

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-172223

(43) 公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 9/14		9280-4H		
B 0 1 J 23/74	3 2 1 X	8017-4G		
C 0 7 C 1/04				
9/22		9280-4H		
69/26		8018-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-181293	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成4年(1992)7月8日	(71) 出願人	591080601 藤元 薫 東京都品川区南大井6丁目18番1-1031号
		(72) 発明者	藤元 薫 東京都品川区南大井6丁目18番1号-1031
		(72) 発明者	大段 恭二 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
		(74) 代理人	弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ワックスの製法

(57) 【要約】

【構成】 この発明は、水素と一酸化炭素との混合ガスを、コバルト原子-ランタニド原子-ニッケル原子の三成分系触媒（三成分系触媒/担体も含む）に、180～250℃の反応温度で、気相で（特に超臨界状態で）接触させてC₂₀～C₄₀の炭化水素（ワックス）を含有する炭化水素化合物を生成させる方法である。

【効果】 この発明によれば、Co-ランタニド原子-Ni触媒を使用して、一酸化炭素及び水素ガスを含有する混合ガス（合成ガスなど）をフィッシャー・トロップシュ合成反応させて、高いワックス生成性を維持したまま、高い反応性で、ワックスを効率的に製造することができ、また、特に超臨界状態において、前記の触媒の存在下に前記混合ガスのフィッシャー・トロップシュ合成反応を行うことによって、ワックスを効率的に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素と一酸化炭素との混合ガスを、コバルト原子、ランタニド系原子、およびニッケル原子が、C_o：ランタニド系原子：Niを10：1～20：0.3～5とする重量比を有する触媒と、180～250℃の反応温度及び気相で接触させてワックスを生成させることを特徴とするワックスの製法。

【請求項2】 水素と一酸化炭素との混合ガスを触媒と接触させてワックスを生成させる反応を、超臨界流体として炭素数5～8の炭化水素化合物を使用して、超臨界状態で行う請求項1に記載されたワックスの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、水素と一酸化炭素との混合ガスを、コバルト-ランタン-ニッケル、コバルト-セリウム-ニッケルなどの特定の組成の三成分系触媒に、180～250℃の反応温度及び気相で接触させて比較的高分子量の炭化水素化合物（ワックス）を生成させる方法に係わる。

【0002】 特に、この発明は、前述の水素と一酸化炭素との混合ガスを前記の三成分系触媒と接触させてワックスを生成させる反応を、超臨界流体としてn-ヘプタン、n-ヘキサン等の特定の炭化水素化合物を使用して、超臨界状態で行うワックスの製法に係わる。

【0003】

【従来の技術】 一般に、水素と一酸化炭素との混合ガスを、触媒（例えば、コバルト-ジルコニウム、コバルト-チタン、コバルト-クロム、コバルト-ランタン、コバルト-セリウム、コバルト-ニッケル等の二成分系触*

$$W_n = n \alpha^{n-1} (1 - \alpha)^2 \quad (W_n : \text{炭素原子数}n\text{の炭化水素の重量})$$

又は

$$\log (W_n / n) = (n - 1) \log \alpha + 2 \log (1 - \alpha)$$

【0008】 また、Ind. Eng. Chem. Res. (1991)に記載されたCo-La触媒/担体を、超臨界状態でのフィッシャー・トロップシュ合成反応において使用すると、主として低分子量（炭素数10以下）の炭化水素化合物が生成するうえ、反応性（CO転化率）も必ずしも満足

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、合成ガスなどのフィッシャー・トロップシュ合成反応において、超臨界状態でも高いワックス生成性を維持したまま、高い反応性を示すことができるCo系触媒を使用して、水素及び一酸化炭素からワックスを効率的に製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 この発明は、水素と一酸

*媒成分がシリカ等の担体に担持されている触媒）と、気相で接触させて、フィッシャー・トロップシュ合成反応（Fischer-Tropsch synthesis reaction）によって炭化水素化合物を生成することは、公知である。

【0004】 例えば、イギリス特許出願公開公報（GB 2158090 A）には、水素と一酸化炭素との合成ガスについて、シリカ、アルミナ又はシリカ-アルミナ担体に担持されたCo-（Zr、Ti又はCr）触媒上、高温及び高圧下でフィッシャー・トロップシュ合成反応を行い、ワックスを含有する炭化水素化合物を生成させることが開示されている。

