

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—176388

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和59年(1984)10月5日

C 10 G 3/00

6692—4H

C 07 C 1/04

8217—4H

9/02

発明の数 2

審査請求 未請求

11/02

15/02

8217—4H

// B 01 J 23/89

6674—4G

(全 13 頁)

⑤ 炭化水素合成法及び装置

究所内

① 特 願 昭58—50393

⑦ 発 明 者 柳正明

② 出 願 昭58(1983)3月28日

広島市西区観音新町四丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑦ 発 明 者 竹内善幸

① 出 願 人 新燃料油開発技術研究組合

広島市西区観音新町四丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

東京都千代田区内神田1丁目4
番2号

⑦ 発 明 者 生塩博幸

④ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

広島市西区観音新町四丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 炭化水素合成法及び装置

2. 特許請求の範囲

(1) 水素及び一酸化炭素ガスを含む原料ガスから触媒反応により C₅ 以上の炭化水素を主成分とするガソリンを合成する方法において、ガソリン合成反応工程からの生成物を 100℃ 以下に冷却した後、気液分離工程で気体と液体に分離し、気体は吸収工程で C₂ 以上の炭化水素を吸収液に吸収させて分離除去し、該生成ガスの一部を前記ガソリン合成反応工程に循環し、残りの生成ガスは燃料ガスとして系外に排出し、前記吸収工程からの C₂ 以上の炭化水素を吸収した吸収液を前記気液分離工程に導いて前記ガソリン合成反応工程からの生成物中の液状炭化水素と混合させて、気液分離し、液状物を脱エタン工程に供給して該液状物中の C₁、C₂ の炭化水素及び CO₂ をガスとして分離し、更に液状物は次工程の脱ブタン工程で C₃、C₄ と C₅ 以上の液状炭化水素に分離

し、C₅ 以上の液状炭化水素は次のスプリット工程で、C₅、C₆ の液状炭化水素と C₇ 以上の液状炭化水素とに分離し、C₇ 以上の液状炭化水素は前記吸収工程の吸収液として循環し、余分の C₇ 以上及び C₅、C₆ の液状炭化水素は製品ガソリンとして、また前記脱ブタン工程で分離された C₃、C₄ の液状炭化水素は LPG として各々系外へ抜き出すことを特徴とする炭化水素合成法。

(2) 水素、一酸化炭素を主成分とする原料ガスを所定圧力に昇圧するコンプレッサーと、前記原料ガスを予熱する熱交換器を配管で接続し、該熱交換器の予熱された原料ガス出口ノズルとガソリン合成反応器のガス入口ノズルとを配管で接続し、該ガソリン合成反応器に配設された生成物出口ノズルと生成物冷却用熱交換器の生成物入口ノズルを配管で接続し、該冷却用熱交換器の冷却された生成物出口ノズルと気液セパレータの生成物入口ノズルを配管で接続し、該気液セパレータのガス出口

ノズルと吸収塔のガス入口ノズルを配管で接続し、該吸収塔下部の液出口ノズルと前記気液セパレータの液入口ノズルとを循環ポンプを経て配管で接続し、前記吸収塔上部のガス出口ノズルとガス循環用配管を接続し、該ガス循環用配管は2ラインに分岐し、一方を循環ガス加圧用コンプレッサーに、他方を燃料ガス出口ラインに各々接続し、前記気液セパレータの下部に排水出口ノズルと、液出口ノズルを有し、該液出口ノズルは脱エタン塔上部の液入口ノズルとポンプを経て配管で接続し、該脱エタン塔上部にガス出口ノズルを有し、該脱エタン塔下部に液出口ノズルと循環液入口ノズルを有し、該液出口ノズルに接続した配管はポンプを経た後2分岐し、一方をリボイラーを経て該脱エタン塔下部の循環液入口ノズルに配管で接続し、他方を脱ブタン塔の中部の液入口ノズルに配管で接続し、該脱ブタン塔上部のガス出口ノズルを熱交換器を経てコンデンサーの入口ノズルに配管で接

続し、該コンデンサー下部の出口ノズルはポンプを経た後循環ラインとLPG出口ラインに2分岐し、該循環ラインは前記脱ブタン塔上部の循環液入口ノズルに配管で接続し、該脱ブタン塔下部の液出口ノズルはポンプを経た後2分岐し、一方はリボイラーを経て前記脱ブタン塔下部の液循環ノズルに、他方はスプリッターの液入口ノズルに各々配管で接続し、該スプリッター上部のガス出口ノズルは熱交換器を経てクーラの入口ノズルに配管で接続し、該クーラ下部の液出口ノズルはポンプを経た後配管で2分岐し、一方はスプリッター上部の循環液入口ノズルに、他方はガソリタンクに各々配管で接続し、前記スプリッター下部の液出口ノズルはポンプを経た後2分岐し、一方はリボイラーを経て該スプリッター下部の液循環ノズルに、他方は熱交換器を経て更に2分岐して一方はガソリタンクに、他方は前記吸収塔上部の吸収液入口ノズルに各々配管で接続することを特徴とする炭

化水素合成装置。

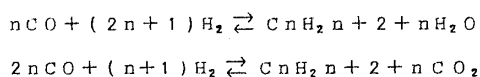
3. 発明の詳細な説明

本発明は、水素及び一酸化炭素を主成分とする合成ガスから触媒反応により C_5 以上の炭化水素を主成分とするガソリンを合成する方法と装置に関し、特に合成反応生成物中から効率よく燃料ガス、LPG及びガソリンを分離回収することのできる方法とその装置に関する。

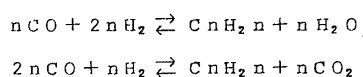
水素及び一酸化炭素を主成分とする合成ガスから炭化水素を合成する方法として、南アフリカ連邦のサゾール社が行なっているフィツシャートロブシュ合成反応(以下F-T合成反応と略す)がある。

