

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-96139

⑮ Int. Cl. 4

C 07 C 1/04  
B 01 J 23/74

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

6692-4H  
Z-7918-4G

⑯ 公開 昭和63年(1988)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑰ 発明の名称 炭化水素の合成方法

⑱ 特 願 昭61-243717

⑲ 出 願 昭61(1986)10月14日

- ⑳ 発 明 者 藤 谷 義 保 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内
- ㉑ 発 明 者 村 木 秀 昭 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内
- ㉒ 発 明 者 近 藤 四 郎 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内
- ㉓ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
所
- ㉔ 代 理 人 弁理士 高橋 克彦 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素の合成方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 一酸化炭素と水素とを触媒に接触させて炭化水素を合成する方法において、アルミナ・マグネシアスピネルを含有する担体にコバルトを担持してなる触媒を充填した触媒層を用い、220ないし250℃の温度に保持した該触媒層に水素を導入しながら一酸化炭素を下記の周期 t (秒) で間欠的に導入することを特徴とする炭化水素の合成方法。

上記周期 t (秒) は、触媒層の温度を T (℃) とすると、

$$\frac{780 - 3T}{10} \leq t \leq \frac{280 - T}{2}$$

の範囲内である。

- (2) 一酸化炭素と水素とを触媒に接触させて炭

化水素を合成する方法において、アルミナ・マグネシアスピネルを含有する担体にコバルトを担持してなる触媒を充填した触媒層を用い、該触媒層に220ないし250℃の温度で一酸化炭素と水素とを下記の周期 t (秒) で交互に導入することを特徴とする炭化水素の合成方法。

上記周期 t (秒) は、触媒層の温度を T (℃) とすると、

$$\frac{780 - 3T}{10} \leq t \leq \frac{280 - T}{2}$$

の範囲内である。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は炭化水素の合成方法に関し、詳しくは、触媒を用いて一酸化炭素と水素とから炭化水素を高収率で合成することができる方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、石油資源の枯渇化が心配され、石油の

代替品の開発が盛んに行なわれ、そのひとつとして一酸化炭素と水素との混合ガスである合成ガスを用いて、炭化水素を製造することが考えられている。従来からこの合成ガスを原料として炭化水素を合成する方法として、(1)触媒として鉄、コバルト、ニッケル等の遷移金属を用いるフィッシャー・トロプシュ法、(2)イオン交換法で遷移金属を担持せしめた結晶性アルミノシリケートを触媒として用いる方法等がある。これらは、いずれの方法においても、一酸化炭素と水素とを均一に混合したガスを触媒層に導入している。そのため、触媒表面上で一酸化炭素が吸着されて、一酸化炭素と水素との反応が阻害されてしまい、触媒活性を十分に引き出すことができず、炭化水素の収率が低下してしまう。

また、従来の方法では、一般に、生成する炭化水素の炭素数の分布は幅広く、目的とする炭化水素、特に炭素数が5(C5)以上の液状の炭化水素を効率よく得ることは難かしい。そのため、反応圧を上げて、液状の炭化水素を得ようとしてい

間欠的に導入することを特徴とする炭化水素の合成方法である。

上記周期 $t$ (秒)は、触媒層の温度を $T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )とすると、
$$\frac{780-3T}{10} \leq t \leq \frac{280-T}{2}$$

の範囲内である。

また、本第2発明は、一酸化炭素と水素とを触媒に接触させて炭化水素を合成する方法において、アルミナ・マグネシアスピネルを含有する担体にコバルトを担持してなる触媒を充填してなる触媒層を用い、該触媒層に220ないし250 $^{\circ}\text{C}$ の温度で一酸化炭素と水素とを下記の周期 $t$ (秒)で交互に導入することを特徴とする炭化水素の合成方法である。

上記周期 $t$ (秒)は、触媒層の温度を $T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )とすると、
$$\frac{780-3T}{10} \leq t \leq \frac{280-T}{2}$$

