

⑫ 公開特許公報(A)

平1-115992

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月9日

C 10 G 3/00
C 07 C 1/04A-8519-4H
7537-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 炭化水素の製造方法

⑯ 特 願 昭62-271668

⑰ 出 願 昭62(1987)10月29日

⑱ 発 明 者 大 宮 衛 東京都千代田区丸ノ内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内

⑲ 発 明 者 加 藤 守 孝 東京都千代田区丸ノ内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内

⑲ 発 明 者 持 田 典 秋 東京都千代田区丸ノ内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内

⑲ 発 明 者 山 口 捷 美 東京都千代田区丸ノ内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内

⑳ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

明 細 書

〔従来技術〕

1. 発明の名称

炭化水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

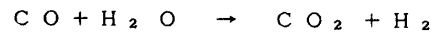
COおよびH₂を含有するガスを原料として炭化水素を製造する方法であって、原料ガスをシフト反応工程でシフト反応させてCOとH₂のモル比を調整した後、炭化水素合成工程で炭化水素の合成反応を行う方法において、炭化水素合成反応後の製品ガス中のH₂を分離し、このH₂を前記炭化水素合成工程に循環させ、そこで原料ガスのH₂の一部として合成反応させることを特徴とする炭化水素の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はCOおよびH₂含有するガスから炭化水素を製造する方法に関する。

石炭のガス化等によって生成するガスの主成分はCOおよびH₂であるが、このガスを原料ガスとして炭化水素を合成する場合、COに対するH₂のモル比が小さいので、スチームを吹き込み、接触的にシフト反応を行い、炭化水素合成反応に適する値にした後、炭化水素の合成をしている。



第2図は従来から一般に行われている製造方法の説明図である。この方法は、CO、H₂を含有する原料ガス1をCOシフト反応工程2でスチームと反応させてH₂を生成させて、H₂/COの比がほぼ1になるようにし、CO₂、水分を除去した後、炭化水素合成工程4に送って炭化水素の合成反応を行う。生成ガスは再びCO₂および水分を除去された後、分留工程8において、H₂およびC₁、C₂炭化水素、LPG、ガソリン等に分留され製品となる。

[発明が解決しようとする問題点]

しかし、従来技術の方法は H_2 を生成させて H_2 / CO 比を調整するための CO シフト反応工程において、炭化水素合成成分ガスの一つである原料ガス中の CO を多量に消費してしまい、炭化水素の生成量が減少してしまうという問題がある。本発明はこのような従来技術の問題を解消するためになされたものであり、原料ガス中の CO の消費が少なく、したがって、炭化水素の生成量を増加させることができる炭化水素の製造方法を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、 CO および H_2 を含有するガスを原料として炭化水素を製造する方法であって、原料ガスをシフト反応工程でシフト反応させて CO と H_2 のモル比を調整した後、炭化水素合成工程で炭化水素の合成反応を行う方法において、炭化水素合成反応後の製品ガス中の H_2 を分離し、この H_2 を前記炭化水素合成工程に循環させ、そこで原料ガスの H_2 の一部として合成反応させる炭化

る。 CO シフト反応後のガスは CO_2 除去工程 3 において、冷却され過剰のスチームを除去されるとともに、吸収剤に吸収されて CO_2 が除去され、炭化水素合成工程 4 に送られる。炭化水素合成工程 4 においては、製品ガスから分離された H_2 が供給されて、 H_2 / CO 比がほぼ 1 になる。反応条件は圧力 10 kg/cm^2 、温度 450°C 、触媒としては鉄-チタン-バナジウム系のものが使用される。炭化水素合成反応後の生成ガスは第二の CO_2 除去工程 6 において CO_2 および水分が除去され、さらに、冷却・脱水工程 7 において水分が除去された後、分留工程 8 に送られ、 H_2 および C_1 、 C_2 炭化水素、LPG、ガソリン等の留分に分けられる。これらの留分のうち、 H_2 および C_1 、 C_2 炭化水素の留分は、膜分離機構を備えた水素分離機 9 によって H_2 と C_1 、 C_2 炭化水素とに分離され、 H_2 は前記炭化水素合成工程 4 に循環される。

(実験例)

第 1 図の構成による装置を使用し、炭化水素の

水素の製造方法である。

[作用]

