

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-512336
(P2008-512336A)

(43) 公表日 平成20年4月24日(2008.4.24)

(51) Int.Cl.

CO 1 B 3/38 (2006.01)
CO 1 B 3/56 (2006.01)

F 1

CO 1 B 3/38
CO 1 B 3/56

テーマコード（参考）

4G140

(21) 出願番号	特願2007-530630 (P2007-530630)
(86) (22) 出願日	平成17年9月2日 (2005. 9. 2)
(85) 翻訳文提出日	平成19年5月7日 (2007. 5. 7)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2005/009472
(87) 國際公開番号	W02006/027175
(87) 國際公開日	平成18年3月16日 (2006. 3. 16)
(31) 優先権主張番号	PA200401364
(32) 優先日	平成16年9月9日 (2004. 9. 9)
(33) 優先権主張国	デンマーク (DK)

(71) 出願人 590000282
　　ハルドール・トップサー・アクチエゼルスカ
　　ベット
　　デンマーク国、2800 リングビー、ニ
　　マレベエイ、55

(74) 代理人 100069556
　　弁理士 江崎 光史

(74) 代理人 100093919
　　弁理士 奥村 義道

(74) 代理人 100111486
　　弁理士 鍛治澤 實

(72) 発明者 デュビュイエル・イーブ
　　デンマーク国、1308 コペンハーゲン
　　ヨ、クレルケガーデ、25ベ

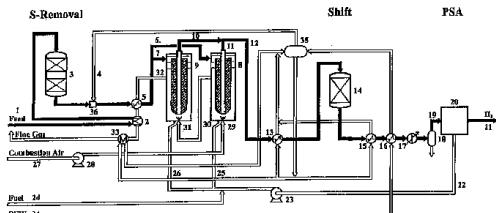
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素および／または一酸化炭素の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水素および／または一酸化炭素の生成を、水蒸気送り出しなしの従来技術の方法でよりも少ない供給原料と燃料とと一緒にした消費量にて、かつ、高い熱効率にて達成できる方法を提供することが望まれている。

【解決手段】 気体状または液体状炭化水素供給原料と燃料流に関して並列して及び燃焼用空気に関して直列で少なくとも2つの水蒸気改質装置を用いることによって解決される。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

気体状又は液体状炭化水素供給原料から水素及び／又は一酸化炭素のリッチなガスを製造するための、

(a) 炭化水素供給物を脱硫し、該供給物をプロセス廃熱で得られる水蒸気と混合し、該混合物を水蒸気改質領域に供給して、水蒸気との反応によって炭化水素供給物を転化して水素、一酸化炭素、二酸化炭素、残留メタン及び過剰水蒸気の混合物となるプロセスガスを生成し；

(b) 水蒸気の生成によってプロセスガスを冷却し；

(c) 水素及び／又は一酸化炭素を浄化する領域に該プロセスガスを導くことによって水素及び／又は一酸化炭素を分離し；

(d) 浄化領域からの実質的に全ての排ガスを改質領域に燃料として添加して、改質反応用の熱を提供し；

(e) 改質領域からの熱い煙道ガスを回収しそして該熱い煙道ガスを水蒸気生成によって少なくとも部分的に冷却し；

(f) プロセスガス及び煙道ガスの冷却によって生じる実質的に全ての水蒸気をプロセス水蒸気として回収する

各段階を含む方法において、

改質領域が少なくとも2つの改質反応器を有し、それら改質反応器には炭化水素供給原料と水蒸気との供給混合物が並列で供給されそして燃料がそれら改質反応器のバーナーに並列で添加されて燃焼される、他方、燃焼用空気が第一の改質反応器に適切な断熱火炎温度を保証するのに必要な量で添加されそして第一改質反応器からの部分的に冷却された煙道ガスを、適切な断熱火炎温度を保証するのに必要な量で上記燃焼用空気の関係で直列に配置された少なくとも1つの後続改質反応器で燃焼用空気として使用することを特徴とする、上記方法。

【請求項 2】

段階(a)が、炭化水素供給物及び／又は炭化水素供給物と水蒸気との供給混合物を改質領域からの熱い煙道ガスと間接的に熱交換することによって予備加熱する工程を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

段階(b)が、冷却されたプロセスガスの全て又は一部を、追加的に水素を生成しながら水蒸気との反応によって一酸化炭素から二酸化炭素に転化するためのシフト転化段階に供給する工程を更に含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

段階(b)からの又は前記シフト転化段階からのプロセスガスを、追加的な水蒸気の生成及び／又はボイラー供給水の加熱によって更に部分的に冷却し、最終的に空気及び／又は冷却水で冷却して過剰の水蒸気を凝縮させ、そして未凝縮のガスから凝縮水を分離する、請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも2つの改質反応器が対流式改質反応器である、請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

前記浄化領域が水素浄化領域となる、請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

前記水素浄化領域が圧力スイング吸着(PSA)装置となる、請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

前記浄化領域が一酸化炭素浄化領域となる、請求項1、2、4又は5に記載の方法。

【請求項 9】

前記一酸化炭素浄化領域が、回収した二酸化炭素を大気に放出するか又は回収した二酸

10

20

30

40

50

化炭素を少なくとも1つの改質反応器の炭化水素供給流に再循環する二酸化炭素除去装置を備えており、後ろに低温段階を含み、そこで生成ガスとして一酸化炭素を回収する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記浄化領域が、回収した二酸化炭素を大気に放出するか又は回収した二酸化炭素を少なくとも1つの改質反応器の炭化水素供給流に再循環する二酸化炭素除去装置を備えており、後ろに、予めに決められたモル比で水素及び一酸化炭素を含む流れを回収することを可能とする膜装置を含む、請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】

あらゆる改質反応器に添加される燃焼用空気が、前記の適切な断熱火炎温度が約1400以下であることを保証する量で提供される、請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項12】

追加的外部燃料を、改質領域に熱を提供するために、浄化領域からの排ガスと一緒に供給する、請求項1～11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項13】

(a) 炭化水素供給物を脱硫し、該供給物をプロセス廃熱で生じる水蒸気と混合し、該混合物を、水蒸気との反応によって炭化水素供給物を転化して水素、一酸化炭素、二酸化炭素、残留メタン及び過剰水蒸気の混合物となるプロセスガスを生成するために水蒸気改質領域に供給し、該改質領域が少なくとも2つの改質反応器を有し、それらには炭化水素供給原料と水蒸気との供給混合物が並列で供給されそして燃料がこれらの改質反応器のバーナーに並列で添加されて燃焼され、他方、燃焼用空気が第一の改質反応器に適切な断熱火炎温度を保証するのに必要な量で添加されそして第一改質反応器からの部分的に冷却された煙道ガスが、適切な断熱火炎温度を保証するのに必要な量で上記燃焼用空気の関係では直列に配置された少なくとも1つの後続の改質反応器で燃焼用空気として使用され；

