

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-179494

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月13日

C 10 G 3/00  
B 01 J 29/04  
29/28

6692-4H  
7059-4G  
7059-4G

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 合成ガスから芳香族炭化水素混合物を製造する方法

⑯ 特 願 昭59-35178

⑰ 出 願 昭59(1984)2月28日

- ⑱ 発 明 者 小 池 田 稔 横浜市戸塚区上郷町1625番地43
- ⑲ 発 明 者 鈴 木 隆 史 横浜市港北区錦が丘31番15号
- ⑲ 発 明 者 宗 村 廣 太 郎 座間市入谷4丁目2923番7号 座間ハイツ4棟415号
- ⑲ 発 明 者 宮 入 嘉 夫 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号 三菱重工業株式会社内
- ⑲ 発 明 者 今 井 哲 也 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
- ⑳ 出 願 人 新燃料油開発技術研究 東京都千代田区内神田1丁目4番2号  
組合
- ㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

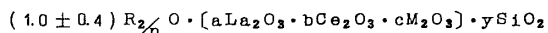
1. 発明の名称

合成ガスから芳香族炭化水素混合物を製造する方法

2. 特許請求の範囲

合成ガスを230~400℃の温度、20 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力でメタノール合成触媒と酸型アルコール脱水触媒からなる触媒組成物に接触させジメチルエーテルを合成する第一工程、

第一工程で得られるジメチルエーテルを含有する反応生成物を0~50 kg/cm<sup>2</sup>の圧力、300~600℃の温度で脱水された形態において酸化物のモル比で表わして



上記式中、R : 1種又はそれ以上の1価又は2価のカチオン  
 n : Rの原子価  
 M : 1種又はそれ以上の3価の遷移金属イオン及び/又は

アルミニウムイオン

$$a + b + c = 1$$

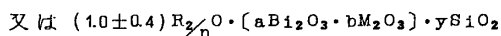
$$a \geq 0$$

$$b \geq 0$$

$$c \geq 0$$

$$a + b > 0$$

$$y \geq 1.2$$



上記式中、R : 1種又はそれ以上の1価又は2価のカチオン  
 n : Rの原子価  
 M : 1種又はそれ以上の3価の遷移金属カチオン及び1又はアルミニウムイオン  
 $a + b = 1, a > 0,$   
 $b \geq 0, y \geq 1.2$

の化学組成を有する組晶性シリケートのいずれか一つ以上を接触させる第2工程、からなる合成ガスから芳香族炭化水素混合物を

製造する方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、合成ガス、すなわち一酸化炭素及び/又は二酸化炭素などのガス状炭素酸化物と水素との混合ガスからガソリン沸点範囲の芳香族炭化水素混合物を高収率、高選択性を以つて製造する方法を提供する。更に詳しくは、合成ガスをジメチルエーテルに転化する工程とこの工程より得られる反応生成物をガソリンに転化する工程とを連続して行い、2段プロセスからなる芳香族炭化水素混合物の製造法に関する。

一般に、芳香族炭化水素混合物は石油化学原料及びガソリンとして広く用いられており、それらは石油の蒸留によつて、又はナフサの接触改質、重質軽油の接触分解、水素化分解などの公知のプロセスにより工業的に製造されている。ところが最近の石油価格の高騰、近い将来予想される石油不足に対処する必要から石油以外の炭素資源からガソリンなどの液体燃料を製造する、いわゆる新燃料製造技術の開発が求められ

チャー・トロブシュ法は幅広い沸点範囲の炭化水素を製造し、その一部は低オクタン価ガソリンとして使用されている。

しかし、従来のフィツチャー・トロブシュ触媒では直鎖のパラフィン及びオレフィンの割合が多く、ガソリン留分ではリサーチ法オクタン価が約50と低いことから自動車ガソリンとしての評価はできず、また製造される炭化水素の炭素数が1~30と幅広く、選択性が非常に悪いという欠点がある。

