

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—190083

⑤ Int. Cl.³
C 10 G 3/00
B 01 J 29/06

識別記号
庁内整理番号
6692—4H
7059—4G

④ 公開 昭和57年(1982)11月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ 炭化水素の製造方法

広島市西区観音新町4丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

① 特 願 昭56—73448

② 出 願 昭56(1981)5月18日

⑦ 発 明 者 今井哲也

⑦ 発 明 者 小池田稔
横浜市戸塚区上郷町1625番地43

広島市西区観音新町4丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑦ 発 明 者 鈴木隆史
横浜市港北区錦が丘31番15号

⑧ 出 願 人 新燃料油開発技術研究組合

⑦ 発 明 者 宗村廣太郎
座間市入谷4丁目2923番7号座
間ハイツ4棟415号

東京都千代田区内神田1丁目4
番2号

⑦ 発 明 者 西本是彦

⑨ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1 発明の名称 炭化水素の製造方法

2 特許請求の範囲

結晶性ゼオライトと鉄のほか、ルテニウム
又は／及びロジウムを含む触媒組成物の存在下
で、合成ガスを炭化水素に転化することを特徴
とする炭化水素の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は合成ガス、特に一酸化炭素と水素と
の混合ガスからガソリン沸点範囲の炭化水素油
を高転化率、高収率で得る方法の改良に関し、
特に該方法に使用するに適した触媒を提供せん
とするものである。

わが国では今後、相対的に高い需要の伸びを
示すと予定されているガソリン、灯油、軽油等
の供給不足を石油以外の炭素源、例えば石炭又
は天然ガス等から製造することに関心が向けら
れている。このうち、石炭から炭化水素油を製
造する方法としては直接法である石炭の液化、
及び間接法である合成ガスを経由する製造法が

知られており、前者は未だ研究開発過程にあり、
現状では経済性は劣る。一方後者はすでに南ア
フリカ SASOL 社で石炭のガス化プロセスとフイ
ツシャー・トロブシユプロセスを組合せた
SASOL 法の実用運転がなされている。

このように、石炭、天然ガス又はアスファルト
等のガソリン、灯油、軽油への直接転化が困
難な炭素含有物も、ガス化によつて一酸化炭素
と水素との混合ガスに容易に転化できることは
公知である。またこの混合ガスを適当な触媒の
存在下で接触させることにより炭化水素混合物
へ転化できることも公知である。

例えば、フイツシャー・トロブシユ法は鉄、
コバルト、ニッケル、ルテニウム、トリウム、
ロジウムおよびオスニウム等に基づく触媒の存
在下で合成ガスから炭化水素混合物を製造する
ことで知られているが、この方法では、反応生
成物がメタンからワックスに至る幅広い炭化水
素混合物(パラフィン、オレフィン)と各種の
含酸素化合物(アルコール、エーテル等)であ

り、価値のある特定沸点範囲の生成物を選択的に得ることはできず、したがって、最も価値の高いガソリン留分の収率は充分でなくまた、このガソリン留分中には芳香族や高度に枝分れしたパラフィン又はオレフィンをほとんど含有しないため、オクタン価が低く、自動車ガソリンとしては価値が低い。

一方合成ガスを一酸化炭素還元触媒と接触させ、次いで生成物を別の又は同一反応器で特定のタイプのゼオライト触媒と接触させることにより、合成ガスを高オクタン価のガソリン留分を主体とする生成物に転化する方法が明らかにされている。ここで用いられる一酸化炭素還元触媒は、メタノール合成触媒又はフィツシャー・トロブシュ合成触媒であり、メタノール合成触媒では合成ガスを一度アルコール等の含酸素化合物に転化した後、またフィツシャー・トロブシュ合成触媒では合成ガスをメタンからワックスまでの巾広い炭化水素混合物及び含酸素化合物とに転化した後、これらの生成物を次に特定

リン収率が低下する一方、燃料ガスとしてしか価値がないメタンが多く生成するという触媒性能上の大きな欠点がある。

発明者らは、これらの欠点を解決するため鋭意種々の検討を重ねた結果、結晶性ゼオライトと鉄のほかルテニウム又は(及び)ロジウムを含む触媒組成物を触媒として用いることにより、合成ガスから高オクタン価ガソリン留分を高収率で得る方法を見出し本発明を完成した。すなわち、本発明の特徴は結晶性ゼオライトに鉄、ルテニウム又は(及び)ロジウムを均一に分散させ触媒を調製することにより、鉄担持ゼオライト触媒又はルテニウム又はロジウム担持ゼオライト触媒からは全く予想されない合成ガスから炭化水素混合物を製造する優れた改善された転化方法を提供することにある。

