

② 公開特許公報 (A)

昭60—23481

⑤ Int. Cl.⁴
 C 10 G 3/00
 B 01 J 29/12
 29/22
 C 07 C 1/04
 9/00

識別記号

庁内整理番号
 6692—4H
 7059—4G
 7059—4G
 8217—4H

④ 公開 昭和60年(1985)2月6日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 炭化水素類の製造方法

埼玉県北葛飾郡庄和町新宿新田
 228—16

① 特 願 昭58—131740

⑦ 発 明 者 谷口博昭

② 出 願 昭58(1983)7月18日

久喜市青葉4丁目7—12

⑦ 発 明 者 吉成知博
草加市花栗町732

⑦ 発 明 者 藤原寛

⑦ 発 明 者 涌井正浩
アメリカ合衆国ニューヨーク13
210シラキユース・スロカム・
ハイツB—15Ⅲ (番地なし)

大宮市中釘294—22

⑧ 出 願 人 新燃料油開発技術研究組合
東京都千代田区内神田1丁目4
番2号

⑦ 発 明 者 菅沼藤夫

⑦ 代 理 人 安田脩之助

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素類の製造方法

2. 特許請求の範囲

ゼオライトおよびアルミナの混合物よりなる担体にルテニウムを担持した触媒に水素および一酸化炭素を含む混合ガスを接触させて炭化水素類を製造することを特徴とする炭化水素類の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、一酸化炭素と水素から炭化水素類を製造する方法に関するものである。

(従来技術)

一酸化炭素と水素の混合物(合成ガス)を高温で触媒と接触させて炭化水素類を製造することは、いわゆるフィッシャー・トロプシュ法(F.T法)による炭化水素合成法として多数の文献から公知である。一般にF.T法の

活性金属種としては、Fe、Co、Ni、Ruなどが用いられ、これにアルカリ金属あるいはその他の金属を助触媒として添加した触媒が、そのまま、あるいはアルミナ、シリカなどの担体に担持した触媒が使用される。F.T反応触媒は高活性、高選択性であることが望ましいが、このうち選択率がより重要なパラメーターであると考えられる。しかしながら、従来のF.T触媒では、生成炭化水素類混合物はその各炭化水素数成分の分布がいわゆるシュルツ—フローリー則に従うと云われており、得られる生成物は通常メタンから固型ワックスに至る巾広い沸点範囲をもつ炭化水素類の混合物である。従つて、このようなシュルツ—フローリー則に縛られない、特定の炭素数又は特定の留分の選択率が高い触媒又はプロセスの開発が強く望まれている。

このような選択性向上の方法の1つとして本発明者らは先にモルデナイトに活性金属成分としてのルテニウムを昇華などの特定の方

法によつて担持させた触媒を用いることによつて、 C_4 炭化水素留分の選択率が特異的に高く、比較的好ましくない副生物である重質ワックスの副生を著しく小さくできることを見出している(特願昭57-119388)。しかしながらこのような方法は炭素数分布の中心が C_4 炭化水素とやや低分子側にかたよりすぎており、ガソリン留分および灯軽油留分として利用可能な液状炭化水素類($C_5 \sim C_{16}$ 炭化水素類)をできるだけ選択率よく製造する方法としては不適當である。他方公知のアルミナ担持ルテニウム触媒は連鎖成長確率が大きく、シュルツ-フローリーの分布に従つて高沸点炭化水素が得られるが、生成物の炭素数分布は C_1 から C_{40} 程度まで巾広く分布し、シュルツ-フローリーの分布を超えて特定の留分を選択率良く得ることはできない。

本発明者らは、このような2つの系列の触媒の長所を兼備えた触媒について種々検討した結果、驚くべきことに、ゼオライトとアル

ミナの混合物に活性金属であるルテニウムを担持せしめた触媒が、生成物分布の中心が C_4 留分からより高沸点側に移行し、しかも、 C_{16} 以上の高沸点留分をほとんど生成しないなど、双方の欠点を消去し、長所を兼備えた触媒であることを見出して本発明を完成した。