F-T合成反応は主に次の反応があげられる。

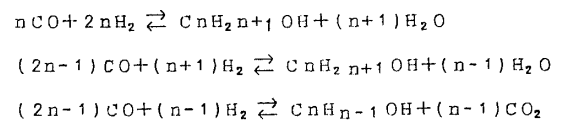
(1) パラフィン生成反応



(2) オレフィン生成反応



(3) アルコール生成反応



反応生成物は、反応温度、反応圧力、触媒その他の操作条件により異なる。

比較的低温、低圧すなわち、200~325℃、20 kg/cm²以下では、生成物として各種パラフィン、オレフィン、アルコールが得られる。圧力と温度を高くすると、例えば150 kg/cm²、400~450℃で合成すると、鉄触媒ではアルコール、アルデヒド、ケトンのような含酸素化合物が生成する。

また、温度を250℃、圧力を10 kg/cm²程度にすると、パラフィン、オレフィンを生成するが、さらに温度を下げると C_{10} 以上の高分子の炭化水素が生成する。

一方、触媒については多数の研究が行なわれているが、実用化されたのはFe、Co、Ni又はこれらを主体とした合成金属であり、Co、Niは

170～200℃、Feは200～235℃が最適の温度で、圧力についてはNiは1kg/cm²以下、Coは20kg/cm²以下、Feは10～100kg/cm²が最適である。

F-T合成反応はいずれも発熱反応である。この反応熱により温度が上昇し、その結果メタン生成が急増すると共に、触媒の活性も劣化する。従つて、F-T合成にあつて反応熱をできるだけすみやかに除去して適正な反応温度を維持するための種々の反応器形式が工夫されている。

南アフリカ連邦のサゾール(SASOL)社は、1955年からF-T合成反応による燃料油の生産を開始した(以下、サゾール-Iと記す)。本発明者らは、このサゾール-Iに沿つて、ルルギ加圧ガス化炉(石炭9700t/日×17基)からの合成ガスを原料として、アルジ(ARGE)反応器(熱交換器型、触媒層13m、シエル径3m、伝熱管2インチ×2000本)を使用して、232℃、2.5atmで運転した。その結果、生

で反応器に供給される。一方、触媒ホットパーに保留されている335℃の触媒はスタンドパイプを流下し、スライドバルブでその流量を調節されて原料ガスに混合される。原料ガスと触媒は並行に流動する間に反応し、反応熱によつて混合物の温度は370℃近くまで上昇する。ここで触媒と反応ガスの混合物は2段の冷却器で約330℃まで冷却される。この冷却器はシエルチューブ型の熱交換器で、チューブ側を混合物が通過し、シエル側は冷却油が通過する。

この冷却により温度が低下するとワックスが生成しやすくなるため、触媒、温度、ガス組成等の調節が非常に重要である。

このシンソール反応器の特徴は、希薄循環流動層により触媒粉末を激しく運動させて触媒の凝固を防止する点と、触媒粒子が熱の伝達媒体として作用し、反応熱の除熱を能率よく行なっている点にあり、触媒寿命は70日程度まで延長されていると報告されている。

サゾール-Iではこのシンソール反応器は3

成物中には炭素原子数30以上のいわゆるハードワックスが多量に存在した。これらのワックスは反応温度でも流動性が悪く、反応中に触媒表面に蓄積し、触媒のみかけの活性が低下するばかりでなく、蓄積量が過大になると反応管の閉塞を引き起こすので、数日ごとに適当な沸点範囲の生成油(ディーゼル油留分が好適といわれる)で間歇的に洗浄し、この残留ワックスを除去する必要がある。

なお、反応の結果は、合成ガスの転化率65%で、生成炭化水素中のC₁～C₄のガス成分は約18%と比較的少なく、ガソリン、ディーゼル油およびワックス類が主生成物で、特にワックス類の生成量が多い。

そこで、アルジ型反応器の改良として、シンソール(Synthol)反応器(希薄循環流動層方式)がケロッグ(Kellogg)社とサゾール社により共同開発された。

このシンソール反応器においては、原料ガスはリサイクルガスと混合し、160℃、2.2kg/cm²

基使用されているが、サゾール-IIプラント(1980年完成)ではシンソール反応器は1基のみが採用されている。

表1にアルジ反応器とシンソール反応器による生成物の比較を示す。

表 1

| | アルジ 反応器 | シンソール 反応器 |
|--|------------|--------------|
| 温 度 (°C) | 252 | 350 |
| 圧 力 (kg/cm ² G) | 2.6 | 22.5 |
| (CO+H ₂)の転化率 (%) | 65 | 85 |
| H ₂ /CO比 (-) | 1.7 | 2.8 |
| 生 成 物 (炭素基準%) | | |
| CH ₄ | 50 | 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 | 59.0 |
| 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 |
| 非酸化学品(注1) | 3.5 | 6.0 |
| 酸 類 | 0.4 | 1.0 |
| (合 計) | 100.0 | 100.0 |
| ガソリンオクタン価(無鉛) | 35 | 88 |
| ディーゼル油セタン価 | 65~70 | 50~55 |

(注1) アルコール類、アルデヒド類の総称

循環し、残りの生成ガスは燃料ガスとして系外に排出し、前記吸収工程からのC₂以上の炭化水素を吸収した吸収液を前記気液分離工程に導いて前記ガソリン合成反応工程からの生成物中の液状炭化水素と混合させて気液分離し、液状物を脱エタン工程に供給して該液状物中のC₁、C₂の炭化水素及びCO₂をガスとして分離し、更に液状物は次工程の脱ブタン工程でC₃、C₄とC₅以上の液状炭化水素に分離し、C₅以上の液状炭化水素は次のスプリット工程で、C₅、C₆の液状炭化水素とC₇以上の液状炭化水素とに分離し、C₇以上の液状炭化水素は前記吸収工程の吸収液として循環し、余分のC₇以上及びC₅、C₆の液状炭化水素は製品ガソリンとして、また前記脱ブタン工程で分離されたC₃、C₄の液状炭化水素はLPGとして各々系外へ抜き出すことを特徴とする炭化水素合成法。

