

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-1783

⑬ Int. Cl.⁴C 10 G 3/00
B 01 J 29/06

識別記号

庁内整理番号

A-6660-4H
7059-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 炭化水素の製造方法

⑯ 特 願 昭60-141826

⑰ 出 願 昭60(1985)6月28日

⑱ 発 明 者 吉 成 知 博 草加市花栗町732
 ⑱ 発 明 者 菅 沼 藤 夫 埼玉県北葛飾郡庄和町新宿新田228-16
 ⑱ 発 明 者 世 良 力 小平市花小金井5-555-4
 ⑲ 出 願 人 新燃料油開発技術研究 東京都千代田区内神田1丁目4番2号
 組 合
 ⑳ 代 理 人 弁理士 加 藤 孝

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

マンガン酸化物、アルカリ金属、イオウ、ルテニウムおよび結晶性ゼオライトよりなる触媒組成物に水素および一酸化炭素を含む混合ガスを接触させて炭化水素を製造す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

(産業上の利用分野)

本発明は水素と一酸化炭素との混合ガス(以下合成ガスという)から液状炭化水素、特にガソリン留分を高収率で製造する方法に関するものである。

(従来技術)

近年、石油不足の状況から代替品の開発が急がれており、その一環として、合成ガスから直接有用な炭化水素を製造することが要望されている。

従来から合成ガスを原料として炭化水素を製造する方法として、フィッシャー・トロブシュ(F T)法が知られており、これに使用する触媒として鉄、コバルト、ルテニウム、ニッケル等同期律表第8族元素が用いられている。しかしこの方法では炭酸ガスを比較的多量副生し、炭化水素の選択率が低く、また得られる炭化水素も炭素数分布が非常に広く、ガス状炭化水素からワックスまで生成し、有用な特定成分あるいは特定沸点留分の炭化水素を選択的に得ることは非常に困難である。

そのため最近になつてゼオライトを利用し、合成ガスを一酸化炭素還元触媒(F T合成触媒およびメタノール合成触媒)と接触させ、次いでその生成物を別の又は同一反応器でゼオライトを接触させることにより、合成ガスから選択的に液状炭化水素、特にガソリン留分を得ようとする転化方法が検討されている。

この転化方法には、それらの反応を別の反応器で行なう二段転化方法と特定のゼオライトに

一酸化炭素の還元に関与する活性な金属成分を担持させた触媒を用いる方法、あるいは一酸化炭素還元触媒と特定のゼオライトとを物理的に混合した混合触媒を用いる一段法がある。

一段法は二段法に比べて工程が簡略化されるため、より経済的なプロセスと成りうるが、一酸化炭素還元触媒とゼオライト触媒をそれぞれの最適条件下で使用できる二段法に比較して前記一段法は両触媒の最適な使用条件（特に反応温度、圧力）が互いに異なるため、反応活性あるいは得られる炭化水素生成物の分布または組成に十分満足すべき結果が得られない。例えばルテニウムを含有するこの種の触媒を用いて、一段でガソリン留分を選択的に製造する方法は米国特許第4157338号、特公昭58-19386号、特公昭58-127784号および特公昭58-192834号などにより公知である。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながらルテニウムを含むZSM-5型

ニウムを担持した触媒またはルテニウムを担持したマンガン酸化物と結晶性ゼオライトとの混合物からなる触媒を用いると、ガソリン留分が高収率で得られると記載されているが、 $40\text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以上の高い反応圧力を必要とし、かつ二酸化炭素を多く生成するために、合成ガスの原料組成から算出される炭化水素への選択率が著しく低いという難点を有している。

従つて一酸化炭素還元触媒とゼオライト触媒との最適反応条件の差をいかに狭めるかが、合成ガスから一段で高オクタン価ガソリン留分を主体とする炭化水素を製造する転化反応にとつて重要な課題となつている。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは合成ガスから一段でガソリン留分を主体とする炭化水素を効率よく製造すべく種々研究した結果、本発明者らが先に見出したマンガン酸化物、アルカリ金属、イオウおよびルテニウムよりなる一酸化炭素還元触媒（特願昭59-211137号）と結晶性ゼオライト

ゼオライトを用いる米国特許第4157338号およびルテニウムをゼオライト合成時に導入して調製した触媒を用いる特公昭58-127784号では、一酸化炭素の転化率あるいは炭素数5以上の炭化水素生成の選択率は比較的高い値を示すものの、メタンの生成量が多く、ガソリン留分の得率は低いという難点があり、加えて $50\text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以上という高い反応圧力を必要とし、かつ反応条件により得られる炭化水素の生成物分布が著しく変動することなど、実用操業上問題点が多い。

またルテニウムをイオン交換担持した結晶性シリケート系ゼオライト触媒を用いる特公昭58-19386号では、生成する $C_1 + C_2$ 炭化水素の収率は4wt%と低く、また $C_5 \sim C_{12}$ 炭化水素の収率も高いなど、比較的高品質なガソリン留分が選択的に得られるものの、一酸化炭素の転化率が低いという問題点がある。また、特開昭58-192834号には結晶性ゼオライトとマンガン酸化物とからなる混合物にルテ

ニウムを担持した触媒またはルテニウムを担持したマンガン酸化物と結晶性ゼオライトとの混合物からなる触媒を用いると、ガソリン留分が高収率で得られると記載されているが、 $40\text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以上の高い反応圧力を必要とし、かつ二酸化炭素を多く生成するために、合成ガスの原料組成から算出される炭化水素への選択率が著しく低いという難点を有している。

