

⑫ 公開特許公報(A)

平2-69423

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)3月8日
 C 07 C 1/04 7537-4H
 B 01 J 23/74 3 1 1
 // C 07 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑭発明の名称 金属コバルト上に於けるCOとH₂とからの接触炭化水素合成

⑮特 願 昭63-214745

⑯出 願 昭63(1988)8月29日

⑰発 明 者 チヤン ジュン キム アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07921 ベッドミ
 ンスター ラットルスネイクブリッジ ロード アールア
 ール 1

⑱出 願 人 エクソン リサーチ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07932 フローラ
 アンド エンジニアリ ム パーク アベニュー 180番
 ング コムパニー

⑲代 理 人 弁理士 中 村 稔 外8名

明 細 書

項1記載の方法。

1. 発明の名称 金属コバルト上に於けるCOとH₂
 とからの接触炭化水素合成

2. 特許請求の範囲

- (1) 反応ゾーン内で高温に於て、軽質炭化水素を
 実質的に含まない水素と一酸化炭素とを、添加
 水の存在下に於て反応させることからなるC₂+
 炭化水素の固定床接触合成方法であって、触媒
 がコバルトからなりかつ水の正味の消費がない
 方法。
- (2) 供給物へ水を添加した後に反応ゾーンへ入れ
 る請求項1記載の方法。
- (3) 水を反応ゾーンへ添加する請求項1記載の方
 法。
- (4) 添加水の量が H₂O、CO及びH₂の全量の約1～
 70容量%の範囲である請求項1記載の方法。
- (5) 触媒が担体上のコバルトからなりかつ担体が
 約40m²/g未満の表面積を有する請求項1記載
 の方法。
- (6) 反応ゾーン内の圧力が1気圧より大きい請求

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

発明の分野

本発明は金属コバルトからなる触媒上に於けるフィッシャー・トロブシュ、固定床、炭化水素合成反応の活性を増加させるための水添加方法に関する。特に、本発明は、 H_2 、 CO 及び H_2O の混合物を還元された金属形のコバルトからなる触媒を含む反応ゾーン中へ共供給(co-feeding)することからなりかつ該供給物の少なくとも一部分を C_3^+ 炭化水素へ転化させるために十分な時間、高温に於て該混合物が該触媒と接触する、フィッシャー・トロブシュ炭化水素合成方法のメタン生成の減少並びに CO 転化活性及び C_3^+ 炭化水素選択率の増加に関する。

発明の背景

フィッシャー・トロブシュ法による H_2 と CO_2 との混合物からの炭化水素の製造は当業者に公知である。 H_2 と CO との混合物から合成天然ガスのようなメタンを生成する公知の“メタン化”法とは反

化混合物からなる触媒上での C_1-C_4 脂肪族炭化水素の合成を記載しているが、米国特許第4,039,302号は Co 、 Mo 、 Zn 及び Mo の酸化物の混合物を用いる C_1-C_3 炭化水素の製造を記載している。米国特許第4,151,190号は Mo 、 W 、 Re 、 Ru 、 N ；または Pt + アルカリまたはアルカリ土類金属の金属酸化物または硫化物からなる担持触媒($Mo-K$ 担持炭が好ましい)を用いる CO と H_2 との混合物からの C_2-C_4 炭化水素の製造を記載している。米国特許第4,243,553号及び第4,243,554号はフィッシャー・トロブシュ触媒として MoS_2 を記載している。鉄、銅、チタニアなどのような金属を用いる多くの他の触媒がフィッシャー・トロブシュ合成に有用であることが知られている。これらは当業者には公知である。

用いられる触媒の型及び用いられるプロセス条件は CH_4 選択率に重大な関係がある。例えば、ニッケルはメタン選択率が高く、主としてメタン化触媒として用いられる。メタン選択率は、通常、温度の上昇、圧力の低下及び供給物の H_2/CO 比の

対に、フィッシャー・トロブシュ法はより一般的には化学的供給原料及び液体燃料のようなより価値の高い生成物の製造を目的としている。かくして、高いメタン生成量は、メタンが比較的low valueの生成物であり、それがより望ましい生成物を犠牲にして生成されるので、フィッシャー・トロブシュ合成法では望ましくない。そのようにして生成したメタンを CO と H_2 との混合物へ転化して戻し、それを反応器中へ送り返そうとする試みも経済的ではない。

