

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—23330

⑪ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開
C 07 C 1/02		8217—4H	昭和60年(1985)2月5日
B 01 J 32/00		7624—4G	発明の数 2
		7624—4G	審査請求 未請求
C 07 C 9/00			
// B 01 J 21/04			
		7624—4G	
		7624—4G	
		6674—4G	
			(全 11 頁)

⑭ 炭化水素の製造方法

⑯ 発明者 半田忠彦

宝塚市逆瀬川2丁目10番80号

⑰ 特 願 昭58—130119

⑱ 出 願 人 大同酸素株式会社

⑲ 出 願 昭58(1983)7月15日

大阪市南区鰻谷中之町72番地の

⑳ 発 明 者 涌井正浩

1

草加市草加3丁目4番9号ハイ
ツ木村201号

㉑ 代 理 人 弁理士 塩出真一

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 一酸化炭素および/または二酸化炭素と水素とをモル比で0.5～3.0に混合した混合物を、細孔径が、実質的に10～100オングストロームのマイクロボア範囲に非常に狭い範囲で集中的に分布する金属酸化物からなる担体100重量部と、一酸化炭素および/または二酸化炭素を還元する触媒活性を有する金属または金属化合物0.1～50重量部とからなる触媒層に通し、温度200～350℃、圧力0～100 kg/cm² A、空間速度500～5000時間⁻¹の反応条件で反応させることを特徴とする炭化水素の製造方法。

2 金属酸化物が金属混合酸化物である特許請求の範囲第1項記載の炭化水素の製造方法。

3 一酸化炭素および/または二酸化炭素と水素とをモル比で0.5～3.0に混合した混合物を、細孔径が、実質的に10～100オングストローム

のマイクロボア範囲に非常に狭い範囲で集中的に分布する金属混合酸化物からなる担体100重量部と、一酸化炭素および/または二酸化炭素を還元する触媒活性を有する金属または金属化合物0.1～50重量部と、アルカリ金属0.1～17重量部とからなる触媒層に通し、温度200～350℃、圧力0～100 kg/cm² A、空間速度500～5000時間⁻¹の反応条件で反応させることを特徴とする炭化水素の製造方法。

4 非常に狭い範囲が1～30オングストロームである特許請求の範囲第1項、第2項または第3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、一酸化炭素および/または二酸化炭素と水素との接触反応により、炭化水素を製造する方法に関するものである。

一酸化炭素と水素との混合物を触媒と接触させて、この混合物から炭化水素を製造することはフィッシャー・トロプシュ合成として文献から公知である。この方法および関連する方法で使用され

た触媒には鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、レニウム、トリウム、ロジウム、白金およびオスミウムの金属および酸化物の触媒を含む。一方において、フィツシャー・トロブシュ合成反応は用いる触媒や反応条件によつて燃料油のほかにもメタンなどの燃料ガス、エチレンなどの原料オレフィン、高級パラフィンあるいはアルコールなどの含酸素化合物が合成される。したがつて触媒としては高活性であることはもとより、目的生成物に対する選択性がより重要な因子と考えられる。またこのフィツシャー・トロブシュ合成反応で生成する炭化水素の分布は、通常の触媒のもとではシュルツ・フロリイの分子量分布に従い、すなわち炭素数1個の表面吸着種が逐次的に付加してゆく重合反応とみなすことができる。このシュルツ・フロリイの分子量分布から導かれ、炭素数当りの炭化水素の重量分布と炭素数との関係で求められる連鎖生長度は、一般に通常のフィツシャー・トロブシュ触媒では良い直線性を与え、すなわち生成物の選択性が悪い。したがつて、このシュルツ

(3)

活性金属としてルテニウムあるいは鉄-カリウムなどを担持した触媒がフィツシャー・トロブシュによる炭化水素合成において、すぐれた選択性を有すことが見いだされた。このように特定の細孔を有す無定形の無機酸化物を担体とすることにより、生成する炭化水素の連鎖生長度が急激に変化することがわかつた。すなわちシュルツ・フロリイの分子量分布に従わないことが見いだされ、特定の細孔を有す無定形の担体の物理的な穴の大きさ、および特定の細孔を有する混合酸化物担体の物理的な穴の大きさが生成物の選択性の制御の因子となることを見出した。さらに興味あることに、用いる担体の細孔径の大きさにより、任意の炭素数のところで連鎖生長度の急激な降下をもたらすことができる。すなわち得られる生成物は、炭素数5から炭素数10付近のガソリン留分を主に得ることも、また炭素数11付近から炭素数20付近までの灯油などの中間留分を高収率で得ることもできる。本発明によりガソリン留分あるいは灯油などの中間留分が高収率で得られるのは、

(5)

・フロリイの分子量分布に従わない特異な生成物分布を与える触媒の開発が必要となる。最近、J. C. S. Chem Comm., 1095 (1979)によるとNaY-ゼオライトにイオン交換法で担持したルテニウム触媒による生成物分布は、通常のフィツシャー・トロブシュ触媒によるものと異なり生成物の連鎖生長度が急激に変化することが知られている。ここでゼオライトの役割はルテニウムの粒子径を穴の大きさにより制御することであり、すなわち物理的な穴の大きさを生成物の選択性制御の手段としたものである。

