

⑫ 公開特許公報(A)

平1-190638

⑤Int. Cl.⁴ 議別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)7月31日
 C 07 C 1/12 7537-4H
 B 01 J 29/08 Z-6750-4G
 C 07 C 9/02 7537-4H
 9/14 7537-4H
 // C 07 B 61/00 3 0 0 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 二酸化炭素の水素化による炭化水素の製造方法

⑰特 願 昭63-13664

⑱出 願 昭63(1988)1月26日

⑲発 明 者 鹿 田 勉 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
 内
 ⑲発 明 者 浅 沼 稔 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
 内
 ⑲発 明 者 碓 屋 隆 雄 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
 内
 ⑳出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号
 ㉑代 理 人 弁理士 田中 政浩

明 細 書

1 発明の名称

二酸化炭素の水素化による炭化水素の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 二酸化炭素を水素化する触媒活性を有する金属または金属化合物とシリカ対アルミナ比がモル比で10以下の結晶性アルミノシリケートとの混合物から成る触媒組成物の存在下で、二酸化炭素と水素とを反応させることを特徴とする二酸化炭素の水素化による炭化水素の製造方法

(2) 炭化水素が炭素数2~5の範囲の炭化水素の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の炭化水素の製造方法

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、二酸化炭素と水素とを反応させることにより低級の飽和炭化水素を製造する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

二酸化炭素を接触的に水素化して炭化水素を製

造する方法は、これまでいくつか知られている。例えば、マイクロマクロ二元構造を有するシリカ担体に、ニッケル、酸化ランタンおよびルテニウムを担持した触媒を用い、メタンを製造する方法(特公昭61-29778号公報)、ロジウム、ニッケル等の遷移金属を添加した鉄-グラファイト層間化合物を触媒として、エタンおよびメタンに富む高発熱量燃料を製造する方法(特開昭53-74502号公報)、鉄、コバルトまたはニッケルを触媒として、液状炭化水素を合成する方法(フィッシャートロブシュ合成法)、一酸化炭素還元触媒と少なくとも12のシリカ対アルミナ比をもつ結晶性アルミノシリケートの混合物を触媒とし、液状炭化水素を合成する方法(特開昭50-142502号公報)などがある。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし前述の方法においては以下の問題点を有する。すなわち、特公昭61-29778号公報記載の方法および特開昭53-74502号公報記載の方法においては、それぞれメタンおよびメタンとエタンが生成物の大部分を占め、炭素数2及び3以上の炭化

水素はほとんど生成しない。フィッシャートロブシュ法においては、生成物の炭素数がいわゆるシュルツ・フローリー則に従って、炭素数1のメタンから炭素数50程度のワックスまで幅広い炭素数分布を与え、特定の範囲の炭化水素を選択的に合成することはできない。特開昭50-142502号公報記載の方法においては、ガソリン沸点範囲の炭化水素が主生成物であり、低級炭化水素の生成は少ない。また特公昭61-29778号公報記載の方法を除く他の方法は、いずれも反応原料として一酸化炭素と水素の混合ガス、またはこれにさらに二酸化炭素が含有される混合ガスを使用することを基本とするものであり、一酸化炭素を含まない二酸化炭素と水素の混合ガスを対象としたものとは言い難い。

このように従来の方法においては、メタン、エタンあるいは液状炭化水素の製造を意図するものであり、メタンを除く低級の飽和炭化水素の製造に関しては未だ満足する方法が開発されていない。

本発明はこのような問題点を解決して二酸化炭

素と水素から炭素数2～5の範囲の飽和炭化水素を選択的に製造する方法を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

かかる本発明は、二酸化炭素を水素化する触媒活性を有する金属または金属化合物と、シリカ対アルミナ比がモル比で10以下の結晶性アルミノシリケートとの混合物から成る触媒組成物の存在下で、二酸化炭素と水素とを反応させることを特徴とする炭化水素の製造方法に関するものである。

本発明で使用される触媒は、上述したように特定の金属または金属化合物と結晶性アルミノシリケートの両成分を組み合わせて成るものである。二酸化炭素を水素化する触媒活性を有する金属としては、銅、亜鉛、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金等の金属を挙げることができる。また、上記活性を有する金属化合物としては上記の金属の酸化物、炭化物、窒化物及び硫化物をあげることができる。これらを単独で用いるほか2種以上を混合して用いるこ

ともできる。これらのなかで特に銅、亜鉛、クロムの酸化物が好ましい。これらの金属及び金属化合物は一般の金属触媒あるいは金属化合物触媒を調製する方法に従って調製することができる。

一方、本発明で使用される触媒のもう一つの成分である結晶性アルミノシリケートとしてはX型、Y型、L型、モルデナイト等のゼオライトが用いられる。結晶性アルミノシリケートにおけるシリカ対アルミナの比はモル比で10以下、すなわち、 SiO_2 が Al_2O_3 の10倍モル以下であり、通常モル比で3～10程度のものが使用される。特にY型ゼオライト中のアルミニウムの一部を除去したシリカ対アルミナ比がモル比で4～10の脱アルミニウムY型ゼオライトが好ましい。これらのゼオライトは陽イオンがH型、金属イオン型、アンモニウム型で使用される。金属イオンには前述の触媒活性を有する金属等のイオンを用いることが好ましい。このような結晶性アルミノシリケートも公知の方法に従って調製することができ、例えば当該ゼオライトを必要によりイオン交換させて所定のイオ

