

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5721310号  
(P5721310)

(45) 発行日 平成27年5月20日 (2015. 5. 20)

(24) 登録日 平成27年4月3日 (2015. 4. 3)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 0 L	3/10	(2006. 01)	C 1 0 L	3/10
C 1 0 K	1/34	(2006. 01)	C 1 0 K	1/34
C 0 1 B	3/26	(2006. 01)	C 0 1 B	3/26
C 1 0 K	3/02	(2006. 01)	C 1 0 K	3/02
C 1 0 K	3/04	(2006. 01)	C 1 0 K	3/04

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2008-558910 (P2008-558910)  
 (86) (22) 出願日 平成19年3月5日 (2007. 3. 5)  
 (65) 公表番号 特表2009-530435 (P2009-530435A)  
 (43) 公表日 平成21年8月27日 (2009. 8. 27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2007/050100  
 (87) 国際公開番号 W02007/105012  
 (87) 国際公開日 平成19年9月20日 (2007. 9. 20)  
 審査請求日 平成22年2月22日 (2010. 2. 22)  
 (31) 優先権主張番号 0605232. 8  
 (32) 優先日 平成18年3月16日 (2006. 3. 16)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 590004718  
 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミ  
 テッド、カンパニー  
 JOHNSON MATTHEY PUB  
 LIC LIMITED COMPANY  
 イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリ  
 ート、25、フィフス、フロア  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100089705  
 弁理士 社本 一夫  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素除去

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ガス状炭化水素ストリーム中の遊離酸素を削減する方法であって、

( i ) 遊離酸素を含有するガス状炭化水素ストリームの一部から水素含有ガス混合物を形成するステップ；

ここで、水素含有ガス混合物は、

炭化水素 / 水蒸気混合物の酸素含有ガスによる部分酸化の後、部分酸化されたガス混合物を担持 N i 又は貴金属水蒸気改質触媒上に直接通すステップを含む自己熱改質によって形成されるか、または、

炭化水素を酸素含有ガスで部分酸化することによって形成され、  
 かつ、該形成された水素含有ガス混合物を水性ガスシフト触媒上で水性ガスシフト反応にかけ、該ガス混合物の水素含有量が増加される、

( i i ) 前記 ( i ) で得られた水素含有ガス混合物を、遊離酸素を含有する炭化水素のガス状ストリームと混合して炭化水素ガス混合物を形成するステップ；及び

( i i i ) 前記 ( i i ) で得られた炭化水素ガス混合物を、前記炭化水素ガス混合物中に存在する遊離酸素の少なくとも一部を水蒸気に変換する、C o、N i、P t、P d、R h、I r 及び R u の一つ又は複数を含有する担持 8 族遷移金属変換触媒上に 3 0 0 以下で通すステップ、を含む、方法。

## 【請求項 2】

遊離酸素を含有する炭化水素が、ストリッパーガスとして使用された天然ガスを含む天

然ガスである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

遊離酸素の変換が 300 の温度で実施される、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

硫黄吸収剤が ( i ) の水素形成ステップの上流に提供され、水素含有ガスの形成に使用される炭化水素から硫黄触媒毒が除去される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ガス状炭化水素ストリームの遊離酸素含有量を削減するための装置であって、  
遊離酸素を含有するガス状の炭化水素の入口手段と生成物ガスの出口手段とを有する変換容器、

前記容器内の前記入口手段及び出口手段の間に配置された、Co、Ni、Pt、Pd、Rh、Ir 及び Ru の一つ又は複数を含有する担持 8 族遷移金属変換触媒、及び

前記変換容器に接続された水素形成手段、を含み、

前記水素形成手段は、水素含有ガスを、ガス状の炭化水素が前記水素含有ガスと混合されて前記触媒上を 300 以下で通過するように前記容器に提供し、

ここで、

前記水素形成手段が、炭化水素入口手段、水蒸気入口手段、酸素含有ガス入口手段、生成物ガス出口手段を有し、そして前記入口手段及び出口手段の間に部分酸化手段と水蒸気改質触媒が配置された自己熱改質装置を含むか、または、

前記水素形成手段が、炭化水素及び酸素含有ガス入口手段、生成物ガス出口手段を有し、そして、前記入口手段及び出口手段の間に部分酸化触媒を有する部分燃焼容器を含み、ここで、遊離酸素含有ガス状炭化水素のサイドストリーム部分が前記自己熱改質装置または前記部分燃焼容器に供給され、

