

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—102441

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 B 01 J 23/78 6674—4G
 27/22 7059—4G
 // C 07 C 1/04 8217—4H
 11/02 8217—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月13日
 発明の数 1
 審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 合成ガスからの不飽和低级炭化水素合成用触媒の調製方法

① 特 願 昭57—212189
 ② 出 願 昭57(1982)12月3日
 ⑦ 発 明 者 下村欣也
 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目
 1番地化学技術研究所内
 ⑦ 発 明 者 小川清
 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目
 1番地化学技術研究所内
 ⑦ 発 明 者 岡部清美
 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目

1番地化学技術研究所内
 ⑦ 発 明 者 荒木道郎
 呉市広町15000番地中国工業技術試験所内
 ⑦ 発 明 者 斎藤健二
 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目
 1番地化学技術研究所内
 ⑦ 発 明 者 柳沢浩
 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目
 1番地化学技術研究所内
 ① 出 願 人 工業技術院長
 ④ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

明 細 書

1. 発明の名称
 合成ガスからの不飽和低级炭化水素合成用触媒の調製方法

2. 特許請求の範囲
 アルカリ土類金属の酸化物、過酸化物及び炭酸塩の中から選ばれる少なくとも1種の微粉末をあらかじめ加熱下で真空排気処理した後、鉄カルボニル錯体の有機溶媒溶液に懸濁させ、かくはんしながら有機溶媒を蒸発させることによつて乾燥状態の触媒粉体を得ると共に、この触媒粉体を不活性ガス雰囲気中で成形することを特徴とする合成ガスからの不飽和低级炭化水素合成用触媒の調製方法。

3. 発明の詳細な説明
 本発明は、一酸化炭素と水素からなる合成ガスを原料とする不飽和低级炭化水素合成用触媒に関するものである。

従来、この反応の高選択性触媒として遷移金属

とくに鉄を触媒活性成分の主体とする担持ないし複合触媒が有効であることが知られ、さらにこの鉄成分の酸化物担体上における分散度(表面上で反応に参与する鉄量の全鉄量に対する割合)が高いほど不飽和低级炭化水素生成の選択性が高い知見が得られている。(たとえば A. Brenner, J. C. S. Chem. Comm. 1979 251; F. Huguesら, J. C. S. Chem. Comm. 1980 68, 154, 719)。この高分散状態を実現するために、鉄カルボニル錯体 $Fe(CO)_5$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Fe_3(CO)_{12}$ を出発原料とし、その有機溶媒溶液にけい素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ランタン等の酸化物担体粒子を浸漬し、溶媒を蒸発させる方法あるいは固体鉄カルボニルと酸化物担体微粒子の乾式混合法等が試みられ、これらの方法によつて調製した鉄担持触媒は、比較的高い不飽和低级炭化水素とくにエチレンとプロピレンの選択性を与える。この調製方法によると、既存常用法において金属酸化物担体粒子を鉄の硝酸塩や塩化物等の水溶液に浸漬した後、乾燥および高温焼成することにより分解させ

酸化物を形成させる過程を除くことができるため、高温酸化雰囲気および還元処理における担持金属成分の凝集、結晶成長等による鉄粒子径の増大、分散担持状態の劣化を抑制することができる。

しかしながら、鉄カルボニルの有機溶媒溶液を用いる浸漬法においても、鉄カルボニルの有機溶媒に対する溶解度が小さいことおよび酸化物担体の一般に非常に小さい比表面積などにより、担体の選択および担持量と担持状態が制限されるため、一酸化炭素転化率が非常に低く3~6%以下に止まっている。

本発明者らは、前記した従来の触媒に比較して、高められた一酸化炭素転化率を与える触媒の開発研究を行った結果、比較的少量の鉄成分担持状態において高い一酸化炭素転化率および不飽和低級炭化水素選択率を与える触媒の調製方法を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、アルカリ土類金属の酸化物、過酸化物及び炭酸塩の中から選ばれる少なくとも1種の微粉末をあらかじめ加熱下で真

