

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-221488

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月6日

C 10 G 3/00  
B 01 J 29/06  
C 07 C 1/046692-4H  
7059-4G  
8217-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭化水素の製造方法

⑯ 特 願 昭59-76599

⑰ 出 願 昭59(1984)4月18日

⑱ 発 明 者 白 木 進 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地  
 ⑲ 発 明 者 二 宮 恵 治 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1205番地の99  
 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  
 ㉑ 組 合  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭化水素の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 結晶性アルミノシリケートと活性金属若しくは金属化合物とから成る触媒床に合成ガスを接触させて炭化水素を製造する方法において、

該触媒床が、スラリー形成用液体を添加して成るスラリー床であることを特徴とする炭化水素の製造方法。

2. 該スラリー形成用液体が、芳香族炭化水素、重質石油系炭化水素又はシリコンオイルである特許請求の範囲第1項記載の炭化水素の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は合成ガスから炭化水素を製造する方法に関し、更に詳しくは、触媒床がスラリー床であつてかつ反応を連続的に進行することのできる炭化水素の製造方法に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

一酸化炭素と水素との合成ガスを触媒に接触させて各種炭化水素の混合物を製造する方法が知られている。例えば、特公昭58-39131号明細書では、結晶性アルミノシリケートとトリウム、亜鉛のような一酸化炭素を選元する能力を有する活性金属若しくは金属化合物とから成る触媒を用いて、合成ガスから直接ガソリン留分を選択的に製造する方法が開示されている。この場合の反応方式は、触媒の固定床を形成し、ここに合成ガスを通流するという方式である。

しかしながら、この固定床方式の場合、炭化水素の製造に伴つて固定床では遊離炭素の析出などにより、短期間で固定床の圧損が大きくなり、概ね20日間周期で固定床の再生が必要になる。すなわち、工業的な実施における障害を招く。

一方、微粉末状の触媒を適宜な媒体油中に懸濁させてスラリーを形成し、このスラリー床に合成ガスを吹込んで炭化水素を製造する方法が知られている。いわゆる、スラリー式フィッシャー・ト

ロブシユ合成(F-T合成)である。この場合の媒体油は、通常、反応で生成してくる重質炭化水素を系外に除去せずそのまま系内に滞留させたものが用いられている。

このようなスラリー床にあつて、例えば触媒が前記した結晶性アルミノシリケートと活性金属若しくは金属化合物とから成る場合には、生成した炭化水素のうち炭素数10以上のものが結晶性アルミノシリケートによつて分解してしまう。したがつてスラリー床を連続的に維持することが不可能であつた。

#### 〔発明の目的〕

本発明は、結晶性アルミノシリケートと活性金属若しくは金属化合物から成る触媒を用いて、スラリー床で連続的に合成ガスから炭化水素を製造する方法の提供を目的とする。

#### 〔発明の概要〕

本発明者らは、従来F-T合成におけるスラリー床の形成とは異なつて、系外から後述するスラリー形成用液体を添加してスラリー床を形成す

る $Fe_2O_3-K_2O-Al_2O_3$ などをあげることができる。これらの粒径は1~100 $\mu m$ であることが好ましい。

本発明に用いる触媒は、結晶性アルミノシリケートと活性金属若しくは金属化合物の各粉末を重量比で95:5~10:90に混合して調製すればよい。

本発明のスラリー床は、上記触媒に次に述べるスラリー形成用液体を添加して構成される。

本発明にかかるスラリー形成用液体は、反応系の温度に対し耐熱性を有し、巨大分子構造の液状化合物で、かつ、上記触媒系によつて分解しないものであれば何であつてもよい。例えば、芳香族炭化水素、重質石油系炭化水素又は各種のシリコンオイルは好適である。

芳香族炭化水素のうち、多縮合環芳香族であるナフタリン、アントラセン、フェナントレンなど、及びこれらの水素原子が複数個の炭素数1~4のアルキル基で置換されたものは、好適なものである。また、これらはそれぞれ単独で用いても、適

ると、前述した問題が大幅に抑制され、もつて連続反応が可能になるとの事実を見出し、本発明方法を開発するに到つた。すなわち、本発明の炭化水素の製造方法は、結晶性アルミノシリケートと活性金属若しくは金属化合物とから成る触媒床に合成ガスを接触させて炭化水素を製造する方法において、該触媒床が、スラリー形成用液体を添加してなるスラリー床であることを特徴とする。

まず、本発明方法で用いる触媒は、結晶性アルミノシリケートと活性金属若しくは金属化合物との混合体である。結晶性アルミノシリケートとしては、天然産又はゼオライトと指称される人工産のいずれであつてもよく、例えば孔径5~9 $\text{\AA}$ の中間的細孔を有するZSM-5型ゼオライトは好適である。その粒径は、スラリー床形成との関係で1~500 $\mu m$ であることが好ましい。

活性金属若しくは金属化合物としては、280~350 $^{\circ}C$ の低温域で一酸化炭素を還元する能力を有するものであれば何であつてもよいが、例えばFe, Cu, Ni, Co又はアンモニア合成触媒であ