(2) 水素、一酸化炭素を主成分とする原料ガスを所定圧力に昇圧するコンプレッサーと、前

記原料ガスを予熱する熱交換器を配管で接続し、該熱交換器の予熱された原料ガス出口ノズルとガソリン合成反応器のガス入口ノズルとを配管で接続し、該ガソリン合成反応器に配設された生成物出口ノズルと生成物冷却用熱交換器の生成物入口ノズルを配管で接続し、該冷却用熱交換器の冷却された生成物出口ノズルと気液セパレータの生成物入口ノズルを配管で接続し、該気液セパレータのガス出口ノズルと吸収塔のガス入口ノズルを配管で接続し、該吸収塔下部の液出口ノズルと前記気液セパレータの液入口ノズルとを循環ポンプを経て配管で接続し、前記吸収塔上部のガス出口ノズルとガス循環用配管を接続し、該ガス循環用配管は2ラインに分岐し、一方を循環ガス加圧用コンプレッサーに、他方を燃料ガス出口ラインに各々接続し、前記気液セパレータの下部に排水出口ノズルと、液出口ノズルを有し、該液出口ノズルは脱エタン塔上部の液入口ノズルとポンプを経て配管で接続し、

表1に示されるように、F-T合成反応による生成油はパラフィン分が多いためセタン価が高く、また煙点も高いことが推定される。従つて、本来ジェット燃料、ディーゼル燃料、家庭用灯油等として優れた性状を持つが、ガソリンとしては直鎖パラフィン、 α -オレフィンが多く、オクタン価も35と低い。

そこで、本発明は、水素及び一酸化炭素を主成分とする合成ガスから直接高オクタンガソリンを主成分とする炭化水素を合成する方法と装置を提案するものである。

すなわち本発明は、
(1) 水素及び一酸化炭素ガスを含む原料ガスから触媒反応によりC₅以上の炭化水素を主成分とするガソリンを合成する方法において、ガソリン合成反応工程からの生成物を100°C以下に冷却した後、気液分離工程で気体と液体に分離し、気体は吸収工程でC₂以上の炭化水素を吸収液に吸収させて分離除去し、該生成ガスの一部を前記ガソリン合成反応工程に

該脱エタン塔上部にガス出口ノズルを有し、該脱エタン塔下部に液出口ノズルと循環液入口ノズルを有し、該液出口ノズルに接続した配管はポンプを経た後2分岐し、一方はリボイラーを経て該脱エタン塔下部の循環液入口ノズルに配管で接続し、他方は脱ブタン塔の中部の液入口ノズルに配管で接続し、該脱ブタン塔上部のガス出口ノズルを熱交換器を経てコンデンサーの入口ノズルに配管で接続し、該コンデンサー下部の出口ノズルはポンプを経た後循環ラインとLPG出口ラインに2分岐し、該循環ラインは前記脱ブタン塔上部の循環液入口ノズルに配管で接続し、該脱ブタン塔下部の液出口ノズルは、ポンプを経た後2分岐し、一方はリボイラーを経て前記脱ブタン塔下部の液循環ノズルに、他方はスプリッターの液入口ノズルに各々配管で接続し、該スプリッター上部のガス出口ノズルは熱交換器を経てクーラの入口ノズルに配管で接続し、該クーラ下部の液出口ノズルはポンプを経た

ン3を経て熱交換器(反応器予熱器)E-101に導かれ、所定温度(150~350℃)に予熱された後、ガソリン合成反応器(R-101)に供給され、ここで炭化水素合成反応を発生して、ガソリンを主成分とする炭化水素を生成する。

該ガソリン合成反応器R-101での生成物は、生成物抜きライン4から反応器外に導かれ、上記の熱交換器E-101で150~300℃程度に冷却された後、更に生成物クーラE-102で40℃まで冷却されてセパレータ(生成物分離器)V-101に導かれる。

該セパレータV-101で気液分離された生成ガスは、ガス排出ライン5を経て吸収塔T-101の下部から該吸収塔T-101内に吹き込まれ、ここでガス中に同伴されているC₂以上の炭化水素が後述する吸収液中に吸収分離された後、該吸収塔T-101の上部に配設されたライン6から排出され、更に2分岐されて一方はライン7から循環ガスコンプレッサーK-101でガソリン

後配管で2分岐し、一方はスプリッター上部の循環液入口ノズルに、他方はガソリタンクに各々配管で接続し、前記スプリッター下部の液出口ノズルはポンプを経た後2分岐し、一方はリボイラーを経て該スプリッター下部の液循環ノズルに、他方は熱交換器を経た後更に2分岐して一方はガソリタンクに、他方は前記吸収塔上部の吸収液入口ノズルに各々配管で接続することを特徴とする炭化水素合成装置、
に関するものである。

以下、本発明の方法と装置を図面に従つて詳細に説明する。

第1図は、本発明の方法と装置の一実施態様のフローの概要を示す図である。

第1図において、水素及び一酸化炭素を主成分とする原料合成ガスは所定圧力(触媒の種類によつて異なるが、一般には、15~50kg/cm²程度)に昇圧された後、ライン1から供給され、循環ガスライン2の循環ガスと混合されてライ

ン3の操作圧力(一般に、15~50kg/cm²程度)まで加圧された後ライン2からライン1中の原料合成ガスに混合され、他の一方は燃料ガスとしてライン8から系外へ排出される。

上記吸収塔T-101内の吸収液は、該吸収塔T-101下部の液出口ライン9から抜出され、ポンプP-101を経て前記セパレータV-101内へ供給される。また、該吸収塔T-101の操作圧力は、ガソリン合成反応器R-101の操作圧力程度で運転される。

上記セパレータV-101で分離された水分は、ライン10から図示省略の排水処理設備に導かれる。

一方、ガスと水分を分離された生成液状炭化水素は、上記セパレータV-101の液出口ライン11から、ポンプP-201を経て脱エタン塔T-201上部に導かれる。

該脱エタン塔T-201は、5~15kg/cm²の圧力で操作され、下部に付設されたリボイラE

-201により加熱された液状炭化水素が、吸収しているCO₂及びC₁、C₂炭化水素ガスを放出した後、該吸収塔T-201下部の液出口ライン12から拔出され、ポンプP-202を経て脱ブタン塔T-202に導かれる。

