

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-33342

⑬ Int. Cl. 4

C 07 C 11/04
B 01 J 23/89
C 07 C 1/04

識別記号

庁内整理番号
6692-4H
Z-7918-4G
6692-4H

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月13日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 合成ガスからのエチレンの製造法

⑯ 特 願 昭61-178145

⑰ 出 願 昭61(1986)7月29日

- ⑱ 発 明 者 荒 川 裕 則 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内
- ⑲ 発 明 者 竹 内 和 彦 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内
- ⑲ 発 明 者 松 崎 武 彦 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内
- ⑲ 発 明 者 杉 義 弘 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内
- ⑳ 出 願 人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
- ㉑ 指定代理人 工業技術院 化学技術研究所長
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

合成ガスからのエチレンの製造法

2. 特許請求の範囲

合成ガスからエタノールを合成する Rh-Ti-Fe-Ir/SiO₂触媒とアルコール脱水用触媒を組み合わせた触媒系により、合成ガスからエチレンを選択的に得る方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、合成ガスからエタノールを合成する Rh-Ti-Fe-Ir/SiO₂触媒とアルコール脱水用触媒を組み合わせた複合系触媒により、合成ガスからエチレンを選択的に合成する方法に関するものである。

(従来技術)

合成ガスからエチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造する方法の技術開発が盛んである。しかし従来のフィッシャートロブシュ反応型触媒

では、エチレン、プロピレンの選択性の向上には、シユルツフローリー則の制約があり、エチレンの選択率向上には、おのずと限界があつた。

一方、メタノールから ZSM-5 等のゼオライト触媒によりエチレン、プロピレンを選択的に合成する方法も盛んに検討されている。しかしこの方法では、エチレンよりもプロピレンの選択率が多いという欠点がありエチレンを選択的に合成することは難しい。

最近、合成ガスからエタノールを合成する触媒が見い出された (特開昭60-32724)。

本発明者らは、これらの先行技術をふまへ、合成ガスからのエチレンの選択的合成法を鋭意検討した結果、Rh-Ti-Fe-Ir/SiO₂触媒と、脱水用触媒を組み合わせた複合系触媒により合成ガスからエチレンを選択的に合成するプロセスを見い出すに至つた。

(目的)

本発明は、合成ガスから複合系触媒によりエチレンを選択的に合成する方法を提供することを目

的としてなされたものである。

(構成)

すなわち、本発明によれば、Rh-Ti-Fe-Ir/SiO₂触媒と脱水用触媒を組み合わせた複合系触媒で合成ガスから一段で効率よくエチレンを合成するプロセスが提供される。

本発明で用いる複合系触媒を混合しても良いし、Rh-Ti-Fe-Ir/SiO₂触媒を上段に、シリカライト触媒を下段に設置してもよい。両触媒の割合は任意であるが、脱水用触媒が多いほうが好ましい。本発明で用いる脱水用触媒としては、既存の金属酸化物或はゼオライト等の脱水用酸性物質で良いが、好ましくはシリカライト、チャバサイト、エリオナイト、ゼオロン500H、ゼオロン200H、等のゼオライトがよい。

本発明の用いる反応条件は合成ガス反応が進行すれば任意であるが反応温度として100℃～450℃、反応圧力1 atm～200 kg/cm²、反応流速として1 ml/min/g Cat～1000 ml/min/g Cat、合成ガス比H₂/CO=10/1～1/10であれば任意であ

る。kg/cm²、流速100 ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率は6.2%であり、生成物の選択率(炭素効率)はCH₄ 3.2.7%、C₂H₆ 3.6%、C₂H₄ 4.4.7%、C₃H₈ 1.2%、C₃H₆ 2.4%、CH₃OH 5.9%、C₂H₅OH 0.0%、C₂H₅OC₂H₅ 1.5%、C₂含酸素化合物5.8%、CO₂ 3.1%、その他0.6%であつた。

実施例2

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8 mm、長さ150 mm)の上段にエタノール合成用触媒としてRh(1)-Ti(1)-Fe(0.3)-Ir(0.5)/SiO₂(カッコ内は原子比、Rh 4.7 wt%)を0.5 g、下段に脱水用触媒としてゼオロン200Hを1.5 gを仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300 ml/min)中400℃で1 h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50 kg/cm²、流速100 ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率は6.1%であり、生成物の選択率(炭素効率)はCH₄ 3.4.2%、C₂H₆ 1.1.9%、C₂H₄ 4.1.9%、C₃H₈ 1.6%、C₃H₆微量、CH₃OH微量、

る。好ましくは250℃～350℃、1 atm～50 kg/cm²、50 ml～800 ml/min、合成ガス比H₂/CO=4/1～1/4が良い。

(効果)

本発明の方法によれば、合成ガスから一段反応で収率良く、エチレンを合成することができるというすぐれた効果を奏する。

(実施例)

次に本発明を実施例及び比較例によつて詳細に説明する。

実施例1

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8 mm、長さ150 mm)の上段にエタノール合成用触媒としてRh(1)-Ti(1)-Fe(0.3)-Ir(0.5)/SiO₂(カッコ内は原子比、Rh 4.7 wt%)を0.5 g、下段に脱水用触媒としてH-シリカライトを1.5 gを仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300 ml/min)中400℃で1 h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50

