

⑳ 公開特許公報 (A)

昭58—139744

⑳ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 B 01 J 23/76 6674—4G
 23/78 6674—4G
 // C 07 C 1/04 7375—4H

⑳ 公開 昭和58年(1983)8月19日

発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

㉔炭化水素合成法および触媒

㉑特 願 昭57—21670

㉒出 願 昭57(1982)2月12日

㉓発 明 者 藤谷義保
 名古屋市緑区鳴海町字篠ノ風3
 番地の99

㉔発 明 者 村木秀昭
 名古屋市天白区天白町大字植田
 字梅森坂4番地の895

㉕発 明 者 近藤四郎

愛知県愛知郡東郷町大字和合字
 牛廻間137番地の2

㉖発 明 者 福井雅幸

豊明市沓掛町徳田92番地

㉗出 願 人 株式会社豊田中央研究所
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫
 字横道41番地の1

㉘代 理 人 弁理士 高橋祥泰 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素合成法および触媒

2. 特許請求の範囲

- (1) コバルトとランタンとから成る触媒の触媒層に水素ガスを送入して前処理を行ない、その後該触媒層に一酸化炭素及び水素からなる原料ガスを送入して炭化水素を合成することを特徴とする炭化水素の合成法。
- (2) コバルトおよびランタンから成る触媒成分を担体に担持してなると共に、コバルトに対するランタンの比率が5ないし80重量%である、一酸化炭素を水素還元することにより炭化水素を合成するための炭化水素合成用触媒。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、一酸化炭素を水素還元してブタンを

どの炭化水素を合成する方法及びそれに使用する炭化水素合成用触媒に関する。

従来、工業的規模で使用されている上記の炭化水素合成法としては、フィッシャー・トロブッシュ合成法と言われているものがある。しかし、この合成法においては、従来ニッケル、コバルト、鉄などをアルミナ、珪藻土等の担体に担持させた触媒が用いられている。

しかし、これら従来触媒は、その活性と炭化水素への選択性増加のために、いずれも助触媒として酸化トリウム(ThO_2)が併用されている。しかしながら、トリウムは資源としても少なく、また核燃料物質であり、使用に当っては「国際規制物質使用許可」又は「核燃料物質使用許可」が必要となるなど、その使用量は極力最少に押えなければならない。

本発明は、かかる背景において、トリウムを使用することなく、かつ優れた転化率、選択率を有する炭化水素合成方法、及びこの合成法に使用する触媒を開発することを目的としてなされたもの

である。

即ち、本発明は、コバルト(Co)とランタン(La)とからなる触媒の触媒層に水素ガスを送入して前処理を行ない、その後該触媒層に一酸化炭素及び水素からなる原料ガスを送入して炭化水素を合成することを特徴とする炭化水素の合成法にある。

しかして、本発明によれば、一酸化炭素を高能率で水素還元して炭化水素を製造することができる。即ち、一酸化炭素の転化率が高い炭化水素合成法を提供することができる。また、プロパン、ブタン等C₃以上の炭化水素を収率良く製造することができる。即ち、選択率に優れた合成法を提供することができる。また、本発明によれば前記トリウムを用いないので、前記使用許可の必要もない。

本発明において、触媒成分はコバルトとランタンとから成るが、ランタンは多くの場合酸化ランタンの状態にある。しかして、これら触媒成分は後述するごとく、担体に担持させたり、或いは特

分は、コバルトとランタンとから成り、コバルトに対するランタンの比率は5ないし80重量%であることが好ましい。しかして、上記比率が5%よりも少なくなる場合はCoの転化率が低くなるおそれがある。また、上記比率が80よりも大きくなる場合はC₃以上の選択率が悪くC₃以上の炭化水素を高能率で生成させることが困難となる。

また、コバルト、ランタンを上記の範囲以上担持させてもそれに見合うだけの効果は得難い。また、上記ランタンは担体に担持させた場合多くは酸化ランタンの状態で存在する。

次に、上記触媒成分を担持するための担体としては、珪藻土、α-アルミナ、アルミナ・マグネシアスピネル(MgAl₂O₄)等がある。しかして、上記コバルトとランタンとからなる触媒成分の担持量は、珪藻土担体に対しては重量比で20~90%、α-アルミナ、アルミナ・マグネシアスピネル等のセラミック^質担体に対しては重量比で1~10%とすることが好ましい。

