

(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2012-514039

(P2012-514039A)

(43) 公表日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C07C 1/04 (2006.01)		C07C	1/04	4H006
C07C 9/04 (2006.01)		C07C	9/04	4H039
C07B 61/00 (2006.01)		C07B	61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2011-544560 (P2011-544560)
 (86) (22) 出願日 平成21年12月28日 (2009.12.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年8月25日 (2011.8.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/069593
 (87) 国際公開番号 W02010/078256
 (87) 国際公開日 平成22年7月8日 (2010.7.8)
 (31) 優先権主張番号 61/141, 828
 (32) 優先日 平成20年12月31日 (2008.12.31)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002105
 シエル・インターナショナル・リサーチ・
 マートスハツペイ・ペー・ヴェー
 オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
 ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
 ーン・30
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口国際特許事務所
 (72) 発明者 クロームバーグ、ジュニア・ロイド・アン
 ソニー
 アメリカ合衆国、テキサス・77084、
 ヒューストン、ワイドコンブ・ドライブ・
 18207

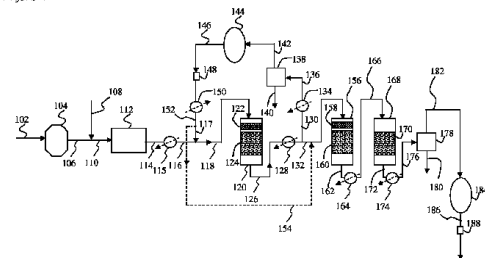
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタンリッチガスの生成方法

(57) 【要約】

メタンリッチガスを生成するための方法であって： a) 一酸化炭素および水素を含む供給ガスならびにメタンを含む再循環メタンリッチガスを混合して一酸化炭素、水素およびメタンを含むガス混合物を生成する工程； b) ガス混合物中の一酸化炭素および水素の少なくとも一部をメタン化触媒の存在下で反応させてメタン、二酸化炭素および水を含むメタンリッチ生成物ガスを生成する工程； c) メタンリッチ生成物ガスの少なくとも一部を処理して二酸化炭素を除去し、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを生成する工程；ならびに d) メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの少なくとも一部を再循環メタンリッチガスとして混合工程 a) に再循環させる工程を含む方法。

Figure 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

メタンリッチガスを生成するための方法であって：

a) 一酸化炭素および水素を含む供給ガスならびにメタンを含む再循環メタンリッチガスを混合して一酸化炭素、水素およびメタンを含むガス混合物を生成する工程；

b) ガス混合物中の一酸化炭素および水素の少なくとも一部をメタン化触媒の存在下で反応させてメタン、二酸化炭素および水を含むメタンリッチ生成物ガスを生成する工程；

c) メタンリッチ生成物ガスの少なくとも一部を処理して二酸化炭素を除去し、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを生成する工程；ならびに

d) メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの少なくとも一部を再循環メタンリッチガスとして混合工程 a) に再循環させる工程、
を含む方法。

10

【請求項 2】

工程 a) における供給ガスが、供給ガスおよび再循環メタンリッチガスの混合に先立って脱硫されている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 a) が、工程 b) における一酸化炭素および水素の反応に先立ち、水性ガスシフト反応においてガス混合物を水および / または蒸気でシフト化することをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

水性ガスシフト反応ならびに一酸化炭素および水素の反応を 1 つの反応容器内で行う請求項 3 に記載の方法。

20

【請求項 5】

工程 c) が、工程 b) において生成されるメタンリッチ生成物ガスを冷却して冷却メタンリッチ生成物ガスを生成すること、および冷却メタンリッチ生成物ガスを処理して二酸化炭素を除去し、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを生成することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

工程 c) が、工程 b) において生成されるメタンリッチ生成物ガスを冷却して冷却メタンリッチ生成物ガスを生成すること；前記冷却メタンリッチ生成物ガスから水を除去して乾燥冷却メタンリッチ生成物ガスを生成すること；および前記乾燥冷却メタンリッチ生成物ガスを処理して二酸化炭素を除去し、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを生成することを含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 7】

工程 a) のガス混合物における再循環メタンリッチガスの供給ガスに対するモル比が 2 : 1 以下である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 b) において生成されるメタンリッチ生成物ガスの 1 から 99 体積パーセントの範囲を二酸化炭素が除去されるように処理してメタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを生成し、および本質的にすべてのメタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを再循環メタンリッチガスとして混合工程 a) に再循環させる、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 9】

再循環メタンリッチガスが 10 体積パーセント未満の水、10 体積パーセント未満の二酸化炭素および 25 体積パーセントを上回るメタンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 b) において生成されるメタンリッチ生成物ガスの少なくとも一部および / または工程 c) において生成されるメタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの少なくとも一部を次の断熱メタン化反応器に進めてさらなるメタンリッチ生成物ガスを生成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

50

天然ガスの代替物としてのメタンリッチ生成物ガスの使用をさらに含む、請求項 1 または請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

工程 a) における供給ガスが、炭素質供給物および酸化剤をガス化反応において反応させることによって得られる合成ガスである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

工程 a) が、

炭素質供給物および酸化剤をガス化工程において反応させて一酸化炭素および水素を含む合成ガスを生成すること；

前記合成ガスを脱硫して脱硫合成ガスを生成し；ならびに前記脱硫合成ガスの少なくとも一部を水性ガスシフト反応において水および/または蒸気と反応させてシフト化合成ガスを生成すること；

前記シフト化合成ガスを、メタンを含む再循環メタンリッチガスと混合し、一酸化炭素、水素およびメタンを含むガス混合物を生成すること；

を含む請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

炭素質供給物が石炭または石油コークスである請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はメタンリッチ (methane-rich) ガスを生成するための方法に関する。

