

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-128097

⑤ Int. Cl.⁴
C 10 G 3/00
B 01 J 29/04
// C 07 C 43/04

識別記号 庁内整理番号
A-8519-4H
Z-6750-4G
D-7419-4H

④ 公開 昭和63年(1988)5月31日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 合成ガスの芳香族炭化水素への転化方法

⑰ 特 願 昭61-273020

⑱ 出 願 昭61(1986)11月18日

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

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 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

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

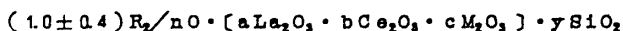
明 細 書

1. 発明の名称

合成ガスの芳香族炭化水素への転化方法

2. 特許請求の範囲

一酸化炭素と水素の混合物からなる合成ガスからジメチルエーテルを経由して液体炭化水素(ガソリン)を合成する2段階方法において、第1段階は合成ガスをメタノール合成触媒及び酸型脱水触媒の混合物からなる触媒と400℃までの高温で接触させ、主としてジメチルエーテルからなる反応生成物から水素を分離して供給原料合成ガスに循環し、水素/一酸化炭素比を供給原料合成ガスより大きくして合成ガスのジメチルエーテル転化率を高め、第2段階は、前記ジメチルエーテルを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

$$a + b + c = 1$$

$$a \geq 0$$

$$b \geq 0$$

$$c \geq 0$$

$$a + b > 0$$

$$\gamma \geq 1.2$$

の化学組成を有する結晶性シリケート触媒と500℃までの高温で接触させ、芳香族炭化水素を含む有機生成物を生成させることを特徴とする合成ガスの芳香族炭化水素への転化方法。

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芳香族炭化水素、特に高オクタン価の炭化水素(ガソリン)を製造する方法に関する。

〔従来技術〕

合成ガスからガソリンの製造方法としては、Fe、Co、Ni、Ru等の触媒を用いるフィツジャー・トロブツシュ(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。

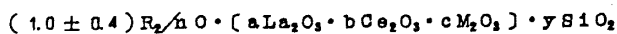
2段階合成法は用いる触媒(結晶性ゼオライト触媒)に特徴があり、モービルオイル社は、結晶性アルミノシリケートゼオライト触媒を用いる方法(特公昭57-47712)を提案しており、本出願人も遷移金属シリケートゼオライト触媒を用いる方法(特願昭55-85404、特願昭57-73454)を既に提案している。いずれの提案方法も第1段階のジメチルエーテルの合成については、メタノール合成触媒と酸型脱水触媒の混合触媒を用いる方法が通常用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

合成ガスからのガソリン合成に関する2段階

するものである。

本発明は、一酸化炭素と水素の混合物からなる合成ガスからジメチルエーテルを経由して液体炭化水素(ガソリン)を合成する2段階方法において、第1段階は合成ガスをメタノール合成触媒及び酸型脱水触媒の混合物からなる触媒と400℃までの高温で接触させ、主としてジメチルエーテルからなる反応生成物から水素を分離して供給原料合成ガスに循環し、水素/一酸化炭素比を供給原料合成ガスより大きくして合成ガスのジメチルエーテル転化率を高め、第2段階は、前記ジメチルエーテルを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

合成法の第1段階ジメチル・エーテルの合成反応($3CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + CO_2$)は大きな発熱を伴う反応であり、反応熱の制御が適切でなく反応温度の上昇を来すとジメチルエーテル転化率が低下する。又、原料合成ガスの水素/一酸化炭素比が小さいと、反応速度は低下し、これもまた、実装置でのジメチルエーテル転化率の低下となる。合成ガスからのガソリン収率を高めるためには、中間生成物としてのジメチルエーテル転化率を高めることが重要であり、又、一般に原料合成ガスの水素/一酸化炭素比は石炭ガス比ガスの例のように1に近い場合が多く(化学量論的には1である)このような水素/一酸化炭素比の小さい原料合成ガスからガソリン収率を高めるためにもジメチルエーテル転化率を高めることが重要となってくる。