フィッシャー・トロブシュ反応に於けるメタン生成量はしばしばメタン選択率という用語で示される。メタン選択率は2つの方法のいずれかによって定義される。それらは(a) CO の消費量に対する生成した CH_4 のモル%または(b)生成した全炭化水素生成物に対する生成した CH_4 の重量%である。

フィッシャー・トロブシュ合成のための多くの異なる触媒及び方法が記載されているがそのうちの幾つかはメタン生成量が非常に高い。かくして、米国特許第4,077,995号は CoO 、 Mo_2O_3 及び ZnO の硫

増加と共に増加する。従って、当業者には公知であるように、 CH_4 選択率は最低にするが比較的高い反応速度を保持するようにプロセス条件を選ぶ。

鉄触媒の CH_4 選択率を減少させるアルカリ金属促進剤のように、促進剤及び担体の選択によって CH_4 選択率が影響されることは知られている。無機耐火酸化物担体上に担持されたルテニウムのような貴金属はメタン生成量が比較的低い優れた炭化水素合成特性を示すことも知られている。かくして、米国特許第4,088,671号はコバルト触媒上の少量の Ru を用いることによってメタン生成を最小にすることを示唆している。フィッシャー・トロブシュ反応による炭化水素合成用に適した担持ルテニウム触媒の例は米国特許第4,042,614号及び4,171,320号に記載されている。用いられる担体の型もメタン生成に影響を与えることも知られている。担持ルテニウム触媒の場合には、チタニアまたは含チタニア担体の使用が、例えばシリカ、アルミナまたは酸化マンガン担体よりも低いメタン生成量をもたらす。

ヨーロッパ特許出願第83201557.2号は、コバルトが捏和法でシリカ担体上に付着される、ジルコニウム、チタンまたはクロムで促進されたシリカ上に担持されたコバルトを触媒として用いるフィッシャー・トロブシュ炭化水素合成方法に関する。この方法では、 $H_2/CO/H_2O$ 混合物に対して10～40容量%の水蒸気を供給物へ添加する。触媒中に存在するコバルトの量はシリカ100重量部に対して10～40重量部である。実施例中、供給物への水添加の結果としてCO転化率または C_3^+ 選択率のいずれの増加もほとんど示されていない。英国特許第2146350A号は、フィッシャー・トロブシュ生成物が貴金属触媒上で水素化分解される、同様な触媒を用いるフィッシャー・トロブシュ炭化水素合成法及びそれに続く水素化分解法に関する。同じ型の触媒は英国特許出願第2,149,812AA号及び第2,149,813A号中に記載されているフィッシャー・トロブシュ法にも用いられている。

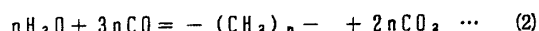
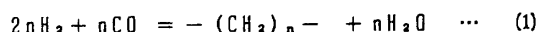
米国特許第3,927,999号は、 H_2 、CO及び H_2O の混合物を高温に於て適当な触媒と接触させることに

よる70～98モル%のメタンを含むメタンに富む燃料ガスの製造方法に関する。この発明は、メタネーター(methanator)からの生成ガスのメタン含量が合成ガス供給物中の H_2O のモル%を1～3の範囲の臨界値に調節しながら合成ガス供給物の H_2/CO モル比を約1～1.15の範囲の臨界値に保つことによって最高になるという発見に基づくものである。供給物ガスはメタンを含んでいてもよい。鉄、ニッケル及びコバルトのようなⅧ族遷移金属が適当な触媒として示唆されているが、実際に用いられているのはアルミナ上担持ニッケルのみである。実施例1はニッケル、トリア、マグネシア及び珪藻土を含む触媒上に於ける48モル%の CH_4 を含む供給物ガスから96.4モル%の CH_4 を含む燃料ガスの製造を示す。

米国特許第2,479,439号は、炭化水素合成反応ゾーン中へKFのようなアルカリ金属塩の水溶液を通して鉄触媒と接触させることによってアルカリ金属促進、粉末状鉄触媒の活性の増加または該触媒上のコークス蓄積の減少を交互に行うか、あるいは

