

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5868951号
(P5868951)

(45) 発行日 平成28年2月24日(2016.2.24)

(24) 登録日 平成28年1月15日(2016.1.15)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O G 5/06 (2006.01)

C 1 O G 5/06

C 1 O G 2/00 (2006.01)

C 1 O G 2/00

F 2 5 J 1/00 (2006.01)

F 2 5 J 1/00

B

F 2 5 J 3/06 (2006.01)

F 2 5 J 3/06

B O 1 J 23/74 (2006.01)

B O 1 J 23/74

M

請求項の数 14 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2013-506751 (P2013-506751)
 (86) (22) 出願日 平成23年4月27日(2011.4.27)
 (65) 公表番号 特表2013-531693 (P2013-531693A)
 (43) 公表日 平成25年8月8日(2013.8.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2011/050831
 (87) 国際公開番号 W02011/135357
 (87) 国際公開日 平成23年11月3日(2011.11.3)
 審査請求日 平成26年4月24日(2014.4.24)
 (31) 優先権主張番号 1007196.7
 (32) 優先日 平成22年4月30日(2010.4.30)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 506313567
 コンパクトジーティーエル リミテッド
 イギリス ティーエス 10 4アールエフ
 レッドカー クリーブランド ウィルト
 ン センター ウィルトン センター ア
 ネックス
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス液化技術

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然ガスを処理するためのガス液化プラントであって、前記天然ガスを、流量制限器を通した膨張に供してジュール・トムソン効果で冷却を行い、得られた長鎖炭化水素の液体を残りの天然ガスから分離する該プラントであり、該プラントが、前記残りの天然ガスを処理して合成ガスを生成するための手段と、前記合成ガスが供給されるフィッシャー・トロプシュ反応器と、前記フィッシャー・トロプシュ反応器の産出物から炭化水素生成物と水相とを分離するための手段と、前記水相からオキシジェネートを分離する水蒸気ストリップングのための手段と、前記オキシジェネートを前記流量制限器の上流で天然ガス流に導入するための手段とを備え、前記合成ガス生成手段が、余分な水素を含有する合成ガスを生成し、かつ該プラントが、前記合成ガスから水素を除去するための分離装置をまた備える、前記プラント。

【請求項 2】

前記流量制限器に到達する前の前記天然ガスと、前記流量制限器を通過することで冷却されている少なくとも 1 種の流体との間の熱伝達のために配置された熱交換器を備える、請求項 1 に記載のプラント。

【請求項 3】

前記天然ガスを 1 つの流量制限器を通した膨張に供してジュール・トムソン効果で冷却を行う、請求項 1 又は 2 に記載のプラント。

【請求項 4】

分離された水素が供給される燃料ヘッダを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のプラント。

【請求項 5】

前記合成ガス生成手段が吸熱反応を用いるのに適合され、前記反応のための熱が少なくとも部分的に前記燃料ヘッダからの燃料の燃焼によってもたらされる、請求項 4 に記載のプラント。

【請求項 6】

前記フィッシャー・トロプシュ反応器からの産出物からテールガスを分離するための手段を備え、一部の前記テールガスを合成ガス流に再循環させ、一部の前記テールガスを前記燃料ヘッダに送る、請求項 4 又は 5 に記載のプラント。

10

【請求項 7】

前記フィッシャー・トロプシュ反応により生成される熱の少なくとも一部を使用して蒸気を発生させる熱交換器を備え、前記蒸気を燃焼工程用の空気流と合わせる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプラント。

【請求項 8】

天然ガスを処理するためのガス液化方法であって、前記天然ガスを、流量制限器を通した膨張に供してジュール・トムソン効果で冷却を行い、続いて、得られた長鎖炭化水素の液体を残りの天然ガスから分離する工程を含み、前記天然ガスを処理して合成ガスを生成する工程と、前記合成ガスをフィッシャー・トロプシュ合成に供する工程とを更に含み、前記フィッシャー・トロプシュ合成からの産出物が炭化水素生成物と水相に分離され、前記水相が水蒸気ストリッピングされてオキシジェネートを抽出し、前記オキシジェネートが次いで前記流量制限器の上流で天然ガス流に導入され、前記天然ガスを処理して合成ガスを生成する工程により余分な水素を含有する合成ガスが生成され、かつ、該方法が余分な水素を前記合成ガスから除去する工程をまた含む、前記方法。

20

【請求項 9】

前記流量制限器に到達する前の前記天然ガスと、前記流量制限器を通過することで冷却されている少なくとも 1 種の流体との間で熱伝達を行う工程を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記天然ガスを流量制限器を通した膨張に供する工程が 1 度だけ行われる、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