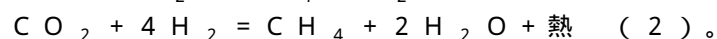
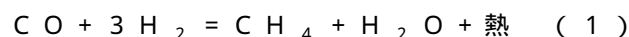
【背景技術】

【0002】

メタン化反応はメタンリッチガスを生成する水素と一酸化炭素および/または二酸化炭素との触媒反応である。このメタンリッチガスは、しばしば合成天然ガス (SNG) とも呼ばれ、天然ガスの代替ガスとして用いることができる。天然ガスが殆んど利用できない地域においては、他のエネルギー源たとえば、石炭または石油コークス等をガス化プロセスにおいて部分的に酸化し、水素および一酸化炭素を含むガスを生成することができる。水素および一酸化炭素を含むこのようなガスは、しばしば合成ガスとも呼ばれる。合成ガスは、従って、メタン化プロセスにおいて合成天然ガス (SNG) を生成するために用いることができる。

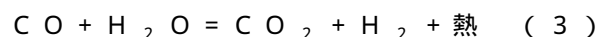
【0003】

メタン化反応は、適切なメタン化触媒の存在下で、以下の式に従って進行する：



【0004】

反応中に形成される水は、触媒、温度および存在する濃度に依存して、以下の式に従い、次に、水性ガス転化反応において存在する一酸化炭素と元の場所 (in situ) で反応させることができる：



反応 (1) が主反応と考えられ、反応 (2) および (3) は副反応と考えられる。すべての反応が発熱性である。

【0005】

メタン化反応は 1 台以上の断熱反応器内で行うことができる。1 台の断熱反応器において達成できるのは部分的な変換のみであるがゆえに、通常、メタン化プロセスにおいては一連の断熱反応器が用いられる。メタン化反応が発熱性であるため、断熱反応器を通過する間に反応混合物の温度は上昇する。メタン化反応は可逆的であり、温度が上昇することにより平衡はより低い収量に移行する傾向にある。従って、一連の断熱反応器が用いられるとき、断熱反応器の流出物が次の断熱反応器に入る前に、例えば、外部熱交換器を用い

10

20

30

40

50

ることによって、この断熱反応器の流出物を冷却する。加えて、第1の断熱反応器内での温度上昇は、通常、メタンリッチガスと共に第1の断熱反応器内に入る供給ガスを希釈することによって、制限されている。この目的のために、第1の断熱反応器内で生じたメタンリッチ生成物ガスの相当部分を冷却して再循環させる。例えば、第1の断熱反応器への供給ガスと再循環メタンリッチガスを、約6:1の再循環メタンリッチガスの供給ガスに対する体積比で混合することができる。

【0006】

この大再循環流が原因で、第1の断熱反応器を通して大容積のガスを処理する必要が生じる。結果として、このような第1の断熱反応器は、約600または700立方メートルもの大容積を通常有している。加えて、再循環メタンリッチガスを圧縮するために用いられるいずれの圧縮機の圧縮機負荷も高くなっている。

10

【0007】

従来のメタン化法の一例が、Haldor Topsøeのウェブサイト、www.topsøe.comから入手可能である、「Haldor Topsøe's Recycle Energy-efficient methanation process」と題する報告書に示されている。この報告書の第4頁に示されているメタン化方法においては、水素および一酸化炭素を含む供給物が一連の3台の断熱反応器に供給される。各々の断熱反応器に供給された後、反応器流出物は熱交換器において冷却され、第1の断熱反応器の反応器流出物の一部は冷却、再循環し、そして供給ガスと混合する。

20

【0008】

GB2018818には、少なくとも1台の断熱的に稼動するメタン化反応器において、予備加熱合成ガス流およびメタン化反応器からの再循環流の組み合わせを変換することによって、メタンリッチガスを調製するための方法が記載されている。組み合わせた予備加熱合成ガス流および再循環流は、メタン化触媒を通過させる前に、シフト触媒の層を直接通過させる。GB2018818の方法は3つの実験で説明されている。GB2018818では、用いた圧縮機がもつ制約のゆえに、また目的とする生産工程との対比で、これらの実験における反応器の排出流を100未満に冷却したと述べられている。GB2018818によると、それによりすべての流れが濃縮され、その後、乾燥排出流が再循環流および生成物流に分割された。再循環流の圧縮の後、反応器内への再循環流の供給に先立ち、算出された量の水を再循環流に添加して除去された水を補う。これらの実験における再循環流の合成ガス流に対する体積比は2:1から3:1の範囲であった。再循環流の生成物流に対する体積比は4:1から5:1の範囲であった。

30

【0009】

US4235044には、合成ガス流を2つの別の処理流に分割する、合成ガスをメタン化するための方法が記載されている。第1の流れを水性ガスシフト域内の流れと反応させて二酸化炭素および水素を含む変換ガス流を生成する。第2の非変換流の第1の部分を変換ガス流に添加して調整ガス流を調製し、これを第1の断熱反応域内で断熱的に反応させてメタンを含む流出ガス流を形成する。第1の断熱反応域からの流出ガス流を冷却し、第2の非変換流の残りの部分と混合して反応混合物を調製し、これを等温メタン化域に渡すか、または第2の断熱メタン化域、次いで等温メタン化域に渡す。二酸化炭素は生成物メタンリッチガスまたはメタン化供給ガスから除去することができる。この方法では再循環を用いない。メタン化域間で二酸化炭素が除去されることはない。

40

【0010】

US3904389には、化石燃料ガス化のガス状流出物からメタンリッチガスを生成するための方法であって、ガス状流出物を2つの画分に分割する方法を記載する。第1の流出物画分はメタン化に処する。次に、第2の流出物画分をシフト変換およびCO₂除去に処する。その後、生じた流出物を再度混合し、別のメタン化に処する。この方法では再循環を用いない。メタン化域間で二酸化炭素が除去されることはない。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0011】

