

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-183035

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)9月18日
 B 01 J 21/16 6865-4G
 // C 07 C 1/04 8217-4H
 C 10 G 3/00 6692-4H 審査請求 有 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 鉄-チタン-マンガン/又はバナジウム含有アモルファスシリケートおよび活性成分として含む触媒

⑯ 特 願 昭59-39057
 ⑰ 出 願 昭59(1984)2月29日

⑱ 発 明 者 佐 野 庸 治 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑲ 発 明 者 岡 部 清 美 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑲ 発 明 者 萩 原 弘 之 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑲ 発 明 者 安 本 義 郎 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑲ 発 明 者 柳 沢 浩 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑲ 発 明 者 高 谷 晴 生 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長
 ㉑ 指定代理人 工業技術院 化学技術研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

鉄-チタン-マンガン/又はバナジウム含有アモルファスシリケートおよびそれを活性成分として含む触媒

2. 特許請求の範囲

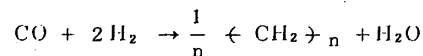
- (1) 鉄源、チタン源およびマンガン及びバナジウムの中から選ばれる金属源の混合物および有機化合物を反応助剤として用いて水熱合成反応により形成されたことを特徴とする鉄-チタン-マンガン又はバナジウム含有アモルファスシリケート。
- (2) 鉄源、チタン源およびマンガン及びバナジウムの中から選ばれる金属源の混合物および有機化合物を反応助剤として用いて水熱合成反応により形成されたことを特徴とする鉄-チタン-マンガン又はバナジウム含有アモルファスシリケートを活性成分として含有することを特徴とする一酸化炭素と水素との混合ガスから

炭化水素を合成するための触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な鉄-チタン-マンガン/又はバナジウム含有アモルファスシリケート及びそれを活性成分として含む一酸化炭素と水素との混合ガスから炭化水素を合成するための触媒に関するものである。

従来、触媒の存在下に一酸化炭素と水素とを反応させることにより炭化水素を製造する方法はフィッシャー・トロプシュ合成として知られており、次式に示すように、COとH₂からC-C結合を形成して行く触媒反応である。



このフィッシャー・トロプシュ合成においては、COが水素化を受けながら重縮合して行くわりであるから、触媒の種類や反応条件により、前記式のnの値、即ち、生成物のC-C重合度が、さまざまに変るし、生成物の種類もオレフィンやパラフィンの他、水素化脱水の不完全な生成物であるア

ルデヒドやケトン等がある。

フィッシャー・トロプシュ合成においては、一般に鉄系触媒が採用され、微量のアルカリ金属塩を添加したものは、C-C重合度の著しく増大した生成物を与えるが、生成物の炭素数分布の制御が著しく困難であるという欠点を有し、この欠点の改良がフィッシャー・トロプシュ合成における最大の技術課題となつている。

一方、触媒に用いる種々の固体無機化合物のうち、多孔体物質では、その細孔内壁の面積が外表面の数十倍から数百倍あるため、触媒の活性点のほとんどは細孔内部にあると考えられる。そこで、触媒の細孔の大きさが適当であれば、大きすぎて細孔内に入れられない分子と入れる分子の両方が存在し、入れられない分子は入れる分子に比べて反応する機会は非常に少なくなる。生成物に関しても狭い細孔内ではその細孔以上の大きさの分子は生成されない。このように細孔の構造と分子の形状という関係が触媒の選択性を決めており、ゼオライトもこうした触媒の一つである。ゼオライトは、一

属シリケートが合成され、フィッシャー・トロプシュ反応用触媒としての使用が試みられているが、(U. S. P. 3941871; B. P. 0050525 AI; 特開昭56-96720; 特開昭57-183316; 特開昭57-183317; 特開昭57-183320; 特開昭58-74521)、この場合、生成物の炭素数分布制御に対し幾分の改良が見られるものの、まだ十分とはいえない。

また、生成物に占めるオレフィンの割合も少なく、低級オレフィン合成触媒としては不十分である。

本発明者らも先にフィッシャー・トロプシュ合成触媒とゼオライトとを組み合せ生成物の炭素数分布を制御できる特徴ある触媒をいくつか見出した。(特願昭58-23、特願昭58-172737)

しかし、生成物の炭素数分布制御を可能にし、活性の高くおよび生成物中に占めるオレフィンの割合の大きい触媒の開発という本発明者らの目的には、まだ十分とはいえない。

本発明者らはその後の検討の結果、結晶性シリ

酸に結晶性アルミノケイ酸塩であり、 (SiO_2) と (Al_2O_3) とが3次的に組み合わせられた多孔性結晶であり、細孔の入口は結晶物質であるため、どれも等しい大きさになつており分子形状選択性触媒として好適である。

このような観点から、フィッシャー・トロプシュ合成触媒とゼオライトとを組み合わせることがいくつかなされている。(P. D. Caesar, J. A. Brennan, W. E. Garwood, J. Citio, J. Catal., 56, 274 (1979); V. U. S. Rao, R. J. Gormley, Hydrocarbon Proceeding, Nov. 139 (1980), E. P. 20140, 20141; U. S. P. 4298695, 4269784)

