

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—175443

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 1/08
B 01 J 29/06
29/30
C 07 C 9/16

識別記号 庁内整理番号
8217—4H
7059—4G
7059—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ イソパラフィンに富む炭化水素の製造方法

ツA—101

⑮ 特 願 昭58—47991

⑯ 発 明 者 藤元薫

⑰ 出 願 昭58(1983)3月24日

東京都品川区南大井6—18大森
駅前住宅1—1031

特許法第30条第1項適用 昭和57年9月24日
発行社団法人日本化学会、日本化学会第46秋
季年会(含連合討論会)、化学関係学協会連
合協議会研究発表会合同大会講演予稿集に於
いて発表

⑰ 発 明 者 奥田修

船橋市夏見2—32—13

⑱ 発 明 者 富永博夫

⑲ 出 願 人 東洋エンジニアリング株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

松戸市小金444—53北小金ハイ

⑳ 代 理 人 弁理士 若林忠

明 細 書

1. 発明の名称

イソパラフィンに富む炭化水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一酸化炭素と水素を含む混合ガスを、白金
およびルテニウムを担体に担持させた触媒により
接触反応させて、イソパラフィンに富む炭化水素
混合物を生成させることを特徴とする炭化水素の
製造方法。

(2) 担体がゼオライトである特許請求の範囲第
一項記載の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気体よりな
る、いわゆる合成ガスを炭化水素混合物に転化せ
しめる方法の改良に関し、詳しくは、白金および
ルテニウムをゼオライト等の担体に担持せしめた
触媒を使用し、合成ガスを接触反応させ一段でイ
ソパラフィンに富んだ炭化水素混合物を得る方法
に関する。

従来合成ガスから液体燃料を合成する方法は古

くからフィッシャートロブシュン合成法があり、こ
れは触媒として鉄、コバルト、あるいはニッケル
等の遷移金属を用いるものであるが、得られる生
成物は直鎖のパラフィン化合物が多くイソパラフ
インあるいはオレフィン化合物の生成は非常に少
ない。又、得られた生成物分子の炭素数はいわゆ
るシユルツ—フロリーの理論に従い、非常に分布
が広く炭素数は1から50位に広がり、これをコ
ントロールすることは難しい。従つて得られた生
成物からガソリン留分を得ようとする、その収
率には限界があり、また、得られたガソリン留分
のオクタン価も低い。

又、一酸化炭素と水素との混合物よりメタノール
合成触媒を使用してメタノールを合成し、次に
ZSM-5(モービル社商品名)で代表されるゼオ
ライト触媒を使用しメタノールからパラフィンお
よび芳香族化合物を主体としたオクタン価の高い
ガソリン留分に富む炭化水素類を得ようとする方
法が数多く発表されている。しかしこの方法は合
成ガスより一旦メタノールを製造し、更にもう一

度反応させて炭化水素類を得る2段反応法であるため、エネルギー効率あるいは熱力学的視点より決して有利な方法とはいえず、かつ反応には比較的高い圧力を必要とし又、得られる炭化水素の収率も低い。そこで最近、上記フィッシャートロブシユ触媒あるいはメタノール合成触媒とゼオライト系メタノール転化触媒とを組み合わせる一段反応で直接に炭化水素を得る方法が研究されてきた(米国特許4096163, 4180516, 4188336, 4086262, 3894102, 4157338, 及び4093643号など)。この方法によれば混合触媒を使用することにより中間に合成したメタノールがすみやかに炭化水素に転化するため、熱力学的な制約がなくなり比較的低い圧力において高い収率が得られる。しかしながら従来使用されている銅-亜鉛-クロム系のメタノール合成触媒やシリカあるいはアルミナを担体としオスミウムあるいはロジウム等を含んだフィッシャートロブシユ触媒と、メタノールを炭化水素に転換する転化触媒としてのゼオライト触媒との混合触媒を使用する場合、Z.S.M-5で代表

されるゼオライト系の触媒上にはカーボンの蓄積が起こりやすく、数100時間の反応の後には、著しく活性が低下すると共に生成物分布の経時変化が起こる。そしてメタノール合成触媒とゼオライト系メタノール転化触媒との混合触媒を使用する方法においては、原料の水素ガスは中間生成物の早い水素添加反応に消費され、そのため生成物はパラフィン化合物を主体としたものになりやすい一方、この水素はゼオライト上に蓄積するカーボンの除去には役立ちにくい。また物理的に混合した触媒で2段反応を同時に行なうのであるが、メタノール合成触媒はメタノール転化反応が起るために必要な温度附近ではその活性の低下が比較的早いので、メタノール合成能が急速に低下してしまう大きな欠点がある。一方通常のフィッシャートロブシユ触媒とゼオライト系メタノール転化触媒との混合触媒を使用する方法においては、ゼオライトが有効に作用する温度領域では、ガス状の炭化水素の生成が多くなる傾向にある。触媒の活性作用は触媒によつてそれぞれ異なるので、混

