

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-191517

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)8月26日

C 01 G 3/00
B 01 J 29/06
C 07 C 1/04
9/02

7202-4G
7059-4G
6692-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 イソパラフィンに富む炭化水素の製法

⑮ 特 願 昭60-32256

⑯ 出 願 昭60(1985)2月20日

特許法第30条第1項適用 昭和59年8月30日付 日本経済新聞に掲載

⑰ 発明者 富 永 博 夫 松戸市小金444-53 北小金ハイツA-101
⑰ 発明者 藤 元 薫 東京都品川区南大井6-18 大森駅前住宅1-1031
⑰ 発明者 此 木 恵 三 東京都杉並区高井戸東1-30-16
⑰ 発明者 野 沢 伸 吉 船橋市前貝塚町270-19
⑰ 出 願 人 東洋エンジニアリング 船橋市東船橋6丁目12番10号
株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

イソパラフィンに富む炭化水素の製法

2. 特許請求の範囲

(1) コバルト、鉄、ルテニウムおよびニッケルからなる群から選択される少なくとも一種の元素が含有され、それ自体が一酸化炭素と水素から炭化水素を合成する能力を有する第1触媒とその細孔径が8Å以上であるゼオライト担体に鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、バナジウム、クロム、モリブデンおよびタングステンからなる群から選択される少なくとも一種の元素が担持される第2触媒との混合触媒が160℃以上300℃以下の温度において一酸化炭素と水素を含む混合ガスに接触させられることを特徴とするイソパラフィンに富む炭化水素の製法。

(2) コバルトが含有される該第1触媒においてコバルトと共にランタン、トリウム、チタン、クロム、セリウムよりなる群から選択される少な

くとも一種の元素が併用される特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

「発明の目的」

〔産業上の利用分野〕

この発明は改良された触媒が使用される一酸化炭素と水素とを含むガスからイソパラフィンおよびガソリン留分に富む炭化水素の製法に関する。

〔従来の技術〕

一酸化炭素と水素とを含有するガス(以下単に合成ガスという)から液体燃料用炭化水素を製造する方法として、古くからフィッシャー・トロップシュ合成法が知られている。この方法は、コバルト、鉄、ルテニウム、ニッケル等の元素が担持された触媒が合成ガスと接触させられる方法であるが、生成する炭化水素の炭素原子数選択性が悪く、ガソリンとして適当な炭素原子数5~12の炭化水素以外に、炭素原子数のより少ないものおよび炭素原子数のより多いものが多量に生成し、又生成する炭化水素中のノルマルパラフィン含有

量が多い為、生成炭化水素混合物から得られるガソリン留分のオクタン価が低い等の欠点を有する。

この様な古いフィッシャー・トロップシュ合成法の欠点を改良する為に多くの努力がなされ、米国特許4096163、同4180516、同4188336、同4086262、同3894102、同4157338、同4093643等に提案されている。例えば、合成ガスから周知の方法により一旦メタノールを合成し、メタノールからゼオライトを触媒として、パラフィンおよび芳香族炭化水素を主体としオクタン価の高いガソリン留分に富む混合炭化水素を製造する方法が知られている。しかしこの方法は、比較的の高い圧力を必要とする外、2段反応である為、エネルギー効率が低下する点および製造設備が複雑となる点の両面から経済的に不利な方法である。又この不利を改善する為に、銅、亜鉛、クロムを使用する周知のメタノール合成触媒とメタノールを炭化水素に転換するゼオライト触媒とを混合し、1段反応法により上記の目的を達する方法の研究努力が

多数発表されている。しかしこの様な一段反応法は、メタノール合成触媒の使用最適温度とゼオライト触媒の使用最適温度とが異なる為、上記目的を達する為に必要な共通最適温度が見出し困難な外、ゼオライト触媒上に炭素の析出蓄積が起り易い為、実用上の見地から不十分な方法である。又他の例として通常のフィッシャー・トロップシュ触媒とZSM-5と称される6Åの小細孔径を有するゼオライトに重金属元素を担持させた触媒とを混合使用する一段反応法も知られている。この混合触媒の場合にあっても、フィッシャー・トロップシュ触媒とゼオライト触媒との使用最適温度が異なる為、ゼオライト触媒を効果的に作用させようとすると300℃以上通常350℃以上の高温を必要とし、ガス状炭化水素の生成量が大きくなり、又生成炭化水素の一部が炭素の析出を伴って芳香族炭化水素に転化される等の好ましくない結果を生ずる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

