

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-116328

(P2010-116328A)

(43) 公開日 平成22年5月27日(2010.5.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 1/04 (2006.01)	C O 7 C 1/04	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/889 (2006.01)	B O 1 J 23/84 3 1 1 Z	4 H O O 6
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10	4 H O 3 9
B O 1 J 37/16 (2006.01)	B O 1 J 37/16	
C O 7 C 9/04 (2006.01)	C O 7 C 9/04	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-288797 (P2008-288797)	(71) 出願人	000004444
(22) 出願日	平成20年11月11日 (2008.11.11)		新日本石油株式会社
			東京都港区西新橋1丁目3番12号
		(71) 出願人	305060567
			国立大学法人富山大学
			富山県富山市五福3190
		(74) 代理人	100088155
			弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100113435
			弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(72) 発明者	橋 範立
			富山県富山市五福3190番地 国立大学
			法人富山大学内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法、触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 F T 反応において、高い C O 転化率ならびに不飽和炭化水素および含酸素化合物の高い選択率を達成することが可能な方法、ならびに当該方法に使用される触媒およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法は、マンガンを含むしかつ平均細孔径が 2 ~ 1 0 0 n m 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 1 0 0 ~ 6 0 0 ° C、反応圧力 0 . 1 ~ 1 0 M P a 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。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マンガンを含む平均細孔径が 2 ～ 100 nm 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、一酸化炭素または合成ガスにより前記触媒を還元する第 1 の工程と、

前記第 1 の工程における還元後の前記触媒と、合成ガスとを、反応温度 100 ～ 600 °C、反応圧力 0.1 ～ 10 MPa 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。

【請求項 2】

前記第 2 の工程において、反応温度を 280 °C プラスマイナス 20 °C の範囲内に保持することを特徴とする、請求項 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。

【請求項 3】

前記触媒は、前記担体に銅および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、請求項 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。

【請求項 4】

前記担体の平均細孔径が 2 ～ 50 nm であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項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。

【請求項 5】

マンガンを含む平均細孔径が 2 ～ 100 nm 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。

【請求項 6】

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ことを特徴とする、請求項 5 に記載の触媒。

【請求項 7】

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

【請求項 8】

マンガンを含む平均細孔径が 2 ～ 100 nm である担体と、鉄を含む溶液と、を混合する第 3 の工程と、

前記第 3 の工程で得られた混合物を減圧・乾燥し、前記鉄を前記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、

前記第 4 の工程で得られた前記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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法、ならびに、触媒およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

合成ガス（一酸化炭素と水素の混合物）から炭化水素を合成する方法として、フィッシャー・トロプシュ合成（F T 合成）が知られている。

【0003】

従来、合成ガスからの炭化水素合成は、G T L（Gas to Liquids）に代表されるように飽和炭化水素を目的とするものがほとんどであった。そのような飽和炭化水素は、水素化分解・異性化などさまざまな工程を経て、燃料や潤滑油として使用される。なお、この場合、飽和炭化水素が生成すると同時に不飽和炭化水素や含酸素化合物も生

10

20

30

40

50

成し得るが、それらの選択性は非常に低い。そのため、不飽和炭化水素および含酸素化合物は水素化などして飽和炭化水素として使用されるのが一般的である。

【0004】

その一方で、不飽和炭化水素、すなわちオレフィンや、アルコールに代表される含酸素化合物は化学品原料として有用であるため、合成ガスから不飽和炭化水素や含酸素化合物を目的物として製造する方法が検討されている。

【0005】

例えば、特許文献1、2は、マンガン系化合物を担体と使用した鉄系触媒による、高収率でのオレフィン製造を目的としたF T反応について開示している。

【0006】

また、特許文献3は、シリカ多孔質担体に鉄、銅、カリウムを担持した触媒によるF T反応について開示している。

【0007】

また、特許文献4、5は、マンガン系化合物を担体とし、ルテニウムを担持した触媒を用いた、合成ガスからのオレフィン類の製造方法を開示している。

【特許文献1】特公昭56-48491号公報

【特許文献2】米国特許4177203号公報

【特許文献3】特開2006-297286号公報

【特許文献4】米国特許4206134号公報

【特許文献5】特公平3-70691号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、上記特許文献1～5に開示された触媒または方法は、合成ガス中の一酸化炭素の転化率(CO転化率)、不飽和炭化水素および含酸素化合物の選択率などの点で必ずしも十分とはいえず、実用化に供し得るためには改善の余地がある。