次に本発明による触媒の製造方法及びこれを触媒として使用する転化方法について説明する。

ここで用いる結晶性ゼオライトとは、通常シリカとアルミナが酸素を共有して三次元網目構

の細孔径を有するゼオライト触媒を接触させ、高オクタン価のガソリン留分を収率よく製造する2段転化方法である。

最近、合成ガスから1段法で特定の沸点範囲の炭化水素を選択的に製造する方法が見出された。この方法の1つは2段法で用いた一酸化炭素還元触媒と特定のゼオライトとを機械的に混合した触媒を用いる方法であり、他の1つは特定のゼオライトに一酸化炭素還元金属(又は金属酸化物)を担持させた触媒を用いる方法である。いずれの方法においても生成物は触媒を構成する特定の細孔径を有するゼオライトの形状的制約を受け、細孔径より大きな分子サイズの生成物はほとんど生成せず、ガソリン沸点範囲以下の分子サイズの小さな炭化水素が選択的に製造できるという改善がなされた。1段法は2段法に比べ工程が簡略化されるため、より経済的なプロセスと成りうるが、前記の機械的混合触媒では、1段法ではあるが2段法と比較し、一酸化炭素の転化率は低くなるとともに、ガソ

リン収率が低下する一方、燃料ガスとしてしか価値がないメタンが多く生成するという触媒性能上の大きな欠点がある。

造を保ち、アルミニウムとケイ素原子との合計に対する酸素原子の比は2であり、これらの 810_2 四面体の陰電気性はアルカリ金属陽イオン特に、ナトリウム、カリウムまたある場合には有機窒素陽イオンで平衡がとられている結晶性アルミノシリケートをいう。またアルミニウムの一部又は全部が他の金属例えば鉄、クロム、バナジウム、ビスマス、ランタン、セリウム、チタン等の三価の金属であるものをも含む。これらの結晶性ゼオライトは通常天然に数多く存在するが、合成によつても製造できる。特徴としては高い吸着性能と、ある場合には、分解異性化、不均化等の炭化水素の転化反応に使用される。一般に転化反応に用いる結晶性ゼオライトは細孔径が約 5 \AA のエリオナイト、オフレタイト、フェリエライト、細孔径が約 9 \AA のフォージャサイト型のX又はYゼオライトとかモルデナイトのほか、細孔径が $5 \sim 9 \text{ \AA}$ の中間的細孔径を有し、かつシリカ対アルミナ比が1.2以上のZSM-5シリーズのゼオライトが知られているが、

本発明においては、いずれのゼオライトも使用できる。

細孔径が約 5 \AA のゼオライトでは生成する炭化水素は、分子サイズが約 5 \AA 以下の直鎖のパラフィン、オレフィン又は炭素数が5以下の軽質炭化水素となるため、石油化学原料として有用なエチレン、プロピレン、ブチレン等の低級オレフィンを得る場合好ましいゼオライトとなる。しかしガソリン留分の収率を高めるためには、これらの生成物はガソリンに転化するため、リサイクルを行うか又は公知のアルキル化反応等の処理に供せられる。細孔径が 9 \AA 以上のゼオライトでは生成物がガソリン留分以下の炭化水素ばかりでなく灯油、軽油留分をも生成するので灯油、軽油を併産する必要がある場合選択される。

細孔径が $5 \sim 9 \text{ \AA}$ のゼオライトはガソリン留分を高収率で得る場合最も好ましいゼオライトであり、この種のゼオライトとしてはシリカ対アルミナモル比が1.2以上のZSM-5、ZSM-11、

ので、これを使用することができる。

触媒組成物中の結晶性ゼオライトに含有される鉄、ルテニウム及びロジウムの割合は重要であり、結晶性ゼオライト中の鉄は結晶性ゼオライトと酸化鉄の合計に対し、酸化鉄として5～80重量%であり、ルテニウム、ロジウムは金属として同じく結晶性ゼオライトと酸化鉄の合計に対し、それぞれ0.1～5重量%が好ましい。結晶性ゼオライトの量が少ないと所望するガソリン沸点範囲の炭化水素を選択的に得ることが困難となり、一方鉄が少ないと一酸化炭素の炭化水素への転化率が低下する。

