

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-97050

⑬ Int. Cl.⁴

B 01 J 27/22
C 07 C 1/04
9/00

識別記号

庁内整理番号

7059-4G
8217-4H

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月30日

審査請求 未請求 発明の数 6 (全8頁)

⑭ 発明の名称 チタニア上担持鉄触媒および炭化水素合成のためのその使用

⑮ 特 願 昭59-140433

⑯ 出 願 昭59(1984)7月6日

優先権主張 ⑰1983年7月7日⑱米国(U S)⑲511651

⑳1983年7月7日㉑米国(U S)㉒511653

㉓ 発 明 者 ロツコ エイ ファイア アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07076 スコッチ
ト プレインズ カントリー クラブ レイン 275

㉔ 発 明 者 エドウィン エル カ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08826 グレン
グラール ガードナー ピーオーボックス 38ビー アールデイ2

㉕ 出 願 人 エクソン リサーチ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07932 フローラ
アンド エンヂニアリ ム パーク パーク アベニュー 180
ング コムパニー

㉖ 代 理 人 弁理士 中村 稔 外3名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 チタニア上担持鉄触媒および炭化水素合成のためのその使用

2. 特許請求の範囲

(1) チタニア上に担持された炭化鉄およびイルメナイトの混合物を含む触媒。

(2) チタニア担体上に担持された炭化鉄およびイルメナイトの混合物を含み、かつ該担持炭化鉄およびイルメナイト中に存在する Fe₂O₃ として計算した鉄の量がチタニア担体表面積 / m² 当たり約 2 ~ 2.5 ㊦の範囲である、CO と H₂ との混合物からの C₂⁺ アルカン炭化水素の製造に有用な触媒。

(3) 1種以上のアルカリ促進剤金属を含み、かつ該促進剤金属が Fe₂O₃ として計算した担持鉄の量に対して 0.5 ~ 5 重量% の範囲の量で触媒上に存在する特許請求の範囲第(2)項記載の触媒。

(4) 使用前に高温に於て付加的に CO と接触させてある特許請求の範囲第(3)項記載の触媒。

(5) 該高温が約 200 ~ 500℃ の範囲である特

許請求の範囲第(4)項記載の触媒。

(6) 水素による該触媒の生成に用いる温度より 100 ~ 200℃ 低い温度で該 CO 接触を行つてある特許請求の範囲第(5)項記載の触媒。

(7) CO と H₂ との混合物からアルカン炭化水素を実質的に製造するために有用な、チタニア上に担持されたイルメナイトおよび炭化鉄の混合物を含む触媒の製造方法であつて、

(a) 最終触媒がチタニア担体表面 / m² 当たり Fe₂O₃ として計算して少なくとも約 2 ㊦の鉄の量で担持鉄を含むような量の鉄前駆体化合物溶液からチタニア担体物質上へ鉄を析出させる工程と、

(b) 工程(a)で生成したチタニア上担持鉄前駆体を、該鉄前駆体物質を分解しかつ該担持鉄の少なくとも一部分を Fe₂O₃ へ転化させるために十分な時間約 120 ~ 500℃ の温度で焼成する工程と、

(c) 工程(b)で生成した該焼成複合体を、該担持鉄の少なくとも一部分を選元複合体へ転化さ

せるために十分な時間約300~500℃の温度で水素と接触させる工程と、

- (d) 工程(c)で生成した該還元複合体を、該触媒を製造するために十分な時間少なくとも約200℃の高温でCOと接触させる工程とからなる製造方法。
- (8) 該還元複合体を、使用前に約200~500℃の広範囲の温度でCOと接触させる特許請求の範囲第(7)項記載の方法。
- (9) COとH₂とのガス混合物からのアルカン炭化水素を含む炭化水素の製造方法であつて、該混合物を、該供給物の少なくとも一部分をアルカン炭化水素へ転化させるために十分な時間、約200~350℃の範囲の温度で、担持炭化鉄およびイルメナイト中に存在する担持鉄のFe₂O₃として計算した量がチタン担体表面/m²当たり少なくとも約2×10⁻³gである、チタン上に担持された炭化鉄およびイルメナイトの混合物を含む触媒と接触させることからなる製造方法。