【特許文献1】英国特許第2018818号明細書

【特許文献2】米国特許第4235044号明細書

【特許文献3】米国特許第3904389号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】www.topsoc.comから入手可能である報告書Haldor
Topsoc's Recycle Energy-efficient metha
nation process

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

少量の再循環流で、および/または再循環メタンリッチガスの供給ガスに対する比が低い状態で、断熱反応器を十分に冷却することを可能にするメタン化方法を提供することは当分野における前進だろう。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記は本発明に記載の方法で達成される。

【0015】

従って、本発明が提供するものは、メタンリッチガスを生成するための方法であって：

a) 一酸化炭素および水素を含む供給ガスならびにメタンを含む再循環メタンリッチガスを混合して、一酸化炭素、水素およびメタンを含むガス混合物を生成する工程；

b) ガス混合物中の一酸化炭素および水素の少なくとも一部をメタン化触媒の存在下で反応させて、メタン、二酸化炭素および水を含むメタンリッチ生成物ガスを生成する工程；

c) メタンリッチ生成物ガスの少なくとも一部を処理して二酸化炭素を除去し、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを生成する工程；ならびに

d) メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの少なくとも一部を再循環メタンリッチガスとして混合工程a)に再循環させる工程、
を含む方法である。

【発明の効果】

【0016】

再循環させようとするメタンリッチ生成物ガスから二酸化炭素を除去することにより、再循環流の容積が減少する。しかしながら、再循環流の残りの組成物によって、断熱反応器をより少ない再循環流で十分に冷却することが依然として可能である。再循環メタンリッチガスの供給ガスに対する比は2：1未満でさえあり得る。加えて、1台以上のメタン化反応器の反応器容積を減少させることが可能であり、および/または1台以上の圧縮機に対する負荷を減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明に記載の一実施形態のフロースキーム(flow scheme)を模式的に示す。

【図2】従来のメタン化法の一例のフロースキームを模式的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

一酸化炭素および水素を含む工程a)における供給ガスは一酸化炭素および水素を含むどんなガスでもあり得る。一酸化炭素および水素を含むガスの一例は合成ガスである。この特許出願の範囲内では、合成ガスを少なくとも水素および一酸化炭素を含むガスであると理解する。加えて、合成ガスは、二酸化炭素、水、窒素、アルゴンおよび/またはイオウ含有化合物等の他の化合物を含み得る。合成ガス中に存在し得るイオウ含有化合物の例

10

20

30

40

50

として硫化水素および硫化カルボニルが挙げられる。

【0019】

炭素質供給物および酸化剤をガス化反応において反応させることによって、合成ガスを得ることができる。

【0020】

炭素質供給物によって理解されるものは、炭素をある形態で含む供給物である。炭素質供給物は合成ガスの生成に適するものとして当業者に公知であるどんな炭素質供給物でもあり得る。炭素質供給物には固体、液体および/または気体が含まれ得る。例として、褐炭 (lignite) (褐炭 (brown coal))、瀝青炭、亜瀝青炭、無煙炭等の石炭、瀝青、油頁岩、油砂、重油、泥炭、バイオマス、石油コークス、アスファルト、減圧残油等の石油精製残滓またはこれらの組み合わせが挙げられる。合成ガスはメタン化プロセスにおいて用いるので、固体または液体炭素質供給物のガス化によって、合成ガスを得ることが好ましい。有利な実施形態においては、石炭または石油コークスを含む固体炭素質供給物のガス化によって、合成ガスを得る。

10

【0021】

酸化剤の点については、別の化合物を酸化することができる化合物であると理解される。酸化剤は炭素質供給物を酸化することができるものとして当業者に公知のどんな化合物でもあり得る。酸化剤には、例えば、酸素、空気、酸素富化空気、二酸化炭素 (一酸化炭素を生成する反応において) またはこれらの混合物が含まれ得る。酸素含有ガスが酸化剤として用いられる場合、用いられる酸素含有ガスは純粋酸素、酸素および蒸気の混合物、酸素および二酸化炭素の混合物、酸素および空気の混合物または純粋酸素、空気および蒸気の混合物であり得る。

20

【0022】

特別な実施形態において、酸化剤は、80体積%を上回り、85体積%を上回り、90体積%を上回り、95体積%を上回り、または99体積%を上回る酸素を含む酸素含有ガスである。実質的に純粋な酸素が好ましい。このような実質的に純粋な酸素は、例えば、空気分離ユニット (ASU) によって調製することができる。

【0023】

幾つかのガス化法においては、温度モダレータ (temperature moderator) を反応器に導入することもできる。適切なモダレータには蒸気および二酸化炭素が含まれる。

30

【0024】

合成ガスは、当分野において公知のいずれかの方法に従い、炭素質供給物を酸化剤と反応させることによって生成することができる。例えば、ガス化法におけるガス化反応によって、または蒸気改質法における改質反応によって生成することができる。

【0025】

好ましい実施形態においては、ガス化反応器で、石炭または石油コークス等の炭素質供給物を、酸素含有ガスで部分的に酸化することによって、合成ガスを生成する。

【0026】

ガス化反応器を離脱する合成ガスは、しばしば生合成ガスとも呼ばれる。この生合成ガスは幾つかの下流冷却および清浄工程において冷却し、清浄化することができる。ガス化反応器ならびに冷却および清浄工程の総体は、しばしばガス化ユニットとも呼ばれる。

40

【0027】

適切なガス化法、このようなガス化法用の反応器およびガス化ユニットの例は、Christopher Higman および Maarten van der Burgt による、Elsevier (2003) 発行の「Gasification」に、特に、それぞれ、第4章および第5章に記載されている。適切なガス化法、反応器およびユニットのさらなる例は、US 2006/0260191、WO 2007/125047、US 2008/0172941、EP 0722999、EP 0661373、US 2008/0142408、US 2007/0011945、US 2006/0260191 および US 6755

