

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—65780

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 10 G 11/04  
B 01 J 23/02  
C 01 B 3/26  
C 10 G 11/20

識別記号

庁内整理番号  
2104—4H  
7624—4G  
7059—4G  
2104—4H

⑯ 公開 昭和57年(1982)4月21日

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑰ 接触ガス化方法

⑰ 特 願 昭55—140378  
⑱ 出 願 昭55(1980)10月9日  
⑲ 発 明 者 広川一男  
千葉市黒砂4—10—2  
⑳ 発 明 者 大崎功三  
船橋市大穴町220—83  
㉑ 発 明 者 福田悟郎  
千葉市土気1747—8

㉒ 発 明 者 大塚広次  
茂原市小林2698—1  
㉓ 発 明 者 福山秀次  
茂原市萩原町3—127  
㉔ 発 明 者 松隈豊見  
茂原市長尾2586—5  
㉕ 出 願 人 東洋エンジニアリング株式会社  
東京都千代田区霞が関3丁目2  
番5号  
㉖ 代 理 人 弁理士 若林忠

明 細 書

1. 発明の名称

接触ガス化方法

2. 特許請求の範囲

1. 炭化水素類をスチームリフォーミングによつてガス化するに当り、CaO / 5—6.5重量%、BaO 3—3.0重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0—8.0重量%を含有する触媒を用いることを特徴とする接触ガス化方法。

2. 炭化水素類をスチームリフォーミングによつてガス化するに当り、NiO 3—3.0重量%、CaO / 5—6.5重量%、BaO 3—3.0%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0—8.0重量%を含有する触媒を用いることを特徴とする接触ガス化方法。

3. 炭化水素類をスチームリフォーミングによつてガス化するに当り、炭化水素とスチームとのガス状混合物をCaO / 5—6.5重量%、BaO 3—3.0重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0—8.0重量%を含有する触媒と接触させ、800℃以上の温度に上昇させる第1工程と、ついで第1工程か

らの流出物をNiO 3—3.0重量%、CaO / 5—6.5重量%、BaO 3—3.0重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0—8.0重量%を含有する触媒と接触させる第2工程とからなることを特徴とする接触ガス化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は改良された触媒を用いる炭化水素類のスチームリフォーミングによる接触ガス化方法に関する。

炭化水素類から一酸化炭素と水素とを主成分とする合成ガスを製造する方法として、天然ガスおよびナフサまでの石油留分の軽質炭化水素のガス化には(1)ニッケル系の触媒を用いる部分酸化による方法、(2)ニッケル系触媒を用いるスチームリフォーミングによる方法および(3)触媒を使用しない部分酸化による方法が知られている。また、メタンなどを主成分とする燃料ガスを製造する方法として、ナフサからガスオイルまでの石油留分を熱分解、水素化分解、部分酸化などによつてガス化する方法が知られている。

一酸化炭素と水素とを主成分とする合成ガスの製造には内熱式の部分酸化による方法と、外熱式のスチームリフォーミングによる方法とがあることは上述したが、外熱式の方が熱利用率が高く、また内熱式では外熱式に比して酸素製造のエネルギーが余分に必要とされるなどの理由から、内熱式の部分酸化による方法は過去の技術となり、外熱式のスチームリフォーミングによる方法が主流となりつゝある。このスチームリフォーミングによる方法は、ナフサのガス化にはニッケル-アルカリ金属化合物系の触媒を用いて適用されている。しかしながら、この方法において触媒性能を維持するためには、原料炭化水素の最高沸点、オレフィン含有率など多くの制限条件があり、灯油、軽油のガス化には、この方法は工業的には適用されていない。

燃料ガスを目的とするガス化方法としては、無触媒の部分酸化による方法が工業的に実施されている。このガス化は重質炭化水素をガス化することによつてクリーンな燃料ガスを製造するという

いと云われている。しかしながら、これらの触媒は強度的に問題があり、粉化などのトラブルが生ずるとされている(化学工学協会編「プロセス設計シリーズ4反応・吸収を中心とする設計」第27頁)。

本発明の目的は改良された触媒を用いる炭化水素類のスチームリフォーミングによるガス化方法の提供にある。

本発明のいま一つの目的はカーボン生成抑止能および強度が大きい改良された触媒を用いる炭化水素類のスチームリフォーミングによるガス化方法の提供にある。

さらに、本発明の目的は触媒上へのカーボン析出なしに、また使用時の変質による触媒の活性低下、強度低下および粉化なしに長期間連続運転ができる炭化水素類の接触ガス化方法を提供することにある。

