

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-66790

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和61年(1986)4月5日
C 10 G 3/00		6692-4H	
B 01 J 23/46		7059-4G	
		7059-4G	
		7059-4G	
		7059-4G	
C 07 C 1/04	1 0 2	8217-4H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 ルテニウム担持触媒を使用する液状炭化水素の合成

⑮ 特 願 昭59-188990

⑯ 出 願 昭59(1984)9月11日

⑰ 発 明 者	ロスタム・ジェイ・マ ドン	アメリカ合衆国ニュージャージー州フレミントン、ヘンド リック・ロード 9
⑱ 出 願 人	エクソン・リサーチ・ アンド・エンジニアリ ング・カンパニー	アメリカ合衆国ニュージャージー州フロラム・パーク、パ ーク・アベニュー 180
⑲ 代 理 人	弁理士 倉内 基弘	外1名

明 細 書

1 発明の名称 ルテニウム担持触媒を使用する液  
状炭化水素の合成

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 温度が約 1 0 0 ~ 4 0 0 °C の範囲内であり、圧力が約 0.2 ~ 1.0 MPaA の範囲内であり、ガス毎時空間速度 (GHSV) が約 1 0 0 ~ 5 0 0 0 0 v/v/hr の範囲内でありそして CO の少なくとも約 2 0 % 転化が生ぜしめられるようなフィッシャー・トロプツシユ条件下において、先ず、H<sub>2</sub> と CO との混合物を、TiO<sub>2</sub>、ZrTiO<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>-炭素、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>、チタン酸アルカリ土類、チタン酸アルカリ、チタン酸希土類、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-炭素、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-炭素、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-炭素、アルカリ土類-第 V B 族金属酸化物、アルカリ-第 V B 族金属酸化物、希土類-第 V B 族金属酸化

物、第 IV B 族金属-第 V B 族金属酸化物及びこれらの混合物よりなる群から選定される担体にルテニウムを担持させてなる還元ルテニウム担持触媒と少なくとも 1 0 時間接触させ、そして

(b) 前記接触を工程 (a) における如くして約 0.1 ~ 4 の H<sub>2</sub>/CO モル比で続け、しかる後、C<sub>5</sub>~C<sub>20</sub> パラフィン及びオレフィンを少なくとも約 1.5 のパラフィン対オレフィン重量比で含有する C<sub>5</sub>~C<sub>40</sub> パラフィンからなる炭化水素混合物を回収すること、ことを特徴とするパラフィン系炭化水素の選択的製造法。

(2) GHSV/圧力の比率が約 2 4, 0 0 0 v/v/hr /MPaA よりも低く維持されることを更に特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(3) 触媒中のルテニウム濃度が 0.01 ~ 1.5 重量% の範囲内にあることを更に特徴とする特許請求の範囲第 1 又は 2 項記載の方法。

(4) 触媒がルテニウムを TiO<sub>2</sub> 担体に担持させてなるものであることを更に特徴とする特許請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれかに記載の方法。

(5) プロセスの終了時におけるCO転化率が少なくとも50%であることを更に特徴とする特許請求の範囲第1~4項のいずれかに記載の方法。

(6) C<sub>5</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素生成物が生成された全炭化水素の約60重量%を占めることを更に特徴とする特許請求の範囲第1~5項のいずれかに記載の方法。

(7) C<sub>5</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素生成物がC<sub>5</sub>~C<sub>20</sub>パラフィン及びオレフィンを18以上のパラフィン対オレフィン重量比で含むことを更に特徴とする特許請求の範囲第1~6項のいずれかに記載の方法。

(8) フィッシャー・トロプツシュ条件が150~300℃の範囲内の温度、0.2~5.0 MPaAの範囲内の圧力、100~5000の範囲内のGHSV及び1~3のH<sub>2</sub>/COモル比を包含することを更に特徴とする特許請求の範囲第1~7項のいずれかに記載の方法。

(9) 全炭化水素生成物が約15重量%以下のメタンを含むことを更に特徴とする特許請求の範囲第1~8項のいずれかに記載の方法。

~C<sub>20</sub>炭化水素及びC<sub>21</sub>~C<sub>40</sub>留分(これらは、軽質オレフィン供給原料を得るためにスチームクラッキングされることができ)である。

SASOLが開発した工業的なF-Tプロセスは、現在、南アフリカにおいて石炭ガス化プロセスと組み合わせて操業されている。ガソリン及びジーゼルモーター燃料は、H<sub>2</sub>/CO混合物を150~300℃及び20~25気圧において鉄基剤触媒と接触させることによつて製造される。

F-T技術分野では、C<sub>5</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素留分が高収率、純度及び転化率でそして特にごく少量のメタンを生成するプロセス条件下で即ち低いメタン生成の条件下で選択的に得られる新規で且つ改良された触媒及び(又は)プロセスが絶えず探究されている。

ルテニウム触媒は、F-T合成における活性化触媒であることが知られている。Ru触媒が低温及び高圧においてH<sub>2</sub>/CO混合物から100℃以上の融点を有するMW約1000以上の高分子量ワックス即ちポリメチレンを生成することができるこ

### 3 発明の詳細な説明

#### 発明の分野

本発明は、炭化水素生成物への少なくとも約20%のCO転化率を生ぜしめるプロセス条件下にH<sub>2</sub>/COの混合物をルテニウム担持触媒と接触させることからなる高パラフィン含量を有するC<sub>5</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素の製造法に関する。