50

980に記載されている。

【0028】

ガス化法において炭素質供給物および酸化剤を反応させることによって生成した合成ガスを工程a)において供給ガスとして用いる前に、これを冷却および清浄化することができる。ガス化反応器を離脱する合成ガスを、例えば、水または蒸気での直接冷却、再循環合成ガスでの直接冷却、熱交換器またはこのような冷却工程の組み合わせによって冷却し、冷却合成ガスを生成することができる。熱交換器においては、熱を回収することができる。この熱を蒸気または過熱蒸気の生成に用いることができる。スラグおよび/または生成した合成ガス中に存在し得る他の溶融固体をガス化反応器の下端から適切に排出することができる。サイクロンもしくは高圧高温セラミックフィルターおよび/または湿式洗浄法(wet scrubbing process)等の乾燥固体除去を、冷却合成ガスに施して清浄化合成ガスを生成することができる。

10

【0029】

好ましい実施形態においては、工程a)において用いられる供給ガスを、再循環メタンリッチガスと混合する前に、脱硫化する。従って、供給ガスとして用いる前に、好ましく冷却および清浄化した合成ガスを脱硫化して脱硫合成ガスを生成することができる。硫化水素および硫化カルボニル等の含硫化合物をガスから除去することができる脱硫ユニット内で、脱硫化を行うことができる。例えば、いわゆる物理吸収および/または化学溶媒抽出法によって、脱硫化を行うことができる。

20

【0030】

合成ガスをさらに処理して合成ガスの二酸化炭素含量を低下させることができる。

【0031】

有利な実施形態の1つにおいては、再循環メタンリッチガスと混合する前に、供給ガスまたは合成ガス中の含硫化合物の量および二酸化炭素の量を組み合わせイオウ/二酸化炭素除去ユニットにおいて減少させている。

【0032】

別の有利な実施形態においては、再循環メタンリッチガスと混合する前に、供給ガスまたは合成ガスから二酸化炭素の一部のみを除去し、または二酸化炭素を除去せず、それによりハードウェア経費を節約する。この場合、合成ガス中に存在する二酸化炭素の大部分またはすべてを、プロセスにおいて生成したメタンリッチガスから除去することができる。

30

【0033】

一酸化炭素および水素を含む供給ガスを、メタンを含む再循環メタンリッチガスと混合し、ガス混合物を生成する。

【0034】

メタンリッチガスの点については、メタン含量が増加しているガスであると理解される。メタンリッチガスは、好ましくは1モルパーセントを上回るメタンを含むガス、より好ましくは5モルパーセントを上回るメタンを含むガス、最も好ましくは10モルパーセントを上回るメタンを含むガスである。

【0035】

再循環メタンリッチガスの点については、再循環されているメタンを含むメタンリッチガスであると理解される。例えば、メタンを、このようなメタンを生成したメタン化反応器に再循環させることができる。

40

【0036】

本発明に記載の方法において、供給ガスを含む流れおよび再循環メタンリッチガスを含む流れを単に合わせることによって、混合を達成することができる。

【0037】

工程a)におけるガス混合物が、一酸化炭素および水素を、0.5:1から20:1の範囲、好ましくは1:1から10:1の範囲、より好ましくは1:1から6:1の範囲の、水素の一酸化炭素に対するモル比で含むことが好ましい。

50

【0038】

好ましい実施形態の1つにおいては、ガス混合物には約3：1の水素の一酸化炭素に対するモル比で一酸化炭素および水素が含まれる。

【0039】

好ましい実施形態の1つにおいては、再循環メタンリッチガスと混合する前に、供給ガスの少なくとも一部を水性ガスシフトユニットにおいて処理することにより、ガス混合物中の水素の一酸化炭素に対するモル比を増加させる。供給ガスの少なくとも一部を処理するために用いられる水性ガスシフトユニットが、280 から340 の範囲の好ましい供給温度を有する高温水性ガスシフトを含むことが好ましい。再循環メタンリッチガスと混合する前に、本質的にすべての供給ガスを水性ガスシフトユニットにおいて処理することが好ましい。

10

【0040】

水性ガスシフトユニットにおいて、供給ガス中に存在する一酸化炭素の一部を、水性ガスシフト反応において水性ガスシフト触媒を用いて、水および/または蒸気と反応させることができる。水性ガスシフト反応に用いられる水および/もしくは蒸気は供給ガス中に既に存在する水および/もしくは蒸気；水性ガスシフト反応の直前もしくはこの最中に添加される水および/もしくは蒸気；または両者の組み合わせであり得る。

【0041】

別の好ましい実施形態においては、ガス混合物中の一酸化炭素および水素の少なくとも一部をメタン化触媒の存在下で反応させる前に、ガス混合物これ自体の少なくとも一部を水性ガスシフトユニット内で処理することによって、ガス混合物中の水素の一酸化炭素に対するモル比を高める。ガス混合物の処理に用いられる水性ガスシフトユニットが250 から320 の範囲の好ましい供給温度を有する低温水性ガスシフトを含むことが好ましい。水性ガスシフトユニット内では、ガス混合物中に存在する一酸化炭素の一部を、水性ガスシフト反応において水性ガスシフト触媒を用いて、水および/または蒸気と反応させることができる。水性ガスシフト反応に用いられる水および/もしくは蒸気は、ガス混合物中に既に存在する水および/もしくは蒸気；水性ガスシフト反応の直前もしくはこの最中に添加される水および/もしくは蒸気；または両者の組み合わせであり得る。水性ガスシフト反応が、ガス混合物中に存在する一酸化炭素とガス混合物中に既に存在する水および/または蒸気との原位置水性ガスシフト反応であることが好ましい。