本発明の接触ガス化方法は、炭化水素類をスチームリフォーミングによつてガス化するに当り、CaO / 5 - 65 重量%、BaO 3 - 30 重量%およ

いわゆるガス化脱硫が目的である。

炭化水素類をスチームリフォーミングによる方法でガス化する場合、用いられる触媒に要求される性能はガス化性能とカーボン生成抑止能とであり、特に後者が工業化に当つての最大の技術的問題点である。

カーボン生成抑止能を向上させるためには、Na、Kなどのアルカリ金属及びMg、Ca、Srなどのアルカリ土類金属を主要有効成分とするアルカリ性の触媒が有効であるとされている。しかしながら、アルカリ金属は蒸気圧が高く、蒸発損失が大きいため、触媒性能の低下や、ガス化工程後へのアルカリ金属飛散によるトラブル発生の原因になるので好ましくない。また、アルカリ土類金属はアルカリ金属のように、単に添加混合したのみでは得られた触媒のカーボン生成抑止能が足りず、工業化は不可能である。

カルシウム-アルミニウム系の触媒は特公昭52-3801号および特開昭52-138504号に開示されており、これらはカーボン生成抑止能が高

びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30-80重量%を含有する触媒を用いることを特徴とするものである。

上記の触媒は上記活性成分のほか酸化ニッケルを含み、NiO 3-30重量%、CaO / 5-65重量%、BaO 3-30重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30-80重量%を含むものであつてもよい。

さらに、第1工程において炭化水素とスチームとのガス状混合物をCaO / 5-65重量%、BaO 3-30重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30-80重量%を含有する触媒と接触させつゝ800℃以上の温度に上昇させ、ついで第2工程において、第1工程からの流出物をNiO 3-30重量%、CaO / 5-65重量%、BaO 3-30重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30-80重量%を含有する触媒と接触させてもよい。

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の触媒を炭化水素類のスチームリフォーミングに用いて強度が低下して粉化する条件を検討した結果、水蒸気的作用によりx CaO・y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分解されてCa(OH)<sub>2</sub>を生成する条件において強度低下が起ることが見出された。Ca(OH)<sub>2</sub>の温度と分解圧との関係から明らかなように、水

蒸気分圧が高くなるとともに  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の分解温度も高くなる。実際的な強度低下から判断して  $500^\circ\text{C}$  以下においても平衡的には容易に分解するはずであるが、分解速度が小さいためか実際には強度の低下が起らない。 $700^\circ\text{C}$  以上では平衡的に分解圧も大きく、かつ分解速度が大きくなるから、触媒の強度低下が起ることが予測される。

スチームリフォーミング反応においては反応系に水蒸気は不可欠であり、反応圧力と S/C (スチーム・モル/原料の炭素原子数) が定まると分解温度はきまる。通常の場合では、この分解温度は  $700-850^\circ\text{C}$  の範囲であつて、反応温度としてどうしても採用しなければならない温度である。したがつて  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系の触媒では使用による強度低下は避け得ないものである。

本発明者らの検討の結果によると、このような強度低下は  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系触媒中に BaO を存在させることにより排除された。そして CaO および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のほかに NiO を含む触媒にもおいても、BaO の存在は使用時の触媒強度の低下を防いだのである。

それ  $30-60$  重量%、 $5-20$  重量% および  $40-70$  重量% である。

NiO-CaO-BaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  系触媒の好ましい組成は NiO、CaO、BaO および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  がそれぞれ  $3-30$  重量%、 $15-65$  重量%、 $3-30$  重量% および  $30-80$  重量% であり、特に好ましい組成は  $5-20$  重量%、 $30-60$  重量%、 $5-20$  重量% および  $40-70$  重量% である。

本発明方法の実施のための好ましい反応条件は次のとおりである。

まず、 $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系触媒による場合、反応温度は広範囲に変化させうる。通常は炭化水素類が蒸気状でスチームと混合物を形成しうる温度である  $200^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$  が反応器入口温度である。反応器出口温度は  $700^\circ\text{C}-800^\circ\text{C}$  であるとオレフィンを大量に含むガスと未反応油とを生成するが、 $900^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$  の高温度であると完全にガス化されメタンを多く含む燃料ガスが生成する。原料炭化水素中のオレフィンや硫黄濃度については特に制限されない。

