⑲ 日本国特許庁（JP）　　⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報（A）　　昭60－147494

⑤Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号	㊸公開 昭和60年(1985) 8月3日
C 10 G 3/00		6692－4H	
B 01 J 29/06		7059－4G	
C 07 C 1/04		8217－4H	審査請求 未請求 発明の数 1 （全4頁）

㊿発明の名称　炭化水素の製造方法

㉑特　願　昭59－1369
㉒出　願　昭59(1984) 1月10日

⑫発 明 者　野 口　博 司　千葉県君津郡袖ケ浦町上泉1218番地の2
⑫発 明 者　杉 本　道 雄　市原市光風台4丁目365番地
⑪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
⑭代 理 人　弁理士 津 国　肇

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

合成ガスを、鉄－カリウム酸化物固溶体と結晶性アルミノシリケートとを含有する触媒に接触させ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

本発明は合成ガスから炭化水素を製造する方法に関し、更に詳しくは、炭素数5以上の液状炭化水素の収率が高く、メタン生成量が少ない、合成ガスからの炭化水素製造方法に関する。

水素と一酸化炭素とから成る合成ガスを触媒に接触させて各種の炭化水素を製造する方法が知られている。

この種の方法としては、例えば、一酸化炭素を還元する能力を有する金属と結晶性アルミノシリケートとの混合物を用いる方法（特公昭58－39131号）、メタノール又はジメチルエーテル触媒と結晶性ガリウムシリケートを用いる方法（特開昭56－16427号）、遷移金属化合物と結晶性珪酸塩を用いる方法（特開昭56－96719号）、ルテニウム，ロジウム，オスミウムと結晶性アルミノシリケートを用いる方法（米国特許第4,157,338号）などが知られている。

ところで、例えばガソリンの製造等の問題を考えた場合、上記した方法において液状の炭化水素の収率が高くなることは好ましいことである。

本発明は、この観点に立つて開発されたもので、具体的には、新規な触媒を用いることにより液状炭化水素の収率が高くしたがつてメタン生成量の少ない、合成ガスから炭化水素を製造する方法の提供を目的とする。

すなわち、本発明の炭化水素の製造方法は、合成ガスを、鉄－カリウム酸化物固溶体と結晶性アルミノシリケートとを含有する触媒に接触させることを特徴とする。

まず、本発明方法で用いる触媒は、それぞれ後述する鉄－カリウム酸化物固溶体と結晶性アルミノシリケートとの混合体である。

ここで、鉄－カリウム酸化物固溶体とは、酸化第二鉄，四三酸化鉄，酸化第一鉄などの鉄源の粉末と炭酸カリウム，水酸化カリウム，酸化カリウムなどのカリウム源の粉末とを所定のモル比で混合し、得られた混合粉末を600～1200℃で3～10時間程度焼成したものである。このものの詳細な構造は明らかではないが、鉄酸化物とカリウム酸化物との一種の焼結体であると推察される。このようにして生成した固溶体のX線回折図をとつてみると、酸化鉄の回折ピークは存在していない。とくに、組成式、$K_2Fe_{14}O_{22}$，$K_2Fe_{22}O_{34}$ のものが有効である。また、これらの固溶体は100％でなくてもよく、大部分がこれらの固溶体であればよい。

結晶性アルミノシリケートはいわゆるゼオライトと指称されるもので酸素原子の共有によつて交叉結合したSiO_4四面体とAlO_4四面体とからなる骨格構造で特徴づけられるものである。

本発明に用いる結晶性アルミノシリケートとしては各種のものをあげることができるが、なかでも孔径が5オングストローム以上の細孔を有し、シリカ／アルミナ（SiO_2／Al_2O_3）比が12以上で、拘束指数が1～12のものが使用される。なお、拘束指数とは、特公昭58－39131号公報で開示されている計算式によつて算出された値である。

本発明方法で用いる触媒は、上記した鉄－カリウム酸化物固溶体と結晶性アルミノシリケートとを混合して構成されるが、その際に前者の混合割合は0.1～99重量％となるように調整される。好ましくは1～80重量％である。

混合の方法は、それぞれをペレットに成形し2種類のペレットを混合してもよいし、また、それぞれの粉末を所定の割合で混合したのちこの混合粉末をペレットに成形してもよい。又は、それぞれの粉末を混合した混合粉末として用いてもよい。

本発明方法は、この触媒に合成ガスを接触させることから成る。合成ガスの水素と一酸化炭素のモル比は格別限定されるものではないが、1～5程度がよい。

反応は、温度が150～500℃，好ましくは250～400℃，圧力が常圧～150 kg/cm² G，好ましくは10～20 kg/cm² G，GHSVが100～10000 hr^{-1}，好ましくは500～5000 hr^{-1} の条件下で進められる。

