

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4804352号
(P4804352)

(45) 発行日 平成23年11月2日 (2011. 11. 2)

(24) 登録日 平成23年8月19日 (2011. 8. 19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C	29/151	(2006. 01)	C O 7 C	29/151	
C O 7 C	31/04	(2006. 01)	C O 7 C	31/04	
C O 7 C	31/08	(2006. 01)	C O 7 C	31/08	
C O 7 B	61/00	(2006. 01)	C O 7 B	61/00	3 0 0

請求項の数 55 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2006-524087 (P2006-524087)
 (86) (22) 出願日 平成16年8月20日 (2004. 8. 20)
 (65) 公表番号 特表2007-502840 (P2007-502840A)
 (43) 公表日 平成19年2月15日 (2007. 2. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/027172
 (87) 国際公開番号 W02005/021474
 (87) 国際公開日 平成17年3月10日 (2005. 3. 10)
 審査請求日 平成19年8月13日 (2007. 8. 13)
 (31) 優先権主張番号 60/496, 840
 (32) 優先日 平成15年8月21日 (2003. 8. 21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/534, 434
 (32) 優先日 平成16年1月6日 (2004. 1. 6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 506059609
 ビアースン テクノロジーズ, インコー
 ポレイテッド
 アメリカ合衆国 ミシシッピー 3 9 7 3
 O, アバディーン, ノーム コネル
 ドライブ 2 0 0 8 8
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100062409
 弁理士 安村 高明
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素質供給材料由来の有用な生成物の調製方法および調製装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体有機物質ベースの炭素質供給原料をアルコールに変換するためのプロセスであって、
 以下：

固体有機物質ベースの炭素質供給原料を、水素、二酸化炭素および一酸化炭素を含有する第1の合成ガストリームに改質する工程；

該二酸化炭素、および該水素の一部を該第1の合成ガストリームから分離して、減少した量の水素、および一酸化炭素を含有する第2の合成ガストリームを得る工程；

該分離された水素および二酸化炭素を、第1の触媒反応器に通して、メタノールを生成する工程；

該第1の触媒反応器からの該メタノール、および該第2の合成ガストリームを、第2の触媒反応器に通して、エタノールを生成する工程、
 を包含する、プロセス。

【請求項 2】

前記メタノール、および前記第2の合成ガストリームを前記第2の触媒反応器に通すことにより生成されるメタンが、水蒸気とともにメタン改質器に通され、一酸化炭素および水素が生成され；該メタン改質器中で形成された該一酸化炭素および水素がまた、前記第2の触媒反応器に通される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記メタノール、および前記第2の合成ガストリームを前記第2の触媒反応器に通すこ

とにより生成され、そして、前記第 2 の触媒反応器を離れる二酸化炭素がまた、前記第 1 の触媒反応器に通される、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記第 1 の合成ガストリームから除去される水素の量が、前記第 2 の触媒反応器を通る水素対一酸化炭素の比が、 $1.1 : 1.0 \sim 1.3 : 1.0$ であるように調節される、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記第 1 の合成ガストリームから除去される水素の量が、前記第 2 の触媒反応器を通る水素対一酸化炭素の比が、 $1.1 : 1.0$ であるように調節される、請求項 3 に記載のプロセス。

10

【請求項 6】

前記第 1 の触媒反応器から排出する未反応の二酸化炭素および水素が、該第 1 の触媒反応器を通して再循環される、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記第 2 の触媒反応器から排出する未反応の一酸化炭素および水素が、該第 2 の触媒反応器を通して再循環される、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記未反応の水素、未反応の一酸化炭素およびメタンストリームの少なくとも一部が前記メタン改質器に分流されることを除いて、前記メタノール、および前記第 2 の合成ガストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより製造されるメタンが、未反応の水素および一酸化炭素とともに前記第 2 の触媒反応器を通して再循環される、請求項 6 に記載のプロセス。

20

【請求項 9】

水素が前記第 1 の合成ガストリームから分離される前に、二酸化炭素が該第 1 の合成ガストリームから分離され、そして前記第 2 の合成ガストリームの一部が分流され、タービンを運転するために使用され、前記プロセスにおいて使用されるコンプレッサに電力供給するための電気を発電する、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記第 2 の触媒反応器が、触媒により触媒され、該触媒が、元素状コバルト、マンガン、亜鉛、ならびに、クロム、アルミニウム、およびこれらの混合物のうちの 1 つを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

30

【請求項 11】

前記触媒が、さらに炭酸カリウムを含有する、請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記触媒が、 $6.5\% \sim 7.5\%$ の元素状コバルト、 $4\% \sim 12\%$ のマンガン、 $4\% \sim 10\%$ の亜鉛、ならびに $6\% \sim 10\%$ の、クロムおよびアルミニウムまたはこれらの混合物のうちの 1 つを含む、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記触媒が、 $6.5\% \sim 7.5\%$ の元素状コバルト、 $4\% \sim 12\%$ のマンガン、 $4\% \sim 10\%$ の亜鉛、ならびに $6\% \sim 10\%$ の、クロムおよびアルミニウムまたはこれらの混合物のうちの 1 つを含む、請求項 10 に記載のプロセス。

40

【請求項 14】

前記メタノール、および前記第 2 の合成ガストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより形成されるメタンが、水蒸気とともにメタン改質器に通され、一酸化炭素、および水素を生成し；該メタン改質器中で形成される該一酸化炭素および水素がまた、前記第 2 の触媒反応器を通される、請求項 12 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記メタノール、および前記第 2 の合成ガストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより生成され、そして、前記第 2 の触媒反応器を離れる二酸化炭素がまた、前記第 1 の触媒反応器に通される、請求項 14 に記載のプロセス。

50

【請求項 16】

前記第1の合成ガストリームから除去される水素の量が、前記第2の触媒反応器を通る水素対一酸化炭素の比が、 $1.1 : 1.0 \sim 1.3 : 1.0$ であるように調節される、請求項15に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記メタノール、および前記第2の合成ガストリームを前記第2の触媒反応器に通すことにより形成されるメタンが、水蒸気とともにメタン改質器を通され、一酸化炭素、および水素を生成し；該メタン改質器中で形成される該一酸化炭素および水素がまた、前記第2の触媒反応器に通される、請求項10に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記メタノール、および前記第2の合成ガストリームを前記第2の触媒反応器に通すことにより生成され、そして、前記第2の触媒反応器を離れる二酸化炭素がまた、前記第1の触媒反応器に通される、請求項17に記載のプロセス。

【請求項 19】

前記第1の合成ガストリームから除去される水素の量が、前記第2の触媒反応器を通る水素対一酸化炭素の比が、 $1.1 : 1.0 \sim 1.3 : 1.0$ であるように調節される、請求項18に記載のプロセス。

【請求項 20】

前記炭素質供給原料を改質する前記工程が、供給原料改質器中で高温で実施され、そして該改質器中での高温の前記合成ガスの接触時間を調節し、そして該合成ガスが該改質器を離れる場合の該合成ガスの出口ガス温度を調節する工程を包含する、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 21】

前記供給原料および過熱水蒸気を、 $204 \text{ (} 400^\circ\text{F)}$ で前記供給原料改質器に導入する工程をさらに包含し；

ここで、該供給原料改質器を離れる前記合成ガスの前記出口温度を調節する工程が、温度を $871 \text{ (} 1600^\circ\text{F)}$ と $1204 \text{ (} 2200^\circ\text{F)}$ との間に調節する工程を調節する工程を包含し；

ここで、該改質器内での該合成ガスの前記接触時間を調節する工程が、 $0.4 \text{ 秒} \sim 5.0 \text{ 秒}$ の範囲内に前記接触時間を調節する工程を包含する、請求項20に記載のプロセス。

【請求項 22】

前記合成ガス出口温度および接触時間が、該合成ガス出口温度を、 $898 \text{ (} 1650^\circ\text{F)}$ ～ $926 \text{ (} 1700^\circ\text{F)}$ の範囲内に調節し、該接触時間を $1.0 \text{ 秒} \sim 3.0 \text{ 秒}$ の範囲内に調節することによって調節される、請求項21に記載のプロセス。

【請求項 23】

前記接触時間が、 $1.0 \text{ 秒} \sim 2.0 \text{ 秒}$ に調節される、請求項22に記載のプロセス。

【請求項 24】

前記メタノール、および前記第2の合成ガストリームを前記第2の触媒反応器に通すことにより形成されるメタンが、水蒸気とともにメタン改質器に通され、一酸化炭素、および水素を生成し；該メタン改質器中で形成される該一酸化炭素および水素がまた、前記第2の触媒反応器を通される、請求項21に記載のプロセス。

【請求項 25】

前記メタノール、および前記第2の合成ガストリームを前記第2の触媒反応器に通すことにより生成され、そして、前記第2の触媒反応器を離れる二酸化炭素がまた、前記第1の触媒反応器に通される、請求項24に記載のプロセス。

【請求項 26】

前記第1の合成ガストリームから除去される水素の量が、前記第2の触媒反応器を通る水素対一酸化炭素の比が、 $1.1 : 1.0 \sim 1.3 : 1.0$ であるように調節される、請求項25に記載のプロセス。

【請求項 27】

前記メタノール、および前記第 2 の合成ガスストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより形成されるメタンが、水蒸気とともにメタン改質器を通され、一酸化炭素、および水素を生成し；該メタン改質器中で形成される該一酸化炭素および水素がまた、前記第 2 の触媒反応器に通される、請求項 20 に記載のプロセス。

【請求項 28】

前記メタノール、および前記第 2 の合成ガスストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより生成され、そして、前記第 2 の触媒反応器を離れる二酸化炭素がまた、前記第 1 の触媒反応器に通される、請求項 27 に記載のプロセス。

【請求項 29】

前記第 1 の合成ガスストリームから除去される水素の量が、前記第 2 の触媒反応器を通る水素対一酸化炭素の比が、 $1.1 : 1.0 \sim 1.3 : 1.0$ であるように調節される、請求項 28 に記載のプロセス。

10

【請求項 30】

前記供給原料を第 1 の合成ガスストリームに改質する工程が、以下：

供給原料を粉砕する工程；

該粉砕された供給原料を不活性ガスのストリーム中に巻き込み、そしてそれを該粉砕された供給原料が不活性ガス環境中に維持されている供給ホッパーへ運搬する工程；

該供給原料が通って供給される回転バルブによって、前記改質器への供給原料の流量を計量する工程であって、該回転バルブは、複数の翼を有する中心ローターを備え、該複数の翼は、該回転バルブの内部を複数の別個の区画に分割し、該複数の別個の区画は、粉砕された供給原料が前記複数の別個のバルブ区画のうちの個別の 1 つの中へ供給されるバルブ入口から、粉砕された供給原料が該複数の別個のバルブ区画のうちの個別の 1 つから流れるバルブ出口へ回転する、工程；

