

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—174519

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 33/28
B 01 J 29/04
C 07 C 1/04
11/02

識別記号

庁内整理番号
Z 7417—4G
7059—4G
8217—4H
8217—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月3日

発明の数 2
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ 結晶性鉄シリケート及びそれを活性成分として含む触媒

⑯ 発明者 岡戸秀夫

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

⑰ 特 願 昭58—50023

⑯ 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

⑱ 出 願 昭58(1983)3月25日

⑲ 発明者 佐野庸治

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

⑯ 発明者 高谷晴生

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

⑲ 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

⑰ 出 願 人 工業技術院長

⑱ 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

結晶性鉄シリケート及びそれを活性成分として含む触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 鉄供給源として、Fe(II)化合物とFe(III)化合物の混合物を用いて水熱合成反応により形成されたことを特徴とする結晶性鉄シリケート。

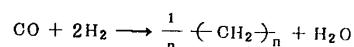
(2) 鉄供給源として、Fe(II)化合物とFe(III)化合物の混合物を用いて水熱合成反応により形成された結晶性鉄シリケートを活性成分として含有することを特徴とする一酸化炭素と水素との混合ガスから炭化水素を合成するための触媒。

(3) 該結晶性鉄シリケートが焼成体である特許請求の範囲第2項の触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な結晶性鉄シリケート及びそれを活性成分として含む、一酸化炭素と水素の混合ガスから炭化水素を合成するための触媒に関するものである。

従来、触媒の存在下に一酸化炭素と水素とを反応させることにより炭化水素を製造する方法は、フィッシャー・トロプシュ合成として知られており、次式に示すように、COとH₂からC—C結合を形成して行く触媒反応である。



このフィッシャー・トロプシュ合成においては、COが水素化を受けながら重縮合して行くわけであるから、触媒の種類や反応条件により、前記式のnの値、即ち、生成物のC—C重合度がさまざまに変るし、生成物の種類もオレフィンやパラフィンの他、水素化脱水の不完全な生成物であるアルデヒドやケトン等がある。

フィッシャー・トロプシュ合成においては、一般に鉄系触媒が採用され、微量のアルカリ金属塩を添加したものは、C—C重合度の著しく増大した生成物を与えるが、生成物の炭素数分布の制御が著しく困難であるという欠点を有し、この欠点の改良がフィッシャー・トロプシュ合成における最大の技術課題となつている。

一方、触媒に用いる種々の固体無機化合物のうち、多孔体物質では、その細孔内壁の面積が外表面の数十倍から数百倍あるため、触媒の活性点のほとんどは細孔内部にあると考えられる。そこで、触媒の細孔の大きさが適当であれば、大きすぎて細孔内に入れられない分子と入れる分子の両方が存在し、入れない分子は入れる分子に比べて反応する機会は非常に少なくなる。生成物についても狭い細孔内ではその細孔以上の大きさの分子は生成されない。このように細孔の構造と分子の形状という関係が触媒の選択性を決めており、ゼオライトもこうした触媒の一つである。ゼオライトは、一般に結晶性アルミノケイ酸塩であり、 (SiO_2) と (Al_2O_3) とが3次元的に組み合わされた多孔性結晶であり、細孔の入口は結晶物質であるため、どれも等しい大きさになつており分子形状選択性触媒として好適である。

このような観点から、フィツシャー・トロプシュ合成触媒とゼオライトとを組み合わせることがいくつかなされている。[P. D. Caesar, J. A. Brennan,

W. E. Garwood, J. Catal., 56, 274 (1979); V. U. S. Rao, R. J. Gormley, Hydrocarbon Proceeding, Nov. 139 (1980); E. P. 20140, 20141; U. S. P. 4298695, 4269784]

しかしながら、従来提案されたフィツシャー・トロプシュ合成触媒とゼオライトの組合せは、両者を単に混合したり、ゼオライトにフィツシャー・トロプシュ触媒活性成分を単に含浸担持させた程度であり、生成物の炭素数分布制御の点では未だ満足すべき結果を与えていない。また、最近においては、Fe, Ni, Ru, Rhなどの結晶性金属シリケートが合成され、フィツシャー・トロプシュ反応用触媒としての使用が試みられているが(E. P. 0050525 Al; 特開昭57-183316; 特開昭57-183317; 特開昭57-183320)、この場合、生成物の炭素数分布制御に対し幾分の改良が見られるものの、触媒活性が極めて低いという問題がある。

本発明者らは、従来技術に見られる前記問題を解決し、生成物の炭素数分布制御を可能にさせると共に、活性の高い触媒を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、鉄供給源として、Fe(II)化合物と