#### 発明の背景

高められた温度及び圧力の条件下にH<sub>2</sub>/CO混合物を不均質触媒(通常、鉄を基剤としたもの)と接触させることによつて種々の炭化水素及び酸素化生成物を製造するためのフィッシャー・トロプツシュ(F-T)合成反応は周知である。得ることのできるガス状、液状及び固体状炭化水素の範囲には、メタン、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>パラフィン、ガソリンモーター燃料、ジーゼルモーター燃料並びにリホーム留分、重質炭化水素ワックス及びオレフィンが包含される。現在の世界的なエネルギー危機に照らして特に重要な炭化水素留分は、ジーゼルモーター燃料及びモーターガソリン留分即ちC<sub>5</sub>

とは、ピッチラー(Pichler)氏等によつて見い出されている(Brennstoff-Chem. 19, 226 (1938)及びBrennstoff-Chem. 21, 247, 273, 285 (1940)を参照されたい)。

I & E C Product Res. & Devel. 4, 265 (1965)におけるエフ・エス・カーン(F. S. Karm)氏外の報文には、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>+範囲の炭化水素を製造する際におけるルテニウム担持アルミナ触媒の反応性について記載されている。21.4気圧の圧力、300/hrの空間速度、220~240℃の温度及び1~4のH<sub>2</sub>/COモル比で行なつた実験が46~82%のCO転化率をもたらしたことが例示されている。

英国特許願第2024,246A号には、C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>範囲内の炭化水素を得るための炭化水素合成法が記載されている。この方法では、H<sub>2</sub>/COの混合物は、ルテニウム担持触媒好ましくはアルミナに担持されたものと高められた温度で接触されている。プロセスの臨界性に関して、流出CO分圧は約500~525°Kのプロセス温度では0.8

気圧より下にすべきでなく、また525～550°Kの温度範囲では30気圧よりも下にすべきでない」と記載されている。

更に、J. of Catalysis 57、第183～186頁(1979)の報文には、ルテニウム担持アルミナ触媒を使用するフィッシャー・トロブツシュ法での選択的なC<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素製造について記載されている。

#### 発明の概要

ここに本発明において、パラフィン、(a)少なくとも約20%のCO転化を生ぜしめるようなフィッシャー・トロブツシュ(F-T)条件下に、先ず、H<sub>2</sub>とCOとの混合物を還元ルテニウム担持触媒と少なくとも10時間接触させ、そして(b)前記接触を工程(a)における如くして約0.1～4のH<sub>2</sub>/COモル比で続け、しかる後に、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>パラフィン及びオレフィンを少なくとも約1.5のパラフィン対オレフィン重量比で含有するC<sub>5</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素からなる炭化水素混合物を回収することを含む方法によつて選択的に製造されることが分か

び約0.2～10MPaAの圧力の下に実施される。これらの範囲内で、各変数は、GHSV/圧力比を約24,000v/v/hr/MPaAよりも下に調節できそして少なくとも約20%のCO転化を生ぜしめて全生成炭化水素の60～90重量%のC<sub>5</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素を得ることができるよう選定される。かかるC<sub>5</sub>～C<sub>40</sub>留分の少なくとも50重量%一般には約60重量%以上がパラフィンである。また、メタンを全炭化水素の約15重量%までそして好ましくは10重量%まで生成させることもできる。更に、かなりの量のC<sub>21</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素も生成されるが、これは、ガソリン及びジーゼルモーター燃料を生成するリホーミング操作に、また軽質オレフィンを生成するスチームクラッキングに適用可能である。

従つて、本法によつて、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>パラフィン及びオレフィンを少なくとも約1.5のパラフィン/オレフィン重量比で含有するC<sub>5</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素が製造される。

#### 本発明及び好ましい具体例の記述

た。

また、F-Tプロセスの条件を特定範囲の温度、圧力、H<sub>2</sub>/COモル比及びガス毎時空間速度に設定することによつて、少なくとも約20%のCO転化を達成して所望のC<sub>5</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素をもたらすことができる。この方法では、通常50%以上のCO転化を達成することができ、このことはC<sub>5</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素の高い収率及び選択率に帰着する。

本発明の方法で使用可能なルテニウム担持触媒としては、チタニア、バナジナ、ニオブナ、タンタラ、これらの混合物及び他の共担体との種々の組み合わせを含有するものが挙げられる。触媒は、ルテニウムを0.01～15重量%好ましくは0.1～5重量%含有する。本法における好ましい触媒は、Ru/TiO<sub>2</sub>、Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ru/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びRu-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>特にRu/TiO<sub>2</sub>及びRu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>である。

本法は、特定範囲のフィッシャー・トロブツシュプロセス条件下に即ち100～400°Cの範囲内の温度、0.1～4のH<sub>2</sub>/COモル比、100～50,000v/v/hrのガス毎時空間速度(GHSV)及

