

(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7-62356

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 50/00		6958-4H		
C 0 7 C 1/04				
	9/14	9280-4H		
C 1 0 G 2/00		2115-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-228359

(22)出願日 平成5年(1993)8月20日

(71)出願人 000130189

株式会社コスモ総合研究所
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(71)出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72)発明者 伊藤 潤一

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コスモ総合研究所研究開発センター内

(72)発明者 吉澤 隆

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コスモ総合研究所研究開発センター内

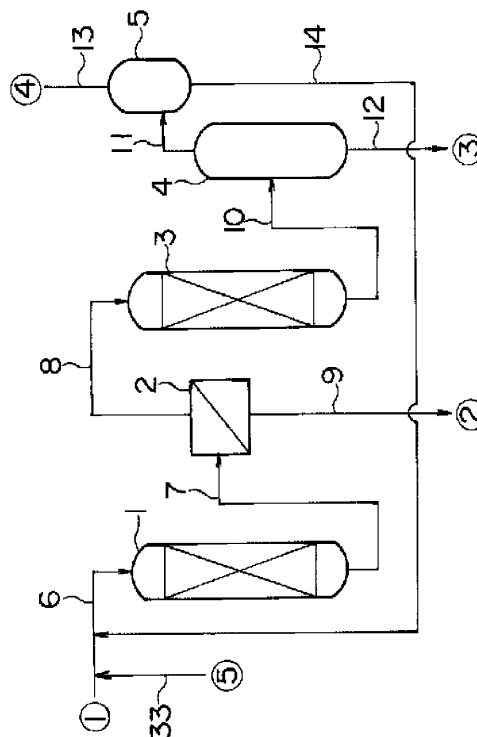
(74)代理人 弁理士 大澤 斌 (外1名)

(54)【発明の名称】 メタンを原料とした液状炭化水素の製造方法

(57)【要約】

【目的】 高い炭素利用率でメタンを転換して液化炭化水素を経済的に製造する方法を提供する。

【構成】 本発明に係る、メタンを原料とした液状炭化水素の製造方法は、二酸化炭素によりメタンをリフォーミングして合成ガスを生成する工程（反応器1において）と、生成した合成ガスから水素を分離して該合成ガス中の水素と一酸化炭素のモル比を望ましいF T（フィッシャー・トロプシュ）合成反応に適した化学量論的モル比に調整する水素分離工程（水素分離器2において）と、及びモル比を調整した合成ガスを用いてF T合成より炭化水素を生成する工程（反応器3において）を備えている。更に、F T合成反応の生成物中から二酸化炭素と常温常圧で気体である炭化水素の双方を分離する工程（C O₂ アブゾバー5等において）を備え、分離した二酸化炭素と炭化水素とをリフォーミング工程に導入する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化炭素によりメタンをリフォーミングして合成ガスを生成する工程と、

前記生成した合成ガスから水素を分離して該合成ガス中の水素と一酸化炭素とのモル比を所望のF T（フィッシャー・トロプシュ）合成反応に適した化学量論的モル比に調整する水素分離工程と、及び前記モル比を調整した合成ガスからF T合成反応によって炭化水素を生成する工程を備えたことを特徴とするメタンを原料とした液状炭化水素の製造方法。

【請求項2】 二酸化炭素によりメタンをリフォーミングして合成ガスを生成する工程と、

前記生成した合成ガスから水素を分離して該合成ガス中の水素と一酸化炭素とのモル比を所望のF T（フィッシャー・トロプシュ）合成反応に適した化学量論的モル比に調整する水素分離工程と、

前記モル比を調整した合成ガスからF T合成反応より炭化水素を生成する工程と、及び一酸化炭素のシフト反応工程を備えたことを特徴とするメタンを原料とした液状炭化水素の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のメタンを原料とした液状炭化水素の製造方法において、

更に、F T合成反応の生成物中から二酸化炭素を分離する工程を備え、分離した二酸化炭素を前記リフォーミング工程に導入することを特徴とするメタンを原料とした液状炭化水素の製造方法。

【請求項4】 請求項1又は2に記載のメタンを原料とした液状炭化水素の製造方法において、

更に、F T合成反応の生成物中から二酸化炭素と沸点が常圧で -0.5°C 以下の炭化水素を主成分とする炭化水素の双方を分離する工程を備え、分離した前記二酸化炭素と前記炭化水素とを前記リフォーミング工程に導入することを特徴とするメタンを原料とした液状炭化水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、メタンを原料とした液状炭化水素の製造方法に関するもので、常温常圧で気体であるメタンをより利用し易い形態の液状炭化水素に経済的に転換し、かつ工業用資源として有用な水素を副次的に得るように工夫された、メタンを原料とする液状炭化水素の製造方法に関するものである。尚、本明細書で、液状炭化水素とは、ガソリン、軽油などの常温常圧で液体である炭化水素を意味する。

