

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-254188

⑮ Int.Cl.⁴

C 10 G 3/00
B 01 J 23/80
23/86

識別記号

庁内整理番号

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

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月20日

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 合成ガスから炭化水素を製造する方法

⑰ 特 願 昭62-87080

⑱ 出 願 昭62(1987)4月10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

⑳ 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

㉑ 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

㉒ 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

㉓ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3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を製造する方法

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をメタノール合成触媒及び酸型脱水触媒の混合物よりなる触媒と接触させ、主としてジメチルエーテル、二酸化炭素からなる反応生成物を得、該反応主成物から水素を分離して該水素を前記供給合成ガスに循環する第1段反応と、該水素を分離した第1段反応生成物をゼオライト触媒と接触させて液化炭化水素を合成する第2段反応とよりなる2段階方式による合成ガスから液化炭化水素を得る方法において、前記第1段反応において未反応水素を分離除去した第1段反応生成物を分離膜によつて二酸化炭素及びその他の非凝縮性ガスを分離し、精製されたジメチルエーテルを主成分とするガスを結晶性遷移金属シリケートゼオライト触媒と接触させる第2段反応を行わせることを特徴とする合成ガスか

(1)

ら液状炭化水素を製造する方法。

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(ガソリン)を製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

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ッシャー・トロプッシュ(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、及び合成ガスよりメタノール、ジメチルエーテル等を經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、本出願人は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、

(2)

特願昭57-73454)を提案している。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段階合成法は第1段階で合成ガスを前記触媒と400℃までの高温で接触させて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をガソリンに合成するものである。第1段階でのジメチルエーテル合成反応($3CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + CO_2$)での主成物は反応生成物のジメチルエーテル、二酸化炭素、未反応水素及び、一酸化炭素を含む混合ガスである。

この混合ガスから主として未反応水素ガスを分離し、ジメチルエーテルを第2段階反応器に供給する。通常用いられる冷却分離方法では分離効率が悪く、気相側にかなりのジメチルエーテルが混在しており、原料の損失、最終製品ガソリンの歩留り向上から第1段階反応生成物を

(3)

してジメチルエーテル、二酸化炭素からなる反応生成物を得、該反応主成物から水素を分離して該水素を前記供給合成ガスに循環する第1段階反応と、該水素を分離した第1段階反応生成物をゼオライト触媒と接触させて液化炭化水素を合成する第2段階反応とよりなる2段階方式による合成ガスから液化炭化水素を得る方法において、前記第1段階反応において未反応水素を分離除去した第1段階反応生成物を分離膜によつて二酸化炭素及びその他の非凝縮性ガスを分離し、精製されたジメチルエーテルを主成分とするガスを結晶性遷移金属シリケートゼオライト触媒と接触させる第2段階反応を行わせることを特徴とする合成ガスから液状炭化水素を製造する方法であつて、合成ガスからのガソリン収率を高めるために第1段階反応器生成物からジメチルエーテルを回収し第2段階反応器に供給し、第2段階での製品炭素水素(ガソリン)の分離回収を簡易化し、製品炭化水素(ガソリン)の分留を向上することができる方法である。

(5)

そのまま第2段階反応器に供給することになる。この場合ガソリン合成反応器生成ガス中に多量の未反応成分及び副生する二酸化炭素が含まれ後段でのガソリン成分の分離及び後段の反応器形状が大きくなる等の不具合が生じる。

また第1段階反応生成物をメタノールと接触させジメチルエーテルをメタノールに吸収分離する方法も提案されているが、これはプロセスが複雑化し、なお、メタノールのメークアップ設備が必要となり、製品ガソリンのコストの上昇となる。

〔発明の目的〕

本発明は上記従来法の技術水準に鑑みジメチルエーテルの損失が少なく、かつ液化炭化水素(ガソリン)の分離回収の容易な方法を提供しようとするものである。

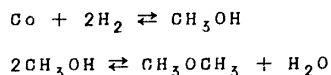
〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、一酸化炭素と水素の混合物からなる合成ガスを、メタノール合成触媒及び酸型脱水触媒の混合物よりなる触媒と接触させ、主と

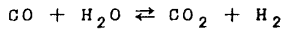
(4)