20

(b) 水蒸気の生成によってプロセスガスを冷却し；

(c) 水素及び/又は一酸化炭素を浄化する領域に該プロセスガスを導くことによって水素及び/又は一酸化炭素を分離し；

(d) 浄化領域からの実質的に全ての排ガスを改質領域に燃料として添加して、改質反応用の熱を提供し；

30

(e) 改質領域からの熱い煙道ガスを回収しそして該熱い煙道ガスを水蒸気生成によって少なくとも部分的に冷却し；

(f) プロセスガス及び煙道ガスの冷却によって生じる実質的に全ての水蒸気をプロセス水蒸気として回収し；そして

(g) 水素及び/又は一酸化炭素を含む段階(c)の生成ガスをメタノールに転化するメタノールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素及び/又は一酸化炭素のリッチなガスを炭化水素供給物の水蒸気改質によって製造するための方法及び装置に関する。特に本発明は、過剰の水蒸気を一緒に生成することなく、かつ、熱効率を高めた、水素及び/又は一酸化炭素の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

炭化水素供給物の水蒸気改質、水蒸気改質段階からの生成物プロセスガスの、水蒸気生成による冷却、次いで一酸化炭素への転化、更なる冷却、凝縮した水の分離及び適當な手段での水素及び/又は一酸化炭素の浄化によって水素及び/又は一酸化炭素を製造することは従来の周知技術である。水素が所望の生成ガスである場合には、この様な浄化は二酸化炭素除去、それに続くメタン化又はPSA装置(圧力スイング吸着法)を通す各段階を含む。この浄化は、水素と一酸化炭素との混合物が所望の生成物である場合には、水素の

50

一部を膜で分離する段階を含んでいてもよいし又は一酸化炭素が所望の生成物である場合には、二酸化炭素を除去し、次いで低温分離又は一酸化炭素の回収に有効な他の方法によって分離する各段階を含んでいてもよい。後者の場合には、一酸化炭素回収装置から水素リッチの排ガスを更に、例えば P S A 装置で処理して第二の所望の生成物として純粋の水素を回収してもよい。

【0003】

水蒸気改質は高い吸熱法であるので、一般に例えば米国特許第 5 , 932 , 141 号明細書及び I. Dybkjar, S.Winter Madsen 及び N. Undenggaard の Revamp options to increase hydrogen production (水素生成量を増加させる改善手段) ” 、 Petroleum Technology Quarterly (石油技術季刊誌) 、 Spring 2000, 第 93-97 頁 “ なる文献の第 2 図に記載されている様な放射炉中の触媒充填管中で炭化水素供給物を改質反応させて実施する。この様な改質装置では、高い断熱火炎温度（即ち、エンタルピーが周囲と交換されない場合に燃料と空気又は酸素含有ガスとから達成される温度）、例えば 2000 以上を提供するよう 10 に、熱を、僅かに過剰の空気、一般に化学量論量（即ち、燃料中の全ての燃焼性成分を完全に燃焼させるのに必要な正確な酸素量を含有する空気量）より 5 ~ 20 % 多い空気を用いて色々なレベルに炉中に配列された沢山のバーナーによる外部燃焼によって供給する。これによって、改質反応のための熱は、熱いガスからの及び炉壁からの放射によって、固体触媒が配置されてた改質器管に供給されそして炉を高温、一般に約 1000 で離れる煙道ガスからは対流によって僅かな程度供給される。多くの実際的な状況では水蒸気は僅かでありそしてそれ故に水蒸気の送り出しは望むことができない。放射炉（管状改質器）の使用するこの種類の改質法では、過剰の水蒸気の生成を避ける様な条件にコントロールすることができない。更に、燃焼義務の約 50 % しか改質器管壁に伝達されず、必要な一定の外部燃料が供給される。それ故に、水蒸気改質法での熱効率は低レベルである。

【0004】

他の種類の改質法は熱交換改質、特にいわゆる、対流的改質である。この場合には、改質反応に必要な熱は、反応が行われる触媒充填管に、主として煙道ガスから対流によって提供される。対流式改質装置においては断熱火炎温度は、改質器の管の構造に使用される材料並びに改質装置の他の機械部材の許容度に依存するある最大値以下でなければならない。何故ならば、断熱火炎温度での煙道ガスが、高過ぎる温度では損傷し得る改質器内部と直接的に接触しているからである。周囲の空気を使用する場合には、大過剰の燃焼用空気は一般に化学量論比の約 100 % 以上が必要である。改質反応に熱を供給した後に改質装置を離れる時、煙道ガスは未だ相当の量の酸素、一般に約 10 容量 / 容量 % 以上の酸素を含有しており、そして一般に約 600 の温度である。プロセスガス及び改質器を離れる煙道ガスの潜熱は、しばしば水蒸気の生成及び炭化水素供給物の予熱に殆ど使用される。

【0005】

ヨーロッパ特許出願公開第 0 , 535 , 505 号明細書には、差し込み式管を含む特別な種類の熱交換式反応器、即ち外側管と内部管との間の環状空間に触媒が配置されている管での改質法が開示されており、この方法では炭化水素供給物が最初に触媒含有環状空間を一方の方向に通過し、次いで内側の空（触媒の無い）の管を反対方向に通る。差し込み式管の外側を流れる煙道ガスによって熱の一部が提供され、追加的な熱が差し込み内側管を通り流れる改質済みガスによって供給される。この種類の反応器も対流式改質器として従来技術に属している。これは耐熱ライナーのある鞘状物の内側に複数の差し込み式管で構成されており、そして高圧を適用したり及び比較的大きい収容能力、例えば約 10 , 000 N m³ / 時までの水素の収容能力に特に適している。放射炉と反対に対流式改質器は改質器管状領域からしばしば分離された一つのバーナーを備えているので、それ故に改質器の設計及び運転が簡単である。

【0006】

米国特許第 5 , 925 , 328 号明細書は、アンモニア合成ガスの製造に特に適する方法を開示している。この方法は少なくとも 2 つの熱交換式改質器、特に上述の様な慣用の差し込み式管タイプの装置を含み、これらの装置には炭化水素供給ガスが各々の改質装置

10

20

30

40

50

に導入する以前に水蒸気及び脱酸素済み煙道ガスと混合される平行流に分割される。各装置は燃料入口及び燃焼酸化剤入口とを有する。前記燃焼酸化剤は圧縮された空気として大過剰（化学量論比の約 100%）に第一の改質装置のバーナーに燃料流と一緒に導入され、その結果火炎温度は約 1400 以下に維持される。今や一部酸素が消費されそして改質器管と熱交換された圧縮空気は、約 600 の温度の煙道ガスとして第一の改質装置を離れそして第二の改質装置で燃焼用空気として使用される。前記第二の装置の火炎温度も 1400 以下に維持される。第二の装置からの煙道ガスは主として窒素、二酸化炭素及び水よりなるガス流を生じるために、更に酸素が消費されている。このガス流の一部はいかなる残留酸素も除くために処理され、次いで炭化水素供給ガス流に混入される。この煙道ガスの量は、最後の改質装置を離れる生成ガス中でアンモニア合成に適する水素・窒素比を得るように選択することができる。この引用例は、第二の改質器からの煙道ガス中の酸素を減少させるための脱酸素装置の必要性を明記しており、それ故に燃料として浄化装置からの排ガスを使用することについては言及されていない。第一の改質装置中で約 100% 過剰の空気を必要とするので、外部燃料投入も改質反応を維持するために必要である。従って供給量及び燃料消費量は比較的に多い。

