

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—27836

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 1/04		8217—4H
B 01 J 23/56		7624—4G
23/64	1 0 2	7624—4G
	1 0 3	7624—4G
B 01 J 23/89		6674—4G
C 07 C 9/00		8217—4H
11/00		8217—4H
C 10 G 3/00		6692—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 炭化水素の製造方法

⑯ 発明者 谷口博昭
久喜市青葉4丁目7-12

⑰ 特 願 昭57—137603
⑱ 出 願 昭57(1982)8月6日

⑲ 発明者 藤原寛
大宮市中釘294-22

⑳ 発明者 吉成知博
草加市花栗町732

㉑ 出願人 新燃料油開発技術研究組合
東京都千代田区内神田1丁目4
番2号

㉒ 発明者 涌井正浩
草加市花栗町732

㉓ 代理人 安田脩之助

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

一酸化炭素と水素との接触反応による炭化水素の製造方法において、ルテニウムとトリウムとを含有する触媒を用いて反応を行なう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

本発明は一酸化炭素と水素との接触反応による炭化水素の製法に関する。

一酸化炭素と水素の混合ガスを高めた温度および圧力下で触媒と接触させることにより、一酸化炭素と水素の混合物から炭化水素を製造することはフィッシャー・トロブシュ法による炭化水素の合成法としてよく知られている。フィッシャー・トロブシュ合成法の触媒としてルテニウム含有触媒は比較的活性が高いことが知られているが、比較的高い反応温度領域ではメタ

ンなど低級炭化水素が多く生成してしまい自動車燃料等として有用な高級炭化水素の生成が少ないといった難点がある。またフィッシャー・トロブシュ反応は発熱反応であるが、ルテニウム含有触媒は反応温度に敏感で反応のコントロールが難しいといった難点がある。

本発明方法はフィッシャー・トロブシュ炭化水素合成法の改良方法を提供するものであり、本発明者らはルテニウムとトリウムとを含有する触媒をフィッシャー・トロブシュ法触媒として使用すると、高い選択性をもつて高級炭化水素例えば炭素数5以上の高級炭化水素が生成し、メタンおよび低級炭化水素の生成が減少すること、また反応温度に敏感といわれるルテニウム触媒の難点は改良され広い反応温度条件下において生成炭化水素の生成物組成(分布)の指標とされるシュルツ・フローリー則の連鎖成長確率 α 値が高い値を示すという事実を発見して本発明を完成したものである。

すなわち本発明の要旨は、一酸化炭素と水素

との接触反応による炭化水素の製造方法において、ルテニウムとトリウムとを含有する触媒を用いて反応を行なうことを特徴とする炭化水素の製造方法に存する。

本発明方法に使用される触媒はルテニウムとトリウムの両者を必須成分として含有する。触媒の例としてはルテニウムとトリウムとを支持担体に担持したもの、ルテニウムをトリウム酸化物上にまたはトリウム酸化物と他の担体との混合物上に担持したもの、ルテニウムとトリウム酸化物との均質混合物がある。使用できる担体の例としてはアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、カーボン、各種の金属酸化物、あるいはこれらの混合物があげられる。金属酸化物としてはアルカリ金属例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、アルカリ土類金属例えばベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、希土類元素例えばスカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、ウラン、周期律表第IB、IIB、III、IV、V、VI族元素

ムおよびトリウムと共働して触媒活性を高めたりする。これら担体はトリウム酸化物との混合物として使用し、その混合物上にルテニウムを担持することも好ましい。またこれら担体もしくは担体とトリウム酸化物との混合物にはルテニウムおよびトリウムの触媒特性を著しくは阻害しないような他の難溶物質を混和してもよいし、また本発明触媒にはその作用を高めるためにさらに活性化剤例えばアルカリ金属炭酸塩、酸化マグネシウム、酸化亜鉛あるいはこれらの混合物を担持してあるいは担体として添加することもできる。ルテニウムとトリウムを担持する担体、およびルテニウムを担持するトリウム酸化物もしくはトリウム酸化物と担体との混合物は粉末、か粒、球形、圧出形などいずれの形状でもよく、通常約1～500 m^2/g 、好適には約10～300 m^2/g 、最も好適には約25～200 m^2/g のBET表面積を持ちうる。

