

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—71987

⑤Int. Cl.³
C 10 G 3/00
B 01 J 29/06
C 07 C 1/04

識別記号 庁内整理番号
6692—4H
7059—4G
7375—4H

⑬公開 昭和58年(1983)4月28日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭水素と一酸化炭素を含む気体混合物を炭化水素に変換する方法

州15146モンロエビル・ハーバード・ロード925

⑮特 願 昭57—177465
⑯出 願 昭57(1982)10月8日
優先権主張 ⑰1981年10月9日⑱米国(US)
⑲310246
⑳発 明 者 ブイ・ウダヤ・エス・ラオ
アメリカ合衆国ペンシルバニア

㉑発 明 者 ロバート・ジェイ・ゴームリイ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州
15213ピッツ・バーグ・ケネス
・スクエア3108
㉒出 願 人 アメリカ合衆国
㉓代 理 人 弁理士 尾股行雄

明 細 書

1. 発明の名称

水素と一酸化炭素を含む気体混合物を炭化水素に変換する方法

2. 特許請求の範囲

1. 水素と一酸化炭素を含む気体混合物を触媒と接触させて炭化水素に変換する方法において、コバルトと酸化トリウムと5～6 Åの孔径をもつ結晶性ゼオライトとの混合物からなりかつこの混合物中のコバルトおよび酸化トリウムの含有量がそれぞれ6～20重量%および0.5～3重量%である触媒を使用し、この触媒と気体混合物とを温度250～300℃、圧力10～30気圧で接触せしめて主成分としてガソリン沸点範囲内の炭素数5以上の炭化水素類を含む炭化水素を生成させることを特徴とする水素と一酸化炭素を含む気体混合物を炭化水素に変換する方法。

2. 前記触媒は前記気体混合物と約280℃の温度で接触せしめる特許請求の範囲第1項記載

の方法。

3. 前記結晶性ゼオライトは、シリカ対アルミナ比約25～50をもつ酸置換型であり、かつ前記触媒中に約75～93重量%の割合で含まれている特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 前記触媒は1時間当り約1000の気体容積空間速度で約20気圧で前記気体混合物と接触せしめる特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 前記触媒混合物は、沈澱させたコバルトと酸化トリウムの粒子を結晶性ゼオライトの粒子と混合した約80ミクロン以下の粒状物を圧縮してなる径約0.3～0.7cmのペレット形状のものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 前記触媒混合物は約6～14重量%のコバルトと約0.7～2重量%の酸化トリウムとを含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 前記炭化水素生成物は、大気圧で約200℃以下の沸点範囲および80以上のリリー法

オクタン価を有する液体であり、芳香族類の含有量が10重量%以下のものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、一酸化炭素と水素を含む合成ガスを、燃料や石油化学工業の原料として用いられる炭化水素混合物に変換するための方法に関する。また、この発明は、還元性の触媒活性をもつ金属の混合物が結晶性アルミノシリケート分子ふるいの内部で分散されている触媒に関する。特に、この方法は、ガソリンの沸点域にある高オクタン価の液体炭化水素の製造を含む。この触媒及び方法によれば、高オクタン価の生成物を得るために、芳香族炭化水素類よりもむしろ枝分れ脂肪族炭化水素が選択的に製造される。

過去数年における石油製品の不足に対応して、石炭を液体及び気体の炭化水素製品に変えようとすることに関心がもたれてきた。石炭のガス化の分野においては、石炭を水及び酸素と反応

- 3 -

にある液体を構成する低オクタン価の直鎖炭化水素類である。このフィッシャー・トロプシュ法は、しばしば燃料よりもむしろ脂肪族化学品やワックス類のような特殊な製品や高グレードの潤滑剤を製造するために最もよく用いられる方法と見られていた。

最近になってフィッシャー・トロプシュ触媒用にゼオライトすなわちアルミノシリケートの分子ふるい担体を用いることに興味もたれてきた。米国特許第4,086,262号には、種々のフィッシャー・トロプシュ触媒用の担体として、約5~6Åの均一な孔径をもつZSM-5を含む多数のゼオライトを用いることが開示されている。ここでは、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、トリウム、ロジウム及びオスミウムを含む触媒金属が開示されている。この特許には、一酸化炭素と水素を含む合成ガスの変換により炭化水素生成物を得るために、酸置換のZSM-5ゼオライト上で酸化トリウム触媒を用いることが報告されている。この触媒は400