Fe(III)化合物との混合物を用いて水熱合成された結晶性鉄シリケートがその目的に適合することを見出し、本発明を完成するに到つた。

本発明の結晶性鉄シリケートは、従来公知の水熱合成法に従つて結晶性鉄シリケートを合成するに際し、鉄供給源として、Fe(II)化合物とFe(III)化合物との混合物を用いて形成されたものである。前記したように、結晶性鉄シリケート自体は公知であるが、本発明によるような、鉄供給源として、Fe(II)化合物とFe(III)化合物との混合物を用いて形成された結晶性鉄シリケートは知られていない。本発明の結晶性鉄シリケートは、2価の鉄化合物[Fe(II)化合物]と3価の鉄化合物[Fe(III)化合物]との混合物を鉄供給源として用いて形成されたものであるが、この場合、2価の鉄Fe(II)の配位数は主に6であることから、この鉄(II)成分は結晶性鉄シリケートの骨格構造に組込れず、ゼオライトの細孔内に、骨格構造から遊離した形で存在し、そして、このような遊離した鉄(II)成分の存在により、触媒活性の高められた結晶性鉄シリケート

を与えるものと考えられる。一方、従来の結晶性鉄シリケートは、このような遊離鉄成分をゼオライト細孔中に存在させるような工夫はなされておらず、そのために低い触媒活性しか示さないものと考えられる。

本発明による結晶性鉄シリケートは、n-ヘキサンを最もよく吸着し、またメチル基を1個有する3-メチルペンタンも吸着するが、メチル基を2個有する2,2-ジメチルブタンはほとんど吸着しないという特異な形状選択性を示す。

次に本発明の結晶性鉄シリケートの製造についてさらに詳しく述べる。

本発明の結晶性鉄シリケートは、従来公知の方法に従つて、シリカ源、鉄源及びアルカリ金属イオン源からなる水性混合物を水熱合成反応させることによつて製造される。この場合、反応助剤として、例えば、各種のテトラアルキルアンモニウム化合物等の慣用の有機化合物を用いることができる。シリカ源としては、水ガラス、シリカゲル、シリカゾル又はシリカが使用され、殊にシリカゾ

ルが好適である。鉄源としては、本発明の場合、 $Fe(II)$ 化合物と $Fe(III)$ 化合物の両者が併用されるが、 $Fe(II)$ 化合物としては、硫酸第1鉄、塩化第1鉄等が用いられ、 $Fe(III)$ 化合物としては、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄、塩化第2鉄等が用いられる。アルカリ金属イオン源としては、例えば、水ガラス中の酸化ナトリウム、アルミン酸ソーダ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。また、反応助剤としては、従来公知の各種の有機化合物、例えば、テトラホスホニウム化合物、テトラアルキル化合物、エチレンジアミン、コリン等も使用可能であるが、好ましくはテトラアルキルアンモニウム化合物、殊に、水酸化物、ハロゲン化物が好ましいが、中でも、臭化テトラアルキルアンモニウムが特に好ましい。この場合のアルキル基の炭素数は、1～6個、好ましくは1～4個である。

本発明においては、鉄源としては、 $Fe(II)$ 化合物と $Fe(III)$ 化合物の両者が用いられるが、この場合、 $Fe(II)$ 化合物と $Fe(III)$ 化合物の割合 $Fe(II)/$

$Fe(III)$ は、モル比で、0.01～1.0、好ましくは0.1～5の範囲である。

本発明の結晶性鉄シリケートを製造する場合、その原料反応混合物としては、一般的には、次の組成を有するものを使用するのが好ましい。

$$\begin{aligned} Si / Fe & \quad (\text{モル比}) : 2 \text{ 以上} \\ Fe(II) / Fe(III) & \quad (\text{モル比}) : 0.1 \sim 5 \\ H_2O / SiO_2 & \quad (\text{モル比}) : 3.0 \sim 7.0 \\ R_4N^+ / SiO_2 & \quad (\text{モル比}) : 0.08 \sim 0.16 \\ OH^- / SiO_2 & \quad (\text{モル比}) : 0.07 \sim 0.3 \end{aligned}$$

ここで OH^- は混合物中の水酸イオン量を示し、この値の調整にはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物等を用いる。 R_4N^+ はテトラアルキルアンモニウムイオン量を示す。

このような成分組成の水性ゲル混合物を通常の結晶性鉄シリケートが生成する温度、圧力、時間の条件下に保持して水熱合成させる。この場合、反応温度は90～200℃、好ましくは95～170℃であり、反応混合物を常圧下で還流を行ないながら、又は密閉容器内での自己圧力下のもとに、