触媒中に存在する BaO は触媒強度を保持する作用をするが CaO および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のカーボン生成抑止能に影響を与えず、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系触媒の高いカーボン生成抑止能はそのまま保持される。

本発明方法において用いられる触媒の組成は前述のとおりであるが、CaO および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が上限値を越えると CaO の場合は成形がむずかしくなり、実用性のある強度の高い成形物が製造できなくなり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合は、成形物中の塩基性成分 (Ca, Ba) が減少するため、カーボン生成抑止能が低下し、実用性がなくなる。また、下限値より小さい場合には、前述と逆であり CaO の場合には、カーボン生成抑止能が低下し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合には成形性能が低下し、ともに工業触媒としての実用性がなくなる。BaO が上限値を越えると、触媒強度はかえつて低下し、また下限値よりも小さいと触媒強度は急激に低下する。好ましい組成は、CaO、BaO および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  がそれぞれ  $5-65$  重量%、 $3-30$  重量% および  $30-80$  重量% である。特に好ましい組成は CaO、BaO および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  がそれ

NiO-CaO-BaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の触媒を用いる場合は通常水素と一酸化炭素とからなる合成ガスの製造が目的となる。反応温度は反応器入口で  $300^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$  で出口で  $800^\circ\text{C}-900^\circ\text{C}$  である。

炭化水素とスチームとのガス状混合物を  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系の触媒と接触させつゝ  $800^\circ\text{C}$  以上に昇温させ、ついで NiO-CaO-BaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の触媒と接触させる場合は硫黄濃度の高い重質留出油を原料とする方法であり、反応温度は触媒充填量、充填比、原料のオレフィンや硫黄濃度の複雑な要因によりきまるものである。この場合の反応温度と中間体成分分布との関係を模型的に示すと第1図のようになる。反応温度として重要なのは  $T_m$ 、 $T_o$  である。特に  $T_m$  は NiO-CaO-BaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  系触媒層入口部でカーボン生成防止とニッケルサルファイド生成による活性低下防止のために重要であり、 $800^\circ\text{C}-950^\circ\text{C}$  に選ばれる。

これにつき原理的な点を述べれば次の2つになる。すなわち、第1はカーボン生成防止であるが、 $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系の触媒の充填層で、炭化水素類

を出来るだけ分解し、特にオレフィン分を減少させて、ニッケル触媒による重合作用があつてもカーボンを生成しないようにする必要がある。炭化水素類の分解は、反応温度が高くなるほど接触時間を短縮でき、反応器の容量を減少できるが、伝熱量と伝熱面積の点より経済的な反応器容量を選定しなければならない。

第2はニッケルサルファイド生成防止であるが、硫黄を含有する炭化水素をスチームリフォーミング法によつてガス化すると、硫化水素が生成され、これが触媒中のニッケルをニッケルサルファイドに変化させ、触媒活性を低下させるので、ニッケルのサルファイド化を防止する必要がある。ニッケルサルファイド生成の化学平衡関係は水素と硫化水素の比により定まる。反応器の中間層での水素、硫化水素の生成量が操作条件、原料により変化するので、 $T_m$ を定めるのは難しいが数1000ppmの硫黄を含有している炭化水素類でも900-950℃で連続的な運転が可能である。

$T_m$ は出口ガス中のメタン濃度と触媒性能との関

ムなどの無機系カルシウム化合物、あるいは酢酸カルシウム、シユウ酸カルシウムなど有機系カルシウム化合物等、またBaO原料としては酸化バリウム、水酸化バリウム、硝酸バリウム、炭酸バリウムなどの無機系バリウム化合物、あるいは酢酸バリウム、シユウ酸バリウムなどの有機系バリウム化合物等、さらにNiO原料としては酸化ニッケル、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、硫化ニッケルなどの無機系ニッケル化合物、あるいは蟻酸ニッケル、酢酸ニッケル、シユウ酸ニッケルなどの有機系ニッケル化合物等が利用可能である。