水性ガスシフト触媒を有する水性ガスシフト容器が、自己熱改質装置又は部分燃焼容器と変換容器との間に、自己熱改質装置又は部分燃焼容器からのガス状生成物ストリームが遊離酸素含有ガス状炭化水素ストリームと混合される前に水素富化できるように接続される、

前記装置。

【請求項 6】

熱交換器手段が水素形成手段からの水素含有ガスを冷却するために提供される、請求項 5 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ガス状炭化水素から遊離酸素を除去する方法に関する。

天然ガス、LPG 又は LNG のようなガス状炭化水素は少量の遊離酸素、すなわち  $O_2$  ガスを含有しうる。遊離酸素は、ガス状炭化水素をストリッパガスとして使用することによって又は空気とブレンドすることによって意図せず導入されうる。例えば、天然ガスは、メンテナンス後のパージ不良、ストリッパポンプへの空気漏れ、ガス乾燥機用ストリッパガスとしての天然ガスの使用、ウォーターインジェクション用ストリッパガスとしての天然ガスの使用の結果として、またダウンドホールに注入された流体中の溶存空気に由来して遊離酸素を含有しうる。これらのプロセスから回収された天然ガス中の遊離酸素の量は 70 ~ 100 ppm (体積) の範囲であろう。あるいは、遊離酸素は、発熱量を削減するためのいわゆる “エア・バランシング (air - balancing)” で空気とブレンドするプロセスによって LPG 又は LNG に導入されうる。このようにして LPG 又は LNG に導入される遊離酸素の量は 0.5 体積% ほどであろう。

【0002】

遊離酸素の存在は危険有害な可能性があるが、遊離酸素を含有するガス状炭化水素の加

工における主な懸念は加工装置への腐食で、費用のかかる交換及びメンテナンスが必要となる。従って、遊離酸素の含有量を数 ppm 以下に制限するのが望ましい。

【 0 0 0 3 】

ガス状炭化水素を燃焼触媒上で加熱することによる遊離酸素の直接燃焼は 300 以上の温度を必要とするので、大量のガスをこの温度に加熱し、次いでその後の使用のためにそれを冷却するのは実用的でない。

【 0 0 0 4 】

我々はこれらの問題を克服する方法を考案した。

そこで本発明は、ガス状炭化水素ストリーム中の遊離酸素を削減する方法を提供する。該方法は、

( i ) 炭化水素から水素を含有するガス混合物を形成するステップと；

( i i ) 前記ガス混合物を遊離酸素を含有するガス状炭化水素ストリームと混合するステップと；そして

( i i i ) 得られた炭化水素ガス混合物を、ガス状炭化水素中に存在する遊離酸素の少なくとも一部を水蒸気に変換する変換触媒上に通すステップとを含む。

【 0 0 0 5 】

水素含有ガス混合物は、 $C_2$  + アルカンを酸化物又は貴金属触媒上で接触脱水素 ( c D H ) することによって形成できる。“  $C_2$  + アルカン ” は、式  $C_n H_{2n+2}$  (  $n \geq 2$  ) のアルカン、好ましくはエタン、プロパン、ブタン、ペンタン及びヘキサンの一つ又は複数を意味する。アルカン脱水素触媒の主要タイプは 8 族金属で、特に  $ZnAl_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4$  又はアルミナ上に担持された白金 / スズ、アルミナ又はジルコニア上酸化クロム類及びガリウム ( 担持酸化物として又はゼオライト中に存在のいずれか ) である。軽質パラフィン、促進されたアルミナ上 Pt / Sn 及びアルミナ上  $Cr_2O_3$  を 500 より高温、好ましくは 600 より高温で使用するによって最も良く脱水素される。長鎖パラフィンは促進されたアルミナ上 Pt / Sn を 400 ~ 500 の温度で使用するによって最も良く脱水素される。炭化水素から水素を形成するのに有効であるが、活性を維持するには、炭素残渣 ( コークス ) を焼き落とすために触媒を空気で定期的に再生することが必要となろう。

【 0 0 0 6 】

水素含有ガス混合物は、窒素のような、変換触媒上で不活性な一つ又は複数のガスを含みうる。又は触媒上で反応性のガス、すなわち遊離酸素と反応することによって遊離酸素を炭化水素ストリームから除去できるガスを含みうる。好ましくは水素含有ガスはさらに一酸化炭素を含む。

