

明 細 書

発明の名称：炭化水素生成システム、及び炭化水素生成方法

技術分野

[0001] 本開示は、炭化水素生成システム、及び炭化水素生成方法に関する。

背景技術

[0002] メタンは、天然ガス及び都市ガスの主成分であり、既存の燃焼設備及び発電設備で燃料として使用されている。メタンは、例えば、水素と二酸化炭素を含有する原料ガスから製造することができる。特許文献1には、少なくとも2つの反応器を用いて水素と二酸化炭素を含有する原料ガスからメタンを製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2013-515684号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 二酸化炭素は、地球温暖化の原因として問題視されており、世界的に二酸化炭素の排出を抑制する動きが活発化している。工場の排気ガスなどに含まれる二酸化炭素からメタンを生成すれば、二酸化炭素の排出を抑制し、有価物であるメタンを生成することができる。また、メタンは、二酸化炭素を含む原料からだけでなく、一酸化炭素を含む原料からも生成することができる。一酸化炭素は、工場の排気ガス、並びにバイオマス及び廃棄物などに含まれる炭化水素の燃焼ガスに含まれている。

[0005] 一方、プラスチック又は樹脂の原料となるエチレン及びプロピレンのような炭化水素は、メタンよりも高価格で取引されており、一酸化炭素又は二酸化炭素を含む原料から生成することが可能である。また、二酸化炭素からプラスチック又は樹脂を生成することで、大気中への二酸化炭素の排出を抑制し、カーボンニュートラルなプラスチック又は樹脂を提供することができる。

。しかしながら、一酸化炭素又は二酸化炭素を含む原料から、このような炭化水素が生成される割合は、メタンが生成される割合と比較して低く、未反応の一酸化炭素又は二酸化炭素が多く排出されてしまう。

[0006] そこで、本開示は、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方からメタン及びメタン以外の炭化水素を効率よく生成可能な炭化水素生成システム、第1生成装置、第2生成装置、及び炭化水素生成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示に係る炭化水素生成システムは、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方並びに水素を含む第1原料から炭素数が2以上の炭化水素を生成する第1生成装置を備える。炭化水素生成システムは、水素並びに第1生成装置から排出された第1原料中の一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む第2原料からメタンを生成する第2生成装置を備える。

[0008] 第1生成装置では、第1原料に含まれる二酸化炭素のうち、20質量%以上85質量%未満の二酸化炭素から炭素数が2以上の炭化水素が生成されてもよい。第2生成装置では、第2原料に含まれる二酸化炭素のうち、85質量%以上の二酸化炭素からメタンが生成されてもよい。第1生成装置には第1原料から炭素数が2以上の炭化水素を生成する鉄触媒が設けられ、第2生成装置には第2原料からメタンを生成するニッケル触媒が設けられてもよい。炭化水素生成システムは、二酸化炭素を含有するガスから二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収装置をさらに備え、第1原料に含まれる二酸化炭素は二酸化炭素回収装置から分離された二酸化炭素を含んでもよい。二酸化炭素回収装置は、二酸化炭素を含有するガスとアルカリ性溶液との気液接触によって二酸化炭素を含有するアルカリ性溶液を生成する吸収装置と、二酸化炭素を含有するアルカリ性溶液から二酸化炭素を分離する分離装置と、を含み、第1原料に含まれる二酸化炭素は分離装置から分離された二酸化炭素を含んでもよい。第1生成装置で炭素数が2以上の炭化水素が生成される際に生

じる反応熱、及び、第2生成装置でメタンを生成する際に生じる反応熱の少なくとも一方の反応熱の少なくとも一部が回収されてもよい。分離装置は、第1生成装置で炭素数が2以上の炭化水素が生成される際に生じる反応熱、及び、第2生成装置でメタンを生成する際に生じる反応熱の少なくとも一方の反応熱の少なくとも一部によって、二酸化炭素を含有するアルカリ性溶液から二酸化炭素を分離してもよい。炭素数が2以上の炭化水素は炭素数が2以上4以下のオレフィンを含んでもよい。第1生成装置から排出されたガスは、の圧力を保ったまま第2生成装置に供給されてもよい。

[0009] 本開示に係る第1生成装置は、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方並びに水素を含む第1原料から炭素数が2以上の炭化水素を生成し、第2生成装置に接続される。第2生成装置は、水素並びに第1生成装置から排出された第1原料中の一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む第2原料からメタンを生成する。

[0010] 本開示に係る第2生成装置は、水素並びに第1生成装置から排出された第1原料中の一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む第2原料からメタンを生成する。第1生成装置は、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方並びに水素を含む第1原料から炭素数が2以上の炭化水素を生成する。

[0011] 本開示に係る炭化水素生成方法は、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方並びに水素を含む第1原料から炭素数が2以上の炭化水素を生成する第1生成工程を含む。炭化水素生成方法は、水素並びに第1生成工程で排出された第1原料中の一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む第2原料からメタンを生成する第2生成工程を含む。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方からメタン及びメタン以外の炭化水素を効率よく生成可能な炭化水素生成システム、第1生成装置、第2生成装置、及び炭化水素生成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、いくつかの実施形態に係る炭化水素生成システムを示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、いくつかの例示的な実施形態について、図面を参照して説明する。
なお、図面の寸法比率は説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0015] [炭化水素生成システム]