本発明は、F-T条件下にH<sub>2</sub>及びCOと少なくとも10時間接触される特に活性な還元ルテニウム担持触媒を使用すると、F-Tプロセスにおいて低いメタン生成を含む特定範囲の条件下において、典型的にはC<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>炭化水素を含有し高いパラフィン含量を有するC<sub>5</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素を選択的に製造することができるという発見に基いている。また、圧力、温度、H<sub>2</sub>/CO比及びガス毎時空間速度を特定の範囲内で組み合わせて使用して少なくとも約20%のCO転化を達成することによつて、C<sub>5</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素を高収率で選択的に得ることができることが分かった。

更に、ここに記載のルテニウム担持触媒は、従来の文献に記載されるRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒よりもF-Tプロセスにおいて活性であることが分かった。と云うのは、一般に、それらは比較のできる程に低い圧力において同様のCO転化%をもたらすことができるからである。

用語「CO転化%」とは、未反応出発材料の再循環を含めた全転化率とは対照をなして、触媒と

接触する供給流れ中の全COの通流当りのCO転化率を意味する。表現「通流当りのCO転化率」は、連続法のみならずバッチ法にも同等に当てはまる。本法では、所望のC<sub>3</sub>~C<sub>4</sub>炭化水素を高い収率で製造するのに、好ましくは少なくとも50%のCO転化が達成される。

本法のプロセス変数は、約0.1~4好ましくは約1~3のH<sub>2</sub>/COモル比を包含する。これよりも高いモル比は望ましくない程に多量のメタン及び軽質生成物を生成する傾向があり、またこれよりも低いモル比は他の点では同様の条件下においてCO転化率を低下する傾向がある。

本法におけるH<sub>2</sub>/CO供給流れの圧力は、一般には約0.2~10MPaA(絶対)の範囲内で好ましくは約0.2~5.0MPaAで行なうことができる。それよりも高い圧力は、プロセスにおいて他の点をすべて一定にしても、ワックス範囲の重質生成物を生成する傾向があり、また低い圧力は、軽質生成物を生成する傾向がある。しかしながら、圧力を高めるとガス毎時空間速度が増大され、このこ

本法において有用な触媒は、ルテニウム担持触媒好ましくはルテニウムSMSI触媒即ち「強い-金属-担体-相互作用」を示すものである。用語「SMSI触媒」とは、米国特許第4,149,998号に記載されるように、室温において予想外の抑制された水素及び一酸化炭素化学吸着特性を示すようなルテニウム触媒を意味する。本法において使用可能な触媒は、好ましくはSMSI型のものであり、そしてTiO<sub>2</sub>、ZrTiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>-炭素、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>、チタン酸アルカリ土類、チタン酸アルカリ、チタン酸希土類、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-炭素、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-炭素、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-炭素、アルカリ土類-第VB族金属酸化物、アルカリ-第VB族金属酸化物、希土類-第VB族金属酸化物、第IVB-第VB族金属酸化物及びこれらの混合物よりなる群から選定される担体より構成される。本法における好ましい触媒は、Ru/TiO<sub>2</sub>、Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ru/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びRu/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>特にRu/

とは、高いCO転化率及び所要の生成物分布を維持しながら1時間当りの生成物処理量を増加せしめる。

本法における温度は、約100~400℃好ましくは150~300℃の範囲内で行われる。これよりも高い温度は多くのメタン及び軽質生成物を生成する傾向があり、これに対して低い温度はこの傾向が逆になる。

ガス毎時空間速度(本明細書ではGHSVとも称されている)は、約100~50,000v/v/hr好ましくは約100~5,000v/v/hrの範囲内である。約100~2,000v/v/hrの範囲が実験室での本法の実施に好適であることが分かった。

GHSV/圧力の比率は、一般には24,000v/v/hr/MPaAよりも下にそして好ましくは12,000v/v/hr/MPaAまでに維持される。24,000v/v/hr/MPaAよりも高い比率は、特に20%よりも低いCO転化率と組み合わせたときに40重量%よりも高いC<sub>3</sub>~C<sub>4</sub>オレフィン含量をもたらし傾向がある。

TiO<sub>2</sub>及びRu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>である。表現「TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」、「TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>」等は、混合物とは異なる特性を示すことができる新規化合物を形成する2つ以上の成分の固溶体を含めて2種以上の化合物の物理的及び化学的混合物を包含する。表現「チタン酸アルカリ、チタン酸アルカリ土類及びチタン酸希土類」は、TiO<sub>2</sub>及び酸化アルカリ金属、酸化アルカリ土類又は酸化希土類からそれぞれ形成される混合物又は新規な化合物を意味する。好ましくは、触媒は、高温において空気中でか焼されない。というのは、ある場合において、か焼は、意外にも、本法において数時間使用状態にされた触媒の接触活性及びCO転化率を低下させる傾向があることが観察されたからである。

先に記載したように、ルテニウム担持触媒の合成法並びに予備処理/還元操作、温度等及び触媒活性は、米国特許第4,149,998号、同第3,992,235号、同第4,042,614号及び同第4,171,320号に開示され説明されている。好ましくは、本法における触媒は、使用前の最終工