20

30

【0042】

水性ガスシフトユニットは、水性ガスシフト触媒を収容する別個の水性ガスシフト反応器を含むことができ、または、GB2018818に示されているように、単にメタン化反応器内のメタン化触媒の上流に位置する水性ガスシフト触媒の別個の層からなるものであることができる。

【0043】

好ましい実施形態においては、まず、好ましくは別個の水性ガスシフト反応器を含む、水性ガスシフトユニット内の供給ガスの少なくとも一部を処理してシフト化供給ガスを生成し；次に、シフト化供給ガスを再循環メタンリッチガスと混合してガス混合物を生成し；次いで、単にメタン化反応器内でメタン化触媒の上流に位置する水性ガスシフト触媒の別個の層からなる、水性ガスシフトユニット内のガス混合物の少なくとも一部を処理することにより、ガス混合物中の水素の一酸化炭素に対するモル比を高める。

40

【0044】

水性ガスシフト触媒はこのような目的に適することが公知のどんな触媒でもあり得る。水性ガスシフト触媒は、例えば、任意で酸化物の形態にあり、および/または担体によって支持される、銅、亜鉛および/またはクロムを含むことができる。

【0045】

好ましくシフト化された、供給ガスを再循環メタンリッチガスと混合してガス混合物を生成するが、このガス混合物は少なくとも一酸化炭素、水素およびメタンを含む。加えて、ガス混合物は、水、二酸化炭素、窒素およびアルゴン等の他の化合物を含むことができ

50

る。

【0046】

好ましい実施形態においては、ガス混合物中の供給ガスの再循環メタンリッチガスに対するモル比は2 : 1以下、より好ましくは1 : 1以下、最も好ましくは0.5 : 1以下である。さらなる実際的な実施形態においては、ガス混合物中の供給ガスに対する再循環メタンリッチガスのモル比は0.01 : 1以上である。

【0047】

ガス混合物中の一酸化炭素および水素の少なくとも一部をメタン化触媒の存在下で反応させ、少なくともメタン、二酸化炭素および水を含むメタンリッチ生成物ガスを生成する。加えて、メタンリッチ生成物ガスは、未反応一酸化炭素、未反応水素、窒素およびアルゴン等の他の化合物を含むことができる。

10

【0048】

メタン化触媒の存在下における一酸化炭素および水素の反応は、メタン化反応器内で適切に行うことができる。メタン化反応器が断熱メタン化反応器であることが好ましい。

【0049】

本特許出願の範囲内で、断熱メタン化反応器は、意図的に冷却または過熱されることのないメタン化反応器であるものと理解される。好ましい実施形態においては、断熱メタン化反応器は、反応器の環境で熱の損失または獲得が実質的にないメタン化反応器である。

【0050】

メタン化反応器は垂直面指向であっても水平面指向であってもよい。メタン化反応器が垂直面指向であることが好ましい。このような垂直面指向メタン化反応器において、メタン化反応器内のガス混合物の流れは上昇型であっても下降型であってもよい。ガス混合物の流れが下降型であることが好ましい。

20

【0051】

本発明に記載の方法を用いることにより、メタン化反応器の反応器容積を都合よく減少させることができる。本発明に記載の方法によって、再循環容積が減少し、これにより、反応器を通して処理すべき容積がより少なくなる。

【0052】

メタン化反応器が一連のメタン化反応器の一部であることが好ましい。メタン化反応器が一連のメタン化反応器の最初のものであることがより好ましい。

30

【0053】

250 から500 の範囲、好ましくは260 から400 の範囲、より好ましくは200から300 の範囲の温度および10から60 barの範囲、好ましくは20から50 barの範囲、より好ましくは25から45 barの範囲の圧力で、ガス混合物をメタン化反応器に供給することが好ましい。毎日1410万標準立方メートルのメタンリッチ生成物ガスを生成するプラントを基準にして、断熱反応器内へのガス混合物の流速は、好ましくは150 kmol / 秒以下であり、好ましくは少なくとも10 kmol / 秒である。

【0054】

上述のように、メタン化反応器は1種類以上のメタン化触媒および、任意に1種類以上の水性ガスシフト触媒を収容することができる。

40

【0055】

メタン化触媒は、この目的に適すると知られているいかなるメタン化触媒でもあり得る。メタン化触媒はニッケル、コバルト、ルテニウムまたはこれらの任意の組み合わせを含み得る。メタン化触媒がニッケルを含むことが好ましい。メタン化触媒は担体上のニッケル、コバルトまたはルテニウムを含むことができ、この担体は、例えば、アルミナ、シリカ、マグネシウム、ジルコニアまたはこれらの混合物を含み得る。触媒がニッケル含有触媒であり、この触媒が、好ましくは10 wt %から60 wt %の範囲のニッケル、より好ましくは10 wt %から30 wt %の範囲のニッケルを含むことが好ましい。ニッケル含有触媒は幾らかのモリブデンを促進剤としてさらに含み得る。