【 0 0 0 7 】

例えば、水素及び一酸化炭素含有ガス混合物は、炭化水素の部分燃焼によって形成できる。酸素含有ガス、例えば空気、酸素又は酸素富化空気による炭化水素の部分燃焼は、水素及び一酸化炭素のほか、未反応  $C_2$  + 炭化水素、メタン、二酸化炭素及び窒素のようなその他のガスを含有するガス混合物を生成する。部分燃焼は、部分酸化とも言うが、いずれかの公知の部分酸化法を用いて実施できる。炭化水素の部分燃焼は、燃焼触媒の不在下、酸素含有ガスを用いてバーナー中で火炎燃焼することによる、いわゆる非触媒部分酸化 ( P O x ) によって実施できる。又は好ましくは、部分酸化触媒の存在下、低温で、いわゆる接触部分酸化 ( c P O x ) によって実施できる。c P O x においては、触媒は、好ましくはシリカ、アルミナ、チタニア又はジルコニアのような不活性担体上に担持された Rh、Ni、Pd 又は Pt 触媒で、 $< 20\% \text{ wt}$  の金属又はこれらの金属の組合せ合金を有するものである。

【 0 0 0 8 】

あるいは、水素及び一酸化炭素含有ガス混合物は、自己熱改質 ( A T R ) によって形成することもできる。自己熱改質は、炭化水素 ( 通常ガス状炭化水素 ) を水蒸気の存在下、酸素含有ガスで酸化し、未反応炭化水素を含有する得られたガス混合物を水蒸気改質触媒

10

20

30

40

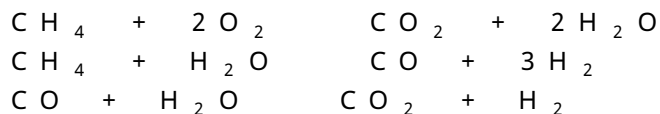
50

上で水蒸気改質して、水素及び炭素酸化物（一酸化炭素及び二酸化炭素）を含有するガス混合物を製造することを含む。従って、自己熱改質では水蒸気が炭化水素及び／又は酸素含有ガスと共に添加される。触媒的に実施されうる酸化ステップは発熱反応で、吸熱的な水蒸気改質反応に必要な熱が発生する。貴金属酸化触媒が好ましい。炭化水素の改質に使用される触媒は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、マグネシア又はその他の適切な耐火酸化物のような酸化物担体上に10%wtまでの量で担持された一つ又は複数のNi、Pt、Pd、Ru、Rh及びIrなどであり得る。担体は、ペレット、押出物、多孔性セラミック及び／又は金属モノリス（ハニカム）又はセラミック発泡体の形態であるか又は機械的強度及び低い圧力降下を提供するその他の担体構造でありうる。好適な態様において、酸化及び水蒸気改質反応は触媒される。さらに好ましくは同一触媒組成物上で触媒され、一つの触媒が両機能を提供する。そのような触媒は、WO99/48805に記載され、Ce及び／又はCe/Zr含有混合物を含む耐火担体上Rh又はPt/Rhを含む。プロセスは、予熱の量及びO<sub>2</sub>:C:H<sub>2</sub>O比に応じて、250~550の範囲の入口温度及び600~800の範囲の出口温度、並びに典型的には約3bar（絶対圧）までの圧力で運転されうる。

10

#### 【0009】

燃焼及び水蒸気改質反応と同様、水性ガスシフト反応も改質触媒上で起こる。従って、自己熱改質装置で起こる反応は、炭化水素がメタンを含む場合、



20

となる。

#### 【0010】

しかしながら、自己熱改質は水蒸気生成のために水の供給を必要とするので、例えば沖合施設では実用的でないだろう。そのような場合、cDH、PO<sub>x</sub>又はcPO<sub>x</sub>による水素形成が好適であろう。あるいは、水素含有ガスから未反応水蒸気を凝縮して改質ステップにリサイクルする水リサイクルシステムを使用してもよい。ところが、水素及び一酸化炭素含有ガス混合物は水蒸気改質単独で形成できるので、これは好ましくない。

