

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-184559

(43) 公開日 平成6年(1994)7月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 63/02		2115-4H		
C 0 1 B 3/26				
C 0 7 C 1/04				
	9/02	9280-4H		
C 1 0 G 2/00		2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数9(全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-138905	(71) 出願人	592115869 ザ プリティッシュ ベトロリウム カ ンパニーピー エル シー イギリス ロンドン イーシー2エム 7 ピーエイフィンズバリー サーカス 1 ブリタニック ハウス
(22) 出願日	平成4年(1992)5月29日	(72) 発明者	スティーヴン ハードマン イギリス レッチワース ハーツ エスジ ー6 2ディーエヌ ホワイトソーン レ ーン 6エイ
(31) 優先権主張番号	07/707477	(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外6名)
(32) 優先日	1991年5月30日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良されたガス変換法

(57) 【要約】

【目的】 天然ガスから高級炭化水素を経済上有利に製造する方法を提供することにある。

【構成】 (i) リホーミング触媒を含む少なくとも一つのリホーミング帯域中で天然ガスをスチームと反応させて一酸化炭素、二酸化炭素及び水素を含む第一生成物流を生成する工程；

(ii) 前記の二酸化炭素を分離しないで前記の第一生成物流をフィッシャーートロップッシュ反応器に通して炭化水素及び二酸化炭素を含む第二生成物流を生成する工程；

(iii) 前記の第二生成物流を、所望の高級炭化水素生成物を回収する回収帯域に通す工程；(前記の第二生成物流の残りの成分は第三生成物流を形成する)

(iv) 前記の第三生成物流の少なくとも一部を処理工程 (i) のリホーミング帯域に通す工程

を含むことを特徴とする天然ガスから高級炭化水素への変換方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) リホーミング触媒を含む少なくとも一つのリホーミング帯域中で天然ガスをスチームと反応させて一酸化炭素、二酸化炭素及び水素を含む第一生成物流を生成する工程；

(ii) 前記の二酸化炭素を分離しないで前記の第一生成物流をフィッシャーートロプッシュ反応器に通して炭化水素及び二酸化炭素を含む第二生成物流を生成する工程；

(iii) 前記の第二生成物流を、所望の高級炭化水素生成物を回収する回収帯域に通す工程；（前記の第二生成物流の残りの成分は第三生成物流を形成する）

(iv) 前記の第三生成物流の少なくとも一部を処理工程(i) のリホーミング帯域に通す工程

を含むことを特徴とする天然ガスから高級炭化水素への変換方法。

【請求項2】 工程(i) が700～1100℃の範囲の温度及び1000～8000kPaの範囲の圧力で行われる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 工程(ii)のフィッシャーートロプッシュ反応器が150～350℃の範囲の温度及び100～10,000kPaの範囲の圧力で操作する請求項1に記載の方法。

【請求項4】 工程(i) が(a) スチーム及び天然ガスをスチームリホーマー中で部分的に反応させ、その生成物を新しい天然ガス、スチーム及び酸素と一緒に自熱式リホーマーに通す工程；及び(b) 自熱式リホーマーからの生成物流をスチームリホーマーに循環して戻し、そこでそれを反応帯域の外部に通して反応用の熱源を与える工程を含む請求項1に記載の方法。

【請求項5】 第一生成物流をフィッシャーートロプッシュ反応器に供給する前に水を第一生成物流から分離する請求項1に記載の方法。

【請求項6】 第一生成物流をフィッシャーートロプッシュ反応器に供給する前に第一生成物流を水素除去工程にかける請求項1に記載の方法。

【請求項7】 第三生成物流の50～99%vを処理工程(i) のリホーミング帯域に循環する請求項1に記載の方法。

【請求項8】 処理工程(i) のリホーミング帯域に循環される第三生成物流の量が天然ガス供給原料を基準として10～40%vの量の二酸化炭素を与えるような量である請求項1に記載の方法。

【請求項9】 処理工程(i) のリホーミング帯域に循環される第三生成物流の部分をプレリホーミング工程にかけて高級炭化水素を除去する請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は改良されたガス変換法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 天然ガ

10

20

30

40

50

スから高級炭化水素への変換に関して多くの文献が利用できる。一つの可能な機構は天然ガスをスチーム及び任意の酸素との反応により合成ガス、即ち水素と一酸化炭素の混合物に変換する。この方法はリホーミングとして知られている。次いで合成ガスはフィッシャーートロプッシュ法を使用して高級炭化水素に変換し得る。リホーマーへの供給原料中の唯一の炭素を含む物質としての天然ガス、典型的には主としてメタンと或る種の高級炭化水素、窒素及び二酸化炭素の混合物の使用は、フィッシャーートロプッシュ反応に使用するのに最適ではないC0:H₂モル比を有する合成ガスをもたらす。それ故、リホーミングプロセス中に同時に生成される二酸化炭素を除去し、所望の量をリホーマーに循環して戻すことが通例である。供給原料へのこの二酸化炭素の添加はC0:H₂モル比を変化させる。循環される二酸化炭素の量の慎重な調節は望ましいC0:H₂比が得られることを可能にする。この方法は、例えば、Chemical Engineering Progress、1987年8月、46～53頁のGoff及びWangの総説文献に記載されている。上記の通常のリホーミング法を通常のフィッシャーートロプッシュ法と一体化することは、図2に示され、本明細書に後述される反応機構の如き反応機構を生じる。英国特許第2183672A号明細書は、