は両方を同時に行う方法に関する。水の存在は鉄触媒から炭素を除去すると記載されている。米国特許第2,539,847号はベントナイト上に担持されたトリア促進コバルトからなる触媒を用いるフィッシャー・トロブシュ炭化水素合成方法に関する。米国特許第4,568,663号はチタニア上担持レニウムコバルト触媒を用いるフィッシャー・トロブシュ炭化水素合成方法に関する。

本発明がその方法に関するフィッシャー・トロブシュ(FT)方法は公知のコルベル・エンゲルハート[Kolbel-Engelhardt (KE)]方法(例えばカナダ国特許第530,932号に記載)とも区別されねばならない。FT方法は方程式(1)、KE方法は方程式(2)で示すことができる。



この2つの方法は、同様な生成物を生じかつⅧ族金属を触媒として用いることができる点で類似しているように見えるかもしれない。しかし、この2つの反応は、炭化水素の生成の反応経路が異

なりかつFT方法では H_2O を生成物として生じるがKE方法では H_2O を反応成分として消費するので類似していない。これら両反応は、FTでは H_2O の正味の消費が無いがKEでは H_2O の正味の消費がある点で区別されることができる。KEの場合にはたとえ反応混合物へ水素を添加したとしても、水は消費されるであろう。

当業界には、高CO転化率レベル及び高炭化水素収率でかつ比較的低いメタン生成量で、COと水素との混合物の C_3^+ 炭化水素への転化のために有用なフィッシャー・トロブシュ方法に対する要望がある。

発明の要約

今回、コバルトからなる触媒の存在下に於ける H_2 とCOとの気体供給物混合物から C_3^+ 炭化水素を製造するための固定床、フィッシャー・トロブシュ炭化水素合成反応に於て、反応ゾーンへ H_2O を添加することによってCO転化活性及び C_3^+ 炭化水素選択率の両方を増加し、同時にメタン生成量を減少することができることが発見された。かくし

て、本発明は、接触反応ゾーン中へCO、H₂及びH₂Oの供給物混合物を導入し、該供給物を、高温に於てかつ該供給物の少なくとも一部分をC₅⁺炭化水素へ転化させるのに十分な時間、コバルトからなる触媒と接触させるC₅⁺炭化水素のフィッシャー・トロブシュ合成方法に関する。反応ゾーン中へH₂及びCOと共にH₂Oを共供給(cofeeding)することによって、C₅⁺炭化水素生成が増加し、CO転化率が増加しかつCH₄生成が減少することが発見された。コバルトとは還元された金属形のコバルト、好ましくはコバルト黒のような高表面積コバルトを意味する。

反応ゾーンへ添加されるH₂Oは水蒸気または水分あるいは反応ゾーン内でその場でH₂Oを生成するためのC₁-C₆アルコールのような適当なH₂O前駆体の形であることができる。反応ゾーン中へ導入されるH₂Oは外部のH₂Oであって、H₂とCOとからフィッシャー・トロブシュ炭化水素合成反応の結果として反応ゾーン内でその場で生成するH₂Oではないと本発明の方法を理解することが最も重

へ添加される。H₂Oの量はH₂O、CO及びH₂の全供給物混合物の約1~70容量%、好ましくは約5~30容量%の範囲である。CO転化率が増加すると、反応ゾーン内でその場で生成する水の量が増加し、同時に、CO転化率を増加させ、CH₄選択率を減少させかつC₅⁺炭化水素選択率を増加させるために反応ゾーン中へ添加水を導入する有利な効果が減少する。かくして、ある場合には、約60%未満のCO転化率レベルで本発明の方法を実施するのが有利であり得る。すなわち、反応ゾーンまたはステージ1回パス当り約60%未満である。反応ゾーン内の圧力が増加するにつれて、反応ゾーンへ水を添加する本発明の方法の有利な効果は、CO転化活性の増加、CH₄選択率の減少及びC₅⁺炭化水素選択率の増加に関して増加する。反応ゾーン内に於て比較的低压(すなわち約1気圧未満)では、反応ゾーンへのH₂O添加による転化活性増加などの影響はほとんど見られない。かくして、本発明の方法は約1気圧より高い圧力で実施される。一般に、圧力は約1~50気圧、より好まし

