

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-23688

⑤ Int. Cl.⁴C 10 G 3/00
B 01 J 29/06
C 07 C 1/04

識別記号

庁内整理番号

6692-4H
7059-4G
8217-4H

④ 公開 昭和61年(1986)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 合成ガスからの低級飽和脂肪族を主成分とする炭化水素の製造方法

⑰ 特 願 昭59-145787

⑱ 出 願 昭59(1984)7月12日

⑲ 発 明 者 富 永 博 夫 松戸市小金444-53 北小金ハイツA-101
 ⑲ 発 明 者 藤 元 薫 東京都品川区南大井6-18-1-1031
 ⑲ 発 明 者 三 宅 義 造 豊中市新千里西町3丁目20番2号
 ⑰ 出 願 人 富 永 博 夫 松戸市小金444-53 北小金ハイツA-101
 ⑰ 出 願 人 岩谷産業株式会社 大阪市東区本町4丁目1番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 北谷 寿一

明 細 書

1. 発明の名称

合成ガスからの低級飽和脂肪族を主成分とする
炭化水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. Cu-Zn系、Cr-Zn系、Pd系等のメタノール合成触媒と平均孔径が略10Å以上のゼオライトよりなるメタノール転化触媒とを物理的に混合した混合触媒の存在下で、水素及び一酸化炭素よりなる合成ガスを反応させて低級脂肪族飽和炭化水素を主に生成せしめる事を特徴とする合成ガスからの炭化水素の製造方法
2. 脱アルミ処理及び/又は水蒸気処理等により酸性度を強めたゼオライトとメタノール合成触媒の混合触媒の存在下で合成ガスを反応させることにより、生成するメタンの選択率を低下せしめる事を特徴とする特許請求の範囲第1項に記載した合成ガスからの低級飽和脂肪族を主成分とする炭化水素の製造方法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、石炭の水蒸気反応、部分酸化反応若しくは、天然ガスの水蒸気改質反応等から生ずる水素と一酸化炭素の混合ガス、即ち合成ガスを、触媒の存在下で反応させて炭化水素を製造する方法に関し、一段反応で直接、低級飽和脂肪族を主成分とする混合炭化水素を得るもので、液化石油ガス(以下「LPG」という)或いはこれに近い組成の炭化水素混合物を製造して、燃料としてきわめて有効に利用できるものを提供する。

(エネルギー事情)

最近、石油エネルギーの需要は一応の落ち着きを示し、その価格も安定して来たが、石油埋蔵量の有限性を考慮すると、代替エネルギーの開発が急がれるところである。

しかしながら、核分裂エネルギーはその安全性及び環境問題に関連して社会の受容性が制約され、また、核融合エネルギーは未来技術としての期待度は大きい、その実現の道は遠い。

さらに、太陽エネルギーやバイオマス等は更新性エネルギー資源として理想的であるが、その供給密度に希薄性や変動があり、集中型大規模利用については技術的に大きな難点がある。

従って当面の最も現実的な石油代替エネルギーは、核分裂を除けば、石炭、油母頁岩及びオイルサンドなどの未活用の化石燃料資源を以て他にない。

また、現状では、プロパン及びブタンを主成分とするLPGが国民生活にとって欠くべからざる燃料となり、近年は開発途上国でもその需要は増加しているが、LPG自体が本来的に石油精製に伴う副産物であり、石油代替の趣旨から外れるとともに、その供給自体も必ずしも安定なものとはいえない。

そこで、上述した化石燃料或いは未利用バイオマスをガス化して合成ガスを得、これを適当な触媒上で反応させてLPGのような低級脂肪族飽和炭化水素、即ち、低級パラフィンを選択的に合成できるならば、化石燃料資源のきわめて有効な利

用が図れるとともに、石油資源の有限性にも対処し得ることになる。

(合成ガスから炭化水素を製造する従来技術及びその問題点)

従来、合成ガスから炭化水素を得る方法としては、フィッシャー＝トロブシュ法が著名であるが、その生成物はメタンからワックスに到る幅広い分布をもち、特定成分、或いは一定の沸点範囲内成分を選択的に得ることは困難である。

また、ゼオライトがメタノールを炭化水素に転換するという以前からの知見を利用し、合成ガスを一旦メタノールに転換し、このメタノールをZSM-5(モービル社の商標)なるゼオライト触媒を用いてC₃~C₁₀の炭化水素を得る方法が知られているが、この方法は二段法であるためエネルギー損失が大きく、また、生成物も芳香族炭化水素を多く含むので、低級パラフィンの選択的合成法としては適当でない。

さらに、メタノール合成触媒とこのZSM-5との物理的混合触媒を用いて合成ガスから直接炭

化水素を生成しようとした試みもあるが、その生成物はC₁~C₄の脂肪族系とC₆~C₁₁の芳香族系の両方の炭化水素を含み、低級脂肪族系炭化水素のみを選択的に得るのは困難であり、また、その反応条件は427℃、83atmという厳しい値を示している。

そこで、本発明者のうち二名は、他の者と共同で、シリカゲル等に担持させたパラジウム触媒(Pd/SiO₂触媒、即ち、メタノール合成触媒)とZSM-5等のゼオライト触媒(即ち、メタノール転化触媒)とからなる混合触媒を用いることにより、緩やかな反応条件下で、合成ガスから炭化水素を一段で合成する発明(以下「甲発明」という)を先に出願した(特開昭58-57494号参照)。

しかしながら、この甲発明はメタノール合成触媒を所定のパラジウム触媒に限定して、芳香族に富む炭化水素を製造し、もって、オクタン価の高いガソリン留分を得ることを目的とするものであって、低級パラフィンを主体とする燃料の製造を目

的とするものではない。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、メタノール合成触媒とゼオライト触媒との混合触媒の存在下で合成ガスから炭化水素を合成する方法においては、生成する炭化水素の分布がゼオライトの孔径に強く依存することを新たに発見し、この発見に基いて本発明を完成したものである。

