

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-181192

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)9月14日
 C 10 G 3/00 6692-4H
 C 07 C 1/04 8217-4H
 // B 01 J 29/06 7059-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 合成ガスから炭化水素を製造する方法

⑮ 特 願 昭59-35179

⑯ 出 願 昭59(1984)2月28日

⑰ 発 明 者 小 池 田 稔 横浜市戸塚区上郷町1625番地43
 ⑰ 発 明 者 鈴 木 隆 史 横浜市港北区錦が丘31番15号
 ⑰ 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
 ⑰ 発 明 者 玉 井 守 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
 ⑰ 発 明 者 柳 正 明 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
 ⑱ 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
 ⑲ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

合成ガスから炭化水素を製造する方法

2. 特許請求の範囲

一酸化炭素を水素化する触媒活性を有する金属又は/及び金属酸化物と結晶性ゼオライトとの複合触媒を、合成ガスと接触させ炭化水素を製造する方法において、接触分解プロセスで副生する重質サイクル油を水素化脱硫処理して得られる重質芳香族炭化水素混合物よりなる液状媒体に前記触媒を懸濁させ、該懸濁液に合成ガスを接触させることを特徴とする炭化水素の製造方法。

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炭化水素、特にガソリン沸点範囲の炭化水素を高収率で得る方法に関する。更に詳しくは、一酸化炭素を水素化する触媒活性を有する金属又は/及び金属酸化物と結

晶性ゼオライトとの複合触媒を合成ガスと接触させ炭化水素を製造するに当たり、該反応を懸濁床で行い、その際使用する液状媒体に、水素化精製した接触分解プロセスの重質サイクル油を使用する方法に関する。自動車ガソリン及びその他の軽質ガスを含むガソリン沸点範囲の炭化水素は原油の蒸留によつて、又はナフサの接触改質、重質留分の接触分解、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。ところが将来の原油価格の高騰、原油供給源の欠乏に対処する必要から、石油以外の炭素資源から今後特に需要の伸びが予想されるガソリン沸点範囲の炭化水素を製造する、いわゆる新燃料油製造技術の開発が試みられている。これまでもエネルギーの開発分野では原油以外の炭素資源を石油に相当する炭化水素に転換する技術を探求してきており、例えば石炭の直接液化、タールサンド油又はオイルサンド油の分解などによる方法が研究されてきた。しかしこれらの方法は極めて高い圧力を必要とするとも

に工程が複雑であり、加えて得られる製品の品質が石油と比べ劣ることなどから経済的に有効でない。一方、石炭、天然ガスなどの炭素源を空気、酸素又は水蒸気の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へ転化することはすでに商業的に確立されている。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を用い炭化水素を製造することも可能である。例えば最も広く研究されたフィッシャー・トロプシュ法は合成ガスから軽質ガス、ガソリン及びその他の炭化水素油を製造するプロセスとして、すでに南アフリカSASOL社で採用され、石炭から各種の炭化水素が商業規模で製造されている。しかしフィッシャー・トロプシュ法では生成物は直鎖のパラフィン系炭化水素から主としてなるので、ガソリン留分ではリサーチ法オクタン価は約50と低く、現在の自動車用燃料としては不適當である。また生成物は炭化水素

の炭素数が1~30と幅広く分布しており、ガソリン沸点範囲の炭化水素の選択性が悪いという欠点がある。

一方、合成ガスは銅、亜鉛、クロムなどの金属又は金属酸化物触媒を用いメタノールなどの含酸素有機化合物に転化できることもよく知られており、さらに、メタノールは結晶性アルミノシリケートと250~500℃、50 atm以下の条件下で接触することによりガソリン沸点範囲の炭化水素に選択的に転化できることも公知である。そのための結晶性ゼオライトとしてはZSM-5(特公昭46-10064号、特開昭52-8005号)のほか、ZSM-48までの一連のZSMシリーズの高シリカ結晶性アルミノシリケート、モルデナイトゼオライトなどがある。

最近、合成ガスから直接ガソリン沸点範囲の炭化水素を製造する効率的な方法が明らかにされた。この方法は、フィッシャー・トロプシュ触媒又はメタノール合成触媒のような一酸化炭