20

該供給原料を、該回転バルブ出口から、該供給原料が供給されそして巻き込まれる加圧下の水蒸気のストリームへ通じる供給導管を通して供給する工程；

不活性ガスを、加圧下で該供給導管へ供給し、該加圧下の水蒸気が、粉砕された供給原料が該加圧下の水蒸気のストリームの中へ供給されるのを妨げる、該供給導管中の背圧を生成するのを防ぐ工程；

不活性ガスが該回転バルブ入口を通過した後かつそれが該回転バルブ出口に到達する前に、該不活性ガスが区画を加圧するように、加圧下の不活性ガスを該回転バルブ中に供給し、それによって該区画に含まれる該粉砕された供給原料が加圧下に維持される工程；

30

回転バルブにおいて、該区画が回転する方向で該出口と該入口との間のある地点に排出口が存在し、その結果、該出口で空にされて該入口に戻りつつある加圧下の区画が、該空にされた区画が、該回転バルブ入口に到達する前に、該不活性ガスが加圧下で該区画に供給される場合に導入される圧力を排出する工程、

粉砕された供給原料の該水蒸気を巻き込んだストリームを、供給原料改質器に供給する工程、

を包含する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 31】

前記粉砕された供給原料が、前記供給ホッパー中に供給される前に、 $5\% \sim 20\%$ の含水量まで乾燥される、請求項 30 に記載のプロセス。

40

【請求項 32】

前記供給原料が、それが前記供給ホッパー中に供給される前に、 $9\% \sim 15\%$ の含水量まで乾燥される、請求項 31 に記載のプロセス。

【請求項 33】

前記不活性ガスのストリームが、煙道ガスを含む、請求項 30 に記載のプロセス。

【請求項 34】

前記煙道ガスが、前記粉砕された供給原料および水蒸気が供給される前記炭素質供給原料改質器からの排気ガスである、請求項 33 に記載のプロセス。

【請求項 35】

50

前記メタノール、および前記第 2 の合成ガストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより形成されるメタンが、水蒸気とともにメタン改質器に通され、一酸化炭素、および水素を生成し；該メタン改質器中で形成される該一酸化炭素および水素がまた、前記第 2 の触媒反応器に通される、請求項 30 に記載のプロセス。

【請求項 36】

前記メタノール、および前記第 2 の合成ガストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより生成され、そして、前記第 2 の触媒反応器を離れる二酸化炭素がまた、前記第 1 の触媒反応器を通される、請求項 35 に記載のプロセス。

【請求項 37】

前記第 1 の合成ガストリームから除去される水素の量が、前記第 2 の触媒反応器を通る水素対一酸化炭素の比が、1 . 1 : 1 . 0 ~ 1 . 3 : 1 . 0 であるように調節される、請求項 36 に記載のプロセス。

10

【請求項 38】

前記炭素質供給原料を改質する前記工程が、供給原料改質器中で高温で実施され、そして該改質器中での高温の前記合成ガスの接触時間を調節し、そして該合成ガスが該改質器を離れる場合の該合成ガスの出口ガス温度を調節する工程を包含し；そして前記第 2 の触媒反応器が、触媒により触媒され、該触媒が、元素状コバルト、マンガン、亜鉛、ならびにクロム、アルミニウムおよびこれらの混合物のうちの 1 つを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 39】

20

前記供給原料および過熱水蒸気を、204 (400 °F) で前記供給原料改質器に導入する工程をさらに包含し；

ここで、該供給原料改質器を離れる前記合成ガスの前記出口温度を調節する工程が、温度を 871 (1600 °F) と 1204 (2200 °F) との間に調節する工程を包含し；

ここで、該改質器内での該合成ガスの前記接触時間を調節する工程が、該接触時間を 0 . 4 秒 ~ 5 . 0 秒の範囲内に調節する工程を包含する、請求項 38 に記載のプロセス。

【請求項 40】

前記第 2 の触媒反応器が、触媒により触媒され、該触媒が、元素状コバルト、マンガン、亜鉛、ならびにクロム、アルミニウムおよびこれらの混合物のうちの 1 つを含む、請求項 39 に記載のプロセス。

30

【請求項 41】

前記触媒が、65 % ~ 75 % の元素状コバルト、4 % ~ 12 % のマンガン、4 % ~ 10 % の亜鉛、ならびに 6 % ~ 10 % の、クロムおよびアルミニウムまたはこれらの混合物のうちの 1 つを含む、請求項 40 に記載のプロセス。

【請求項 42】

前記メタノール、および前記第 2 の合成ガストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより形成されるメタンが、水蒸気とともにメタン改質器に通され、一酸化炭素、および水素を生成し；該メタン改質器中で形成される該一酸化炭素および水素がまた、前記第 2 の触媒反応器に通される、請求項 41 に記載のプロセス。

40

【請求項 43】

前記メタノール、および前記第 2 の合成ガストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより生成され、そして、前記第 2 の触媒反応器を離れる二酸化炭素がまた、前記第 1 の触媒反応器に通される、請求項 42 に記載のプロセス。

【請求項 44】

前記第 1 の合成ガストリームから除去される水素の量が、前記第 2 の触媒反応器を通る水素対一酸化炭素の比が、1 . 1 : 1 . 0 ~ 1 . 3 : 1 . 0 であるように調節される、請求項 43 に記載のプロセス。

【請求項 45】

前記供給原料を第 1 の合成ガストリームに改質する工程が、以下：

50

供給原料を粉砕する工程；

該粉砕された供給原料を不活性ガスのストリーム中に巻き込み、そしてそれを供給ホッパーへ運搬する工程であって、ここで該粉砕された供給原料は、不活性ガス環境中に維持されている、工程；

該供給原料が通って供給される回転バルブによって、前記改質器への供給原料流量を計量する工程であって、該回転バルブは、複数の翼を有する中心ローターを備え、この複数の翼は、該回転バルブの内部を複数の別個の区画に分割し、この複数の別個の区画は、粉砕された供給原料が前記複数の別個のバルブ区画のうちの個別の1つの中へ供給されるバルブ入口から、粉砕された供給原料が該複数の別個のバルブ区画のうちの個別の1つから流れるバルブ出口へ回転する、工程；

10

該供給原料を、該回転バルブ出口から、該供給原料が供給されそして巻き込まれる加圧下の水蒸気のストリームへ導く供給導管を通して供給する工程；

不活性ガスを、加圧下で該供給導管へ供給し、該加圧下の水蒸気が、粉砕された供給原料が該加圧下の水蒸気のストリームの中へ供給されるのを妨げる、該供給導管中の背圧を生成するのを防ぐ工程；

不活性ガスが該回転バルブ入口を通過した後かつそれが該回転バルブ出口に到達する前に、該不活性ガスが区画を加圧するように、加圧下の不活性ガスを該回転バルブ中に供給し、それによって該区画に含まれる該粉砕された供給原料が加圧下に維持される工程；

回転バルブにおいて、該区画が回転する方向で該出口と該入口との間のある地点に排出口が存在し、その結果、該出口で空にされて該入口に戻りつつある加圧下の区画が、該空にされた区画が、該回転バルブ入口に到達する前に、該不活性ガスが加圧下で該区画に供給される場合に導入される圧力を排出する工程、

20

粉砕された供給原料の該水蒸気を巻き込んだストリームを、供給原料改質器に供給する工程、

を包含する、請求項38に記載のプロセス。

【請求項46】

前記粉砕された供給原料が、前記供給ホッパー中に供給される前に、5%～20%の含水量まで乾燥される、請求項45に記載のプロセス。

【請求項47】

前記供給原料が、前記供給ホッパー中に供給される前に、9%～15%の含水量まで乾燥される、請求項46に記載のプロセス。

30

【請求項48】

前記不活性ガスのストリームが、煙道ガスを含む、請求項47に記載のプロセス。

【請求項49】

前記煙道ガスが、前記粉砕された供給原料および水蒸気が供給される前記炭素質供給原料改質器からの排気ガスである、請求項48に記載のプロセス。

【請求項50】

前記供給原料および過熱水蒸気を、204（400°F）で前記供給原料改質器に導入する工程；

該供給原料改質器を離れる前記合成ガスの前記出口温度を871（1600°F）と1204（2200°F）との間に調節する工程；

40

該改質器内での該合成ガスの前記接触時間を0.4秒～5.0秒の範囲内に調節する工程、

を包含する、請求項45に記載のプロセス。

【請求項51】

前記第2の触媒反応器が、触媒により触媒され、該触媒が、元素状コバルト、マンガン、亜鉛、ならびに、クロム、アルミニウムおよびこれらの混合物のうちの1つを含む、請求項50に記載のプロセス。

【請求項52】

前記触媒が、65%～75%の元素状コバルト、4%～12%のマンガン、4%～10%

50

の亜鉛、ならびに 6 % ~ 10 % の、クロムおよびアルミニウムまたはこれらの混合物のうちの 1 つを含む、請求項 51 に記載のプロセス。

【請求項 53】

前記メタノール、および前記第 2 の合成ガストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより形成されるメタンが、水蒸気とともにメタン改質器に通され、一酸化炭素、および水素を生成し；該メタン改質器中で形成される該一酸化炭素および水素がまた、前記第 2 の触媒反応器に通される、請求項 52 に記載のプロセス。

【請求項 54】

前記メタノール、および前記第 2 の合成ガストリームを前記第 2 の触媒反応器に通すことにより生成され、そして、前記第 2 の触媒反応器を離れる二酸化炭素がまた、前記第 1 の触媒反応器に通される、請求項 53 に記載のプロセス。

10

【請求項 55】

前記第 1 の合成ガストリームから除去される水素の量が、前記第 2 の触媒反応器を通る水素一酸化炭素の比が、1.1 : 1.0 ~ 1.3 : 1.0 であるように調節される、請求項 54 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本発明は、炭素質供給材料の有用な生成物への変換に関する。用語「炭素質供給材料」とは、本明細書中で使用される場合、安定な炭素サイクルの一部である有機物だけではなく化石化した有機物（例えば、石炭、石油および天然ガスならびにそれらの生成物、誘導体および副生成物（例えば、プラスチック、石油コークスなど））も含む。このようなプロセスにおける第 1 の工程は、いわゆる「改質器（reformer）」における、上記供給材料の水素、一酸化炭素、二酸化炭素およびメタンのストリームへのガス化である。このストリームは合成ガスと呼ばれ、この合成ガスの発生については、特許文献 1 およびその他に開示されている。この特許文献 1 は、酸化の第 1 工程を含み、この工程において、上記供給材料の一部分に火をつけるために空気が使用される。次いで、得られたストリームは、上記変換反応の第 2 段階において、「石炭スラリー」ストリームと混合される。特許文献 2 は、水蒸気による上記供給材料の嫌氣的反応を開示している。