触媒との複合物からなる触媒組成物を触媒として用いることにより、合成ガスから一段で液状炭化水素特に高オクタン価ガソリン留分を主体とする炭化水素を効率的に製造できることを見出して本発明を完成したものである。本発明で用いる触媒がガソリン留分製造に優れた性能を発揮するのは、後述実施例および比較例に示すように、触媒を構成するマンガン酸化物の酸化数あるいは結晶構造に起因するとともに、系内に複合含有するアルカリ金属とイオウ成分との共存に起因し、また結晶性ゼオライトの共存に起因するものである。

すなわち本発明の要旨は、マンガン酸化物、アルカリ金属、イオウ、ルテニウムおよび結晶性ゼオライトよりなる触媒組成物に水素および一酸化炭素を含む混合ガスを接触させて炭化水素を製造することを特徴とする炭化水素の製造方法に存する。

本発明で使用する触媒はマンガン酸化物、アルカリ金属、イオウおよびルテニウムよりなる

一酸化炭素還元触媒と結晶性ゼオライト触媒とよりなる触媒組成物である。すなわち本発明の触媒はマンガン酸化物にルテニウムを担持させかつアルカリ金属、イオン分および結晶性ゼオライトを含有させたものであるが、必要によりその他キャリア物質や活性化剤等をさらに含有させても良い。

これらの触媒成分はどのような順序で配合してもよい。一酸化炭素還元触媒については、例えばアルカリ金属、イオン分、キャリア物質および活性化剤をマンガン酸化物と混合しこれにルテニウムを担持しても良いし、ルテニウムと同様、マンガン酸化物上に担持してもよいし、あるいは上記キャリア物質は、マンガン酸化物、アルカリ金属、イオン、ルテニウムよりなる混合物との物理的混合物としてもよいし、キャリア物質上に他の触媒成分を担持してもよい。好ましいのはマンガン酸化物またはマンガン酸化物とキャリア物質との混合物上にその他の触媒成分を担持したもの、およびキャリア

化炭素還元触媒に結晶性ゼオライト触媒を配合して調製したものである。

次に個々の触媒成分について説明する。まず一酸化炭素還元触媒について説明する。

触媒調製に用いるマンガン酸化物は空气中加熱による熱転移、あるいは水熱転移により、またはCO、H₂等による還元により種々のマンガン酸化物型体を取り得るが、ここで使用されるマンガン酸化物としてはMnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnO等の酸化物があり、これら酸化物は種々の結晶構造を有する。例えばMnO₂は α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 型の結晶構造のものが、またMn₂O₃は α 、 γ 型の結晶構造のものが使用される。

反応における活性金属としてのルテニウムの分散状態を高め、かつ高い反応性を保持するためには、上記マンガン酸化物の表面積はより大きい方が有利である。またマンガン酸化物の酸化還元反応を利用するという観点から、触媒活性を向上させかつ高品質ガソリン留分を選択的

一物質上にその他の触媒成分を担持したものである。調製方法としては、マンガン酸化物への含浸、マンガン酸化物合成時のゲル混合または乾式混合など従来公知の種々の技術が利用できる。結晶性ゼオライト触媒は上記一酸化炭素還元触媒の調製中のいずれの段階で一酸化炭素還元触媒中に配合してもよく、また調製した一酸化炭素還元触媒との混合物としてもよい。一酸化炭素還元触媒調製中に結晶性ゼオライトを配合する場合は、例えば結晶性ゼオライトはマンガン酸化物またはキャリア物質と混合した後ルテニウムおよび他の触媒成分を担持して調製してもよいし、マンガン酸化物またはキャリア物質上に結晶性ゼオライトをルテニウムおよび他の触媒成分と共に担持して調製してもよい。調製を終えた一酸化炭素還元触媒に結晶性ゼオライトを配合する場合は、例えば結晶性ゼオライトを一酸化炭素還元触媒と混合しても、さらにこれらにキャリア物質を加え混合して調製してもよい。好ましい触媒は調製した一酸

に得るためにはマンガンの荷電数が高酸化状態、即ちMn⁴⁺あるいはMn³⁺の電荷成分をより多く含有するもの(MnO₂、Mn₂O₃等)が望ましい。

ここで使用するマンガン酸化物へのアルカリ金属およびイオン分の担持方法は、例えばマンガン酸化物をアルカリ金属化合物あるいはイオン化合物の溶液中に浸漬して、マンガン酸化物上に吸着させたり、イオン交換して付着させたり、溶液を蒸発乾固したりあるいは溶液をマンガン酸化物上へ滴下したりして行うなど、マンガン酸化物とアルカリ金属化合物またはイオン化合物を含む溶液とを接触させて担持する通常含浸技術を利用することが出来る。またアルカリ金属およびイオン分の担持は、ルテニウムの担持の前後あるいはルテニウムと同時に担持することが出来るが、好ましくはルテニウムの担持前にアルカリ金属およびイオン分を担持する。

