

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-163828

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)8月26日

C 07 C 9/04

1/04

8217-4H

C 10 K 3/04

6561-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 酸化炭素のメタン化法

⑰ 特 願 昭59-19678

⑱ 出 願 昭59(1984)2月6日

⑲ 発 明 者 山 辺 常 吉 半田市白山町5の203の9  
 ⑲ 発 明 者 松 岡 洋 夫 半田市宮路町151の7  
 ⑲ 発 明 者 松 岡 誠 一 安城市日ノ出町6の13  
 ⑲ 発 明 者 田 村 広 司 愛知県知多郡阿久比町植大上ゲ畑13-4  
 ⑳ 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  
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 月 村 茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化炭素のメタン化法

2. 特許請求の範囲

1. (a) 酸化炭素と水素を含有する原料ガスをメタン化触媒と共に、ほぼ垂直に長い反応管の下端入口に供給し、管内を上昇させながら酸化炭素をメタン化してメタンリッチガスを生成させ、

(b) この生成ガスとメタン化触媒を反応管の上端出口が組み込まれた収容室に移行させて当該収容室の下部領域にメタン化触媒の流動床を形成させることで生成ガスを収容室に上部領域に解放し、メタン化触媒を流動床内又は流動床外で冷却することでメタン化反応熱を除去し、

(c) 冷却されたメタン化触媒を前記した反応管の下端入口に循環し、

(d) 前記した収容室の上部領域に解放された生成ガスを当該領域から分離器を介して取得する、

3. 発明の詳細な説明

ことからなる酸化炭素のメタン化法。

本発明は一酸化炭素、二酸化炭素などの酸化炭素を、水素と共にメタン化触媒と接触させてメタンリッチガスを生成させる方法の改良に関する。

メタン化触媒の存在下に、酸化炭素と水素と反応せしめるメタン化反応はかなりの発熱を伴うが、この発熱によつて反応系の温度が上昇することは、化学平衡を原料系に片寄せさせるばかりでなく、触媒の活性をも劣化させるので、転化率の低下を招く点で問題がある。従つて、酸化炭素のメタン化にあつては温度上昇を抑えて反応を進行させることが肝要であり、この意味で酸化炭素のメタン化に固定床反応器を使用することは必ずしも推奨できない。

ちなみに、酸化炭素のメタン化を断熱型の固定床反応器で実施する場合には、原料ガスに対するスチームの混合比を大とし、しかも反応器を多段に重ね各反応器間に除熱手段を設ける必

要があるため、設備費及び運転費が嵩む不利を免れない。また、外部冷却型の固定床反応器を使用する場合には、一般にメタン化触媒を適当な不活性粒子で稀釈して触媒活性を抑制し、外部冷却による除熱とメタン化反応による発熱をバランスさせる方策が採られているが、メタン化の反応速度が非常に速いため、触媒床でのホットスポットの発生を完全には防止することができない。これに加えて、固定床反応器は断熱型であるか外部冷却型であるかを問わず、触媒の交換に大変手間がかかる難点もある。

これに対し、流動床反応器は反応帯域の除熱が比較的容易であり、運転中でも触媒の交換が可能であるため、酸化炭素のメタン化に適した反応器であると言うことができ、事実、

Hydrocarbon Processing, April P 107 ~ 112 (1980)には、酸化炭素のメタン化に流動床反応器を用いた例が紹介されている。

しかしながら、流動床反応器では、(1)原料ガスの空塔速度を安定な流動床が形成できる範囲

- 3 -

すなわち、本発明に係る酸化炭素のメタン化方法は、

(a)酸化炭素と水素を含有する原料ガスをメタン化触媒と共に、ほぼ垂直に長い反応管の下端入口に供給し、管内を上昇させながら酸化炭素をメタン化してメタンリッチガスを生成させ、

(b)この生成ガスとメタン化触媒を反応管の上端出口が組み込まれた収容室に移行させて当該収容室の下部領域にメタン化触媒の流動床を形成させることで生成ガスを収容室の上部領域に解放し、メタン化触媒を流動床内又は流動床外で冷却することでメタン化反応熱を除去し、

