ゼオライト担持 Ru 触媒による FT 合成反応

辰巳 敬*, 高橋 優一, 富永 博夫

東京大学工学部合成化学科, 113 東京都文京区本郷 7-3-1

(昭和 59 年 6 月 16 日受理)

Ru 担持ゼオライトおよびシリカゲル触媒を用い加圧下で F-T 合成反応を行い、触媒の調製条件の活性ならびに選択性に及ぼす影響を調べた。担体をゼオライトすると C_3 - C_{10} を中心とした狭い炭素数分布をもった生成物が得られ、シリカゲルの場合の幅広い分布とは対照的であった。ゼオライト担体の場合、イオン交換法、含浸法の相異、およびそれにもなう分散度の効果は小さく、炭素数分布に対しては担体の影響が支配的である。オレフィン選択性、分岐度も担体の酸性によって支配される。ゼオライト担持の場合の生成物分布は金属上で生成した一次生成物の、ゼオライトの関与した二次的な反応によってもたらされるものであることが示唆された。

1. 緒 言

Fischer-Tropsch (F-T) 反応の生成物の炭素数分布は、いわゆる Schulz-Flory 分布に従うことが多いとされる。その場合、各炭化水素の選択率は炭素鎖成長確率 α により一義的に決まってしまう。¹⁾ このため、特定の炭素数の生成物の選択率を高めることはメタンの場合を除き困難である。しかし、ゼオライトは分子オーダーの特異な細孔構造を有していることから、その分子形状選択性により特定の炭素数領域の炭化水素を選択性よく得ることが期待される。

ところで、Nijs らは Na-Y ゼオライトに担持した Ru 触媒は C_{11} 以上の炭化水素がほとんど生成せず、これはゼオライトの “cage effect” によると報告した。²⁾ さらに、La-Y ゼオライトに担持した Ru 触媒では C_6 以上の炭化水素が生成しなかったことから、ゼオライトの役割は Ru の粒子径を細孔の大きさにより制御する “cage effect” であって、粒子径が直接炭素数分布を規制しているとした。^{3), 4)}

本研究では各種ゼオライトに Ru を担持した触媒を数種調製して CO 水素化反応を行い、炭化水素生成物分布について検討した。比較のために、シリカゲルに担持した触媒も調製した。同様な研究は Jacobs ら⁵⁾ により、また最近、Goodwin ら⁶⁾ により報告されているが、これはすべて常圧下の反応であり、したがってメタンが生成物の大部分を占め、かつ転化率が低い。われわれは加圧 (15 atm) 下で反応を行い、メタンの生成を抑制しつつ、15~40% の比較的高い転化率において、担体や調製法が生成物分布に与える影響について調べ、Ru 金属粒子径よりも担体の物理的、化学的性質の影響が大きいことを見出したので、ここに報告する。

2. 実 験

2.1 触媒調製

Na-Y ゼオライトは日化精工製 SK-40 を水洗等の処理により精製して用いた。Ca-Y は Na-Y の $Ca(NO_3)_2$ によるイオン交換により、また Na-モルデナイトは Norton 社製 Zeolon 100-H の NaCl によるイオン交換により調製した。シ

リカゲルは富士ダビソン製 ID ゲルをそのまま用いた。[Ru(NH₃)₆]Cl₂ (Ru(II)) は RuCl₃ (3 水塩) より Allen ら⁷⁾ の方法により調製し、また [Ru(NH₃)₆]Br₃ (Ru(III)) は [Ru(NH₃)₆]Cl₂ より導き、⁸⁾ それぞれイオン交換に用いた。[Ru(NH₃)₆]Cl₂ 溶液は酸素存在下では非常に不安定であるため、アルゴン下でイオン交換を行った。この際、Ru(II) の OH⁻ との反応を避けるため、HCl で pH=4.5 に調整した。⁹⁾ ID シリカゲルのイオン交換は [Ru(NH₃)₆]Br₃ 水溶液を、アンモニア水で pH=10 に保つことにより行った。¹⁰⁾ 含浸は RuCl₃ (3 水塩) の水溶液より行った。

触媒は金属 (2 wt%) 担持後 110°C で 12 時間乾燥、ヘリウム気流中 400°C で金属塩を分解し、さらに 400°C で 16 時間水素還元して反応に用いた。また、一部の触媒については、110°C 乾燥後所定の温度で 3 時間空気焼成し、同様に還元して用いた。