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のプロセスフローントを第1図によつて説明する。

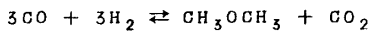
第1図において、1は第1段階ジメチルエーテル合成反応器、2は第2段階ガソリン合成反応である。天然ガス、石炭、バイオマス等を原料として製造された合成ガス101はガス貯槽5で水分を除去した後、ガス圧縮機12で昇圧される。20~100 kg/cm²Gに圧縮された原料合成ガスは予熱器13を経て加圧予熱合成ガス102となつてジメチルエーテル合成反応器1に供給される。反応器1は例えば多管式熱交換器型の反応器で反応管内にメタノール合成触媒と酸型脱水触媒の混合物からなる成型複合触媒が充填されている。メタノール合成触媒としてはZn-Cu-Cr系又はZn-Cu-Al系が、酸型脱水触媒としてはアルミナが用いられる。この複合触媒の下では、ジメチルエーテル合成反応は



(6)



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

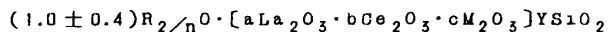


に従つて進行するので化学量論上は水素/一酸化炭素比は約1である。この反応速度は水素/一酸化炭素比にほぼ比例して大きくなることが実験的に判明している。反応温度は150℃~400℃が好ましく、又平衡反応転化率は低温度の方が高い。大量に発する反応熱のために固定床反応器では器内に温度分布が生ずる。

反応生成物103は供給合成ガスと予熱器13で熱交換して冷却し貯槽6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、副生二酸化炭素及び一部の非凝縮分のジメチルエーテルを含む非凝縮ガス104は水素分離器3に導入される。分離器3で分離された水素105は循環圧縮機14で昇圧され、循環水素106として供給原料ガスに循環され

(7)

ここに使用される結晶性遷移金属シリケートゼオライト触媒は特願昭57-73454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て



$$\left. \begin{array}{l} \text{R} : 1 \text{種又はそれ以上の} 1 \text{価又は} 2 \text{価のカチオン} \\ \text{n} : \text{Rの原子価} \\ \text{M} : 1 \text{種又はそれ以上の} 3 \text{価の遷移金属イオン及び/又はアルミニウムイオン} \\ \text{a} + \text{b} + \text{c} = 1, \text{ a} \geq 0 \quad \text{b} \geq 0 \quad \text{c} \geq 0 \\ \text{a} + \text{b} > 0, \text{ Y} \geq 12 \end{array} \right\}$$

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ガソリンに転化される。第2段階反応生成物111はガス状で取り出され、凝縮器10で冷却され高圧分離器9に入る。高

(9)

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、反応速度が大きく合成ガス転化率を高める。

一方未反応一酸化炭素、副生二酸化炭素及び非凝縮ジメチルエーテル107は圧縮機15で昇圧され、ジメチルエーテル分離器4に導入される。ジメチルエーテル分離器4は例えば酢酸セルローズ膜分離装置が好ましく、この分離膜で透過した副生二酸化炭素及び未反応一酸化炭素109は合成ガス製造系に供給される。非透過側に回収されたジメチルエーテルを主成分とするガス108は貯槽6に凝縮されたジメチルエーテル110と合流し、第2段階反応器2に供給される。

ジメチルエーテル等からガソリンを合成する第2段階の反応器2は、結晶性遷移金属シリケートゼオライ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7及び触媒拔出し槽8が設けられ、触媒の間接的又は連続的な触媒供給拔出しが可能である。

(8)

圧分離器9から副生水112及び未反応ガスなどの非凝縮ガス113が分離され、液状炭化水素114は低圧分離器11に入る。ここでは主としてC₄⁻炭化水素115が分離され、C₅⁺炭化水素116は製品ガソリンとして取り出される。

〔比較例〕

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2.0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 = 1000 h⁻¹ (反応管入口ガス基準)の反応条件でジメチルエーテルへの転化反応を実施し下記の間中生成物が得られた。

なお、第1段階の反応で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 : 152 g、Zn(NO₃)₂·6H₂O : 91 gおよびCr(NO₃)₂·9H₂O : 132 gを水で500 mlに希釈し、90℃に加熱した。これ

(10)

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12となるまで添加した。冷却後沈殿物はブッフナー漏斗でろ過し、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、空气中で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メッシュ以下の粒子に粉碎し、コンデア社型PuralSBγ-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メッシュの粒度に粉碎し、ジメチルエーテル合成触媒50gを調製した。

