

明 細 書

発明の名称：

高効率メタノール製造方法及びこれを利用した酢酸原料又はMMA原料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、天然ガスなどの低級炭化水素から効率よくメタノールを製造する方法及び装置に関し、更にはこれら方法及び装置を利用して効率よく酢酸原料又はMMA原料を製造する方法及び装置に関する。

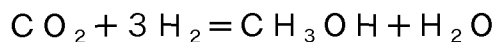
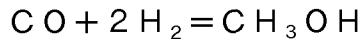
背景技術

[0002] メタノールは、酢酸やMMA（メタクリル酸メチル）などの基礎化学品の原料や、次世代燃料として注目されているDME（ジメチルエーテル）の原料として使用できる他、燃料電池のエネルギー源としての用途も検討されており、今後ますます需要が伸びることが期待されている。メタノールの工業的な製造方法としては、従来、天然ガスなどの低級炭化水素から水素と一酸化炭素とを主成分とする合成ガスを生成し、この合成ガスを触媒の存在下で気相合成法に基づいて反応させて粗メタノールを得る方法がとられてきた（特許文献1）。

[0003] そして、例えば酢酸を製造する場合は、上記方法で得られたメタノールをロジウム触媒の存在下で一酸化炭素によってカルボニル化することにより、効率よく生産することができる（非特許文献1）。一方、MMAを製造する場合は、上記方法で得られたメタノールをエチレン及び一酸化炭素と共にVI族金属からなる触媒の存在下で反応させてプロピオン酸メチルを生成し、このプロピオン酸メチルとホルムアルデヒドとを縮合させることにより、効率よくMMAを生産することができる（特許文献2、3、4及び5）。なお、縮合に使用するホルムアルデヒドは、触媒の存在下でメタノールの酸化的脱水素反応を行うことによって得られる。

[0004] ところで、上記酢酸やMMAの原料となるメタノールの製造に関して、特

許文献 1 には、スチームが添加された炭化水素ガスを Ni 系触媒の存在下で 800～1000℃に加熱してスチームリフォーミングし、得られた合成ガスを Cu 系触媒の存在下で 50～150 気圧、200～300℃で反応させてメタノールを合成する技術が記載されている。この合成ガスからのメタノール合成では、下記の 2 つの反応式が関与していることが知られている。



[0005] 上記 2 つの反応式の量論関係から分かるように、メタノール合成においては、その原料となる合成ガス中の化合物 X のモル濃度を $[\text{X}]$ としたとき、 $[\text{H}_2] = 2[\text{CO}] + 3[\text{CO}_2]$ の量論式の成立するときに最も高効率となる。更に、下記に示すように R 値を仮定したとき、上記量論式から、 $R = 2$ の成立するときに最もメタノール合成が高効率となる。

$$([\text{H}_2] - [\text{CO}_2]) / ([\text{CO}] + [\text{CO}_2]) = R$$

[0006] しかしながら、特許文献 1 に示す方法によってスチームリフォーミングを行った場合は、一酸化炭素に比べて水素が過剰に生成されるため、R が 2 より大きくなってメタノールを効率よく合成することができなかった。そこで、非特許文献 2 に示すように、スチームリフォーミングで得た合成ガスに系外から所定量の二酸化炭素を供給したり、原料となる低級炭化水素ガスにスチーム及び炭酸ガスを添加してスチームリフォーミングと共に CO_2 リフォーミングを行ったりすることによって、 $R = 2$ を達成する技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献 1：特開平 01-180841 号公報
特許文献 2：米国特許第 6476255 号明細書
特許文献 3：米国特許第 6478929 号明細書
特許文献 4：米国特許第 6489506 号明細書
特許文献 5：米国特許第 6544924 号明細書

非特許文献

[0008] 非特許文献1：「工業有機化学－主要原料と中間体－（第4版）」、株式会社東京化学同人、p.194－195

非特許文献2：H. Holm-Larsen 著、「CO₂ reforming for large scale methanol plants－an actual case」、Studies in Surface Science and Catalysis、2001、p.441－446

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記方法によって $R = 2$ となるように調整した場合は、カーボン析出を抑えるため、原料ガスにスチームを多めに添加してスチーム／カーボン比（H₂O分子のモル数を炭化水素ガスに含まれるカーボン原子のモル数で割った値であり、S／C比と称することもある）を2.5程度の高い値にする必要があった。その結果、リフォーマーの必要熱量（heat duty）が大きくなって、製造コストが高くなることがあった。

[0010] 本発明はかかる状況に鑑みてなされたものであり、天然ガスなどの低級炭化水素から効率よくメタノールを製造する方法及び装置を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するため、本発明が提供するメタノールの製造方法は、水蒸気と炭酸ガスとを添加した低級炭化水素ガスを触媒の存在下で改質して水素と一酸化炭素とを主成分とする合成ガスを生成する改質工程と、該改質工程で得た合成ガスを触媒の存在下で反応させてメタノールの合成を行うメタノール合成工程と、該メタノール合成工程で合成されたメタノールを分離すると共に、未反応ガスを含む残りのガスをリサイクルガスとして合成ガスに合流させるリサイクル工程と、該リサイクルガスの少なくとも一部から水素

ガスを分離し、該水素ガスを合成ガスに合流させる水素分離工程とからなることを特徴としている。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、天然ガスなどの低級炭化水素から効率よくメタノールを製造することが可能となり、更には得られたメタノールから酢酸原料やMMA原料を効率よく製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係るメタノール製造装置の一具体例を示す概略フロー図である。

[図2]天然ガスの改質により一定量の合成ガスを生成するときの原料ガスのS／C比と原料ガス供給量との関係を表したグラフである。

[図3]天然ガスの改質により合成ガスを生成するときの原料ガスのS／C比と反応出口でのカーボン活性との関係を表したグラフである。

[図4]従来のメタノールの製造装置を示す概略フロー図である。

[図5]本発明の一具体例のメタノール製造装置を備えたMMA原料の製造プラントを示す概略のフロー図である。

[図6]従来のMMA原料の製造プラントを示す概略のフロー図である。

[図7]本発明の一具体例のメタノール製造装置を備えた酢酸原料の製造プラントを示す概略のフロー図である。

[図8]従来の酢酸原料の製造プラントを示す概略のフロー図である。

[図9]従来のスチームリフォーマーを備えたメタノールプラント示す概略のフロー図である。

発明を実施するための形態

[0014] 先ず、図1の概略フロー図を参照しながら、本発明に係るメタノール製造装置の一具体例について説明する。このメタノール製造装置は、水蒸気と炭酸ガスとを添加した低級炭化水素ガスを触媒の存在下で改質して水素と一酸化炭素とを主成分とする合成ガスを生成するリフォーマー1と、リフォーマー1で得た合成ガスを触媒の存在下で反応させてメタノールの合成を行うメ

タノール反応器 3 と、メタノール反応器 3 で合成されたメタノールを分離すると共に、未反応ガスを含む残りのガスをリサイクルガスとして合成ガスに合流させるリサイクル装置 4 と、該リサイクルガスの少なくとも一部から水素ガスを分離し、該水素ガスを合成ガスに合流させる水素分離装置 6 とによって構成されている。

[0015] より具体的に説明すると、リフォーマー 1 の入口には原料に使用する低級炭化水素ガスの供給ライン L 1 が接続している。この低級炭化水素ガス供給ライン L 1 には、後述する加熱炉 2 の燃料に使用する低級炭化水素ガスを一部抜き取るための分岐ライン L 4 が設けられている。

[0016] 原料に使用する低級炭化水素ガスには、後述する改質触媒の触媒毒となるメルカプタンなどの硫黄化合物が含まれている場合がある。この硫黄化合物を除去するため、リフォーマー 1 の上流側には、例えば硫黄化合物を水素化分解する Co-Mo 系触媒や Ni-Mo 系触媒と、得られた硫化水素を吸着除去する酸化亜鉛の吸着剤とからなる硫黄除去手段（図示せず）を設けるのが好ましい。

[0017] 低級炭化水素ガス供給ライン L 1 には、CO₂リフォーミングのための二酸化炭素ガスを供給する CO₂供給ライン L 2、及びスチームリフォーミングのためのスチームを供給するスチーム供給ライン L 3 が合流している。これら CO₂とスチームの供給ライン L 2、L 3 の各々には、図示しない流量計やバルブなどの流量制御手段が設けられているのが好ましく、これにより二酸化炭素ガス及びスチームの流量を個別に制御することが可能となる。

[0018] リフォーマー 1 は、例えば内部に改質触媒が充填された管式反応器によって構成されており、その中心軸が上下方向を向くように加熱炉 2 内に設置されている。そして、加熱炉 2 のバーナーで燃料を燃焼した時に発生する輻射熱によってリフォーマー 1 内部を加熱するようになっている。

[0019] バーナーの燃料には、前述した分岐ライン L 4 を介して供給される天然ガスの他、後述するメタノールセパレータ 5 から塔頂ライン L 10 を介して排出される流体、メタノール合成工程のリサイクルループのパージのためにパ