ところが、最近モービルオイル社ではシリカ対アルミナ比が12以上である10員酸素環結晶性アルミノシリケートの合成に成功し、ZSM-5(特公昭46-10064号、特開昭52-8005号)と称し、これとメタノールを高められた温度で接触されることにより、オクタン価の高いガソリン留分を選択的に製造できることを明らかにした。

よく知られているようにメタノールは、すでに工業的に合成ガスより大量に製造されている

ている。特に液体燃料としては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、軽油の供給不足を石油以外の炭素源、例えば世界的に広く、かつ豊富に存在している石炭、天然ガスから製造することである。

石油から炭化水素を製造する方法としては、直接法と間接法とに大別でき、直接法である石炭の液化技術は、石炭微粉末を溶剤の存在下で高圧水素添加し、ガス状及び液体状の炭化水素を得る方法であるが、未だ研究開発過程にあり、現状では製品の品質が石油と比べ劣るとともに経済的にも有利でない。一方間接法は、石炭、天然ガスなどの石油以外の炭素源を空気、酸素又は水蒸気の存在下で一酸化炭素及び/又は二酸化炭素などのガス状炭素酸化物と水素からなる混合ガスを製造し、さらに該混合ガスから反応温度150~500℃、反応圧力1000 atm以下の条件下でⅧ族元素を主体とした触媒と接触させることにより炭化水素を製造する技術である。例えば、最も広く研究されたフィツ

ので、この技術は合成ガスから間接的にメタノールを経由して芳香族炭化水素等を含有するガソリン留分を選択的に製造する方法を提供する技術として注目された。この技術に属する方法として、合成ガスを一酸化炭素還元触媒と接触させた後、引続いてこの生成物を別の又は同一の反応器に充填したZSM-5ゼオライト触媒と接触させることにより、合成ガスを高オクタン価ガソリン留分に転化する2段合成法がある。ここで用いる一酸化炭素還元触媒は銅、亜鉛、クロム、パラジウムの1つ以上の金属を含有するメタノール合成触媒又は鉄、ルテニウム、コバルトの1つ以上の金属を含有するフィツチャー・トロブシュ触媒である。

この内、合成ガスからメタノール合成触媒を用いメタノールを合成した後、ZSM-5ゼオライトと接触させガソリンを得る2段法は、原料となる合成ガスの水素対一酸化炭素比を2に調整し、かつ反応圧力を60 kg/cm<sup>2</sup>以上、通常100 kg/cm<sup>2</sup>に高めなければならず、このため

装置の建設費が高くなる欠点がある。さらにメタノール合成の不利益性は反応が熱力学平衡の支配を受けるため転化率は通常10~30%と低いことである。

最近、合成ガスからメタノールを経由して炭化水素を合成する際のメタノール合成の熱力学平衡上の制約を逃れる目的で、メタノール合成触媒とゼオライト触媒との混合触媒を用い、1段でかつ高転化率で炭化水素を得る方法が明らかにされた。この方法は一酸化炭素の転化率を60%以上に高めることはできるが、メタノール合成触媒が銅を含有するものでは、反応中間体である低級オレフィンを直ちに水素化するため、生成する炭化水素は炭素数が4以下のパラフィンであり、 $C_5^+$  ガソリン留分はほとんど生成しない欠点があり、一方メタノール合成触媒が亜鉛、クロムを主体とする高温型のものでは、360℃以上の温度、40 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力を必要とし、ガソリン収率は高いが、ガソリンとしては好ましくないデュレンを8 wt%以上含有

するほか、リサーチ法オクタン価はメタノールをZSM-5で接触して得られる2段法合成ガソリンより低いなど問題を有している。

本発明者らは以上述べた合成ガスからガソリン留分の炭化水素を製造する従来技術の欠点を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、合成ガスから、ジメチルエーテルを合成後、引続いて特定の結晶性金属シリケートと接触させ、その際個々の反応条件の最適化をはかることにより、合成ガスからガソリン沸点範囲の芳香族炭化水素混合物を高収率、高選択性を以つて製造できることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明の特徴は、第1工程で合成ガスを230~400℃の温度、20 kg/cm<sup>2</sup>G以上の圧力で銅、亜鉛、クロム、パラジウムのいずれか1つ以上の金属又は該金属酸化物と、酸型アルコール脱水触媒からなる組成物と接触させ、ジメチルエーテルを合成した後、連続する第2工程で反応生成物を0~50 kg/cm<sup>2</sup>の圧力、300~600℃の温度で、ランタン、セリウ

