

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—57494

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 10 G 3/00 6692—4H
 C 07 C 1/04 7375—4H
 15/02 7375—4H
 // B 01 J 29/04 7059—4G

④ 公開 昭和58年(1983)4月5日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤ 合成ガスより芳香族に富む炭化水素の製造方法

東京都品川区南大井 6—18—1—1031

① 特 願 昭56—154278

⑦ 発 明 者 道木英之

千葉県大宮台 4—27—6

② 出 願 昭56(1981)9月29日

⑧ 出 願 人 東洋エンジニアリング株式会社

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2

⑦ 発 明 者 富永博夫
 松戸市小金 444—53 北小金ハイ
 ツ A—101

番 5 号

⑨ 代 理 人 弁理士 古谷馨

⑩ 発 明 者 藤元薫

明 細 書

1. 発明の名称

合成ガスより芳香族に富む炭化水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 一酸化炭素と水素を含む混合ガス、即ち所謂合成ガスを、パラジウムを担体に担持せしめたパラジウム触媒とゼオライト触媒との物理的混合物からなる混合触媒に接触反応せしめて芳香族に富む炭化水素混合物を生成せしめることを特徴とする炭化水素製造法。
- パラジウム触媒の担体がシリカである特許請求の範囲第 1 項記載の炭化水素製造法。
- ゼオライトが 5 ~ 10 Å の細孔径を有するゼオライトである特許請求の範囲第 1 乃至 2 項記載の炭化水素製造法。
- 接触反応の温度が 250 ~ 450 °C、圧力が 5 ~ 100 kg/cm² G である特許請求の範囲第 1 項記載の炭化水素製造法。
- 合成ガスの一酸化炭素に対する水素のモル

比が 0.5 ~ 2.0 である特許請求の範囲第 1 項記載の炭化水素製造法。

6. パラジウム触媒中のパラジウムの含量が 1 ~ 10 重量 % である特許請求の範囲第 1 項記載の炭化水素製造法。

7. パラジウム触媒とゼオライトとの混合比率が重量比で 0.1 ~ 1.0 である特許請求の範囲第 1 項記載の炭化水素製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一酸化炭素と水素の混合気体よりなる合成ガスを炭化水素混合物に転化せしめる方法の改良に係わる。より詳しくは合成ガスをパラジウムを担体に担持させたパラジウム触媒とゼオライトとの混合触媒を使用して接触反応させ芳香族に富んだ炭化水素混合物を得る炭化水素製造方法に関するものである。

従来、合成ガスから液体燃料を合成する方法には古くからフィッシャー—トロプシュ合成法があり、これは触媒として Fe, Co, あるいは Ni 等の遷移金属を用いるものであるが、得られ

る生成物は直鎖のパラフィンあるいはオレフィンが多く芳香族炭化水素の生成はほとんどない。又生成物の炭素数分布の巾が広く、ガソリン留分を得ようとするには、その収率に限界がある。又、得られたガソリン留分のオクタン価も低い。

又、一酸化炭素と水素の混合ガスよりメタノール合成触媒を使用してメタノールを合成し、次でZBM-5(モービル社の商品名)で代表されるゼオライト触媒を使用しメタノールからイソパラフィン及び芳香族を主体としたオクタン価の高いガソリン留分に富む炭化水素を得ようとする方法が発表されている。しかし、この方法は、合成ガス($CO + H_2$)より一旦メタノールを製造し、更にもう一度反応させる2段反応法であるため、エネルギー効率あるいは熱力学的観点より有利ではないのみならず、反応には高い圧力を必要とし、又得られる炭化水素の収率も低いものである。

そこで、最近上記メタノール合成触媒あるいはフィツシャーートロブシュ合成触媒とゼオラ

パラフィンを主体としたものになりやすく、この水素はゼオライト上に蓄積したカーボンを除くためには使用されにくい。同時にこのようなメタノール合成用触媒はメタノール転化反応に必要な温度付近では活性の低下が比較的早くメタノール合成能を著しく低下させる。

本発明者等はメタノール合成触媒とメタノール転化触媒との組合わせよりなる混合触媒を用いた接触反応による合成ガスから炭化水素の製造法について種々検討を行なつた結果次の様な知見を得た。

即ち、従来この方法に用いられてきたメタノール合成触媒は比較的低温度領域で活性を有し、一般的には温度250~300℃、圧力は高い方が有利である。

温度を上昇させるとメタノールの収率が減少しそのかわりジメチルエーテルの生成が増大し、又 CO_2 や若干の炭化水素の生成も起こる。これに対し、ゼオライト触媒のメタノール転化反応は一般的には350~400℃の温度範囲に活性の

イト系メタノール転化触媒とを組合せて一段反応で直接に炭化水素を得る方法が研究されてきた(米国特許4096165, 4180516, 4188336, 4086262, 3894102, 4157338, 4093645参照)。