しかしながら、従来提案されたフィッシャー・トロプシュ合成触媒とゼオライトの組み合わせを両者を単に混合したり、ゼオライトにフィッシャー・トロプシュ触媒活性成分を単に含浸担持した程度であり、生成物の炭素数分布制御の点では未だ満足すべき結果を与えていない。また、最近においては、Fe, Ni, Ti, Ru, Rhなどの結晶性金

ケートの代りに、鉄源、チタン源およびマンガン又はバナジウム源の混合物を用いて水熱合成された鉄-チタン-マンガン又はバナジウム含有アモルファスシリケートを触媒として用いることにより、その活性をさらに向上させることができ、本発明を完成するに至つた。

本発明の鉄-チタン-マンガン又はバナジウム含有アモルファスシリケート(以下単にアモルファスシリケートという。)は、従来公知の水熱合成法に従つて結晶性シリケートを合成するさいに、反応助剤として用いられる各種テトラアルキルアミンモニウム化合物等の有機化合物を用いて形成されたものである。

一般にシリカは各種担持触媒の担体として広く用いられているが、触媒調製時に水ガラスなどのように液状のものとして用いることは極くまれである。(サゾールの固体床の触媒には、シリカ源としてケイ酸カリが用いられている。(C. D. Frohning, Fischer-Tropsch-Synthese, Chemierohstoff aus Kohle (Farbe J., ed)

Stuttgart : Thieme 1977))。また、各種テトラアルキルアンモニウム化合物等の有機化合物と併用することもゼオライト合成を除けばその例は知られていない。なお、本発明と同様に有機化合物を用いて合成したアモルフアスシリカ・アルミナをメタノール転化反応やパラフィンのクラッキング反応の触媒として用いている例はあるが (M. R. S. Manton, J. C. Davidtz, J. Catal., 60, 156 (1979); R. L. Espinoza, C. M. Stander, W. G. B. Mandersloot, Appl. Catal., 6, 11 (1983))。本発明のアモルフアスシリケートを一酸化炭素と水素との混合ガスから炭化水素合成の触媒に用いた例はない。

本発明のアモルフアスシリケートは、シリカ源、鉄源、チタン源、マンガン及び/又はバナジウム金属源およびアルカリ金属イオン源からなる水性混合物を水熱合成反応させることによつて製造される。この場合、反応助剤として、例えば、各種のテトラアルキルアンモニウム化合物等の慣用の有機化合物を用いることができる。シリカ源とし

ては、水ガラス、シリカゲル、シリカゾル又はシリカが使用される。鉄源としては、硫酸第1鉄、塩化第1鉄、硫酸第2鉄、塩化第2鉄等が用いられる。チタン源としては、オキソ硫酸チタン、硫酸チタン、四塩化チタンなどが用いられる。アルカリ金属イオン源としては、水ガラス中の酸化ナトリウム、アルミン酸ソーダ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。マンガン源としては、塩化マンガン等が用いられ、バナジウム源としては、バナジン酸アンモニウム等が用いられる。反応助剤としては従来公知の各種有機化合物、例えば、テトラホスホニウム化合物、テトラアルキル化合物、エチレンジアミン、コリン等も使用可能であるが、好ましくはテトラアルキルアンモニウム化合物が好ましく、中でも臭化テトラアルキルアンモニウムが特に好ましい。

本発明のアモルフアスシリケートを製造する場合、その原料反応混合物としては、一般に次の組成を有するのが好ましい。

$$\text{Si} / \text{Fe} \quad (\text{モル比}) : 2 \text{ 以上}$$

$$\text{Ti} / \text{Fe} \quad (\text{モル比}) : 0.01 \sim 3$$

$$\text{M} / \text{Fe} \quad (\#) : 0.01 \sim 3$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 \quad (\#) : 30 \sim 70$$

$$\text{R}_4\text{N}^+ / \text{SiO}_2 \quad (\#) : 0.08 \sim 0.16$$

$$\text{OH}^- / \text{SiO}_2 \quad (\#) : 0.07 \sim 0.3$$

ここで OH^- は混合物中の水酸イオン量を示し、この値の調整にはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物等を用いる。 R_4N^+ はテトラアルキルアンモニウムイオン量を示す。また、MはV又はMnを示す。

このような成分組成の水性ゲル混合物を反応温度 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ で $0.1 \sim 200$ 時間加熱攪拌することによつて水熱合成を行い、アモルフアスシリケートを得ることができる。

反応生成物は口過や遠心分離により処理し、固形物を水溶液から分離する。得られた固形物はさらに水洗処理を施すことによつて、余剰のイオン性物質を除去し、次いで乾燥することにより、反応助剤として用いた有機化合物を含むアモルフアスシリケートを得ることができる。このものを空

気中で $300 \sim 900^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 100$ 時間焼成することによつて、有機化合物を含まないアモルフアスシリケートを得ることができる。