本発明は上記の要望に答え、合成ガスからガソリンを2段階合成法で製造する際の第1段階ジメチルエーテルの合成反応におけるジメチルエーテルの収率を高めうる方法を提供しようとするものである。

$$a + b + c = 1$$

$$a \geq 0$$

$$b \geq 0$$

$$c \geq 0$$

$$a + b > 0$$

$$\gamma \geq 12$$

の化学組成を有する結晶性シリケート触媒と500℃までの高温で接触させ、芳香族炭化水素を含む有機生成物を生成させることを特徴とする合成ガスの芳香族炭化水素への転化方法である。

すなわち、本発明は、合成ガスからのガソリン収率を高めるために、第1段階ジメチルエーテル合成反応生成物から、未反応水素ガスを例えば膜分離装置等の手段を用いて分離し、これを原料合成ガスに循環してジメチルエーテル合成反応器に供給することにより、水素/一酸化炭素比を原料合成ガスより大きくしてジメチルエーテル転化反応速度を速めることにより、合成ガスからのジメチルエーテル転化率を上げて、

効率よくガソリン収率を高める方法である。

本発明の合成ガスからガソリンを合成する2段階合成法の一実施態様を第1図のプロセスフローシートにより説明する。

第1図に於いて、1は第1段ジメチルエーテル合成反応器、2は第2段ガソリン合成反応である。

天然ガス、石炭、バイオマス等を原料として製造された合成ガス101はガス貯槽4で水分を除去した後、ガス圧縮機11で昇圧される。20~100 kg/cm²G に圧縮された原料合成ガスは予熱器9を経て予熱原料合成ガス102となつ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、多管式熱交換器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Zn-Cu-Cr系又はZn-Cu-Al系が、酸型脱水触媒としてはアルミナが用いられる。

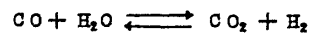
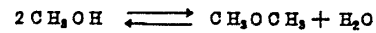
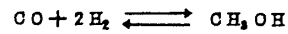
凝縮ガス104は水素分離器3に導入される。

水素分離器3は例えばポリイミド高分子膜のような膜分離装置が好ましく、この分離膜を透過した水素ガス105は、圧縮機12によつて昇圧され、循環水素106として供給原料ガス101に循環される。

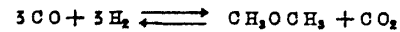
この結果、反応器1内では、水素/一酸化炭素比は常に供給原料合成ガスより高く維持され、その結果反応速度は大きく、後記実施例でみるように、反応器出口の一酸化炭素転化率が水素ガス循環のない場合と比較して高くなり、ジメチルエーテル転化率が向上する。水素を分離された一部未凝縮のジメチルエーテルを含む炭酸ガス、一酸化炭素、水素等からなるガス107は、生成したジメチルエーテル、メタノール等108と共に第2段階反応器2に供給される。又、ライン107にジメチルエーテルを回収する設備を設けジメチルエーテルを主成分とするガスを第2段階に送ることもできる。

ジメチルエーテル等からガソリンを合成する

この複合触媒の下では、ジメチルエーテル合成反応は

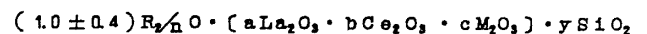


の反応を主反応とする逐次反応で進行するものと考えられ総括的には



に従つて進行するので化学量論上は水素/一酸化炭素比は約1である。この反応速度は、水素/一酸化炭素比にほぼ比例して大きくなることが実験的に判明している。反応温度は150℃~400℃が好ましく、又平衡反応転化率は低温の方が高い。大量に発生する反応熱のために固定床反応器では器内に温度分布が生ずる。反応生成物103は供給合成ガス101と予熱器9で熱交換して冷却し貯槽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、水の大部分は凝縮し、未反応水素、一酸化炭素及び副生炭酸ガスを主成分とする非

第2段階の反応器2は、結晶性シリケート触媒を充填した例えば流動床型の反応器である。この反応器には、触媒供給槽6及び触媒抜き出し槽7が設けられ、触媒の間けつ又は、連続的な触媒供給抜き出しが可能となるようになってい。ここに使用される結晶性シリケート触媒は、先に提案(特願昭57-73454)した方法において使用したものと同一のものであり、脱水された形態において酸化物のモル比で表わして、



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

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

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

の化学組成を有するものである。第1段で生成したジメチルエーテル主体の反応生成物は、反

応温度 250℃～500℃、反応圧力 100 kg/cm²G 以下の条件で上記触媒と接触することにより、芳香族炭化水素の含有率の高い高オクタン価のガソリンに転換される。