【0002】

【従来の技術】天然ガスは、メタンを主要成分とした常温で気体のガスであって、産出地が原油のように特定地域に偏在すること無く、広く世界に分布し、多数の地域から産出されるガス資源である。その埋蔵量は原油に匹敵するとの報告もあり、今後のエネルギー供給源として

2

極めて重要な位置を占めている。しかし、天然ガスを産出地以外の地域で使用するためには、極めて低温高圧な条件下で液化して液化天然ガス（LNG）とし、冷凍船などの運搬手段で運搬することが必要である。そのため、多額の投資を液化天然ガス製造設備や冷凍船の建造などに必要とする。また、天然ガスを気体で燃料として利用するには、耐圧性の圧力容器を備えることが必要である。例えば、自動車用燃料として天然ガスを利用するにはガスボンベを自動車に搭載しなければならない。そのため、車体重量の増加が避けられず、また航続距離も短くなり、経済上の観点から実用的でない。以上の経済的問題から、天然ガスの用途は限定され、石油の代替燃料として天然ガスを広く使用するには至っていない。

10

20

【0003】一方、ガソリンや軽油などに代表される液状炭化水素は、天然ガスに比べて輸送手段も簡易であり、その利用形態も今までの技術によって普遍的かつ経済的に確立されている。そこで、天然ガス、即ちメタンを液化炭化水素に転換して利用し易い形態の液体燃料を経済的に生産する技術の開発が望まれ、事実、種々の研究機関で研究開発が行われている。ところで、現在開発されているメタンから液状炭化水素を製造する方法は、合成ガスを經由する方法と、合成ガスを經由しない方法の二つに大別される。

【0004】合成ガスを經由する方法としては、メタンをスチームリフォーミングすることによって、又は部分酸化することによって合成ガスを製造し、得た合成ガスから液状炭化水素を製造する方法、或いは得た合成ガスからメタノールを経て液状炭化水素を製造する方法などが知られている。他方、合成ガスを經由しない方法としては、メタンの酸化カップリングによってエチレンを製造し、得たエチレンを重合することによって液状炭化水素を製造する方法、或いはメタンを部分酸化してメタノールを製造し、得たメタノールから液状炭化水素を製造する方法、又はメタンのオキシハイドロクロリネーションによってクロルメタンを製造し、得たクロルメタンを重合することによって液状炭化水素を製造する方法などが知られている。

【0005】

40

【発明が解決しようとする課題】しかし、前述のメタンから合成ガスを經由して液状炭化水素を製造する方法は、その過程で副産物として大量の二酸化炭素を生成し、当の液状炭化水素の製造プロセス内でその二酸化炭素を利用する途がない。また、生成した大量の二酸化炭素をプロセスの外部に放出するため、炭素利用率が低下し、原料として供給したメタンに対して、製品である液状炭化水素の収量が低い。また、外部に放出される大量の二酸化炭素が地球温暖化現象の原因になる可能性があるなど、環境面にも悪影響を及ぼす問題がある。

50

【0006】他方、合成ガスを經由せずに液状炭化水素を製造する方法は、第一段目の工程で生成するエチレン

3

4

やメタノールあるいはクロルメタンの収率が極めて低い
ため、最終製品である液状炭化水素の収率も低くなり、
工業的に使用するには経済的でない。また、合成ガスを
経由せずに液状炭化水素を製造する方法も、合成ガスを
経由する方法と同様に二酸化炭素を大量に放出する問題
を有する。更に、クロルメタンを經由する方法は、最終
製品の液状炭化水素中に塩素が残存するので、製品の品
質が低下する。以上の述べたように、二酸化炭素を大気
に放出することなく、メタンを原料として液状炭化水素
を経済的に製造する方法は、未だ確立されていないのが
現状である。

【0007】そこで、以上の問題に鑑み、本発明の目的
は、メタンを高い炭素利用率で転換して経済的に液状炭
化水素を製造する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、研究と実
験を重ねた末、炭素利用率を高め、かつ二酸化炭素を大
気中に放出しないようにするために、メタンの二酸化炭素
によるリフォーミング反応で合成ガスを合成し、得た合*