炭化水素合成反応後の製品ガス中には多量の未反応 H_2 が含まれており、この H_2 を系外に排出してしまうことは得策ではない。そこで、製品ガスから H_2 を分離して、 H_2 を炭化水素合成工程に循環すれば、その H_2 の量だけ、 CO シフト反応工程において生成させる必要がある H_2 の量が少量で済むため、それに対応して CO の消費量が少なくなり、したがって、炭化水素の生成量が増加する。

[発明の実施例]

第 1 図は本発明の一実施例を示す説明図である。本発明の方法は、 CO 、 H_2 を含有する原料ガス 1 を CO シフト工程 2 においてスチームと反応させて H_2 を生成させる。この場合、炭化水素合成工程においては後述のように製品ガスから分離された H_2 が循環されるので、その H_2 量を考慮して合成反応前のガス組成の H_2 / CO 比がほぼ 1 になるように、 CO シフトの反応量を調整す

合成を行った結果について説明する。原料ガスとして酸素高炉、溶融還元炉等から発生するガスを想定し、組成が第 1 表のように調整されたガスを使用した。

第 1 表

原料ガス組成		流量
成分	モル%	Nm^3 / Hr
H_2	17.4	174
N_2	0.8	8
CO	60.1	601
CO_2	18.6	186
H_2O	3.1	31

この原料ガスを CO シフト反応工程に供給し、スチーム $740 \text{ Nm}^3 / \text{Hr}$ を吹き込んで CO シフト反応を行わせた。反応後のガスから CO_2 と水分を除去し、このガスに製品ガスから分離した H_2 $90.5 \text{ Nm}^3 / \text{Hr}$ を加えて炭化水素合成工程に供給して合成反応を行わせた。反応生成物のうち炭化水素の生成量は原料ガス $1000 \text{ Nm}^3 / \text{Hr}$ 当たり $102.0 \text{ Nm}^3 / \text{Hr}$ であった。そして、未反応の H_2 を分離して炭化水素合成工程に循環した。上記の各工程におけるガ

ス組成を第2表に示す。

第2表

(COシフト反応工程) 反応後 Nm ³ /Hr		(炭化水素合成工程) 反応後 Nm ³ /Hr
H ₂	342	114.6
N ₂	8	8
CO	433	83.1
CO ₂	354	192.3
H ₂ O	603	151.9
CH ₄		63.3
C ₂ H ₄		4.2
C ₂ H ₆		13.6
C ₃ H ₆		5.9
C ₃ H ₈		4.5
C ₄ H ₁₀		2.8
C ₅ ~		7.7

上表中炭化水素生成量の合計は102Nm³/Hr
(原料ガス1000Nm³/Hr当たり)である。

(比較例)

次に、第2図に示すように製品ガス中のH₂を循環しない場合の比較の実験結果について説明する。その他の実験条件は前記実験例の場合と全く同様にして行った。この実験における炭化水素合成反応後の製品ガスの組成は第3表に示す。

[発明の効果]

本発明においては、炭化水素合成反応後の製品ガス中のH₂を分離して、炭化水素合成工程に循環させ、そこで原料ガス中の一部として合成反応させるので、COシフト工程におけるCOの消費量が少なく済み、この減少したCO消費量相当の炭化水素の生成量を増加させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す説明図、第2図は従来技術の説明図である。

