

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—67688

⑪ Int. Cl.³
C 10 G 3/00

識別記号

庁内整理番号
6794—4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ガソリン製造方法

⑯ 発明者 辻本昌明

船橋市緑台2-1-2

⑰ 特願 昭55-143266

⑱ 出願人 東洋エンジニアリング株式会社

⑲ 出願 昭55(1980)10月14日

東京都千代田区霞が関3丁目2

⑳ 発明者 野沢伸吉

番5号

船橋市前貝塚町270-19

㉑ 代理人 弁理士 三宅邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

ガソリン製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 主として酸化炭素及び水素を含有する合成ガスからメタノールを合成し、次いでメタノールからガソリンを合成するガソリン製造方法において、メタノール合成装置から流出する全生成物をガソリン合成装置に供給し、ガソリン合成装置から流出する全生成物を冷却してガソリンを凝縮分離したのち、酸化炭素、水素及び $C_1 \sim C_4$ 範囲のガス状炭化水素を含む未凝縮ガスを、 $C_1 \sim C_4$ 範囲の炭化水素に富むガスと酸化炭素、水素に富むガスとに分離し、酸化炭素、水素に富むガスを新に供給される合成ガスと共にメタノール合成装置に還流させることを特徴とするガソリン製造方法

(2) ガソリン分離後の未凝縮ガスを中空繊維膜によつて $C_1 \sim C_4$ の炭化水素に富むガスと酸化炭素、水素に富むガスとに分離する特許請求の範囲第1項記載のガソリン製造方法

(3) ガソリン分離後の未凝縮ガスを分子篩によつて $C_1 \sim C_4$ の炭化水素に富むガスと酸化炭素、水素に富むガスとに分離する特許請求の範囲第1項記載のガソリン製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は主として酸化炭素、水素を含有する合成ガスからメタノールを合成し、次いでメタノールからガソリンを合成するガソリンの製造方法に関する。

この様に、メタノールを経由してガソリンを合成する方法は、既に、米国特許第4,011,275号、4,048,250号及び4,058,576号各明細書などによつて公知である。これらの方法では、メタノール合成装置より流出する生成物からメタノール及び水を凝縮分離した後の酸化炭素、水素及びメタンを含有する残存ガスの一部を、新に供給される合成ガスと混合してメタノール合成装置に還流させる。凝縮分離したメタノール、水はガソリンの合成装置に送入する。ガソリン合成装置より流出する生成物からガソリンを凝縮分離した後のガス

炭化水素を含有するガスはガソリン合成装置に還流させている。

上記の方法を更に簡単且経済的に実施出来る方法として、日本公開特許公報昭 55 - 66588 号が開示されている。この方法では、メタノール合成装置より流出する全生成物をガソリン合成装置に供給し、このガソリン合成装置より流出する全生成物からガソリン炭化水素を凝縮分離したのち、主として酸化炭素、水素よりなるガスであつて他にメタン及び少量の $O_2 \sim O_4$ 範囲の炭化水素を含む未凝縮ガスの大部分を新たに供給される合成ガスと共にメタノール合成装置に還流させている。

この発明は、上述の方法におけるメタノール合成及びガソリン合成を更に効率よく行つて一層経済的に有利な方法を提供する目的をもつて種々検討した結果、本発明を完成したものである。

即ち本発明は

主として酸化炭素及び水素を含有する合成ガスからメタノールを合成し、次いでメタノールからガソリンを合成するガソリン製造方法において、

メタノール合成装置より流出する全生成物をガソリン製造装置に供給し、ガソリン合成装置から流出する全生成物を冷却してガソリンを凝縮分離したのち、酸化炭素、水素及び $O_1 \sim O_4$ 範囲の炭化水素を含む未凝縮ガスを $O_1 \sim O_4$ 範囲の炭化水素に富むガスと酸化炭素、水素に富むガスとに分

離し、酸化炭素、水素に富むガスを新に供給される合成ガスと共にメタノール合成装置に還流すること

を要旨とするものである

ガソリン合成装置よりの全生成物を冷却してガソリンを凝縮分離したのちの残存ガスには、尚微量の芳香族炭化水素及び O_5 以上の鎖状炭化水素が含まれるので、活性炭、シリカゲルなどによりこれらを吸着除去する。ついで、このガスを中空繊維膜法、分子篩法又は深冷分離法などにより、酸化炭素、水素に富むガスと $O_1 \sim O_4$ 範囲の炭化水素に富むガスとに分離する。酸化炭素、水素に富むガスは新たな原料合成ガスと混合してメタノール合成装置へ還流し、低級炭化水素に富むガスは合成ガ