この方法によれば混合触媒を使用することにより合成したメタノールがすみやかに炭化水素に転化し、従つて熱力学的な制約がなくなるため比較的低压において充分高い炭化水素収率が得られる。

併しながら、従来使用されているCu-Zn-Or系のメタノール合成触媒あるいは SiO_2 や Al_2O_3 を担体とし、Rh, RuあるいはOsを含んだフィツシャーートロブシュ触媒とメタノールを炭化水素に転換する転化触媒としてのゼオライト触媒との混合触媒では、ZBM-5で代表されるゼオライト系の触媒はカーボンの蓄積が起こりやすく、数100時間の反応の後には著しく活性の低下を起こすとともに、生成物分布の経時変化が起こる。そして一般に上記メタノール合成触媒とゼオライトとを組合せた場合は、原料中の水素ガスは中間生成物の早い水素添加反応を起こし、そのため生成物は

最大点が存在し圧力は高い方が有利である。従つて両触媒の好適反応温度域が異なる。

又フィツシャーートロブシュ合成触媒とゼオライト触媒との組合せでもメタノール合成触媒とゼオライト触媒の場合同様、両者の使用温度領域が異なるためゼオライトが有効に作用する温度領域ではガス状炭化水素の生成が多い。

このため一酸化炭素と水素より一段で炭化水素を合成するに当つて前記の如き混合触媒を使用すると、両触媒の反応特性より最適反応条件が相互に異なるため、反応率及び反応生成物の選択に問題があり、又反応温度を上昇せしめるとメタノール合成触媒の活性低下が起こるため、反応率の低下はもちろんのこと生成物の選択性に大きく影響する。

従来提案されたメタノール合成触媒は基本的には良質な水素化触媒であり、中間的に生成したオレフィンを簡単に水素化してしまふため、得られる炭化水素は低級脂肪族のものが多く、ガソリン留分としての液状炭化水素及び芳香族

生成物は少ない。又水素消費量も多くなり経済的ではない。

又従来のメタノール合成用触媒として代表的な $Cr - Zn$ あるいは $Cu - Zn$ 系触媒に用いた場合は生成物として含酸素化合物が多くなり、従つてオレフィンや芳香族の生成物比率は比較的低いものになる。

更に上記の如くゼオライト触媒と混合使用した為に起こるカーボン等の蓄積により活性低下が起こつた場合は、酸化処理によりカーボンを除去した後、きびしい高温条件下で還元してやる必要があるが、従来提案された触媒、特に Ru あるいは Os 等は酸化処理により揮発性の酸化物になりやすく触媒層より脱離する欠点がある。

以上の如く、従来提案されているメタノール合成用触媒とメタノール転化触媒とからなる混合触媒を使用しての一酸化炭素と水素から1段法で直接芳香族炭化水素を得る方法は、各反応段階における反応条件が異なる為使用する触媒は活性の変化が著しく、時間の経過とともに活

性の低下あるいは得られる生成物の分布がかわつてくるといふ欠点があることがわかつた。

以上の如き従来提案された混合触媒を使用した一段法による合成ガスから炭化水素を製造する方法の欠点をなくすために本発明者らは種々検討した結果、長時間活性の低下がなく、且つ又生成物の分布もほとんど変わらない混合触媒を見出した。更に従来提案されているメタノール合成用触媒とメタノール転化用触媒とからなる混合触媒を使用した一段法による炭化水素の製造で得られる生成物が主としてガソリン留分をねらつたもので、その炭素数が $C_6 \sim C_8$ のものであるに対し、この混合触媒を用いることにより $C_{10} \sim C_{12}$ 付近の高級芳香族炭化水素が選択的に得られることが見いだされた。

即ち、本発明は一酸化炭素と水素を含む混合ガス、即ち所謂合成ガスを、パラジウムを担体に担持せしめたパラジウム触媒とゼオライト触媒との物理的混合物からなる混合触媒に接触反応せしめて芳香族に富む炭化水素混合物を生成

せしめることを特徴とする炭化水素製造法に関わるものである。

本発明の方法により得られる炭化水素中に含まれる芳香族炭化水素は主としてメチル多置換ベンゼン類であり、従来これらの製品を得るにはベンゼンあるいはトルエンなどいわゆる BTX 類を出発原料として製造されるが、本発明の触媒を使用すれば一酸化炭素と水素の混合ガスより一段でこれらのメチル多置換ベンゼン類を高選択性でもつて合成することが出来る。

又本発明の触媒の一つの重要な特徴は触媒の混合比によつて生成物の分布をある範囲で任意にコントロール出来る。即ち、メタノール合成反応とメタノール転化反応を適当にコントロールすることにより目的生成物を高選択性で得ることが可能である。

