

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-125596

⑬ Int. Cl.⁴

C 10 G 3/00
B 01 J 23/86
29/04

識別記号

庁内整理番号

A-8519-4H
Z-7918-4G
Z-6750-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月28日

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 合成ガスから炭化水素油を製造する方法

⑯ 特 願 昭61-271787

⑰ 出 願 昭61(1986)11月17日

⑱ 発 明 者 鈴木 一 巳 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 梶本 彦久寿 広島県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

⑲ 発 明 者 柳 正 明 広島県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2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

合成ガスから炭化水素油を製造する方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一酸化炭素と水素を含有する合成ガスからジメチルエーテルを経由して炭化水素油を製造する方法において、上記合成ガスをメタノール合成触媒及び酸型脱水触媒から成る触媒と150℃～400℃の高温で接触させてジメチルエーテルを合成し、上記触媒からの流出物を気液分離して得たガス成分からジメチルエーテルを回収し、これを、上記気液分離工程からの液体成分である凝縮ジメチルエーテルと混合して、結晶性遷移金属シリケートゼオライト触媒と250℃～500℃の高温で接触させて炭化水素油を生成することを特徴とする炭化水素油の製造方法。

(2) ジメチルエーテル合成工程からの流出物を気液分離して得たガス成分を、副生メタノールを主成分とする循環液と接触させることに

より未反応ガスである水素及び一酸化炭素と二酸化炭素を除きジメチルエーテルを回収することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭化水素油の製造方法。

(3) ジメチルエーテル合成工程からの流出物を気液分離して得たガス成分を、副生メタノールを主成分とする循環液と接触させることにより未反応ガスである水素及び一酸化炭素と二酸化炭素を除き、ジメチルエーテルは循環液に吸収させ、該循環液を蒸留してジメチルエーテルを回収するとともに、分離されたメタノールを上記吸収工程に再び循環することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の炭化水素油の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は天然ガス、重質油、石炭等から製造される合成ガスから高オクタン価の炭化水素を製造する方法に関する。

〔従来技術〕

合成ガスから炭化水素油の製造方法としては、Fe, Co, Ni, Ru等の触媒を用いるフィッシュー・トロブッシュユ(F-T)法、F-T触媒、メタノール合成触媒と結晶性ゼオライト触媒との複合触媒を用いる方法、及びメタノール、ジメチルエーテル等を経由して結晶性ゼオライト触媒を用いる2段階合成方法等がある。

第1段階で合成ガスからジメチルエーテルを合成し、第2段階でジメチルエーテルから炭化水素油を合成する従来の2段階合成方法のプロセスフローシートを第3図に示す。図中1はジメチルエーテル合成反応器、2は炭化水素油合成反応器である。合成ガス101はガス貯槽4で水分を除去した後、ガス圧縮機11で加圧され、予熱器9で加熱されてジメチルエーテル合成反応器1に供給される。反応器1にはメタノール合成触媒と酸型脱水触媒の混合触媒が充填されている。第1段階反応の生成物103はジメチルエーテル、メタノール、二酸化炭素及び未反応水素、一酸化炭素を含む、混合ガスであ

り、これをジメチルエーテル分離槽5で冷却分離すると未反応ガス104とジメチルエーテル、メタノール混合物109とに分離できる。しかしながら、未反応ガス104の中にはかなりのジメチルエーテルが凝縮されずに混在している。この未反応ガス104は循環圧縮機12によつて昇圧され、循環ガス106として供給原料ガスに循環されるが、最終製品の炭化水素油の歩留りを向上されるために、上記未反応ガス104の一部バージガスを、上記ジメチルエーテル分離槽5からの凝縮液と混合して第2段階の炭化水素油合成反応の原料115としていた。

この原料115は炭化水素油合成反応器2に供給され、炭化水素油が合成され、ガス状反応生成物116が取り出される。その後凝縮器10で冷却された後高圧分離器13に入り、副生水117及び二酸化炭素、水素、一酸化炭素など非凝縮ガス118が分離され、液状炭化水素119は低圧分離器14において、主として C_2^+ 炭化水素120が分離され、 C_2^+ 炭化水素121

は製品炭化水素油として取り出される。なお、炭化水素油合成反応器2に触媒供給槽7及び触媒抜き出し槽8を設けて触媒の更新を計る。

このプロセスでは未反応ガス104を炭化水素油合成反応の原料115に混入している。未反応ガス中の水素、一酸化炭素は炭化水素油合成触媒に悪影響を与えることはないが、原料中に占める水素及び一酸化炭素の割合に応じて炭化水素油合成反応器2、凝縮器10及び分離器13、14の負荷を大きくし、加えるエネルギーも増やす必要がある。