ージラインL 1 1を介して排出される流体、及び水素分離装置6からラインL 1 2を介して排出される流体を使用することができる。そして、これら燃料の燃焼によって排出される燃焼排ガスは、加熱炉2から排ガスラインL 5を介して排出される。

[0020] このリフォーマー1に使用する改質触媒には、担体としてのマグネシア（ MgO ）に、ルテニウム（ Ru ）及び／又はロジウム（ Rh ）を担持させた CO_2 リフォーミング触媒を使用するのが好ましい。そして、担持させるルテニウム（ Ru ）及び／又はロジウム（ Rh ）の量は、マグネシア担体をベースとして200wt ppm以上2000wt ppm以下が好ましく、200wt ppm以上700wt ppm以下がより好ましい。その理由は、 MgO 担体に上記所定量の Ru 及び／又は Rh を担持した触媒は、カーボンが析出しにくいため、一般的な Ni 系触媒を使用する際に課される制限（一般的にはカーボン析出を避けるために S/C 比を2.0以上で運転する）を超えてより効率のよい条件で改質反応を行うことができるからである。

[0021] また、リフォーマー1内には、 $GHSV$ （ガス空間速度）が2000 hr^{-1} 以上10000 hr^{-1} 以下となるように改質触媒を充填するのが好ましい。この値が2000 hr^{-1} 未満では触媒管の必要本数が多くなりすぎ、10000 hr^{-1} を超えると合成ガス中のメタン残が著しく増大するからである。

[0022] マグネシア担体には、市販の金属酸化物を用いてもよいし、市販の金属水酸化物を焼成して得られるマグネシアを用いてもよい。いずれの場合であっても、マグネシアの純度は98質量%以上が好ましく、99質量%以上がより好ましい。特に、鉄、ニッケル、及び二酸化ケイ素（ SiO_2 ）等の不純物は、カーボンの析出活性を高めたり、高温、還元ガス雰囲気下で分解したりするので担体に含まれていないのが望ましい。これらの不純物が含まれる場合は、1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましい。

[0023] 更に、マグネシア担体は比表面積が0.1 m^2/g 以下であることが好ましい。一般的に、担体の比表面積は広ければ広い程反応部位が増加するので速度論的な観点からは好ましいが、本発明で使用する CO_2 リフォーミング触媒

は改質反応に対する活性が極めて高いので、広い比表面積を必要としておらず、比表面積を広くするとかえってカーボンの析出反応が促進されるので好ましくない。このため、担体の比表面積を好適には $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下としている。担体の比表面積の下限は特に限定するものではないが、担体が孔のない完全な球体であると想定したときの比表面積が最小値になると考えられる。なお、ここでいう担体の比表面積は B E T 法に基づいて温度 15°C で測定したものである。

[0024] このマグネシア担体を、 1000°C 以上 1500°C 以下で焼成した後、例えば含浸法により R u 及び／又は R h を担持させることによって触媒を作製することができる。含浸法は、担体を水中に分散させた後、R u や R h の金属塩若しくはその水溶液を添加して混合することによって担体に触媒金属を含浸させるものである。金属塩には水溶性塩を用いるのが好ましく、例えば、硝酸塩、塩化物等の無機酸塩、酢酸塩やシュウ酸塩等の有機酸塩を使用するのが好ましい。あるいは、水溶性塩に代えて、R u や R h のアセチルアセトナト塩等をアセトン等の有機溶媒に溶解し、これを担体に含浸させてもよい。

[0025] 上記方法で含浸させた後、担体を水溶液から分離し、水溶性塩の場合は $100\sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 150^\circ\text{C}$ の乾燥温度で乾燥する。一方、有機溶媒を用いて含浸した場合は、その溶媒の沸点より $50\sim 100^\circ\text{C}$ 高い温度で乾燥する。乾燥後は焼成を行う。焼成の温度及び時間は、所望する担体の比表面積に応じて適宜選定されるが、一般的には、 $300\sim 1300^\circ\text{C}$ の温度で $1\sim 5$ 時間かけて焼成する。

[0026] R u 及び／又は R h を担持させる方法には、上記した含浸法その他、担体を排気してから細孔容積分の金属塩溶液を少量ずつ加え、担体表面を均一に濡れた状態にし、その後、乾燥及び焼成を行う方法である *i n c i p i e n t - w e t n e s s* 法や、霧状の金属塩水溶液を担体に吹き付け、その後乾燥及び焼成を行う *S p r a y* 法を採用してもよい。改質触媒の形態は特に限定はなく、例えば粉末状、顆粒状、球形状、円柱状、円筒状等の各種の形状を

使用することができる。通常は、充填される触媒床の方式に応じて適切な形状を選定する。

[0027] リフォーマー 1 の後段にはメタノール反応器 3 が設けられている。このメタノール反応器 3 には、メタノール合成において使用される一般的な反応器を使用してよい。例えばチューブ内に銅系触媒が充填されたシェルアンドチューブ熱交換器型の反応器を使用することができる。チューブ側の反応条件も特に限定はなく、メタノール合成の一般的な条件である 5 ～ 15 MPa G 程度、200 ～ 300℃程度でメタノールの合成反応を行うことができる。その際、シェル側にボイラ水を供給することによって、メタノール合成反応の反応熱を水蒸気として回収することができる。

[0028] なお、メタノール合成工程では前段の改質工程に比べて低温かつ高圧で反応させるので、リフォーマー 1 とメタノール反応器 3 との間には合成ガスを所定の温度まで冷却する図示しない冷却手段、及び合成ガスを所定の圧力まで昇圧する図示しない圧縮機が設けられている。また、リフォーマー 1 を出てメタノール反応器 3 に向かうラインには、後述する水素分離装置 6 からの水素ガスライン L 6 が合流してライン L 7 になっている。すなわち、ライン L 7 には、リフォーマー 1 を出た合成ガスと水素分離装置 6 で分離された高純度の水素ガスとが合流したガスが流れる。

[0029] リフォーマー 1 を出てメタノール反応器 3 に向かうラインには、更にメタノール合成工程のリサイクルガスのラインが合流してライン L 8 になっている。すなわち、このライン L 8 には、上記ライン L 7 を流れるガスとリサイクルガスが合流したガスが流れる。そして、このライン L 8 を流れるガスがメタノール反応器 3 に供給される。

[0030] メタノール反応器 3 の後段にはリサイクル装置 4 が設けられている。リサイクル装置 4 は、具体的にはメタノール反応器 3 から出た反応ガスを冷却する冷却器と、この冷却器の冷却によって凝縮された粗メタノールを、未反応ガスを含む残りのガスから分離する気液分離槽とから構成されている。そして、この未反応ガスを含む残りのガスは、リサイクルガスとして高圧のまま

メタノール反応器 3 の上流側にリサイクルされ、前述したライン L 7 を流れるガスに合流する。

[0031] リサイクル装置 4 の後段にはメタノールセパレータ 5 が設けられており、ここで上記気液分離槽から排出される粗メタノールを精製して高純度のメタノールを製造する。粗メタノールの精製には例えばリボイラーとコンデンサーを備えた蒸留塔を使用することができ、ここで粗メタノールを蒸留することによって塔底もしくは塔中段から純度の高いメタノールが得られる。そして塔頂から塔頂ライン L 10 を介して排出される流体は、前述した分岐ライン L 4 を流れるガスと共に加熱炉 2 のバーナーで燃焼処理される。

[0032] ところで、前述した未反応ガスを含む残りのガスには、主にメタンからなる低級炭化水素成分が含まれている。この低級炭化水素成分は、メタノール合成反応にとって不活性であるため、リサイクルループ内に徐々に蓄積していく。この蓄積した低級炭化水素成分の濃度をある程度以下に抑えるため、リサイクルループにはリサイクルガスの一部を抜き出すパージライン L 11 が設けられている。このパージライン L 11 を介して抜き取られたガスは、前述した分岐ライン L 4 を流れるガスや塔頂ライン L 10 を介して排出される流体と共に加熱炉 2 のバーナーで燃焼処理される。

[0033] 図 1 のメタノール製造装置には、このパージライン L 11 を介して抜き出されるガスの少なくとも一部を回収する回収ラインが設けられている。そして、この回収ラインは水素分離装置 6 に接続している。水素分離装置 6 では、このパージライン L 11 及び回収ラインを介してリサイクルループから回収されたガスに対して分画操作を施して高純度の水素ガスを取り出している。前述したように、この高純度の水素ガスは、リフォーマー 1 から排出される合成ガスに水素ガスライン L 6 を経て合流する。なお、上記回収ラインは、パージライン L 11 を介さずに直接リサイクルループから分岐してもよい。

[0034] 水素分離装置 6 には、例えば P S A (P r e s s u r e S w i n g a d s o r p t i o n) 装置や水素分離膜を使用することができる。P S A 装