(c)冷却されたメタン化触媒を前記した反応管の下端入口に循環し、

(d)前記した収容室の上部領域に解放された生成ガスを当該領域から分離器を介して取得することからなる。

本発明の方法を添付図面にそつて説明すると、第1図は本発明方法が実施可能なメタン化装置の概略図であつて、一酸化炭素、二酸化炭素な

- 5 -

内に選定しなければならぬ関係上、ガスと触媒との接触時間の短縮には自ずと限界があること、(a)触媒は通例流動床内に閉じ込められたままであること、(b)固定床に比較して除熱が容易であるものの、その除熱は流動床内に冷却管などを挿設して行なわなければならないことなどの理由により、ホットスポットの発生を回避することが難しい。そして原料ガス中の一酸化炭素濃度が高い場合には、メタン化反応速度が速く、発熱量も大きいために、ホットスポットが生ずる可能性は一層増大する。周知の通り、ホットスポットの発生はメタン化触媒を熱的に退化させて再使用不能にらしめるので、是非とも回避しなければならない。

本発明はライザー反応管を利用してメタン化反応を主としてライザー反応管内で生起せしめると共に、ライザー反応管から出た触媒を冷却後、再びライザー反応管の入口に供給することにより、触媒への蓄熱を防止したメタン化方法を提供する。

- 4 -

どの酸化炭素と水素を含有する原料ガスは、触媒循環導管1から戻されるメタン化触媒と共に、ほぼ垂直に長い反応管2の下端入口に供給され、管内を上昇する。既述した通り、酸化炭素のメタン化反応速度は、約200℃以上の温度が保持されている限りかなり速いので、原料ガスと水素がメタン化触媒と接触しながら反応管2内を上昇する間に、酸化炭素はメタンに転化して反応は平衡に到達する。従つて、反応管2の上端出口からはメタンリッチガスと触媒が排出され、これらは反応管の上端出口が組み込まれた収容室3に供給される。収容室3は反応管2に比較して内径が大きいので、収容室内に供給されたメタン化触媒は収容室の下部領域で流動床4を形成し、メタンリッチガスは流動床4の上部空間に解放される。そしてこのガスはサイクロンなどの適当な分離器5を介して収容室3から回収される。

流動床を形成しているメタン化触媒は、床内に挿設された冷却管6で冷却された後、流動床

- 6 -

底部から連続的に取出され、触媒循環導管1を経て反応管2の下端入口に戻される。そしてこの触媒は再び原料ガスと共に反応管2内を上昇し、酸化炭素のメタン化反応に与りながら、流動床に供給されるのである。

第1図に示す態様では、反応管2を出たメタン化触媒の冷却を流動床内で行なっているが、触媒の冷却は第2図及び第3図に示す如く、収容室3内の流動床4のレベルLより下位に、熱交換器7又は冷却用流動床8を別に設けて行なうことができる。但し、第1図に示す如く、触媒の冷却を流動床4内で行なつた場合は、当然のことながら、当該流動床の温度が反応管の出口温度より低下するので、メタン化反応の化学平衡を多少なりとも生成系にずらすことができる効果が期待できるのに対し、第2図及び第3図に示す如き冷却様式を採用した場合は、流動床4自体の温度を反応管出口のそれより低下させることができないので、上記のような効果を期待することができない。

- 7 -

メタン化触媒の再生を並行して行なうことができる。

#### 実施例1

SiO<sub>2</sub>担体にNiを3%担持させた平均粒径50μのメタン化触媒と、第1図に示すメタン化装置(反応管内径1インチ、収容室の流動床内径8インチ)を使用してCOのメタン化を行なつた。