ム、ビスマスのいずれか一つ以上の金属から成る特定の結晶性シリケートと接触させることにより、高反応圧力、高リサイクル比を必要とする前述の2段プロセスの建設費の不利益性と1段プロセスの製品品質上の欠点を解消することにある。さらに好ましくは、ジメチルエーテルを合成する第1工程において、副生CO<sub>2</sub>を含有する未反応ガスを再び合成反応系にリサイクルすることにより、副生CO<sub>2</sub>をジメチルエーテルに転化し、ジメチルエーテルの収率を高めること、及び第1工程で生成するジメチルエーテルを含有する反応生成物流体を特定の結晶性遷移金属シリケートと接触させる第2工程の反応圧力を第1の工程以下で行うことを特徴とする合成ガスから芳香族炭化水素混合物を高収率で得る方法である。

ここで第2工程の反応圧力を50 kg/cm<sup>2</sup>以下に限定しているのは、反応圧力が第1の工程と同じ50 kg/cm<sup>2</sup>以上では、この工程で生成した芳香族炭化水素がさらにメチル化され、凝縮点

が高いデュレンに転化されるためである。通常デュレンが自動車ガソリン中に多く含有しているとキャブレターの閉塞につながるため好ましくない。

一般にZSM-5ゼオライト触媒を用いてメタノールから炭化水素油を製造する場合C<sub>10</sub>芳香族であるデュレンの生成は反応圧力が高い程、促進されるため、高められた反応圧力はこの面から好ましくなく、したがって第2工程は、第1工程が50 kg/cm<sup>2</sup>G以上で実施する場合は50 kg/cm<sup>2</sup>以下で実施することが好ましいことがわかった。

一方、最近本発明者等によつて初めて合成された結晶性金属シリケートは、これまでの結晶性アルミノシリケートとは異なり、アルミニウムを実質的に含有していないにもかかわらず低級アルコール及び/又はエーテルからの芳香族炭化水素混合物製造用触媒として優れた活性を有し、なおかつ高められた反応圧力下でもデュレンの生成が少ない。このためカーボン生成が

抑制され、触媒の耐久性が従来の結晶性アミノシリケートに比べてはるかに向上するという画期的な結果が得られている。そこで第2工程では、この結晶性金属シリケートを使用することにより、50 kg/cm<sup>2</sup>までの反応圧力で自動車ガソリンとしてデュレン含有量の少ない品質の高い製品を与えることができる。

次に本発明の実施態様のフローを示す第1図に従つて、更に本発明を詳述する。

第1図において、合成ガス1を先ず反応器Aに供給して、ジメチルエーテルを合成する。合成ガスは特に限定するものでなく、通常H<sub>2</sub>/COモル比が0.5以上であれば良い。これはジメチルエーテル合成の際副生する水が一部、一酸化素と反応するいわゆる水性ガス化反応が進行し、水素を生成するためによる。そのため原料合成ガスのH<sub>2</sub>/COモル比はジメチルエーテル合成の化学量論値である2以下のガスが使用でき、このことはメタノール合成ではH<sub>2</sub>/COモル比を2以上としなければならないのと比べ制約が少な

力は好ましくは20~60 kg/cm<sup>2</sup>、GHSVは好ましくは100~10,000 h<sup>-1</sup>である。

反応器Aは固定床、流動床又は懸濁床のいずれの方式でもよいが、副生するCO<sub>2</sub>を含有する無機ガスを再び反応系にリサイクルすることがジメチルエーテル合成において利益があることを見出された。すなわち第1工程であるジメチルエーテル合成反応での生成物と未反応ガスからなる流体2は高圧分離器BでCO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>を含むガス相3とジメチルエーテル、CO<sub>2</sub>を含む液相4とで分離後、ガス相のみをリサイクルポンプCを経由して原料ガスと混合する。リサイクルガス比はガス容量で原料合成ガス1に対して0.01~1.00好ましくは0.1~1.0の割合である。

