

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—125784

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 10 G 3/00  
B 01 J 29/04  
// C 01 B 33/20

識別記号  
庁内整理番号  
6692—4H  
7059—4G  
7310—4G

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月26日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 合成ガスからの液状炭化水素の製造方法

⑰ 特 願 昭57—7533

⑱ 出 願 昭57(1982)1月22日

⑲ 発 明 者 高津幸三

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660  
番地

⑳ 発 明 者 勝野尚

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660  
番地

㉑ 出 願 人 新燃料油開発技術研究組合

東京都千代田区内神田1丁目4  
番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 久保田藤郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

合成ガスからの液状炭化水素の製造方法

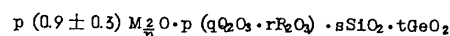
## 2. 特許請求の範囲

1. 合成ガスを触媒と接触させて液状炭化水素を製造する方法において、(A)合成ガスを非環式炭化水素および/または非環式酸素含有炭化水素へ変換しうる能力を有する触媒成分および(B)(a)ケイ素および/またはゲルマニウム、(b)水素、アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれた一種以上の元素、(c)アルミニウムおよび/またはガリウムおよび(d)周期律表ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥB、Ⅶ族に属する一種以上の金属(但し、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウムを除く。)を含有する結晶性シリケート成分からなる触媒を用いることを特徴とする合成ガスからの液状炭化水素の製造方法。

2. 触媒成分(A)が、フィツシャー・トロブシュ合成触媒、メタノール合成触媒あるいは高級アルコ

ール合成触媒である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 結晶性シリケート成分(B)が、酸化物の形で表わした組成が、一般式



[式中、Mは水素、アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれた一種以上の元素、Qは周期律表ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥB、Ⅶ族に属する一種以上の金属(但し、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウムを除く。)、Rはアルミニウムおよび/またはガリウム、nはMの原子価をそれぞれ示し、またp、q、r、s、tはそれぞれ次の範囲で選定される。

$$0 < p \leq 0.1, 0.5 \leq q \leq 1, 0 < r \leq 1, 0 \leq s \leq 1, \\ 0 \leq t \leq 1, s + t = 1$$

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

本発明は合成ガスからの液状炭化水素の製造方法に関し、詳しくは新規な触媒を用いることにより、合成ガスから液状炭化水素、特にガソリン留

分を高収率で製造することのできる方法に関する。

近年、石油不足の状況から代替品の開発が急がれており、その一環として合成ガスから有用な炭化水素を製造することが要望されている。従来から合成ガスを原料として炭化水素を製造する方法としてはフィッシャー・トロプシュ法が知られており、これは触媒として鉄、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ミウムが用いられている。しかし、この方法では転化率が低い、分枝パラフィンや芳香族分の収率が低いため得られるガソリンのオクタン価が低い、あるいは生成する炭化水素の炭素数分布が非常に広く目的とする留分の選択性が低いなど様々な欠点があつた。

そのため最近になつて各種の方法、例えば(1)まず低分子のオレフィンを合成し、次いでこれより高分子の炭化水素に転化する二段階合成法(特開昭56-26822号公報)、(2)イオン交換法で遷移金属を担持せしめた結晶性アルミノシリケートを触媒として用いる方法(特開昭56-78636

号公報)、(3)結晶性珪酸鉄を触媒として用いる方法(特開昭56-96719号公報)、(4)メタノール合成触媒と結晶性ガリウムシリケートを組み合わせた触媒を用いる方法(特開昭56-16427号公報)あるいは(5)一酸化炭素を還元する触媒活性を有する金属と結晶性アルミノシリケートを組み合わせた触媒を用いる方法(特開昭50-142502号公報)などが提案されている。

しかしこれらの方法はいずれも操作が煩雑であつたり、有用な液状炭化水素の収率が低いなど実用上様々な問題があつた。

そこで本発明者らは上記従来技術の欠点を克服し、有用な液状炭化水素を効率よく製造することのできる方法を開発すべく鋭意研究を重ね、特に使用する触媒について検討を重ねた結果、全く新たな触媒を用いることにより目的を達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち本発明は、合成ガスを触媒と接触させて液状炭化水素を製造する方法において、(A)合成ガスを非環式炭化水素および/ま