この様な従来技術の実情に鑑み、本発明者らは、

合成ガスから1段反応により炭素原子数4~12のイソパラフィンに富む混合炭化水素(以下単に炭化水素という)を収率良く製造する為の触媒につき多くの実験的検討をした結果、本発明方法用触媒に到達したものである。

〔発明の構成〕

〔問題点を解決する為の手段〕

この発明方法においては、コバルト、鉄、ルテニウムおよびニッケルからなる群から選択される少なくとも一種の元素が含有され、それ自体が合成ガスから炭化水素を合成する能力を有する第1触媒とその細孔径が8Å以上であるゼオライト担体に鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、バナジウム、クロム、モリブデンおよびタングステンからなる群から選択される少なくとも一種の金属が担持される第2触媒との混合触媒が160℃以上300℃以下の温度において合成ガスに接触させられて、イソパラフィンおよびガソリン留分に富む炭化水素が合成される。以下

この発明方法につき詳しく説明する。

〔作用〕

上記の如きこの発明方法に使用される触媒が、イソパラフィンおよびガソリン留分に富む炭化水素を合成する能力において優れている理由は、詳細不明なるも大略次記の如き反応機構によるものと考えられる。この発明方法に使用する混合触媒(以下単に本発明触媒という)の第1触媒は、炭素原子数2以上の炭化水素を合成する能力を有する従来のフィッシャートロップシュ触媒(以下単にFT触媒という)である。FT触媒においては周知の如く(例えば石油学会誌第24巻、第4号、233~239頁)、炭素原子数2~数十個の直鎖状オレフィンが一旦合成された後、この直鎖状オレフィンがFT触媒上で水素化される機構により主として直鎖状炭化水素が合成される。一方重金属を担持しないゼオライトが直鎖状オレフィンを第2級カルボニウムイオンとして吸着し易く、又300℃以上の温度において、吸着されているカルボニウムイオンを重合、炭素骨格異性化ある

いは分解させる作用を有することが知られている。本発明触媒は、前記の従来法の触媒と異なり、F T触媒と混用する第2触媒として、8 Å以上の細孔径を有するゼオライトに水素分子を解離吸着する能力を有する前記重金属が担持されたものを使用している。従って本発明の第2触媒は、従来法における一段反应用触媒に比し、ゼオライトの有する上記の重合および炭素骨格異性化の作用温度が300℃以下に低下させられると共に、担持重金属の作用に起因する解離活性化された水素の供給能力（いわゆるスピルオーバー効果：参考文献、石油学会誌第19巻、第10号837～844頁）がゼオライトに対して追加され、且つゼオライトの有するカルボニウムイオンの脱水素分解作用が著しく抑制された触媒となっている。この様な第2触媒が第1触媒の近傍に存在することの結果として、F T触媒と合成ガスとの接触により生成した直鎖状オレフィンの大部分は、速やかに第2触媒に第2級カルボニウムイオンとして吸着され、この触媒上で第2級カルボニウムイオンの相当量

作用により生成した直鎖状オレオレフィンのうちの炭素原子数の大なるものがゼオライトの細孔中に侵入し得ないので、第2触媒の効果が全く不十分となって、この発明の目的を達成することが出来ない。上記本発明方法における触媒の作用機構は、従来法に見られる様な重金属を担持しない細孔径の大きなゼオライトとF T触媒を組合せた複合触媒を使用して、350℃以上の温度において合成ガスから芳香族炭化水素に富む製品を合成する場合は全く異なっている。又後記の実施例および比較例において示す如く、本発明触媒の作用機構は、F T触媒と重金属を担持せず且つ細孔径の比較的大きなゼオライトとの従来法混合触媒を300℃以下の温度において使用するとノルマルパラフィンの生成量に対するイソパラフィンの生成量の比が略1となる結果を得るの対し、この発明触媒の場合にあってはこの比が1より遥かに大きくソパラフィンの生成量が多い点でも異なっているのである。

この発明方法の第1触媒は周知のF T触媒であ

が第3級カルボニウムイオンに異性化される。同時にF T触媒の作用により生成した炭素原子数の2～4の低級オレフィンあるいは非常に大きな炭素原子数の直鎖状オレフィン、ゼオライト上に吸着された際にその相当量がゼオライトの有する重合あるいは分解作用により、脱水素芳香族化されること無く、炭素原子数5～12の第3級カルボニウムイオンに重合異性化あるいは分解異性化される。一方、ガス相の水素の一部は、ゼオライトに担持されている金属元素に吸着されると同時にこの金属の有する水素の解離作用により活性化される。上記により生成した第3級カルボニウムイオンおよび少量の残存第2級カルボニウムイオンは、第2触媒上における水素の活性化に際して生成する水素陰イオンが供給されることにより安定なパラフィンに転換され、イソパラフィンに富み且つガソリン留分の比較的多い炭化水素として触媒面上から離脱するものと考えられる。この様な本発明触媒の作用機構において、ゼオライトの細孔径が8 Åより小である場合には、F T触媒の