第1の工程で得られる生成物を気液分離することなく、すべて続く第2工程の原料とする場合は、第2工程で得られる生成物5を高圧分離器Eで気液分離後、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>及びC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>炭化水素を含むガス相6を第1工程にリサイク

ル。特にこのことは、石炭から得られるH<sub>2</sub>/CO比0.8~1.0の低H<sub>2</sub>/CO合成ガスを原料とする場合有利となる。

この第1工程である反応器Aで使用する触媒は特に限定するものでなく、メタノール合成触媒と酸型アルコール脱水触媒との組合せ触媒でよい。メタノール合成触媒としては、銅、亜鉛、クロムのいずれか1つ以上の金属又は該金属酸化物を含有する組成物、又はこれに希土類元素、マンガン、アルミナを添加した組成物のほかパラジウムをシリカ、チタン、ジルコニウム等の金属酸化物に担持した担持触媒が使用できる。一方酸型アルコール脱水触媒は、固体酸性を有する金属酸化物、例えばシリカ、シリカ・アルミナ、アルミナ、であり、特にγアルミナが好ましく使用できる。通常メタノール合成触媒と酸型アルコール脱水触媒とは、重量比で0.1~1.0の割合でそれぞれの粉末を機械的に混合し、ジメチルエーテル合成触媒として使用する。反応温度は好ましくは230~400℃、反応圧

ルすることによつても目的は達せられる。

次に連続する第2工程は次のように行い。ジメチルエーテルを含有する第1工程で得られる生成物流体4は、以下に示す結晶性シリケートのいずれか一つ以上の結晶性シリケートからなる触媒で反応器Dになり芳香族炭化水素混合物へ転化される。

すなわち本発明に用いられる結晶性シリケートの一つは、下記のシリカの給源、ランタン、セリウムの給源、遷移金属及び/又はアルミナの給源、アルカリの給源、水及び特殊の有機化合物を含有する反応混合物(pHコントロールのために酸を添加したものを含む)を出発原料として水熱合成反応により合成されるものである。また他の結晶性シリケートは下記のシリカの給源、ビスマスの給源、遷移金属及び/又はアルミナの給源、アルカリの給源、水及び特殊の有機化合物を含有する反応混合物を出発原料として水熱合成反応により合成される。

シリカの給源は、ゼオライト合成において普

通に使用されるシリカの化合物であればいずれのシリカの給源であつてよく、例えば固型シリカ粉末、コロイド状シリカ、又は水ガラス等のけい酸塩などが用いられる。

ランタン、セリウムの給源、ビスマス給源又は遷移金属の給源はそれらの金属の硫酸塩、硝酸塩、塩化物などの化合物が用いられる。

また、本発明における3価の遷移金属イオン(M)とは、鉄、コバルト、ロジウム、ルテニウム、パラジウムなどVIII族元素、ランタン、セリウム以外の希土類元素、チタン、バナジウム、クロム、ニオブ、タンタル、アンチモンなどの元素の3価のカチオンをさす。

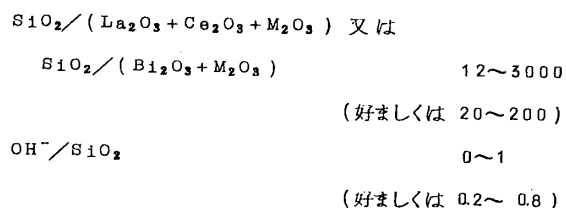
アルミナの給源は、アルミン酸ソーダが最も適しているが、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酸化物又は水酸化物などの化合物が用いられる。

アルカリの給源は、ナトリウムなどのアルカリ金属、又はカルシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物、又はアルミン酸、ケイ酸との化合物などが用いられる。

これらの各種有機化合物は例示であつて、本発明はこれらに何等限定されるものではない。

また、本発明における1価又は2価カチオン(R)とは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、前述した有機化合物イオン、又は焼成、イオン交換などの処理により形成される水素イオンなどのイオンをさす。