【0009】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、F T反応において、高いCO転化率ならびに不飽和炭化水素および含酸素化合物の高い選択率を達成することが可能な方法、ならびに当該方法に使用される触媒およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、マンガンを含むしかつ特定の平均細孔径を有する担体に鉄を担持した触媒を用い、特定条件下でF T反応を行うことによって、著しく高いCO転化率を与えかつ著しく高いオレフィンおよびアルコール選択性を有し、その結果オレフィンとアルコールの選択率の合計が著しく高くなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

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

10

20

30

40

50

。

(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 ～ 50 nm 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) マンガンを含みしかつ平均細孔径が 2 ～ 100 nm 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 ～ 50 nm であることを特徴とする、(5) または (6) に記載の触媒。

(8) マンガンを含みしかつ平均細孔径が 2 ～ 100 nm 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。

【発明の効果】

【0012】

本発明の不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法および本発明の触媒によれば、F T 反応において、高い C O 転化率ならびに不飽和炭化水素および含酸素化合物の高い選択率を達成することが可能となる。また、本発明の触媒の製造方法によれば、上記のように優れた特性を有する本発明の触媒を有効に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0014】

本発明の触媒は、マンガンを含みしかつ平均細孔径が 2 ～ 100 nm である担体に鉄を担持して調製されたものである。

【0015】

本発明の触媒を構成する担体は、必須元素としてマンガン (Mn) を含有するが、Mn 以外に周期表 I A、II A、III B、IV B、III A、IV A 族の元素から選ばれる元素を更に含有してもよい。

【0016】

また、担体の平均細孔径は、上述の通り 2 ～ 100 nm であり、好ましくは 2 ～ 50 nm である。平均細孔径が 2 nm 未満では、F T 合成中に細孔の閉塞が起こりやすくなり、好適な触媒反応を維持できなくなる。また、平均細孔径が 100 nm を超えると、単位重量当たりの表面積が著しく小さくなり、鉄等の担持金属量を十分に確保できなくなる。

【0017】

なお、本発明でいう「平均細孔径」は、吸着測定装置である Y u a s a I o n i c s 社製の Q u a n t a C h r o m e A u t o s o r b - 1 を用いて、窒素吸着法により測定した値をいう。

【0018】

本発明で使用する担体の比表面積は特に制限されないが、B E T 法による比表面積が 100 ～ 1000 m² / g の範囲にあることが好ましい。また、担体の細孔容積は特に限定されないが、0.2 ～ 2.0 m l / g の範囲にあることが好ましい。

【0019】

また、担体の形状は特に制限されず、例えば球状、破碎品、円柱状等の形状の中から使用するプロセスに適合した形状を適宜選択することが出来る。

【0020】

本発明の触媒においては、上記の担体の他に、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、チ

10

20

30

40

50

タニアなどMnを含有していない担体も併用することができる。

【0021】

また、上記担体に鉄(Fe)を担持する際に使用されるFe化合物としては、Feの無機塩、有機錯体など、いかなるものも使用できる。中でも硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩、塩化物が好適に使用される。具体的には硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硝酸第一鉄、硝酸第二鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、鉄カルボニル、フェロシアン化カリウム、フェリシアン化カリウム、鉄アセチルアセトナート塩($\text{Fe}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$)などが挙げられる。

【0022】

本発明の触媒は、担持金属としてFe以外の金属を更に含有してもよい。特に、Feに加えて銅(Cu)および／またはカリウム(K)を上記担体に担持すると、触媒活性の点で好ましい。CuおよびKの担持に使用される化合物は特に制限されない。例えば、Cu化合物としては、Cuの無機塩、有機錯体など、いかなるものも使用できる。中でも硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩、塩化物が好適に使用される。具体的には例えば硫酸銅、硝酸銅、塩化銅、酢酸銅などが挙げられる。

【0023】

本発明において担体に担持する金属の量は特に制限がないが、Feの担持量は、担体に対して、好ましくは3～50重量%、より好ましくは5～40重量%、更に好ましくは10～30重量%、特に好ましくは15～25重量%であることが好ましい。また、Cuを担持する場合、Cu担持量は、担体に対して0.5～6重量%、より好ましくは1～4重量%である。

【0024】

Fe等の担体への担持方法としては、含浸法、イオン交換法等の通常用いられる方法を適宜選択できる。特に好ましい方法としては含浸法を挙げることができ、含浸法の中でも特に好ましい方法としてはIncipient Wetness法を挙げることが出来る。複数の金属を含浸する際は、同時含浸・逐次含浸のいずれも選べるが、同時含浸が好ましい。