2.2 F-T 反応

活性試験には通常の加圧固定床流通式反応装置を使用した。反応管は内径 14 mm のステンレス製で、触媒を 2 g 充て込んで用いた。触媒を水素還元後、反応温度付近まで冷却し、水素により 15 atm まで昇圧後、CO を導入することにより反応を開始した。H₂/CO モル比は 1.5, W/F は 16 g-cat·h/mol とした。反応生成物の分析はガスクロマトグラフを用いて行った。CO, メタン, CO₂ は活性炭カラムで分離後、熱伝導度検出器により定量した。¹¹⁾ C_1 - C_5 の炭化水素については Porapak Q および Durapak n-octane Porasil カラム、 C_6 - C_{20} 炭化水素については Apiezon L カラムによって分離し、水素炎検出器により定量した。

2.3 触媒のキャラクタリゼーション

水素および CO の吸着は通常の真空装置を用いて行った。触媒は還元後、400°C で 2 時間脱気し¹²⁾ 吸着に供した。水素は 100°C、¹¹⁾ CO は室温での吸着量を測定した。¹³⁾ 水素の吸着量は 100-250 mmHg の吸着等温線の直線部を 0 mmHg に外挿して求めた。¹²⁾ CO の吸着は第 1 回目の吸着等温線の測定後、室温にて 5 分間排気することにより物理吸着 CO を脱着後、第 2 回目の吸着を行い、200 mmHg における両者の差を吸着量とした。

* 連絡先

反応後の触媒からの炭化水素追出しは次のようにして行った。反応後、常圧にもどし、窒素に切換え、1時間後、290, 340, 390℃ と逐次昇温を行い流出ガスの分析を行った。サンプリングは、温度設定後、5分後に行い、その後、55分その温度に保った。その後、400℃ とし、水素に切換えた。

3. 実験結果および考察

3.1 反応の経時変化

触媒床温度の設定は 250℃ としたが、合成ガスの導入を開始すると反応熱のため温度が上昇し、250-260℃ の範囲で落ち着いてきた。このため活性の高い触媒では反応温度がやや高めとなり、活性が過大評価される傾向があることに注意する必要がある。しかし、活性の序列を論じる際には問題がないと考えられる。

Fig. 1 に Ru(II)/Na-Y、および同 200℃ 空気焼成触媒の反応の経時変化を示す。合成ガス導入直後の主生成物はメタンおよび CO₂ であり、CO 転化率も高く、著しい発熱のため 280℃ 前後まで反応温度が上昇するが、1時間後には 260℃ 程度に落ち着く。初期の C₂⁺/CH₄ 重量比は 0.1 程度であるが、Ru(II)/NaY では約 90 分後、同 200℃ 空気焼成触媒では約 4 時間後に、急激なメタンの減少とそれに伴う C₂⁺ の増加が見られる。注目すべきことに同時に CO₂ の生成量が大きく減少し、ほとんど観測されなくなる。メタン生成と CO₂ 生成の密接な関係、およびメタン生成と C₂⁺ 生成の機構が大きく異なることが示唆される。

清浄 Ru 金属表面では、おそらく CO の不均化と、表面カーバイドの水素化によってメタンと CO₂ が生成するが (Eq. (1)), 触媒表面が徐々に変化し、触媒によって異なる誘導期を

を経て C₂⁺ が生成するようになると考えられる。しかし、Ru (II)/Na-Y の 200℃ 空気焼成触媒において反応開始後 40 分から 4 時間後に生成したメタンおよび CO₂ を Fig. 1 の図積分により求めると、それぞれ 67 mmol, 34 mmol であって、Eq. (1) で表されるよりも CO₂ 生成量は大幅に少ない。担体 (ゼオライト、シリカゲル) や Ru 塩の種類による反応の経時変化の相異を調べたが、それらによる影響はほとんどなく、空

Reaction conditions: 15 atm; H₂/CO=1.5; W/F=16 g-cat·h/mol, Ru(II): [Ru(NH₃)₆]Br₃

Fig. 1 Change in Activity with Time on Stream

気焼成をしない場合には全て 60-90 分後に C₂⁺ の急激な増加が見出された。C₂⁺ の生成が増加するのに必要な時間が空気焼成によって大きく増加するが、後に述べるように分散度の 200℃ 焼成による変化は小さく、理由は明らかではない。