30

【請求項 11】

前記合成ガス生成工程で吸熱反応を利用し、前記吸熱反応のための熱を、少なくとも部分的に、前記除去された余分な水素の燃焼によって供給する工程を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記フィッシャー・トロプシュ合成からの産出物からテールガスが分離され、一部の前記テールガスが合成ガス流に再循環させられ、一部の前記テールガスが燃料として使用される、請求項 8 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

40

前記フィッシャー・トロプシュ反応により生成される熱の少なくとも一部を使用して蒸気を発生させ、前記蒸気を燃焼工程用の空気流と合わせる、請求項 8 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

燃焼用の空気流が、前記除去された余分な水素からの水素との混合及び触媒コーティングを有さないアルミニウム含有フェライト鋼を含む触媒構造体を通しての通過により、前記鋼の表面で前記水素が触媒燃焼することによって予熱される、請求項 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、天然ガスを処理して液体生成物を製造するためのプラント及び方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

殆どの油井が天然ガスも産出することはよく知られている。多くの油井で、原油と一緒に比較的少量の天然ガスが産出される。この随伴ガスの量が十分に多い又は油井が既存のガス輸送インフラの近くにある場合、ガスを油井とは別の場所にある加工施設に輸送することができる。産油地が加工施設からもっと離れている場合、随伴ガスと既存のガス輸送インフラとの間をつなぐのは困難である。このようなインフラがない場合は、典型的には随伴ガスをフレア又は再圧入によって廃棄してきた。しかしながら、ガスをフレアするアプローチは環境的な観点からしてもはや受け入れられる方法ではなく、再圧入は油田からの石油生産の質に悪い影響を及ぼす可能性がある。

10

【 0 0 0 3 】

ガス液化技術(gas-to-liquid technology)を利用して天然ガスを液体炭化水素に転換することができ、合成ガスの生成とそれに続くフィッシャー・トロプシュ合成を含む2段階の炭化水素液製造アプローチに従うことが考えられる。一般に、合成ガス(水素と一酸化炭素との混合物)は、部分酸化、自己熱改質又は水蒸気メタン改質の1種以上で生成することができる。水蒸気メタン改質を利用する場合、反応は吸熱性のため、熱を必要とする。次に、合成ガスをフィッシャー・トロプシュ合成に供する。フィッシャー・トロプシュ合成を行うための最適な水素対一酸化炭素比は約2:1であり、水蒸気改質には、そのための水素が十二分に得られるという利点がある。

20

【 0 0 0 4 】

このような方法は例えばWO 01 / 5 1 1 9 4 (A E A T e c h n o l o g y) 及びWO 03 / 0 0 6 1 4 9 (A c c e n t u s p l c) に記載されている。天然ガスは主にメタンであるが、少量の長鎖炭化水素も含有している。どちらの場合でも、天然ガスをまず予備改質工程に供し、そこで長鎖炭化水素を蒸気との反応(例えば、ニッケル触媒を使用しての400 での反応)によってメタンに転換する。フィッシャー・トロプシュ法に関し、WO 2 0 0 4 / 0 5 0 7 9 9 (G T L M i c r o s y s t e m s A G) に記載されているように、適切な触媒はセラミック担体に担持させたコバルトの小粒子であるが、この触媒は、水蒸気の下で有害な反応を起こす可能性がある。そのような反応が起きないように、フィッシャー・トロプシュ法による転換率が70%以下になるように反応器を操作し、得られたガスを第2のフィッシャー・トロプシュ段階に供する。これは天然ガスを長鎖炭化水素生成物に転換する満足のいくやり方ではあるものの、このやり方に代わるプラント及び方法が得られることが望ましい。

30

【 発明の概要 】

【 0 0 0 5 】

本発明では、天然ガスを処理するためのガス液化プラントを提供し、このガス液化プラントでは天然ガスを流量制限器(flow restrictor)を介した膨張に供してジュール・トムソン効果で冷却を行い、得られた液体を分離する。

40

【 0 0 0 6 】

本発明では、このようにして天然ガスを処理する方法も提供する。本発明の方法は、天然ガス(主にメタン)を長鎖炭化水素に転換するための化学的方法に関する。

【 0 0 0 7 】

理想的には、膨張は周囲からの大きな熱の移動を伴うことなく起き、天然ガスはより低い圧力の状態に膨張する。流量制限器としてはスロットルバルブが考えられるが、ボルテックスチューブセパレータ、ターボエキスパンダ又はTwister(TM)セパレータデバイスのインレットノズルであってもよい。ボルテックスチューブ又はランク・ヒルシュ管ではガスは熱ガス流と冷ガス流とに分割される。熱ガス流はプラント内の別の場所で利用することができる。しかしながら、2種類のガス流に分割する結果、一部のガスしか