触媒中ルテニウムの含有量は約0.01～45重量%、好適には約0.1～20重量%、最も好適

例えば銅、銀、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、バナジウム、アンチモン、ビスマス、クロム、モリブデン、タングステンなどの金属の酸化物がある。好ましい担体はアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、周期律表第III族、V族、VI族の金属の酸化物であり、最も好適にはアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、バナジウムの酸化物、クロムの酸化物であり、これらを主体に他の金属酸化物を含有する混合物も好ましい。混合物の例としては $Al_2O_3-ZrO_2$ 、 Al_2O_3-MgO 、 $Al_2O_3-TiO_2-K_2O$ 、 $Al_2O_3-TiO_2-CaO$ 、 Al_2O_3-ZnO 、 SiO_2-BeO 、 SiO_2-MgO 、 SiO_2-CaO 、 $SiO_2-La_2O_3$ 、 SiO_2-ZrO_2 、 $SiO_2-Ga_2O_3$ 、 $V_2O_5-Cs_2O$ 、 $V_2O_5-AgO-CuO$ 、 $V_2O_5-TiO_2-CuO$ 、 $V_2O_5-TiO_2-MgO$ 、 $V_2O_5-TiO_2-ZnO$ 、 $V_2O_5-TiO_2-Bi_2O_3$ 、 $V_2O_5-ZrO_2-CdO$ 、 $Cr_2O_3-K_2O$ 、 $Cr_2O_3-AgO-CuO$ 、 $Cr_2O_3-TiO_2-CuO$ 、 $Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$ などがある。これら担体はルテニウムおよびトリウムの触媒特性を著しくは阻害しないで触媒表面積を大きくしたり、あるいはルテニウ

には約0.5～10重量%である。触媒中トリウムの含有量は約0.01～99.99重量%、好適には約0.1～87.0重量%、最も好適には約1.0～86.0重量%である。触媒中のルテニウム含有量が低すぎるかまたはルテニウムを含まないとほとんど反応が起らずまたルテニウム含有量が多すぎるとメタンの生成が著大になつたり高温域で連鎖成長確率 α が急速に低くなる。また触媒中トリウムの含有量が低すぎるかまたはトリウムを含まないとメタンの生成が著大になつたり高温域の連鎖成長確率が低くなつてしまう。

本発明で使用するルテニウムとトリウムとを含有する触媒は共沈法、蒸発乾固法、浸漬法、沈着法、混練法など通常の触媒調製法(その詳細は例えば昭和46年7月31日発行、触媒学会編集「触媒実験マニュアル」305～340頁などの成書に詳述されている。)により調製することができる。例えば触媒調製に用い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、酢酸ルテニウムのような塩、ある

いは塩化六アンモニウム・ルテニウム $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ など水に可溶なもの、ルテニウムカルボニル (ルテニウムクラスターを含む)、ルテニウムアセチルアセトナートなど有機溶剤に可溶なものがあり、これらの水溶液あるいは有機溶剤溶液中にトリウム酸化物などの不溶性トリウム化合物、トリウム金属、担体、またはこれらの混合物を浸漬してルテニウム化合物を吸着させたり、イオン交換で付着させたり、沈殿剤を加えて沈着させたり、溶液を蒸発乾固して付着させたりして担持できるし (ルテニウム化合物を担持する場合後述のトリウム化合物を同時に担持しても、トリウム化合物を担持する前または後に担持してもよい)、これらルテニウム化合物溶液に沈殿剤を加えるかまたは蒸発乾固して得たルテニウム化合物を同様にして調製したトリウム化合物と (必要なら担体を加え) 一緒にして混練したり、ルテニウム化合物溶液に後述の水溶性あるいは有機溶剤可溶性トリウム化合物を (必要なら担体もしくは担体前駆体を加えて)