C₂H₅OH 0.0%、C₂H₅OC₂H₅微量、C₂含酸素化合物微量、CO₂ 10.9%、その他0.3%であつた。

実施例3

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8 mm、長さ150 mm)の上段にエタノール合成用触媒としてRh(1)-Ti(1)-Fe(0.3)-Ir(0.5)/SiO₂(カッコ内は原子比、Rh 4.7 wt%)を0.5 g、下段に脱水用触媒としてゼオロン200Hを1.5 gを仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300 ml/min)中400℃で1 h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50 kg/cm²、流速100 ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率は6.2%であり、生成物の選択率(炭素効率)はCH₄ 4.4.8%、C₂H₆ 5.2%、C₂H₄ 2.3.9%、C₃H₈ 8.7%、C₃H₆微量、CH₃OH 0.2%、C₂H₅OH 0.0%、C₂H₅OC₂H₅微量、C₂含酸素化合物微量、CO₂ 10.9%、その他0.3%であつた。

実施例4

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8 mm、

長さ150mm)の上段にエタノール合成用触媒としてRh(1)-Ti(1)-Fe(0.3)Ir(0.5)/SiO₂(カッコ内は原子比、Rh4.7wt%)を0.5g、下段に脱水用触媒としてr-Al₂O₃を1.5gを仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300ml/min)中400℃で1h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50kg/cm²、流速100ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率は6.2%であり、生成物の選択率(炭素効率)はCH₄3.1%、C₂H₆2.0%、C₂H₄7.2%、C₃H₈0.5%、C₃H₆3.2%、CH₃OH4.5%、C₂H₅OH17.7%、C₂H₅OC₂H₅2.24%、C₂含酸素化合物4.11%、CO₂5.8%、その他4.4%であつた。

実施例5

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8mm、長さ150mm)の上段にエタノール合成用触媒としてRh(1)-Ti(1)-Fe(0.3)Ir(0.5)/SiO₂(カッコ内は原子比、Rh4.7wt%)を0.5g、下段に脱水素用触媒としてH-ZSM-5を1.5gを仕

=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50kg/cm²、流速100ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率は6.2%であり、生成物の選択率(炭素効率)はCH₄5.09%、C₂H₆7.5%、C₂H₄0.0%、C₃H₈19.7%、C₃H₆0.0%、CH₃OH0.0%、C₂H₅OH0.0%、C₂H₅OC₂H₅微量、C₂含酸素化合物微量、CO₂15.0%、その他6.9%であつた。

(比較例)

比較例1

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8mm、長さ150mm)の上段にエタノール合成用触媒としてRh(1)-Ti(1)-Fe(0.3)Ir(0.5)/SiO₂(カッコ内は原子比、Rh4.7wt%)を0.5g仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300ml/min)中400℃で1h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50kg/cm²、流速100ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率は6.3%であり、生成物の選択率(炭素効率)はCH₄2.15%、C₂H₆1.3%、C₂H₄0.1%、

込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300ml/min)中400℃で1h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50kg/cm²、流速100ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率は6.1%であり、生成物の選択率(炭素効率)はCH₄23.3%、C₂H₆1.4%、C₂H₄1.4%、C₂H₄0.5%、C₃H₈0.3%、C₃H₆0.7%、CH₃OH12.2%、C₂H₅OH42.8%、C₂H₅OC₂H₅微量、C₂含酸素化合物55.6%、CO₂3.5%、その他2.6%であつた。

実施例6

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8mm、長さ150mm)の上段にエタノール合成用触媒としてRh(1)-Ti(1)-Fe(0.3)Ir(0.5)/SiO₂(カッコ内は原子比、Rh4.7wt%)を0.5g、下段に脱水用触媒としてモルデナイトを1.5gを仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300ml/min)中400℃で1h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO

C₃H₈0.5%、C₃H₆0.4%、CH₃OH3.7%、C₂H₅OH50.7%、C₂H₅OC₂H₅微量、C₂含酸素化合物65.0%、CO₂4.2%、その他3.3%であつた。

比較例2

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8mm、長さ150mm)にH-シリカライトを0.5g仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300ml/min)中400℃で1h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50kg/cm²、流速100ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率はほとんど0であつた。

比較例3

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8mm、長さ150mm)にゼオロン500Hを0.5g、仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300ml/min)中400℃で1h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50kg/cm²、流速100ml/minで反応を行つた。反応開始1時

間後のCO転化率はほとんど0であつた。

比較例4

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8mm、長さ150mm)にゼオロン200Hを0.5g、仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300ml/min)中400℃で1h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50kg/cm²、流速100ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率はほとんど0であつた。

比較例5

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8mm、長さ150mm)にγ-Al₂O₃を0.5g、仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300ml/min)中400℃で1h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50kg/cm²、流速100ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率はほとんど0であつた。

比較例6

固定床加圧流通式反応装置の反応管(内径8mm、長さ150mm)にH-ZSM-5を0.5g、仕込んだ。合成ガス反応に先立つてH₂気流(300ml/min)中400℃で1h還元処理を行つた。H₂気流中で放冷した後、室温にて合成ガス(H₂/CO=1)に切り替え反応温度260℃、反応圧力50kg/cm²、流速100ml/minで反応を行つた。反応開始1時間後のCO転化率はほとんど0であつた。

指定代理人 化学技術研究所長 織方



第1頁の続き

⑦発明者	田中	和明	三重県四日市市生桑町2273-1 協和醸造工業株式会社内
⑦発明者	福島	貴和	神奈川県横浜市港南区日野6-11-17-310 財団法人相模中央化学研究所内
⑦発明者	斎藤	寿広	東京都町田市大蔵町3086番地8 東洋曹達工業株式会社内