

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—159723

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 2/74
B 01 J 23/38
23/74
C 07 C 11/02

識別記号

庁内整理番号
7375—4H
7624—4G
6674—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 低級不飽和炭化水素の選択的製法

⑯ 発明者 小笠原貞夫

東京都世田谷区玉川2丁目5番地
地の22

⑰ 特 願 昭56—45487

⑱ 出 願 昭56(1981)3月30日

⑲ 出 願 人 出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 発 明 者 岩沢康裕

横浜市保土ヶ谷区仏向町1423番地
地の1

㉑ 代 理 人 弁理士 久保田藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

低級不飽和炭化水素の選択的製法

2. 特許請求の範囲

(1) 周期律表第Ⅷ族の遷移金属を含む化合物を、酸素を遮断した状態で担体に含浸させ、次いで水蒸気の存在下、温度90～200℃で、一酸化炭素にて還元することにより調製した触媒を用い、反応温度140～200℃および常圧乃至加圧の条件下で、一酸化炭素と水素を反応させることを特徴とする低級不飽和炭化水素の選択的製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は低級不飽和炭化水素の選択的製法に関し、詳しくは、全く新たな触媒を用いることにより、一酸化炭素と水素から特にエチレンおよびプロピレンを極めて高い選択率にて製造する方法に関する。

一般に、周期律表第Ⅷ族の遷移金属を含む触媒は、合成ガスから炭化水素や含酸素化合物を製造する能力を有することが知られている。特にニッ

ケル触媒は選択的なメタン合成活性を示し、また鉄触媒はフィッシャー・トロプシュ法のすぐれた触媒として古くから知られている。

さらに近年、合成ガスを原料として低級不飽和炭化水素や芳香族炭化水素を効率よく製造することのできる新しい触媒 (ZRM-5) が開発されている。

しかしながら、これらの触媒は、ニッケル触媒によるメタン合成を除いて、得られる生成物が広い分布を示し、選択性が必ずしも充分でないという欠点がある。

そこで本発明者らは、上記従来技術の欠点を克服し、合成ガスを原料として高い選択性で低級不飽和炭化水素、特にエチレンおよびプロピレンを製造する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。

一般に、この種の反応における触媒の選択性は、担体や担体上の活性成分の分散状態によつて著しく左右され、通常の含浸法では選択性の向上を期待することは困難であるとされている。本発明者らはかかる事実に着目して、活性金属を担体上に特殊な構造となるように分散せしめてすぐれた選

択性を示す新たな触媒を調製すると共に、かかる触媒の最も高い選択性を示す反応条件を選定すべく実験を繰り返した。その結果、本発明を完成するに至つたのである。

すなわち本発明は、周期律表第Ⅳ族の遷移金属を含む化合物を、酸素を遮断した状態で担体に含ませ、次いで水蒸気の存在下、温度90～200℃で、一酸化炭素にて還元することにより調製した触媒を用い、反応温度140～200℃および常圧乃至加圧の条件下で、一酸化炭素と水素を反応させることを特徴とする低級不飽和炭化水素の選択的製法を提供するものである。

本発明の触媒における周期律表第Ⅳ族の遷移金属を含む化合物とは、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケルの塩化物、硝酸塩などを指称する。特に塩化ロジウム、硝酸ロジウム等が好ましい。なお、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケルの化合物についてもロジウム化合物と同様の挙動を示すことが知られている。一方、担体としては、各種のものがあげられるが、シリカ、アルミ

に組み替えられたものとなる。

本発明の方法は、上記の触媒を用いて、反応温度140～200℃および常圧乃至加圧下で、一酸化炭素と水素（合成ガス）を反応させることにより行なわれる。ここで反応温度が140℃未満では、反応の進行が遅いのみならず選択性も充分でない。一方、200℃を越えると用いる触媒が変質するおそれがあるため好ましくない。

また、反応原料として用いる一酸化炭素と水素の割合は特に制限はなく、通常の合成ガスをそのまま使用することができるが、好ましくは $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1 \sim 1/4$ （モル比）の範囲で選定する。

なお本発明の方法は、通常は固定床方式にて行なうが、触媒を粉体にして流動床方式にて行なつてもよい。さらに本発明における触媒は、使用済みの劣化触媒を再度、約200℃で水蒸気存在下に一酸化炭素で還元すれば、活性はほぼ元の状態にまで回復する。

