

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-86020

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)5月15日

C 01 B 33/28

7106-4G

B 01 J 29/28

7059-4G

C 07 C 1/04

8217-4H

審査請求 未請求 発明の数 5 (全20頁)

⑭ 発明の名称 炭化水素の製造方法

⑰ 特 願 昭58-190977

⑱ 出 願 昭58(1983)10月14日

⑲ 発 明 者 高 津 幸 三 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地  
 ⑲ 発 明 者 杉 本 道 雄 市原市光風台4丁目365番地  
 ⑲ 発 明 者 森 元 脩 之 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1205番地の86  
 ⑳ 出 願 人 新燃料油開発技術研究 東京都千代田区内神田1丁目4番2号  
 組 合  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

明 細 書	格子面間隔 d (Å)	相対強度
1. 発明の名称	3.97 ± 0.1	強 い
炭化水素の製造方法	3.92 ± 0.1	強 い
2. 特許請求の範囲	3.83 ± 0.1	中程度～強い
(1) 空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が	3.77 ± 0.1	中程度～強い
一般式 $pM_2/nO \cdot aAl_2O_3 \cdot qSiO_2$	3.64 ± 0.07	強 い
(式中、Mはアルカリ金属，アルカリ土類金属	3.53 ± 0.07	強 い
および水素から選ばれた一種または二種以上の	3.46 ± 0.07	強 い
元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p、	3.36 ± 0.07	中程度
qは次の範囲から選択される。	3.30 ± 0.07	中程度
$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500$ )	3.12 ± 0.07	中程度
で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、	3.04 ± 0.07	中程度
で表わされることを特徴とする結晶性アルミノシリケート。		
	(2) X線回折パターンが、	
格子面間隔 d (Å)	格子面間隔 d (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	1.133 ± 0.2	弱 い
7.07 ± 0.2	9.44 ± 0.2	非常に強い
6.92 ± 0.15	7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.59 ± 0.15	6.92 ± 0.15	中程度～強い
5.74 ± 0.14		

格子面間隔 d (Å)	相対強度
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
5.40 ± 0.15	弱い
4.94 ± 0.15	弱い
4.81 ± 0.15	弱い
4.71 ± 0.15	弱い～中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度
2.94 ± 0.07	弱い
2.88 ± 0.07	弱い

格子面間隔 d (Å)	相対強度
2.83 ± 0.07	弱い
2.70 ± 0.05	弱い
2.64 ± 0.05	弱い
2.60 ± 0.05	弱い
2.58 ± 0.05	弱い

で表わされる特許請求の範囲第1項記載の結晶性アルミノシリケート。

(8) (a)シリカ源, (b)アルミナ源, (c)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属源, (d)ピリジン類および(e)含酸素有機化合物を含有し、かつ各成分のモル比が

$$\text{シリカ} / \text{アルミナ} \geq 5$$

$$\text{ピリジン類} / \text{シリカ} = 0.01 \sim 100$$

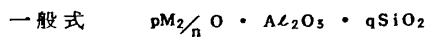
$$\text{含酸素有機化合物} / \text{シリカ} = 0.01 \sim 100$$

$$\text{水酸イオン} / \text{シリカ} = 0.001 \sim 0.5 \text{ (但し、有機塩基からの水酸イオンを除く。)}$$

$$\text{水} / \text{シリカ} = 5 \sim 1000$$

$$\text{アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属} / \text{シリカ} = 0.01 \sim 3$$

である水性混合物を、100～300℃にて結晶性アルミノシリケートが生成するまで反応させることを特徴とする、空气中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が



(式中、Mはアルカリ金属, アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p, qは次の範囲から選択される。

$$0.05 \leq p \leq 3.0 \quad 5 \leq q \leq 500$$

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い

格子面間隔 d (Å)	相対強度
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度

で表わされる結晶性アルミノシリケートの製造方法。

(4) X線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
11.33 ± 0.2	弱い
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
5.40 ± 0.15	弱い

格子面間隔 d (Å)	相対強度
4.94 ± 0.15	弱い
4.81 ± 0.15	弱い
4.71 ± 0.15	弱い～中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度
2.94 ± 0.07	弱い
2.88 ± 0.07	弱い
2.83 ± 0.07	弱い
2.70 ± 0.05	弱い
2.64 ± 0.05	弱い

格子面間隔 d (Å) 相対強度  
2.60 ± 0.05 弱い  
2.58 ± 0.05 弱い  
で表わされる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(e) 含酸素有機化合物がアルコール、ジオールあるいはエーテルである特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(f) (a)シリカ源、(b)アルミナ源、(c)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属源、(d)ピリジン類および(f)ピリジン類以外の含窒素有機化合物を含有し、かつ各成分のモル比が

シリカ/アルミナ ≥ 5

ピリジン類/シリカ = 0.01 ~ 100

ピリジン類以外の含窒素有機化合物/シリカ = 0.01 ~ 100

水素イオン/シリカ = 0.001 ~ 0.5 (但し、

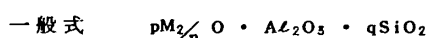
有機塩基からの水酸イオンを除く。)

水/シリカ = 5 ~ 1000

アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属/シリカ

= 0.01 ~ 3

である水性混合物を、100 ~ 300℃にて結晶性アルミノシリケートが生成するまで反応させることを特徴とする、空气中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p、qは次の範囲から選択される。

$$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500$$

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い

格子面間隔 d (Å)	相対強度
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度

で表わされる結晶性アルミノシリケートの製造方法。

(g) X線回折パターンが、

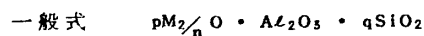
格子面間隔 d (Å)	相対強度
11.33 ± 0.2	弱い
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
5.40 ± 0.15	弱い

格子面間隔 d (Å)	相対強度
4.94 ± 0.15	弱い
4.81 ± 0.15	弱い
4.71 ± 0.15	弱い～中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度
2.94 ± 0.07	弱い
2.88 ± 0.07	弱い
2.83 ± 0.07	弱い
2.70 ± 0.05	弱い
2.64 ± 0.05	弱い

格子面間隔 d (Å) 相対強度  
 2.60 ± 0.05 弱い  
 2.58 ± 0.05 弱い  
 で表わされる特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

(g) (f)ピリジン類以外の含窒素有機化合物が、アミン、ジアミンあるいはアミノアルコールである特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

(h) 触媒の存在下で含酸素化合物から炭化水素を製造するにあたり、空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p, qは次の範囲から選択される。

$$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500$$

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	非常に強い

格子面間隔 d (Å)	相対強度
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.14	中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度

で表わされる結晶性アルミノシリケートを触媒として用いることを特徴とする炭化水素の製造方法。

00 結晶性アルミノシリケートのX線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
11.33 ± 0.2	弱い
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
5.40 ± 0.15	弱い
4.94 ± 0.15	弱い
4.81 ± 0.15	弱い
4.71 ± 0.15	弱い～中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度