本発明に用いられる結晶性シリケートはいずれも、従来のゼオライトの構造中のAlの一部又は全部がランタン、セリウム、ビスマス又は他の遷移金属に置き換つたものであり、さらに、 $\text{SiO}_2 / (\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3)$ 比、 $\text{SiO}_2 / (\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3)$ 比がいずれについても1.2以上であることを特徴としており、下記のモル組成の反応混合物から出発して製造される。



結晶性シリケートの水熱合成原料の一つである特殊の有機化合物としては、以下に示すものが使用できる。

(1) 有機アミン類；

n-プロピルアミン、モノエタノールアミンなどの第1級アミン、ジプロピルアミン、ジエタノールアミンなどの第2級アミン、トリプロピルアミン、トリエタノールアミンなどの第3級アミン、又はエチレンジアミン、グリコールアミンなど、又は上記化合物とハロゲン化炭化水素(臭化プロピルなど)との混合物、その他テトラプロピルアルミニウム塩などの第4級アンモニウム塩など、

(2) 有機アミン以外の有機窒素化合物；

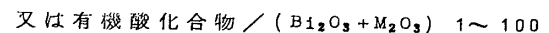
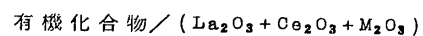
ピリジン、ピラジン、ピラゾールなど、

(3) アルコール類単独又はアンモニウムとの混合物；

エタノールなどのモノアルコール類、エチレングリコールなどのジオール類、又は上記アルコールとアンモニアとの混合物、



(好ましくは 10 ~ 200)



(好ましくは 5 ~ 50)

本発明に用いられる結晶性シリケートは、前記原料混合物を結晶性シリケートが生成するのに十分な温度と時間加熱することにより合成されるが、水熱合成温度は80 ~ 300℃好ましくは130 ~ 200℃の範囲であり、また水熱合成時間は0.5 ~ 1.4日好ましくは1 ~ 10日である。圧力は特に制限を受けないが自圧で実施するのが望ましい。

水熱合成反応は所望の温度に原料混合物を加熱し、必要であれば攪拌下に結晶性シリケートが形成されるまで継続される。かくして結晶が形成された後、反応混合物を室温まで冷却し、濾過し、水洗いを行い結晶を分別する。さらに普通は100℃以上で5 ~ 24時間程度乾燥が行われる。

本発明の結晶性シリケートは、一定の結晶構造を有する規則正しい多孔性の結晶性物質であり、一般に表1に示すX線回折パターンを示す。

表 1

$2\theta$	I/I <sub>0</sub>
7.9 ± 0.1	VS
8.8 ± 0.1	VS
13.2 ± 0.2	W
13.9 ± 0.2	M
14.7 ± 0.2	M
15.4 ± 0.2	W
15.9 ± 0.2	M
19.3 ± 0.2	W
20.8 ± 0.2	M
23.1 ± 0.2	S
23.8 ± 0.1	M
26.9 ± 0.3	M
29.2 ± 0.2	W
29.9 ± 0.2	M

W: 弱  
M: 中級  
S: 強  
VS: 非常に強

上記の表1のデータを得るために標準技術が使用された。照射は銅のK $\alpha$ 線である。I<sub>0</sub>は

チルエーテルを芳香族炭化水素混合物へ転化する第2工程の反応器Dは、固定床、流動床又は懸濁床のいずれの反応方式のものでもよい。反応条件は300~600℃の温度、0~50 kg/cm<sup>2</sup>の圧力および0.1~100 h<sup>-1</sup>の重量時間空間速度(以下WHSVと略す)であり該反応器Dから拔出される反応生成物5に存在する軽質炭化水素ガスと無機ガスは高圧分離器Eで気液分離し、ガス相6は再び第1工程又は第2工程にリサイクルすることができる。なおこの操作で第1工程にリサイクルするケースは第1工程においてガスリサイクルを行わない場合にのみ適用される。また第2工程にリサイクルする場合は第1工程でのリサイクルの有無にはよらず行うことができ、この目的は第2工程が大きな発熱反応であるための熱除去であり、また第2工程の高圧分離器ガス中に含有されている反応性に富むオレフィンを再び第2工程の反応器にリサイクルしてガソリン留分に転換する2つの理由である。なお第2工程ではリサイクルを