素を水素化する活性を有する金属又は金属酸化物と結晶性ゼオライトとの複合触媒を用い合成ガスから一段で炭化水素を製造するものである。具体的な方法の一つは、一酸化炭素を水素化する活性を有する金属酸化物と結晶性ゼオライトとを機械的に混合した触媒であり、他の一つは一酸化炭素を水素化する活性を有する金属を、結晶性ゼオライト又は一酸化炭素を水素化する活性を有する他の金属酸化物と結晶性ゼオライトとの複合物に担持させ調製した触媒である。

以上に示した複合触媒を用い合成ガスから一段で炭化水素を製造する方法は未だ開発段階にあり、その反応のすべてが固定床反応器を用いて行われているが、プロセス化に当つては触媒寿命、触媒活性・選択性及び触媒層反応温度の制御など解決しなければならない問題が残されている。特に、合成ガスから炭化水素やアルコールを製造する反応の反応熱は表1に示すようになりかなり大きな発熱であり、これらの合成反応では、このような反応熱の除去は反応器の選定

における重要な問題である。

表1 炭素1個当たりの反応熱 ΔH Kcal

CH_4	-50
C_2H_6	-42
C_6H_{14}	-39
C_2H_4	-26
C_6H_{12}	-34
CH_3OH	-23.9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-22.5

工業的にすでに行われているメタノール合成反応は、固定床で行われるが、これは一酸化炭素の転化率が低くかつ大量のガスをリサイクルし反応熱の除去を行つている故可能である。しかし本発明の反応のように、高い一酸化炭素転化率が必要とされ、さらに反応中間体がメタノールの場合は、最終生成物の炭化水素はさらに大きな発熱反応である脱水反応を経て生成されるため、実用化を想定した場合、反応熱の除去の面から固定床反応器は極めて困難である。

本発明の反応ではないが、類似の反応プロセ

スとして知られるフィッシャー・トロブシュ法ではその大きな発熱反応のため、熱除去の容易さから気相流動床反応器又は懸濁床反応器が理想的であるとして、種々の検討が行われており、気相流動床については南アフリカ、SABOL社で工業化がなされている。ここで気相流動床とは、反応器内で10~100 μm の粉末触媒が下方から上昇する反応ガス流体と高められた温度、高められた圧力で流動状態を形成し接触する反応方式をいう。また懸濁床反応とは、100 μm 以下の粉末触媒を高沸点パラフィン系炭化水素油からなる液体媒体に懸濁分散しスラリー状化した触媒と反応ガス流体とを上昇流で接触させ反応を行う方式をいう。

気相流動床は反応熱除去については好ましいが、はげしい流動状態で触媒間での衝突を繰返すための触媒の耐摩耗性が問題であり、強度の弱い沈殿鉄系フィッシャー・トロブシュ触媒には適用できないとされている。一方懸濁床は、触媒粒度は細かい方が好ましい為、強度の弱い

が可能であり、また反応条件下では分解などの軽質留分への転化が起こらないためロスしない。このため、フィッシャー・トロブシュ反応ではパラフィン系炭化水素が好ましい液状媒体とされている。しかしパラフィン系炭化水素は結晶性ゼオライトの存在下では容易に分解されることから、フィッシャー・トロブシュ法で使用されるパラフィン系炭化水素をそのまま本発明で実施する反応には使用できない。この理由からフィッシャー・トロブシュ合成触媒又はメタノール合成触媒と結晶性ゼオライトとの複合触媒を用い、合成ガスから炭化水素を1段で製造する反応を懸濁床で行う試みはこれまでなされなかつた。

しかし、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の液状媒体を見出すことにより、結晶性ゼオライトを触媒成分とする系においても合成ガスから炭化水素を製造する反応を懸濁床方式で実施することを可能とするとともに、本発明の方法が触媒寿命の延長、ガソリン沸点範囲

触媒の使用が可能であり、反応熱の除去は気相流動床より、さらに容易である。通常、フィッシャー・トロブシュ反応を懸濁床で行うには5 μm 以下の沈殿鉄系酸化鉄粉末を沸点300℃以上のパラフィン系鉱油に分散させスラリー濃度5~30 wt%として用いる。

フィッシャー・トロブシュ法のこれまでの知見から、本発明で取扱う合成ガスからの炭化水素の製造反応を気相流動床、又は懸濁床で行い、反応熱除去の問題を解決しようとするのは自然の流れであろうし、特に、微細粒子からなり、かつ強度の比較的弱い結晶性ゼオライトを触媒の主要成分とする触媒系を取扱う場合、懸濁床は最も好ましい反応方式であるという類推も極く自然であろう。