一方、上記脱エタン塔T-201内で放出されたCO₂及びC₁、C₂炭化水素ガスは、該脱エタン塔T-201上部のガス出口ライン13から系外へ排出され、上記のライン8内のガスと混合されて燃料ガスとなる。

上記脱ブタン塔T-202に供給された炭化水素は、該脱ブタン塔T-202下部に付設されたリボイラE-202により加熱され、該脱ブタン塔T-202上部のガス出口ライン14からC₃、C₄炭化水素を排出し、該C₃、C₄炭化水素はクーラE-205、デカンタV-201、ポンプP-204を経て一部を循環液として該脱ブタン塔T-202に供給した後、残りの大半はLPGとしてライン15から系外へ排出される。なお、脱ブタン塔T-202の操作条件は、生成物組成により異なるが、一般に、5～8 kg/cm²、塔下部約200～250℃程度で運転される。

一方、上記脱ブタン塔T-202下部からはC₅以上の炭化水素が排出され、ポンプP-203により一部をリボイラE-202を経て該脱ブタン塔T-202下部へ循環供給し、残りの大半はライン16を経てスプリッターT-205へ導かれる。

該スプリッターT-205では、下部に付設されたリボイラE-204の加熱(200～250℃程度)により、C₅以上の炭化水素をC₅、C₆とC₇以上とに分離し、C₅、C₆の炭化水素を該スプリッターT-205上部から拔出し、クーラE-205、デカンタV-202、ポンプP-206を経た後2分岐し、一部をスプリッターT-203上部に循環供給し、残りの大半はライン17から製品ガソリンとして系外へ拔出す。

一方、該スプリッターT-205内で分離されたC₇以上の炭化水素は、該スプリッターT-205下部からポンプP-205により拔出し、一部を

リボイラE-204を経て該スプリッターT-203下部へ循環供給し、残りの大半はクーラE-206で約40℃に冷却され、更に2分岐されて一部は上記吸収塔T-101用の吸収液としてライン18、ポンプP-301を経て該吸収塔T-101に供給され、残りの大半はライン19を経て、前記スプリッターT-203上部から拔出された製品ガソリンと混合されて、製品ガソリンとなる。

以上の説明した本発明の方法および装置において、前記吸収塔T-101の操作条件の一実施例を第2図に示す(ただし、第2図は原料合成ガス量=10000 kg-mol/hの場合である)。すなわち、生成物中のC₅以上の炭化水素(図中ではC₅⁺)のガス中からの吸収量は、吸収液量の増加により増大するが、吸収液中へのCO₂及びCH₄の吸収量も増大する。CO₂及びCH₄の吸収量が増大すると、前述の脱エタン塔の負荷量が増大することになる。またC₅⁺吸収率は、吸収液量が6000 kg-mol/h以上ではほとんど変化がない。

なお、吸収液組成としては、C₅⁺の液状炭化水素の場合、後述するように気相中に同伴されるC₅、C₆の液状炭化水素量が多くなるため、C₇⁺の液状炭化水素(重質ガソリン)を使用した。

以上の結果から吸収液量を余り増加してもC₅⁺の吸収率はそれ程増加せず、却つてポンプ動力の増加が大きくなるため、(吸収液量)/(入口ガス量)=5000/5000～10000/5000=1～2(mol/mol)程度が好ましいことが導き出せる。また操作温度は約40℃が好ましい。なお、第2図はCH₄について示しているが、C₂H₆も第2図と同様の傾向を示す。

第3図は前記脱エタン塔T-201の操作条件の一実施例を示す図表である。

操作圧力の増加に伴つて気相中へ同伴されるC₅⁺の量は減少するが、リボイラE-201の負荷量は逆に増大することになる。また、気相中へのC₃、C₄炭化水素同伴率は、操作圧力=10(kg/cm²)の時最少となる。従つて、操作圧力は約10 kg/cm²程度が好ましいといえる。

第4図は一酸化炭素・水素によるF-T合成反応の温度・圧力の範囲を示す図表である。該図より本発明の炭化水素合成反応は、Fe、Co、及びRuを触媒として、温度150~350℃、圧力1~50 kg/cm²程度で行うことが好ましいことが判る。

以下、例をあげて本発明の方法及び装置による効果を具体的に示す。

例1(比較例)

第1図に示す構成で、下記の寸法を有する装置を用いて炭化水素合成を下記要領で実施した。

(1) 主要機器寸法

| | |
|------------------|-------------------------|
| ガソリン合成反応器(R-101) | 0.05φ×4m ^H |
| 吸収塔(T-101) | なし |
| 脱エタン塔(T-201) | 0.04φ×5.4m ^H |
| 脱ブタン塔(T-202) | 0.03φ×8m ^H |
| スプリッター(T-203) | なし |

(2) 原料合成ガス

H₂ = 390.4 Nm³/h
CO = 216.9 Nm³/h

H₂/CO = 1.8

(3) 反応条件

- (a) 温度: 325℃
- (b) 圧力: 18 kg/cm²
- (c) GHSV: 1000 (1/h)
- (d) 未反応ガスの循環なし(第1図のライン7使用せず)
- (e) 脱エタン塔: 10.5 kg/cm²
- (f) 脱ブタン塔: 7.7 kg/cm²

(4) 触媒

Fe含有Ru系触媒、平均粒径479 μm

以上の合成反応で得られた結果を表2に示す。この運転結果から、吸収塔を使用しない場合には、生成したガソリン(C₅⁺)のうち16.4 mole%が燃料ガスとして第1図のライン8から排出されるため、ガソリン収率は非常に悪くなることが判る。