1…原料ガス、2…COシフト反応工程、4…炭化水素合成工程、5…製品ガスから分離されたH₂、9…水素分離機。

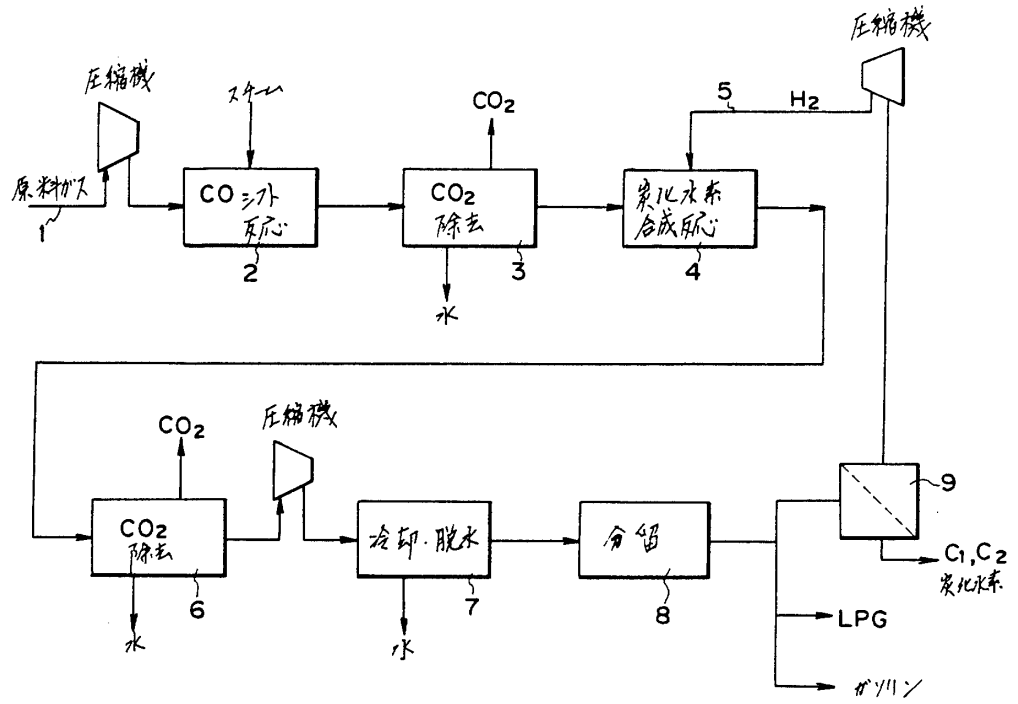
第3表

(COシフト反応工程) 反応後 Nm ³ /Hr	(炭化水素合成工程) 反応後 Nm ³ /Hr
H ₂	387.5
N ₂	8
CO	387.5
CO ₂	399.5
H ₂ O	647.5
CH ₄	56.7
C ₂ H ₄	3.8
C ₂ H ₆	12.2
C ₃ H ₆	5.3
C ₃ H ₈	4.1
C ₄ H ₁₀	2.5
C ₅ ~	6.9

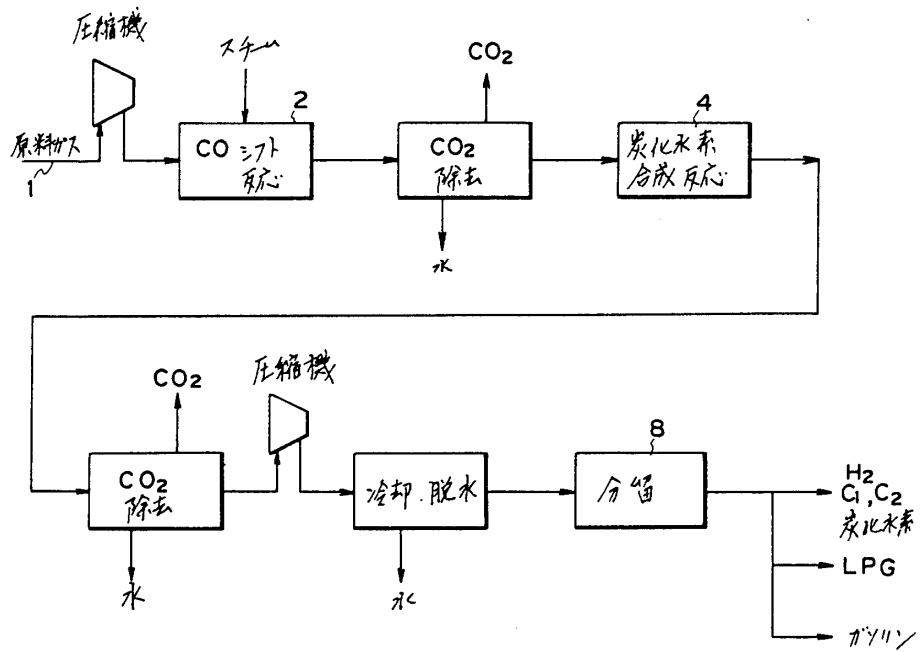
上表中炭化水素生成量の合計は91.5Nm³/Hr
(原料ガス1000Nm³/Hr当たり)である。

ここで、第2表および第3表の炭化水素合成工程における炭化水素生成量(原料ガス1000Nm³/Hr当たり)を比較すると、本発明の場合には102Nm³/Hrであるのに対し、H₂を循環しない場合には91.5Nm³/Hrであり、炭化水素の生成量は約11%の増加になっている。

出願人 日本鋼管株式会社



第 1 図



第 2 図