即ち、本発明は、メタノール合成触媒と、平均孔径が略10Å以上のゼオライトよりなるメタノール転化触媒とを物理的に混合した混合触媒の存在下で、合成ガスを反応させてプロパン、ブタン等の低級パラフィンを主に生成せしめる方法を提供する。

上記メタノール合成触媒は、金属若しくは金属酸化物を主体とし、Cr-Zn系或いはCu-Zn系触媒(具体的には、CuO-ZnO-Al₂O₃触媒)や、シリカゲル、アルミナ、マグネシア、カルシウム等の担体上にパラジウム、白金、ニッケル等の活性金属を担持したもの(具体的にはPd/SiO₂

触媒)でも良い。

また、メタノール転化触媒は、略10Å以上の平均孔径を持つゼオライトであって、具体的には入口孔径7.4Å、スーパーケージ径13Åの孔径を有するY型ゼオライトがより好ましく、そのままの状態でも、また、脱アルミ処理、水蒸気処理、或いは、EDTAによる薬品処理等を施してメタノール転化特性を所望に変化させても良い。

しかも、上記メタノール転化触媒は長期使用においてもその活性は比較的衰えないが、ゼオライト触媒は活性低下を起こし易いので、両触媒を混合して使用することが反応効率の向上につながるが、物理的混合粉末のままでも、また、これをプレス成型しても差し支えない。

一方、本発明はその合成反応を250~450℃、5~100kg/cm²の範囲内で行うことが好ましい。即ち、250℃以下では、ゼオライト触媒によるメタノール転化反応を起こし難く、逆に、450℃以上では低級パラフィンのうちメタンの

選択率が增大してしまう。

さらに、5kg/cm²以下ではメタノール合成触媒が機能しないので、合成ガスからメタノールへの変換が果たされず、逆に、100kg/cm²以上ではプラント建設費の増大を免れ得ない。

また、接触時間W/Fは1~20の範囲が好ましく、1以下では触媒との接触時間が不足して反応を満足に促進することが出来ず、また20以上ではプラント自体を大きくしてしまう。

尚、合成ガスの混合比H₂/COは4~1が好ましく、4以上ではメタン等の選択率が大きくなり、逆に、1以下では反応速度が小さくなってしまふ。

(反応機構)

ここで、混合触媒の存在下で合成ガスから炭化水素を生成する反応において、その機構の概要を述べると下図のように推定できる。

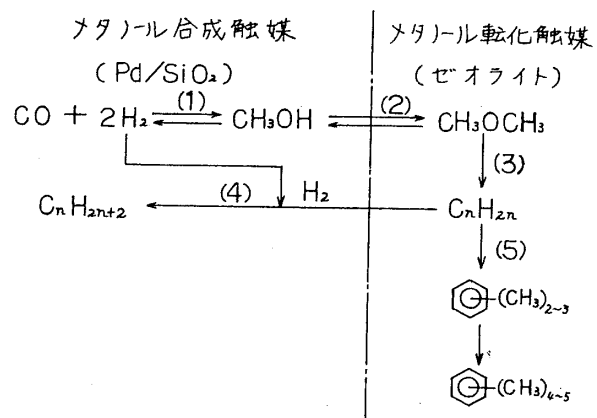
まず、合成ガスCO+H₂はメタノール合成触媒、例えばPd/SiO₂触媒の作用によりメタノールCH₃OHを生成するが、このメタノールは

メタノール転化触媒たるゼオライトの細孔内に吸着されてジメチルエーテルCH₃OCH₃を生成し(反応(2)参照)、非可逆反応(3)を経たのち低級オレフィンC_nH_{2n}となる。

即ち、メタノール合成反応(1)は可逆反応であり、しかも熱力学的には有利な反応ではないため、その高温活性を低下せしめる原因ともなるが、オレフィン生成反応(3)は熱力学的に大いに有利であり、しかも反応(2)及び(3)によりメタノールの濃度が低下するので、(1)の平衡は右に傾いてスムーズにメタノールを生成することになる。

従って、メタノール合成触媒とメタノール転化触媒を混合すれば熱力学的な制限を排除できるといふ大きなメリットをもつ。

(以下余白)



新しく生成したオレフィン、ゼオライトの細孔の孔径によって、ゼオライト外の気相に出てPd/SiO₂触媒の作用を受ける場合と、ゼオライト内に滞留してゼオライト触媒の作用を受ける場合の二通りに分かれる。

即ち、孔径の小さなゼオライト、例えば、既述したZSM-5やモルデナイト(夫々、5.5×5.1Å、7×6.7Å)では、細孔内のオレフィンの拡散は速くないのでその多くのオレフィンは長時間滞留し、しかも、その孔径は芳香族炭化水素

の生成に可能な分子サイズであるので、同時に細孔内に吸着されたメタノール CH_3OH がこのオレフィンとゼオライト上で重縮合反応してメチルトリベンゼン類 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_{2-3}$ 即ち、ガソリン留分を生成する(5)式参照)。

また、細孔外に拡散したオレフィンがメタノール合成触媒の作用により水素化を受けて C_2 、 C_3 のバラフィンを生ずるが、炭化水素内での選択率は必ずしも高くない。

尚、既述した甲発明はこの技術的思想を利用したものである。

一方、孔径の大きなゼオライト、例えばY型ゼオライト(入口孔径 7.4 \AA 、スーパーケージ径 13 \AA)では、低級オレフィンがゼオライト細孔内を速やかに拡散してゼオライト外の気相に進出し、メタノール合成触媒(これは、同時に良質な水素化触媒でもある)上で合成ガス中の水素によって水素添加を受け、主に $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ の低級バラフィンを生成する(4)式参照)。

このため、オレフィンはゼオライト触媒内で縮

合反応を受けて芳香族炭化水素を与えることはほとんどなく、生成炭化水素のうち低級バラフィンの選択率がきわめて大きくなる。

本発明は、この技術的思想を利用したものである。

(実施例)