最も強いピークの強度で、I/I<sub>0</sub>は相対強度である。

好適には、この結晶性シリケートは触媒として使用する前に、空気中で、400~700℃の範囲で、2~48時間加熱して活性化される。

この結晶性シリケート中に存在するアルカリ金属は、慣用法によつて1種以上の他のカチオンと交換されてH型あるいは他の金属カチオン型の結晶性シリケートを与えうる。

前述した方法で製造された結晶性シリケートは、周知の技術により、そのまま、あるいは従来から触媒成型用として用いられている粘結剤等と混合して適当な大きさに成型して、触媒として使用されうる。

好ましいバインダーはシリカ、シリカ・アルミナ、及びアルミナであり、ゾル、ゲル又は酸化物の形態で結晶性シリケートと混合し、いずれも最終的には酸化物となる。その内ペーマイトゲルとして混合するアルミナが最も好ましい。

この結晶性シリケート触媒を用いて行うジメ

行つてもCO<sub>2</sub>の低減にはならない。また第2工程でリサイクルする場合、そのリサイクル比も第1工程と同様、生成物流体1に対して0.1~100好ましくは0.1~10の割合である。またガス相6を分離した液相7は蒸留塔Fで脱ブタン処理し、ブタン以下の留分8とガソリン留分9を得る。

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えないかぎり以下に限定されるものでない。

#### 触媒の調製例

第1工程で使用するジメチルエーテル合成触媒は次のように製造した。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 152 g、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 91 gおよびCr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 132 gを水で500 mlに希釈し、90℃に加熱した。これにあらかじめ90℃に加熱した10% NaOH溶液を攪拌しながらpHが12となるまで添加した。冷後沈殿物はブツフナー漏斗で濾過し、洗浄水のpHが7.8になるまで純水で洗浄した。次に沈殿物を120℃で乾燥後、

空气中で320℃で3時間焼成した。得られた組成物はCuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が重量比で50:25:25であつた。この組成物の一部は100メッシュ以下の粒子に粉碎し、コンデア社型 pural BB r アルミナ粉末と重量で50:50の割合で混合し、ペレットに圧縮成形した後、再度20~32メッシュの粒度に粉碎し、ジメチルエーテル合成触媒50gを調製した。

第2工程で使用する結晶性シリケートは次のように製造した。

水ガラス、塩化ランタン、水を36Na<sub>2</sub>O·La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·808SiO<sub>2</sub>·1600H<sub>2</sub>Oのモル比になるように調合し、これに塩酸を適量添加し、上記混合物のpHが9前後になるようにした後、有機化合物としてトリ-nプロピルアミン、nプロピルブロマイド及びメチルエチルケトンにLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル数の20倍加え、良く混合し1ℓのステンレス製オートクレーブに張込んだ。上記混合物を約500rpmにて攪拌しながら100℃で1日、次に170℃で3日間反応された。冷却後、固

形分を篩過し、洗浄水のpHが約8になるまで充分水洗し、110℃で12時間乾燥し、550℃で3時間焼成した。この生成物の結晶粒径は約1μmであり、有機化合物を除去した組成は脱水の形態で表わして0.4Na<sub>2</sub>O·La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·808SiO<sub>2</sub>であつた。これを結晶性シリケート1と称する。

また結晶性シリケート1の原料調合時において塩化ランタンに加えて塩化セリウムを0.5モル:0.5モルの比率で添加した以外は同じ操作を行い0.4Na<sub>2</sub>O·(0.5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.5Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·808SiO<sub>2</sub>の組成を示す結晶性シリケート2を調製した。

