

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-144387

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月30日

C 10 G 3/00
B 01 J 21/16
23/64
23/89
C 07 C 1/04

103

6692-4H
7202-4G
7624-4G
6674-4G
8217-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法

⑯ 特 願 昭58-251978

⑰ 出 願 昭58(1983)12月27日

⑱ 発 明 者 乾 智 行 城陽市寺田正道35番地21
⑲ 出 願 人 乾 智 行 城陽市寺田正道35番地21
⑳ 代 理 人 弁理士 三宅 正夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 合成ガスを反応温度200℃ないし400℃、圧力10ないし100kg/cm²、空間速度(GHSV)500ないし10,000(hr⁻¹)の反応条件にて触媒の存在下で反応させて軽質炭化水素を製造する際、触媒として白金、ロジウム、ルテニウムまたはパラジウムで修飾したZn-Cr系またはZn-Cr-Cu系メタノール、合成触媒を使用することを特徴とする合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法。
- (2) 合成ガスを反応温度200℃ないし400℃、圧力10ないし100kg/cm²、空間速度(GHSV)500ないし10,000(hr⁻¹)の反応条件にて触媒の存在下で反応させて軽質炭化水素を製造する際、触媒として白金、ロジウム、ルテニウムまたはパラジウムで修飾したZn-Cr系またはZn-Cr-

Cu系メタノール合成触媒に、式Si/Me (式中Si/Meの原子比30-3500、Meは周期律表第3族ないし第8族の金属およびランタニド系およびアクチニド系希土類金属から選ばれた金属を意味する)で表わされるメタロシリケート触媒を添加した混合触媒を使用することを特徴とする合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法。

- (3) 上記メタロシリケート触媒の金属はGa, Ti, Zr, Ge, La, Mn, Cr, Al, Sc, V, Ni, Co, Fe, Zn, B, Mo およびWの金属から選ばれたいずれか一つである前記第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法に関するものである。

更に詳細には、本発明は白金族金属の白金、パラジウム、ロジウムまたはルテニウムで修飾した修飾メタノール合成触媒(Zn-Cr系またはZn-Cr-Cu系触媒)単独または該触

媒にメタロシリケート触媒を添加した混合触媒を使用して合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法に関するものである。

石炭系および石油系炭素質原料からガス化を經由して液化する間接液化法はフィッシャー・トロプシュ合成(F T合成)の効率とガソリン選択性に限界があることなどから問題があつた。

しかし、最近モービルオイル社の新規合成ゼオライト触媒とメタノール合成触媒またはF T合成触媒とを組み合わせた複合触媒により合成ガスから一段操作で選択性よくガソリンを合成する技術、あるいは新規なゼオライト触媒を用いてメタノールから選択性よく $C_2 \sim C_4$ オレフィンを取得する技術などの出現により新しい複合触媒系の設計とこの触媒による低級炭化水素合成の成果が期待されるに至つた。

本発明者は、白金族金属(Pt, Rh, Pd, Ru)で修飾したメタノール合成触媒(Zn-Cr系

またはZn-Cr-Cu系触媒)単独または該触媒にメタロシリケート触媒を混合した混合触媒にさらに必要ならば固体酸触媒を混合した触媒の存在下で合成ガスから一段階で軽質炭化水素(エタン、プロパン、ブタンなど)の生成に選択性の大きい触媒を発見して本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は合成ガスを反応温度200℃ないし400℃、圧力10ないし100kg/cm²、空間速度(GHSV)500ないし10,000(hr⁻¹)の反応条件にて触媒の存在下で反応させて軽質炭化水素を製造する際、触媒として、白金、ロジウム、パラジウムまたはルテニウムで修飾したZn-Cr系またはZn-Cr-Cu系メタノール合成触媒単独または該触媒に式Si/Me(式中Si/Meの原子比30-3500、Meは周期律表第3族または第8族の金属およびランタニド系およびアクチニド系希土類金属から選ばれた金属を意味する)で表わされるメタロシリケート触媒を添加した混合触