20

【0002】

次いで、合成ガストリームの中の種々の成分は、いわゆるフィッシャー - トロプシュ反応器において他の化合物に変換され得る。この反応器において使用される触媒ならびに、ある程度は使用される温度および圧力は、どんな生成物が得られ得るかを決定する。

30

【0003】

非特許文献 1 に開示されるフィッシャー - トロプシュ反応は、コバルト - トリア触媒による一酸化炭素および水素のアルカンへの変換を示す。特許文献 3 は、一酸化炭素および水素からメタノールを生成するためのモリブデンまたはタングステン、コバルトまたはニッケルおよびアルカリ促進剤またはアルカリ土類促進剤を含む 3 成分触媒の使用を開示し請求している。特許文献 4 は、タンタル、ニオブ、バナジウムまたはそれらの混合物と組み合わせてルテニウムを使用することによって、メタンの生成を選択的に触媒する。特許文献 5（特許文献 6）は、硫化モリブデン触媒または硫化タングステン触媒を使用し、供給源中の硫黄放出物質の濃度を調節することによって、生成されるメタノールとより高級なアルコールとの比を制御する。

40

【0004】

一酸化炭素および水素の存在下で、メタノールをエタノールおよびより高級なアルコールに変換することは、特許文献 7 および対応する特許文献 8 に開示されている。これらの特許においては、モリブデンまたはタングステンおよびアルカリ元素またはアルカリ土類元素から構成される不均一系触媒の使用によりこの変換を達成した。

【0005】

特許文献 9 は、合成ガスをメタノールに触媒的に変換し、そのメタノールをその反応混

50

合物から分離することによる、メタノールおよびエタノールの同時生成のためのプロセスに係る。上記分離されたメタノールは、残りの過剰のガスとともに、コバルト触媒を用いて高圧かつ高温でエタノールに変換される。この方法において、メタノールおよびエタノールは、不均一系触媒系および均一系触媒系を用いて、2工程のプロセスで単一の原料物質から生成される。同族体化の前に上記過剰なガスが充分な一酸化炭素を含有しない場合、新たな合成ガスが添加される。

【0006】

特許文献10において、天然ガスは、改質器中で一酸化炭素、二酸化炭素、水素および未変換メタンの合成ガスストリームに変換される。この合成ガスストリーム全体は、フィッシャー-トロプシュ反応器を通されメタノールを生成する。上記未反応合成ガスは、C

10

【0007】

特許文献11は、合成ガスストリームからCO₂を除去し、そして改質器を介して、水蒸気および入ってくるメタンストリームとともにそのCO₂を再循環する。上記反応体は、従ってCO₂が連続的に除去され、そして再循環される、合成ガスストリームを生成する。

【0008】

特許文献12は、より高級なアルコールがフィッシャー-トロプシュ反応器において供給材料(石炭スラリー)合成ガスから生成され、生成された任意のメタノールは、上記フィッシャー-トロプシュ反応器を介して再循環される技術の例である。

20

【特許文献1】米国特許第4,872,886号明細書

【特許文献2】米国再発行特許発明第35,377号明細書

【特許文献3】米国特許第4,752,622号明細書

【特許文献4】米国特許第4,609,679号明細書

【特許文献5】米国特許第4,675,344号明細書

【特許文献6】カナダ国特許CA 1,267,160明細書

【特許文献7】米国特許第4,825,013号明細書

【特許文献8】カナダ国特許CA 1,268,189明細書

30

【特許文献9】独国特許出願公開第32 42 697号明細書

【特許文献10】欧州特許出願公開第849,245号明細書

【特許文献11】国際公開第82/02547号パンフレット

【特許文献12】欧州特許出願公開第253,540号明細書

【非特許文献1】BrewsterおよびMcEwen、「Organic Chemistry」、第3版、106頁下段、1961

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

(発明の要旨)

40

本発明の1つの局面は、アルコールへの炭素質供給原料の変換プロセスを包含し、そのプロセスでは、生成される二酸化炭素および水素の一部が、供給原料改質器から出る合成ガスストリームから除去され、一酸化炭素および減少した量の水素を含有する第2の合成ガスストリームを与える。この水素および二酸化炭素は、メタノールの生成に有利に働くように触媒されるフィッシャー-トロプシュ反応器に通される。このフィッシャー-トロプシュ反応器中で生成されたメタノールは、水素が減少した合成ガスとともに、エタノールの生成に有利に働くように触媒される第2のフィッシャー-トロプシュ反応器に通される。

【0010】

本発明の好ましい局面では、メタンは、エタノール生成物ストリームから少なくとも時

50

折除去され、そして水蒸気とともに、メタン改質器を通して再循環され、一酸化炭素および水素を形成する。これらは、次いで供給原料改質器からの合成ガストリーム中に再循環される。

【 0 0 1 1 】

本発明の他の局面は、限定なしに、独特の触媒、供給原料改質器中で形成される合成ガスの内容物を制御するための方法、および供給原料取扱いシステムを包含する。本発明のこれらの特徴、利点および局面ならびに他の特徴、利点および局面は、書面にした明細書および添付の図面への参照により、より完全に理解され (understood) かつ理解される (appreciated)。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

(好ましい実施形態の詳細の説明)

(序論)

採用される好ましい実施形態の装置は、便宜的に、図 1 の 5 つの「ユニット」に分けられる。ユニット I では、供給原料が、合成ガス (ストリーム 3) に変換され、そして二酸化炭素 (ストリーム 8) は、合成ガストリーム 3 から除去される。ユニット II では、水素 (ストリーム 10) が、この合成ガストリームから部分的に除去される。ユニット III では、合成ガスおよびメタノールがエタノールに変換される。ユニット IV では、除去された水素および二酸化炭素がメタノールに変換され、このメタノールは、ユニット III 中のエタノール用フィッシャー - トロプシュ反応器 300 に供給するために使用される。ユニット V では、ストリーム 12 中のメタンが、水蒸気 (ストリーム 15) と反応され、それは一酸化炭素および水素 (ストリーム 13) に変換され、この一酸化炭素および水素は、ユニット II の合成ガストリーム 5 中に供給される。

【 0 0 1 3 】

好ましい実施形態では、上記アルコール製造プロセスは、一般に以下の工程を包含する (図 1)。

1 . 供給原料改質器 100 (ユニット I) 中で、供給原料 2 を過熱水蒸気 1 と無酸素的に反応させ、水素、一酸化炭素、二酸化炭素およびメタンの合成ガストリーム 3 を発生させる工程 ;

2 . この CO_2 (ユニット I からのストリーム 8) を除去して合成ガストリーム 5 を得、そして合成ガストリーム 5 から (および合成ガストリーム 5 と合わされた合成ガストリーム 13 から) 水素の一部 (ユニット II からのストリーム 10) を除去して、水素、一酸化炭素およびメタンを含有する合成ガストリーム 6 を得る工程 ;

3 . 上記 CO_2 (ストリーム 8) および除去された水素 (ストリーム 10) を、ユニット IV 中のフィッシャー - トロプシュ反応器 400 を通して、メタノール (ストリーム 11) の生成に有利に働くように触媒する、工程 ;

4 . 上記水素、一酸化炭素、およびメタン合成ガストリーム 6、およびメタノールストリーム 11 を、ユニット III 中のフィッシャー - トロプシュ反応器 300 を通して、エタノールの生成に有利に働くように触媒する、工程 ;

5 . 時折、未反応の合成ガストリーム 17 の少なくとも一部 (ストリーム 12) (これは、エタノール用反応器 300 を通って再循環している) を分流し、そしてそれが含有するメタンを、メタン改質器 500 (ユニット V) 中で、水蒸気を用いて一酸化炭素および水素 (ストリーム 13) に改質する工程 ; ならびに

6 . 得られる水素および一酸化炭素のストリーム 13 を、供給原料改質器 100 からの合成ガストリーム 5 と共にユニット II の中へ再循環する工程であって、ユニット II でそれらは一緒になって圧縮され、そして上で議論されたように、いくつかの水素が取り除かれて、合成ガストリーム 6 を形成し、この合成ガストリーム 6 がエタノール用反応器 300 に供給される、工程。

【 0 0 1 4 】

先行技術の炭素質供給原料変換プロセスは、1 トンの供給原料あたり約 424 リットル

10

20

30

40

50

(1 1 2 ガロン) のエタノールを与え、そして先行技術の発酵プロセスが、 1 トンの供給原料あたり約 3 7 9 リットル (1 0 0 ガロン) のエタノールを与えるのに対し、本発明のアルコール生成プロセスは、 1 トンの供給原料あたり約 7 5 7 リットル (2 0 0 ガロン) 以上のエタノールを与える。

【 0 0 1 5 】

(ユニット I : 供給材料改質器 (F R))

ユニット I では、供給材料 2 は、供給材料改質器 1 0 0 において過熱された水蒸気 1 により嫌氣的に改質されて合成ガスストリーム 3 となり、この合成ガスストリーム 3 は、その主要な成分として水素、二酸化炭素、一酸化炭素およびメタンを含有する。少量の他の成分が形成され得る。供給材料改質器 1 0 0 への導入前の上記供給材料の調製は、図 3 に示される。

10

【 0 0 1 6 】

図 3 を参照すると、供給材料調製装置 2 0 は、粗い粉砕器 2 6 を備え、この粉砕器は、供給材料の硬さに依存して使用され得る。上記供給材料は、主に木材および / または他の有機物質である。粗い粉砕器 2 6 は、上記供給材料が、異常に大きな塊になって一緒に凝集されている場合、または上記供給材料が、スクリーン 3 2 に供される前にさらに粉砕される必要がある場合に使用され得る。上記供給材料は、必要に応じて粗い粉砕器 2 6 に供された後、第 1 のコンベアー 2 9 によってスクリーン 3 2 の上の位置に運ばれる。供給材料は、上記第 1 のコンベアー 2 9 を離れてスクリーン 3 2 に落下し、このスクリーン 3 2 において、ゴミ (d i r t) 3 3 および鉄は、供給材料から分離される。鉄の除去は、磁石の適切な配置によって達成される。供給材料は、第 2 のコンベアー 3 6 の先頭の位置 3 4 に分離される。第 2 のコンベアー 3 6 は、上記供給材料をコンベアー 3 7 に運ぶ。コンベアー 3 7 は、供給材料を供給ミル 3 9 に運ぶ。供給ミル 3 9 は、上記供給材料を粉砕してその供給材料を 4 . 8 ミリメートル (3 / 1 6 インチ) のスクリーンを通過させるサイズにする、粉砕器を備える。上記 4 . 8 ミリメートル (3 / 1 6 インチ) のスクリーンを通過した後、上記供給材料は、供給貯蔵ビン 4 1 に落下する。1 時間あたり約 1 8 1 キログラム (4 0 0 ポンド) の供給材料供給速度を有するプラントについては、供給貯蔵ビン 4 1 は、直径約 3 メートル (1 0 フィート) および高さ約 3 メートル (1 0 フィート) である。供給貯蔵ビン 4 1 から、供給材料は、振動ビン放出器 4 4 に入れられる。次いで、振動乾燥器供給コンベアー 4 7 は、振動ビン放出器 4 4 から乾燥器 5 0 に供給材料を移動させ、この乾燥器 5 0 において、上記供給材料は、約 5 % ~ 約 2 0 % 、より好ましくは、約 9 % ~ 約 1 5 % の含水量にまで乾燥される。