【0025】

本発明の触媒は、以下の3工程を備える本発明の触媒の製造方法によって好適に得ることができる。

(A-1) Mnを含有しかつ平均細孔径が2～100nmである担体と、Feを含む溶液と、を混合する工程、

(A-2) 上記(A-1)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工程、

(A-3) 上記(A-2)工程で得られた触媒前駆体を焼成する工程。

【0026】

(A-1)工程においては、溶媒を使用することが出来る。溶媒としては、Mnを含有する担体を分散させ、また少なくともFe化合物を溶解することができるものであれば、何ら制限はない。具体的には水、アセトンなどのケトン系化合物、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒が挙げられる。(A-1)工程の処理温度は通常常温で充分であるが、60℃程度に加温し、超音波振動を利用することが好ましい。なお、Fe以外にCu、K等を担持させる際には、これらの金属をFeを含む溶液に添加すればよい。

【0027】

また、(A-2)工程における減圧・乾燥の際の圧力は100kPa以下、温度は40℃以上であることが好ましい。また、Fe等の金属成分を細孔内に均一に付着させるため、攪拌をすることが好ましい。

【0028】

また、(A-3)工程における焼成温度は100℃以上、雰囲気は空気雰囲気下とすることが好ましい。更に好ましくは、空気雰囲気下で12時間以上、120℃で焼成するこ

とが好ましい。

【0029】

また、本発明の不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法は、上記本発明の触媒を用いたものであり、以下の2工程を備える。

(B-1) 本発明の触媒を、ポリ α -オレフィン(PAO)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有する合成ガス(以下、単に「合成ガス」という。)により触媒を還元する工程、

(B-2) 上記(B-1)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有する反応生成物を得る工程。

10

【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基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。

【0031】

触媒とPAOとの割合は基本的には任意であるが、好ましくは、触媒1gに対してPAOが1ml～10Lである。また、還元温度は100～400℃の範囲とすることが好ましい。

【0032】

また、使用するPAOとしては、その沸点が300℃以上のものが好適である。このようなPAOを用いる場合、特に、一酸化炭素で還元すると、(B-2)工程における不飽和炭化水素に対する含酸素化合物の生成比率が著しく高くなる、換言すれば、不飽和炭化水素/含酸素化合物の比が著しく小さくなる傾向がある。

20

【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。

30

【0034】

また、(B-2)工程における反応圧力は、0.1～10MPaから選択され、好ましくは0.5～5MPaである。反応圧力が0.1MPa未満の場合には、PAOに分散した触媒と合成ガスとの接触確率が低くなり、反応性が不十分となる。また、10MPaを超える加圧は、過度の加圧となり、過剰設備が必要となるので好ましくない。

【0035】

上記本発明の不飽和炭化水素および含酸素化合物の製造方法は、触媒表面へワックス析出が起こり難く、かつ反応熱の除去が容易な為工業化に有利なスラリー床プロセスに最も好ましく適用されるが、従来知られている固定床プロセス、流動床プロセスにも利用できる。

40

【0036】

なお、スラリー床プロセスにおいては、反応原料の触媒表面への拡散が重要な因子であり、その一方で、反応器内で触媒同士または触媒と反応器壁とが擦れ合うため、機械強度も要求される。本発明の触媒によれば、これらの要求性能を高水準で達成することができる。

【実施例】

50

【0037】

以下、実施例および比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例におけるCO転化率、収率および選択率の単位「%」はモル%を意味する。

【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。

10

このように調製した触媒1gをスラリー型反応基に導入し、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、10gh/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。

20

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。

30

【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。

40

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。

【0040】

(実施例3)

反応温度を300℃としたこと以外は実施例2と同様にして、FT反応を実施した。

CO転化率は93%、収率は CO_2 （44%）、メタン（1%）、含酸素化合物（41

50

%)、オレフィン(6%)、パラフィン(7%)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は47%であり、不飽和炭化水素/含酸素化合物の比は0.1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、 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3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 (37%)、 C_5-C_{11} (40%)、 C_{12} 以上(15%)であった。

【0041】

(実施例4)

反応温度を260℃としたこと以外は実施例2と同様にして、FT反応を実施した。

CO転化率は60%、収率はCO₂(45%)、メタン(2%)、含酸素化合物(7%)、オレフィン(19%)、パラフィン(6%)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は25%であり、不飽和炭化水素/含酸素化合物の比は2.7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(8%)、 C_2-C_4 (34%)、 C_5-C_{11} (43%)、 C_{12} 以上(16%)であった。

【0042】

(実施例5)

