

② 公開特許公報 (A)

昭57—14685

⑤ Int. Cl.³
C 10 G 3/00

識別記号 庁内整理番号
6794—4H

④ 公開 昭和57年(1982)1月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑤ 反応熱の回収方法

① 特 願 昭55—88998

② 出 願 昭55(1980)6月30日

⑦ 発 明 者 西本是彦
広島市西区観音新町四丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑧ 発 明 者 生塩博幸
広島市西区観音新町四丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑦ 発 明 者 牧原洋
広島市西区観音新町四丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑧ 発 明 者 武井彰
広島市西区観音新町四丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑨ 出 願 人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番1号

⑩ 代 理 人 弁理士 坂間暁 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

反応熱の回収方法

2. 特許請求の範囲

石炭、天然ガス及び/又はその他の合成ガス原料から、合成ガスを製造し、次いで生成した合成ガスから、芳香族炭化水素を合成するプロセス、又は合成ガスからメタノールを経由して芳香族炭化水素を合成するプロセスにおいて、合成反応ガスを水で熱交換しスチームを発生させ、そのスチームを、天然ガス又は石炭等合成ガス原料から生成する合成天然ガスの水蒸気改質反応器出口ガスによつて加熱することにより、過熱蒸気としタービンを駆動し、電気エネルギーを回収することを特徴とする反応熱の回収方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、合成ガス又はメタノールを原料として、芳香族炭化水素混合物(以下ガソリンと略す)を合成する反応において発生する反応熱

を、効率よく回収し、有効に利用する方法に関するものである。

メタノールからガソリンを合成するプロセスは下記特性を有する。

- 1) 反応熱が大きい(10 kcal/molメタノール)。
- 2) 反応生成物は、300~400℃のガス状物であり、これを冷却、凝縮してガソリン留分(液状物)を回収する必要がある。
- 3) プラント規模が大きく、従つてこの熱量は莫大であり、排熱回収は省エネルギー上必要である。例えば、1万バレル/日の規模のプラントで余剰熱は、約10⁸ kcal/時となる。

従来、メタノールからガソリンを合成するプロセスではこの莫大な反応熱も温度レベルが低いため除熱だけ行ない有効に利用されていなかった(米国特許4049734, 4048250, 3972958, 3969426, 3931349参照)。

本発明の目的は、上記プロセスの特性を生かして、この莫大な排熱を効率よく回収し有効に

利用する方法を提供することにある。

本発明は、石炭又は天然ガス又はその他合成ガス原料から合成ガスを製造し、次いで、生成した合成ガスから芳香族炭化水素（以下ガソリンと略す）を合成するプロセス、又は合成ガスからメタノールを経由してガソリンを合成するプロセスにおいて、数 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ～ 数 $10 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、 $300 \sim 400$ ℃の合成反応ガスを水で熱交換し、 $200 \sim 300$ ℃の蒸気を発生させ、その蒸気を天然ガス又は石炭等合成ガス原料からの合成天然ガスの改質反応器出口ガス（ $800 \sim 900$ ℃）によつて加熱することにより、 $500 \sim 600$ ℃の過熱蒸気としこの過熱蒸気でタービンを駆動し、電気エネルギーを回収することを特徴とする反応熱の回収方法に関する。

圧力数 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ～ 数 $10 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ のガソリン合成反応器出口ガスの温度レベルは、 $300 \sim 400$ ℃であるため、圧力数 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ～ 数 $10 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の

(3)

℃程度である。20はメタノール合成工程であり、合成ガスからメタノールを生成する。生成したメタノールの一部又は全部を用いて、ガソリン合成工程30でガソリンを触媒反応装置を用いて生成する。本反応装置の条件は、約数 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ～ 数 $10 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、温度 350 ℃程度であり、反応は強い発熱反応であり、その反応熱は供給メタノール 1 mol 当り約 10 kcal である。

本発明は、このプロセス内の熱特性をたくみに利用して、効率よくエネルギーを回収するシステムを提供するものである。

第2図は、本発明の実施の一態様を示したものである。

1は、天然ガス又はSNGの水蒸気改質反応炉であり、生成合成ガスは約 900 ℃で次の精製工程に送られる。2は、ガソリン合成工程の触媒反応装置であり、下部から原料メタノールを供給し、ガソリンを主体とするガスを生成する。

本装置の出口ガス温度は約 350 ℃である。

(5)

熱回収蒸気の温度レベルは $200 \sim 300$ ℃となる。前述したように、回収熱量がいくら大きくても、温度レベルがこの条件では、タービンの効率が極めて低く合理的でない。本発明の特徴は、この蒸気を、合成プロセスより前段にある合成ガス製品プロセスの水蒸気改質反応（蒸気・リフォーミング）における、高温（ $800 \sim 900$ ℃）の反応器出口ガスによつて、更に加熱しタービン効率を少なくとも約 30 ％に維持できる温度 $500 \sim 600$ ℃（圧力 $50 \sim 60 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ）に過熱する点にある。