格子面間隔 d (Å)	相対強度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度
2.94 ± 0.07	弱い
2.88 ± 0.07	弱い
2.83 ± 0.07	弱い
2.70 ± 0.05	弱い
2.64 ± 0.05	弱い
2.60 ± 0.05	弱い
2.58 ± 0.05	弱い

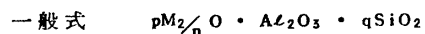
で表わされる特許請求の範囲第9項記載の炭化水素の製造方法。

01 含酸素化合物が炭素数1~4のアルコール、エーテル、アルデヒドあるいはカルボン酸である特許請求の範囲第9項記載の炭化水素の製造方法。

02 含酸素化合物がメタノールである特許請求の範囲第9または11項記載の炭化水素の製造方法。

03 触媒の存在下で合成ガスから炭化水素を製造するにあたり、(A)一酸化炭素を還元する能力を

有する金属もしくは金属化合物および(B)空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p、qは次の範囲から選択される。

$$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500$$

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度~強い
6.92 ± 0.15	中程度~強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.14	中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度~強い
3.77 ± 0.1	中程度~強い

格子面間隔 d (Å)	相対強度
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度

で表わされることを特徴とする結晶性アルミノシリケートを組み合わせた触媒を用いることを特徴とする炭化水素の製造方法。

04 一酸化炭素を還元する能力を有する金属もしくは金属化合物が鉄、ニッケルおよびコバルトよりなる群から選ばれた一種または二種以上の金属もしくはこれらの金属化合物である特許請求の範囲第13項記載の炭化水素の製造方法。

05 一酸化炭素を還元する能力を有する金属もしくは金属化合物が亜鉛および/またはクロムもしくはこれらの金属化合物である特許請求の範囲第13項記載の炭化水素の製造方法。

06 結晶性アルミノシリケートのX線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
11.33 ± 0.2	弱い
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度~強い
6.92 ± 0.15	中程度~強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
5.40 ± 0.15	弱い
4.94 ± 0.15	弱い
4.81 ± 0.15	弱い
4.71 ± 0.15	弱い~中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度~強い
3.77 ± 0.1	中程度~強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い

格子面間隔 $d$ (Å)	相対強度
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度
2.94 ± 0.07	弱い
2.88 ± 0.07	弱い
2.83 ± 0.07	弱い
2.70 ± 0.05	弱い
2.64 ± 0.05	弱い
2.60 ± 0.05	弱い
2.58 ± 0.05	弱い

で表わされる特許請求の範囲第13項記載の炭化水素の製造方法。

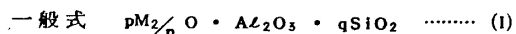
### 3. 発明の詳細な説明

本発明は ISI-6 と称する結晶性アルミノシリケート、その製造方法、この結晶性アルミノシリケートを触媒として用いる含酸素化合物から炭化水素を製造する方法およびこの結晶性アルミノシリケートと一酸化炭素を還元する能力を有する金

イトが生成することが記載されている。さらに、特開昭55-85415号公報によれば、ビペリジンあるいはその誘導体を用いてフェリエライトを生成することが知られている。

本発明者らは、全く新たな組成および結晶構造を有するアルミノシリケートを開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、シリカ源やアルミナ源、アルカリ金属源等を一定割合で含有する水性混合物中に、ピリジン類および含酸素有機化合物あるいはピリジン類およびピリジン類以外の含窒素有機化合物を添加することにより、従来知られているものとは異なる高シリカ含量の結晶性アルミノシリケート (ISI-6) が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち本発明は、空气中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の

属等からなる触媒を用いた合成ガスから炭化水素を製造する方法に関する。

従来から結晶性アルミノシリケートは天然のものあるいは合成のものが数多く知られており、その製造方法についても様々のものが提案されている。これらの方法は、通常シリカ源、アルミナ源およびアルカリ金属源からなる水性混合物を原料として水熱反応を進めることにより行なわれるが、最近この水性混合物にテトラプロピルアンモニウムブロマイドに代表される有機化合物を添加することにより、特殊な結晶構造を有する結晶性アルミノシリケートゼオライトを生成する方法が開発されている。例えば、特開昭52-43800号公報、特開昭56-134517号公報によれば、アルコールを添加することにより ZMS-5 型のゼオライトやゼータ-1、ゼータ-3 型のゼオライトを生成することが記載されており、また米国特許第4,046,859号明細書および特開昭53-144500号公報によれば、含窒素化合物を添加することにより、ZSM-21型あるいはZSM-35型のゼオラ

元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p、qは次の範囲から選択される。

$$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500$$

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが第1表に示される結晶性アルミノシリケートを提供するものである(以下、第1発明という)。さらに(a)シリカ源、(b)アルミナ源、(c)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属源、(d)ピリジン類および(e)含酸素有機化合物を含有し、かつ各成分のモル比が

$$\text{シリカ/アルミナ} \geq 5$$

$$\text{ピリジン類/シリカ} = 0.01 \sim 100$$

$$\text{含酸素有機化合物/シリカ} = 0.01 \sim 100$$

$$\text{水酸イオン/シリカ} = 0.001 \sim 0.5 \quad (\text{但し、有機塩基からの水酸イオンを除く。})$$

$$\text{水/シリカ} = 5 \sim 1000$$

$$\text{アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属/シリカ} = 0.01 \sim 3$$

である水性混合物を、100~300℃にて結晶性アルミノシリケートが生成するまで反応させる

ことを特徴とする、空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が、前記一般式(I)で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが第1表に示される結晶性アルミノシリケートの製造方法(以下、第2発明という。)を提供すると共に、(a)シリカ源、(b)アルミナ源、(c)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属源、(d)ピリジン類および(e)ピリジン類以外の含窒素有機化合物を含有し、かつ各成分のモル比が

$$\text{シリカ} / \text{アルミナ} \geq 5$$

$$\text{ピリジン類} / \text{シリカ} = 0.01 \sim 1.00$$

$$\begin{aligned} & \text{ピリジン類以外の含窒素有機化合物} / \text{シリカ} \\ & = 0.01 \sim 1.00 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{水酸イオン} / \text{シリカ} = 0.001 \sim 0.5 \text{ (但し、} \\ & \text{有機塩基からの水酸イオンを除く。)} \end{aligned}$$

$$\text{水} / \text{シリカ} = 5 \sim 1000$$

$$\begin{aligned} & \text{アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属} / \text{シリカ} \\ & = 0.01 \sim 3 \end{aligned}$$

である水性混合物を、100～300℃にて結晶性アルミノシリケートが生成するまで反応させる

ことを特徴とする、空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が、前記一般式(I)で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが第1表に示される結晶性アルミノシリケートの製造方法(以下、第3発明という。)を提供するものである。

第1表

格子面間隔 d (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い

第1表(続き)