また、実施例からも知られるように、担体とし

定の配合割合において使用することが好ましい。

次に、前記した前処理は、上記触媒を充填した触媒層中へ水素ガスを送入することにより行なり。炭化水素合成反応を行なうに先立って、かかる前処理を行なう場合には、転化率、選択率が共に優れた合成を達成することができる。もしも、かかる前処理を行なうことなく合成反応を行なう場合には、転化率、C₃以上の選択率が低い。(実施例参照)また、この水素前処理の条件は、温度800~400℃、時間80分~8時間、水素ガス圧10kg/cm²(G)以下で行なうことが好ましい。また、この前処理は合成反応を行なうに先立って実施することが好ましく、前処理後長時間経て後又は前処理後触媒を空気に触れさせてその後合成反応を行なうことは好ましくない。

また、原料ガスを送入して合成反応を行なう条件は、反応温度200~800℃、反応圧力5~10kg/cm²(G)、空間速度800~2400³/時とすることが好ましい。

次に、上記合成法において用いる触媒の触媒成

てアルミナ・マグネシアスピネルを用いる場合には、転化率及びC₃以上選択率に優れた合成法及び触媒を提供することができる。

実施例1

珪藻土を担体とするコバルト(Co)-ランタン(La)触媒を調製し、触媒活性を測定した。

即ち、触媒の調製に当っては、水1ℓに、硝酸コバルト200g、硝酸ランタン9.55g及び担体としての粉末状の珪藻土60gを加え、煮沸した。次に、水500ℓに炭酸カリウム150gを溶かした液を、激しく攪はんした上記の硝酸コバルト等を含む液に徐々に加えた。約5分間攪はんしながら煮沸した後、この溶液を濾過し、濾液をイオン交換水により、カリウムイオンがなくなるまで洗浄した。次に、この濾液を110℃で20時間乾燥し、直径8mmφの球状体に成形し、その後空气中で850℃、8時間焼成した。これにより、珪藻土に対して87.6%のCoと5.9%のLa(重量割合、以下同じ)とからなる触媒(触媒No.1)を得た。なお、この触媒において、コバルト

に対するランタンの比率は15.8%である。

また、比較のために、Laは含まず、珪藻土に対して40%のCoを担持させた触媒(触媒№S₁)及び、Laの代わりにThO₂を含む、珪藻土に対して87.6%のCoと1.2%のThO₂とを担持させた触媒(触媒№S₂)を調製した。このThO₂源としては、硝酸トリウムを用いた。

次いで、この触媒20mlを直径20mmφの石英反応管に充填し、水素前処理を行ない、続けて合成反応を行なった。ここに、水素前処理は触媒層温度850℃、水素ガス空間速度1500Hr、水素ガス圧力0kg/cm²で1時間行なった。次に、合成反応は反応温度280℃、空間速度600Hrで、水素(H₂)/一酸化炭素(^{CO}~~CO~~)モル比8の混合ガスを上記反応管に送入することによって行なった。また、反応圧力は、0.5・1.0kg/cm²の8種類について行なった。しかして、触媒活性の評価は、一酸化炭素の転化率と反応生成物中の炭化水素量とを測定することによって行なった。ここに一酸化炭素転化率とは一酸化炭素が他の物

質に転化した割合(%)を示す。また、反応生成物中の炭化水素は、炭化水素1分子中の炭素量で示されるC₁・C₂・C₃・C₄について、ガスクロマトグラムにより、^{CO}~~CO~~・^{CO}~~CO~~の量と共に測定した。上記C₁はメタン、C₂はエタン、エチレン、C₃はプロパン、プロピレン、C₄はブタン、ブチレン等を意味する。

また、比較のために、水素前処理の代わりに、水素と一酸化炭素の混合ガス(H₂/^{CO}~~CO~~ = 8モル比)、又は空気により上記と同条件で前処理を行ない、上記と同様の反応条件により合成を行なった。