フィッシャー・トロブシュ法で使用されるパラフィン系懸濁液は、フィッシャー・トロブシュ反応で合成ガスから生成する炭化水素油の高沸点留分と組成が類似しているため、スラリーとして抜き出し分離回収でき、再度リサイクル

の炭化水素の収率向上にも好ましい効果を与えることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、合成ガスを一酸化炭素を水素化する活性を有する金属及び/又は金属酸化物と結晶性ゼオライトから複合触媒と接触させ炭化水素、特にガソリン沸点範囲の炭化水素を高収率で得る方法において、該触媒を特定の液状媒体に分散しスラリーで使用する懸濁床反応方式に関するものであり、ここで液状媒体として重質軽油の接触分解プロセスより副生する重質サイクル油留分を水素化脱硫と好ましくは接触脱ろろ処理して得られる沸点250℃以上で芳香族含有量が50 wt%以上(残部アルキル基を有するナフテン系炭化水素とパラフィン系炭化水素)の重質芳香族炭化水素混合物を使用する合成ガスから直接炭化水素を製造する方法に関するものである。

液状触媒が重質芳香族混合物であるため、合成ガスの転化反応において、液状媒体は軽質留分に分解されることがなく、また本発明におけ

る反応では、触媒成分として存在する結晶性ゼオライトの形状選択性が発揮され、合成ガスからは沸点が200℃以上の炭化水素は実質的に生成せず、この2つの理由から、合成ガスから生成する炭化水素は沸点の差から容易に液状媒体と分離できる。さらに、反応の長い期間において液状媒体の補充、抽出しを行う必要がないため、工程は簡素化され経済的なプロセスとなる。

懸濁床反応器で実施する本発明では、反応熱の除去が容易であるため固定床でしばしば経験するホットスポットや触媒層の一部での温度暴走を避けることができ触媒層の全域に互つて均一な温度で運転できる。このため、高温で進みやすいメタン反応や、生成したガソリン沸点範囲の炭化水素の2次分解が固定床反応器と比べ低く抑えることができるためガソリン沸点範囲の炭化水素を高い収率で得ることができる。また固定床反応では通常反応に伴い触媒表面上にコークが付着し、活性が低下するため触媒寿命

が短い欠点があるが、本発明では液状媒体が重質芳香族であるため、コークはその前駆体において液状媒体に溶解除去されるため、触媒の活性低下の原因となるコーク付着がほとんど起こらず、触媒は長期に互つて安定した活性を保持できるとの驚くべき効果が得られた。

次に本発明についてさらに詳細に説明する。

反応原料である合成ガスは特に限定するものでなく、通常 H_2/CO モル比が0.5以上あれば良く、触媒スラリーと200~450℃、好ましくは250~350℃の温度、100kg/cm²以下、好ましくは10~50kg/cm²の圧力、100~10,000h⁻¹、好ましくは500~2,000h⁻¹のGHSVの条件で接触する。この際、高圧分離器にて分離される軽質炭化水素と無機ガスから成るガス流体を反応器入口にリサイクルすることができる。リサイクルガス比は原料合成ガスに対し容量で0.1~100、好ましくは0.5~10である。触媒は一酸化炭素を水素化する触媒活性を有する金属又は/及び金属酸化

物と結晶性ゼオライトとから成る複合触媒であり、大別してフィツシャー・トロブシュ合成反応を促進するFe, Co, Ruなどの1種以上の金属又は金属酸化物と結晶性ゼオライトとの複合触媒又はメタノール合成反応を促進するCu, Zn, Cr, Pdなどの1種以上の金属又は金属酸化物と結晶性ゼオライトとの複合触媒である。ここで一酸化炭素を水素化する触媒活性を有する金属の触媒中の含有量は担持触媒では金属として0.1~15wt%, 酸化物触媒では金属酸化物として5~50wt%である。結晶性ゼオライトとは通常シリカとアルミナが酸素を共有して三次元網目構造を保ち、アルミニウムとけい素原子との合計に対する酸素原子の比は2であり、これらのSiO₂四面体の陰電気性はアルカリ金属陽イオン、特にナトリウム、カリウム又はある場合には有機窒素陽イオンで平衡がとれている結晶性アルミノシリケートをいう。またアルミニウムの一部又は全部が他の金属、例えば鉄(特開昭53-76199)、クロム(特開昭55-