これらの原料を水と混合し、得られた配合物の凝結性を調節して混合、成型および焼結することにより本願発明で使用する触媒が製造される。混合、成型および焼結処理中の均質性を良好することが必要であるが、そのためにメチルセルローズ、アルギン酸アンモニウム、ワツクスエマルジョン、セルローズ、油などの有機粘結剤を適宜添加しても差支えない。これら成型補助剤は、そのまま直接に添加されるか、あるいは成型補助剤を水に混

連できるが通常850°-1000℃となる。

反応圧力は、油の蒸発特性、反応器材質により定まることであるが、常圧以上50kg/cm<sup>2</sup>Gまでの圧力が使用可能である。

添加スチーム量S/Cは操作条件と原料により変化でき、広い範囲で運転可能である。S/Cは一般的にいえば低い値になるとカーボン生成がおこり易くなり、大きい値になるとプロセスの経済性が損なわれる。アンモニアやメタノール合成用の水素と一酸化炭素とを主成分とする合成ガスを製造する場合は3.0-4.0である。オレフィン含有率の高いガスを製造する場合は0.2-0.6である。

炭化水素とスチームとの混合物と触媒との接触時間は0.1-1.0秒が好ましい。

本発明において用いられる触媒の製造原料について述べると高純度のものであれば、いかなる化合物も使用できるが、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料としてはアルミナセメント、アルミナゲル、硝酸アルミニウム等、CaO原料としては、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、硝酸カルシウム、炭酸カルシウ

合もしくは溶解して添加される。また、焼結物を多孔性とする必要がある場合には有機粘結剤に発泡剤を適宜添加する。

触媒原料に前記添加物とともに通常水を10乃至30重量%加えて捏和機により均質に混練する。かくして得られた練土を速かに打錠成型、転動造粒、押出成型などにより所定形状寸法のペレット、リング、チューブ、ボールあるいはプレートなどとする。

本触媒は固定床として用いてもよいし、流動層あるいは移動層として用いてもよい。又本触媒に接触させて生成させたガスを、更に別種の触媒に接触させて、生成ガス中の組成をコントロールすることも可能である。

本発明方法によれば、ガス状および液状の軽質炭化水素類から重質炭化水素類までの広範囲の炭化水素類をスチームリフォーミングによりガス化して水素、一酸化炭素、パラフィン(メタンなどの軽質炭化水素)オレフィンなどを製造することができる。本発明で用いられる原料炭化水素類は、

例えば天然ガス、液化石油ガス、ナフサ、灯油、常圧軽油、減圧軽油、分解油などのH/Cの原子比が4-1.5のものが用いられる。特に、分解油または軽油に本発明方法を適用してメタノール合成ガスを製造すると一酸化炭素1モルと水素2モルの割合の合成ガスが得られるので以後の工程が単純化される。

本発明によれば広範囲の炭化水素類を触媒層上にカーボンの析出なく、高いエネルギー効率で、触媒の粉化もなくガス化することができる。すなわち、油のキャラクタリゼーション、操業条件、触媒の性質と使用方法などの最適な組合せにより、触媒上へのカーボン析出を起させず、しかも長期間の連続運転においても触媒変質による活性および強度の低下ならびに粉化なしに、天然ガスから重質留分に至るまでの広範囲の炭化水素類から目的に応じて各種のガスを製造することができる。

本発明をよりよく理解しうるように、以下に本発明方法に用いる触媒の製造例および本発明の実施例を示すがこれらの例は限定的に解さるべきで

1/2 CaO・7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ba Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の混合物になるようにアルミナセメントと水酸化カルシウムの配合比を変更して触媒を製造した。

これらの触媒をオートクレーブに装填し、炭酸ガス20容量%、水蒸気80容量%の雰囲気ガス、圧力20 kg/cm<sup>2</sup> G、温度800℃の条件で、静的な模型試験を10/4時間実施した。

触媒の強度測定は、模型試験の前後に実施した。測定前に110℃で3時間乾燥し、シリカゲル入りのデシケータ中で24時間保存し、安定化させた後、木犀式硬度計により圧壊強度を20粒につき測定し、平均値を求めた。

模型試験の結果は第2図の通りであり、BaO含有率が5重量%以上になると強度低下がなくなり、むしろ10重量%以上では強度が上昇した。

BaOを含有していない触媒の場合は、1/2CaO・7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が分解されX線回折でのピークが小さくなり、CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>などのピークが観察された。