宜に2種以上組合わせて用いてもよい。更に、石油精製の過程で得られる中質潤滑油留分も効果的である。

触媒とスラリー形成用液体との混合比は、重量比で5:95~40:60、好ましくは10:90~20:80である。この量比は、スラリー床における圧損、触媒量が規制する反応速度などの反応条件との関係から適宜に選定される。

本発明方法に用いる反応装置は、スラリー床に用いるものであれば何であつてもよく、例えば気泡塔があげられる。

反応条件は、温度280~350 $^{\circ}C$ 、好ましくは300~340 $^{\circ}C$ 、圧力1~60 $Kg/cm^2$ 、好ましくは10~20 $Kg/cm^2$ 、合成ガスにおける $H_2/CO$ モル比0.1~5、好ましくは0.5~2.0である。

#### 〔発明の実施例〕

まず、次のようにしてH型にイオン交換したゼオライト(HZSM-5)を調製した。

硫酸アルミニウム(18水塩)7.52g、硫酸(97%)17.6g、テトラプロピルアンモニウ

ムプロマイド26.3gおよび水100mlからなる溶液をA液とし、水ガラス(SiO<sub>2</sub>29.0wt%、Na<sub>2</sub>O9.4wt%、水61.6wt%)211gおよび水250mlからなる溶液をB液とし、塩化ナトリウム79gおよび水1250mlからなる溶液をC液とした。このC液中にA液とB液を同時に徐々に滴下、混合し、次いで50%硫酸を6.0g加えてpHを9.5に調整し、1ℓのオートクレーブに入れ、攪拌しながら170℃自己圧力下にて20時間反応させた。

反応混合物を冷却した後、生成物を1.5ℓの水で5回洗浄した。次いで濾過した固形分を120℃で6時間乾燥して55.0gの結晶性シリケートを得た。この生成物を空気中で550℃にて6時間焼成した後の組成(モル比)は、0.8Na<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・65.1SiO<sub>2</sub>であつた。

次いでシリケート1g当たり5mlの1規定硝酸アンモニウム溶液を用いて室温にて一昼夜イオン交換を行なつた。次いで純水で洗浄し、120℃で6時間乾燥した後、550℃で6時間焼成し更に、

再度同じ処理を行つてH型とした。さらにこれにアルミナとして35重量%に相当するアルミナゾルをバインダーとして加え押し出し成形し、550℃で6時間空气中で焼成した。粒径1~10μm。

このHZSM-5 14.6gと粒径40μmのアンモニア合成用触媒(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 10.4gとを(A):直留重質軽油117.2ml(1038g)、(B):ジメチルナフタリン117.2ml(119g)、(C):中質潤滑油留分117.2ml(105.4g)にそれぞれ懸濁させて3種類のスラリーとした。

これらの各スラリーを、図に示した反応装置に入れて反応を行なつた。図で、1は水素流量計、2は一酸化炭素流量計、3は反応器でサンドバス4に埋設され、この中に上記したスラリー5が収容される。スラリー5には所定モル比の合成ガスが導管6aを介して吹込まれる。生成した炭化水素は導管6bを介してトラップ7に到り、ここで一部が捕捉されるとともに他は所定のリサイクル比で導管6cを経て再び反応系に吹込まれる。8はオフガス流量計である。

反応条件は、いずれの場合も、温度300℃、圧力20kg/cm<sup>2</sup>、H<sub>2</sub>/COモル比0.7、LHSV(アンモニア合成用触媒に対し)2700hr<sup>-1</sup>、リサイクル比6であつた。

得られた反応結果を下表に示した。

	スラリー形成用液体			中質潤滑油留分*
	直留重質軽油	ジメチルナフタリン		
反応経過時間(hr)	0	9.0	7.5	235
一酸化炭素転化率(%)	昇温中上記液体が分解し、スラリー状	7.8	6.0	8.0
O <sub>2</sub> 以上の炭化水素(wt%)	形成不能	5.1	6.4	6.3
芳香族成分O <sub>2</sub> 以上の炭化水素(%)	形成不能	2.5	1.5	1.4

(\*) : ナフテン系潤滑油留分、沸点337~544℃、粘度(100℃)9.18cSt  
組成(揮分分析): %C<sub>A</sub>4.9、%C<sub>N</sub>40.4、%C<sub>P</sub>54.7、ワック成分なし

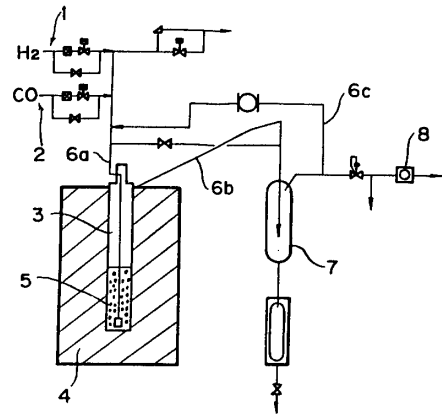
〔 発明の 効果 〕

以上の説明から明らかなように、本発明方法によれば、スラリー床は長期に亘つて維持され、合成ガスから炭化水素を製造する反応を連続して行なうことが可能になる。したがつて、ガソリン留分の取得を企図する石油産業や各種の化学工業の分野で適用することができその工業的価値は大である。