図1に示すように、炭化水素生成システム1は、前処理装置10と、二酸化炭素回収装置20と、第1生成装置60と、第2生成装置70と、を備える。

[0016] 前処理装置10は、二酸化炭素を含むガスG1を冷却する。ガスG1は、例えば、火力発電所及び製鉄所等で燃料が燃焼されることによって発生した燃焼排気ガス又は化学工場等のプロセス排気ガスなどの排気ガスである。ガスG1は、また石油精製又は石油化学の工程に含まれる二酸化炭素を含むガスでもよい。後述するように、二酸化炭素回収装置20の吸収装置21では、アルカリ性溶液Aに二酸化炭素が吸収される。アルカリ性溶液Aの温度が低いとアルカリ性溶液Aに対する二酸化炭素の吸収率が高くなるため、二酸化炭素回収装置20による二酸化炭素回収効率が向上する。したがって、前処理装置10で二酸化炭素を含むガスG1を冷却することによって、吸収装置21内の温度がガスG1に起因して上昇するのを抑制する。ただし、前処理装置10は、ガスG1が高温でない場合、又は二酸化炭素回収装置20による二酸化炭素回収効率が大きな影響を及ぼさない場合などには必ずしも必要ではない。前処理装置10は、例えば、向流型気液接触装置であり、冷却槽11と、充填材12と、冷却配管13と、ポンプ14と、冷却器15と、デミスタ16と、送気管17と、ポンプ18とを含んでいる。

[0017] 冷却槽11の内側には充填材12が配置される。充填材12は、供給されたガスG1と冷却水Wとの接触面積を大きくするために設けられ、前処理装

置 10 に供給されたガス G1 と冷却水 W とを気液接触させる。充填材 12 は、ステンレス鋼及び炭素鋼等の鉄系金属材料製のものが用いられるが、特に限定されず、処理温度において耐久性及び耐腐食性を有する素材で、所望の接触面積を有する形状のものを適宜選択して使用できる。

[0018] 冷却槽 11 の外側には、冷却配管 13 と、ポンプ 14 と、冷却器 15 とが配置される。冷却配管 13 は、充填材 12 よりも上方の冷却槽 11 の上部と、充填材 12 よりも下方の冷却槽 11 の底部とを接続する。冷却配管 13 には、ポンプ 14 及び冷却器 15 が設けられる。冷却槽 11 の底部に滞留する冷却水 W は、ポンプ 14 によって、冷却槽 11 の底部から吸い上げられ、冷却器 15 によって冷却された後、冷却槽 11 の上部へ送られる。

[0019] ガス G1 は、冷却槽 11 において充填材 12 よりも下方に設けられたガス供給口から供給される。ガス供給口から供給されたガス G1 は、冷却槽 11 内を上昇し、充填材 12 において冷却槽 11 の上部から供給される冷却水 W との気液接触が促進され、適正温度に冷却される。冷却されたガス G1 は、微小液滴を除去するデミスタ 16 を通過し、冷却槽 11 の天頂に設けられたガス排出口から排出される。前処理装置 10 のガス排出口と二酸化炭素回収装置 20 の吸収槽 22 の底部とは送気管 17 によって接続されており、送気管 17 にはポンプ 18 が設けられている。前処理装置 10 のガス排出口から排出されたガス G1 は、ポンプ 18 によって送気管 17 を通じて吸収装置 21 に供給される。

[0020] 一方、充填材 12 でガス G1 と接触して温度が上昇した冷却水 W は、冷却槽 11 の底部に流れ落ち、再び冷却配管 13 を通って、冷却器 15 で冷却された後、冷却槽 11 の上部から供給される。

[0021] なお、ガス G1 に触媒毒が含まれる場合には、触媒毒をガス G1 から除去するように前処理装置 10 を構成してもよい。前処理装置 10 は、例えば、ガス G1 に含まれ、アルカリ性溶液 A、第 1 生成装置 60、及び第 2 生成装置 70 に使用される触媒を被毒する不純物を除去するために使用することできる。不純物としては、二酸化硫黄、硫化水素、及び硫化カルボニルなどの

硫黄化合物などが挙げられる。この場合、冷却槽 11 は吸収槽とも称される。

[0022] 二酸化炭素回収装置 20 は、二酸化炭素を含有するガス G1 から二酸化炭素を回収する。二酸化炭素回収装置 20 は、具体的には、回収対象となる二酸化炭素を含有するガス G1 から、回収対象となるガス G1 よりも高い二酸化炭素濃度のガスを生成する。二酸化炭素回収装置 20 は、例えば、化学吸収法、圧力スウィング吸着法、温度スウィング吸着法、又は膜分離濃縮法などによって二酸化炭素を回収することができるが、本実施形態では化学吸収法を利用した二酸化炭素回収装置 20 を例として説明する。化学吸収法によれば、常圧のガスから大量の二酸化炭素を回収することができる。二酸化炭素回収装置 20 は、吸収装置 21 と、分離装置 25 と、供給配管 31 と、還流配管 32 と、ポンプ 33 と、ポンプ 34 と、熱交換器 35 と、冷却器 36 と、送気管 37 と、洗浄装置 38 と、気液分離部 45 とを含んでいる。