本発明方法によれば、炭素数5以上の液状炭化水素の収率が高くなるので、ガソリンの製造，各種化学原料，中間品の製造にとつて有用である。

実施例1，2

(1) 鉄－カリウム酸化物固溶体の調製

酸化第二鉄（Fe_2O_3）と炭酸カリウム（K_2CO_3）の各粉末をモル比で7：1の割合に擂かい機を用いて混合した。得られた混合粉末に適量の水を加えて押出し成形した。成形品を120℃で20時間乾燥したのち、空気中にて1000℃，4時間焼成した。組成：$K_2Fe_{14}O_{22}$ の鉄－カリウム酸化物固溶体が得られた。これを固溶体Ⅰとした。

つぎに、固溶体Ⅰを10倍量の水と一緒にオートクレーブ中に入れ、自己圧力下で150℃，7時間の水熱処理を行なつた。組成：$K_2Fe_{22}O_{34}$ の固溶体が得られた。これを固溶体Ⅱとした。

(2) 結晶性アルミノシリケート（HZSM－5）の調製

硫酸アルミニウム（18水塩）7.52g，硫酸（97％）17.6g，テトラプロピルアンモニウムブロマイド26.3gおよび水100 mlからなる溶液をA液とし、水ガラス（SiO_2 29.0 wt％，Na_2O 9.4 wt％，水61.6 wt％）211gおよび水250 mlからなる溶液をB液とし、塩化ナトリウム79gおよび水1250 mlからなる溶液をC液とした。このC液中にA液とB液を同時に徐々に滴下、混合し、次いで50％硫酸を6.0g加えてpHを9.5に調整し、1 lのオートクレーブに入れ、攪拌しながら170℃，自己圧力下にて

20時間反応させた。

反応混合物を冷却した後生成物を1.5 ℓの水で5回洗滌した。次いで濾過した固形分を120℃で6時間乾燥して55.0 gの結晶性アルミノシリケートを得た。この生成物を空気中で550℃にて6時間焼成した後の組成（モル比）は、0.8 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot$ 65.1 SiO_2 であつた。

その後シリケート1 g当り5 mℓの1規定硝酸アンモニウム溶液を用いて室温にて一昼夜イオン交換を行なつた。次いで純水で洗浄し、120℃で6時間乾燥した後、550℃で6時間焼成し更に再度同じ処理を行つてH型とした。さらにこれにアルミナとして35重量%に相当するアルミナゾルをバインダーとして加え押出し成形し、550℃で6時間空気中で焼成した。

(3) 触媒の調製

固溶体Ⅰ，固溶体Ⅱをそれぞれ粉砕して粒径20～32メッシュに揃えた。上記(2)の方法で調製した結晶性アルミノシリケートの成形品（HZSM−5，孔径5.5 Å，SiO_2/Al_2O_3比71，拘束指数8.5）を粉砕して粒径20～32メッシュに揃えた。

固溶体の各ペレットとHZSM−5のペレットとを重量比1：1で均一に混合して2種類の触媒を調製した。

(4) 合成ガスの反応

各触媒を流通式固定床反応管の中に充填した。ここに前処理として、常圧の水素を流入しながら温度450℃，GHSV 3000 hr^{-1}の条件で14時間還元処理を施こしたのち、常圧、250℃，GHSV 1000 hr^{-1}の条件でH_2/CO モル比2の合成ガスを2時間流入した。

ついで、圧力20 kg/cm^2G，温度350℃,GHSV 3000 hr^{-1} の条件下でH_2/COモル比2の合成ガスを流入した。得られた結果を表に示した。比較のため固溶体にかえて市販の溶融鉄触媒（BASF社製，S6−10RED）を用いたことを除いては、上記と同一の条件で合成ガスの反応を進め、その結果も併記した。

触媒の種類	実施例 1 固溶体Ⅰ＋HZSM−5	実施例 2 固溶体Ⅱ＋HZSM−5	比較例 溶融鉄＋HZSM−5
CO 転化率	95.8 %	96.6 %	97.8 %
C_1成分／全炭化水素	15.1 %	14.5 %	23.0 %
C_2成分／全炭化水素	3.6 %	2.4 %	5.0 %
C_3成分／全炭化水素	8.0 %	7.0 %	9.2 %
C_4成分／全炭化水素	20.0 %	17.9 %	17.5 %
C_5以上の成分／全炭化水素	53.3 %	58.2 %	45.4 %
芳香族成分／C_5以上の成分	41.2 %	41.3 %	52.0 %

表から明らかなように、本発明方法によれば、メタンの生成量は少なくなり、そして炭素数5以上の炭化水素の収率が従来の場合よりも17.4～28.2%高くなる。

手 続 補 正 書

昭和59年 2月14日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示
   昭和59年特許願第1369号

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
   名称 新燃料油開発技術研究組合

4. 代 理 人
   住所 〒107 東京都港区赤坂2-10-8
   第一信和ビル
   氏名 弁理士 (7866) 津 国 肇

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 明細書第6頁下から5行目に記載の「水1250ml」を「水 125ml」と補正する。