(i) 炭化水素質供給原料の少なくとも一部を少なくとも一つのリホーミング帯域中で高温及び高圧で接触リホーミングする工程；

(ii) 工程(i) で得られたリホーマー生成物もしくは炭化水素質供給原料の残りの部分または酸化帯域中の酸素含有ガスとその混合物の部分酸化により得られた生成物を含む二酸化炭素を含む加熱ガスにより一つ以上のリホーミング帯域を加熱する工程；

(iii) 工程(ii) で得られた加熱ガスから二酸化炭素を分離する工程；

(iv) 工程(i) で得られたリホーマー生成物及び/または工程(iii) の二酸化炭素の分離後に得られたガスの少なくとも一部を高温及び高圧で通常液体の炭化水素に接触変換する工程；及び

(v) 工程(iii) で得られた二酸化炭素の少なくとも一部を工程(i) 及び(ii) の少なくとも一部のための炭化水素質供給原料と合わせる工程

を含む炭化水素質供給原料から液体炭化水素の製造法を記載している。この方法は、リホーマー生成物（合成ガス）から液体炭化水素への変換を行う前に二酸化炭素の分離を伴う上記の通常のアプローチを採用する。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、リホーミング法をフィッシャーートロプッシュ法と一体化するための改良された機構を見出した。それ故、本発明は、

(i) リホーミング触媒を含む少なくとも一つのリホーミング帯域中で天然ガスをスチームと反応させて一酸化炭素、二酸化炭素及び水素を含む第一生成物流を生成する

工程；

(ii) 前記の二酸化炭素を分離しないで前記の第一生成物流をフィッシャーートロプッシュ反応器に通して炭化水素及び二酸化炭素を含む第二生成物流を生成する工程；

(iii) 前記の第二生成物流を、所望の高級炭化水素生成物を回収する回収帯域に通す工程；（前記の第二生成物流の残りの成分は第三生成物流を形成する）

(iv) 前記の第三生成物流の少なくとも一部を処理工程(i) のリホーミング帯域に通す工程

を含むことを特徴とする天然ガスから高級炭化水素への変換方法を提供する。工程(i) は当業界で公知である。天然ガスとスチームの反応はスチームリホーミングとして知られており、一方、酸素の付加的な存在下の天然ガスとスチームの反応は自熱式リホーミングとして知られている。スチームリホーミングもしくは自熱式リホーミングのいずれか、またはその両方の組み合わせが工程(i) で使用し得る。

【0004】スチームリホーミングと自熱式リホーミングの特別な組み合わせが知られている。直列式のリホーミングでは、スチームリホーマーからの生成物が、新しい天然ガス及び酸素供給原料と一緒に自熱式リホーマーに通される。対流式リホーミングでは、スチームと天然ガスが部分的に反応させられ、その生成物が新しい天然ガス、スチーム及び酸素供給原料と一緒に自熱式リホーマーに通される。自熱式リホーマーからの生成物流（これは非常に高温である）は初期の反応器に循環して戻され、そこでそれは反応帯域の外部に通されて反応のための熱源を与える。これらの配置のいずれもが本発明の方法に使用し得る。本明細書及び特許請求の範囲中の“リホーマー”という用語は、特にことわらない限り、一つ以上のリホーマーを含む。一つより多いリホーマーがある場合、これらは必要により異なる型のものであってもよい。リホーミング反応は、700～1100℃、特に780～1050℃の範囲の温度で行われることが好ましい。圧力は1000～8000kPa（10～80バール）、特に2000～4000kPa（20～40バール）の範囲であることが好ましい。適当なリホーミング触媒、例えば、ニッケル触媒が使用し得る。リホーマーからの生産物(output)は二酸化炭素を含む。所望のCO:H₂比を有する合成ガスを製造するためには、リホーマーへの供給原料が二酸化炭素を含むことが必要である。通例では、この二酸化炭素は、リホーマー生産物から二酸化炭素を分離し、循環してリホーマーに戻すことにより得られる。本発明の重要な特徴は、二酸化炭素のこの分離が行われることを必要としないことである。二酸化炭素の分離は費用がかかる。それはしばしばアミンストリッピングにより行われる。これは、アミンとの反応、続いて沸騰による除去、そしてリホーマーに循環して戻すために必要な圧力に達するための圧縮を伴う。本発明の方法の主要なコスト上の利点は、この工程が不要であることである。