これらの場合に使用出来るアルカリ金属化合物の例としては、LiOH、NaOH、KOH、Cs

OH、Rb OH 等のアルカリ金属水酸化物あるいは Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 Rb_2CO_3 等のアルカリ金属炭酸塩、またはアルカリ金属のハロゲン化物、硝酸塩等の無機塩及びアルカリ金属の酢酸塩等の有機塩、アルコール等、種々のアルカリ金属化合物がある。硫黄化合物の例としては例えば種々の金属あるいはアンモニウムカチオン等のチオシアン酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、ピロ硫酸塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩、硫化物、ポリ硫化物等あるいは硫黄分含有炭化水素、硫酸エステル等がある。

イオウ分はイオウ分以外の触媒成分を配合した仕上げ触媒上に添加することもできる。例えば仕上げ触媒好ましくは反応容器に充填された仕上げ触媒にガス状硫黄化合物、例えば硫化水素、二硫化炭素または硫化カルボニル等あるいはイオウ分含有炭化水素等イオウをイオウ化合物の形態で通じてイオウ分を触媒中に添加することもできる。

時のアルカリ金属の混入あるいは炭酸マンガンの空気酸化による γ 型 MnO_2 合成時のアルカリ金属または硫酸根等の水洗処理時に適当量残存させるなどの方法によつても良い。

本発明の好ましい一酸化炭素還元触媒はマンガン酸化物に少量のアルカリ金属及びイオウを含有するものにルテニウムを担持したものである。

アルカリ金属の好ましい配合量は一酸化炭素還元触媒全重量に対して約 0.01～8 wt%、好適には 0.05～6 wt% である。イオウの配合量は一酸化炭素還元触媒全重量に対して約 0.001～3 wt%、そして 0.07～1.5 wt% が好ましい。前記の組成の触媒にアルカリ金属あるいはイオウ成分のどちらか一つが不足しても高品質のガソリン留分を選択的に得ることはできないし、生成物分布の温度依存性も高くなり、また一方の成分が多すぎても有意な触媒活性の改善が得られない。

触媒上に支持されたルテニウムの炭化水素合

アルカリ金属分とイオウ分を添加する時期はマンガン酸化物調製時あるいは調製後また活性金属としての Ru を担持する前後もしくは Ru 担持時のいずれの時期でも良く、イオウを添加する方法として、 H_2S 、 CS_2 等を用いる場合には、後述ゼオライト触媒と複合後触媒を還元したのちあるいは反応中に添加処理することが可能である。

アルカリ金属とイオウを添加処理する順序はどちらを先に行なつても良く、また、アルカリ金属とイオウ成分を両方含有する化合物、例えばアルカリ金属の硫化物、各種のイオウ含有酸素酸塩等（カリウムの場合を例にとると K_2SO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 K_2S 、 K_2S_5 、 K_2SO_3 、 KHSO_3 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KSCN 、 KHSO_4 等）を適当な溶剤に溶解させて、アルカリ金属とイオウを同時に添加することも出来る。

あるいはマンガン酸化物の合成時にアルカリ金属及びイオウ分の所定量を混入させることも可能である。例えば α 型 MnO_2 の電解酸化合成

成特性を実質上阻害しないような他の難溶物質をキャリアー物質として触媒中に含有させることも可能である。たとえば TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 等の無機金属酸化物や天然粘土鉱物等をマンガン酸化物と混合したり、アルカリ金属とイオウを含むマンガン酸化物と混合したり、アルカリ金属とイオウを含むマンガン酸化物にルテニウムを担持したものと混合したり、他の担体上に担持させることができる。またこれらキャリアー物質上にマンガン酸化物、アルカリ金属、イオウ及びルテニウムを所定量担持する方法も適用される。上記キャリアー物質の好ましい配合量は一酸化炭素還元触媒の全重量にもとづき約 0.01～90 wt%、特に約 5～60 wt% である。これらキャリアー物質は触媒表面積を大きくしたり、機械的強度を強くしたり、成形性を改善したり、反応熱の除去を改善したり、あるいは触媒価格を安くするのに有効である。

マンガン酸化物とアルカリ金属及びイオウよ

りなる混合物へのルテニウムの担持は例えばこの混合物をルテニウム化合物の溶液中に浸漬して、混合物上に吸着させたり、イオン交換して付着させたり、アルカリなどの沈澱剤を加えて沈着させたり、溶液を蒸発乾固したり、あるいは溶液を上記混合物上へ滴下したりして行なうなど、上記混合物とルテニウム化合物を含む溶液とを接触させて担持するなど、通常の場合技術が利用できる。これらの場合に使用できるルテニウム化合物の例としては塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、塩化六アンモニア・ルテニウム ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$) など水に可溶なもの、あるいはルテニウムカルボニルクラスター、ルテニウムアセチルアセトナート ($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) 等有機溶剤に可溶なものなどがある。

ルテニウムの配合量は一酸化炭素還元触媒の全重量に対して約0.1～50 wt%、好適には約0.1～30 wt%、最も好適には0.5～25 wt% (Ruとして換算して)の濃度で担持され

配合量は一酸化炭素還元触媒の全重量にもとづき金属単体換算で約0.01～35 wt%、特に約0.1～20 wt%が好ましい。活性化剤とキャリア物質との好ましい合計配合量は約0.01～90 wt%である。これらの活性化剤はマンガン酸化物合成時に添加したりマンガン酸化物と混合してもよいが、好適にはマンガン酸化物合成後のルテニウム担持前、担持後あるいはルテニウムとの同時担持が好ましい。活性化剤は一酸化炭素還元触媒調製時だけでなく、調製済みの一酸化炭素還元触媒あるいはこれと結晶性ゼオライトとの複合物に混合することもできる。