【0005】 また、Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 第30巻, 95-100ページには、Co-La触媒/シリカを使用し、n-ヘキサンを用いた超臨界状態での合成ガスのフィッシャー・トロップシュ合成反応が記載されている。そして、Co-Ni触媒/担体については、Subarea: Conversion of Various Resources to Energy, December 1990, 23-28ページに、合成ガスのフィッシャー・トロップシュ合成反応が記載されている。

【0006】 しかし、GB 2158090には、Co-ランタニド触媒/担体について全く記載されていないように、この公報に記載された発明におけるCo-Zr触媒/担体等が、超臨界状態でのフィッシャー・トロップシュ合成反応に好適に適用できるかどうかについても全く記載されておらず、また、下記式1を満足する「ワックス生成性に係わる連鎖成長確率α」も余り大きくないという問題があった。

【0007】

【数1】

化炭素との混合ガスを、コバルト原子、ランタニド系原子およびニッケル原子が、C_o：ランタニド系原子：Niを10：1～20：0.3～5とする重量比を有する触媒（触媒が担体に担持された触媒も含む）と、180～250℃の反応温度及び気相で接触させてワックスを生成させることを特徴とするワックスの製法に関する。特に、この発明は、前述の水素と一酸化炭素との混合ガスを前記触媒と接触させてワックスを生成させる反応を、超臨界流体として、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、沸点範囲30～100℃のナフサ留分などの炭素数5～8の炭化水素化合物を使用して超臨界状態で行うワックスの製法に関する。

【0011】 前記の触媒において、ランタニド系原子としては、ランタン、又は、セリウムが好ましい。また、前記触媒において、Co：ランタニド系原子：Niの重

量比は、特に、10:1~10:0.5~4程度であることが好ましい。

【0012】前記触媒は、例えば、硝酸コバルト・6水和物、塩化コバルト、酢酸コバルト、コバルトカルボニルなどのコバルト化合物、硝酸ランタン・6水和物、炭酸ランタン・2水和物、塩化ランタン・7水和物、炭酸セリウム・8水和物、塩化セリウム・7水和物などのランタニド化合物、及び、塩化ニッケル、硝酸ニッケル・6水和物などのニッケル化合物を使用して、まず、これらのコバルト化合物、ランタニド化合物及びニッケル化合物を、水、アセトン、又はその他の溶媒に溶解し、これを担体に含浸させた後、デシケーター中などで1~5時間減圧下に濃縮して、さらに、これを湯浴上で水分を蒸発により除去した後、100℃以上の温度で段階的に約500℃程度まで昇温して乾燥及び焼結を行って黒色固体を得るといふ触媒調製法などで調製することが好ましい。

【0013】前記触媒の調製に使用される担体としては、シリカ、シリカゲル、アルミナ、ゼオライトなどを挙げることができ、特に、シリカゲルが好ましい。コバルト、ランタニド及びニッケルの化合物からなる触媒成分は、前記の担体100重量部に対して、約5~30重量部、特に10~20重量部となるような割合で担持されていることが好ましい。また、前記の触媒、あるいは触媒/担体は、その粒子サイズについて特に限定されることはないが、例えば、10~100メッシュ程度の粒状又は微粉体状であることが好ましい。

【0014】この発明の製法では、水素と一酸化炭素との混合ガスを、コバルト原子、ランタニド系原子およびニッケル原子を有する各化合物から調製された前述の組成比の触媒（前記の触媒及び担体からなる触媒を含む）と、180~250℃、好ましくは、185~245℃、より好ましくは、190~240℃程度の反応温度で、気相で接触させて、ワックスを生成させる混合ガスを接触させる。触媒床としては、固定床、流動床、沸騰床などが挙げられるが、通常は、固定床を用いる。

【0015】前記の混合ガスは、水素ガスと一酸化炭素ガスとの気体組成比（容量比）が、約0.1~5.0、特に0.5~4.0程度であることが好ましく、特に、一酸化炭素ガス1容量と水素ガス2容量とからなる合成ガス組成であることが最適である。この発明の製法においては、前述の混合ガスに、窒素ガス、アルゴンガス、メタンガス等の適当な不活性ガスを加えて反応を行ってもよく、その場合に、混合ガスの分圧は、約1~20気圧、特に5~15気圧程度であることが好ましい。

【0016】この発明の製法では、超臨界状態で、前述のフィッシャー・トロップシュ反応を行うことが好ましいが、超臨界流体としてn-ペンタンを使用すると、185~235℃程度の比較的低い反応温度でも、フィッシャー・トロップシュ反応を行わせることができるとい