3

温度で十分な時間水素と接触させて還元複合体を生成しかつ次いで該還元複合体を少なくとも約200℃の温度で十分な時間COと接触させることによつて該酸化鉄/チタニア複合体を還元して該触媒を製造することによつて製造されている、アルカン炭化水素の製造方法。

- (10) フィッシャー・トロプシュ反応帯域内に存在するフィッシャー・トロプシュ触媒の活性を改良する方法であつて、該触媒がチタニア担体上に担持された炭化鉄およびイルメナイトの混合物を含み、かつ該方法がフィッシャー・トロプシュ供給物流の水素含量を減少または除去しかつ該反応器内の温度を約1~6時間にわたつて約50~150℃上げ、次いで温度を下げて反応温度に戻しかつ供給物流の水素含量を再確立させることからなる方法。

5

- (10) 該担持炭化鉄およびイルメナイト中に存在するFe₂O₃として計算した担持鉄の量がチタニア担体表面/m²当たり約2~25mgの鉄の範囲である特許請求の範囲第(9)項記載の方法。
- (11) H₂とCOとのガス供給物混合物を、該供給物の少なくとも一部分をアルカン炭化水素へ転化させるために十分な時間、約200~350℃の温度で、チタニア上に担持された炭化鉄およびイルメナイトの混合物を含む触媒と接触させることからなるH₂とCOとのガス供給物混合物からの主としてアルカン炭化水素の製造方法であつて、該担持炭化鉄およびイルメナイト中に存在するFe₂O₃として計算した鉄の量がチタニア担体表面/m²当たり少なくとも約2×10⁻³gの鉄であり、かつ該触媒が、鉄前駆体化合物を該チタニア担体上へ析出させて鉄/チタニア複合体を生成しかつ該複合体を焼成して該前駆体化合物を分解しかつその少なくとも一部分を酸化鉄へ転化させた後、該酸化鉄/チタニア複合体をまず少なくとも約300℃の

4

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

COとH₂との混合物を炭化水素へ転化させるためのフィッシャー・トロプシュ触媒のような鉄-チタニア混合物の使用は、当業者には公知である。例えば、米国特許第2,543,327号には、酸化鉄が天然産マグネタイトの形の、好ましくはアランウッド(Alan Wood)鉱としてのフィッシャー・トロプシュ合成用チタニア促進酸化鉄を記載されている。この記載中には、典型的な触媒は、アランウッド(Alan Wood)鉱13,600gをチタニア98gおよび促進剤として用いられる炭酸カリウム216gと混合することによつて得られると示されている。該特許記載の水素:一酸化炭素比は好ましくは少なくとも2/1であるとして記載されており、結果は、触媒が比較的活性に乏しく、メタンの生成に対して大きい選択性があり、C₂⁺炭化水素の生成に対する選択性が非常に小さいことが示されている。すなわち、フィッシャー・トロプシュ生成物は主としてメタンである。

6

同様に、英国特許第1,512,743号にも酸化鉄を酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カリウムと混合し、得られた混合物を焼結した後、500℃に於て長時間還元するチタニア促進、塊状鉄型のフィッシャー・トロプシュ触媒が記載されている。この触媒はCOとH₂との混合物の転化に関して比較的合理的な活性を有しているが、生成物は主として(すなわち約73%)オレフィン系、不飽和C₂/C₄炭化水素であり、C₂/C₄飽和炭化水素すなわちアルカンの生成は約10%に過ぎなかつた。米国特許第4,192,777号および第4,154,751号はフィッシャー・トロプシュ合成反応に於けるカリウム促進、VIII族金属クラスター触媒の使用に関するものであるが、チタニア上担持鉄が有用なフィッシャー・トロプシュ触媒であろうと示唆している。しかしチタニア上担持鉄の製造は記載されていない。これらの特許の実施例中には、チタニア以外の種々の担体上の鉄を記載しているが、担体上の鉄の量は一般に約5%未満である。米国特許第4,261,865号にはCOとH₂との混合物