10

20

30

40

【0007】

別の種類の対流式改質法は、1997 National Petroleum Refiners Association (1997 年国際石油精製協会) の年次会議 (1997 年 3 月 16 ~ 18 日)、テキサス、サンアントニオ、国際協会センターに出席した I. Dybkjar 等、AM-97-18 の "Medium size hydrogen supply using the Topsoe convection reformer (トプサー対流式改質器を使用する中規模水素供給)" に開示されている。この方法は、炭化水素の脱流；水蒸気との混合、1 つの対流式改質器に混合流を通すこと；水蒸気の生成による改質済みガスの冷却；一酸化炭素を水素に転化するためにシフトコンバーターへ該ガスを通すこと；該ガスの更なる冷却；及び PSA 装置での水素リッチガスの最終浄化を含む。PSA 装置からの排ガスは水蒸気改質法のための燃料供給物として使用される。少量の外部燃料は、燃料点火の間の柔軟性を保証するために使用することができる。対流式改質器からの煙道ガスは水蒸気の製造、水蒸気の過熱、供給原料の予熱及び改質器への燃焼用空気の余熱に使用してもよい。1 つだけの対流改質器を用いるこの改質法では実質的に全ての水蒸気がプロセス水蒸気として使用されそして、PSA 装置からの全ての排ガスが燃料として使用されるので、原則として対流式改質器用の外部燃料は必要ない。しかしながら 1 つの対流式改質器中で約 100% 過剰の空気を必要とすることは多大な燃料供給を必要とし、その結果、生成される水素の単位容積当たりに必要な供給原料量及びそれによって供給原料と燃料とと一緒にした消費量が未だ著しく多い。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

それ故に水素および / または一酸化炭素の生成を、水蒸気送り出しなしの従来技術の方法よりも、供給原料と燃料とと一緒にした少ない消費量で、かつ、高い熱効率にて達成できる方法を提供することが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は驚くべきことに、炭化水素供給原料と燃料流に関して平行して及び燃焼用空気に直列の少なくとも 2 つの水蒸気改質装置を用いることによって、有意義なメリット、特に水素および / または一酸化炭素の生成工程での高い熱効率が水蒸気送り出しなしに、かつ、供給原料と燃料と一緒にした少ない消費量にて達成されることを見出した。

【0010】

本発明によれば、気体状又は液体状炭化水素供給原料から水素及び / 又は一酸化炭素のリッチなガスを製造するための、

- 炭化水素供給物を脱硫し、該供給物をプロセス廃熱で得られる水蒸気と混合し、該混

50

合物を水蒸気改質領域に供給して、水蒸気との反応によって炭化水素供給物を転化して水素、一酸化炭素、二酸化炭素、残留メタン及び過剰水蒸気の混合物よりなるプロセスガスを生成し；

- 水蒸気の生成によってプロセスガスを冷却し；
- 水素及び／又は一酸化炭素を浄化する領域に該プロセスガスを導くことによって水素及び／又は一酸化炭素を分離し；
- 処理領域からの実質的に全ての排ガスを改質領域に燃料として添加して、改質反応用の熱を提供し；
- 改質領域からの熱い煙道ガスを回収しそして該熱い煙道ガスを水蒸気生成によって少なくとも部分的に冷却し；
- プロセスガス及び煙道ガスの冷却によって生じる実質的に全ての水蒸気をプロセス水蒸気として回収する

各段階を含む方法において、

改質領域が少なくとも2つの改質反応器を有し、それら改質反応器には炭化水素供給原料と水蒸気との供給混合物が並列で供給されそして燃料がそれら改質反応器のバーナーに並列で添加されて燃焼される、他方、燃焼用空気が第一の改質反応器に適切な断熱火炎温度を保証するのに必要な量で添加されそして第一改質反応器からの部分的に冷却された煙道ガスを、適切な断熱火炎温度を保証するのに必要な量で上記燃焼用空気の関係で直列に配置された少なくとも1つの後続改質反応器で燃焼用空気として使用することを特徴とする、上記方法に関する。

【0011】

少なくとも2つの改質装置の配列が、生成される水素および／または一酸化炭素の単位容積当たりの、供給原料と燃料との組合せ要求量を著しく減少させる。後でプロセス水蒸気として使用される生成水蒸気の量は、生成される水素の単位当たりの燃焼用空気の量が減少されるので減少されそしてそれ故に、水蒸気と炭化水素供給原料中に含まれる炭素とのモル比として規定される、水蒸気と炭素との比（S/C-比）が一つだけの改質反応器が使用される場合に比べて小さくなる。これは以下の様な沢山の長所をもたらす：

- 水素および／または一酸化炭素の生成プラントを通る総ガス流量が減少し、装置をより小さくしおよび／または圧力低下を少なくする；
- 比較的に高い総合的エネルギー効率（即ち、水素及び／又は一酸化炭素という生成物の比較的に低い加熱値 + 炭化水素供給材料の比較的に低い加熱値及びプロセスに添加されるあらゆる外部燃料によって分けられる、場合によって行う送り出し水蒸気のエンタルピー含有量）を伴って、過剰の水蒸気の凝縮によって低温での熱損失を低減する；
- 一酸化炭素が所望の生成物である場合に、水蒸気改質域からの生成物プロセスガスにおける比較的に高い一酸化炭素濃度及びそれ故の比較的に低い水素：一酸化炭素 - 比。

【0012】

この明細書において“水素及び／又は一酸化炭素の生成”とは、水素及び一酸化炭素が別々の又は混合された生成ガス流として製造できることを意味する。それ故に生成ガス流は96容量%以上、好ましくは99容量%以上の水素を含有する浄化された水素流でもよい。生成物流は96容量%以上、好ましくは99容量%以上の一酸化炭素を含有する浄化された一酸化炭素流でもよい。生成物流は4:1、しばしば3:1、更にしばしば2:1、好ましくは1:1の予め決められた水素：一酸化炭素 - 比を有する水素と一酸化炭素との混合物を含有する流れでもよい。

【0013】

本発明は、水素及び／又は一酸化炭素を製造するのに使用されるプラント（装置）、例えば炭化水素供給物の脱硫手段及び／又は他の必要な浄化手段、炭化水素供給物と水蒸気との混合手段、及び供給物と水蒸気との混合物を改質する手段、改質領域からの一緒にされた生成ガスの冷却手段、及びプロセスガスを水素及び／又は一酸化炭素に更に転化及び浄化する他のあらゆる手段、及び改質反応器に供給される燃焼用空気に関して直列的に配列された少なくとも2つの改質反応器を含めた、改質領域で燃料として使用される水素及