第2段階反応生成物 109 は、ガス状で取り出され、凝縮器 10 で冷却され高圧分離器 8 に入る。高圧分離器 8 から副生水 110 及び炭酸ガス、未反応ガスなどの非凝縮ガス 111 が分離され、液状炭化水素 112 は低圧分離器 13 に入る。ここでは主として C₄⁻ 炭化水素 113 が分離され、C₅⁺ 炭化水素 114 は製品ガソリンとして取り出される。

〔実験例 1〕

第1段階の反応の触媒として Cu-Zn-Cr 酸化物メタノール触媒 1 部と γ-アルミナ触媒 1 部の混合成型触媒を用い、水素/一酸化炭素のモル比 1.0 の合成ガスを反応管管壁温度 300℃、反応圧力 40 kg/cm²G ガス空間速度 GHSV = 1,000 h⁻¹ (反応管入口ガス量基準) の反応条件で、ジメチルエーテルへの転化反応を行い、

に粉碎し、コンデア社型 Pural 8B γ-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 メツシュの粒度に粉碎し、ジメチルエーテル合成触媒 50 g を調製した。

〔実験例 2〕

第1段階の反応の触媒、原料合成ガスとして実験例 1 と同一のものを用い、第 1 図記載の反応生成物よりの水素ガス分離及びこの循環系付きの反応装置 (反応管は実験例 1 と同一) を用いて、反応管入口の水素/一酸化炭素のモル比 2.0、反応管管壁温度 300℃ 反応圧力 40 kg/cm²G、ガス空間速度 GHSV = 1,500 h⁻¹ (反応管入口ガス量基準) の反応条件で、一酸化炭素のジメチルエーテル転化反応を行い、下記の中間生成物が得られた。

一酸化炭素の転化率	72.9%
中間生成物組成	
ジメチルエーテル	12.0%
一酸化炭素	13.4%

下記の中間生成物が得られた。

一酸化炭素の転化率	62.0%
中間生成物組成 (モル%)	
ジメチルエーテル	17.6%
一酸化炭素	32.4%
水素	32.4%
H ₂ O、CH ₃ OH、CO ₂ 、CH ₄	17.6%

なお、第1段階の反応で使用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(NO₃)₂・3H₂O; 152g、Zn(NO₃)₂・6H₂O; 91g および Cr(NO₃)₃・9H₂O; 132g 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 1.2 となるまで添加した。冷却後沈殿物はブツフナー戸斗で戸過し、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、空気中で 320℃ で 3 時間焼成した。得られた組成物は CuO-ZnO-Cr₂O₃ が重量比で 50:25:25 であつた。この組成物の一部は 100 メツシュ以下の粒子

水素	62.6%
H ₂ O、CH ₃ OH、CO ₂ 、CH ₄	24.0%

実験例 1 と比較して、水素循環を行うことにより、同一の反応装置による同一量の原料合成ガスを処理して、約 10% の一酸化炭素の転化率向上の効果があることが判る。

〔実験例 3〕

実験例 2 と同一触媒及び反応装置を用いての反応試験を、反応管入口の水素/一酸化炭素のモル比 2.0、反応圧力 40 kg/cm²G、ガス空間速度 GHSV = 1,000 h⁻¹ (入口ガス量基準) の反応条件で実施し、下記の中間生成物が得られた。

一酸化炭素の転化率	96.5%
中間生成物組成 (モル%)	
ジメチルエーテル	17.8%
一酸化炭素	2.1%
水素	55.8%
H ₂ O、CH ₃ OH、CO ₂ 、CH ₄	24.3%

〔実施例 1〕

実験例3の中間生成物を流動床型反応器に供給しガス空間速度 $GHSV = 67 h^{-1}$ (ジメチルエーテル供給量基準)、反応温度 $400^{\circ}C$ 、反応圧力 $5 kg/cm^2G$ の反応条件で、下記の結晶性シリケート触媒と接触させた。