- 3 -

たは非環式酸素含有炭化水素へ変換しうる能力を有する触媒成分および(B)(a)ケイ素および/またはゲルマニウム、(b)水素、アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれた一種以上の元素、(c)アルミニウムおよび/またはガリウムおよび(d)周期律表ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥB、Ⅷ族に属する一種以上の金属(但し、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウムを除く。)を含有する結晶性シリケート成分からなる触媒を用いることを特徴とする合成ガスからの液状炭化水素の製造方法を提供するものである。

本発明の方法において用いる触媒は、上述の触媒成分(A)と結晶性シリケート成分(B)からなるものである。ここで触媒成分(A)、すなわち合成ガス(一酸化炭素と水素の混合ガス)を非環式炭化水素および/または非環式酸素含有炭化水素へ変換しうる能力を有する触媒成分は、様々なものが考えられるが、例えばフィッシャー・トロプシュ合成触媒、メタノール合成触媒、高級アルコール合成触媒などをあげることができる。

- 4 -

フィッシャー・トロプシュ合成触媒は広く知られた触媒であり、本発明の方法では様々なものを用いることができる。具体的には、Ni-MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ケイソウ土、Co-ThO<sub>2</sub>-MgO-ケイソウ土などのニッケルあるいはコバルト系触媒、Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの鉄系触媒をあげることができる。

また、メタノール合成触媒についても様々なものがあり、本発明の方法では特に制限なく用いることができるが、例えばCuO-ZnO、ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuOなどの触媒をあげることができる。

さらに、高級アルコール合成触媒に関しても種類のものがあるが、例えばK<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O-Cu-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などをあげることができる。

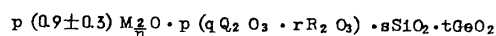
本発明の触媒の一成分である触媒成分(A)は通常は上述したフィッシャー・トロプシュ合成触媒、メタノール合成触媒、高級アルコール合成触媒であるが、そのほか、イソ合成触媒などとすることも可能である。

次に、本発明の触媒の他の成分である結晶性シリケート成分(B)は、前述した(a)、(b)、(c)、(d)成分

を含有してなるものである。この結晶性シリケート成分(B)を調製するには特に制限はないが、通常は上記(a)~(d)成分を同時あるいは別々に水に溶解または分散せしめ、これを結晶性シリケートが生成するために必要な温度に加熱して所定時間攪拌しながら反応させればよい。その後母液からシリケートの結晶を分離し、充分洗浄して乾燥すれば目的とする結晶性シリケート成分(B)が得られる。この結晶性シリケート成分(B)の調製に際して、反応系に塩化リチウムなどの欽化剤を加えて結晶化を促進することも有効である。さらにこの調製は前記原料混合物を結晶性シリケートが生成するために必要な温度および時間加熱することによつて行なわれるが、より具体的には、反応温度は80~300℃、好ましくは120~200℃の範囲であり、反応時間は0.5時間~30日、好ましくは5時間~10日間である。反応圧力については特に制限はなく、通常は自己圧力下で実施される。またこの調製にあつて用いる原料は(a)、(b)、(c)、(d)成分であるが、これらは各元素の単体である必要はな

- 7 -

通常は酸化物の形で表わした組成が、一般式



[式中、Mは水素、アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれた一種以上の元素、qは周期律表ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥB、Ⅶ族に属する一種以上の金属(但し、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウムを除く。)、Rはアルミニウムおよび/またはガリウム、nはMの原子価をそれぞれ示し、またp、q、r、s、tはそれぞれ次の範囲で選定される。

$$0 < p \leq 0.1, 0.5 \leq q \leq 1, 0 < r \leq 1, 0 \leq s \leq 1, \\ 0 \leq t \leq 1, s + t = 1$$