20

30

【 0 0 1 7 】

煙道ガス入り口 5 3 は、木材乾燥器システム 5 0 に煙道ガス (供給材料改質器 1 0 0 の熱供給源からのストリーム 1 8) を供給する。煙道ガス入り口 5 3 は、コンプレッサ 5 4 および / または燃料ガススタートアップ燃焼器 5 5 を含む。燃料ガススタートアップ燃焼器 5 5 は、通常は必要ではない。しかし、上記乾燥器が停止した場合、燃焼器 5 5 は、燃焼器 5 5 において上記煙道ストリームに供給される燃料ガスストリームに点火しする。任意の燃料が用いられ得る。

【 0 0 1 8 】

上記煙道ガスは、乾燥器 5 0 に供給され、そして粉砕された供給材料と混合され、さらなる処理のためにその供給材料を乾燥し、パージし、そして加熱する。上記煙道ガスは、約 8 0 % の窒素および約 2 0 % の $C O_2$ を含む。乾燥器 5 0 から、細粒およびより小さな供給材料粒子は、煙道ガスによって、乾燥器スタック 5 1 を通ってサイクロン分離器 5 9 に運ばれ、他方、より大きな供給材料粒子は、乾燥器 5 0 の下部にある振動スクリーンに沿ってその一端から通過し、それらの粒子は、閉鎖系振動スクリーンコンベアー 6 7 上に堆積される。サイクロン分離器 5 9 は、残っているより小さな供給材料粒子から上記細粒を分離する。上記より小さな供給材料粒子は、乾燥器サイクロンダスト収集器 6 2 に流れ落ち、次いで、乾燥器サイクロンダスト収集器 6 2 から固体出口エアロック 6 5 に通過し、この固体出口エアロック 6 5 において、次いで、上記供給材料のより小さな粒子は、閉鎖

40

50

系振動スクリーン供給コンベアー 67 上で上記供給材料のより大きな粒子と再び混合される。

【0019】

上記振動スクリーン供給コンベアー 67 は、上記乾燥された供給材料を送風器 56A に運び、この送風機 56A は、上記乾燥された粉碎供給材料を、不活性煙道ガスとともにパイプ 56 を通して吹きつける。煙道ガスの「キャリア」としての使用は、このシステムへの空気の導入を最小限に抑える。上記乾燥された供給材料粒子は、送風器 56A によって供給パイプ 56 を通して容器 82 に供給される（図 4）。次いで、供給材料の細粒は、分離器 59 から排出され、バグハウスダスト収集器 69 に運ばれる。上記細粒は、上記煙道流れによって運ばれ、部分的に送風器 70 によって誘導される。バグハウスダスト収集器 69 の下部に落下する供給材料の細粒は、スクリーコンベアー 72 を介して、回転エアロック 74 を通って供給される。それらの供給材料の細粒は、供給パイプ 56 において煙道ガスを介して運ばれる供給材料の大きな粒子および小さな粒子の流れに供給される。

10

【0020】

送風器 70 および送風器 54 は、振動スクリーン乾燥器 50 において比較的中間的な圧力を維持するように均衡が保たれる。乾燥器 50 を通って流れる煙道ガスを維持するためにちょうど十分な圧力差が、存在する。

【0021】

供給材料は、煙道ガス供給パイプ 56 を介して供給ホッパーまたは容器 82 に供給される（図 4）。パージガス入口 83 は、煙道ガスをホッパー 82 に供給する。約 80% の窒素および約 20% の二酸化炭素である場合、煙道ガスは、改質器 100 における改質プロセスが嫌氣的に実施されることを確実にする助けとなる。ホッパー 82 はまた、煙道ガスを排出するための排出口 84 を備える。

20

【0022】

ホッパー 82 から、供給材料は、ホッパーの下部から延びている管 85 に収まる。上記供給材料は、回転バルブ 87 によって計量されて供給管 90 に入り、この供給管 90 の下部において、上記供給材料は、水蒸気ライン 95 から入る加圧下の水蒸気に取り込まれる。供給材料を水蒸気ストリームに流し続けるため、および管 90 において水蒸気の背圧に逆行するために、煙道ガス 18 の供給は、ライン 75 を通って、コンプレッサ 76 を介して、供給管 90 の上部に近い入口 91 に移動される（図 4 および 5）。管 90 における圧力が供給材料を吹きつけて回転バルブ 87 に戻すことを防止するために、上記煙道ガスのうちのいくらかはまた、ライン 75 から分かれて、回転バルブ 87 の入口 88 に供給される。回転バルブ 87 は、複数の翼 87a を有する中心ローターを備え、この複数の翼 87a は、バルブ 87 の内部を別個の区画に分割する。回転バルブ 87 の反対の入口 88 は、出口圧力排出口 89 である。バルブ 87 のローターが反時計回りに回転すると、上部にある翼 87a によって形成される区画は、供給材料で満たされる。次いで、その満たされた区画は、開通するまで反時計回りに入口 88 まで回転し、この入口 88 において、その満たされた区画は、入ってくる煙道ガスで加圧される。上記ローターがさらに回転すると、上記供給材料で満たされてかつ加圧されたチャンバは、供給管 90 に開通する。上記ローターチャンバにおける圧力は、管 90 における圧力と等しくされるので、上記供給材料は、管 90 中に落下する。上記バルブローターがその反時計回りの行程を続けると、上記供給材料は、最終的に排出口 89 を通って排出され、その結果、上記チャンバが供給管 85 に再び到達する際、上記供給材料は加圧を解かれ、そして供給管 85 に排出して戻ることではない。供給材料は、回転バルブ 87 を通って供給管 90 に移動した後、管 90 の下部にある混合チャンバ 93 に重力により供給され、この混合チャンバ 93 において、水蒸気ライン 95 からの過熱された 510 の水蒸気（950 °F の水蒸気）は、供給材料と混合される。

30

40

【0023】

過熱された水蒸気は、上記供給材料を供給材料改質器 100 に運ぶ（図 4）。上記供給材料を加熱する工程において、上記水蒸気は、上記過熱された水蒸気および供給材料が木

50

材改質器 100 に近づく際に約 204 (400 °F) まで冷却される。供給材料改質器 100 内で、フロー分配器 101 は、上記冷却された水蒸気および供給材料を、水蒸気および供給材料が通過する直径約 76 ミリメートル (3 インチ) の管コイル 102 に分配する。供給材料改質器 100 において実施される供給材料の改質は、吸熱的である。上記供給材料の改質工程のための熱は、供給材料改質器 100 の下部のバーナー 103 により提供される。過剰な合成ガスまたは任意の他の燃料は、改質器 100 の下部のバーナー 103 において燃焼され得る。バーナー 103 からの煙道ガス 18 は、熱交換器 104 を通過し、この熱交換器 104 は、入ってくる水 1a のストリームを過熱して過熱された水蒸気 1 とするのに役立つように使用され、次いで、煙道ガスライン 53、83 および 75 に入る (図 4)。工程全体のより大きなエネルギーの非依存性のためには、過剰の合成ガスさえも、タービンを回転させてコンプレッサおよび他の電氣的駆動装置に電力供給するために発電するために、作製および使用され得る。

10

【0024】

供給材料改質器 100 に入る供給材料および過熱された水蒸気 1 の入口温度は、約 204 (400 °F) である。供給材料改質器 100 を離れる合成ガスの出口温度は、871 (1600 °F) と 1204 (2200 °F) との間であり、好ましくは、約 898 (1650 °F) ~ 約 926 (1700 °F) である。1093 (2000 °F) 以上、5.0 秒間の接触時間では、1 モルパーセント未満のメタンおよび多量の CO₂ が得られ、このことは、所望されない結果である。供給材料改質器 100 における圧力は、重要ではないようである。上記改質器は、好ましくは、約 241 キロパスカル (KPa) (35 psig) ~ 約 276 KPa (40 psig) の圧力で作動する。

20

【0025】

任意の所与の供給材料について、得られた合成ガストリーム中に含まれる水素、二酸化炭素、一酸化炭素およびメタンの割合は、上記改質器における接触時間、出口の温度、導入される水蒸気の量、および (より低い程度に) 圧力の関数として、変化し得る (図 2)。合成ガス成分の特定の割合は、アルコールを生成するために他の割合よりも良好であり、他方、他の割合は、アルカンを生成するために好ましい。一般的にいうと、アルカンを生成したい場合、水素に対して、エタノールまたはメタノールを生成したい場合に所望されるよりも多くの一酸化炭素およびメタンを含む合成ガストリームが好ましい。

【0026】

図 2 は、898 (1650 °F) ~ 926 (1700 °F) の出口ガス温度での木材での供給材料変換器の運転についての接触時間の関数としてのおよその合成ガス含量を示す。上記ガス中の水含量および他の成分のモルパーセントは、図 2 には示されていない。99 パーセントの変換率は 0.4 秒で起こる。見られ得るように、接触時間が増大するにつれて、得られた水素の量は増加し、一酸化炭素の量は減少し、二酸化炭素の量は増加し、そしてメタンの量はわずかに減少する。上記接触時間を調節することによって、アルコール生成のためにこれらの成分は最適化され得る。一般的にいうと、約 0.4 秒 ~ 約 5.0 秒の接触時間が必要とされ、エタノール生成のためには、約 1.0 秒 ~ 約 3.0 秒が好ましい。上記改質器において約 1.0 秒 ~ 約 2.0 秒の接触時間で、約 898 (1650 °F) ~ 約 926 (1700 °F) の出口温度で作動することが最も好ましい。接触時間は、上記改質器の内部容量を上記改質器を出る合成ガスの流量で割ることによって計算される。図 2 は、異なる作動供給材料、異なる量の水蒸気、異なる作動温度および異なる作動圧力について、当然異なると考えられる。