10

20

30

40

50

び／又は一酸化炭素浄化装置からの実質的に全ての排ガスの回収システムも包含する。

【0014】

改質反応器の数は水素及び一酸化炭素の浄化装置を離れる燃料の量及び組成に左右される。有利な一つの実施態様においては、この方法を、炭化水素供給流及び燃料流に関しては並列に連結されそして燃焼用空気に関して直列に連結された2つの改質反応器で実施する。（最後の改質反応器からの）最終の燃料ガス中の好ましい酸素濃度は2容量%より少ない。更に高い酸素濃度は、添加される過剰の空気で熱損失が増加し、それ故に上記で規定した様なプロセスの総合的熱効率を低減するので望ましくない。特に、2つの改質反応器を用いてこの方法を実施そして燃料が（水素回収のための）PSA装置からの排ガスで実質的に構成されている場合には、最後の改質反応器からの煙道ガス中の所望の2容量%より少ない酸素濃度が得られる。好ましくは改質反応器は対流式改質反応器である。

10

【0015】

経済的に及び環境衛生上有利であるように、即ち慣用の方法に比較して、燃料及び炭化水素供給物の組み合わせた必要量が少なくそして生じる水素及び／又は一酸化炭素の単位当たりの二酸化炭素の排出量が少ないように方法を実施し及びプラントを運転することが可能である。

【0016】

本発明は、炭化水素供給物及び／又は炭化水素供給物と水蒸気との供給混合物を改質領域からの熱い煙道ガスと間接的に熱交換することによって予熱する工程も更に含む。

20

【0017】

燃焼用空気は好ましくは、燃焼の間の火炎温度が約1400 を超えないことを保証する量で新鮮な空気として第一の改質反応器に添加する。この温度は好ましくは1300 以下であり、例えば燃焼段階からの熱いガスと直接的に接触する反応器材料、例えば管状物の損傷を防ぐために1100～1300 の範囲内であるのが好ましい。従って、前述した通り、適切な断熱火炎温度は約1400 を超えない温度を意味する。この明細書において“断熱火炎温度”、火炎温度及び燃焼温度は互いに取り替え可能に使用されている。これらの言葉は、周囲とエンタルピー交換がない場合に燃料及び空気（酸素含有ガス）で達成される温度を意味する。第一の改質反応器からの煙道ガスは、次いで第二の改質反応器に燃焼用空気として添加されるが、他方、第二の反応器からの煙道ガスは任意の第三の反応器のための燃焼用空気として使用できる。従って、追加的な改質反応器を配置してもよい。

30

【0018】

本発明は、改質領域からの、即ち、少なくとも2つの改質反応器からの熱い煙道ガスの回収及び熱い煙道ガスを水蒸気の生成によって少なくとも部分的に冷却することも包含する。従ってあらゆる改質反応器の煙道ガスの一部は燃焼用空気以外の目的に転用しても使用してもよい。例えば第一の改質反応器からの煙道ガスの一部を炭化水素供給物又は炭化水素供給物と水蒸気との混合物の予熱のために及び方法で使用すべき水蒸気の生成のために使用してもよい。好ましくは改質領域から回収される全ての熱い煙道ガスは最後の改質反応器からの煙道ガスである。熱い煙道ガスとは約700 以下、例えば450～650 、好ましくは約600 以上の温度のガスを意味する。

40

【0019】

最後の改質反応器からの煙道ガスは、例えば改質反応器の上流の慣用の脱硫段階の前及び／又は後で間接的に熱交換することによって、炭化水素供給物の間接的熱交換に使用してもよい。最後の改質反応器からの煙道ガスは方法で使用すべき水蒸気の生成のために熱交換媒体としても使用することができる。いずれかの先行改質反応器で追加的燃焼用空気として役立てるように前記最後の改質反応器からの煙道ガス流の一部を転用することも可能である。これは燃焼の間の火炎温度を容易に制御するという利益をもたらし、それによって適切な火炎温度、好ましくは約1400 以下の温度が保証される。

【0020】

本発明は、プロセスガスの冷却によって生じる実質的に全ての水蒸気及びプロセス流と

50

しての煙道ガスを回収することを包含する。“生じる実質的に全ての水蒸気の回収”とは、プロセスガス（回収されたガス）及び煙道ガスが水蒸気を生成するために冷却され、その中の生成された少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも95重量%、更に好ましくは少なくとも99重量%の水蒸気が、浄化領域で必要とされるあらゆる水蒸気を引き込んだ後に、該水蒸気を改質反応器への供給流に混入することによって方法の中に回収され、その結果不都合な水蒸気の送り出しが避けられることを意味する。このように水蒸気は本方法において廃熱から生成される。煙道ガス中の潜熱を電力の生成に回収する必要がない。

【0021】

炭化水素供給流は水素生成のための水蒸気改質によって転化するのに適するあらゆるガス、例えば天然ガス、ナフサ、LPG及び精油工程からの排ガスよりなる。改質領域に導入する前に、炭化水素供給流を水蒸気と混合して、ガス中の水蒸気：炭素-比（水のモル数と炭素のモル数との比）が水蒸気改質反応器に受け入れられる範囲内、例えば0.5～1.0、好ましくは1～5、特に好ましくは1.5～4とする。

10

【0022】

改質反応器からのプロセスガス流は場合によっては混合され、ボイラーの様な適当な手段で、水蒸気生成によって適当な温度に冷却されそして、水素が所望の生成ガスである場合にはプロセスガス（改質されたガス）の一酸化炭素が残留水蒸気との反応によって水素と二酸化炭素に転化される慣用のシフト反応段階に付し、それによってプロセスガスを更に所望の生成物、即ち水素をリッチにする。シフト反応は、水蒸気生成によって生成物のプロセスガスを冷却する上記の手段の前方で下流に配置されている慣用の一段階又は二段階シフト転化装置で実施するのが有利である。

20

【0023】

場合によっては各改質反応器からのプロセス流は、それらが混合されそして更にシフト転化器で処理される前に水蒸気生成によって別々に冷却されてもよい。各改質器からのプロセス流を別々に冷却しそしてその冷却された各プロセス流をシフト転化段階に委ねることも可能である。一酸化炭素が所望の生成物である場合には、一つ、幾つか又は全てのプロセスガス流をシフト転化するのを避け也好い。

【0024】

任意のシフト反応段階の後に、転化されたガス流を更に冷却する。この冷却は追加的な水蒸気の生成及び／又はボイラー供給水の加熱によって部分的に行い、空気での冷却および／または水冷によって過剰の水蒸気を凝縮しそして次に凝縮した水を未凝縮ガスから分離するのが好ましい。二酸化炭素除去装置が浄化領域に含まれている場合には、該二酸化炭素除去装置の加熱要求の一部又は全てに適合するように冷却を部分的に行ってもよい。