本発明者らによる広範な研究によつて、細孔径が現在存在する結晶性アルミノシリケートで最大径を有すY-型ゼオライトに比べてやや大きな位置にあり、すなわちその細孔径が10~100オングストローム付近のマイクロポアの範囲に非常に狭い範囲で集中的に分布したγ-アルミナあるいはシリカゲルなどの金属酸化物、またはシリカ・アルミナ、シリカ・マグネシアなどの酸性質を有する混合酸化物を使用し、フィツシャー・トロブシュ

(4)

本発明による触媒用担体の細孔径が、従来の結晶性アルミノシリケートよりやや大きな10~100オングストロームのマイクロポアの範囲にあり、しかも非常に狭い範囲に細孔が分布しているためと考えられる。従来の結晶性アルミノシリケートでは穴の大きさが最大径を有すY-ゼオライトが11オングストロームであるため、灯油留分を選択性よく得ることは困難と思われるが、本発明において、灯油留分が高収率で得られる場合は、触媒用担体の細孔径がY-ゼオライトより大きな範囲に、しかも非常に狭い範囲に集中的に分布しているためと判断される。

本発明は、特定の触媒により所望の炭化水素生成物に合成ガスを転化する最近開発された予期しなかつた方法に関する。さらに詳しくは、本発明は一酸化炭素および/または二酸化炭素と水素とを含有する合成ガスを、一酸化炭素および/または二酸化炭素還元成分としての第VIII族金属と特定の細孔を有す担体に担持した触媒と接触させることによつて合成ガスを炭化水素生成物に転化する

(6)

方法に関するものである。こうして本発明の方法においては、一酸化炭素および／または二酸化炭素還元成分が水素の存在下、一酸化炭素および／または二酸化炭素の還元に対する活性をもち、他方の成分が10～100オングストローム付近の位置に細孔径を有し、非常に狭い範囲に集中的に細孔径が分布することにより特徴づけられる特定の細孔を有す無定形の γ -アルミナやシリカゲルなどの無機酸化物を担体として使用することをとくに意図するものである。この不均一触媒の担体である γ -アルミナやシリカゲルなどは第1表に示すような物理的特性を有する。また第1図に参考のため、代表的なシリカゲルの細孔分布を示す。第1図は横軸に平均細孔径の値を、また縦軸に微分細孔容積の値をとつたグラフである。これらの表面積は窒素の吸着によるBET法で、また細孔容積、細孔分布は窒素の脱着により測定した。第1図におけるように本発明で使用した担体は、その細孔分布がいかに狭い範囲に集中的に分布しているかを明確に示す。また第1表にその一部を示すよう

に、従来の製造方法では実現できなかったその細孔径が10～100オングストロームの範囲に、その細孔分布が非常に狭い範囲に集中的に分布していることを特徴とする担体であることを明確に示す。

(以下余白)

(7)

(8)

第1表

担体の分類	種類	酸処理の有無	焼成温度℃	表面積 m ² /g	細孔容積 ml/g	平均細孔径 Å	細孔分布頂点を示す細孔径 Å
A	γ-アルミナ	無	450	334	0.20	11.5	13.7
		"	450	396	0.28	13.8	15.7
B	"	"	550	340	0.31	18.1	20.4
		"	550	367	0.29	17.9	18.6
C	"	"	550	260	0.30	22.9	42.1
		"	550	253	0.30	23.9	41.3
D	シリカゲル	有	500	435	0.21	9.8	13.5
		有	500	526	0.24	9.1	13.4
E	"	無	450	472	0.26	10.8	14.2
		"	450	367	0.19	10.3	14.9
F	"	"	550	367	0.24	12.8	17.3
		"	500	532	0.33	12.2	15.4

本発明方法において、出発物質は水素と一酸化炭素および／または二酸化炭素の混合物でなければならない。このような混合物は、炭素と水素とを含む材料の部分燃焼によつてきわめて好適に製造することができる。このような物質の例は褐炭、無煙炭、コークス、原油およびその留分そしてタールサンドおよび瀝青炭、頁炭である。出発材料は、好ましくは0.5ないし3モル比を有す水素と一酸化炭素および／または二酸化炭素との混合物である。

本発明方法は200～350℃、好ましくは200～300℃の温度、0～100⁻¹mmA、好ましくは5～30⁻¹mmAの圧力、500～5000時間、好ましくは500～2500⁻¹時間の空間速度において進行される。本発明において使用される触媒は、担体100重量部当り0.1～50重量部、好ましくは0.1～10重量部の第VIII族金属1種またはそれ以上とともに、触媒上に存在する第VIII族金属の量の1～50%の量の促進剤1種またはそれ以上の使用が触媒により選択される。たとえばルテニウム金属を使用する場