以下、メタノール合成触媒と孔径の大きいゼオライト触媒との混合触媒について、合成ガスを各々の条件で反応させた場合の実施例を順次述べる。

<実施例1>

メタノール合成触媒としてPd/SiO₂触媒を、メタノール転化触媒として孔径の異なる各種ゼオライトを用いて、反応結果を調べた。

まず、メタノール合成触媒は酸性水溶液から調製した塩化パラジウムをシリカゲルにドライ・アッブ法で含浸させ、その後 450°C で2時間水素を流して還元状態Pdに生成せしめた。

上記ゼオライトは、小孔径($5 \sim 7 \text{ \AA}$)のものとしてモービル社製のZSM-5及び2種のモルデナイト<商標ゼオロン;H-M(A)とH-H(B)>

を用い、また、大孔径($8 \sim 13 \text{ \AA}$)のY型ゼオライトとしてH-YとREYを用いた。

H-Yは、塩化アンモニウム水溶液で5回処理したリンデ型SK-40を、 120°C で2時間乾燥したのち 450°C で3時間か焼して得られたプロトン型のY型ゼオライトである。

また、REYはリンデ型SK-500を 450°C で3時間か焼して得たものである。

そして、メタノール合成触媒と各種ゼオライト触媒を1:1の重量比で物理的に混合して80メッシュ以下に粉碎し、これを 200 kg/cm^2 の圧力でプレス成型したのち、最終的に $20 \sim 40$ メッシュに微粉碎して混合触媒を調製した。

次いで、耐圧固定床流通式反応装置にこの混合触媒を入れ 450°C で2時間水素を流して活性化したのち、合成ガス $\text{H}_2 + \text{CO}$ を温度 370°C 、圧力 21 atm 、モル比 $(\text{H}_2/\text{CO})1/2$ 、接触時間 $(W/F)10 \text{ g-cat} \cdot \text{hr/mol}$ の条件下で反応装置内に流して、各混合触媒について反応を行ない図表1の結果を得た。

尚、生成物の成分は、反応装置の出口ガスを直接、ガスクロマトグラフで分析して得たものである。

図表1によれば、孔径の小さなゼオライト<ZSM-5、H-M(A)、H-M(B)>では、エタン、プロパン及び芳香族炭化水素の選択率が大きく、特にZSM-5では芳香族の選択率(テトラメチルベンゼンを主成分とする)は 30.6% に達している。また、脂肪族では全体としてブタンの選択率が低く、略 $5 \sim 7\%$ に留まっている。

これに対して、孔径の大きなゼオライト(H-Y、REY)では、エタン、プロパン、ブタン等の低級バラフィンの混合物を主に与え、これらLPG成分の選択率は $70 \sim 80\%$ に達するが、芳香族炭化水素の生成は見られない。

従って、本実施例によって、ゼオライト触媒の孔径が変化すると、炭化水素の分布に変動を生ずることが実証されるが、しかも、ゼオライトの孔径を大きくすれば、芳香族炭化水素の生成を抑制して $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 、特に $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ の低級バラフィンを高

い選択率で合成できることが判る。

〈実施例2〉

種々の処理を施したY型ゼオライトを用いて、
各々反応結果を調べた。

即ち、メタノール合成触媒としてPd/SiO₂触媒を、また、メタノール転化触媒として各種のY型ゼオライトを用いて混合触媒を製造し、この混合触媒の存在下に、合成ガスH₂+COを350℃、2.0kg/cm²、H₂/CO=1/2、W/F=10g-cat·hr/molの条件で反応せしめた。

Y型ゼオライトとしては、H-Y(実施例1で用いたもの)、DAY及びSt-DAYを夫々使用した。

DAYは触媒化成(株)製の脱アルミゼオライト(SiO₂/Al₂O₃=7.6)であり、脱アルミ処理しない通常のH-YがSiO₂/Al₂O₃=5.1なる値を有するの比して、ブレンステッド酸点が強くなっている。

このことは、また第1図より明らかなように、ゼオライトを脱アルミ処理すると、吸着アンモニ

向上するうえで重要な意義を有する。

即ち、合成ガスの反応ではその生成物を凝縮液化したうえで各留分に分けたのち、未反応合成ガス留分を反応装置にリサイクルするが、メタンの沸点は未反応物たる水素及び一酸化炭素の沸点に近いので、合成ガスとメタンとの分離が難しく、もって、メタン留分も共にリサイクルしてしまい、反応の進行につれてメタンが反応容器中に蓄積して来る。

従って、転化率を向上するためにはこの貯留メタンの除去が大きな課題となり、メタン除去設備を別途反応装置に組込んだり、メタンを水蒸気改質する工程(CH₄+H₂O→CO+3H₂)を付加して反応物たる合成ガスに変換することが考えられるが、いずれにしてもエネルギー損失が大きき、生成物中のメタン選択率の上昇は反応プラントのエネルギーコストにとって好ましくないのである。

従って、炭化水素生成反応に当該St-DAYを適用すれば、メタンの選択率をきわめて小さくして、メタン除去に要するエネルギー損失を最小

アの昇温脱離ピークが略350℃の高温側に現われ、強い酸点を生ずることからも判る。

また、St-DAYは上記DAYを450℃で2時間水蒸気処理したものであり、そのコーク(触媒上の炭素質物質)生成能を著しく低下させている。

図表2は、本実施例の結果であり、いずれの場合も比較的高い選択率でプロパン及びブタンを与えるが、DAYを使用した場合にはH-Yに比して、炭化水素の収率が倍以上になっており(6.5→14.6%)、DAYのパラフィン生成活性がきわめて大きいことが判る。

また、St-DAYを使用した場合には、炭化水素の収率がH-Yの略倍であり、しかも、プロパン及びブタンの選択率は計68%と飛躍的に増大している(43→68%)。

さらに、このSt-DAYを使用する場合、H-Yに比べて特に顕著に現われるのは、メタン選択率の特徴的な低下であり(12.6→5.0%)、このメタン生成の抑制は反応のエネルギー効率を