- 5 -

させて一酸化炭素、水素、一酸化炭素及びその他のガスをつくらせようとする研究がなされてきた。これらのガス化生成物が自動車燃料、石油化学工業原料及び燃料ガスとして用いられる有用な炭化水素類に変換できるということはよく知られている。よく知られた変換方法の一つは、Storch著の「フィッシャー・トロプシュおよび関連の合成(The Fischer-Tropsch and Related Synthesis)」に詳細に記載されている。この著書には、合成ガスを種々の炭化水素類に変換させるために、コバルト、ニッケル及び鉄のような種々の還元性触媒金属を酸化トリウム、酸化マグネシウム及びマンガンのような促進剤やクイソウ土、軽石または滴虫土のような希釈担体と混合して用いることが記載されている。特に、無定形のクイソウ土担体の上で酸化トリウムにより促進されたコバルト触媒を用いた場合についてかなり報告されている。しかしながら、この触媒を用いた場合に得られる炭化水素生成物は、一般にガソリンの沸点域内

- 4 -

℃以上の温度で用いられ、芳香族炭化水素類の多い液体生成物が得られた。しかしその生成物の収率は一般的に低いものであった。

したがって、この発明の目的は、合成ガスの変換により高いリサーチ法オクタン価の液体炭化水素を製造する方法を提供することである。

更に、この発明の別の目的は、合成ガス内の一酸化炭素と水素を変換させることにより主成分として炭素数5以上の炭化水素類を含みかつ高いリサーチ法オクタン価を有する液体を得る方法を提供することである。

また、この発明の目的は、一酸化炭素と水素ガスを反応させて高いリサーチ法オクタン価、低芳香族含有の液体炭化水素類を得るための触媒を提供することである。

この発明によれば、主成分としてガソリンの沸点範囲にあるC5とそれ以上のC数の炭化水素類を含む炭化水素生成物を製造する方法は、コバルト、酸化トリウム及び5~6Åの孔径をもつ結晶性アルミノシリケート(ゼオライト)

- 6 -

からなる混合物を含み、かつその混合物中のコバルトと酸化トリウムの含有量が各々6~20重量%と0.5~3重量%であるような触媒を調製する工程、及び次いでこの触媒を約250~300℃の温度、10~30気圧の圧力の下に水素と一酸化炭素を含む気体混合物と接触させる工程からなる。

この発明のより特定の態様としては、触媒は約250℃の温度、約20気圧の圧力の下に水素と一酸化炭素との気体混合物と接触させられる。ゼオライトは、約25~50のシリカ対アルミナ比をもつ酸置換の形態にあり、かつ触媒中に約75~93重量%の割合で含まれている。

この発明の方法に用いられる触媒を調製するに際しては、硝酸塩のような可溶性のコバルト塩とトリウム塩の溶液を、完成された触媒中に各々の金属が所望のレベルで含まれるようにさせるために十分な濃度に調製する。これらの金属を炭酸塩や他の不溶性塩として沈澱させ、次いで乾燥した後に特定の担体物質と混合する。

- 7 -

触媒金属はいくつかの方法でゼオライト担体物質と結合させることができる。前記したように、コバルトとトリウムは、溶液から炭酸塩として沈澱させることができ、乾燥され、次いでその酸化物に焼成される。沈澱は粉砕され、大きさをふるい分けされ、粒状のゼオライトと物理的な混合物を形成するようにブレンドされる。約80μ(200メッシュ)以下の粒子を金属酸化物とゼオライトの両方に対して用いることが好ましい。別の方法としては、コバルトとトリウムの可溶性塩の溶液を用いてゼオライト中に浸透させることもでき、その後乾燥して、触媒金属が酸化物になるように十分な温度に加熱される。これらのいずれの場合においても、水溶液又はアセトン溶液が触媒を調製するのに好適である。使用するに先立ち、ゼオライト中に分散された酸化コバルトは、例えば水素ガスにより約350℃の温度、代表的には約20気圧の圧力の下で還元されて、コバルト金属を生成する。

前記したように、触媒は、この発明の方法に

- 9 -

加熱と還元工程により、コバルト金属と酸化トリウム(トリア)が触媒内に生成される。コバルトは、好ましくは触媒中に酸化トリウムの約4~10倍量含まれる。使用するのに好適な触媒は、約6~20重量%のコバルトと約0.5~3重量%の酸化トリウムを含み、好ましくは約6~14重量%のコバルトと約0.7~2重量%の酸化トリウムを含む。

触媒に用いられる担体物質は、ゼオライトとしても知られている結晶性アルミノシリケートの分子ふるいである。このようなゼオライトは発表された文献中に記載されており、周知の方法、例えば米国特許第3,702,886号に記載の方法により調製される。この発明の触媒に用いられるゼオライトは、好ましくは約5~6μの均一な孔径を有している。この発明に使用されるこの担体を用いた触媒により、約C5~C12の実質的に枝分れの脂肪族炭化水素類が選択的に製造され、この液体生成物のオクタン価が向上されることとなる。