【0005】一つのリホーミング帯域からの生産物は、所望により別のリホーミング帯域に通されてもよいが、二酸化炭素は全リホーミング法の最後から現れる生成物流から分離されない。むしろ、二酸化炭素を含む第一生成物流はフィッシャーートロプッシュ反応器に通される。これはフィッシャーートロプッシュ反応器に関して慣習に従わない供給原料であり、その理由を後に説明する。リホーミング工程(i) の供給原料中に必要とされる二酸化炭素は、フィッシャーートロプッシュ反応器から流出する第二生成物流からの分離により得られる。第一生成物流をフィッシャーートロプッシュ反応に供給する前に、水を冷却により第一生成物流から分離することが好ましい。第一生成物流がフィッシャーートロプッシュ反応器への仕込み(input) に所望されるものより高い水素対二酸化炭素の比を有する場合には、それを適当な水素除去工程にかけることができる。例えば、第一生成物流を膜分離ユニットに通して過剰の水素を除去することができる。フィッシャーートロプッシュ反応器は、しばしば、生成物流から分離され、新しい供給原料と共に導入される未変換の合成ガスの大部分の循環により操作される。これが行われる場合、新しい合成ガス供給原料から二酸化炭素を除去して、それが循環ループ中で許容し得ない程高い定常濃度まで蓄積することを防止することが必要である。本発明に於いて、第三生成物流の少なくとも一部は、フィッシャーートロプッシュ反応器に循環されるのではなくリホーマーに供給される。それ故、フィッシャーートロプッシュ反応器中には二酸化炭素の過度の蓄積がなく、従ってリホーマーからの二酸化炭素を含む供給原料の使用が許される。リホーマーに供給される第三生成物流の割合は、リホーマー用の供給原料中に所望の量の二酸化炭素を得るような割合である。勿論、この量は、使用される温度及び圧力並びに高級炭化水素の含量を含む幾つかの因子に依存する。循環の量を決める重要な因子は、窒素の如き不活性物質の含量である。天然ガスは通常窒素を含み、そしてこの窒素の一部が除去されない限り、それはその系中で許容できない水準に達する。それ故、第三生成物流の一部は通常ガスパージ（これは燃料として使用し得る）中で除去される。一般に、第三生成物流の好ましくは少なくとも50%、特に少なくとも75%から99%までが循環し得る。この循環で供給される二酸化炭素の量は、供給される天然ガスを基準として10～40%vの範囲であることが好ましい。リホーマーへの供給原料がかなりの量の高級炭化水素を含む場合、これは触媒の過度のカーボン付着を生じることがある。リホーマー用の供給原料をプレリホーミング工程により処理してこれらの炭化水素を除去することが通例である。本発明の方法では、リホーマーに循環される第三生成物流の一部がまた所望によりこのようなプレリホーミング工程にかけられてもよい。

【0006】フィッシャーートロプッシュ条件は当業者

に公知である。温度は150～350℃、特に180～240℃の範囲であることが好ましく、圧力は100～10,000kPa(0～100バール)、特に1000～5000kPa(10～50バール)

の範囲であることが好ましい。適当なフィッシャーートロプッシュ触媒、例えばコバルトまたは鉄系の触媒が使用し得る。触媒が担体上にコバルトまたは鉄を含む場合、非常に多くの異なる担体、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、セリア、ジルコニアまたは酸化亜鉛が使用し得る。担体それ自体が或る種の触媒活性を有していてもよい。触媒は2～25重量%、特に5～15重量%のコバルトまたは鉄を含むことが好ましい。また、触媒は担体を使用しないで使用し得る。この場合には、触媒はしばしば酸化物の形態で調製される。活性な金属触媒成分または促進剤が、所望によりコバルトまたは鉄と同様に存在してもよい。フィッシャーートロプッシュ反応器から得られる有益な生成物は、勿論、触媒及び使用される操作条件に依存する。初期の生成物は更に処理を受けて所望の生成物を得ることができる。例えば、得られた初期の生成物がワックス状炭化水素を含む場合、これらは既知の技術を使用して分解されて、例えば、ガソリンまたは中間蒸留物範囲の更に高い価値の液体生成物を製造することができる。