#### 【0011】

所望であれば、水素、水蒸気及び炭素酸化物（CO及びCO<sub>2</sub>）を含有する改質ガス混合物を冷却し、水性ガスシフト触媒上に通してもよい。水性ガスシフト触媒は、下記等式に従って一酸化炭素を水蒸気と反応させ、ガス混合物の水素含有量を増加させる。

30

#### 【0012】



水性ガスシフト触媒は、貴金属ベース、鉄ベース又は銅ベースでありうる。例えば、25~35%wtのCuO、30~60%wtのZnO及び5~40%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する粒状銅-亜鉛アルミナ低温シフト触媒が200~250の範囲の温度で使用できる。あるいは、水性ガスシフト触媒はセリア又はチタニア上のPtであってもよい。

#### 【0013】

一酸化炭素含有ガスを変換触媒上で使用するのが所望の場合、水性ガスシフトステップは省略してもよい。

40

水素形成が、ATR、PO<sub>x</sub>又はcPO<sub>x</sub>のいずれによるものであろうと、水性ガスシフト反応の有無にかかわらず、得られたガス混合物を冷却してから遊離酸素を含有する炭化水素と接触させるのが望ましいであろう。好ましくは、ガス混合物の温度は、遊離酸素を含有する炭化水素と合わせる場合、300、さらに好ましくは200、さらに好ましくは150である。ガス混合物の冷却は公知の熱交換器技術を用いて実施できる。例えばガス混合物は高及び中圧水蒸気生成における圧力下で水を用いて冷却できる。

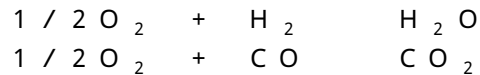
#### 【0014】

炭化水素から形成された水素含有ガスを遊離酸素を含有する炭化水素と合わせ、得られたガス混合物を変換触媒上に通して水素を遊離酸素と反応させ、水蒸気を生成させる。あ

50

るいは、又は追加的に、変換触媒は遊離酸素を二酸化炭素に変換することもできる。これは混合ガストリーム中に存在する何らかの一酸化炭素との反応による。これらの反応は以下の等式に従って進行しうる。

【 0 0 1 5 】



変換触媒は、低温での水素及び／又は一酸化炭素の酸化に関して活性を示すことが示されている任意のものであってよく、好ましくは担持 8 族遷移金属触媒である。例えば、該触媒は、セリア、マグネシア、アルミナ、チタニア、ジルコニア又はシリカのような酸化物担体上の一つ又は複数の Co、Ni、Pt、Pd、Rh、Ir 又は Ru を含みうる。Au が存在してもよい。金属硫化物担体も使用できる。好ましくは、触媒はアルミナ上 Au、PtSn、PtFe、PtCo、Pt、Pd、Co 又は Ni、例えばアルミナ上 5 % wt Pt である。変換触媒は、織物、不織布又は編物タイプのメッシュ、ペレット又は押出物のような粒子、発泡体、モノリス又は不活性担体上のコーティングの形態であってよい。遊離酸素の変換は、好ましくは 300、さらに好ましくは 200、最も好ましくは 150 で実施され、入口ガス温度は好ましくは < 100、さらに好ましくは < 50 である。

【 0 0 1 6 】

水素を含有するガス混合物の形成に使用される炭化水素は、様々な供給源、例えば天然ガス又は原油精製操作から得られる。しかしながら、好ましくは水素源として使用される炭化水素は遊離酸素を含有するガス状炭化水素の一部である。従って、好適な方法においては、遊離酸素を含有するガス状炭化水素のサイドストリーム部分を例えばパイプラインから抜き取り、ATR、CDH、POx 又は cPOx によって水素含有ガス混合物を形成するのに使用し、この混合物を、所望により水性ガスシフトステップの後、遊離酸素を含有する残りの炭化水素と合わせる。サイドストリームの炭化水素の水素形成手段への流れは強制バルブの手段によって制御できる。抜き取られるサイドストリーム部分の容量は、好ましくは、炭化水素の遊離酸素含有量を容認可能なレベル、例えば 5 ppm に削減するのに要する十分な水素及び／又は一酸化炭素を生成するのに足る量である。従って、抜き取られる量は、好ましくは、ガス状炭化水素ストリームの容量の 20 %、さらに好ましくは 10 %、最も好ましくは 5 % である。水素及び一酸化炭素を生成させるのに遊離酸素を含有する炭化水素をごく少量しか利用しないことにより、遊離酸素変換後の炭化水素の最終組成は著しく変化しない。従って成分をさらに分離することなく使用できる。