程として、少なくとも約200℃好ましくは約400℃以上の温度において水素含有雰囲気からされ、これによつて室温で抑制された水素化学吸着を示す触媒がもたらされる。

触媒中のルテニウム金属の濃度は総重量の約0.01~15重量%好ましくは約0.1~5.0重量%であり、特に好ましいのは約0.5~5重量%である。

本法の生成物は実質的な量のC<sub>5</sub>~C<sub>4</sub>、鎖長炭化水素を含み、そしてこれらの炭化水素は直鎖又は分枝鎖のパラフィン及びオレフィン又はこれらの混合物並びにα若しくは内部オレフィン又はこれらの混合物そして好ましくは直鎖のものである。一般には、C<sub>5</sub>~C<sub>4</sub>、炭化水素留分は全炭化水素生成物中で得られる最も多い炭素数留分であり、そしてこれはCO<sub>2</sub>を含めない基準で測定して生成される全炭化水素の少なくとも約60でそして90重量%までである。

C<sub>5</sub>~C<sub>4</sub>、留分の中では、パラフィン/オレフィン重量比は、少なくとも1.5そして好ましくは

の操作条件について正確に規定することはできない。と云うのは、用いる装置の形式及び規模、用いる触媒の種類、並びにある場合にプロセスに課される拘束(これは他の場合には同じように存在させなくてもよいかもしれない)に変動があるからである。しかしながら、上に与えたプロセス変数の狭い範囲内で且つ20%以上のCO転化を要件とする限定内で、C<sub>5</sub>~C<sub>4</sub>、炭化水素の選択的合成並びに低いメタン生成を得ることができる。更に、過度の実験をしなくても本明細書の記載の通読から本法においてC<sub>5</sub>~C<sub>4</sub>、炭化水素の実質的収率を得る方法は当業者には明白であろう。

上に記載したプロセス変数範囲内には、幾つかの指針が存在する。即ち、一般には、先ず、操作するのに望ましいH<sub>2</sub>/COモル比を0.1~4の比率内で選定し、次いで用いる特定の装置によつて容易に調節することができる適当な温度、圧力及び好都合な空間速度値を選定する。もし得られる実験のCO転化%が20%よりも低いならば、第一工程として空間速度を低くしそして第二工程と

1.8以上である。本明細書における用語「C<sub>5</sub>~C<sub>2</sub>、パラフィン及びオレフィン」は、C<sub>5</sub>~C<sub>2</sub>、炭素数範囲内のパラフィン及びオレフィンを意味し、そしてその範囲内の各々の炭素数が必ず存在することを要件としない。パラフィン及びオレフィンの種類については先に記載されている。再び、上記の重量%は、CO<sub>2</sub>を含めない重量基準で測定される。

上記のことに加えて、本法で生成されるメタンの量は、一般には生成される全炭化水素の約15重量%よりも少なく、そして好ましくは生成される全炭化水素の10重量%よりも少ない。

本法は、一般には、所望のC<sub>5</sub>~C<sub>4</sub>、炭化水素を生成し且つ高いメタン生成を回避するようにここに記載した条件下でH<sub>2</sub>とCOとの混合物をルテニウム担持触媒と接触させて少なくとも約20%のCO転化を生ぜしめることによつて行われる。プロセス変数、即ち、C<sub>5</sub>~C<sub>4</sub>、炭化水素を高い選択性で製造するのに必要とされる圧力、温度、H<sub>2</sub>/COモル比、GHSVの組み合わせは、広範囲

して圧力及び(又は)温度を高めてCO転化%を向上させることができる。

もし本法が選定した変数の下に多過ぎるメタン又は低分子量炭化水素を生成しているならば、圧力の増大及び(又は)温度の低下は、炭化水素の分子量をC<sub>5</sub>~C<sub>4</sub>、範囲に増大させる動きをする。加えて、メタン生成量は、H<sub>2</sub>/CO比を小さくすることによつて更に減少させることができる。

これとは逆に、もし本法が多量の重質炭化水素又は重質ワックスを生成しているならば、圧力のみ低下及び(又は)温度の上昇は、プロセス変数を制御して少なくとも約20%以上のCO転化を達成することによつて分子量分布を所望のC<sub>5</sub>~C<sub>4</sub>、炭化水素範囲に下げる動きをする。

一般的に言つて、本法においては、高い空間速度が望ましい。と云うのは、これは、供給物処理量/時間を最大限に増大することによつて触媒性能を最適にするからである。しかしながら、一般には、他の変数を一定に保ちながら空間速度を高めることは、C<sub>5</sub>~C<sub>4</sub>、炭化水素留分のオレフィ

ン含量特に該留分の低い炭素数の含量を増大する傾向がある。

生成物炭化水素は、例えば、先ず重質炭化水素、次いで液状凝縮物、次いでガス状炭化水素を凝縮させることを包含する慣用法によつて生成物流れから収集することができる。各留分は、既知の標準に対してクロマトグラフによつて定量的及び定性的に分析することができる。液状凝縮物は、ガソリンベース原料又はジーゼルモーター燃料ベース原料として直接使用するためのC<sub>5</sub>~C<sub>20</sub>炭化水素リッチ留分を生成するために蒸留によつて更に精製することができる。