更に、本発明の触媒を用いればメタノール合成用触媒として用いられるパラジウム触媒が高温側において安定であるため、従来のメタノール合成用触媒を用いた場合に比較して含酸素化

物の生成が著しく少いという利点もある。

本発明に用いられる合成ガスは水素ガスと一酸化炭素とを主成分とする混合ガスであつて炭素質燃料から公知の方法で得られるものであり、水素と一酸化炭素以外に、少量の二酸化炭素、メタン、窒素等を含有し得る。合成ガス中の水素の一酸化炭素に対するモル比は $0.5 \sim 2.0$ の範囲のものが本発明に使用するに適當である。一般に CO のモル比の大きい方が芳香族炭化水素の収率が高くなる。

本発明の混合触媒は上記の如く二成分からなるもので、第一の成分はパラジウムを担体に担持せしめたパラジウム触媒であり、第二の成分はゼオライト触媒である。

パラジウム触媒の担体にはシリカゲル、アルミナ、マグネシヤ、酸化カルシウムあるいは酸化ランタン等各種のものを使用し得る。但し、本発明の実施に当つてはパラジウムを担持する担体の選択が重要であり、適当な細孔を持ち、又担体の酸性が強くないことが必要である。担

体の酸性が強いとメタノール合成の選択性が低くメタンが多く生成する。

この意味からゼオライトに直接パラジウムを担持することは好ましい触媒調製法ではない。好ましい担体はシリカゲル、マグネシア、酸化カルシウム、酸化ランタン及び酸化ジルコニウム等の中性又は弱アルカリ性の氧化物である。

~~特にシリカゲルが適当である。~~

オレフィンの上記担体にパラジウムを担持せしめた触媒は、水素添加能力が少ないため、パラフィンの生成が少なく、芳香族を選択的に得ることが出来る。以下にシリカゲルに担持する場合の好適実施態様について記すと、1~10 wt%のパラジウムを含むように塩化パラジウムを溶解した塩酸酸性の水溶液に20~40メッシュのシリカゲルを投入し、湯浴上で蒸発乾固する。更に120℃で空気中で乾燥する。最後に水素気流中で100、200及び400℃で段階的に合計数時間還元を行ない触媒を得る。この様にして製造したパラジウム触媒は担体表面にパラジウムが適度に分散

大きく、パラジウム触媒とゼオライト触媒との混合比率を調節しても長時間にわたり活性の変化もなく得られる生成物の分布(選択性)を大きく変化させることもない。

本発明の物理的混合触媒は公知の種々のやり方で調整することが出来る。

本発明に於て合成ガスは混合触媒と250~450℃、好ましくは300~400℃の温度、5~100 kg/cm² G、好ましくは10~100 kg/cm² Gの圧力で接触せしめられる。触媒は固定床又は流動床の何れでも使用し得る。これらの条件で反応を行ない、芳香族特にメチル多置換ベンゼン(テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン及びヘキサメチルベンゼン)に富んだ炭化水素を得ることが出来、これらの炭化水素は常法により分離回収し得る。

以下実施例によつて説明するが、本発明はこれらの実施例によつて制限されるものではない。
実施例1

(Pd:4wt%)
前述したパラジウム-シリカ触媒とZSM-5

し、本発明に於てゼオライトと混合して混合触媒として使用するに適している。

メタノール転化触媒であるゼオライト触媒としては5~10 Åの細孔径を有し、酸性度の比較的強いものが好ましい。例えばモービル・オイル・コーポレーションのZSM-5、或はモルデナイト(商品名ゼオロン)が好適であるが、米国特許第4,180,516号明細書等に記載されているシリカのアルミナに対する比が少なくとも12の酸性結晶性アルミノシリケート(ゼオライト)は凡て本発明の方法に使用し得る。

但しゼオライトは常法によりプロトン型に変換して使用される。

上記の如きパラジウム触媒とゼオライト触媒との混合比率は1:0.1~10、好ましくは1:0.25~4の範囲で適宜に選択し得る。

本発明の混合触媒は極めて巾広い混合比でもつて高い反応性を示し、又広範囲にわたつて芳香族炭化水素、特にメチル-多置換ベンゼンの選択性が極めて高い。又触媒の活性の持続性が

あるいはゼオロンとの1:1(重量比)の混合触媒5grを固定床耐圧流通式反応器に入れる。反応器本体は内径10mmのステンレス製でこの状態における触媒層の長さは10~15mmとなる。

これに供給する一酸化炭素と水素の混合ガスをモル比(H₂/CO)2.0で流量225 ml/min(W/F=8.9 gr-mol HR/mol、W:触媒のgr数、F:供給ガスモル数)、反応温度355℃、反応圧力20 kg/cm²-Gの条件で反応を行なつた。反応成績は出口ガスをガスクロマトグラフを用いて分析して求めた。

