

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-442

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和61年(1986)1月6日
B 01 J 21/04		6865-4G	
		7059-4G	
C 07 C 1/04		8217-4H	
C 10 G 3/00		6692-4H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 炭化水素合成用触媒

⑰ 特 願 昭59-121015

⑱ 出 願 昭59(1984)6月13日

⑲ 発 明 者	向 井 豊	戸田市新曾南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社中央研究所内
⑳ 発 明 者	山 根 守	戸田市新曾南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社中央研究所内
㉑ 発 明 者	尾 崎 博 巳	戸田市新曾南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社中央研究所内
㉒ 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
㉓ 代 理 人	弁理士 宮田 広豊	

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素合成用触媒

2. 特許請求の範囲

- (1) 一酸化炭素と水素より炭化水素を合成する反応に用いる金属担持触媒において、担体がアルコールアルミナゲルから調製されたものであることを特徴とする炭化水素合成用触媒。
- (2) 金属担持触媒がルテニウム担持触媒である特許請求の範囲第(1)項記載の炭化水素合成用触媒。
- (3) 担体は、アルコールアルミナゲルを、硫黄を含まない酸水溶液と混練したものを乾燥した後、350℃乃至800℃で焼成することにより調製されたものである特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の炭化水素合成用触媒。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、炭化水素の合成反応、すなわち、一

酸化炭素と水素により炭化水素を合成する反応に用いられる金属担持触媒に関し、更に詳しくは、該触媒において担体が特定物質から調製されたものに関する。

従来技術

従来、一酸化炭素と水素により炭化水素を合成する、いわゆるフィツシャー・トロプシユ合成法にはコバルト、ニッケルおよび鉄系の金属を担持した触媒が使用されてきた。

しかしながら、上述した公知の触媒を用いた反応では、生成物は主としてガソリン留分であつて、石油中間留分相当の生成物の量は極めて低い。

また、近年、上記金属担持触媒としてルテニウムを担持した触媒を用いて炭化水素を合成する方法が提案されている(特開昭55-27173号)。

しかして、上述したような公知の触媒においては担体としてケイ藻土並びにアルミナ担体を用いられているが、ケイ藻土は品質が一定でないうえ

に精製処理を必要とし、また、アルミナ担体ではその調製に際し、結晶性や比表面積の異なる種々の形態のものが生成するため、例えば多孔質で比表面積の大きい $\gamma$ -アルミナを高純度で得るには煩雑な操作が必要となる等の欠点がみられる。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明者は、上述したような公知の炭化水素合成用触媒にみられる問題点に鑑み、該触媒の担体について検討した結果、アルコールアルミナゲルを原料として用いることにより、簡易な操作で高純度の活性の高い担体が得られることの知見を得て、本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、アルコールアルミナゲルから調製されるものを担体として用いることにより、一酸化炭素と水素から石油中間留分相当の炭化水素油を高収率で合成するのに適した触媒を提供することを目的とする。

以下本発明を詳しく説明する。

ウムの塩（硫黄を含有しないもの）あるいはそれらの水酸化物又はゼオライトを添加したものを、上記酸水溶液と混合し、乾燥した後同様に焼成したのもも使用し得る。

本発明に係る触媒は、上述のようにしてアルコールアルミナゲルから調製した担体に、それに担持する金属の塩溶液を含浸させ、乾燥した後焼成することにより調製し得る。

例えば、中間留分相当の炭化水素油の合成に特に適するルテニウム担持触媒は、塩化ルテニウム溶液（ルテニウムの0.5～5重量%溶液）を上記担体に含浸し、乾燥した後400℃乃至600℃で焼成することにより得られる。

このようにして得られた触媒は、その粒度を好ましくは1mm以下程度に調整するか、あるいは粉末形態にして炭化水素の合成に用いる。

#### 発明の効果

本発明に係る上記炭化水素合成用触媒を用いて、

#### 発明の構成

本発明の構成上の特徴は、アルコールアルミナゲルから調製される担体に金属を担持させて成る炭化水素合成用触媒にある。

本発明に係る炭化水素合成用触媒の担体は下記手順により調製し得る。

アルコールアルミナゲル（アルミニウム・アルコキシドから得られるアルミナゲル）を、硫黄を実質上含まない無機酸もしくは有機酸の水溶液と混練し、得られた混練物を乾燥した後、350℃乃至800℃の温度に焼成する。ここで用いる上記酸水溶液に硫黄が含まれていると、得られる担体の活性が低下するので留意する必要がある。また本発明では、アルコールアルミナゲルを水と混練して乾燥するか、場合によってはアルミナゲルをそのまま乾燥して焼成したものも用い得る。