に抑えることができる。

因みに、酸度調整されたY型ゼオライトは上述のように、それ自体の触媒活性温度範囲内(300~400℃)に高い酸点を持つようになるので(酸点ピークは略350℃である;第1図参照)、ゼオライト触媒により重合をある程度促進させてからオレフィンを気相、つまりメタノール合成触媒側に脱着させることができ、ひいては、炭素数の大きい(即ち、重合度の進んだ)パラフィンの選択率を高くして、メタンの生成を低く抑えることができるものと推定される。

以上のように、一般の大孔径ゼオライトであるY型ゼオライトに脱アルミ処理を施してその酸の性質を変化させると、メタノールの転化特性を好ましい方向、即ち、パラフィン転化率の向上やメタン選択率の低減の方向に変化させることができる。

〈実施例3〉

Pd/SiO₂+St-DAY混合触媒を用いて、実施例2と同じ条件下(但し、温度を除く)で温度

を270℃、320℃、370℃に変化させて炭化水素生成物の選択率を実測した結果、第2図を得た。

同図によれば、270℃～370℃の広い範囲に亘って、プロパン及びブタンの選択率が最大になることが判る(両者を合わせると、各温度とも略60～65%の範囲を示す)。

〈実施例4〉

Pd/SiO₂+St-DAY混合触媒を用いて、実施例2と同じ条件下(但し、圧力を除く)で圧力を10～60atmまで変化させて、生成物の取率と炭化水素の分布を実測した結果、第3図を得た。

同図によれば、圧力と生成物取率は比例するが、炭化水素の分布は圧力20atm以上では余り変動がない。

〈実施例5〉

Pd/SiO₂+St-DAY混合触媒を用いて、実施例2と同じ条件下(但し、温度を除く)で温度を250～350℃に変化させて、生成物の取率と炭化水素の分布を実測した結果、第4図を得た。

Cu-Zn(A)は、自製の銅-亜鉛-アルミナ混合酸化物触媒を300℃で水素処理して得たもの、また、Cu-Zn(B)は、市販の低圧メタノール合成触媒を300℃で水素処理して得たものである。

但し、Cu-Zn系触媒の場合は、その耐^積毒性との関係で300℃の温度条件で行なっている。

図表3によれば、Pd/SiO₂触媒に代えて、Cu-Zn系触媒を用いると(但し、Cu-Zn(A)、W/F=2.7の組合せの場合を除く)炭化水素取率が著しく向上することが判る(6.4→36.0、35.7%)。

また、2種のCu-Zn系触媒では、温度を300℃にまで低下させているので、実施例1及び2に示す反応温度350～370℃での結果に比して、メタン選択率は1～2%に低下する反面、エタン選択率は7～11%、プロパン及びブタンの選択率は計66～75%程度にまで向上していることが判る。

この温度の低下による生成炭化水素の平均分子量の増大は、生成低級オレフィンの吸着が有利と

同図によれば、温度と生成物取率は比例するが、炭化水素の分布は温度270～340℃の範囲で最大値を示す。

〈実施例6〉

Pd/SiO₂+St-DAY混合触媒を用いて、実施例2と同じ条件下(但し、接触時間を除く)で接触時間W/Fを30g-cat·hr/molまで変化させて生成物の取率と炭化水素の分布を実測した結果、第5図を得た。

同図によれば、生成物取率は接触時間に比例するが、炭化水素の分布は接触時間の変化によって余り変動しない。

〈実施例7〉

メタノール転化触媒をSt-DAYとし、メタノール合成触媒を種々変化した混合触媒の存在下で反応を行なった結果、図表3を得た。

メタノール合成触媒は、Pd/SiO₂、2種のCu-Zn<Cu-Zn(A)並びに(B)>及びZn-Crを用い、20kg/cm²、H₂/CO=1/2で、接触時間W/Fを適宜変化させた。

なって低分子重合反応が進行し易くなるためと推定できる。

また、この低温においてはC₅以上の脂肪族炭化水素の選択率もかなり高くなるが、芳香族炭化水素の生成は事実上認められない。

そして、上記St-DAY+Cu-Zn(A)(W/F=10.3の場合)触媒を使用したときの炭化水素の選択率を、従来の生成方法、即ち、ZSM-5+メタノール合成触媒を用いたもの、Fe-Mn-Cr系のフィッシャー=トロブシュ触媒を用いたもの及び最大のLPG成分を与えるSchulz-Flory則から計算される分布函数と各々比較して、グラフ化すると第6図を与える。

同図によれば、従来方法及びSchulz-Flory函数のいずれも、炭化水素の炭素数の増加とともにその選択率が低下しているが、本実施例ではプロパン及びブタンの選択率が高く、特に、ブタンの選択率は最大値を示すので、得られる混合炭化水素は燃料として最適なものとなる。

尚、Zn-Cr系触媒を使用するとPd/SiO₂

触媒に比べて、プロパン及びブタンの選択率が低下し(63→47%)、逆にメタン選択率が増大する(1.1→7.0%)ので、この反応条件ではメタノール合成触媒としてのZn-Cr系触媒の機能はあまり高くない。

また、本実施例ではいずれの触媒系を用いても炭化水素に匹敵する量の二酸化炭素を生成するが、これは炭化水素に伴って生成した水が未反応の一酸化炭素とCOシフト反応をするためであり($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)、予め適当量の CO_2 を合成ガス中に共存させておけばその副生を制御できる。

一方、上述のように、LPG生成活性の大きいCu-Zn系触媒は、その生成物に反応中間体であるメタノールやジメチルエーテルが若干生成して来るが、ゼオライト触媒の混合比を増すと、この反応中間体の生成を抑制できる。

即ち、図表4によれば、メタノール合成触媒とゼオライト触媒の混合比を1/1から1/3に変化させると、メタノールの収率は3.9%から痕跡量に、

反応した場合には、メタン選択率は低くなり(1.8%)、逆に、プロパン、及びブタン、即ちLPG選択率は77%の最高値に達した。

そして、St-DAY触媒を用いた場合、水蒸気処理温度を600℃まで順次上昇すると、メタン選択率は増加し、LPG選択率は逆に減少してゆくことが判る。

また、Pt-Y及びREYを用いた場合には、St-DAY(水蒸気処理温度400℃)触媒の場合に比べて、メタン選択率が低下し、特に、Pt-Yでは0.9%の最低値を示すが、LPG選択率は若干小さくなる(但し、水蒸気処理温度600℃によるSt-DAY触媒の場合を除く)。