7

共沈技術で製造された鉄/チタニア触媒である。かくして、得られた触媒はチタニア上担持鉄ではなく、むしろバルク相鉄/チタニア混合物であり、フィッシャー・トロプシュ合成に用いるとき、主としてオレフィンを生成した。オレフィン生成量は一般に全炭化水素生成物の約80%を越えていた。

鉄がチタニア上に担持されているフィッシャー・トロプシュ用鉄/チタニア触媒に関しては、バニス(Vannice)の1982年の論文、CO水素化触媒としてのチタニア担持金属(Titania-Supported Metals as CO Hydrogenation Catalysts) [J. Catalysis, 74, P. 199-202 (1982)]中に、金属鉄として計算した鉄の量が鉄/チタニア複合体の5%であるフィッシャー・トロプシュ合成用鉄/チタニア触媒の使用が記載されているが、この触媒はフィッシャー・トロプシュ合成に対して非常に低い活性を示す。

ビー・イメリク(B. Imelik)ら編著「触媒作

からα-オレフィンを製造するためのチタン酸鉄-アルカリ金属水酸化物触媒が記載されている。すなわち、触媒はアルカリ金属水酸化物と共にチタニア上担持鉄ではなくむしろチタン酸鉄化合物である。

フィッシャー・トロプシュ合成用チタニア促進、塊状鉄触媒のもう一つの例は、React. Kinet. Catal. Lett. 第7巻、63-4, 373-378頁(1981)の「担持鉄触媒上でのCO₂(CO)の水素化縮合(Hydrocondensation of CO₂(CO) Over Supported Iron (catalysts)」と題する論文に見られる。この論文にはカリウムで促進された酸化鉄、チタニア、アルミナ、酸化銅触媒が記載されている。同様に、ヨーロッパ特許出願EP0071770A2号には鉄:チタニア比が1/10より大きくなり得る鉄チタニア触媒を含むフィッシャー・トロプシュ触媒が記載されている。しかし、実際の鉄-チタニア触媒はチタニア上担持鉄触媒ではなく、活性鉄触媒成分が酸化チタンマトリックス全体にわたって分布している、

8

用に於ける金属-担体および金属-添加剤の影響(Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis)', P. 337-348 (1982)のレイモンド(Raymond)らの論文、鉄触媒による一酸化炭素の水素化縮合に於ける触媒活性に及ぼす担体または添加剤の影響(Influence of The Support or of an Additive on the Catalytic Activity in The Hydrocondensation of Carbon Monoxide by Iron Catalysts)にも、鉄がチタニア上に担持されている鉄/チタニアフィッシャー・トロプシュ触媒の使用が記載されている。この論文に記載されている鉄/チタニア触媒はチタン上に約9.5重量%の鉄を含み、得られた触媒の活性は鉄/チタニア触媒前駆体の活性化前処理の関数として示されている。かくしてこの論文には、前駆体を250℃に於てヘリウムか水素で前処理すると、フィッシャー・トロプシュ合成の活性が比較的低いことが記載されていた。同様に、500℃に於て15時間、水素で処理したもう一つの複合体は全く活性を示さなかつた。

触媒活性が、気圧および反応温度250℃に於て9/1モル比の H_2/CO を用いるメタン生成の関数としてのみ示されていることに注目することが重要である。

発明の総括

本発明者は、今回、チタニア担持鉄からなる触媒を用いて CO と H_2 との混合物から実質的な C_2^+ アルカン炭化水素を製造することができることを発見した。当業者はイルメナイトが式 $FeTiO_3$ を有するチタン酸鉄であることを知っている。チタニア担体の表面積に対する、 Fe_2O_3 として計算した、該担持炭化鉄およびイルメナイト中に存在する鉄の比は一般に約2~25mg/ m^2 の範囲である。実質的なアルカン炭化水素とは、メタンを含む炭化水素生成物の約50重量%以上がアルカン C_2^+ 炭化水素であることを意味する。好ましい実施態様では、使用前に触媒を高温に於て CO で前処理する。