る。即ち有効金属元素としての鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、モリブデン等を含み、これらの元素を含む所望の化合物を担体を使用することなく周知の方法により溶融させたものあるいはこれらの元素を担体としてのシリカゲル、酸化チタン、アルミナ、マグネシア、ジルコニア等に担持させたもの等であって溶融鉄触媒、沈澱鉄触媒、担持ルテニウム触媒、コバルト触媒、修飾ニッケル触媒等と略称されるもののうち、300℃以下で十分に高い活性を有するものであれば、何れも利用することが出来るが、この様な第1触媒の製法の詳細については、例えば、アール、ビー、アンダーソン著：フィッシャー・トロップシュと関連合成（R. B. Anderson: Fischer-Tropsch and Related Synthesis: Jon Willey & Sons 1951）に記載されているので省略する。しかし第1触媒の担体にゼオライトを使用したものは、後記の比較例に示す如く、性能不十分であって、この発明方法の為の第1触媒として適当でない。尚この第1触媒の主有効成分としてコバルトを使用する場合

には、コバルトと共にランタン、トリウム、クロム、チタン、セリウム等の元素を助触媒として併用することにより第1触媒の活性を大幅に高めることが出来る。

この発明方法に使用する第2触媒においては、遷移金属元素、その硫化物、銅、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン等であって、水素を解離活性化する元素あるいは化合物が、ゼオライトに対し元素の重量として0.1~20重量%担持されるのが良い。この場合の担持は、通常ゼオライトが所望金属の所望量を含有する水溶液中に含浸されるかあるいは周知の方法により、水溶液中の金属イオンをイオン交換によりゼオライト中の酸点に吸着させ、金属を吸着したゼオライトが水溶液から分離された後、例えば100~140℃の温度における空气中乾燥、次いで400~500℃の温度において焼成されることにより達成される。第2触媒が上記の方法により調製される場合に適当な金属の水溶性塩の例として、白金化合物として塩化白金のアンモニウム錯塩、パ

ラジウム化合物として塩化パラジウム、その他の元素の化合物として塩化物、硝酸塩等を挙げる事が出来る。又前記の金属硫化物をゼオライトに担持させた第2触媒は、上記により金属の担持されたゼオライトが周知の硫化水素による硫化処理法に付されることで容易に製造出来る。又この第2触媒に使用するゼオライトとしては、その細孔径として8Å以上を有するゼオライトを使用するのが良い。その理由は、前記の通りFT触媒により生成した各種の炭素原子数の直鎖状オレフィンおよび第2触媒上において生成し比較的分子径の大きな炭素原子数中程度のイソパラフィンが、第2触媒の有する細孔を通して、自由にそれぞれ第2触媒の活性点に到達し、あるいは第2触媒の活性点からガス相に離脱する為には、少なくとも8Å程度の細孔径が必要な為である。細孔径8~13Åのゼオライトがこの発明の第2触媒用として効果的であることが判明しており、ゼオライトの細孔径の上限についても13Åより大きい適当な値が存在すると想像されるが、細孔径が13Åよ

り大きなゼオライトが現存しない為、この上限値を明示することが出来ない。この様な細孔径を有するゼオライトとしては、通常Y型、L型、X型あるいは脱アルミY型(DAY型)と呼ばれるものがある。

この発明方法における第1および第2の両触媒の粒子は、前記の作用機構が有効に機能する為、相互に比較的近距離に存在する必要がある。従って通常のこの発明方法においては、上記の方法により調製された第1および第2の両触媒が、それぞれ適当な粒度の顆粒状に最初から製造されるか、あるいは両触媒がそれぞれ荒くても100メッシュのタイラー篩を全通する様に微粉碎され、顆粒状の両成分がそのまま均一に混合されたもの、好ましくは微粉碎された両成分が良く混合されたものが、所望の大きさ例えば直径3~5mm長さ5~10mmの円筒状に加圧成形された上使用に供される。この混合の際の第1触媒と第2触媒との配合比は3:1~1:5が良い。配合比がこの範囲外の場合には本発明触媒の性能が十分に発揮されな

