

② 公開特許公報 (A)

昭59—7125

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 31/04  
29/15

識別記号

庁内整理番号  
7457—4H  
7457—4H

③ 公開 昭和59年(1984)1月14日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 改質ガスからの高圧合成方法

⑦ 発明者 平野正雄

東京都大田区北千束1—20—4

① 特 願 昭57—116235

⑧ 出 願 人 日揮株式会社

② 出 願 昭57(1982)7月6日

東京都千代田区大手町2丁目2  
番1号

⑦ 発 明 者 藤田哲男

川崎市多摩区栗谷3—32—1ユ  
ニハイム生田307

⑨ 代 理 人 弁理士 伊東辰雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

改質ガスからの高圧合成方法

2. 特許請求の範囲

1. 炭化水素とスチームによる改質反応により生じた改質ガスをメイクアップコンプレッサーで昇圧し、後記リサイクルガスと共に高圧合成反応系にて反応させ、生成ガスを気液分離し、分離ガスの全部または少なくとも一部をリサイクルガスとし、分離液は適宜の後処理を施すことからなる改質ガスからの高圧合成方法において、水素を選択的に透過するガス分離膜に前記改質ガスを接触させることにより、水素に富む透過側のガスと残りの非透過側のガスとに分離した後、非透過側のガスを前記昇圧以下の操作を施すことを特徴とする改質ガスからの高圧合成方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は改質ガスを原料とする各種の高圧合成反応を行う方法の改良に関し、更に詳しくは、改質ガスの組成を膜分離により調整することにより、

最適なガス組成を形成し、もって合成反応の転化率を向上させる改質ガスの高圧合成方法に関する。

第1図は本発明の改質ガスからの高圧合成方法の一実施例を示すブロックフローであるが、従来のプロセスにあっては膜分離器5は設置されていない。このような従来プロセスにおいて、天然ガス1とスチーム2は改質炉3にて改質反応が行われ、生成されたガスはメイクアップ・コンプレッサーにて昇圧された後、後述する気液分離器16からのリサイクルガスと混合されて、反応器13でメタノール合成反応が行われる。

メタノール合成反応におけるH<sub>2</sub>/CO理論比は2であり(H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>は3)、天然ガスからの改質ガスはH<sub>2</sub>/COがほぼ4~5であるところから、転化率が低く、このためにメタノールの収率が低く、かつ反応後、気液分離器16から排出されるペーシガスの量も大量であるという欠点がある。ペーシガスの用途としては、現在のところ改質炉の燃料に使用されているがなお過剰である。

本発明は上記問題点を解決すべくなされたもの

で、改質ガスを原料とする各種の高圧合成反応における収率の向上と共に、昇圧動力の削減、ならびに高純度水素の回収を達成し得る改質ガスの高圧合成方法を提供することを目的とする。

本発明のこの目的は以下の方法により達成する。

すなわち本発明の要旨は、炭化水素とスチームによる改質反応により生じた改質ガスをメイクアップコンプレッサーで昇圧し、後記リサイクルガスと共に高圧合成反応系にて反応させ、生成ガスを気液分離し、分離ガスの全部または少なくとも一部をリサイクルガスとし、分離液は適宜の後処理を施すことからなる改質ガスからの高圧合成方法において、水素を選択的に透過するガス分離膜に前記改質ガスを接触させることにより、水素に富む透過側のガスと残りの非透過側のガスとに分離した後、非透過側のガスを前記昇圧以下の操作を施すことを特徴とする改質ガスからの高圧合成方法にある。

本発明において、改質ガスとは天然ガス、LPG、ナフサ等の炭化水素とスチームを原料として改質

以下、第1図に基づき本発明を詳述する。

原料である天然ガスとスチームは、それぞれ天然ガス供給ライン1とスチーム供給ライン2を経て改質炉3に導入され改質反応が行われる。生成ガスは生成ガスライン4を通り膜分離器5に供給される。

膜分離器5において使用される膜は $H_2$ を選択的に透過させる膜であればどのようなものでも使用できるが、好適な例として、酢酸セルロース系およびポリスルホン酸系の中空系膜を挙げる事ができる。

膜分離器5の透過側からは水素回収ライン6を通過して水素が落圧されて回収される。非透過側には $H_2/CO+CO_2$ の比が調整されたガスが得られる。

このガスは非透過側ガスライン7を経て、メイクアップ・コンプレッサー8により所定圧まで昇圧された後、メイクアップ・コンプレッサー出口ガスライン9にて、後述する気液分離器16で分離されたリサイクルガスライン10を通過するリサイクルガスと共にリサイクル・コンプレッサー