更に、本発明では上記担体の調製に当つて、アルコールアルミナゲルに、ジルコニウムやチタニ

一酸化炭素と水素との混合ガスから炭化水素を合成するに当つては、触媒を溶剤に分散させて懸濁床方式で使用することにより、石油中間留分相当の炭化水素油を高収率で合成し得るようになる。

因に、上記炭化水素の合成には、従来主として固定床もしくは気相流動床の方式が採用されてきたが、固定床方式では反応過程で生成するワックス状物質による触媒層の閉塞などが起るため運転のコントロールが困難となり、また、気相流動床方式では高温運転を採用せざるを得ないなどの反応条件上の制約があるためガソリン留分やガス状生成物が多くなつて、石油中間留分相当の炭化水素油を高収率で得ることは実際上不可能であつた。

なお、本発明の触媒を懸濁床方式で使用するに当つて用いる溶剤としては、反応条件（温度および圧力）下で液体状態を維持し得るものであれば単一化合物あるいは混合物形態の炭化水素油を適用することができる。

また、反応条件としては200℃以上の温度で反応は進行するが、300℃以上の高温になるに伴ってガス状生成物の生成が多くなるので、中間留分相当の生成物の合成には220～260℃程度の反応温度が好ましい。

反応は常圧でも進行するが、反応圧力が低いと反応性が悪く、かつガス状生成物が多くなるので中間留分相当の生成物の選択性を高める上で10～50kg/cm<sup>2</sup>の圧力条件が好ましく、更に好ましくは、30～50kg/cm<sup>2</sup>の圧力条件を採用する。

更に、一酸化炭素と水素との混合ガス中の水素濃度が高くなると、ガス状生成物およびガソリン留分の生成が多くなるので、H<sub>2</sub>/CO比を2～0.5になるように調整するのが好ましい。

以上述べたとおり、本発明は、一酸化炭素と水素から炭化水素を合成するのに用いる金属担持触媒において、担体にアルコールアルミナゲルから調製したものをを用いることにより、特に石油中間

上述のようにして得られた担体44gに、塩化ルテニウム1gを溶解した水溶液31mℓを加えて含浸させ、風乾後130℃の温度で4時間乾燥し、ついで空气中450℃の温度で2時間焼成した。この焼成物をボールミルで30分間粉碎し、平均粒径約15μの粉末触媒を得た。

炭化水素の合成：

次に、上記粉末触媒を用いてフィツシャー・トロプシュ合成法にしたがつて下記手順により炭化水素を合成した例を示す。

粉末触媒5gを内容積100mℓの攪拌機付オートクレーブにエチルシクロヘキサン30mℓとともに仕込み、240℃の温度、30kg/cm<sup>2</sup>の圧力下に、H<sub>2</sub>/COのモル比が2:1の混合ガスを10ℓ/hrの割合で供給して反応を行なつた。結果は第1表に示すとおりである。

#### 実施例2

実施例1における触媒担体の調製において、硝

留分相当の炭化水素油を高収率で合成するのに適した触媒を提供することを可能としたものであるから、上記炭化水素油の合成上有益である。

以下に実施例を示して本発明を更に具体的に説明する。

#### 実施例1

触媒担体の調製：

アルコールアルミナゲル（コンデイヤ社製、Pural SB)440gを、内容積2ℓのニーダに収容し、これに2.5wt%硝酸溶液220mℓを加えて混練を開始し、更に上記硝酸溶液180mℓを少量づつ添加しながら1時間混練を行なつた。

得られた混練物を押し成型機により外径0.9mmの棒状に押し出し成形した後130℃で10時間乾燥した。ついで、この乾燥物を空气中450℃の温度で2時間焼成した。この焼成物を長さ約3mmに破碎して担体とした。