発明の詳細な説明

本発明によつて、炭化鉄とイルメナイトとの混

11

などのような公知の技術（その選択は実施者の都合にまかされている）のいずれかを用いて適当な鉄前駆体溶液からチタニア担体上へ鉄前駆体成分を析出させることによつて製造される。前述したように、共沈または物理的混合のような他の触媒製造法とは異なり、チタニア担体上へ鉄前駆体を析出させることが重要である。含浸後、含浸物を乾燥して過剰の溶媒および（または）水を除去する。乾いた含浸物を、次に、本発明の触媒へ転化させるには多数の種々の方法を用いることができる。1つの方法では、含浸物を CO 含有還元性ガス、好ましくは CO と H_2 との混合物を含む還元性ガスと接触させて直接本発明の触媒へ転化させる。かくして、含浸物からフィッシャー・トロプシュ合成反応器中で、その場で、本発明の触媒を製造することができることは当業者には明らかであろう。しかし、最初に乾燥含浸物を CO を含まない H_2 含有還元性ガスと接触させて含浸物を還元し、次いでこの還元含浸物を CO または CO と H_2 との混合物のような CO 含有ガスと接触させ

13

合物がチタニア担体上に担持されるのであつてチタニア担体との単なる混合物ではないということが本質的である。チタニア担体上の鉄担持量は炭化鉄およびイルメナイトの両方の混合物を生成するのに十分でなければならない。一般に、このことは、 Fe_2O_3 として計算した鉄担持量がチタニア担体表面/ m^2 当たり少なくとも約2mgの鉄をチタニアが担持しなければ、触媒は CO と H_2 との混合物の炭化水素への転化に対してほとんどまたは全く活性を示さないことが発見された。一方、 TiO_2 担体表面/ m^2 当たり Fe_2O_3 として計算して約25mgを越える鉄がチタン担体上に担持されると、触媒のアルカン生成に対する選択性が急激に減少することが発見された。好ましくは、チタニア担体上の炭化鉄およびイルメナイト混合物中に存在する鉄の量は、チタニア担体表面/ m^2 当たり Fe_2O_3 として計算して、約2.8~8.3mgの範囲である。

本発明の触媒は、初期湿润（incipient wetness）、多重含浸、細孔充填（porefilling）

12

て本発明の触媒を製造する逐次処理を用いることが好ましい。実際問題として、含浸物を焼成して担持鉄前駆体成分を酸化鉄へ転化し、次に還元して本発明の触媒を製造することによる本発明の触媒の製造が商業的に有利であり得る。

複合体を還元性雰囲気および（または） CO 含有ガスと接触させて本発明の触媒を製造する前に、カリウムまたは他のアルカリ金属のような促進剤金属を含浸などによつて添加することができる。一般に、促進剤金属の存在量は、チタニア上に担持されている鉄（ Fe_2O_3 として計算して）の量に対して約0.5~5重量%の範囲である。

担持酸化鉄ルートで本発明の触媒を得たい場合には、乾燥含浸物を、空气中または他の酸化性雰囲気中で、約120~300℃の温度で十分な時間焼成して担持鉄前駆体成分を酸化鉄へ転化させる。鉄/チタニア含浸物を焼成して担持鉄前駆体化合物を酸化鉄へ転化させた後、1種以上の促進剤物質を有するかあるいは有しない酸化鉄/チタニア複合体を、好ましくは、水素含有、正味還元

14

性雰囲気中で、300～500℃の広範囲の温度で十分な時間還元して酸化鉄を金属鉄へ転化させる。約300℃未満の温度（すなわち250℃）で酸化鉄／チタニア複合体を還元しようとする、本発明の触媒が後で得られないことがわかった。

還元後COと接触させるかあるいは直接触媒を製造するかあるいは担持酸化鉄ルートによるかという本発明の触媒の製造に用いるルートには無関係に、複合体を約500℃を越える温度で還元性ガスと接触させないことが重要である。約500℃を越える還元温度では、CO水素化活性が比較的低く、生成する C_2^+ 炭化水素アルカンが50%未満になる触媒を生成する。さらに、500℃の還元温度でも、あまり長時間、すなわち約10時間以上還元を行うと有効性の低い触媒が得られる。かくして、複合体還元のための温度範囲は、適切な還元のための時間-温度連続体が存在するので、正確に臨界的に決めることはできない。