次に本発明で用いる触媒組成物のもう一つの成分である結晶性ゼオライト触媒について説明する。

結晶性ゼオライト触媒として用いられるゼオライトは結晶性アルミノシリケート、結晶性アルミノシリケートのアルミニウム原子の一部または全部を他の金属例えば鉄、クロム、バナジウム、ビスマス、ランタン、セリウム、チタン、

る。

ルテニウムの配合量が少なすぎると触媒活性は低くなり、また多すぎるとガソリン留分生成の選択性が低下してしまう。触媒中のルテニウムは通常金属単体が大部分を占めるが酸化物など化合物の形でもよい。

またルテニウムを添加する時期は上記したマンガン酸化物、アルカリ金属、イオン成分からなる混合物への添加に限定したのではなく、上記混合物と結晶性ゼオライトとを複合した後に、生成混合物にルテニウムを配合、担持することも可能である。

また触媒には活性を高めるため更に活性化剤を含有させてもよい。活性化剤の例としてはマグネシウム、亜鉛、銅、鉄等があり、触媒中においては金属単体の形でも塩化物、アンモニウム塩、硝酸塩、酸化物等の化合物の形をしていてもよい。触媒調製時に原料として使用する活性化剤成分の例は塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化銅、塩化鉄、硝酸鉄等がある。活性化剤の

ボロン、ガリウム等の三価の金属に替えて合成された結晶性シリケート、またアルミニウム原子をほとんど含有せずその90 wt%以上がシリカからなる結晶性シリケートを含む。これら結晶性ゼオライトはイオン交換可能な陽イオン種が水素であるH型ゼオライトでも、その水素の一部または全部がLi、Na、K、Rb、Cs等アルカリ金属あるいはCa、Ba、Mg、Sr等のアルカリ土類金属でイオン交換したゼオライトでも、これらの金属を含むゼオライトでもよい。

これら結晶性ゼオライトの例は、細孔径が約5 Åのエリオナイト、オフレタイト、フェリオナイト、細孔径が約9 Åのフォージヤサイト型のXまたはYゼオライト、モルデナイト型ゼオライト、細孔径が約5～9 Åの範囲内の中間的細孔を有しかつシリカ対アルミナ比が約10以上のZSMシリーズのゼオライトなどである。(これら結晶性ゼオライトは昭和57年1月11日 日本技術経済センター出版部発行「最近のゼオライト技術と応用の進歩総合資料集」46

～57頁、高橋浩ほか編、昭和50年2月1日講談社発行「ゼオライト」の29～32、46～47頁、あるいは特開昭57-70828号明細書等に詳述されている。))

これらゼオライトの中でガソリン留分を高収率で得る最も好ましいゼオライトは細孔径が5～9Åのゼオライトであり、この種のゼオライトとしてはシリカ対アルミナモル比が10以上のZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-21、ZSM-35、ZSM-38などのモービルオイル社の開発したZSMシリーズのゼオライトのほか、シエル・インターナショナル・リサーチ社の開発したシリカ-鉄-アルミナからなるZSM-5と類似のX線回折パターンを与えるゼオライト、さらには製造方法は異なるがX線回折パターンがZSM-5と同じであるZSM-5型の結晶性ゼオライト、または上記ゼオライトのアルミナの一部又は全部が他の三価の金属ですりかえられたゼオライトあるいはそれらH型ゼオライトの一部又は全部

400～700℃の範囲に加熱し有機窒素陽イオンを分解、焼成することにより容易に水素イオン型になりえる。

上述した一酸化炭素還元触媒と結晶性ゼオライト触媒との複合は従来公知の複合方法で行なうことができる。例えば一酸化炭素還元触媒と結晶性ゼオライト触媒とを物理的に混合し均一な混合物とする方法、同一反応器内に前段に一酸化炭素還元触媒を後段に結晶性ゼオライト触媒を充填する方法、あるいは同一反応器内に一酸化炭素還元触媒と結晶性ゼオライト触媒とを交互に多層に充填する方法などが使用でき、その際に使用される一酸化炭素還元触媒、結晶性ゼオライト触媒、あるいはこれら両者を複合した触媒組成物の形状は粉末、か粒、押出成形物などいずれの形状でもよく、また成形性あるいは反応熱の除去を改善するため前述したキャリア物質を添加してもよい。触媒組成物中の一酸化炭素還元触媒の割合は一酸化炭素還元触媒と結晶性ゼオライト触媒との合計量に対して約

をアルカリ金属またはアルカリ土類金属でイオン交換したものが含まれる。

この種類のゼオライトでは、合成時にシリカ源、アルミナ源、アルカリ源のほかには有機試薬としてテトラプロピルアンモニウム塩、有機アミン、アルコールアミン又はジグリコールアミン及びそれらの前駆物質の存在下で水熱合成を行つて得られたゼオライトが好ましく使用できる。

結晶性ゼオライトは通常、イオン交換可能な陽イオンとしてナトリウム、カリウム、又は有機窒素陽イオンを含むが、本発明の転化反応に使用するには、これら陽イオンの少なくとも50%以上を水素イオン、アンモニウムイオン、アルカリ土類イオン、希土類イオン、遷移金属イオン等で交換し酸性点を出現させたものが好ましく、通常その陽イオン交換処理は交換する陽イオンを含む水溶液で処理する公知のイオン交換技術で達成できる。