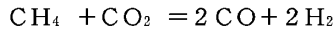
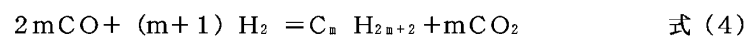
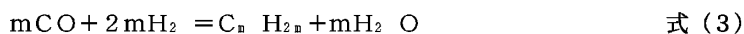
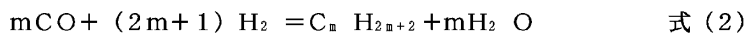


図4は各圧力条件下での式1の反応の平衡転化率を示し
たものである。また、この反応は、NiあるいはRu系
の触媒を用いることによって、ほぼ平衡転化率に近い反
応成績を得られることが知られている。尚、図4中、四
角印を含む実線は圧力1kg/cm²Aのときの温度に対す
る平衡転化率、+印を含む点線は圧力5kg/cm²Aの
ときの温度に対する平衡転化率、菱形印を含む破線は圧
力10kg/cm²Aのときの温度に対する平衡転化率を示
す。また、C1はメタン、CO2は二酸化炭素、COは一
酸化炭素、H2は水素を表している。

【0011】メタンの二酸化炭素によるリフォーミング
は、化学平衡的には式(1)から判るように低压で行う
ことが好ましく、反応温度は図4に示す転化率から見て
700℃以上、好ましくは800℃以上、さらに好まし
くは900℃以上であると言える。例えば、1kg/cm²
A(常圧)、900℃の反応条件では化学平衡上約98
%の転化率が得られることが図4から読み取れる。触
媒を使用した実際の反応では、触媒劣化及び後処理の分
離工程での操作圧力等、その他種々の要因を考慮して、
反応圧力は、常圧~30kg/cm²A、好ましくは常圧~1
5kg/cm²A、さらに好ましくは常圧~7kg/cm²Aで
ある。

【0012】水素と一酸化炭素の混合ガスを原料として
行われるFT合成反応は、Ru、Fe、Co系の触媒を用
いて150~350℃、1~50kg/cm²Aの条件で
行われる。この反応は、後述の式(2)~(5)に示す



*成ガスからFT合成反応によって液状炭化水素を製造す
ることに着眼した。また、FT合成反応において液状炭
化水素の生成率を高め、炭素利用率を向上させるには、
反応ガスの水素と一酸化炭素とのモル比を所望の液状炭
化水素を生成するのに適した化学量論的なモル比に調整
することが効果的であることを見出し、本発明を完成
するに至った。

【0009】上記目的を達成するために、本発明方法
は、二酸化炭素によりメタンをリフォーミングして合成
ガスを生成する工程と、前記生成した合成ガスから水素
を分離して該合成ガス中の水素と一酸化炭素とのモル比
を所望のFT(フィッシャー・トロプシュ)合成反応に
適した化学量論的モル比に調整する水素分離工程と、及
び前記モル比を調整した合成ガスを用いてFT合成より
炭化水素を生成する工程を備えたことを特徴としてい
る。

【0010】メタンの二酸化炭素によるリフォーミング
は、式1のように等モルのメタンと二酸化炭素から2倍
モルの一酸化炭素と水素を生成する。

式(1)

ように、複数の併発反応が同時に進行し、炭化水素の他
に、メタンと炭化水素との水素(H)/炭素(C)比
(メタンのH/Cは4、炭化水素のH/Cは約2.5以
下)の差から必然的に炭化水素以外の化合物、例えば一
酸化炭素、二酸化炭素、水などを生成する。従って、炭
素利用率を高めて、所望の液状炭化水素をメタンから経
済的に製造するためには、炭化水素以外の化合物、例え
ば一酸化炭素や二酸化炭素、特に水を生成させないよう
にすることが重要である。

【0013】そこで、本発明ではメタンの二酸化炭素に
よるリフォーミング反応により生成した合成ガスから水
素を分離して、ガス中の水素(H₂)と一酸化炭素(C
O)のモル比(H₂/CO)を所望のFT(フィッシャ
ー・トロプシュ)合成反応に適した化学量論的モル比に
調整する水素分離工程を備えることにより、FT合成反
応工程での水及びその他の望ましくない副生ガスの生成
を抑制して、液状炭化水素を最大限に生成するようにし
ている。

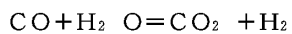
【0014】FT合成反応において、H₂/CO比は、
下記の式(2)の反応では(2m+1)/m、式(3)
の反応では2m/m、式(4)の反応では(m+1)/
2m、式(5)の反応ではm/2mである。ここで望ま
しい反応は、式(4)及び(5)の反応であるから、所
望のH₂/CO比は(m+1)/2m及び/又はm/2
mである。

