

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—199791

⑤ Int. Cl.³
C 10 G 3/00
B 01 J 29/06
C 07 C 1/04

識別記号

庁内整理番号
6692—4H
7059—4G
8217—4H

④ 公開 昭和59年(1984)11月12日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 炭化水素の製造方法

22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑰ 特 願 昭58—73882

⑰ 発 明 者 小池田稔

⑱ 出 願 昭58(1983)4月28日

横浜市戸塚区上郷町1625番地43

⑰ 発 明 者 今井哲也

⑰ 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

⑰ 発 明 者 藤田浩

⑰ 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

⑰ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 炭化水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) マンガンの酸化物及び／又はバナジウムの酸化物を含有する担体に鉄又は鉄の化合物を担持したものと、結晶性ゼオライトとの混合物からなる触媒組成物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造方法。

(2) マンガンの酸化物及び／又はバナジウムの酸化物を含有する担体と結晶性ゼオライトとの混合物に鉄又は鉄の化合物を担持した触媒組成物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ガス(以下合成ガスという)から品質の優れたガソリン沸点範囲の炭化水素を高収率で得る方法に関し、特に該方法に使用するに適した触媒を提供せんとするものである。

(1)

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SABOL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。

(2)

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・トロブシュ法は鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、トリ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ず、したがつて、最も価値の高いガソリン留分の収率は充分でなく、またこのガソリン留分中には芳香族や高度に枝分れしたパラフィン又はオレフィンをほとんど含有しないため、オクタ

(3)

た。この方法の1つは2段法で用いた一酸化炭素還元触媒と特定なゼオライトとを機械的に混合した触媒を用いる方法であり、他の1つは特定のゼオライトに一酸化炭素還元金属（又は金属酸化物）を担持させた触媒を用いる方法である。

いずれの方法においても生成物は触媒を構成する特定の細孔を有するゼオライトの形状的制約を受け、細孔径より大きな分子サイズの生成物はほとんど生成せず、ガソリン沸点範囲以下の分子サイズの小さな炭化水素が選択的に製造できるという改善がなされた。

1段法は2段法に比べ工程が簡略化されるため、より経済的なプロセスと成りうるが、前記の機械的混合触媒を用いる1段法は、2段法に比較し、一酸化炭素の転化率は低くなるとともに、ガソリン収率が低下する一方燃料ガスとしてしか評価できないメタンが多く生成するという触媒性能上の大きな欠点がある。また特定のゼオライトにフィッシャー・トロブシュ活性

(5)

ン価が低く、自動車ガソリンとしては価値が低い。

一方、合成ガスを一酸化炭素還元触媒と接触させ、次いで生成物を別の又は同一反応器で特定のタイプのゼオライト触媒と接触させることにより、合成ガスを高オクタン価のガソリン留分を主体とする生成物に転化する方法が明らかにされている。ここで用いられる一酸化炭素還元触媒はメタノール合成触媒又はフィッシャー・トロブシュ合成触媒であり、メタノール合成触媒では合成ガスを一度アルコール等の含酸素化合物に転化した後、またフィッシャー・トロブシュ合成触媒では合成ガスをメタンからワックスまでの幅広い炭化水素混合物及び含酸素化合物とに転化した後、これらの生成物を次に特定の細孔径を有するゼオライト触媒と接触させ、高オクタン価のガソリン留分を収率よく製造する2段転化方法である。

最近、合成ガスから1段法で特定の沸点範囲の炭化水素を選択的に製造する方法が見出され

(4)

を示す金属を担持した触媒を用いる一段法があり、この方法は合成ガスを触媒組成物中の金属成分でフィッシャー・トロブシュ反応を行わせ、メタンからワックスに至る幅広い炭化水素混合物を中間体として製造した後、次にワックスの分触に有効であることが知られている形状選択性ゼオライトすなわちZSM-5ゼオライト成分で、これら炭化水素をガソリン以下の炭化水素に転化することを意図したものである。この種の触媒としては特開昭50-142502号公報で示されるように、ZSM-5ゼオライトに鉄又はルテニウムを含浸し調製したものがある。しかし、前者では転化率は比較的高いが、一酸化炭素は二酸化炭素に転化する割合が多いとともに、生成する炭化水素はメタンが主で C_5^+ ガソリン留分の収率は劣る。また後者の触媒は、前者より C_5^+ ガソリン留分の収率は高いが、経時的に急速に活性が低下するという実用上の欠点があり、加えて 50 Kg/cm^2 以上の高い反応圧力を必要とする。また、酸化雰囲気中で加熱する