表

| 物質名 | 原料 | | 燃料ガス | | 反応器出口 | | 生成液状物 | | 生成水 | |
|---|-----------|------|-----------|---|-----------|---|-----------|---|-----------|---|
| | kg-mole/h | % | kg-mole/h | % | kg-mole/h | % | kg-mole/h | % | kg-mole/h | % |
| 水素 H ₂ | 17.429 | 64.3 | 2.996 | | 2.998 | | 0.002 | | | |
| 一酸化炭素 CO | 9.682 | 35.7 | 1.738 | | 1.740 | | 0.002 | | | |
| 二酸化炭素 CO ₂ | | | 2.743 | | 2.766 | | 0.023 | | | |
| メタン CH ₄ | | | 1.696 | | 1.702 | | 0.008 | | | |
| エチレン C ₂ H ₄ | | | 0.0 | | 0.0 | | 0.0 | | | |
| エタン C ₂ H ₆ | | | 0.238 | | 2.440 | | 0.002 | | | |
| 窒素 N ₂ +Inerts | | | | | | | | | | |
| 酸素 O ₂ | | | | | | | | | | |
| Total Dry Flow | | | | | | | | | | |
| 水 H ₂ O | | | 0.043 | | 4.693 | | | | 4.693 | |
| メタノール CH ₃ OH | | | | | | | | | | |
| Total Wet Flow | | | | | | | | | | |
| プロペン C ₃ H ₆ | | | 0.015 | | 0.016 | | 0.001 | | | |
| プロパン C ₃ H ₈ | | | 0.089 | | 0.097 | | 0.008 | | | |
| i-ブテン iC ₄ H ₈ | | | 0.0 | | 0.0 | | 0.0 | | | |
| i-ブテン iC ₄ H ₈ | | | 0.024 | | 0.032 | | 0.008 | | | |
| i-ブタン iC ₄ H ₁₀ | | | 0.074 | | 0.092 | | 0.018 | | | |
| n-ブタン nC ₄ H ₁₀ | | | 0.047 | | 0.069 | | 0.022 | | | |
| n-ペンタン nC ₅ H ₁₂ | | | 0.009 | | 0.036 | | 0.027 | | | |
| i-ペンタン iC ₅ H ₁₂ | | | 0.026 | | 0.080 | | 0.054 | | | |
| ペンテン C ₅ H ₁₀ | | | | | | | | | | |
| シクロペンタン C ₅ H ₁₀ | | | | | | | | | | |
| メチルシクロペンタン C ₆ H ₁₂ | | | 0.0004 | | 0.006 | | 0.005 | | | |

表 2 の つづ き

| 物 質 名 | 原 料 | | 燃 料 ガ ス | | 反 応 器 出 口 | | 生 成 液 状 物 | | 生 成 水 | |
|--|-----------|---|-----------|---|-----------|---|-----------|---|-----------|---|
| | kg-mole/h | % | kg-mole/h | % | kg-mole/h | % | kg-mole/h | % | kg-mole/h | % |
| ヘキサン C ₆ H ₁₄ | | | 0.0054 | | 0.065 | | 0.058 | | | |
| ヘキセン C ₆ H ₁₂ | | | | | | | | | | |
| ヘプタン C ₇ H ₁₆ | | | 0.0081 | | 0.039 | | 0.031 | | | |
| ヘプテン C ₇ H ₁₄ | | | 0.0070 | | 0.016 | | 0.009 | | | |
| 1-オクタン C ₈ H ₁₈ | | | 0.0041 | | 0.030 | | 0.026 | | | |
| 1-ノナン C ₉ H ₂₀ | | | 0.0002 | | 0.0005 | | 0.0005 | | | |
| 1-デカン C ₁₀ H ₂₂ | | | 0.0 | | 0.001 | | 0.001 | | | |
| ベンゼン C ₆ H ₆ | | | 0.0 | | 0.0005 | | 0.0005 | | | |
| トルエン C ₇ H ₈ | | | 0.001 | | 0.017 | | 0.016 | | | |
| キシレン C ₈ H ₁₀ | | | 0.005 | | 0.070 | | 0.065 | | | |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン C ₉ H ₁₂ | | | 0.001 | | 0.084 | | 0.083 | | | |
| 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン C ₁₀ H ₁₄ | | | 0.0 | | 0.021 | | 0.021 | | | |
| 1,4-ジエチルベンゼン C ₁₀ H ₁₄ | | | 0.0 | | 0.011 | | 0.011 | | | |
| 2-メチルナフタレン C ₁₁ H ₁₀ | | | 0.0 | | 0.0 | | 0.0 | | | |
| Tota l kg-mole/h | 27.111 | | 9.770 | | 17.12 | | 0.502 | | 4.693 | |
| Tota l kg/h | 346.0 | | 231 | | 459 | | 45.4 | | 84.5 | |
| 温 度 °C | 40 | | 40 | | 325 | | 40 | | 40 | |
| 圧 力 kg/cm ² obs | 20 | | 17.4 | | 17.7 | | 17.4 | | 17.4 | |

例 2 (比較例)

前記例 1 で示した装置を用いて炭化水素合成を下記要領で実施した。

(1) 原料合成ガス

$$H_2 = 15.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$CO = 6.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

(2) 循環ガス

$$H_2 = 2.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$CH_4 = 4.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$C_2H_4 = 0.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

(3) 反応条件

前記例 1 と同一

(4) 触 媒

前記例 1 と同一

(5) 吸収液の組成

(a) C₅⁺ 液状炭化水素

(b) C₇⁺ 液状炭化水素

以上の合成反応で得られた結果を表 3 に示す。
C₅ 液状炭化水素を吸収液とする場合には、供給した吸収液中の C₅、C₆ 炭化水素量の約 4 wt% が

吸収塔出口ガス中 (第 1 図のライン 6) に同伴された。従つて、本発明では吸収液としては C₇⁺ の炭化水素を使用するのである。

表 3

| 物質名 | 吸収塔出口ガス | | |
|----------------|---------------------------------|------------------------|--------|
| | 吸収液にC ₇ +使用 | 吸収液にC ₅ +使用 | |
| | kg-mole/h | kg-mole/h | |
| 水素 | H ₂ | 2.498 | 2.561 |
| 一酸化炭素 | CO | 0.277 | 0.289 |
| 二酸化炭素 | CO ₂ | 0.659 | 0.984 |
| メタン | CH ₄ | 3.656 | 4.271 |
| エチレン | C ₂ H ₄ | 0.007 | 0.020 |
| エタン | C ₂ H ₆ | 0.032 | 0.214 |
| 窒素 | N ₂ + Inerts | | |
| 酸素 | O ₂ | | |
| Total Dry Flow | | | |
| 水 | H ₂ O | 0.0032 | 0.022 |
| メタノール | CH ₃ OH | | |
| Total Wet Flow | | | |
| プロペン | C ₃ H ₆ | | 0.0019 |
| プロパン | C ₃ H ₈ | | 0.0036 |
| 1-ブテン | 1C ₄ H ₈ | | |
| i-ブテン | iC ₄ H ₈ | | |
| i-ブタン | iC ₄ H ₁₀ | | |
| n-ブタン | nC ₄ H ₁₀ | | |
| n-ペンタン | nC ₅ H ₁₂ | | 0.1435 |
| i-ペンタン | iC ₅ H ₁₂ | | 0.3593 |
| ペンテン | C ₅ H ₁₀ | | 0.0259 |