またメタノール合成活性を有する触媒、例えば $ZnO-Cr_2O_3$ とゼオライトとの機械的混合物又は、フィッシャー・トロプシュ活性を有する触媒、例えば鉄系触媒やルテニウム系触媒とゼオライトとの混合物を触媒として一酸化炭素と水素から炭化水素類を合成する反応は公知である。しかしながら、このような触媒系については先ず通常のメタノール合成反応、もしくはF.T反応が起り得られる1次生成物が共存するゼオライトによつて2次的に異性化、脱水素環化、クラッキングなどの反応を受けるものと考えられており、得られる生成物も、芳香族炭化水素を含有しているのが常である。これに反してゼオライト及び

アルミナの粉末を充分混合したのち成型した担体に活性金属であるルテニウムを担持させる、本発明の方法は、ルテニウムがゼオライト及びアルミナの両方に共通に担持されているものと考えられ、主生成物はn-パラフィン及びオレフィンを中心とする鎖状炭化水素である。

(発明の目的)

従つて本発明の主な目的は特定留分の選択率の高い炭化水素類の製造方法を提供することであり、他の目的はガスおよび高沸点成分の副生を抑えて燃料として利用可能な液状炭化水素留分を選択率よく製造する方法を提供することであり、また他の目的はガソリン留分および灯油ないし灯軽油留分に相当する炭化水素留分を選択率よく製造する方法を提供することにある。

(発明の構成)

すなわち本発明の要旨は、ゼオライトおよびアルミナの混合物よりなる担体にルテニウ

ムを担持した触媒に水素および一酸化炭素を含む混合ガスを接触させて炭化水素類を製造することを特徴とする炭化水素類の製造方法に存する。

本発明で使用する触媒はゼオライトとアルミナとを物理的に混合した担体に活性金属成分としてのルテニウム成分を担持したものである。本発明においてゼオライトは結晶性アルミノけい酸塩ゼオライトを意味し、その例としてはY型ゼオライト、X型ゼオライト、A型ゼオライト、モルデナイト、ZSM系ゼオライト(ZSM系ゼオライトとしては例えばZSM-4、ZSM-5、ZSM-34などがあり、昭和57年1月11日日本技術経済センター出版部発行「最近のゼオライト技術と応用の進歩総合資料集」46~57頁、高橋 浩ほか編 昭和50年2月1日講談社発行「ゼオライト」46~47頁、特開昭57-70828号明細書等に詳述されている。)などがある。これらゼオライトはNa、Kなど金属置換型のも

のでもよいが、水素形のものが好ましく、また合成品でも天然産のものでもよい。またこれらゼオライトを脱アルミニウム処理したものも使用できる。脱アルミニウム方法の一例はゼオライトを酸（塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、しゅう酸、アジピン酸などの有機酸のいずれでもよい）、あるいはEDTA（エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム）などのキレート剤の水溶液中で加熱処理してゼオライト中のアルミニウムの一部を溶出させる。モルデナイト、ZSM-5などのような耐酸性のあるゼオライトは酸処理でよいが、Y型ゼオライトなどのような耐酸性の低いゼオライトはキレート剤水溶液で処理する。処理時の温度、酸またはキレート剤の濃度、処理時間等に特に制限はないが、通常濃度は数%程度（例えば約1~15 wt%）、温度は溶液の沸とう温度、時間は約30分~数時間程度の条件で行なう。後必要により乾燥、焼成する。担体の他の成分であるアルミナの例としては

γ -アルミナ、 η -アルミナなどの活性アルミナがある。

触媒の調製は常法によることができる。通常ゼオライトおよびアルミナを粉状あるいは粒状とし、両成分を混合し、成型し、その後ルテニウム成分を担持する。例えばゼオライトおよびアルミナを乳鉢、ミルなどにより充分微粉化し、所定量ずつ秤量混合し、充分攪拌混合したのち打錠成型してペレット状とし、これにルテニウム成分を担持する。担持は例えば担体をルテニウム化合物の溶液中に浸漬して、担体上に吸着させたり、イオン交換して付着させたり、アルカリなどの沈殿剤を加えて沈着させたり、溶液を蒸発乾固したり、あるいは溶液を担体上へ滴下したりして行なりなど、担体とルテニウム化合物を含む溶液とを接触させて担持することができる。これらの場合に使用できるルテニウム化合物の例としては塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、塩化六アンモニア・ルテニ