本法を実施するための装置は、斯界において慣用されているものであり、そして順流、逆流、固定床、移動床、スラリー触媒用の各式の形状のものを包含する。

こゝに記載したプロセス及びこゝに特定的には包含されないプロセスに対する明白な変更修正及び明白な改良も本発明の範囲内に入ると見なされることを理解されたい。

ット化し、そして最後に粉碎しふるい分けをして60~120メッシュ寸法範囲の粒子を得た。ふるい分けしたTiO<sub>2</sub>にルテニウム塩例えばRuCl<sub>3</sub>又はRu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を付着させることによつてそれにルテニウムを含浸させた。TiO<sub>2</sub>粒子に対する含浸は、それらを溶解Ru塩を含有する過剰のアセトン中において攪拌することによつて行われた。室温でのアセトンの蒸発によつてRu塩をTiO<sub>2</sub>固体上に付着させ、そしてこれを室温において乾燥させた。含浸済み固体を流動するH<sub>2</sub>雰囲気下に400~450℃で2~4時間還元させ、次いで各実験での使用に備えた。

表 A

各例で用いたRu/TiO<sub>2</sub>触媒

触媒	Ru wt % <sup>(a)</sup>	使用した塩	容積 cm <sup>3</sup> <sup>(b)</sup>	重量, g <sup>(c)</sup>
A	0.76	RuCl <sub>3</sub>	50	43.7
B	0.93	RuCl <sub>3</sub>	30	29.9
C	1.10	Ru(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	30	24.1

(a) 触媒中におけるルテニウム(金属として)のwt %

(b) 反応器に用いた触媒の容積

(c) 用いた触媒の重量

## プロセス及び装置の一般的な記述

用いた反応器は、アローナイズド銅ファーファーンネス (Alonized copper furnace) によつて加熱される内径0.77cm及び長さ122cmのステンレス鋼製たて形順流式反応器であつた。

流量制御弁の助けを借りてCOとH<sub>2</sub>との混合物を混合し、そして「ユーロサーム」(Eurotherm、登録商標)ソリッドステートコントローラーによつて制御される如き所望温度に加熱された反応器に供給した。銅ファーファーンネスにありそして触媒床に埋設された熱電対によつて温度を監視した。圧力を背圧調節器によつて調節し、そしてガス状反応体混合物の流量をソーブバブルフローメーター (soap bubble flowmeter) によつて測定した。

各実験において、約20~50cm<sup>3</sup>の触媒を収容する固定床の形態で触媒を用いた。各触媒は、デガッサ・カンパニーから純粉末の形態で得たTiO<sub>2</sub>から調製された。これは、約50m<sup>2</sup>/gの表面積を有していた。粉末をプレスにおいて手動でベレ

供給流れの水素を「デオキ」(Deoxo)装置に通して微量の酸素を除去し、次いで4Åモレキュラシーブトラップに通して水蒸気を除去した。また、一酸化炭素(「Matheson」、超高純度)も、供給流れの水素と混合させる前に4Åモレキュラシーブトラップに通した。

反応器から流出する生成物流れは、軽質ガス、液状凝縮物及びワックス並びに重質炭化水素を含有していた。軽質ガスを飽和器に集め、そして「Carle Model AGC 311」ガスクロマトグラフによつて分析した。ワックス及び重質炭化水素を約90℃に保たれた容器に集め、そして軽質凝縮物を冷却水浴中のトラップ容器に集めた。凝縮生成物を「パーキンエルマー900」又は「シグマ2」ガスクロマトグラフ(一般には3mの支持体付き20%SP2100カラム又は2%SP2100カラムのどちらかを使用)でクロマトグラフ分析した。

各実験において、反応器流出ガス流れの分析は、実験を少なくとも10時間進行させた後に実施さ

れた。各実験の終りにおいてのみ、2つのトラップ容器から凝縮生成物を排出させた。実験をある条件で完了させた後でそして他の実験を開始する前に、触媒上に水を通常かゝる完了実験の条件で又は大気圧で一夜通した。かくして、同じ触媒試料を多数の実験に対して用いることができた。

## 例 1

先に記載した一般的操作及び装置を使用して、4つの実験を行なつて反応変数としての温度及び圧力がCO転化率及び生成物分布に及ぼす影響を調べた。3つの実験(実験1~3)は触媒A及び2±0.1のH<sub>2</sub>/CO容量比を用いて行われ、そして1つの実験(実験4)は触媒及び1.39のH<sub>2</sub>/COモル比を用いて行われた。反応条件及び得られた結果を脚注と一緒に以下の表Iに示す。

プロセス変数及び生成物分布	実験番号			
	1	2	3	4
圧力、(気圧) (a)	4.5	4.6	3.0	7.4
温度、°C	209	196	206	246
GHSV、(v/v/hr.)	215	210	198	172
実験時間、(hr) (b)	39(17)	16.5	14.5	40(24)
H <sub>2</sub> 転化率、%	94	86	84	90
CO転化率、%	99	86	84	71
生成物、wt. % (c)				
CH <sub>4</sub>	7.03	1.74	4.80	10.74
CH <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	6.97	5.44	9.15	19.40
C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> (d)	73.11	69.47	76.49	56.98
C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub>	10.20	17.69	8.28	9.53
C <sub>41</sub> + (e)	1.53	4.48	0.15	0.12
酸素化物 (f)	1.16	1.18	1.13	3.23