【0007】図面を参照して本発明を更に説明する。図1及び図5は本発明の方法を表すフローシートである。図2及び図4は従来技術の原理で操作する典型的な方法を表すフローシートである。そして図3は本発明の方法に使用し得る典型的なりホーマー配置を示す。図1に於いて、スチーム及び天然ガスは、必要により酸素と一緒に、リホーマーに供給される。リホーマーはリホーミング触媒を含む単一のリホーミング帯域であってもよく、またはそれは一つより多いリホーミング帯域を含む系であってもよく、これらの帯域は所望の方法で連結される。リホーマーからの生産物は第一生成物流であり、これは、好ましくは含水量の殆どを凝縮、除去した後に、フィッシャーートロプッシュ条件下で操作するフィッシャーートロプッシュ(FTと称する)反応器に直接通される。フィッシャーートロプッシュ反応器からの生産物は第二生成物流であり、これから所望の液体または固体の炭化水素生成物が通常蒸留カラムで除去される。また、水の如き低沸点副生物がこの段階で除去される。生成物回収後に残っている第三生成物流は、二酸化炭素、一酸化炭素、水素及びメタンの如き種々のガス状成分を含む。第三生成物流は、二酸化炭素含量について監視され、必要とされる多量の流れが圧縮機によりリホーマーに循環される。その流れの所望されない部分はガスパージ中で除去される。比較のために、図2は従来技術の原理で操作する典型的な方法を示す。図2の方法は図1の特徴の全てを含むが、幾つかの付加的な処理工程が必要である。リホーマーからの生産物流は二酸化炭素除去工程にかけられる。リホーマー用の供給原料として必要と

される量の二酸化炭素が圧縮機によりリホーマーに循環され、一方、過剰の二酸化炭素が排気される。残りの生成物流はフィッシャーートロプッシュ反応器に供給される。フィッシャーートロプッシュ反応器からの生成物は図1のようにして回収されるが、残りのガス流は二つに分けられる。一つの部分が圧縮機によりフィッシャーートロプッシュ反応器に循環される。必要とされる多量の第二部分が圧縮機によりリホーマーに循環される。所望されない部分はガスパージ中で除去される。図3は図1に示されたりホーマーの一つの可能な配置を示す。天然ガスが予熱器に通され、次いで二つの流れに分けられる。一つの流れはスチームと混合され、対流式リホーマーの反応帯域に通される。次いで、反応帯域から現れる生成物は、天然ガスの第二の流れ及び空気分離器により得られた酸素と混合され、自熱式リホーマーの反応帯域に通される。自熱式リホーマーから現れる生成物は非常に熱い合成ガスを含む流れであり、これは、その後、上記の対流式リホーマーの加熱ジャケットに通される。ここで、熱い合成ガスを含む流れが、対流式リホーマーの反応帯域に入るガスを加熱する。この方法では、合成ガスを含む流れが冷却される。続いて、それは更に冷却を受けて、水が凝縮により除去され、その流れがフィッシャーートロプッシュ反応器に通される。

【0008】本発明の方法の操作を定量的にモデル化でき、このようなモデル化の例を以下に示す。

(a)CO₂循環による典型的なケース(通常の方法)

この例に使用されるリホーマー配置が図3に示され、全方法の配置が図4に示される。天然ガス供給原料の部分(流れ1)が炭化水素循環流(流れ9)、CO₂循環流(流れ7)、及び流れ(流れ3)と合わされ、一次(対流式)リホーマーに通され、そこで炭化水素が部分的にリホーミングされる。この例の目的のため、添加されるスチームの量は供給原料ガス中の3.3の(スチーム+C0₂):カーボンの比を与えることに基くものであり、これはリホーミング触媒のカーボンレイダウン(laydown)を防止するのに当業者に許される操作レジメを代表する。次いで、部分的にリホーミングされたガスが残りの天然ガスと合わされ、二次(自熱式)リホーマー中で酸素(流れ2)と合わせるによりリホーミングが完結される。生成された合成ガスは、それが対流式リホーマーにもどって通過する際に部分冷却され、かなりの熱の一部が一次スチームリホーミングの反応の吸熱を与えるのに使用される。合成ガスは更に冷却され、凝縮水が除去される。次いでCO₂は、フィッシャーートロプッシュ変換段階に流入する前に合成ガスから除去される。除去されたCO₂の一部は圧縮され、循環されて対流式リホーマーへの新しい天然ガス供給原料と同時に混合される。CO₂の循環量は、下流の方法に必要とされるC0/H₂比に依存する。所定の天然ガス組成に関して、CO₂の循環量を増加することはC0/H₂比を増大する(逆の場合も同じ)。

CO₂ を除去し、循環するコストは高く、典型的にはその方法内で合成ガスを製造することに関連するコストのほぼ30%に相当する。

(b) CO₂ 循環を伴わない典型的なケース (本発明による)

この例の全方法の配置が図5に示される。その方法の仮定及び条件は、CO₂ がリホーマーに循環されてCO/H₂ 合成ガス比を調節する方法以外は上記の例と同じである。この機構では、合成ガスがリホーミング段階 (必要な冷却/水除去の後) からフィッシャー-トロプッシュ反応に直接通される。得られるガスは冷却され、凝縮された炭化水素及び水性生成物がガス流から分離される。この方法の排ガスの一部は新しいリホーマー供給原料に循環される。十分な排ガスが循環されてリホーマーに必要なCO₂ 供給原料を与えて所望のH₂/CO 比を得ることは、現行の機構の重要な部分である。余分の排ガスはその方法*