- 8 -

において、水素と一酸化炭素を含む合成ガスの流れと接触させることにより使用される。ガソリンの沸点範囲内の液体生成物を高収率で得るため、またオクタン価を高め、それにより内燃機関用の燃料としての価値を高めるような枝分れの液体オレフィン類を高割合で得るため、触媒温度が重要であるということが見い出された。このために、接触温度は約250~300℃であることが要求され、約280℃であることが好ましい。反応温度がこの範囲を超えると、ガソリンの沸点範囲内の液体生成物を含む全生成物中におけるこの液体生成物の量が減少するばかりでなく、残りの液体中における芳香族含量が増加する。芳香族生成物は、燃料のオクタン価を増加させるのに有用ではあるが、健康に有害と望ましくない効果ももたらす。それ故に、排出ガスをクリーン・アップさせる問題は、液体炭化水素燃料に高いオクタン特性を与えるような枝分れのオレフィン類(及び場合によりハルソン類)を選択することにより解決されるという

- 10 -

ことが示唆される。

他の反応条件を選択するに当たり、合成ガスの圧力は、触媒と接触する水素と一酸化炭素の反応物が良好な濃度となるように充分に高くなるようにすべきであるが、装置や機械的問題を生じさせる程に高くさせる必要はない。代表的な圧力は約1～70気圧であるが、好ましくは約10～30気圧の圧力が用いられる。この種の方法においては、触媒に関して約500～50,000気体容量/時の空間速度が代表的であり、所望の変換と製造を達成するように適宜選択することができる。

この不均質系触媒は、合成ガスの流れと接触する間、固定床又は流動床中に保持することができる。反応温度と反応圧力において、生成物流は、液体と気体の混合物であり、周知の手段により回収される。ガソリン留分は、適当な蒸留法により他の生成物類から分離することができる。

次に実施例を示して、この発明の方法と触媒

- 1 1 -

20気圧の圧力、280℃の温度で接触させた。得られた生成物は、60重量%以上のC5とそれより重い液体炭化水素を含んでいた。この液体の約89%は約200℃以下のガソリンの沸点範囲内にあり、一方11%は約200～340℃の間のジゼル燃料の沸点域にあった。液体は、86のリサーチ法オクタン価を有することがわかったが、わずかに約3重量%の芳香族化合物を含んでいた。同様な条件下に行なった第2回目の試験結果も合わせてこの実施例に関するデータを第1表に示す。また第1表には、合成ガスを炭化水素に変えるために使用されたほぼ等しい量で酸化トリウムとZSM-5を含む触媒系に関するデータ(米国特許第4,086,262号の第1表)も比較のために併記する。

- 1 3 -

を従来技術と比較する。

実施例

トリウムよりも多量のコバルトを含むコバルト化合物とトリウム化合物の混合物を、硝酸塩溶液に炭酸ナトリウムを添加し次いで沸点以上で加熱することによって、硝酸塩溶液から沈澱させる。この沈澱を洗浄したのち約110℃で乾燥する。得られた物質を200メッシュ(80μ)のふるいを通過するように粉碎し、同じ大きさの粒子状をなす約4重量部のゼオンイートZSM-5と混合する。得られた混合物を直径約0.5cmのペレットに造粒する。引続き350℃で焼成とH₂ガスによる還元を行ない、その結果この方法により得られた触媒には約10～11重量%のコバルトと約1～2重量%の酸化トリウムが含まれていた。

攪拌されているバッチ反応器(Berty reactor)内において、約60gの上記触媒を、約1:1のCO/H₂比をもつ合成ガスの連続流と、1時間当たり約1000の気体容量空間速度、約

- 1 2 -

第1表

触 媒	ZSM-5 (Co, 1h O ₂)	ZSM-5+Th O ₂	
原料中のH ₂ /CO	1.0	1.0	1.0
圧力 (psig)	300	300	1200
温度 (°C)	280.0	279.0	426.7
CO変換率 (%)	78.3	82.2	22.4
H ₂ 変換率 (%)	92.4	94.4	15.2
炭化水素生成物の分布 (wt%) :			
メタン	28.2	19.8	17.3
C2-C4の炭化水素類	10.8	10.6	73.8
C5以上(液体)	61.0	69.6	8.9
C5以上中の芳香族類	3.0		41.6
リサーチ法オクタン価	86.0		

第1表の試験から、この発明の触媒と方法が実質的な芳香族化合物の存在なしで高オクタン価の液体炭化水素類を予想外に高いレベルまで提供するということが明らかである。また、この方法がZSM-5+Th O₂触媒の場合に採用される条件に較べてそれほど厳しくない温度、圧力の下で有利に達成されるということも明らかである。