30

【0025】

未凝縮ガス流（水素及び／又は一酸化炭素リッチのプロセスガス流）の浄化は、PSA装置、二酸化炭素除去装置、膜装置及び低温装置の単独又はそれらの組合せの装置による慣用の水素及び／又は一酸化炭素浄化領域において実施する。水素が所望の生成ガスである場合には、有利な水素浄化段階はPSA装置である。一酸化炭素が所望の生成ガスである場合には、有利な一酸化炭素浄化段階は大気に二酸化炭素を排気する手段又は少なくとも1つの改質反応器の炭化水素供給流に回収二酸化炭素を循環する手段及び生成ガスとして一酸化炭素を回収する後続の低温段階に導く手段を含む二酸化炭素回収装置である。水素及び一酸化炭素を所定のモル比で含有する流れを所望する場合には、浄化領域は好ましくは大気に二酸化炭素を排気する手段又は少なくとも1つの改質反応器の炭化水素供給流に回収二酸化炭素を循環する手段を含む二酸化炭素除去装置及び後続の慣用の膜装置である。水素浄化装置、例えばPSA装置は有利には、上記膜装置からの水素リッチ生成物流を（浸透法で）浄化して水素生成物流とするように、上記膜装置の下流に配置する。従って本発明は、上記水素リッチ流を生成物流として水素を回収するためにPSA装置で更に処理する浄化段階も含む。この様に“浄化領域”とは、冷却されたプロセスガスを最終的に水素及び／又は一酸化炭素に濃縮するのに使用される1つ以上の浄化装置を意味する

40

50

。

【0026】

1つ以上の浄化装置を含む浄化領域からの排ガスは主として二酸化炭素、水素、メタン及び一酸化炭素のあらゆる成分を含有しており、回収されそして少なくとも1つ、好ましくは全ての改質反応器でガス状燃料として使用され、その結果、外部燃料の供給が最小限とされるか又は完全に回避される。燃焼の間に十分な融通性を達成するために、一般に少量（改質反応器で必要とされる燃料の10%より少ない量）しか外部燃料を供給しない。従って、この明細書において“浄化領域からの実質的に全ての排ガスの添加”とは、改質反応器で必要とされる燃料の量の0～20%の任意の量、しばしば10%まで、例えば5%を外部燃料源、即ち、浄化装置からの排ガス以外の燃料源によって提供することを意味する。例えば外部燃料源は炭化水素供給原料からのページ流でもよい。それ故に本発明は水素及び/又は一酸化炭素を生成するための方法及び装置において、追加的な外部燃料を浄化装置からの排ガスと一緒に供給して燃焼時の安定性及び柔軟性及び改質反応のための熱を提供する、上記方法及び装置にも関する。“浄化領域からの実質的に全ての排ガスの添加”とは、燃料として価値の無い流れ、例えば二酸化炭素除去装置からの排ガスを添加することも含む。10

【0027】

本発明は、本方法によって直接的に得られるメタノールの製造にも関する。従って本発明は、20

(a) 炭化水素供給物を脱硫し、該供給物をプロセス廃熱で生じる水蒸気と混合し、該混合物を、水蒸気との反応によって炭化水素供給物を転化して水素、一酸化炭素、二酸化炭素、残留メタン及び過剰水蒸気の混合物となるプロセスガスを生成するために水蒸気改質領域に供給し、該改質領域が少なくとも2つの改質反応器を有し、それらには炭化水素供給原料と水蒸気との供給混合物が並列で供給されそして燃料がこれらの改質反応器のバーナーに並列で添加されて燃焼され、他方、燃焼用空気が第一の改質反応器に適切な断熱火炎温度を保証するのに必要な量で添加されそして第一改質反応器からの部分的に冷却された煙道ガスが、適切な断熱火炎温度を保証するのに必要な量で上記燃焼用空気の関係では直列に配置された少なくとも1つの後続の改質反応器で燃焼用空気として使用され；20

(b) 水蒸気の生成によってプロセスガスを冷却し；

(c) 水素及び/又は一酸化炭素を浄化する領域に該プロセスガスを導くことによって水素及び/又は一酸化炭素を分離し；30

(d) 浄化領域からの実質的に全ての排ガスを改質領域に燃料として添加して、改質反応用の熱を提供し；

(e) 改質領域からの熱い煙道ガスを回収そして該熱い煙道ガスを水蒸気生成によって少なくとも部分的に冷却し；

(f) プロセスガス及び煙道ガスの冷却によって生じる実質的に全ての水蒸気をプロセス水蒸気として回収し；そして

(g) 水素及び/又は一酸化炭素を含む段階(c)の生成ガスをメタノールに転化するメタノールの製造方法に関する。40

【0028】

本発明を、本発明の方法及びプラント（装置）の有利な一つの実施態様に従う水素製造プラントのフローシートを示す図面によって更に詳細に説明する。

【0029】

炭化水素供給物(1)を改質領域からの煙道ガスとの間接的熱交換によって熱交換器(2)で予熱し、反応器(3)において慣用の手段で脱硫そして混合装置(36)で流れ(4)と混合する。この混合物を熱交換器(5)で煙道ガスと熱交換することによって加熱する。場合によってはこの流れを、脱硫供給物と混合する前に熱交換器(5)で別々に加熱してもよい。脱硫した供給物と水蒸気との予熱された混合物を改質反応器(8)及び(9)に個々に供給される並列流(6)及び(7)に分割する。改質反応器は差し込み式管で図示しているが、燃焼用空気によって加熱されるあらゆる種類の改質反応器でもよい50

。改質反応器からの生成物出口ガス(10)及び(11)は、1つのプロセスガス流(12)中に混入され、ボイラ(13)での水蒸気生成によって冷却される。冷却された流れは慣用のシフト転化装置(14)に通されそして上記転化装置からの出口ガスを更にボイラ(15)、ボイラ供給水(BFW)予熱器(16)及び1つ又は複数の最終冷却器(17)で更に冷却する。水を分離器(18)で未凝縮ガスから分離する。この凝縮液は一般に処理段階に送り、他方、未凝縮ガス(19)は水素浄化装置(20)(PSA装置)に送り、そこで水素の殆どが他の未凝縮ガスから分離される。水素は、バーナー(29、31)及び改質反応器(8、9)での圧力低下を克服するために排ガス(22)の圧力がボイラ(23)中で増加する間に、かつ、改質領域で燃料として使用される前に生成物(21)として回収する。

10

【0030】

排ガス(22)は送風機(23)を通過した後に外部燃料(24)の少量の任意の流れと混合しそしてその後に流れ(25)と(26)に分割される。それら分割流はそれぞれ改質反応器(8)及び(9)のバーナー(29)及び(31)に送られる。場合によっては、排ガスの一部だけを送風機(23)に通しそして次に1つの改質反応器のバーナーに通すが、残りの排ガスは別の改質反応器のバーナーに直接的に送る。燃焼用空気(27)はコンプレッサー(28)で圧縮しそして第一の改質反応器(8)のバーナー(29)に送り、そこにおいて燃料流(25)と反応させる。流れ(25)中の燃料ガスの量は、バーナーからの反応生成物を約600の所定の温度に冷却することによって改質反応器での改質反応に十分な熱を供給できるように調節し、そして燃焼用空気の量は約1400を超えないバーナーでの燃焼のための適切な断熱温度を保証するように調節する。第一の改質反応器(8)からの酸素の枯渇した煙道ガス(30)を、燃焼空気に関して直列に配列された第二の改質反応器(9)のバーナー(31)に直接的に通し、そこで約1400を超えない燃焼温度に再び達するように残留燃料(26)を燃焼させる。