い。又上記により調整された本発明触媒が合成ガスと接触させられて炭化水素が合成される際には、160℃以上300℃以下の温度好ましくは170℃以上250℃以下の温度を選択する必要がある。この発明触媒と合成ガスとの接触温度が160℃以下の場合には、第1触媒の直鎖状オレフィン合成能力が低下し、逆に300℃以上の温度の場合には、前記の如き第2触媒の作用機構が変化し芳香族炭化水素あるいは炭素およびその類似物質が多量に生成し、何れの場合もイソパラフィンに富み且つガソリン留分に富む炭化水素の合成には適当でない。本発明方法においては、触媒とガスとが接触させられる際の温度以外の好ましい条件として、合成ガス中の H_2 / CO モル比が4~0.5、圧力が大気圧~40kg/cm²G、空間速度が100~200001/h^rの範囲を挙げる事が出来るが、本発明方法は、この様な温度以外の条件範囲に限定されるものではない。

[実施例1]

この実施例においては、第1触媒としてコバル

トとランタンをシリカゲルに担持させたもの（以下Aと呼ぶ）、溶融鉄触媒（以下Bと呼ぶ）およびルテニウムを酸化チタンに担持させたもの（以下Cと呼ぶ）の3種を、第2触媒として銅をDAY型ゼオライトに担持させたもの（以下Dと呼ぶ）、銅とパラジウムをゼオライトDAYに担持させたもの（以下Eと呼ぶ）、パラジウムをゼオライトDAYに担持させたもの（以下Fと呼ぶ）および白金をゼオライトDAYに担持させたもの（以下Gと呼ぶ）の4種とを第1表の通りに組合せて使用し、炭化水素の合成試験を実施した。

第1触媒の製造

上記第1触媒AおよびCに対応して、純金属換算で10grのコバルトおよび3grのランタンを含有する硝酸コバルトおよび硝酸ランタンの混合水溶液および純金属として2grのルテニウムを含有する塩化ルテニウムの水溶液とをそれぞれ100mlを調製する。硝酸コバルトと硝酸ランタンとの混合水溶液は別に用意した20~40メッシュの乾燥シリカゲル100grに常温において含浸させ、

の混合水溶液、0.05grのパラジウムを含む塩化パラジウムの水溶液および0.05grの白金を含む塩化白金アンモニア錯塩の水溶液各20mlを調製した。これら各水溶液にそれぞれ他の重金属を吸着していない平均細孔の径13ÅのゼオライトDAYの微粒子5.0grを含浸し、常温で3時間イオン交換させてこれら金属をゼオライトに担持させた。担持の終了したそれぞれのゼオライトを液から分離し、何れも120℃の空気中において24時間乾燥し、次いで450℃の空気中において3時間焼成後100メッシュの篩を全通する様に粉碎し、乾燥ゼオライト100に対して上記の第2触媒用元素をそれぞれDにおいては銅6.4%、Eにおいては銅6.4%とパラジウム1.0%、Fにおいてはパラジウム1.0%、Gにおいては白金1.0%（いずれも重量%）づつ担持する第2触媒D、E、FおよびGを製造した。

炭化水素の合成反応試験

上記により製造された第1触媒と第2触媒のそれぞれとを第1表記載の通り重量比1:1~1:

硝酸ルテニウムの水溶液は別に用意した同様粒径の酸化チタン粒100grに含浸させ、含浸物それぞれを120℃の空気中において24時間乾燥し、更に450℃の空気中において3時間焼成した後100メッシュの篩を全通する様に粉碎して第1触媒のAおよびCとした。AにおけるSiO₂とコバルトとランタンの重量比は100:10:3であり、又CにおけるTiO₂とルテニウムとの重量比は100:2である。Bは市販のアンモニア合成用溶融鉄触媒であって、純金属として鉄83.5%、カリ0.5%、マグネシウム0.2%、アルミニウム1.5%、珪素0.4%、カルシウム2.1%およびナトリウム0.1%以下（いずれも重量%）をそれぞれ酸化物として含むものを、AおよびCと同様に粉碎して使用した。

第2触媒の製造

上記第2触媒D、E、FおよびGに対応して、それぞれ純金属として0.32grの銅を含む硝酸第2銅水溶液、0.32grの銅および0.05grのパラジウムを含む硝酸第2銅と塩化パラジウム