50

冷却されない。膨張は天然ガスを 0 未満、より具体的には - 1 0 未満、例えば - 1 5 未満にまで冷却することができ、その結果、長鎖炭化水素が蒸気の状態から液体の状態へと凝縮されて、残りの天然ガスから分離することができる。冷却の程度は、産出物流(output stream)の圧力がガスをこの工程に引き込むのに十分なものとなるように選択される。高級炭化水素の回収率を上げるために温度を更に下げることができるが、ガスを再加圧するために圧縮要件が増えることによるコストが余分に回収できる長鎖炭化水素の価値を超えるとメリットがなくなってしまう。好ましくは、天然ガス流を流量制御器に熱交換器を介して送り込む。熱交換器において、天然ガス流は、流量制限器の通過によって冷却されている少なくとも 1 種の流体との接触によって冷却されるため、天然ガスは、流量制限器に達するときには周囲温度未満になっている。

10

【 0 0 0 8 】

この方法の利点は、残った天然ガス中の長鎖炭化水素の割合が大幅に低下することである。従って、この天然ガスを次に、別の予備改質装置を必要とすることなく改質に供することが実行可能になり得る。更なる利点は、続く化学的工程に供する炭化水素の量が低下することであり、これによってプラントの残りの部分のサイズ、ひいてはそのコストが低下する可能性がある。

【 0 0 0 9 】

このような冷却工程における潜在的な問題点は、メタン含有水和物が生成される恐れがあるということである。ただし、これは Twister (TM) デバイスでは問題にならないかもしれない。滞留時間が十分に短いため、おそらく水和物の結晶が形成されないからである。この問題に対処するために、メタノール、エタノール等のオキシジェネートを流量制限器の上流で天然ガス流に導入することができる。これによって水和物の生成は防止される。ガス液化プラントにおいて、このようなオキシジェネートはフィッシャー・トロプシュ合成中に発生し、得られる水相から水蒸気ストリッピングによって抽出することができる。これらのオキシジェネートによって、ガス流を低温にまで冷却することが可能になる。次に、天然ガスを、水蒸気メタン改質、部分酸化又は自己熱改質によって合成ガスに転換する。水蒸気メタン改質の場合、必要な熱は、改質 / 燃焼一体化反応器内の隣接するチャンネル内での触媒燃焼又は別の燃焼反応器からの熱い排ガスから得られる。得られる合成ガスは、フィッシャー・トロプシュ合成に必要な量より多くの水素を含有していて、余分な水素の少なくとも幾らかを膜分離装置で合成ガスから分離し、燃料ヘッダに供給することができる。分離に膜を使用しない場合は、分離を圧力スイング吸収によって行うことができる。燃料ヘッダは、水蒸気メタン改質反応の熱をもたらす燃焼工程のための燃料を供給することができる又はこのような燃焼工程用の空気を予熱するための燃料を供給することができる。

20

30

【 0 0 1 0 】

次に、合成ガスをフィッシャー・トロプシュ合成反応に供することによって合成ガスを長鎖炭化水素に転換することができる。これは 1 段階工程又は 2 段階工程である。液体炭化水素生成物及び水相を例えば管状熱交換器で分離し、続いて槽内で密度差による分離を行うと、テールガスが残る。このテールガスは水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンを含有する。好ましくは、このテールガスの一部を好ましくは膜分離装置の上流で合成ガス流に送り込む。テールガスの少なくとも一部は燃料ヘッダに送られる。

40

【 0 0 1 1 】

水相の少なくとも一部を沸騰させることによって蒸気とオキシジェネートとを含有する気体を発生させることもでき、この気体は燃焼ガス混合物中に送られる。例えば、この気体を、燃焼チャンネル又は燃焼反応器に供給される燃焼用空気流に送り込む。

【 0 0 1 2 】

水蒸気 / メタン改質法によって 2 種類の熱い流出流、すなわち典型的には 8 0 0 を超える合成ガス流とおそらくは同様の温度 (燃焼 / 改質一体化反応装置を使用する場合) 又はわずかにそれより低い温度 (別の燃焼反応器を使用する場合) の排ガス流が発生することがわかる。好ましくは、これらの熱ガス流を使用することによって、改質工程に供給さ

50

れているガスに熱エネルギーを付与する。例えば、熱い合成ガスを使用することによって改質に必要な蒸気を供給し、排ガスを使用して燃焼用空気を予熱する。

【 0 0 1 3 】

本発明の更なる態様において、ガス液化方法及びこの方法を実施するためのプラントを提供し、この方法では、空気流を使用した燃焼工程を利用し、余分な水素を発生させ、余分な水素を膜又は圧力スイング吸収を利用して分離し、燃焼用の空気流の予熱に使用する。空気流の予熱には触媒燃焼法を利用することもできる。例えば、水素を合成ガス又はフィッシャー・トロプシュ合成反応のテールガスから分離する。