5

【0015】一方、メタンの二酸化炭素によるリフォーミング反応の生成ガスは、式(1)に示すように、一酸化炭素と水素とのモル比は1:1であるので、このままのモル比の反応ガスをFT合成反応工程に導入すると前述したように水などの望ましくない生成物が生成する。そこで、炭化水素と二酸化炭素以外の生成物、特に水などが生成しないように原料である合成ガスのH₂/CO比を調整する。例えば、式(1)のリフォーミング反応で生成した生成ガスから水素を50%分離して水素と一酸化炭素とのモル比を約1:2にして上記の式(4)及び/又は(5)のFT合成反応に適したモル比とする。

【0016】水素と一酸化炭素の混合ガスから水素を分離する工程は、公知の種々の方法を用いることができる。例えば、深冷分離法、PSA法、膜分離法などであり、プロセスの経済計算や立地条件等によって最適な方法を選べば良いが、一般に高分子膜を用いた膜分離法が適している。水素分離工程の運転条件を調節することで、水素と一酸化炭素の混合ガスを所望のH₂/CO比の合成ガスと所望の純度の水素とに分離することができる。また、ここで分離された水素は、工業用資源として利用され、例えば水素化精製、水素化分解、水素化脱硫用の水素源をはじめとする種々の用途に用いることができる。

【0017】FT合成工程からの生成物は、液状炭化水素、二酸化炭素および未反応の一酸化炭素を主成分とする混合物である。混合物は、必要に応じ既知の分離操作、例えば蒸留等によって炭化水素と二酸化炭素およびその他の成分に分離される。更に、炭化水素は、沸点の*



一般に、高温一酸化炭素シフト反応および低温一酸化炭素シフト反応を組み合わせ、0.2~0.5%程度まで一酸化炭素濃度を低下させることができる。

【0021】高温一酸化炭素シフト反応は、コバルト-モリブデン系触媒や鉄-クロム系触媒を介して、反応温度260~500℃、圧力1~80kg/cm²A、SV300~4000h⁻¹の条件で進行する。低温一酸化炭素シフト反応は、銅-亜鉛系触媒を介して、反応温度180~260℃、圧力1~30kg/cm²A、SV300~3000h⁻¹の条件で進行する。本発明では、高温一酸化炭素シフト反応と低温一酸化炭素シフト反応を組み合わせ使用しても、いずれか一方を単独で使用しても、所望の反応成績が得られる限り制限はない。

【0022】本発明では、必要に応じて、分離された二酸化炭素又は二酸化炭素と常温常圧で気体状態である軽い炭化水素は、原料メタンと混合するためにリサイクルされ、前述のメタンのリフォーミング工程の原料の一部として用いられる。これにより、発生した二酸化炭素を完全に利用することができるので、二酸化炭素を大気に放出して地球環境の悪化を招くようなことはない。また、二酸化炭素を回収し、炭素源として原料の一部に用

6

*低い軽い炭化水素と液状炭化水素とに分離され、液状炭化水素は、必要に応じて所望な性状の留分に分離される。合成ガスからFT合成反応によって得られた液状炭化水素は、一般的に直鎖パラフィンが成分の大部分を占める。そこで、必要があればオクタン価を高める処理、例えば改質、異性化、アルキル化等の処理を、FT合成反応の直後、あるいは炭化水素の分離操作を行った後に行うこともできる。

【0018】また、メタンのリフォーミング反応に用いる二酸化炭素が、FT合成反応で得られる二酸化炭素だけでは不足する場合には、ボイラー等の廃ガスから二酸化炭素を分離回収して用いても良い。更に、望ましくはFT合成反応からの生成物に水を添加し、一酸化炭素のシフト反応によって二酸化炭素を生成する。これによって、一層、液状炭化水素および水素の収率を高めることができる。

【0019】そこで、別の本発明方法は、二酸化炭素によりメタンをリフォーミングして合成ガスを生成する工程と、前記生成した合成ガスから水素を分離して該合成ガス中の水素と一酸化炭素とのモル比を望ましいFT(フィッシャー・トロプシュ)合成反応の化学量論的に調整する水素分離工程と、前記モル比を調整した合成ガスを用いてFT合成反応より炭化水素を生成する工程と、及び一酸化炭素のシフト反応工程を備えたことを特徴としている。