上述の如き本発明の方法によれば、合成ガスから低級の不飽和炭化水素、特にエチレンとプロピ

レン、酸化チタン、酸化マグネシウムなどが好適に用いられる。

本発明の触媒は、上述した周期律表第Ⅳ族の遷移金属を含む化合物をメタノール等の有機溶媒や水などに溶かし、この溶液を酸素を遮断した状態で、担体、例えば所定の酸化処理を施したシリカ担体に含ませ、1%乃至5%程度の担持触媒を調製し、これを水蒸気の存在下、温度90～200℃で一酸化炭素を用いて還元することにより得られる。ここで、酸素の遮断は、通常は反応系を窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下におくことにより行なわれる。またこの操作において、活性金属の含浸を酸素の存在下で行なつたり、あるいは還元の際に水素を用いたり、水蒸気を存在させなかつたりした場合には、得られる触媒は本発明の目的とする高い選択性を示すことができない。

上述したような条件下で処理を行なえば、得られる触媒は低級不飽和炭化水素、特にエチレン、プロピレンを選択的に製造しうる活性化表面構造

レンが選択的に製造され、より具体的には、条件により多少の変動はあるものの、生成物中の90%以上がエチレンとプロピレンとなり、他のものは少量しか生成しないという驚くべき結果が得られる。またかかる方法に用いる触媒は、その表面構造が特殊であつて、全く新たなものであるが、その調製法ならびに再生法は簡単な操作を要するのみであり、その経済的価値は極めて大きい。しかも、この触媒をさらに室温で空気と接触させると、生成物中のエチレン含量が増大するという予想外の結果も得られる。

従つて、本発明の方法は、合成ガスからエチレン、プロピレン等の低級不飽和炭化水素を高い選択率にて効率よく製造しうるものであり、各種の化学工業の分野において幅広くかつ有効に利用することができる。

次に本発明の実施例を示す。

実施例1

塩化ロジウムのメタノール溶液をシリカに、ロジウム5重量部およびシリカ95重量部の割合で

アルゴン気流下にて含浸させ、次いで90℃で水蒸気の存在下、一酸化炭素にて一晚還元して触媒を調製した。

続いて、上記触媒を用い、反応温度174℃、 O_2/H_2 (モル比) = 1/4、圧力0.4気圧および空間速度70モル/g・hrの条件下で反応を行なった。その結果、一酸化炭素の転化率は20%であったが、生成物の組成は第1表の如く、エチレン、プロピレンの量が著しく大きいことがわかる。

実施例2

実施例1において、触媒をさらに室温で空気に触れさせ、また反応温度を174℃から160℃に代えたこと以外は、実施例1と同じ条件で操作を行なった。その結果、一酸化炭素の転化率は10%に低下したが、第1表に示す如く、生成物中のエチレン量が著しく増大した。

実施例3

実施例1においてシリカの代わりに酸化チタンを用いたこと以外は実施例1と同じ操作で触媒を調製した。

続いてこの触媒を用い、他は実施例2と同じ反応条件で操作を行なった。その結果、一酸化炭素の転化率は20%であり、また生成物の組成は第1表に示すとおりであった。

比較例1

塩化ロジウムのメタノール溶液をシリカに、ロジウム1重量部およびシリカ99重量部の割合で含浸させ、次いで250℃にて水素を用いて1時間還元して触媒を調製した。

続いてこの触媒を用い、他は実施例1と同じ反応条件で操作を行なった。その結果、一酸化炭素の転化率は5%であったが、生成物の組成は、第1表に示す如く $O_2 \sim O_3$ 成分に至るまで広い分布となり、選択性の小さなものとなつた。

第 1 表

	生成物分布 (モル%)				
	メタン	O_2 成分 (エチレン)	O_3 成分 (プロピレン)	O_4 成分 (ブテン)	O_5 成分 (ペンテン)
実施例1	5.5	20.7 (70)	69.4 (90)	3.9 (85)	0.4 (100)
" 2	2	80.2 (77)	16.7 (90)	1.1 (85)	—
" 3	—	97.9 (80)	—	2.0 (90)	—
比較例1	65.8	7.4 (7)	11.8 (25)	2.2 (50)	12.8 (98)

注) カッコ内の数値は、各成分中のオレフィンの割合を百分率で示した値である。

特許出願人 出光興産株式会社
代理人 弁理士 久保田 藤 郎