このほか結晶性シリケート1の原料調合時において、塩化ランタンの代わりに塩化ビスマスを調合した以外は同じ操作を行い有機化合物を除外した組成が脱水の形態で表わして0.6Na<sub>2</sub>O·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·808SiO<sub>2</sub>の組成を示す結晶性シリケート3を調製した。

次にこのようにして合成した結晶性シリケートを1N塩酸に浸漬し、80℃で7日間処理した。これをイオン交換水で洗浄水のpHが6に

なるまで洗浄した後、110℃で12時間乾燥し、水素イオン型の結晶性シリケートを得た。

次にこの結晶性シリケートにアルミナペーマイト乾燥ゲル粉末をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として等量加え良く混合し、さらに5% HNO<sub>3</sub> 溶液を徐々に加えた後押出成型機で1.5mmφのサイズに成型し、これを110℃で12時間乾燥し550℃で3時間焼成することにより触媒とした。

#### 第1工程の実験例

触媒の調製例で調製したジメチルエーテル合成触媒を用いてH<sub>2</sub>/COモル比2の合成ガスの反応を行つた。反応条件は270℃、40kg/cm<sup>2</sup>G、GHSV = 1000 h<sup>-1</sup>で行い、また反応器より流出する生成物を40kg/cm<sup>2</sup>G、常温で気液分離後、ガス流体をリサイクルすることの効果についてリサイクル比を0, 0.5, 1と変えて反応を行い、その結果を表2に示した。

表 2

	例 1	例 2	例 3
リサイクルガス比	0	0.5	1.0
CO 転化率 (%)	76.9	74.2	72.3
H <sub>2</sub> 転化率 (%)	42.4	44.6	49.4
CO <sub>2</sub> 選択性 (%)	32.6	27.2	23.8
生成物分布 (wt%)			
H <sub>2</sub>	7.1	7.0	6.4
CO	20.3	22.6	24.2
CO <sub>2</sub>	34.5	27.7	23.6
ジメチルエーテル	37.1	40.5	42.7
H <sub>2</sub> O	1.0	2.2	3.1

ガスリサイクルを行わない例1と比較し、H<sub>2</sub>、CO及びCO<sub>2</sub>から成るセパレーターガスを原料ガスに対し0.5及び1の割合で原料ガスに混合しリサイクルすることは、CO転化率をほとんど低下させることなく、CO<sub>2</sub>の副生を大きく抑えることに効果があり、結果としてジメチルエーテルの収率を向上させる。

#### 実施例1、2及び比較例1

触媒の調製例で調製したジメチルエーテル合

成触媒を用いて  $H_2/CO$  モル比 2 の合成ガスの反応を下記表 3 に示す条件で第一工程を行い、生成物を高圧下で気液分離し、ガス相をリサイクルした。

一方、ジメチルエーテル、水を主成物とする液相を反応圧力を同表に示す条件で第 2 工程に供給し、触媒の調製例で調製した結晶性シリケート 1 と接触させた。この方法における反応成績を表 3 に併記する。(実施例 1、2、3)

また第 2 工程をシリカ対アルミナ比 4.5 のプロトン型 ZSM-5 ゼオライト触媒を用い実施した場合の反応成績とも同表に併記した。(比較例 1、2)

実施例 1、2 及び 3 から本発明によれば、CO の転化率はメタノール合成で得られる値より十分に高く、またリサイクルの効果により炭化水素への選択性が高められることがわかる。さらに、炭化水素はオクタン価が 9.8 以上の優れた自動車ガソリンを 8.1.7、7.7.2 及び 7.0.3 wt% の高い収率で与え、その留分中のデュレン

は少ない。ただし、実施例 1、2 と実施例 3 との対比より、第 2 工程のそれよりも低める方が、デュレンの生成が少なく、これより第 2 工程の圧力は  $50 \text{ kg/cm}^2$  以下にすることが望ましいことがわかる。一方、メタノールから芳香族炭化水素を生成するに優れた性能を示す ZSM-5 ゼオライトを用いて行つた比較例 1、2 では CO 転化率はほぼ同一であるが、 $CO_2$ 、 $C_3$  以下の軽質炭化水素の副生が多くなり、特にデュレンが 1.8.0 及び 1.9.8 wt% の高い割合を示す。