5～200時間加熱攪拌することによつて水熱合成を行い、結晶性鉄シリケートを得ることができる。反応生成物は過剰や遠心分離により処理し、固形物を水溶液から分離する。得られた固形物はさらに水洗処理を施すことによつて、余剰のイオン性物質を除去し、次いで乾燥することにより、反応助剤として用いた有機化合物を含む結晶性鉄シリケートを得ることができる。このものを空气中で300～900℃、好ましくは400～700℃の温度で1～100時間焼成することによつて、有機化合物を含まない結晶性鉄シリケートを得ることができる。

本発明の結晶性鉄シリケートは、通常、反応助剤として用いた有機化合物の除去された形で触媒として用いられるが、この場合、結晶性鉄シリケートは、カチオンとして含まれているアルカリ金属イオンを他のカチオンに交換して用いることもできる。本発明の結晶性鉄シリケートは、一酸化炭素と水素との混合ガスを原料とする炭化水素の合成用触媒、即ち、フィッシャー・トロプシュ合

成用触媒として利用される。この場合のフィッシャー・トロプシュ合成反応条件としては、従来公知の条件が採用され、例えば、反応温度としては200～500℃、好ましくは300～450℃が採用され、また反応圧力としては5～100気圧、好ましくは10～50気圧が採用される。原料混合ガス中の H_2/CO モル比は0.2～3、好ましくは0.5～1である。

本発明の結晶性鉄シリケートは、フィッシャー・トロプシュ合成反応用触媒として有利に利用される他、ゼオライトを触媒とする他の種々の反応、例えば、メタノールやジメチルエーテルから炭化水素を合成する場合の反応の他、炭化水素の分解反応、オレフィンの重合反応、有機化合物の水素化反応、芳香族のアルキル化反応等における触媒としても利用可能である。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1～4

コロイダルシリカ(触媒化成社製、Cataloid SI-

第 1 表

30)、硝酸第2鉄・9水塩、硫酸第1鉄・7水塩、水酸化カリウム(純度85%)、臭化テトラ-n-プロピルアンモニウム及び水を、下記第1表に示した組成で含有する均一な水性ゲル状混合物を、密閉容器内に入れ、自己圧力下、150℃で40時間加熱攪拌した。反応生成物を遠心分離処理して固形物を分離し、この固形物を、イオン性物質がなくなるまで水洗し、100℃で乾燥した後、500℃で15時間焼成し、結晶性鉄シリケートを得た。これらのもののX線回折パターンはいずれも、モービル社のZSM-5ゼオライトのそれと実質的に同一であることが確認された。

実施例	1	2	3***	4
原料仕込み量(g)				
Cataloid SI-30*	60	60	60	60
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	8.20	8.20	8.20	8.20
FeSO ₄ ·7H ₂ O	5.64	2.82	2.82	0.56
KOH(純度85%)	10.19	8.85	8.85	7.78
(n-C ₃ H ₇) ₄ NBr	7.82	7.82	7.82	7.82
H ₂ O	180	180	180	180
仕込みモル比				
Si/Fe **	7.5	10	10	13.5
Fe(II)/Fe(III)	1.0	0.5	0.5	0.1
元素分析値(モル比, けい光X線分析)				
Si/Fe	11.0	13.2	—	15.3
結晶化条件				
温度(℃)	150	150	150	150
時間(hr)	40	40	60	40
収量(g)	16.2	17.1	16.2	17.6

* 触媒化成(調製): SiO₂ 30~31%, Na₂O 0.37~0.46%

** Fe=Fe(II)+Fe(III)

*** Sr(CH₃COO)₂·½H₂O 0.44g添加

実施例5~7

実施例1~3で得られた結晶性鉄シリケート焼成体を圧力400 kg/cm²で打錠し、次いでこれを粉碎して15~30メッシュにそろえたもの20 mlを内径20 mmの反応管に充填した。100 ml/minの速度で400℃で15時間処理し、引き続き水素を一酸化炭素と水素の混合ガス(モル比1:1)に切り換えGHSV=1000 hr⁻¹で325℃から425℃まで25℃間隔で反応を行なった。生成物の分析は、ガスクロマトグラフを用いて行なった。第2表にその反応結果を示す。なお、以下に示す転化率及び収率はいずれも炭素基準である。

第 2 表

実施例	5	6	7
触媒	実施例1	実施例2	実施例3
温度(℃)	425	425	425
転化率(%)	64.4	32.2	22.9
収率(%)			
CO ₂	24.3	13.0	6.7
CH ₄	7.8	5.2	3.4
C ₂ H ₄	2.5	1.9	1.5
C ₂ H ₆	2.3	1.0	0.7
C ₃ H ₆	2.8	1.6	1.1
C ₃ H ₈	0.9	0.1	0.1
C ₄ H ₈	0.3	0.1	0
i-C ₄	0.1	0	0
n-C ₄	0.3	0.1	0
C ₅ H ₁₀	0.1	0	0
C ₅ H ₁₂	0.4	0.2	0.2
MeOH	0	0	0
EtOH	0	0	0
DME	0	0	0
BEN	0	0	0
TOL	0	0	0
XYL	0	0	0
C ₆ UP	0	0	0
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	5.3	3.5	2.6

