

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-90739

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月8日

B 01 J 23/78
C 07 C 1/04
11/02

7059-4G
8217-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 低級オレフィン合成用触媒

⑯ 特 願 昭59-213170

⑰ 出 願 昭59(1984)10月11日

⑱ 発明者	新 重 光	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
⑱ 発明者	鈴木 邦 夫	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
⑱ 発明者	清 住 嘉 道	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
⑱ 発明者	小 川 清	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
⑱ 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
⑱ 発明者	斎 藤 健 二	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
⑱ 発明者	藤 木 良 規	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 出 願 人	工業技術院長		
⑳ 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 低級オレフィン合成用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) Na, FeSi, O_n の化学組成を有する鉄メタケイ酸ナトリウムを主成分とする、合成ガスから低級オレフィンを合成するための触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は Na, FeSi, O_n の化学組成を有する鉄メタケイ酸ナトリウムを主成分とする、合成ガスから低級オレフィンを合成するための触媒に関するものである。

合成ガスを原料として低級オレフィンを含む炭化水素を製造する方法としては、古くからフィッシャー・トロプシュ法 (F T法) が知られており、通常、鉄やコバルトを主成分とする触媒が用いられている。しかしこれらの触媒は、生成炭化水素の炭素数分布が広いうえ、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の低級パラフィン (特にメタン) の生成量もかなり多いため、エチレン、プロピレン、ブテン等の低級オレフィンを撰択的に効率よく

く製造する触媒として適していない。また近年においては、西独の Ruhr-Chemie 社から開示された鉄を含む4元系焼結金属触媒 (Fe-V-Zn-K系、Fe-Mn-Zn-K系、Fe-Ti-Zn-K系触媒) (Ger. Pat., 25 18964 および 25 36488 (1976)) は現在低級オレフィン選択性が最も高い触媒として評価されているが、炭素数1から炭素数4までの低級炭化水素中に占める低級オレフィンの割合はたかだか重量%基準比で70.1%~78.9%であり、まだかなりの量の低級パラフィンが副生しており、十分に低級オレフィンに富んだ生成物分布になつていないとは言い難い。

そこで、本発明者らは、従来の触媒の欠点 (低級パラフィン生成量が多い) を克服するために、合成ガスから低級オレフィンを撰択的に製造する新規触媒の開発に鋭意検討を行つた結果、一連のメタケイ酸塩ナトリウム化合物 Na_xM(III)Si_yO_n の中で、M(III) が Fe である鉄メタケイ酸ナトリウム組成の触媒がその目的に合致することを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明で用いる鉄メタケイ酸ナトリウム $\text{Na}_x\text{FeSi}_y\text{O}_z$ は結晶性物質であり、六方表示で c 軸方向に $[\text{Si}_y\text{O}_z]$ の 12 員環トンネルが走っており、このトンネル同志を $[\text{FeO}_x]$ 8 面体が連結させた構造になっている。このトンネルとトンネルの間にも 3 次元に連つた空洞があり、 Na^+ イオンはこの中を自由に動きまわることができる。合成ガス転化反応の主たる活性を担うものとなる Fe^{3+} は上記構造中の $[\text{FeO}_x]$ 8 面体の鉄イオンである。この物質の合成は比較的簡単であり、所望のモル比になるように、たとえば、 Na_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 を混合し、 1000°C で 1 時間白金ルツボ内で熔融した後、得られたガラス固体体を摩砕し、 700°C で 2 0 時間再焼成して結晶化させることにより、 $\text{Na}_x\text{FeSi}_y\text{O}_z$ 組成の目的生成物を得ることができる。あるいはまた、原料として NaOH 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe_2O_3 を選び、これに相当量の H_2O を加えて 900°C 、 3000 atm の水熱条件下で加熱処理した後、 400°C までゆっくり徐冷することにより $\text{Na}_x\text{FeSi}_y\text{O}_z$ 組成の単結晶を育成することも可能である。

- 3 -

転化能力を有する活性化触媒に仕立てることができる。還元ガスとしては水素の他にも一酸化炭素やあるいは $\text{CO}/\text{H}_2 = 0.1 \sim 1.0$ の合成ガスを用いることもできる。このほか触媒性能の向上を図る目的でハロゲンガスやハロゲン化物で処理することにより触媒をさらに活性化することも可能である。

このようにして得られた活性化触媒を、たとえば全圧 10 kg/cm^2 ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 0.45 : 0.45 : 0.1$)、 $\text{GHSV} = 10000\text{ h}^{-1}$ 、 $351^\circ\text{C} \sim 375^\circ\text{C}$ で合成ガスと接触させることにより、炭素基準で CO 転化率 $1.5 \sim 7.8\%$ 、有効転化率 (CO_2 を除いた生成物への CO の転化率) $1.2 \sim 4.8\%$ で炭素数 1 から 4 までの低級炭化水素中に占める低級オレフィンの割合は $80.6 \sim 91.7\%$ (重量%基準比では $78.5 \sim 90.6\%$) に達した。この値は前述の西独の *Ruhr-Chemie* 社開発の 4 元系触媒の値よりもはるかに高く、本発明の触媒はパラフィンよりもオレフィンに富む生成物分布を与えるという優れた特徴を有する。