【 0 0 1 4 】

本発明の更に別の態様において、ガス液化方法及びこの方法を実施するためのプラントを提供し、この方法では燃焼工程を利用し、フィッシャー・トロプシュ合成を行い、フィッシャー・トロプシュ合成で発生した熱を使用して蒸気を発生させ、この蒸気を、燃焼工程に供給されるガス流に導入する。燃焼工程に供給される蒸気は、フィッシャー・トロプシュ合成の副産物として生成されるオキシジェネートを含み得る。

10

【 0 0 1 5 】

ここで本発明を、添付の図面を参照し、単なる例としてではあるものの、更により具体的に説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

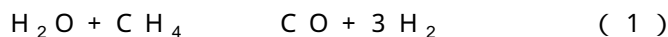
【図 1】図 1 はガス液化プラント及びそれに関連する設備の概略フロー図である。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

本発明は、天然ガス（主にメタン）を長鎖炭化水素に転換するための化学的方法に関する。この方法は随伴ガスの処理に適していて、随伴ガスは、原油と共に産出される天然ガスであり、次に原油から分離される。この化学的方法の第 1 段階では合成ガスを、例えば以下のタイプの反応による水蒸気改質で生成する。



【 0 0 1 8 】

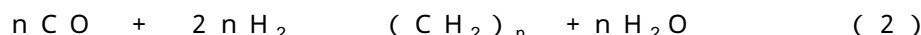
この反応は吸熱性であり、また第 1 ガスフローチャネルにおいてロジウム又は白金/ロジウム触媒で触媒することもできる。この反応を起こすのに必要な熱は、隣接するチャネルでのガス（メタン、水素等）の触媒燃焼（発熱性）又は別の燃焼反応器からの排ガスとの熱交換で得られる。燃焼は、小型触媒反応器の隣接する第 2 ガスフローチャネルにおいてパラジウム触媒で触媒することができる。どちらの場合も、触媒は、金属基体上で典型的には厚さ 100 μm 未満のコーティングを形成する安定化アルミナ担体上に担持させることができる。あるいは、触媒をフローチャネルの壁に塗布したり、フローチャネル内にペレットとして用意することもできる。燃焼によって発生した熱は、この隣接するチャネルを隔てる金属シートを介して伝達される。

30

【 0 0 1 9 】

次に、水蒸気/メタン改質で発生するガス混合物を使用してフィッシャー・トロプシュ合成を行うことによって長鎖炭化水素を生成する。すなわち下式である：

40



【 0 0 2 0 】

これは発熱反応であり、高温（典型的には 190 ~ 280 °C、例えば 230 °C）、高圧（典型的には 1.8 ~ 2.6 MPa（絶対値）、例えば 2.5 MPa）、触媒（鉄、コバルト、溶融マグネタイト等）の存在下、カリウム促進剤を使用して起きる。Fe 系触媒も使用できるが、低温で作業する場合は、貴金属（Pd、Pt、Ru、Re 等）を 1 質量% までドーピングして触媒能を向上させた金属 Co が好ましい。酸化に対してより高い安定性を有するからである。活性金属は、耐火性の担体材料（TiO₂、Al₂O₃、SiO₂ 等）に 10 ~ 40 質量% 含浸させる。この耐火性の担体材料を希土類及び遷移金属酸化物でドーピングすることによってその熱水安定性を向上させることもできる。

50

【 0 0 2 1 】

1. 前処理

図 1 を参照するが、本発明のガス液化プラント 1 0 が図示されている。天然ガス供給流 5 は主にメタンから成るが、他にもガス状炭化水素、炭化水素蒸気及び水蒸気を少量含有する。ガス供給流 5 は、最初の 9 0 から海水による冷却によって例えば圧力 4 . 0 M P a (4 0 気圧) 及び 3 5 になっていて、また原油を産出する油井からの随伴ガスを構成し得る。天然ガス流 5 をまずコアレッサ 1 2 に通し、ここで全ての液滴を除去する。次に、少量のオキシジェネート (主にエタノール、メタノール及びめばしい「アルコール」) をガス供給流 5 にインジェクタ 1 4 で噴霧し、次にガス供給流 5 を熱交換器 1 5 に通して冷却し、次にスロットルバルブ 1 6 に通す。このスロットルバルブ 1 6 を通って天然ガスは低圧領域 (典型的には約 1 M p a) 内へと断熱的に膨張する。周囲からの大きな熱の流入はない。この結果、ジュール・トムソン効果に従って、天然ガスは例えば - 1 8 にまで大幅に冷却される。この冷却された天然ガス流を次に相分離装置 1 8 に送ると、ガス相 2 0、液体炭化水素相 2 1 及び水相 2 2 (オキシジェネートを含有する) に分離される。オキシジェネートの使用により、メタン含有水和物の生成は起きない。これら 3 種類の流体流の全てを熱交換器 1 5 に通すことによって、流れ込むガス供給流 5 を冷却する。