の範囲内である。

本発明においては、触媒層に水素を導入しておいて、それに一酸化炭素を周期的に間欠的に導入

るが、収率の向上は大きくない。

そこで、本発明者らは、一酸化炭素と水素とを交互に周期的に触媒層に導入することにより、炭化水素の収率を向上させようとした(特開昭60-246239号)。しかし、この場合においても、C1~C4の炭素数の低いガス状の炭化水素は高能率で得られるものの、C5以上の液状の炭化水素を効率よく得ることは難かしい。

〔発明の目的〕

本発明は、従来の上記問題点を克服して、炭化水素の中でも特にC5以上の液状の炭化水素を効率よく合成する方法を提供しようとするものである。

〔発明の構成〕

本第1発明は、一酸化炭素と水素とを接触させて炭化水素を合成する方法において、アルミナ・マグネシアスピネルを含有する担体にコバルトを担持してなる触媒を充填した触媒層を用い、220ないし250 $^{\circ}\text{C}$ の温度に保持した該触媒層に水素を導入しつつ一酸化炭素を下記の周期 $t$ (秒)で

するか、あるいは触媒層に一酸化炭素と水素とを周期的に交互に導入する。

本発明において使用する触媒は、アルミナ・マグネシアスピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )からなる担体にコバルト(Co)を担持してなるものである。該触媒は、一酸化炭素の水素化活性に優れたものである。

担体としては、アルミナ・マグネシアスピネルを含有するものであり、すなわち、該スピネルのみでもよく、あるいはスピネルの原料であるアルミナあるいはマグネシアが含有されていてもよい。担体中におけるスピネルの含有量は、82モル%以上とするのがよい。スピネルの含有量が82モル%未満では、液状炭化水素の生成量が低下する。

また、上記担体は、その平均細孔径(直径)2400 $\text{\AA}$ ~3500 $\text{\AA}$ の多孔質体であることが好ましい。かかる範囲の多孔質体は、触媒の活性をより一層向上させることができる。

また、上記担体に担持するコバルトは、触媒成分として働くものである。しかして、担体に対す

る触媒成分の担持量は3～5重量%（以下wt%とする。）の範囲内とするのが好ましい。該担持量が上記範囲以外の場合には、活性が低下する。

前記担体を製造する方法としては、アルミナ粉末とマグネシア粉末との混合粉末の成形体を加熱して、両者を反応させ焼成する方法がある。また上記担体に触媒成分たるコバルトを担持させるに当っては、通常の触媒成分の担持の場合と同様に行なり。

一酸化炭素と水素とは、通常ガス状となっており、水素を導入している触媒層に一酸化炭素を間欠的に導入する場合の導入周期（一度一酸化炭素を触媒層に導入する時点から次に一酸化炭素を導入するまでの時間）、及び一酸化炭素と水素との各ガスを交互に触媒層に導入する場合の導入周期（この場合もまた、一度一酸化炭素を触媒層に導入する時点から次に一酸化炭素を導入するまでの時間）は、

$$\frac{780-3T}{10} \leq t \leq \frac{280-T}{2}$$

（t（秒）：導入周期，T（℃）：触媒層の温度）

を合成するのに必要な理論当量比付近となるように導入するのが望ましい。上記導入条件を更に詳しく述べると、一酸化炭素ガスと水素ガスとの両ガスの濃度（モル濃度）が等しい場合、例えば、デカンを合成する際には、1周期において、一酸化炭素ガスと水素ガスを10：22の導入時間比付近で導入するのがよい。また、導入時間が等しい場合には、一酸化炭素ガスと水素ガスとの各ガスの濃度（モル濃度）を10：22となる比付近で導入するのがよい。

また、一酸化炭素と水素とを触媒層に導入する際の温度（触媒層の温度）は、220～250℃の範囲内とする。該温度が220℃未満では、触媒層中の触媒が高活性を呈さない。また250℃を越える場合には、生成する炭化水素はC4以下のガス状のもの（主成分はC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>）となり、液状炭化水素の収率が低下する。