[0023] 吸収装置 21 は、二酸化炭素を含有するガスとアルカリ性溶液 A との気液接触によって二酸化炭素を含有するアルカリ性溶液 A を生成する。分離装置 25 は、二酸化炭素を含有するアルカリ性溶液 A から二酸化炭素を分離する。アルカリ性溶液 A は、例えば、アルカノールアミン及びアルコール性水酸基を有するヒンダードアミンの少なくともいずれか一方の吸収剤を含んでいてもよい。アルカノールアミンは、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、及びジグリコールアミンからなる群より選択される少なくとも一種のアミンであってもよい。アルコール性水酸基を有するヒンダードアミンは、例えば、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP)、2-(エチルアミノ)エタノール (EAE)、及び 2-(メチルアミノ)エタノール (MAE) からなる群より選択される少なくとも一種のアミンであってもよい。アルカリ性溶液 A は、モノエタノールアミン (MEA) を含んでいることが好ましい。アルカリ性溶液 A における吸収剤の濃度は、処理対象とするガスに含まれる二酸化炭素量や処理速度等に応じて適宜設定

することができ、アルカリ性溶液 A の流動性や消耗損失抑制などの点を考慮すると、例えば 10 質量%～50 質量%である。

[0024] 吸収装置 21、分離装置 25 及び洗浄装置 38 は、例えば向流型気液接触装置である。吸収装置 21 は、吸収槽 22 と、充填材 23 と、デミスタ 24 とを含んでいる。分離装置 25 は、分離槽 26 と、充填材 27 と、デミスタ 28 と、循環配管 29 と、ヒーター 30 とを含んでいる。

[0025] 供給配管 31 は、吸収装置 21 の充填材 23 よりも下方の吸収槽 22 の底部と、分離装置 25 の充填材 27 よりも上方の分離槽 26 の上部とを接続する。還流配管 32 は、分離装置 25 の充填材 27 よりも下方の分離槽 26 の底部と、吸収装置 21 の充填材 23 よりも上方の吸収槽 22 の上部とを接続する。供給配管 31 にはポンプ 33 が設けられ、還流配管 32 にはポンプ 34 と冷却器 36 とが設けられる。また、供給配管 31 及び還流配管 32 には、熱交換器 35 が設けられる。

[0026] 熱交換器 35 の種類は特に限定されず、例えば、スパイラル式、プレート式、二重管式、多重円筒式、多重円管式、渦巻管式、渦巻板式、タンクコイル式、タンクジャケット式、及び直接接触液式等を使用することができる。

[0027] 吸収装置 21 の充填材 23 より下方に供給されたガス G1 は、吸収槽 22 の上部から供給されるアルカリ性溶液 A と気液接触しながら吸収槽 22 内を上昇し、ガス G1 に含まれる二酸化炭素がアルカリ性溶液 A に吸収される。ガス G1 は、吸収槽 22 内を上昇する際、充填材 23 を通過することにより、アルカリ性溶液 A との気液接触が促進される。二酸化炭素を吸収したアルカリ性溶液 A は、充填材 23 から吸収槽 22 の底部に滴り落ち、吸収槽 22 の底部に滞留する。吸収槽 22 の底部に滞留するアルカリ性溶液 A は、ポンプ 33 によって吸い上げられ、供給配管 31 を通じ、熱交換器 35 によって加熱された後、分離装置 25 の充填材 27 より上方へ送られる。

[0028] 熱交換器 35 によって加熱されたアルカリ性溶液 A は、充填材 27 の上方から二酸化炭素を放出しながら滴り落ち、分離槽 26 の底部に滞留する。この際、アルカリ性溶液 A は、充填材 27 を通過し、充填材 27 での気液接触

によりアルカリ性溶液 A からの二酸化炭素の放出が促進される。循環配管 29 は、分離槽 26 の底部に設けられ、循環配管 29 にはスチーム式のヒーター 30 が設けられる。分離槽 26 の底部に滞留するアルカリ性溶液 A の一部は、循環配管 29 を通じてヒーター 30 に分流され、高温蒸気との熱交換によって、例えばアルカリ性溶液 A の沸点付近まで加熱された後に分離槽 26 内へ還流される。この加熱によって、分離槽 26 の底部のアルカリ性溶液 A から二酸化炭素が放出される。さらに、この加熱によって、充填材 27 も間接的に加熱され、充填材 27 での気液接触によりアルカリ性溶液 A からの二酸化炭素の放出が促進される。放出された二酸化炭素を含むガスは、微小液滴を除去するデミスタ 28 を通過し、分離槽 26 の天頂に設けられたガス排出口から排出される。

[0029] 一方、分離槽 26 の底部に滞留するアルカリ性溶液 A の一部は、ポンプ 34 によって吸い上げられ、還流配管 32 を通じ、熱交換器 35 で冷却された後、分離槽 26 の底部から吸収装置 21 の充填材 23 より上方へ送られる。この際、供給配管 31 を通るアルカリ性溶液 A と還流配管 32 を通るアルカリ性溶液 A の熱とが熱交換され、供給配管 31 を通るアルカリ性溶液 A が加熱され、還流配管 32 を通るアルカリ性溶液 A が冷却される。また、還流配管 32 を通るアルカリ性溶液 A は、熱交換器 35 よりも下流に設けられた冷却器 36 によってさらに冷却される。吸収装置 21 の充填材 23 より上方から供給されたアルカリ性溶液 A は、前処理装置 10 から供給されたガス G1 と気液接触し、再びアルカリ性溶液 A に二酸化炭素が吸収される。

[0030] 吸収槽 22 内で二酸化炭素が除去されたガスは、微小液滴を除去するデミスタ 24 を通過し、吸収槽 22 の天頂に設けられたガス排出口から排出される。吸収槽 22 のガス排出口と洗浄装置 38 における洗浄槽 39 の底部とは送気管 37 によって接続されており、吸収装置 21 から排出されたガスは送気管 37 を通じて洗浄装置 38 に供給される。

