

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭59—48424

③ Int. Cl.³
C 07 C 1/06
B 01 J 23/34
23/46
C 07 C 9/00

識別記号 庁内整理番号
8217—4H
7624—4G
7624—4G
8217—4H

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 3 頁)

⑤ 炭化水素の製法

22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑥ 特 願 昭57—158017
⑦ 出 願 昭57(1982)9月13日
⑧ 発 明 者 今井哲也
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
⑨ 発 明 者 藤田浩
広島市西区観音新町四丁目6番

⑩ 発 明 者 小池田稔
横浜市戸塚区上郷町1625番43
⑪ 発 明 者 鈴木隆史
横浜市港北区錦が丘31番15号
⑫ 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
⑬ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 炭化水素の製法

2. 特許請求の範囲

マンガン酸化物を含有する担体にルテニウムを担持した触媒の存在下で、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、炭素数2以上の炭化水素を高収率で得る方法に関し、特に該方法に適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SASOL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・トロプシュ法は、鉄、

コバルト、ニッケル、ルテニ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ない。

上記の各種金属を用いたフィッシャー・トロプシュ触媒のうち、実用運転に使用されているのは鉄系の触媒であるが、これは炭酸ガスの副生が多く、またカーボン析出が多く劣化しやすいという欠点がある。

また、炭酸ガスの副生が少ない触媒としてルテニウム系の触媒が知られているが、従来のアルミナ担体にルテニウムを担持した触媒では、比較的低圧では殆んどメタンが主成分であり、液状の炭化水素があまり得られないという欠点がある。

そこで本発明者らは、これらの欠点を解決す

- (iii) マンガン化合物、例えば硝酸マンガンを含む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
- (iv) 上記(i)、(ii)、(iii)においてマンガン酸化物又はマンガン化合物以外に、周期律表I、II、III、IV、V族、VI a、VII a、VIII族の化合物を共存させたもの

次に、上記のマンガン酸化物を含む担体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む水溶液又はアセトン等の溶剤に溶かした非水溶液中に上記のマンガン酸化物を含む担体を浸漬し、含浸担持する通常の場合と同様の技術が利用できる。

触媒組成中のルテニウムのマンガン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。

この場合、触媒を成形する際に、シリカ^{シリカ}を添加する。

るため、一酸化炭素を水素化する活性金属と金属化合物との組み合わせについて鋭意実験検討を重ねた結果、マンガン酸化物を含む担体にルテニウムを担持した触媒が、合成ガスから炭素数2以上の炭化水素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った。

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炭素数2以上特に炭素数5から20までの炭化水素を高収率で得るための方法に関し、マンガン酸化物を含む担体にルテニウムを担持した触媒を用いることを特徴とするものである。

本発明でいうマンガン酸化物を含む担体とは、次のものをさす。

- (i) 市販のマンガン酸化物の粉末又はこれを還元あるいは焼成処理したもの
- (ii) マンガン化合物、例えば硝酸マンガンを含む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、又は焼成したもの、さらには還元処理したもの

これらのシリカ^{シリカ}、アルミナ^{アルミナ}、及び天然粘土^{天然粘土}などを添加することは、触媒の性能を損なわないかぎりの量であればさしつかえない。

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、タール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℃、好ましくは200～400℃の温度、5～200 kg/cm²、好ましくは10～100 kg/cm²の圧力及

び触媒体積当り1時間標準温度、圧力で約100-10,000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]

硝酸マンガンを含む水溶液のpHが9.0になるまでアンモニア水を加えて水酸化マンガンのゲルを作つた後、これをろ過洗浄し、130℃で3時間乾燥続いて500℃で3時間焼成してマンガン酸化物の微粉末を得た。

このマンガン酸化物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た後、130℃で3時間乾燥して触媒1を得た。

同様の方法でルテニウム担持量が6、1、0

ナゾルとを混合した後焼成し、 $MnO_2 : Al_2O_3 = 1 : 1$ (重量比)の混合物を得た。

この混合物にルテニウム含有量が1重量%になる量の塩化ルテニウム水溶液に浸漬した後、130℃で3時間乾燥して触媒5を得た。

実施例1で得たマンガン酸化物の微粉末と酸化マグネシウムの微粉末とを1対1の重量比で混合し、乳鉢ですりつぶして両者の均一混合組成物を得た。

この混合物にルテニウム含有量が1重量%になる量の塩化ルテニウム水溶液に浸漬した後、130℃で3時間乾燥して触媒6を得た。

また、比較例として、アルミナ担体にルテニウム含有量が1重量%になる量の塩化ルテニウム水溶液に浸漬した後、130℃で乾燥して比較触媒を得た。

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を行かせたところ、表2のような結果が得られた。

重量%になるように触媒2、3、4を各々調製した。

これらの触媒1、2、3、4をそれぞれ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⁻¹、温度350℃で1時間、さらに400℃で3時間予め還元処理し、引き続きH₂/CO^{Et}比2の合成ガスを用いて、290℃の温度、40 kg/cm² Gの圧力、GHSV 500 h⁻¹の条件で反応させ表1のような結果を得た。

表 1

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 ₁	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₂₀
1	2	81	26	24	50
2	6	92	31	22	47
3	1	79	23	25	52
4	0	5	54	46	0

[実施例2]

市販の酸化マンガン(MnO₂)粉末とアルミ

表 2

触媒 No	CO転化率 [%]	生成炭化水素の組成[重量%]		
		C ₁	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₂₀
5	84	31	25	44
6	86	24	21	55
比較触媒	91	98	2	0

以上実施例で示したごとく、本発明におけるマンガン酸化物を含む担体にルテニウムを担持した触媒を用いることにより、合成ガスからC₂以上の炭化水素が高収率で得られる。

復代理人 内 田 明

復代理人 萩 原 亮 一