表 3 の つ づ き

| 物質名 | 吸収塔出口ガス | | |
|---------------------------|---------------------------------|------------------------|--------|
| | 吸収液にC ₇ +使用 | 吸収液にC ₅ +使用 | |
| | kg-mole/h | kg-mole/h | |
| シクロペンタン | C ₅ H ₁₀ | | 0.0060 |
| メチルシクロペンタン | C ₆ H ₁₂ | | 0.0022 |
| ヘキサエン | C ₆ H ₁₄ | | 0.0184 |
| ヘキセン | C ₆ H ₁₂ | | 0.0032 |
| ヘプタン | C ₇ H ₁₆ | 0.0061 | 0.0025 |
| ヘプテン | C ₇ H ₁₄ | 0.0058 | 0.0024 |
| 1-オクタン | C ₈ H ₁₈ | 0.0033 | 0.0013 |
| 1-ノナン | C ₉ H ₂₀ | 0.0002 | 0.0 |
| 1-デカン | C ₁₀ H ₂₂ | 0.0 | 0.0 |
| ベンゼン | C ₆ H ₆ | 0.0 | 0.0 |
| トルエン | C ₇ H ₈ | 0.0010 | 0.0005 |
| キシレン | C ₈ H ₁₀ | 0.0038 | 0.0020 |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン | C ₇ H ₁₂ | 0.0010 | 0.0006 |
| 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン | C ₁₀ H ₁₄ | 0.0001 | 0.0 |
| 1,4-ジエチルベンゼン | C ₁₀ H ₁₄ | 0.0 | 0.0001 |
| 2-メチルナフタレン | C ₁₁ H ₁₀ | 0.0 | |
| Total kg-mole/h | | 7.1335 | 8.9344 |
| Total kg/h | | 103.3 | 173.9 |
| 温度 °C | | 41.3 | 41.0 |
| 圧力 kg/cm ² obs | | 20.0 | 20.0 |

例5 (実施例)

前記例1で示した装置の他に下記装置を用いて炭化水素合成を下記要領で実施した。

(1) 主要機器寸法

吸収塔 (T-101) 0.07φ×6m^H
スプリッター (T-203) 0.025φ×8m^H

(2) 原料合成ガス

H₂ = 41.4 Nm³/h
CO = 20.8 Nm³/h
H₂/CO = 2.0

(3) 反応条件

- (a) 温度 : 525℃
(b) 圧力 : 18 kg/cm²
(c) GHSV : 1000 (1/h)
(d) 未反応ガスの循環有 (第1図のライン7使用)
(e) 脱エタン塔 : 10.3 kg/cm²
(f) 脱ブタン塔 : 7.7 kg/cm²

(4) 触媒

Fe含有Ru系触媒、平均粒径49μm

以上の合成反応で得られた結果を表4に示す。

吸収塔の使用により、燃料ガス中への生成ガソリン (C₅⁺) の排出量は、生成ガソリン量の3.7mole%に減少しており、吸収塔設置の効果が非常に大きいことが判明した。

なお、本実施例 (表4) において、吸収塔出口ガスを、ガス精製工程で脱CO₂後、ガス中のCH₄をスチームリフォーミングによりCO及びH₂に転換後循環ガスとして使用した場合は示す。



表 4

| 物 質 名 | 原 料 | | 循環ガス | 反応器出口 | 吸収塔入口 | 吸 取 液 | 燃 料 ガ ス | | L P G | | 製品ガソリン |
|--|-----------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|-----------|-----------|--------|
| | kg-mole/h | % | kg-mole/h | kg-mole/h | kg-mole/h | kg-mole/h | kg-mole/h | % | kg-mole/h | kg-mole/h | |
| 水 素 H ₂ | 1.850 | 63.0 | 7.598 | 7.058 | 7.034 | | 0.221 | 72.4 | | | |
| 一 酸 化 炭 素 CO | 0.930 | 51.6 | 0.448 | 0.198 | 0.198 | | 0.013 | 4.3 | | | |
| 二 酸 化 炭 素 CO ₂ | 0.122 | 4.1 | 0.004 | 0.386 | 0.384 | | 0.011 | 3.6 | | | |
| メ タ ン CH ₄ | 0.015 | 0.5 | 0.049 | 0.315 | 0.314 | | 0.001 | 0.3 | | | |
| エ チ レ ン C ₂ H ₄ | | | | | | | | | | | |
| エ タ ン C ₂ H ₆ | | | 0.675 | 0.705 | 0.695 | | 0.020 | 6.6 | | | |
| 窒 素 N ₂ +Inerts | 0.024 | 0.8 | 0.818 | 0.833 | 0.833 | | 0.024 | 7.9 | | | |
| 酸 素 O ₂ | | | | | | | | | | | |
| Total Dry Flow | | | | | | | | | | | |
| 水 H ₂ O | | | 0.053 | 0.808 | 0.043 | | 0.002 | 0.7 | | | |
| メ タ ノ ール CH ₃ OH | | | | | | | | | | | |
| Total Wet Flow | | | | | | | | | | | |
| ブ ロ ベ ン C ₅ H ₈ | | | 0.029 | 0.031 | 0.030 | | 0.001 | 0.3 | 0.001 | | |
| ブ ロ バ ン C ₃ H ₆ | | | 0.167 | 0.180 | 0.172 | | 0.005 | 1.6 | 0.007 | | |
| 1 - ブ テ ン 1C ₄ H ₈ | | | | | | | | | | | |
| i - ブ テ ン 1C ₄ H ₈ | | | 0.028 | 0.033 | 0.029 | | 0.001 | 0.3 | 0.004 | | |
| i - ブ タ ン 1C ₄ H ₁₀ | | | 0.094 | 0.107 | 0.096 | | 0.003 | 1.0 | 0.010 | | |
| n - ブ タ ン nC ₄ H ₁₀ | | | 0.052 | 0.063 | 0.054 | | 0.002 | 0.7 | 0.007 | | 0.002 |
| n - ベ ン タ ン nC ₅ H ₁₂ | | | 0.010 | 0.016 | 0.011 | | | | | | 0.005 |
| i - ベ ン タ ン 1C ₅ H ₁₂ | | | 0.029 | 0.042 | 0.030 | | 0.001 | 0.3 | 0.001 | | 0.010 |
| ベ ン テ ン C ₅ H ₁₀ | | | | | | | | | | | |
| シ ク ロ ベ ン タ ン C ₅ H ₁₀ | | | | | | | | | | | |