触媒の調製：

酸濃度3.5wt%の硝酸溶液を用いる以外は実施例1に記載したと同様の手順で粉末触媒を調製し、得られた粉末触媒を用いて実施例1と同様にして反応を行なつた。結果は第1表に示すとおりである。

#### 実施例3

実施例1における触媒担体の調製において、硝酸溶液に代えて水を用いる以外は実施例1に記載したと同様の手順で粉末触媒を調製し、得られた粉末触媒を用いて実施例1と同様にして反応を行なつた。結果は第1表に示すとおりである。

#### 実施例4

触媒担体の調製：

アルコールアルミナゲル粉末を混練することなく、そのまま130℃の温度で10時間乾燥した後、空气中450℃の温度で2時間焼成して担体を調製した。

触媒の調製：

得られた担体 44gに、1gの塩化ルテニウムを溶解した水溶液 50mlを加えて含浸、乾固させた後、130℃の温度で4時間乾燥し、ついで、空气中450℃の温度で2時間焼成した。この焼成物をボールミルで30分間粉碎して平均粒径15μの粉末触媒を得た。

得られた粉末触媒を用いて実施例1と同様にして反応を行なった。結果は第1表に示すとおりである。

#### 実施例5

実施例1で得られた長さ3mmの破砕担体をボールミルで平均粒径約15μに粉碎した粉末を担体として用いて実施例4に記載したと同様な手順で粉末触媒を調製し、得られた粉末触媒を用いて実施例1と同様にして反応を行なった。

結果は第1表に示すとおりである。

次に、触媒担体として従来公知のアルミナを用いて調製したルテニウム触媒を使用して実施例1

10mlで洗浄、濾過する操作を5回繰返し行なった。

このようにして得られたケーキを110℃の温度で一夜乾燥したものを担体とした。

得られた担体を用いて実施例1と同様にして触媒を調製し、同様に反応を行なった。

#### 比較例3

触媒担体として市販のアルミナ(東洋CCI社製、T-374)を20~40メッシュに粉碎したもの44gを用いて実施例1と同様にして粉末触媒を調製し、同様に反応を行なった。

と同様にしてフィツシャー・トロプシユ合成を行なった結果を比較例1~3として第1表に併わせて示した。

#### 比較例1

触媒担体として市販のアルミナ(カイザー社製AS)並びに公知手法で調製したものを用いる以外は全て実施例1に記載した同様の手順で行なった。

#### 比較例2

触媒担体の調製:

アルミン酸ソーダ2.8kgをイオン交換水10ℓと共に30ℓ容の合成樹脂製容器に入れ、このアルミン酸ソーダ水溶液に50%のグルコン酸水溶液30mlを加え(バイヤライトの生成を抑制するため)、攪拌しながら8.4%の硫酸アルミニウム水溶液をpH9.5になるまで急速に加えて白色スラリー状の液を得た。

得られたスラリーを一夜静置後、濾過して沈澱物を採取し、この沈澱物を0.2%のアンモニア水

第 1 表

	担体原料	担体調製条件		担体 焼成温度 (℃)	触媒 焼成温度 (℃)	CO 転化率 (%)	炭化水素生成物の選択率 (%)					
		酸濃度 (%)	混練時間 (分)				CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> ~ C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> ~ C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub> ~ C <sub>25</sub>	C <sub>5</sub> ~ C <sub>25</sub>	C <sub>26</sub> ~
実施例 1	アルコール アルミナゲル	2.5	60	450	450	4.7	5	8	3.1	4.6	7.7	1.0
実施例 2	同上	3.5	60	450	450	4.5	5	8	4.5	3.9	8.4	3
実施例 3	同上	0	60	450	450	4.5	5	1.1	2.9	4.8	7.7	7
実施例 4	同上	—	—	450	450	5.2	3	4	4.4	4.3	8.7	6
実施例 5	同上	2.5	60	450	450	5.3	3	5	3.5	5.1	8.6	6
比較例 1	カイザー社製 AS	—	—	—	450	2.0	1.1	1.3	3.1	4.1	7.2	4
比較例 2	試作アルミナ	—	—	450	450	trace	—	—	—	—	—	—
比較例 3	東洋CCI社 製 T-374	—	—	—	450	2.6	9	1.3	3.1	4.2	7.4	4

(注) 比較例 1 および 3 で用いた市販の担体の調製法は不明である。