う特徴がある。この発明において、前記の超臨界状態で反応させる場合には、反応圧を10~60気圧、特に20~50気圧程度とすることが好ましい。この発明の製法においては、前記の混合ガスは、単位重量（又は容量）の触媒、又は触媒/担体（粒子状の混合物）に、約10~200cc/分、特に10~50cc/分程度の供給速度で供給することが好ましい。

【0017】

【実施例】以下、この発明の実施例、及び、比較例を示し、この発明をさらに詳しく説明する。

【0018】実施例1

硝酸コバルト・6水和物〔Co(NO₃)₂・6H₂O〕9.88g(33.9ミリモル)と、硝酸ランタン・6水和物〔La(NO₃)₃・6H₂O〕1.87g(0.432ミリモル)と、硝酸ニッケル・6水和物〔Ni(NO₃)₂・6H₂O〕1.49g(5.12ミリモル)とを水24ミリリットルに溶解して溶液を調製し、これにシリカゲル(ID)20gを浸した後、シリカゲルを引き上げてデシケーター中で2時間減圧して一部乾燥し、そして、これを湯浴上で水分を蒸発により大部分除去した後、120℃で12時間、150℃で1時間、300℃で1時間、さらに、450℃で2時間乾燥・焼結して黒色固体からなるCo-La-Ni触媒/シリカ担体を得た。得られた触媒/担体の重量比(Co:La:Ni)/シリカ(SiO₂)は、(10:3:1.5)/100であった。

【0019】約20~40メッシュに粉碎した石英砂3.99gと、前記Co-La-Ni触媒/シリカ(SiO₂)1.016gとの混合物を反応管(内径20mm)に詰めて、さらに、その上にガラスビーズ4.076g(容量:33cc)を詰めた後、この触媒/担体の充填層を水素気流中で還元(150℃で1時間、300℃で1時間および400℃で4時間)して、触媒/担体の充填された反応管を準備した。

【0020】この反応管内の触媒/担体の充填層に、混合ガス(一酸化炭素ガス1容量及び水素ガス2容量の合成ガス、供給速度:23cc/分)および窒素ガス(供給速度:77cc/分)を流して、反応管内の全圧を45気圧(atm)とすると共に、混合ガスの分圧を10気圧(atm)とし、さらに反応管内の温度を徐々に昇温して240℃として、一酸化炭素と水素とを、240℃で6時間、フィッシャー・トロップシュ反応をさせて、ワックス分(C₂₀~C₄₀)を十分に含む炭化水素混合物を生成させた。生成した炭化水素混合物中の、高沸点物については、反応終了後n-ペンタンによる超臨界抽出物によって回収してガスクロマトグラフィー分析を行った。その結果を表1に示す。

【0021】実施例2

実施例1と同様にして、実施例1と同じ組成の触媒/担体を調製し、その触媒/担体が充填された反応管を準備

した。次に、この反応管を水素気流中200℃まで徐々に昇温し、一旦窒素で45気圧(atm)に昇圧した後、更に、混合ガス(一酸化炭素1容量及び水素ガス2容量の合成ガス、供給速度:46cc/分)およびn-ペンタン0.413モル/時を流しながら、徐々に240℃まで昇温し、その温度で、超臨界状態において、一酸化炭素と水素とをフィッシャー・トロップシュ反応させて、ワックス分を含む炭化水素混合物を生成した。生成した炭化水素混合物中の、高沸点物については、反応終了後n-ペンタンによる超臨界抽出物によって回収してガスクロマトグラフィー分析をおこなった。その結果を表1に示す。

【0022】実施例3

実施例1と同様にして、Co-La-Ni触媒/担体の重量比を(Co:La:Ni)/シリカ担体=(10:3:0.75)/100に変えた触媒/担体を調製した。この触媒/担体を使用したほかは、実施例2と同様にして、超臨界状態において、フィッシャー・トロップシュ反応を行って、ワックス分を含む炭化水素混合物を生成した。その結果を表1に示す。

【0023】実施例4

実施例1と同様にして、Co-La-Ni触媒/担体の重量比を(Co:La:Ni)/シリカ担体=(10:3:3.0)/100に変えた触媒/担体を調製した。この触媒/担体を使用したほかは、実施例2と同様にして、超臨界状態において、フィッシャー・トロップシュ反応を行って、ワックス分を含む炭化水素混合物を生成した。その結果を表1に示す。

【0024】比較例1

ニッケル化合物を使用しなかったほかは、実施例1と同様にして、Co-La触媒/シリカ担体の重量比が(10:3)/100である触媒/担体を調製した。この触媒/担体を使用したほかは、実施例2と同様にして、超臨界状態において、フィッシャー・トロップシュ反応を行って、ワックス分を含む炭化水素混合物を生成した。その結果を表1に示す。