媒を使用することを特徴とする合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法に関するものである。

本発明で使用するメタノール合成触媒はZn-Cr系(原子比Zn:Cr2:1)またはZn-Cr-Cu系(原子比Zn:Cr:Cu2:1:2)である。上記のメタノール合成触媒を修飾する白金族金属は白金、ロジウム、パラジウムまたはルテニウムである。その修飾方法は次の如くである。

本発明方法ではメタノール合成触媒をパラジウムで修飾する方法について説明したが、パラジウムの他に白金、ロジウム、ルテニウムにて修飾する場合も同様に行なうことができる。

メタノール合成触媒(Zn-Cr系またはZn-Cr-Cu系触媒)を修飾する白金族金属の使用量は0.05%(重量)ないし3.0%(重量)の範囲である。該金属の使用量が0.05%以下の場合には軽質炭化水素(C_2 炭化水素)

の生成が低下する傾向にある。一方該金属の使用量が3%以上の場合には軽質炭化水素の生成には顕著な増加は認められなかつた。また修飾メタノール合成触媒へのメタロシリケート触媒の混合量はメタノール合成触媒の重量基準で1ないし5.0倍量で、好ましくは1ないし3倍量である。

触媒の製法

Zn-Cr-Cu系メタノール合成触媒へのPdによる修飾方法

(A) Cu成分として、水溶性銅塩(CuNO₃水性塩)の水溶液をアルカリ性水溶液で中和後、水洗、攪潰した後、得られた沈殿物にクロム酸を添加し、再び攪潰、乾燥した。

次にZn成分として、酸化亜鉛(ZnO)を上記組成物に添加後攪潰、乾燥、混練してメタノール合成触媒を得た。得られたメタノール合成触媒を水溶性パラジウム塩〔例えばPd(NO₃)₂水性塩〕の水溶液に含浸させた後乾燥し、空気中にて200~400℃

で熱分解して修飾メタノール合成触媒を製造した。

(B) メタノール合成触媒 (Zn-Cr-Cu系触媒) のいずれかの金属成分の金属塩水溶液と水溶性パラジウム塩 ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) の水溶液とから共沈殿によつて沈殿、水洗、乾燥して修飾メタノール合成触媒を製造した。

(C) メタノール合成触媒 (Zn-Cr-Cu系触媒) のいずれかの金属成分の酸化物に水溶性パラジウム塩 [$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$] の水溶液を含浸させた後乾燥後熱分解 (200~400℃) して修飾メタノール合成触媒を製造した。

修飾メタノール合成触媒とメタロシリケート触媒との混合触媒の製法

上記の如くして製造した修飾メタノール合成触媒 (Zn-Cr-Cu系メタノール合成触媒) に、次の組成のメタロシリケート触媒を粉砕、混合するかまたは各触媒を成型後混合して修飾メタノール合成触媒とメタロシリケート触媒との混合触媒を製造した。

よび B 液をそれぞれ一定速度で C 液に添加するに際し、A 液にはイオン調整剤を添加し、C 液には含窒素有機カチオン、無機酸および水酸化アルカリを添加して各液組成の濃度変化を少なくするよう A 液および B 液の添加速度を調整する第 1 工程、および第 1 工程から得られたゲル混合物を攪潰、細分化する第 2 工程、および第 2 工程から得られたゲル混合物を室温から 150℃ ないし 190℃ まで一定速度で昇温後さらに 220℃ まで一定速度または指数函数的速度で昇温して水熱合成反応を行第 3 工程から選ばれた少なくとも 1 工程を包含する方法で製造する。

実施例

本発明方法で使用する触媒の一製法についてのべれば次の如くである。

メタノール合成触媒として Zn-Cr-Cu 系触媒 (原子比 Zn:Cr:Cu=2:1:2) を使用した。

(1) メタノール合成触媒の Cu 成分として

上記メタロシリケート触媒の製法は特願昭 55-136715 号明細書および特願昭 58-116987 号明細書に詳細に記載した。

上記のメタロシリケート触媒の製法は次の如くである。

一般式 (モル%)