*からパージされ、必要により加熱または電力発生要求のための煙道ガスとして使用し得る。その機構は炭化水素循環 (流れ9) を増加して更に高い循環圧縮機コスト及び増大されたりリホーマー能力をもたらずが、CO₂ の除去及び循環の節減は、得られる装置コストの増加をかなり補って余りあるものである。全体として、プラント資本 (合成ガス生成及び炭化水素循環) の正味の節減は上記の二つの機構の間で約10~12%と概算される。二つの機構(a)及び(b)中の種々の時点で存在する物質の概算量が表1に示される。その表は、プロセス操作のその他の面で重大な不利益を生じないで二酸化炭素を本発明に従って取り扱うことができることを示す。また、それは、驚くことに、その方法の酸素要求が通常の操作のその要求に対して増加しないことを示す。

【0009】

【表1】

(a) CO₂ 循環による典型的なケース (通常の方法、図4)

流れ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
温度 (°C)	400	200	371	50	64	63	44	35	400
圧力 (パール)	43	36	40	36	32	1.2	143	2	43
水素	0	0	0	2329	2329	0	0	7	0
酸素	0	583	0	0	0	0	0	0	0
窒素	37	3	0	102	102	0	0	39	59
CO	0	0	0	1121	1121	0	0	8	34
CO ₂	10	0	0	307	0	89	218	0	0
メタン	895	0	0	30	30	0	0	0	111
エタン	57	0	0	0	0	0	0	0	3
水	0	0	1325	0	0	0	0	0	0

(b) CO₂ 循環を伴わない同ケース (本発明による、図5)

温度 (°C)	400	200	371	-	64	-	-	50	400
圧力 (パール)	43	36	40	-	32	-	-	25	43
水素	0	0	0	-	2470	-	-	104	270
酸素	0	586	0	-	0	-	-	0	0
窒素	37	3	0	-	143	-	-	39	104
CO	0	0	0	-	1189	-	-	49	130
CO ₂	10	0	0	-	420	-	-	119	316
メタン	895	0	0	-	21	-	-	26	70
エタン	57	0	0	-	0	-	-	0	4
水	0	0	1850	-	0	-	-	0	0