表 3

反応条件	実施例 1		実施例 2		実施例 3		比較例 1		比較例 2	
	第 1 工程	第 2 工程	第 1 工程	第 2 工程	第 1 工程	第 2 工程	第 1 工程	第 2 工程	第 1 工程	第 2 工程
温度 (°C)	270	360	260	360	260	360	270	290	260	290
圧力 ( $\text{kg/cm}^2\text{G}$ )	40	5	50	5	50	50	40	5	50	50
GHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	100	—	750	—	750	—	1000	—	750	—
リサイクル比 ( $\text{mol/mol}$ )	1	—	1	—	1	—	1	—	1	—
CO 転化率 (%)	72.3		86.8		86.3		72.5		86.6	
$H_2$ 転化率 (%)	49.4		70.5		70.2		49.4		70.0	
選 択 性 (%)										
炭化水素	76.2		83.1		82.8		74.8		82.0	
$CO_2$	23.8		16.9		17.3		25.2		18.0	
炭化水素組成 (wt%)										
メタン	0.3		0.3		2.1		0.8		6.2	
エタン+エチレン	0.6		1.3		4.1		1.5		6.3	
プロパン	4.4		5.5		10.6		8.5		12.6	
プロピレン	1.1		1.8		0.4		0.4		0.0	
ブタン	10.4		12.0		11.3		14.7		14.4	
ブチレン	1.5		1.9		1.2		0.6		0.0	
$C_5^+$ ガソリン留分	81.7		77.2		70.3				60.5	
$C_5^+$ ガソリン留分のオクタン価 (リサーチ法)	9.8		10.2		9.9		9.9		10.1	
$C_5^+$ ガソリン留分中のデュレン (wt%)	4.0		4.5		8.0		18.0		19.8	



実施例4、実施例5

表 5

実施例1において第2工程で使用する触媒を結晶性シリケート1の代わりに、触媒調製例で調製した結晶性シリケート2又は結晶性シリケート3を用いて得られた反応成績を表4に示す。

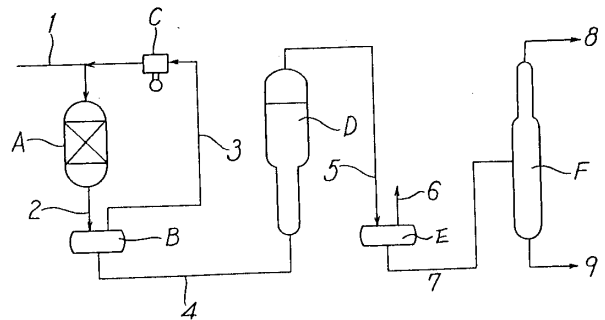
反応条件	実施例4		実施例5	
	第1工程	第2工程	第1工程	第2工程
温度(℃)	270	360	250	360
圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	40	5	50	5
GHSV(h <sup>-1</sup> )	750	—	750	—
リサイクル比(mol/mol)	0.5	—	1	—
CO 転化率	87.5		75.1	
H <sub>2</sub> 転化率	60.2		58.1	
選択性(%) 炭化水素	76.3		82.3	
CO <sub>2</sub>	23.7		17.7	
炭化水素組成(wt%)				
メタン	0.3		0.8	
エタン+エチレン	1.1		1.7	
プロパン	4.4		2.3	
プロピレン	1.5		2.2	
ブタン	10.1		6.4	
ブチレン	1.7		3.8	
C <sub>6</sub> <sup>+</sup> ガソリン留分	80.9		82.8	
C <sub>6</sub> <sup>+</sup> ガソリン留分のオクタン価(リサーチ法)	98		99	
C <sub>6</sub> <sup>+</sup> ガソリン留分のデューレン(wt%)	3.5		3.0	

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施するためのフローを示す図である。

第1図

代理人 内田 明  
代理人 萩原 亮一



第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 1/04

識別記号

庁内整理番号

8217-4H

⑫発 明 者 藤 田

浩

広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社  
広島研究所内