(a) 各実施例を通して圧力値は絶対気圧である。

(b) 各実験についての実験時間は、特定の条件下における実験の合計長さを示す。全部でないが

大部分の場合に、これは、表示の生成物を収集するための追加時間も示す。もし後者が異なる場合には、これは実験時間の次にあるカッコ内に与えられている。

(c) 生成物の重量%データは、生成した全炭化水素及び酸素化物の重量%(CO<sub>2</sub>を含めない基準で)として与えられている。

(d) 包含されるC<sub>5</sub>~C<sub>7</sub>重量%値は、液体収集間における少量の損失によつて僅かに低くなる可能性がある。

(e) 重質C<sub>41</sub>+生成物の分析にはクロマトグラフ分析上の問題が存在することが分かった。かくして、与えられるC<sub>41</sub>+データはその値の約10~40%の範囲で低くなる可能性がある。

(f) 水層で得られる酸素化物は一般にはC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルコールであり、そしてメタノール及びエタノールが主要生成物である。

上記のデータで分かるように、各実験における生成物分布の実質的部分は、C<sub>5</sub>~C<sub>20</sub>及びC<sub>21</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素留分よりなつていた。実験1における高い温度は、実験2の低い温度に比較して99%のCO転化率をもたらした。しかしながら、実験2は、低いメタン生成及び僅かに重質の炭化水素生成を示した。

実験1と対比して、実験3における圧力の低下は、低いCO転化率及び低いメタン生成をもたらした。このことは、低い温度及び圧力が低いCO転化率及びメタン生成をもたらしこれに対して低い温度が僅かに重質の炭化水素の生成をもたらす傾向があるという本法における一般的な規則を示す。

## 例 2

例1に記載したと同じ一般的操作及び装置を使用して、温度及び圧力がCO転化率及び生成物分布に及ぼす影響を更に例示するために触媒A及び約2のH<sub>2</sub>/CO比を用いて次の実験を行なつた。各実験の結果及び条件を表IIに示す。これには例1の

表 I についての脚注が当てはまる。

温度を 218℃ に上昇させることの他に、実験 7 において GHSV を 494 v/v/hr に増大させしかし実験 6 におけるように圧力を 5 気圧に保つと、89% の CO 転化率が得られた。

表 I

プロセス変数及び生成物分布	実験番号		
	5	6	7
圧力、(気圧)	3.0	5.0	5.0
温度、℃	224	203	218
GHSV、(v/v/hr.)	301	298	494
実験時間(hr)	17.5	17.0	18.5
H <sub>2</sub> 転化率、%	84	87	89
CO 転化率、%	84	85	89
生成物、wt.%			
CH <sub>4</sub>	6.14	2.51	5.38
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	11.59	5.42	7.91
C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	74.45	65.62	72.69
C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub>	6.24	20.02	11.29
C <sub>41</sub> <sup>+</sup>	0.13	5.48	1.49
酸素化物	1.45	0.95	1.24

## 例 3

例 1 に記載した一般的操作及び装置を使用して、プロセスの再現性を例示し且つ異なる圧力及び温度の影響を調べるために触媒 B 及び約 2 の H<sub>2</sub>/CO 容置比を用いて次の実験を行なった。実験の結果及び条件を以下の表 II に示す。これには、例 1 の脚注が当てはまる。

データから分かるように、実験 5 において実験 3 (例 1) と同等の CO 転化率を低い空間速度でしかし同じ圧力で得るためには、温度は、206℃ から 224℃ に上昇されなければならなかつた。

表 II

プロセス変数及び生成物分布	実験番号 (a)				
	8	9	10	11	12
圧力、(気圧)	2.5	5.35	2.78	6.2	2.78
温度、℃	225	203	224	193	225
GHSV、(v/v/hr.)	299	298	304	298	322
実験時間(hr)	18.5(6.5)	14.5	19(7)	14	40(7.5)
H <sub>2</sub> 転化率、%	86	83	86	81	85
CO 転化率、%	85	82	84	81	82
生成物、wt.%					
CH <sub>4</sub>	9.21	4.26	8.79	3.10	10.21
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	19.48	11.54	18.13	9.20	18.87
C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	61.37	68.66	63.98	70.30	61.79
C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub>	7.46	11.15	6.76	11.86	6.77
C <sub>41</sub> <sup>+</sup>	0	1.58	0	2.20	0
酸素化物	2.48	2.81	2.34	3.34	2.36

(a) これらの実験では触媒 B が用いられた (0.93 wt%、Ru/TiO<sub>2</sub>)



表から分かるように、実験9及び11で用いた高い圧力は、僅かに高いC<sub>5</sub>~C<sub>20</sub>留分をもたらした。プロセスの再現性は、実験8、10及び12でのCO転化率及びH<sub>2</sub>転化率並びに生成物生成によつて示されるように良好であつた。

## 例 4

例1に記載した一般的操作及び装置を使用して、異なる空間速度がプロセスに及ぼす影響を調べるために次の実験を行なつた。結果を以下の表IVに示す。これには例1の脚注が当てはまる。

プロセス変数及び生成物分布	実験番号(a)			
	13	14	15 <sup>(b)</sup>	16 <sup>(b)</sup>
圧力、(気圧)	4.2	4.3	5	5.1
温度、℃	213	213	205	204
GHSV、(v/v/hr.)	301	1240	305	1506
実験時間(hr)	40(28)	36(24)	19.5	24
H <sub>2</sub> 転化率、%	87	26	94	23
CO 転化率、%	85	30	99	20
生成物、wt. %				
CH <sub>4</sub>	6.38	6.88	5.39	5.21
C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	13.09	17.84	10.30	20.70
C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub>	66.89	64.08	75.18	65.97
C <sub>21</sub> - C <sub>40</sub>	10.02	8.35	6.75	5.62
C <sub>41</sub> +	0.49	0.18	0.33	0.15
酸素化物	3.13	2.67	2.05	2.35