従って、Cu-Zn+St-DAY触媒を使用し、水蒸気処理温度を400℃に抑えると、メタン選択率を小さくし、LPG選択率を77%と、上記各実施例では到達できなかった高い値に実現できる。

しかも、Pt-Y触媒を使用すると、メタン選択率を0.9%と、上記各実施例のいずれに比し

また、ジメチルエーテルの収率も0.5%から痕跡量に低減することが判る。

〈実施例8〉

良好なLPG生成活性を示すCu-Zn系触媒をメタノール合成触媒とし、メタノール転化触媒、即ち、Y型ゼオライト触媒を種々に変化させて反応を行なった結果、図表5を得た。

尚、ゼオライト触媒のうち、REYは実施例1に用いたものと同じであり、また、Pt-YはH-Yゼオライトを $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ でイオン交換した後、水素処理することによって0.5W%のPtを担持したものである。

上表によれば、水蒸気処理温度600℃で処理したSt-DAYを用いて反応した場合には、生成炭化水素の収率がきわめて低くなっている(2.0%)、その他の場合は、この収率にそれほど大きな差異はない(15.0~20.3%)。

しかしながら、炭化水素の分布は各反応条件によって相違し、400℃の水蒸気で処理して得たSt-DAYを用い、水蒸気処理温度400℃で

てもきわめて低い値に留めるので、メタンパージ操作を實際上無視することができる。

斯くしてなる実施例1乃至8の結果を以下に概括する。

(1) ゼオライト触媒の孔径が変化すると、炭化水素の分布も変化する。

そして、孔径の大きいゼオライト触媒(例えば、Y型ゼオライト)を使用すると、芳香族炭化水素の生成を抑制して、C₁~C₆に亘る低級パラフィンをかきわめて高い選択率で合成できる(図表1参照)。

(2) 大孔径ゼオライトに脱アルミ処理及び/又は水蒸気処理を施して酸の性質を変化させると、メタノールの転化特性を変化できる。

即ち、脱アルミ処理して酸性度を大きくした大孔径ゼオライト触媒を使用すると、低級パラフィンの収率を増大できる。

また、脱アミ処理を施したのち、さらに水蒸気処理をして水相度を大きくすると、

高い炭化水素収率を維持しながら、メタンの選別率を低減できる(図表2参照)。

従って、当該ゼオライト触媒を用いれば、合成プロセスにおいて多大のエネルギー損失となるメタンの生成を容易に抑制することができる。

- (3) 本混合触媒を使用して低級パラフィン合成する方法においては、反応温度を略270~370℃、圧力を10~50atm程度とするのが好ましい(第2、3及び4図参照)。

また、生成物収率は接触時間 W/F と比例関係にあり、 W/F の上昇は生成物収率の増加に繋がるが、生成炭化水素の分布は W/F の変化によっても余り変動しないので、プラントのエネルギー効率を考慮すれば、 W/F を20以下に留めるのが好ましい(第5図参照)。

- (4) 混合触媒のうち、メタノール転化触媒として一定の触媒(例えば、St-DAY触媒)

を用い、メタノール合成触媒をPd/SiO₂触媒、Cu-Zn系触媒或いはZn-Cr系触媒に種々変化させると、得られる炭化水素収率が大幅に変化する。

上記メタノール合成触媒として、Cu-Zn系触媒を用いると、高収率で低級パラフィンを得ることができる。

そのうえ、Cu-Zn系触媒は略300℃の比較的低温で活性となり、炭化水素分布において、低いメタン選別率(1~2%)を持つとともに、高いLPG選別率(70~75%)を有する(図表3参照)。

- (5) 従って、(1)~(4)を総合すれば、メタン選別率を抑制しながら、LPG選別率を上昇させるには、Cu-Zn系触媒(メタノール合成触媒)とSt-DAY触媒(メタノール転化触媒)の組合わせから成る混合触媒の存在下、300℃、10~50atm、 $W/F=20$ 以下の反応条件で、合成ガスを反応させるのが最適である。

(発明の効果)

以上のように、本発明は、孔径の大きいゼオライト触媒とメタノール合成触媒の組合せたる混合触媒で合成ガスから低級パラフィンに富む混合炭化水素を得る製法であって、次の効果を有する。

- (1) 合成ガスを本混合触媒の存在下で反応させることにより、一段反応で直接、低級パラフィンに富む混合炭化水素を得ることができ、一旦メタノールを合成したのち、これを炭化水素に転化するという二段の反応操作を必要としない。

従って、反応装置のエネルギー効率を経済的に低減できるとともに、反応を迅速に行なって操作の煩雑さを解消できる。

- (2) 本発明は化石燃料、或いは未利用バイオマスから容易に得られる合成ガスを原料とし、しかも、得られる炭化水素は低級パラフィンを主成分とし、特に、プロパン及びブタン(即ち、LPG成分)に富むので燃料として有効に利用することができ、石油

の有限性が指摘されている今日、現実的な石油代替エネルギーとしてその必要性がきわめて大きい。

- (3) 本発明は、孔径の大きいゼオライト触媒を使用したところにその特徴があるが、このゼオライト触媒を脱アルミ処理或いは水蒸気処理等を施して酸度調整を行なったものに限定すると、得られる炭化水素の分布は、プロパン及びブタンに富み、しかも、メタンの選別率を低く抑制できるので、燃料として特に優れたものになる。また、メタンバージの種々の設備を反応装置に付加する必要がなくなり、装置全体のエネルギー損失を大幅になくせる。
- (4) 本発明は、メタノール合成触媒と孔径の大きいゼオライト触媒を用いて、広範な反応条件下に適用することができるので、特に、穏やかな条件下、例えば300℃、20atm等の条件で低級パラフィンを与えることができ、反応の経済性をより効率的にできる。