- 5 -

さらにこの構造の化合物 $\text{Na}_x\text{M(III)Si}_y\text{O}_z$ は同型置換が極めて容易であるため、低級オレフィンの収率、選択率の向上のために $[\text{M(III)O}_x]$ 8 面体の M(III) として Fe を選ぶばかりでなく、 Al 、 In 、 Sc 、VIII 族第一遷移元素、希土類元素などを適宜置換固溶させたり、 Si の位置を Ge で置換固溶させることも可能である。同様に Na の代りに他のアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、プロトン、第 1 価あるいは 2 価の元素で置き換えることも可能である。

次に本発明の触媒の活性化方法について言及する。 $\text{Na}_x\text{FeSi}_y\text{O}_z$ の化学組成を有する鉄メタケイ酸ナトリウムを主成分とする触媒前駆体は合成ガスの転化を容易ならしめるため、あらかじめ主たる活性金属である鉄を水素雰囲気下で還元するか、あるいは *in situ* で合成ガスにより還元して活性化する。たとえば水素還元の一例を示すならば、 Na_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 原料から合成した $\text{Na}_x\text{FeSi}_y\text{O}_z$ を流量 100 ml/min の水素気流中 500°C で 15 時間熱処理を行うことにより、合成ガス

- 4 -

本発明の触媒を用いて低級オレフィンを含む炭化水素を合成ガスから得るための反応条件としては、 CO/H_2 比 = $1 : 10 \sim 10 : 1$ 、反応圧力 = $0.1 \sim 100\text{ kg/cm}^2$ 、 $\text{GHSV} = 0.1 \sim 10000\text{ h}^{-1}$ 、反応温度 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ の反応条件から任意に選ぶことができる。

さらに触媒の活性化条件およびあるいは反応条件を適切に選ぶことにより、本発明の触媒は高カロリーガスとして用いられる軽質パラフィンあるいは燃料油を合成ガスから得られることも可能である。

以下、本発明のさらに詳細な説明を後述の実施例で例示するが、本発明の要旨を超えない限り、これに限定されるものではない。

実施例 1.

触媒の合成は $\text{Na}_x\text{FeSi}_y\text{O}_z$ の組成になるように、炭酸ナトリウム : 三二酸化鉄 : 二酸化ケイ素 = $2.5 : 0.5 : 4$ のモル比で混合し、合計 4.91 g の原料混合物粉末を容量 30 ml の白金ルツボに充填した後、 1000°C で 1 時間焼成し均一に溶

- 6 -

融し、これを白金板の上に流し出してガラス状態に固化させた。次いで、このガラス固化体をそのまま700℃で50時間加熱して結晶化を行つた後、これを摩砕し、さらに700℃で20時間再焼成を行つた。このようにして得られた生成物についてX線回折測定を行つた結果、目的物質である $\text{Na}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ が非常に結晶性よく生成していることがわかつた。

実施例 2.

実施例1で得られた結晶性鉄メタケイ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ を流速100 ml/minの水素気流中500℃で15時間還元処理した。このようにして得られた活性化触媒2 ml (2.30 g)を高圧反応管に充填し、合成ガス($\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar} = 45.90 : 44.14 : 9.96$)を用いて、反応圧力10 kg/cm²、GHSV = 1,000 h⁻¹、反応温度351~375℃の条件下で合成ガス転化反応を行つた。その結果、本触媒は表-1に見られるような生成物分布が得られた。すなわち、炭素数1から4までの低級炭化水素中に占める低級オ

レフィン(エチレン+プロピレン+ブテン)の生成割合は炭素基準比で80.6~91.7%(重量%基準比では78.5~90.6%)と高く、本発明の触媒系は、低級パラフィンの生成は極めて少なく、低級オレフィンの製造に優れた触媒系であることがわかつた。

表 - 1. 合成ガス転化反応結果

反応時間 (h)	1	3	5	7	9	11	
反応温度 (°C)	351	351	351	375	375	375	
CO転化率 (%) *	1.52	1.82	2.18	5.35	6.58	7.78	
CO ₂ 生成量 (%) *	0.32	0.45	0.59	1.86	2.42	2.99	
有効転化率 (%) * +	1.20	1.37	1.59	3.49	4.16	4.79	
選 択	CH ₄	1.25	1.90	2.33	4.12	4.66	4.76
	C ₂ H ₆	6.61	5.11	7.94	7.73	7.38	7.14
	C ₃ H ₈	0.00	0.00	0.25	0.49	0.63	0.52
	C ₄ H ₁₀	7.11	9.12	9.07	9.93	9.67	9.12
	C ₅ H ₁₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	C ₆ H ₁₄	0.00	0.00	3.84	5.90	5.12	5.64
	i-C ₇ H ₁₆	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	n-C ₇ H ₁₆	0.00	0.00	0.00	0.74	0.00	0.00
	C ₈ H ₁₈	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	C ₉ H ₂₀	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
率	CH ₃ OH	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00
	C ₂ H ₅ OH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CH ₃ OCH ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	ベンゼン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	トルエン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	キシレン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	その他	85.03	83.87	76.57	71.09	72.54	72.82
	低級オレフィン **						
	低級炭化水素 ***	91.65	88.22	90.78	81.49	80.74	80.57

註 + 有効転化率 = CO転化率 - CO₂ 生成量

* 炭素基準 ** $\sum_{n=1}^6 C_nH_{2n}$ *** $\sum_{n=1}^6 C_nH_{2n+2} + \sum_{n=1}^6 C_nH_{2n}$