[0031] 洗浄装置 38 は、吸収槽 22 の天頂から排出されたガスからアルカリ性溶液 A を除去する。洗浄装置 38 は、洗浄槽 39 と、充填材 40 と、冷却配管

４１と、ポンプ４２と、冷却器４３と、デミスタ４４とを含んでいる。洗浄槽３９の内側には充填材４０が配置される。洗浄槽３９の外側には、冷却配管４１と、ポンプ４２と、冷却器４３とが配置される。冷却配管４１は、充填材４０よりも上方の洗浄槽３９の上部と、充填材４０よりも下方の洗浄槽３９の底部とを接続する。冷却配管４１には、ポンプ４２及び冷却器４３が設けられる。洗浄槽３９の底部に滞留する冷却水Ｗは、ポンプ４２によって、洗浄槽３９の底部から吸い上げられ、冷却器４３によって冷却された後、洗浄槽３９の上部へ送られる。

[0032] 吸収装置２１から送られてきたガスは、洗浄槽３９において充填材４０よりも下方に設けられたガス供給口から供給される。ガス供給口から供給されたガスは、洗浄槽３９内を上昇し、洗浄槽３９の上部から供給される冷却水Ｗと充填材４０において気液接触が促進され、ガスに含まれるアルカリ性溶液Ａが除去される。アルカリ性溶液Ａが除去されたガスは、微小液滴を除去するデミスタ４４を通過し、洗浄槽３９の天頂に設けられたガス排出口からガスＧ２として排出される。一方、充填材４０でガスと接触して温度が上昇した冷却水Ｗは、洗浄槽３９の底部に流れ落ち、冷却配管４１を通して、冷却器４３で冷却された後、洗浄槽３９の上部から再び供給される。

[0033] 二酸化炭素回収装置２０の充填材２３、充填材２７及び充填材４０は、前処理装置１０の充填材１２と同様に、供給された気体と液体との接触面積を大きくするために設けられる。充填材２３、充填材２７及び充填材４０は、ステンレス鋼及び炭素鋼等の鉄系金属材料製のものが用いられるが、特に限定されず、処理温度における耐久性及び耐腐食性を有する素材で、所望の接触面積を提供し得る形状のものを適宜選択して使用できる。

[0034] 気液分離部４５は、分離装置２５から排出されたガス中の水分を分離する。気液分離部４５は、排気管４６と、送液配管４７と、冷却器４８と、気液分離器４９と、ポンプ５０とを含んでいる。排気管４６は分離槽２６のガス排出口と気液分離器４９の上方とを接続しており、排気管４６には冷却器４８が設けられている。送液配管４７は気液分離器４９の底部と分離槽２６と

を接続しており、送液配管 47 にはポンプ 50 が設けられている。

[0035] 分離装置 25 のガス排出口から排出された高濃度の二酸化炭素を含むガスは、排気管 46 を通って冷却器 48 によって冷却され、ガスに含まれる水分及びアルカリ性溶液 A が凝縮される。凝縮された水等は、気液分離器 49 において分離され、ポンプ 50 によって送液配管 47 を通じて分離装置 25 へ供給され、分離槽 26 の底部のアルカリ性溶液 A に戻される。

[0036] 気液分離部 45 によって分離されたガスは、例えば質量比で 90% 以上の二酸化炭素を含有し、接続配管 51 を通って第 1 生成装置 60 に供給される。高濃度の二酸化炭素を含有し、接続配管 51 を通過するガスには、流量制御弁 52 で流量が調整された水素が供給される。水素は、特に限定されないが、例えば、太陽光、風力、及び水力などの再生可能エネルギーを利用し、水を電気分解して得られたものを使用してもよい。二酸化炭素と水素とを含む混合ガスは、圧縮機 53 によって圧縮され、第 1 生成装置 60 に供給される。第 1 生成装置 60 に供給される二酸化炭素に対する水素の量の比は、適宜設定することができるが、例えばモル比で 2 以上であってもよく、2.5 以上であってもよい。また、第 1 生成装置 60 に供給される二酸化炭素に対する水素の量の比は、例えばモル比で 4 未満であってもよく、3.5 未満であってもよい。

[0037] 第 1 生成装置 60 は、二酸化炭素及び水素を含む第 1 原料から炭素数が 2 以上の炭化水素を生成する。本実施形態では、第 1 原料に含まれる二酸化炭素は二酸化炭素回収装置 20 から分離された二酸化炭素を含んでいる。具体的には、第 1 原料に含まれる二酸化炭素は分離装置 25 から分離された二酸化炭素を含んでいる。これにより、高濃度の二酸化炭素を第 1 原料として使用することができ、炭素数が 2 以上の炭化水素の生成効率を向上させることができる。ただし、炭素数が 2 以上の炭化水素を生成することができれば、第 1 原料に含まれる二酸化炭素は二酸化炭素回収装置 20 から分離された二酸化炭素を用いなくてもよい。

[0038] 二酸化炭素は、近年、地球温暖化の原因として問題視されており、世界的

に二酸化炭素の排出を抑制する動きが活発化している。工場の排気ガスなどに含まれる二酸化炭素から炭素数が2以上の炭化水素を生成することにより、大気中に放出される二酸化炭素の量を低減し、市場価値の高い炭素数が2以上の炭化水素として利用できる。さらに、二酸化炭素を原料としてプラスチックの原料であるエチレンなどのような炭化水素を生成できれば、有限の資源である石油の使用も低減することができ、二酸化炭素の排出を低減することができる。