【 0 0 1 7 】

好適な態様において、遊離酸素を含有する炭化水素は天然ガス、すなわちメタン豊富な少量の C<sub>2</sub> + 炭化水素を含有するガストリームである。天然ガスは、地下源から回収された“生”天然ガス（原油と共に回収された随伴ガスを含む）でも、ストリッピングガスのような、プロセスで使用された“プロセス”天然ガスでもよい。天然ガス液（NGL）も使用できる。

【 0 0 1 8 】

所望であれば、硫黄及び所望により水銀又はヒ素吸収剤を、例えば水素生成ステップの上流に提供して、水素含有ガスの形成に使用される炭化水素から毒を除去してもよい。そうすることにより、そこで使用される触媒を被毒から保護することができる。適切な硫黄吸収剤は、酸化亜鉛組成物、好ましくは銅含有酸化亜鉛組成物である。一方、水銀及びヒ素は硫化銅のような金属硫化物上に効果的に吸収される。特に適切な硫黄及び水銀吸収剤は EP 0 2 4 3 0 5 2 及び EP 0 4 8 0 6 0 3 に記載されている。さらに、水素化脱硫をいずれかの吸収剤の上流で公知の Ni 又は Co 触媒を用いて実施し、有機 - 硫黄、- 窒素、- 水銀及び - ヒ素化合物を、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、Hg 及び AsH<sub>3</sub> のような、より容易に除去できる物質に変換してもよい。

【 0 0 1 9 】

上流での硫黄除去は下流の触媒を保護するために望ましいが、水性ガスシフト触媒の上

流で貴金属改質触媒が使用される場合、追加的に又は代替的に、改質触媒と水性ガスシフト触媒の間に硫黄吸収剤を含めるのが望ましいであろう。

【0020】

そのような脱硫ステップを変換触媒の上流に含めるのも望ましいであろう。

所望であれば、水素含有ガスの一部を例えば適切な膜技術を用いて水素分離ステップにかけ、回収された水素を例えば水素化脱硫のために上流に送ることもできる。

【0021】

特に好適なプロセスでは、天然ガスのサイドストリームを取り出し、水素含有ガス混合物の製造に使用する。

本発明のプロセスに使用される装置は、特にサイドストリームの部分燃焼が影響を受ける場合、都合よくコンパクト化されうる。

10

【0022】

そこで本発明はさらに、ガス状炭化水素の遊離酸素含有量を削減するための装置を提供する。該装置は、ガス状炭化水素入口手段と生成物ガス出口手段とを有する変換容器、前記容器内の前記入口手段及び出口手段の間に配置された変換触媒、及び前記変換容器に動作的に接続された水素形成手段を含む。水素形成手段は水素含有ガスを前記容器に提供する。その結果、ガス状炭化水素は前記水素含有ガスと混合されて前記触媒上を通過する。

【0023】

水素形成手段は、 $C_2$  + アルカン入口手段、生成物ガス出口手段を有し、そして前記入口及び出口手段の間に配置された脱水素触媒を有する接触脱水素容器を含みうる。

20

あるいは、水素形成手段は、炭化水素及び水蒸気入口手段、酸素含有ガス入口手段、生成物ガス出口手段を有し、そして入口及び出口手段の間に部分酸化触媒と水蒸気改質触媒が配置された自己熱改質装置を含みうる。

【0024】

好ましくは、水素形成手段は、炭化水素及び酸素含有ガス入口手段、生成物ガス出口手段及び所望により前記入口及び出口手段の間に部分酸化触媒を有する部分燃焼容器を含む。

【0025】

一態様において、水性ガスシフト触媒を含有する水性ガスシフト容器は、部分燃焼容器又は自己熱改質容器と変換容器との間に、部分燃焼容器又は自己熱改質容器からのガス状生成物ストリームが遊離酸素含有ガス状炭化水素ストリームと混合されて変換触媒上に通される前に水素富化できるように、動作的に接続される。

30

【0026】

適切な熱交換器手段は、水素形成手段からのガス状生成物ストリームを冷却して遊離酸素含有ガス状炭化水素の分解を防止し、水性ガスシフト触媒（存在する場合）への損傷を防止するために、提供されうる。