115783)、バナジウム(西ドイツ特許2831631)、ビスマス(特開昭57-196718)、ランタン(特開昭57-10684, 特開昭58-194737)、セリウム(特開昭57-10684, 特開昭58-194737)、ほう素(特開昭53-55500, 特開昭55-76825)、チタン(特開昭57-10684)等の三価の金属で置換され合成された結晶性シリケートをも含む。通常結晶性ゼオライトは天然に数多く存在するが、合成によつても製造でき、そのいずれも使用できる。また結晶性ゼオライトは結晶構造上、酸素原子の結合の仕方により特定の均一細孔径を有しており、細孔径が約5Åの小孔径ゼオライトとしてはエリオナイト、オフタイト、フェリエライトが、細孔径が約9Åの大孔径ゼオライトとしてはフォージャサイト型のX又はYゼオライト或いはモルデナイトが、また細孔径が5~9Åの中孔径ゼオライトとしては、ZSM-5(特公昭46-10064)のほかシリカ対アルミ

ナ比が12以上のZSM-11(特公昭53-23280)、ZSM-12(特公昭52-16079)、ZSM-21(特公昭50-54598)、ZSM-35(米国特許願第528061号、1974年11月29日)、ZSM-38(米国特許願第528060号、1974年11月29日)などのモービルオイル社の開発したZSMシリーズのゼオライトのほか、シエル・インターナショナル・リサーチ社の開発した鉄シリケート(特開昭53-76199)、さらには製造方法が異なるがX線回折パターンがZSM-5と類似するZSM-5タイプの高シリカ結晶性ゼオライト、また上記ゼオライトのアルミナの一部又は全部が他の三価の金属で代替されたゼオライト、例えばほう素シリケート(特開昭53-55500)、ビスマスシリケート(特開昭57-196718)、タンタルシリケート及びセリウムシリケート(以上特開昭57-10684、特開昭58-194737)などが含まれる。

れるICI社のゼータ3など)、有機アミン(特開昭50-54598、特開昭54-99799など)、アルコールアミン(特開昭54-107499など)、ジグリコールアミン(特開昭56-92114)のいずれか又はその前駆物質の存在下で水熱合成反応を行つて得られたシリカ対アルミナ比が12~100の結晶性アルミノシリケートが好ましく使用できる。また炭化水素にオレフィン炭化水素を主に得ようとする場合は、前述のアルミナ源の代りに、三価の金属源を加えて合成したアルミニウムを実質的に含有しない結晶性遷移金属シリケートが好ましく使用できる。細孔径が約9Åの大孔径ゼオライトを複合した触媒では生成する炭化水素がガソリン沸点範囲以下の炭化水素ばかりでなく、灯油、軽油留分をも生成するのでそれらを併産する必要のある場合選択される。なお、いずれの結晶性ゼオライトも本発明の転化反応に使用するには、陽イオンの少なくとも50%以上を水素イオン、希土類イオン等で交換し、酸性点

細孔径が約5Åの小孔径ゼオライトを複合した触媒を使用する反応においては、生成する炭化水素は、ゼオライトの形状選択性のため、分子サイズが約5Å以下の直鎖パラフィン、オレフィン又は炭素数が5以下の軽質炭化水素であり、この場合は石油化学原料として有用なエチレン、プロピレン、ブチレン等の低級オレフィンを得ることができる。また必要であればこれらの低級オレフィンにアルキル化、不均化、二量化などの公知の方法により容易にガソリン沸点範囲の炭化水素に転化できる。

細孔径が5~9Åの中孔径ゼオライトを複合した触媒は、ガソリン沸点範囲の炭化水素を高収率で得るに最も好ましいゼオライトである。炭化水素に芳香族炭化水素を主に得ようとする場合は、ゼオライト合成時にシリカ源、アルミナ源、アルカリ源のほか有機試薬として、テトラプロピルアンモニウム塩(特公昭46-10064で明示されるモービルオイル社のZSM-5のほか、特開昭51-67298で明示さ