1000 Kモル/ 時間の天然ガス供給原料を基準とする。全ての流量は Kモル/ 時間で表される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法を表すフローシートである。

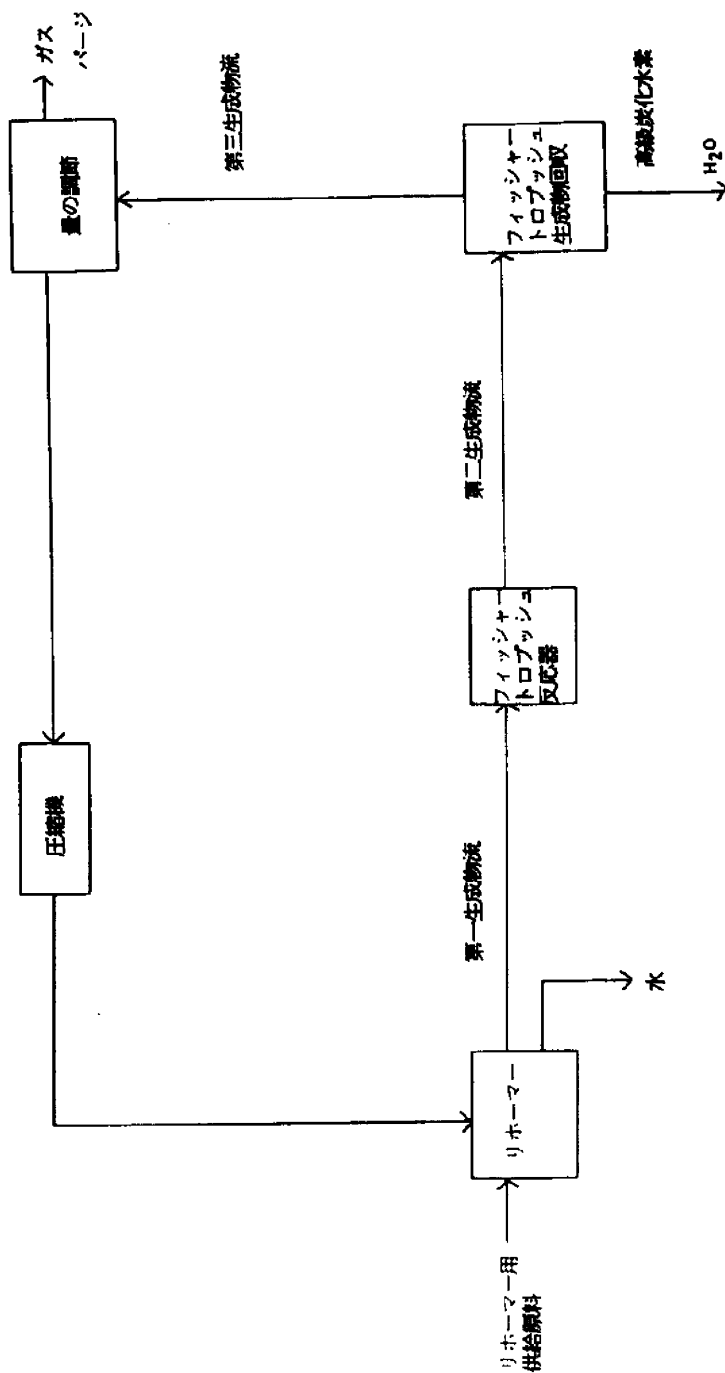
【図2】 従来技術の原理で操作する典型的な方法を表すフローシートである。

【図3】 本発明の方法に使用し得る典型的なリホーマー配置を示す。

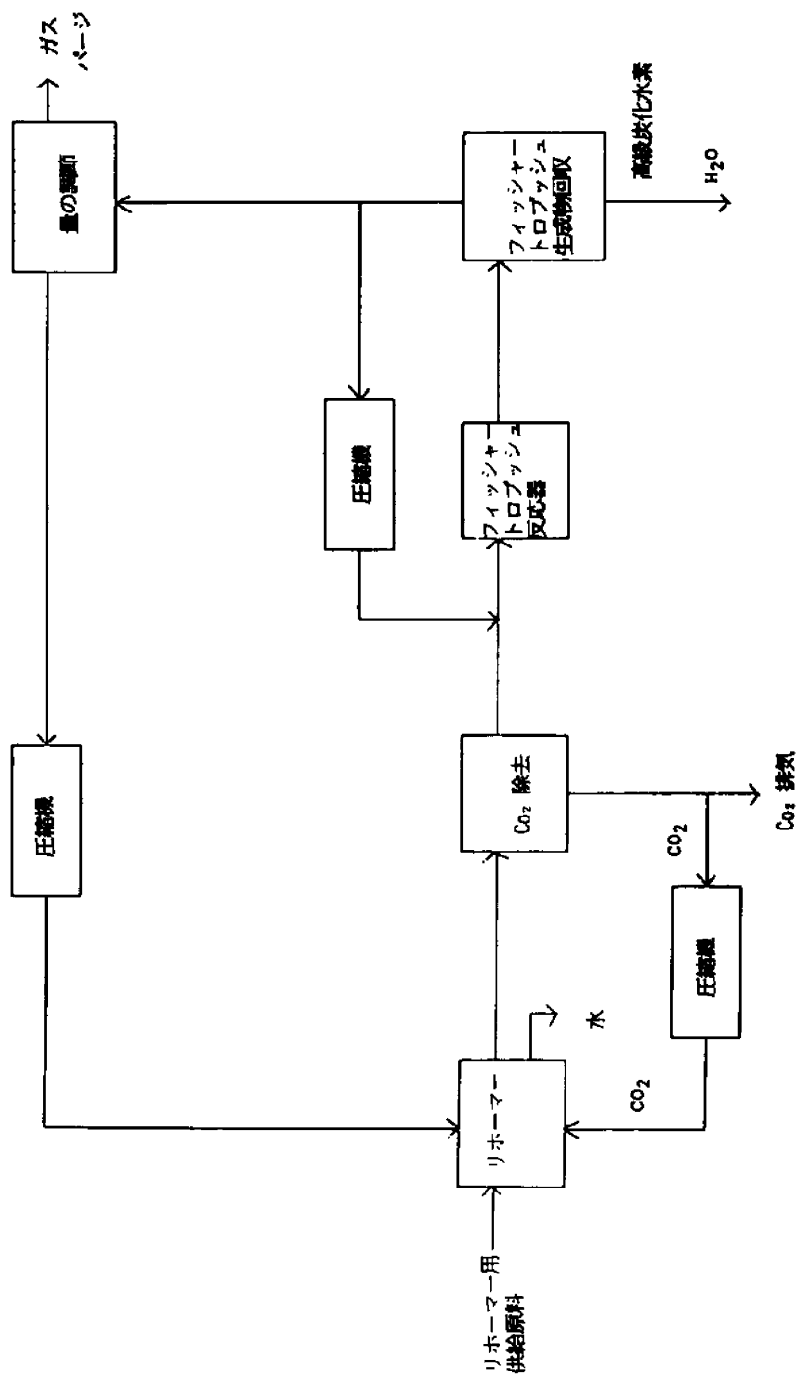