【0027】

水素生成に使用されるいずれの装置も、沖合並びに陸上での設置を容易にするためにコンパクトであるのが望ましい。特に、改質及びシフトの段階はコンパクトな水素生成装置の中で組み合わせることができる。その場合、炭化水素と酸素を、水蒸気改質反応の触媒としても機能できる貴金属部分酸化触媒上で合わせ、得られた改質ガス混合物を冷却して適切な水性ガスシフト触媒上を通過させる。改質ガス混合物の冷却は、冷却コイル、冷却板又は冷却管のような熱交換手段を用いて又は水の直接注入によって実施できる。従って、好適な態様において、水素生成装置は、担持貴金属改質触媒と別の担持水性ガスシフト触媒とが配置され、該触媒の間に熱交換管又は熱交換板が配置された容器を含む。炭化水素を酸素含有ガス及び水蒸気と共に改質触媒に供給すると、そこで酸化及び水蒸気改質反応が起こる。次に、水素、炭素酸化物、水蒸気及び少量の未反応炭化水素を含有する得られた改質ガス混合物は、熱交換コイル又は熱交換板によって冷却され、水性ガスシフト触媒上に通されて水素含有ガスの水素含有量が増加する。改質触媒及びシフト触媒の両方を含む水素生成装置の使用は、それが非常にコンパクトであるがゆえに採油プラットフォーム

40

50

ムのような沖合並びに陸上施設に容易に設置できるという点で好適である。我々は、燃料電池の水素生成用に設計された改質装置が比較的小型であるために本発明に特に適切であることを見出した。自己熱改質用の適切な装置は、E P O 2 6 2 9 4 7 及び P l a t i n u m M e t . R e v . 2 0 0 0 , 4 4 ( 3 ) , 1 0 8 - 1 1 1 に記載され、H o t S p o t (登録商標) 改質装置として知られている。

【 0 0 2 8 】

本発明をさらに図面を参照しながら説明する。図 1 は、本発明の方法の一態様のフローシートであり、図 2 は、水素生成とシフト反応が同一容器内で行われる他の態様のフローシートである。

【 0 0 2 9 】

図 1 において、70 ~ 100 p p m の遊離酸素を含有する天然ガスがライン 10 から変換容器 14 の混合ゾーン 12 に供給され、そこで天然ガスはライン 16 から前記容器に供給される水素含有ガストリームと混合される。得られたガス混合物は < 300 の混合ゾーン 12 から粒状担持貴金属変換触媒床 18 に通される。容器 14 を出る生成物ストリーム 20 中の遊離酸素濃度は < 5 p p m に削減されている。変換容器 14 の上流で、サイドストリームライン 22 が酸素含有天然ガスの一部をライン 10 から抜き取る。ライン 22 に抜き取られる天然ガスの量は、ライン 10 のサイドストリームライン 22 の下流に位置するバルブ 24 によって制御される。抜き取られた部分 ( 20 % 体積 ) は、ライン 22 から貴金属部分酸化触媒 28 が配置された部分燃焼容器 26 に供給される。空気がライン 30 から燃焼容器 26 に供給される。空気 30 中の酸素が触媒 28 上で炭化水素供給物と反応し、水素、一酸化炭素、水蒸気及び二酸化炭素を含むガス状生成物ストリームが提供される。燃焼容器 26 を出たガス状生成物ストリームは熱交換器 32 で冷却された後、銅ベースの水性ガスシフト触媒床 36 を含有する水性ガスシフト容器 34 に送られる。部分燃焼ガストリームの水素含有量は水性ガスシフト触媒上で増加する。水素富化ガストリームは容器 34 から熱交換器 38 及びライン 16 を経て混合ゾーン 12 に送られ、そこで主要部分の遊離酸素含有天然ガスと混合される。