30

40

【0027】

使用される過熱された水蒸気 1 の量は、使用される供給材料の性質の関数である。水蒸気は、上記供給材料からのアルコール生成を最大にするために必要なさらなる水素を提供する。低級アルコール (例えば、メタノールおよびエタノール) における炭素対水素の化学量論比に関して、乾燥供給材料は、代表的に、水素に対する炭素の化学量論的な過剰量を有する。従って、上記供給材料中にトラップされるかもしくは過熱された水蒸気の形態にあるかまたはその両方のいずれかである水は、アルコール生成を最大にするためにさら

50

なる水素を提供する。好ましくは、上記供給材料は、比較的乾燥しており、そして上記必要とされる水は、添加された過熱水蒸気の形態で提供される。木材供給材料からアルコールを作製するために、好ましくは、「乾燥」供給材料1ポンド当たり約0.14キログラム(0.3ポンド)～約0.18キログラム(約0.4ポンド)の水蒸気を使用される。本工程における上記「乾燥」供給材料は、約9%～約15%の湿気を含むことから、約0.4～0.5の水全体対木材の比が保持される。このことにより、十分に効率的な作動が得られる。

【0028】

使用され得る例示的な供給材料は、以下を含む：褐炭、石炭、レッドシダー、サザンパイン、堅材（例えば、オーク、シダー、カエデおよびアッシュ）、バガス、コメの籾殻、コメのわら、ケナフ（タバコ）、下水のスラッジ、モーターオイル、シェールオイル、クレオソート、古い熱分解プラントからの熱分解オイル、古い線路の枕木、乾燥留出穀物、トウモロコシの軸および穂軸、動物排泄物ならびにわら。種々の異なる木材材料についての水素含量および酸素含量は、以下の表1に示される：

【0029】

【表1】

表1

型	赤樫 おが屑		モミ製粉機 廃棄物		家具 廃棄物		雑種ボブラ		ハンの木／モミ おが屑	
	記録 (As Rec'd) 乾燥		記録 (As Rec'd) 乾燥		記録 (As Rec'd) 乾燥		記録 (As Rec'd) 乾燥		記録 (As Rec'd) 乾燥	
炭素	44.24	49.96	18.95	51.23	43.85	49.87	46.72	50.18	24.17	51.02
水素	5.24	5.92	2.21	5.98	5.2	5.91	5.64	6.06	2.75	5.8
酸素(注1)	38.76	43.77	15.66	42.29	35.42	40.29	37.66	40.44	18.25	38.54
窒素	0.03	0.03	0.02	0.06	0.25	0.29	0.56	0.6	0.22	0.46
硫黄	<0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.05
灰	0.28	0.31	0.15	0.41	3.18	3.61	2.51	2.7	1.96	4.13
湿気	11.45	---	63.00	---	12.07	---	6.89	---	52.63	---
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

注1：これらのサンプルにおいて酸素は分析されていない。

【0030】

上記水素含量および酸素含量が「炭素当たり」に基づいて表されることを除いて、表2のいくつかの他の供給材料について、同様の情報が提供される：

【0031】

【表2】

表2

原料物質の化学組成

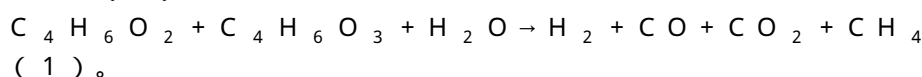
原料物質	重量 %maf ^a	H/C	O/C	灰
		(重量%mf ^b)		
樺の木	48.4	0.12	0.95	0.2
バガス	47.3	0.13	0.98	1.6
オリーブ廃棄物	49.5	0.13	0.88	2.1
ミスカンザスペレット	48.9	0.09	0.96	2.4
わらペレット	47.0	0.13	0.99	6.2

^a maf：湿気および灰を含まない物質。

^b mf：湿気を含まない物質。

【0032】

反応(1)は、上記供給材料変換反応の例示的な仮定である：



【 0 0 3 3 】

上記は、当然、単なる例示であり、定量的には示されない。当業者は、木材についての実際の炭化水素分析は、この近似から有意に変化し得ることを理解する。上記合成ガスストリームの定量的含有量は、図 2 に関して上で議論したように、使用される供給材料、使用される水蒸気の量、上記改質器における改質温度および接触時間の関数として決定される。

【 0 0 3 4 】

合成ガスストリーム 3 は、供給材料改質器 1 0 0 から熱交換器 1 1 0 を通過し、この熱交換器 1 1 0 において、水 1 a は予め加熱される。次いで、上記予め加熱された水 / 水蒸気は、熱交換器 1 0 4 を通過し、この熱交換器 1 0 4 において、水 / 水蒸気は、改質器 1 0 0 からの煙道ガスによりさらに加熱され、そして約 4 5 4 (8 5 0 ° F) ~ 約 5 1 0 (9 5 0 ° F) の温度の過熱された水蒸気 1 のストリームとなる。供給材料ストリーム 2 と混合されて供給材料改質器 1 0 0 に供給されるのは、この過熱された水蒸気である。

10

【 0 0 3 5 】

熱交換器 1 1 0 から、合成ガスストリーム 3 は、ガス濾過装置 1 2 0 およびサイクロン 1 3 0 を通過し、これらの両方は、合成ガスストリーム 3 から灰を除去するために使用される。次いで、合成ガスストリーム 3 は、水洗浄ユニット 1 4 0 において、水でさらに洗浄され、そして水で冷却される。水洗浄ユニット 1 4 0 は、従来のパッキング材料 (例えば、銅チューブ、ボールリング、金属メッシュまたは他の不活性物質) を詰めたカラムを備える。合成ガスストリーム 3 は、水洗浄カラムを上向きに通過し、他方、水は、その上昇してくる合成ガスストリームを通り抜けて流れ落ちる。その水の洗浄は、合成ガスストリーム 3 を周囲温度までさらに冷却し、濾過器 1 2 0 の濾過器バッグ中に裂け目が存在していない限り灰は存在しないはずであるが、濾過器 1 2 0 およびサイクロン 1 3 0 を回避し得るいかなる灰をも除去するために、役立つ。水洗浄ユニット 1 4 0 からの水は、ストリーム 4 として再循環される。ストリーム 4 は、脱気され、濾過され、そして炭素床を通過して有機物を除去する。次いで、上記水は、本システムにおいて必要とされるような再使用のために用意される。

20

【 0 0 3 6 】

周囲温度近くで、上記合成ガスストリーム 3 は油洗浄カラム 1 5 0 を通過する。カラム 1 5 0 は、通常の充填材料 (例えば、銅チューブ、ボールリング、金属メッシュまたは他の不活性物質) を詰められている。合成ガスストリーム 3 は、油洗浄カラム 1 5 0 を上方向に通過し、他方、C - 2 0 石油オイルは、その入ってくる合成ガスストリームを通過して流れ落ち、供給材料改質器 1 0 0 において生成され得る任意のベンゼン、トルエン、キシレンまたは重質炭化水素を除去する。油洗浄カラム 1 5 0 を出るオイル、ベンゼン、トルエン、キシレンおよび重炭化水素は、供給材料改質器 1 0 0 を通ってストリーム 1 6 として再循環される。

30

【 0 0 3 7 】

次いで、ストリーム 3 は、アミン洗浄ユニット 1 6 0 を通過し、このアミン洗浄ユニットは、合成ガスストリーム 3 から二酸化炭素を除去する。水素の除去に関して下で議論される圧力差吸着剤 (pressure swing adsorbent) (P S A) ユニットの、アミンスクラバーの代わりに使用されて、上記二酸化炭素を除去し得る。このプロセスにおいて、上記合成ガスは、吸着カラムにおいてアミンベースの溶媒で洗浄される。この溶媒は、第 2 のカラムにおいて再生され、それにより、高純度の C O ₂ 生成物を放出する。この二酸化炭素は、ストリーム 8 としてユニット I V に進む。次いで、上記二酸化炭素が除去された合成ガスストリーム 5 は、ユニット I I に進む。

40

【 0 0 3 8 】

(ユニット I I : 合成ガス圧縮および水素除去)

ユニット I I では、ユニット I からの合成ガスストリーム 5、およびユニット V からの合成ガスストリーム 1 3 がコンプレッサ 2 0 0 中で、8 2 7 3 K P a (1 2 0 0 p s i) と 1 6 , 5 4 7 K P a (2 4 0 0 p s i) との間の圧力まで圧縮される。得られた圧縮混

50

合合成ガスストリーム（ストリーム 5 と 13 との混合物）は、圧力差吸着剤（PSA）ユニット 210 に供給され、この PSA は、合成ガスストリーム 5 および 13 から上記水素の一部（ストリーム 10）を除去するために使用される。圧力差吸着法（pressure swing adsorption）（PSA）断熱プロセスであり、高压の圧力容器中に含まれる固定床中の適切な吸着剤を介する吸収によっていくらかの水素を除去することによる、合成ガスからの部分的な水素除去のために適用される。吸着剤の再生は、向流による脱圧力により、そして以前に回収された水素ガスを用いて低压でパージすることにより達成される。生成物の連続的な流れを得るために、少なくとも 1 つの吸着剤が供給ガスを受けているように、最低 2 つの吸着剤が必要とされる。同時に、脱圧力、パージおよび吸収圧力までの再加圧という引き続く工程は、他の吸着剤（単数または複数）により実施される。このような吸着剤の再生および再加圧の後、この吸着剤は、吸着の任務に切り替えられ、そのときに別の吸着剤が再生される。水素を除去するために、使用される吸着剤は、シリカゲルである。

10

【0039】

上記合成ガスストリームから一部の水素を分離するために使用され得る代替のタイプの水素分離器は、水素特異的な透過膜分離器である。

【0040】

合成ガスストリーム 5 および 13 から除去される水素の量は、バルブ 211 によって PSA ユニット 210 をバイパスするように分流される合成ガスに対する、PSA ユニット 210 に供給される合成ガスの比を制御することにより制御される。ガスクロマトグラフィ分析が使用され、エタノール用反応器 300 に供給する合成ガスストリーム 6 の水素含量が所望の水素含量であるかどうか決定される。十分な水素が PSA ユニット 210 で除去され、一酸化炭素に対する水素のモル比が約 1.1 : 1 ~ 約 1.3 : 1、好ましくは 1.1 : 1.0 である合成ガスストリーム 6 が残される。再循環ストリーム 17 はまた、モニタリングされ得る。過剰の内部生成水素が再循環ストリーム 17 中で増加する場合、そのシステムは、反応器 400 に分流されようとするストリーム 10 へさらに多くの水素を分流し得る。