はない。

#### 触媒製造例

##### 例 1

623重量部のアルミナセメント(組成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80重量%、CaO / 9.5重量%)に37/重量部の水酸化カルシウム、16/重量部の酢酸バリウムを混合して成型し、1250℃で3時間焼成した後粉碎した。この粉体を転動造粒法によりボール状に成形し、室内で自然乾燥してから、1300℃で8時間焼成し、放冷して触媒の製品とした。

径5mmのボール20個の圧壊強度を測定したところ、平均強度23.5kgであった。

この触媒の組成は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 49.9重量%、CaO 40.1重量%、BaO / 0.0重量%であり、X線回折の測定によれば、1/2 CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ba Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が主成分で、CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がわずかに検出された。

この触媒の外観は、光沢のない白色であった。

##### 例 2

例1において酢酸バリウムの添加量を変更し、

模型試験の結果から、BaO含有率の実用範囲を推定すると5-20重量%である。

##### 例 3

塩基性炭酸ニッケルを耐熱容器に入れ、これを炉内温度800℃の電気炉中で3時間加熱し、酸化ニッケル微粒子とした後、放置冷却する。この酸化ニッケル120重量部、623重量部のアルミナセメント(組成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80重量%、CaO / 9.5重量%)、37/重量部の水酸化カルシウム、16/重量部の酢酸バリウムを混合し、粘結剤としてメチルセルローズ粉末を調合物100重量部に対し、1重量部添加した後、水26重量部を添加して成型を行った。

この成型物を10℃、関係湿度80%以上の密閉容器中に装填し2日間着生し、水和硬化せしめる。

水和硬化した成型物は350℃の予備的加熱処理により乾燥された後、加熱炉中で1150℃まで昇温されこの温度に3時間焼成された。焼成後粉末にしてこの粉末を転動造粒法によりボ

ール状に成型し、室内乾燥してから、1300°Cで8時間焼成し、放冷後触媒の製品とした。径5mmのボールの圧壊強度を20個につき測定した結果、平均強度は20.2kgであつた。

この触媒の組成はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 44.5重量%、CaO 36.2重量%、BaO 8.6重量%、NiO 10.7重量%であり、X線回折の測定によると、1/2CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が主成分として検出された。

実施例1

内径60mmの反応管に1/2CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(BaO 10重量%)を含有する触媒を反応管有効充填長に1層充填し、原料油としては炭素85.7重量%、水素13.7重量%を主成分とし硫黄を3000ppm含有し、臭素価46gBr/100gで沸点温度196°-352°Cの減圧残渣分解油を使用した。

原料油とスチームを混合してスチーム・モル/原料油中のカーボン原子数の比を5.0-6.0の範囲で、温度350°Cとして反応管に供給し、反応圧力10kg/cm<sup>2</sup>G、温度950-975°Cの範囲で

実施した結果を第1表に示した。又同一条件で1/2CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする触媒を用いて実施した結果を第1表に示した。

この結果から臭素価の高い油でも安定してガス化を行なうことができ、ガス化時の組成は大體同一の組成を示す。しかしながら、触媒強度において1/2CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を主成分とする触媒の方が優れており、カーボン生成抑止能についても触媒の汚れの程度からみても1/2CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を主成分とする触媒の方が良い結果が得られた。

第1表

触媒	1/2CaO・7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1/2CaO・7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			触媒の表面が黒く汚れている
	10	10	10	10	10	10	
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	975	974	974	975	974	974	
温度 (°C)	7.3	5.8	4.5	5.6	5.8	5.8	
S/C (-)	5.30	4.85	3.72	5.00	4.85	3.72	
H <sub>2</sub> (vol.%)	2.65	2.91	2.64	2.84	2.91	2.64	
CH <sub>4</sub> ( " )	2.1	3.0	1.0	3.1	3.0	1.0	
CO ( " )	1.84	1.94	1.54	1.85	1.94	1.54	
CO <sub>2</sub> ( " )	-	-	2.4	-	-	2.4	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	-	1.64	-	-	1.64	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	-	1.7	-	-	1.7	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	-	1.47	-	-	1.47	
新品強度 (kg)	29.3	10	7.5	29.3	10	7.5	
使用時間 (hr)	12			12			
使用後強度 (kg)	23.0			23.0			
触媒強度							
使用後取出触媒の状況							

実施例2

内径60mmの反応管に酸化ニッケル(NiO 10.7重量%)、1/2CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(BaO 8.6重量%)を含有する触媒を充填し、原料油としては炭素84重量%、水素16重量%を主成分とする沸点98°CのN-ヘプタンを原料として使用した。