格子面間隔 d (Å)	相対強度
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度

照射: Cu-K $\alpha$ ; 波長: 1.5418 Å

第2発明の方法によれば、水に(a)シリカ源、(b)アルミナ源、(c)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属源、(d)ピリジン類および(e)含窒素有機化合物を加えて水性混合物を調製し、これを加熱下で反応させる。ここで(a)シリカ源としては、特に制限はなく、シリカ粉末、ケイ酸、コロイド状シリカ、溶解シリカなどを任意に使用できる。この溶解シリカとしては、Na<sub>2</sub>OまたはK<sub>2</sub>O 1モルに対してSiO<sub>2</sub> 1～5モルを含有する水ガラス、ケイ酸塩、アルカリ金属ケイ酸塩などがあげられる。

また、(b)アルミナ源としては、様々なものが使用可能であるが、例えば硫酸アルミニウム、アル

ミン酸ナトリウム、コロイド状アルミナ、アルミナなどがあげられる。

第2発明の方法では、水性混合物中のシリカとアルミナの比は適宜定めればよいが、好ましくはシリカ(SiO<sub>2</sub>)/アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のモル比で5以上とすべきであり、好ましくは10以上、特に15～1000が最適である。

次に、(c)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属源としては、各種のものが用いられる。例えばアルカリ金属源としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが用いられ、またケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムとしてシリカあるいはアルミナの供給源を兼ねることもできる。特にアルカリ金属としてはナトリウムが好ましい。一方、アルカリ土類金属源としては、硝酸カルシウム、塩化カルシウムなどがある。

ここで水性混合物中のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属とシリカのモル比は、特に制限はなく、各種条件に応じて適宜定めればよいが、通常は0.01～3、特に好ましくは0.1～1

とすべきである。

さらに本発明の方法では(d)ピリジン類および(e)含酸素有機化合物を用いるが、特に(d)ピリジン類は主に結晶化剤として作用するものである。この(d)ピリジン類としては具体的にはピリジンあるいはその誘導体、例えば塩化ピリジニウム、メチルピリジン、ジメチルピリジン、エチルピリジン、トリメチルピリジン、エチルメチルピリジンなどがあげられる。このピリジン類の使用量は通常ピリジン類/シリカのモル比で0.01~100、好ましくは0.05~10とすべきである。

また、(e)含酸素有機化合物は生成する結晶性アルミノシリケートの構成成分としては含有されていないが、その製造過程において結晶構造を形成する上で(d)成分とともに重要な役割を演ずる。具体的にアルコール類、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等；グリコール類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等；エーテル類、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル等が

下におき、雰囲気は必要により不活性ガスで置換してもよい。なお、pHは中性~アルカリ性に調節すればよい。

上述の結晶化の反応は常にピリジン類および含酸素有機化合物の存在下で進行するものであつて、これらの条件を満たさない場合は所望する結晶アルミノシリケートを得ることができない。この反応において、上記各成分の混合順序については特に制限はないが、好ましい態様としては(a)シリカ源、(b)アルミナ源および(c)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属源を水中に加え、さらに(d)ピリジン類および(e)含酸素有機化合物を混合したものを加える方法を挙げることができる。

上記結晶化反応後、水洗し、120℃程度で乾燥し、さらに空气中550℃で焼成すれば、一般式(I)で表わされる組成であり、かつ主要なX線回折パターンが第1表で示される結晶性アルミノシリケート(ISI-6)が得られる。

第3発明の方法によれば、水に(a)シリカ源、(b)アルミナ源、(c)アルカリ金属および/またはアル

挙げられる。特に*n*-プロパノール、エチレングリコール、プロパンジオールが好ましい。この含酸素有機化合物の使用量は含酸素有機化合物/シリカのモル比で0.01~100、好ましくは0.05~10とすべきである。

第2発明の方法はこれら(a)、(b)、(c)、(d)および(e)の成分を前述した割合で水に加えて水性混合物として、これを反応させる。ここで反応系である水性混合物中の水酸イオン/シリカのモル比は0.001~0.5、好ましくは0.005~0.2とすべきである。なお、この場合の水酸イオンのモル数はピリジン類などの有機塩基を加えて生ずる水酸イオンを除外して計算したものである。さらに水性混合物を反応させるにあつては、結晶性アルミノシリケート(ISI-6)が生成するために必要な温度および時間加熱をすればよいが、具体的には、反応温度80~300℃、好ましくは120~200℃にて5時間から10日間、好ましくは8時間~7日間、自己加圧下もしくは加圧下において反応させればよい。また、反応系は通常攪拌

カリ土類金属源、(d)ピリジン類および(f)ピリジン類以外の含窒素有機化合物を加えて水性混合物を調製し、これを加熱下で反応させる。ここで(a)シリカ源、(b)アルミナ源、(c)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属源および(d)ピリジン類は前述の第2発明と同様である。

第3発明における(f)ピリジン類以外の含窒素有機化合物は結晶化剤としての作用および(d)ピリジン類とともに本発明の結晶性アルミノシリケートの構造形成に重要な役割を果している。この(f)含窒素有機化合物はピリジン類以外の窒素を含む有機化合物であれば特に制限されないが、具体的にはアミン類、例えばイソプロピルアミン、モルホリン等；ジアミン類、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、フェニレンジアミン等；アミノアルコール類、例えばモノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン等を挙げることができ、好ましくはモルホリン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミンである。この(f)ピリジン類以外



の含窒素有機化合物の使用量は通常ピリジン類を含まない含窒素化合物／シリカのモル比で0.0 1～1 0 0、好ましくは0.0 5～1 0とすべきである。

第3発明の方法は、これら(a), (b), (c), (d)および(f)の成分を水に加えて水性混合物として、これを反応させる。ここで反応系である水性混合物中の水酸イオン／シリカのモル比は0.0 0 1～0.5、好ましくは0.0 0 5～0.2とすべきである。なお、この場合の水酸イオンのモル数も、第2発明の方法と同様に有機塩基から生ずる水酸イオンは除外して計算したものである。さらに、水性混合物を反応させるにあたっては、結晶性アルミノシリケート(ISI-6)が生成するに必要な温度および時間加熱すればよいが、具体的には反応温度80～300℃、好ましくは120～200℃にて5時間から10日間、好ましくは8時間～7日間、自己加圧下もしくは加圧下において反応させればよい。また、反応系は通常攪拌下におき、雰囲気は必要により不活性ガスで置換してもよい。なお、

pHは中性～アルカリ性に調節すればよい。

上述の結晶化の反応は、常にピリジン類およびピリジン類以外の含窒素有機化合物の存在下で進行するものであつて、これらの条件を満さない場合は所望する結晶アルミノシリケートを得ることができない。この反応において、上記各成分の混合順序については特に制限はないが、好ましい態様としては(a)シリカ源、(b)アルミナ源および(c)アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属源を水中に加え、さらに(d)ピリジン類および(f)ピリジン類以外の含窒素有機化合物を混合したものを加える方法を挙げることができる。