20

【0031】

煙道ガス(32)は約600の温度で第二の改質反応器を離れそして(図示していない)煙突を通る前に、熱交換器(2)及び(5)及びボイラ(33)で間接的に熱交換することによって冷却される。ボイラ供給水(BFW)(34)は熱交換器(16)で加熱されそして装置(13, 15及び33)で水蒸気を生成するために使用され、結果として実質的に全ての水蒸気が回収手段(35)で回収されそしてプロセス流(4)として使用される。

30

【0032】

以下の実施例は、従来の方法に比較して、水素生成のために応用した時の本発明の長所を説明する。方法Aは、I. Dybkjar, S.Winter Madsen及びN. UndenggaardのRevamp options to increase hydrogen production(水素生成量を増加させる改善手段)”、Petroleum Technology Quarterly(石油技術季刊誌)、Spring 2000、第93-97頁“なる文献の第2図に説明されている通りの慣用の水素生成法に相当する。この方法は炭化水素供給物の脱硫段階、水蒸気と炭素との3.3の比を保証するために水蒸気を添加する段階、得られる混合物を505に予熱する段階、複数の触媒充填管を有した1つの放射炉(タンブラー型改質器)で水蒸気改質反応を行う段階、水蒸気生成によって転化済みプロセスガスの冷却及びそれに続いての慣用のシフト反応段階、更に冷却する段階、凝縮水の分離段階及びPSA装置での水素浄化段階を含む。放射炉は外部燃料が補充されるPSA装置からの排ガスを燃焼させる多数のバーナーによって加熱される。化学量論比の10%に相当する過剰の燃焼用空気が、空気予熱なしに使用される。約1000の温度で放射炉を離れる煙道ガスの熱量は供給物の予熱及び水蒸気生成に使用される。装置で生成された水蒸気の一部はプロセス水蒸気のために使用され、過剰分は送り出し水蒸気として利用できる。

40

【0033】

方法Bは1997 National Petroleum Refiners Association(1997年国際石油精製協会)の年次会議(1997年3月16~18日)、テキサス、サンアントニオ、国際協会センターに出席したI. Dybkjar等、AM-97-18によって説明された差し込み管型の1つの

50

対流式改質器を用いる方法である。

【0034】

方法Cは、添付の図面に図解した、差し込み管型の2つの対流式改質器を含む、本発明の有利な一つの実施態様に従う方法を説明している。

【0035】

本発明の方法Cからは、従来技術の方法A及びBに比べて供給原料+燃料の組合せ要求量を著しく減少させるという結果をもたらすことが判る。更に改質領域での熱効率が方法Aの乏しい43%及び方法Bの穏当な76%から本発明の方法Cでは非常に満足で、かつ、全く驚く程の90%に増加する。熱効率は、燃焼したガスと転化されたプロセスガスから、一緒にしたPSA排ガス及び外部燃料の比較的に低い発熱量によって割った、改質反応器の触媒充填管に移転される熱として規定される。S/C-比も、1つの対流式改質器を用いる慣用の方法Bに比較して2つの対流式改質器を用いた本発明の方法Cにおいて驚くほど低減される。

10

【0036】

【表1】

例

20

	方法A	方法B	方法C
供給物 (Gcal/1000 Nm ³ H ₂)	2.94	3.33	3.08
燃料 (Gcal/1000 Nm ³ H ₂)	1.34	0.11	0.07
供給物+燃料(Gcal/1000 Nm ³ H ₂)	4.28	3.44	3.15
水蒸気送り出し量(kg/1000 Nm ³ H ₂)	1572	0	0
熱効率 (%)	43.1	75.7	90.4
水蒸気：炭素一比 (S/C-比)	3.30	3.44	2.53

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の方法の一つの実施態様を示すフローシートである。

【符号の説明】

30

【0038】

1 . . . 供給物

2 、 5 . . . 熱交換器

3 . . . 反応器

4 . . . プロセス流

6 、 7 . . . 並列流

8 、 9 . . . 改質反応器

10 、 11 . . . 生成物出口ガス

12 . . . プロセスガス流

13 、 15 , 23 、 33 . . . ボイラー

16 . . . ボイラー供給水(BFW)予熱器

40

17 . . . 最終冷却器

18 . . . 分離器

19 . . . 未凝縮ガス

20 . . . 水素浄化装置

21 . . . 生成物

22 . . . 排ガス

23 . . . 送風機

24 . . . 外部燃料

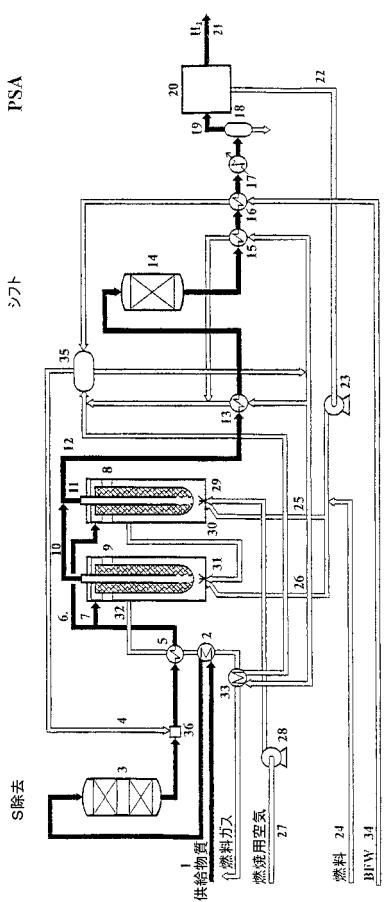
25 、 26 . . . 流れ

27 . . . 燃焼用空気

50

- 28 . . . コンプレッサー
 29、31 . . . バーナー
 30、32 . . . 煙道ガス
 34 . . . ボイラー供給水 (BFW)
 35 . . . 水蒸気回収装置

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成18年6月29日(2006.6.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

気体状又は液体状炭化水素供給原料から水素及び／又は一酸化炭素のリッチなガスを製造するための、

(a) 炭化水素供給物を脱硫し、該供給物をプロセス廃熱で得られる水蒸気と混合し、該混合物を水蒸気改質領域に供給して、水蒸気との反応によって炭化水素供給物を転化して水素、一酸化炭素、二酸化炭素、残留メタン及び過剰水蒸気の混合物よりなるプロセスガスを生成し；