4. 図面の簡単な説明

図は、本発明方法を実施するに当つて用いる反応装置の1例を示すフローシートである。

- 1 … 水素流量計、 2 … 一酸化炭素流量計、  
 3 … 反応器、 4 … サンドバス、 5 … スラリー床、  
 6 a , 6 b , 6 c … 導管、 7 … トラップ、  
 8 … オフガス流量計。



手 続 補 正 書

昭和 60 年 4 月 24 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和 59 年特許願第 7 6 5 9 9 号

2. 発明の名称

炭化水素の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 新燃料油開発技術研究組合

4. 代理人

住所 〒107 東京都港区赤坂2-10-8 第一信和ビル

氏名 弁理士 (7866) 津 国 肇



5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書 9 頁 1 行目に記載の「反応条件は、いずれの場合も、」を「反応条件は、」に補正する。

(2) 明細書 9 頁 2 行目に記載の「圧力 20 kg/cm<sup>2</sup>、」を「圧力 20 kg/cm<sup>2</sup> (ただし、ジメチルナフタリンの場合は 60 kg/cm<sup>2</sup>)、」に補正する。

手続補正書

昭和60年5月9日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第 76599号

2. 発明の名称

炭化水素の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 新燃料油開発技術研究組合

4. 代理人

住所 〒107 東京都港区赤坂2-10-8 第一信和ビル

氏名 弁理士 (7866) 津 国 肇



5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

特許庁  
60.5.9

7. 補正の内容

(1) 明細書第6頁2行目に記載の「中質潤滑油留分」を「潤滑油留分(沸点:300~550℃)」に補正する。

(2) 明細書第8頁1行目から4行目に記載の「さらにこれに……焼成した。」を削除する。

(3) 明細書第8頁9行目に記載の「中質潤滑油留分」を「潤滑油留分(沸点:300~550℃)」に補正する。

(4) 明細書第9頁1行目から4行目に記載の「反応条件は、……リサイクル比6であった。」を「反応は、表に記載の条件下で進めた。」に補正する。

(5) 明細書第10頁に記載の表を下記の通りに補正する。

		スラリー形成用液体							
		直留重質軽油	ジメチルナフタリン	潤滑油留分*					
反 応 条 件	反応経過時間(hr)	0	9.0	7.5	54	57	75	123	235
	反応圧力(kg/cm <sup>2</sup> )	20	60	20	20	20	20	20	20
	反応温度(°C)	300	300	300	320	300	300	300	300
	H <sub>2</sub> /COモル比(-)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	GH <sub>SV</sub> <sup>(hr<sup>-1</sup>)</sup> (対アンモニア合成用触媒)	2700	2700	2700	2000	3000	2000	2000	2700
	リサイクル比(-)	6	6	6	6	6	6	6	6
一酸化炭素転化率(%)		昇温中に上記	78.0	60.0	60.0	56.0	55.8	59.5	80.0
C <sub>5</sub> 以上の炭化水素(wt%)		液体が分解し	51.0	64.0	57.6	80.8	73.2	70.5	63.0
芳香族成分 C <sub>5</sub> 以上の炭化水素(%)		スラリー床 形成不能	25.0	15.0	28.9	13.0	13.7	12.6	14.0
C <sub>5</sub> 以上の炭化水素分布(%)	C <sub>5</sub>	/	56.6	20.5	20.2	13.9	17.4	17.6	17.3
	C <sub>6</sub>		6.5	9.3	7.4	17.6	11.8	11.7	11.9
	C <sub>7</sub>		9.2	13.7	12.5	19.3	16.4	17.4	17.1
	C <sub>8</sub>		6.5	25.3	25.7	23.8	26.7	26.4	26.3
	C <sub>9</sub>		8.7	17.6	19.5	13.8	15.3	15.1	15.1
	C <sub>10</sub>		9.7	9.7	10.7	8.9	9.8	9.5	9.9
C <sub>11</sub> 以上			2.8	3.9	4.0	2.7	2.6	2.5	2.4
C <sub>5</sub> 以上の炭化水素の組成分布(%)	パラフィン類	/	-	-	-	8.6	-	-	-
	イソパラフィン類		-	-	-	17.5	-	-	-
	オレフィン類		-	-	-	25.7	-	-	-
	ナフテン類		-	-	-	0.3	-	-	-
	芳香族類		-	-	-	13.0	-	-	-
	(特定できない化合物)		-	-	-	(34.3)	-	-	-

\* ナフテン系潤滑油留分、沸点 300~550℃、粘度(100℃) 9.18cSt  
組成(環分析): %C<sub>A</sub> 4.9、%C<sub>N</sub> 40.4  
%C<sub>P</sub> 54.7、ワックス分なし