本発明のアモルフアスシリケートは、一酸化炭素と水素との混合ガスを原料とする炭化水素の合成用触媒、即ち、フィッシャー・トロブシュ合成用触媒として利用される。この場合のフィッシャー・トロブシュ合成反応条件としては、従来公知の条件が採用され、例えば、反応温度としては $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 450^\circ\text{C}$ が採用され、また反応圧力としては $1 \sim 100$ 気圧、好ましくは $10 \sim 50$ 気圧が採用される。原料混合ガス中の H_2 / CO モル比は $0.2 \sim 3$ 、好ましくは $0.5 \sim 1$ である。

本発明のアモルフアスシリケートは、フィッシャー・トロブシュ合成反応用触媒として有利に利用される他、ゼオライトを触媒とする他の種々の反応、例えば、メタノールやジメチルエーテルから炭化水素を合成する場合の反応の他、炭化水素の分解反応、オレフィンの重合反応、有機化合物

の水素化反応、芳香族のアルキル化反応等における触媒としても利用可能である。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1～4

コロイダルシリカ（触媒化成社製、Cataloid SI-30）、硫酸第1鉄・7水塩、オキソ硫酸チタン・2水塩、マンガン又はバナジウム化合物、水酸化カリウム（純度85%）、臭化テトラノープロピルアンモニウム及び水を下記第1表に示した組成で含有する均一な水性ゲル状混合物を密閉容器に入れ、種々の反応温度で40時間攪拌した。

反応混合物を遠心分離処理して固形物を分離し、この固形物をイオン性物質がなくなるまで水洗し、100℃で乾燥した後、500℃で15時間焼成し、アモルファスシリケートを得た。これらのもののX線回折測定よりいずれも、アモルファスであることが確認された。

第 1 表

実施例	1	2	3	4
原料仕込み (g)				
Cataloid SI-30*	60	60	60	60
FeSO ₄ ·7H ₂ O	5.64	5.64	5.64	5.64
TiOSO ₄ ·2H ₂ O	3.97	3.97	3.97	3.97
金属 (M) 化合物	MnCl ₂ ·4H ₂ O	MnCl ₂ ·4H ₂ O	MnCl ₂ ·4H ₂ O	NH ₄ VO ₃
	4.0	4.0	4.0	2.37
KOH (純度85%)	11.51	11.51	11.51	10.18
(n-C ₃ H ₇) ₄ NBr	7.82	7.82	7.82	7.82
H ₂ O	180	180	180	180
仕込みモル比				
Si/Fe	15	15	15	15
Ti/Fe	1	1	1	1
金属 (M)/Fe	1	1	1	1
合成条件				
温度 (℃)	20	50	80	20
時間 (h)	40	40	40	40
BET表面積 (m ² /g)	195	179	150	127

*触媒化成社製：SiO₂ 30～31%、Na₂O 0.37～0.46%

実施例 5～8

実施例 1～4 で得られたアモルファスシリケート焼成体を圧力 400 kg/cm² で打錠し、次いでこれを粉碎して 15～30メッシュにそろえたもの 20 ml を内径 20 mm の反応管に充填した。100 ml/min の速度 400～500℃ で 15 時間水素処理し、引き続き水素を一酸化炭素と水素の混合ガス（モル比 1：1）に切り換え GHSV=1000～10000 hr⁻¹ で 450℃ で反応を行つた。生成物の分析はアルゴンを内部標準としてガスクロマトグラフを用いて行つた。第 2 表にその反応結果を示す。なお、以下に示す転化率及び選択率はいずれも炭素基準であり、選択率は CO 転化率のうち CO₂ への転化（CO₂ 収率）を除いたものを 100 として算出した。

第 2 表

実施例	5	6	7	8
触媒	実施例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
圧 (kg/cm ²)	10	45	10	10
温度 (℃)	450	450	450	450
GHSV (h ⁻¹)	1000	10000	1000	1000
CO 転化率 (%)	70.9	55.6	61.1	46.8
選択率 (%)				
C ₁	35.2	44.6	33.9	34.1
C ₂	20.0	22.0	21.3	22.8
C ₃	19.3	16.6	19.7	19.9
C ₄	6.6	5.6	7.2	6.5
C ₅	2.9	2.1	3.1	2.4
C ₆ UP 又は C	16.0	9.1	14.8	14.3

比較例

実施例 1 と同様の水性ゲル混合物より水熱合成（150℃ 40 h）した鉄-チタン-マンガン含有結晶性シリケート焼成体（BET表面積 305 m²/g）を用い、実施例と同様の条件下で反応を行つた。そ

の結果を以下に示す。

圧 (kg/cm^2)	:	10
温度 ($^{\circ}C$)	:	450
GHSV (h^{-1})	:	1000
CO 転化率 (%)	:	10.1
選択率 (%)		
C_1	:	24.7
C_2	:	29.0
C_3	:	21.4
C_4	:	4.3
C_5	:	1.0
C_6 UP 又は C	:	19.6

指定代理人 化学技術研究所長 加藤