20

【0041】

エタノール用反応器 300 中の未反応の水素は再循環され（ストリーム 17）、それがエタノール用反応器 300 中に入るときに合成ガスストリーム 6 と合わされ、従って反応器 300 中の一酸化炭素に対する水素のモル比を高める。理想的には、2 モルの水素が 1 モルの一酸化炭素および 1 モルのメタノールと反応し、1 モルのエタノールおよび 1 モルの水が生成する。

30

【0042】

除去された水素ストリーム 10 は、ユニット IV 中のフィッシャー - トロプシュ反応器 400 に運ばれ、このフィッシャー - トロプシュ反応器 400 は、メタノールを精製するように触媒される。残りの合成ガスストリーム 6 は、当該分野で一般に「触媒保護床」と称されるスカベンジャー床 220 上を通り、これは、任意の塩素、硫黄または重質炭化水素不純物を、合成ガスストリーム 6 から除去する。床 220 中で使用され得る例示の物質としては、炭化水素を除去するための活性炭、硫黄を除去するための酸化亜鉛、および塩化物を除去するためのシリカゲルが挙げられる。

40

【0043】

（ユニット IIII : エタノール生成）

触媒保護床 220 を離れた後、合成ガスストリーム 6 は、約 4481 KPa (650 psi) と約 13,790 KPa (2000 psi) との間の圧力で、上記エタノール用触媒フィッシャー - トロプシュ反応器 300 を通る。それは、合成ガスストリーム 17、およびメタノール用反応器 400 からのメタノールストリーム 11 を再循環することにより合わされる。この合わされたストリームは、エタノール用触媒フィッシャー - トロプシュ反応器 300 に供給される。合成ガスストリーム 17 は、加圧下で、その圧力が、少なくともライン供給ストリーム 6 における圧力と等しいように、コンプレッサを介して供給さ

50

れる。同様に、液体メタノールストリーム 11 が、上記ライン運搬合成ガスストリーム 6 および 17 中へポンプ輸送される。すべての 3 つのラインは、それぞれのラインへの逆流がないことを確認するためのチェックバルブを備えている。

【0044】

フィッシャー - トロプシュ反応器 300 は、ステンレス鋼管を備え、各々のステンレス鋼は、内径約 25 ミリメートル (1 インチ) ~ 51 ミリメートル (2 インチ) である。上記管には、エタノール生成物をもたらす触媒が詰められる。より大きな直径の管はより多くの生成能力を与えるが、上記触媒に対して有害なより多くの熱もまた、発生させ、このことは触媒にとって有害である。従って、上記管の直径は、通常、所望される能力を通る流れと上記熱が制御され得る容易さとの間の妥協点として選択される。

10

【0045】

エタノール生成は、メタノール生成で発生するよりも多くの熱を発生すると考えられる。エタノール用触媒化フィッシャー - トロプシュ反応器からは、メタノールを生成するために触媒化されるフィッシャー - トロプシュ反応器からの約 2.6 倍多い熱が除去されなければならない。

【0046】

エタノール生成についての閾値温度は、この反応器が作動する圧力では、約 260 °C である。この高温は、一部は合成ガスコンプレッサ 200 における圧縮を介してその合成ガスストリームに付与され、そして一部は、エタノール用反応器 300 の反応生成物との従来の熱交換技術および装置を使用する熱交換を介して付与される。このエタノール用反応器は、約 300 °C ~ 約 500 °C で、そして約 4481 KPa (650 psi) ~ 約 13,790 KPa (2000 psi) の圧力で作動する。このエタノール用反応器のガス空間速度は、1 時間あたり 8,000 と 1 時間あたり 50,000 との間である。

20

【0047】

反応器 300 では、大量の熱が発生され、これは反応器の過熱を避けるために反応器の内部から除去されなければならない。好ましい実施形態では、C-20 石油を直接に反応器管に導入することにより、熱は除去され、そして温度が反応器 300 内で制御される。ジャケット冷却がまた、付加的に採用されるか、または代替物として採用されるが、直接の油冷却が好ましい。反応器 300 の反応器管を通る油は、それを反応器から除去し、水を沸騰させて、この系中で必要とされるような用途のための水蒸気を生成する熱交換器を通すことにより、冷却される。ガス状反応体および反応生成物は、その油が反応器をポンプ輸送されているときは、その油を通る。

30

【0048】

独特のエタノール触媒が、好ましい実施形態において採用される。それは、恐らくはいくらかのメタノールの形成を触媒するが、この触媒は、その後そのメタノールをエタノールに変換する同じ反応器においてメタノールを生成するよりはむしろ、メタノール供給原料からエタノールの生成に有利に働くように設計される。反応器 300 は、エタノールへの変換のためにメタノール用反応器 400 から来るメタノールを当てにする。

【0049】

この触媒は、少量のマンガン、亜鉛、クロムおよび/またはアルミニウム、ならびにアルカリ促進剤またはアルカリ土類促進剤を伴って、その主要構成成分としての元素状コバルトから本質的になり、炭酸カリウムが、経済的な理由から好ましい。好ましくは、それは、結合剤を除く金属単体ベースで、約 65% ~ 約 75% の元素状コバルト、約 4% ~ 約 12% のマンガン、約 4% ~ 約 10% の亜鉛、および約 6% ~ 約 10% のクロムおよび/または約 6% ~ 約 10% のアルミニウムを含有する。

40

【0050】

使用される触媒は主にそれらの元素状形態にある上記の元素からなるが、上記触媒は、金属塩の混合物としても存在する。硝酸塩またはカルボン酸塩は、代表的に使用される。上記触媒は、「条件調整」プロセスを受ける。上記条件調整プロセスにおいて、上記塩は、大部分がそれらの金属元素に還元されており、いくつかの酸化物が残って「スピネル」

50

と呼ばれる格子構造を形成する。上記スピネルは、上記触媒にその全体としての間隙構造を与える。

【0051】

上記触媒は、その「純粋な」（または濃縮された）形態で使用されても、炭素ペレット上に装填することによって炭素で希釈されてもよい。後者は、しばしば、担持触媒と呼ばれる。純粋な触媒は、担持触媒よりも高温で作用する傾向にあり、プロセスを冷却することが難しくなる。他方、より純粋な触媒はより活性であり、従って、より低い反応温度で使用され得る。より低い反応温度が使用される場合、上記触媒はより長く持続する。従って、より活性な触媒を使用することが所望されることと温度制御を容易にするためにいくらか希釈する必要があることとの間で、しばしば妥協されなければならない。

10

【0052】

その純粋な形態で使用するために触媒を調製するために、適切な割合の塩は、約3重量%～約4重量%の結合剤および約1/4%～約3/4%の潤滑剤と混合される。上記塩、結合剤および潤滑剤の混合物は、ペレタイザー（基本的には打錠機）においてペレット化され、このペレタイザーにおいて、直径4ミリメートル～6ミリメートルおよび長さ6ミリメートル～10ミリメートルのペレットは、約262,000 KPa (38,000 psi) で圧縮される。次いで、上記ペレットは、10分間当たり約60 の速度で約450 までそれらを加熱することによって焼(calcine)され、ここでそれらのペレットは、約2時間、窒素ブランケット下で保持される。次いで、上記ペレットは、条件調整の前に冷却される。

20

【0053】

担持触媒は、適切な割合の触媒の塩の溶液中で炭素ペレットをスラリーにすることによって調製される。上記炭素ペレットの表面積は、代表的に、 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ である。その水は、エバポレートされて除かれ、触媒装填ペレットが残る。このプロセスは、触媒対炭素ペレットの所望の比を得るために反復されなければならないかもしれない。上記触媒装填炭素ペレットは、代表的に、約20%～約40%の触媒を含む。上記触媒装填ペレットは、上記反応管に充填されるに充分小さい必要がある。ダストは、上記管に留まってその管を詰まらせることから、回避が望まれる。好ましくは、上記ペレットは、直径約2ミリメートル～約4ミリメートルおよび長さ約4ミリメートル～約10ミリメートルである。

30

【0054】

次いで、上記純粋な触媒ペレットまたは上記触媒装填炭素ペレットのいずれかは、使用される前に条件調整されなければならない。上記条件調整プロセスは、上記ペレットの床上に還元剤ドープ窒素を通過させる工程を包含する。最初に、約1%の水素でドープされた窒素で開始する。上記ドープされたガスは、約200 に予め加熱され、そして上記触媒床を通過する際、還元プロセスが開始され、この還元プロセスは、発熱的であり、そして上記反応床を約400 まで加熱する。上記反応は、まず、172 KPa (25 psi) ～約207 KPa (30 psi) で実施される。

【0055】

上記プロセスが進行する際、上記床の温度および上記ガスの温度が測定される。上記温度が低下する場合、さらなる量の水素が添加されて、約25%～約30%の水素レベルに上昇させる。圧力はまた、約4137 KPa (600 psi) ～約6895 KPa (1000 psi) に達するまで、時間をかけて徐々に上昇する。さらなる水素が温度の維持において有効でなくなった後、一酸化炭素が上記反応ストリームに添加される。合成ガスは、一酸化炭素供給源として使用され得る。上記水素のうちのいくらかは、上記合成ガスまたは一酸化炭素のストリームで置換される。

40

【0056】

次いで、上記条件調整された触媒ペレットは、冷却されて、不活性ガスのパージ（例えば、窒素ブランケット）下で円筒容器に置かれる。空気が上記触媒に達することはできない。上記触媒が実質的に酸素を含まないことが重要である。ある程度の酸素は、上記触媒

50

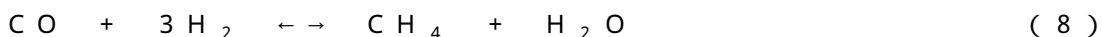
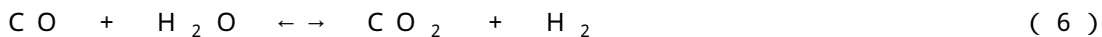
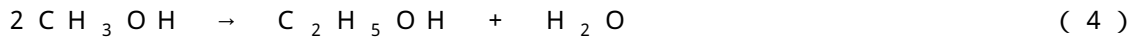
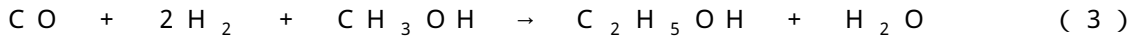
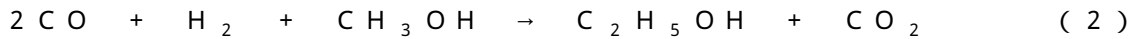
に含有され、上記エタノール用反応器における水素と反応して、多量の過剰かつ所望されない熱を放出する。温度は、約 1 6 0 0 と同程度まで上昇し得る。