反応の結果、炭化水素の収率は各々11%及び8.3%であり(O-base wt%)、特に他のメタノール合成触媒を混合した触媒と比較して高いものではないが、CO₂の収率が約2~5%で比較的低い値を得た。

炭化水素の生成物分布はいずれも芳香族の選択性が約55及び50%と非常に高い値を得た。反応成績の概略は次の通りである。尚、参考

のため一般のメタノール合成触媒 (Cu + Zn)

と組合せた触媒を用いた結果を併記する。

触 媒	Pd/SiO ₂ + ZSM - 5	Pd/SiO ₂ + Zeolon	Cu - Zn + ZSM - 5
炭化水素収率 (C - base wt%)	1 1.0	8.3	1 1.0
含酸素化合物	trace	0.1	0.6
CO ₂ (%)	5.5	2.5	1 1.0
炭化水素分布 (C - wt%)			
脂肪族 C ₁	7.5	9.2	7.7
C ₂	1 5.1	1 4.5	1 3.5
C ₃	3 0.8	1 1.2	2 6.9
C ₄	5.9	6.5	1 2.7
C ₅	2.4	2.7	9.1
C ₆	1.5	1.8	1 0.4
C ₇	0.3	1.7	7.5
C ₈	0.9	1.2	8.4
Total	6 4.4	4 8.8	9 6.2
芳香族 C ₇	—	—	—
C ₈	—	0.4	—
C ₉	0.8	0.6	1.1
C ₁₀	2 0.4	1.7	2.0
C ₁₁	1 2.5	2 0.6	0.4
C ₁₂	2.0	2 2.2	0.4
C ₁₃	—	5.6	—
Total	3 5.7	5 1.1	3.9

実施例 2

Pd/BiO₂+ZSM-5 混合触媒を使用して実施例 1 と同じ条件下で原料一酸化炭素と水素のモル比をかえて実験した場合得られる炭化水素生成物の分布は次表のようになった。

尚参考のために Cu-Zn+ZSM-5 混合触媒によるものについての結果も併記する。

触 媒	Pd/BiO ₂ +ZSM-5			Cu-Zn+ZSM-5			
	H ₂ /CO モル比	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	2.0
炭化水素収率 (C-base wt%)		4.0	8.0	11.0	4.6	6.4	11.0
得られた炭化水素の炭素数別内訳(wt%)	C ₁ ~ C ₄	29.8	40.2	51.0	60.0	65.1	70.2
	C ₅ ~ C ₈	10.2	8.0	8.2	30.1	30.0	28.3
	C ₈ 以上	65.2	55.7	30.4	10.1	5.0	1.9
炭化水素中の芳香族炭化水素含有量 (C-wt%)		68.1	60.5	35.0	5.0	4.2	2.9

実施例 3

前記実施例 1 の条件と同じ条件下で Pd/BiO₂

$$H_2/CO = 1.0$$

$$\text{反応圧力} = 20 \text{ kg/cm}^2 - G$$

$$W/F = 9.0 \text{ gr-Oat HR/mol}$$

$$\text{Temp} = 360^\circ C$$

で行なったが、その他の条件は、実施例 1 に準拠して行なった。

担 体	Pd/BiO ₂ +ZSM-5	Pd/MgO+ZSM-5	Pd/ZrO ₂ +ZSM-5	Pd/Ln ₂ O ₃ +ZSM-5	
炭化水素収率 (C-base wt%)	9.2	6.6	10.0	15.3	
炭化水素分布 (C-wt%)	C ₁ ~C ₄	38.5	58.8	41.3	43.3
	C ₅ ~C ₈	7.8	9.1	10.0	8.8
	C ₈ 以上	53.7	52.1	48.7	47.9
芳香族炭化水素含有量 (C-wt%)	59.5	57.2	55.3	45.1	

と ZSM-5 との混合比をかえて実験を行なった場合、得られる生成物の収率及び芳香族の選択性は次のようになった。尚、参考のために Cu-Zn+ZSM-5 との混合触媒についての結果も併せて記載する。

触 媒	Pd/BiO ₂ +ZSM-5				Cu-Zn+ZSM-5			
	20	25	50	75	20	25	50	75
触媒混合比率(wt%)								
炭化水素収率 (C-base wt%)	8.9	9.2	11.0	12.1	20.8	24.9	11.0	6.1
含酸素化合物 (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.4	0.2	0.2	0.4	1.0
芳香族選択率 (%)	62.1	59.2	35.4	20.1	1.2	2.0	5.3	2.9

* Pd/BiO₂ 又は Cu-Zn の混合触媒中の wt%

実施例 4

パラジウムを担持する (Pd:4wt%) 担体としてシリカゲルの他に酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム及び酸化ランタンを使用して実験を行なって次表に示す結果を得た。

反応条件は