上記結晶化反応後、水洗し、120℃程度で乾燥し、さらに空气中550℃で焼成すれば、一般式(I)で表わされる組成であり、かつ主要なX線回折パターンが第1表に示される結晶性アルミノシリケート(ISI-6)が得られる。

本発明における結晶性アルミノシリケート(ISI-6)は、主要なX線回折パターンは第1表に示され、この表に記載されていない格子面間隔d

における相対強度については特に制限はない。しかし、これらのうち、特に第2表に示されるようなX線回折パターンのものが好ましい。

第2表

格子面間隔 d (Å)	相対強度
1 1.3 3 ± 0.2	弱 い
9.4 4 ± 0.2	非常に強い
7.0 7 ± 0.2	中程度～強い
6.9 2 ± 0.1 5	中程度～強い
6.5 9 ± 0.1 5	中程度
5.7 4 ± 0.1 5	中程度
5.4 0 ± 0.1 5	弱 い
4.9 4 ± 0.1 5	弱 い
4.8 1 ± 0.1 5	弱 い
4.7 1 ± 0.1 5	弱い～中程度
3.9 7 ± 0.1	強 い
3.9 2 ± 0.1	強 い
3.8 3 ± 0.1	中程度～強い
3.7 7 ± 0.1	中程度～強い
3.6 4 ± 0.0 7	強 い

第2表(続き)

格子面間隔 d (Å)	相対強度
3.5 3 ± 0.0 7	強 い
3.4 6 ± 0.0 7	強 い
3.3 6 ± 0.0 7	中程度
3.3 0 ± 0.0 7	中程度
3.1 2 ± 0.0 7	中程度
3.0 4 ± 0.0 7	中程度
2.9 4 ± 0.0 7	弱 い
2.8 8 ± 0.0 7	弱 い
2.8 3 ± 0.0 7	弱 い
2.7 0 ± 0.0 5	弱 い
2.6 5 ± 0.0 5	弱 い
2.6 0 ± 0.0 5	弱 い
2.5 8 ± 0.0 5	弱 い

照射: Cu-K $\alpha$  ; 波長: 1.5418 Å

この結晶性アルミノシリケート (ISI-6) は全く新たな結晶構造のシリケートであり、固体酸触媒あるいは触媒担体として様々な反応に有効に利用し得るものである。

上記の如くして得られる ISI-6 は種々の反応に触媒として有効であるが、特に後述する第4および5発明の炭化水素を製造する方法に有用である。

次に、第4発明について説明する。

従来、ガソリンに用いられる液状炭化水素は石油から製造されている。近年、石油の枯渇が叫ばれるようになり、石油以外の原料例えば石炭あるいはバイオマスなどからガソリンを得る方法に期待が寄せられている。現在までに、メタノールまたはジメチルエーテルを ZSM-5 型アルミノシリケート上に通して炭化水素を製造する方法 (特開昭52-8005号) などが提案されている。

しかし、このような従来方法では液状炭化水素の収率が十分でない等の欠点がある。

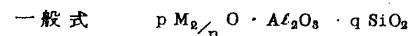
として用いることを特徴とする炭化水素の製造方法を提供するものである。

本発明の方法では、上述の如く含酸素化合物であれば特に制限なく原料として用いられる。ここで、含酸素化合物としては炭素数1~4のアルコール、エーテル、アルデヒド、カルボン酸等があげられる。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、酢酸、プロピオン酸等であつて特にメタノールが好適である。

本発明に用いる触媒は、上述した如く、空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が、前記一般式(I)で表わされかつX線回折パターンが第1表で表わされ結晶性シリケート (ISI-6) である。また、この結晶性シリケートの製造時に含まれるナトリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属を種々の方法でイオン交換し、H型あるいは金属イオン交換型として用いることもできる。特に好適なものとして、第2表に

そこで、本発明者らは石炭、バイオマスその他様々なものから得られる含酸素化合物を原料にして炭化水素を簡単な工程で、しかも長時間にわたり転化率よく製造する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、上述の結晶性アルミノシリケート (ISI-6) を用いると効率良く炭化水素が得られることを見出した。第4発明はかかる知見に基づいて完成した。

すなわち、第4発明は触媒の存在下で含酸素化合物から炭化水素を製造するにあたり、空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p、qは次の範囲から選択される。

$$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500)$$

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、前述の第1表に表わされる結晶性シリケートを触媒

掲げるX線回折パターンを有する結晶性アルミノシリケートが挙げられる。

本発明の方法は、上記の如く含酸素化合物を原料としてこれを上記の結晶性シリケート触媒と接触させることにより行なうが、この際の反応条件は、圧力は常圧でも加圧でもよく温度は250~600℃、好ましくは300~500℃、重量空間速度 (WHSV) 0.1~50 hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.5~10 hr<sup>-1</sup> とすべきである。

以上の如く本発明の方法に従えば、石油以外の原料例えば石炭、バイオマス、その他から得られる含酸素化合物から炭化水素が高収率で得られる。

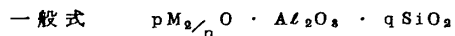
したがつて、本発明は化学工業における原料の製造に有効に利用され得る。

続いて第5発明について説明する。

従来からエチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィンやガソリンに用いられる液状炭化水素などは、通常は石油から得られているが、そのほかに合成ガスを原料としてフィッシュヤートロブシュ法により製造することが行なわれていた。

最近、石油の枯渇が叫ばれており、そのための合成ガスから炭化水素を合成することが見直されてきている。しかし合成ガスからフィツシャートロブシユ触媒を用いて炭化水素を製造すると、多様な炭化水素ができてその分布が広すぎ、またn-パラフィンができやすくオレフィンや芳香族分があまり得られないという欠点があつた。

そのため最近になつて合成ガスから炭化水素を製造する方法として様々なものが開発されている。例えばZSM-5型ゼオライトと一酸化炭素とを還元しうる能力を有する金属あるいは金属化合物を組み合わせた触媒を用いて合成ガスから炭化水素を製造する方法(特開昭50-142502号公報)、結晶性フェロシリケートを用いる方法(特開昭56-96719号公報)、ルテニウム、ロジウム、オスミウムのいずれかとZSM-5型ゼオライトを組み合わせた触媒を用いる方法(米国特許第4157338号明細書)、クロムと亜鉛を主成分とする触媒と結晶性ガロシリケート触媒を混合したものを用いる方法(特開昭56-16427号公報)、さらには



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p、qは次の範囲から選択される。

$$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500)$$

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、第1表に表わされることを特徴とする結晶性アルミノシリケートを組み合わせた触媒を用いることを特徴とする炭化水素の製造方法を提供するものである。

この第5発明の方法に用いる触媒は、上述したように、(A)、(B)両成分を組み合わせてなるものであるが、ここで(A)成分である一酸化炭素を還元する能力を有する金属もしくは金属化合物としては各種のものをあげることができる。例えばこのような金属として遷移金属、すなわち周期律表IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VII族に属する金属をあげることができ、これらの金属を一種あるいは二種以上用いればよい。具体的には鉄、ニッ