を発見したものが好ましい。

次に本発明において使用する触媒スラリーを調製する上で必須である液状媒体について説明する。すなわちここで使用する重質芳香族から成る炭化水素油は、石油精製工場においてガソリン製造プロセスとして知られる接触分解装置で副生する重質サイクル油を水素化脱硫処理して得られる。さらに好ましくは引続いて接触脱ろうして得られる。接触分解プロセスは通常、原油を常圧蒸留して得られる沸点が250~400℃の直留重質軽油、又は重油を減圧蒸留して得られる沸点が350~550℃の減圧軽油又はそれらを水素化脱硫装置で硫黄分、窒素分を減じて得られる脱硫油を原料油として、450~550℃の温度、10kg/cm²g以下の圧力でゼオライト、シリカアルミナ、アルミナの二つ以上からなる粉末触媒と流動状態で接触することにより、オクタン価の高いガソリン基材を得るプロセスである。上記条件で原料油は60~80vol%が分解を受け、ドライガス、LPGとナフ

サ沸点以上の留分に分離される。引続いてナフサ沸点以上の留分は蒸留塔で沸点が約200℃以下のナフサ、沸点が約200～300℃の軽質サイクル油(LCO)、沸点が約300～400℃の重質サイクル油及び残油(スラリーオイル)に分離される。この内沸点が原料油とほぼ同程度の重質サイクル油は通常製品として一部抜出すほかは大部分が、反応塔へ再循環される。

本発明者らはこの重質サイクル油がすでに結晶性ゼオライト系触媒の下で高温で処理されている故、高温での熱安定性が高く、また本発明で使用するゼオライト含有触媒下でも安定して存在しうること、及び沸点範囲、粘度が触媒を懸濁させる液状媒体として好ましい性状を有していることに着目した。すなわち代表的な重質サイクル油は比重(15/4℃)0.9～1.0、50℃の動粘度15～1センチストークス、流動点+20～-10℃、沸点範囲250～400℃、硫黄分0.1～2.0wt%、窒素分0.01～0.5wt%の性状を示す。しかし、この性状からわか

ることもできるが、ろう分の分解により生成した沸点300℃以下の留分を蒸留で除去することが好ましい。

応初期に脱硫重質サイクル油中に含有されるパラフィンが触媒成分の結晶ゼオライトにより分解され、液体媒体の減少を招くため、脱硫重質サイクル油を接触脱ろうした後水素化脱硫することもできる。

接触脱ろう処理は、流動点の改善のためにZSM-5ゼオライトのようならう分だけを選択的に分解しうる中孔径ゼオライトを触媒として使用する反応であり、すでに工業化された方法としてはZSM-5ゼオライトを用いるモービルオイル社のMDDW法、モルデナイトゼオライトを用いるブリテイツシュ・ペトロリウム社の脱ろう法がある。このほか本発明で利用できる結晶性ゼオライトとして記述しているもののうち、細孔径が5～9Åの中孔径の結晶性ゼオライトを触媒とすることによっても達成できる。接触脱ろうの反応条件は、触媒の種類により異なるが、通常250～400℃の温度、100kg/cm²以下の圧力、LHSV 0.1～10h⁻¹で行う。得られた脱ろう処理油はそのまま液体媒体とす

るように、触媒の被毒物質となる硫黄、窒素が多く存在しており、一方これらの被毒物質は微量であつても本発明で使用する触媒の金属成分を被毒するため、液状媒体として使用する場合には、除去する必要がある。除去方法は特に限定するものではないが、工業的に通常使用される水素化脱硫処理が使用できる。

水素化脱硫処理は、重質サイクル油をコバルト・モリブデン・アルミナ又はニッケル・モリブデン・アルミナのごとき通例の水素化脱硫触媒の存在下で、300～400℃の温度、20～150kg/cm²の圧力、LHSV 0.1～10h⁻¹、水素対油比50～10000Nm³/klの条件で接触することにより行い、硫黄分を0.5wt%以下、窒素分を0.1wt%以下、好ましくは硫黄分0.1wt%以下、窒素分0.05wt%以下とする必要がある。脱硫重質サイクル油を引続き接触脱ろう処理を行えばさらに好ましい液体媒体になる。接触脱ろう処理を行わないで液状媒体として使用しても触媒活性を損うことはないが、反

このようにして得た液体媒体は触媒と混合し、スラリー状態で反応に供する。触媒の混合割合はスラリー中の濃度で5～50wt%であり、触媒はあらかじめ50μm以下の粉末とした後混合するか又は/及び液状媒体と混合した後、粉砕し、50μm以下、好ましくは5μm以下とすることが好ましい。