又有機窒素陽イオンを含むものは空気中で

5～95wt%、好適には約30～80wt%である。この場合一酸化炭素還元触媒の割合が少なすぎると所望の炭化水素の収量が低下し、結晶性ゼオライト触媒の割合が少なすぎるとオクタン価の高い品質の優れたガソリンあるいは灯油など所望の炭化水素を収率よく得ることが困難となる。

上記のようにして得られたマンガン酸化物、アルカリ金属、イオウおよびルテニウムを必須成分として含有する一酸化炭素還元触媒、結晶性ゼオライト触媒、あるいはこれら両者を複合して得られる触媒組成物は常法により成型または成型することなく、乾燥する。乾燥はたとえば常温～300℃で約10～48時間保持することにより行なうことができる。最も好ましい乾燥方法は、常温で乾燥させた後空気中で約90～110℃に数時間加熱するか、あるいはただちに空気中で約90～110℃に数時間加熱する方法である。乾燥した触媒組成物は必要があれば常法により焼成してもよい。焼成は約

150～600℃好ましくは約300～600℃の温度で約30分～48時間加熱して行なうのが好ましい。乾燥あるいは焼成は一酸化炭素還元触媒の調製途中の段階で行なつてもよく、例えばルテニウム等を担持する前のマンガン酸化物の段階で、あるいはマンガン酸化物にアルカリ金属、イオウあるいはルテニウムを担持する度に行なつてもよい。

以上のようにして調製した触媒組成物は合成ガスを負荷する前に水素あるいは一酸化炭素のような還元性雰囲気中で約300℃以上、好適には約400℃以上の温度で約0.5～4時間加熱処理するのが好ましい。この場合約1 atmの大気圧の圧力を維持するのが好ましい。水素等で還元処理する際、水素等と同時に水、メタノールあるいはエタノール等の含酸素化合物あるいは硫化水素等を導入する前処理工程により触媒表面処理を行ない、この活性化及び硫化処理を実施することで生成物分布を制御することも可能である。

触媒の前処理としての還元工程または反応中に触媒中のルテニウム化合物は大部分金属単体となり、一部は硫化物あるいは酸化物になりうるものと考えられる。また触媒調製時マンガン酸化物は反応中他の結晶型あるいは他のマンガン酸化物に変つてゆくと思われる。本発明の触媒においてルテニウムとマンガン酸化物とは複合触媒のように働き、アルカリ金属およびイオウは助触媒のように働く。

(発明の効果)

本発明方法によると液状炭化水素特にガソリン留分を主体とする炭化水素が選択率よくかつ収率よく得られる。得られるガソリン留分は芳香族炭化水素含有量が高く、オクタン価の高い自動車用燃料としてあるいは石油化学原料として使用できる。また本発明触媒は耐イオウ性が強く、イオウ分を不純物として含有する原料ガスも使用できる。

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。以下の

本発明の方法の反応操作条件は、圧力は0～100 kg/cm²・G、好適には0～50 kg/cm²・Gである。減圧下に行なつてもよい。温度は約100～500℃、好適には約200～450℃で、水素対一酸化炭素モル比(H₂/CO比)は約0.1～1.0、好適には約0.5～4、最も好ましくは0.5～2、供給合成ガスの常圧換算でのガス基準空塔速度(GHSV)は約100 hr⁻¹～20,000 hr⁻¹である。反応室を去る混合ガスは生成された炭化水素生成物を除去した後に装置に全部、又は部分的に再び供給する。

本発明の方法において使用される触媒は一般に固定床の型で適用する。しかしながらこれを微細に分配された型で使用する流動床及び懸濁床なども適用できる。また触媒は連続的又は不連続的に再生するため、反応容器から除去しても良い。この場合触媒の再生は特別な容器中で空気と共に燃焼することにより、触媒表面上に付着せる不純物を除去し、引続き公知方法で還元することにより行なわれる。

例中反応条件のH₂/COモル比は特記しない限り1.0で行なつた。

実施例1、比較例1

一酸化炭素還元触媒の調製

ルテニウム-マンガン酸化物-アルカリ金属-イオウ成分からなる一酸化炭素還元触媒を以下のように調製した。

マンガン酸化物については、白金を陽極として1N-硫酸マンガンと0.2N-硫酸の混合温水溶液(約60℃)を電流密度3.0 A/dm²の条件下に陽極酸化反応を行ない極板上に生成する電解二酸化マンガン(γ型)を極板から剝離し、その析出物を温水により付着する電解液を十分水洗洗浄し、その後80～100℃で3時間乾燥処理をしてγ型二酸化マンガンを得た。

得られたマンガン酸化物をメノウ乳鉢ですりつぶして微粉末とし、イオウ含有量が一酸化炭素還元触媒の全重量に対して0.5 wt%になる量の硫酸水溶液に浸漬した後、110℃で3時間乾燥する。その後カリウム含有量が一酸化炭

素還元触媒の全重量の1.35 wt%になる量の水酸化カリウム水溶液に再び浸漬した後、110℃で3時間乾燥し、さらに450℃で3時間焼成処理を行ない、マンガン酸化物-アルカリ金属-イオウ成分よりなる混合物を調製した。次にこの混合物にルテニウム含有量が一酸化炭素還元触媒の全重量に対して2.0 wt%になる量の塩化ルテニウム水溶液に浸漬した後、120℃で3時間乾燥し、続いて450℃で8時間焼成して一酸化炭素還元触媒A(略号: 2% Ru - 1.35% K - 0.5% S/MnO₂)を得た。