【図4】 従来技術の原理で操作する典型的な方法を表すフローシートである。

【図5】 本発明の方法を表すフローシートである。

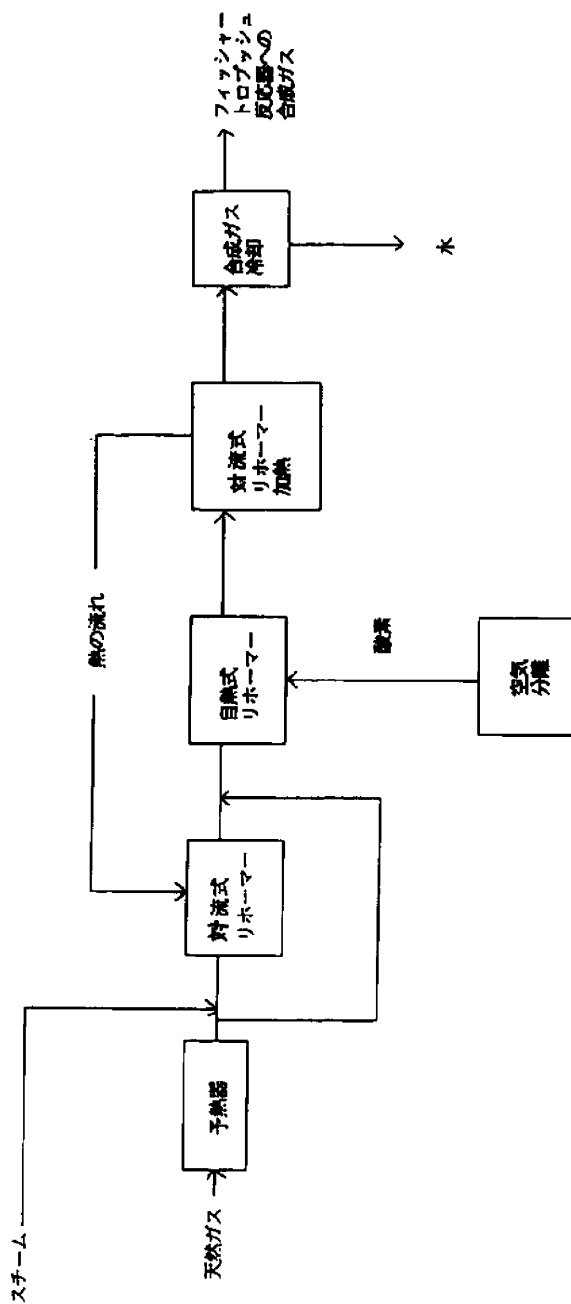
【図1】



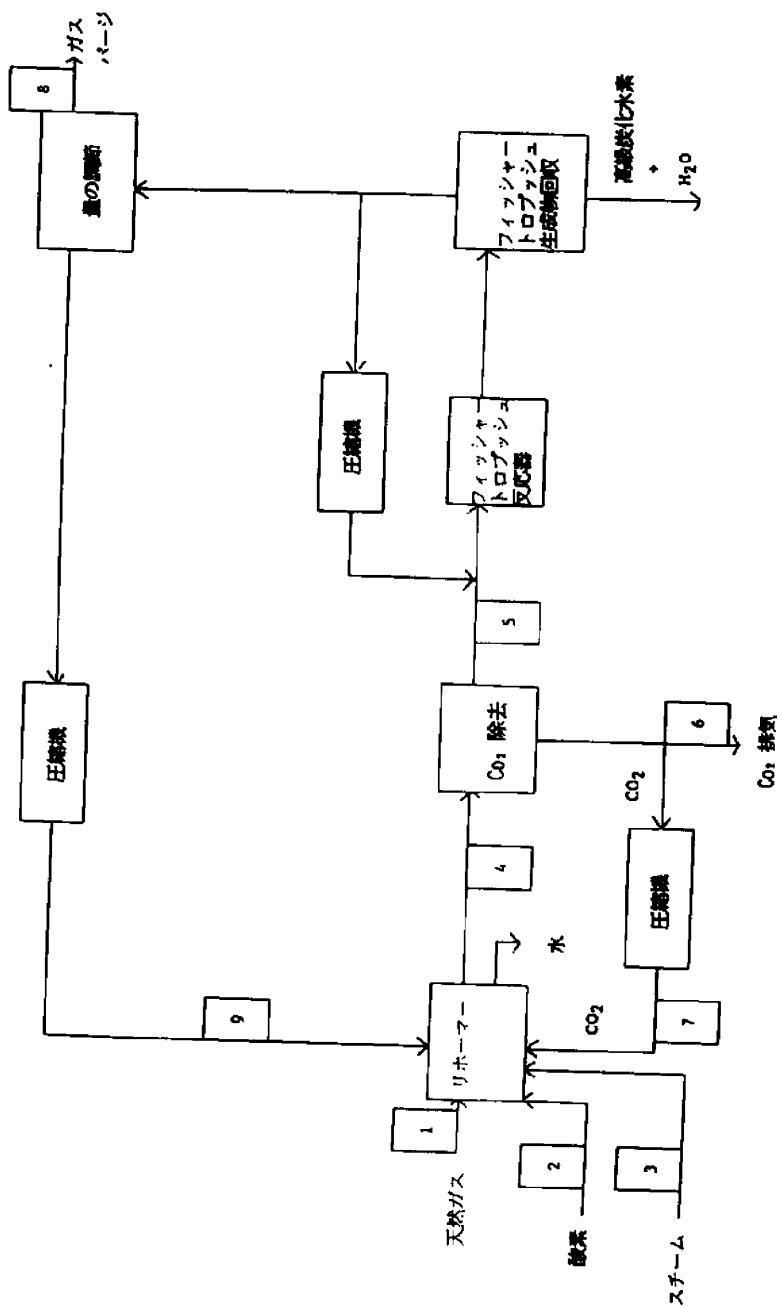
【図2】



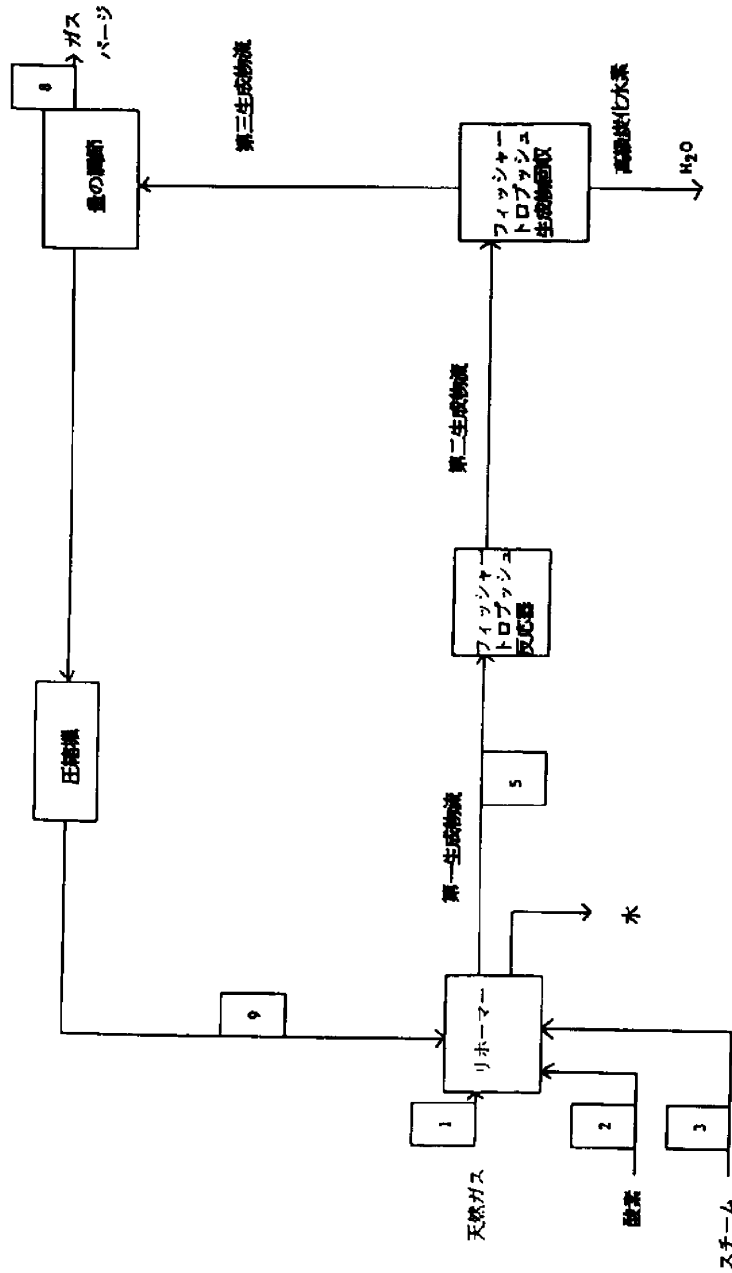
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
C 1 0 G 35/04
// C 0 7 B 61/00

識別記号
3 0 0

庁内整理番号
6958-4H

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ロバート シー ルール
アメリカ合衆国 オハイオ州 44106 ク
リーヴランド ハイツ チャットフィール
ド ドライヴ 2276

(72)発明者 ウィリアム テランス ウッドフィン
イギリス ハンプシャー アールジー27
9エヌエフ フック フォア エイカー
コピース 25