一酸化炭素と水素は、窒素、アルゴン等の不活性ガスをキャリアガスとして混合して使用してもよい。この一酸化炭素ガスと水素ガスとの流量は、

の範囲内とする必要がある。導入周期が上記範囲以外の場合には、特に液状炭化水素の収率が低下してしまう。なお、上記導入周期の式は、触媒の温度が高い場合には、一酸化炭素と水素との反応速度が速くなり、導入周期を短かくする必要があることを示している（実施例参照）。

また、触媒層に一酸化炭素を間欠的に導入する場合、1周期中における一酸化炭素の導入条件は、1周期において触媒層中の一酸化炭素と水素との混合比が所望の炭化水素を合成するのに必要な理論当量比付近となるように導入するのが、炭化水素の収率向上の面より望ましい。例えば、デカン（C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>）を合成する場合、この理論当量比は、一酸化炭素：水素 = 10：22であるので、1周期において触媒層中での一酸化炭素と水素との混合比が上記比付近になるように一酸化炭素の導入条件を設定するのがよい。

また、触媒層に一酸化炭素と水素とを交互に導入する場合についても、1周期において触媒層中の一酸化炭素と水素との混合比が所望の炭化水素

それぞれのガスの濃度、あるいは触媒の種類、触媒層温度によって異なるが、空間速度300～50000 hr<sup>-1</sup>の範囲内の場合、触媒との接触効率が良好である。

また、水素を導入した触媒層に一酸化炭素を周期的に間欠的に導入する方法としては、一酸化炭素の噴出口に電磁弁を設け、タイマー等により該電磁弁を周期的に作動させて行なり方法がある。また、一酸化炭素と水素とを触媒層に交互に周期的に導入する方法としても、一酸化炭素の噴出口と水素の噴出口とにそれぞれ電磁弁を設け、タイマー等により該電磁弁を周期的に交互に切り換えて作動させて行なり方法がある。

〔発明の効果〕

本発明によれば、一酸化炭素を周期的に供給して、予じめ導入されている水素ガスあるいは同様に周期的に供給する水素とを炭化水素を高能率で合成することができ、特にデカン、ヘキサデカン等のC<sub>5</sub>以上の液状炭化水素を高収率で合成することができる。

また、本発明によれば、従来法のごとく反応条件を高圧にする必要はなく、大気圧の状態で炭化水素を合成することができる。

かかる効果が得られるのは、以下のような現象が起こっているためであると考えられる。

すなわち、触媒層に水素ガスを導入しておいて、一酸化炭素ガスを間欠的に導入する第1発明においては、一酸化炭素ガスが導入された際に、一酸化炭素が水素よりも優先的に触媒表面上に吸着される。次に触媒により活性化された一酸化炭素は導入されている水素ガスによって触媒より取り除かれて、活発に水素と反応する。また、残部の水素ガスは、触媒表面上に吸着される。この吸着された水素ガスは、次いで導入された一酸化炭素ガスによって触媒より取り除かれ、この活性化された水素ガスが一酸化炭素ガスと活発に反応する。この現象を周期的に繰り返すことにより、反応速度が向上し、効率よく炭化水素を合成することができる。

また、一酸化炭素と水素との各ガスを交互に触媒層に導入して、 $220 \sim 250^\circ\text{C}$  で1時間水素化処理を施した。

この触媒を触媒層に充填して、この触媒層に水素ガスを常時供給すると共に一酸化炭素ガスを周期的に導入して炭化水素を合成した。反応条件は、触媒層の温度  $220 \sim 250^\circ\text{C}$ 、反応圧力  $0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  (大気圧) とし、流入条件は空間速度 (SV)  $3300 \text{ hr}^{-1}$ 、導入周期  $2 \sim 90$  秒、時間平均の  $\text{H}_2/\text{CO}$  比 3 とした。

得られた炭化水素中の C5 以上の液状炭化水素の収量 (触媒  $1 \text{ kg}$  当りの収量  $g/\text{hr} \cdot \text{kg cat}$  で表わす。) と導入周期 (秒) との関係を図 1 に示す。