ン型にした後、焼成して仕上げればよい。

上記触媒にはさらに他の成分を含有させることができる。例えば前述の金属または金属化合物触媒にさらに他の金属化合物を併用することができる。このような金属化合物は例えば助触媒作用を有するものであり、アルカリ金属、アルカリ土類金属、土類金属、希土類等の化合物などを挙げることができる。また、既存の触媒、例えばメタノール合成触媒、混合アルコール合成触媒等を添加することもできる。これらの他の金属化合物及びアルコール合成触媒の含有量は50重量%未満とする。

前述の両成分の混合方法は、両成分を粉末にしたのち圧縮成形してペレット化してもよく、それぞれ成分をペレット化後に混合してもよく、あるいは結晶性アルミノシリケートに金属または金属化合物をイオン交換または含浸担持するなどいずれの方法でもよい。

両成分の混合割合は、特に限定されることなく各成分の種類あるいは反応条件等に応じて適宜選

定すればよいが通常は重量比で 1 : 10 ~ 10 : 1 程度であり、1 : 3 ~ 3 : 1 程度が適当であることが多い。

このようにして得られた触媒に、二酸化炭素と水素を接触させることにより、炭素数 2 ~ 5 の飽和炭化水素が選択的に得られる。二酸化炭素と水素の混合割合 (H_2/CO_2 比) はモル比で 0.05 ~ 20 の範囲、好ましくは 0.1 ~ 10 の範囲である。二酸化炭素と水素は混合ガスとして反応塔に供給してもよく、また、別々に供給してもよい。また二酸化炭素と水素のほかに窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを存在させてもよい。反応は常圧下または加圧下で行われ、好ましくは $5 \sim 70 \text{ kg/cm}^2 - \text{G}$ で行われる。反応温度は $200 \sim 450^\circ\text{C}$ 、好ましくは $250 \sim 400^\circ\text{C}$ である。

本発明による触媒は、固定床、流動床、移動床のいずれの反応方式においても用いることができる。

(作用)

本発明における触媒は、二酸化炭素を水素化す

素に還元された後、一酸化炭素と水素から生成するものではなく、二酸化炭素と水素から直接生成することが明らかにされている。このことは二酸化炭素と水素からの炭化水素合成が一酸化炭素と水素からの炭化水素合成と根本的に異なることを示唆するものである。

(実施例)

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

実施例 1

(1) 触媒の調製

酸化銅一酸化亜鉛-アルミナ触媒を次のように調製した。硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 18.1 g、硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 115.2 g および硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 91.9 g を水約 500 ml に溶解した水溶液と炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 150 g を水約 500 ml に溶解した水溶液とを、約 90°C に保温した水約 2 l の入ったビーカー中に pH が 7.0 ± 0.5 に保持されるように調節しながら滴下した。滴下終

る触媒活性を有する金属または金属化合物と、シリカ対アルミナ比がモル比で 10 以下の結晶性アルミノシリケートとを混合することを特徴とするものであり、この混合により以下の作用が発現する。

(1) 二酸化炭素の水素化反応、例えばアルコール合成反応は熱力学的な平衡制約を受けるが、上述のような混合触媒を用いることによって、すなわちアルコール合成反応とアルコール転化反応を組み合わせることによって、炭化水素がアルコールの熱力学的平衡値を越えて高い収率で生成する。

(2) シリカ対アルミナ比がモル比で 10 以下の結晶性アルミノシリケートを使用することにより、炭素数が 2 ~ 5 の飽和炭化水素が高い選択率で生成する。

(3) 二酸化炭素からの炭化水素製造において、二酸化炭素を一酸化炭素に交換する工程、さらに一酸化炭素をアルコールに変換する工程を必要とせず、一段で二酸化炭素から炭素数 2 ~ 5 の飽和炭化水素を合成することができる。なお、反応の中間体であるアルコールは二酸化炭素が一酸化炭

素に還元された後、生成した沈澱を濾過、洗浄し 120°C で 24 時間乾燥した後、空气中 350°C で 5 時間焼成して目的の触媒を得た。このものの組成は $61\text{wt}\% \text{CuO} - 32\text{wt}\% \text{ZnO} - 7\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ であった。

結晶性アルミノシリケートは、脱アルミニウム Y 型ゼオライト (東ソー製製品, TSZ-330, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.9$) を pH 3.0 の硝酸アンモニウム水溶液で室温下、24 時間イオン交換を行った後、 120°C で 24 時間乾燥し、さらに空气中、 500°C で 6 時間焼成して得た。