(b) 水蒸気の生成によってプロセスガスを冷却し；

(c) 水素及び／又は一酸化炭素を浄化する領域に該プロセスガスを導くことによって水素及び／又は一酸化炭素を分離し；

(d) 浄化領域からの実質的に全ての排ガスを改質領域に燃料として添加して、改質反応用の熱を提供し；

(e) 改質領域からの熱い煙道ガスを回収しそして該熱い煙道ガスを水蒸気生成によって少なくとも部分的に冷却し；

(f) プロセスガス及び煙道ガスの冷却によって生じる実質的に全ての水蒸気をプロセス水蒸気として回収する

各段階を含む方法において、

改質領域が少なくとも2つの改質反応器を有し、それら改質反応器には炭化水素供給原料と水蒸気との供給混合物が並列で供給されそして燃料がそれら改質反応器のバーナーに並列で添加されて燃焼される、他方、燃焼用空気が第一の改質反応器に1400以下の断熱火炎温度を保証するのに必要な量で添加されそして第一改質反応器からの部分的に冷却された煙道ガスを、1400以下の断熱火炎温度を保証するのに必要な量で上記燃焼用空気の関係で直列に配置された少なくとも1つの後続改質反応器で燃焼用空気として使用することを特徴とする、上記方法。

【請求項2】

段階(a)が、炭化水素供給物及び／又は炭化水素供給物と水蒸気との供給混合物を改質領域からの熱い煙道ガスと間接的に熱交換することによって予備加熱する工程を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

段階(b)が、冷却されたプロセスガスの全て又は一部を、追加的に水素を生成しながら水蒸気との反応によって一酸化炭素から二酸化炭素に転化するためのシフト転化段階に供給する工程を更に含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

段階(b)からのプロセスガスを、追加的な水蒸気の生成及び／又はボイラーサービス水の供給水の加熱によって更に部分的に冷却し、最終的に空気及び／又は冷却水で冷却して過剰の水蒸気を凝縮させ、そして未凝縮のガスから凝縮水を分離する、請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】

シフト転化段階からのプロセスガスを追加的な水蒸気の生成及び／又はボイラーサービス水の供給水の加熱、空気での最終的冷却及び／又は過剰の水蒸気を凝縮するための水の冷却及び凝縮水の未凝縮ガスからの分離によって部分的に更に冷却する、請求項3に記載の方法。

【請求項6】

少なくとも 2 つの改質反応器が対流式改質反応器である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

前記浄化領域が水素浄化領域よりなる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

前記水素浄化領域が圧力スイング吸着 (P S A) 装置よりなる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記浄化領域が一酸化炭素浄化領域よりなる、請求項 1 、 2 、 4 、 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記一酸化炭素浄化領域が、回収した二酸化炭素を大気に放出するか又は回収した二酸化炭素を少なくとも 1 つの改質反応器の炭化水素供給流に再循環する二酸化炭素除去装置を備えており、後ろに低温段階を含み、そこで生成ガスとして一酸化炭素を回収する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記浄化領域が、回収した二酸化炭素を大気に放出するか又は回収した二酸化炭素を少なくとも 1 つの改質反応器の炭化水素供給流に再循環する二酸化炭素除去装置を備えており、後ろに、予めに決められたモル比で水素及び一酸化炭素を含む流れを回収することを可能とする膜装置を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 12】

追加的外部燃料を、改質領域に熱を提供するために、浄化領域からの排ガスと一緒に供給する、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 13】

(a) 炭化水素供給物を脱硫し、該供給物をプロセス廃熱で生じる水蒸気と混合し、該混合物を、水蒸気との反応によって炭化水素供給物を転化して水素、一酸化炭素、二酸化炭素、残留メタン及び過剰水蒸気の混合物よりなるプロセスガスを生成するために水蒸気改質領域に供給し、該改質領域が少なくとも 2 つの改質反応器を有し、それらには炭化水素供給原料と水蒸気との供給混合物が並列して供給されそして燃料がそれらの改質反応器のバーナーに並列に添加されて燃焼され、他方、燃焼用空気が第一の改質反応器に 1 4 0 0

以下の断熱火炎温度を保証するのに必要な量で添加されそして第一改質反応器からの部分的に冷却された煙道ガスが、1 4 0 0 以下の断熱火炎温度を保証するのに必要な量で上記燃焼用空気の関係では直列に配置された少なくとも 1 つの後続の改質反応器で燃焼用空気として使用され；

(b) 水蒸気の生成によってプロセスガスを冷却し；

(c) 水素及び / 又は一酸化炭素を浄化する領域に該プロセスガスを導くことによって水素及び / 又は一酸化炭素を分離し；

(d) 浄化領域からの実質的に全ての排ガスを改質領域に燃料として添加して、改質反応用の熱を提供し；

(e) 改質領域からの熱い煙道ガスを回収そして該熱い煙道ガスを水蒸気生成によって少なくとも部分的に冷却し；

(f) プロセスガス及び煙道ガスの冷却によって生じる実質的に全ての水蒸気をプロセス水蒸気として回収し；そして

(g) 水素及び / 又は一酸化炭素を含む段階 (c) の生成ガスをメタノールに転化するメタノールの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 0】

本発明によれば、気体状又は液体状炭化水素供給原料から水素及び／又は一酸化炭素のリッチなガスを製造するための、

- 炭化水素供給物を脱硫し、該供給物をプロセス廃熱で得られる水蒸気と混合し、該混合物を水蒸気改質領域に供給して、水蒸気との反応によって炭化水素供給物を転化して水素、一酸化炭素、二酸化炭素、残留メタン及び過剰水蒸気の混合物よりなるプロセスガスを生成し；

- 水蒸気の生成によってプロセスガスを冷却し；

- 水素及び／又は一酸化炭素を浄化する領域に該プロセスガスを導くことによって水素及び／又は一酸化炭素を分離し；

- 浄化領域からの実質的に全ての排ガスを改質領域に燃料として添加して、改質反応用の熱を提供し；

- 改質領域からの熱い煙道ガスを回収しそして該熱い煙道ガスを水蒸気生成によって少なくとも部分的に冷却し；

- プロセスガス及び煙道ガスの冷却によって生じる実質的に全ての水蒸気をプロセス水蒸気として回収する

各段階を含む方法において、

改質領域が少なくとも2つの改質反応器を有し、それら改質反応器には炭化水素供給原料と水蒸気との供給混合物が並列で供給されそして燃料がそれら改質反応器のバーナーに並列で添加されて燃焼される、他方、燃焼用空気が第一の改質反応器に1400以下の断熱火炎温度を保証するのに必要な量で添加されそして第一改質反応器からの部分的に冷却された煙道ガスを、1400以下の断熱火炎温度を保証するのに必要な量で上記燃焼用空気の関係で直列に配置された少なくとも1つの後続改質反応器で燃焼用空気として使用することを特徴とする、上記方法に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

燃焼用空気は好ましくは、燃焼の間の火炎温度が約1400を超えないことを保証する量で新鮮な空気として第一の改質反応器に添加する。この温度は好ましくは1300以下であり、例えば燃焼段階からの熱いガスと直接的に接触する反応器材料、例えば管状物の損傷を防ぐために1100～1300の範囲内であるのが好ましい。従って、ここで言う、適切な断熱火炎温度は約1400を超えない温度を意味する。この明細書において“断熱火炎温度”、火炎温度及び燃焼温度は互いに取り替え可能に使用されている。これらの言葉は、周囲とエンタルピー交換がない場合に燃料及び空気（酸素含有ガス）で達成される温度を意味する。第一の改質反応器からの煙道ガスは、次いで第二の改質反応器に燃焼用空気として添加されるが、他方、第二の反応器からの煙道ガスは任意の第三の反応器のための燃焼用空気として使用できる。従って、追加的な改質反応器を配置してもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