溶液もしくは懸濁液中に浸漬してルテニウム化合物を析出、沈殿、蒸発乾固などの方法でトリウム金属もしくはトリウム化合物表面に析出させてもよい。本発明の触媒は担体を含みザルテニウムとトリウムとのみからなるものでもよいが、担体にルテニウムとトリウムとを担持させたものでも、担体とトリウムもしくはトリウム化合物との混合物にルテニウムを担持させたものでも、ルテニウムとトリウムと担体との均質混合物でもよく、それらの調製法については上述した通りである。以上のようにして調製した触媒は通常常法により成型しもしくはすることなく、乾燥、焼成する。乾燥はたとえば約 80 ~ 300 °C 好ましくは約 100 ~ 150 °C で 10 分 ~ 10 時間保持することにより、焼成はたとえば約 300 ~ 700 °C 好ましくは約 300 ~ 500 °C で 30 分 ~ 24 時間保持することにより行なうことができる。

こうして調製した触媒はそのまま反応に供してもよいが、水素ガスのような還元雰囲気下に

加えた混合溶液に沈殿剤を加えて共沈させたり、混合溶液を蒸発乾固したりして調製できる。ルテニウム金属粉末、酸化ルテニウムなど不溶性ルテニウム化合物もトリウム化合物 (必要なら担体を加えて) と混練したり、水あるいは有機溶剤に懸濁させて上記のルテニウム化合物溶液の蒸発乾固による方法、吸着もしくは沈着による方法に準じて調製したりすることができる。触媒調製に用いることのできるトリウム化合物としては例えば塩化トリウムのようなハロゲン化合物、硝酸トリウム、硝酸トリウム、これらの尿素錯塩など水あるいは水性溶剤に溶ける水溶性化合物などがあり、これらは上述ルテニウム化合物溶液あるいは懸濁液の処理と同様にして担体に担持したり、ルテニウム化合物と一緒に混練したり、ルテニウム化合物と共沈、共析出させたり、蒸発乾固して触媒中に組みこむことができる。上述したようにトリウム酸化物、トリウム金属粉末などの不溶性の金属トリウムまたはトリウム化合物は上記ルテニウム化合物の

前処理することが好ましい。前処理は約 300 °C 以上好ましくは約 400 ~ 500 °C で常圧ないし加圧 (約 300 atm 以下) の水素圧力下に約 10 分 ~ 8 時間好ましくは約 1 ~ 5 時間処理することが好ましい。前処理はフィッシャー・トロブシュ反応塔において反応に先立ち行なえばよく、別の工程で行なう必要はない。還元ガスでの処理により触媒中のルテニウムは (焼成段階では一部酸化物となつている。) そのほとんどがルテニウム金属単体となり、トリウムは (焼成段階でそのほとんどが酸化物となつている。) そのほとんどが酸化物でとどまつている。

反応は通常フィッシャー・トロブシュ反応条件下に行なうことができる。たとえば水素と一酸化炭素とのモル比 (H_2/CO モル比) 約 0.1 ~ 1.0 好適には約 0.5 ~ 4 最も好適には 0.5 ~ 2 の水素と一酸化炭素との混合ガスを原料として、反応温度約 100 ~ 500 °C 好適には約 150 ~ 400 °C 最も好適には約 200 ~ 360 °C、反応圧力約 1 ~ 300 atm 好適には約 10 ~ 100 atm