炉にて高温の改質反応により生じたガスをいい、高圧合成反応とはメタノール合成反応、オキソ合成反応、F.T.反応、エチレングリコールの合成反応などの高圧系の反応をいう。

以下、説明の便宜上、天然ガスを改良して得られたガスを原料とするメタノール合成反応について説明するが、これに限定するものではなく、本発明により開示された構成を採用する限り、達成される発明の効果に変わるところがない。

なお、本発明と一見類似するかのよな技術として、特開昭55-43093号に開示の発明があるが、この発明はメタノール合成プロセスに膜分離技術を応用する点では本発明と同様であり、パーシガスから $H_2$ 、 $CO_2$ を回収し合成ループ中へ戻すことによりメタノールの収率を改善するものである。本発明が改質ガスに膜分離技術を応用することにより、前記したごとく収率向上と共に、昇圧動力の削減ならびに高純度水素の回収をも目的とした点で、特開昭55-43093号開示の発明と明らかに異なる。

11で昇圧され、さらにリサイクル・コンプレッサー出口ガスライン12を経て、銅系触媒が充填された反応器13でメタール合成反応が行われる。

反応ガスはクーラー14で冷却された後、反応ガスライン15を経て気液分離器16に導入され、気液分離器16に分離された分離液は分離液出口ライン17を経て、図示されていない蒸留工程に送られて最終製品とされる。一方、気液分離器16にて分離されたガスの大部分はリサイクルガスライン10を経て、メイクアップ・コンプレッサー出口ガスライン9にリサイクルガスとして導入される。残余ガスはパーシガスライン18を経てパーシガスとして改質炉の燃料などに利用される。

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。なお、第1表中の組成の単位は $kg - mol$ である。

#### 実施例1および比較例1

天然ガスとスチームによる改質反応により生じた改質ガスを、膜分離器を使用した場合(実施例1)と膜分離器を使用しない場合(比較例1)と

の各ラインの組成を比較すれば第1表のごとくである。なお膜分離器においては酢酸セルロースの中空系膜を用いた。

第1表

実施例・比較例	実施例 1						比較例 1					
	4	6	7	10	17	18	4	6	7	10	17	18
H <sub>2</sub>	73	13	60	300		10	73	73	230			22
CO	15		15	22		0.5	15	15	17			1
CO <sub>2</sub>	8		8	22		0.5	8	8	17			1
その他	4		4	82		3	4	4	66			6
合計	100	13	87	426		14	100	100	330			30
メタノール					21.0							20.6
圧力 (ata)	36	15	35	94		94	36	36	94			94

以上の実施例および比較例の結果から本発明の効果が次のように明らかとなる。

(1) 実施例1において、パージガスライン18のパージガス量が半減し、替わりに水素回収ライン6は高純度の水素が得られ、水素濃度は98%を超えていた。

昇圧動力の削減、ならび高純度水素の回収が図れることから、改質ガスの高圧合成方法として好適に利用される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の改質ガスからの高圧合成方法の一実施例を示すブロックフローである。

1：炭化水素（天然ガス）、2：スチーム、3：改質炉、4：生成ガスライン、5：膜分離器、6：水素回収ライン、7：非透過側ガスライン、8：メイクアップ・コンプレッサー、9：メイクアップ・コンプレッサー出口ガスライン、10：リサイクルガスライン、11：リサイクル・コンプレッサー、12：リサイクル・コンプレッサー出口ガスライン、13：反応器、14：クーラー、15：反応ガスライン、16：気液分離器、17：分離液出口ライン、18：パージガスライン。

特許出願人 日揮株式会社  
 代理人 弁理士伊東辰雄  
 代理人 弁理士伊東哲也

(2) 実施例1においては、非透過側ガスライン7におけるガス量は13%減少し、この結果、メイクアップ・コンプレッサー8の動力が削減される。第1図に示されるようなプロセスにおいて、コンプレッサーの動力を比較する場合、メイクアップ・コンプレッサー8とリサイクル・コンプレッサー11の両者を考慮しなければならないが、実施例1の場合、リサイクル・コンプレッサー11の動力は、リサイクルライン10のリサイクルガス量が比較例1よりも増量するので、増大することになるが、リサイクル・コンプレッサー11の昇圧動力はメイクアップ・コンプレッサー8に比べてはるかに小さいので、結果として総動力は実施例1の場合、減少する。

(3) 実施例1と比較例1の生成ガスライン4における生成ガスと分離液出口ラインのメタノール量を比較すれば、実施例1において収率が向上していることがわかる。

以上のごとき本発明は、改質ガスを原料とする各種の高圧合成反応における収率の向上と共に、

第 1 図