本発明は、本方法によって直接的に得られるメタノールの製造にも関する。従って本発明は、気体状の又は液体状の炭化水素供給原料からメタノールを製造する方法において、以下の段階

(a) 炭化水素供給物を脱硫し、該供給物をプロセス廃熱で生じる水蒸気と混合し、該混

合物を、水蒸気との反応によって炭化水素供給物を転化して水素、一酸化炭素、二酸化炭素、残留メタン及び過剰水蒸気の混合物よりなるプロセスガスを生成するために水蒸気改質領域に供給し、該改質領域が少なくとも2つの改質反応器を有し、それらには炭化水素供給原料と水蒸気との供給混合物が並列で供給されそして燃料がそれらの改質反応器のバーナーに並列で添加されて燃焼され、他方、燃焼用空気が第一の改質反応器に1400以下の断熱火炎温度を保証するのに必要な量で添加されそして第一改質反応器からの部分的に冷却された煙道ガスが、1400以下の断熱火炎温度を保証するのに必要な量で上記燃焼用空気の関係では直列に配置された少なくとも1つの後続の改質反応器で燃焼用空気として使用され；

- (b) 水蒸気の生成によってプロセスガスを冷却し；
- (c) 水素及び／又は一酸化炭素を浄化する領域に該プロセスガスを導くことによって水素及び／又は一酸化炭素を分離し；
- (d) 浄化領域からの実質的に全ての排ガスを改質領域に燃料として添加して、改質反応用の熱を提供し；
- (e) 改質領域からの熱い煙道ガスを回収しそして該熱い煙道ガスを水蒸気生成によって少なくとも部分的に冷却し；
- (f) プロセスガス及び煙道ガスの冷却によって生じる実質的に全ての水蒸気をプロセス水蒸気として回収し；そして
- (g) 水素及び／又は一酸化炭素を含む段階(c)の生成ガスをメタノールに転化するを含む、上記メタノールの製造方法に関する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2005/009472												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B3/38 B01J8/06 C01B31/18														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B B01J														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 5 925 328 A (STAHL ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) cited in the application the whole document</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">I. DYBKJAER, J.N. GOL, D. CIEUTAT, R. EYGUESIER: "Medium size hydrogen supply using the Topsoe convection reformer" ANNUAL MEETING OF THE NATIONAL PETROLEUM REFINERS ASSOCIATION, vol. AM-97-18, 1997, pages 1-10, XP008059976 cited in the application page 5, line 6 - page 6, line 12; figure 3</td> <td style="padding: 2px;">1-13</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No	Y	US 5 925 328 A (STAHL ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) cited in the application the whole document	1-13	Y	I. DYBKJAER, J.N. GOL, D. CIEUTAT, R. EYGUESIER: "Medium size hydrogen supply using the Topsoe convection reformer" ANNUAL MEETING OF THE NATIONAL PETROLEUM REFINERS ASSOCIATION, vol. AM-97-18, 1997, pages 1-10, XP008059976 cited in the application page 5, line 6 - page 6, line 12; figure 3	1-13		-/-	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No												
Y	US 5 925 328 A (STAHL ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) cited in the application the whole document	1-13												
Y	I. DYBKJAER, J.N. GOL, D. CIEUTAT, R. EYGUESIER: "Medium size hydrogen supply using the Topsoe convection reformer" ANNUAL MEETING OF THE NATIONAL PETROLEUM REFINERS ASSOCIATION, vol. AM-97-18, 1997, pages 1-10, XP008059976 cited in the application page 5, line 6 - page 6, line 12; figure 3	1-13												
	-/-													
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report													
15 February 2006	22/02/2006													
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Engelen, K													

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2005/009472

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	I. DYBKJAER, S. WINTER MADSEN, N. UDENGAARD: "Revamp options to increase hydrogen production" PETROLEUM TECHNOLOGY QUARTERLY, 2000, pages 93-97, XP008059980 cited in the application the whole document -----	1-13
A	EP 1 286 904 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 5 March 2003 (2003-03-05) paragraph '0029!; figures 1,2 -----	1,12
A	US 4 079 017 A (CRAWFORD ET AL) 14 March 1978 (1978-03-14) the whole document -----	1,5
A	EP 0 334 540 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 27 September 1989 (1989-09-27) the whole document -----	1,5,10, 12
A	US 4 919 844 A (WANG ET AL) 24 April 1990 (1990-04-24) the whole document -----	1-6,10, 11
A	US 4 442 020 A (FUDERER ET AL) 10 April 1984 (1984-04-10) the whole document -----	1,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2005/009472

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5925328	A	20-07-1999	NONE		
EP 1286904	A	05-03-2003	AU 6526201 A CA 2412299 A1 JP 2004509734 T MX PA02012114 A NO 20025796 A WO 0195237 A2	17-12-2001 13-12-2001 02-04-2004 25-04-2003 06-02-2003 13-12-2001	
US 4079017	A	14-03-1978	AR 226802 A1 BE 856919 A1 BR 7705012 A CA 1084435 A1 DE 2741852 A1 ES 463927 A1 FR 2371377 A1 GB 1550754 A IT 1083034 B JP 1475287 C JP 53064202 A JP 62061521 B MX 4298 E NL 7700934 A	31-08-1982 14-11-1977 06-06-1978 26-08-1980 24-05-1978 01-12-1978 16-06-1978 22-08-1979 21-05-1985 18-01-1989 08-06-1978 22-12-1987 18-03-1982 23-05-1978	
EP 0334540	A	27-09-1989	AU 3167089 A CA 1321711 C DE 68909979 D1 EP 0382442 A2 JP 1301501 A JP 2790308 B2 NO 891272 A NZ 228400 A US 5030661 A	28-09-1989 31-08-1993 25-11-1993 16-08-1990 05-12-1989 27-08-1998 25-09-1989 26-07-1991 09-07-1991	
US 4919844	A	24-04-1990	DE 3576678 D1 EP 0171786 A2 ES 8609156 A1 ES 8706566 A1 JP 61058801 A KR 8901963 B1	26-04-1990 19-02-1986 16-12-1986 16-09-1987 26-03-1986 05-06-1989	
US 4442020	A	10-04-1984	NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,L,S,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 イエンセン・アンネ・クラウ
デンマーク国、3540 アレルレー、スコブクローゲン、14アエ

(72)発明者 ラウルセン・カルステン・ラウ
デンマーク国、2920 シャーロッテンルン、スクヨルガーアスペエイ、6アエ

(72)発明者 スタール・ヘンリク・オットー
デンマーク国、2960 ルンクステ・クィスト、ストランヴェンケト、30

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA06 EB01 EB18 EB32 EB37 EB42 EB44 EB45 FA02
FB04 FB05 FC03 FE01