上記未反応ガス104を炭化水素油合成用原料115として用いないとすると、未反応ガス中の相当量のジメチルエーテルを失うこととなり、かつ、ジメチルエーテル合成反応器の負担を増加させることになる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は従来の合成ガスから炭化水素油を合成する2段階合成法の欠点を解消し、ジメチルエーテルの損失を最小限にとどめ、第2段階で

の製品炭化水素の合成、分離回収を小型の装置で効率的に実施することを可能とする炭化水素油の製造方法を提供しようとするものである。

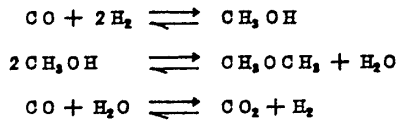
〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、一酸化炭素と水素を含有する合成ガスからジメチルエーテルを経由して炭化水素油を製造する方法において、上記合成ガスをメタノール合成触媒及び酸型脱水触媒から成る触媒と150℃～400℃の高温で接触させてジメチルエーテルを合成し、上記触媒からの流出物を気液分離して得たガス成分からジメチルエーテルを回収し、これを、気液分離した液体成分である凝縮ジメチルエーテルと混合して、結晶性遷移金属シリケートゼオライト触媒と250℃～500℃の高温で接触させて炭化水素油を生成することを特徴とする炭化水素油の製造方法である。

〔作用〕

第1図は本発明の合成ガスから炭化水素油を合成する段階合成法の1つのプロセスフローシ

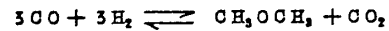
ートを示す。第1図において、1はジメチルエーテル合成反応器、2は炭化水素油合成反応器、3はジメチルエーテル回収塔である。天然ガス、石炭等を原料として製造された水素、一酸化炭素を主成分とする合成ガス101はガス貯槽4で水分を除去した後、ガス圧縮機11で20～100 kg/cm²Gに昇圧される。圧縮された合成ガスは予熱器9を経てジメチルエーテル合成反応器1に供給される。反応器1は例えば多管式熱交換型の反応器で反応管内にメタノール合成触媒と酸型脱水触媒の混合物からなる成型複合触媒が充填されている。メタノール触媒としてはCu-Cr系又はCu-Zn-Al系が酸型脱水触媒としてはアルミナが用いられる。この複合触媒の下では、ジメチルエーテル合成反応は、



の反応を主反応とする逐次反応で進行するものと考えられ、総括的には下記反応式となる。

を主成分とする循環液114が塔頂より供給され、パーシガス107と接触し、主に、未反応水素、一酸化炭素及び副生二酸化炭素を含むガス108を塔頂より排出し、ジメチルエーテルは循環液114に同伴され、塔底からメタノール及びジメチルエーテル混合液110として、分離される。混合液110は減圧弁111で減圧されメタノール分離槽6に導びかれジメチルエーテルを主成分とするガス112と、メタノールを主成分とする循環液114とに分けられる。循環液113は昇圧後、循環液114として、ジメチルエーテル回収塔3に再循環使用される。この回収塔3として充てん塔、吸収塔、蒸留塔さらに膜分離器などを使用することができる。

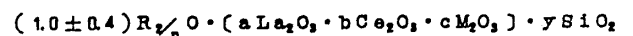
上記ジメチルエーテル分離槽5で分離したジメチルエーテル、メタノール等の凝縮液109と共に炭化水素油合成原料として炭化水素油合成反応器2に供給される。ジメチルエーテル等から炭化水素油を合成する反応器2には結晶性



反応温度は150～400℃が好ましく、又平衡反応転化率は低い温度の方が高い。

反応生成物103は供給合成ガスと予熱器9と熱交換して冷却しジメチルエーテル分離槽5に入る。ここでは、主として生成ジメチルエーテル及び副生メタノール、水の大部分は凝縮され、未反応水素、一酸化炭素及び二酸化炭素さらには未凝縮分のジメチルエーテルを含む非凝縮ガス104は循環圧縮機12によつて昇圧され、循環ガス106として、供給原料ガスに循環使用される。好ましくは、冷却温度を40℃以下にするため冷却器を設ける。これら循環系は、原料原単位向上のため合成ガス転化率により、最適システムが決定される。次に循環ガスより一部抜き出されたパーシガス107は未反応水素、一酸化炭素、副生の二酸化炭素を含む他、炭化水素油合成反応器2の原料であるジメチルエーテルを含むので次のジメチルエーテル回収塔3に送られる。この回収塔ではメタノール

遷移金属シリケートゼオライト触媒が充填されている。この反応器は例えば熱除去及び触媒再生を狙つて、流動床型反応器が使用される。触媒供給槽7及び触媒抜き出し槽8が設けられ、触媒の間けつ的又は連続的な供給抜き出しを可能としたものである。ここに使用した結晶性遷移金属シリケートゼオライト触媒は、特開昭58-192836号公報に記載のものであり、脱水された形態において、酸化物のモル比で表わし