中間生成物組成(mol%)

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%

この中間生成物よりポリイミドガス分離膜を用いて主として水素(分離水素濃度91.5 vol

(1)

約8%になるまで充分水洗し、110℃で12時間乾燥し、550℃で約3時間焼成した。この生成物の結晶粒径は約1μm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 Na₂O·(0.5 La₂O₃·0.5 CeO₃) 80 SiO₂であつた。

次にこのようにして合成した結晶性シリケートを1N塩酸に浸漬し、80℃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℃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。

次にこの結晶性シリケートにアルミナペーパイト乾燥ゲル粉末をAl₂O₃として等量加え、よく混合し、さらに5% HNO₃ 溶液を徐々に加えた後、押出成型機で1.5mmφのサイズに成型し、これを110℃で12時間乾燥し550℃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。

〔実施例〕

比較例の主として水素を除去した中間生成物

(2)

%、CO/CO₂/CH₃OCH₃など8.5 vol%)を除去した中間生成物を、後述する結晶性遷移金属シリケートゼオライト触媒を用いて反応温度420℃、反応圧力5kg/cm²G、で流動床反応器で第2段階反応を実施し全炭化水素中の液状炭化水素収率として65.0 wt%が得られた。

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、塩化セリウム及び水を、36 Na₂O·0.5 La₂O₃·0.5 Ce₂O₃·80 SiO₂·1600 H₂O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にLa₂O₃とCe₂O₃のモル数の20倍加え、良く混合し1φ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500rpmにて攪拌しながら100℃で1日、次に170℃で3日間反応させた。冷却後、固形分をろ過し、洗浄水のpHが

(3)

を酢酸セルロース膜分離器を用いて更にCO₂などの非凝縮性ガスを分離したジメチルエーテルを主成分としたガス(ジメチルエーテル:90.5 vol%, その他CO₂, CO:9.5 vol%)を比較例と同条件で第2段階反応を実施した結果全炭化水素中の液状炭化水素として76.2 wt%の収率が得られた。

〔発明の効果〕

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ガソリン)の中間にジメチルエーテル回収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段階に供給しガソリンを合成することにより製品ガソリン収率の向上が可能となつた。

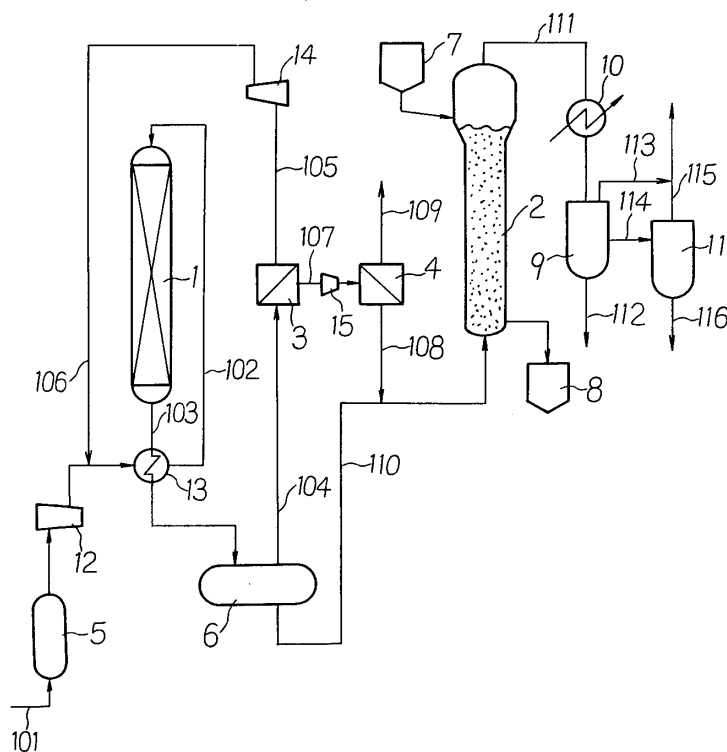
4. 図面の簡単な説明

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
代理人 平石 利子

(4)

第1図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

B 01 J 29/04
C 10 K 3/02
3/04

識別記号

庁内整理番号

Z-6750-4G
6683-4H
6683-4H

⑫発明者	鈴木	一己	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
⑫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
⑫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