(6)

ことにより活性を失うため、触媒再生が困難である。

そこで本発明者は、これらの欠点を解決するため、前記形状選択性を有する結晶性ゼオライトと一酸化炭素を水素化する活性金属又は金属化合物との組合せについて鋭意実験検討を重ねた結果、鉄又は鉄化合物を担持したマンガン酸化物あるいはバナジウム酸化物とゼオライトを混合した触媒が、合成ガスから高オクタン価ガソリン留分を得るに極めて有効なことを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、この知見にもとづき完成されたもので、その要旨は合成ガス、特に一酸化炭素と水素との混合ガスから高オクタン価ガソリン留分を高収率で得るための方法に関し、(1)鉄又は鉄化合物を担持したマンガン酸化物及び／又はバナジウム酸化物と、結晶性ゼオライトとの混合触媒、又は(2)マンガン酸化物及び／又はバナジウム酸化物と結晶性ゼオライトとの混合物に鉄又は鉄化合物を担持した触媒、を用

(7)

る。

細孔径が約 5 \AA のゼオライトでは生成する炭化水素は分子サイズが約 5 \AA 以下の直鎖のパラフィン、オレフィン又は炭素数が5以下の軽質炭化水素となるため、石油化学原料として有用なエチレン、プロピレン、ブチレン等の低級オレフィンを得る場合好ましいゼオライトとなる。しかしガソリン留分の収率を高めるためには、これらの生成物はガソリンに転化するため、リサイクルを行うか又は公知のアルキル化反応等の処理に供せられる。細孔径が 9 \AA 以上のゼオライトでは生成物がガソリン留分以下の炭化水素ばかりでなく灯油、軽油留分をも生成するので灯油、軽油を併産する必要がある場合選択される。

細孔径が $5 \sim 9 \text{ \AA}$ のゼオライトはガソリン留分を高収率で得る場合最も好ましいゼオライトであり、この種のゼオライトとしては、シリカ対アルミナモル比が12以上のZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-21、ZSM-35、

(9)

いることを特徴としている。

次に本発明による触媒の製造方法及びこれを触媒として使用する転化方法について説明する。

ここで用いる結晶性ゼオライトとは、結晶性アルミノシリケート又は結晶性アルミノシリケートのアルミニウムの一部又は全部が他の金属例えば、鉄、クロム、バナジウム、ビスマス、ランタン、セリウム、チタン等の三価の金属で置換され合成されたもの、又はアルミナを殆んど含有せず90%以上がシリカからなる物質も含む。これらの結晶性ゼオライトは通常天然に数多く存在するが、合成によつても製造できる。一般に転化反応に用いる結晶性ゼオライトは細孔径が約 5 \AA のエリオナイト、オフレタイト、フェリエライト、細孔径が約 9 \AA のフオージャサイトのX又はYゼオライトとかモルデナイトのほか、細孔径が $5 \sim 9 \text{ \AA}$ の中間的細孔を有しかつシリカ対アルミナ比が12以上のZSM-5シリーズのゼオライトが知られているが、本発明においては、いずれのゼオライトも使用でき

(8)

ZSM-38などのモービルオイル社の開発したZSMシリーズのゼオライトのほか、シエル・インターナショナル・リサーチ社の開発したシリカ-鉄-アルミナから成るZSM-5と類似のX線回折パターンを与える結晶性ゼオライト、さらには製造方法が異なるがX線回折パターンがZSM-5と同じであるZSM-5タイプの結晶性ゼオライト、また上記ゼオライトのアルミナの一部又は全部が他の三価の金属で代替された結晶性ゼオライトが含まれる。この種類では、ゼオライト合成時にシリカ源、アルミナ源、アルカリ源のほか有機試薬として、テトラプロピルアンモニウム塩、有機アミン、アルコールアミン、又はジグリコールアミン及びそれらの前駆物質の存在下で、水熱合成反応を行つて得られたゼオライトが好ましく使用できる。

結晶性ゼオライトは通常陽イオンとしてナトリウム、カリウム又は有機窒素陽イオンを含むが、本発明の転化反応に使用するには、これらの陽イオンの少なくとも50%以上を水素イオ

(10)

ン、アンモニウムイオン、アルカリ土類イオン、希土類イオン、遷移金属イオン等で交換し酸性点を発現したものが好ましく、通常その陽イオン交換処理は交換する陽イオンを含む水溶液で処理する公知のイオン交換技術で達成できる。又有機窒素陽イオンを含むものでは空気中で400~700℃の範囲で加熱し、有機窒素陽イオンを分解、焼成することにより容易に水素イオン型になり活性化される。

