

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—199790

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 10 G 3/00  
B 01 J 23/84  
27/10  
C 07 C 1/04

識別記号 庁内整理番号  
6692—4H  
6674—4G  
7059—4G  
8217—4H

④ 公開 昭和59年(1984)11月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 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

① 特 願 昭58—73881

⑦ 発 明 者 小池田稔

② 出 願 昭58(1983)4月28日

横浜市戸塚区上郷町1625番地43

⑦ 発 明 者 今井哲也

⑦ 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

⑦ 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

炭化水素の製法

2. 特許請求の範囲

マンガン酸化物又はバナジウム酸化物を含有する担体に鉄又は鉄の化合物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の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經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ツシャー・トロブシュプロセスを組合せたSASOL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、フィツシャー・トロブシュ法は、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ツシャー・トロブシュ触媒のうち、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、比較的低压では殆んどメタンが主成分であり、液状の炭化水素収率が良くないという欠点があ

(3)

たもの

(ii) マンガン化合物、例えば硝酸マンガン、又はバナジウム化合物、例えば三塩化バナジウムを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させたもの、又は焼成したもの、さらには還元処理したもの

(iii) マンガン化合物、例えば硝酸マンガン、又はバナジウム化合物、例えば三塩化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

(iv) 上記(i)・(ii)・(iii)においてマンガン又はバナジウムの酸化物、あるいはこれら金属の化合物以外に周期律表I, II, III, IV, V族、VIa, VIIa, 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又はバナジウム酸化物を含有する担体に鉄又は鉄化合物を担持する方法についてであるが、硝酸第二鉄、塩化第二鉄、クエン酸第一鉄アンモニウム等の鉄化合物を含有する水溶液中に上記のマンガン酸化

(5)

る。

そこで本発明者らは、これらの欠点を解決するため、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、マンガン酸化物又はバナジウム酸化物を含有する担体に鉄又は鉄化合物を担持した触媒が、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、本発明はこの知見に基づいて完成されたもので、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、マンガン酸化物又はバナジウム酸化物を含有する担体に鉄又は鉄化合物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又はバナジウム酸化物を含有する担体とは、次のものをさす。

(i) 市販のマンガン酸化物又はバナジウム酸化物の粉末又はこれを還元あるいは焼成処理し

(4)

物又はバナジウム酸化物を含有する担体を浸漬し、含浸担持する通常の含浸技術が利用できる。

さらには上記マンガン酸化物又はバナジウム酸化物を含有する担体を上記鉄化合物を含有する水溶液中に浸漬したのち、アンモニア水などのアルカリを添加し鉄の水酸化物として担体に沈着させる方法が利用できる。

触媒組成中のマンガン酸化物又はバナジウム酸化物に対する鉄の担持量は重要であり、Feとして0.1~40重量%好ましくは4~15重量%である。

この場合、触媒を成形する際に、シリカゾル、アルミナゾル、天然粘土鉱物などを添加することにより触媒の強度が増加するが、触媒の性能を損なわないうれぎりの量であればさしつかえない。

本発明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

(6)

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/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100～10,000 h<sup>-1</sup>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  
(7)

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

触媒 No	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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> ～C <sub>20</sub>
1	10	90	25	21	54
2	20	92	28	22	50
3	5	85	30	26	44
4	0	5	54	46	0

〔実施例2〕

市販の酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)粉末とアルミナゾルとを混合した後、焼成し、MnO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1(重量比)の混合物を得た。

この混合物を、該混合物に対するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が10重量%になる量の硝酸第二鉄水溶液に浸漬した後、350℃で3時間焼成して触媒5を得た。

また、実施例1で得たマンガン酸化物の微粉

(9)

が、本発明はその要旨を越えないかぎり実施例のものに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、該酸化物に対するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が10重量%になる量の硝酸第二鉄水溶液に浸漬した後、500℃で3時間焼成して触媒1を得た。

同様の方法でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持量が20, 5, 0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<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、引き続きH<sub>2</sub>/COモル比2の合成ガスを用いて、290℃の温度、40  
(8)

末とケイ砂(325メッシュ)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。

この混合物を、該混合物に対するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が10重量%になる量の硝酸第二鉄水溶液に浸漬した後、350℃で3時間焼成して触媒6を得た。

さらに、実施例1で得たマンガン酸化物の微粉末を、該酸化物に対するFeCl<sub>3</sub>含有量が10重量%になる量の塩化第二鉄水溶液に浸漬した後、150℃で3時間乾燥して触媒7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わせたと、表2のような結果が得られた。

表 2

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> ~C <sub>20</sub>
5	86	30	24	46
6	83	26	25	49
7	80	28	24	48

[実施例3]

市販の五酸化バナジウム(試薬特級: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を650℃、常圧下の水素気流中で還元し、三酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が主体のバナジウム酸化物を得た。

このバナジウム酸化物を、該酸化物に対するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が10重量%になる量の硝酸第二鉄水溶液中に浸漬した後、350℃で3時間焼成して触媒8を得た。

同様の方法で、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が20, 5, 0重量%になるよう触媒9, 10, 11を調製した。

また、本実施例で得たバナジウム酸化物の微

(11)

[実施例4]

この例は、マンガン酸化物又はバナジウム酸化物を含有する担体に鉄化合物を沈着担持した場合の例である。

実施例1で得たマンガン酸化物又は実施例3で得たバナジウム酸化物(三酸化バナジウム)を、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が10重量%になる量の硝酸第二鉄水溶液中に浸漬した後、該水溶液のPHが9.0になるまでアンモニア水を加えて、鉄の水酸化物をマンガン酸化物、又はバナジウム酸化物に沈着させ、これを500℃で3時間焼成して触媒13, 14を得た。

これらの触媒13, 14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わせたところ、表4のような結果が得られた。

粉末とケイ砂(325メッシュ)の粉末とを1:1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、この混合物を該混合物に対するFeCl<sub>3</sub>含有量が10重量%になる量の塩化第二鉄水溶液に浸漬したのち、120℃で3時間乾燥して触媒12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わせたところ、表3のような結果が得られた。

表 3

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> ~C <sub>20</sub>
8	87	25	23	52
9	85	29	25	46
10	80	28	25	47
11	3	72	28	0
12	79	25	21	54

(12)

表 4

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> ~C <sub>20</sub>
13	87	29	23	48
14	86	30	25	45

以上実施例で示したように、本発明におけるマンガン酸化物又はバナジウム酸化物を含有する担体に鉄又は鉄化合物を担持した触媒を用いることにより、合成ガスから炭素数2以上の炭化水素が高収率で得られる。

代理人 内 田 明

代理人 萩 原 亮 一