

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-235893

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月22日

C 10 K 3/04
B 01 J 23/80
C 07 C 1/04
9/04

6683-4H
6674-4G
8217-4H
8217-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 CO及びH₂を含むガスのメタン化方法

⑯ 特 願 昭59-93509

⑰ 出 願 昭59(1984)5月9日

| | | | |
|---------|-----------|----------------|-----------|
| ⑱ 発 明 者 | 一 本 松 正 道 | 大阪市東区平野町5丁目1番地 | 大阪瓦斯株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 岡 田 治 | 大阪市東区平野町5丁目1番地 | 大阪瓦斯株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 辰 己 雅 昭 | 大阪市東区平野町5丁目1番地 | 大阪瓦斯株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 森 理 詞 | 大阪市東区平野町5丁目1番地 | 大阪瓦斯株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 松 田 君 代 | 大阪市東区平野町5丁目1番地 | 大阪瓦斯株式会社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 黒 木 克 行 | 大阪市東区平野町5丁目1番地 | 大阪瓦斯株式会社内 |
| ⑳ 出 願 人 | 大阪瓦斯株式会社 | 大阪市東区平野町5丁目1番地 | |
| ㉑ 代 理 人 | 弁理士 三枝 英二 | 外2名 | |

明 細 書

発明の名称 CO 及び H₂ を含むガスのメタン化方法

特許請求の範囲

① CO 及び H₂ を含むガスをメタン化するに際し、上流側に Cu-Zn 系低温シフト触媒を配置し且つ下流側にメタン化触媒を配置したメタン化反応器を使用することを特徴とする CO 及び H₂ を含むガスのメタン化方法。

発明の詳細な説明

技 術 分 野

本発明は、CO 及び H₂ を含むガスを原料として、天然ガスに代替し得る高発熱量ガス (SNG) を製造する方法に関する。

従 来 技 術

断熱型反応器を使用して CO 及び H₂ のメタン化を行なう場合、触媒を最適温度に維持してメタンの収率を高めるとともに、触媒の熱的損傷を防止

する為には、反応熱を除去する必要がある。この反応熱の除去の為には、(イ)大量のスチームを加える、(ロ)反応器を3~4段に分け、各段間にクーラーを設置する、(ハ)生成ガスのリサイクルを行なう等の手段がとられている。しかしながら、この様な従来技術は、熱損失が大きく、設備も複雑となるので、大きな改善の余地がある。

発 明 の 概 成

本発明者は、上記の如き従来技術の問題点に鑑みて種々研究を重ねた結果、低温シフト触媒とメタン化触媒とを併用することにより、該問題点が大幅に軽減されることを見出した。即ち、本発明は、CO 及び H₂ を含むガスをメタン化するに際し、上記側に Cu-Zn 系低温シフト触媒を配置し且つ下流側にメタン化触媒を配置したメタン反応器を使用することを特徴とする CO 及び H₂ を含むガスのメタン化方法に係る。

本発明において、メタン反応器の上流側とは、

CO及びH₂を含むガスの入口に近い側を意味し、下流側とは、生成ガスの出口に近い側を意味するものとする。

以下、図面を参照しつつ、本発明を更に詳細に説明する。

第1図において、メタン化反応の原料となるCO及びH₂を含むガスとスチームとの混合物は、ライン(1)を経てメタン化反応器(3)に供給される。メタン化反応器(3)の上流側には、Cu-Zn系等の低温シフト触媒(5)が充填されており、下流側にはNi系、Ru系、Co系等の温度250~300℃程度で高活性を発揮するメタン化触媒(7)が充填されている。本発明方法においては、上流側に低温で高活性を示す低温シフト触媒(5)を配置するので、該触媒層入口温度を約180℃程度にまで低下させることが出来る。低温シフト触媒(5)の存在下での発熱反応により230~280℃程度、より好ましくは280℃程度まで昇温した原料混合物は、

が大巾に増加する。例えば、触媒層出口温度が500℃であるメタン化反応器において触媒層入口温度を280℃から180℃まで低下させる場合には、 $\frac{500-180}{500-280} \approx 1.45$ (倍)の反応熱処理が可能となる。

- (2) 従つて、反応器の段数を減少させることが出来る。
- (3) スチーム添加量を減少させ得る。
- (4) リサイクルガス比を低下させ得る。

実施例

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

実施例1

第2図に示すフローチャートに従つて本発明を実施した。即ち、ライン(1)及び(2)を経て供給される原料ガス(CO 25%及びH₂ 75%)50000Nm³/hrにライン(4)から供給されるスチーム(288℃)41ton/hrを加え、ライン(3)及び

メタン化触媒(7)の存在下に更に発熱反応を続けた後、例えば500℃程度の生成ガスとしてライン(9)から取得される。

尚、実用的には、必要に応じメタン化反応器を複数段使用しても良い。

低温シフト触媒層部分及びメタン化触媒層部分における反応条件は、使用触媒の種類、原料ガスの組成、圧力、SV、スチームの添加量等により変り得るが、通常前者においては、温度180~280℃程度、圧力1~100kg/cm²・G程度であり、後者の場合には、入口温度250~300℃程度、圧力1~100kg/cm²・G程度、出口温度500℃程度である。

