

② 公開特許公報 (A)

昭59—10526

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 1/04
B 01 J 23/64
C 07 C 9/00
11/02

識別記号
1 0 3

庁内整理番号
7375—4H
7624—4G
7375—4H
7375—4H

④ 公開 昭和59年(1984)1月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 炭化水素類の製造方法

① 特 願 昭57—119387
② 出 願 昭57(1982)7月9日
⑦ 発 明 者 吉成知博
草加市花栗町732
⑧ 発 明 者 涌井正浩
草加市花栗町732

⑦ 発 明 者 谷口博昭
久喜市青葉4丁目7—12
⑧ 発 明 者 藤原寛
大宮市中釘294—22
⑨ 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
⑩ 代 理 人 安田脩之助

明 細 書

1 発明の名称

炭化水素類の製造方法

2 特許請求の範囲

ルテニウムおよびタングステンを含む触媒であつて、該触媒がルテニウムをタングステン上に担持させたものよりなる場合にはルテニウムとタングステンとの原子比が0.018以下であり、該触媒がルテニウムとタングステンを含む均質混合物よりなるかもしくはルテニウムとタングステンを他の担体上に担持させたものよりなる場合にはルテニウムとタングステンとの原子比が0.19以下である触媒に水素および一酸化炭素を含む混合ガスを接触させて炭化水素類を製造することを特徴とする炭化水素類の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、合成ガスより炭化水素類を合成する、いわゆる広義のフィッシャー・トロプシュ合成(F.T合成)に関するものである。

F.T合成に活性な金属種としてはFe、Co、Ni、Ru又はこれらの混合物が一般に知られており、Mg、Cu、Ca、アルカリ金属などの助触媒を添加したものを、そのまま、あるいはそれらをAl₂O₃、SiO₂、TiO₂及びその他の担体に担持させた状態で使用されている。F.T合成生成物は通常、メタンから固形ワックスに至る広い沸点範囲を持つ、炭化水素類の混合物である。これら炭化水素類混合物中の各炭素数成分の分布はいわゆるシュルツ-フローリー則に従うと云われており、それから予測されるC₆~C₁₂留分の最大生成率が45%程度、C₁₃~C₁₈留分の最大生成率が20%程度である。従つてこのようなシュルツ-フローリー則に縛られない、特定の炭素数又は特定の留分の生成する選択率が高い触媒又はプロセスの開発が強く求められている。

本発明者らはこのような有用成分生成の選択率が高い触媒を求めて種々検討を行なつた結果、活性金属種であるルテニウムとタングステンと

を含有する触媒を用いた場合、ルテニウムとタングステンとの原子比を適当に選ぶことによつて、フィッシャー・トロプシュ合成の生成物分布がシュルツ・フローリー分布から著しくはずれて、 $C_4 \sim C_8$ 留分の選択率が特異的に大きいほか炭素数10以上の高沸点留分の生成が著しく少ないなど特異な生成物分布を示す炭化水素類混合物が得られることを見出して本発明を完成した。

すなわち本発明の要旨は、ルテニウムおよびタングステンを含む触媒であつて、該触媒がルテニウムをタングステン上に担持させたものよりなる場合にはルテニウムとタングステンとの原子比が0.018以下であり、該触媒がルテニウムとタングステンを含む均質混合物よりなるかもしくはルテニウムとタングステンを他の担体上へ担持させたものよりなる場合にはルテニウムとタングステンとの原子比が0.19以下である触媒に水素および一酸化炭素を含む混合ガスを接触させて炭化水素類を製造することを特

徴とする炭化水素類の製造法に存する。

本発明で使用するルテニウムとタングステンとを含む触媒は、共沈法、蒸発乾固法、浸漬法、沈着法、混練法など通常の触媒調製法（その詳細は例えば昭和46年7月31日発行、触媒学会編集「触媒実験マニュアル」305～340頁などの成書に詳述されている。）により調製することができる。たとえば触媒調製用のプレカーサーとして用いられるルテニウム化合物には塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、塩化六アンモニウム・ルテニウム $Ru(NH_3)_6Cl_2$ など水に可溶性のもの、ルテニウムカルボニル、ルテニウムアセチルアセトナートなど有機溶剤に可溶性のものがあつて、これらの水溶液あるいは有機溶剤溶液中にタングステン酸化物などのタングステン化合物又はタングステン金属あるいは担体を浸漬してルテニウム化合物を吸着させたり、イオン交換で付着させたり、沈殿剤を加えて沈着させたり、溶液を蒸発乾固して付着させたりして担持できるし（担体にルテニウ