合、これら促進剤の効果はないかあるいは少ないため必ずしも必要としないが、鉄、コバルト、ニッケルなどを使用する場合は促進剤を必要とする。本発明の触媒のための促進剤としては、きわめて多種類の元素が利用できる。その例として次のものが挙げられる。アルカリ金属、アルカリ土類金属、第Ⅳb族の金属、Ti、Zr、Al、Si、As、V、Mn、Mo、W、Cu、Ag、Zn、Cd、Bi、Pb、Sn、Ce、ThおよびUなどである。本発明のきわめて好適なルテニウム触媒の例は、特定の細孔を有す γ -アルミナあるいはシリカゲル担体上に担持されたルテニウム触媒である。

本発明の鉄触媒の例は、特定の細孔を有す γ -アルミナあるいはシリカゲル担体上に担持された鉄、カルウムおよび銅からなる触媒である。この不均一触媒は種々の方法で調製することができる。特定の細孔を有す γ -アルミナおよびシリカゲル担体に所望の一酸化炭素および/または二酸化炭素還元用触媒活性金属の塩の溶液を含浸し、ついで乾燥し、焼成するような慣用の手段によつて、

(11)

Na、K、Liなどのアルカリ金属塩やアンモニウム塩などがあり可溶性であれば任意のものが用いられる。好ましく用いられるアルミン酸塩はアルミン酸ナトリウムである。またシリカゲルは珪酸塩または珪酸と珪酸塩との混合物が用いられ、珪酸塩としてはNa、K、Liなどのアルカリ金属塩やアンモニウム塩などがあり、好ましくは珪酸と珪酸との混合物からなる水ガラスであり、通常水ガラス3号が用いられる。有機化合物としては、モノカルボン酸ハロゲン化物、ジカルボン酸ハロゲン化物、スルホン酸ハロゲン化物などが用いられ、好ましくはモノおよびジカルボン酸ハロゲン化物が用いられる。本発明の触媒用担体に使用する γ -アルミナおよびシリカゲルなどの無機担体は、アルカリ金属含有量が0.1重量%より少ないのが好ましい。

本発明による触媒用担体は、上記の特定の調製法によらない γ -アルミナやシリカゲルなどの無機担体も、その細孔径が10~100オングストロームの範囲にあり、その細孔径が非常に狭い範囲に

(13)

一酸化炭素および/または二酸化炭素還元触媒活性を持つ成分を γ -アルミナあるいはシリカゲル担体上に形成させることができる。また場合により、シリカ担体ではイオン交換法によつて一酸化炭素および/または二酸化炭素還元成分を導入することができる。さらに γ -アルミナあるいはシリカゲル担体の存在下において一酸化炭素および/または二酸化炭素還元用成分を沈殿させる方法、担体上に金属を電解析出させる方法もしくは蒸気相から金属を析出させる方法、または金属カルボニルクラスターなどの化合物を n -ヘキサンあるいはテトラヒドロフランなどの有機溶媒に溶解させ、これを担体上に吸着担持させるなどの方法を使用することもできる。

本発明において触媒用担体を使用される γ -アルミナおよびシリカゲルのような無機担体は、つぎの化合物を出発物質として水溶液中から製造することができる。たとえば γ -アルミナは出発原料としてアルミン酸塩と有機化合物とを反応させて製造することができる。アルミン酸塩として、

(12)

集中的に分布した担体を使用する場合は同様の効果が期待される。したがつて本発明で調製した担体を使用する場合も、その他の調製法で調製した担体を使用する場合も、その細孔径が10~100オングストロームのマイクロポアの範囲にあり、その細孔径が非常に狭い範囲に集中的に分布した担体を使用することにより、本発明の目的を達成することができる。本発明において、触媒用担体として用いる金属酸化物は、前記の非常に狭い範囲を1~30オングストローム、好ましくは1~15オングストロームとするのが望ましい。

本発明の方法は、使用する触媒を固定または流動床が存在する垂直に据え付けた反応器へ充填し、供給物を上方向または下方向に導くことによつて非常に好適に行うことができる。所望ならば本方法は炭化水素油中の触媒混合物の懸濁液を使つて行うこともできる。

一方、通常の細孔分布の広い細孔を有するシリカ・アルミナなどの金属混合酸化物を担体としてを使用する場合は、炭素数10以上の炭化水素が

(14)

なりの収率で生成するのに対し、本発明によれば炭素数10以上の炭化水素の生成がおさえられ、すなわちガソリン留分に富んだ炭化水素を得ることができる。さらに興味あることに、フィッシャー・トロプシュ合成反応に活性のある金属あるいは金属化合物とアルカリ金属の必要量とを組み合わせ、これと本発明による触媒用担体の細孔が、従来の結晶性アルミノシリケートよりやや大きな10~100オングストロームのマイクロポアの範囲に非常に狭い範囲で細孔径が集中的に分布した酸性質を有する金属混合酸化物担体を使用することにより、生成する炭化水素の連鎖成長度が急激に変化することがわかった。すなわちこの場合、シユルツ・フロロイの分子量分布に従わないことが見い出された。本発明により、従来の触媒とは異なつた特異な炭化水素の分布を示すのは、触媒用担体の細孔径が10~100オングストロームの範囲に非常に狭い範囲で集中的に分布しているためと判断される。このように本発明は、特定の細孔を有する無定形のシリカ・アルミナやシリカ・マグネ