であるものが好ましい。

本発明の方法では、上述した触媒成分(A)と結晶性シリケート成分(B)の両成分よりなる触媒を用いるが、この両成分の配合割合は特に制限はなく、各成分の種類、製造すべき液状炭化水素の種類、反応条件等に応じて適宜選定すればよく、一義的に定めることはできない。また、両成分を混合するにあつては、それぞれの成分のペレットを混

く、各元素を含む化合物、例えば酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩などの形態のものが一般に用いられる。特に、(d)成分である周期律表ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥB、Ⅶ族に属する金属の例としては、ホウ素、インジウム、白金、ヒ素、アンチモン、イットリウム、ジルコニウム、バナジウム、クロム、モリブデン、鉄、ルテニウム、パラジウムが好ましく、さらにスズ、リン、ビスマス、ランタン、チタン、タングステン、コバルト、ニッケル、ロジウム、イリジウム、オスミウムなども使用することができ、これらの金属は酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩あるいは硫酸塩として使用に供される。

なお、上記結晶性シリケート成分(B)は、使用前に空気中で煏焼して活性化したり、結晶性シリケート中に存在するアルカリ金属イオン等のカチオンを水素イオン、アンモニウムイオン等の他のカチオンでイオン交換することも有効である。

このようにして得られる結晶性シリケート成分(B)の構造は調製条件により様々なものとなるが、

- 8 -

合してもよく、各成分の粉末を混合してペレット化してもよく、様々な手法が考えられる。

本発明の方法は、かくして得られた触媒を用いて、合成ガスを反応させ、効率よく液状炭化水素を製造するものである。

本発明の方法の条件をより具体的に説明すれば、まず合成ガスを原料として、これを温度150~500℃、好ましくは250~450℃、圧力0~200 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~150 kg/cm<sup>2</sup>、ガス空間速度(GHSV)500~20000 hr<sup>-1</sup>、好ましくは1000~10000 hr<sup>-1</sup>の条件下で上述の触媒と接触させればよい。この際、上記接触反応はバッチ式で行なうこともできるが、通常は流通式で行なうことが好ましい。

本発明の方法によれば、比較的温和な条件下で反応が効率よく進行し、合成ガスの転化率が高く、また液状炭化水素の収率が高く、特にそのうち90%以上がガソリン留分となるという利点がある。しかも、条件を適宜選定すれば、芳香族生成物の収率を高めることができ、得られるガソリン

は高オクタン価のものとなる。

従つて、本発明の方法は、工業的に極めて有利なものであり、合成化学工業の分野において有効に利用される。

次に本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1

##### (1) 結晶性シリケート成分(B)の調製

酸化ホウ素 0.8 g, 硫酸アルミニウム (18 水塩) 7.52 g, モルホリン 8.7 g, 硫酸 (97%) 1.76 g, 水 250 ml を溶液としたものを A 液とする。水ガラス (SiO<sub>2</sub> 37.6 重量%, Na<sub>2</sub>O 17.5 重量%, 水 44.9 重量%) 1.62 g, 水 300 ml を溶液としたものを B 液とする。塩化ナトリウム 7.9 g, 水 122 ml を溶液としたものを C 液とする。C 液を攪拌しながら、これに室温で A 液, B 液を同時に徐々に滴下した。この混合物を 1 l のオートクレーブに入れ、回転数 200 r.p.m. で攪拌しながら 170°C、自己圧力下にて 20 時間反応させた。反応混合物を冷却した後、1 l の水で 5 回洗浄した。しかる後、濾過により固型分を分離し、120

- 11 -

#### 実施例 2

##### (1) 結晶性シリケート成分(B)の調製

実施例 1 (1) において、酸化ホウ素 0.8 g の代わりに硝酸ジルコニウム (2 水塩) を 5.4 g 用いたこと以外は、実施例 1 (1) と同じ条件で操作を行ない、結晶性シリケート成分(B)を得た。

##### (2) 合成ガスの反応

上記実施例 2 (1) で得られた結晶性シリケート成分(B)を用いたこと以外は、実施例 1 (2) と同様の操作を行なつた。結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 3