本発明の特徴は、結晶性ゼオライトに鉄のほかルテニウム又は(及び)ロジウムを均一に分散させ触媒を調製することであり、この結果合成ガスから1段で炭化水素を製造する触媒として当業者が容易に考える鉄含有結晶性ゼオライト触媒又はルテニウム含有結晶性ゼオライト触媒からは予想されない驚くべき改善の効果が見出された。

ZSM-12, ZSM-21, ZSM-35, ZSM-38 などのモービルオイル社の開発したZSMシリーズのゼオライトのほか、シエル・インターナショナル・リサーチ社の開発したシリカ-鉄-アルミナから成るZSM-5と類似のX線回折パターンを与える結晶性ゼオライト、さらには、製造方法が異なるがX線回折パターンがZSM-5と同じであるZSM-5タイプの結晶性ゼオライト、また上記ゼオライトのアルミナの一部又は全部が他の三価の金属で代替された結晶性ゼオライトが含まれる。

結晶性ゼオライトに含有させる鉄は、結晶性ゼオライトと鉄とが均一な組成物となるように調製する必要があるため、水溶性の塩、例えば硝酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩、シウ酸塩又は水酸化物などを出発原料として用いることが好ましく、これらの塩は400℃以上の焼成によつて容易に分解し酸化鉄となる。

ルテニウム及びロジウムは通常、水溶性のハロゲン化物又はアンミン錯塩として入手できる

次に本発明の特徴である結晶性ゼオライトに鉄、ルテニウム又は(及び)ロジウムを含有せしめる方法について述べる。

結晶性ゼオライトは通常、陽イオンとしてナトリウム、カリウム又は有機窒素陽イオンを含むが、本発明の転化反応に使用するには、これらの陽イオンの少なくとも50%以上を水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ土類イオン、希土類イオン等で交換し、酸性点を発現した形態のものが好ましく、通常その陽イオン交換処理は交換する陽イオンを含む水溶液で処理する公知のイオン交換技術で達成できる。また有機窒素陽イオンを含むものでは、空気中で400～700℃の範囲で有機窒素陽イオンを分解・焼成することにより水素イオンに交換できる。

鉄の水溶性塩類の結晶性ゼオライトへの添加方法は、重要な操作であり、所定量の鉄を含有する塩の水溶液に結晶性ゼオライトを浸漬した後、乾燥することにより担持する通常の場合

では良好な活性及び選択性を与えない。本発明では鉄を含有する塩の水溶液中に微粉末状の結晶性ゼオライトを添加し、両者の混合が均密になるまで充分かくはんした後、アンモニア水を加え鉄を水酸化物として沈殿させ結晶性ゼオライトと鉄とが均密な結合を保つようにすることが重要である。しかしあらかじめ調製した水酸化鉄と結晶性ゼオライト微粉末とを充分混合かくはんする方法も良好な結果を与える。次にこのようにして調製した均密なゲル混合物は金属塩中の陰イオンである硝酸イオン、塩素イオン等を水洗により除去した後100～150℃の温度で乾燥し、さらに400～600℃の温度で焼成する。なおしばしば触媒の強度や成型性を良くするためにアルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ天然粘土鉱物などを添加することは触媒の性能を減じないかぎりの量ではさしつかえない。

このようにして得られた結晶性ゼオライトと酸化鉄との均一混合組成物にルテニウム又は

(及び)ロジウムを担持するには所定量のこれら金属を含有する水溶性塩類の水溶液に前記均一混合組成物を浸漬する通常含浸技術が使用できる。次にこの触媒組成物は100～150℃の温度で乾燥後、400～600℃の温度で焼成する。

この発明の方法において、原料ガスとなる合成ガスは、石炭、天然ガス、石油コークス、頁岩油、タールサンド又は石油蒸留からの残さ油などの化石燃料を公知のガス化反応例えば部分酸化反応又はスチームリフォーミング反応などにより任意に製造される。また合成ガスの前駆物質である一酸化炭素とスチームとの混合物、或いは二酸化炭素と水素との混合物も使用することができる。さらには生成物中の液状炭化水素留分を除去した未反応ガス混合物もまた原料ガスとして使用できる。合成ガス中の水素と一酸化炭素との比率はガス化される炭素源により変化するが、本転化反応のためには、その比率は0.2～6.0の範囲にすることが好適である。

合成ガスは触媒と200～500℃好ましくは250～450℃の温度、5～200 kg/cm²好ましくは20～100 kg/cm²の圧力及び触媒体積当たり1時間標準温度及び圧力で約250～10,000の合成ガス体積のGHSVで接触反応を行う。触媒は固定床として又は流動床として使用してよいが、流動床で使用する場合は前記のGHSVと同じ接触時間で接触させる。