結晶性ゼオライト触媒の調製

ZSM-5型ゼオライトを次のようにして合成した。

硫酸アルミニウム17.1g、濃硫酸18.5gおよびテトラプロピルアンモニウムブロミド22.6gを水180gに溶解させたA液、水ガラス3号(シリカ28.9%)207gを水140gに溶解させたB液、塩化ナトリウム78.8gを水320gに溶解させたC液を調合する。C

した後、1~2mmの大きさに成形して触媒①(触媒全重量を基準として含有量はルテニウム1.6 wt%、カリウム1.0 wt%、イオウ0.4 wt%である。本触媒の略号: 1.6% Ru + 1.0% K - 0.4% S/MnO₂ + ZSM-5。)を調製した。

比較触媒

比較のため、上記一酸化炭素還元触媒Aを調製する際に硫酸水溶液による処理を除いたルテニウム-マンガン酸化物-アルカリ金属成分、また水酸化カリウム水溶液による処理を除いたルテニウム-マンガン酸化物-イオウ成分、あるいは硫酸、水酸化カリウム両者の水溶液処理もほどこさないルテニウム-マンガン酸化物成分からなる一酸化炭素還元触媒をそれぞれ調製し、次いで触媒①と同様なゼオライトとの混合割合および製法で触媒②、③、④をそれぞれ得た。

またゼオライトと混合しない一酸化炭素還元触媒単独のルテニウム-マンガン酸化物成分あるいはルテニウム-マンガン酸化物-アルカリ

液を激しく攪拌し、A液とB液を同時に滴下し混合したのち、ステンレス製1ℓオートクレーブに仕込んだ。100~150 rpmで攪拌し、徐々に温度を上げ、自己圧力下160℃で20時間反応を行ない、その後反応混合物を自然冷却し、生成した微細白色結晶物を浮遊、水洗を繰り返す。この操作を洗浄水のpHが約8になるまで行う。さらに120℃で乾燥後、空气中で550℃で6時間焼成した。その後H型ゼオライトとするためゼオライト1g当たり5mlの2規定塩化アンモニウム水溶液を用い、80~90℃の温度でイオン交換を行なった。浮遊、水洗後、新しい塩化アンモニウム水溶液を用いて同じ処理を5回繰り返す。その後水洗し120℃、3時間乾燥後空气中で再び550℃で6時間焼成し、H型のZSM-5型ゼオライト触媒を得た。

本発明触媒

上記一酸化炭素還元触媒Aと上記H型ZSM-5ゼオライト触媒の等容量を乳鉢で十分混合

金属-イオウ成分からなる触媒⑤、⑥を得た。

反 応

調製した触媒を反応容器に充填し、あらかじめ400℃で2時間水素還元した後、一酸化炭素と水素よりなる合成ガス(H₂/CO=1)を用いて300℃、270℃または330℃の温度、10 kg/cm²・Gの圧力、GHSV 600 hr⁻¹または1200 hr⁻¹の条件で反応を実施し、表-1の結果を得た。触媒の充填量は触媒①、②、③、④については各々4 ml(3.39g)、触媒⑤、⑥については各々2 mlとした。

ルテニウム-マンガン酸化物-アルカリ金属-イオウ成分からなる一酸化炭素還元触媒とH-ZSM-5型ゼオライトを混合した触媒①では、アルカリ金属、イオウ成分のいずれか、または両者の欠除した触媒、あるいはゼオライトを複合しない一酸化炭素還元触媒単独の場合に較べてメタンの生成が有意に低く、またC₅~C₁₂炭化水素のガソリン留分の生成が飛躍的に向上し、かつ生成炭化水素中の芳香族成分の含

有率も高い。また幅広い温度領域においてメタン生成率が低いため、高い品質のガソリン留分収率の安定した得率が達成されることに特に注目すべきである。

表 - 1

項目 触媒名	反応条件			CO 転化率 (%)	選択率		炭化水素生成物分布 (wt%)				芳香族 分含有量 (wt%)	
	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ² ·G)	GHSV (hr ⁻¹)		CO ₂ (%)	炭化水素 (%)	C ₁	C ₂ ~ C ₄	C ₅ ~ C ₁₂	C ₁₃ +		
(実施例1)												
① 1.6% 1.0% 0.4% Ru-K-S/r-MnO ₂ +ZSM-5	300	10.3	600	47.6	0.8	99.2	5.7	9.7	83.3	1.3	28.9	
① ,	270	10.0	600	35.6	0.8	99.2	4.5	15.3	79.4	0.8	18.5	
① ,	330	10.0	600	62.1	21.0	79.0	10.1	25.0	64.6	0.3	27.7	
(比較例1)												
② 1.6% 1.0% Ru-K/r-MnO ₂ +ZSM-5	300	10.1	600	48.2	1.5	98.5	18.7	47.4	32.4	1.5	12.3	
③ 1.6% 0.4% Ru-S/r-MnO ₂ +ZSM-5	300	10.2	600	48.0	1.2	98.8	24.5	38.3	35.8	1.4	10.1	
④ 1.6% Ru /r-MnO ₂ +ZSM-5	300	10.0	600	50.8	2.1	97.9	20.7	45.4	32.9	1.0	11.7	
⑤ 2.0% Ru /r-MnO ₂	300	10.5	1200	49.3	1.8	98.2	13.1	42.2	36.2	8.5	0.0	
⑥ 2.0% 1.35% 0.5% Ru-K-S/r-MnO ₂	300	10.3	1200	48.0	1.0	99.0	9.1	33.9	46.8	10.2	0.0	