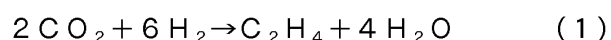
[0039] 第1生成装置60は、公知の反応装置を用いることができ、例えば、シェルアンドチューブ型、又は、平板型のリアクターを使用することができる。シェルアンドチューブ型のリアクターは、構造が簡易であるため、安価である。一方、平板型のリアクターは熱交換効率が高いため、反応熱を除去し、反応効率を向上させる点において優れている。本実施形態では、第1生成装置60は、反応器61と、冷却配管62と、ポンプ63と、冷却器64とを含んでいる。冷却配管62は、反応器61の上流側と下流側とを接続しており、冷却配管62にはポンプ63と冷却器64とが接続されている。

[0040] 反応器61には、第1原料が通過する流路内に触媒が配置されており、第1原料が触媒に接触することによって炭素数2以上の炭化水素が生成される。第1生成装置60に設けられる触媒は、第1原料から炭素数2以上の炭化水素を生成することができれば特に限定されない。触媒は、生成する炭化水素の種類の観点から選択され、例えば鉄触媒又はコバルト触媒などの公知の触媒を使用することができる。鉄触媒は軽質炭化水素を主に生成することができ、コバルト触媒はワックスを含む重質炭化水素を主に生成することができる。また、鉄触媒はオレフィン及びパラフィンを主として生成することができ、コバルト触媒はパラフィンを主として生成することができる。なお、鉄触媒は鉄を活性成分として含む触媒であり、コバルト触媒はコバルトを活性成分として含む触媒である。活性成分の含有量は、触媒全体の20質量%以上であることが好ましい。第1生成装置60には第1原料から炭素数が2以上の炭化水素を生成する鉄触媒が設けられることが好ましい。これにより

、プラスチックの原料にもなる軽質オレフィン（低級オレフィン）を生成することができる。第1生成装置60では、炭素数2以上の炭化水素が生成されれば反応条件は特に限定されないが、例えば、反応温度が200℃～400℃であり、圧力が0.1MPa～2MPaである。

[0041] 第1生成装置60で生成される生成物は、炭素数が2以上の炭化水素以外にも、様々な化合物が含まれ得る。炭素数が2以上の炭化水素は、例えば、オレフィン及びパラフィンを含んでおり、炭素数が2以上4以下の軽質オレフィンを含むことが好ましい。炭素数が2以上4以下のオレフィンは、プラスチックの原料にもなるため有用である。炭素数が2以上4以下のオレフィンは、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン及び1,3-ブタジエンからなる群より選択される少なくとも1種類以上のオレフィンである。

[0042] 例えばエチレンは、以下の反応式(1)に示されるように、二酸化炭素と水素から生成することができる。



298Kにおける上記反応の標準反応エンタルピーは $\Delta H = -128\text{ kJ/mol}$ であり、上記反応は発熱反応であるため、エチレンの生成効率を向上させるためには、反応領域を適正温度まで冷却させることが好ましい。本実施形態では、ポンプ63によって公知の冷媒を反応器61と冷却配管62との間で循環させ、反応領域の温度を低下させている。この際、第1生成装置60で炭素数が2以上の炭化水素を生成する際に生じる反応熱の少なくとも一部が回収されてもよい。これにより、余剰の反応熱を有効に利用することができる。例えば、反応熱の少なくとも一部を、冷却器64を冷却するための公知の冷媒と熱交換し、得られた熱エネルギーを、炭化水素生成システム1内で再利用してもよい。

[0043] 二酸化炭素回収装置20の分離装置25は、第1生成装置60で炭素数が2以上の炭化水素が生成される際に生じる反応熱の少なくとも一部によって、二酸化炭素を含有するアルカリ性溶液Aから二酸化炭素を分離してもよい。

。分離装置 25 でアルカリ性溶液 A から二酸化炭素を分離するために必要なエネルギーは例えば $250 \text{ GJ} / \text{t} - \text{CO}_2$ であり、第 1 生成装置 60 で回収される反応熱は例えば $40.8 \text{ GJ} / \text{t} - \text{CO}_2$ である。したがって、分離装置 25 のヒーター 30 を加熱するための蒸気の熱と、第 1 生成装置 60 の冷却器 64 を冷却するための冷媒の熱とを熱交換することにより、第 1 生成装置 60 で生じる余剰の反応熱を有効に利用することができる。

[0044] 上述のように、第 1 生成装置 60 は、温暖化の原因となる二酸化炭素から有価物である炭素数が 2 以上の炭化水素を生成する。第 1 生成装置 60 では、反応条件にもよるが、例えば、第 1 原料に含まれる二酸化炭素のうち、20 質量%以上 85 質量%未満の二酸化炭素から炭素数が 2 以上の炭化水素が生成される。炭素数が 2 以上の炭化水素が生成される割合は、反応条件に依存し、35 質量%以上である場合もあり、50 質量%以上である場合もある。また、炭素数が 2 以上の炭化水素が生成される割合は、65 質量%以下である場合もあり、55 質量%以下である場合もある。