ム化合物を担持する場合後述のタングステン化合物を同時に担持しても、タングステン化合物を担持する前または後に担持してもよい。）、これらルテニウム化合物溶液に沈殿剤を加えるかまたは蒸発乾固して得たルテニウム化合物を同様にして調製したタングステン化合物と（必要なら担体と）一緒にして混練したり、ルテニウム化合物溶液に後述の水溶性あるいは有機溶剤可溶性タングステン化合物を（必要なら担体もしくは担体プレカーサーを加えて）加えた混合溶液に沈殿剤を加えて共沈させたり、混合溶液を蒸発乾固したりして調製できる。ルテニウム金属粉末、酸化ルテニウムなど不溶性ルテニウム化合物もタングステン化合物（必要なら担体を加えて）と混練したり、水あるいは有機溶剤に懸濁させて上記のルテニウム化合物溶液の蒸発乾固による方法、吸着もしくは沈着による方法に準じて調製することができる。触媒調製に用いることのできるタングステン化合物としては例えばケイタングステン酸、リンタングステ

ン酸、ホウタングステン酸のようなタングステン系ヘテロポリ酸、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウムのようなタングステン酸塩などの水溶性化合物、タングステンカルボニルなどの有機溶剤に可溶性のものなどがあり、これらは上述ルテニウム化合物溶液の処理と同様にして担体に担持したり、ルテニウム化合物と一緒に混練したり、ルテニウム化合物と共沈、共析出させたり、蒸発乾固したりして触媒中に組みこむことができる。酸化タングステン、無水タングステン酸、タングステン酸、タングステン金属粉末などの不溶性タングステンもしくはタングステン化合物を上記ルテニウム化合物溶液中に浸漬してルテニウム化合物を析出、沈殿、蒸発乾固などの方法でタングステンもしくはタングステン化合物表面に析出させてもよい。本発明の触媒はルテニウムとタングステンとのみからなるものでもよいが、担体にルテニウムとタングステンを担持させたものでも、ルテニウムとタングステンと担体との均質

混合物でもよい。担体の例としてはアルミナ、シリカアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、トリア、マグネシア、クロミア、ボリア、酸化亜鉛、ゼオライトのようなアルミノケイ酸塩などがある。担体にルテニウムおよびタングステンを担持する場合は例えば上記のルテニウム化合物もしくはルテニウム金属粉末および上記のタングステン化合物もしくはタングステン金属粉末の溶液もしくは懸濁液中に担体を浸漬し前述のように処理して担体上にルテニウム成分とタングステン成分とを担持してもよいし、上記のルテニウム化合物もしくはルテニウム金属粉末の溶液もしくは懸濁液と上記のタングステン化合物もしくはタングステン金属粉末の溶液もしくは懸濁液の中へ別々に担体を浸漬し（どちらが先でもよい。）前述のように処理して担体上にルテニウム成分とタングステン成分とを担持してもよい。担体はまたルテニウム化合物もしくはルテニウム金属粉末およびタングステン化合物もしくはタングステン金属粉末と一

ニウムとタングステンを他の担体上に担持させたものである触媒では Ru/W 原子比が 0.19 以下、好ましくは約 0.0019 ~ 0.19 であるものが有効である。触媒中のルテニウム、タングステンは金属単体であつても酸化物など化合物の形でもよい。Ru/W 原子比が大きすぎても、ルテニウムを全く含まないものも、生成炭化水素の C₄ ~ C₆ 留分選択率は低下してしまい、高沸点成分のものも生成してしまい。触媒へのルテニウムの配合量、担持量は約 0.01 重量% 以上とすることが反応速度を上げるうえで好ましい。

こうして調製した触媒はそのまま反応に供してもよいが、水素ガスなどの還元雰囲気下に前処理することが好ましい。前処理は約 200 ~ 500 °C で常圧ないし加圧（約 50 気圧以下）の水素圧力下に約 10 分 ~ 3 時間水素で処理することが好ましい。還元ガスでの処理により触媒中のルテニウムは（焼成段階では一部酸化物となつている。）そのほとんどがルテニウム金属単体

態に混練したり、ルテニウム化合物およびタングステン化合物と共沈、共析出させたり、溶液を蒸発乾固したりしてルテニウム化合物およびタングステン化合物との均質混合物としてもよい。以上のようにして調製した触媒は通常常法により成型しもしくははすることなく、乾燥、焼成する。乾燥はたとえば約 80 ~ 300 °C で 10 分 ~ 10 時間保持することにより、焼成はたとえば約 300 ~ 700 °C に 30 分 ~ 24 時間保持することにより行なうことができる。