ウム $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ など水に可溶性のもの、あるいはルテニウムカルボニル、ルテニウムアセチルアセトナートなど有機溶剤に可溶性のものなどがある。本発明の触媒はルテニウムに加え反応促進剤としてモリブデン、マンガ、クロム、ニッケル、コバルトまたは鉄を担持してもよく、その担持はルテニウムと同様にして促進剤金属の化合物の溶液中へ担体を浸漬し、吸着、イオン交換、沈着もしくは蒸発乾固して行なりことができる。促進剤成分の担持はルテニウムと同時に行なつても、ルテニウム担持の前又は後に行なつてもよい。こうして得られた生成物は常法により成型または成型することなく、乾燥し、焼成する。乾燥はたとえば約80~300℃で10分~10時間保持することにより、焼成はたとえば約300~700℃に30分~24時間保持することにより行なりことができる。

本発明の触媒において、ルテニウムの担持量は担体100重量部当り約0.01~100重量

部、特に約0.1~10重量部が好ましく、促進剤の担持量は触媒上に存在するルテニウム100重量部当り約500重量部以下、特に約1~500重量部が好ましい。ルテニウムの担持量は少なすぎると触媒活性が低く、また多すぎると触媒が高価になりすぎる他本触媒の特徴である担体の効果が低くなつてしまう。触媒中のルテニウムは金属単体でも酸化物など化合物の形でもよい。また触媒はゼオライトとアルミナとの混合物にルテニウム成分を担持したものであることが必要であり、ゼオライトにルテニウム成分を担持したものとアルミナとを混合した触媒やアルミナにルテニウム成分を担持したものとゼオライトとを混合した触媒を使用してF.T反応を行なうとガス状炭化水素成分や高沸点成分の副生が多くなり、ガソリン留分および灯油留分の選択率が低くなつてしまう。また担体中のゼオライトとアルミナとの比率（重量比）は約5:95~95:5、特に約10:90~90:10が好ま

しい。ゼオライトの配合量が少なすぎると生成物の炭素数分布は巾広くなりワックスまでも生成してしまふ。またアルミナの配合量が少なすぎるとガス状炭化水素や C_4 炭化水素留分の生成が多くなつてしまふ。

こうして調製した触媒はそのまま反応に供してもよいが、水素ガスなどの還元雰囲気下に前処理することが好ましい。前処理は約200～500℃で常圧ないし加圧下(100気圧以下)の水素圧力下に約10分～3時間水素で処理することが好ましい。還元ガスでの処理により触媒中のルテニウムはそのほとんどがルテニウム金属単体となる。

反応は通常のフィッシャー・トロブシュ反応条件下に行なうことができる。たとえば水素と一酸化炭素のモル比約0.5～3、特に1.0～2.5の水素と一酸化炭素との混合ガスを原料として反応温度約200～350℃、望ましくは~~250~~²²⁰～330℃、反応圧力0～100 atmG、望ましくは5～30 atmG、触媒容量当り単位

時間当りの供給ガス速度(空間速度、GHSV)は約100～10000 hr⁻¹、特に200～5000 hr⁻¹の条件で上記触媒を用いる流通式固定床反応装置により好ましく実施できる。反応は流動床、沸とう床、懸濁床などの反応形式により行なうこともできる。

(発明の効果)

本発明によると特異な触媒の使用により生成炭化水素(ほとんどがパラフィン類とオレフィン類よりなる脂肪族炭化水素類)分布がシュルツ-フローリー則から著しくはずれてガソリン留分および灯油あるいは灯油留分が選択率よく得られ、ガス状成分および高沸点留分、ワックスの副生は少ない。さらに驚くべきことに、このようなゼオライト-アルミナ複合担体を使用した触媒の特徴は、担体のゼオライト配合量が約5～95重量%で上記のような複合化の効果が同じように発現するという事実である。すなわちより高価なゼオライトを少量配合するだけでゼオライトを