置は、吸着剤が充填された複数の充填塔からなる装置であり、ガスが供給される充填塔を一定の時間間隔で切り替えることによって各充填塔毎に加圧減圧を繰り返して特定のガス成分の吸着脱着を行い、これにより高純度の水素ガスを得るものである。一方、水素分離膜はパラジウムや高分子で形成された膜によって分子ふるいの原理で水素分子のみを選択的に透過させて高純度の水素ガスを得るものである。

[0035] このように、リサイクルループのガスを一部抜き出し、この抜き出したガスから分離した水素ガスを合成ガスに合流することによって、メタノール合成にとって最も効率のよい条件である $R = 2$ の条件でメタノール合成反応を行うことが可能となる。なお、水素ガスライン L 6 には図示しない流量計やバルブなどから構成される流量制御手段が設けられているのが好ましく、これにより当該水素ガスが合流された後のライン L 7 を流れるガスの R 値の制御が容易になる。また、高純度の水素ガスが分離された後に残るライン L 12 のガスは、前述した分岐ライン L 4 のガス、塔頂ライン L 10 の流体及びパージライン L 11 のガスと共に加熱炉 2 のバーナーで燃焼処理される。

[0036] 次に、本発明のメタノールの製造方法の一具体例について、上記説明した図 1 のメタノール製造装置を参照しながら説明する。この本発明の一具体例のメタノールの製造方法は、水蒸気と炭酸ガスとを添加した低級炭化水素ガスを触媒の存在下で改質して水素と一酸化炭素とを主成分とする合成ガスを生成する改質工程と、該改質工程で得た合成ガスを触媒の存在下で反応させてメタノールの合成を行うメタノール合成工程と、該メタノール合成工程で合成されたメタノールを分離すると共に、未反応ガスを含む残りのガスをリサイクルガスとして合成ガスに合流させるリサイクル工程と、該リサイクルガスの少なくとも一部から水素ガスを分離し、該水素ガスを合成ガスに合流させる水素分離工程とからなる

[0037] より具体的に説明すると、先ず、系外から低級炭化水素ガス供給ライン L 1 を介して送られてきた低級炭化水素ガス原料は、加熱炉 2 に送る燃料のための一部のガスが抜き取られた後、 CO_2 リフォーミング用の二酸化炭素ガス

とスチームリフォーミング用のスチームが添加されて原料ガスとなる。

[0038] 二酸化炭素ガスの添加量は、この原料ガスにおける CO_2 ／カーボン比が0.1以上0.6以下となるように制御するのが好ましい。ここで、 CO_2 ／カーボン比とは、原料ガス中の CO_2 分子のモル数を原料ガス中の炭化水素ガスに含まれるカーボン原子のモル数で割った値である。 CO_2 ／カーボン比を0.1以上とすることによって CO_2 をメタノール原料として有効に利用することができる。一方、0.6以下とすることによってリフォーマー1のdutyが過大になるのを抑えることができる。

[0039] 一方、スチームの添加量は、上記原料ガスにおけるスチーム／カーボン比（S／C比）が0.7以上1.7以下となるように制御するのが好ましく、0.8以上1.5以下となるように制御するのがより好ましい。なぜなら、天然ガスの改質により一定量の合成ガスを生成するときの原料ガスのS／C比と原料ガス供給量との関係を表した図2のグラフから分かるように、S／C比の上限を1.7以下にすることによって、原料ガスの必要量をその最適値の約1割増しまでに抑えることができ、よってリフォーマー1のdutyが過大になるのを抑えることができるからである。

[0040] S／C比の下限については、天然ガスの改質反応によって合成ガスを生成するときの原料ガスのS／C比と反応出口でのカーボン活性との関係を表した図3のグラフから分かるように、スチーム／カーボン比を0.7以上にするによって、カーボンが析出する閾値である1.0以下にカーボン活性を抑えることができる。つまり、スチーム／カーボン比を0.7以上にするによって反応器出口でのカーボン析出を防ぐことができる。なお、カーボン活性については、後でより詳細に説明する。

[0041] これら低級炭化水素ガスと二酸化炭素ガスとスチームとからなる原料ガスを、改質触媒が充填されているリフォーマー1の管内に供給する。リフォーマー1は加熱炉2における輻射熱によって外部から加熱されており、これによりリフォーマー1に供給された原料ガスは、リフォーマー1の管内を流れる間に所定の温度まで加熱されると共に改質触媒の触媒作用を受けて、水素

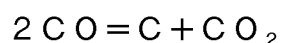
と一酸化炭素とを主成分とする合成ガスに改質される。

[0042] このリフォーマー 1 の管内は、出口側の反応温度が 850℃以上 950℃以下、反応圧力が 1.0 MPa G 以上 3.0 MPa G 以下となるように制御することが好ましい。反応条件をこれら範囲内に制御すると共に、原料ガスの組成を前述したスチーム／カーボン比及び CO₂／カーボン比の範囲内に制御することによって、カーボンを析出させることなく効率よく原料ガスを改質することができる。

[0043] 更に、リフォーマー 1 出口の合成ガスは、カーボン活性が 0.36 以上 1.0 以下であることが好ましい。なぜなら、カーボン活性が 0.36 未満では、図 3 から分かるように、S／C 比が 1.7 より大きくなってリフォーマー 1 の duty が過大になるからである。一方、カーボン活性は高くなればなる程リフォーマー 1 でのエネルギー効率はよくなるものの、1.0 を超えると反応器出口にカーボンが析出しやすくなる。ここでカーボン活性とは、カーボン発生の起こりやすさを示す指標であり、カーボン活性が 1.0 以下であればカーボン発生は熱力学的に起こらないが、カーボン活性が 1.0 を超えると、カーボン発生のポテンシャルは増大する。

[0044] カーボン活性は、ある温度及び圧力における生成ガスの分圧と、カーボン生成反応の平衡定数の比から求めることができる。例えば、下記式 1 で示される一酸化炭素からの炭素析出反応（Boudouard 反応）に関しては、炭酸ガスと一酸化炭素の分圧とこの反応の平衡定数の比から下記式 2 によりカーボン活性（Ac）を求めることができる。なお、下記式 2 において、K は Boudouard 反応の平衡定数、P_{co} 及び P_{co₂} はそれぞれ、運転条件下での CO 及び CO₂ の分圧である。

[0045] [式 1]



[式 2]

$$A_c = K \cdot (P_{co})^2 / P_{co_2}$$

[0046] このように、カーボン活性（Ac）は、リフォーマー 1 への原料ガスの組

成、反応条件（温度、圧力）が定まれば、生成物の収支計算より、求めるこ

とができる。よって、これらのパラメータを適宜調整することによってリフ

ォーナー１出口でのカーボソ活性Ａｃを所望の値に制御することが可能とな

る。なお、上記式２の平衡定数と温度の関係は、例えば、D. R. Stull
et. al., The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley (1

969) を参考にして求めることができる。

[0047] リフォーナー１から出た合成ガスは、図示しない冷却手段で所定の温度ま

で冷却された後、更に図示しない圧縮機で所定の圧力に昇圧される。この合

成ガスに、水素分離装置６で分離された高純度の水素ガスを合流させる。こ

の水素ガスの合流では、合流後のライン７を流れるガスのＲ値が好適には

1.8～2.2の範囲内となるように、より好適には2.0となるように水素ガ

[0048] メタノール反応器３を出たガスは次にリサイクル装置４に送られ、ここで

熱交換器などの冷却器で冷却される。その後、冷却による凝縮で生じた液体

画分が未反応ガスを含む残りのガスから分離される。ここで得られた液体画

[0049] 一方、未反応ガスを含む残りのガスは、リサイクルガスとしてメタノール

反応器３の上流側にリサイクルされ、前述したようにリフォーナー１で生成

[0050] メタノール合成にとって不活性なメタンなどの成分がリサイクルーゾ内

に徐々に蓄積するのを防ぐため、リサイクルガスの一部を系外に取り出して

加熱炉２のバーナーで燃焼処理する。本発明は、この抜き取ったガスの少な

くとも一部を水素分離装置 6 に送り、この水素分離装置 6 において高純度の水素ガスを分離する。そして、得られた高純度の水素ガスを、リフォーマー 1 で生成された合成ガスに合流する。

[0051] これにより、ライン L 7 を流れるガスの R 値を所望の値に制御することが可能となる。すなわち、ライン L 6 を介して導入される高純度の水素ガスの流量を適宜調整することによって、前述したように、ライン L 7 を流れるガスの R 値をメタノール合成にとって最も効率の高い $R = 2$ 程度にすることが可能となる。加えて、高純度の水素ガスを添加する前のリフォーマー 1 の出口の生成ガスの R 値を 2 より低くすることができるので、リフォーマー 1 の原料ガスのスチーム／カーボン比を下げるができる。その結果、リフォーマー 1 の必要熱量を下げる事が可能となる。

