

⑫ 公開特許公報(A)

平1-242147

⑤Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)9月27日
 B 01 J 21/16 Z-8017-4G
 C 07 C 1/04 7537-4H
 11/00 7537-4H
 // C 07 B 61/00 3 0 0 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭発明の名称 合成ガスからC₄~C₁₀炭化水素の製造方法およびその触媒

⑰特 願 昭63-70737

⑱出 願 昭63(1988)3月24日

⑲発 明 者 御 園 生 誠 東京都板橋区高島平3-11-6-1003
 ⑳発 明 者 奥 原 敏 夫 千葉県千葉市弥生町1-170 東大宿舎1-201
 ㉑出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
 ㉒代 理 人 弁理士 野村 滋 衛

明 細 書

1. 発明の名称

合成ガスからC₄~C₁₀炭化水素の
製造方法およびその触媒

2. 特許請求の範囲

〔1〕モンモリロナイト石群鉱物層間化合物に含浸法でルテニウム成分を担持させた触媒または、これにさらにリチウム成分を担持させた触媒を用い、合成ガスからC₄~C₁₀炭化水素を選択的に製造する方法。

〔2〕

(i) モンモリロナイト石群鉱物層間化合物またはこれにルテニウム成分を含浸法で担持させたものおよび

(ii) シリカにルテニウム成分およびリチウム成分を担持させたもの

を混合して触媒として用い、合成ガスからC₄~C₁₀炭化水素を選択的に製造する方法。

〔3〕モンモリロナイト石群鉱物層間化合物に含浸法でルテニウム成分を担持させてなるか、また

はこれにさらにリチウム成分を担持させてなる合成ガスからC₄~C₁₀炭化水素を選択的に製造する触媒。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は合成ガスから、C₄~C₁₀炭化水素、特にガソリン、ガソリン調剤またはその原料として適したC₄~C₁₀炭化水素をより選択的に製造することに関するものである。またその製造に適する触媒に関するものである。

従来の技術および

発明が解決しようとする課題

合成ガスから炭化水素を合成する反応は、いわゆるフィッシャー・トロプシュ反応と言われ古くから知られている。これは主に鉄属金属化合物を触媒とするものであるが、この反応における炭化水素の選択率はその反応機構からシュルツ・フローリー則により規制される。すなわち、C₁~C₂、またはそれ以上の炭化水素の生成量の分布においてC₁が最も多く、炭素数が多くなるにした

がって順次比例的に減少する。この方法による場合はたとえばガソリン配合剤として有効なC₄～C₈炭化水素でしかもi s o含有量の多い炭化水素をより選択的に合成することは不可能である。一方シュルツ・フローリー則に従うことなく、低級オレフィンを合成する方法も明らかにされている(特開昭51-131808号、特開昭52-23005号)。これらは特殊なF e化合物を触媒とするものであるが、エチレン、プロピレンなどのガス状低級オレフィンの合成を目的とするもので、C₄～C₈炭化水素の生成は少なく、転化率も低い。

また一方、Z S M-5に代表される特殊なゼオライト系触媒を用いて合成ガスよりメタノールを経由してガソリンを合成する方法が知られる(U S P 3, 894, 106号、同3, 894, 107号、同3, 928, 483号)。この方法は高オクタンガソリンが得られるそれなりに優れた製造方法であるが、メタノールを経由する必要があるのでプロセスが複雑となる欠点がある。またこ

本発明は前記した課題を解決した新規なC₄～C₈炭化水素の選択的製造方法に関するものである。

すなわち本発明はモンモリロナイト石群鉱物層間化合物に含浸法でルテニウム成分を担持させた触媒または、これにさらにリチウム成分を担持させた触媒を用い、合成ガスからC₄～C₈炭化水素を選択的に製造する方法に関する。

また本発明は

(i) モンモリロナイト石群鉱物層間化合物またはこれにルテニウム成分を含浸法で担持させたものおよび

(ii) シリカにルテニウム成分およびリチウム成分を担持させたものを混合して触媒として用い、合成ガスからC₄～C₈炭化水素を選択的に製造する方法に関する。

また本発明は、モンモリロナイト石群鉱物層間化合物に含浸法でルテニウム成分を担持させてなるか、またはこれにさらにリチウム成分を担持させてなる合成ガスからC₄～C₈炭化水素を選択

的方法是芳香族がかなりの量生成するので、芳香族の含有しないガソリン調剤を得る目的には適さない。また芳香族の生成を抑制すると、C₄～C₈炭化水素の選択的生成が劣って来る。