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| Si/Me | 30-3500 |
| OH/SiO ₂ | 0.3-1.0 |
| H ₂ O/SiO ₂ | 30-100 |
| R/R+Alkalimetal | 0.05-0.15 |
| NaCl/H ₂ O | 0.01-0.06 |

(式中 R は第 4 級アルキルアンモニウムカチオンであり、Alkalimetal はナトリウムまたはカリウムイオンであり、Me は Al, Ga, Ti, Zr, Ge, La, Mn, Cr, Sc, V, Ni, Co, Fe, Zn, B, Mo および W の金属から選ばれたいずれか一つである) で表わされる組成を有する金属塩、含窒素有機カチオンおよび無機酸を含む水溶液を A 液とし、ケイ酸塩水溶液を B 液とし、イオン調整剤水溶液を C 液とし、A 液お

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2.64g に水 210ml を加えて水溶液を得た。これにアンモニア水 16.5ml を加えて中和し、得られた沈殿を水洗、攪潰、分離した後これにクロム酸 (CrO_3) 5.6g を添加し、攪潰、乾燥した。別に修飾用金属成分として硝酸パラジウム [$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$] 0.6g を水 10ml に溶解し、得られた水溶液に Zn 成分として ZnO 8.9g を含浸させた後、乾燥、熱分解した。上記 Cu 成分と Zn 成分とを混合、攪潰した後メタロシリケート触媒 20g を混合して本発明の触媒を製造した。

(2) 別法として、硝酸パラジウム [$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$] 0.6g と硝酸亜鉛 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 3.24g とを水 425ml に溶解した。得られた水溶液に、別に炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 11.6g を水 425ml に溶解した溶液を添加し、生成した沈殿を水洗、乾燥、攪潰してメタノール合成用触媒の Zn 成分とした。これに前記方法で得られた Cu 成分を混合して

攪潰後これにメタロシリケート触媒20%を混合して本発明の触媒を製造した。
 本発明で使用する触媒としては上記の触媒にさらに例えば固体酸触媒を混合することもできる。

(A) 修飾合成メタノール触媒による軽質炭化水素の合成

Zn-Cr-Cu系合成メタノール触媒(Zn:Cr:Cu原子比2:1:2)を1.4% (重量)の金属パラジウムで修飾した触媒と修飾しないZn-Cr-Cu系触媒とについて軽質炭化水素の生成におよぼす影響を調べた。その結果を第1表に示した。

第1表より、修飾メタノール合成触媒を使用した場合ガソリン留分の生成が認められ、反応温度310℃の場合に顕著であることがわかった。

第 1 表

| 実験番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 触 媒 | Zn-Cr-Cu系メタノール合成触媒 単触媒 | 修飾メタノール合成触媒 | ← | ← | ← | ← |
| 温 度(℃) | 220 | 250 | 280 | 310 | 340 | 380 |
| 圧力 (kg/cm ²) | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| GHSV (hr ⁻¹) | 8000 | 8000 | 8000 | 8000 | 8000 | 8000 |
| CO 転化率 (c-wt) | 0.51 | 1.74 | 3.52 | 4.71 | 5.03 | 6.20 |
| CO ₂ 生成率 (c-wt) | 0.11 | 0.23 | 0.68 | 1.44 | 2.29 | 3.26 |
| 炭化水素 (HC) 生成率 (c-wt) | 0 | 0.01 | 0.07 | 0.32 | 0.70 | 1.22 |
| メタノール生成率 (c-wt) | 0.40 | 1.50 | 2.77 | 2.95 | 2.04 | 1.72 |
| 炭化水素分布 (c-wt) | | | | | | |
| C ₁ ~C ₂ | 100 | 100 | 68.88 | 52.03 | 58.00 | 78.07 |
| C ₄ | - | - | 3.64 | 7.66 | 12.64 | 10.74 |
| C ₅ ⁺ | 100 | 100 | 72.52 | 59.70 | 71.73 | 88.80 |
| C ₅ ⁺ 脂肪族 | 0 | 0 | 27.48 | | | |
| 芳香族合計 | 0 | 0 | 0 | | | |
| ガソリン留分 (c-wt) | 0 | 0 | 27.48 | 40.30 | 28.27 | 11.20 |