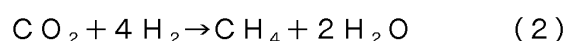
[0045] また、第 1 生成装置 60 に供給される二酸化炭素のうち、炭化水素として生成されず、第 1 生成装置 60 から未反応分として排出される二酸化炭素も存在する。第 1 生成装置 60 に供給される二酸化炭素の内、第 1 生成装置 60 から排出される二酸化炭素の割合は、15 質量%以上である場合もあり、45 質量%以上である場合もある。また、第 1 生成装置 60 に供給される二酸化炭素のうち、第 1 生成装置 60 から排出される二酸化炭素の割合は、80 質量%未満である場合もあり、50 質量%未満である場合もある。

[0046] 第 1 生成装置 60 で生成された炭素数が 2 以上の炭化水素を含む生成物 P1 は、第 1 生成装置 60 の排出口と第 2 生成装置 70 の供給口とを接続する接続配管 65 上で分離してもよく、第 2 生成装置 70 の下流で分離してもよい。一方、第 1 生成装置 60 から排出され、二酸化炭素を含有するガスは、接続配管 65 を通って第 2 生成装置 70 に供給される。接続配管 65 を通り、二酸化炭素を含有するガスには、流量制御弁 66 で流量が調整された水素が供給される。水素は、上述のような再生可能エネルギーを利用して得られ

たものを使用してもよい。二酸化炭素と水素とを含む混合ガスは、圧縮機 67 によって圧縮され、第 2 生成装置 70 に供給される。第 2 生成装置 70 に供給される二酸化炭素に対する水素の量の比は、適宜設定することができるが、例えばモル比で 3 以上であってもよく、3.5 以上であってもよい。また、第 2 生成装置 70 に供給される二酸化炭素に対する水素の量の比は、5 未満であってもよく、4.5 未満であってもよい。

[0047] なお、本実施形態では、圧縮機 67 を用いて、第 2 原料となる水素及び二酸化炭素を含む混合ガスを第 2 生成装置 70 に供給している。しかしながら、第 1 生成装置 60 から排出されたガスは、圧力を保ったまま第 2 生成装置 70 に供給されてもよい。具体的には、第 1 生成装置 60 と第 2 生成装置 70 との間に圧縮機 67 を設けず、第 1 生成装置 60 の排出口から排出されたガスを、圧力を調整せずにそのまま第 2 生成装置 70 の供給口から供給してもよい。これにより、反応器 71 内の圧力をメタンの生成に適した圧力に維持できるとともに、圧縮機 67 で必要なエネルギーを削減することができる。

[0048] 第 2 生成装置 70 は、水素及び第 1 生成装置 60 から排出された第 1 原料中の二酸化炭素を含む第 2 原料から主にメタンを生成する。すなわち、第 1 生成装置 60 と第 2 生成装置 70 とは直列に配置されており、第 1 生成装置 60 の下流側に第 2 生成装置 70 が配置されている。第 2 生成装置 70 では、以下の反応式 (2) に示されるように、二酸化炭素と水素からメタンを生成することができる。



[0049] 上記反応式 (2) はメタネーション（又はサバチエ反応）とよばれ、メタンを選択性高く生成することができる。すなわち、第 2 生成装置 70 に供給される二酸化炭素からメタンが生成される質量割合は、第 1 生成装置 60 に供給される二酸化炭素から炭素数が 2 以上の炭化水素が生成される質量割合よりも大きい。第 2 生成装置 70 では、反応条件にもよるが、例えば、第 2 原料に含まれる二酸化炭素のうち、85 質量%以上の二酸化炭素からメタン

が生成される。メタンが生成される割合は、反応条件に依存し、90質量%以上である場合もあり、95質量%以上である場合もある。上述したように、第1生成装置60では、例えば、第1原料に含まれる二酸化炭素のうち、20質量%以上85質量%未満の二酸化炭素から炭素数が2以上の炭化水素が生成される。しかしながら、第1生成装置60の下流側に第2生成装置70を直列に配置することにより、第1生成装置60から排出された未反応分の二酸化炭素を第2生成装置70で有効に利用することができる。

[0050] 例えば、第1生成装置60に供給された二酸化炭素のうち、45質量%の二酸化炭素は炭素数が2以上の炭化水素として生成され、55質量%の二酸化炭素は未反応分として第1生成装置60から排出される。しかしながら、90質量%の二酸化炭素が第2生成装置70でメタンとして生成される。すなわち、第1生成装置60で未反応分として排出された二酸化炭素のうち、第2生成装置70から10質量%の二酸化炭素しか未反応分として排出されない。したがって、第1生成装置60及び第2生成装置70の全体では、原料として投入した二酸化炭素のうち、94.5質量%の二酸化炭素がメタン及びメタン以外の炭化水素の生成に使用され、残り約5.5質量%の二酸化炭素だけが排出される。すなわち、炭化水素生成システム1は、第1原料に含まれる二酸化炭素のうち、90質量%以上の二酸化炭素から、炭素数が2以上の炭化水素及びメタンを生成することができる。したがって、本実施形態に係る炭化水素生成システム1によれば、温暖化の原因である二酸化炭素を効率よく回収するとともに、有価物であるメタン及び炭素数が2以上の炭化水素を炭化水素生成システム1全体として高い収率で生成することができる。

[0051] なお、第1生成装置60から排出される二酸化炭素を第1生成装置60に再度原料として投入し、システム全体としての炭化水素の収率を向上させることも考えられる。しかしながら、第1生成装置60で二酸化炭素から炭素数が2以上の炭化水素を多く生成するためには、第1生成装置60から排出された二酸化炭素を第1生成装置60へ再度供給する作業を複数回繰り返す