本発明の1つの好ましい実施態様に於ては、触媒複合体を最初に還元し、次いで約200～

15

製造された触媒の活性が、供給物流の水素含量を減少または除去しかつ反応器内の温度を付加的に50～150℃、短時間（すなわち3～5時間）上げた後、元の反応条件を再確立することによつて実質的に増加することも発見された。

COと H_2 との混合物を本発明の触媒と、約200～350℃、好ましくは約250～320℃の範囲の温度で接触させることによつてCOと H_2 との混合物から主として C_2^+ アルカン炭化水素が製造される。反応圧力は一般に約7.03～35.15 kg/cm² ゲージ圧（100～500 psig）、より好ましくは約1.0545～21.09 kg/cm² ゲージ圧（150～300 psig）の範囲であるが、この範囲外の圧力も所望ならば使用することができる。しかし、圧力があまり低過ぎる〔すなわち<3.515 kg/cm² ゲージ圧（50 psig）〕と、触媒活性が非常に低下し、メタン生成が優勢になる。圧力上限は、一般に経済的考慮で支配される。反応帯域内の H_2 / CO モル比は、一般に約1/2～3/1、好ましくは約1/2～2/1、

17

50/1で、好ましくは300～400℃の範囲の温度で十分な時間COと接触させて、チタニア上に担持されたイルメナイトおよび炭化鉄混合物からなる触媒を製造する。水素還元後のCO処理は触媒の生成物選択性をほんの僅かしか変化させずに触媒のCO転化活性を劇的に改良することが発見された。チタニア担体上のイルメナイトおよび炭化鉄の混合物は焼成鉄／チタニア複合体のCOと H_2 との混合物による処理によつても得られるが、水素還元後COで処理することからなる逐次処理を用いることが好ましい。さらに、この逐次処理を用いて本発明の触媒を製造する場合には、CO処理に用いる温度は水素還元用温度より低いことが好ましい。かくして、一般に、CO処理は、水素還元用温度より約100～200℃低い温度で行われる。

本発明の触媒複合体が、水素還元後、反応器内でその場で、COと H_2 との混合物からなる供給物流と接触させて本発明の触媒を製造することによつて製造されている場合には、このようにして

16

さらに好ましくは約1/2～1/1の範囲である。

本発明がより容易に理解されるように、以下、実施例によつて説明する。

実施例 1

本実験では、室温に於て、チタニア粉末〔デグッサ（Degussa）P-25〕を種々の量の鉄塩を含むトリスオクサラト鉄酸アンモニウムの水溶液で含浸することによつて多数のチタニア上担持鉄触媒を製造した。得られた含浸物を空気中で乾燥し、乾燥後、各含浸物を粉碎して粉末とし、空気中で200℃に於て少なくとも1時間焼成して酸化鉄／チタニア複合体を得た。各複合体試料1～2 cc を外径9.525 mm（3/8 inch）のステンレス製管状反応器中へ充填した。この反応器を、室温、常圧に於て水素でフラッシュした。次に反応器温度を、水素を流しつつ（90 cm³/分）450℃まで上げ、この条件で1～2時間保った。この後で、反応器を冷却して温度を300℃とし、圧力を1.0545 kg/cm² ゲージ圧（150 psig）

18

へ上げた。次に、水素を、 3600 v/v/時 (標準毎時速度)の流速の H_2 / CO の $3/1$ モル混合物で置換した。反応器から流出ガスをガスクロマトグラフ中へ供給して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$ 炭化水素、 CO 、 CO_2 、 N_2 のオンライン分析を行った。

本実験の結果は、 TIO_2 表面積/ m^2 当たりの Fe_2O_3 の g として計算した触媒上の鉄担持量の関数として CO 転化速度を図面中にプロットすることによつて示した。これらの結果は、チタニア/ m^2 当たり約 $2 \times 10^{-3} g$ の Fe_2O_3 がフィッシャー・トロプシュ活性のための予想外の最低の鉄担持量であることを劇的に示している。