##### (1) 結晶性シリケート成分(B)の調製

実施例 1 (1) において酸化ホウ素 0.8 g の代わりに酸化ヒ素 2.0 g を用いたこと以外は、実施例 1 (1) と同じ条件で操作を行ない、結晶性シリケート成分(B)を得た。

##### (2) 合成ガスの反応

上記実施例 3 (1) で得られた結晶性シリケート成分(B)を用いたこと以外は、実施例 1 (2) と同様の操作を行なつた。結果を第 1 表に示す。

- 13 -

°C で 3 時間乾燥して 5.35 g の結晶性シリケートを得た。

さらに、この結晶性シリケートを空气中で 550°C にて 6 時間煏焼した後、シリケート 1 g 当り 5 ml の 1 規定硝酸アンモニウム溶液を用い、室温で一昼夜イオン交換を行なつた。次いでイオン交換水で洗浄し、120°C にて 3 時間乾燥した後、空气中で 550°C にて煏焼して H 型の結晶性シリケートとした。この H 型のシリケートにバインダーとしてアルミナを加え、押出成形後、空气中で 550°C にて 6 時間煏焼して結晶性シリケート成分(B)を得た。

##### (2) 合成ガスの反応

触媒成分(A)として市販の鉄触媒 (バスタ社製, S 6 1 0 R E D) および上記(1)で調製した結晶性シリケート成分(B)を体積で 1 : 4 の割合で反応管に充填し、還元、賦活処理した後、H<sub>2</sub>/CO モル比が 2 の合成ガスを温度 320°C, 圧力 20 kg/cm<sup>2</sup>, WHSV 1.5 hr<sup>-1</sup> の条件下で反応管に通して反応を行なつた。結果を第 1 表に示す。

- 12 -

#### 実施例 4

##### (1) 結晶性シリケート成分(B)の調製

実施例 1 (1) において酸化ホウ素 0.8 g の代わりに硝酸ガリウム (8 水塩) を 8.0 g 用いたこと以外は実施例 1 (1) と同じ条件で操作を行ない、結晶性シリケート成分(B)を得た。

##### (2) 合成ガスの反応

上記実施例 4 (1) で得られた結晶性シリケート成分(B)を用いたこと以外は、実施例 1 (2) と同様の操作を行なつた。結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 1

実施例 1 (2) において、触媒成分(A)および結晶性シリケート成分(B)の代わりに、特公昭 46-10064 号公報の記載に従つて調製された ZSM-5 を触媒として用いたこと以外は、実施例 1 (2) と同じ条件にて合成ガスの反応を行なつた。結果を第 1 表に示す。



- 14 -

第 1 表

項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
Co の転化率 (%)		99.3	99.5	98.4	99.0	98.8
炭化水素の選択率 (%)		72.7	69.8	70.9	72.4	70.0
生成物の組成	C <sub>1</sub> (wt%)	16.6	14.6	17.8	18.8	19.1
	C <sub>2</sub> (wt%)	4.2 (0) <sup>*1</sup>	8.5(4.6) <sup>*1</sup>	3.8 (0) <sup>*1</sup>	3.8 (0) <sup>*1</sup>	3.3 (0) <sup>*1</sup>
	C <sub>3</sub> (wt%)	10.8 (0) <sup>*2</sup>	7.1(3.3) <sup>*2</sup>	12.7 (0) <sup>*2</sup>	13.8 (0) <sup>*2</sup>	10.8 (0) <sup>*2</sup>
	C <sub>4</sub> (wt%)	22.8	18.0	23.7	26.4	24.4
	C <sub>5</sub> (wt%)	45.7	51.6	42.0	37.3	42.5
	C <sub>5</sub> 中の芳香族分 (wt%)	26.0	0	35.7	31.4	29.3
	C <sub>5</sub> 中のガソリン留分 (wt%)	95	95	95	95	92

・1 エチレン分を示す。

・2 プロピレン分を示す。

特許出願人 新燃料油開発技術研究組合  
代理人 弁理士 久保田 藤 郎