50

【0056】

適切なメタン化触媒の例として、GB 2018818およびHaldor Topsøe's MCR-2Xメタン化触媒において例示される触媒が挙げられる。

【0057】

メタン化触媒（１種類以上）および／または水性ガスシフト触媒（１種類以上）は、メタン化反応器内に、それぞれメタン化反応、水性ガスシフト反応を触媒するのに適すると知られている任意の形態で存在することができる。触媒（１種類以上）は固定床として、反応器内に充填される顆粒上にコートされて、または、例えば、反応器内の管状もしくは螺旋状構造にコートされて存在することができる。メタン化触媒が触媒の固定床として存在することが好ましい。水性ガスシフト触媒が、ガス混合物がまず水性ガスシフト触媒を通過した後、メタン化触媒と接触するように、メタン化触媒の固定床の上流の水性ガスシフト触媒の固定床として存在することが好ましい。メタン化反応器が下降流を有する垂直反応器である好ましい実施形態においては、水性ガスシフト触媒の層はより下方に位置するメタン化触媒の層上に単に堆積していればよい。いかなる種類の理論によっても束縛されることを望むものではないが、水性ガスシフト触媒によって、ガス混合物中の水および一酸化炭素が有利に反応することができ、それにより熱が生成し、これによりメタン化反応が開始するのに十分な高さの温度にまでガス混合物の温度が急速に高まるものと信じられる。例えば、このような水性ガスシフト反応により、ガス混合物の温度を300を上回るものの400は下回る温度にまで急速に高めることができる。

10

【0058】

メタンリッチ生成物ガスの少なくとも一部を処理して二酸化炭素を除去し、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを生成する。二酸化炭素希薄ガスによって理解されるものは、二酸化炭素の少なくとも一部が除去されているガスである。好ましくは少なくとも30モルパーセント、より好ましくは少なくとも50モルパーセント、さらにより好ましくは少なくとも80モルパーセント、最も好ましくは少なくとも90モルパーセントの二酸化炭素がガスから除去される。特に好ましい実施形態においては、本質的にすべての二酸化炭素がガスから除去される。

20

【0059】

二酸化炭素をこの目的に適すると知られる任意の方法によって除去することができる。例えば、二酸化炭素を、極低温冷却によって、または物理的吸収によって、または化学溶媒抽出法で除去することができる。

30

【0060】

続いて、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの少なくとも一部を、供給ガスと混合するために、再循環メタンリッチガスとして工程a)に再循環させることができる。

【0061】

好ましい実施形態においては、メタンリッチ生成物ガスの一部のみ、例えば、工程b)において生成されたメタンリッチ生成物ガスの1から99モルパーセントの範囲、好ましくは10から90モルパーセントの範囲、より好ましくは25から75モルパーセントの範囲、最も好ましくは30から60モルパーセントの範囲を処理して二酸化炭素を除去する。

40

【0062】

メタンリッチ生成物ガスを第1の部分および第2の部分に分割することが好ましい。第1の部分処理して二酸化炭素を除去し、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを生成することができる。メタンリッチ生成物ガスの第2部分を次のメタン化反応器、好ましくは次の断熱メタン化反応器に進めることができ、または最終生成物として使用することができる。

【0063】

さらなる実施形態においては、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの一部のみを再循環メタンリッチガスとして混合工程a)に再循環させ、例えば、工程c)において生成されたメタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの1から99モルパーセントの範囲、好ましくは10か

50

ら 90 モルパーセントの範囲、より好ましくは 25 から 75 モルパーセントの範囲、最も好ましくは 30 から 60 モルパーセントの範囲を工程 a) に再循環させる。

【 0 0 6 4 】

この実施形態においては、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを、好ましくは第 1 の部分および第 2 の部分に分割する。第 1 の部分は工程 a) に再循環させることができる。第 2 の部分は工程 b) のメタンリッチ生成物ガスと混合され、次のメタン化反応器、好ましくは次の断熱メタン化反応器に進めることができ、または最終生成物として使用することができる。

【 0 0 6 5 】

さらなる実施形態においては、99 から 100 モルパーセントの、好ましくは本質的にすべてのメタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを再循環メタンリッチガスとして混合工程 a) に再循環させる。

10

【 0 0 6 6 】

好ましくは、工程 b) において生成されるメタンリッチ生成物ガスを、冷却した後、二酸化炭素を除去して冷却メタンリッチ生成物ガスを生成する。このような冷却は当分野において公知の任意の方法で行うことができる。メタンリッチ生成物ガスを 1 台以上の熱交換器で冷却することが好ましい。好ましい実施形態においては、メタンリッチ生成物ガスから得られる熱を水の予備加熱、水の蒸気への変換および / または 1 台以上の熱交換器における蒸気の過熱に用いる。

【 0 0 6 7 】

さらなる好ましい実施形態においては、二酸化炭素が除去される前または後のいずれかで、メタンリッチ生成物ガスから水を除去して乾燥メタンリッチガスを生成する。工程 b) において生成されたメタンリッチ生成物ガスを、まず冷却して冷却メタンリッチ生成物ガスを生成し、次に冷却メタンリッチ生成物ガスから水を除去して乾燥冷却メタンリッチ生成物ガスを生成することがより好ましい。次に、乾燥冷却メタンリッチ生成物ガスを処理して二酸化炭素を除去し、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを生成することができ、これを工程 a) に再循環させることができる。

20

【 0 0 6 8 】

水をこのような目的に適することが当分野において知られる任意の方法で除去することができる。水を 1 台以上のフラッシュドラム (f l a s h d r u m) で除去することが好ましい。

30

【 0 0 6 9 】

再循環メタンリッチガスとして工程 a) において供給ガスと混合されるメタンリッチ二酸化炭素希薄ガスが、10 体積パーセント未満の水、より好ましくは 5 体積パーセント未満の水、最も好ましくは 1 体積パーセント未満の水 ; 10 体積パーセント未満の二酸化炭素、より好ましくは 7 . 5 体積パーセント未満の二酸化炭素、最も好ましくは 5 体積パーセント未満の二酸化炭素 ; および / または 25 体積パーセントを上回るメタン、より好ましくは 30 体積パーセントを上回るメタンを含むことが好ましい。このメタンリッチ二酸化炭素希薄ガスは 45 体積パーセントを上回るメタンおよび / または 30 体積パーセントを上回る水素を含むことがより好ましい。