(注) (1) 芳香族分含有量は生成炭化水素中の含有量をあらわす。以下同じ。

(2) 含酸素化合物も生成したが、生成量は微量であり、選択率は無視した。以下同じ。

実施例2、比較例2

実施例1の触媒①に配合した一酸化炭素還元触媒Aの製法と同様にして、種々のマンガン酸化物(市販の無定形MnO₂、β型MnO₂、M₂O₃、MnO)に所定量のイオウ分および各種アルカリ金属分を担持し、2wt%のルテニウムを担持して一酸化炭素還元触媒を調製した。これら一酸化炭素還元触媒と実施例1の触媒①に配合したと同じH型ZSM-5ゼオライト触媒とを混合して以下の触媒を調製した。

すなわち市販の無定形MnO₂を用いアルカリ金属成分としてカリウムを配合した一酸化炭素還元触媒とゼオライトとを70:30の容量比で混合して触媒⑦、市販のβ-MnO₂を用い、アルカリ金属成分としてナトリウムを使用した一酸化炭素還元触媒とゼオライトとを40:60の容量比で混合した触媒⑧、市販のγ-Mn₂O₃を用い、アルカリ金属成分としてルビジウムを使用した一酸化炭素還元触媒とゼオライトを50:50の容量比で混合した触媒⑨、MnO

を用い、アルカリ金属成分としてカリウムを使用した一酸化炭素還元触媒とゼオライトを50:50の容量比で混合して触媒⑩をそれぞれ得た。

また比較例として、上記触媒⑧、⑩においてアルカリ金属成分、イオウ成分及びゼオライトを含まない触媒⑪、⑫を調製した。

これら触媒を用い実施例1と同じ方法、条件で反応を行なったところ表-2に示す結果が得られた。(触媒⑦、⑧、⑨、⑩の触媒充填量は4ml、触媒⑪、⑫の触媒充填量は2mlとした。)

比較例に示すゼオライトを含有せず、かつアルカリ金属及びイオウ成分を含まない触媒⑪、⑫と比較して、本発明による触媒⑦~⑩ではメタンの生成量が低く、特にC₅以上の炭化水素生成量及び芳香族成分はいずれのマンガン酸化物系においても向上し、アルカリ金属とイオウ成分の共存するRu-マンガン酸化物系の一酸化炭素還元触媒とゼオライトを配合した触媒が品質の高いガソリン留分の生成に優れた効果を示すことが分かる。

表 - 2

触 媒 名	反 応 条 件			CO 転化率 (%)	選 択 率		炭化水素生成物分布 (wt%)				芳香族分 含有量 (wt%)	
	温 度 (°C)	圧 力 (kg/cm ² ·G)	GHSV (hr ⁻¹)		CO ₂ (%)	炭化水素 (%)	C ₁	C ₂ ~ C ₄	C ₅ ~ C ₁₂	C ₁₃ +		
(実施例2)												
⑦ Ru-K-S/MnO ₂ (無定形)+ZSM-5 1.8% 1.2% 0.44%	300	10.5	600	42.5	2.1	97.9	7.1	14.5	78.1	0.3	26.5	
⑧ Ru-Na-S/β-MnO ₂ +ZSM-5 1.4% 0.5% 0.34%	300	10.3	600	55.3	10.1	89.9	18.0	28.0	53.7	0.3	14.6	
⑨ Ru-Rb-S/Mn ₂ O ₃ +ZSM-5 1.8% 2.1% 0.4%	300	11.2	600	44.3	0.9	99.1	5.7	19.3	74.6	0.4	27.2	
⑩ Ru-K-S/MnO+ZSM-5 1.8% 1.0% 0.4%	300	10.8	600	48.2	1.4	98.6	24.8	34.4	40.3	0.5	10.6	
(比較例2)												
⑪ Ru/β-MnO ₂ 2.0%	300	10.4	1200	58.7	15.2	84.8	40.6	23.9	31.7	3.8	0.0	
⑫ Ru/MnO 2.0%	300	10.5	1200	50.8	4.5	95.5	41.7	27.3	28.5	2.5	0.0	

表 - 3

触 媒 名	反 応 条 件			CO 転化率 (%)	選 択 率		炭化水素生成物分布 (wt%)				芳香族分 含有量 (wt%)	
	温 度 (°C)	圧 力 (kg/cm ² ·G)	GHSV (hr ⁻¹)		CO ₂ (%)	炭化水素 (%)	C ₁	C ₂ ~ C ₄	C ₅ ~ C ₁₂	C ₁₃ +		
(実施例3)												
⑬ Ru-K-S/MnO ₂ +ZSM-5 1.6% 1.0% 0.4%	360	4.7	300	34.2	4.0	96.0	16.2	16.3	67.5	0	31.1	