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えないかぎり限定されるものではない。

実施例1

結晶性ゼオライトを次のようにして製造した。シリカゾル、アルミン酸ソーダ、苛性ソーダ及び水を10 Na₂O・Al₂O₃・468H₂O・1300H₂Oのモル比になるように調合し、ここに、有機試薬としてジグリコールアミンをアルミナのモル数の1.8倍加え良く混合した後ステンレス製2ℓオートクレーブに張込む。電気ヒーターで徐々に温度を上げ自生圧力下160℃の温度に達した

ら3日間加熱を続け、その後自然冷却する。生成した白色微細結晶物を戸過し、洗浄水のpHが約8になるまで充分水洗し、次に130℃で3時間乾燥する。この結晶物質は化学分析の結果ナトリウム1.8重量%、窒素0.8重量%を含有し、シリカ対アルミナモル比は2.7であつた。またそのX線回折パターンからZSM-5ゼオライトに類似の構造を有する結晶性ゼオライト(以下DGAZと略称する)であつた。

この高シリカゼオライトは次に酸型にかえるため以下のイオン交換処理を行つた。結晶性ゼオライト500gを4Nの塩化アンモニウム水溶液3ℓとともに3時間沸とうさせ、戸過、水洗後、新しい塩化アンモニウム水溶液を使用して再び同じ処理を3回繰返し、ゼオライト中のナトリウムの大部分をアンモニウムイオンに交換した。これを130℃で3時間乾燥し、550℃で5時間焼成するとアンモニウムイオンは水素イオンに、また有機窒素陽イオンは燃焼除去され水素イオンに変換され、結果としてナトリ

ウム量は0.01重量%まで減少した水素イオン型ゼオライトが得られた。

次に鉄をDGAZゼオライトに均一に含有させる方法について述べる。前記の方法で得た水素イオン型DGAZゼオライト微粉末150gを水2gに硝酸第2鉄759.4gを含有する水溶液中に添加し、よくかくはんしながら3Nアンモニア水を溶液のpHが9.0になるまで加え鉄をゲル化させた。この混合ゲルは戸過後洗浄水に硝酸根がなくなるまで充分水洗し、その後130℃で3時間乾燥、続いて500℃で3時間焼成した。この組成物は分析の結果50重量%のDGAZゼオライトと50重量%の酸化鉄を含有していた。

次にこのゼオライトと酸化鉄との均一混合組成物にルテニウムを担持するにはルテニウム含有量が1重量%になる量の三塩化ルテニウム水溶液を用いる通常の含浸技術を利用し、含浸後130℃で3時間乾燥し次いで500℃で3時間焼成し結晶性ゼオライト-鉄-ルテニウムからなる触媒を製造した。

、パラフィン40重量%を含有しており、自動車ガソリンとして使用する場合、オクタン価の高い品質の良い燃料となる。

比較例1及び2

ルテニウムを含有しないことを除いては実施例1と同じ方法で調製した高シリカゼオライト(DGAZ)50重量%、酸化鉄50重量%からなる触媒による合成ガスの転化反応の結果を第1表比較例1に、また実施例1において調製した水素型高シリカ結晶性ゼオライト(DGAZ)に三塩化ルテニウムを含浸し、ルテニウム1.0重量%を含有する触媒による合成ガスの転化反応の結果を第1表比較例2に示す。触媒の前処理及び反応条件は、実施例1と同一である。

比較例1よりルテニウムを含有しない触媒では一酸化炭素の転化率及び炭化水素への選択性は低く、また価値の高いガソリン留分の収率も低い。さらに大きな相違は生成する炭化水素数が7までの低級パラフィン及びオレフィンであり芳香族を含有していない。一方、ルテニウム

この触媒を用いる合成ガスの転化反応は固定床流通式マイクロリアクターを用い次の条件で実施した。触媒は4ml充てんし、転化反応に供する前に水素及び合成ガスを用い温度330℃、圧力20kg/cm²でそれぞれ6時間還元処理した。原料ガスである合成ガスはH₂/COモル比=2の混合ガスを使用し、反応条件は反応温度320℃及び350℃、反応圧力40kg/cm²G, GHSV=1000h⁻¹である。反応結果を第1表実施例1に示す。