【0025】実施例5

実施例1と同様にして、Co-La-Ni触媒/担体の重量比を(Co:La:Ni)/シリカ担体=(20:3:1.5)/100に変えた触媒/担体を調製した。この触媒/担体を使用したほかは、実施例2と同様にして、超臨界状態において、フィッシャー・トロップシュ反応を行って、ワックス分を含む炭化水素混合物を生成した。その結果を表1に示す。

【0026】比較例2

10 ニッケル化合物を使用しなかったほかは、実施例5と同様にして、Co-La触媒/シリカ担体の重量比が(20:3)/100である触媒/担体を調製した。この触媒/担体を使用したほかは、実施例5と同様にして、超臨界状態において、フィッシャー・トロップシュ反応を行って、ワックス分を含む炭化水素混合物を生成した。その結果を表1に示す。

【0027】実施例6

20 硝酸ランタン・6水和物に代えて、硝酸セリウム・6水和物の0.93g(2.14ミリモル)を使用したほかは、実施例1と同様にして、Co-Ce-Ni触媒/シリカ担体の重量比が(10:3:1.5)/100である触媒/担体を調製した。この触媒/担体を使用したほかは、実施例2と同様にして、超臨界状態において、フィッシャー・トロップシュ反応を行って、ワックス分を含む炭化水素混合物を生成した。その結果を表1に示す。

【0028】比較例3

30 ニッケル化合物を使用しなかったほかは、実施例6と同様にしてCo-Ce触媒/シリカ担体の重量比が(10:3)/100である触媒/担体を調製した。この触媒/担体を使用したほかは実施例5と同様にして、超臨界状態において、フィッシャー・トロップシュ反応を行って、ワックス分を含む炭化水素混合物を生成した。その結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

表 1

	触媒関係				原料などの供給量				反応条件			反応の結果						
	触媒組成 (重量比)				石英砂	ガス供給速度 (cc/分)			n-ペンタンの供給速度 モル/時	反応相	反応圧 (atm)		CO 転化率 (%)	生成物の選択率		生成物の重量%		α 値 ×100
	Co	La	Ce	Ni		S ₁₀₂ 重量比	混合ガス	窒素ガス			全圧	混合 ガスの 分圧		CO ₂ (%)	メタン (%)	C ₂ ~ C ₁₀	C ₂₀ ~ C ₄₀ (wax)	
実施例 1	10	3	—	1.5	100	8	16	76	—	気相	45	10	75.8	2.6	10.5	77.1	19.3	85.6
実施例 2	10	3	—	1.5	100	8	16	—	0.413	超臨界	45	10	71.0	0.6	4.0	86.7	9.9	82.3
実施例 3	10	3	—	0.75	100	8	16	—	0.413	超臨界	45	10	68.7	0.6	3.6	77.8	19.4	86.1
実施例 4	10	3	—	3.0	100	8	16	—	0.413	超臨界	45	10	64.0	0.5	4.6	77.7	19.5	86.4
比較例 1	10	3	—	—	100	8	16	—	0.413	超臨界	45	10	62.0	0.7	5.4	83.0	14.1	83.9
実施例 5	20	—	3	1.5	100	8	16	—	0.413	超臨界	45	10	43.1	0.4	4.8	48.3	45.2	93.4
比較例 2	20	—	3	—	100	8	16	—	0.413	超臨界	45	10	37.5	0.4	4.4	43.5	48.5	94.0
実施例 6	10	—	3	1.5	100	8	16	—	0.413	超臨界	45	10	18.5	0.8	4.4	53.4	41.2	92.2
比較例 3	10	—	3	—	100	8	16	—	0.413	超臨界	45	10	15.3	0.7	3.1	58.3	37.3	91.3

【0030】

【本発明の効果】この発明によれば、Co-ランタニド原子-ニッケル触媒を使用して、一酸化炭素及び水素ガスからなる合成ガスなどの混合ガスをフィッシャー・トロップシュ合成反応させて、高いワックス生成性を維持

したまま、高い反応性で、ワックスを効率的に製造することができ、また、特に超臨界状態において、前記の触媒の存在下に前記混合ガスのフィッシャー・トロップシュ合成反応を行うことによって、ワックス分を効率的に製造し回収することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			
C 1 0 G 2/00		2115-4H		

(72)発明者 吉井 清隆
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内