

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—48423

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 1/04  
// B 01 J 29/06

識別記号

庁内整理番号  
8217—4H  
7059—4G

④ 公開 昭和59年(1984)3月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤ 炭化水素の製造方法

22号三菱重工業株式会社広島研究所内

① 特 願 昭57—158018

② 発 明 者 小池田稔

② 出 願 昭57(1982)9月13日

横浜市戸塚区上郷町1625番43

② 発 明 者 今井哲也

② 発 明 者 鈴木隆史

広島市西区観音新町四丁目6番  
22号三菱重工業株式会社広島研究所内

横浜市港北区錦が丘31番15号

② 発 明 者 藤田浩

① 出 願 人 新燃料油開発技術研究組合

広島市西区観音新町四丁目6番

東京都千代田区内神田1丁目4番2号

④ 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

ルテニウムを担持したバナジウム酸化物と結晶性ゼオライトとの混合物からなる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、一酸化炭素と水素との混合ガス(以下、合成ガスという)から品質の優れたガソリン沸点範囲の炭化水素を高収率で得る方法に関し、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。

現在、エネルギーの中心を占めている石油をめぐる環境は非常に不安定であり、1980年代後半から1990年代にかけては石油不足からエネルギーの谷間が来ることが憂慮されている。このため石油の消費を節約をすすめるとともに、石炭、原子力、LNGなどの石油代替エネルギーで対応することが考えられている。こ

のため、わが国では、今後相対的に高い需要の伸びを示すと予想されているガソリン、灯油、軽油、A重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新技術の開発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方法が知られており、前者は未だ研究開発過程にあり、現状では製品品質が劣るとともに経済性も劣る。一方後者はすでに南アフリカSABOL社で石炭のガス化プロセスとフィッシャー・トロプシュプロセスを組合せたSABOL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、フィッシャー・トロブシュ法は、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、トリウム及びロジウム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

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ふ改善がなされた。

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を用いる 1 段法は、2 段法に比較し、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評価でき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。また特定のゼオライトにフィッシャートロブシュ活性を示す金属を担持した触媒を用いる一段法があり、この方法は合成ガスを触媒組成物中の金属成分でフィッシャートロブシュ反応を行わせ、メタンからワックスに至る幅広い炭化水素混合物を中間体として製造した後、次にワックスの分解に有効であることが知られている形状選択性ゼオライトすなわち ZSM-5 ゼオライト成分で、これら炭化水素をガソリン以下の炭化水素に転

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ッ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、またフィッ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幅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の細孔径を有するゼオライト触媒に接触させ、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

化することを意図したものである。この種の触媒としては特開昭 50-142502 号公報で示されるように、ZSM-5 ゼオライトに鉄又はルテニウムを含浸し調製したものがある。しかし、前者では転化率は比較的高いが、一酸化炭素は二酸化炭素に転化する割合が多いとともに生成する炭化水素はメタンが主で  $C_5^+$  ガソリン留分の収率は劣る。また後者の触媒は、前者より  $C_5^+$  ガソリン留分の収率は高いが、経時的に急速に活性は低下する実用上の欠点があり、加えて  $50 \text{ kg/cm}^2$  以上の高い反応圧力を必要とする。また、酸化雰囲気中で加熱することにより活性を失うため、触媒再生が困難である。

そこで本発明者らはこれらの欠点を解決するため、前記形状選択性を有するゼオライトと一酸化炭素を水素化する活性金属又は金属化合物との組合せについて鋭意実験検討を重ねた結果、ルテニウムを担持したバナジウム酸化物とゼオライトとを混合した触媒が、合成ガスから高オクタン価ガソリン留分を得るのに極めて有効な

ことを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、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高オクタン価ガソリン留分を高収率で得るための方法に関し、ルテニウムを担持したバナジウム酸化物とゼオライトとの混合触媒を用いることを特徴とするものである。

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。

ここで用いるゼオライトとは、結晶性アルミノシリケート又は結晶性アルミノシリケートの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置換され合成されたもの、また、アルミナを殆んど含有せず90%以上がシリカからなる物質も含む。これらの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。一般に転化反応に用いるゼオライトは、細孔径が約5Å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9Åのフォージヤサイト型のX又はYゼオライトとかモルデナイトのほか細孔径が5~9Åの中間的細孔を有し、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5Åのゼオライトでは生成する炭化水素は分子サイズが約5Å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9Å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。

ましく使用できる。

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、遷移金属イオン等で交換し酸性点を発現したものが好ましく、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。又、有機窒素陽イオンを含むものでは空気中で400~700°Cの範囲で加熱し、有機窒素陽イオン分解・焼成することにより容易に水素イオン型になり活性化される。

次に、ルテニウムを担持したバナジウム酸化物の調製法について説明する。

まず、バナジウム酸化物としては、

- (i) 市販の五酸化バナジウム粉末又はこれを選元処理したもの
- (ii) バナジウム化合物例えば塩化バナジウムを

細孔径が5~9Å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、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、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ゼオライトが含まれる。この種類ではゼオライト合成時にシリカ源、アルミナ源、アルカリ源のほか有機試薬としてテトラプロピルアンモニウム塩、有機アミン、アルコールアミン又はジグリコールアミン及びそれらの前駆物質の存在下で、水熱合成反応を行つて得られたゼオライトが好