* 触媒組成: Zn-Cr-Cu系(原子比: 2:1:2)を1.4% (重量)のPdで修飾した触媒

(B) 混合触媒による軽質炭化水素の生成

(1) 修飾メタノール合成触媒の影響

メタノール合成触媒としてZn-Cr-Cu系触媒(原子比Zn:Cr:Cu=2:1:2)を使用し、これを金属パラジウム1.4%(重量)にて修飾したメタノール合成触媒にペンタシル型メタロシリケート触媒(Si/Al40)を1:1の比率(重量比)で混合した混合触媒を使用して軽質炭化水素の合成を行ない、未修飾メタノール合成触媒との混合触媒を使用した場合の結果と比較した。その結果は第2表および第3表に示した。表より、反応温度の高温側(280~380℃)におけるC₁~C₃炭化水素の生成は修飾メタノール合成触媒を使用した場合がすぐれていることがわかった。金属パラジウムの代わりに白金、ロジウム、またはルテニウムで修飾したメタノール合成触媒(Zn-Cr系、Zn-Cr-Cu系)を使用して軽質炭化水素を合成した場合でも同様な傾向を示した。

第 2 表

| 実験番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 触媒 Pd=1.4 | ← | ← | ← | ← | ← |
| 合成ガス組成 H ₂ /CO | 1/1 | ← | ← | ← | ← |
| 反応温度 ℃ | 250 | 280 | 310 | 340 | 380 |
| 圧力 kg/cm ² | 40 | ← | ← | ← | ← |
| GHSV (hr ⁻¹) | 4000 | ← | ← | ← | ← |
| CO ₂ 転化率 % (c-wt) | 0.83 | 3.38 | 10.39 | 16.40 | 41.81 |
| CO ₂ 転化率 % (c-wt) | 0.49 | 1.58 | 4.89 | 8.16 | 19.46 |
| 炭化水素(HC) % | 0.34 | 1.80 | 5.50 | 8.24 | 22.35 |
| C ₁ ~C ₃ | 8.20 | 50.69 | 70.88 | 81.26 | 89.07 |
| C ₄ | 8.73 | 19.42 | 14.25 | 9.57 | 6.21 |
| C ₄ ⁺ | 90.73 | 70.10 | 85.13 | 90.69 | 95.28 |
| C ₄ ⁺ 脂肪族 | 9.27 | 29.26 | 14.87 | 9.19 | 4.68 |
| 含酸素化合物 (MeOH, DME) % | - | - | - | - | - |
| 芳香族 | 0.00 | 0.64 | 0.00 | 0.00 | 0.04 |
| ガソリン留分 | 9.27 | 29.90 | 14.87 | 9.31 | 4.72 |

※ 触媒: 1.4%(重量) Pdで修飾したZn-Cr-Cu系メタノール合成触媒(原子比Zn:Cr:Cu=2:1:2)を使用した。修飾メタノール合成触媒/ペンタシル型シリケート触媒(Si/Al=40)の混合比(重量) 1/1

第 3 表

| 実験番号 No | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| * 触媒 Pd=0 | ← | ← | ← | ← | ← |
| 合成ガス組成 H ₂ /C ₀ | 1/1 | ← | ← | ← | ← |
| 反応温度 °C | 250 | 280 | 310 | 340 | 380 |
| 圧力 kg/cm ² | 40 | ← | ← | ← | ← |
| GHSV (hr ⁻¹) | 4000 | 4000 | 4000 | 4000 | 4000 |
| C ₀ 転化率 % (c-wt) | 1.03 | 4.03 | 9.36 | 18.97 | 44.82 |
| CO ₂ 転化率 % (c-wt) | 0.63 | 1.97 | 4.50 | 9.34 | 20.86 |
| 炭化水素(HC) % | 0.40 | 2.05 | 4.86 | 9.63 | 23.96 |
| C ₁ ~ C ₃ | 86.41 | 45.57 | 62.02 | 73.91 | 82.14 |
| C ₄ | 4.69 | 25.59 | 19.21 | 13.09 | 9.81 |
| C ₅ ⁻ | 9.110 | 7.116 | 7.981 | 8.700 | 9.194 |
| C ₅ ⁺ 脂肪族 | 8.90 | 28.84 | 20.19 | 13.00 | 8.01 |
| 含酸素化合物 % (MeOH, DME) | - | - | - | - | - |
| 芳香族 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.05 |
| ガソリン留分 | 8.90 | 28.84 | 20.19 | 13.00 | 8.06 |