[0052] リフォーマー 1 の原料ガスのスチーム／カーボン比は、低ければ低いほどリフォーマー 1 の必要熱量を下げる事ができるので、消費エネルギーを削減する観点からは好ましいが、スチーム／カーボン比を下げることによってカーボン活性 A_c が増加するので、カーボンが析出しやすくなる。この場合は、前述したような、所定量の R_u 及び／又は R_h を MgO 担体に担持させた CO_2 リフォーミング触媒を用いることによってカーボンの析出を抑えることが可能となる。

[0053] 次に、本発明の一具体例のメタノール製造装置を備えた酢酸原料又は MMA 原料の製造プラントについて説明する。この酢酸原料又は MMA 原料の製造プラントは、 CO_2 リフォーミング触媒の存在下において、炭酸ガス及び水蒸気と共に導入される低級炭化水素ガスの改質を行う改質手段と、該改質手段で得た合成ガスの一部を抜き出して、この一部の合成ガスから一酸化炭素を分離する一酸化炭素分離手段と、前記一部を抜き出した後の残りの合成ガスを処理してメタノールを生成するメタノール生成手段とからなる。なお、酢酸原料の製造プラントと MMA 原料の製造プラントとは基本的に同じ要素で構成されるので、以降、図 5 に示す MMA 原料の製造プラントを参照しながら上記手段の各々について具体的に説明する。

- [0054] この図5に示す製造プラントでは、改質手段としてリフォーマー101を使用している。リフォーマー101は、図1に示すリフォーマー1とほぼ同様であり、内部にCO₂リフォーミング触媒が充填された触媒管が加熱炉102内に配置された構造をしており、この触媒管内に原料供給ラインL101を介して天然ガスなどの低級炭化水素ガスが導入される。原料供給ラインL101には炭酸ガス及び水蒸気をそれぞれ供給するCO₂供給ラインL102及びスチーム供給ラインL103が接続している。
- [0055] 加熱炉102のバーナーの燃料には、前述した原料供給ラインL101の上流側で分岐した分岐ラインL104を介して供給される低級炭化水素ガス、及び一酸化炭素分離手段やメタノール生成手段から排出される各種のガスが使用される。これら各種燃料の燃焼後の排ガスは、排ガスラインL105から系外に排出される。
- [0056] リフォーマー101で生成された合成ガスは、一部が抜き出されてラインL121を介して一酸化炭素分離手段に送られ、残りはラインL106を介してメタノール生成手段に送られる。先ず、一酸化炭素分離手段について説明する。この一酸化炭素分離手段は、上記抜き出された一部の合成ガスから炭酸ガスを除去する脱炭酸装置103と、脱炭酸装置103で脱炭酸されたガスを処理して一酸化炭素ガスとその他のガスに分離する深冷分離装置104とからなる。
- [0057] 脱炭酸装置103には、例えばアルカノールアミン溶液やアルカリ塩溶液などの吸収液を用いた化学吸収法を使用することができる。この方法は、吸収塔内で合成ガスと吸収液を向流接触させて合成ガスに含まれる炭酸ガスを吸収する方法である。脱炭酸されたガスは吸収塔の塔頂から排出され、後段の深冷分離装置104に送られる。一方、炭酸ガスを吸収した吸収液は吸収塔の塔底から排出され、再生塔に送られた後、そこで加熱されて再生される。この再生の際に吸収液から放散される炭酸ガスは、再生塔の塔頂から排出された後、リサイクルガスとしてラインL122を介してリフォーマー101の上流側に戻される。

[0058] 深冷分離装置 104 では、脱炭酸されたガスが冷却により液化された後、

精留により水素、低級炭化水素、及び一酸化炭素に分離される。分離された水素は一部がライン 123 を介してメタノール生成手段の上流側に戻され、分離された水素は更にライン 124 を介してリフオーマー 101 の上流側に設けられた図示しない硫黄除去手段にもパージガスとして供給される。また、分離された低級炭化水素はライン 125 を介して前述した加熱炉 102 のバーナーに送られる。一方、一酸化炭素はライン 126 を介して後段の MMA 製造装置 109 に送られ、ここで MMA の原料として使用される。

[0059] 次にメタノール生成手段について説明する。メタノール生成手段は、リフオーマー 101 で得た合成ガスを触媒の存在下で反応させてメタノールの合成を行うメタノール反応器 105 と、メタノール反応器 105 で合成されたメタノールを粗メタノールとして分離すると共に、該分離により残る未反応ガスを含んだ残余ガスをリサイクルガスとして合成ガスに合流させるリサイクル装置 106 と、上記リサイクルガスの少なくとも一部から水素ガスを分離し、該水素ガスを上記合成ガスに合流させる水素分離装置 108 とから構成される。

[0060] そして、リサイクル装置 106 の後段に、リサイクル装置 106 によって得られる粗メタノールを精製処理して高純度のメタノールを製造するメタノールセパレータ 107 が設けられている。これらの構成要素は、それぞれ図 1 に示すメタノール反応器 3、リサイクル装置 4、水素分離装置 6、及びメタノールセパレータ 5 とほぼ同様であるので、詳細な説明は省略する。

[0061] リフオーマー 101 からメタノール反応器 105 に向かう接続ライン 106 には、前述した深冷分離装置 104 で分離された水素ガス及び水素分離装置 108 で分離された高純度の水素ガスが合流してライン 107 になっている。すなわち、一酸化炭素分離手段のために一部が抜き出された後に残る残余の合成ガスが流れるライン 106 に、ライン 112 及びライン 123 が合流してライン 107 となる。

[0062] このラインL 1 0 7 には、更にメタノール合成工程のリサイクルガスのラインが合流してラインL 1 0 8 になっている。すなわち、リサイクル装置 1 0 6 において粗メタノールを分離した後に残る未反応ガスを含む残余のガスが、高圧のままメタノール反応器 1 0 5 の上流側にリサイクルされ、ライン L 1 0 7 を流れるガスに合流している。この合流後のラインL 1 0 8 のガスがメタノール反応器 1 0 5 に供給される。なお、リサイクルラインにはリサイクルガスの一部を抜き出すパージラインL 1 1 1 が設けられている。このパージラインL 1 1 1 を介して抜き取られたガスは、メタノールセパレータ 1 0 7 からラインL 1 1 0 を介して排出される流体や、分岐ライン 1 0 4 のガスと共に前述した加熱炉 1 0 2 のバーナーで燃焼処理される。

[0063] また、このパージラインL 1 1 1 には、リサイクルラインから抜き出されたガスの少なくとも一部を回収する回収ラインが設けられている。この回収ラインは、水素分離装置 1 0 8 に接続しており、ここで回収されたガスに対して分画操作を施して高純度の水素ガスが取り出される。取り出された高純度の水素ガスは、ラインL 1 1 2 を介して前述したラインL 1 0 6 に合流している。一方、高純度の水素ガスが分離された後に残るガスは、ラインL 1 1 3 を介して前述した加熱炉 1 0 2 のバーナーに送られ、ここで燃焼処理される。

[0064] 以上のプロセスにより、製品としてのメタノールを生産しながらMMA原料をも製造することができる。すなわち、メタノールセパレータ 1 0 7 で得られる製品メタノールの一部をラインL 1 2 0 を介して抜き出し、このメタノールを一酸化炭素分離手段からラインL 1 2 6 を介して供給される一酸化炭素、及び系外から外部からラインL 1 2 7 を介して供給されるエチレンと共にMMA原料としてMMA製造装置 1 0 9 に供給する。これにより、製品メタノールをラインL 1 0 9 から取り出しつつ、製品MMAをラインL 1 2 8 から取り出すことが可能となる。

[0065] 次に、上記説明した図 5 の製造プラントを用いて行われるMMA原料の製造方法について説明する。この方法は、CO₂リフォーミング触媒が充填され

たリフォーマーに炭酸ガス及び水蒸気と共に低級炭化水素ガスを導入して改質を行う改質工程と、該改質工程で得た合成ガスの一部を抜き出し、この一部の合成ガスから一酸化炭素を分離する一酸化炭素分離工程と、前記一部を抜き出した後の残りの合成ガスを処理してメタノールを生成するメタノール生成工程とからなる。

[0066] 具体的に説明すると、先ず系外から供給される低級炭化水素ガスは、加熱炉 102 の燃料のための一部のガスが抜き取られた後、脱炭酸装置 103 からの炭酸ガスと、系外からの二酸化炭素ガスとが CO_2 リフォーミング用に添加され、更にスチームリフォーミング用のスチームが添加される。この混合ガスが原料ガスとしてリフォーマー 101 に導入される。なお、低級炭化水素ガスには、必要に応じて硫黄分の除去処理を施してもよく、この場合は深冷分離装置 104 からの水素ガスがパージガスとして添加されることがある。