他方、本発明者らは、モンモリロナイト層間化合物にR u (N H₃)₆ C l₃水溶液を用いるイオン交換法でR uを担持させた触媒を用いて合成ガスからC₄～C₈炭化水素を比較的選択性良く合成する方法を開示した[Chemistry Letters、2305～2308(1987)]。

この方法は、芳香族を実質的に含まず、i s o体の含有も多いという特徴を有するが、R u当りの活性が低いという点で満足されない。また上記文献で、シリカにR uを担持させたものとモンモリロナイト層間化合物を混合させた触媒を用いる方法も明らかにしたが、この方法は活性は優れるが、メタンの生成が比較的多いという点で改良が望まれるものである。

課題を解決するための手段

的に製造する触媒に関する。

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明で用いるモンモリロナイト石群鉱物はスメクタイトとも言われ、層状構造を有する従来公知の粘土鉱物であり、天然産および水熱合成等の人造で得られるもの等を含むものである。代表的にはモンモリロナイト、バイデライト、サボナイト、ノントロナイト、ヘクトライト、ソーコナイト等の天然鉱物である。これらの内、一般に、 $[Si_4(A l_3 / 3 M g_1 / 3)(O M)_2 O_8]^{1-} \cdot Na^+ / 3$ で示すモンモリロナイトは内外で広く生産され安価でありしかも本発明に好適に用いられる。また本発明においてはモンモリロナイト石群鉱物を主成分とする物、例えばベントナイトなども用いることができる。

本発明はこれらモンモリロナイト石群鉱物の層間化合物を用いるが、この層間化合物は、鉱物の層間に他の分子や原子が入り込む(インターカレーション)ことにより層間が拡大された物質で、それ自体公知のものである[表面、1954～

66) 1981)]。本発明では特に、モンモリロナイト鉱物層内に存在するアルカリ金属イオンを多核金属水酸化イオンたとえば $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$ 、 $[Cr_6(OH)_{12}]^{6+}$ 、 $[Zr_6(OH)_6]^{8+}$ 、 $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ 等で交換することによりインターカレーションをした粘土無機複合体が有効に使用される。これらを乾燥の後、約400℃～600℃で加熱すると、挿入された多核金属水酸化イオンが酸化物の粒子または細径の柱状物となり、たとえば $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$ の場合は、 Al_2O_3 となり、これが層間を架橋し、層間に多数の柱を構築した(ピラー挿入)状態となる。

本発明においては、これらの多核金属水酸化イオンから得るモンモリロナイト石群鉱物層間化合物が有効に使用され、特に Al または Zr の水酸化イオンを用いて得た Al_2O_3 または ZrO_2 のピラーが挿入されたモンモリロナイト石群鉱物層間化合物が好ましく使用される。

次に、これらの層間化合物にルテニウム成分を

ム成分が径たとえば50～70Åの凝集体となり、粗分散されて担持される。後記比較例で示すように、イオン交換法による場合は $C_4 \sim C_8$ の選択性はそれなりに優れるが活性が悪い。

これに対して本発明の含浸法による場合は $C_4 \sim C_8$ の選択性および活性も優れており、より実用に供し得るものである。この相違が生ずる理由は厳密には不明であるが、本発明の場合はより粗に分散したルテニウム成分の凝集体とルテニウム成分の担持が無い層間化合物(担体)表面部分とがバランス良く存在しているためと考えられる。

本発明において、担持されるルテニウム成分の含有量は当該層間化合物に対して Ru 金属として通常0.1～0.5wt%好ましくは0.2～0.4wt%である。含有量が少なすぎると活性が悪くなり、また含有量が多すぎると活性は向上するが $C_4 \sim C_8$ 炭化水素生成の選択性が劣って来る。

また、本発明はこのようにしてルテニウム成分を担持させて得た触媒にさらにリチウム成分を担持させてなる。リチウム成分の担持は、これをリ

含浸法で担持させて触媒を製造する。含浸法による担持は担持すべき Ru 成分を分子間力により当該層間化合物の細孔に吸着させるものである。例えば $RuCl_3$ 水溶液に当該層間化合物粒子を懸濁混合させて、ルテニウム成分を約10～25℃で含浸させた後、当該層間化合物を取り出し、乾燥・焼成し、約250～450℃で H_2 還元して触媒を得る方法である。

$RuCl_3$ の他に $Ru(NO)(NO_3)_3$ 等が用いられる。また $Ru_3(CO)_{12}$ を用いる場合は有機溶媒を使用する。

この含浸法は、イオン交換法と明らかに区別される。イオン交換法は $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 水溶液を用いて、比較的高温(たとえば60℃)、長時間かけて、層間のカチオンと $Ru(NH_3)_6^{3+}$ を交換させてルテニウム成分を担持させその後 H_2 還元するものである。