しかも、ゼオライト触媒は孔径限定があるものの、この条件を満たすのであれば分子構造、細孔構造の変化や種々の調製処理の有無を問わず本発明に適用でき、また、メタノール合成触媒もその属性として水素添加能を有するものであれば、Pd系、Cu-Zn系、Cr-Zn系の外、種々の金属或いは金属酸化物の単体又は複合物を使用することができ、混合触媒を広く選択して本反応の実施を容易にできる。

第2図は温度変化による炭素数分布図、第3図は反応圧力と活性選択性の関係図、第4図は反応温度と活性選択性の関係図、第5図は接触時間と生成物収率及び生成物分布の関係図、第6図は触媒を変化させた場合の生成炭化水素の分布図である。

特許出願人 富永博夫

同 岩谷産業株式会社

代理人 北谷寿



4. 図面の簡単な説明

図表1はゼオライトの孔径を変化させた場合の反応結果、図表2はゼオライトの酸性度を変化させた場合の反応結果、図表3は混合触媒のうちメタノール合成触媒を変化させた場合の反応結果、図表4は触媒混合比を変化させた場合の反応結果、図表5はメタノール合成触媒をCu-Zn系触媒に限定しゼオライト触媒を変化させた場合の反応結果であり、第1図はゼオライト触媒の酸度調整を行なった場合の温度-アンモニア脱離速度関係図、

図表 1

ゼオライト	ZSM-5	H-M(A)	H-M(B)	H-Y	REY	
収率	炭化水素	9.6	8.0	9.8	6.5	8.4
	二酸化炭素	5.4	3.3	4.2	2.7	7.7
	酸素含有化合物	—	—	—	—	—
脂肪族炭化水素の分布	メタン	12.4	12.6	25.1	12.6	10.9
	エタン	13.3	39.7	29.7	22.3	23.4
	エタン	tr.	0.2	0.1	tr.	tr.
	プロパン	33.2	24.6	18.5	29.2	31.1
	プロパン	0.1	0.2	0.1	tr.	tr.
	ブタン	6.2	5.3	7.4	21.7	26.1
	ペンタン	2.3	2.2	2.3	9.3	2.2
C ₆ ⁺ (脂肪族)	1.9	4.2	2.0	4.9	2.2	
芳香族炭化水素の分布	ベンゼン	—	0.2	—	—	—
	トルエン	—	0.1	—	—	—
	キシレン	0.1	0.7	—	—	—
	トリメチルベンゼン	1.4	0.7	0.1	—	—
	テトラメチルベンゼン	21.9	1.2	0.5	—	—
	ペンタメチルベンゼン	6.9	5.1	9.0	—	—
	ヘキサメチルベンゼン	0.3	2.6	4.1	—	—
	C ₁₃ ⁺ (芳香族)	—	0.1	1.1	—	—
芳香族の選択率	30.6	10.7	14.8	—	—	
i-/C ₄ /n-C ₄	0.22	0.89	0.68	1.05	0.85	

(tr. = 痕跡量)

図表 2

触媒	Pd/SiO ₂	Pd/SiO ₂	Pd/SiO ₂
	H-Y	DAY	Se-DAY
生成物の収率			
炭化水素	6.5	14.6	12.7
メタノール	tr.	tr.	tr.
ジメチルエーテル	tr.	tr.	tr.
二酸化炭素	2.7	5.9	10.0
炭化水素の分布 (wt%)			
メタン	12.6	16.3	5.0
エタン	22.3	18.2	17.0
プロパン	21.2	32.8	41.6
ブタン	21.7	22.2	26.3
ペンタン	9.3	8.0	8.0
C ₆ ⁺	4.9	1.5	2.1

反応温度 350°C
 圧力 20¹⁹/cm²
 H₂/CO = 2/1
 W/F = 10g-cat/hr/mol

図表 3

触媒	Pd/SiO ₂	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(B)	Zn-Cr	
	Se-DAY	Se-DAY	Se-DAY	Se-DAY	
温度(°C)	300	300	300	350	
W/F	10.1	10.3	2.7	3.4	
生成物の収率	炭化水素	6.4	36.0	15.0	35.7
	メタノール	tr.	8.2	3.9	1.0
	ジメチルエーテル	tr.	0.8	0.5	4.3
	二酸化炭素	2.0	33.9	17.4	30.7
炭化水素の分布	メタン	1.1	2.4	1.6	2.2
	エタン	19.7	7.7	8.7	10.7
	プロパン	28.8	17.4	16.1	24.7
	ブタン	33.8	55.0	50.3	49.6
	ペンタン	13.2	9.2	14.2	8.2
C ₆ ⁺	3.5	5.8	9.1	2.6	

圧力 20¹⁹/cm²
 H₂/CO = 2/1

図表 4

触媒混合比 (分母=ゼオライト)		1/1	1/2	1/3
W/F		2.7	3.4	3.4
収	炭化水素	15.0	13.8	8.3
	メタン	3.9	0.1	tr.
率	ジメチルエーテル	0.5	tr.	tr.
	二酸化炭素	17.4	11.1	7.9