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。

結晶性ゼオライトの調製

結晶性ゼオライトを次のように製造した。水ガラス、塩化ランタン、水を36Na₂O・La₂O₃・80SiO₂・1600H₂O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

ルプロマイド及びメチルエチルケトンを La_2O_3 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グレイブに張込んだ。上記混合物を約500 rpmにて攪拌しながら100℃で1日、次に170℃で3日間反応させた。得られた結晶物の有機化合物を除外した組成は脱水の形態で表わして $0.4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ SiO}_2$ であつた。これを結晶性ランタンシリケートと称する。

次にシリカゾル、アルミン酸ソーダ、苛性ソーダ及び水を $10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.6 \text{ SiO}_2 \cdot 1300 \text{ H}_2\text{O}$ のモル比になるように調合し、有機化合物としてジグリコールアミンを Al_2O_3 のモル数の18倍加え良く混合し、1ℓのステンレス製オートグレイブに張込んだ。上記混合物を約500 rpmにて攪拌しながら自生圧力下160℃で3日間反応させた。得られた白色微細結晶物は化学分析の結果、Na 1.8 wt%、N 0.8 wt%を含有し、シリカ対アルミナモル比は2.7であつた。これをDGAゼオライトと称する。

性ゼオライト調製に示したDGAゼオライトを用いた以外は全く同様の方法で製造した触媒をSTG-2と称する。

またBASF社製亜鉛、クロム系メタノール合成触媒と結晶性ランタンシリケートとを重量比で1:1となるよう機械混合し、50 μm以下の粒度とした触媒をSTG-3と称する。

このほか酸化バナジウムと結晶性ランタンシリケートとを重量比で1:1に混合後、ルテニウム含有量が1 wt%になる量の三塩化ルテニウム水溶液を含浸させ、130℃で3時間乾燥して得た50 μm以下の粉末触媒をSTG-4と称する。

液状媒体の調製

懸濁液は次のように調製した。脱硫減圧軽油を原料油とした接触分解装置より採取した表1に示す性状の重質サイクル油をケツチエン社製KF 702コバルト・モリブデン・アルミナ系水素化脱硫触媒を予備硫化(水素化脱硫触媒は脱硫反応に供する場合、触媒中の金属成分の硫

この2つの高シリカゼオライトは次に酸型にかえるため水洗後以下のイオン交換処理を行つた。まず550℃で5時間焼成することにより有機窒素陽イオンを焼成除去した。次に1N塩酸に浸漬し、80℃で7日間処理した後、イオン交換水で洗浄水がpHが6になるまで洗浄し、110℃で12時間乾燥し、最終的に水素イオン型の結晶性ゼオライトを得た。

触媒の調製

触媒は次のように製造した。硝酸第2鉄水溶液にアンモニア水を加えることにより得た沈殿鉄をイオン交換水で洗浄した後、酸化鉄対結晶性ゼオライト重量比が1:1となるよう結晶性ゼオライトの調製に示した結晶性ランタンシリケートと混合した。混合物は130℃で乾燥後、ルテニウム含有量が1 wt%になる量の三塩化ルテニウム水溶液を含浸し、130℃で3時間乾燥、次いで500℃で3時間焼成し触媒とした。これをSTG-1と称する。

又、結晶性ランタンシリケートの代りに結晶

化を行う必要がありこの操作を予備硫化という。すなわち、触媒中のコバルトやモリブデンは硫化処理を行なわないと、脱硫活性が低くかつ分解などの好ましくない副反応が生ずる。このため、上記金属成分を硫化物に変え最上の活性が得られるようにするための予備硫化を行う。) 後、380℃、45 kg/cm² G、LHSV=1 h⁻¹、水素対油比500 Nm³/klの条件で処理した。次に、脱硫油の一部は前記の水素型DGAゼオライトを、ペーマイトアルミナゲルをマトリックスとして重量比で1:1にて混合成型後550℃で焼成し得た触媒の存在下、350℃、20 kg/cm² G、LHSV=1.5 h⁻¹、水素対油比200 Nm³/klの条件で接触脱ろう処理した。引続き脱ろう油は蒸留装置で沸点300℃以下と300℃以上の留分に分離し、300℃以上の留分を液状媒体として用いた。