こうして調製した触媒はルテニウムとタングステンをある比率で含むものが好ましい触媒活性を示すことから両者の相互作用によりこの触媒活性が発現されるものと思われる。すなわちルテニウムをタングステン上に担持させた触媒ではルテニウムとタングステンの原子比（Ru/W 原子比）が 0.018 以下、好ましくは約 0.00018 ~ 0.018 であり、ルテニウムとタングステンの均質混合物触媒、ルテニウムとタングステンと他の担体との均質混合物触媒、ルテ

となり、タングステンは（焼成段階でそのほとんどが酸化物、ヘテロポリ酸などの化合物となつている。）そのほとんどが酸化物などの化合物でとどまつている。

反応は通常のフィッシャー・トロブシュ反応条件下に行なうことができる。たとえば水素と一酸化炭素のモル比約 0.5 ~ 3 望ましくは 1.0 ~ 2.5 の水素と一酸化炭素との混合ガスを原料として、反応温度約 200 ~ 400 °C、望ましくは 250 ~ 330 °C、反応圧力 0 ~ 50 atmG、望ましくは 0 ~ 15 atmG、触媒容量当り単位時間当りの供給ガス速度（空間速度、SV）約 100 ~ 5000 hr⁻¹、特に 300 ~ 2000 hr⁻¹ の条件で上記触媒を用いる流通式固定床反応装置により好ましく実施できる。反応は流動床、沸とう床、懸濁床などの反応形式により行なうこともできる。

本発明方法によると特異な触媒の使用により生成物（ほとんどが^{炭化水素}パラフィン類とオレフィン類よりなる脂肪族炭化水素類）分布がシユルツ

- フローリー則から著しくはずれて、 $C_4 \sim C_6$ 留分、 $C_4 \sim C_6$ 留分、あるいは C_4 留分など軽質成分の選択率が特異的に大きく、炭素数約 10 以上の高沸点留分の生成が著しく少ない生成物が得られるという効果がある。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例 1

含水塩化ルテニウム $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 0.1170 g を水 15 g に溶解しこれに無水タングステン酸 WO_3 45.9 g を加えて攪拌しながら蒸発乾固して塩化ルテニウムを酸化タングステン表面に担持させた。得られた粉末を電気炉中 450℃ で 3 時間焼成したのち打錠機で成形し、粗く粉砕して 8 ~ 14 メッシュの触媒 A を得た。触媒 A は 0.1 重量% のルテニウムを含み、Ru/W 原子比は 0.0027 であつた。

触媒 A 2 ml を固定床流通式マイクロリアクターに充填し、常圧下 350℃ で 2 時間水素気流中で還元前処理を行なつた後、水素と一酸化炭素とのモル比 (H_2/CO モル比) 1.0、反応温度 270

実施例 1 と同様にしてタングステン酸化物上にルテニウム 0.9 重量% を担持した、Ru/W 原子比 0.020 の触媒 C を調製した。実施例 2 とまったく同じ条件で水素と一酸化炭素との混合ガスを触媒 C 上に通じて反応を行なつた。結果を第 1 表に示す。第 1 表からわかるように実施例 1、2 に較べて比較例 1 では C_4 留分、 $C_4 \sim C_5$ 留分、 $C_4 \sim C_6$ 留分の選択性が大きく低下しており、また炭素数約 10 以上のような高沸点留分もかなりの量生成するなどほぼシュルツ-フローリー分布に近い生成物分布を示している。

実施例 3

ケイタングステン酸 12 g を水 30 ml に溶かし、これに γ -アルミナ 19.0 g を加えて蒸発乾固して γ -アルミナにタングステンを担持させた。この生成固体 15.5 g を含水塩化ルテニウム $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 0.3120 g を含有する水溶液に浸漬して蒸発乾固した。このものを電気炉で空气中 500℃ で 3 時間焼成して触媒 D を調製した。触媒 D は γ -アルミナにルテニウム 1.5 重

量%、反応圧力 10 atmG、原料ガス供給速度 (SV) 360 hr^{-1} で反応を行なつた。一酸化炭素 (CO) 転化率、および生成物 (ほとんどがパラフィン類とオレフィン類よりなる脂肪族炭化水素混合物) の各炭素数の炭化水素^{炭化水素}選択率^{分布}を第 1 表に示す。

第 1 表からわかるように、触媒 A による生成炭化水素中の C_4 留分あるいは $C_4 \sim C_5$ 留分、 $C_4 \sim C_6$ 留分選択率は非常に高く、また炭素数 8 以上の高沸点留分はほとんど生成していない。