3.2 担体および Ru 塩の効果

Fig. 2 および Table 1 に CO 水素化反応の転化率と生成物分布を示した。データは全て、反応開始後約 5 時間の活性がほぼ安定している状態のものである。担体を Na-Y とし、Ru 塩の種類 の効果を見ると、活性は Ru(III)>Ru(II)>RuCl₃ の順に低下する。C₂⁺ の選択性はあまり大きく変化しないが RuCl₃ の場合、低い反応温度にもかかわらず最も小さくなっている。

活性、C₂⁺ 選択性ともに良好な結果の得られた Ru(III) を用いて、Ca-Y、Na-モルデナイト、シリカゲルを担体とした触媒による反応を行うと、Ca-Y では活性、C₂⁺ 選択性ともに Na-Y の場合と大差がないが、Na-モルデナイト、シリカゲルでは活性が低く、Na-モルデナイトではメタン、C₄-C₅ の選択

Reaction conditions: 15 atm; 253-260℃; H₂/CO=1.5; W/F=16 g-cat·h/mol, Ru(III): [Ru(NH₃)₆]Br₃, Ru(II): [Ru(NH₃)₆]Cl₂

Fig. 2 Hydrocarbon Distribution over Various Ru Catalysts

Table 1 Activity and Selectivity of Various Ru Catalysts

	Temp. (°C)	CO Conv. (%)	i/n Weight Ratio	
			C ₄	C ₆
Ru(III)/Na-Y	259	41	0.39	0.69
Ru(II)/Na-Y	260	33	0.58	0.96
Ru(II)/Na-Y 220°C calcination	257	34	0.34	0.12
RuCl ₃ /Na-Y	253	22	0.48	0.61
Ru(III)/Ca-Y	258	33	0.93	2.57
Ru(III)/Na-M	253	14	2.63	5.25
Ru(III)/SiO ₂	253	16	0.00	0.00
RuCl ₃ /SiO ₂	257	13	0.17	—

Reaction conditions: 15 atm; H₂/CO=1.5; W/F=16 g-cat·h/mol, Ru(III): [Ru(NH₃)₆]Br₃, Ru(II): [Ru(NH₃)₆]Cl₂

性が大きい。ゼオライトを担体とした場合、 C_{11}^+ 付近で急激に減少する炭素数分布を与える。Na-Y の場合に同様な結果が得られることは Nijss らが報告している。²⁾ これに対し、シリカゲルを担体とした場合には分布が非常に幅広く、 C_{11}^+ 以上の炭化水素が 30% も生成する。

炭化水素の内訳についてみると、Na-モルデナイト、Ca-Y ではオレフィンが少なく、イソパラフィンが多く、担体の酸性を反映しているものと理解できる。オレフィン選択性は C_3 、 C_4 において最も大きくなる。また、酸性の比較的強い Na-モルデナイト、Ca-Y では、 C_4 、 C_5 と炭素数が増大するにつれてオレフィンの減少する傾向が顕著である。これらは一次生成物がオレフィンで、炭素数の大きいオレフィンほど酸性担体に吸着されやすく、金属活性点上で逐次的水素化のチャンスが大きいと説明されよう。Na-Y ではオレフィンが比較的多くシリカゲルの場合を上回る。シリカゲルの酸性は低く、 i/n 比の小さいことにもそれは反映されているが、その割にはオレフィンが少ない。これよりシリカゲル担持イオン交換触媒ではパラフィンが直接生成する経路のあることも推測され、後述のようにこの触媒の吸着 CO/H 比が小さいことは、この推測を裏付けるものであろう。

シリカゲルに含浸法で Ru を担持した場合の生成物は、イオン交換法の場合と大きく異なる。生成物の 90% をメタンが占め、 C_2^+ ではオレフィンの割合が非常に大きい。イオン交換法の場合とは異なり、イソパラフィンが少量生成するのは塩素イオンの残存による可能性がある。¹³⁾ 各触媒系におけるオレフィン選択率と転化率¹⁴⁾ もしくは連鎖成長の起こりやすさ¹⁵⁾ との相関は見出せなかった。

