

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-193112

⑤ Int. Cl.⁵

B 01 D 53/04
B 01 J 20/34
C 01 B 3/34

識別記号

G
F

庁内整理番号

8616-4D
6939-4G
9041-4G

⑬ 公開 平成3年(1991)8月22日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭ 発明の名称 合成用混合ガス製造方法

⑰ 特 願 平1-329469

⑱ 出 願 平1(1989)12月21日

⑲ 発 明 者 川 野 昌 弘 愛知県半田市州の崎町2-110 日揮株式会社衣浦研究所内

⑳ 発 明 者 戸 井 田 努 愛知県半田市州の崎町2-110 日揮株式会社衣浦研究所内

㉑ 出 願 人 日 揮 株 式 会 社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉒ 代 理 人 弁 理 士 青 麻 昌 二

明 細 書

1. 発明の名称

合成用混合ガス製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭化水素を水蒸気改質した後改質ガスからCO₂を除去してH₂及びCOよりなる合成用混合ガスを得る方法において、水蒸気改質されたガスを加圧状態でCO₂を吸着する吸着剤を充填した吸着塔に通しCO₂を吸着剤に吸着させH₂及びCOをリークさせて合成用混合ガスを得、前記吸着塔からCO₂がリークする前又は少量リークした時点で吸着塔を切り替え、異なる吸着塔でCO₂の吸着を続行すると共に使用済の吸着塔を落圧し水素ガス又は水素-CO混合ガスを導入して吸着剤の再生を行い、落圧、再生時に流出するガスを水蒸気改質反応器にリサイクルすることを特徴とする合成用混合ガス製造方法。

(2) 3塔以上の吸着塔を順次切り替えて実施する請求項第1項記載の合成用混合ガス製造方法。

(3) 吸着工程における初期の高純度水素ガス又

は水素-CO混合ガスをそのまま又は一時貯蔵した後使用済吸着塔の再生用ガスとして利用する請求項第1項又は第2項記載の合成用混合ガス製造方法。

(4) 吸着塔の落圧、再生時に流出するガスと共に系外からCO₂を水蒸気改質反応器に供給する請求項第1項、第2項又は第3項記載の合成用混合ガス製造方法。

3. 発明の詳細な説明

イ. 発明の目的

産業上の利用分野

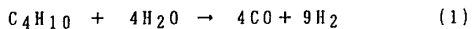
本発明は炭化水素の水蒸気改質ガスからH₂及びCOよりなる合成用混合ガス、なかんずくオキソ反応に供するための合成用混合ガスを製造する方法に関するものである。

従来技術

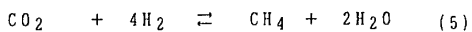
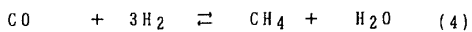
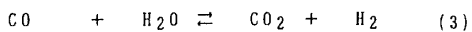
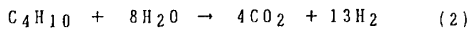
水蒸気改質法は、原料として、天然ガス(主成分:メタン)、LPG、ナフサなどの炭化水素をニッケル触媒上で水蒸気と反応させてH₂を主成分とし、その他CO、CO₂からなるガスに変え

る方法である。

ブタンを例にした場合の反応式は、



この場合、下記のごとき反応も起こり



CO_2 やメタンも副生する。

従って、 CO 及び H_2 のみからなる合成用混合ガスを得るためには改質反応温度を高くして(4)、(5)の反応を左に進行させメタンを少なくしたうえで CO_2 を除去しなければならない。

H_2 / CO 比調節のため、従来は改質ガス中の CO_2 を吸収液にて吸収除去し、吸収液の再生時に発生する CO_2 を改質反応器にリサイクルする方法がとられている。

例えばオキシ合成用混合ガス製造プロセスでは CO_2 を吸収するためにモノエタノールアミンなどのアルカリ性吸収液を用いているが、この方法

は吸収液の再生に多量の熱エネルギーが必要で、吸収液の循環量も多く、装置も高価で腐食トラブルが多いという問題がある。

また前記(4)式及び(5)式の反応を左に進行させメタンを少なくするために水蒸気改質反応において炭化水素に対する水蒸気の比率を量論比以上に大にし且つ高温にしなければならない。

発明が解決しようとする課題

本発明は、上記の問題点を解決した合成用混合ガスの製造方法を提供することを目的とする。

ロ. 発明の構成

課題を解決するための手段

本発明に係る合成用混合ガス製造方法は、炭化水素を水蒸気改質した後改質ガスから CO_2 を除去して H_2 及び CO よりなる合成用混合ガスを得る方法において、水蒸気改質されたガスを加圧状態で CO_2 を吸着する吸着剤を充填した吸着塔に通し CO_2 を吸着剤に吸着させ H_2 及び CO をリークさせて合成用混合ガスを得、前記吸着塔から CO_2 がリークする前又は少量リークした時点で

3

吸着塔を切り替え、異なる吸着塔で CO_2 の吸着を続行すると共に使用済の吸着塔を落圧し水素ガス又は水素- CO 混合ガスを導入して吸着剤の再生を行い、落圧、再生時に流出するガスを水蒸気改質反応器にリサイクルすることを特徴とする。

水蒸気改質工程で使用される原料炭化水素としては、天然ガス(メタンが主成分)やLPG、ナフサ等の炭化水素が使用される。

以下添付第1図により本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様は第1図に限定されるものではない。

炭化水素原料1及び水素2を混合し加熱炉3で加熱してから、水添脱硫塔4で原料中の硫黄化合物を水素化分解し、生成した硫化水素を吸着させて脱硫する。脱硫された原料を水蒸気発生器15からの水蒸気と共に高温水蒸気改質反応器5に導入して前記(1)~(5)式で示されるような水蒸気改質反応を行わせる。