比較例 1 ~ 7

鉄源として Fe(III) 化合物のみを用いて実施例 1 と同様にして結晶性鉄シリケート焼成体を得た (比較例 1 ~ 4)。また、鉄源として Fe(II) 化合物のみを用いて実施例 1 と同様にして結晶性鉄シリケート焼成体を得 (比較例 5 ~ 7)。これらの比較例の製品の具体的製造条件を第 3 表にまとめて示す。得られた結晶性鉄シリケートはいずれも、実施例 1 の製品と基本的に同一の X 線回折パターンを示した。

第 3 表

比較例	1	2	3***	4****	5	6	7
原料仕込み量 (g)	60	60	60	60	60	60	60
Cataloid Si-30*	—	—	—	—	—	—	—
AZ(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	16.40	8.20	8.20	—	1.14	—	—
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	—	—	—	5.37	—	—	—
Fe(CH ₂ COOCH ₂ COCH ₃) ₃	—	—	—	—	—	11.28	24.19
FeSO ₄ ·7H ₂ O	—	—	—	—	6.42	—	—
K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	—	—	—	4.10	4.10	—	—
NaOH (純度 95%)	11.53	7.51	7.51	—	—	8.85	14.98
KOH (純度 85%)	7.82	7.82	7.82	7.82	7.82	7.82	7.82
(n-C ₃ H ₇) ₄ NBr	180	180	180	180	180	180	180
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—
仕込みモル比 Si/Fe**	7.5	15	15	20	20	7.5	3.5
元素分析値 (モル比、けい光 X 線分析)	—	—	—	—	—	—	—
Si/Fe	10	17	—	—	—	9.2	4.6
結晶化条件	—	—	—	—	—	—	—
温度 (°C)	160	160	160	150	160	150	150
時間 (hr)	16	16	40	40	16	40	40
収量 (%)	19.9	19.3	18.7	19.6	17.7	17.0	18.9

* 触媒化成精製: SiO₂ 30~31%, Na₂O 0.37~0.46%
 ** Fe=Fe(II)+Fe(III)
 *** Sr(CH₃COO)₂·½H₂O を 10.89g 添加
 **** Sr(CH₃COO)₂·½H₂O を 1.63g 添加

比較例 7 ~ 13

比較例 7 ~ 13 で得られた結晶性鉄シリケート焼成体を用い、実施例 5 ~ 7 と同様の条件下で CO と H₂ との反応を行つた。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

比較例	7	8	9	10	11	12	13
触媒	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
温度 (°C)	418	418	418	423	424	426	425
転化率 (%)	16.8	10.1	6.9	9.6	7.7	34.3	29.7
CO ₂	7.0	4.6	3.2	4.0	3.4	9.5	9.1
CH ₄	3.2	1.9	1.3	1.4	1.3	3.7	3.3
C ₂ H ₄	1.3	1.0	0.7	1.2	1.0	1.5	1.6
C ₂ H ₆	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	1.0	0.9
C ₃ H ₆	1.0	0.7	0.4	0.8	0.6	1.4	1.4
C ₃ H ₈	0	0	0	0	0	0.1	0
C ₄ H ₈	0.2	0.1	0	0.1	0.2	0.2	0.2
i-C ₄	0	0	0	0	0	0	0
n-C ₄	0.1	0	0	0	0	0.1	0.1
C ₅ H ₁₀	0.1	0	0	0	0	0.1	0
C ₅ H ₁₂	0.1	0	0	0.1	0	0.2	0.2
MeOH	0	0	0	0	0	0	0
EtOH	0	0	0	0	0	0	0
DME	0	0	0	0	0	0	0
BEN	0	0	0	0	0	0	0
TOL	0	0	0	0	0	0	0
XYL	0	0	0	0	0	0	0
C ₆ UP	0	0	0	0	0	0	0
C ₂ H ₄ -C ₃ H ₆	2.3	1.7	1.1	2.0	1.6	2.9	3.0

前記第2表及び第3表に示した反応結果からわかるように、鉄源として、Fe(II)化合物又はFe(III)化合物をそれぞれ単独で用いて合成した結晶性鉄シリケートよりも、両者を混合して用いて形成した結晶性鉄シリケートの方が、フィッシャー・トロプシュ合成触媒としてすぐれていることは明らかである。

特許出願人 工業技術院長 石坂 誠 一

指定代理人 化学技術研究所長 加藤