最も好適には約10～60 atm、触媒容量当り単位時間当りの供給ガス速度(空間速度、SV)約100～50,000 hr⁻¹特に約300～2000 hr⁻¹の条件で原料ガスを上記触媒に接触させて実施できる。反応は流通式固定触媒床、流動床、懸濁床などの反応形式により行なうことができ、その場合触媒粒直径が例えばそれぞれ約1～5 mm、約0.5～2.5 mmおよび約20～150ミクロンの触媒粒子で反応を行なうことができる。

本発明方法の生成炭化水素はほとんどがパラフィン類とオレフィン類よりなる脂肪族炭化水素混合物である。本発明方法によると特異な触媒の使用により、従来の典型的なルテニウム触媒に比べてメタンの生成が少なく、また広い反応温度条件下において高級炭化水素(例えば炭素数5以上のもの)の製造に高い選択性を示すという効果がある。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例1

γ -アルミナにルテニウムとトリウムを担持

との混合物を使用した触媒についても類似の結果が得られた。

第1表にみられるように、トリウムを含有しない以外触媒Aと同じく γ -アルミナにルテニウムのみを担持した比較触媒A'を用いて反応を行なつた後述比較例1に較べてメタンの生成がかなり少なく、かつ高級炭化水素合成に優れる連鎖成長確率の高いことがわかる。

比較例1

トリウムを含有させなかつた以外実施例1の触媒Aと全く同様にして γ -アルミナにルテニウムのみを担持した触媒A'を調製した。この触媒を用いて実施例1と同様にして反応を行なつた。反応条件と結果を第1表に示す。第1表にみられるようにトリウムを含まない触媒A'を使用して反応を行なつた場合、実施例1に較べてメタンの生成が多く、また高級炭化水素の生成も少ない。

実施例2

γ -アルミナの代わりにシリカを使用した以外

した触媒Aを調製した。すなわち硝酸トリウム10.26g、尿素6.69gを水とエチルアルコールとの等容量混合溶剤20ml中に溶解させてつくつた硝酸トリウム-尿素塩の溶液と、塩化ルテニウムRuCl₃·nH₂O 2.282gを水とエチルアルコールとの等容量混合溶剤40ml中溶解させた溶液の2液を混合し、この中に450℃にて真空乾燥した γ -アルミナ190gを浸漬し、蒸発乾固して γ -アルミナ上にRuCl₃-Th(NO₃)₄·6(NH₂)₂CO·2H₂Oを担持した。生成物を110℃で乾燥し、次に電気炉により空气中450℃で5時間焼成し、その後打錠成形し、さらに20～32メッシュに粉砕し、触媒Aとした。

この触媒2ml(1.0g)を反応容器に充填し、水素ガスを通じ300℃で3時間前処理した。続いて水素ガスを通じながら反応温度以下(100℃)に冷却した後、水素と一酸化炭素の混合ガスを触媒層に通じた。反応条件および生成物組成を第1表に示した。なお担体として γ -アルミナに替えて γ -アルミナと酸化ジルコニウム

実施例1と全く同様にしてシリカにルテニウムとトリウムとを担持した触媒Bを調製した。この触媒を用い実施例1と同様にして反応を行なつた。反応条件と結果を第1表に示す。なお担体としてシリカに替えてシリカと酸化マグネシウムとの混合物を使用した触媒、シリカに替えてシリカと酸化ランタンとの混合物を使用した触媒についても類似の結果が得られた。

比較例2

γ -アルミナの代わりにシリカを使用しかつトリウムを含有させなかつた以外実施例2の触媒Bと全く同様にして触媒B'を調製した。この触媒を用いて実施例1と全く同様にして反応を行なつた。反応条件と結果を第1表に示す。