合成ガス中の一酸化炭素の転化率は320℃で59.4%、350℃で88.2%と高い転化率を与え、この内炭化水素への転化はほぼ75%であつた。生成する炭化水素はいずれの場合もガソリン沸点範囲までの炭化水素に選択的に転化され、また従来のフィツシヤ・トロブシユ合成触媒で多くの生成がみられるメタンの生成も少なくガソリン留分の割合は49%前後に達した。またこのガソリン留分の組成を詳細に分析した所芳香族40重量%、オレフィン20重量

のみを含有する結晶性ゼオライト触媒は比較例1でみるように一酸化炭素を炭化水素に転化する活性を全く有していない。

実施例2

実施例1において、三塩化ルテニウムの代りに三塩化ロジウムを用いてロジウムを1.0重量%担持したほかは全く同様の方法で製造した結晶性ゼオライト50重量%、酸化鉄50重量%を含有する触媒の合成ガス転化反応の結果を第1表実施例2に示す。本発明の方法で製造すれば一酸化炭素は94%の高転化率で二酸化炭素及び炭化水素に転化しこのうち炭化水素への選択性は93.5%と高い。生成する炭化水素は好ましいガソリン留分範囲以下が選択的に生成しており、特にガソリン留分の割合は85.9%に達する優れた選択性を示す。

第 1 表

	実施例 1		比較例 1	比較例 2	実施例 2
触媒(重量%)					
ゼオライト成分	DGAZ	(50)	DGAZ (50)	DGAZ(100)	DGAZ (50)
鉄成分	Fe ₂ O ₃	(50)	Fe ₂ O ₃ (50)		Fe ₂ O ₃ (50)
金属成分	ルテニウム	(1)	なし	ルテニウム(1)	ロジウム(1)
反応条件					
温度(℃)	320	350	→	→	→
圧力(kg/cm ² G)	40	40	→	→	→
GHSV(h ⁻¹)	1000	1000	→	→	→
CO転化率%	59.4	88.2	26.2	0	94.0
生成物組成%					
二酸化炭素	23.9	24.8	44.3	0	6.5
炭化水素	76.1	75.2	55.7	0	93.5
炭化水素の組成wt%					
C ₁	24.6	26.8	28.1	—	7.1
C ₂	8.0	7.8	8.8	—	2.9
C ₃	5.7	5.8	13.3	—	2.5
C ₄	12.3	11.5	20.2	—	1.6
C ₅ ⁺ ガソリン	49.4	48.1	29.6	—	85.9

実施例 3

実施例 1 において調製した DGAZ ゼオライト 50 重量%と酸化鉄 50 重量%とからなる組成物に、ロジウム 1.0 重量%及びルテニウム 1.0 重量%となるように、三塩化ロジウム及び三塩化ルテニウムを含浸させ製造した触媒の合成ガス転化反応の結果を第 2 表実施例 3 に示す。反応条件が温度 320℃、圧力 40 kg/cm²G、GHSV = 1,000 h⁻¹ で、CO 転化率は 62.4%、炭化水素選択性は 79.6%であり、実施例 1 を上回る性能を示した。また生成する炭化水素では C₅⁺ガソリン留分が多い。

実施例 4

結晶性ゼオライトが H 型エリオナイト合成ゼオライトであることを除いては実施例 1 と同じ方法で調製した触媒による合成ガスの転化反応の結果を第 2 表実施例 4 に示す。エリオナイトゼオライトはその細孔が 5 Å と小さいため、この細孔を通過し接触反応を行える分子サイズの小さな炭化水素を選択的に生成する選択性を有

する。すなわち、炭化水素生成物は炭素数が 6 以下のもので占められており、また C₃, C₄ 留分ではオレフィンを含 56%含有するため、これらもガソリン留分に容易に転換できる。

第 2 表

	実施例 3	実施例 4
触 媒 (重量%)		
ゼオライト成分	DGAZ (50)	H型エリオナイト (50)
鉄 成 分	Fe ₂ O ₃ (50)	Fe ₂ O ₃ (50)
金 属 成 分	ロジウム (1) ルテニウム (1)	ルテニウム (1)
反 応 条 件		
温 度 (℃)	320	350
圧 力 (kg/cm ² G)	40	40
GHSV (h ⁻¹)	1000	1000
CO 転化率%	62.4	29.2
生成物組成%		
二酸化炭素	20.4	34.9
炭化水素	79.6	65.1
炭化水素の組成 wt%		
C ₁	37.3	34.7
C ₂	10.5	17.4
C ₃	9.1	19.1
C ₄	7.0	15.0
C ₅ ⁺ ガソリン	36.9	12.0