含有する水溶液にアンモニア水等のアルカリを加えてゲル化したもの又はこれを焼成したもの、さらには還元処理したもの

- (iii) バナジウム化合物例えば硝酸バナジウムを含有する水溶液にアルミナ等の担体を浸漬し乾燥・焼成したもの、さらには還元処理したもの

などが使用できる。また、ここでいうバナジウム酸化物とは  $\text{V}_2\text{O}_5$  として表わした場合  $\frac{4}{1}$  として 1 から 2.5 の範囲のものをいう。

以上の方法で得られたバナジウム酸化物にルテニウムを担持する方法についてであるが、塩化ルテニウムやヘキサアンミンルテニウムトリクロライド等のルテニウム化合物を含有する水溶液又はアセトンなどの溶剤に溶かした非水溶液中に上記のバナジウム酸化物を浸漬し、含浸担持する通常の含浸技術が利用できる。

本発明でいうルテニウムを担持したバナジウム酸化物とゼオライトとの混合物からなる触媒組成物とは、上記のようにして得られたルテニ

ウムを担持したバナジウム酸化物の微粉末とゼオライト粉末とを物理的に混合するだけでよいが、シリカゾル、アルミナゾル及び天然粘土などのバインダーを添加しても良い。

触媒組成物中のルテニウムのバナジウム酸化物に対する担持量は重要であり、ルテニウムは金属として 0.1 ~ 20 重量% 好ましくは 0.5 ~ 10 重量% である。またルテニウムを担持したバナジウム酸化物とゼオライトとの合計に対するゼオライトの割合は、5 ~ 95 重量%、好ましくは 30 ~ 70 重量% である。

この場合、ゼオライトの割合が少ないと、オクタン価の高い、品質の優れたガソリン、或いは低級オレフィン、灯油等、他の所望する炭化水素を得ることが困難となる。

一方、ルテニウムを担持したバナジウム酸化物の割合が少ないと、合成ガスの炭化水素への転化率が低下する。

又、本発明の触媒はルテニウムとバナジウム酸化物及びゼオライトからなることを特徴とし

ているが、バナジウム酸化物のほか、鉄、コバルト、マンガン、ニッケルなどの遷移金属の酸化物を一種又は二種以上含有させてもよい。この場合、遷移金属の酸化物はバナジウム酸化物と物理的に混合するだけでも良いし、バナジウムのゲルを作る時に共存させておいても良い。本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、ターサンド又は石油蒸留からの残渣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。又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。更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又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 150 - 450 °C、好ましくは 200 ~ 400 °C の温度、5 ~ 200 Kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは 10 ~ 100 Kg/cm<sup>2</sup> の圧力及び触媒体積当り 1 時間、標準温度、圧力で約 100 - 10000 の合成ガス体積の GHSV (ガス基準空塔速度) で接触反応を行う。

また、本発明は固定床タイプだけでなく、流動床、液相スラリータイプのリアクターで行うことができる。

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 ]

高シリカゼオライトを次のようにして合成した。

コロイダルシリカ、アルミン酸ソーダ、苛性ソーダ及び水を 10 Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 80 SiO<sub>2</sub> · 1300 H<sub>2</sub>O 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、よく混合したのち、ステン

レス製3 Lオートクレーブに張込んだ。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ろ過し、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、シリカ対アルミナ比は6.3であつた。

また、X線回折分析によれば回折パターンはZSM-5ゼオライトに類似していた。

この高シリカゼオライトは、次に酸型ゼオライトとするため以下のイオン交換処理を行つた。

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、ろ過、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、水素イオンにそれぞれ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。以下、これをH型高シリカゼオライトという。

五酸化バナジウム(試薬特級)粉末を水素(窒素中40%)気流中600℃、GHSV 500 h<sup>-1</sup>で5時間還元処理し、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>にしたのち、これをルテニウム含有量が2重量%になる量の塩化ルテニウム水溶液に浸漬してその後100℃で3時間乾燥した。

このようにして得られたルテニウム担持バナジウム酸化物とH型高シリカゼオライトとを1:1の重量比で混合し、乳鉢ですりつぶし両者の均一混合組成物を調製した後、約2mm厚に圧縮成形し、10mesh程度に破砕し触媒1を得た。

10mlの触媒1を流通式マイクロリアクター(固定床)に充填し、転化反応に供する前に水素を用いて、常圧、GHSV 1000 h<sup>-1</sup>、温度350℃で1時間、さらに400℃で3時間予

め還元処理し、引続きH<sub>2</sub>/CO<sup>モル</sup>比2及び1の合成ガスを用いて、290℃の温度、4.0 kg/cm<sup>2</sup> Gの圧力、GHSV 500 h<sup>-1</sup>の条件で反応させ表1のような結果を得た。

表 1

H <sub>2</sub> /CO <sup>モル</sup> 比	CO 転化率 [%]	生成炭化水素の組成 [wt%]		
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> ガソリン
2	94	8	20	72
1	37	7	14	79