ス製造段階へ還流させるか燃料とする。

メタノール合成原料ガスは $H_2 - CO_2 / CO + CO_2 > 2$ であることが好ましいが、この様な合成ガスは、ガス状、液状の炭化水素を接触的水蒸気改質及び/又は部分酸化したり、コークス、石炭などの固形炭素原料を酸素及び水蒸気と反応させてガス化して精製し、必要ならばガスの転化反応により所望成分の合成ガスを得るなど多くの公知の方法によつて取得し得る。

本発明における、メタノール合成には種々の公知の方法を採用し得るが、日本公開特許公報：昭 51 - 29408 号に開示されたように、好ましい条件として、30 ~ 120 気圧，200 ~ 300°C があげられる。この場合銅 60 原子%，亜鉛 30 原子%，アルミニウム 10 原子%よりなる周知の触媒が用いられる。

ガソリン合成も公知の方法が採用される。例えば、米国特許第 4,048,250 号明細書に開示されたゼオライト触媒 ZSM-5 の存在下に 250°C ~ 400°C で反応を行う。この反応は著しい発熱反応である

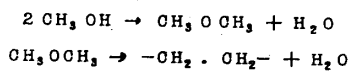
が、特願昭 54 - 039306 号の反応器の適用が可能である。

以下に本発明を図面によつて説明するがこれのみに限定するものではない。

新に供給される合成ガスは圧縮機 27 によつて圧縮され、管 2 から流入する選択的分離装置 (24) によつて分離された酸化炭素、水素に富むガスと混合したのち、更に、圧縮機 3 によつて圧縮され、熱交換器 4 により 200 ~ 250°C に加熱される。このガスは管 6 を経由してメタノール合成装置 7 に送入される。メタノール合成装置 7 は多段の充填層として構成され、熱交換器 4 の前で分岐した一部の冷いガスを管 5 を経て合成管の各段間に送入して接触反応熱による温度の過剰な上昇を防止するようになつている。メタノール合成装置 7 から得られるガス状及び蒸気状生成物は、すべて管 8 を経て熱交換器 9 により 250 ~ 450°C に予熱されたのちガソリン合成装置 11 に送入される。ガソリン合成反応は周知のゼオライト触媒の存在下で行なわれるが著しい発熱反応であるから、過剰の反応

熱を取り去るために間接冷却を行う。即ち、ラジアルフロー反応器中に蒸気と熱水の混合物を通すようにして反応熱を除去するようになっている。充分化学処理して精製されたボイラー水をスチームドラム(30)に供給する。スチームドラム(30)内の水は管13を経て循環ポンプ29で昇圧され、管14を経てガソリン合成装置に内蔵されている伝熱管に供給される。伝熱管内に供給された水は反応熱によつてスチーム、熱水の混合物となり管15を経てスチームドラム(30)に戻る。そこでスチームは分離されて管16から系外へ送り出され、熱水は再び循環ポンプ29により系内を循環する。スチームドラム(30)の液面を一定に保つように管28から水が補給される。管16から系外へ排出されるスチームは25~150気圧の圧力の飽和スチームである。

ガソリン合成装置11から流出するガス状及び蒸気状の生成物は管12を経て順次熱交換器9及び4を通つて冷却され乍ら管18を経て冷却器19に入り、冷却されたのち、分離装置(21)において凝縮



の式で示され、低級炭化水素を経て高級なガソリン溜分の炭化水素になる逐次反応である。したがつて、メタノールの低級炭化水素への転化を抑制すると共に低級炭化水素が逐次反応によつて高級炭化水素になることを助長するためにガソリン合成反応装置11へ $\text{O}_1 \sim \text{O}_4$ などの低級炭化水素を添加することが好ましい。本発明においては、選択的分離装置24から得られる低級炭化水素に富むガスを管31からガソリン合成装置24に添加して、メタノールの低級炭化水素への転化を防止しつゝガソリンへの転化率を上昇させることが容易に可能である。又、メタノール合成段階では原料ガス中の不活性ガス成分の濃度が減少するので反応条件を有利にして経済的なメタノール合成を行うことができる。

このようなガソリン製造工程による実施例を次に示す。

天然ガスの水蒸気改質により得られた第1表に

物のガソリン炭化水素を分離して管22より系外へ取り出す。未凝縮の残存ガス中には尚微量の芳香族及び脂肪族の O_5 以上の炭化水素を含んでいるので、活性炭ヤシリカゲルによる吸着(図示省略)によつてこれらを除去して選択的分離装置24に送入する。選択的分離装置24としては、既に述べたように、公知の中空繊維膜、分子篩又は深冷分離などを適宜採用することができる。この選択的分離装置(24)により、酸化炭素及び水素に富むガスと $\text{O}_1 \sim \text{O}_4$ などの低級炭化水素に富むガスとに分離する。前者は管2を経てメタノール合成装置に還流させ、後者は管25を経て合成ガス製造装置へ戻すか燃料とする。