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

$$a + b + c = 1; a \geq 0 \quad b \geq 0 \quad c \geq 0$$

$$a + b > 0, \gamma \geq 12$$

の化学組成を有するものである。

ジメチルエーテルを主成分とする炭化水素油

合成反応器2への供給ガス115は反応温度250℃～500℃；反応圧力100kg/cm²G以下の条件で芳香族炭化水素の含有率の高いオクタン価の炭化水素油に転換される。第2段階反応生成物116は、ガス状で取り出され、凝縮器10で冷却された後高圧分離器13に入る。高圧分離器13から、副生水117及び二酸化炭素、未反応ガスなどの非凝縮ガス118が分離され、液状炭化水素119は低圧分離器14において、主としてC₆⁻炭化水素120が分離され、C₆⁺炭化水素121は製品炭化水素油として取り出される。

このように、パーシガス107から未反応ガスである水素、一酸化炭素と二酸化炭素を分離して凝縮されたジメチルエーテルガスを炭化水素油合成用原料115に用いることができるところから、第2段階の合成反応、分離回収操作を効率的に実施することができ、設備費及びランニングコストを大巾に低減することができる。

第2図は本発明の合成ガスから炭化水素油を

ルエーテル分離塔を付設して蒸留によりジメチルエーテルを分離するところから、より凝縮された凝縮ジメチルエーテルを回収することができ、第1段階のジメチルエーテル分離槽5からの凝縮液と混合して炭化水素油合成反応器2内で安定した固液反応を可能とした。

〔実施例〕

第一図の装置を用いて合成ガスから炭化水素油合成反応の実験を行った。

水素と一酸化炭素のモル比1.0の合成ガスは60Nm³/hrとした。第1段階の合成ガスからジメチルエーテル合成反応の触媒としてCu-Zn-Or酸化物からなるメタノール合成触媒とγ-アルミナ触媒の混合成型触媒60ℓを充填した固定床型反応装置(シエルアルドチューブタイプ)を用い反応温度300℃、反応圧力40kg/cm²G；ガス空間速度GHSV1,000hr⁻¹(反応管入口ガス量基準)の反応条件のもと、ジメチルエーテル合成反応を行った。この結果、ジメチルエーテルを含む液状物質85kg/hrと、ジメチルエ

合成する2段階合成法のもう一つのプロセスフローシートを示す。第1図との相違点はジメチルエーテルの回収系をジメチルエーテル回収塔とジメチルエーテル分離塔の2塔を用いるところにある。ジメチルエーテルを含むパーシガス107は、まずジメチルエーテル回収塔3に送られ、メタノールを主成分とする循環液123と接触して、ジメチルエーテルを循環液に吸収させる一方、非吸収ガスである水素、一酸化炭素、二酸化炭素を塔頂より排出する。ジメチルエーテル含有循環液110はジメチルエーテル分離塔15に送られ蒸留分離されて、ジメチルエーテルは塔頂より回収し、メタノールは塔底より流出され循環液123として再利用される。塔頂より回収されたジメチルエーテルガス124は凝縮器16で凝縮され、凝縮液112を炭化水素油合成用原料115に加え、また、凝縮液の一部はジメチルエーテル分離塔15へ還流される。

この装置では第1図の装置に比べて、ジメチ

ルエーテル28vol%を含むガス状物質460mol/hrが得られた。

次に第1段階と第2段階の中間工程で回収されたジメチルエーテルを含むガス130mol/hrと上記液状物質を混合したガス320mol/hrを原料として、第2段階の反応が行われた。この触媒として結晶性遷移金属シリケートゼオライト触媒(0.4Na₂O·La₂O₃·80SiO₂)60ℓを収容した流動床型反応装置を用い、反応温度400℃、反応圧力5kg/cm²G；ガス空間速度GHSV67hr⁻¹(ジメチルエーテル供給量基準)の反応条件のもと、炭化水素油合成反応を行った。

この結果、C₁留分9.2vol%、C₂留分3.4vol%、C₃留分10.0vol%、C₄留分18.0vol%、C₅⁺以上のガソリン留分59.3vol%を含む炭化水素油が128バレル/日得られた。また副生成物として、未反応の水素、一酸化炭素ガス及びLPGが得られた。これらガソリン留分の生産量は、第3回の装置を用いる場合と比較すると30%以上の増収となつた。