【 0 0 5 7 】

本発明の方法は、1 ポンドの触媒につき、1 時間当たり約 0 . 1 1 キログラム (0 . 2 5 ポンド) ~ 約 0 . 1 4 キログラム (0 . 3 0 ポンド) のエタノールを生成する。

【 0 0 5 8 】

多くの反応が、エタノール用触媒化反応器 3 0 0 において起こり、主要な反応は、以下のとおりである：



主な重要な反応は、反応 (2 ~ 5) である。反応 (2) ~ (4) は、それらがエタノールを形成することから重要である。反応 (5) は、メタノールを形成し、そのメタノールのうちのいくらかは、反応 (2)、(3) および (4) において反応し、そしてそのメタノールのいくらかは、上記アルコール蒸留から再循環される。反応 (7) および (8) は、ある程度まで起こり、いくらかのメタンは上記供給材料改質器に再循環されて上記供給材料改質器におけるメタンの継続する発生を最小限に抑えるが、最終的に、上記メタン改質器 (また、再循環改質器とも呼ばれる) において、メタンの一酸化炭素および水素へのいくらかの変換を必要とする。

【 0 0 5 9 】

上記触媒がエタノールを形成するように設計されているという事実にもかかわらず、このエタノール用反応器中で、いくらかのメタノールがまた形成されている可能性がある。それは、反応をエタノールの生成に向ける傾向があるので、メタノールを化学量論的に過剰に存在させることが望ましい。いくらかの高級アルコールおよびいくらかのアルカンがまた形成される。少量の二酸化炭素およびメタンが、エタノール用反応器 3 0 0 で形成される。少量のギ酸メチルおよびギ酸エチルがまた、平衡反応で形成される。

【 0 0 6 0 】

エタノール用反応器 3 0 0 からの反応生成物は、冷却および分離ユニット 3 1 0 に通る。ここで、上記アルコールは、液体に冷却され、上記ガス状要素である水素、一酸化炭素およびメタンから分離される。このアルコールは、ストリーム 7 としてアルコール蒸留ユニットへ進む。ガスは、別のアミン洗浄ユニット 3 2 0、または P S A ユニットへ運ばれ、それは、残りのガスである水素、一酸化炭素、メタンおよび再循環ストリーム 1 7 へ進む他の少量のガスから、二酸化炭素をストリーム 9 へ分離し、この残りのガスの一部は、バルブ 3 2 1 でパージガストリーム 1 2 として流し出される。上記再循環するギ酸メチルおよびギ酸エチルは、反応の間、より多くを形成させないようにされる。

【 0 0 6 1 】

アルコール冷却および分離ユニット 3 1 0 は、2 つの冷却器を備える。一方は、交差交換ユニットであり、一方は、水冷却塔である。冷却された液体 / ガストリームは、ガス / 液体分離器に進み、その液体はストリーム 7 により蒸留塔に通され、そしてガストリームは、二酸化炭素分離器 3 2 0 に通る。分離された二酸化炭素ストリーム 9 は、上記メタノール触媒フィッシャー - トロブシュ反応器 4 0 0 に再循環される。

【 0 0 6 2 】

(ユニット I V : メタノール用反応器 (M R))

ユニット I I からの水素ストリーム 1 0、ユニット I からの二酸化炭素ストリーム 8 およびユニット I I I からの二酸化炭素ストリーム 9 は、サージタンク 4 0 1 を経由して、メタノールの生成に有利に働くように触媒されるフィッシャー - トロブシュ反応器 4 0 0

(メタノール用反応器)に供給される。その構成は、エタノール用反応器 300 と同じ構成である。使用される触媒は、少量のアルカリ金属促進剤を伴う従来のメタノール触媒、主として銅である。入手されたときに、それらは酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよびアルカリ金属促進剤を含有する。酸化銅は、約 50% ~ 約 60%、好ましくは 55% を構成し、酸化亜鉛は、約 21% ~ 約 25% を構成し、酸化アルミニウムは、約 8% ~ 約 10% を構成し、そして他の成分は、少量でもとから存在している。上記エタノール触媒の場合のように、このメタノール触媒は、それが実質的に元素状形態で金属を含むように、使用の前に調節されねばならない。

【0063】

メタノール用反応器 400 は、4137 KPa (650 psig) ~ 約 13,790 KPa (2000 psig) の圧力および 260 ~ 305 の温度で作動される。このメタノール用反応器におけるガス空間速度は、1 時間あたり約 15,000 ~ 1 時間あたり約 110,000 である。水素ストリーム 10 中の圧力は、4137 KPa (650 psig) ~ 13,790 KPa (2000 psig) に必要のように調節される。コンプレッサが使用され、ユニット I から来る二酸化炭素ストリーム 8 を圧縮する。同様に、コンプレッサが使用され、ユニット III から来る二酸化炭素ストリーム 9 を圧縮する。すべての 3 つのラインは、このようにして、反応器 400 の作動圧力で反応器 400 に導入され、各ラインは、逆流チェックバルブを備える。

【0064】

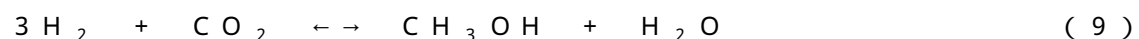
それらがサージタンク 401 から供給される場合、二酸化炭素ストリーム 8 および 9 は、水素ストリーム 10 と合わされる。この合わされた反応体ストリーム 8 ~ 10 は、反応器を出る生成物ストリームとの熱交換および / または反応器それ自体のための熱交換システムの一部として、260 ~ 305 の閾値反応温度まで予備加熱される。上記エタノール用反応器の場合のように、メタノール用反応器 400 中の熱は、発熱的な反応熱のいくらかを除去することにより制御されねばならない。このことは、上記エタノール用反応器 300 で実施されるように、メタノール用反応器 400 中で油冷却により達成されるか、またはガスを反応器から引き抜き、それらを熱交換器で冷却し、そしてそれらをその反応器に戻すことにより達成され得る。

【0065】

サージタンク 401 は、オペレーターに上記反応システムの二酸化炭素含量において時折発生し得るピークおよび谷を制御する方法を提供する。適切な制御は、これを自動的に達成するために採用され得る。

【0066】

二酸化炭素と水素との主なメタノール反応は、以下のとおりである。



いくらかは、他の反応も起こるが、メタノール反応 (9) が支配的である。

【0067】

メタノール用反応器 400 からの反応生成物は、冷却および分離ステーション 410 へ通される。冷却は、入ってくる反応体との、水との、そして / または水冷却塔中での熱交換により達成される。冷却された液体生成物およびガス生成物は、液体ガス分離器中で分離され、そしてその液体は蒸留塔 420 へ通される。未反応のガス状水素および二酸化炭素ならびに生成したかも知れないいくらかのメタンは、単に再循環して反応器 400 に戻される。蒸留されたメタノールストリーム 11 は、ユニット III に通され、そこでそれはエタノール用反応器 300 の中へ導入される。水ストリーム 14 は、ユニット I へ再循環され、そこでそれは入ってくる水ストリーム 1a と合わされ、過熱水蒸気 1 に変換される。

【0068】

(ユニット V : メタン改質器)

再循環する合成ガストリーム 17 中のメタン含量が約 30% に達すると、バルブ 321 が作動され、この合成ガストリームまたはその一部が、ストリーム 12 として、メタ

10

20

30

40

50

ンサージタンク 501 を経由してメタン改質器 500 へ分流される。サージタンク 501 は、二酸化炭素に対してサージタンク 401 により供されるのと同じ目的をメタンに対して果たす。それはまた、自動制御され得る。

【0069】

メタン改質器 500 は、標準的な様式で構築される。改質器 500 では、合成ガストリーム 12 のメタン成分が水蒸気と反応され、ストリーム 15 として改質器 500 に供給される。従来のニッケル触媒が使用される。使用される水蒸気は、独立に加熱されてもよく、または熱回収ユニット 110 および熱交換器 104 で発生されるストリーム 1 から分流されてもよい。この反応は、 $843\text{ }(^{\circ}\text{F}) \sim 898\text{ }(^{\circ}\text{F})$ 、 $1034\text{ KPa } (150\text{ psig}) \sim 2758\text{ KPa } (400\text{ psig})$ 、および 1 時間あたり 11,000 のガス空間速度 (GHSV) で実施される。

10

【0070】

上記水蒸気とガストリーム 12 中のメタンとの反応は、基本的には以下のとおりである。



上記反応生成物は、冷却および分離ユニット 510 へ進み、そこで合成ガストリーム 13 が未反応の水 (ストリーム 19) から分離される。合成ガストリーム 13 は、メタン改質器 500 中で発生された一酸化炭素および水素、ならびに侵入合成ガストリーム 12 中に含まれていたいくらかの水素および一酸化炭素を含む。回収された水は、再循環され、究極的には水蒸気ストリーム 15 またはストリーム 1 への導入のための水蒸気へ変換される。

20

【0071】

(例示の反応スキーム)

以下は、例示の反応スキームである。それは、本質的には理論的なものであり、本発明のプロセス中で起こっているあらゆる反応を考慮に入れているわけではない。例えば、その例示は、メタンおよび二酸化炭素への、一酸化炭素と水素との反応 (7)、および上記エタノール用反応器内でメタノールを形成する種々の反応を完全に無視している。また、上記反応は、定量的には示されていない。従って、この図示は、上記プロセスがどのように流れるかを図示することを単に手助けする目的のためのものであり、定量的な表示であることは意図されておらず、そしてそのように解釈されるべきではない。以下のスキーム

30

【0072】

上記流れに追従するのを助けるために、この反応スキームは、どこへ種々の反応生成物が流れるかを示す。このようにして上記供給原料反応中で生成される水素のうち、いくらかは水素除去ユニット 210 でメタノール用反応器へ分流される。その残りは、一酸化炭素およびメタンとともにエタノール用反応器へ流れる。このことは、上記の考察に従うと、このことは、1 部の一酸化炭素あたり約 1 ~ 約 1.1 部の水素が、上記合成ガストリーム中でエタノール用反応器へ続き、他方その残りは上記メタノール用反応器へ分流されることを可能にすることを示唆する。

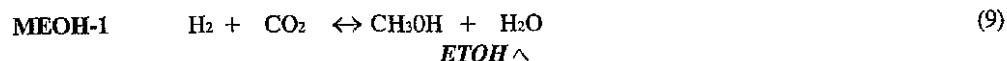
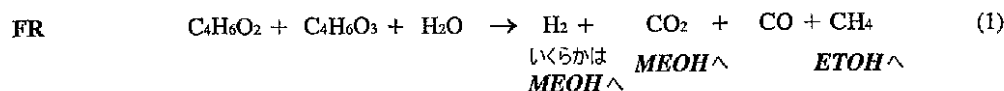
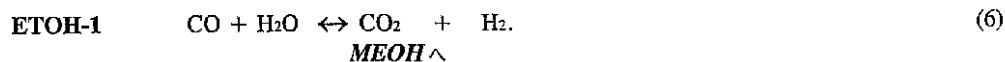
40