ガソリン合成反応で低級炭化水素の $\text{O}_1 \sim \text{O}_4$ の生成はメタノールのガソリンへの転化率を悪化させることになるが、ガソリン合成装置11への供給ガスに予め $\text{O}_1 \sim \text{O}_4$ の低級炭化水素に富むガスを添加すればメタノールの低級炭化水素への転化が抑制される。又、メタノールから炭化水素に転化する反応は

示す組成の合成ガス $32.27 \text{ NM}^3/\text{H}$ と選択的分離装置24から得られる酸化炭素、水素に富む第7表に示す組成を有するガス $64.23 \text{ NM}^3/\text{H}$ とを混合し、第2表に示す組成を有するガス $96.5 \text{ NM}^3/\text{H}$ を得た。

第 1 表

モル%	CO_2	CO	H_2	CH_4
	5.67	15.53	74.93	3.87

第 2 表

モル%	CO_2	CO	H_2	CH_4
	3.94	5.70	88.81	1.55

この混合ガスを60気圧、 240°C に昇圧、昇温してメタノール合成装置(7)に送入した。合成反応は銅60原子%、亜鉛30原子%、アルミニウム10原子%よりなる触媒86の存在の下に行なわれた。メタノール合成装置(7)出口から第3表に示す組成を有する $88.5 \text{ NM}^3/\text{H}$ のガスを得た。

第 3 表

モル%	CO_2	CO	H_2	CH_4	CH_3OH	H_2O
	3.39	2.60	86.89	1.69	4.52	0.90

上記のガスは、さらに、 375°C に加熱した後、米

特許第4,048,250号明細書に記載されたゼオライト触媒 ZSM-5 を充填したガソリン合成反応装置 11 で反応させた。この反応は著しい発熱反応であるが、触媒室内に配置された伝熱管によつて触媒の過熱を防止し適温に保持される。伝熱管内の蒸気と熱水の混合物はスチームドラム (30) に入つて分離され、 100 kg/cm^2 の蒸気 40 kg/H を得た。

ガソリン合成装置 (11) から流出する全反応生成物は常温まで冷却され、第 4 表、第 5 表に示した組成をもつ非凝縮ガス $83.85 \text{ NM}^3/\text{H}$ 及び凝縮物 6.07 kg/H を得た。

第 4 表

非凝縮ガス モル%	CO_2	CO	H_2	CH_4	O_2H_6	O_3H_8	C_4H_{10}
	3.58	2.74	91.71	1.79	0.04	0.07	0.07

第 5 表

凝縮物 重量%	H_2O	C_4H_{10}	C_5 以上の 炭化水素	芳香族 化合物
	63.59	1.53	25.44	9.44

この凝縮物中のガソリン炭化水素の組成を第 6 表に示した。

第 6 表

重量%	パラフィン	ナフテン	オレフィン	芳香族 化合物
	53	1.2	7	28

非凝縮ガス中には尚微量の O_2 以上の炭化水素、芳香族化合物が残溜しているのでシリカゲル、活性炭等によりこれらを吸着除去したのち、選択的分離装置 (24) に送入した。本実施例では選択的分離装置 (24) として中空繊維膜によるものを採用した。この場合、 H_2 、 CO 、 CO_2 等のガスは中空繊維膜壁を容易に拡散して、中空部に集り、 $64.23 \text{ NM}^3/\text{H}$ を得た。一方 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の炭化水素の拡散は少く濃縮された炭化水素 $19.62 \text{ NM}^3/\text{H}$ を得た。

第 7 表にこれらのガス組成を示した。

第 7 表

炭化水素、 水素に富む ガス モル%	CO_2	CO	H_2	CH_4	O_2H_6	O_3H_8	C_4H_{10}
	3.07	0.76	95.78	0.39			

炭化水素に 富むガス モル%	H_2	CO	CO_2	CH_4	O_2H_6	O_3H_8	C_4H_{10}
	5.25	9.23	78.40	6.37	0.16	0.29	0.30

前者はメタノール合成用の合成ガスに混合してメタノール合成装置 7 へ送入し、後者は合成ガス

製造用の改質装置へ戻される。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の工程系統図である

- (7) メタノール合成装置
- (11) ガソリン合成装置
- (21) 凝縮物分離装置
- (24) 選択的分離装置
- (30) スチームドラム

以上

