

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—140290

⑪ Int. Cl.³
C 10 G 3/00
C 07 C 1/06

識別記号 庁内整理番号
6692—4H
7375—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)8月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 炭化水素の製造法

22号三菱重工業株式会社広島研究所内

⑮ 特 願 昭58—13765

⑯ 出 願 人 三菱重工業株式会社

⑰ 出 願 昭58(1983)2月1日

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑱ 発 明 者 下村雅人

広島市西区観音新町四丁目6番

⑲ 復 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 一酸化炭素と水素との混合ガスから炭化水素への転化反応を、多環縮合芳香族化合物の部分水素化物と一酸化炭素の水素化活性を有する触媒とから成る懸濁相において行なうことを特徴とする炭化水素の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一酸化炭素と水素との混合ガスから炭化水素を製造する際の改良法に関する。

現在、エネルギーの中心を占めている石油をとりまく環境は非常に不安定であるため、石油消費抑制の一環として石炭、天然ガス、原子力等の石油代替エネルギーの利用が注目されており、特に今後相対的に高い需要の伸びを示すと予想されているガソリン、灯油、軽油を石油以外の炭化水素源から製造する技術の開発が急がれている。

石炭から炭化水素を製造する方法については、直接法である石炭液化と間接法である合成ガスを経由する方法とに大別できる。

石炭の液化は石炭を高温高压下で水素化分解し、液状炭化水素を得る方法であるが、現在、研究開発過程にあり、現状では製品品質と経済性に問題がある。

一方、石炭、天然ガスまたはアスファルト等のようにガソリン、灯油または軽油に直接転化することの困難な炭素資源は、空気、酸素または水蒸気の下で一酸化炭素と水素とを製造した後、フィッシャー・トロブシュ法により炭化水素に転化する間接法が採られ、すでに南アメリカ SASOL 社では工業的に実施されている。

フィッシャー・トロブシュ法は鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、トリウム、ロジウムおよびオスミウム等を主成分とする触媒の存在下で合成ガスから炭化水素混合物を製造するプロセスである。上記プロセスにおいて工業的に使用されている触媒としては沈澱鉄触媒と溶融鉄触

媒とがあり、各々第1表に示すような性能が発表されている(PETROTECH, Vol. 3, No. 12, 1980, P. 1125)。

第1表 沈澱鉄触媒と溶融鉄触媒との性能比較

	触 媒	
	沈澱鉄触媒	溶融鉄触媒
温度(°C)	252	530
圧力(kg/cm ²)	2.6	2.25
転化率(%)	6.5	8.5
H ₂ /COモル比	1.7	2.8
選択性(炭素パーセント)		
CH ₄	5.0	10.0
C ₂ H ₄	0.2	4.0
C ₂ H ₆	2.4	6.0
C ₃ H ₆	2.0	12.0
C ₃ H ₈	2.8	2.0
C ₄ H ₈	3.0	8.0
C ₄ H ₁₀	2.2	1.0
ガソリン C ₅ -C ₁₂	22.5	39.0
ディーゼル油 C ₁₃ -C ₁₈	15.0	5.0
重油 C ₁₉ -C ₂₁	6.0	1.0
C ₂₂ -C ₃₀	17.0	3.0
ワックス C ₃₁ +	18.0	2.0
含酸素化合物	3.9	7.0
合計	100.0	100.0

成物が開発されているが、いずれの触媒についても炭化水素製造中にコーキングによつて触媒表面に炭素が蓄積し、触媒活性が経時的に低下するという問題があつた。

本発明は合成ガス、特に一酸化炭素と水素との混合ガスから炭化水素を製造する過程における各種触媒表面への炭素の蓄積を防止することを目的として為されたものである。

本発明は合成ガス、特に一酸化炭素と水素との混合ガスから炭化水素を製造するに際し、当該反応を水素供与性に富む多環縮合芳香族化合物の部分水素化物中に行なうことを特徴とし、当該反応系に存在する多環縮合芳香族化合物の部分水素化物からの移行水素の作用によつて触媒表面におけるコーキングを防止ないしは低減させることにより、触媒活性の長期維持を可能とするものである。

本発明の炭化水素製造法において原料ガスとなる合成ガスは石炭、天然ガス、石油コークス、石油蒸留残渣などの炭素資源を公知のガス化反

また、上記触媒の改良型が提案されており、以下にその一例を示す。

(1) 鉄またはその他のⅧ族金属含有触媒

Fe-Cu-ZnO-K₂O系触媒 (特公昭54-43481号公報)Fe-Ti-ZnO-K₂O系触媒 (特公昭54-43482号公報)Fe-V-ZnO-K₂O系触媒 (特開昭51-131809号公報)Fe-Mn-ZnO-K₂O系触媒Fe-Mg/Al₂O₃ (特開昭56-21647号公報)Fe-Cr/SiO₂ (特開昭56-21648号公報)

(2) ルテニウム含有触媒

Ru/V_B族金属酸化物 (特開昭54-70205号公報)Ru/Al₂O₃ (特開昭55-27173号公報)

(3) フイツシャー・トロブシュ活性成分とゼオ

ライトまたはシリケートとの複合触媒(特開昭50-142502号、同53-140303号、同54-70230号、同54-85202号、同55-76827号公報)