ここで使用した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、 $36 Na_2O \cdot La_2O_3 \cdot 80 SiO_2 \cdot 1600 H_2O$ 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 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クレーブに張込んだ。上記混合物を約500 rpmにて攪拌しながら $100^{\circ}C$ で1日、次に $170^{\circ}C$ で3日間反応させた。冷却後、固形分を濾過し、洗浄水のpHが約8になるまで充分水洗し、 $110^{\circ}C$ で12時間乾燥し、 $550^{\circ}C$ で約3時間焼成した。この生成物の結

晶粒径は約 $1 \mu m$ 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 $0.4 Na_2O \cdot La_2O_3 \cdot 80 SiO_2$ 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 $0.4 Na_2O \cdot (0.5 La_2O_3 \cdot 0.5 Ce_2O_3) \cdot 80 SiO_2$ の組成を示す結晶性シリケート2を調整した。

次にこのようにして合成した結晶性シリケート2を1N塩酸に浸漬し、 $80^{\circ}C$ 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、 $110^{\circ}C$ 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。

次にこの後者の結晶性シリケートにアルミナペーライト乾燥ゲル粉末を Al_2O_3 として等量加え良く混合し、さらに5% HNO_3 溶液を徐々に加えた後押出成型機で $1.5 mm \phi$ のサイズに成型し、これを $110^{\circ}C$ で12時間乾燥し $550^{\circ}C$ で3時間焼成することにより触媒とし、これを

第2段階反応用の触媒とした。

この結果、下記の製品生成物が得られた。

ジメチルエーテルの転化率	98.6%
生成物組成 (wt%)	
C_1	4.0%
C_2	3.7%
C_3	2.5%
C_4	15.4%
C_5^+	69.4%

〔発明の効果〕

合成ガスからジメチルエーテルを経由してガソリンを合成する2段階合成法において、第1段ジメチルエーテル合成反応生成物から水素を分離して原料合成ガスに循環することによつて、合成ガスを効率よくジメチルエーテルに転化できガソリン収率を上げることができる。特に供給原料合成ガスの水素/一酸化炭素比が小さい場合に効果が大きい。

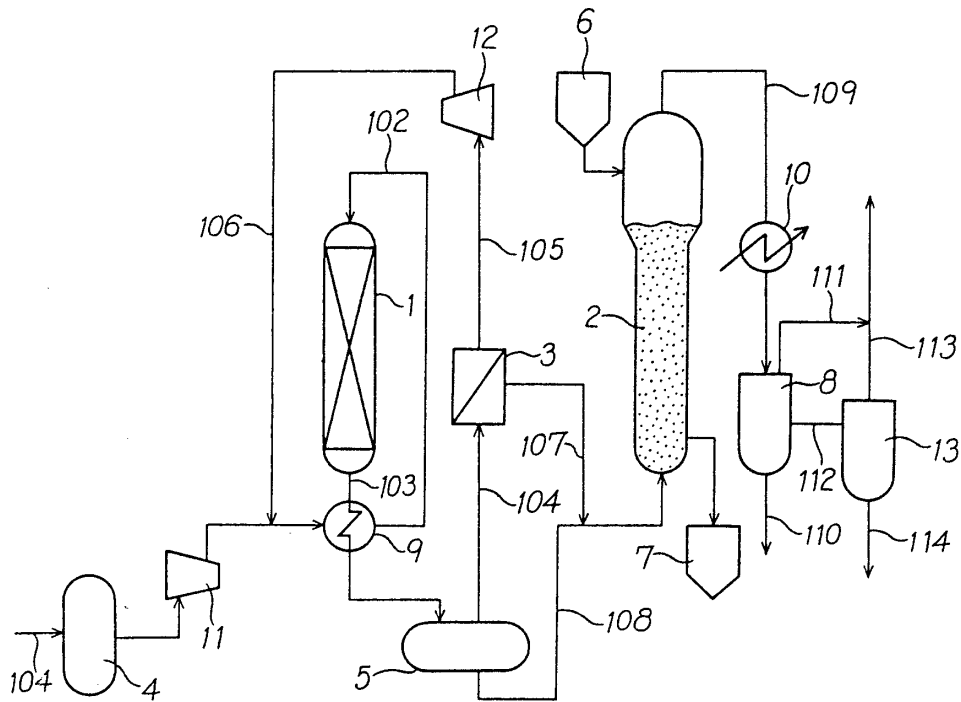
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例としての合成ガ

スからのガソリンを製造する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1図



第1頁の続き

⑦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
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