10

【 0 0 2 2 】

液体炭化水素相 2 1 は、プラント 1 0 からの液体炭化水素の生成物流 (product output stream) 出流の一部を構成する。

【 0 0 2 3 】

次に、ガス相 2 0 を前処理 2 5 に供し、この前処理 2 5 は、圧力の変更、温度の変更及び硫黄等の不純物の除去の 1 つ以上を含み得る。次に、ガス相 2 0 をミキサ 2 6 内で蒸気と混合する。

20

【 0 0 2 4 】

2. 合成ガスの生成

次に、ガス / 蒸気混合物 (好ましくは温度約 4 5 0) を触媒水蒸気 / メタン改質装置 3 0 に送る。この改質装置 3 0 は小型触媒反応器から成り、反応器は、交互に配置された 2 組のチャネルを画成するプレートの束から形成されている。1 組めのチャネルは改質反応のためのものであり、取り外し可能な波形の金属箔の担体上に改質触媒を含有し、2 組めのチャネルは熱供給用である。

30

【 0 0 2 5 】

この例において、熱は別のバーナ 3 2 を使用して供給され、約 8 5 0 のバーナ 3 2 からの排ガスは、蒸気 / メタン混合物流に対して向流的に改質装置 3 0 を流れる。改質装置 3 0 の反応チャネルは、チャネルの最初の部位 (反応チャネルの全長 6 0 0 m m のうち長さ 1 0 0 ~ 2 0 0 m m、例えば 1 5 0 m m) にニッケル触媒を含有させることができる。ニッケル触媒が存在するチャネルのこの最初の部位で予備改質が起きるため、高級炭化水素は蒸気と反応してメタンが発生する。残りの反応チャネルは改質触媒 (例えば、白金 / ロジウム触媒) を含有し、ここで蒸気とメタンとが反応して一酸化炭素及び水素が生成される。

【 0 0 2 6 】

改質装置 3 0 内での水蒸気 / メタン改質反応に必要な熱は、燃料ヘッダ 3 4 からの燃料ガスの燃焼用空気流における燃焼によりもたらされる。この例において、燃料ガスは主に水素である。燃焼用空気は送風機 3 6 によって供給され、熱交換器 3 8 で予熱され、その際、燃焼で発生した熱い排ガスからその熱を改質装置 3 0 通過後に奪う。加えて、蒸気 / アルコール蒸気混合物 4 0 を、バーナ 3 2 の上流で燃焼用空気を導入する。熱交換器 3 8 の通過後、排ガスはスタック 3 9 から排出することができる。

40

【 0 0 2 7 】

8 0 0 を超える一酸化炭素と水素との混合物が改質装置 3 0 からでてくる。この混合物を、熱サイフォンの形態の蒸気発生式熱交換器 4 2 に通すことによって 4 0 0 未満にまでクエンチする。熱交換器 4 2 はチューブ / シェル型熱交換器であり、熱ガスはチュー

50

ブ内を流れ、上部及び底部でシェルと連通したインレットダクト及びアウトレットダクトを備え、またこの熱交換器 4 2 は蒸気ドラム 4 4 に連通している。蒸気ドラム 4 4 には水が約半分入っているため、自然対流により水は熱交換器 4 2 と蒸気ドラム 4 4 との間を循環する。蒸気ドラム 4 4 で発生する蒸気は、コントロールバルブ 4 6 を経由してミキサ 2 6 に供給される。

【 0 0 2 8 】

合成ガスの一形態であるガス混合物を更なる冷却に供することもできる（図示せず）。次に、このガス混合物を 2 基の連続するコンプレッサ 5 0 を使用して圧縮に供する。各コンプレッサ 5 0 の後ろには好ましくは冷却及び液体分離段階（図示せず）が続く。コンプレッサ 5 0 は圧力を約 2 . 5 M P a (2 5 a t m) にまで上昇させる。

10

【 0 0 2 9 】

上の式 (1) から、このやり方で発生する水素と C O との比が約 3 : 1 であることがわかるが、式 (2) から明らかなように化学量論的要件は約 2 : 1 である。従って、高圧の合成ガスを水素透過膜 5 2 に通して余分な水素を除去する。この水素は燃料ヘッダ 3 4 に供給され、これが主燃料ガスである。