実施例 2

実施例 1 と同様にしてタングステン酸化物上にルテニウム 0.5 重量% を担持した、Ru/W 原子比 0.011 の触媒 B を調製した。触媒 B を用い、原料ガス供給速度を 450 hr^{-1} とした以外実施例 1 とまったく同じ条件で水素と一酸化炭素との混合ガスを触媒 B 上に通じて反応を行なつた。結果を第 1 表に示す。この場合も実施例 1 と同様の優れた結果が得られた。

比較例 1

量% およびタングステン 42.1 重量% を担持したもので、Ru/W 原子比は 0.065 であつた。

触媒 D を用い実施例 1 と同様にして反応を行なつた。反応条件は水素対一酸化炭素モル比が 1.0、反応温度 270℃、反応圧力 11.5 atmG、ガス供給量 (SV) 450 hr^{-1} とした。結果を第 2 表に示す。第 2 表から C_4 留分、 $C_4 \sim C_5$ 留分、 $C_4 \sim C_6$ 留分の選択率が非常に高く、また高沸点成分の生成が少ないことがわかる。

比較例 2

実施例 3 と同様にして γ -アルミナ上にルテニウム 1.5 重量% とタングステン 14.0 重量% とを担持した触媒 E を調製した。触媒 E の Ru/W 原子比は 0.20 であつた。触媒 E を用い、反応圧力 9.9 atmG、ガス供給量 (SV) を 460 hr^{-1} とした以外は実施例 3 と全く同様にして反応を行なつた。結果を第 2 表に示す。第 2 表にみられるように実施例 3 に較べて比較例 2 では C_4 留分、 $C_4 \sim C_5$ 留分、 $C_4 \sim C_6$ 留分の選択率が大きく低下しており、また高沸点成分の生成が多い。

比較例 3

実施例 3 と同様にして γ -アルミナ上にルテニウムのみを 2.7 重量%担持した触媒 F を調製した。触媒 F を用い、反応圧力を 10.5 atmG、ガス供給量 (SV) を 910 hr^{-1} とした以外は実施例 3 と全く同様にして反応を行なつた。結果を第 2 表に示す。比較例 3 の結果は比較例 2 と類似している。

実施例 4

担体として γ -アルミナの代わりにクロミアを使用した以外実施例 3 と同様にしてクロミアにルテニウム 1.0 重量%およびタングステン 28.1 重量%を担持した触媒 G を調製した。触媒 G の Ru/W 原子比は 0.065 であつた。触媒 G を用い、反応圧力を 10.1 atmG、ガス供給量 (SV) を 360 hr^{-1} とした以外は実施例 3 と同様にして反応を行なつた。その結果を第 2 表に示す。第 2 表にみられるように C_4 留分、 $C_4 \sim C_5$ 留分、 $C_4 \sim C_6$ 留分の選択率が特異的に高く、また高沸点成分の生成も少ない。

比較例 4

実施例 4 と同様にしてクロミア上にルテニウムのみを 1.0 重量%担持した触媒 H を調製した。触媒 H を用い、反応圧力を 11.1 atmG、ガス供給量 (SV) を 360 hr^{-1} とした以外は実施例 3 と同様にして反応を行なつた。その結果を第 2 表に示す。比較例 4 の反応条件は実施例 4 の反応条件とほとんど同じであるが実施例 4 に比べて比較例 4 では C_4 留分、 $C_4 \sim C_5$ 留分、 $C_4 \sim C_6$ 留分の選択率が大きく低下しており、また高沸点成分の生成量も多い。

第 1 表

	CO 転化率 %	生成炭化水素分布 生成物選択率 wt %									
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀ 以上
実施例 1	13.1	29.1	9.9	7.4	34.1	12.3	5.4	0.8	0.5	0.3	0.2
実施例 2	23.2	30.3	15.4	5.5	31.0	12.3	3.9	0.7	0.5	0.2	0.2
比較例 1	49.4	24.1	7.3	16.1	16.8	13.7	8.8	6.6	3.6	1.6	1.4

第 2 表

	CO 転化率 %	生成炭化水素分布 生成物選択率 wt %									
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀ 以上
実施例 3	47.7	23.4	7.6	8.6	26.7	16.2	9.4	5.3	1.7	0.4	0.6
比較例 2	51.1	25.0	6.4	15.9	12.1	11.2	5.8	4.0	3.4	2.8	13.4
比較例 3	52.3	31.2	8.1	15.0	12.4	10.2	6.0	3.7	3.3	2.5	7.6
実施例 4	48.3	19.7	5.6	11.1	31.0	17.8	7.9	4.4	1.6	0.4	0.5
比較例 4	49.4	20.4	4.9	19.4	16.2	10.3	6.4	5.1	4.4	2.3	10.6