[ 実施例 2 ]

実施例1と同様の方法で、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>にルテニウムを0.1、6重量%担持したものをH型高シリカゼオライトと1:1の重量比で混合した触媒2、3、4を各々調製した。

また五酸化バナジウムを還元処理せずに、そのままルテニウムを2重量%担持したものをH型高シリカゼオライトと1:1の重量比で混合した触媒5を調製した。

さらに、実施例1で得られたルテニウム担持

(2重量%)バナジウム酸化物と高シリカゼオライトとを1:3又は3:1の重量比で混合した触媒6、7を各々調製した。

これらの触媒を流通式マイクロリアクターで実施例1と同じ方法条件により、合成ガスの転化反応(H<sub>2</sub>/CO<sup>モル</sup>比2)を行わせたとこ、表2のような結果が得られた。

表 2

触媒 No	Ru 担持量 [重量%]	CO 転化率 [%]	生成炭化水素の組成 [重量%]		
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> ガソリン
2	0	5	53	47	0
3	1	91	7	20	73
4	6	98	13	24	63
5	2	79	10	22	68
6	2	88	6	19	75
7	2	98	11	23	66

[ 比較例 ]

実施例1で得たH型高シリカゼオライトをルテニウム含有量が1重量%になる量の塩化ルテ

表 4

触媒 No.	CO 転化率 (%)	生成炭化水素組成 [重量 %]		
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> ~ C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> ガソリン
1	91	10	22	68
8	39	33	39	28

ニウム水溶液に浸漬した後、乾燥し触媒 8 を得た。これを実施例 1 と同じ方法、条件で合成ガスの転化反応 (H<sub>2</sub>/CO<sup>モル</sup>比 2) を行わせたところ、表 3 のような結果が得られた。

表 3

CO 転化率 [%]	生成炭化水素の組成 [重量 %]		
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> ~ C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> ガソリン
77	24	26	50

〔実施例 3〕

実施例 1 及び比較例において合成ガスの転化反応を行わせた。試験後の触媒 1 と触媒 8 をそれぞれ空気流中 550℃ で 5 時間加熱処理した。この触媒を再度実施例 1 と同じ方法で、水素還元し下記条件で合成ガスの転化反応を行わせたところ表 4 のような結果が得られた。

500cc のステンレス製オートクレーブに張込んだ。

上記混合物を約 500 rpm にて攪拌しながら 160℃ で 3 日間反応させた。冷却後固形分を濾過し洗浄水の pH が約 8 になるまで充分水洗し 110℃ で 12 時間乾燥し、550℃ で 3 時間焼成した。この生成物の結晶粒径は 1 μ 前後であり、有機化合物を除外した組成は脱水の形態で表わして 0.4Na<sub>2</sub>O · La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 80SiO<sub>2</sub> (以下結晶性シリケートと略称する) であつた。

この結晶性シリケートは次に酸型とするため以下のイオン交換処理を行つた。

結晶性シリケート 50g を 1N の塩酸溶液 500cc とともに 80℃ で 1 週間処理し結晶性シリケート中のナトリウムイオンの大部分を水素イオンに交換した。これを一旦濾過、水洗し、130℃ で 3 時間乾燥後 500℃ で 3 時間焼成して、H 型の結晶性シリケートを得た。

この H 型結晶性シリケート又は Y 型ゼオライト (ユニオンカーバイド社製の BK-41 と呼

このことから、ルテニウムを担持したバナジウム酸化物とゼオライトとの混合触媒は酸化雰囲気中で加熱処理しても性能劣化の少ない触媒であることが伺える。

〔実施例 4〕

この例は別のゼオライトを用いた場合の実施例である。まず結晶性シリケートを次の方法で合成した。

水ガラス、塩化ランタン、水を 36Na<sub>2</sub>O · La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 80SiO<sub>2</sub> · 1600H<sub>2</sub>O のモル比になるように調合し、これに塩酸を適量添加し、上記混合物の pH が 9 前後になるようにした後、有機化合物としてプロピルアミン、臭化プロピルを La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル類の 20 倍加え、よく混合し、

ばれる NH<sub>4</sub>-Y 型ゼオライトを 300℃ で焼成したもの) と実施例 1 で作つたルテニウム担持バナジウム酸化物とを 1 : 1 の重量比で混合した触媒 9, 10 を各々調製した。

これらの触媒 9, 10 を実施例 1 と同じ方法、条件で合成ガスの転化反応 (H<sub>2</sub>/CO<sup>モル</sup>比 2) を行わせたところ、表 5 のような結果が得られた。

表 5

触媒 No.	CO 転化率 [%]	生成炭化水素の組成 [重量 %]		
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> ~ C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> ガソリン
9	96	3	20	77
10	94	11	25	64

以上実施例で示したごとく本発明におけるルテニウムを担持したバナジウム酸化物とゼオライトとの混合触媒を用いることにより、合成ガスからそのままガソリンとして利用できる炭化水素が高選択率で得られる。

復代理人 内 田 明

復代理人 萩 原 亮 一