第 1 表

	反 応 条 件				CO転化 率 %	CO ₂ 選択 率 wt%	生 成 炭 化 水 素 分 布 wt %					連鎖成 長確率 α
	温 度 ℃	圧 力 Kg/cm ²	H ₂ /CO モル比	空間速度 hr ⁻¹			C ₁	C ₂ ~4	C ₅ ~7	C ₈ ~10	C ₁₁ 以上*	
実施例 1	200	12.0	1.0	600	14.1	0.3	5.4	11.9	19.9	21.7	41.1	0.90
	235	11.0	1.0	600	36.0	0.3	11.1	12.3	21.6	18.8	36.2	0.88
	270	11.1	1.0	600	51.6	0.9	33.2	23.8	21.5	14.1	7.4	0.76
	300	11.4	1.0	600	54.1	1.5	53.2	31.6	9.0	2.6	3.6	0.54
比較例 1	270	11.5	1.0	600	38.5	0.6	49.3	31.7	15.5	3.4	0.1	0.52
	300	11.3	1.0	600	49.3	2.0	68.3	26.0	4.2	1.4	0.1	0.36
実施例 2	235	11.1	1.0	450	11.7	1.3	8.9	16.0	19.4	19.1	36.6	0.87
	270	11.8	1.0	450	32.7	3.8	24.8	27.5	23.1	13.2	11.4	0.73
	300	11.9	1.0	450	44.0	6.4	49.1	36.8	11.7	2.0	0.4	0.41
比較例 2	235	10.0	1.0	354	5.2	0.1	34.7	48.2	14.7	2.2	0.2	0.46
	270	10.0	1.0	354	21.0	2.5	37.4	49.6	11.6	1.4	0	0.42
	300	10.0	1.0	354	33.7	7.1	53.8	39.4	6.4	0.4	0	0.37

(注) C₁₁ 以上は実質上 C₁₁~₂₀ の炭化水素である。

実施例 3

粉末酸化クロム Cr₂O₃ を打錠成形後、20 ~ 32 メッシュに粉砕し、次いで 450℃ で真空乾燥した担体 87.4 g を、塩化トリウム ThCl₄ 9.345 g と塩化ルテニウム RuCl₃·nH₂O 2.284 g とを水 40 ml に溶解した溶液に浸漬した。1 昼夜放置後水アスピレーターで脱溶剤して酸化クロム上にルテニウムとトリウムを担持させた。生成物を 100 ~ 120℃ のオープン中で乾燥し、次いで電気炉により空气中 450℃ で 3 時間焼成して触媒 C を調製した。

この触媒を用い実施例 1 と同様にして反応を行なった。反応条件と結果を第 2 表に示す。

なお担体として酸化クロムに替えて、酸化クロムと酸化カリウムとの混合物を使用した触媒、酸化クロムと二酸化チタンと酸化銅との混合物を使用した触媒についても類似の結果が得られた。

比較例 3

トリウムを含有させなかつた以外実施例 3 の

触媒 C と全く同様にして触媒 C' を調製した。この触媒を用い実施例 1 と同様にして反応を行なった。反応条件と結果を第 2 表に示す。

実施例 4

粉末五酸化バナジウム V₂O₅ を打錠成形後 20 ~ 32 メッシュに粉砕した担体 30.0 g を、硝酸トリウム 9.11 g と尿素 5.94 g とを水とエチルアルコールとの等容量混合液 40 ml に溶解して硝酸トリウム - 尿素塩を形成させた溶液中含浸した。その後水アスピレーターで脱溶剤し、生成物を空气中 100 ~ 110℃ で乾燥し、次いで電気炉により空气中 550℃ で 3 時間焼成した。得られた生成物 34.4 g を 3 つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気とし、この系に窒素雰囲気下 50℃ においてルテニウムカルボニル溶液 500 ml すなわちルテニウムカルボニル Ru₃(CO)₁₂ 2.14 g をテトラヒドロフラン 500 ml に溶解した溶液を 5 回に分けて注入し、毎回減圧蒸留でテトラヒドロフランを留出させる操作をくり返してルテニウムカルボニルを担体上に担持させた。得

