

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成23年8月4日 (2011.8.4)

【公開番号】特開2010-116328(P2010-116328A)

【公開日】平成22年5月27日 (2010.5.27)

【年通号数】公開・登録公報2010-021

【出願番号】特願2008-288797(P2008-288797)

【国際特許分類】

C 0 7 C 1/04 (2006.01)

B 0 1 J 23/889 (2006.01)

B 0 1 J 35/10 (2006.01)

B 0 1 J 37/16 (2006.01)

C 0 7 C 9/04 (2006.01)

C 0 7 C 9/02 (2006.01)

C 0 7 C 9/14 (2006.01)

C 0 7 C 11/02 (2006.01)

C 0 7 C 27/00 (2006.01)

C 0 7 C 31/04 (2006.01)

C 0 7 C 31/08 (2006.01)

C 0 7 C 31/10 (2006.01)

C 0 7 C 31/12 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 1/04

B 0 1 J 23/84 3 1 1 Z

B 0 1 J 35/10

B 0 1 J 37/16

C 0 7 C 9/04

C 0 7 C 9/02

C 0 7 C 9/14

C 0 7 C 11/02

C 0 7 C 27/00 3 2 0

C 0 7 C 31/04

C 0 7 C 31/08

C 0 7 C 31/10

C 0 7 C 31/12

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成23年6月22日 (2011.6.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 1】

すなわち、本発明は、下記（１）～（４）に記載の不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法、下記（５）～（７）に記載の触媒、下記（８）に記載の触媒の製造方法を提供する。なお、本発明でいう「合成ガス」とは、一酸化炭素と水素の混合ガスをいう。

(1) マンガンを含むしかつ平均細孔径が2～100nmである担体に鉄を担持して調製された触媒を、ポリ α -オレフィンに分散させ、一酸化炭素または一酸化炭素および水素を含む合成ガスにより触媒を還元する第1の工程と、第1の工程における還元後の触媒と合成ガスとを、反応温度100～600℃、反応圧力0.1～10MPaの条件下で接触させ、不飽和炭化水素および含酸素化合物を含む反応生成物を得る第2の工程と、を備えることを特徴とする、不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法。

(2) 上記第2の工程において、反応温度を280℃プラスマイナス20℃の範囲内に保持することを特徴とする、(1)に記載の不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法。

(3) 上記触媒が、前記担体に銅および／またはカリウムを更に担持して調製された触媒であることを特徴とする、(1)または(2)に記載の不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法。

(4) 上記担体の平均細孔径が2～50nmであることを特徴とする、(1)～(3)のいずれかに記載の不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法。

(5) マンガンを含むしかつ平均細孔径が2～100nmである担体に鉄を担持して調製されたことを特徴とする触媒。

(6) 上記担体に銅および／またはカリウムを更に担持して調製されたことを特徴とする、(5)に記載の触媒。

(7) 上記担体の平均細孔径が2～50nmであることを特徴とする、(5)または(6)に記載の触媒。

(8) マンガンを含むしかつ平均細孔径が2～100nmである担体と、鉄を含む溶液と、を混合する第3の工程と、第3の工程で得られた混合物を減圧・乾燥し、鉄を担体の細孔内に付着させて触媒前駆体を得る第4の工程と、第4の工程で得られた触媒前駆体を焼成する第5の工程と、を備えることを特徴とする、触媒の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

(B-1)工程においては、本発明の触媒を反応器に導入し、PAOに分散してスラリー形式を採用することが好ましい。そのような形式を採用し、合成ガス（一酸化炭素と水素の混合物、比は任意）あるいは一酸化炭素で触媒を反応器内で還元することによって、本発明の触媒の活性を一層高めることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

(B-1)工程は系内で触媒を活性化させる、In-situ還元法であり、この工程に引き続き、(B-2)工程においてFT合成を行う。(B-2)工程における反応温度は100～600℃から選択される。反応温度が100℃未満では活性が不十分となって転化率が極端に低くなり、また、600℃を超える場合は反応生成物やPAOの分解が起こりやすくなる。より好ましい反応温度は220～340℃、更に好ましくは280℃プラスマイナス20℃の範囲内である。当該好ましい反応温度を採用することで、不飽和炭化水素と含酸素化合物の収率の合計値が25%以上で、かつ不飽和炭化水素／含酸素化合物の比を0.1～3.0の範囲内で選択して製造することができ、化学品として有用なオレフィンあるいはアルコールを作り分けることが出来る。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

(実施例1)

K含有量が8重量%の酸化マンガ担体（ズードケミー触媒社製、商品名N-190、BET比表面積 $398\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.70 ml/g 、平均細孔径 10.1 nm ）の破碎品を20-40メッシュに分球した。この酸化マンガ担体5gに、金属鉄として酸化マンガンの20重量%に相当する量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液を、超音波振動を使いながらIncipient Wetness法により含浸させた。65℃で真空乾燥を6時間行い、120℃で12時間乾燥し、2℃/minで室温から400℃まで昇温した。さらに400℃で2時間焼成した。

このように調製した触媒1gをスラリー型反応器に導入し、20mlのPAO（ポリ α -オレフィン）を添加した。温度280℃、圧力1.0MPaとし、 10 gh/mol で $\text{H}_2/\text{CO}=1/1$ の合成ガスを6時間流して、触媒を還元した。還元と同じ条件でFT反応を行い、10時間後にサンプルを採取し、トランスデカリンと1-オクタノールを標準物質として、生成物をGCで定量した。

CO転化率は80%、収率はそれぞれ、 CO_2 （47%）、メタン（3%）、含酸素化合物（8%）、オレフィン（24%）、パラフィン（8%）であった。また、不飽和炭化水素と含酸素化合物の収率の合計値が32%であり、不飽和炭化水素/含酸素化合物の比は2.9であった。

また含酸素化合物を含まない炭化水素において、 C_2-C_4 でのオレフィン/パラフィン比（以下O/P）は5、 C_5-C_{11} でのO/Pは3、 C_{12} 以上でのO/Pは1であった。

また含酸素化合物を含まない炭化水素において、各成分の選択率は、メタン（9%）、 C_2-C_4 （38%）、 C_5-C_{11} （47%）、 C_{12} 以上（6%）であった。

また全含酸素化合物を100とした時の、主な化合物の選択率は、メタノール（12%）、エタノール（49%）、1-プロパノール（13%）、1-ブタノール（7%）であった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

(実施例2)

担持金属に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に加えて、金属銅として酸化マンガンの3重量%に相当する量の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いる以外は実施例1と同様にして、触媒を調製し、得られた触媒を用いてFT反応を実施した。

CO転化率は89%、収率はそれぞれ、 CO_2 （44%）、メタン（6%）、含酸素化合物（15%）、オレフィン（25%）、パラフィン（10%）であった。これは、不飽和炭化水素と含酸素化合物の収率の合計値が40%であり、不飽和炭化水素/含酸素化合物の比は1.7であった。

また含酸素化合物を含まない炭化水素において、 C_2-C_4 でのO/Pは5、 C_5-C_{11} でのO/Pは4、 C_{12} 以上でのO/Pは1であった。

また含酸素化合物を含まない炭化水素において、各成分の選択率は、メタン（9%）、 C_2-C_4 （38%）、 C_5-C_{11} （39%）、 C_{12} 以上（15%）であった。

また全含酸素化合物を100とした時の、主な化合物の選択率は、メタノール（7%）、エタノール（57%）、1-プロパノール（15%）、1-ブタノール（7%）であっ

た。