[0067] 系外から添加する二酸化炭素ガスの量は、前述した図 1 に示す装置の製造方法において既に説明したように、リフォーマー 101 に導入する原料ガスにおける CO_2 /カーボン比が 0.1 ~ 0.6 の範囲内となるように制御するのが好ましく、0.3 ~ 0.5 の範囲内となるように制御するのがより好ましい。また、系外から添加するスチームの量も、リフォーマー 101 に導入する原料ガスにおけるスチーム /カーボン比が 0.7 ~ 1.7 の範囲内となるように制御するのが好ましく、1.0 ~ 1.4 の範囲内となるように制御するのがより好ましい。

[0068] なお、前述したように、リフォーマー 101 の触媒管内は、出口側の反応温度が 800℃ ~ 950℃ の範囲内、反応圧力が 1.0 ~ 3.0 MPa G の範囲内となるように制御することが好ましい。また、リフォーマー 101 出口の合成ガスは、カーボン活性が 0.36 以上 1.0 以下であることが好ましい。反応条件をこれら範囲内に制御すると共に、原料ガスの組成を前述したスチーム /カーボン比及び CO_2 /カーボン比の範囲内に制御することによって、カーบอนを析出させることなく効率よく原料ガスを改質することができる。

。

[0069] リフォーマー 101 から出た合成ガスは、一部が抜き出されて一酸化炭素分離手段に送られ、残りの合成ガスはメタノール合成手段に送られる。一酸化炭素分離手段では、前述したように脱炭酸装置 103 及び深冷分離装置 104 によって MMA 原料となる一酸化炭素が生成される。一方、メタノール合成手段では、上記残りの合成ガスを冷却及び昇圧した後、深冷分離装置 104 からの水素ガス及び水素分離装置 108 で分離した高純度の水素ガスを合流させる。

[0070] この合流後のガスに更に後述するリサイクルガスを合流させたガスがメタノール反応器 105 に供給される。以降は、前述した図 1 に示す装置の製造方法において既に説明した方法と同様であるので説明は省略する。なお、前述した R 値の調整が行われるライン L 107 を流れるガスは、上記一部の合成ガスが抜き出された後の残りの合成ガスに、深冷分離装置 104 からの水素ガス及び水素分離装置 108 からの高純度の水素ガスを合流させたものである。

[0071] 以上説明したように、水素分離装置 108 から導入される高純度の水素ガスを用いてメタノールの生成工程の原料ガスの R 値を所望の範囲内に制御することによって、メタノールの生成工程の原料ガスをメタノール合成にとって最適な量論比に保ちながら、水素ガスを添加する前のリフォーマー 101 の出口の生成ガスの R 値を 2 より低くすることができる。これにより、効率よく酢酸原料や MMA 原料を製造することが可能となる。また、リフォーマー 101 の原料ガスのスチーム／カーボン比を下げることもできるので、リフォーマー 101 の必要熱量を下げることも可能となる。

実施例

[0072] [実施例 1]

図 1 のブロックフロー図に沿って天然ガスからメタノールを製造する場合を想定してプロセス計算を行った。リフォーマー 1 の運転条件は、出口温度 875℃、出口圧力 2.0 MPa G、入口における原料ガスのスチーム／カー

ボン比1.5、 CO_2 /カーボン比0.25とした。また、リフォーマー1のHeat Dutyを288Gcal/h、ラインL8を流れる流体の流量を2,500,000Nm³/hとした。更に、ラインL7を流れる流体のR値が2.0となるように、リサイクルループからパージのため抜き出したガスの一部から25,000Nm³/hの水素ガスを分離して合成ガスに添加した。このプロセス計算の結果を下記の表1に示す。

[0073]

[表1]

ライン番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
流体名	天然ガス	CO ₂	スチーム	天然ガス	排ガス	H ₂ ガス	合成ガス	合成ガス	MeOH	除MeOH	パージ	除H ₂ ガス
流量(Nm ³ /h) (ton/h)	116,000 -	26,000 -	- 160	5,400 -	640,000 -	25,000 -	450,000 -	2,500,000 -	- 152	6,000 -	35,000 -	39,000 -
組成(mol%)												
H ₂	-	-	-	-		100	63	49	-			
CO	-	-	-	-		-	21	9	-			
CO ₂	-	100	-	-		-	7	8	-			
N ₂	0.1	-	-	0.1		-	-	-	-			
CH ₄	91.5	-	-	91.5		-	9	33	-			
C2	4.2	-	-	4.2		-	-	-	-			
C3	2.5	-	-	2.5		-	-	-	-			
C4	1.3	-	-	1.3		-	-	-	-			
C5	0.4	-	-	0.4		-	-	-	-			
C6	0.1	-	-	0.1		-	-	-	-			
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	-	100/0			

[0074]

上記表1の結果から分かるように、メタノール合成工程では最適なR=2を確保しつつ、リフオーマー1の出口ガスのR値を2より低い値に抑えるこ

とができるので、メタノールの原料ガスとなる二酸化炭素の添加量を増やすことができる上、リサイクルループにおけるメタンの濃度を下げることができる。その結果、メタノールの生産量を 3640 t/d (152 t/h) にすることができた。なお、上記改質反応条件ではリフォーマー1出口の合成ガスのカーボン活性 (A_c) は 0.43 となる。カーボンが析出し易い条件となっているが、 MgO 担体に Ru 及び／又は Rh を 200 wt ppm 以上 2000 wt ppm 以下担持した改質触媒を使用することによってカーボンを析出させることなく良好に改質反応を行うことができる。

[0075] [比較例1]

実施例1との比較のため、図4のブロックフロー図のように、水素分離工程を有していないことを除いて上記実施例1と同じ条件でプロセス計算を行った。そのプロセス計算の結果を下記の表2に示す。

[0076]

[表2]

ライン番号	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
流体名	天然ガス	CO ₂	スチーム	天然ガス	排ガス	合成ガス	合成ガス	MeOH	除MeOH	パージ
流量 (Nm ³ /h) (ton/h)	116,000 -	26,000 -	- 160	5,400 -	740,000 -	430,000 -	2,500,000 -	- 144	7,000 -	93,000 -
組成 (mol%)										
H ₂	-	-	-	-		61	42	-		
CO	-	-	-	-		22	11	-		
CO ₂	-	100	-	-		7	11	-		
N ₂	0.1	-	-	0.1		-	-	-		
CH ₄	91.5	-	-	91.5		9	35	-		
C2	4.2	-	-	4.2		-	-	-		
C3	2.5	-	-	2.5		-	-	-		
C4	1.3	-	-	1.3		-	-	-		
C5	0.4	-	-	0.4		-	-	-		
C6	0.1	-	-	0.1		-	-	-		
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	100/0		

[0077] 上記表2の結果から分かるように、ライン7を流れる流体のR値は1.8と実施例1に比べて低くなり、リサイクルループにおけるメタンの濃度も実施例1に比べて高くなったので、メタノールの生産量は実施例1に比べて約5%低い3450t/d(144t/h)になった。

[0078] [実施例2]
リフォーマー1の入口における原料ガスのスチーム／カーボン比を1.35

、 CO_2 ／カーボン比を0.29とし、リサイクルループからパージのため抜き出したガスの一部から $42,000\text{Nm}^3/\text{h}$ の水素ガスを分離して合成ガスに添加した以外は上記した実施例1の条件と同じ条件でプロセス計算を行った。そのプロセス計算の結果を下記の表3に示す。

[0079]

[表3]

ライン番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
流体名	天然ガス	CO ₂	スチーム	天然ガス	排ガス	H ₂ ガス	合成ガス	合成ガス	MeOH	除MeOH	パージ	除H ₂ ガス
流量 (Nm ³ /h) (ton/h)	118,000 -	39,000 -	- 150	5,400 -	650,000 -	42,000 -	470,000 -	2,500,000 -	- 156	6,100 -	890 -	65,000 -
組成 (mol%)												
H ₂	-	-	-	-		100	62	49	-			
CO	-	-	-	-		-	21	9	-			
CO ₂	-	100	-	-		-	7	8	-			
N ₂	0.1	-	-	0.1		-	-	-	-			
CH ₄	91.5	-	-	91.5		-	9	33	-			
C2	4.2	-	-	4.2		-	-	-	-			
C3	2.5	-	-	2.5		-	-	-	-			
C4	1.3	-	-	1.3		-	-	-	-			
C5	0.4	-	-	0.4		-	-	-	-			
C6	0.1	-	-	0.1		-	-	-	-			
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	-	100/0			

[0080]

上記表3の結果から分かるように、実施例1より多い量の水素ガスを合成ガスに添加したので、実施例1より低いスチーム／カーボン比でリフォーマ

一を運転することができる。その結果、実施例 1 よりも二酸化炭素の添加量を増やすことができるので、メタノールの生産量は実施例 1 に比べて約 3 % 高い 3 7 4 0 t / d (1 5 6 t / h) になった。

[0081] なお、この実施例 2 の改質反応条件ではリフォーマー 1 出口の合成ガスのカーボン活性 (A c) は 0 . 4 9 となる。カーボンがより析出し易い条件となっているが、M g O 担体に R u 及び／又は R h を 2 0 0 w t p p m 以上 2 0 0 0 w t p p m 以下担持した改質触媒を使用することによってカーボンを析出させることなく良好に改質反応を行うことができる。