発明の効果

本発明によれば、以下の如き顕著な効果が奏される。

- (1) 触媒層入口温度を大巾に低下させ得るので、メタン化反応器一段当りに対処し得る反応熱量

を増して第一のメタン化反応器(1)に供給した。メタン化反応器(1)の上流側に配置されたCu-Zn系触媒層(2) (触媒量5トン、触媒層長2m、入口温度約180℃)を通過するに従つて、反応熱により原料混合物の温度は次第に上昇し、下流側に配置されたRu-Al₂O₃系メタン化触媒層(3) (触媒量4トン、触媒層長2m)の入口では、約280℃となつた。ライン(4)からの出ガス(約500℃)は、ライン(1)及び(2)からの原料ガス(CO 25%及びH₂ 75%)50000Nm³/hrとともに、ライン(4)、クーラー(5)及びライン(6)を経て、第二のメタン化反応器(7)に送られ、温度約180℃でCu-Zn系触媒層(8) (触媒量5トン、触媒層長2m)に入り、反応熱により昇温して約280℃でRu-Al₂O₃系メタン化触媒層(9) (触媒量4トン、触媒層長2m)に入つた。反応終了後のガス(約500℃)は、ライン(9)、クーラー(10)及びライン(11)を経てノックアウトドラム(12)に送

ライン(107)から
られ、水分を除去された後、ライン(107)、リサイク
ルコンプレッサー(108)及びライン(109)を経て第一のメ
タン化反応器(110)にリサイクルされる部分 94000
 Nm^3/hr とライン(107)から製品として取得される部
分 $27000 Nm^3/hr$ とに分けられた。

製品ガスの組成は、 CH_4 94%、 CO_2 3% 及び
 CO 3% であつた。

尚、本実施例における系内圧力は、 $30 kg/cm^2 \cdot G$
とした。

本実施例と下記比較例との対比から、本発明方
法の優れた効果が明らかである。

比較例1

第3図に示すフローチャートに従つて、常法に
よるメタン化反応を行なつた。

ライン(101)及び(103)を経て供給される原料
ガス(CO 25% 及び H_2 75%) $50000 Nm^3/hr$ にライン(105)から供給されるスチーム
($288^\circ C$) $4100 kg/hr$ を混合し、ライン

メタン化触媒を収容する反応器(131)中の触媒充
填量は、4トン、触媒層長は、2m であつた。

反応終了後のガス($約370^\circ C$)は、ライン
(133)、クーラー(135)、ライン(137)を経てノ
ックアウトドラム(139)に送られ、ライン(141)から
水分を除去された後、ライン(143)、リサイクルコンプレッサ
ー(145)、ライン(147)及びライン(109)を経て
第一のメタン化反応器(111)にリサイクルされる
部分 $94000 Nm^3/hr$ とライン(149)から製品
ガスとして取得される部分 $27000 Nm^3/hr$ と
に分けられた。

製品ガスの組成は、 CH_4 94%、 CO_2 3% 及び
 CO 3% であつた。

又、系内圧力は、 $30 kg/cm^2 \cdot G$ であつた。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法の概要を示すフローチャ
ート、第2図は、本発明方法の実施態様を示すフ
ローチャート、第3図は、従来方法を示すフロー

(107)及び(109)を経て第一のメタン化反応器
(111)に送給した。第一のメタン化反応器(111)
の $Ru - Al_2O_3$ 系メタン化触媒の充填量は、4ト
ン、触媒層長は、2m、触媒層入口温度は、約
 $280^\circ C$ であつた。

ライン(113)を通る第一のメタン化反応器
(111)からの出ガス($約520^\circ C$)は、ライン
(101)及び(115)からの原料ガス(組成は上記と
同様) $50000 Nm^3/hr$ と混合され、該混合
ガスは、ライン(117)、クーラー(119)及びライ
ン(121)を経て、第二のメタン化反応器(123)に
送られ、温度約 $280^\circ C$ で $Ru - Al_2O_3$ 系メタン
化触媒層と接触した。該触媒の充填量は、4トン、
触媒層長は、2m であつた。

第二のメタン化反応器(123)からの出ガス($約$
 $520^\circ C$)は、ライン(125)、クーラー(127)及
びライン(129)を経て、温度約 $280^\circ C$ で第三の
メタン化反応器(131)に送られた。 $Ru - Al_2O_3$ 系

チャートを夫々示す。

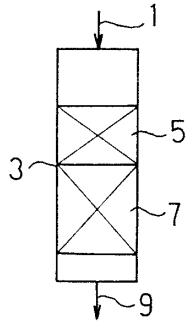
(3) ……メタン化反応器、(5) ……低温シフト触媒、
(7) ……メタン化触媒、(10)、(11) ……メタン化反応器、
(12)、(13) ……低温シフト触媒、(14)、(15) ……メタン化
触媒、(16)、(17) ……クーラー、(18) ……ノックアウト
ドラム、(19) ……リサイクルコンプレッサー、
(111)、(123)、(131) ……メタン化反応器、
(119)、(127)、(135) ……クーラー、(139) ……
ノックアウトドラム、(145) ……リサイクルコン
プレッサー。

(以上)

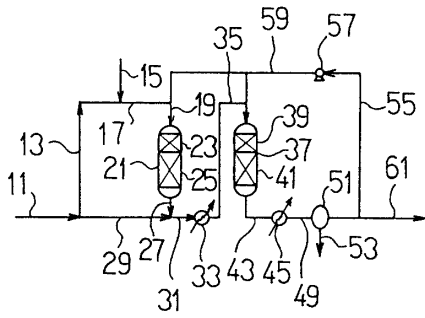
代理人 弁理士 三 枝 英 二



第 1 図



第 2 図



第 3 図