表2に脱硫油及び脱硫脱ろう油の性状を示す。

表 1 原料重質サイクル油の性状

比重 (15/4℃)	0.9833
動粘度 (cst 50℃)	5769
流動点 (℃)	+7.5
硫黄分 (wt%)	1.09
窒素分 (wt%)	0.08
蒸留性状	1BP 277℃
	10% 305℃
	30% 315℃
	50% 324℃
	70% 332℃
	90% 346℃
	EP 358℃

表 2

	脱硫重質サイクル油	脱硫脱ろ重質サイクル油
比重 (15/4℃)	0.9451	0.9921
硫黄分 (wt%)	0.014	0.02
窒素分 (wt%)	0.008	0.01
流動点 (℃)	+0.5	-37.5
動粘度 (cst 40℃)	—	1399

クル油を 320℃、20 kg/cm²G、LHSV = 1000 h⁻¹ の条件で合成ガス流通下で 2 時間通油した後、再び同一条件で触媒活性を試験した結果、CO 転化率は 7% まで低下した。別に同様の実験を硫黄分の異なる脱硫重質サイクル油を用いつたところ、表 3 に示すように活性の低下はなく、脱硫処理を行うことにより本発明の液状媒体として使用できるようになる。

表 3

液状媒体の硫黄分 (wt%)	触媒活性 (CO 転化率 %)	
	液状媒体通油前	液体媒体通油後
1.09	91.5	7
0.07	91.8	89
0.014	90.6	89

実施例 1, 2

液状媒体の調製の項で製造した硫黄分 0.02 wt% の液状媒体 530g に、結晶性ゼオライトの項で調製した STG-1 触媒 190g を混合し、触媒粒径が平均で 5 μm 以下になるまで粉碎し

組成 (wt%) 芳香族分	76.4	84.0
非芳香族分	23.9	16.0

註) 脱硫脱ろ重質サイクル油の方が脱硫重質サイクル油より S、N 分が多いのは、脱ろ処理では全く脱硫脱窒素が起らないことに加え、脱硫油中のろう分が軽質分に分解され、結果的に重質分中の S、N が濃縮されるためである。

このほか触媒への液状媒体中の硫黄分の影響を検討するために、水素化脱硫処理において反応温度を 360℃ としたほかは同一の処理を行い硫黄分 0.07 wt% の脱硫重質サイクル油を調整した。

液状媒体中の S 分の影響

固定床流通リアクターを用い、STG-2 触媒に対する液状媒体中の硫黄分の影響を検討した。H₂/CO モル比 2 の原料ガスを 320℃、20 kg/cm²G、GHSV = 1000 h⁻¹ の条件で STG-2 触媒と接触させた所 CO 転化率 91.5% であつた。その後、硫黄分 1.09 wt% の重質サイ

クル油を 320℃、20 kg/cm²G、LHSV = 1000 h⁻¹ の条件で合成ガス流通下で 2 時間通油した後、再び同一条件で触媒活性を試験した結果、CO 転化率は 7% まで低下した。別に同様の実験を硫黄分の異なる脱硫重質サイクル油を用いつたところ、表 3 に示すように活性の低下はなく、脱硫処理を行うことにより本発明の液状媒体として使用できるようになる。

た後、下部に孔径 30 μm の多孔板を備えた容量 1 L のステンレス製懸濁床反応管に充填した。このスラリー触媒は H₂/CO モル比 2 の合成ガスを用い、300℃、常圧、ガス流量 50 L/H で 6 時間前処理した後、H₂/CO モル比 2 又は 1 の合成ガスを原料とし反応を行つた。

反応条件及び反応成績は表 4 に示す通りであり、CO 及び H₂ は高い転化率を以つて炭化水素へ転化し、特にガソリン沸点範囲の炭化水素の収率が高い結果が得られた。さらに大きな特徴は反応を行つた全期間を通じて触媒層は均一な温度を保持し、固定床反応器で見られる局部発熱はなかつた。また 50 時間の反応期間においてスラリー層高の変化はほとんどなく、反応終了後スラリー触媒抜き重量を測定した結果、液状媒体は 95% 回収された。したがつて本発明の液状媒体は本発明に適用する反応で使用する触媒の性能を損うことなく、また自らも分解されることなく、懸濁床反応に使用できることがわかる。