必要がある。例えば、第1生成装置60に供給された二酸化炭素のうち、55質量%の二酸化炭素が第1生成装置60から排出されると仮定すると、第1生成装置60での反応を4回繰り返した場合であっても、92質量%の二酸化炭素が反応するにすぎない。

[0052] 第2生成装置70は、第1生成装置60と同様に、公知の反応装置を用いることができ、シェルアンドチューブ型、又は、平板型のリアクターを使用することができる。本実施形態では、第2生成装置70は、反応器71と、冷却配管72と、ポンプ73と、冷却器74とを含んでいる。反応器71の上流側と下流側とは、冷却配管72によって接続されており、冷却配管72にはポンプ73と冷却器74とが設けられている。

[0053] 反応器71には、第2原料が通過する流路内に触媒が配置されており、第2原料が触媒に接触することによってメタンが生成される。反応器71内に配置される触媒は、第2原料からメタンを生成することができれば特に限定されず、例えばニッケル触媒又はルテニウム触媒などのメタネーションに使用される公知の触媒を使用することができる。ニッケル触媒はニッケルを活性成分として含む触媒であり、ルテニウム触媒はルテニウムを活性成分として含む触媒である。活性成分の含有量は、触媒全体の20質量%以上であることが好ましい。コスト及び高いメタン選択性の観点から、第2生成装置70には第2原料からメタンを生成するニッケル触媒が設けられることが好ましい。第2生成装置70では、メタンが生成されれば反応条件は特に限定されないが、例えば、反応温度が200℃～400℃であり、圧力が0.1 MPa～2 MPaである。

[0054] 上記反応式(2)の298 Kにおける標準反応エンタルピーは $\Delta H = -165 \text{ kJ/mol}$ であり、上記反応は発熱反応であるため、メタンの生成効率を向上させるためには、反応領域を適正温度まで冷却させることが好ましい。本実施形態では、ポンプ73によって公知の冷媒を反応器71と冷却配管72との間で循環させ、反応領域の温度を低下させている。第1生成装置60と同様に、炭化水素生成システム1において、第2生成装置70でメタ

ンを生成する際に生じる反応熱の少なくとも一部が回収されてもよい。これにより、余剰の反応熱を有効に利用することができる。例えば、反応熱の少なくとも一部を、冷却器 74 を冷却するための公知の冷媒と熱交換し、得られた熱エネルギーを、炭化水素生成システム 1 で再利用してもよい。

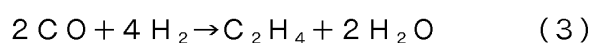
[0055] 二酸化炭素回収装置 20 の分離装置 25 は、第 2 生成装置 70 で炭素数が 2 以上の炭化水素が生成される際に生じる反応熱の少なくとも一部によって、二酸化炭素を含有するアルカリ性溶液 A から二酸化炭素を分離してもよい。分離装置 25 でアルカリ性溶液 A から二酸化炭素を分離するために必要なエネルギーは例えば $250 \text{ GJ} / \text{t} - \text{CO}_2$ であり、第 2 生成装置 70 で回収される反応熱は例えば $152.6 \text{ GJ} / \text{t} - \text{CO}_2$ である。分離装置 25 のヒーター 30 を加熱するための蒸気の熱と、第 2 生成装置 70 の冷却器 74 を冷却するための冷媒の熱とを熱交換することにより、第 2 生成装置 70 で生じる余剰の反応熱を有効に利用することができる。

[0056] 第 2 生成装置 70 からは、メタンを含む生成物 P2 と、二酸化炭素を含む混合ガスが排出される。そして、混合ガスからメタンを含む生成物 P2 が分離され、二酸化炭素を含むガス G3 が排出される。

[0057] なお、上記実施形態では、二酸化炭素を含む原料を第 1 原料として第 1 生成装置 60 で炭素数が 2 以上の炭化水素を生成した。また、二酸化炭素を含む原料を第 2 原料として第 2 生成装置 70 で炭化水素を生成した。しかしながら、二酸化炭素に代えて又は二酸化炭素とともに一酸化炭素を含む原料を第 1 原料として使用してもよい。同様に、二酸化炭素に代えて又は二酸化炭素とともに一酸化炭素を含む原料を第 2 原料として使用してもよい。第 1 生成装置 60 で一酸化炭素と水素とを反応させると、反応条件にもよるが、供給された一酸化炭素のうち 20 質量%以上 85 質量%未満が、炭素数が 2 以上の炭化水素となり、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方が未反応分として排出される。そのため、この未反応分の一酸化炭素及び二酸化炭素を含む原料を第 2 原料とし、第 2 生成装置 70 でメタンを生成することができる。また、一酸化炭素と水素とを含む原料を第 2 原料として第 2

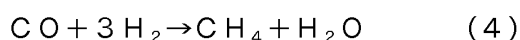
生成装置 70 でメタンを生成させると、二酸化炭素を含む原料を第 2 原料とした場合と同様に、供給された一酸化炭素のうちの 85 質量%以上がメタンとなる。そのため、第 1 原料に一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくとも一方が含まれる場合であっても、第 1 生成装置 60 から排出された一酸化炭素及び二酸化炭素を含む第 2 原料からメタンが生成される。

- [0058] 第 1 原料に一酸化炭素が含まれる場合、第 1 生成装置 60 では、以下の反応式 (3) に示されるように、一酸化炭素と水素からエチレンを生成することができる。