合成ガスを一度アルコールに変え、次いでこれから炭化水素を製造する方法(特開昭56-151786号公報)などが知られている。しかしこれらの方法はいずれも触媒の調製に手間がかかたり、得られる炭化水素の収率や種類において未だ満足すべきものとなっていない。

そこで、本発明者らは合成ガスを原料として有用な炭化水素を簡単な工程で、しかも長時間に亘り転化率よく製造する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。

その結果、上述した結晶性アルミノシリケート(ISI-6)と特定の金属あるいは金属化合物を組み合わせた触媒を用いることにより目的を達成しうることを見出し、第5発明を完成するに至つた。

すなわちこの第5発明は、触媒の存在下で合成ガスから炭化水素を合成するにあたり、(A)一酸化炭素を還元する能力を有する金属もしくは金属化合物および(B)空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が

ケル、コバルト、クロム、銅、亜鉛、等があげられる。特に鉄、ニッケル、コバルトが好ましい。また金属化合物としてはこれらの金属の酸化物、炭化物、窒化物、還元鉄などがあげられる。これらを適宜用いればよい。さらにこれらの金属あるいは金属化合物とともに他の化合物を併用することもできる。なお、この(A)成分としては既存の触媒、例えばフィツシャートロブシユ触媒、メタノール合成触媒、高級アルコール合成触媒などを用いることもできる。具体的にはNi-MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ケイソウ土、Co-ThO<sub>2</sub>-MgO-ケイソウ土などのニッケルあるいはコバルト系触媒、Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの鉄系触媒、さらにはCuO-ZnO、ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO、ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O-Cu-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などをあげることができる。

一方、本発明の方法に用いる触媒の(B)成分は、前述の本発明の結晶性アルミノシリケート(ISI-6)である。また、この結晶性アルミノシリケートはナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、カルシウムやマグネシウム等のアルカリ土類金属

を含むものでもよいが、これらアルカリ金属やアルカリ土類金属を種々の方法でイオン交換したH型あるいは金属イオン交換型として用いることもできる。そのうち特に第2表に示すX線回折パターンを有する結晶性アルミノシリケートが好適である。

本発明の方法では、上述した(A)成分である金属あるいは金属化合物と(B)成分である結晶性アルミノシリケート(ISI-6)の両成分よりなる触媒を用いるが、この両成分の配合割合は特に制限は無く、各成分の種類、製造すべき炭化水素の種類、反応条件等に応じて適宜選定すればよく、一義的に定めることはできない。また両成分を混合するにあたっては、それぞれのペレットを混合してもよく、両成分の粉末を混合してペレット化してもよく、あるいは、(B)成分である結晶性アルミノシリケートに(A)成分である金属化合物の溶液を浸漬して担持させるなど様々な方法が考えられる。

本発明の方法は、かくして得られた触媒を用いて合成ガス、すなわち一酸化炭素と水素の混合ガ

スを反応させ、効率よく炭化水素を製造するものである。

本発明の方法の条件をより具体的に説明すれば、まず合成ガスを原料として、これを温度150～500℃、好ましくは、200～400℃、圧力0～150 kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは10～100 kg/cm<sup>2</sup>G、重量空間速度(WHSV)0.1～50 hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.3～15 hr<sup>-1</sup>の条件下で上述の触媒と接触させればよい。この際、上記接触反応はバッチ式で行うこともできるが、通常は流通式で行なうことが好ましい。本発明の方法によれば、比較的温和な条件下で反応が効率よく進行し、合成ガスの転化率が高く、また炭化水素の収率、特に炭素数5以上の収率が高いという利点がある。



次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

#### 実施例 1

硫酸アルミニウム(18水塩)7.52g、濃硫酸(97%)17.6gおよび水100mlを混合したものをA液とし、水ガラス(SiO<sub>2</sub> 29.0 wt%, Na<sub>2</sub>O 9.4 wt%, 水61.6 wt%)211.0gおよび水96mlを混合したものをB液とし、水50mlをC液とし、ピリジン188mlおよびエチレングリコール188mlを混合したものをD液とした。C液中にA液およびB液を同時に徐々に滴下混合した後、50%硫酸を13g加えpHを8.5に調整した。次いで、この混合液中にD液を加えて各成分をシリカ/アルミナ=90(モル比)、ピリジン/シリカ=2.3(モル比)、エチレングリコール/シリカ=3.3(モル比)、水酸イオン/シリカ=0.09(モル比)の割合とした。この混合液を1ℓのオートクレーブに移し、攪拌しながら170℃自己圧力下にて20時間反応を行なった。反応混合物を冷却した後、生成物を1.5ℓの水

で5回洗浄した。次いで、ろ過して固形分を分離し、120℃で60時間乾燥して、不純物を含まない純度100%結晶性シリケート(ISI-6)を57.0g得た。この生成物のX線回折図を第1図に示す。また、このものを空气中550℃で焼成した後の組成は0.86 Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·71.4 SiO<sub>2</sub>であつた。

#### 実施例 2

D液としてピリジン188mlおよびモノエタノールアミン188mlの混合物を用いて、混合液中の各成分をシリカ/アルミナ=90(モル比)、ピリジン/シリカ=2.3(モル比)、モノエタノールアミン/シリカ=3.1(モル比)とした以外は実施例1と同様に行ない、結晶性アルミノシリケート(ISI-6、純度100%)を56.2g得た。焼成後の組成は0.31 Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·73.1 SiO<sub>2</sub>であつた。

#### 実施例 3

D液としてピリジン188mlおよびモルホリン188mlの混合物を用いて、混合液中の各成分を

シリカ／アルミナ＝90（モル比），ピリジン／シリカ＝2.3（モル比），モルホリン／シリカ＝2.1（モル比）とした以外は実施例1と同様に行ない、結晶性アルミノシリケート（ISI-6，純度100%）を58.2g得た。焼成後の組成は $0.72 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.0.5 \text{ SiO}_2$ であつた。

#### 実施例4

D液としてピリジン188mlおよびn-プロパノール188mlの混合物を用いて、混合液中の各成分をシリカ／アルミナ＝90（モル比），ピリジン／シリカ＝2.3（モル比），n-プロパノール／シリカ＝2.5（モル比）とした以外は実施例1と同様に行ない、結晶性アルミノシリケート（ISI-6，純度約85%）を58.1g得た。不純物として他の結晶型の結晶性ケイ酸塩15%を含んでいた。焼成後の組成は $1.01 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 68.0 \text{ SiO}_2$ であつた。

#### 実施例5

D液としてピリジン188mlおよびエチレンジアミン188mlの混合物を用いて、混合液中の各

ものを用いて、混合液中の各成分をシリカ／アルミナ＝200（モル比），ピリジン／シリカ＝2.3（モル比），エチレングリコール／シリカ＝3.3（モル比）とした以外は実施例1と同様に行ない、結晶性アルミノシリケート（ISI-6，純度100%）を55.8g得た。焼成後の組成は $1.13 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 156.1 \text{ SiO}_2$ であつた。