なお、触媒層の温度を  $250^\circ\text{C}$  を越える温度とした以外は、上記と同様に炭化水素を合成すると、メタンが主成分のガス状炭化水素しか得られず、また触媒層の温度を  $220^\circ\text{C}$  より低い温度とすると、触媒活性が得られず、炭化水素は合成されなかった。

また、比較のため、一酸化炭素ガスと水素ガスとの混合ガスを前記と同様な触媒層に導入して炭

媒層に導入する第2発明においては、まず一酸化炭素ガスが導入されると、触媒表面上にこの一酸化炭素ガスが一旦吸着されるが、次に水素ガスが導入されると、触媒によって活性化された上記一酸化炭素が触媒より取り除かれて活発に水素ガスと反応する。また、残部の水素ガスは、触媒表面上に吸着される。この吸着された水素ガスは、次いで導入された一酸化炭素ガスによって触媒より取り除かれ、この活性化された水素ガスが一酸化炭素ガスと活発に反応する。この現象を周期的に繰り返すことにより、反応速度が向上し、効率よく炭化水素を合成することができる。

#### [ 実施例 ]

以下、本発明の<sup>原</sup>実施例を説明する。

#### 実施例 1.

本実施例では、触媒層に水素を導入しながら、そこに一酸化炭素を間欠的に導入する例を示す。

アルミナ・マグネシアスピネルからなる担体に、該担体に対して  $4 \text{ wt}\%$  のコバルトを担持してなる触媒を調製し、該触媒を活性化するため、 $350$

炭化水素を合成したところ、反応圧力  $10 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、触媒層の温度  $230^\circ\text{C}$  の条件において、C5 以上の液状炭化水素の収量が最高 ( $30 \text{ g/hr} \cdot \text{kg cat}$ ) であった。

この従来法における収量を第1図の点線に示す。第1図より従来法で得られる C5 以上の液状炭化水素の収量よりも高い収量の範囲を図 2 に示す。

第2図において、触媒層の温度を  $T (^\circ\text{C})$ 、導入周期を  $t$  (秒) とすると、直線 A は、

$$T = \frac{780 - 10t}{3} \quad \text{すなわち} \quad t = \frac{780 - 3T}{10}$$

また、直線 B は、

$$T = 280 - 2t \quad \text{すなわち} \quad t = \frac{280 - T}{2}$$

である。

よって、C5 以上の液状炭化水素の収量の高い範囲は、触媒層の温度は  $220 \sim 250^\circ\text{C}$ 、導入周期  $t$  (秒) は、

$$\frac{780 - 3T}{10} \leq t \leq \frac{280 - T}{2}$$

の範囲である。

実施例 2.

本実施例では、触媒層に一酸化炭素と水素とを交互に導入する例を示す。

触媒及び触媒の活性化処理方法は実施例1と同様にして、該触媒を触媒層に充填した。この触媒層に一酸化炭素ガスと水素ガスを交互に周期的に導入して、炭化水素を合成した。

該反応条件は、触媒層温度220~250℃、反応圧力0 kg/cm<sup>2</sup> G (大気圧)であり、流入条件は、導入時間比が一酸化炭素：水素 = 1：2、空間速度 (SV) 3300 hr<sup>-1</sup>、導入周期2~90秒とした。

得られた炭化水素中のC5以上の液状炭化水素の収量 (g/hr·kg cat) と導入周期 (秒) との関係を示す。

なお、触媒成分として、コバルトに代えて鉄、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムをそれぞれ用いた以外は、上記と同様にして炭化水素を合成したところ、コバルトを触媒成分とした場合よりもC5以上の液状炭

化水素の収量は低下した。

第3図より、実施例1で示した従来法により得られるC5以上の液状炭化水素の収量よりも高い収量の範囲は第2図と同様のものであった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1における流入周期とC5以上の液状炭化水素の収量との関係を示す線図、第2図は実施例における流入周期と触媒層の温度とにおける液状炭化水素の収量の高い範囲を示す線図、第3図は実施例2における流入周期とC5以上の液状炭化水素の収量との関係を示す線図である。

特許出願人

株式会社 豊田中央研究所

代理人

弁理士 高橋 祥 業

(外2名)