50%あるいはそれ以上配合した場合と同様の効果が期待できる。

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。

実施例1

アルミナとして市販 γ -アルミナ10 ϕ 及びY型ゼオライト(米国リンデ社製SK-41。NH₄形。)10 ϕ を乳鉢で充分すりつぶし微粉末としたのち、混合した。さらにこの混合物を粉末混合機を用いて一昼夜攪拌したのち、打錠機で乾式打錠してペレット状に成型し、これを破砕して20～32メッシュに篩分けた。

このようにして得られた塊状担体5 ϕ をルテニウム金属担持量が3wt%になる様に調製した塩化ルテニウム水溶液中に浸漬し、蒸発乾固したのち、110℃で2時間乾燥し、次いで400℃で3時間焼成して触媒Aを調製した。

実施例2～7

実施例1と同様の操作で担体のゼオライト/ γ -アルミナ比率のみ変えて触媒B～Gを調製した。触媒B、C、D、E、F、Gの担体のゼオライト配合量はそれぞれ90、75、65、35、25、10wt%とした。

比較例1

担体として実施例1で使用したと同じY型ゼオライトのみを用いた(アルミナは配合せず)以外実施例1と同様にして触媒Hを調製した。

比較例2

担体として実施例1で使用したと同じ γ -アルミナのみを用いた(ゼオライトは配合せず)以外実施例1と同様にして触媒Iを調製した。

こうして調製した触媒それぞれにつきフィッシャー・トロブシュ反応により炭化水素の合成実験を行なつた。触媒2mlを固定床流通式反応器に充填し、前処理として常圧、

300℃において水素ガスを50 ml/分の流量で1時間通じて還元処理した。次にH₂/COモル比1.0の水素と一酸化炭素との混合ガスを反応温度275℃、235℃、反応圧力10.0 atmG、ガス供給量(GHSV)750 hr⁻¹の条件でそれぞれの触媒と接触させた。生成混合物中の水素、一酸化炭素、炭酸ガス、メタンはTCDガスクロマトグラフィーで、C₂以上の炭化水素はFIDガスクロマトグラフィーにより分析した。反応温度、圧力条件および得られた結果を第1表に示す。

第1表からわかるように、担体としてゼオライト単独よりなる比較触媒H(比較例1)では生成物分布がC₄~C₅留分に鋭いピークを有し、C₉以上の留分がほとんど生成しない。また担体としてアルミナ単独よりなる比較触媒I(比較例2)では生成物分布がC₁~C₂₀及びそれ以上に広く分布している。これらと異なり本発明による触媒A~G(実施例1~7)ではC₅~C₈に中心を持ちC₁₅あるいは

C₁₇留分まで存在する両者の中間的な分布を示すこと、および生成物分布が触媒担体のゼオライト/ γ -アルミナ比率にほとんど影響を受けず、ほぼ一定であるという特色がみられる。

第 1 表

	ゼオライト配合量* wt%	反応温度 ℃	CO転化率 %	生成炭化水素分布 wt%						
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
比較例 1	100	235	5以下	4.4	1.8	4.1	25.8	28.2	18.7	9.2
実施例 2	90	"	"	5.7	1.4	4.3	11.5	13.6	13.5	13.3
" 3	75	"	"	4.2	1.6	3.5	14.9	17.1	16.4	14.9
" 4	65	"	"	4.9	1.2	3.2	9.2	11.7	12.2	12.7
" 1	50	275	39.6	22.6	5.7	8.9	14.9	15.1	11.9	8.5
" 1	50	235	28.3	6.0	1.5	3.9	15.8	18.0	16.8	14.4
" 5	35	"	"	4.6	1.1	3.7	11.1	13.4	13.6	13.6
" 6	25	"	"	5.1	1.3	3.6	15.6	17.5	16.2	13.7
" 7	10	"	"	6.6	1.7	4.5	10.7	12.6	12.5	12.4
比較例 2**	0	"	"	7.6	2.6	6.7	8.6	8.8	8.5	7.7

(下表へつづく)