3.3 分散度と活性、選択性

一部の触媒については吸着法によって分散度を評価し、Schulz-Flory プロットの C_4 - C_{10} 直線部分から求めた連鎖成長確率 α とともに Table 2 に示した。水素吸着量から平均粒子径を見積ると、¹²⁾ Ru(III)/Na-Y ではほぼスーパーペースの大きさに等しく約 12 Å, RuCl₃/Na-Y では約 100 Å であり、後者では Ru 金属粒子は大部分が触媒の外表面に存在することが推測される。両者の触媒を比較すると、含浸法の方が転化率、 C_2^+ 選択性ともやや低い、 α 値には大きな影響はなく、 C_{11}^+ における急激な減少がともに見られる。これに対し、この両者の中間の分散度をもつ Ru(III)/SiO₂ では C_{11}^+ がかなり生成し、かつ α も大きいことから担体の影響の大きいことが

分かる。

オレフィン選択性と吸着 CO/H 比を見ると、CO/H 比のより小さい RuCl₃/Na-Y でオレフィン選択性が Ru(III)/Na-Y より小さいことは理解できる。しかし、Ca-Y の場合、CO/H 比が大きいにもかかわらずオレフィン選択性は小さく、担体の影響が卓越しているといえよう。Bartholomew ら¹⁶⁾ の見出ししているような、CO/H 比の大きいほど C_2^+ 選択率が大きいという傾向は見られなかった。

次に Na-Y イオン交換触媒の空気焼成の効果について検討を加えた。Fig. 2 に見られるように、200°C 焼成の場合、転化率、メタン選択率とも大きな変化はなく、 C_2 以上の炭素数分布もヘリウム中熱処理の場合と大差ない。しかし、300°C 焼成を行うと、Ru(II)、Ru(III)とも転化率は著しく減少し、メタンの占める割合が大きくなる。水素吸着量から分散度をみると、200°C までは若干向上する傾向があるが 300°C で急激に低下していることがわかる。

Ru(III) を Na-Y にイオン交換後、熱重量-示差熱分析を行った。空気中での加熱により 390°C をピークとする発熱ピークが重量増加を伴って現れ、また窒素下ではこのピークは見られないことから、RuO₂ の生成に対応しているものと思われる。390°C というピーク温度が 10°C/min の昇温速度での値であることを考慮に入れると、300°C、3時間の空気焼成により RuO₂ の生成が十分起こり得るものと考えられる。アルミナ担持含浸法 Ru 触媒では、空気焼成時に RuO₂ の形で移動することによりシンタリングが起きることが Wanke らにより報告されている。¹⁶⁾

Jacobs らは Na-Y および La-Y に担持した Ru 触媒による CO 水素化反応において、炭素鎖成長が粒子径に大きく依存し、小粒径の金属粒子上では長鎖の炭化水素が生成しないと示した。^{2)~4)} ゼオライトでは細孔の大きさが粒子の成長を規制するため、粒子径分布が狭く、したがって非常に狭い炭素数分布を与えることが可能になるという。しかし、Fig. 1, Table 2 に見られるように、Na-Y に RuCl₃ を含浸した触媒はイオン交換法で得られた触媒と分散度が大きく異なるにもかかわらず、炭素数分布はほとんど変わらず C_{11}^+ 選択率は非常に小さい。また、300°C 空気焼成触媒の結果からも、粒子径が大きくなると、むしろメタン選択性が高く連鎖成長確率 α が小さくなり、Jacobs らの結果とはむしろ逆の傾向が見出された。これらのことから、Y型ゼオライト上に担持した Ru 触媒におけ

Table 2 Catalyst Characteristics

	Chemisorption			CO Conv. (%)	TOF (min ⁻¹)	C_2^+/C_1 (weight)	α	Temp. (°C)
	H/Ru	CO/Ru	CO/H					
Ru(III)/Na-Y	0.71	1.69	2.4	41	1.2	6.7	0.72	259
Ru(III)/Na-Y 200°C calcination	0.76			35	0.97	7.3	0.68	258
Ru(III)/Na-Y 300°C calcination	0.15			8	1.1	3.0	0.39	253
RuCl ₃ /Na-Y	0.085	0.13	1.5	22	5.4	4.6	0.70	253
Ru(III)/Ca-Y	0.61	2.33	3.8	33	1.1	6.1	0.78	258
Ru(III)/SiO ₂	0.40	0.47	1.2	16	0.84	9.0	0.80	253
RuCl ₃ /SiO ₂	0.10			13	2.7	0.1	0.57	257

Reaction conditions: 15 atm; H₂/CO=1.5; W/F=16 g-cat·h/mol, Ru(III): [Ru(NH₃)₆]Br₃, Ru(II): [Ru(NH₃)₆]-Cl₂, α : chain growth probability from the Schulz-Flory plot of C_4 - C_{10} hydrocarbons