[0082] [比較例 2]

実施例 2 との比較のため、図 4 のブロックフロー図のように、水素分離工程を有していないことを除いて上記実施例 2 と同じ条件でプロセス計算を行った。そのプロセス計算の結果を下記の表 4 に示す。

[0083]

[表4]

ライン番号	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
流体名	天然ガス	CO ₂	スチーム	天然ガス	排ガス	合成ガス	合成ガス	MeOH	除MeOH	ページ
流量(Nm ³ /h) (ton/h)	120,000 -	39,000 -	- 150	5,400 -	750,000 -	430,000 -	2,500,000 -	- 144	7,700 -	100,000 -
組成(mol%)										
H ₂	-	-	-	-		59	38	-		
CO	-	-	-	-		23	13	-		
CO ₂	-	100	-	-		7	13	-		
N ₂	0.1	-	-	0.1		-	-	-		
CH ₄	91.5	-	-	91.5		10	36	-		
C2	4.2	-	-	4.2		-	-	-		
C3	2.5	-	-	2.5		-	-	-		
C4	1.3	-	-	1.3		-	-	-		
C5	0.4	-	-	0.4		-	-	-		
C6	0.1	-	-	0.1		-	-	-		
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	100/0		

[0084] 上記表4の結果から分かるように、ライン17を流れる流体のR値は1.6
8と実施例2に比べて低くなり、リサイクルループにおけるメタンの濃度も
実施例2に比べて高くなったので、メタノールの生産量は実施例2に比べて
約8%低い3450t/d(144t/h)になった。

[0085] [比較例3]

図4に示す従来のフローに従って、水素ガスの添加に代えて二酸化炭素が

スの添加量を調整することによってラインL 7を流れる流体のR 値を2.0にする場合を想定してプロセス計算を行った。すなわち、この比較例3では、水素分離工程を有しておらず、ラインL 2を流れる流体の流量を制御してラインL 7を流れる流体のR 値を2.0にした以外は実施例2と同じ条件でプロセス計算を行った。なお、この反応条件ではリフォーマー1入口における原料ガスのスチーム／カーボン比は1.75、CO₂／カーボン比は0.20となる。そのプロセス計算の結果を下記の表5に示す。

[0086]

[表5]

ライン番号	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
流体名	天然ガス	CO ₂	スチーム	天然ガス	排ガス	合成ガス	合成ガス	MeOH	除MeOH	パージ
流量 (Nm ³ /h) (ton/h)	111, 000 -	25, 000 -	- 180	5, 400 -	630, 000 -	430, 000 -	2, 500, 000 -	- 145	5, 700 -	84, 000 -
組成 (mol%)										
H ₂	-	-	-	-		63	49	-		
CO	-	-	-	-		20	8	-		
CO ₂	-	100	-	-		8	8	-		
N ₂	0. 1	-	-	0. 1		-	-	-		
CH ₄	91. 5	-	-	91. 5		8	33	-		
C2	4. 2	-	-	4. 2		-	-	-		
C3	2. 5	-	-	2. 5		-	-	-		
C4	1. 3	-	-	1. 3		-	-	-		
C5	0. 4	-	-	0. 4		-	-	-		
C6	0. 1	-	-	0. 1		-	-	-		
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	100/0		

[0087] 上記表5の結果から分かるように、合成ガスに水素が添加されないため、

リフオーマー1出口においてR値を2にすべくリフオーマー入口でのスチーム／カーボン比を1.75と実施例2に比べて高くする必要が生じ、よって添加できる二酸化炭素ガスの量が実施例2に比べて低くなった。その結果、メタノールの生産量は実施例2に比べて約7%低い3480 t/d (145 t/h) になった。なお、この改質反応条件ではリフオーマー1出口での合成

ガスのカーボン活性 A_c は 0.35 となった。

[0088] [比較例 4]

図 4 に示す従来のフローに従って、従来のスチームリフォーミングによって改質する場合を想定してプロセス計算を行った。すなわち、この比較例 4 では、水素分離工程を有しておらず、ライン L 2 を流れる流体の流量をゼロにした以外は実施例 2 と同じ条件でプロセス計算を行った。なお、この反応条件ではリフォーマー 1 入口における原料ガスのスチーム／カーボン比は 3.00、 CO_2 ／カーボン比は 0.00 となる。そのプロセス計算の結果を下記の表 6 に示す。

[0089]

[表6]

ライン番号	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
流体名	天然ガス	CO ₂	スチーム	天然ガス	排ガス	合成ガス	合成ガス	MeOH	除MeOH	ページ
流量 (Nm ³ /h) (ton/h)	96,000 -	- -	- 260	7,900 -	590,000 -	410,000 -	2,500,000 -	- 125	1,600 -	110,000 -
組成 (mol%)										
H ₂	-	-	-	-		73	80	-		
CO	-	-	-	-		15	4	-		
CO ₂	-	-	-	-		8	3	-		
N ₂	0.1	-	-	0.1		-	-	-		
CH ₄	91.5	-	-	91.5		4	13	-		
C2	4.2	-	-	4.2		-	-	-		
C3	2.5	-	-	2.5		-	-	-		
C4	1.3	-	-	1.3		-	-	-		
C5	0.4	-	-	0.4		-	-	-		
C6	0.1	-	-	0.1		-	-	-		
MeOH/H ₂ O	-	-	-/100	-		-	-	100/0		

[0090] 上記表6の結果から分かるように、二酸化炭素を添加しなかったためメタノールの原料となるカーボン量が減少した上、ライン7を流れる流体のR値が2.85となったので、メタノールの生産量は実施例2に比べて約19%低い30000t/d(125t/h)になった。なお、この改質反応条件ではリフオーマー1出口の合成ガスのカーボン活性Acは0.15となった。

[0091] [参考例]

参考例として、図 9 に示すようなスチームリフォーマーを備えた従来のメタノールプラントを想定し、製品メタノールを 125 t / h 生産する場合のプロセス計算を行った。プロセス計算の条件として、リフォーマー 101 の触媒管の出口温度を 875℃、出口圧力を 2.0 MPa G とした。また、リフォーマー 101 に供給する原料ガスのスチーム／カーボン比を 3.0 とした。このプロセス計算の結果を下記表 7 に示す。

[0092]

[表7]

ライン番号	101	103	104	105	106	108	109	110	111	115
流体名	Feed NG	Steam	Fuel NG	Flue Gas	SG for MeOH	MeOH Reac Inlet	Product MeOH	Separator OVHD	MeOH Reac Purge Gas	H ₂ to Desul
体積流量($\times 10^3 \text{Nm}^3/\text{h}$)	96	-	7.9	591	411	2503	-	1.6	109	5.3
質量流量(ton/h)	-	265	-	-	-	-	125	-	-	-
組成 (mol%)										
H ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	72.7	80.2	0.0	20.9	81.6	72.7
O ₂	0.0	0.0	0.0	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N ₂	0.1	0.0	0.1	68.3	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0
CO	0.0	0.0	0.0	0.0	14.7	3.7	0.0	2.2	1.5	14.7
CO ₂	0.0	0.0	0.0	5.1	8.0	2.7	0.0	30.5	1.6	8.0
H ₂ O	0.0	100.0	0.0	24.9	0.5	0.1	0.0	0.0	0.1	0.5
CH ₄	91.5	0.0	91.5	0.0	4.0	12.8	0.0	46.4	14.5	4.0
C ₂ H ₆	4.2	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈	2.5	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ H ₁₀	1.3	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ H ₁₂	0.4	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₆ +	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ OH	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	100.0	0.0	0.6	0.0
C ₂ H ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0093] 上記表7の結果から分かるように、リフォーマー101に供給される天然ガスの体積流量が $96 \times 10^3 \text{Nm}^3/\text{h}$ となった。また、リフォーマー101で生成された合成ガスのR値は2.85であった。

[0094] [実施例3]

次に、上記参考例で想定したスチームリフォーマーミング触媒が充填されたリ

フォーマーを備えたメタノールプラントに対して、スチームリフォーミング触媒を CO_2 リフォーミング触媒に置き換えると共に、この CO_2 リフォーミング触媒の存在下での改質で得られる合成ガスの一部から一酸化炭素を分離する設備を設ける改造を行った上で、当該改造したプラントによって生成されるメタノール及び一酸化炭素と、系外から導入されるエチレンとを原料としてMMAの製造を行う場合を想定してプロセス計算を行った。

[0095] すなわち、上記改造後のプラントは、図5のフロー図に示すように、天然ガスに炭酸ガス及びスチームを添加して CO_2 リフォーミング触媒の存在下で改質し、得られた合成ガスから下記一酸化炭素の分離のための一部抜き出しの後に残る合成ガスをメタノール生成工程で処理して製品メタノールを製造する。更に、抜き出された上記一部の合成ガスを脱炭酸装置103及び深冷分離装置104で処理し、これにより上記抜き出した一部の合成ガスから一酸化炭素を分離する。このようにして得たメタノールの一部及び一酸化炭素を、系外から導入されるエチレンと共にMMA製造装置109に供給し、MMAを製造するものである。