【0020】一酸化炭素のシフト反応は、式(6)に示されるように、等モルの二酸化炭素と水から等モルの二酸化炭素と水素を生成する。



いることにより炭素利用率も向上し、液状炭化水素および水素の収率を高めることができる。そこで、本発明の望ましい実施態様では、更に、FT合成反応の生成物中から二酸化炭素を分離する工程を備え、分離した二酸化炭素をリフォーミング工程に導入することを特徴としている。また、本発明の別の望ましい実施態様では、更に、FT合成反応の生成物中から二酸化炭素と沸点が常圧で-0.5℃以下の炭化水素を主成分とする炭化水素の双方を分離する工程を備え、分離した二酸化炭素と炭化水素とをリフォーミング工程に導入することを特徴としている。ここで、常圧で沸点が-0.5℃以下の炭化水素とは、n-ブタン及びn-ブタンより沸点の低い炭化水素を意味する。

【0023】

【実施例】以下、添付図面を参照し、構成例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

構成例1

図1は、本発明に係わる、メタンを原料とした液状炭化水素の製造方法を実施する構成例1のプロセスを示す。構成例1のプロセスでは、原料としてメタンがメタン源①から供給され、ライン14からの二酸化炭素を主成分

7

とする混合ガスと混合された後、ライン6を通過して反応器1に送られる。また、不足分の二酸化炭素は二酸化炭素源⑤からライン33を経由供給される。反応器1に入る前に、必要に応じて反応ガスは、昇温、昇圧される。反応器1ではメタンの二酸化炭素によるリフォーミング反応が行われ、導入されたメタンと二酸化炭素の大部分は一酸化炭素と水素に転化される。リフォーミング反応の反応温度は900℃以上、反応圧力は常圧～7kg/cm²Aである。

【0024】一酸化炭素と水素を主成分とする生成混合ガス(合成ガス)は、ライン7を通過して水素分離器2に送られる。水素分離器2では、H₂/COモル比が所望のFT(フィッシャー・トロプシュ)合成反応に適した化学量論的モル比になるように、一酸化炭素と水素の混合ガスから水素が分離される。尚、水素分離器2に入る前に、生成混合ガスの温度と圧力が必要に応じて調整される。分離された水素は、ライン9を通過して、プロセス系外②へ流出する。一方、H₂/COモル比が所定の値になった合成ガスは、ライン8を通過して反応器3に送られる。尚、合成ガスは、反応器3に入る前に必要に応じて昇温、昇圧される。

【0025】反応器3では、温度が150～350℃、圧力が常圧～50kg/cm²Aの反応条件で、FT合成反応が進行する。FT合成生成物は、ライン10を通過して、蒸留操作に適した温度、圧力に調整された後、スタビライザー4に送られる。スタビライザー4では、C₅⁺(炭素数5の炭化水素を含み、それ以上の沸点を有する成分)とC₄⁻留分(炭素数4の炭化水素を含み、それ以下の沸点を有する成分)に分離される。C₅⁺留分は塔底から流出し、ライン12を通過してプロセス系外③に流出する。一方、C₄⁻留分は、塔頂から流出し、ライン11を通過してCO₂アブソーバー5に入る。そこで二酸化炭素が吸収液に吸収されて、C₄⁻留分から分離される。その後、二酸化炭素は、吸収液再生塔(図示せず)で吸収液から放出され、ライン14を通過してライン6に戻される。残りのC₄⁻留分成分は、ライン13からプロセス系外④に流出する。

【0026】構成例1の改変例

図2は構成例1の改変例プロセスを示す。図2において、図1に示した機器、又はラインと同じものには同じ符号を付し、その説明を省略する。構成例1の改変例プロセスにおいて、CO₂アブソーバー5までの反応及び分離工程は、反応器1でのリフォーミング反応及び反応器3でのFT合成反応の条件を含めて図1に示す構成例1のものと同じである。但し、次に述べるように、反応器1への反応ガスは、①からのメタンと、ライン18を介して導入される二酸化炭素とメタンの混合ガスとを混合したものである。

【0027】CO₂アブソーバー5からの塔頂留分、即ち二酸化炭素が分離された残りのC₄⁻留分成分は、ラ

8

イン13からストリッパー15に導入され、そこで、メタンを主成分とする炭化水素が分離される。分離された炭化水素は、ライン17を経由、CO₂アブソーバー5で分離された二酸化炭素と混合されて、ライン18経由反応器1の原料ガスライン6に合流して反応器1に入る。炭化水素が分離された残りの水素及び一酸化炭素はライン16からプロセス系外⑨に流出する。改変例では炭化水素をリサイクルすることにより、原料メタンの炭素利用率を向上させることができる。