#### 実施例8

D液としてピリジン8.1mlおよびエチレングリコール5.7mlの混合物を用いて、混合液中の各成分を、シリカ／アルミナ＝90（モル比），ピリジン／シリカ＝0.1（モル比），エチレングリコール／シリカ＝0.1（モル比）とした以外は実施例1と同様に行ない、結晶性アルミノシリケート（ISI-6，純度約90%）を57.6g得た。生成物中に少量のクリストパライトおよび非晶質物質を含んでいた。焼成後の組成は $0.96 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 68.5 \text{ SiO}_2$ であつた。

#### 実施例9

D液として塩化ピリジニウム11.6gおよびエ

成分をシリカ／アルミナ＝90（モル比），ピリジン／シリカ＝2.3（モル比），エチレンジアミン／シリカ＝2.7（モル比）とした以外は実施例1と同様に行ない、結晶性アルミノシリケート（ISI-6，純度100%）を57.5g得た。焼成後の組成は $0.33 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 72.1 \text{ SiO}_2$ であつた。

#### 実施例6

A液として硫酸アルミニウム（18水塩）33.8g，濃硫酸（97%）2.0gおよび水100mlを混合したものをを用いて、混合液中の各成分をシリカ／アルミナ＝20（モル比），ピリジン／シリカ＝2.3（モル比），エチレングリコール／シリカ＝3.3（モル比）とした以外は実施例1と同様に行ない、結晶性アルミノシリケート（ISI-6，純度100%）を65.5g得た。焼成後の組成は $0.56 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19.2 \text{ SiO}_2$ であつた。

#### 実施例7

A液として硫酸アルミニウム3.37g，濃硫酸（97%）17.6gおよび水100mlを混合した

チレングリコール47mlの混合物を用いて、混合液中の各成分をシリカ／アルミナ＝90（モル比），塩化ピリジニウム／シリカ＝0.1（モル比），エチレングリコール／シリカ＝0.1（モル比）とした以外は実施例1と同様に行ない、結晶性アルミノシリケート（ISI-6，純度約90%）を59.5g得た。他に非晶質物質を10%含んでいた。焼成後の組成は $0.92 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70.3 \text{ SiO}_2$ であつた。

#### 実施例10

A液として硫酸アルミニウム1.35g，濃硫酸（97%）17.6gおよび水100mlを混合したものをを用いて、混合液中の各成分を、シリカ／アルミナ＝50.0（モル比），ピリジン／シリカ＝2.3（モル比），エチレングリコール／シリカ＝3.3（モル比）とした以外は実施例1と同様に行ない、結晶性アルミノシリケート（ISI-6，純度約80%）を58.0g得た。また、他のゼオライトを20%含んでいた。

#### 比較例1

D液としてエチレングリコール188mlを用いて、混合液中の各成分をシリカ/アルミナ=90(モル比)、エチレングリコール/シリカ=3.3(モル比)とした以外は実施例1と同様に行なつた結果、目的とする結晶性アルミノシリケート(ISI-6)は全く得られず他の結晶性アルミノシリケート(ISI-4, 純度100%)を56.0g得た。

実施例11

実施例1で得られた結晶性アルミノシリケート(ISI-6)にアルミナゾルを加えて押し出し成形し(アルミナ含量35wt%)、これを空気中550℃、6時間焼成したものを2.5gを流通式反応装置に充填し、メタノールを通し、常圧下、370℃、WHSV 2.2 hr<sup>-1</sup>の条件下で反応を行なつた。結果を第3表に示す。

比較例2

結晶性アルミノシリケートゼオライトZSM-5(特開昭50-5335号公報実施例8の方法により製造されたもの)2.5gを流通式反応装置に

充填し、メタノールを通し、常圧下、371.1℃、WHSV 3.0 hr<sup>-1</sup>の条件下で反応を行なつた。結果を第3表に示す。

実施例12

熔融鉄触媒(バスター社のアンモニア合成触媒、86-10 RED)1.25gと上記参考例で得たH型結晶性シリケート(ISI-6)成形品粉末1.25gを混合した後、得られた混合触媒を流通式反応管に充填し次いで水素により450℃、大気圧で14時間還元処理し次いで水素/一酸化炭素モル比が2の合成ガスで250℃、大気圧、WHSV 0.49 hr<sup>-1</sup>で2時間賦活処理した後、水素/一酸化炭素モル比が2の合成ガスを330℃、20kg/cm<sup>2</sup>G、WHSV 1.46 hr<sup>-1</sup>の条件で通して反応を行なつた。結果を第4表に示す。



第 3 表

		実施例 11	比較例 2
メタノール転化率(%)		93.1	85.9
炭化水素組成(%)	C <sub>1</sub> 分	3.3	2.3
	C <sub>2</sub> 分(オレフィン含量)	16.7(16.5)	25.9(25.9)
	C <sub>3</sub> 分(オレフィン含量)	13.2(11.6)	19.7(17.6)
	C <sub>4</sub> 分(オレフィン含量)	29.2(22.5)	7.3(5.4)
	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> 分	37.7	45.1
オレフィン選択率(%)		50.6	48.9

第 4 表

		実施例 12
一酸化炭素転化率(%)		98.8
炭化水素組成(%)	C <sub>1</sub> 分	16.8
	C <sub>2</sub> 分	11.8
	C <sub>3</sub> 分	15.1
	C <sub>4</sub> 分	13.0
	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> 分	43.1

4. 図面の簡単な説明

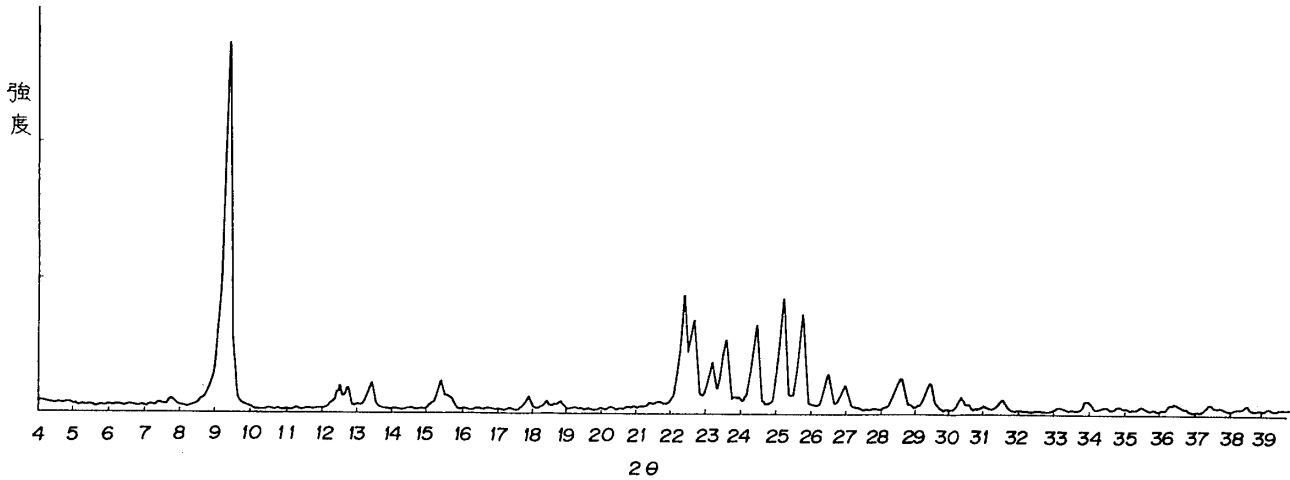
第1図は実施例1で得られた結晶性シリケートのX線回折図を示す。ここでθは照角を示す。