1.01 Nm<sup>3</sup>/hrのCOと30.3 Nm<sup>3</sup>/hrのH<sub>2</sub>を、原料ガス入口から連続的に装置内に供給しながら337 kg/hrの触媒循環量でメタン化反応をスタートさせ、系内圧力40 kg/cmG、反応管入口温度(T<sub>1</sub>)=300℃、同出口温度(T<sub>2</sub>)=490℃、収容室上部領域温度(T<sub>3</sub>)=310℃の定常条件を保持したところ1.04 Nm<sup>3</sup>/hrのメタンリッチガスを得た。この生成ガスの組成はドライベースで下記の通りであつた。

CH <sub>4</sub>	9.6.3 vol%
CO <sub>2</sub>	0.7 "
H <sub>2</sub>	3.0 "
CO	痕 跡

- 9 -

しかし、触媒の冷却様式の如何にかかわらず、本発明の方法では、冷却されたメタン化触媒を反応管入口に供給してこれにメタン化反応熱を吸収させ、反応管出口からの熱触媒を冷却後再度反応管入口に供給するというメタン化触媒の循環が連続的に行なわれるので、従来の流動床反応器の場合の如く、触媒が高温域に長時間滞留することがなく、従つて、たとえ酸化炭素濃度の高い原料ガスを使用した場合でも、メタン化の反応熱が一部の触媒に蓄積してホットスポットが発生する事態を回避することができるのである。

尚、本発明の方法ではメタン化触媒の再生をメタン化反応と並行して行なうことが可能であり、例えば第1図に示すメタン化装置では収容室3の隣りに流動床式再生装置を付設し、流動床4の底部から取出される触媒を連続的に流動床式再生装置に送つて空気及びスチームで再生し、再生された触媒を連続的に反応管2の下端入口に循環させれば、酸化炭素のメタン化とメ

- 8 -

#### 実施例2

3%のBaOを含有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体にNiを2%担持させた平均粒径60μの触媒をメタン化触媒として使用し、触媒循環量を306 kg/hrに、T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>及びT<sub>3</sub>をそれぞれ350℃、540℃及び360℃に保持した以外は実施例1と同一の条件でCOのメタン化を行ない、10.7 Nm<sup>3</sup>/hrのメタンリッチガスを得た。この生成ガスの組成はドライベースで下記の通りであつた。

CH <sub>4</sub>	9.3.4 vol%
CO <sub>2</sub>	1.3 "
H <sub>2</sub>	5.3 "
CO	痕 跡

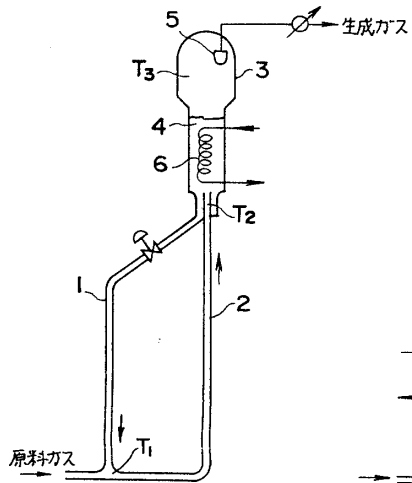
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の実施に使用可能なメタン化装置の概略図、第2図及び第3図は触媒の冷却様式を示す説明図である。

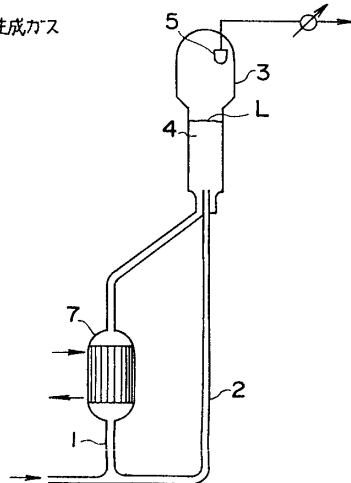
- |            |            |
|------------|------------|
| 1 ; 触媒循環導管 | 2 ; 反応管    |
| 3 ; 収容室    | 4 ; 流動床    |
| 5 ; サイクロン  | 6 ; 冷却管    |
| 7 ; 熱交換器   | 8 ; 冷却用流動床 |

- 10 -

第 1 図



第 2 図



第 3 図