* 触媒：修飾しない Zn-Cr-Cu 系メタノール合成触媒（原子比 Zn:Cr:Cu=2:1:2）を使用した。
 Zn-Cr-Cu 系メタノール合成触媒/ペンタシル型シリケート触媒 (Si/Al=40) の混合比（重量）1/1

(2) ペンタシル型メタロシリケート触媒の混合量の影響

金属パラジウム 1.4 %（重量）で修飾した Zn-Cr-Cu 系触媒（原子比：Zn:Cr:Cu 2:1:2）にペンタシル型メタロシリケート触媒（Si/Al=40）を重量比 1/1 および 1/2 の割合で混合した触媒を使用して合成ガスから軽質炭化水素の合成を行なった。その結果をそれぞれ第 2 表および第 4 表に示した。

上記の混合比の範囲では C₀ 転化率、C₄⁻ 炭化水素生成率、C₅⁺ 脂肪族炭化水素生成率には殆んど変化がみとめられなかつた。

上記実施例ではメタノール合成触媒として Zn-Cr-Cu 系触媒を使用した。Zn-Cr 系触媒を使用した場合でも C₀ 転化率、C₄⁻ 炭化水素生成率、C₅⁺ 脂肪族炭化水素生成率には殆んど変化がみとめられなかつた。

第 4 表

| 実験番号/% | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 触媒* Pd | 1.4 | 0 | 1.4 | 2.8 | 1.4 |
| 合成ガス組成 H ₂ /C ₀ | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 反応温度 °C | 340 | 340 | 340 | 340 | 340 |
| 圧力 kg/cm ² | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| GHSV(hr ⁻¹) | 1000 | 4000 | 4000 | 4000 | 8000 |
| C ₀ 転化率 % | 85.3 | 18.97 | 16.40 | 16.46 | 21.51 |
| C ₀ 転化率 % | — | — | — | — | — |
| 炭化水素 % | 50.17 | | | | |
| C ₁ ~ C ₃ | 76.10 | 75.91 | 81.06 | 83.63 | 82.78 |
| C ₄ | 13.00 | 13.09 | 9.57 | 8.10 | 10.44 |
| C ₄ ⁺ | 89.10 | 87.00 | 90.69 | 91.73 | 88.76 |
| C ₅ 脂肪族 | 10.80 | 13.00 | 9.19 | 8.27 | 11.15 |
| 合炭素化合物 (メタノール) | 0.03 | | | | |
| 芳香族 % | 0.02 | | | | |
| ガソリン留分 | 10.95 | | | | |

触媒：1.4% (重量) Pd で修飾した Zn-Cr-Cu 系メタノール系
合成触媒 (Zn:Cr:Cu=2:1:2) を使用した。
修飾メタノール合成触媒/メタロシリケート触媒 (Si/Al=40) の重
量比 1/2

(3) 修飾メタノール合成触媒の修飾金属量に よる影響

Zn-Cr-Cu 系メタノール合成触媒において、金属パラジウム 1.4% (重量) および 2.8% (重量) にて修飾したメタノール合成触媒にペンタシル型シリケート触媒 (Si/Al 40) を混合比 1/1 で混合した触媒を使用して軽質炭化水素の合成を行なった。その結果を第 2 表および第 5 表にそれぞれ示した。

表より、C₀ 転化率、炭化水素生成率については修飾金属量による影響は殆んど認められなかったが、C₄⁺ 脂肪族炭化水素の生成率については修飾金属 (Pd) 量 1.4% の場合が反応温度 280°C においてガソリン留分の生成率が若干すぐれていることがわかった。