ガス状の原料油をスチームと混合して、スチーム・モル/原料油カーボン原子数比を4.0とし、圧力30kg/cm<sup>2</sup>G、温度400°Cとして反応管に供給し、反応温度850°Cで反応させた結果を第2表に従来品と比較して示す。

この結果からみると、1/2CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を主成分とする触媒は、カーボン生成抑止能力について優れた性能を示し、安定した運転が可能であつた。又触媒圧壊強度の低下率が小さく触媒の変形などの状態変化も見られず強度面でも良い結果が得られた。

実施例 3

内径 60 mm の反応管に / 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( BaO / O 重量% ) を含有する触媒を反応管入口部に、反応管有効充填長の 2/5 充填し、残る 3/5 に酸化ニッケル、/ 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を含有する触媒を充填した。原料油としては炭素 85.7 重量%、水素 / 4.2 重量% を主成分とし、硫黄を 800 ppm 含有する沸点温度 2 / 5°-322 °C の軽油を使用した。原料油とスチームを混合してスチーム・モル / 原料油中のカーボン原子数の比を 40 とし、温度 400 °C として反応管に供給し、圧力 / 5 kg/cmG、温度 936 °C の組合せと圧力 25 kg/cmG、温度 9 / 0 °C の組合せを実施して第 3 表の結果を得た。

又同一条件で / 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする触媒と酸化ニッケル、/ 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を主成分とする触媒の組合せで反応させ、第 3 表の結果を得た。

この結果から / 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を主成分とする触媒と / 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする触

第 2 表

触媒	NiO+/2CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		NiO+/2CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	圧力 (kg/cmG)	温度 (°C)	圧力 (kg/cmG)	温度 (°C)
反応条件	30	850	30	850
生成ガス組成	40	40	40	40
H <sub>2</sub> (vol.%)	67.7	67.6	67.7	67.5
CH <sub>4</sub> ( " )	6.2	6.1	6.2	6.4
CO ( " )	10.9	11.2	10.9	10.9
CO <sub>2</sub> ( " )	15.2	15.1	15.2	15.2
触媒強度	20.2		15.2	
新品 (kg)	40		30	
使用時間 (hr)	185		61	
取出触媒の状況	別に変化なし。			
	/ 部カーボンが表面に付着し黒く光つていた。 / 部触媒の変形がみられる。			

媒での比較をみるとガス化時の組成は同一である。但し触媒強度についてみると、明らかに差があらわれており、/ 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を主成分とする方が良い結果を示す。更に、カーボン生成抑制能についてみると、/ 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする触媒には汚れがあり、/ 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を主成分とする触媒には変化が見られず、明らかに / 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を主成分とする触媒は触媒活性を損わず、強度、カーボン生成抑制能とも / 2 CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする触媒よりも良い結果が得られた。

第 3 表

触媒	/ 2CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		/ 2CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系	
	圧力 (kg/cmG)	温度 (°C)	圧力 (kg/cmG)	温度 (°C)
反応条件	15.0	936	15.0	910
生成ガス組成	40	40	40	40
H <sub>2</sub> (vol.%)	67.8	67.8	67.8	63.4
CH <sub>4</sub> ( " )	4.0	4.0	4.0	8.8
CO ( " )	14.4	14.4	14.5	12.0
CO <sub>2</sub> ( " )	13.8	13.8	13.7	15.8
触媒強度	29.3		26.1	
新品 (kg)	150		84	
使用時間 (hr)	195		81	
取出触媒の状況	変化なし。		触媒の表面がうす黒く汚れている	

実施例 4

内径 25 mm の反応管に  $1/2 \text{ CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  を含有する触媒を反応管入口部に、反応管有効充填長の  $2/3$  充填し、残る  $1/3$  に酸化ニッケル、 $1/2 \text{ CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  を含有する触媒を充填した。原料油としては炭素 85.7 重量%、水素 14 重量% を主成分とし硫黄 0.4 重量% を含有する沸点温度  $204^\circ - 321^\circ \text{C}$  の軽油を使用した。原料油とスチームを混合してスチーム・モル / 原料油中カーボン原子数の比を 40 とし、温度  $300^\circ \text{C}$  で反応管に供給し、圧力  $5 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 、温度  $950^\circ \text{C}$  で 1000 時間連続運転を実施した。又同一条件で  $1/2 \text{ CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とする触媒と酸化ニッケル、 $1/2 \text{ CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  を含有する触媒とを組合せて 1000 時間連続運転を実施したが 700 時間後に触媒層差圧が発生したので運転を停止した。それまでの運転については第 4 表の結果を得た。 $1/2 \text{ CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とする触媒については 1000 時間迄運転出来なかつた為に、運転停止後触媒を点検すると、 $1/2 \text{ CaO} \cdot$