る“Cut-off”効果²²⁾は金属粒径に支配されたものではないこと、さらに、含浸法触媒のように金属がほとんど外表面に分布している場合の挙動より、金属粒子が細孔内に存在することによるものではないことが分かる。シリカゲル担持の場合にも、分散度の低い含浸法触媒の方がメタン選択性が高く α が小さくなっている。

一般に、Ru 触媒における分散度と活性の関係については、King,¹⁵⁾ Bell ら,¹⁸⁾ 藤元ら,¹⁹⁾ 菊地ら,¹⁴⁾ Goodwin ら²⁰⁾ により、Ru の分散度が小さくなるほどターンオーバー数が大きくなることが報告されている。Table 2 においては、反応温度のばらつきのため評価は難しいが、水素吸着量から算出したターンオーバー数と分散度にはおおむね同様な関係が成立する。

3.4 追出し

各反応実験の炭素収支が 90-97% であったので、Ru(III)/Na-Y、および Ru(III)/SiO₂ 触媒の両者について、反応終了後昇温し流出する炭化水素を分析した。結果をそれぞれ Figs. 3 および 4 に示した。Na-Y に担持した場合、390°C としても、C₁₁⁺ の炭化水素はほとんど流出してこない。その際、C₆-C₇ がほとんど見られないにもかかわらず、C₈⁺ が見られるのは、比較的重いこれらの炭化水素が低温では十分流出し得ず、一部吸着していたことによると思われる。C₁-C₅ は比較的重い炭化水素の分解生成物であろう。

これに対し、シリカゲルの場合、Na-Y より高温ではじめて炭化水素の流出が見られ、C₁₈ までの幅広い炭化水素分布が得られた。注目すべきは、400°C で水素に切りかえた際、大量の C₁₁-C₂₀ の高級炭化水素が生成してくることであって、同じ温度で N₂ 下ではほとんど流出して来ないことから、非常に高分子量の炭化水素の水素分解により生成したものと考えている。一方、Na-Y 担持の場合には、400°C 水素下での流出物はメタンのみであり、カーバイド起源のものであろう。

Na-Y ゼオライト担持触媒では、シリカゲル系の場合とは異なり、反応後の追出しによっても C₁₂⁺ がほとんど観察されなかったことは、反応時における分子量制御のためか、もしくは、ゼオライト中の生成物が分解することにより初めて流出しうるためかは検討を要する。最近、われわれは使用済 Ru ゼオライト触媒の溶媒抽出によって、C₃₀ 程度の炭化水素まで見出

Fig. 3 Hydrocarbon Elution from Used Ru(III)/Na-Y Catalyst

Fig. 4 Hydrocarbon Elution from Used Ru(III)/SiO₂ Catalyst

している。²¹⁾ このことは後者を支持するものであろう。一方、類似の Ru ゼオライト系触媒の CO 水素化において、低級オレフィンが生成物中にとり込まれていくことも見出されている。²⁰⁾ いずれにしても、金属上で生成される一次生成物が、分解、重合、異性化、ホモロゲーション等の二次的な反応を受ける^{22)~24)}ことは、本研究のように比較的高い反応系においては十分考慮する必要があると思われる。

4. 結 語

ゼオライトに担持した Ru 触媒による CO の水素化反応においては、Ru の粒径（分散度）、触媒前駆体の Ru 塩の種類よりも、担体の影響が支配的であると考えられる。ゼオライト担持触媒がシリカゲル担持の場合とは異なり、Schulz-Flory 分布から大きくはずれた狭い炭化水素分布を与える原因としては、金属上で生成した一次生成物の、ゼオライトによる分解や重合等の二次的な反応の寄与が考えられる。ゼオライト担持 Ru 触媒による CO 水素化反応においては、Ru 金属の粒子径や担体との相互作用の他に、ゼオライトの細孔径、金属粒子の占めるサイト、酸量、酸強度の果している役割に対する理解が重要であろう。