- 1 4 -

比較例1. コバルト-酸化トリウム触媒に対する無定形担体の使用

前記実施例におけると同様に水溶液から沈澱させたコバルトと酸化トリウムの混合物を混合し、担体としての無定形又は結晶性の少ないガンマアルミナとともに造粒した。攪拌されているパーティ反応器内における合成ガス連続流との反応を230℃で行なった結果、前記実施例の触媒を用いた場合に較べてはるかに少ない量の液体炭化水素が生成物中に含まれていることがわかった。液体のわずかに6.8%が約200℃以下のガソリンの沸点範囲にあり、30%が約200~340℃のジゼル燃料の沸点範囲にあった。更に、生成物中には、前記実施例の触媒を用いた場合に存在しなかったような固体ワックス物質が約10%も含まれていた。NMR測定の結果、液体生成物中における枝分れ鎖の量は前記実施例の生成物における量よりも實質的に少ないということがわかり、このことによりオクタン価が低いものとなる。この比較例の触媒を用

- 15 -

素生成物が高含有率でオレフィンを含むことが明らかである。そしてその後の分析によれば、非常に多量の内部(又はβ)オレフィン類が含まれていることがわかった。さらに、この発明の方法による触媒を用いた場合の生成物には、かなりの量の枝分れオレフィン類とパラフィン類が含まれており、これにより高いリリーチ法オクタン価(約86)を示した。それとは対照的に、アルミナ担体上の触媒を用いた場合の生成物には、高い割合で直鎖炭化水素類が含まれていた。

比較例2. CoとZSM-5との触媒の使用

酸化トリウムを用いずにZSM-5ゼオライト上にコバルトを含む触媒を前記した実施例と同様にして調製した。攪拌されているパーティ反応器内において、この触媒を約1のH₂/CO比をもつ合成ガスと20気圧の圧力、1時間当たり約1000の気体容量空間速度で接触させた。

260℃と280℃の温度において本発明の触媒を用いた場合とCo-ZSM-5触媒を用いた場

- 17 -

いた場合と本発明の触媒を用いた場合を比較したデータを第2表に示す。

第2表

触 媒	10.8%Co, 1.2%ThO ₂		10.8%Co, 1.2%ThO ₂	
	ZSM-5		アルミナ	
<u>変換率(%):</u>				
H ₂	93.3		91.7	
CO	74.2		69.0	
<u>炭化水素生成物の分布(wt%):</u>				
メタン	23.4		22.5	
C ₂ -C ₄	13.8		14.6	
C ₅ 以上(液体)	61.0		52.6	
ワックス	1.8		10.3	
<u>炭化水素液体の分布(wt%):</u>				
ガソリン	8.9		6.9	
ディーゼル	1.1		3.0	
残油(340℃)	-		?	
芳香族類	4		?	
オレフィン類	7.6		4.3	
飽和炭化水素類	2.0		5.5	

ゼオライト担体上のコバルトと酸化トリウムからなる触媒を用いることにより、液体炭化水

- 16 -

素を比較した結果を第3表に示す。

第3表

触 媒	8.3%Co, 1.5%ThO ₂			
	6.8%Co, ZSM-5		ZSM-5	
温 度(℃)	260	280	260	280
CO変換率(%)	28.3	30.0	53.5	73.3
H ₂ 変換率(%)	52.7	59.6	89.1	92.4
液体C ₁₁ (%)	58.1	34.4	66.4	61.0
<u>液体炭化水素の性質:</u>				
芳香族類(%)	5.0	4.5	1.5	3.0
オレフィン類(%)	23.5	21.5	33.0	68.0
パラフィン類(%)	71.5	74.0	15.5	29.0
リリーチ法オクタン価	37.7	59.9	62.1	86.0

第3表から、この発明において用いられる触媒は、ガソリンの沸点範囲にあり、オレフィン類を高割合で含み、かつ高いリリーチ法オクタン価を有する液体炭化水素類を予想外に多く生成することが明らかである。

それ故に、この発明は、望ましくない芳香族化合物を比較的わずかに製造せずに、ガソリンの沸点範囲内にある高オクタン価の液体炭化

- 18 -

水素類を選択的に製造するための新規な方法と触媒を提供するものであることがわかる。

また、この発明は特定の具体例と反応条件について説明されてきたが、特許請求の範囲に規定するこの発明に従って当業者が種々の変形を行なうことが可能であることが理解できよう。

特許出願人 アメリカ合衆国

代理人 尾 股 行 雄