10 【0028】構成例2

図3は、本発明に係わる、メタンを原料とした液状炭化水素の製造方法を実施する構成例2のプロセスを示す。図3において、図1に示した機器、又はラインと同じものには同じ符号を付し、その説明を省略する。構成例2のプロセスで、反応器3及びライン10までの反応及び分離工程は、反応器1でのリフォーミング反応及び反応器3でのFT合成反応の条件を含めて図1の構成例1のものと同じである。但し、次に述べるように、反応器1への反応ガスは、メタン源①からのメタンと、ライン32を介して導入される二酸化炭素とメタンを主成分とする混合ガスとを混合したものである。

【0029】反応器3からのFT合成生成物は、ライン10を通過して水源⑥から供給される水と混合され、必要に応じて温度と圧力が調整された後、反応器18に送られる。反応器18では温度が200～500℃、圧力が常圧～80kg/cm²Aの反応条件下で一酸化炭素のシフト反応が進行し、FT合成反応での未反応の一酸化炭素の大部分は二酸化炭素と水素に変換される。反応器18から流出した二酸化炭素、僅かな一酸化炭素、水素、炭化水素及び水の混合物は、蒸留操作に必要な温度、圧力に調整された後、ライン19経由スタビライザー20に送られる。スタビライザー20では、混合物は、C₅⁺留分および水並びにC₄⁻留分に分離され、塔底からC₅⁺留分と水が流出し、一方塔頂からはC₄⁻留分が流出する。

【0030】塔底のC₅⁺留分と水は、ライン21を通過して水分離装置22に送られ、C₅⁺留分から水が分離される。C₅⁺留分はライン23を通過してプロセス系外⑦に流出し、一方水はライン24を通過してプロセス系外⑧に流出する。一方、C₄⁻留分はライン25を通過してCO₂アブソーバー26に入り、そこで二酸化炭素が吸収分離される。分離された二酸化炭素は、ライン27を経て、ライン31を通過して来たストリッパー29からのメタンと混合してライン32経由原料ガスライン6に合流する。CO₂アブソーバー26の塔頂から出たC₄⁻留分は、ライン28を介してストリッパー29に送られ、そこでメタンを主成分とする炭化水素が分離される。分離された炭化水素は、ライン31を介して、上述のようにライン27からの二酸化炭素と混合した後、原料ガスライン6に合流する。メタンが分離された残りの

水素及び一酸化炭素は、ライン30からプロセス系外⑨に流出する。

【0031】なお、構成例1及び構成例2共、本発明に直接関係しない箇所、例えば、昇圧器、圧力調整器、加熱器、冷却器、熱交換器、蒸留塔の還流ポンプ、塔頂留分の受け槽等については、図中に記載を省略している。尚、これらの機器は、既知のものを用いることができる。

【0032】実施例1

図1に示す構成例1の実験装置を使用して、本発明方法を実施した実施例1の条件と結果をを以下に示す。

単位：モル/時間

	ライン6	ライン7	ライン8	ライン10
メタン	1	0.037	0.037	0.14
二酸化炭素	1	0.037	0.037	0.80
水素	—	1.93	0.97	—
一酸化炭素	—	1.92	1.92	0.41
C ₂ ~ C ₄	—	—	—	0.016
C ₅ ⁺	—	—	—	8.38g/hr

【0034】水素分離の条件

反応器1から出た生成ガスに含まれる水素の50%を分離して生成ガスの水素と一酸化炭素とのモル比を約1:2とした。

水素分離器2からの出た水素分離ガス：表2のライン8に示す。

FT合成反応の条件

触媒：Fe/アルミナ

反応ガスの組成及び流量：ライン8に示す。

反応温度：270℃

反応圧力：51kg/cm² A

反応器3からの生成ガス：表1のライン10に示す。

【0035】原料メタンと目的生成物であるC₅⁺成分の収支を計算すると、1時間当たりメタン1モル(16g)からC₅⁺8.38gが得られ、生成C₅⁺/原料メタン比(重量)=0.52となる。また、生成物中の二酸化炭素0.80モルはリサイクルして再び原料として用いられるが、不足分の0.20モルは、工業的規模の装置ではボイラー等の燃焼ガスから回収して用いれば良い。さらに、図2に示す構成例1の改変例プロセスを使用し、C₂~C₄留分をも二酸化炭素と同時にリサイクルすれば、原料メタンの供給を減少できることは明らかであり、生成C₅⁺/原料メタン比がさらに向上することは明白である。