次に、鉄又は鉄化合物を担持したマンガン酸化物及びバナジウム酸化物の調製法について記述する。

まず、マンガン酸化物としては

- (i) 市販のマンガン酸化物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など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、更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を含む

(11)

ジウム酸化物に鉄を担持する方法についてであるが、鉄の硝酸塩や塩化物などの水溶液中に、上記のマンガン酸化物、バナジウム酸化物を浸漬し、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、バナジウム酸化物を含む担体を上記鉄化合物を含む水溶液中に浸漬した後、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。また、マンガン酸化物、バナジウム酸化物と、結晶性ゼオライトとの混合物への鉄の担持も上記と同様の含浸技術が利用できる。

本発明でいう鉄又は鉄化合物を担持したマンガン酸化物あるいはバナジウム酸化物と、ゼオライトとの混合物からなる触媒組成物とは、上記のようにして得られた鉄又は鉄化合物を担持したマンガン酸化物あるいはバナジウム酸化物の微粉末とゼオライト粉末とを物理的に混合するだけで良いが、シリカ、アルミナこれらのゾル又はゲル、その他の耐火性酸化物、或いは天

(13)

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

等が利用できる。

次に、バナジウム酸化物としては、

- (i) 市販の五酸化バナジウム粉末又はこれを還元処理したもの
- (ii) バナジウム化合物、例えば塩化バナジウムを含む水溶液にアンモニア水などのアルカリを加えてゲル化したもの、又はこれを焼成したもの、さらには還元処理したもの
- (iii) バナジウム化合物、例えば硝酸バナジウム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

等が利用できる

又ここで言うバナジウム酸化物とは V_xO_y として表わした場合、 y/x として1から2.5の範囲のものをいう。

以上の方法で得られたマンガン酸化物、バナ

(12)

粘土などのバインダーを添加しても良い。

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

さらに鉄又は鉄化合物を担持したマンガン酸化物、バナジウム酸化物とゼオライトとの合計に対するゼオライトの割合は5~95重量%、好ましくは30~70重量%である。

この場合、ゼオライトの割合が少ないとオクタン価の高い品質の優れたガソリン、あるいは低級オレフィン、灯油等、他の所望する炭化水素を得ることが困難となる。

一方、ゼオライトの割合が多くなると合成ガスの炭化水素への転化率が低下する。

又、本発明の触媒は、マンガン酸化物又はバナジウム酸化物と鉄及びゼオライトからなることを特徴としているが、担体としてのマンガン酸化物又はバナジウム酸化物のほかにはコバルト、ニッケル、などの遷移金属の酸化物を一種又は

(14)

二種以上含有させても良く、又マンガン酸化物とバナジウム酸化物を組合せたものでも良い。

この場合、マンガン酸化物及び／又はバナジウム酸化物と、他の遷移金属酸化物とは、物理的に混合するだけでも良いし、マンガン及び／又はバナジウムのゲルを作る時に共存させておいても良い。

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

(15)

ル数の1.8倍加え、よく混合したのち、ステンレス製3ℓオートクレーブに張込んだ。電気ヒーターで徐々に温度を上げ、自生圧力下160℃の温度に達したら、3日間加熱を続け、その後自然冷却する。生成した白色微細結晶物を濾過し、洗浄水のpHが約8になるまで充分水洗し、次に130℃で3時間乾燥する。この結晶物質は化学分析の結果、ナトリウム1.8重量%、窒素0.8重量%を含有し、シリカ対アルミナ比は6.3であつた。

また、X線回折によれば回折パターンはZSM-5ゼオライトに類似していた。

この高シリカゼオライトは次に酸型ゼオライトとするため以下のイオン交換処理を行つた。

ゼオライト500gを4Nの塩化アンモニウム水溶液3ℓとともに3時間沸とうさせ、濾過水洗後、新しい塩化アンモニウム水溶液を使用して再び同じ処理を3回繰返し、ゼオライト中の大部分をアンモニウムイオンに交換した。これを130℃で3時間乾燥し、550℃で5時

(17)

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、5～200Kg/cm²、好ましくは10～100Kg/cm²の圧力及び触媒体積当り1時間、標準温度、圧力で約100～10000h⁻¹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、実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕

高シリカゼオライトを次のようにして合成した。

コロイダルシリカ、アルミン酸ソーダ、苛性ソーダ及び水を10Na₂O・Al₂O₃・80SiO₂・1300H₂Oのモル比になるように調合し、ここに有機試薬としてジグリコールアミンをアルミナのモ