【 0 0 3 0 】

図 2 において、70 ~ 100 p p m の遊離酸素を含有する天然ガスがライン 10 から変換容器 14 の混合ゾーン 12 に供給される。そこで天然ガスはライン 16 から前記容器に供給される水素含有ガストリームと混合される。得られたガス混合物は < 300 の混合ゾーン 12 から粒状担持貴金属変換触媒床 18 に通される。容器 14 を出る生成物ストリーム 20 中の遊離酸素濃度は < 5 p p m に削減されている。変換容器 14 の上流で、サイドストリームライン 22 が酸素含有天然ガスの一部をライン 10 から抜き取る。ライン 22 に抜き取られる天然ガスの量は、ライン 10 のサイドストリームライン 22 の下流に位置するバルブ 24 によって制御される。抜き取られた部分 ( 20 % 体積 ) は、ライン 22 から、硫化水素をガストリームから除去する粒状酸化銅 - 亜鉛組成物 42 を含有する精製容器 40 に供給される。次に脱硫ガスは熱交換器 ( 図示せず ) の手段によって予熱され、ライン 44 から、モノリス型セリアドープジルコニア上 R h 改質触媒 48 を含有する水素生成容器 46 に供給される。脱硫ガスは、ライン 50 から水素生成容器 46 に供給された酸素及び水蒸気と混合され、混合物は触媒 48 上で自己熱改質 ( 酸化及び水蒸気改質 ) される。該触媒は燃焼及び水蒸気改質反応の両方を触媒する。水素、水蒸気及び炭素酸化物を含む改質ガストリームは、容器 46 内で改質触媒 48 の下流にある熱交換管 52 の手段によって冷却される。次に、冷却されたガスは、容器 46 内で前記熱交換管 52 の下流に配置された低温シフト触媒床 54 に送られる。冷却されたガス混合物は触媒 54 上で反応し、水性ガスシフト反応によってガス混合物の水素含有量が増加する。次に、ガス混合物は水素生成容器 46 からライン 56 を経て熱交換器 38 に送られ、そこで冷却される。

【 0 0 3 1 】

次に、水素を含有する冷却ガストリームは熱交換器 38 からライン 16 経由で混合ゾーン 12 に送られ、そこで主要部分の遊離酸素含有天然ガスと混合される。

## 【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 2 】

【図 1】 本発明のプロセスの一態様を示すフローシートである。

【図 2】 水素生成とシフト反応が同一容器内で行われる他の態様を示すフローシートである。

【 図 1 】

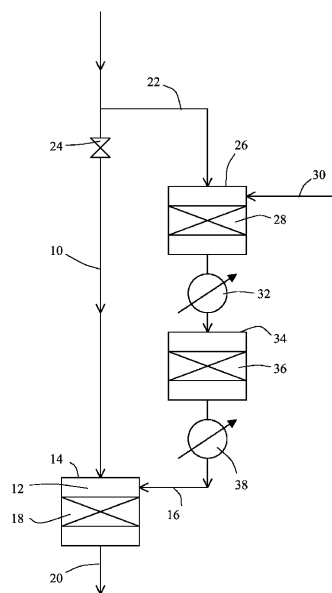


Figure 1

【 図 2 】

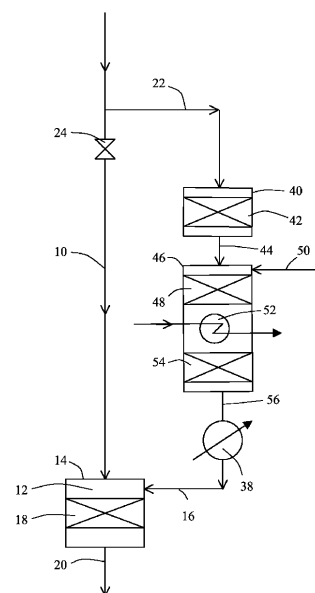


Figure 2



## フロントページの続き

- (74)代理人 100096013  
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100133765  
弁理士 中田 尚志
- (72)発明者 カーネル, ピーター・ジョン・ハーバート  
イギリス国クリーブランド ティーエス18 5 ディーピー, ストックトン・オン・ティーズ, ハートバーン・ブレッジ 50
- (72)発明者 ファウルズ, マーティン  
イギリス国ノース・ヨークシャー ワイオー21 1 ジェイキュー, ホウィットビー, ダンビー, ブリッジ・グリーン 9
- (72)発明者 ハッデン, レイモンド・アンソニー  
イギリス国カウンティ・ダーラム ディージー1 4 アールピー, ダーラム, プリンスィーズ・ストリート 1
- (72)発明者 エリス, スザンヌ・ローズ  
イギリス国バークシャー アールジー1 8 イーティー, レディング, カーディフ・ロード 57

審査官 福山 則明

- (56)参考文献 米国特許第04181503(US, A)  
米国特許出願公開第2004/0159584(US, A1)  
国際公開第2004/074405(WO, A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L	3/00 - 3/04
C10L	8/00
C10K	1/00 - 3/06
C01B	3/00 - 6/34