(2) 反応

$20 \sim 40$ メッシュに分級した上記 $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 2.5 g と、圧縮成形後 $20 \sim 40$ メッシュに分級した上記の脱アルミニウム H-Y 型ゼオライト 2.5 g を均一に混合してステンレス製反応器に充填した。これを水素気流中、 320°C で 3 時間処理した後、所定の反応温度、反応圧力において、 H_2/CO_2 がモル比で 2 の水素と二酸化炭素の混合ガスを流通させ、反応を行った。

以上の操作により得られた反応生成物ならびに

第1表

未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

結果を第1表に示す。

一方、比較例として、上記実施例における $SiO_2/Al_2O_3 = 5.9$ の脱アルミニウムH-Y型ゼオライトを、 $SiO_2/Al_2O_3 = 14.0$ の脱アルミニウムH-Y型ゼオライトに代えて、同一の条件で反応を行った。

結果を併せて第1表に示す。

		実施例 1					比較例	
実験No.		1	2	3	4	5	6	
反 応 条 件	温度 (°C)	280	300	320	300	300	300	
	圧力 (kg/cm ² -G)	20	20	20	30	10	10	
	W/F (g-cat·h/mol)	20	20	20	20	20	20	
	H ₂ /CO ₂ (モル比)	2	2	2	2	2	2	
反 應 成 績	CO ₂ 転化率 (%)	16.2	19.2	21.3	20.3	18.4	18.0	
	収 率	CO (C-mol%)	10.9	12.5	15.2	10.3	17.5	17.8
		炭化水素 (C-mol%)	4.4	6.4	6.0	9.7	0.8	0.1
		含酸素化合物 (C-mol%)	1.0	0.3	0.1	0.3	0.1	0.1
	炭 化 水 素 分 布	C ₁ (重量%)	1.6	2.0	2.3	1.9	4.8	47.5
		C ₂ (重量%)	18.3	19.7	22.0	19.5	25.9	50.3
		C ₃ (重量%)	28.0	31.0	35.6	32.0	32.4	0.8
		C ₄ (重量%)	38.5	36.3	33.2	38.8	35.9	1.4
		C ₅ (重量%)	9.4	6.6	4.7	5.1	0.9	0
		C ₆ + (重量%)	4.3	4.5	2.2	2.7	0	0
C ₂ -C ₅ 選択率 (重量%)	94.1	93.5	95.5	95.4	95.2	52.5		

実施例 2

硝酸亜鉛139.5g、硝酸クロム(Cr(NO₃)₃·9H₂O) 62.4gおよび硝酸アルミニウム36.8gを水約500mlに溶解した水溶液と、炭酸ナトリウム120gを水約500mlに溶解した水溶液とを、約90°Cに保温した水約2ℓの入ったビーカー中にpHが7.0±0.5に保持されるように調節しながら滴下した。滴下終了後、生成した沈澱を濾過、洗浄し、120°Cで24時間乾燥した後、空气中350°Cで5時間焼成した。このようにして得た72wt%ZnO-23wt%Cr₂O₃-5wt%Al₂O₃を実施例1における61wt%CuO-32wt%ZnO-7wt%Al₂O₃の代わりに用いて、同一の条件で反応を行った。

結果を第2表に示す。

第2表

		実施例 2			
実験No.		7	8	9	
反 応 条 件	温度 (°C)	320	340	360	
	圧力 (kg/cm ² -G)	20	20	20	
	W/F (g-cat·h/mol)	20	20	20	
	H ₂ /CO ₂ (モル比)	2	2	2	
反 應 成 績	CO ₂ 転化率 (%)	11.1	17.8	23.4	
	収 率	CO (C-mol%)	10.0	16.2	21.5
		炭化水素 (C-mol%)	1.1	1.6	1.9
		含酸素化合物 (C-mol%)	0	0	0
	炭 化 水 素 分 布	C ₁ (重量%)	5.2	3.6	5.6
		C ₂ (重量%)	20.0	19.0	18.2
		C ₃ (重量%)	13.3	15.0	17.1
		C ₄ (重量%)	46.5	46.5	43.5
		C ₅ (重量%)	10.4	13.2	10.8
		C ₆ + (重量%)	4.6	2.7	4.7
C ₂ -C ₅ 選択率 (重量%)	90.2	93.7	89.7		

〔発明の効果〕

以上のように、本発明の方法によれば、二酸化炭素と水素の混合ガスから一酸化炭素を経由せず、一段で炭素数 2～5 の飽和炭化水素を極めて高い選択率で合成することができる。

また、その収率も高い。反応が一段で行なわれるところから反応器も 1 つでよく、反応装置全体をコンパクトにすることができる。

さらに、近年化石資源の大量消費により大気中への二酸化炭素の放出量が著しく増大し、これにより大気中の二酸化炭素の濃度が増大して大気温度の上昇あるいは気候の激変をもたらす等、環境への影響が懸念されている。このような状況において、本発明の方法は、二酸化炭素を大気中に放出することなく、再び優れた燃料であると同時に貴重な化学工業原料である炭化水素に変換する方法に関するものであり、上述の環境保全の観点からも利点を有するものである。