[0096] 上記プロセス計算の条件として、リフォーマー101の触媒管の出口温度を 875°C 、出口圧力を 1.85 MPa G とした。また、リフォーマー101に供給する原料ガスのスチーム／カーボン比を 1.22 、 CO_2 ／カーボン比を 0.34 とした。更に、メタノール生成工程のリサイクルループからのパージガスを一部回収し、これを分離処理して得た高純度の水素と深冷分離装置104からの水素とをメタノール生成工程に供給する合成ガスに合流することによって、ラインL107を流れる当該合流後のガスのR値を 2.0 にした。改質工程を含んだメタノールプラントまわりのプロセス計算結果を下記表8に、それ以外の主に一酸化炭素分離工程まわりのプロセス計算結果を下記表9に示す。

[0097]

[0098] [表9]

ライン番号	120	121	122	123	124	125	126	127	128
流体名	MeOH for Chemical	SG for CO	Recycle CO ₂	H ₂ to MeOH Reac	H ₂ to Desul	CH ₄ Rich Gas	CO for Chemical	C ₂ H ₄	MMA
体積流量 (×10 ³ Nm ³ /h)	-	41	3.1	20	5.1	4.3	8.5	9.4	-
質量流量 (ton/h)	27	-	-	-	-	-	-	-	34
組成 (mol%)									
H ₂	0.0	57.3	0.0	93.4	93.4	1.9	0.0	0.0	0.0
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
CO	0.0	24.7	0.0	6.6	6.6	0.0	99.8	0.0	0.0
CO ₂	0.0	7.2	99.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ O	0.0	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₄	0.0	10.3	0.0	0.0	0.0	98.1	0.1	0.0	0.0
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₆ +	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ OH	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0
MMA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0099] 上記表8～9の結果から分かるように、ラインL107におけるガスのR

値を2.0にしつつ、リフォーマー101の出口ガスのR値を2より低い値に抑えることができるので、メタノールの原料ガスとなる二酸化炭素の添加量を増やすことができる上、リサイクルループにおけるメタンの濃度を下げることができる。その結果、製品メタノールの生産量を参考例と同じ125 t/hを維持しつつ、MMAを34 t/h生産することが可能となった。

[0100] なお、この改質反応条件では、リフオーマー101の合成ガスのカーボン活性 (Ac) は0.53となった。この値はカーボンが析出し易い条件になっているが、MgO担体にRu及び／又はRhを200~2000wt ppmの範囲内で担持させたCO₂リフオーミング触媒を使用することによってカーボンを析出させることなく良好に改質反応を行うことができる。

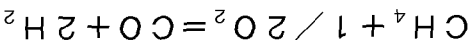
[0101] [比較例5]

実施例3との比較のため、上記参考例で想定したスチームリフオーミング触媒が充填されたリフオーマーを備えたメタノールプラントをそのまま使用し、これにより得られる製品メタノールを一部抜き出しつつ、天然ガスを部分酸化 (POX) してMMA原料の一酸化炭素を生成する場合を想定してプロセス計算を行った。

[0102] すなわち、このプロセスは、図6のプロロー図に示すように、図9の参考例の場合と同様にして天然ガスから製品メタノールを生産する。これと並行して、ライソL142を介して抜き出した天然ガスに対して、ライソL143を介して供給されるスチーム、及びライソL144を介して供給される酸素を添加した後、図示しない硫黄除去装置に供給して硫黄分を除去する。

[0103] そして、この硫黄除去されたガスをPOX装置112に供給し、ここで下記の化学式で示される部分酸化反応を行って一酸化炭素を含んだガスを生成する。そして、このガスに対して実施例3と同様にして脱炭酸装置113及び深冷分離装置114で処理して一酸化炭素ガスを分離するものである。

[式3]



[0104] 上記プロセス計算の条件として、リフオーマー101の触媒管の出口温度を875℃、出口圧力を2.0MPaGとした。また、リフオーマー101に供給する原料ガスのスチーム／カーボン比を3.0とした。メタノールプラントまわりのプロセス計算結果を下記表10に、それ以外の主に部分酸化工程まわりのプロセス計算結果を下記表11に示す。

[0105]

[表10]

ライン番号 流体名	101 Feed NG	102 CO ₂	103 Steam	104 Fuel NG	105 Flue Gas	106 SG for MeOH	108 MeOH Reac Inlet	109 Product MeOH	110 Separator OVD	111 MeOH Reac Purge Gas	115 H ₂ to Desul
体積流量 (×10 ³ Nm ³ /h)	96	-	-	7.9	591	411	2503	-	1.6	109	5.3
質量流量 (ton/h)	-	-	265	-	-	-	-	98	-	-	-
組成 (mol%)											
H ₂	0.0	-	0.0	0.0	0.0	72.7	80.2	0.0	20.9	81.6	72.7
O ₂	0.0	-	0.0	0.0	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N ₂	0.1	-	0.0	0.1	68.3	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0
CO	0.0	-	0.0	0.0	0.0	14.7	3.7	0.0	2.2	1.5	14.7
CO ₂	0.0	-	0.0	0.0	5.1	8.0	2.7	0.0	30.5	1.6	8.0
H ₂ O	0.0	-	100.0	0.0	24.9	0.5	0.1	0.0	0.0	0.1	0.5
CH ₄	91.5	-	0.0	91.5	0.0	4.0	12.8	0.0	46.4	14.5	4.0
C ₂ H ₆	4.2	-	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈	2.5	-	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ H ₁₀	1.3	-	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ H ₁₂	0.4	-	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₆ ⁺	0.1	-	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ OH	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	100.0	0.0	0.6	0.0
C ₂ H ₄	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MMA	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	-	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0106]

[表11]

ライン番号	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
流体名	MeOH for Chemical	C ₂ H ₄	NG to POX	Steam	O ₂	POX Outlet	CO ₂	H ₂	CH ₄ Rich Gas	CO for Chemical	MMA
体積流量(×10 ³ Nm ³ /h)	-	9.4	11	-	8.3	34	2.2	23	0.4	8.6	-
質量流量(ton/h)	27	-	-	4.9	-	-	-	-	-	-	34
組成 (mol%)											
H ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	62.7	0.0	92.8	16.9	0.0	0.0
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N ₂	0.0	0.0	0.1	0.0	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0
CO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	29.8	0.0	7.2	0.0	99.3	0.0
CO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.1	94.5	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ O	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.2	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₄	0.0	0.0	91.5	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	83.1	0.1	0.0
C ₂ H ₆	0.0	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈	0.0	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ H ₁₀	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₆ +	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ OH	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₄	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MMA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0107] 上記表10～11の結果から分かるように、CO₂リファージングに比べてエネルギー効率の悪いスチームリファージングによってメタノール原料の合成ガスを製造しているため、製品メタノールの生産量が実施例3に比べて2

割程度低い 98 t / h となった。

[0108] [実施例 4]

図 7 に示すように、実施例 3 と同様にして改造したプラントによって生成されるメタノール及び一酸化炭素を原料として酢酸の製造を行う場合を想定してプロセス計算を行った。このプロセス計算では、条件として、リフォーマー 101 の触媒管の出口温度を 875℃、出口圧力を 1.85 MPa G とした。また、リフォーマー 101 に供給する原料ガスのスチーム／カーボン比を 1.20、CO₂／カーボン比を 0.39 とした。更に、合成ガスと水素が合流した後のライン L107 における R 値を 2.0 にした。メタノールプラントまわりのプロセス計算結果を下記表 12 に、それ以外の主に一酸化炭素分離工程まわりのプロセス計算結果を下記表 13 に示す。

[0109]

[表12]

[illegible]

[0110] [表13]

ライン番号	120	121	122	123	124	125	126	129
流体名	MeOH for Chemical	SG for CO	Recycle CO ₂	H ₂ to MeOH Reac	H ₂ to Desul.	CH ₄ Rich Gas	CO for Chemical	CH ₃ COOH
体積流量(×10 ³ Nm ³ /h)	-	75	6.0	40	5.1	7.6	16	-
質量流量(ton/h)	22	-	-	-	-	-	-	40
組成 (mol%)								
H ₂	0.0	56.2	0.0	93.1	93.1	1.9	0.0	0.0
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
CO	0.0	25.6	0.0	6.9	6.9	0.0	99.8	0.0
CO ₂	0.0	7.7	99.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ O	0.0	0.5	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₄	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	98.1	0.1	0.0
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₆ +	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ OH	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ COOH	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0111] 上記表12～13の結果の比較から分かるように、製品メタノールの生産量は参考例や実施例3と同じ125t/hを維持しつつ、酢酸を40t/h生産することが可能となった。