〔 発明の 効果 〕

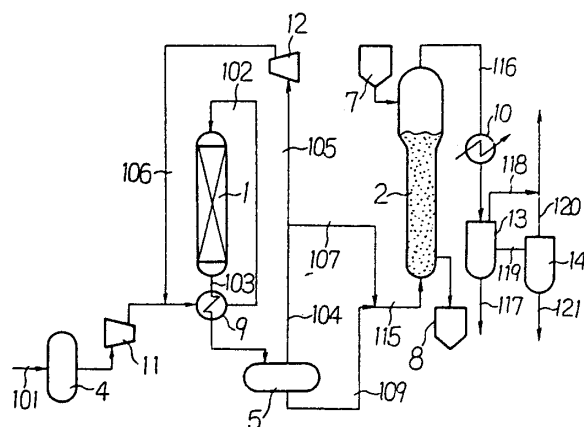
本発明は上記構成を採用することにより、特に第1段階反応（合成ガスからジメチルエーテル）と第2段階反応（ジメチルエーテルから炭化水素油）の中間に、ジメチルエーテル回収工程を設けることによりジメチルエーテルのロスを低減させ、歩留りを向上させかつ、第2段階反応系以降炭化水素油分離工程迄の設備費及びランニングコストの大巾低減を可能とした。

4. 図面の簡単な説明

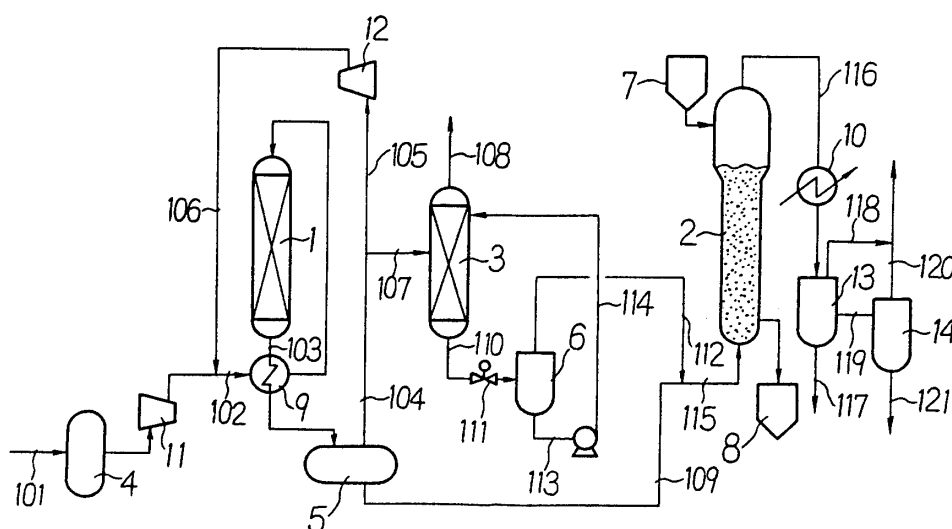
第1図及び第2図は本発明の実施例として合成ガスからの炭化水素油を製造するフローシートを第3図は従来の炭化水素油合成のフローシートを示す。

代理人 内 田 明
 代理人 萩 原 亮 一
 代理人 安 西 篤 夫

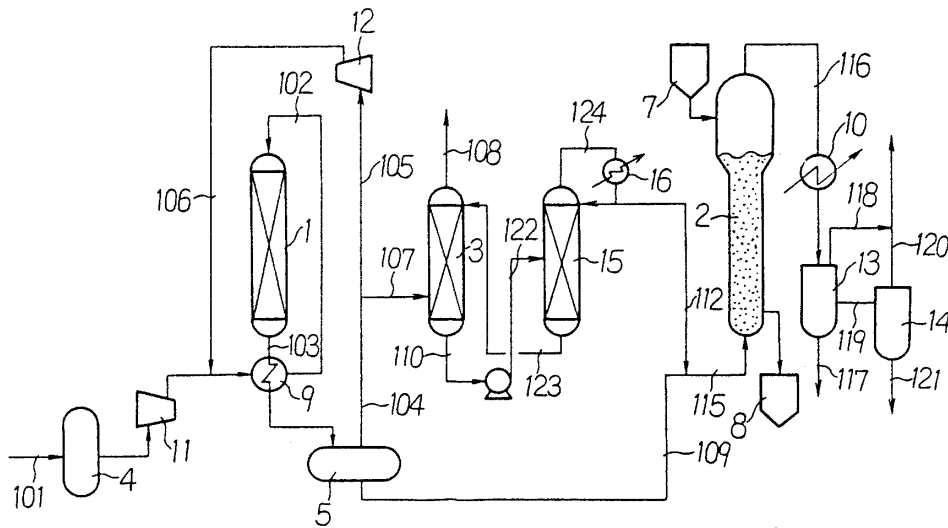
第3図



第1図



第2図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

C 10 G 3/00

識別記号

庁内整理番号

B-8519-4H

⑦発明者	藤田	浩	広島県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
⑧発明者	鈴木	隆史	埼玉県北葛飾郡幸手町権現堂1134番2	コスモ石油株式会社中央研究所内
⑨発明者	山田	弘二	埼玉県北葛飾郡幸手町権現堂1134番2	コスモ石油株式会社中央研究所内