しくは44 μm 以下で用いられるが、微粉末である程好ましい。

本発明においては、前記触媒担体はあらかじめ加熱下で真空排気処理する。この場合の加熱温度は400~700 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは500~600 $^{\circ}\text{C}$ であり、排気下でこの温度に約15時間保持する。真空排気処理はできるだけ真空度の高い方が好ましいが、通常その真空度は 10^{-3} mmHg以下である。この真空排気処理により、触媒担体中に含まれる水分その他の吸着ガス(例えば二酸化炭素)等が除去される。

前記のように真空排気処理された触媒担体(水分量0.01重量%以下)を、あらかじめ脱水した有機溶媒を用いる鉄カルボニル錯体の溶液中に懸濁させると共に、十分にかくはんしながら、有機溶媒を蒸発させる。この場合、有機溶媒としては、鉄カルボニル錯体に良好な溶解性を示し、適当な沸点をもつものであればよく、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。有機溶媒の蒸発は、常法により減圧下に

排気処理した後、鉄カルボニル錯体の有機溶媒溶液に懸濁させ、十分にかくはんしながら有機溶媒を蒸発させることによつて乾燥状態の触媒粉体を得ると共に、この触媒粉体を不活性ガス雰囲気中で成形することを特徴とする合成ガスからの不飽和低級炭化水素合成用触媒の調製方法が提供される。

本発明における触媒活性成分の原料としての鉄カルボニルは、従来のものが一般的に用いられ、単核、二核または三核錯体のほか、 $(\text{Fe}(\text{CO})_4)^{2-}$ 、 $(\text{HF}e(\text{CO})_4)^-$ 、 $(\text{Fe}_2(\text{CO})_8)^{2-}$ 、 $(\text{HF}e_2(\text{CO})_8)^-$ 、 $(\text{Fe}_3(\text{CO})_{11})^{2-}$ 、 $(\text{HF}e_3(\text{CO})_{11})^-$ 等のアニオン性鉄カルボニル種を生成するような種々の錯体を用いられる。

本発明においては、触媒担体としてアルカリ土類金属の酸化物、過酸化物または炭酸塩を用いるが、この場合のアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムを挙げることができる。本発明においては、この触媒担体は微粉末、通常、粒子径74 μm 以下、

して気化熱による冷却を防止する程度に加熱しながら行うことができる。鉄カルボニル錯体溶液中の鉄カルボニル錯体濃度は、通常0.2~2.0重量%程度である。

前記のようにして鉄カルボニル錯体の有機溶媒溶液中に触媒担体を懸濁させる場合、鉄カルボニル錯体と触媒担体との割合は、触媒担体に対し鉄原子として0.05~10重量%、好ましくは0.1~6重量%である。

前記の有機溶媒の蒸発除去により、乾燥状態の微粉末が得られるが、このものは、以下の処理においては、鉄成分の自然酸化及び分散状態の変化を避けるために不活性ガス雰囲気中において取扱われる。

乾燥状態の微粉末は、触媒担体と鉄カルボニルの相互作用による鉄カルボニルクラスターが担持された触媒構造を持つ。この場合、鉄カルボニルクラスターとは、鉄カルボニルの分子またはそのカルボニル基の1個以上が脱離した分子イオンが複数個担体表面に結合した集合体を意味し、後述

る反応前処理によつて活性鉄成分の高分散金属微粒子を形成するものである。

このようにして得られた微粉末状触媒の粒子径は出発触媒担体微粉末の粒子径に相当し、組成は触媒担体に対し鉄原子として0.05~10重量%、好ましくは0.1~6重量%である。

本発明においては、前記微粉末状触媒を窒素雰囲気中で常法により成形する。この場合の成形触媒の形状は、球状、ペレット状、板状等任意であり、またその寸法も反応器の条件に応じて適当に決められ、通常0.7~1.7mm×5~10mm程度である。その見掛け容比重は1~3、比表面積100m²/g以下などの性状を有する。このように得られた触媒は、不活性ガス雰囲気中に好ましく保存される。

本発明の成形触媒は、合成ガスから不飽和低級炭化水素（例えばエチレン、プロピレン等）を合成する反応の触媒として用いられるが、この場合その合成反応に先立ち、純水素または合成ガス流通下において加熱処理することにより活性化され