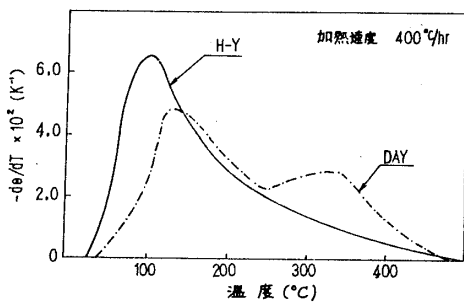
反応温度 300°C
 圧力 20^{kg}/cm²
 H₂/CO = 2/1

図表 5

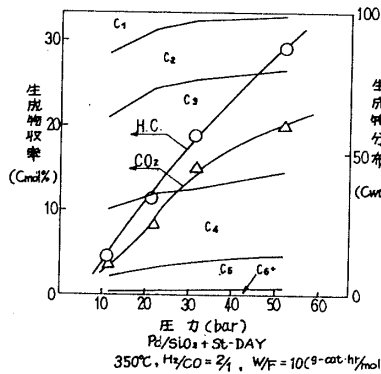
触媒	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	
	St-DAY	St-DAY	St-DAY	St-DAY	St-DAY	REY	Pt-Y	
水蒸気処理温度(°C)	400	450	500	550	600	—	—	
W/F		3.3	2.7	3.7	3.2	3.1	3.4	3.4
収	炭化水素	20.3	15.0	19.4	17.2	2.0	17.6	19.6
	メタン	10.3	3.9	1.6	2.1	16.0	1.0	0.2
	ジメチルエーテル	—	0.5	0.2	0.2	0.4	0.2	0.02
	二酸化炭素	18.9	17.4	15.6	16.5	7.5	16.6	16.4
炭化水素の分布	メタン	1.8	1.6	2.1	2.3	11.1	1.4	0.9
	エタン	8.9	8.7	11.7	6.9	10.1	11.8	14.8
	プロパン	29.3	16.1	19.0	17.6	10.5	18.0	22.0
	ブタン	47.7	50.3	45.8	52.1	45.3	48.3	42.8
	ペンタン	8.8	14.2	12.7	13.0	15.3	12.4	12.7
	C ₆ ⁺	3.6	9.1	8.6	8.1	7.6	8.0	6.8

反応温度 300°C
 圧力 20^{kg}/cm²
 H₂/CO = 2/1

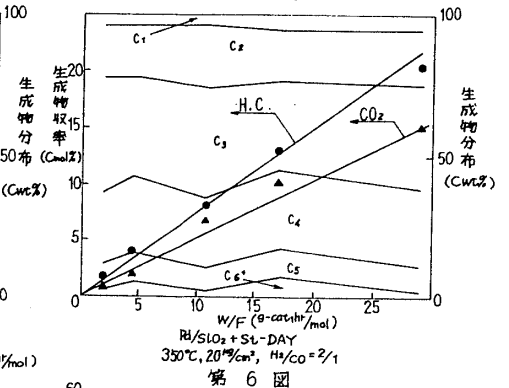
第 1 図



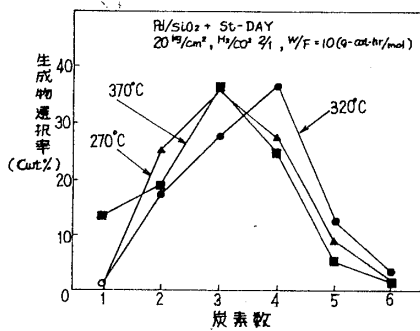
第 3 図



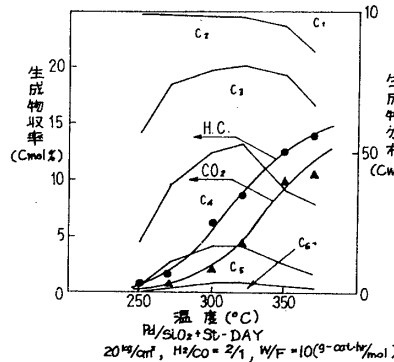
第 5 図



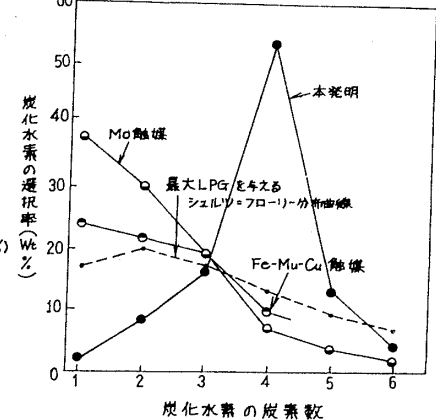
第 2 図



第 4 図



第 6 図



手続補正書 (自発)

昭和59年11月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願 第 145787 号

2. 発明の名称

合成ガスからの低級飽和脂肪族を主成分とする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

氏名 岩谷産業株式会社 (ほか1名)

4. 代理人

住所 大阪市東区本町3丁目24番地 小原ビル

氏名 (6889) 弁理士 北谷 寿
TEL (06) 245-3405

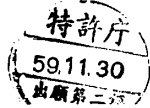
5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 発送

6. 補正の対象 発明の詳細な説明

7. 補正の内容

1. 明細書第10頁の下から2行目及び最末行に記載した「その多くのオレフィンが長時間滞留し、」を「その多くのオレフィンが当該細孔内に長時間滞留し、」に補正します。
2. 明細書第12頁17行に記載した「還元状態Pdに」を「還元状態のPdを」に補正します。
3. 明細書第13頁5行に記載した「得られた」を「得た」に補正します。
4. 明細書第13頁20行、第14頁4行及び第26頁11行に各々記載した「図表1」を「第7図」に補正します。
5. 明細書第16頁7行及び第27頁2行に各々記載した「図表2」を「第8図」に補正します。
6. 明細書第20頁16行、第21頁7行及び第28頁12行に各々記載した「図表3」を「第9図」に補正します。
7. 明細書第23頁第18行に記載した「図表4」を「第10図」に補正します。
8. 明細書第24頁7行に記載した「図表5」を「第11図」に補正します。

方式 ()



9. 明細書第26頁19行に記載した「脱アミ処理」を「脱アルミ処理」に補正します。

以上

手続補正書 (方式)

昭和59年11月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願 第 145787 号

2. 発明の名称

合成ガスからの低級飽和脂肪族を主成分とする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

氏名 岩谷産業株式会社 (ほか1名)

4. 代理人

住所 大阪市東区本町3丁目24番地 小原ビル

氏名 (6889) 弁理士 北谷 寿
TEL (06) 245-3405

5. 補正命令の日付 昭和59年10月30日 発送

6. 補正の対象 図面の簡単な説明、及び図面

7. 補正の内容

別紙の通り



方式 ()