$7\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とする触媒層の中間部に於いて黒く汚れ、触媒の形状が変形していたが酸化ニッケル、 $1/2 \text{ CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  を含有する触媒層には何ら異状は認められなかつた。触媒の形状が変形した理由を知る為に、X線回折で調べてみると、主成分であるはずの  $1/2 \text{ CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが減少し、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および  $\text{CaCO}_3$  のピークが観察された。

第 4 表

触 媒	$1/2 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$		$1/2 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	
	100HR	1000HR	100HR	1000HR
経過時間	15	950	15	950
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	4	4	4	4
温度 (°C)	950	950	950	950
S/C	4	4	4	4
H <sub>2</sub> (vol.%)	68.5	68.5	68.5	68.5
CH <sub>4</sub> ( " )	1.7	1.8	1.7	1.6
CO ( " )	1.67	1.64	1.66	1.69
CO <sub>2</sub> ( " )	1.31	1.33	1.31	1.30
触媒強度 (kg)	9.8	9.8	14.78 <sup>b</sup>	14.78 <sup>b</sup>
使用後強度 (kg)	8.6	8.6	7.39 <sup>b</sup>	7.39 <sup>b</sup>
使用後取出触媒の状況	変化が認められない。		※b/ $1/2 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒層中間部に於いて触媒が黒く汚れてくずれしていた。	

※a...700時間での値  
 ※b...710時間後の状態

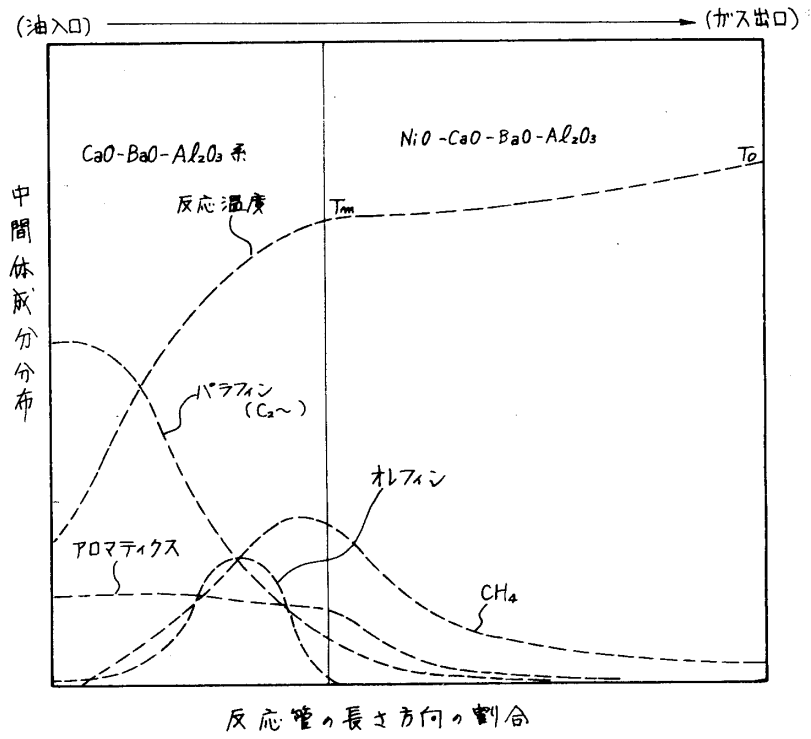
4 図面の簡単な説明

第 1 図は  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系触媒と  $\text{NiO}-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系触媒を 2 層に充填した場合の反応温度と中間体成分分布との関係を模式的に示したグラフであり、第 2 図は本発明において用いられる触媒の BaO 含有率と圧壊強度との関係を示すグラフである。

特許出願人 東洋エンジニアリング株式会社  
 代理人 若 林 忠



第 1 図



第 2 図