References

- 1) Dry, M. E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **15**, 282 (1976).
- 2) Nijs, H. H., Jacobs, P. A., Uytterhoeven, J. B., *J. C. S. Chem. Commun.*, 180 (1979).
- 3) Nijs, H. H., Jacobs, P. A., Uytterhoeven, J. B., *J. C. S. Chem. Commun.*, 1095 (1979).
- 4) Nijs, H. H., Jacobs, P. A., Uytterhoeven, J. B., *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites*, 633 (1980).
- 5) Jacobs, P. A., Verdnock, J., Nijs, R., Uytterhoeven, J. B., "Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen", Kugler, E. L., Steffen, F. W., eds., *Adv. Chem. Ser.*, Vol. 178, 15 (1979) Amer. Chem. Soc..
- 6) Chen, Y. W., Wang, H. T., Goodwin, Jr., J. G., *J. Catal.*, **85**, 499 (1984).
- 7) Allen, A. D., Senoff, C. V., *Can. J. Chem.*, **45**, 1337 (1967).
- 8) Fergusson, J. E., Love, J. L., Armor, J. N., *Inorg. Synth.*, **13**, 211 (1972).

- 9) Laing, K. R., Leubner, R. L., Lunsford, J. H., *Inorg. Chem.*, **14**, 1400 (1975).
- 10) Benesi, H. A., Curtis, R. M., Studer, H. P., *J. Catal.*, **10**, 328 (1968).
- 11) Elliott, D. J., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **57**, 11 (1979).
- 12) Dalla Betta, R. A., *J. Catal.*, **34**, 57 (1974).
- 13) Koopman, P. G. J., Kieboom, A. P. G., van Bekkum, H., *J. Catal.*, **69**, 172 (1981).
- 14) Kikuchi, E., Nomura, H., Matsumoto, M., Morita, Y., *Appl. Catal.*, **7**, 1 (1983).
- 15) King, D. L., *J. Catal.*, **51**, 386 (1978).
- 16) Bartholomew, C. H., Pannell, R. B., Butler, J. L., *J. Catal.*, **65**, 335 (1980).
- 17) Fiedorow, R. M. J., Chamar, B. S., Wanke, S. E., *J. Catal.*, **51**, 193 (1978).
- 18) Kellner, C. S., Bell, A. T., *J. Catal.*, **75**, 251 (1982).
- 19) Fukushima, T., Nobusawa, T., Fujimoto, K., Tominaga, H., *Nippon Kagaku Kaishi*, 177 (1982).
- 20) Chen, Y. W., Wang, H. T., Goodwin, Jr., J. G., *J. Catal.*, **83**, 415 (1983).
- 21) Tatsumi, T., Shul, Y. G., Sugiura, T., Tominaga, H., unpublished data.
- 22) Caesar, P. D., Brennan, J. A., Garwood, W. E., Ciric, J., *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
- 23) Jacobs, P. A., van Wouwe, D., *J. Mol. Catal.*, **17**, 145 (1982).
- 24) Okuda, O., Tatsumi, T., Fujimoto, K., Tominaga, H., *Chem. Lett.*, 1153 (1983).

Summary

Fischer-Tropsch Synthesis of Hydrocarbons over Zeolite-supported Ruthenium Catalysts

Takashi TATSUMI, Yu-ichi TAKAHASHI, and Hiro-o TOMINAGA

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113

Hydrogenation of carbon monoxide was studied at 250–260°C and 15 atm ($H_2/CO=1.5$) using ruthenium supported on Na- and Ca-Y zeolites, Na-mordenite and silica gel. The support strongly affected the product selectivity in characteristics of length of hydrocarbon chains and ratios of olefin/paraffin and branched/straight. (**Fig. 2, Table 1**) The zeolite-supported catalysts gave a narrower carbon chain length distribution than the silica-supported ones. Over the zeolite supports, product selectivity was virtually independent of the precursor of the metal and metal dispersion. (**Table 2**) Methane was the main product over the silica gel catalyst derived

from $RuCl_3$. No significant amount of hydrocarbons of C_{12} and higher was eluted when the used Na-Y-supported catalyst was treated at 290–400°C in the flow of nitrogen or hydrogen. (**Fig. 3**) On the contrary, similar treatment of the silica gel-supported catalyst gave a considerable amount of heavy hydrocarbons up to C_{20} . (**Fig. 4**) It is suggested that the zeolites as a support modify the product distribution by participating in the secondary reactions of the primary Fischer-Tropsch products, such as cracking, oligomerization, isomerization and homologation.

Keywords

Carbon monoxide, Fischer-Tropsch synthesis, Hydrogenation, Ruthenium catalyst, Support effect, Zeolite