本発明の実施態様を図を用いて詳細に説明する。

第1図は、天然ガス又はSNG（合成天然ガス）から、ガソリンを合成する工程の概略を示したものである。10は原料ガスに蒸気を加えて改質する工程で、合成ガス（ $\text{CO} + \text{H}_2$ ）が生成する。本反応は発熱反応であり通常反応器の条件は、圧力 $20 \sim 30 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、温度約 900 ℃

(4)

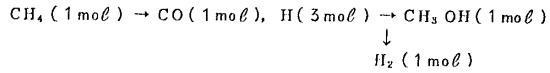
一方、4はガソリン合成反応装置2の出口ガス冷却器であり、水を用いて冷却するが、こゝで約 250 ℃の蒸気を発生し、一方、生成ガスは約 150 ℃に冷却される。冷却器4で発生した蒸気は、1の出口ガス冷却器3で再加熱され $500 \sim 600$ ℃程度に過熱され、改質反応炉1の生成ガスは、約 100 ℃程度冷却される。冷却器3で過熱された蒸気は温度 $500 \sim 600$ ℃、圧力 $50 \sim 60 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 程度となり、タービン駆動用蒸気として適当な状態になっている。本蒸気を用いて、タービン5を駆動し、エネルギーを回収した後、気液分離器6で、凝縮水を分離し、分離水は再度冷却器4へ適当な処理をした水とともに供給される。又、気液分離器6で分離された蒸気は、数 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ～ $10 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の圧を維持しており、工場蒸気として利用することも出来るし、又冷却凝縮して再度冷却器4に戻してもよい。

本方式によつて熱を回収する場合、天然ガス

(6)

～ガソリンの合成プロセスの熱のバランスは次のようになる。即ち、

天然ガスからガソリン合成迄の主体物質のバランスは



→ ガソリン

となる。このとき熱を回収する条件は、

CO, H₂ガス; 20 kg/cm²G, 900℃

ガソリン合成の際の反応熱; 10 kcal/mol CH₃OH

従つて、メタノール 1 mol が反応してガソリンを生成する際の、反応熱で得られる。スチームは水の顕熱を省略すると、水の潜熱を 10 kcal/mol として、

$$10\text{ kcal}/10\text{ kcal/mol H}_2\text{O} \div 1.0\text{ mol (スチーム)}, 250^\circ\text{C}$$

である。このスチームと CO, H₂ との熱交換を行うと、900℃の CO, H₂はスチームを600

℃迄加熱するとして、次の物性値を求むると、

$$\Delta T = 8.5 \times 350 / 4 \times 7.0 = 106.3^\circ\text{C}$$

但し、水蒸気の C_p ≒ 8.5 cal/mol℃

CO, H₂ の C_p の平均 ≒ 7.0 cal/mol℃

となり、106.3℃の温度降下がある。即ち、約79.4℃迄冷却されるにすぎない。

4. 図面の簡単な説明

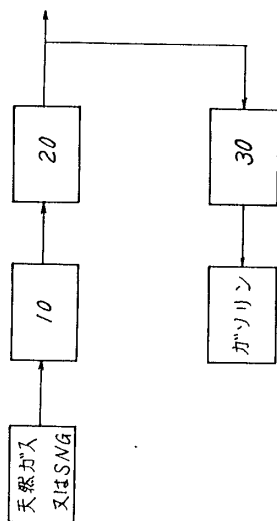
第1図は、従来のガソリン合成法の工程図、第2図は、本発明の実施態様の流れ図である。

10…合成ガス生成工程、20…メタノール生成工程、30…ガソリン生成工程、

1…天然ガス改質反応装置、2…ガソリン合成反応装置、3…合成ガス冷却器、4…ガソリン合成反応ガス冷却器、5…タービン、6…気液分離器

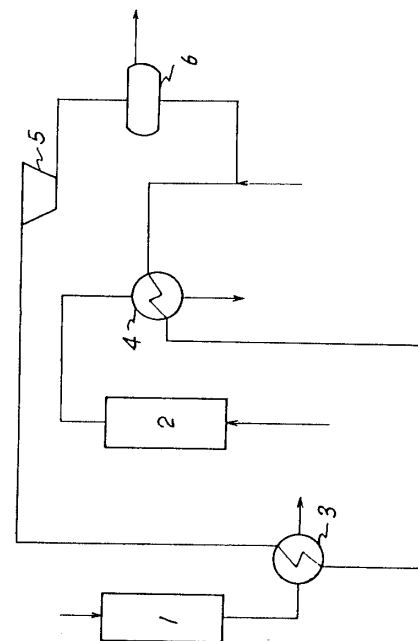
代理人 坂間 暁

(7)



第1図

(8)



第2図