	生成炭化水素分布 wt%											
	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉ 以上
比較例 1	3.2	1.7	1.2	0.7	0.7	0.3	0	0	0	0	0	0
実施例 2	11.2	8.7	6.6	4.2	2.9	1.5	0.7	0.4	0.4	0.1	0	0
" 3	11.2	7.6	4.6	2.3	0.9	0.3	0.2	0.2	0.1	0	0	0
" 4	11.6	9.6	7.8	5.8	4.0	2.7	1.7	1.0	0.5	0.2	0	0
" 1	4.7	2.7	2.2	1.7	0.4	0.3	0.3	0.1	0	0	0	0
" 1	9.8	6.2	3.8	2.1	0.9	0.4	0.2	0.2	0	0	0	0
" 5	11.5	8.8	6.5	4.3	3.2	2.9	1.0	0.5	0.2	0	0	0
" 6	8.9	4.9	2.7	4.9	2.7	1.2	0.5	0.4	0.5	0.3	0	0
" 7	10.7	8.7	7.3	5.4	3.4	1.9	0.9	0.4	0.2	0.1	0	0
比較例 2**	6.9	6.3	5.6	5.0	4.5	4.1	3.7	3.3	2.8	2.4	2.0	2.9

(注) * 担体中のゼオライト配合量を表わす。

** 比較例2の生成物はC₂₁以上の留分をも含有していたが、C₁~C₂₀留分を100%として定量した。

実施例 8

EDTA の水溶液に粉末状の Y 型ゼオライトを加えて沸とう温度で還流し、ついでろ過水洗乾燥後、空气中で焼成して、ゼオライトを脱アルミニウム処理した。ゼオライトとしてこのように Y 型ゼオライトを脱アルミニウム処理したもの (Si/Al 原子比 = 8) を用い、 γ -アルミナとの 1:1 wt 比混合物を用い、実施例 1 と同様の方法で 20~32 メッシュの担体を調製した。これを 500℃ で 3 時間空气中で焼成したのちデシケーターに保存する。Ru(NH₃)₆Cl₂ 0.83 g を含む 5 wt% 水溶液中に上記の塊状担体 5 g を浸漬し、室温で 1 昼夜放置してイオン交換し、触媒をろ過し、十分に水洗して 110℃ で 2 時間乾燥後、400℃ で 3 時間空气中で焼成して触媒 J を調製した。触媒 J は担体 100 重量部当り、2.8 重量部のルテニウムを含んでいた。触媒 J について実施例 A~I と同じ条件で F.T 反応を行なった。反応条件及び得られた結果を第 2 表に示す。

実施例 9、10

ゼオライトとして H 型モルデナイト (米国ノートン社ゼオロン 200H)、及び 5A 型ゼオライトを用いて、実施例 1 とまったく同じ操作により、触媒 K、L を調製した。触媒 K、L についても前項までと同じ条件で F.T 反応を行なった。反応条件及び得られた結果を第 2 表に示す。

第 2 表にみられるように、本発明による触媒 J、K、L を使用して F.T 反応を行なった場合、生成物はガソリン留分および灯油留分の選択率が高く、またガス状成分、高沸点成分の生成は少ない。

第 2 表

	ゼオライト配合量* wt%	反応温度 ℃	CO 転化率 %	生成炭化水素分布 wt%						
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
実施例 8	50	235	23.2	20.6	5.1	10.3	13.8	14.1	11.0	8.5
“ 9	50	“	13.4	6.8	1.7	4.9	12.6	14.0	11.5	10.2
“ 10	50	“	16.4	12.3	5.4	8.9	9.3	11.0	7.3	7.1

(下表へつづく)

	生成炭化水素分布 wt%											
	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉ 以上
実施例 8	6.2	4.0	3.0	1.5	0.9	0.4	0.3	0.2	0.1	0	0	0
“ 9	9.3	7.8	6.0	4.6	3.5	2.7	2.0	1.3	0.7	0.3	0.1	0
“ 10	7.8	6.8	5.6	4.2	4.1	2.5	2.1	1.9	1.7	0.9	0.7	0.3

(注) * 担体中のゼオライト配合量を表わす。