Zn-Cr 系メタノール合成触媒についても同様な傾向を示した。

第 5 表

| 実験番号/触媒* | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pd=2.8% 触媒 | ← | ← | ← | ← | ← |
| 合成ガス組成 H ₂ /C _o | 1/1 | ← | ← | ← | ← |
| 反応温度 °C | 250 | 280 | 310 | 340 | 380 |
| 圧力 (kg/cm ²) | 40 | ← | ← | ← | ← |
| GHSV (hr ⁻¹) | 4000 | ← | ← | ← | ← |
| C _o 転化率 % (c-wt) | 1.19 | 3.47 | 7.85 | 16.46 | 42.70 |
| C _o ₂ 転化率 % (c-wt) | 0.91 | 2.00 | 4.10 | 8.06 | 20.01 |
| 炭化水素 (HC) % | 0.28 | 1.47 | 3.75 | 8.40 | 22.69 |
| C ₁ ~ C ₃ | 77.94 | 61.67 | 74.65 | 83.63 | 89.51 |
| C ₄ | 9.31 | 17.37 | 11.97 | 8.10 | 5.78 |
| C ₄ ⁻ | 89.04 | 79.05 | 86.66 | 91.73 | 95.30 |
| C ₃ ⁺ 脂肪族 | 10.96 | 20.95 | 13.34 | 8.27 | 4.67 |
| 含酸素化合物 (MeOH・DME)% | — | — | — | — | — |
| 芳香族 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 |
| ガソリン留分 | 10.96 | 20.95 | 13.34 | 8.27 | 4.70 |

* 触媒：2.8% (重量) Pdで修飾した Zn-Cr-Cu 系メタノール

合成触媒 (原子比 Zn:Cr:Cu=2:1:2) を使用した。

修飾メタノール合成触媒/ペンタシル型シリケート触媒 (Si/Al=40)

の混合比 (重量) 1/1

(4) ペンタシル型メタロシリケート触媒の種類による影響

金属パラジウム 1.4% (重量) で修飾した Zn-Cr-Cu 系触媒 (原子比: Zn:Cr:Cu 2:1:2) にペンタシル型メタロシリケート触媒 (Si/Al 40, Si/Fe 40) を重量比で 1:1 混合した触媒を使用して合成ガスから軽質炭化水素の合成を行なった。その結果をそれぞれ第 2 表および第 6 表に示した。

表より、Si/Fe 系メタロシリケート触媒の方が反応温度 310°C ないし 380°C においてガソリン留分の生成率がすぐれていることがわかった。

Zn-Cr 系触媒についても同様な結果が得られた。

第 6 表

| 実験番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 触媒 Pd=1.4% | ← | ← | ← | ← | ← |
| 合成ガス組成 H ₂ /C ₀ | 1/1 | ← | ← | ← | ← |
| 反応温度 °C | 250 | 280 | 310 | 340 | 380 |
| 圧力 (kg/cm ²) | 40 | ← | ← | ← | ← |
| GHSV (hr ⁻¹) | 4000 | ← | ← | ← | ← |
| CO 転化率 (c-wt) | | 5.61 | 7.87 | 13.66 | 36.73 |
| CO ₂ 転化率 % (c-wt) | | 2.15 | 3.53 | 5.86 | 13.05 |
| 炭化水素 % (c-wt) | | 0.56 | 1.14 | 3.49 | 12.30 |
| メタノール生成率 % (c-wt) | | 0.14 | 0.14 | 0.41 | 5.85 |
| シメチルエーテル生成率 % (c-wt) | | 2.76 | 3.06 | 3.90 | 5.53 |
| C ₁ ~ C ₃ | 91.32 | 65.83 | 58.66 | 59.47 | 64.48 |
| C ₄ | 4.15 | 4.97 | 8.34 | 10.68 | 11.15 |
| C ₄ ⁻ | 95.48 | 70.80 | 67.01 | 70.16 | 75.63 |
| ガソリン留分 (c-wt) | 4.52 | 29.20 | 32.99 | 29.84 | 24.27 |