【0036】実施例2

図3に示す構成例2の実験装置を使用して、本発明方法を実施した実施例2の条件及び結果を以下に示す。実施例2におけるリフォーミング反応、水素分離操作及びFT合成反応は、実施例1のそれらの反応及び操作と同様に行い、ライン6の原料ガス、ライン7のリフォーミン

*リフォーミング反応の条件

触媒：SiO₂にNiを5wt%含浸担持させた後、空気雰囲気下500℃で焼成し、さらに500℃にて水素還元した触媒を用いた。

原料：表1に示す通り、メタンと二酸化炭素の当モル混合ガスを1時間当たり2モル(44.8L/h)の速度で供給した。

反応温度：1000℃

反応圧力：5kg/cm² A

反応器1の生成ガス：表1のライン7に示す。

*【0033】

表1

グ反応の生成ガス、ライン8のFT合成反応の反応ガス及びライン10のFT合成反応の生成ガスの流量及び組成は、表1に記載のものと同じである。ライン10のFT合成反応の反応ガスは、水源⑥からの水と混合されて、反応器18に導入され、シフト反応を行った。

【0037】シフト反応の反応条件

触媒：銅-亜鉛系

原料：FT合成反応器からの生成ガスに水を1時間当たり291.6gの注入量で添加した後、シフト反応器に導入した。

反応温度：270℃

反応圧力：49kg/cm² A

反応器18の出口の生成ガス：表2に示す。

【0038】

表2

単位：モル/時間

	シフト反応器の生成ガス
メタン	0.14
二酸化炭素	1.20
水素	0.41
一酸化炭素	—
C ₂ ~ C ₄	0.032
C ₅ ⁺	8.38g/hr

【0039】原料メタンと目的生成物であるC₅⁺成分の収支を計算すると、1時間当たりメタン1モル(16g)からC₅⁺8.38gが得られたことになり、生成C₅⁺/原料メタン比(重量)=0.52となる。また、一酸化炭素をリフォーミング反応にとって必要な二酸化炭素に転換し、リフォーミング反応をより効率的に行うことができる。

【0040】比較例

メタンから液状炭化水素を製造する既知の方法を実施し、比較例とした。その方法は、構成例1のプロセスの反応器1において、メタンの二酸化炭素によるリフォーミング反応に代えてメタンのスチームリフォーミング反応を行って、メタンから合成ガスを生成し、次いで得た合成ガスを水素分離工程を経ることなく直ちにFT合成反応工程に導入して液状炭化水素を生成する方法である。

メタンのスチームリフォーミング反応の反応条件

触媒：Ni/アルミナ

原料：メタンを1時間当たり1モル（22.4L/＊

*h)、水を1時間当たり55gの速度で供給した。

反応温度：870℃

反応圧力：23kg/cm²A

反応器出口からの合成ガスの組成と流量：表3に示す。

【0041】FT合成反応の反応条件

触媒：Fe/アルミナ

原料：メタンのスチームリフォーミングの生成ガスから水をトラップして、残りのガスを供給した。

反応温度：270℃

10 反応圧力：51kg/cm²A

反応器出口からの生成ガスの組成と流量：表3に示す。

【0042】

表3

単位：モル/時間

	原料ガス	スチームリフォーミングによる合成ガス	FT合成反応の生成ガス
メタン	1	0.14	0.20
二酸化炭素	—	0.29	0.29
水素	—	2.87	0.43
一酸化炭素	—	0.57	0.085
C ₂ ~ C ₄	—	—	0.070
C ₅ ⁺	—	—	3.65g/hr
水	55g/hr	33.3g/hr	—

【0043】原料メタンと目的生成物であるC₅⁺成分の収支を計算すると、1時間当たりメタン1モル（16g）からC₅⁺ 3.65gが得られたことになり、生成C₅⁺/原料メタン比（重量）=0.23となる。

【0044】生成C₅⁺/原料メタン比について実施例1及び2の値と比較例の値を比較すると、実施例1及び2の値は、比較例の値の2倍以上である。これは、本発明方法が従来方法に比べて同一量の原料メタンから2倍以上の量の液状炭化水素を生成することができることを示し、本発明方法が格別の効果を奏することを実証している。

【0045】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、メタンから二酸化炭素によるリフォーミング反応により生成し、生成した合成ガスから水素を分離して該合成ガス中の水素と一酸化炭素のモル比を所望のFT（フィッシャー・トロプシュ）合成反応に適した化学量論的モル比に調整する水素分離工程を設けることにより、FT合成反応において液状炭化水素の生成率を向上させている。これにより、炭素利用率を向上させて、メタンから液状炭化水素を経済的に生成することができる。また、液状炭化水素に加えて、工業用原料として有用な水素を副生することができる。請求項2の発明によれば、更に一酸化炭素の