【 0 0 3 0 】

3 . フィッシャー・トロプシュ合成及び生成物の処理

次に、高圧の一酸化炭素 / 水素流を約 2 0 0 にまで熱交換器 5 4 で加熱し、次に触媒フィッシャー・トロプシュ反応器 5 5 に送る。ここでもまた反応器は上述したようなプレートの束から形成される小型触媒反応器であり、反応物の混合物は一方のチャンネル組を流れ、冷却剤はもう一方のチャンネル組を流れる。冷却剤はポンプ 5 6 によって循環させられ、熱交換器 5 8 を通過する。フィッシャー・トロプシュ反応は約 2 1 0 で起き、冷却剤は、反応器 5 5 を通過する際の温度変化が 1 0 K 未満となるような速度で循環させられる。

20

【 0 0 3 1 】

フィッシャー・トロプシュ合成で得られる反応生成物（主に水及びパラフィン等の炭化水素）を熱交換器 6 0 に通すことによって約 7 0 にまで冷却して液体を凝縮し、分離チャンバ 6 2 に送り、ここで水、炭化水素及びテールガスの 3 種類の相に分離する。水相は水をフィッシャー・トロプシュ合成で生成されるエタノール、メタノール等の約 1 ~ 2 % のオキシジェネートと共に含有する。分離チャンバ 6 2 からの水相の殆どをスチームストリッピング 6 3 で処理することによってオキシジェネート（めばしい「アルコール」）が分離されて浄水が残り、この浄水は排水することもできる。分離したオキシジェネート（オキシジェネート濃度は約 8 0 % ）を、上述したようにスロットルバルブ 1 6 の上流でインジェクタ 1 4 に注入する。残りの水相は、プロセス水として熱交換器 5 8 に送られ、圧力降下バルブ 6 4 を通ってストリッパタンク 6 6 内に流れ込む。ストリッパタンク 6 6 において、水相は典型的には圧力約 1 . 0 M P a (1 0 a t m) で沸騰し、液相はストリッパタンク 6 6 の底部から蒸気ドラム 4 4 に送られ、蒸気及びオキシジェネートの大部分を含有する気相は蒸気 4 0 となり、この蒸気はコントロールバルブ 6 8 を経由して燃焼用空気に導入される。

30

【 0 0 3 2 】

分離チャンバ 6 2 で分離された炭化水素相は長鎖炭化水素生成物である。分離チャンバ 6 2 で分離された蒸気 / ガス相は 2 基の連続する冷却熱交換器 7 0 に送られる。2 番目の冷却熱交換器 7 0 は蒸気を周囲温度にまで冷却する。第 1 熱交換器 7 0 を通過した際に凝縮した液体は全て分離チャンバ 6 2 に戻される。第 2 熱交換器 7 0 からの産出物は相分離チャンバ 7 2 に送られ、ここで水及び低級炭化水素生成物液が分離する。

40

【 0 0 3 3 】

次に、フィッシャー・トロプシュ反応器 5 5 と同圧の残りの気相を、熱交換器 7 4 、スロットルバルブ 7 6 、続いて相分離槽 7 8 に通す。スロットルバルブ 7 6 を通過するにつれてガスは低圧領域内へと断熱的に膨張する。周囲からの大きな熱の流入はない。この結果、ジュール・トムソン効果に従って、ガスは大幅に冷却される。相分離圧(phase separ

50

ating pressure) 7 8 から出てくる液体は水及び低級炭化水素生成物を含有する。相分離槽 7 8 から出てくるガス（フィッシャー・トロプシュ法で発生するテールガス）は、任意で水素透過膜（図示せず）を介して、熱交換器 7 4 に戻されて流れ込むガスを冷却する。テールガスの一部を、第 1 コンプレッサ 5 0 の上流で合成ガス流に戻すこともできる。フィッシャー・トロプシュ反応器 5 5 内でメタンの過剰な蓄積が起きないように、テールガスの少なくとも一部は燃料ヘッダ 3 4 に送られる。

【 0 0 3 4 】

4 . エネルギーの移動及び本方法の全体の流れ

燃料ヘッダ 3 4 は燃料をバーナ 3 2 に供給するだけでなく、燃料を燃料コンプレッサ 8 0 を経由してガスタービン 8 2 にも供給する。実際、プラント 1 0 の一部を構成しない他の設備（図示せず）に圧縮した燃料ガスを供給することもできる。ガスタービン 8 2 を配置してプラント 1 0 を運転するための電力を供給することもできる。図において破線で示すように、この例において、ガスタービン 8 2 によって発生した電力は、コンプレッサ 5 0 の給電に使用される。あるいは、ガスタービン 8 2 を直接連結してコンプレッサ 5 0 を駆動することもできる。