このイオン交換法による場合は担体上に原子レベルのルテニウム成分が微分散して担持されるのに対し、本発明の含浸法による場合は、ルテニウ

ム化合物を含む溶液、水溶液を加えリチウム成分を担持させる。

代表的には Li_2CO_3 の水溶液をルテニウム成分担持触媒に含浸させ、乾燥・焼成し、同様に H_2 還元して得る。ルテニウム成分とリチウム成分の双方を含む水溶液を用いてこれらを同時に担持させることもできる。先にリチウム成分を担持し次にルテニウム成分を担持させても良い。リチウム成分を含有させることによりメタンの生成をより抑制し、 $C_4 \sim C_8$ 炭化水素をさらに選択的に製造することができる。

含有するリチウム成分の量は、ルテニウム成分に対し通常1/10～3倍(金属原子として)、好ましくは1/3～2倍である。リチウム成分の量が少ない場合は、メタン生成の抑制効果は少なく、多すぎる場合は活性が低下する。

次に本願の別の発明は、(i)先に記したモンモリロナイト石群鉱物層間化合物単独またはこれにルテニウム成分を含浸法で担持させたものを触媒の一成分として用い、これと(ii)シリカに

ルテニウム成分およびリチウム成分を担持したものを他の触媒成分として用い、これらを混合して触媒として用いるものである。

ここで言うシリカは通常公知のもので、 SiO_2 を主成分とするケイソウ土、シリカゲル等が代表的なものである。

本発明においては、このシリカにルテニウム成分とリチウム成分を両方担持させる。担持の方法は特に限定されず、通常公知の方法により行なわれる。すなわち、シリカにルテニウム成分およびリチウム成分を逐次または同時に担持させる。たとえば、シリカを RuCl_3 水溶液に浸漬し、乾燥・(焼成)し、次に Li_2CO_3 水溶液に浸漬して燥・焼成して使用時に約 $250\sim 450^\circ\text{C}$ で H_2 還元する。

担持させるルテニウム成分の量は、担体シリカに対し $0.1\sim 5\text{wt}\%$ (Ru 金属として)、好ましくは $1\sim 3\text{wt}\%$ 、またリチウム成分の量はルテニウム成分に対し $1/10\sim 3$ 倍(金属原子として)、好ましくは、 $1/3\sim 2$ 倍である。ルテニ

ウム成分の量が多すぎると活性が良くなるが、選択性が悪くなる。またリチウム成分の量が多くなるとメタン生成抑制に良いが、活性が悪くなる。

て得られるもので良い。炭化水素が不純物として混入しているものも使用できる。 H_2/CO の含有比は特に限定がないが、通常2近く、たとえば $1.5\sim 2.5$ 程度が用いられる。

反応温度は通常 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $210\sim 300^\circ\text{C}$ 、 $230\sim 250^\circ\text{C}$ が特に好ましい。反応圧力は特に限定がないが、通常 $1\sim 50$ 気圧、一般には $5\sim 20$ 気圧が用いられる。

実施例

次に実施例をあげて、本発明をさらに詳細に説明する。

実験1(触媒の調製1)

Na 型モンモリロナイト(SiO_2 65.8%、 Al_2O_3 15.6%、 MgO 2.9%、 Fe_2O_3 1.8%、 CaO 1.8%、 Na_2O 2.3%、 K_2O 0.39%の元素分析値を示す)に以下の方法で得た Al の多核カチオン $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ を含む溶液を加える。

すなわち、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AlCl_3 の水溶液に $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 水溶液を OH/Al

比が 1.85 になるようにゆっくりと室温滴下した。この時 pH は 3.85 であった。この溶液を 40°C で2日間熟成して Al の多核カチオンを含む水溶液を得る。この水溶液を上記モンモリロナイト1%の水懸濁液にゆっくりと滴下した。 $\text{Al}/\text{モンモリロナイト}$ 比は $3\text{mol}/\text{g}$ にした。室温で1日放置後、濾過し、 Cl^- が検出されなくなるまで水洗した。その後 70°C で乾燥し、 400°C で空气中10時間焼成し層間に Al_2O_3 ピラーを有するモンモリロナイト層間化合物(以下、 M-A と略す。)を得た。この M-A を $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を溶解した水溶液に常温で2時間含浸し、乾燥し、 400°C 、2.5時間水素還元後、本発明の触媒である、ルテニウム成分担持の M-A を得た。