表 4

触 媒	実施例1	実施例2	実施例3
	STG-1	STG-1	STG-1
原料ガスH ₂ /COモル比	2	1	1
反応温度(℃)	300	300	300
反応圧力(kg/cm ² G)	20	20	20
空時速度(L/触媒L・h)	50	50	69
リサイクルガス化	3	3	3
CO 転化率(%)	60	38	53
H ₂ 転化率(%)	60	63	54
炭化水素選択性(%)	98	94	98
生成した炭化水素の分布(wt%)			
C ₁	22.3	13.5	26.9
C ₂	9.4	6.1	11.0
C ₃ [≡]	0.5	0.6	0.6
C ₃	3.3	2.9	3.8
iC ₄	3.3	3.6	3.7
nC ₄	2.3	2.2	2.2
C ₄ [≡]	1.7	2.4	2.6
C ₅ ⁺ ガソリン留分	56.9	68.7	49.2

液状媒体の調製の項で製造した硫黄分0.02 wt%の液状媒体400gに触媒の調製の項で調製したSTG-2触媒110gを混合し、触媒粒径が平均で5μm以下になるまで粉碎して得たスラリー触媒を用いて合成ガスの転化反応を行った結果が実施例4である。実験装置及び方法は実施例2と同様であり、反応結果を後記の表5に示す。この方法においても24時間の反応時間において触媒活性の低下及び触媒スラリー層高の変化はほとんどなく、反応終了後における液状媒体の回収率は96%であった。

実施例5

実施例4において、STG-2触媒の代わりに触媒の調製の項に示したSTG-3触媒を用いて得たスラリー触媒を充填し、H₂/COモル比2の合成ガスを用い、反応温度380℃、反応圧力40kg/cm²G、空時速度100(L/触媒L・h)の条件で反応を行わせた結果を表5に実施例5として示す。ここで使用した液状媒体は亜鉛、クロムからなるメタノール合成触媒成分をも被

実施例3

実施例2において液状媒体に液状媒体の調製の項で調製した脱硫重質サイクル油を用いかつ空時速度を変えた以外は全く同様な方法で反応を行った場合の結果を表4に併せて示す。

ここで使用した液状媒体は接触脱ろり処理を受けていないため、反応条件でSTG-1触媒中のゼオライト成分によりろう分が分解を受け、ガソリン沸点範囲以下の炭化水素を副生し、反応開始から約10時間にわたって反応管内の液状媒体レベルの減少が認められた。しかしその後は触媒層レベルの変化はなくなり実施例2と同様、均一な反応温度を保つて、合成ガスから炭化水素への転化反応のみが効果的に進行した。反応終了後液状媒体を回収した結果83wt%の回収率であった。したがって脱硫重質サイクル油も使用開始時に分解による損失はあるが、触媒活性を損うことなく本発明の液状媒体として使用できる。

実施例4

毒することなく、反応期間において触媒スラリー全層は±5℃の均一な温度分布を保ちつつ、安定した活性を示した。また液状媒体自体も380℃の比較的高い温度においても分解による容量の損失はほとんど認められず反応終了後の回収率は96wt%であった。

表 5

触 媒	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	STG-2	STG-3	STG-4
原料ガス H ₂ /CO モル比	2	2	2
反応温度 (°C)	310	380	280
反応圧力 (kg/cm ² G)	18	40	40
空時速度 (ℓ/触媒ℓ・h)	100	100	100
リサイクルガス比	0.8	0	0
CO 転化率 (%)	43	80	73
H ₂ 転化率 (%)	37	35	78
生成した炭化水素の分布 (wt%)			
C ₁	17.2	4.3	12.3
C ₂	4.2	5.0	1.8
C ₃	3.2	8.9	2.7
C ₄	7.5	19.3	5.8
C ₅ ⁺ ガソリン留分	67.9	62.5	74.2
C ₁₁ ⁺ 留分	0.0	0.0	3.2

- 4 触媒を用い反応温度を 280° にするほかは、すべて同一条件で反応を行った結果を前記表 5 実施例 6 として併記する。この場合も高い CO 転化率と H₂ 転化率が得られ、またガソリン留分の収率は 74.2 wt% に達するとともに、触媒スラリー層での異常発熱はなく、安定した運転ができた。

代理人 内 田 明

代理人 萩 原 亮 一

実施例 6

実施例 5 において STG - 3 触媒の代りに STG