(15)

シヤなどの金属混合酸化物を担体として使用して、炭化水素を効率よく製造せんとするものである。たとえば、この不均一触媒の担体であるシリカ・アルミナはその代表例として、第3図に示すような細孔分布を示す。第3図は横軸に平均細孔径の値を、また縦軸に微分細孔容積の値をとつたグラフである。第3図におけるように本発明で使用した担体は、その細孔分布が非常に狭い範囲に集中的に分布しているかを明確に示す。なおルテニウム金属などのアルカリ金属を使用する場合、前記の促進剤は必要としないが、たとえば金属混合酸化物の酸性質をなくするために、金属混合酸化物からなる担体100重量部に対して、0.1~17重量部、好ましくは2~8.5重量部のアルカリ金属を添加するのが望ましい。

本発明において触媒用担体に使用されるシリカ・アルミナあるいはシリカ・マグネシアのような金属混合酸化物は、水可溶性のNa、K、Liなどのアルカリ金属あるいはアンモニウムなどの金属酸塩、たとえば珪酸と珪酸塩との混合物からなる

水ガラスあるいはアルミン酸ナトリウムに有機ハロゲン化物などの有機化合物と金属硝酸塩や塩化物、たとえば硝酸アルミニウムや塩化アルミニウムを同時に加える方法、およびアルカリ金属あるいはアンモニウムなどの金属酸塩に有機化合物を最初に加え、固体が析出する前に、続いて硝酸塩などの金属塩を加える方法による共沈法、あるいはアルカリ金属あるいはアンモニウムなどの金属酸塩に有機化合物を加えて反応させ、ヒドロゲルを沈殿させたあと、これに他の金属ヒドロゲルをアンモニア水などを沈殿剤に使用し沈着するいわゆる沈着法により調製することができる。有機化合物としては、モノカルボン酸ハロゲン化物、ジカルボン酸ハロゲン化物、スルホン酸ハロゲン化物などが用いられ、好ましくはモノおよびジカルボン酸ハロゲン化物が用いられる。本発明の触媒用担体に使用する混合酸化物は、とくにその酸性質を利用する場合においては、アルカリ金属含有量が0.1重量%より少ない方が好ましい。

本発明による触媒用担体は、上記説明の特定のな

(16)

調製法によらない混合酸化物も、その細孔径が10~100オングストロームの範囲にあり、その細孔径が非常に狭い範囲に集中的に分布した担体を使用する場合は同様の効果が期待される。したがつて本発明で調製した担体を使用する場合も、その他の調製法で調製した担体を使用する場合も、その細孔径が10~100オングストロームのマイクロポアの範囲にあり、その細孔径が非常に狭い範囲に集中的に分布した担体を使用することを特徴とする炭化水素の製造方法に関する。本発明の方法は使用する触媒を固定床または流動床が存在する垂直に据え付けた反応器へ充填し、供給物を上方向または下方向に導くことによつて非常に好適に行うことができる。所望ならば本方法は炭化水素油中の触媒混合物の懸濁液を使つて行うこともできる。

つぎに本発明の実施例について説明する。

実施例1

フィッシャー・トロプシュ合成反応による炭化水素合成のために、 γ -アルミナおよびシリカゲ

ルを担体とした数種の触媒を試験した。触媒の調製は下記のように実施した。

触媒用担体として使用した γ -アルミナは以下のように製造した。アルミン酸ナトリウムを水に溶解し、激しく攪拌しながら40°Cで1,4-ブタンジカルボン酸ジクロリドをテトラヒドロフランに溶解した溶液を滴下し、pHを5%塩酸水溶液で6~9に調整し、さらに5時間攪拌を続けた。反応混合物を冷却し、静置したのち固体をろ過し、アンモニア水、10%塩化アンモニウム、ついで蒸留水で洗浄液に塩素イオンがなくなるまで十分に洗浄した。続いてアセントで固体を抽出洗浄した後、110°Cで3時間乾燥し、つぎに空气中で450~550°Cで5時間焼成した。得られた γ -アルミナの表面積、細孔容積、平均細孔径および細孔分布が非常に狭い範囲に集中しているため、細孔分布の頂点を示す細孔径を第1表に示す。(担体分類A)他に種々の細孔を有す γ -アルミナおよびシリカゲルを、有機化合物としてコハク酸、1,4-ブタンジカルボン酸ジクロリド、1,6-ヘキサ

(19)

浸法によつて調製した。いずれの触媒も γ -アルミナ100重量部当り、ルテニウム金属を1.5~2.2重量部含んでいた。

比較触媒1 (ルテニウム-アルミナ)