シフト反応工程を備えることにより、リフォーミング反応に必要な二酸化炭素をプロセス内部で自立的に調達することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる、メタンを原料とした液状炭化水素の製造方法を実施する構成例1のプロセスを示す。

30 【図2】本発明に係わる、メタンを原料とした液状炭化水素の製造方法を実施する構成例1の改変例プロセスを示す。

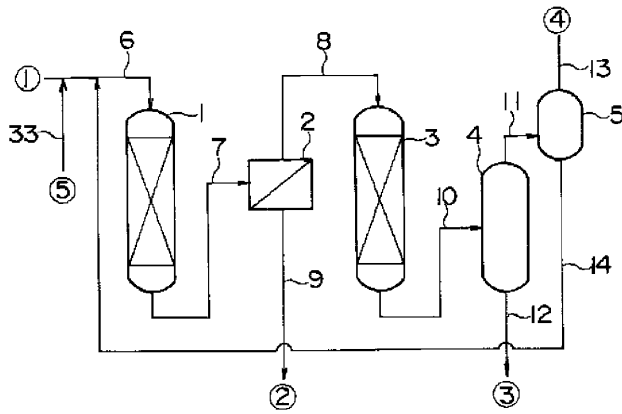
【図3】本発明に係わる、メタンを原料とした液状炭化水素の製造方法を実施する構成例2のプロセスを示す。

【図4】メタンの二酸化炭素によるリフォーミング反応の各圧力条件下での平衡転化率を示しグラフである。

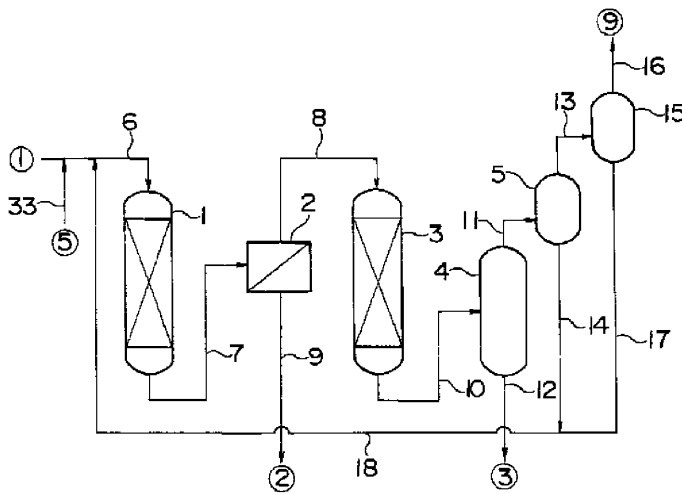
【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 水素分離器
- 40 3 反応器
- 4、20 スタビライザー
- 5、26 CO₂ アブソーバー
- 15、29 ストリッパー
- 18 シフト反応器
- 22 水分離装置

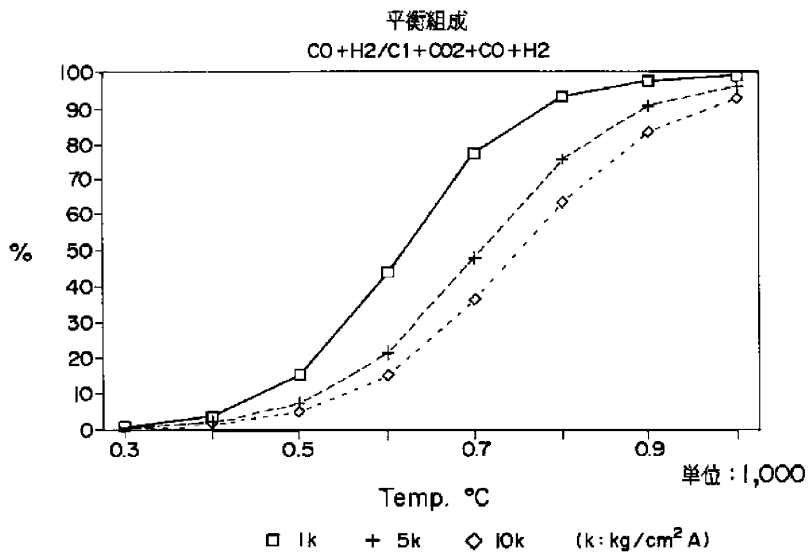
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