要である。本発明の方法は反応ゾーン内の圧力増加によって、またCO転化率減少によって改良されることも発見された。

本発明の好ましい実施態様に於ては、合成ガス供給物、一酸化炭素及び水素、はメタンまたは他の軽質炭化水素を実質的に含まず、好ましくは完全に(痕跡量以外は)含まない。炭化水素を含まない合成ガス供給物は、未転化の水素及び一酸化炭素(望ましくない軽質炭化水素と共に)の炭化水素合成反応ゾーンへの直接再循環がない貫流系(once-through system)で容易に達成される。好ましくは、合成ガス供給物はH₂、CO及び水のみを含み、軽質炭化水素、例えばメタンを実質的に含まない。合成ガス供給物中の軽質炭化水素の許容限界は約1容量%以下、好ましくは約0.5容量%未満である。

詳細な説明

本発明の方法は、フィッシャー・トロブシュ反応ゾーンへ、H₂Oまたはアルコールのような適当なH₂O前駆体を添加することにある。反応ゾーン

は5~30気圧の範囲である。

本発明の方法に於て、H₂Oの添加は一方向または線形様式でC₅⁺炭化水素の生成を増加しかつCH₄生成量を減少する。本発明の方法を用いるフィッシャー・トロブシュ反応の速度は、反応ゾーン内の任意の一定全圧力に於てH₂Oの分圧を増加するとある点まで増加し、その点以後、H₂O分圧を連続的に増加することによって速度は徐々に低下することも発見された。

一般に、本発明のフィッシャー・トロブシュ炭化水素合成反応方法は、約0.5より大きいH₂:COモル比、好ましくは約0.5~約6、より好ましくは約0.5~約3のH₂:COモル比範囲の、約100~約5000V/Hr/V、好ましくは約300~約1500V/Hr/Vの範囲の毎時空間速度、約150~約300℃、好ましくは約180~約240℃の範囲の温度、及び約1気圧より高い圧力、好ましくは約1~約50気圧、より好ましくは約5~約40気圧、さらにより好ましくは約5~30気圧の範囲の圧力で行われる。

前述したように、本発明の炭化水素合成方法は還元された、金属形のコバルト、好ましくはコバルト黒のような高表面積コバルトからなる触媒を用いる。コバルトは伝熱及び反応ゾーンからの除去を助けるために適当な希釈剤と混合させることができる微粉碎粉末または顆粒の形でよい。コバルトは担体金属上にメッキされたコバルトのように適当な担体物質上に担持されていてもよい。しかし、これは無機耐火酸化物担体上に分散されたコバルトを含むことを意味しない。バルク形、あるいはメッキ、爆発被覆 (explosion-coated) などの形のコバルトは、らせん、金属ウール、ハニカム構造などのような種々の高表面積形であってもよく、その選択は実施者に任せられる。

担持触媒、例えばチタニア、シリカ、アルミナまたはシリカーアルミナのような担体上のコバルトを用いる場合には、水の添加による本発明の方法に於ける改良は比較的low表面積の担体についてのみ明らかである。かくして、担持コバルト触媒は好ましくは触媒1gにつき約40m²未満の表面

ることによって行った。希釈剤及び反応器の周りに気密に取り付けたアルミニウムブロックジャケットの使用によって床に沿った不均一な温度プロファイルを最小にした。このCo₃O₄を次に反応器中で、流れているH₂流(200cc/m、1気圧)で450℃に於て1晩中その場で還元し、175℃へ冷却した後、H₂63.9%、CO32.1%、N₂4%からなる予め混合した気体を用いて20気圧に加圧した。この圧力でかつ予め設定した流速で、一時間にわたって温度を200℃に上げた後、データ収集を開始した。2個のオン・ラインGCを用いてCO転化率及び種々の炭化水素生成物生成速度を監視した。オンストリーム時間70時間後に取ったデータを表1に示す。

積(BET)を有する。

以下の実施例を参照することにより、本発明はさらに容易に理解されるであろう。

実施例

実施例1 12% Co/TiO₂

コバルト黒触媒と呼ばれるバルクコバルト触媒を、技術上公知の通常の方法で製造した。すなわち硝酸コバルトの水溶液へ化学量論量の炭酸アンモニウム(水溶液として)を添加し、沈澱を濾過し、濾過した固体を脱イオン水で洗浄し、120℃で乾燥し、500℃に於て空气中で5時間焼成することによって製造した。得られた物質はCo₃O₄のX線回折図を示し、H₂流中で450℃に於て還元されるととき、7.7m²/gの表面積を有するコバルト黒触媒を生成した。