合触媒を構成する各触媒成分にとつてそれぞれ好適な反応温度が存在する。

このため一酸化炭素と水素とにより一段で炭化水素を合成するに当つて前記の如き、混合触媒を使用すると、混合触媒を構成する各触媒の反応特性により最適反応条件が相互に異なることから反応率および反応生成物の選択性にずれが生じることになる。従つて現在までのところこの種の混合触媒は実用的な触媒として機能を果たすに至っていない。

このような実情に鑑み本発明者らは合成ガスから一段の接触反応により上記各種問題点のない炭化水素類を製造する方法について種々検討した結果、白金とルテニウムとを好ましくはゼオライトである担体上に担持させた触媒を用い、好ましくは各々の金属の混合比を適宜選択することによりイソパラフィン化合物の収率が高く、かつ得られる炭化水素のガソリン留分としての収率およびオクタン価の高い、本発明の炭化水素の製造方法を見出すに至つた。

本発明方法によつて前記組合せ混合触媒による場合の問題点が解決される理由は次の如く考えられる。即ち該問題点は前記組合せ混合触媒を、フィッシャートロブシユ触媒あるいはメタノール合成触媒とゼオライトとの単なる物理的混合により得ていることにも起因していると思われる。本発明ではゼオライト等の担体上に触媒として有効な金属を担持させ、均一に分散させているので、反応の進行がスムーズになり、カーボンの生成、触媒の経時変化等も改善されたと思われる。従つて本発明で、例えば担体がゼオライトであれば担持しようとする金属をゼオライト中の金属あるいは水素原子とイオン交換するとか、あるいは触媒の調製にあたり担体を生成するときに金属をイオンの状態で与えておいて、共沈殿法などにより金属を担体上に担持させることは有効な方法であるといえる。

即ち、本発明では白金及びルテニウムをゼオライト等の担体上に分散担持させた触媒を使用することにより、白金-ゼオライト単独系では触媒効果

が極めて劣り、ルテニウム-ゼオライト系も含めた両単独系では生成物中の炭素数の分布が広くかつ炭素数1のメタンの生成比が大きくなつてしまふのに対し、比較的低い温度、低い圧力の反応条件でも $C_4 \sim C_{10}$ の炭化水素の選択性が高く、かつ C_5 以上の炭化水素中のインバラフィンの含有量が非常に高い、即ちオクタン価の高い炭化水素が得られる。

本発明の大きな特長は担体に担持して使用する白金とルテニウムとの重量比を好ましい範囲に調整した触媒により一酸化炭素と水素との混合ガスを接触反応させると、インバラフィンが極めて高い選択率で得られることにある。即ちその極めて代表的かつ工程が簡単な触媒の調製方法においては、ゼオライトとしてNaYあるいはHY型のものを使用し、これに $Pt(NH_3)_4Cl_2$ および $Ru(NH_3)_6Cl_3$ の水溶液を加えてゼオライト中のナトリウムイオンあるいは水素イオンを白金あるいはルテニウムとイオン交換して触媒が得られる。これまで例えばゼオライトに直接白金のみを担持させた触媒を

用比率は、さきにも一部ふれたが0.1~10の範囲がよいが好ましくは0.25~5、より好ましくは0.5~2の範囲がよい。

担体として使用するゼオライトは細孔径として $10 \sim 13 \text{ \AA}$ の範囲のものがよく、酸性度はあまり強くない方が好ましい。一般に市販されているものが使用できるがHY型のものが好ましく、NaY型のもは一度アンモニウム型にして焼成した後、白金、ルテニウムを担持させるのがよい。触媒の調製に際しては白金、ルテニウムのどちらも適宜の化合物として、一般に水溶液又は酸性水溶液あるいは有機溶媒溶液として担持させる。かかる溶液を与える化合物であれば化合物の種類は問わない。

触媒調整法の代表的な一例を示せば、白金として $Pt(NH_3)_4Cl_2$ と、ルテニウムとして $Ru(NH_3)_6Cl_3$ とを溶解した水溶液を用いてこれをゼオライトに $60^\circ C$ で2時間含浸させその後空气中で $120^\circ C$ で12時間乾燥しさらにヘリウム気流中 $400^\circ C$ で1時間焼成、引続き水素気流中 $400^\circ C$ で4時