比較触媒としてネオビード0の γ -アルミナを用い、上記の触媒製法と同様の方法で含浸法により調製した。このようにして調製した触媒は γ -アルミナ100重量部当り、ルテニウム金属を2.1重量部含んでいた。

触媒2 (鉄、カリウム、銅-アルミナ)

硝酸鉄・9水和物3.6g、硝酸銅・3水和物0.1gおよび硝酸カリウム0.05gを水5.0mlに溶解した溶液を γ -アルミナ(分類A)10ml中に混入して浸漬した。一夜放置後、組成物を110°Cで2時間乾燥し、450°Cにおいて4時間焼成した。このように浸漬法により調製した触媒2は γ -アルミナ100重量部当り鉄4.8重量部、銅0.2重量部およびカリウム0.2重量部を含んでいた。

触媒3 (ルテニウム-シリカゲル)

塩化ルテニウム・一水和物0.5gを水5.5mlに

(21)

ンジカルボン酸ジクロリド(担体分類AおよびD)、1,8-オクタンジカルボン酸ジクロリド、1,10-デカンジカルボン酸ジクロリド(担体分類BおよびE)、1,12-ドデカンジカルボン酸ジクロリド、(担体分類CおよびF)、オルソメタ、パラフタロイルクロリド(担体分類AおよびB)、両末端カルボン酸の炭化水素オリゴマー(分子量500~1000)(分類C以上の細孔を有す)を用いた以外は上記の調製法と同様にして調製した。調製した γ -アルミナおよびシリカゲルの代表的な一部の例について物理的性質を第1表に示す。

触媒1 (ルテニウム-アルミナ)

水5ml中に塩化ルテニウム・一水和物0.5gを溶解した溶液を γ -アルミナ(分類A)10ml中に混入する含浸法で調製し、一夜放置後、これを110°Cで3時間乾燥した後、空气中450°Cで4時間焼成して調製した。このようにして調製した触媒は γ -アルミナ100重量部当り、ルテニウム金属1.9重量部含んでいた。同様に上記の触媒の製法と同様の方法で担体分類B、Cなどに属する触媒を含

(20)

溶解した溶液をシリカゲル(分類D)10ml中に混入して浸漬した。一夜放置後、組成物を110°Cで2時間乾燥し、空气中450°Cにおいて4時間焼成した。このようにして調製した触媒はシリカゲル100重量部当り、ルテニウム金属を2.1重量部含んでいた。上記の触媒の製法と同様の方法で担体分類E、Fなどに属する触媒を含浸法によつて調製した。いずれの触媒もシリカゲル100重量部当り、ルテニウム金属を1.6~2.2重量部含んでいた。

比較触媒3 (ルテニウム-シリカゲル)

比較触媒としてデイビソンRD型シリカゲルを用い、触媒3の製法と同様の含浸法で比較触媒3を調製した。このようにして調製した触媒はシリカゲル100重量部当り、ルテニウム金属を2.2重量部含んでいた。

反応例

フィッシャー・トロブシュ合成反応は、内容積30mlの反応器において固定床流通式反応装置で試験した。炭化水素の合成のために使用する前に

(22)

すべての触媒をまず最初に大気圧、300°Cおよび水素を50~60 ml/minの流速で2時間還元した。炭化水素を製造するため、一酸化炭素と水素の混合物(モル比0.5~3.0)を約8~15 ㎖gの圧力で触媒に通した。反応温度は、235°C、250°C、275°Cあるいは300°Cで行った。反応生成物の組成はGC分析により行った。

た以外、実験1に似た分布を示した。

(以下余白)

反応圧力10 ㎖g、 H_2/CO 比(1:1)、750時間⁻¹の空間速度および反応温度235°Cで上記調製した触媒を用いて反応を行った。得られた結果を第2表に示す。なお比較例として、比較触媒1を用いて行った場合の生成炭化水素の分布を実験番号8に、また比較触媒3を用いた結果を実験番号16に示す。第2図に上記記載の触媒を用い、実験番号9、12、14および比較触媒1を用いた実験番号8による詳細な生成炭化水素の分布を示す。第2図は横軸に生成炭化水素の炭素数を示し、縦軸に生成物の重量分率を示したグラフである。触媒2の場合、CO転化率は31.5%、CO₂選択率26.0%、生成炭化水素の分布はC₂~C₄が27%を与え

(23)

(24)