生成ガスはクーラー6で冷却して凝縮した水を分離し、 CO_2 を吸着する吸着剤を充填した吸着

4

塔8A、8B、8Cのいずれかに導入し、 CO_2 を吸着剤に吸着させて吸着塔の頂部から H_2 及び CO を流出させ、バッファータンク9を経て合成用混合ガス10を得る。吸着工程で流出してくるガスは初期は水素、次いで水素- CO 混合気になり組成が変動するので、これを平滑化するためにバッファータンク9を設ける。

水蒸気改質触媒の種類や温度、圧力、水蒸気/炭素比等の操業条件については従来技術で用いられている条件、即ち、温度 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 、圧力 $\sim 30 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ 、水蒸気/炭素比 $2.0 \sim 4.5$ モル/アトム、 CO_2 / C 比 $0 \sim 4.5$ モル/アトムなる条件を用いても良いが、原料がLPGやナフサの場合、高温水蒸気改質反応器の前に低温水蒸気改質反応器を設置し、原料を予め低温水蒸気改質反応器で CH_4 、 H_2 、 CO 、 CO_2 にしてから CO_2 を追加して高温改質する場合には、低温改質反応条件は $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 、圧力 $\sim 30 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ 、水蒸気/炭素比 $1.5 \sim 2.5$ モル/アトムで行い、高温改質で

は水蒸気／炭素比 2.4 ~ 4.5 モル／アトム、
CO₂ / C 比 2.0 ~ 4.5 モル／アトムで操業
しても良い。

吸着塔で使用する吸着剤としては活性アルミナ
(除湿) 及び活性炭 (CO₂ 除去) を用いるのが
良い。

吸着運転を行うと吸着塔から CO₂ が吸着塔の
頂部からリークするようになるが、その直前又は
少量リークした時点で吸着塔を切り替え、異なる
吸着塔で CO₂ 吸着を続行して合成用混合ガスを
得ると共に使用済の吸着塔を落圧し水素ガス又は
水素・CO 混合ガスを導入して吸着剤の再生を行
う。

再生の為の水素ガス又は水素-CO 混合ガスの
吸着塔への導入は吸着塔の上方から行い、吸着塔
の下方から流出するガス (H₂、CO、CO₂)
はバッファータンク 12、コンプレッサー 13 を
経て高温水蒸気改質炉 5 にリサイクルする。吸着
塔の落圧、再生時に流出するガスも組成及び量が
変動するのでバッファータンク 12 を設けてリサ

イクルガスの組成及び量を平均化する。

吸着剤の再生用水素は系外から導入しても良い
が、吸着工程初期の精製高純度水素の一部を高純
度水素タンク 11 に貯留しておき、これを利用す
るのが良い。

吸着塔は 3 塔以上設け吸着、(移圧)、落圧、
再生、(移圧)、昇圧を順繰りに行うのが良い。

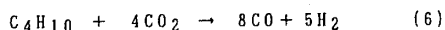
CO₂ を吸着させ、H₂ 及び CO をリークさせ
るに適した吸着塔の操業条件は、吸着剤の種類に
もよるが、圧力 5 ~ 30 Kg / cm² G が適当で
ある。

高温水蒸気改質反応器 5 で使用する水蒸気も系
外から導入しても良いが、第 1 図に示すように、
高温水蒸気改質反応器 5 の加熱炉 14 の余熱でボ
イラー 15 の水を加熱し、発生した水蒸気を更に
過熱して高温水蒸気改質反応器 5 に導入するのが
熱経済の点で最も効果的である。

高温水蒸気改質反応器にリサイクルされたガス
中の CO₂ は、水蒸気及び原料炭化水素と共に
(1)、(2)、(3)、(4)、(5) 及び下記 (6) の反応により

7

H₂ と CO になる。



このようにして CO₂ は系外へは放出されず、
すべて CO に変換できる。

得られた合成用混合ガス中の H₂ / CO の比は
原料炭化水素中の H / C 比に支配されることにな
る。

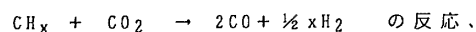
原料炭化水素を CH_x で表わすと、



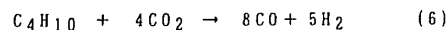
となり、H₂ / CO の比は (1 + 1/2 x) で、常に
1 より大きい値である。

H₂ / CO の値は原料がメタンの場合 3.0、
エタンの場合 2.5、プロパンの場合 2.33、
ブタンの場合 2.25 となる。

そこで H₂ / CO の比をこれより小さい値にし
たい場合は系外から水蒸気改質反応器に CO₂ を
導入して



例えばブタンの場合には前記



8

の反応 (H₂ / CO 比 = 5 / 8) を (1) 式の反応
と共に行わせる。このようにして、原料の種類に
応じて水蒸気改質反応器に導入する水蒸気と系外
から導入する CO₂ の比率を調節することにより
任意の H₂ / CO 比を有する合成用混合ガスを得
ることができる。

ハ. 発明の効果

改質ガス中の CO₂ を吸収液により吸収除去す
る従来法に比較して次の利点がある。

- ① 吸収液の再生用熱エネルギーが不要である。
- ② 吸収液の循環のためのポンプ及び動力エネルギー
が不要である。
- ③ アルカリ性吸収液による腐食トラブルがない。
- ④ 吸収液を使用しないので、ローディング、フラ
ッディング、フォーミングなどの運転管理上の
問題がない。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施態様をを具体的に説明す
るための工程図である。

代理人 弁理士 青麻昌二

第 1 図