られたものを氷水で冷却後、系内雰囲気徐徐に空気に置換した。その後生成物を空气中100℃で乾燥し、触媒Dを調製した。

この触媒を用い実施例1と同様にして反応を行なった。反応条件と結果を第2表に示す。なお担体として五酸化バナジウムに替えて五酸化バナジウムと二酸化チタンと酸化亜鉛との混合物を使用した触媒についても類似の結果が得られた。

比較例4

トリウムを含有させなかつた以外実施例4の触媒Dと全く同様にして触媒D'を調製した。この触媒を用い実施例1と同様にして反応を行なった。反応条件と結果を第2表に示す。

実施例5

粉末酸化トリウム ThO_2 を打錠成形後20~32メッシュに粉碎し、次いで450℃で真空乾燥した酸化トリウム87.4gを、塩化ルテニウム $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 2.284gを水40mlに溶解した溶液に浸漬した。1昼夜放置後水アスピレーターで脱溶剤

して酸化トリウム上にルテニウムを担持させた。生成物を100~120℃のオーブン中で乾燥し、次いで電気炉により空气中450℃で3時間焼成して触媒Eを調製した。

この触媒を用い実施例1と同様にして反応を行なった。反応条件と結果を第2表に示す。

第 2 表

	反 応 条 件				CO転化 率 %	CO ₂ 選択 率 wt %	生成炭化水素分布 wt %					連鎖成 長確率 α
	温 度 ℃	圧 力 Kg/cm ²	H ₂ /CO モル比	空間速度 hr ⁻¹			C ₁	C _{2~4}	C _{5~7}	C _{8~10}	C ₁₁ 以上 [*]	
実施例 3	235	11.6	1.0	450	37.0	3.0	4.4	16.0	24.2	19.9	35.5	0.83
	270	10.8	1.0	450	55.0	5.6	9.0	22.8	28.6	19.8	19.8	0.77
	300	10.5	1.0	450	64.5	10.0	18.9	35.0	29.6	14.5	2.0	0.68
比較例 3	235	15.5	1.0	450	14.3	0.7	5.0	19.1	25.4	20.4	30.1	0.81
	270	13.2	1.0	600	54.2	2.0	12.3	28.7	32.4	18.1	8.5	0.72
	300	12.4	1.0	600	66.7	9.1	27.0	45.5	23.1	4.4	0.0	0.53
実施例 4	235	9.7	1.0	450	58.0	27.1	9.0	20.4	25.7	18.4	26.5	0.89
	270	11.6	1.0	900	83.3	29.5	14.9	31.1	26.0	15.3	12.7	0.84
	300	11.0	1.0	900	94.3	31.9	21.4	36.1	21.6	9.2	11.7	0.76
比較例 4	235	11.6	1.0	900	28.0	8.8	10.2	28.2	33.1	18.3	10.2	0.71
	270	12.0	1.0	900	52.0	37.3	22.4	41.8	24.9	7.6	3.3	0.58
	300	11.8	1.0	900	63.1	48.8	28.2	43.7	22.7	4.2	1.2	0.52
実施例 5	235	17.5	1.0	300	6.2	2.6	23.1	24.7	27.0	16.3	8.9	0.74
	270	14.8	1.0	300	23.3	3.3	28.5	21.6	23.7	13.6	12.6	0.76
	300	15.0	1.0	300	41.6	5.6	29.0	16.6	21.1	15.6	17.7	0.79

(注) C₁₁ 以上は実質上 C_{11~20} の炭化水素である。

上述のようにフィッシャー・トロブシュ合成反応において上記実施例で述べたルテニウムとトリウムとを含有する触媒は、トリウムを含有しない以外は組成が同じである比較例の対応触媒に較べてメタンの生成が少なく、巾広い反応温度条件下において連鎖成長確率 α 値が高い値に維持でき、高級炭化水素合成に優れ、かつより広い温度範囲で安定した生成物組成が得られることがわかる。

特許出願人 新燃料油開発技術研究組合

代理人 安 田 脩 之 助 