【 0 0 3 5 】

上記の方法においては、フィッシャー・トロプシュ反応で発生した熱が、ストリップタンク 6 6 における蒸気及びアルコールの沸騰に使用されることから供給流 4 0 によって燃焼チャンネルに伝達されることがわかる。改質に必要な残りの熱は、バーナ 3 2 での燃焼に供される燃料ヘッダ 3 4 からの燃料ガスによって供給される。このバーナ 3 2 はダクトバーナになり得て、幾つかのノズルがあり、このノズルを通して燃料ガスは燃焼用空気流に送られるため、炎をあげて燃える。あるいは、バーナ 3 2 は触媒を使用した無炎式燃焼ユニットである。前述したように、得られる熱い排ガスが熱を改質装置 3 0 に供給し、次にこの熱は熱交換器 3 8 において燃焼用空気の予熱に使用される。

【 0 0 3 6 】

上記の方法の変形においては、燃焼用空気を、水素を燃焼用空気に導入し、導入したものに酸化面を有するアルミニウム含有フェライト鋼（FeCrAlloy 等）のハニカム構造体を通過させることによって追加で予熱する。この構造体は水素の燃焼を触媒すると判明している。あるいは、予熱をダクトバーナを使用して行うこともでき、ダクトバーナでは水素等の燃料を燃やす。次に、燃焼用空気を 8 0 0 前後の所望の温度にまで加熱する最終加熱をダクトバーナ 3 2 を使用して達成することもでき、このダクトバーナ 3 2 に燃焼性ガス流（フィッシャー・トロプシュ法で発生するテールガス等）を供給する。あるいは、上述したように、触媒を使用した無炎式燃焼ユニットであるバーナ 3 2 を使用する。

【 0 0 3 7 】

更なる変形においては、燃焼用空気を、適切な燃料が供給されるダクトバーナに通すことによって又は水素を燃焼用空気に導入し、導入したものに上述したようにアルミニウム含有フェライト鋼のハニカム構造体を通過させて水素の触媒燃焼に供することによって予熱する。次に、熱い燃焼用空気を燃焼 / 改質一体化反応器に送り、メタン、テールガス等の燃料を導入し、またこの熱い燃焼用空気が流れる反応器の熱供給チャンネルにおける触媒燃焼に供する。この変形法において、触媒燃焼は、例えば、改質反応器 3 0 内の熱供給チャンネル内のパラジウム / 白金触媒上で起きる。この場合、燃焼ガス路は、好ましくは、改質装置ガス路に対して並流である。触媒は、担体として、パラジウム / 白金混合物（3 : 1）をコーティングした - アルミナを含み得て、この触媒は広い温度範囲にわたって効果的な触媒である。燃焼が燃焼チャンネル全体にわたって起きるように、燃焼ガス混合物を反応器 3 0 に沿って段階的に供給することもできる。

本発明の態様として、例えば以下のものがある。

〔 1 〕天然ガスを処理するためのガス液化プラントであって、前記天然ガスを、流量制限器を通した膨張に供してジュール・トムソン効果で冷却を行い、得られた液体を分離する、前記プラント。

10

20

30

40

50

〔 2 〕前記流量制限器に到達する前の前記天然ガスと、前記流量制限器を通過することで冷却されている少なくとも１種の流体との間の熱伝達のために配置された熱交換器を備える、前記〔 1 〕に記載のプラント。

〔 3 〕天然ガス流に、メタノール、エタノール等のオキシジェネートを前記流量制限器の上流で導入するための手段をまた備える、前記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のプラント。

〔 4 〕前記天然ガスを処理して余分な水素を含有する合成ガスを生成するための手段及び前記合成ガスから水素を除去するための分離装置をまた備える、前記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれか一項に記載のプラント。

〔 5 〕分離された水素が供給される燃料ヘッダを含む、前記〔 4 〕に記載のプラント。

〔 6 〕前記合成ガス生成手段が吸熱反応を用いるのに適合され、前記反応のための熱が少なくとも部分的に前記燃料ヘッダからの燃料の燃焼によってもたらされる、前記〔 5 〕に記載のプラント。

〔 7 〕前記合成ガスが供給されるフィッシャー・トロプシュ反応器と、前記フィッシャー・トロプシュ反応器からの産出物から炭化水素生成物及びテールガスを分離するための手段とをまた備える、前記〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載のプラント。

〔 8 〕一部の前記テールガスを合成ガス流に再循環させ、一部の前記テールガスを前記燃料ヘッダに送る、前記〔 7 〕に記載のプラント。

〔 9 〕前記フィッシャー・トロプシュ反応により生成される熱の少なくとも一部を使用して蒸気を発生させる熱交換器を備え、前記蒸気を燃焼工程用の空気流と合わせる、前記〔 7 〕又は〔 8 〕に記載のプラント。