第 2 表

実験番号	担体の分類	温度°C	H_2/CO 比 V/V	CO転化率(%)	CO ₂ 選択率(%)	生成炭化水素 wt%				
						C ₁	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₀	C ₁₁ ~C ₁₅	C ₁₆ ~C ₂₀
1	A γ-アルミナ	235	1	17.1	—	4.9	15.6	52.6	25.1	1.8
2	"	235	1	13.8	2.8	5.4	14.8	50.8	27.6	1.4
3	B γ-アルミナ	240	1	27.6	1.3	3.3	13.6	44.2	35.1	3.8
4	"	242	1	14.8	4.2	5.2	12.8	41.6	37.4	3.0
5	C γ-アルミナ	235	1	12.6	3.8	3.4	8.8	26.5	31.1	30.2
6	"	241	1	13.8	—	2.9	9.0	28.7	28.8	30.6
7	"	240	1	16.7	—	3.8	9.2	32.2	27.1	27.7
8	ネオビード C	235	1	13.4	4.3	6.0	16.4	43.2	22.4	12.0
9	D シリカゲル	235	1	9.3	—	7.7	23.5	62.3	5.8	0.7
10	"	236	1	7.8	—	9.5	21.2	65.5	3.6	0.2
11	"	235	1	13.6	0	6.9	20.3	62.0	9.2	1.6
12	E シリカゲル	240	1	12.4	4.2	4.5	12.1	37.2	40.9	5.3
13	"	242	1	23.8	—	2.8	13.4	32.6	40.8	10.4
14	F シリカゲル	235	1	19.3	2.3	4.7	13.3	37.5	21.3	23.2
15	"	241	1	21.6	—	4.5	13.3	33.2	28.6	20.4
16	デイピソン RD	235	1	8.3	0	8.7	26.3	41.8	16.9	6.3

(25)

第1表、第2表、第1図および第2図に示された実験結果によつて以下に示す所見を生じる。

- (1) 第2表において、AおよびDの担体分類に属する触媒を用いた反応では、たとえば γ -アルミナを用いた実験1および2と比較触媒1を用いた実験8とを比較すると、実験1および2に示された生成炭化水素分布は、実験8に比べ、 $C_5 \sim C_{10}$ の生成物に対する高い選択性を示し、また同時に $C_{10} \sim C_{20}$ の高沸点成分が非常に少ないことが示される。同様にシリカゲル担体を使用した実験9、10および11では、比較触媒3を用いた実験16に比べ $C_5 \sim C_{10}$ の生成物が65%以上に及ぶことが示された。同時に $C_{11} \sim C_{16}$ および $C_{10} \sim C_{20}$ の生成物が非常に少ないことが示される。これは第2図で示した図中、Aの曲線で示され、連鎖生長度の降下が C_5 で急激に起こっていることを示している。
- (2) 第2表において、BおよびEに分類される担体を用いた触媒による実験3および4と実験8とを比較すると、生成炭化水素中、 $C_{11} \sim C_{16}$ の成分

の選択性が実験8の場合に比べ高いことが示される。また同時に $C_{10} \sim C_{20}$ の高沸点分が少なくなることが示される。同様にシリカゲル担体を使用した実験12および13では、実験16に比べ $C_{11} \sim C_{16}$ の成分が40%を越す高い選択性を示す。これは第2図に示した図中、Bの曲線で示され、連鎖生長度の降下が C_{16} で急激に起こっていることを示している。

- (3) 第2表において、CおよびFに分類される担体を用いた触媒による実験5、6および7と実験8とを比較すると生成炭化水素中、 $C_{10} \sim C_{20}$ の成分が30%以上に及び実験8の比較触媒に比べ高い選択性を示す。また同様にシリカゲル担体の実験14および15と実験16とを比較すると、実験14および15の生成物の選択率が高いのが示される。これは第2図に示される図中、Cの曲線で示され、連鎖生長度が高沸点領域で増加するような傾向を示す。

実施例2

水5ml中に塩化ルテニウム・一水和物0.5gを

(2)

溶解した溶液を、シリカ・アルミナ（表面積470 m^2/g 、細孔容積0.25 ml/g 、平均細孔半径10.66オングストローム、細孔分布の頂点を示す細孔直径14.0オングストローム）10ml中に混入する含浸法で調製し、一夜放置後、これを110°Cで3時間乾燥した後、空气中450°Cで4時間焼成して調製した。このようにして調製した触媒はシリカ・アルミナ100重量部当り、ルテニウム金属1.4重量部含んでいた。フィッシャー・トロプシュ合成反応は内容積30mlの反応器において固定床流通式反応装置で試験した。炭化水素の合成のために使用する前に触媒をまず最初に大気圧、300°Cおよび水素50~60 ml/min の流速で2時間還元した。炭化水素を製造するため、一酸化炭素と水素との混合物（モル比0.5~3.0）を約8~15 atm の圧力で触媒に通じた。反応温度は235°C、275°Cあるいは300°Cで行つた。反応生成物の組成はGC分析により行つた。CO転化率、CO₂選択率は反応温度235°Cでは18.3%、4.3%、275°Cでは27.4%、8.8%、300°Cでは46.2%、9.6%であつた。得

(2)

られた炭化水素の分布を市販シリカ・アルミナを担体として調製した触媒（比較例）による生成炭化水素の分布とを比較して235°Cのデータを第4図に示す。図中Aは本発明により得られた生成炭化水素の分布を示す。Bは比較例による生成炭化水素の分布を示す。第4図で示すように本発明で得られた炭化水素は、 C_{10} 以下の成分、とくに $C_4 \sim C_{10}$ の成分に対する選択性が高く、 C_{10} 以上の成分が非常に少ないことが認められた。