表 4 の つづ き

| 物 質 名 | 原 料 | | 循環ガス | | 反応器出口 | 吸収塔入口 | 吸収液 | | 燃料ガス | | L P G | 製品ガソリン |
|--|-----------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------------|---|-----------|-----|-----------|-----------|
| | kg-mole/h | % | kg-mole/h | kg-mole/h | kg-mole/h | kg-mole/h | kg-mole/h | % | kg-mole/h | % | kg-mole/h | kg-mole/h |
| メチルシクロペンタン C ₆ H ₁₂ | | | 0.001 | 0.001 | 0.001 | | | | | | | |
| ヘキサン C ₆ H ₁₄ | | | 0.007 | 0.017 | 0.007 | | | | | | | 0.004 |
| ヘキセン C ₆ H ₁₂ | | | | | 0. | | | | | | | |
| ヘプタン C ₇ H ₁₆ | | | 0.007 | 0.013 | 0.007 | 0.026 | | | | | | 0.005 |
| ヘプテン C ₇ H ₁₄ | | | 0.006 | 0.009 | 0.006 | 0.021 | | | | | | 0.003 |
| 1-オクタン C ₈ H ₁₈ | | | 0.003 | 0.008 | 0.003 | 0.038 | | | | | | 0.006 |
| 1-ノナン C ₉ H ₁₈ | | | | | | 0.005 | | | | | | 0.001 |
| 1-デカン C ₁₀ H ₂₂ | | | | | | 0.001 | | | | | | |
| ベンゼン C ₆ H ₆ | | | | | | | | | | | | |
| トルエン C ₇ H ₈ | | | 0.001 | 0.004 | 0.001 | 0.007 | | | | | | 0.001 |
| キシレン C ₈ H ₁₀ | | | 0.004 | 0.015 | 0.004 | 0.085 | | | | | | 0.014 |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン C ₉ H ₁₂ | | | 0.001 | 0.015 | 0.001 | 0.079 | | | | | | 0.014 |
| 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン C ₁₀ H ₁₄ | | | | 0.003 | | 0.022 | | | | | | 0.014 |
| 1,4-ジエチルベンゼン C ₁₀ H ₁₄ | | | | 0.002 | | 0.015 | | | | | | 0.002 |
| 2-メチルナフタレン C ₁₁ H ₁₀ | | | | | | 0.005 | | | | | | 0.001 |
| Total kg-mole/h | 2.94 | | 10.08 | 10.84 | 9.95 | 0.304 | 0.505 | | | | 0.03 | 0.082 |
| Total kg/h | 37.6 | | 97.0 | 130.4 | 111.6 | 34.6 | 3.32 | | | | 1.64 | 8.34 |
| 温度 °C | 40 | | 78 | 337 | 40 | 40 | 40 | | | 40 | 40 | 40 |
| 圧力 kg/cm ² obs | 20.0 | | 20.0 | 17.7 | 17.4 | 17.4 | 14.7 | | | 7.7 | 6.7 | 6.7 |
| | | | | | | | 6.8 Nm ² /h | | | | | |
| | | | | | | | 4020KCal/Nm ³ | | | | | オクタン価 91 |

以上の具体例 1 ~ 3 により本発明の方法及び装置が優れていることが明らかとなつたが、これをまとめると次のようになる。

- (1) ガソリン合成反応器の生成物のうち、生成ガス処理工程に吸収塔を使用することにより、生成ガソリン(C₅以上の炭化水素)の収率を大幅に上げることができる。
- (2) 吸収塔で使用する吸収液としては、C₇以上の炭化水素を用いることが重要である。
- (3) 吸収塔入口ガス量に対する吸収液量は、モル比で 1.5 ~ 4 程度が好ましい。
- (4) 脱エタン塔の操作圧力条件としては、5 ~ 15 kg/cm² 程度が良い。