(16)

間焼成すると、アンモニウムイオンは水素イオンに、また有機窒素陽イオンは燃焼除去され、水素イオンにそれぞれ変換され、結果としてナトリウム量は0.01重量%まで減少した。以下、これをH型高シリカゼオライトという。

一方、硝酸マンガンを含有する水溶液の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のち、これを濾過、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Fe₂O₃として10重量%濃度となるように硝酸第二鉄水溶液に浸漬した後、350℃で3時間焼成した。

このようにして得られたFe₂O₃担持マンガン酸化物とH型高シリカゼオライトとを1:1の重量比で混合し、乳鉢ですりつぶし両者の均一混合組成物を調製したのち、約2mm厚に圧縮成形し、10メッシュ程度に破碎して触媒1を得た。

(18)

10 ml の触媒 1 を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、引続き H₂/CO モル比 2 及び 1 の合成ガスを用いて 320℃ の温度、40 Kg/cm² G の圧力、GHSV 500 h⁻¹ の条件で反応させたところ、表 1 のような結果を得た。

表 1

H ₂ /CO モル比	CO 転化率 〔%〕	生成炭化水素の組成〔重量%〕		
		C ₁	C ₂ ~C ₄	C ₅ ⁺ ガソリン
2	90	30	25	45
1	82	20	22	58

〔実施例 2〕

実施例 1 と同様の方法でマンガン酸化物に Fe₂O₃ を 0, 5, 20 重量% 担持したものを、H 型高シリカゼオライトと 1:1 の重量比で混合した触媒 2, 3, 4 を各々調製した。

(19)

〔実施例 3〕

市販の三酸化マンガン (Mn₂O₃) 及び二酸化マンガン (MnO₂) 粉末を、FeO₂ 含有量が各々 20 重量% になる量の塩化第二鉄水溶液に浸漬したのち、150℃ で 3 時間乾燥した。

このようにして得られた FeO₂ 担持マンガン酸化物と H 型高シリカゼオライトとを実施例 1 と同様の方法で 1:1 の重量比で混合した触媒 7, 8 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 (H₂/CO モル比 1) を行わせたとこ、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 ₁	C ₂ ~C ₄	C ₅ ⁺ ガソリン
7	80	23	22	55
8	78	26	24	50

(21)

更に、実施例 1 で得られた Fe₂O₃ 担持 (10 重量%) マンガン酸化物と高シリカゼオライトとを 1:3 又は 3:1 の重量比で混合した触媒 5, 6 を各々調製した。

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 (H₂/CO モル比 1) を行わせたとこ、表 2 のような結果が得られた。

表 2

触媒 No	Fe ₂ O ₃ 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 ⁺ ガソリン
2	0	5	62	31	7
3	5	75	38	31	31
4	20	97	28	30	42
5	10	63	20	18	62
6	10	95	45	32	23

(20)

〔実施例 4〕

市販の五酸化バナジウム (試薬特級) 粉末を水素 (窒素中 40%) 気流中、600℃、GHSV 500 h⁻¹ で 5 時間還元処理し V₂O₅ にしたのち、これを Fe₂O₃ 含有量が各々 20, 10, 5, 0 重量% となる量の硝酸第二鉄水溶液に浸漬し、その後 350℃ で、3 時間焼成して、Fe₂O₃ 担持バナジウム酸化物 A, B, C と Fe₂O₃ を担持しないバナジウム酸化物 D (V₂O₅ のみ) を得た。

これをそれぞれ、H 型高シリカゼオライトと 1:1 の重量比で、実施例 1 と同様の方法で混合し、触媒 9, 10, 11, 12 を調製した。

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 (H₂/CO モル比 1) を行わせたとこ、表 4 のような結果が得られた。

(22)

表 4

触媒 No.	Fe ₂ O ₃ 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 ⁺ ガソリン
9	20	68	32	19	49
10	10	75	37	19	44
11	5	65	30	26	44
12	0	2	79	12	9

〔実施例5〕

この例は、別のゼオライトを用いた場合の実施例である。まず結晶性シリケートを次の方法で合成した。

水ガラス、塩化ランタン、水を36Na₂O・La₂O₃・808SiO₂・1600H₂Oのモル比になるように調合し、これに塩酸を適量添加し、上記混合物のpHが9前後になるようにした後、有機化合物としてプロピルアミン、臭化プロピルをLa₂O₃のモル数の20倍加え、よく混合し、500℃のステンレス製オートクレーブに張込んだ。

(23)