特許出願人 新燃料油開発技術研究組合

代理人 弁理士 久保田 藤 郎



第1図



手続補正書（自発）

昭和59年1月17日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

特願昭58-190977

2. 発明の名称

炭化水素の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

新燃料油開発技術研究組合

4. 代理人

〒104

東京都中央区京橋1丁目1番10号  
西勘ビル5階

(7407) 弁理士 久保田 藤 郎  
電話 (275) 0721 番



5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳

細な説明の欄

6. 補正の内容

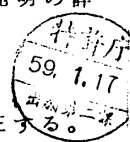
(1) 特許請求の範囲を別紙の通りに訂正する。

(2) 明細書第51頁下から3～1行目の「結晶性アルミノシリケートゼオライト ZSM-5（特開昭50-5335号公報実施例8の方法により製造されたもの）」を「結晶性アルミノシリケートゼオライト ZSM-34（特開昭53-58499号特許公報実施例1の方法により製造されたもの）」に訂正する。

(3) 同52頁4～15行目の実施例12の記載を次の通りに全文訂正する。

「実施例12

実施例1で得られた結晶性シリケート（ISI-6）を空气中550℃で焼成したものを、1g当たり5mlの1規定硝酸アンモニウム溶液を用いて室温で2回イオン交換を行なった。イオン交換後、純水で洗浄し、120℃で6時間乾燥したのち、550℃で6時間焼成してH型の結晶性シリケート（ISI-6）を得た。このH型の結晶性シリケート（ISI-6）にアルミナバインダーを加え、押出成形したもの（アルミナ含量35重量%）を550℃で6時間焼成して



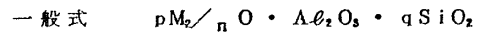
H型結晶性シリケート (ISI-6) 成形品粉末を得た。

このようにして得られたH型結晶性シリケート (ISI-6) 成形品粉末 1.25 g と熔融鉄触媒 (バスター社のアンモニア合成触媒、S6-10 RED) 1.25 g を混合した後、得られた混合触媒を流通式反応管に充填し次いで水素により 450℃、大気圧で14時間還元処理し次いで水素/一酸化炭素モル比が2の合成ガスで250℃、大気圧、WHSV 0.49 hr<sup>-1</sup> で2時間賦活処理した後、水素/一酸化炭素モル比が2の合成ガスを 330℃、20 kg/cmG、WHSV 1.46 hr<sup>-1</sup> の条件を通して反応を行なった。結果を第4表に示す。」

(以上)

特許請求の範囲

(1) 空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p、qは次の範囲から選択される。

$$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500)$$

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い

格子面間隔 d (Å)	相対強度	格子面間隔 d (Å)	相対強度
3.64 ± 0.07	強い	4.81 ± 0.15	弱い
3.53 ± 0.07	強い	4.71 ± 0.15	弱い～中程度
3.46 ± 0.07	強い	3.97 ± 0.1	強い
3.36 ± 0.07	中程度	3.92 ± 0.1	強い
3.30 ± 0.07	中程度	3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.12 ± 0.07	中程度	3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.04 ± 0.07	中程度	3.64 ± 0.07	強い

で表わされることを特徴とする結晶性アルミノシリケート。

(2) X線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
11.33 ± 0.2	弱い
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
5.40 ± 0.15	弱い
4.94 ± 0.15	弱い



格子面間隔  $d$  (Å)                      相対強度  
 2.58 ± 0.05                                  弱 い

で表わされる特許請求の範囲第1項記載の結晶性アルミノシリケート。

(3) (a)シリカ源, (b)アルミナ源, (c)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属源, (d)ピリジン類および(e)含酸素有機化合物を含有し、かつ各成分のモル比が

- シリカ/アルミナ  $\geq 5$
- ピリジン類/シリカ = 0.01 ~ 100
- 含酸素有機化合物/シリカ = 0.01 ~ 100
- 水素イオン/シリカ = 0.001 ~ 0.5 (但し、有機塩基からの水酸イオンを除く。)
- 水/シリカ = 5 ~ 1000
- アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属/シリカ = 0.01 ~ 3

である水性混合物を、100 ~ 300℃にて結晶性アルミノシリケートが生成するまで反応させることを特徴とする、空气中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が

一般式  $pM_2/nO \cdot A_2O_3 \cdot qSiO_2$   
 (式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p, qは次の範囲から選択される。

$$0.05 \leq p \leq 3.0 \quad 5 \leq q \leq 500$$

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、

格子面間隔 $d$ (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度~強い
6.92 ± 0.15	中程度~強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度~強い
3.77 ± 0.1	中程度~強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い

格子面間隔  $d$  (Å)                      相対強度  
 3.36 ± 0.07                                  中程度  
 3.30 ± 0.07                                  中程度  
 3.12 ± 0.07                                  中程度  
 3.04 ± 0.07                                  中程度

で表わされる結晶性アルミノシリケートの製造方法。

(4) X線回折パターンが、

格子面間隔  $d$  (Å)                      相対強度  
 11.33 ± 0.2                                  弱 い  
 9.44 ± 0.2                                  非常に強い  
 7.07 ± 0.2                                  中程度~強い  
 6.92 ± 0.15                                  中程度~強い  
 6.59 ± 0.15                                  中程度  
 5.74 ± 0.15                                  中程度  
 5.40 ± 0.15                                  弱 い  
 4.94 ± 0.15                                  弱 い  
 4.81 ± 0.15                                  弱 い  
 4.71 ± 0.15                                  弱い~中程度  
 3.97 ± 0.1                                  強い

格子面間隔  $d$  (Å)                      相対強度  
 3.92 ± 0.1                                  強い  
 3.83 ± 0.1                                  中程度~強い  
 3.77 ± 0.1                                  中程度~強い  
 3.64 ± 0.07                                  強い  
 3.53 ± 0.07                                  強い  
 3.46 ± 0.07                                  強い  
 3.36 ± 0.07                                  中程度  
 3.30 ± 0.07                                  中程度  
 3.12 ± 0.07                                  中程度  
 3.04 ± 0.07                                  中程度  
 2.94 ± 0.07                                  弱 い  
 2.88 ± 0.07                                  弱 い  
 2.83 ± 0.07                                  弱 い  
 2.70 ± 0.05                                  弱 い  
 2.64 ± 0.05                                  弱 い  
 2.60 ± 0.05                                  弱 い  
 2.58 ± 0.05                                  弱 い