実施例3

触媒用担体としてのシリカ・アルミナ（表面積417 m^2/g 、細孔容積0.29 ml/g 、平均細孔半径13.7オングストローム、細孔分布の頂点を示す細孔直径13.4オングストローム）を使用した以外は実施例2と全く同様の方法で触媒を調製した。このようにして調製した触媒はシリカ・アルミナ100重量部当り、ルテニウム金属2.1重量部含んでいた。フィッシャー・トロプシュ合成反応は実施例2と全く同じ条件で行なつた。235°Cの反応温度で得られた生成炭化水素は、メタン12.9%、

(2)

(2)

C₂ 3.2%、C₃ 10.7%、C₄ 18.8%、C₅ 16.4%、
C₆ 12.1%、C₇ 9.1%、C₈ 5.4%、C₉ 3.3%、
C₁₀ 2.5%、C₁₁ 以上 5.6%の組成であつた。また
CO 転化率は 235°Cで 21.3%、275°Cで 30.6%で
あつた。なお生成物中の C₇ 成分のうち、分岐炭化
水素は 52%であつた。

比較例

市販シリカ・アルミナ（表面積 421 m²/g、細
孔容積 0.43 ml/g（水銀による）、細孔分布約 70 Å
以下に 33%、70~100 Åに 33%、200 Å 以上に
30%）を使用した以外は実施例 2 と全く同様の方
法で触媒を調製した。このようにして調製した触
媒はシリカ・アルミナ 100 重量部当り、ルテニウ
ム金属 1.8 重量部含んでいた。フィッシャー・ト
ロブシユ合成反応は実施例 2 と全く同じ条件で行
つた。CO 転化率は 235°Cで 17.2%、275°Cで 33.2
%であつた。炭化水素は第 4 図に示す分布を有し
ていた。

実施例 4

シリカ・アルミナ（表面積 326 m²/g、細孔容

積 0.21 ml/g、平均細孔半径 12.7 オングストロ
ム、細孔分布の頂点を示す細孔直径 14.2 オングス
トローム）を使用した以外は実施例 2 と全く同様
の方法でルテニウム触媒を調製した。さらにこの
触媒に硝酸カリウム 0.4 g を用い水 5 ml に溶解し
て再度含浸担持させた。このようにして調製した
触媒はシリカ・アルミナ 100 重量部当り、ルテニ
ウム金属 1.8 重量部、カリウム 3.3 重量部含んで
いた。フィッシャー・トロブシユ合成反応は、実
施例 2 と全く同じ条件で行つた。CO 転化率は、
235°Cで 13.6%、275°Cで 33.4%であつた。235
°Cの反応温度で得られた生成炭化水素はつぎのよ
うな成分を含んでいた。すなわちメタン 5.3%、
C₂~C₄ 16.3%、C₅~C₁₀ 51.3%、C₁₁~C₁₅
25.5%、C₁₆~C₂₀ 1.6%であつた。上の結果か
ら、通常の酸性質を有さない γ-アルミナに担持
した触媒による生成物と比較すると、C₅~C₁₀ の
成分に対する選択率が高いこと、および C₁₆~C₂₀
の高沸点分の生成が少ないことが認められる。

4 図面の簡単な説明

(30)

(31)

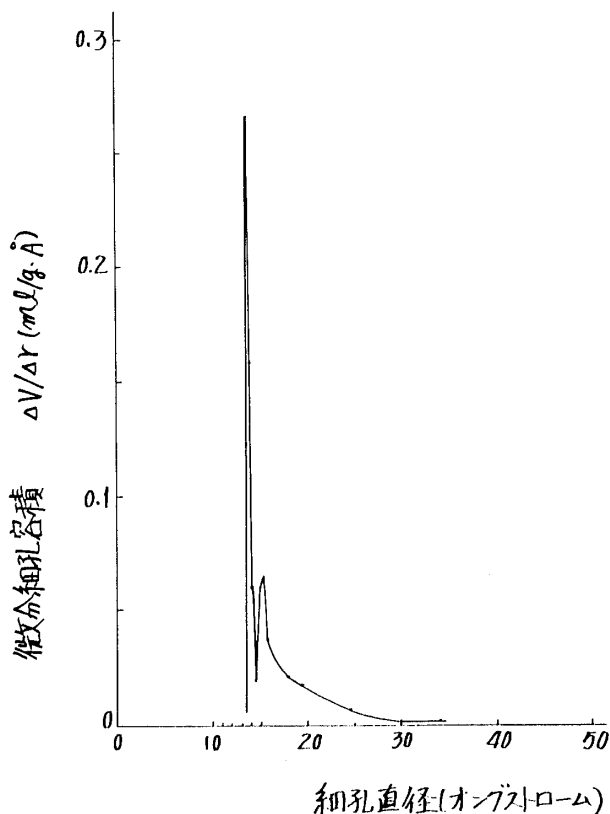
第 1 図は本発明に用いられた金属酸化物からな
る担体の細孔分布を示すグラフ、第 2 図は本発明
により得られた生成炭化水素の分布を示すグラフ、
第 3 図は本発明に用いられた金属混合酸化物から
なる担体の細孔分布を示すグラフ、第 4 図は本発
明により得られた生成炭化水素の分布を示すグラ
フである。