実施例 2

チタニア担体/ m^2 当たり Fe_2O_3 として計算して $2 \times 10^{-3} g$ の鉄からなるもう一つの触媒を製造した。これは、硝酸第二鉄水溶液をチタニアスラリー〔デグッサ(Degussa) P-25〕と、 25°C に於て1時間、攪拌しながら混合することによつて製造した。次に、この混合物を、 45 mm Hg の圧力で3時間/ 120°C に加熱して溶媒を除

19

時(標準毎時空間速度)で導入した。実施例1と同様に、反応器流出物をガスクロマトグラフ中へ供給した。

本実験の結果は表1に示してあるが、炭化水素生成物の 57.2% がアルカンであり、メタン生成は 25% 未満であることがわかる。

実施例 3

実施例2の実験を繰返した。但し、焼成触媒複合体を、初め $9/1$ モルの H_2 / N_2 混合物で 500°C に於て5時間、次に CO / N_2 の $9/1$ モル比混合物で 350°C に於て5時間逐次処理した。本実験の結果も表1に示してあるが、 CO 転化率が増加し、アルカン収率が増しかつ C_5^+ アルカン収率が高くなる点で逐次水素 CO 処理の有利な影響を示している。

実施例 4

60 ml の蒸留水中の $38.16 g$ のトリスオクサト鉄酸アンモニウムの溶液を $44.8 g$ のチタニア〔デグッサ(Degussa) P-25〕に添加することによつて、チタニア担体/ m^2 当たり Fe_2O_3 と

去し、固体含浸物を得た。この固体含浸物を次に粉碎し、真空中で、 120°C に於て、1晩中乾燥した後、空気中で、 $130 \sim 150^\circ\text{C}$ に於て1晩中乾燥した。この乾燥し、焼成した粉末状複合体を、次に $351.5 \sim 1054.5 \text{ kg/cm}^2$ ($5000 \sim 15000 \text{ psi}$)でペレットにし、粉碎し、篩分けして $20 \sim 80$ メッシュ粒子にした。

この焼成触媒複合体 8.8 cm^3 を外径 1.27 mm のステンレス鋼管状反応器中へ充填した後、 50°C 、常圧に於て水素でパージした。次に、圧力を 7.03 kg/cm^2 ゲージ圧(100 psig)に上げ、 H_2 / N_2 の $9/1$ モル混合物を 100 cc/分 の速度で反応器中へ導入した。次に反応器内の温度を 6°C/分 の速度で 500°C に上げ、この条件下で5時間保つて触媒を製造した。次に、 H_2 / N_2 流を、 10 容量%の窒素で希釈した $1/1$ モル比の CO / H_2 からなるフィッシャー・トロプシュ供給物流で置換した。反応器圧力を 21.09 kg/cm^2 ゲージ圧(300 psig)に上げかつ温度を 270°C に下げた後、ガス供給物を 500 v/v/

20

して計算して $4.2 \times 10^{-3} g$ の鉄を含む本発明のもう一つの触媒を製造した。得られた混合物を、空気中で 65°C に於て3時間乾燥し、得られた含浸固体を粉碎し 200°C に於て6時間加熱して鉄錆体を分解し、含浸物を焼成した。得られた粉末を、次に、室温に冷却し、 10 ml の水に溶解した $0.157 g$ の炭酸カリウムで含浸した。この混合物を空気中で1時間、 120°C で乾燥して、焼成複合体の、 Fe_2O_3 として計算した鉄含量に対するカリウム量が 4.2% であるカリウム促進複合体を得た。

このカリウム含有複合体を次にペレットにし、粉碎し、篩分けして $20 \sim 80$ メッシュ粒子とし、その 8.8 cc を 1.27 mm ($1/2 \text{ inch}$)ステンレス鋼製反応器中へ充填し、実施例2記載の方法を用いて処理した。結果は表2に示してあるがオレフィン生成が約 5% 未満であることがわかる。