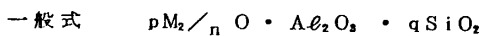
で表わされる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(5) (e)含酸素有機化合物がアルコール、ジオールあるいはエーテルである特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(6) (a)シリカ源、(b)アルミナ源、(c)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属源、(d)ピリジン類および(f)ピリジン類以外の含窒素有機化合物を含有し、かつ各成分のモル比が

- シリカ/アルミナ  $\geq 5$
- ピリジン類/シリカ = 0.01 ~ 100
- ピリジン類以外の含窒素有機化合物/シリカ = 0.01 ~ 100
- 水素イオン/シリカ = 0.001 ~ 0.5 (但し、有機塩基からの水酸イオンを除く。)
- 水/シリカ = 5 ~ 1000
- アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属/シリカ = 0.01 ~ 3

である水性混合物を、100 ~ 300℃にて結晶性アルミノシリケートが生成するまで反応させることを特徴とする、空气中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p、qは次の範囲から選択される。

$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500$  )  
 で表わされ、かつ主要なX線<sup>回折</sup>パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度 ~ 強い
6.92 ± 0.15	中程度 ~ 強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度 ~ 強い
3.77 ± 0.1	中程度 ~ 強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度

格子面間隔 d (Å)	相対強度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度

で表わされる結晶性アルミノシリケートの製造方法。

(7) X線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
11.33 ± 0.2	弱い
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度 ~ 強い
6.92 ± 0.15	中程度 ~ 強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
5.40 ± 0.15	弱い
4.94 ± 0.15	弱い
4.81 ± 0.15	弱い
4.71 ± 0.15	弱い ~ 中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い

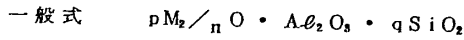
格子面間隔 d (Å)	相対強度
3.83 ± 0.1	中程度 ~ 強い
3.77 ± 0.1	中程度 ~ 強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度
2.94 ± 0.07	弱い
2.88 ± 0.07	弱い
2.83 ± 0.07	弱い
2.70 ± 0.05	弱い
2.64 ± 0.05	弱い
2.60 ± 0.05	弱い
2.58 ± 0.05	弱い

で表わされる特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

(8) (f)ピリジン類以外の含窒素有機化合物が、ア

ミン、ジアミンあるいはアミノアルコールである特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

(9) 触媒の存在下で含酸素化合物から炭化水素を製造するにあたり、空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の元素を示し、nはMの原子価を示す。また、p、qは次の範囲から選択される。

$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500$ )

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い

格子面間隔 d (Å)

相対強度

3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度

で表わされる結晶性アルミノシリケートを触媒として用いることを特徴とする炭化水素の製造方法。

(10) 結晶性アルミノシリケートのX線回折パターンが、

格子面間隔 d (Å)	相対強度
11.33 ± 0.2	弱い
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度

格子面間隔 d (Å)	相対強度
5.74 ± 0.15	中程度
5.40 ± 0.15	弱い
4.94 ± 0.15	弱い
4.81 ± 0.15	弱い
4.71 ± 0.15	弱い～中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	弱程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度
2.94 ± 0.07	弱い
2.88 ± 0.07	弱い
2.83 ± 0.07	弱い

格子面間隔 d (Å)

相対強度

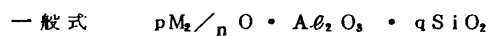
2.70 ± 0.05	弱い
2.64 ± 0.05	弱い
2.60 ± 0.05	弱い
2.58 ± 0.05	弱い

で表わされる特許請求の範囲第9項記載の炭化水素の製造方法。

(11) 含酸素化合物が炭素数1～4のアルコール、エーテル、アルデヒドあるいはカルボン酸である特許請求の範囲第9項記載の炭化水素の製造方法。

(12) 含酸素化合物がメタノールである特許請求の範囲第9または11項記載の炭化水素の製造方法。

(13) 触媒の存在下で合成ガスから炭化水素を製造するにあたり、(A)一酸化炭素を還元する能力を有する金属もしくは金属化合物および(B)空気中で550℃において焼成した後のモル比で表わした組成が



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属および水素から選ばれた一種または二種以上の

元素を示し、 $n$ は $M$ の原子価を示す。また、 $p$ 、 $q$ は次の範囲から選択される。

$$0.05 \leq p \leq 3.0, \quad 5 \leq q \leq 500$$

で表わされ、かつ主要なX線回折パターンが、

格子面間隔 $d$ (Å)	相対強度
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度

格子面間隔  $d$  (Å)

相対強度

3.04 ± 0.07

中程度

で表わされることを特徴とする結晶性アルミノシリケートを組み合わせた触媒を用いることを特徴とする炭化水素の製造方法。

(4) 一酸化炭素を還元する能力を有する金属もしくは金属化合物が鉄、ニッケルおよびコバルトよくなる群から選ばれた一種または二種以上の金属もしくはこれらの金属化合物である特許請求の範囲第13項記載の炭化水素の製造方法。

(5) 一酸化炭素を還元する能力を有する金属もしくは金属化合物が亜鉛および/またはクロムもしくはこれらの金属化合物である特許請求の範囲第13項記載の炭化水素の製造方法。

(6) 結晶性アルミノシリケートのX線回折パターンが、

格子面間隔 $d$ (Å)	相対強度
11.33 ± 0.2	弱い
9.44 ± 0.2	非常に強い
7.07 ± 0.2	中程度～強い

格子面間隔 $d$ (Å)	相対強度
6.92 ± 0.15	中程度～強い
6.59 ± 0.15	中程度
5.74 ± 0.15	中程度
5.40 ± 0.15	弱い
4.94 ± 0.15	弱い
4.81 ± 0.15	弱い
4.71 ± 0.15	弱い～中程度
3.97 ± 0.1	強い
3.92 ± 0.1	強い
3.83 ± 0.1	中程度～強い
3.77 ± 0.1	中程度～強い
3.64 ± 0.07	強い
3.53 ± 0.07	強い
3.46 ± 0.07	強い
3.36 ± 0.07	中程度
3.30 ± 0.07	中程度
3.12 ± 0.07	中程度
3.04 ± 0.07	中程度
2.94 ± 0.07	弱い

格子面間隔  $d$  (Å)

相対強度

2.88 ± 0.07

弱い

2.83 ± 0.07

弱い

2.70 ± 0.05

弱い

2.64 ± 0.05

弱い

2.60 ± 0.05

弱い

2.58 ± 0.05

弱い

で表わされる特許請求の範囲第13項記載の炭化水素の製造方法。