【0073】

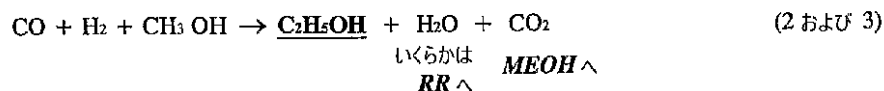
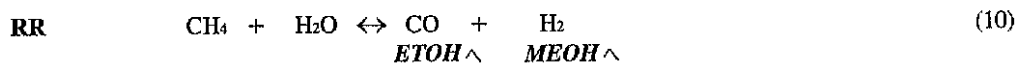
各連続する反応に対して、上記反応に関与しない任意の成分または成分の一部は、再循環されるかまたは上記反応器を通過するとして示される。この反応スキームは、メタノール用反応器およびエタノール用反応器を通る 2 つの経路を含む。明らかに、現実の実施において、このプロセスは、これらの反応が単一の全体反応の完了へ直線的に流れるようには稼動していない。

【0074】

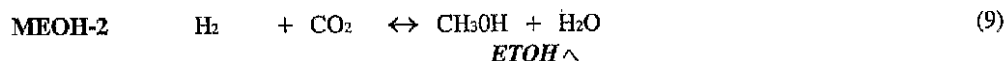
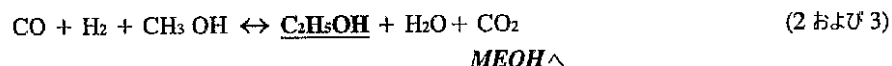
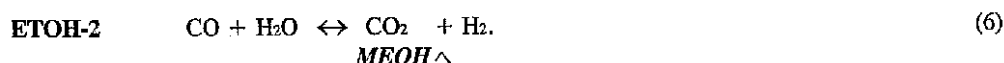
【化 1】

再循環 (未反応 CO_2)

10

反応 1 からの CH_4 は ETOH-1 を通って RR へ進む再循環 (いくらかの H_2O + いくらかの H_2)

20

蓄積的再循環 (いくらかの CO_2)

30

蓄積的再循環 (いくらかの H_2O)

供給原料改質反応 (1) の下の脚注は、その二酸化炭素およびいくらかの水素の、メタノール用反応器への分流を示し、水素、一酸化炭素およびメタンを含むその合成ガスストリームの残りは、エタノール用反応器に行くことを示す。メタノール用反応器およびエタノール用反応器で起こっている反応は、番号付けされ、上記反応体がこのプロセスを循環する場合に、上記反応器を通る上記反応体の様々な通過を図示する。

【0075】

MEOH-1 反応は、反応生成物が上記エタノール用反応器へと続き、使用されなかった二酸化炭素が再循環されることを示す。 ETOH-1 反応は、同時にエタノール用反応器で起こりつつあり得るいくつかの異なる反応を図示する。 ETOH-1 反応は、反応 (6) が、反応 (2) において一酸化炭素とメタノールとのエタノールへの変換を補充するために十分な水素をどのように内部で生成し得るかを図示する。反応 (2) および (3) は、この例示の反応スキームでは組合されている。図示されるように、 ETOH-1 における反応 (6) は、過剰の水素を生成し、この水素は、次いでエタノール用反応器で再循環される。反応 (6) で生成される二酸化炭素は、図 1 に示されるように、除去され、メタノール用反応器に二酸化炭素ストリーム 9 として転送される。反応 3 で形成される二酸化炭素は、スクラバー 320 を介して除去され、そして水素は、エタノール用反応器 300 を経由して戻る再循環ストリーム 17 の一部となる。

40

50

【 0 0 7 6 】

E T O H - 1 反応 (2) は、上記合成ガストリームに由来する一酸化炭素と水素、ならびに反応 4 によりエタノール用反応器 3 0 0 で生成される水素と、メタノール用反応器 4 0 0 中で導入されるメタノールからのエタノールの形成を図示する。形成される水の一部は、上記エタノール用反応器における「通過」であると示されるメタンとともにメタン再循環改質器へ分流されるとして示される。上記のように、生成されるこれらのメタンおよび水は、上で考察されたように、いくらかのメタンが、放出されて再循環改質器 5 0 0 に分流されるか供給原料反応器 1 0 0 に戻されるかのいずれかであるべきであると決定されるようなときまで、実際に再循環される。従って、上記水および上記メタンの一部が、直接、再循環改質器に進むとして示すことは、単に例示のためだけである。M E O H - 1 から E T O H - 1 に入ってくるとして示される未反応の水は、E T O H - 1 で生成される水とともに、再循環改質器に分流されない程度まで、上記エタノール用反応器のための再循環ストリームの一部として示される。

10

【 0 0 7 7 】

再循環改質器 R R (1 0) は、水蒸気との反応による、一酸化炭素および水素へのメタンの変換を示す。この一酸化炭素および水素は、ストリーム 1 3 を経由して合成ガス圧縮ユニット 2 0 0 へ送られ、そしてその水素の一部は、水素除去ユニット 2 1 0 を経由して、上記メタノール用反応器に、水素ストリーム 1 0 として分流されるとして示される。

【 0 0 7 8 】

次いで、M E O H - 2 は、上記メタノール用反応器へ分流された水素とより多くの二酸化炭素との反応を示し、この反応はさらなるメタノールおよび水を与える。これらは、ストリーム 1 1 を経由して、上記エタノール用反応器に運搬されるとして示される。ユニット I V における二酸化炭素の蓄積的な再循環もまた、示される。

20

【 0 0 7 9 】

E T O H - 2 は、上に議論された種々の反応から受け取られた反応体入力に基づいて、反応 (2) ~ (4) および反応 (6) の繰り返しを示す。この E T O H - 2 経路中の反応 (6) で形成された水素は、反応 (2) で内部で使用される。E T O H - 2 反応 (3) は、二酸化炭素を形成し、この二酸化炭素は、通常はメタノール用反応器に送られる。

【 0 0 8 0 】

上で議論されたように、この反応は、これら種々の反応がどのようにこのプロセスを流れるかを例証するための、例示的なものに過ぎない。それは、定量的には示されていない。現実の実施においては、使用される供給原料の炭化水素含量は変化し、収率は変化し、そして他の反応がそのプロセスで起こる。上記のものは、例示的な考察に過ぎない。

30

【 0 0 8 1 】

(結論)

上で考察された好ましい実施形態は、供給原料の、有用な最終生成物への効率的な取扱いおよび加工を提供し、この場合の好ましい最終生成物は、エタノールである。上記供給原料改質器における接触時間および条件を変更することにより、この好ましい最終生成物の生産のために合成ガストリームが最適化され得る。

【 0 0 8 2 】

この合成ガストリーム生成物は、収量を最適化するために、効率的に利用される。水素の内部生成、二酸化炭素および水素を使用して第 1 に 1 つの反応器でメタノールを形成し、次いでこの得られたメタノールを、特にエタノールの生成に有利に働くように触媒される反応器中で、残存する合成ガストリームと合わせることは、エタノールの生成を最適化するのにさらに役立つ。

40

【 0 0 8 3 】

供給原料改質器へのメタンの再循環は、さらなるメタンの発生を最小にするのに役立つ。あるいは、水蒸気とともに改質器を通して上記メタンを再循環することは、一酸化炭素および水素を生成し、この一酸化炭素および水素は、合成ガストリームに再注入され、エタノールを形成するためのさらなる原料物質を提供し得る。

50

【 0 0 8 4 】

当然、上記のことは、単に本発明の好ましい実施形態であり、種々の変化および変更が、本発明の趣旨およびより広範な局面から逸脱することなくなされ得ることが理解される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 5 】

【図 1】図 1 は、本発明の好ましい実施形態において実施される基本操作を同定するプロセスのフローシートである。

【図 2】図 2 は、温度、改質器中でのガスの接触時間、使用される供給原料中の水素、炭素および酸素の比、ならびにこの改質器に供給される供給原料に対する水蒸気の比の関数として達成される合成ガス生成物におけるバリエーションを図示するグラフである。

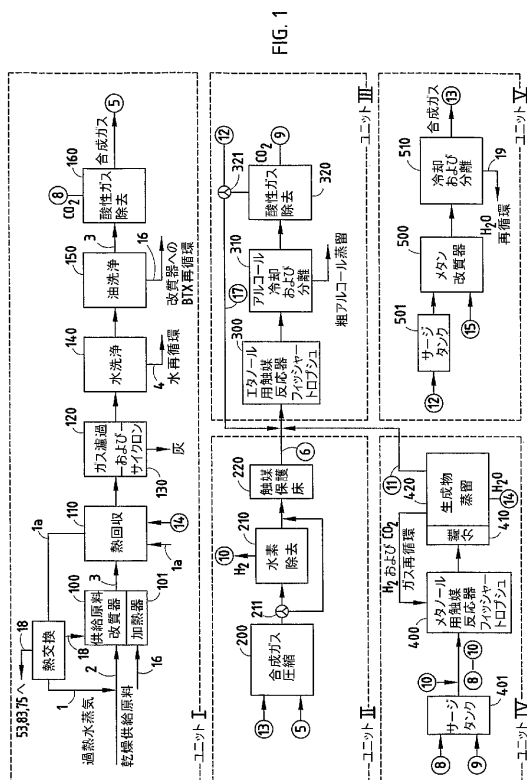
【図 3】図 3 は、供給原料調製装置の図解である。

【図 4】図 4 は、供給原料改質器の図解である。

【図 5】図 5 は、供給原料計量および水蒸気混合装置の断面図である。

10

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 ピアースン, スタンリー アール.
アメリカ合衆国 ルイジアナ 70810-4631, バトン ルージュ, エス. レイクビ
ュー ドライブ 544

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 特開昭58-026831(JP,A)
特開昭60-048940(JP,A)
米国特許第03285948(US,A)
米国特許第04133966(US,A)
特開昭51-149213(JP,A)
米国特許第03248432(US,A)
米国特許第04168391(US,A)
米国特許第04111837(US,A)
特開平07-048299(JP,A)
特開昭53-073203(JP,A)
米国特許第06274096(US,B1)
特開2001-122812(JP,A)
特開平11-188262(JP,A)
特開2001-240572(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 29/151
C07B 61/00
C07C 31/04
C07C 31/08
CA/REGISTRY(STN)