実施例 5

実施例2の方法に従つて焼成複合体を生成し、これをペレットにし、粉碎し、篩分けして、触媒

がチタニア担体の 1 m^2 当たり Fe_2O_3 として計算して $8.3 \times 10^{-3} \text{ g}$ の鉄を含む本発明のもう一つの触媒を製造した。この複合体を、ヘリウム中 20% の水素の混合物で、450℃ に於て 2 時間還元した後、ガスを流しながら 25℃ に冷却した。室温になつたとき、水素流を止め、還元複合体を不動態化するため流れているヘリウム中へ酸素を 2% 濃度で導入した。この水素還元物の X 線回析図は TiO_2 (アナターゼとルチルの両方)、 FeTiO_3 (イルメナイト)、 Fe^0 (金属鉄) を示した。この同じ還元試料を、次に、350℃ に於て CO で 1 時間処理し、同ガス中で室温へ冷却した。この後で、試料をヘリウムでフラッシュした後、ヘリウム中 3% 酸素で不動態化し、再び X 線回析図を測定した。実施例 3 で用いた CO 処理はチタニアおよびイルメナイトの X 線粉末回析図に何らの影響も与えないで、金属鉄の X 線回析図を消失させることがわかつた。CO 処理後は炭化鉄 Fe_5C_2 のブロードな回析図が現われ、CO が金属鉄を炭化鉄の小粒子に転化させることを示した。

23

表 2

カリウム促進触媒

| | |
|----------------------------------|------|
| CO 転化率, % | 89.2 |
| 選択率, 重量% | |
| CH_4 | 18.9 |
| $\text{C}_2^=$ | 0.6 |
| C_2^0 | 18.2 |
| $\text{C}_3^=$ | 2.2 |
| C_3^0 | 17.8 |
| $\text{C}_4^=$ | 1.4 |
| C_4^0 | 11.1 |
| C_5^+ | 29.8 |
| $\text{C}_2^= \sim \text{C}_4^=$ | 4.2 |
| $\text{C}_2^0 \sim \text{C}_4^0$ | 47.1 |

条件: 290℃、2 MPa、500 v/v/時、
1 : 1 H_2 : CO、500℃ で 5 時間
(≠ 10 時間) H_2 前処理、および
350℃ で 5 時間 CO 前処理。
複合 C_5^+ は N_2 内部標準法で測定した。

25

表 1

| 触媒処理 | H_2 | $\text{H}_2 + \text{CO}$ |
|---|--------------|--------------------------|
| 温度, °C | 270 | 270 |
| CO 転化率, % | 26.8 | 59.5 |
| 選択率, 重量% | | |
| CH_4 | 21.0 | 13.8 |
| $\text{C}_2^=$ | 0.8 | 1.0 |
| C_2^0 | 16.2 | 13.5 |
| $\text{C}_3^=$ | 18.6 | 12.1 |
| C_3^0 | 11.8 | 5.4 |
| $\text{C}_4^=$ | 2.4 | 4.1 |
| C_4^0 | 6.2 | 5.3 |
| C_5^+ | 23.0 | 44.8 |
| $\text{C}_2^= \sim \text{C}_4^= / \text{C}_2^0 \sim \text{C}_4^0$ | 0.64 | 0.71 |

条件: 2 MPa、500 v/v/時、1 : 1 H_2 : CO、
500℃ で H_2 前処理、350℃ で CO 前
処理。

複合 C_5^+ は N_2 内部標準法で測定した。

24

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明の触媒の鉄担持量の関数として
CO 転化速度をプロットした図である。

図面の浄書(内容に変更なし)

昭和 年 59.11.29 日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和59年特許願第140433号
2. 発明の名称 チタニア上担持鉄触媒および炭化水素合成のためのその使用
3. 補正をする者
事件との関係 出願人

名称 エクソン リサーチ アンド エンジニアリング コムパニー
4. 代理人
住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代)211-8741
氏名 (5995) 弁理士 中 村 稔
5. 補正命令の日付 昭和59年10月30日
6. 補正の対象 明細書
全図面
7. 補正の内容 別紙のとおり
明細書及び図面の浄書(内容に変更なし)。