間処理したものを触媒とした。

用いた場合には、前記のとおり生成物中に炭化水素としてメタンの量が増大するため好ましくない。ところが本発明の方法でルテニウムと白金とを同時に使用すると生成物の分布に極めて特徴のある現象が見出された。即ち白金とルテニウムとを担持させた触媒を混合使用することにより生成物である炭化水素中のメタンが減り、インバラフィンの量が、白金の担持量に対してルテニウムの担持量が0.25~4倍の範囲で極めて大きくなることが判つた。更に実験の結果、白金とルテニウムとの担持量比が比較的1に近いところが一般的に好ましい結果を与える。この現象は白金とルテニウムの組み合わせについて特徴的であり、他の金属の組み合わせでは現在のところ見出されていない。担体がゼオライトの場合、NaY型よりもHY型の方が活性の持続性において優れており工業的にはHY型の方が好ましいといえる。

白金とルテニウムの担持量は白金およびルテニウムとして各々0.1~10 wt%、好ましくは0.5~5 wt%がよい。又白金に対するルテニウムの混

間処理したものを触媒とした。

本発明に於て、合成ガスは上記触媒と加圧流通式反応器において反応温度は $200 \sim 350^\circ C$ 、好ましくは $250 \sim 300^\circ C$ 反応圧力は常圧~100 kg/cm²G好ましくは5~50 kg/cm²Gで接触反応せしめると好ましい結果を与える。又、原料である一酸化炭素と水素とのモル比は水素/一酸化炭素比で0.2~1.0の範囲がよく、好ましくは0.5~5の範囲がよい。接触時間は $1.0 \sim 50 \text{ gr-cat.hr/mol}$ 好ましくは $5 \sim 15 \text{ gr-cat.hr/mol}$ がよい。この反応は固定床あるいは流動床いずれの反応方式でも実施可能である。とくに触媒の再生等を考慮すると流動床又は移動床方式が好ましいといえる。

以下に実施例によつて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例によつて制限されるものではない。

実施例1

20~40メッシュに分級したHY型ゼオライト100 grに $Pt(NH_3)_4Cl_2$ をPtとして2.0 wt%になる

第 1 表

実験 系		1	2	3	4	5
反 担 應 持 条 量 件	Pt	2	2	2	2	2
	Ru	0.5	1	2	4	8
温度 (°C)		240	←	←	←	←
圧力 (kg/cm ² G)		14	←	←	←	←
H ₂ /CO (mol/mol)		1.5	←	←	←	←
W/F (gr-cat.hr/mol)		7.0	←	←	←	←
反 成 應 績	CO 転化率 ($\times 10^{-2}$ mol/gr-cat.hr)	0.48	0.52	0.96	5.24	20.0
	C ₄ -C ₈ 選択率 (重量%)	50.0	81.4	85.3	6.1	58.3
	i/n C ₅ +*	5.0	7.6	18.4	2.5	2.3

*: 炭素数 5 以上の炭化水素中のイソ体/ノルマル体の重量比を表わす。

実施例 2

20 ~ 40 メッシュに分級した HY 型ゼオライト各々 100 gr に Pt(NH₃)₆Cl₂ 水溶液を Pt として 2.0 wt% になる量と Ru(NH₃)₆Cl₂ 水溶液を Ru として 2.0 wt% になる量とを別々に含浸担持さ

量と Ru(NH₃)₆Cl₂ を Ru として各々 0.5 1.0 2.0 4.0 および 8.0 wt% になる量とを含む水溶液を加えてゼオライト上に Pt および Ru を含浸、担持させ、空气中 120 °C で 2 hr 加熱乾燥し、ヘリウム気流中 400 °C で 1 hr 加熱焼成後さらに水素気流中 400 °C で 2 hrs 加熱還元処理を行なつて得られた触媒を、加圧流通式反応装置に充填する。反応器本体は内径 10 mm のステンレス製でこの状態における触媒層の長さは 10 ~ 15 mm となる。これに供給する一酸化炭素と水素の混合ガスのモル比 (H₂/CO) は 1.5 で流量 (W/F、但し W: 触媒の gr 数、F: 時間当りの供給ガスモル数) は 7.0 gr-cat.hr/mol, 反応温度 240 °C, 反応圧力 14 kg/cm²G の条件で反応を行なわせた。反応成績は出口ガスをガスクロマトグラフを用いて分析して求めた。反応条件および結果を第 1 表に示す。

せ実施例 1 と同じ処理法により乾燥、焼成してえられた触媒を 1:1 の割合で混合し、W/F をその 2 倍とした以外は実施例 1 の場合と同様な反応条件下で反応を行なわせたところ次の結果を得た。

CO 転化率 ($\times 10^{-2}$ mol/gr-cat.hr) 0.16
 C₄-C₈ 選択率 (重量%) 85.7
 炭素数 5 以上の炭化水素中の
 イソ体/ノルマル体の重量比 15.9

特許出願人 東洋エンジニアリング株式会社

代理人 若 林

