に示した。反応温度250℃ないし380℃におけるCO転化率は反応温度

が高くなるに従って増加する傾向を示したが、いずれも10%以下であった。ガソリン留分生成率は著しく高く、反応温度250℃ないし310℃の比較的低温側ではいずれも約35%程度に達し、反応温度280℃では40%以上に達した。上記の三元混合触媒の場合、ガソリン留分生成率は最高値(42.6%)を示した。

【0025】

【表8】

表 8

実験番号 No.	1	2	3	4	5
触媒* (Pd = 1.4 %)	←	←	←	←	←
合成ガス組成 H ₂ /CO	1 / 1	←	←	←	←
反応温度 °C	250	280	310	340	380
圧力 (kg/cm ²)	40	←	←	←	←
GHSV (hr ⁻¹)	2000	←	←	←	←
CO 転化率 % (C-wt)	2.09	4.13	5.77	6.57	8.02
CO ₂ 生成率 % (C-wt)	1.05	1.67	2.11	2.68	3.66
炭化水素 % (C-wt)	0.55	2.46	3.66	3.89	4.36
メタノール生成率 % (C-wt)	0.07	—	—	—	—
ジメチルエーテル生成率 % (C-wt)	0.42	—	—	—	—
炭化水素 % C ₁ ~C ₃	61.79	35.55	43.57	52.38	65.71
C ₄	2.28	21.86	22.07	21.82	16.51
C ₄ -	64.07	57.41	65.73	74.21	82.22
C ₅ + 脂肪族	—	29.43	21.41	13.54	5.45
芳香族 %	—	13.16	12.86	12.25	12.33
ガソリン留分 %	35.93	42.59	34.27	25.79	17.78

*触媒：1.4 % (重量) Pdで修飾したZn-Cr-Cu系メタノール・合成触媒 (原子比Zn:Cr:Cu=2:1:2) とメタロシリケート触媒と H-ZSM-5とを使用した。
 [修飾メタノール合成触媒/メタロシリケート触媒 (Si/Al=40) 1:1] + H-ZSN-5(Si/Al=40) の混合比 (重量) 1:1

【0026】

【発明の効果】本願発明の方法によれば、一段の反応によって高い生成率 (最高42.6%) でガソリン留分が得られた。また、メタロシリケートのSi/Me比を小さくす

るとガソリン留分生成率が高く、Si/Meを大きくするとC₁ - C₄ 炭化水素の生成率が高くなり、選択性を自由に選ぶことができる。