これらの測定結果を第1表に示す。同表には、反応圧力0.5・1.0kg/cm²における転化率(%)及び反応圧力1.0kg/cm²時における上記C₁~C₄の炭化水素についての生成割合(選択率%)を示した。

第1表より知られるごとく、本発明にかかる合成法によれば^{CO}~~CO~~転化率、C₁以上の選択率に優れた合成法を提供することができる(触媒№1の場合について比較する)。また、水素前処理を行な

った場合でも本発明にかかる触媒が優れていることが分る。(触媒№1・S₁・S₂のH₂処理の場合について比較する。)また、本発明にかかる合成法、触媒によればThO₂を含む比較触媒S₂とほぼ同程度の効果を有することが分る。

第1表

触媒№		1			S ₁			S ₂		
触媒成分		Co + La			Co			Co + ThO ₂		
Co 転 化 率 (%)	0kg/cm ²	9.7	8.5	8.5	12.5	10.7	4.0	9.7	9.0	8.7
	5 "	17.6	16.0	5.2	14.0	13.2	4.7	16.0	15.2	4.8
	10 "	22.5	20.8	7.8	18.8	18.0	4.8	21.0	19.5	7.0
10kg/cm ² 選 択 の 率 (%)	C ₁	76.8	77.0	86.8	77.8	76.5	87.1	75.6	76.0	86.5
	C ₂	5.2	5.6	9.6	6.2	7.1	9.8	6.8	7.2	9.2
	C ₃	7.2	6.8	2.1	7.1	7.6	8.1	8.7	8.5	8.2
	C ₄	10.8	10.6	2.0	8.9	8.8	0.5	8.9	8.8	1.1
前処理		H ₂	H ₂ +CO	空気	H ₂	H ₂ +CO	空気	H ₂	H ₂ +CO	空気
比 較 例										

実施例2

アルミナ・マグネシアスピネル(MgAl₂O₄)の

粒状体を担体とするCo-La触媒を調製し、触媒活性を測定した。

即ち、触媒の調製に当っては、硝酸コバルト70wt%、硝酸ランタン10wt%、水20wt%からなる水溶液に、上記スピネル担体を1時間浸漬し、これを引き上げ、110℃で20時間乾燥し、その後600℃で8時間焼成し、本発明にかかる触媒(触媒№2)を調製した。この触媒は、上記スピネル担体に対して、Coが4%、Laが0.7%担持されているものであった。また、同様にして、スピネル担体に対してCoを2%、Laを0.85%担持させた触媒(№8)も調製した。上記触媒における触媒成分の比率(La/Co)は№2、№8共に17.5%である。

なお、上記スピネル担体は、アルミナ74wt%とマグネシア26wt%を約1850℃で焼結したもので、その組織はスピネル構造を有しているものである。また、この担体は、細孔容積0.87cc/g、平均孔径1000Å、粒径8mmφであった。

次いで、実施例1と同様の条件にて水素前処理、

及びこれに続く合成反応を行ない、触媒の活性も測定した。また、比較のために $H_2 + CO$ ガス、空気により、実施例1に示したと同じ条件で前処理をした場合についても反応を行ない、測定した。

測定の結果を第2表に、第1表と同様に示す。

同表より知られるごとく、本発明によれば、 CO 転化率、 C_1 以上の選択率ともに優れた合成法を提供できることが分る。

第 2 表

触 媒 No.		2			8		
触 媒 成 分		CO + L ^a			CO + L ^a		
CO 転 化 率 (%)	0 kg/cm ² G	17.0	0	4.6	15.2	0	8.9
	5 "	29.0	0.1	7.5	24.6	0.1	6.8
	10 "	86.6	2.4	10.2	24.0	2.0	7.0
10 kg/cm ² 時 の 選 択 率 (%)	C ₁	66.6	92.4	85.8	68.2	98.8	87.8
	C ₂	6.9	8.8	6.7	7.8	4.2	7.1
	C ₃	14.5	8.8	4.8	14.9	1.5	8.8
	C ₄	12.0	1.0	8.7	9.6	0.5	1.8
前 処 理		H ₂	H ₂ +CO	空気	H ₂	H ₂ +CO	空気
		比較例			比較例		