る。このようにして得られた触媒は、不活性ガス雰囲気中に好ましく保存される。

反応条件は、CO/H₂=1/1、反応圧力10kg/cm²、空間速度1000h⁻¹、反応温度250~350℃である。得られた反応結果を表-1に示す。

表 - 1

反応温度(℃)	250	300	350
CO転化率(%)	8.3	70.3	91.5
有効転化率(%) [*]	6.6	42.8	54.1
生成物選択率(%) ^{**}			
エチレン(C ₂ ^H ₄)	4.2	4.5	7.7
プロペン(C ₃ ^H ₆)	3.7	5.2	9.7
ブテン(C ₄ ^H ₈)	2.0	5.2	8.5
ペンテン(C ₅ ^H ₁₀)	1.7	4.2	6.6
メタン	3.9	5.8	15.6

この活性化における加熱処理温度は150~300℃好ましくは180~230℃であり、この加熱処理により、鉄カルボニルクラスターは熱分解され、金属あるいは炭化物状態の担持鉄微粒子に変換される。

本発明の触媒を用いて合成ガスから不飽和低級炭化水素を合成する場合、その反応条件としては、通常の条件が採用され、例えば反応温度200~400℃、好ましくは250~350℃、反応圧力は5~100kg/cm²、好ましくは10~50kg/cm²、CO/H₂モル比は1/5~1/0.5、好ましくは1/3~1/1の条件が採用される。

次に本発明の詳細を実施例により説明する。

実施例1.

ガラス製容器中で500℃において一夜真空排気した酸化ストロンチウム微粉末100gに脱水したテトラヒドロフラン約200mlを加え、十分かくはんして懸濁させた。この懸濁液に鉄ドデカルボニル(3.2g/テトラヒドロフラン600ml)溶液を加えた後、約50℃に加温しながら減圧すること

炭素数	0.4	1.4	3.0
ペンタン	0.7	0.9	1.7
C ₂ ^H ₄ +C ₃ ^H ₆ +C ₄ ^H ₈ +C ₅ ^H ₁₀	11.6	19.1	32.5

* CO₂への転化率を控除したCO転化率

** CO₂に転化した分を除く炭素転化量に対する各生成物の生成量(%)

実施例2.

実施例1と同様に処理した酸化ストロンチウム微粉末103gに鉄ドデカルボニル(9.8g/テトラヒドロフラン900ml)溶液を加え、懸濁液を強くかくはんしながら溶媒を減圧下で蒸発させ、乾燥した状態の触媒粉体を調製した。鉄担持量は酸化担体に対し3重量%である。実施例1と同様の前処理および反応条件における反応結果を表-2に示す。

表 - 2

反応温度(℃)	250	300	350
CO転化率(%)	9.9	87.8	50.5
有効転化率(%)	8.2	50.9	29.4
生成物選択率(%)			

エチレン (C ₂ ^{''})	4.7	3.7	7.8
プロペン (C ₃ ^{''})	4.6	9.1	9.3
ブテン (C ₄ ^{''})	4.0	7.9	8.5
ペンテン (C ₅ ^{''})	1.5	6.6	5.6
メタン	4.5	9.0	19.4
エタン	0.6	3.9	2.8
プロパン	—	1.3	0.1
ブタン	—	1.3	0.9
ペンタン	6.6	2.8	1.4
C ₂ ^{''} +C ₃ ^{''} +C ₄ ^{''} +C ₅ ^{''}	14.8	27.3	31.2

実施例 3.

実施例 1 と同様に処理した酸化バリウム微粉末 185 g に鉄ドデカルボニル (5.8 g/テトラヒドロフラン 600 ml) 溶液を加え、懸濁溶液を強くかくはんしながら溶媒を減圧下で蒸発させ、乾燥した状態の触媒粉体を調製した。鉄担持量は酸化物担体に対し 1 重量% である。実施例 1 と同様の前処理および反応条件における反応結果を表-3 に示す。

表 - 3

反応温度 (°C)	300	350
CO 転化率 (%)	24.8	44.4
有効転化率 (%)	18.0	25.5
生成物選択率 (%)		
エチレン (C ₂ ^{''})	5.9	7.9
プロペン (C ₃ ^{''})	7.7	10.6
ブテン (C ₄ ^{''})	5.9	7.8
ペンテン (C ₅ ^{''})	3.5	4.6
メタン	14.3	24.7
エタン	3.0	5.4
プロパン	0.5	0.3
ブタン	1.0	1.1
ペンタン	1.6	1.7
C ₂ ^{''} +C ₃ ^{''} +C ₄ ^{''} +C ₅ ^{''}	23.0	30.9

実施例 4.