ルテニウムの担持量(Ru 金属として)は $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の水溶液中の濃度を変えることにより、 $0.3\text{wt}\%$ 含有のもの(C_1)と $0.4\text{wt}\%$ 含有のもの(C_2)を得た。

実験2(触媒の調製2)

本発明においては上記のようにして調製した触媒を用いて、合成ガスから炭化水素を合成する。反応は通常上記触媒を固定床または流動床として用い、合成ガスを接触させる。好ましくは固定床として用い合成ガスを流通させる。

合成ガスとしては、通常の炭素または炭化水素のスチームリホーミングまたは部分酸化によっ

実験1の中間物であるルテニウム成分を含浸させて乾燥したM-Aを、 Li_2CO_3 を含む水溶液中に常温で含浸させ、乾燥後400℃で H_2 還元して、本発明の触媒であるルテニウムおよびリチウム成分を担持させたM-Aを得た。ルテニウム成分の含有量を0.3wt%、リチウム成分の含有量をRu:Li(原子比)=1:1.5とした触媒(C₃)を得た。

実験3(触媒の調製3)

市販 SiO_2 (Aerossil 1, 200)を実験1と同様の $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に添加し、常温で1時間含浸させた。乾燥し400℃で焼成の後、 Li_2CO_3 水溶液に含浸させ同様に乾燥し、500℃で焼成し、これを450℃で H_2 還元してルテニウム成分とリチウム成分を双方担持する触媒成分を得た。ルテニウム成分として SiO_2 に対して2.5wt%(金属として)、またリチウム成分はRu:Li=1:1.5(原子比)とした。この触媒成分0.03重量部と実験1のM-Aを1重量部を混合して触媒(C₄)

を得た

実験4(比較触媒の調製)

実験1で得たM-Aを $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 水溶液中に添加し、70℃で2時間イオン交換させた。室温で1日放置したのち、水洗し80℃で乾燥し、400℃で水素還元した。ルテニウム成分がM-Aに対し金属として0.3%の比較触媒(C₅)を得た。

実施例1~4および比較例

実験1~5の各触媒(C₁~C₅)所定量を反応チューブに封入して触媒床とし、系を240℃に保持して、合成ガス($\text{H}_2/\text{CO}=1.9$)を10気圧で流通させ、反応させた。反応開始から所定時間経過後の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果を表-1に併せて記す。

表-1の結果から明らかなように、本発明による場合は反応速度が大で高活性であることを示し、C₄~C₅炭化水素の生成の選択性が大である。またiso体の含有量も多い。この生成物からC₄~C₅成分を分留することによりガソリン調合

剤として、また、イオウ等の不純物が全くないので、改質原料としても、有効に使用できることが明らかである。なお、比較例の場合はC₄~C₅成分の選択性は良いが、反応速度が小で、低活性である。

表-1 (反応条件・結果)

	使用触媒	流量 *1	時間 (h)	反応速度 *2	反応生成物 (%)				i/n *3	オレフィン含有量 %	芳香族含有量 %
					C ₁	C ₂ ~C ₃	C ₄ ~ _n	C ₁₁ +			
実施例1	C ₁	2.7	20	90	20	8	70	2	1.3	5	0
" 2	C ₂	2.7	25	110	30	10	55	5	1.2	10	0
" 3	C ₃	3.0	20	92	12	4	83	1	1.3	10	0
" 4	C ₄	3.0	20	94	9	5	86	0	2.5	15	0
比較例	C ₅	2.7	20	8	20	5	74	1	1.2	0	0

*1; 合成ガス流量 (ml・min / g触媒)

*2; mmol・g-Ru⁻¹・h⁻¹*3; 生成物のi s o体/n体、C₄で代表

手続補正書

昭和63年6月22日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示 特願昭63-70737号
2. 発明の名称 合成ガスからC₄~C_n炭化水素の製造方法およびその触媒
3. 補正をする者

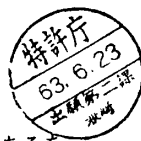
事件との関係 特許出願人

名称 (444) 日本石油株式会社

4. 代理人
住所 東京都中央区銀座1丁目9番10号
大日本図書ビル 電話(564)3458
氏名 (8094) 弁理士 野村 滋



5. 補正命令の日付 自 発
6. 補正により増加する発明の数 変化なし
7. 補正の対象 明細書(発明の詳細な説明)



8. 補正の内容
 - (1) 明細書中、第6頁第10行の「(OM)₂O」とあるを「(OH)₂O」と補正する。
 - (2) 同、第15頁第10行の「1, 200」とあるを「200」と補正する。