ン酸化物とを1:1の重量比で混合した触媒13, 14を又本実施例で得たH型結晶性シリケートと実施例4で調製したFe₂O₃担持バナジウム酸化物B(Fe₂O₃含有量10重量%)とを1:1の重量比で混合した触媒15をそれぞれ調製した。

これらの触媒13, 14, 15を実施例1と同じ方法、条件で合成ガスの転化反応(H₂/COモル比1)を行わせたとこ、表5のような結果が得られた。

表 5

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 ⁺ ガソリン
13	85	21	21	58
14	75	32	26	42
15	78	29	27	44

〔実施例6〕

実施例5で調製したH型結晶性シリケートと

(24)

上記混合物を約500rpmにて攪拌しながら160℃で3日間、反応させた。冷却後、固形分を濾過し、洗浄水のpHが約8になるまで充分水洗し、110℃で12時間乾燥し、550℃で3時間焼成した。この生成物の結晶粒径は1μ前後であり、有機化合物を除外した組成は脱水の形態で表わして0.4Na₂O・La₂O₃・80SiO₂(以下結晶性シリケートと略称する)であつた。

この結晶性シリケートは、次に酸型とするため、以下のイオン交換処理を行つた。

結晶性シリケート50gを1Nの塩酸溶液500ccとともに80℃で1週間処理し、結晶性シリケート中のナトリウムイオンの大部分を水素イオンに交換した。これを一旦濾過、水洗し、130℃で3時間乾燥後、500℃で3時間焼成して、H型の結晶性シリケートを得た。

このH型結晶性シリケート又はY型ゼオライト(ユニオンカーバイド社製のBK-41と呼ばれるNH₄-Y型ゼオライトを300℃で焼成したものと実施例1で作つたFe₂O₃担持マンガ

(24)

実施例1で得たマンガ酸化物又は実施例4で得たバナジウム酸化物を1:1の重量比でそれぞれ混合し、混合物E, Fを調製した。

これらの混合物E, FをFe₂O₃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のち、500℃で3時間焼成し、触媒16, 17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(H₂/COモル比1)を行わせたとこ、表6のような結果が得られた。

表 6

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 ⁺ ガソリン
16	82	26	21	53
17	74	32	25	43

〔実施例7〕

この例は鉄化合物を別の方法で担持した場合

(25)

の例である。

実施例1で得たマンガン酸化物の微粉末又は実施例4で用いたバナジウム酸化物(三酸化バナジウム)を Fe_2O_3 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のち、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生成せしめ該水酸化物がマンガン酸化物、又はバナジウム酸化物に沈着したゲルを作り、これを500℃で3時間焼成して Fe_2O_3 担持マンガン酸化物G、と Fe_2O_3 担持バナジウム酸化物Hを得た。

これを、それぞれH型結晶性シリケートと1:1の重量比で実施例1と同様の方法で混合し、触媒18, 19を得た。

この触媒18, 19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(H_2/CO モル比1)を行わせたところ表7のような結果が得られた。

(27)

実施例1と同じ方法、条件により合成ガスの転化反応(H_2/CO モル比1)を行わせたところ、表8のような結果が得られた。

表 8

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 ⁺ ガソリン
20	77	29	26	45
21	80	25	21	54

以上、実施例で示したごとく、本発明における鉄又は鉄化合物を担持したマンガン酸化物あるいはバナジウム酸化物とゼオライトとの混合触媒、又はマンガン酸化物あるいはバナジウム酸化物と結晶性ゼオライトとの混合物に鉄又は鉄化合物を担持した触媒を用いることにより、合成ガスからそのままガソリンとして利用できる炭化水素が高選択率で得られる。

代理人 内 田 明

代理人 萩 原 亮 一

(28)

表 7

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 ⁺ ガソリン
18	81	27	23	50
19	76	30	24	46

〔実施例8〕

この例はマンガン酸化物とバナジウム酸化物を組合せた場合の例である。実施例1で得たマンガン酸化物の微粉末と、実施例4で用いたバナジウム酸化物(V_2O_5)を、50:50及び80:20の重量比で各々混合し、これを Fe_2O_3 含有量が10重量%となる量の硝酸第二鉄水溶液に浸漬し、その後350℃で3時間焼成して Fe_2O_3 を担持したマンガン及びバナジウム酸化物からなる担体I, Jを得た。

これらをそれぞれH型結晶性シリケートと1:1の重量比で実施例1と同様の方法で混合し、触媒20, 21を調製した。

これらの触媒を流通式マイクロリアクターで

(29)