1. 明細書第31頁12行から第32頁5行を以下の様に補正します。

番を別添図中に朱記した如く補正します。

記

以上

第1図はゼオライト触媒の酸度調整を行なった場合の温度-アンモニア脱離速度関係図、第2図は温度変化による炭素数分布図、第3図は反応圧力と活性選択性の関係図、第4図は反応温度と活性選択性の関係図、第5図は接触時間と生成物収率及び生成物分布の関係図、第6図は触媒を変化させた場合の生成炭化水素の分布図、第7図はゼオライトの孔径を変化させた場合の反応結果を示す図表、第8図はゼオライトの酸性度を変化させた場合の反応結果を示す図表、第9図は混合触媒のうちメタノール合成触媒を変化させた場合の反応結果を示す図表、第10図は触媒の混合比を変化させた場合の反応結果を示す図表、第11図はメタノール合成触媒をCu-Zn系触媒に限定しゼオライト触媒を変化させた場合の反応結果を示す図表である。

2. 願書に添付の図面中、図表1乃至図表5の図

第7図
図表1

ゼオライト	ZSM-5	H-M(A)	H-M(B)	H-Y	REY		
取率	炭化水素	9.6	8.0	9.8	6.5	8.4	
	二酸化炭素	5.4	3.3	4.2	2.7	7.7	
	酸素含有化合物	—	—	—	—	—	
脂肪族炭化水素の分布	メタン	12.4	12.6	25.1	12.6	10.9	
	エタン	13.3	39.7	29.7	22.3	23.4	
	エタン	tr.	0.2	0.1	tr.	tr.	
	プロパン	33.2	24.6	18.5	29.2	31.1	
	プロパン	0.1	0.2	0.1	tr.	tr.	
	ブタン	6.2	5.3	7.4	21.7	26.1	
	ペンタン	2.3	2.2	2.3	9.3	2.2	
	C-6*(脂肪族)	1.9	4.2	2.0	4.9	2.2	
	芳香族炭化水素の分布	ベンゼン	—	0.2	—	—	—
		トルエン	—	0.1	—	—	—
キシレン		0.1	0.7	—	—	—	
トリメチルベンゼン		1.4	0.7	0.1	—	—	
テトラメチルベンゼン		21.9	1.2	0.5	—	—	
ペンタメチルベンゼン		6.9	5.1	9.0	—	—	
ヘキサメチルベンゼン		0.3	2.6	4.1	—	—	
C-13*(芳香族)		—	0.1	1.1	—	—	
芳香族の選択率	306	10.7	14.8	—	—		
1/1-C ₆ /n-C ₆	0.22	0.89	0.68	105	0.85		

(tr. = 痕跡量)

第8図
図表2

触媒	Pd/SiO ₂	Pd/SiO ₂	Pd/SiO ₂	
	H-Y	DAY	Se-DAY	
生成物の収率 (%CO)	炭化水素	6.5	14.6	12.7
	メタノール	tr.	tr.	tr.
	ジメチルエーテル	tr.	tr.	tr.
炭化水素の分布 (wt%)	メタン	12.6	16.3	5.0
	エタン	22.3	18.2	17.0
	プロパン	21.2	32.8	41.6
	ブタン	21.7	22.2	26.3
	ペンタン	9.3	8.0	8.0
C ₆ *	4.9	1.5	2.1	

反応温度 350°C
 圧力 20 kg/cm²
 H₂/CO = 2/1
 W/F = 10g-cat/hr/mol

第9図
図表3

触媒	Pd/SiO ₂	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(B)	Zn-Cr	
	Se-DAY	Se-DAY	Se-DAY	Se-DAY	Se-DAY	
温度(°C)	300	300	300	300	350	
W/F	10.1	10.3	2.7	3.4	3.1	
生成物の収率	炭化水素	6.4	36.0	15.0	35.7	5.6
	メタノール	tr.	8.2	3.9	1.0	tr.
	ジメチルエーテル	tr.	0.8	0.5	4.3	tr.
炭化水素の分布	二酸化炭素	2.0	33.9	17.4	30.7	5.0
	メタン	1.1	2.4	1.6	2.2	7.0
	エタン	19.7	7.7	8.7	10.7	18.9
	プロパン	28.8	17.4	16.1	24.7	16.7
	ブタン	33.8	55.0	50.3	49.6	30.2
ペンタン	13.2	9.2	14.2	8.2	18.1	
C ₆ *	3.5	5.8	9.1	2.6	9.2	

圧力 20 kg/cm²
 H₂/CO = 2/1

第10図

~~図表4~~

触媒混合比 (分母=ゼオライト)		1/1	1/2	1/3
W/F		2.7	3.4	3.4
収 率	炭化水素	15.0	13.8	8.3
	メタノール	3.9	0.1	0.1
	ジメチルエーテル	0.5	0.1	0.1
二酸化炭素		17.4	11.1	7.9

反応温度 300°C
 圧力 20^{kg}/cm²
 H₂/CO = 2/1

第11図

~~図表5~~

触媒	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	Cu-Zn(A)	
	St-DAY	St-DAY	St-DAY	St-DAY	St-DAY	REY	Pt-Y	
水蒸気処理温度(°C)	400	450	500	550	600	—	—	
W/F	3.3	2.7	3.7	3.2	3.1	3.4	3.4	
収 率	炭化水素	20.3	15.0	19.4	17.2	2.0	17.6	19.6
	メタノール	10.3	3.9	1.6	2.1	16.0	1.0	0.2
	ジメチルエーテル	—	0.5	0.2	0.2	0.4	0.2	0.02
	二酸化炭素	18.9	17.4	15.6	16.5	7.5	16.6	16.4
炭 化 水 素 の 分 布	メタン	1.8	1.6	2.1	2.3	11.1	1.4	0.9
	エタン	8.9	8.7	11.7	6.9	10.1	11.8	14.8
	プロパン	29.3	16.1	19.0	17.6	10.5	18.0	22.0
	ブタン	47.7	50.3	45.8	52.1	45.3	48.3	42.8
	ペンタン	8.8	14.2	12.7	13.0	15.3	12.4	12.7
	C ₆ +	3.6	9.1	8.6	8.1	7.6	8.0	6.8

反応温度 300°C
 圧力 20^{kg}/cm²
 H₂/CO = 2/1