実施例 3

実施例 1 の触媒①に使用した一酸化炭素還元触媒 A を調製する際に焼成を行なわなかつた以外触媒①を製造する方法と同様な方法で触媒⑬を調製し、400℃で水素還元をした後触媒充填量 4 ml、360℃の温度で、圧力 5.7 kg/cm²・G、GHSV 300 hr⁻¹ で H₂/CO 比 0.5 (モル比) の合成ガスを通し反応を行なわせたところ表-3 に示す結果が得られた。

実施例 4、比較例 3

比較例 1 で示した触媒②を用い、400℃で水素処理を行ない、次いで温度 330℃、圧力 10 kg/cm²・G、GHSV-900 hr⁻¹ の条件で反応を行なつた(比較例 3)。

その後圧力を常圧にもどし、反応器内温度を 330℃に維持して、反応ガス流入下、硫化水素ガスを注射器にて、5 ml ずつ 9 回パルス注入し触媒表面の一部を硫化した触媒⑭について再び昇圧して反応を行なつた(実施例 4)。

上記実施例、比較例の結果を表-4 に示した。触媒上にイオウをドーピングする方法は種々の方法で行うことが出来るが、ここで例示したガス状イオウ化合物を直接反応ガスと共に導入することにより、触媒中にイオウ分を硫酸根等の状態で触媒調製時に導入する触媒とはほぼ同一の触媒性能を示すことは触媒調製上、簡便な方法といえる。

表 - 4

項目 触媒名	反応条件			CO 転化率 (%)	選択率		炭化水素生成物分布 (wt%)				芳香族分 含有量 (wt%)
	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ² ・G)	GHSV (hr ⁻¹)		CO ₂ (%)	炭化水素 (%)	C ₁	C ₂ ~ C ₄	C ₅ ~ C ₁₂	C ₁₃ +	
(実施例 4) 1.6% 1.0% 0.3% ⑭ Ru-K-S/MnO ₂ (r型)+ZSM-5	330	10.5	900	46.5	4.5	95.5	9.3	12.0	78.3	0.4	23.2
(比較例 3) 1.6% 1.0% ② Ru-K/MnO ₂ (r型)+ZSM-5	330	10.4	900	50.1	8.2	91.8	33.9	34.6	30.7	0.8	12.4

表 - 5

項目 触媒名	反応条件			CO 転化率 (%)	選択率		炭化水素生成物分布 (wt%)				芳香族分 含有量 (wt%)
	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ² ・G)	GHSV (hr ⁻¹)		CO ₂ (%)	炭化水素 (%)	C ₁	C ₂ ~ C ₄	C ₅ ~ C ₁₂	C ₁₃ +	
(実施例 5) 1.6% 1.0% 0.4% ⑮ Ru-K-S/r-MnO ₂ +Fe シリケート	300	10.0	600	47.3	0.9	99.1	6.9	12.2	80.3	0.6	20.2
⑯ " +Ga シリケート	300	10.0	600	48.2	1.5	98.5	7.0	11.5	80.9	0.6	20.4
⑰ " +SK-41	300	10.0	600	47.7	1.8	98.2	8.3	25.3	65.2	1.2	12.6

実施例 5

実施例 1 の触媒①に配合した結晶性ゼオライト触媒調製の際硫酸アルミニウム 17.1g の代わりに塩化第二鉄 $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ 5.10g または硫酸ガリウム 8.10g を用いた以外は触媒①のゼオライト触媒調製と同様にして調製した結晶質鉄けい酸塩および結晶質ガリウムけい酸塩、ならびに市販の Y 型ゼオライト (ユニオンカーバイト社製の SK-41) を用い、これら結晶性ゼオライト触媒を実施例 1 の触媒①に配合したと同じ一酸化炭素還元触媒 A と等容量混合し、それぞれ触媒⑬、⑭、⑮を得た。これらの触媒を用い、実施例 1 と同様にして反応を行なった。結果を表 - 5 に示す。

以上実施例で示したごとく、本発明におけるルテニウム-マンガン酸化物-アルカリ金属-イオウ成分よりなる一酸化炭素還元触媒とゼオライトとを混合した触媒を用いることにより合成ガスから直接ガソリンとして利用できる炭化水素が高選択率で得られる。

特許出願人 新燃料油開発技術研究組合

代理人 弁理士 加藤 孝



手 続 補 正 書

昭和 60 年 12 月 19 日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和 60 年特許願 第 141826 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

住 所

氏 名 新燃料油開発技術研究組合
(名 称)

4. 代 理 人

住 所 埼玉県富士見市鶴瀬西3丁目13番31号

〒354 電話(0492)53-0811

氏 名 (6693) 弁理士 加藤 孝



5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日 (自発)

6. 補正により増加する発明の数

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 別紙のとおり

(1) 明細書第 2 頁第 5 行中「同期律表」とあるのを「周期律表」と、そして第 16 行中「トを接触」とあるのを「トと接触」とそれぞれ訂正する。

(2) 同書第 3 頁第 15、16 及び 17 行中「特公昭」とあるのをいずれも「特開昭」と訂正する。

(3) 同書第 4 頁第 3 及び 13 行中「特公昭」とあるのをいずれも「特開昭」と訂正する。

(4) 同書第 19 頁下から第 2 行中「すりかえられた」とあるのを「おきかえられた」と訂正する。

(5) 同書第 35 頁表 - 2 中触媒名⑨の欄中「 MnO_3 」とあるのを「 Mn_2O_3 」と訂正する。