この触媒の性能試験を、Co₃O₄粉末(6.8g)と希釈剤(石英粉末、80~140メッシュ、18g)との密な混合物を外径3.175mm(1/8")同心熱電対ウエルを有する外径9.525mm(3/8")ステンレス鋼管製下降流固定床反応器中へ充填す

表 1

Co黒の活性及び選択率に及ぼす外部水添加の影響

温度 = 200℃

供給物気体組成 = H₂63.1% / CO33.0% / N₂3.9%

SV = 3600 Scd / ghr (H₂及びCOについて計算)

	実験 1	実験 2	実験 3	実験 4
4% 添加 H ₂ O *2	0	12.5	27.7	50.0
全圧力, 気圧	20.7	21.6	24.9	28.6
PH ₂ +PCO, 気圧	20.0	18.7	18.9	18.6
PH ₂ O, 気圧	0	2.3	5.2	9.3
% CO転化率	12.1	27.3	28.7	18.8
CH ₄ 選択率 *3	10.5	7.1	5.8	4.0
CO ₂ 選択率 *3	0.27	0.21	0.34	
炭化水素生成物分布、重量%				
CH ₄	11.5	8.1	6.7	4.6
C ₂ -C ₄	15.6	8.7	7.8	8.6
C ₅ -C ₈	17.4	9.5	9.0	9.7
C ₁₀ ⁺	55.5	73.7	76.5	77.1
C ₁₀ -C ₂₀	21.7	17.0		
C ₂₁ -C ₃₀	21.7	13.8		
C ₃₁ -C ₄₀	6.9	11.1		
C ₄₁ -C ₅₀	4.7	8.1		
C ₅₁ ⁺	11.8	23.7		

* 1 毎時触媒1gにつき1気圧、22℃測定したH₂及びCOのcc

* 2 CO及びH₂100mlにつき添加されたH₂Oのml数

* 3 転化したCO100mlについてのCH₄またはCO₂のml数

外部添加水の有無のデータを比較すると、 H_2O 添加の利益を明らかに示している。すなわち(1)CO 転化率は顕著に増加し(2.5倍まで増加)、(2)メタン生成量は非常に減少し、(3) C_{10}^+ 選択率で測定することができる所望の重質炭化水素生成物収率が劇的に増加する。

かくして、本実施例は金属コバルトからなる触媒の存在下で外部 H_2O を添加してフィッシャー・トロブシュ炭化水素合成反応を行う利益を明らかに示す。

実施例 2

高度に精製した $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [純度99.99%、プラトロニック用 (Puratronicgrade)]を用い、実施例1記載の操作と同様な操作によってバルクコバルト触媒のもう1つのバッチを製造した。評価方法も実施例1で用いた評価方法と同じであった。500℃に於て H_2/He 混物流中で長時間還元後、触媒は不動態化され、約 $1.5 m^2/g$ の表面積を有することがわかった。この触媒(5g)と10gの石英粉末とを混合し、反応器中へ充填し、

実施例1記載のように前処理した。201.5℃、20.7気圧に於て、 H_2 63.1%、CO3.0%及び N_2 3.9%からなる気体混合物を105Scm/mの速度で通した。1日オンストリーム後、表2のデータを得た。

表 2

高純度バルクCo触媒上でのCO水素化の
活性及び選択率に及ぼす添加 H_2O の影響

温度 = 202℃

供給物気体組成 = H_2 63.1% / CO 3.3% / N_2 3.9%

圧力 = 20気圧

SV = 1200 Scm/g hr

	実験 5	実験 6
% 添加 H_2O	0	21
% CO転化率	7.2	15.6
CH ₄ 選択率	8.2	4.2
1-オレフィン/パラフィン比		
C ₂	0.13	0.36
C ₃	2.47	3.68
C ₄	1.87	2.52
炭化水素生成物分布、重量%		
CH ₄	9.4	4.8
C ₂ -C ₄	21.1	20.4
C ₅ -C ₉	11.0	11.6
C_{10}^+	58.5	63.2