[0112] なお、この改質反応条件では、リフォーマー101出口の合成ガスのカーボン活性(Ac)は0.54となった。この値はカーボンが析出し易い条件になっているが、MgO担体にRu及び／又はRhを200～2000wtppmの範囲内で担持させたCO₂リフォーミング触媒を使用することによってカーボンを析出させることなく良好に改質反応を行うことができる。

[0113] [比較例 6]

実施例 4 との比較のため、上記参考例で想定したスチームリフォーミング触媒が充填されたリフォーマーを備えたメタノールプラントをそのまま使用し、これにより得られる製品メタノールを一部抜き出しつつ、天然ガスを部分酸化（POX）して酢酸原料の一酸化炭素を生成する場合を想定してプロセス計算を行った。ここで想定したプロセスは、図 8 のフロー図に示すように、酢酸製造装置 110 を除いて比較例 5 で想定した図 6 のプロセスと同等である。

[0114] 上記プロセス計算の条件として、リフォーマー 101 の触媒管の出口温度を 875℃、出口圧力を 2.0 MPa G とした。また、リフォーマー 101 に供給する原料ガスのスチーム／カーボン比を 3.0 とした。メタノールプラントまわりのプロセス計算結果を下記表 14 に、それ以外の主に部分酸化工程まわりのプロセス計算結果を下記表 15 に示す。

[0115]

[表14]

ライン番号	101	102	103	104	105	106	108	109	110	111	115
流体名	Feed NG	CO ₂	Steam	Fuel NG	Flue Gas	SG for MeOH	MeOH Reac Inlet	Product MeOH	Separator OVHD	MeOH Reac Purge Gas	H ₂ to Desul
体積流量(×10 ³ Nm ³ /h)	96	-	-	7.9	591	411	2503	-	1.6	109	5.3
質量流量(ton/h)	-	-	265	-	-	-	-	103	-	-	-
組成 (mol%)											
H ₂	0.0	-	0.0	0.0	0.0	72.7	80.2	0.0	20.9	81.6	72.7
O ₂	0.0	-	0.0	0.0	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N ₂	0.1	-	0.0	0.1	68.3	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0
CO	0.0	-	0.0	0.0	0.0	14.7	3.7	0.0	2.2	1.5	14.7
CO ₂	0.0	-	0.0	0.0	5.1	8.0	2.7	0.0	30.5	1.6	8.0
H ₂ O	0.0	-	100.0	0.0	24.9	0.5	0.1	0.0	0.0	0.1	0.5
CH ₄	91.5	-	0.0	91.5	0.0	4.0	12.8	0.0	46.4	14.5	4.0
C ₂ H ₆	4.2	-	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈	2.5	-	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ H ₁₀	1.3	-	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ H ₁₂	0.4	-	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₆ +	0.1	-	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ OH	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	100.0	0.0	0.6	0.0
C ₂ H ₄	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ COOH	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	-	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0116]

[表15]

ライン番号	140	142	143	144	145	146	147	148	149	151
流体名	MeOH for Chemical	NG to POX	Steam	O ₂	POX Outlet	CO ₂	H ₂	CH ₄ Rich Gas	CO for Chemical	CH ₃ COOH
体積流量(×10 ³ Nm ³ /h)	-	21	-	16	64	4.1	43	0.8	16	-
質量流量(ton/h)	22	-	9.2	-	-	-	-	-	-	40
組成 (mol%)										
H ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	62.7	0.0	92.8	16.9	0.0	0.0
O ₂	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N ₂	0.0	0.1	0.0	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0
CO	0.0	0.0	0.0	0.0	29.8	0.0	7.2	0.0	99.3	0.0
CO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	6.1	94.5	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ O	0.0	0.0	100.0	0.0	0.2	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₄	0.0	91.5	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	83.1	0.1	0.0
C ₂ H ₆	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ H ₁₀	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ H ₁₂	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₆ +	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ OH	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ COOH	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0117] 上記表14～15の結果から分かるように、CO₂リフォーミングに比べて

エネルギー効率の悪いスチームリフォーミングによってメタノール原料の合成ガスを製造しているため、製品メタノールの生産量が実施例4に比べて2割程度低い103t/hとなった。

符号の説明

1、101	リフオーマー	[0118]
2、102	加熱炉	
3、105	メタノール反応器	
4、106	リサイクル装置	
5、107	メタノールセパレータ	
6、108	水分分離装置	
103、113	脱炭酸装置	
104、114	深冷分離装置	
109	MMA製造装置	
110	酢酸製造装置	
112	POX装置	

請求の範囲

- [請求項1] 水蒸気と炭酸ガスとを添加した低級炭化水素ガスを触媒の存在下で改質して水素と一酸化炭素とを主成分とする合成ガスを生成する改質工程と、該改質工程で得た合成ガスを触媒の存在下で反応させてメタノールの合成を行うメタノール合成工程と、該メタノール合成工程で合成されたメタノールを分離すると共に、未反応ガスを含む残りのガスをリサイクルガスとして合成ガスに合流させるリサイクル工程と、該リサイクルガスの少なくとも一部から水素ガスを分離し、該水素ガスを合成ガスに合流させる水素分離工程とからなることを特徴とするメタノールの製造方法。
- [請求項2] 前記水素ガスの分離にP S A装置を用いることを特徴とする、請求項1に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項3] 前記改質工程における原料ガスのスチーム／カーボン比が0.7以上1.7以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項4] 前記改質工程で得た合成ガスのカーボン活性が0.36以上1.0以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のメタノールの製造方法。
- [請求項5] 前記改質工程で使用する触媒が、1000℃以上1500℃以下で焼成されたM g Oに、200w t p p m以上2000w t p p m以下のR u及び／又はR hが担持されたものであることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のメタノールの製造方法。
- [請求項6] 前記改質工程で使用する触媒の担体が、比表面積0.1 m²／g以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のメタノールの製造方法。
- [請求項7] 前記改質工程における反応条件が、出口側反応温度850℃以上950℃以下、反応圧力1.0 M P a G以上3.0 M P a G以下であり、そのG H S Vが2000 h r⁻¹以上10000 h r⁻¹以下であり、

その原料ガスの CO_2 ／カーボン比が0.1以上0.6以下であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載のメタノールの製造方法。

[請求項8] 前記合成ガスに前記水素ガスを合流させた後のガスのR値が1.8～2.2であり、該水素分離工程において水素ガスを分離した後の残りのガスを前記リフォーマーの熱源に利用することを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載のメタノールの製造方法。

[請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載のメタノールの製造方法を有する酢酸原料又はMMA原料の製造方法であって、該改質工程で得た合成ガスの一部を抽出し、この一部の合成ガスから一酸化炭素を分離する一酸化炭素分離工程を更に有し、前記一部を抜き出した後の残りの合成ガスを前記メタノール合成工程に供給することを特徴とする酢酸原料又はMMA原料の製造方法。

[請求項10] 前記一酸化炭素分離工程が、前記一部の合成ガスから炭酸ガスを除去する脱炭酸工程と、炭酸ガスが除去されたガスから深冷分離法により一酸化炭素を分離する深冷分離工程とからなることを特徴とする、請求項9に記載の酢酸原料又はMMA原料の製造方法。

[請求項11] 前記脱炭酸工程で取り除かれた炭酸ガスを、前記改質工程の上流側にリサイクルすることを特徴とする、請求項10に記載の酢酸原料又はMMA原料の製造方法。

[請求項12] 水蒸気と炭酸ガスとを添加した低級炭化水素ガスを触媒の存在下で改質して水素と一酸化炭素とを主成分とする合成ガスを生成するリフォーマーと、該リフォーマーで得た合成ガスを触媒の存在下で反応させてメタノールの合成を行うメタノール反応器と、該メタノール反応器で合成されたメタノールを分離すると共に、未反応ガスを含む残りのガスをリサイクルガスとして合成ガスに合流させるリサイクル装置と、該リサイクルガスの少なくとも一部から水素ガスを分離し、該水素ガスを合成ガスに合流させる水素分離装置とからなることを特徴と

するメタノール製造装置。

[請求項13] 請求項12に記載のメタノール製造装置を備えた酢酸原料又はMMA原料の製造プラントであって、前記リフォーマーで得た合成ガスの一部を抜き出し、この一部の合成ガスから一酸化炭素を分離する一酸化炭素分離手段を更に有し、前記一部を抜き出した後の残りの合成ガスを前記メタノール反応器に供給することを特徴とする酢酸原料又はMMA原料の製造プラント。

[請求項14] メタノールに加えて酢酸原料又はMMA原料を生産するため、スチームリフォーミング触媒が充填されたリフォーマーを備えたメタノールプラントを改造する方法であって、低級炭化水素ガスを炭酸ガス及びスチームによって改質すべくリフォーマー内のスチームリフォーミング触媒をCO₂リフォーミング触媒に置き換えると共に、改質で得られる合成ガスの一部から一酸化炭素を分離する設備を設けることを特徴とするメタノールプラントの改造方法。