298 K における上記反応の標準反応エンタルピーは $\Delta H = -210 \text{ kJ/mol}$ であり、上記反応は発熱反応である。そのため、二酸化炭素を原料とした場合と同様に、この反応熱の少なくとも一部が回収され、炭化水素生成システム 1 で再利用されてもよい。

- [0059] 同様に、第 2 原料に一酸化炭素が含まれる場合、第 2 生成装置 70 では、以下の反応式 (4) に示されるように、一酸化炭素と水素からメタンを生成することができる。



298 K における上記反応の標準反応エンタルピーは $\Delta H = -206 \text{ kJ/mol}$ であり、上記反応は発熱反応である。そのため、二酸化炭素を原料とした場合と同様に、この反応熱の少なくとも一部が回収され、炭化水素生成システム 1 で再利用されてもよい。

- [0060] したがって、第 1 生成装置 60 で炭素数が 2 以上の炭化水素が生成される際に生じる反応熱、及び、第 2 生成装置 70 でメタンを生成する際に生じる反応熱の少なくとも一方の反応熱の少なくとも一部が回収されてもよい。また、分離装置 25 は、第 1 生成装置 60 で炭素数が 2 以上の炭化水素が生成される際に生じる反応熱、及び、第 2 生成装置 70 でメタンを生成する際に生じる反応熱の少なくとも一方の反応熱の少なくとも一部によって、二酸化炭素を含有するアルカリ性溶液 A から二酸化炭素を分離してもよい。これに

より、プロセス全体のエネルギー効率を向上させることができる。

[0061] 次に、炭化水素生成システム 1 の効果について説明する。

[0062] 本実施形態に係る炭化水素生成システム 1 は、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方並びに水素を含む第 1 原料から炭素数が 2 以上の炭化水素を生成する第 1 生成装置 60 を備える。炭化水素生成システム 1 は、水素並びに第 1 生成装置 60 から排出された第 1 原料中の一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む第 2 原料からメタンを生成する第 2 生成装置 70 を備える。

[0063] また、本実施形態に係る第 1 生成装置 60 は、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方並びに水素を含む第 1 原料から炭素数が 2 以上の炭化水素を生成し、第 2 生成装置 70 に接続される。第 2 生成装置 70 は、水素並びに第 1 生成装置 60 から排出された第 1 原料中の一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む第 2 原料からメタンを生成する。

[0064] また、本実施形態に係る第 2 生成装置 70 は、水素並びに第 1 生成装置 60 から排出された第 1 原料中の一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む第 2 原料からメタンを生成する。第 1 生成装置 60 は、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方並びに水素を含む第 1 原料から炭素数が 2 以上の炭化水素を生成する。

[0065] 本実施形態に係る炭化水素生成システム 1、第 1 生成装置 60 及び第 2 生成装置 70 によれば、以下のような効果が得られる。すなわち、第 1 生成装置 60 に供給される一酸化炭素及び二酸化炭素のうち、炭素数が 2 以上の炭化水素として生成されなかった未反応分の一酸化炭素及び二酸化炭素が、メタンを生成する原料として第 2 生成装置 70 で使用される。そのため、第 1 生成装置 60 において炭素数が 2 以上の炭化水素の収量が十分に得られない場合であっても、第 2 生成装置 70 において高い効率でメタンが生成される。したがって、炭化水素生成システム 1 は、メタンだけでなく、メタン以外の付加価値の高い炭化水素を生成することができる。

[0066] また、第 1 生成装置 60 及び第 2 生成装置 70 によって、第 1 原料に含ま

れる一酸化炭素及び二酸化炭素の大部分が消費されるため、炭化水素生成システム 1 から排出される一酸化炭素及び二酸化炭素の排出量を低減することができる。

[0067] このように、本実施形態に係る炭化水素生成システム 1、第 1 生成装置 60 及び第 2 生成装置 70 によれば、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方からメタン及びメタン以外の炭化水素を効率よく生成することができる。

[0068] [炭化水素生成方法]

次に、本実施形態に係る炭化水素生成方法について説明する。炭化水素生成方法は、第 1 生成工程と、第 2 生成工程と、を含む。第 1 生成工程は、上述したように、第 1 生成装置 60 において、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方並びに水素を含む第 1 原料から炭素数が 2 以上の炭化水素を生成する工程である。また、第 2 生成工程は、上述したように、第 2 生成装置 70 において、水素並びに第 1 生成工程で排出された第 1 原料中の一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方を含む第 2 原料からメタンを生成する工程である。

[0069] 上述した理由と同様の理由により、本実施形態に係る炭化水素生成方法によれば、一酸化炭素及び二酸化炭素の少なくともいずれか一方からメタン及びメタン以外の炭化水素を効率よく生成することができる。

[0070] 特願 2020-051245 号（出願日：2020 年 3 月 23 日）の全内容は、ここに援用される。

[0071] いくつかの実施形態を説明したが、上記開示内容に基づいて実施形態の修正または変形をすることが可能である。上記実施形態のすべての構成要素、及び請求の範囲に記載されたすべての特徴は、それらが互いに矛盾しない限り、個々に抜き出して組み合わせてもよい。

[0072] 本開示は、例えば、国際連合が主導する持続可能な開発目標（SDGs）の目標 13『気候変動及びその影響を軽減するための緊急対策を講じる』に貢献することができる。

符号の説明

[0073]	1	炭化水素生成システム
	2 0	二酸化炭素回収装置
	2 1	吸収装置
	2 5	分離装置
	6 0	第 1 生成装置
	7 0	第 2 生成装置