実施例 1 と同様に処理した過酸化ストロンチウム微粉末 61 g に鉄ドデカルボニル (1.6 g/テトラヒドロフラン 500 ml) 溶液を加え、懸濁溶液を強くかくはんしながら溶媒を減圧下で蒸発させ、

乾燥した状態の触媒粉体を調製した。鉄担持量は過酸化物担体に対し 0.87 重量% である。実施例 1 と同様の前処理および反応条件における反応結果を表-4 に示す。

表 - 4

反応温度 (°C)	300	350
CO 転化率 (%)	34.8	26.0
有効転化率 (%)	22.0	15.0
生成物選択率 (%)		
エチレン (C ₂ ^{''})	5.5	13.4
プロペン (C ₃ ^{''})	10.2	12.9
ブテン (C ₄ ^{''})	8.8	8.2
ペンテン (C ₅ ^{''})	4.4	2.9
メタン	14.2	31.5
エタン	5.9	7.1
プロパン	0.4	—
ブタン	1.6	0.1
ペンタン	2.5	0.8
C ₂ ^{''} +C ₃ ^{''} +C ₄ ^{''} +C ₅ ^{''}	28.9	37.4

例 5.

実施例 1 と同様に処理した炭酸ストロンチウム微粉末 78 g に鉄ドデカルボニル (1.65 g/テトラヒドロフラン 500 ml) 溶液を加え、懸濁溶液を強くかくはんしながら溶媒を減圧下で蒸発させ、乾燥した状態の触媒粉体を調製した。鉄担持量は炭酸塩担体に対し 0.71 重量% である。実施例 1 と同様の前処理および反応条件における反応結果を表-5 に示す。

表 - 5

反応温度 (°C)	250	300	350
CO 転化率 (%)	12.7	33.4	31.6
有効転化率 (%)	11.3	24.2	19.5
生成物選択率 (%)			
エチレン (C ₂ ^{''})	1.8	2.9	8.7
プロペン (C ₃ ^{''})	4.2	10.1	12.0
ブテン (C ₄ ^{''})	3.3	7.3	3.6
ペンテン (C ₅ ^{''})	3.3	4.9	2.3
メタン	6.8	15.5	33.8
エタン	1.2	5.2	7.6

プロパン	—	1.6	0.4
ブタン	1.0	1.8	1.0
ペンタン	0.8	3.8	1.3
$C_2'' + C_3'' + C_4'' + C_5''$	12.6	25.2	26.6

実施例 6

実施例 1 と同様にして処理した炭酸カルシウム微粉末 52 g に鉄ドデカルボニル (0.9 g / テトラヒドロフラン 300 ml) 溶液を加え、強くかくはんしながら溶媒を減圧下で蒸発させ、乾燥した状態の触媒粉体を調製した。鉄担持量は炭酸塩担体に対し 0.57 重量% である。実施例 1 と同様の前処理および反応条件における反応結果を表-6 に示す。

表 - 6

反応温度 (°C)	300	350
CO 転化率 (%)	18.3	28.5
有効転化率 (%)	13.7	21.2
生成物選択率 (%)		
エチレン (C_2'')	4.8	11.8
プロペン (C_3'')	10.8	13.4
ブテン (C_4'')	7.6	6.7

ペンテン (C_5'')	5.8	3.5
メタン	18.3	31.6
エタン	6.3	6.9
プロパン	0.9	0.3
ブタン	2.3	1.0
ペンタン	4.0	1.1
$C_2'' + C_3'' + C_4'' + C_5''$	29.0	35.3

指定代理人 化学技術研究所長 加藤