* 触媒 : 1.4% (重量) Pd で修飾した Zn-Cr-Cu 系メタノール合成触媒 (原子比 Zn:Cr:Cu = 2:1:2) を使用した。
 修飾メタノール合成触媒/ペンタシル型シリケート触媒 (Si/Fe:40) の混合比 (重量) 1/1

(5) ペンタシル型メタロシリケート触媒の

Si/Me の比率による影響

金属パラジウム 1.4% (重量) で修飾した Zn-Cr-Cu 系触媒 (原子比 : Zn:Cr:Cu 2:1:2) にペンタシル型メタロシリケート触媒 (Si/Al 40, 3200: Si/Fe 40, 3200) を重量比で 1:1 混合した触媒を使用して合成ガスから軽質炭化水素の合成を行なった。その結果を第 2 表、第 7 表、第 6 表、第 8 表にそれぞれ示した。Si/Al 系および Si/Fe 系のペンタシル型メタロシリケート触媒において、CO 転化率、炭化水素生成率およびガソリン留分生成率はいずれも Si/Me の比率が小さい方がすぐれており、C₄⁻ 炭化水素の生成率は Si/Me の比率が大きい方がすぐれていることがわかった。この傾向は Zn-Cr 系触媒についても同様であった。

第 7 表

| 実験番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 触媒* (Pd=1.4%) | ← | ← | ← | ← | ← |
| 合成ガス組成 H ₂ /Co | 1/1 | ← | ← | ← | ← |
| 反応温度 °C | 250 | 280 | 310 | 340 | 380 |
| 圧力 (kg/cm ²) | 40 | ← | ← | ← | ← |
| GHSV (hr ⁻¹) | 4000 | ← | ← | ← | ← |
| Co 転化率 % (c-wt) | 1.66 | 2.50 | 3.52 | 6.57 | 6.96 |
| Co ₂ 転化率 % (c-wt) | 0.78 | 1.17 | 1.37 | 2.61 | 2.99 |
| 炭化水素 % (c-wt) | 0.10 | 0.20 | 0.36 | 0.81 | 1.46 |
| メタノール生成率 % (c-wt) | 0.59 | 0.69 | 0.72 | 0.70 | 0.22 |
| ジメチルエーテル生成率 % (c-wt) | 0.19 | 0.44 | 1.07 | 2.45 | 2.29 |
| C ₁ ~ C ₃ | 100 | 99.19 | 92.83 | 90.74 | 91.64 |
| C ₄ | — | 0.17 | 4.59 | 5.31 | 4.84 |
| C ₄ | 100 | 99.37 | 97.42 | 96.07 | 96.63 |
| C ₇ | 0 | 0.63 | 2.58 | 3.93 | 3.37 |
| ガソリン留分 % | 0 | 0.63 | 2.58 | 3.93 | 3.37 |

触媒：1.4% (重量) Pd で修飾した Zn-Cr-Cu 系メタノール
合成触媒 (原子比 Zn:Cr:Cu=2:1:2) を使用した。修飾メ
タノール合成触媒/ペンタシル型シリケート触媒 (Si/Al=3200)
の混合比 (重量) 1/1

第 8 表

| 実験番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 触媒* (Pd=1.4%) | ← | ← | ← | ← | ← |
| 合成ガス組成 H ₂ /Co | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 1/1 |
| 反応温度 °C | 250 | 280 | 310 | 340 | 380 |
| 圧力 (kg/cm ²) | 40 | ← | ← | ← | ← |
| GHSV (hr ⁻¹) | 4000 | ← | ← | ← | ← |
| Co 転化率 % (c-wt) | 2.10 | 2.11 | 5.63 | 10.17 | 10.43 |
| Co ₂ 転化率 % (c-wt) | 1.03 | 0.69 | 2.42 | 4.15 | 4.41 |
| 炭化水素 % (c-wt) | 0.19 | 0.17 | 0.48 | 0.83 | 1.93 |
| メタノール生成率 % (c-wt) | 0.67 | 0.74 | 0.75 | 0.64 | 0.26 |
| ジメチルエーテル生成率 % (c-wt) | 0.21 | 0.51 | 1.98 | 4.55 | 3.83 |
| C ₁ ~ C ₃ | 100 | 98.35 | 94.44 | 89.59 | 94.05 |
| C ₄ | — | — | 2.78 | 4.94 | 3.02 |
| C ₄ | 100 | 98.35 | 97.20 | 94.53 | 97.08 |
| C ₅ 脂肪族 | 0 | 1.65 | 2.80 | 5.47 | 2.92 |
| ガソリン留分 | 0 | 1.65 | 2.80 | 5.47 | 2.92 |