3の割合で十分に混合し20~40メッシュの大きさに圧縮成形して8種の混合触媒とした。それぞれの混合触媒の2grづつが内径6mmの不銹鋼製反応管に充填され、合成ガスが反応管に流通させられるのに先立ち、反応管の外部から触媒が400℃の温度に加熱されつつ、反応管の内部に略大気圧の水素ガスが14時間流通させられて触媒が還元された。還元の終了後に反応管内の触媒の温度は220℃、230℃あるいは250℃に変更され、反応管内に流通するガスが圧力5あるいは20kg/cm²G、水素含有量66モル%、CO含有量33モル%の合成ガスの流通量0.2モル/毎時に切替られた。反応管から流出するガスの全部がガスクロマトグラフ装置に導入されて分析された。生成した炭化水素中のノルマルパラフィンとイソパラフィンの分析もガスクロマトグラフ法で実施された。分析の結果から一酸化炭素の炭化水素への反応率（以下単に反応率という）モル%、生成炭化水素についての総炭化水素中の総炭素重量に対する、メタン中の炭素重量%（以下単にメ

タンという)、炭素原子数2および3のガス状炭化水素中の炭素重量% (以下単にガス分という)、炭素原子数4~12の炭化水素中の炭素重量% (以下単にガソリンという) および炭素原子数4、5および6の炭化水素におけるノルマルパラフィン重量に対するイソパラフィンの重量比 (以下単に i/n という) が算出された。算出の結果は第1表の通りであった。

[比較例]

次に比較例として、第1触媒には実施例のAを使用し、第2触媒に重金属を担持しないゼオライトDAY (以下単にHと呼ぶ)、同様に重金属を担持しないゼオライトY (以下単にIと呼ぶ)、同様に重金属を担持しないゼオライトZSM-5 (以下単にJと呼ぶ)、溶融シリカ (以下単にKと呼ぶ) をそれぞれ組み合わせ使用した場合および本発明方法の場合の第1触媒と第2触媒の混合使用に代えて、実施例の第2触媒の製法と同様に製造され、ゼオライトY100重量部に対して純金属としてコバルトを10重量部担持させたもの

第 1 表

触媒の組み合わせおよび重量比

第1触媒	A	A	A	A	A	A	B	C
第2触媒	D	D	D	E	F	G	D	D
第1/第2比	1/1	1/2	1/3	1/2	1/1	1/1	1/1	1/1

試験結果

反応温度℃	220	220	220	220	220	220	250	220
反応圧力 kg/cm ² G	5	5	5	5	5	5	20	5
反応率%	28.2	18.5	11.6	18.4	23.7	19.2	88.5	11.4
メタン	9.2	10.6	10.7	11.4	11.1	11.2	8.5	19.3
ガス分	5.7	5.9	6.3	13.2	13.3	8.3	15.8	15.2
ガソリン	85.0	83.5	83.0	74.6	75.6	80.5	75.5	62.8
C ₄ i/n	5.6	8.4	10.5	3.2	2.6	2.1	2.6	1.7
C ₅ i/n	14.7	16.7	19.9	14.7	13.4	6.3	5.8	1.0
C ₆ i/n	28.8	31.5	40.2	22.5	20.1	15.5	9.1	4.4

(以下単にLと呼ぶ)とゼオライトZSM-5の100重量部に対して純金属としてコバルトを10重量部担持させたもの(以下単にMと呼ぶ)をそれぞれ単独に触媒として使用した場合について試験を実施した。実施例と同様な算出結果を第2表に示した。

「発明の効果」

以上の説明および実施例等から明らかな通り、この発明方法は、一酸化炭素と水素とを含有する合成ガスから一段反応により、イソパラフィンに富み且つオクタン価が高いガソリン分を多く含む炭化水素を製造する為の方法として極めて優れている。又この発明方法に使用される触媒は前記の通り、炭素の析出が小であって、炭素析出に伴う触媒性能の劣化が少ない。

第 2 表

触媒の組み合わせおよび重量比

第1触媒	A	A	A	A	—	—
第2触媒	H	I	J	K	L	M
第1/第2比	1/1	1/1	1/1	1/1	—	—

試験結果

反応温度℃	230	230	230	220	230	230
反応圧力kg/cm ² G	5	5	5	5	5	5
反応率%	49.5	47.9	44.5	22.2	19.0	18.8
メタン	14.4	14.7	10.1	15.0	26.2	43.4
ガス分	10.5	10.7	9.7	13.1	13.8	13.9
ガソリン	69.2	69.5	79.8	55.8	52.4	42.8
C ₄ i/n	0.3	0.1	0.4	0.0	0.5	0.9
C ₅ i/n	0.4	0.2	0.6	0.0	0.9	1.2
C ₆ i/n	0.8	0.4	1.4	0.2	1.8	4.4