なお、本発明装置は第 1 図に示されるフローに拘束されるものではなく、本発明の思想を逸脱しないものであればどのようなフローのものでも良い。

また、本発明の具体例 1 ~ 3 では炭化水素合成反応用触媒として、Fe 含有 Ru 系触媒を使用した。この Fe 含有 Ru 系触媒に限定されるも

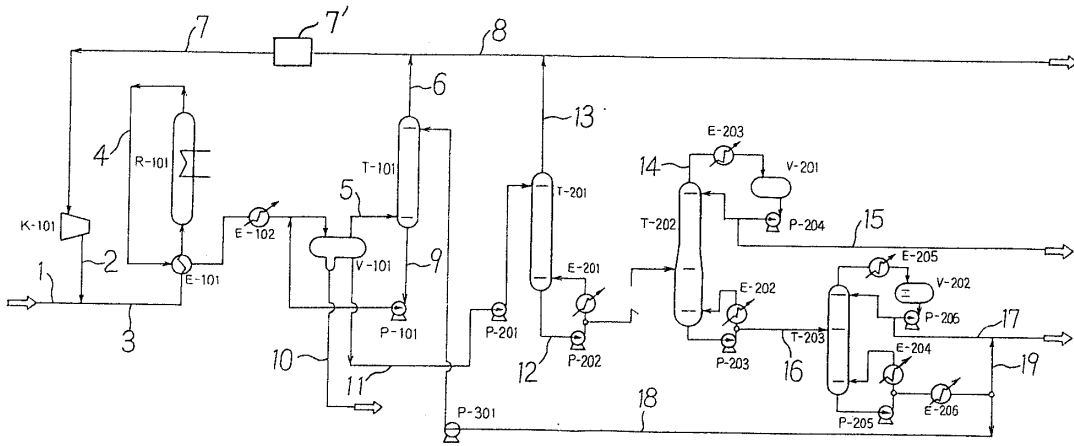
のではない。

4. 図面の簡単な説明

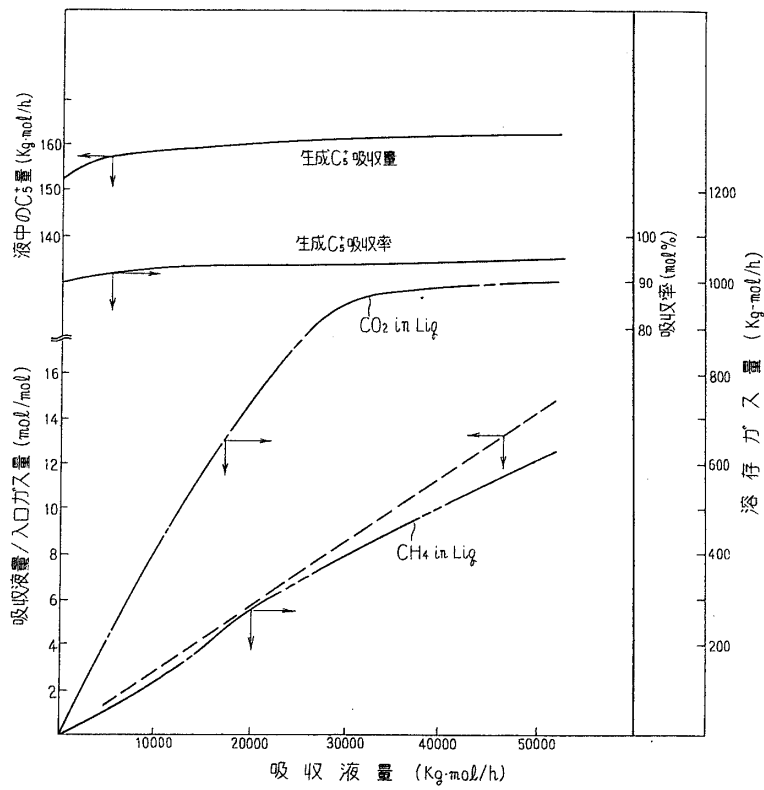
第 1 図は本発明の方法及び装置の一実施態様のフローを示す図、第 2 図は本発明の方法による吸収塔運転条件の一例を示す図表、第 3 図は本発明の方法による脱エタン塔運転条件の一例を示す図表、第 4 図は触媒の種類による反応温度・反応圧力の関係を示す図表である。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一

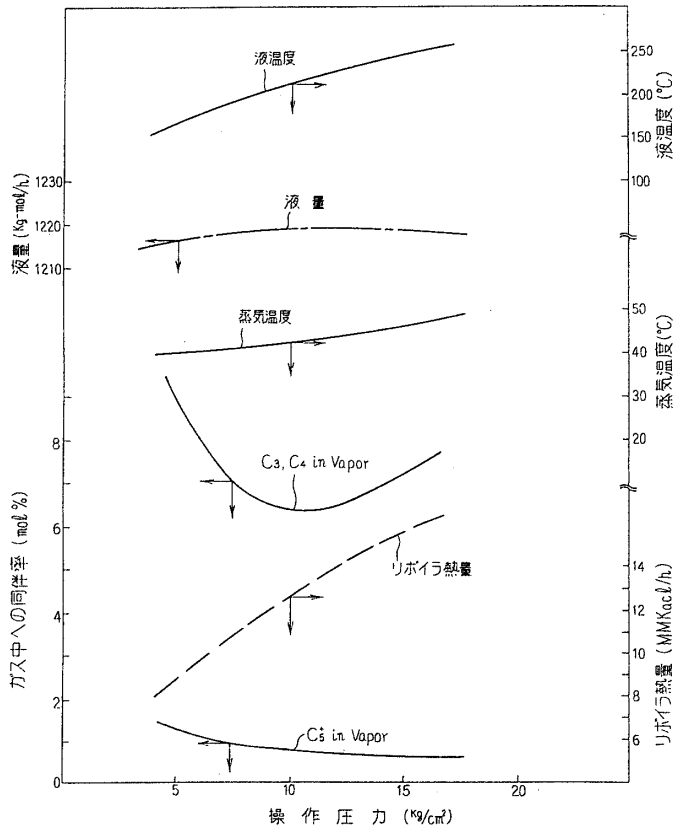
第1図



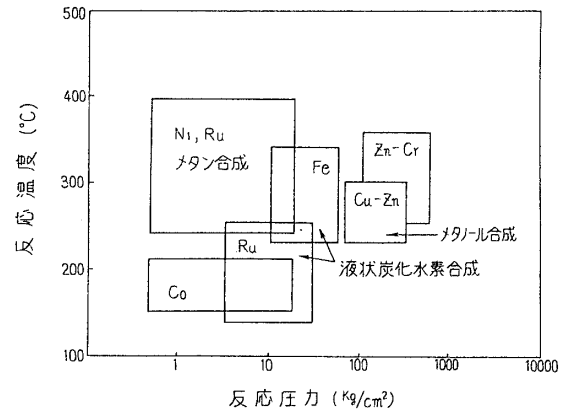
第2図



第3図



第4図



第1頁の続き

- ②発明者 宮入嘉夫
東京都千代田区丸の内二丁目5
番1号三菱重工業株式会社内
- ②発明者 小池田稔
横浜市戸塚区上郷町1625番地43