触媒：1.4% (重量) Pd で修飾した Zn-Cr-Cu 系メタノール
合成触媒 (原子比 Zn:Cr:Cu=2:1:2) を使用した。
修飾メタノール合成触媒/ペンタシル型シリケート触媒
(Si/Fe=3200) の混合比 (重量) 1/1

(C)三元混合触媒による軽質炭化水素の生成

1.4% (重量) Pd で修飾した Zn-Cr-Cu 系触媒 (原子比: Zn:Cr:Cu=2:1:2) にペンタシル型メタルシリケート触媒 (Si/Al 40) を重量比 1/1 で混合した二元混合触媒にさらに H-ZSM-5 (Si/Al 40) 系触媒を混合した三元混合触媒を使用して合成ガスから軽質炭化水素の合成を行なった。その結果を第 9 表に示した。

反応温度 250℃ ないし 380℃ における C₀ 転化率は反応温度が高くなるに従って増加する傾向を示したが、いずれも 10% 以下であつた。ガソリン留分生成率は著しく高く、反応温度 250℃ ないし 310℃ の比較的低温側ではいずれも約 35% 程度に達し、反応温度 280℃ では 40% 以上に達した。

上記の三元混合触媒の場合、ガソリン留分生成率は最高値 (42.6%) を示した。

第 9 表

| 実験番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 触媒* (Pd=1.4%) | ← | ← | ← | ← | ← |
| 合成ガス組成 H ₂ /CO | 1/1 | ← | ← | ← | ← |
| 反応温度 °C | 250 | 280 | 310 | 340 | 380 |
| 圧力 (kg/cm ²) | 40 | ← | ← | ← | ← |
| GHSV (hr ⁻¹) | 2000 | ← | ← | ← | ← |
| C ₀ 転化率% (c-wt) | 2.09 | 4.13 | 5.77 | 6.57 | 8.02 |
| CO ₂ 転化率% (c-wt) | 1.05 | 1.67 | 2.11 | 2.68 | 3.66 |
| 炭化水素 % (c-wt) | 0.55 | 2.46 | 3.66 | 3.89 | 4.36 |
| メタノール生成率% (c-wt) | 0.07 | — | — | — | — |
| ジメチルエーテル生成率% (c-wt) | 0.42 | — | — | — | — |
| C ₁ ~ C ₃ | 61.79 | 35.55 | 43.57 | 52.38 | 65.71 |
| C ₄ | 2.28 | 21.86 | 22.07 | 21.82 | 16.51 |
| C ₅ | 64.07 | 57.41 | 65.73 | 74.21 | 82.22 |
| C ₆ 脂肪族 | — | 29.43 | 21.41 | 13.54 | 5.45 |
| 芳香族 | — | 13.16 | 12.86 | 12.25 | 12.33 |
| ガソリン留分 | 35.93 | 42.59 | 34.27 | 25.79 | 17.78 |

*触媒: 1.4% (重量) Pd で修飾した Zn-Cr-Cu 系メタノール

合成触媒 (原子比 Zn:Cr:Cu=2:1:2) を使用した。

(修飾メタノール合成触媒/ペンタシル型シリケート触媒 (Na-ZSM-

5) (Si/Al=40) 1:1) + H-ZSM-5 (Si/Al=40) の混合比

(重量) 1:1

代理人 三宅正夫 他 1 名