40

【 0 0 7 0 】

一実施形態においては、メタンリッチ生成物ガスの一部および / またはメタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの一部を最終生成物として用いることができる。しかしながら、メタンリッチ生成物ガスの少なくとも一部および / またはメタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの少なくとも一部を 1 台以上の次のメタン化反応器に進めることが好ましい。次のメタン化反応器 (1 台以上の) は、例えば、多管式反応器 (1 台以上の) または断熱反応器 (1 台以上の) であり得る。メタンリッチ生成物ガスの一部および / またはメタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの一部を、次の 1 台または連続する 2 台の断熱反応器に進めることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

50

本発明に記載の方法は炭素質供給物を合成天然ガスに変換するときに特に有利である。

【0072】

従って、本発明は、炭素質供給物からメタンリッチガスを生成するための方法であって

a) 炭素質供給物および酸化剤をガス化法において反応させて一酸化炭素および水素を含む合成ガスを生成し；この合成ガスを脱硫して脱硫合成ガスを生成し；この脱硫合成ガスの少なくとも一部を水性ガスシフト反応において水および/または蒸気と反応させてシフト化合成ガスを生成し；このシフト化合成ガスを、メタンを含む再循環メタンリッチガスと混合し、一酸化炭素、水素およびメタンを含むガス混合物を生成する工程；

b) ガス混合物中の一酸化炭素および水素の少なくとも一部をメタン化触媒の存在下で反応させ、メタン、二酸化炭素および水を含むメタンリッチ生成物ガスを生成する工程；

c) メタンリッチ生成物ガスの少なくとも一部を処理して二酸化炭素を除去し、メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを生成する工程；ならびに

d) メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの少なくとも一部を再循環メタンリッチガスとして工程 a) に再循環させる工程、

を含む方法をも提供する。

【0073】

本発明に記載の方法はメタンリッチガスを生成する。このメタンリッチガスは当分野において公知のいずれの用途にも用いることができる。例えば、このメタンリッチガスを加熱、電力供給または化学工程に用いることができる。

【0074】

図1で、本発明に記載の一例を示す。一酸化炭素および水素を含む、石炭ガス化工程(図示せず)から得られる合成ガス流(102)が脱硫ユニット(104)において脱硫され、脱硫合成ガス流(106)が生成される。脱硫合成ガス流(106)は蒸気流(108)によって供給される蒸気と合わせられて水性ガスシフト供給流(110)を生成し、これが水性ガスシフト反応器(112)に入る。水性ガスシフト反応器内では、蒸気および一酸化炭素が反応し、二酸化炭素、水素および未反応一酸化炭素および未反応水を含む、シフト化合成ガス流(114)が生成される。シフト化合成ガス流(114)は熱交換器(115)内で冷却され、供給ガス流(116)として用いられる。供給ガス流(116)は再循環メタンリッチガス流(117)と合わせられ、一酸化炭素、二酸化炭素、水、メタンおよび水素を含む、ガス混合物流118が生成する。ガス混合物流(118)は第1のメタン化反応器(120)に進む。第1のメタン化反応器(120)は、メタン化触媒を含有する第2の触媒床(124)の頂部上に水性ガスシフト触媒を含有する第1の触媒床(122)を含む。

【0075】

第1の触媒床(122)において、ガス混合物流(118)中に存在する水および一酸化炭素が反応して水素および二酸化炭素を生成する。この反応は発熱性であるため、この反応の最中の反応体流の温度は上昇する。温度が上昇した流れは、次に、メタン化触媒を含有する第2の触媒床(124)に進む。第2の触媒床(124)において、一酸化炭素および水素は反応してメタンを形成する。第1のメタン化反応器(120)は、メタン、水、水素、一酸化炭素および二酸化炭素を含む、メタンリッチ生成物ガス(126)の第1の流れを生成する。流れ(126)は熱交換器(128)において冷却され、第1の分割メタンリッチガス流(130)および第2の分割メタンリッチガス流(132)に分割される。第1の分割メタンリッチガス流(130)は熱交換器(134)においてさらに冷却され、その後、冷却されたメタンリッチガス流(136)はフラッシュドラム(138)に進んで水が除去される。フラッシュドラム(138)においては、水が除去されて流れ(140)を介して廃棄され、冷却乾燥メタンリッチガスを含む流れ(142)が生成される。流れ(142)は二酸化炭素除去ユニット(144)に進み、そこで二酸化炭素が冷却乾燥メタンリッチガスから除去される。二酸化炭素除去ユニット(144)は冷

却乾燥メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを含む流れ(146)を生成する。冷却乾燥メタンリッチ二酸化炭素希薄ガス(146)は圧縮機(148)内で圧縮され、熱交換器(150)内で予備加熱されて圧縮乾燥メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの流れ(152)を生成する。この圧縮乾燥メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの流れ(152)は再循環メタンリッチガス流(117)として供給ガス流(116)と混合することができる。加えて、適宜、圧縮乾燥メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスの流れ(152)の一部を流れ(154)として分離し、第2の分割メタンリッチガス流(132)と混合し、第2のメタン化反応器(156)に進めることができる。

【0076】

第2の分割メタンリッチガス流(132)は第2のメタン化反応器(156)に進められる。第2のメタン化反応器(156)はメタン化触媒を含有する第2の触媒床(160)の頂部上に水性ガスシフト触媒を含有する第1の触媒床(158)を含む。