(a) 触媒Bが使用された(0.93wt% Ru/TiO<sub>2</sub>)

(b) 触媒Cと同様にされた0.92wt% Ru/TiO<sub>2</sub>を含有する触媒が使用された。

データから分かるように、実験14及び16におけるように空間速度の増大は、CO転化率に対して有意の低下をもたらした。

また、例4からの生成物流れをα-オレフィン及び内部オレフィンの存在についても分析した。データを以下の表V及びV(a)に示す。これらにも、例1の脚注が当てはまる。ここに記載したオレフィンの重量率は、クロマトグラフ分析データから算定され、従つて外挿での不確定要素によつて約15~20%の誤差がある可能性がある。

表 V

プロセス変数及び生成物分布	13	実験番号		
		14	15	16
GHSV, (v/v/hr)	301	1240	305	1506
C <sub>2</sub> 留分中の C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> wt%				
(a)	5	40	1	45
C <sub>3</sub> 留分中の C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> wt%				
(a)	67	84	21	80
C <sub>4</sub> 留分中の 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> / 2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> wt%				
(a)	37/27	66/16	6/32	54/24
C <sub>7</sub> ~ C <sub>12</sub> 留分中の全オレフィン				
(a)	25	39	-	-
C <sub>8</sub> ~ C <sub>20</sub> 留分中の全オレフィン				
(a)	21	31	11	36

表 V (a)

オレフィンの内訳 % (a)	実験番号			
	13		14	
	$\alpha$	内部	$\alpha$	内部
C <sub>7</sub>	8	27	52	10
C <sub>8</sub>	5	25	43	10
C <sub>9</sub>	4	22	35	11
C <sub>10</sub>	3.5	17	25	9
C <sub>11</sub>	3.7	12	18	8
C <sub>12</sub>	3.7	9	13	7

(a) 生成物の残部は主として n-パラフィン

データから分かるように、Ru/TiO<sub>2</sub> から製造された生成物は、主として n-パラフィン及びいくらかのオレフィンからなる。空間速度を増大させると  $\alpha$ -オレフィン含量が増加する傾向があり、そして炭素数の増加に応じてオレフィン百分率が急速に低下する傾向がある。

## 例 5

例 1 に記載した装置及び一般的操作を使用して、触媒を高い空間速度において 80% の CO 転化で使用できるかどうかを調べるために次の実験を行

なつた。結果を表 VI に示す。これにも、例 1 の脚注が当てはまる。

表 VI

プロセス変数及び生成物分布	実験番号(a)			
	17	18	19	20 (b)
圧力、(気圧)	120	198	210	230
温度、℃	209	207	207	211
GHSV, (v/v/hr.)	780	1280	1240	2020
実験時間 (hr)	13.5	29	18	-
H <sub>2</sub> 転化率、%	84	94	85	53
CO 転化率、%	79	87	79	53
生成物、wt. %				
CH <sub>4</sub>	4.51	5.19	5.09	5.5
C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	10.17	6.41	8.49	8.8
C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub>	57.79	51.63	54.07	61.6
C <sub>21</sub> - C <sub>40</sub>	17.26	26.24	23.42	17.3
C <sub>41</sub> +	8.70	9.44	7.75	4.7
酸化物	1.57	1.09	1.18	2.1

(a) 触媒 C (11 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>)

(b) C<sub>8</sub> ~ C<sub>20</sub> オレフィン含量は 26 重量% で、残部はパラフィンである。1.05 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> を含有する異なるバッチの触媒 C が使用された。

データから分かるように、高いCO転化率を維持するためには高い空間速度を高い圧力と組み合わせるべきである。

## 例 6

例1に記載した一般的操作及び装置を使用して、Ru/TiO<sub>2</sub>触媒と比較してRu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ru-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びRu/SiO<sub>2</sub>触媒がプロセスに及ぼす影響を調べるために次の実験を行なった。結果を表Ⅵに示す。これにも、例1の脚注が当てはまる。

表 Ⅵ  
生成物選択性に及ぼす担体の影響

プロセス変数及び 生成物分布	触 媒				
	0.76% Ru/TiO <sub>2</sub>	0.56% Ru/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (b)	0.67% Ru-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (c)	1.57% Ru/SiO <sub>2</sub> (d)	
圧力、気圧(a)	5	5	5.2	21	31
温度、℃	203	196	200	251	245
GHSV、(v/v/hr.)	298	300	303	200	199
H <sub>2</sub> +CO転化率、%	86	88.3	79	88.7	89.8
選択性					
炭化水素、wt%					
CH <sub>4</sub>	2.9	2.0	5.5	7.5	5.6
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	6.2	2.5	18.5	17.4	11.6
C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	65.5	62.1	66.5	71.3	74.9
C <sub>21</sub> +	25.4	33.4	9.5	3.8	7.9

(a) H<sub>2</sub>/CO比は約2であつた。

(b) 触媒は対応するTiO<sub>2</sub>担体についてここに記載したと同じ態様で調製されたが、ただしNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が用いられた。