K含有量が3重量%の酸化マンガン担体(ズードケミー触媒社製、商品名MN-280、BET比表面積381m²/g、細孔容積0.55ml/g、平均細孔径4.7nm)の破砕品を20-40メッシュに分球した。この酸化マンガン担体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Fe(NO₃)₃・9H₂Oおよび金属銅として酸化マンガンの3重量%に相当する量のCu(NO₃)₂・3H₂Oを含む水溶液を、超音波振動を使いながらIncipient Wetness法により同時に含浸させた。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、10gh/molでH₂/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85%、収率はそれぞれ、CO₂(49%)、メタン(2%)、含酸素化合物(18%)、オレフィン(17%)、パラフィン(7%)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は37%であり、不飽和炭化水素/含酸素化合物の比は0.9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4、 C_5-C_{11} でのO/Pは2、 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(8%)、 C_2-C_4 (37%)、 C_5-C_{11} (45%)、 C_{12} 以上(10%)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(8%)、エタノール(57%)、1-プロパノール(16%)、1-ブタノール(7%)であった。

【0043】

(比較例1)

K含有量が8重量%であり平均細孔径が1nmである酸化マンガン担体を使用すること以外は実施例2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。しかし、反応開始後1時間で活性がなくなった。

【0044】

(比較例2)

富士シリシア製シリカ Caria ct Q-50 担体 (BET 比表面積 $76 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 1.30 ml/g 、平均細孔径 58 nm 、ペレットサイズ $75-500 \mu\text{m}$) 5 g に、金属鉄として酸化マンガンの 20 重量%に相当する量の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ および金属銅として酸化マンガンの 3 重量%に相当する量の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液を、超音波振動を使いながら Incipient Wetness 法により同時に含浸させた。 65°C で真空乾燥を 6 時間行い、 120°C で 12 時間乾燥し、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温から 400°C まで昇温した。さらに 400°C で 2 時間焼成した。

このように調製した触媒 1 g をスラリー型反応器に導入し、 20 ml の PAO (ポリ α -オレフィン) を添加した。温度 280°C 、圧力 1.0 MPa 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 41% 、収率はそれぞれ、 CO_2 (39%)、メタン (1%)、含酸素化合物 (1%)、オレフィン (16%)、パラフィン (7%) 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は 17% であり、不飽和炭化水素/含酸素化合物の比は 12.1 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、 C_2-C_4 での O/P は 3 、 C_5-C_{11} での O/P は 3 、 C_{12} 以上での O/P は 0.5 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 (5%)、 C_2-C_4 (21%)、 C_5-C_{11} (62%)、 C_{12} 以上 (12%) 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 (17%)、エタノール (43%)、1-プロパノール (17%)、1-ブタノール (9%) であった。

【手続補正書】

【提出日】平成21年11月13日(2009.11.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

マンガンを含みかつ平均細孔径が $2 \sim 100 \text{ nm}$ 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、一酸化炭素または合成ガスにより前記触媒を還元する第1の工程と、

前記第1の工程における還元後の前記触媒と、合成ガスとを、反応温度 $100 \sim 600^\circ\text{C}$ 、反応圧力 $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ 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有する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。

【請求項2】

前記第2の工程において、反応温度を 280°C プラスマイナス 20°C の範囲内に保持することを特徴とする、請求項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。

【請求項3】

前記触媒は、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、請求項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。

【請求項4】

前記担体の平均細孔径が2～50 nmであることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項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。

【請求項5】

マンガンを含有一點平均細孔径が2～100 nm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。

【請求項6】

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ことを特徴とする、請求項5に記載の触媒。

【請求項7】

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

【請求項8】

マンガンを含有一點平均細孔径が2～100 nmである担体と、鉄を含む溶液と、を混合する第3の工程と、

前記第3の工程で得られた混合物を減圧・乾燥し、前記鉄を前記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、

前記第4の工程で得られた前記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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C	9/02	(2006.01)	C 0 7 C 9/02
C 0 7 C	9/14	(2006.01)	C 0 7 C 9/14
C 0 7 C	11/02	(2006.01)	C 0 7 C 11/02
C 0 7 C	27/00	(2006.01)	C 0 7 C 27/00 3 2 0
C 0 7 C	31/04	(2006.01)	C 0 7 C 31/04
C 0 7 C	31/08	(2006.01)	C 0 7 C 31/08
C 0 7 C	31/10	(2006.01)	C 0 7 C 31/10
C 0 7 C	31/12	(2006.01)	C 0 7 C 31/12
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 相田 冬樹

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内

Fターム(参考) 4G169 AA01 AA03 AA08 AA12 BB02A BB02B BC03A BC03B BC31A BC31B
 BC62A BC62B BC66A BC66B CC23 EA01Y EB18Y EC03Y EC07Y EC13X
 EC14X EC15X EC15Y EC16X FA01 FA02 FB14 FB30 FB44 FB57
 4H006 AA02 AC29 AC41 BA02 BA05 BA19 BA55 BC10 BC11 FE11
 4H039 CA11 CA12 CA19 CA21 CA22 CA29 CA60 CL35