以上のように、合成ガス、特に一酸化炭素と水素との混合ガスから炭化水素への転化反応に用いる触媒については、種々の性能を有する組

成、例えば部分酸化反応またはスチームリホーミング反応等によつて任意に製造できる。

合成ガス中の水素と一酸化炭素との比率は炭素資源の種類により変化するが、本発明の転化反応のためには0.2~5.0の範囲にすることが好適である。

本発明の炭化水素製造に用いる触媒については、必要とされる炭化水素生成物に応じて、先に述べた公知の一酸化炭素の水素化活性を有する各種触媒を使用することができる。

本発明で用いられる多環縮合芳香族化合物の部分水素化物としては、テトラリン、1,2,3,4-テトラヒドロフルオレン、9,10-ジヒドロアントラセン、ジヒドロピレン等があり、これらの部分水素化物に対して1~30%、好ましくは5~10%の触媒を用いて転化反応を行なう。

転化反応の条件は、触媒と多環縮合芳香族化合物の部分水素化物とから成る懸濁相において200~500°C、好ましくは250~450°Cの温度、

10~100 kg/cm²、好ましくは20~50 kg/cm²の圧力とし、触媒体積あたり250~10,000 h⁻¹のGHSVで接触反応を行なうものとする。

さらに、本発明では上記の多環縮合芳香族化合物の部分水素化物を水素添加工程および熱交換工程を通して循環させることにより、多環縮合芳香族化合物の部分水素化物から移行した水素を補うとともに反応温度の制御を容易に行なうことができる。

本転化反応に用いる多環縮合芳香族化合物の部分水素化物の循環過程における水素添加工程は200~500℃、好ましくは250~450℃の温度、10~100 kg/cm²、好ましくは20~50 kg/cm²の圧力で、無触媒でもしくは白金-アルミナ、ニッケル-タングステン硫化物-アルミナまたはコバルト-モリブデン酸化物-アルミナを触媒とし、0.1~5 h⁻¹、好ましくは0.5~1 h⁻¹のLHSVで行なうものとする。

多環縮合芳香族化合物の部分水素化物の循環過程における熱交換工程では必要とされる転化

あたりGHSV 7,000 h⁻¹の条件下で行なつた。

当該転化反応系に加える多環縮合芳香族化合物はテトラリンおよび1、2、3、4-テトラヒドロフルオレンとし、添加量はそれぞれ400 gとした。これらの循環過程における水素添加反応はコバルト-モリブデン酸化物-アルミナ触媒の固定床において、反応温度350℃、反応圧力40 kg/cm²、LHSV 0.5 h⁻¹の条件下で行なつた。

本発明の炭化水素製造法と従来法とを比較した結果は次のとおりである。

従来法では反応開始後2時間で約25%であつた一酸化炭素転化率が経時的に低下し、反応開始後10時間では約5%と極めて低い値となつた。さらに、設定反応温度からの偏差を±5℃の範囲内に保つことが困難であつた。一方、触媒表面における炭素蓄積量は反応開始後10時間で18 m mol/gであつた。

本発明の方法による炭化水素製造法についてはテトラリンおよび1、2、3、4-テトラヒ

ドロフルオレンのいずれの媒体中で当該転化反応を行なつた場合にも一酸化炭素転化率の経時的な低下が少なく、反応開始後1時間で約30%

実施例1

沈澱鉄触媒を用いて本発明の方法による炭化水素製造を実施し、従来法との比較を行なつた。

触媒は次のように調製した。沸とうしているFe(NO₃)₃・9H₂O水溶液に過剰の5N NH₄OH熱水溶液を加えて沈澱を生じさせ、沈澱物を純水で洗浄した後110℃で24時間の乾燥を行なう。

この沈澱物を550℃において空気中で2時間焼成し、次いで400℃においてH₂気流中で4時間の還元を行なつて還元鉄触媒を得た。

従来法による炭化水素の製造は固定床流通式マイクロリアクターに前述の触媒4 mlを充填し、H₂/COモル比が1の混合ガスを原料として、反応温度350℃、反応圧力40 kg/cm²、GHSV 1,000 h⁻¹の条件下で行なつた。

本発明の方法による炭化水素の製造は懸濁床流通式リアクターに前述の触媒40 mlを充填し、H₂/COモル比が1の混合ガスを原料として、反応温度350℃、反応圧力10 kg/cm²、触媒体積

ドロフルオレンのいずれの媒体中で当該転化反応を行なつた場合にも一酸化炭素転化率の経時的な低下が少なく、反応開始後1時間で約30%であつた一酸化炭素転化率が反応開始後10時間の時点においても20%以上の高い値を維持していた。さらに、設定反応温度からの偏差を±2℃の範囲内に保つことが可能であつた。一方、触媒表面における炭素蓄積量はテトラリンおよび1、2、3、4-テトラヒドロフルオレンのいずれの媒体中で当該転化反応を行なつた場合にも反応開始後10時間で5 m mol/gと少なかつた。

以上の結果は、本発明の炭化水素製造法では触媒表面におけるコーキングが防止ないしは低減され、触媒活性の長期維持が可能であること、さらに当該転化反応の温度制御を容易に行ない得ることを示すものである。

実施例2

本発明の方法による炭化水素製造を次の条件下で実施した。

触媒の調製条件は実施例1と同様であり、炭化水素の製造条件についても H_2/CO モル比が 1.7 の混合ガスを原料とし、反応温度を 230 °C、反応圧力を 25 kg/cm²、触媒体積あたりの GHSV を 500 h⁻¹ とした以外は実施例1と同様にした。

テトラリンおよび 1、2、3、4-テトラヒドロフルオレンのいずれの媒体中で、当該転化反応を行なった場合にも、反応開始後1時間で約70%であつた一酸化炭素転化率が反応開始後10時間の時点においても60%以上の高い値を維持するという結果が得られた。

復代理人	内	田	明
復代理人	萩	原	亮