(c) 触媒はTiO<sub>2</sub>担体についてここに記載したと同じ態様で調製されたが、但しTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が用いられた。

(d) 触媒はTiO<sub>2</sub>担体についてここに記載したと同じ態様で調製されたが、但しSiO<sub>2</sub>が用いられた。

触媒の相対活性及び生成物選択性を比較するために、プロセス条件は、ほぼ等しいCO転化率に調整されなければならなかつた。表から分かるように、Ru/SiO<sub>2</sub>での実験は、同じCO転化率を達成するには高い圧力、高い温度及び低い空間速度に調整されなければならなかつた。このことは、Ru/SiO<sub>2</sub>と比較したRu/TiO<sub>2</sub>、Ru/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びRu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の高い触媒活性を示す。

例 7

例1に記載した一般的操作及び装置を使用して、本法における触媒としてのRu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>対Ru/SiO<sub>2</sub>の活性を更に比較するために次の実験を行なつた。

表 VI

Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びRu/SiO<sub>2</sub>の活性の比較

プロセス変数及び生成物分布	H <sub>2</sub> /CO=2	
	0.56% Ru/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.57% Ru/SiO <sub>2</sub>
圧力、(気圧)	7	21
温度、℃	229	251
空間速度、(v/v/hr.)	1225	990
H <sub>2</sub> +CO転化率、%	81	15

N<sub>CO</sub> = 全Ruに対する回転数(ターンオーバー)

データから分かるように、同様の条件下では、Ru/TiO<sub>2</sub>は、Ru/SiO<sub>2</sub>の僅か5%に比較して82%の転化率を提供した。Ru/SiO<sub>2</sub>実験の場合の温度を高くすると、CO転化率は71%に向上したがしかし高いメタン生成が伴つた。

例 9

例11に記載の一般的操作及び装置を使用して、Ru/TiO<sub>2</sub>及びRu/SiO<sub>2</sub>触媒の活性に及ぼす圧力の影響を調べるために次の実験を行なつた。結果を次の表Xに示す。

表 X

活性に及ぼす圧力の影響

プロセス変数	H <sub>2</sub> /CO=2		T=209℃	
	1.1% Ru/TiO <sub>2</sub>	1.6% Ru/SiO <sub>2</sub>	1.1% Ru/TiO <sub>2</sub>	1.6% Ru/SiO <sub>2</sub>
圧力(気圧)	4.6	21	4.6	21
GHSV, (v/v/hr.)	300	1240	300	274
H <sub>2</sub> +CO転化率、%	82	83	5	5

データから分かるように、Ru/TiO<sub>2</sub>触媒の活性は、高い空間速度においてさえも対応する

データから分かるように、両方の実験の空間速度を増大させそして例7と比較して圧力及び温度を僅かに調整すると、Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>触媒と比較してRu/SiO<sub>2</sub>触媒のCO転化率が著しく低下された。

例 8

例1に記載した一般的プロセス及び装置を使用して、本法における触媒としてのRu/TiO<sub>2</sub>対Ru/SiO<sub>2</sub>の活性を更に比較するために次の実験を行なつた。結果を次の表IXに示す。

表 IX

触媒担体としてのTiO<sub>2</sub>対SiO<sub>2</sub>

P=4.6気圧 H<sub>2</sub>/CO=2 GHSV 300 v/v/hr

プロセス変数及び生成物分布	触 媒		
	1.1% Ru/TiO <sub>2</sub>	1.6% Ru/SiO <sub>2</sub>	3.2% Ru/SiO <sub>2</sub>
温度、℃	209	209	323
H <sub>2</sub> +CO転化率、%	82	5	71
N <sub>CO</sub> * × 10 <sup>3</sup> , s <sup>-1</sup>	10.6	1.1	13.9
選択性			
CO転化%			
CO <sub>2</sub>	1.6	4.3	11.7
CH <sub>4</sub>	4.3	10.6	60.1
C <sub>2</sub>	1.1	5.3	9.8
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	11.4	28.7	8.6
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	81.6	51.1	9.8

N<sub>CO</sub>\* = 全Ruに対する回転数(ターンオーバー)

Ru/SiO<sub>2</sub>触媒よりも大きい。

例 10

例9に記載の一般的操作及び装置を使用して、TiO<sub>2</sub>及びγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への同様のルテニウム付着量の間の比較として次の実験を行なつた。結果を表XIに示す。表から分かるように、Ru/TiO<sub>2</sub>は、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも活性であり、少ないCH<sub>4</sub>及びC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>炭化水素そして多くのC<sub>5</sub><sup>+</sup>炭化水素を生成する。

表 Ⅱ

プロセス変数 <sup>(a)</sup>	表 Ⅱ	
	11 wt% Ru/TiO <sub>2</sub>	11wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> + CO 転化%	87	32
NCO* × 10 <sup>3</sup> , s <sup>-1</sup>	9.5	3.7
生成物, wt%		
CH <sub>4</sub>	6.7	16.6
C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	12.8	19.5
C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub>	68.8	59.2
C <sub>21</sub> +	9.2	2.9
酸素化物	2.5	1.8

(a) 圧力 = 2.1 気圧、温度 = 214 °C、GHSV = 303

v/v/hr. H<sub>2</sub>/CO = 2

代理人の氏名

倉 内 基 弘



同

風 間 弘 志