〔 10 〕天然ガスを処理するためのガス液化方法であって、前記天然ガスを、流量制限器を通した膨張に供してジュール・トムソン効果で冷却を行い、続いて、得られた液体を残りの天然ガスから分離する工程を含む、前記方法。

〔 11 〕前記流量制限器に到達する前の前記天然ガスと、前記流量制限器を通過することで冷却されている少なくとも１種の流体との間で熱伝達を行う工程を含む、前記〔 10 〕に記載の方法。

〔 12 〕天然ガス流に、メタノール、エタノール等のオキシジェネートを前記流量制限器の上流で導入する工程をまた含む、前記〔 10 〕又は〔 11 〕に記載の方法。

〔 13 〕前記オキシジェネートが、前記方法の範囲内で副産物として生成される、前記〔 12 〕に記載の方法。

〔 14 〕前記天然ガスを処理して余分な水素を含有する合成ガスを生成し、次に、余分な水素を前記合成ガスから除去する工程をまた含む、前記〔 10 〕～〔 13 〕のいずれか一項に記載の方法。

〔 15 〕前記合成ガス生成工程で吸熱反応を利用し、前記吸熱反応のための熱を、少なくとも部分的に、前記除去された余分な水素の燃焼によって供給する工程を含む、前記〔 14 〕に記載の方法。

〔 16 〕前記合成ガスをフィッシャー・トロプシュ合成に供することをまた含む、前記〔 10 〕～〔 15 〕のいずれか一項に記載の方法。

〔 17 〕前記フィッシャー・トロプシュ合成からの産出物が液面及びテールガスに分離され、一部の前記テールガスが合成ガス流に再循環させられ、一部の前記テールガスが燃料として使用される、前記〔 16 〕に記載の方法。

〔 18 〕前記フィッシャー・トロプシュ反応により生成される熱の少なくとも一部を使用して蒸気を発生させ、前記蒸気を燃焼工程用の空気流と合わせる、前記〔 16 〕又は〔 17 〕に記載の方法。

〔 19 〕燃焼用の空気流が、前記除去された余分な水素からの水素との混合及び触媒コーティングを有さないアルミニウム含有フェライト鋼を含む触媒構造体を通しての通過により、前記鋼の表面で前記水素が触媒燃焼することによって予熱される、前記〔 15 〕に記載の方法。

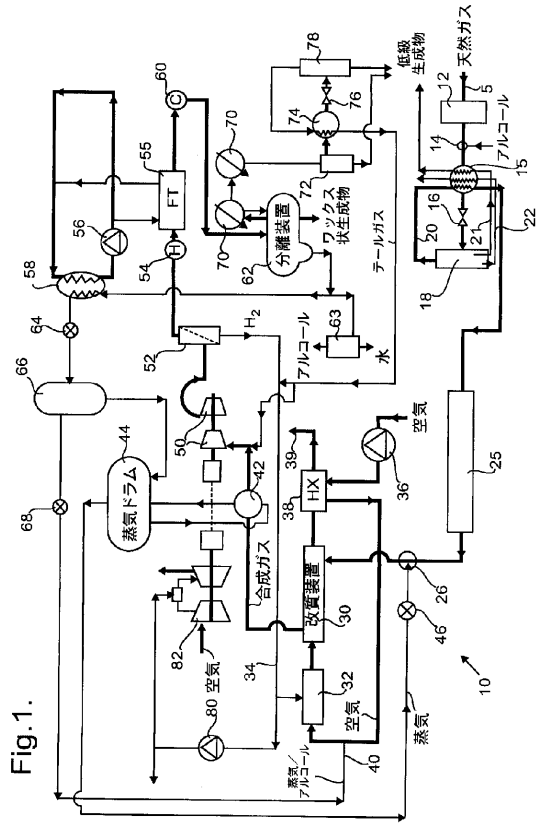
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

- (74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
- (74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
- (74)代理人 100162422
弁理士 志村 将
- (72)発明者 ボウ マイケル ジョセフ
イギリス ビーアール4 4 ジェイジェイ ランカシャー プレストン ニュー ロングトン バ
ルモラル ロード 17
- (72)発明者 ピート ロバート
イギリス エスエヌ7 7 エスワイ オックスフォードシャー ロングコット キングス レーン
ザ ゲイブルズ
- (72)発明者 ウェスト ディヴィッド ジェイムズ
イギリス オーエックス29 7 ユージー オックスフォードシャー ダックリントン チャーチ
ストリート 14
- (72)発明者 ホーカー フィリップ
アイルランド カウンティー ケリー キラーニー ローラ ラアナクリーン

審査官 村松 宏紀

- (56)参考文献 特表2009-534516(JP,A)
特開2007-187439(JP,A)
特開2009-263674(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G 1/00 - 99/00
C10L 3/00 - 3/12; 8/00