特許出願人 大同酸素株式会社

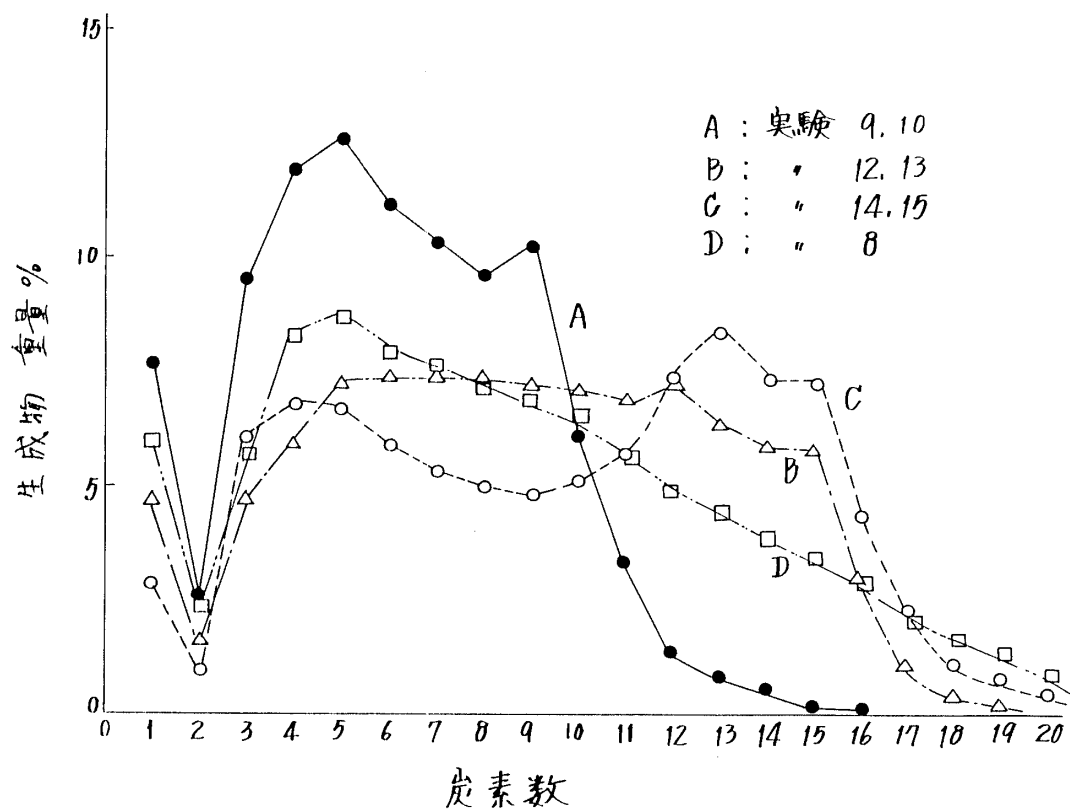
代理人 弁理士 塩出真一



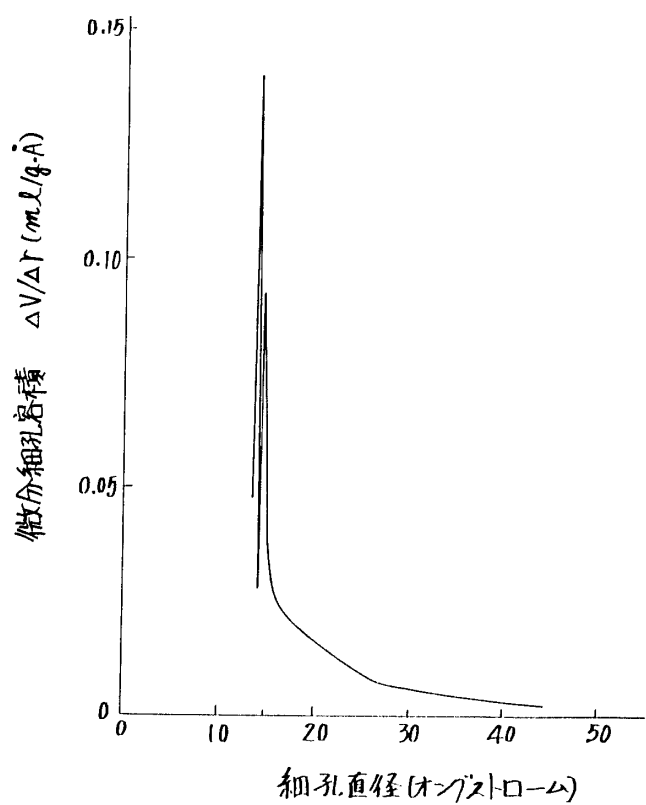
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 圖