10

【0077】

第2のメタン化反応器(156)はメタンリッチ生成物ガス(162)の第2の流れを生成する。メタンリッチ生成物ガス(162)の第2の流れは熱交換器(164)において冷却され、冷却されたメタンリッチガスの流れ(166)はメタン化触媒(170)を有する触媒床を含む第3のメタン化反応器(168)に進められる。第3のメタン化反応器(168)はメタンリッチ生成物ガス(172)の第3の流れを生成する。メタンリッチ生成物ガス(172)の第3の流れは熱交換器(174)において冷却され、冷却されたメタンリッチガスの流れ(176)はフラッシュドラム(178)に進められて水が除去される。フラッシュドラム(178)においては、水が除去されて流れ(180)を介して廃棄され、冷却乾燥メタンリッチガスを含む流れ(182)が生成される。流れ(182)は二酸化炭素除去ユニット(184)に進み、そこで冷却乾燥メタンリッチガスから二酸化炭素が除去される。二酸化炭素除去ユニット(184)は冷却乾燥メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスを含む最終生成物流(186)を生成し、この冷却乾燥メタンリッチ二酸化炭素希薄ガスは圧縮機(188)において所望の圧力にすることができる。

20

【0078】

熱交換器(115)、(128)、(134)、(164)および(174)において回収された熱は水を蒸気に変換するのに用いられる。

【0079】

以下、本発明に記載の方法を以下の非限定的な例によって説明する。

30

【0080】

(実施例1)

毎日1410万標準立方メートルのメタンリッチ生成物ガスを生成するプラントに基づき、Aspen plus 2006.5において行われるシミュレーションの助けを借りて、図1に示される方法によるメタン生成についてコンピュータ計算を行った。

【0081】

この計算においては、脱硫合成ガスおよび水の混合物を含む水性ガスシフト供給流を高温水性ガスシフト反応器において高温水性ガスシフト触媒でシフト化し、シフト化合成ガス流を生成する。シフト化合成ガス流を冷却して供給ガス流(116)を形成し、再循環メタンリッチガス流(117)と混合してガス混合物流(118)を生成する。供給ガス流(116)、再循環メタンリッチガス流(117)およびガス混合物流(118)の詳細を表1に列挙する。

40

【0082】

【表 1】

表 I : 供給ガス流 (116)、再循環メタンリッチガス流 (117) およびガス混合物流 (118) の詳細

組成 (mol%)	116	117	118
水	36.1	0.0	32.7
窒素	0.2	0.9	0.2
アルゴン	0.0	0.2	0.1
水素	33.9	43.7	34.8
一酸化炭素	5.6	9.0	5.9
メタン	0.0	38.8	3.6
二酸化炭素	24.2	7.4	22.7
硫化水素	0.0	0.0	0.0
硫化カルボニル	0.0	0.0	0.0
流れ (Kmol/秒)	26.7	2.7	29.4
温度 (°C)	270.0	270.0	270.0

10

【0083】

表 1 に示しているように、この方法では、メタン化反応器に供給されている混合物を形成するために 0.10 : 1 の再循環メタンリッチガスの供給ガスに対する比を用いる。

20

【0084】

ガス混合物流 (118) は、第 1 のメタン化反応器において水性ガスシフト触媒の固定床およびメタン化触媒の固定床で、メタンリッチ生成物ガスの流れ (126) に変換される。

【0085】

流れ (126) は冷却され、第 1 の分割メタンリッチガス流および第 2 の分割メタンリッチガス流に分割された。第 1 の分割メタンリッチガス流は、冷却ならびに水および二酸化炭素除去の後、流れ (117) として再循環される。第 2 の分割メタンリッチガス流 (132) は第 2 のメタン化反応器に進められ、メタンリッチ生成物ガスの第 2 の流れ (162) に変換される。メタンリッチ生成物ガスの第 2 の流れ (162) は 300 の温度に冷却され、第 3 のメタン化反応器に進められてメタンリッチ生成物ガスの第 3 の流れ (172) に変換される。

30

【0086】

流れ (126)、(132)、(162) および (172) の詳細を表 2 に列挙する。

【0087】

【表 2】

表Ⅱ：第1のメタンリッチ生成物ガス流（126）、第2分割メタンリッチガス流（132）、メタンリッチ生成物ガスの第2の流れ（162）およびメタンリッチ生成物ガスの第3の流れ（172）の詳細

組成 (%)	126	132	162	172
水	49.1	49.1	56.9	58.8
窒素	0.3	0.3	0.3	0.3
アルゴン	0.1	0.1	0.1	0.1
水素	13.4	13.4	3.0	0.5
一酸化炭素	2.8	2.8	0.2	0.0
メタン	11.9	11.9	16.3	17.2
二酸化炭素	22.5	22.5	23.4	23.2
硫化水素	0.0	0.0	0.0	0.0
硫化カルボニル	0.0	0.0	0.0	0.0
流れ (Kmol/秒)	25.5	16.5	15.5	15.3
温度 (°C)	630.0	270.0	439.9	299.1

10

【0088】

表2に示すように、第1のメタン化反応器の生成物流を、再循環されるべきガスおよび第2のメタン化反応器に進められるべきガスの比9：16.5、即ち、1：1を下回る比で分割することができる。

20

【0089】

(比較例2)

比較例2として、Aspen plus 2006.5において行われるシミュレーションの助けを借りて、「Haldor Topsøe's Recycle Energy-efficient methanation process」と題する報告書に記載されている従来の方法によるメタン生成についてコンピュータ計算を行った。比較例2では、同じ供給物および生成物について算出した。実施例1および比較例2の両者では、3台のメタン化反応器を含むシステムについて算出した。

30

【0090】

比較例2の方法を図2で説明する。

【0091】

比較例2においては、一酸化炭素および水素を含む合成ガスをサワーシフトユニット (sour shift unit) においてシフト化し、シフト化合成ガスを生成する。(ここで、サワーシフトユニットの点については、二酸化炭素および硫化水素等の酸性ガスを依然として含む合成ガスに対して実施される水性ガスシフトユニットであると理解される。) サワーシフトの後、二酸化炭素および硫化水素等の酸性ガスを酸性ガス除去ユニットにおいて除去し、供給ガス流(216)を調製する。この計算においては、酸性ガス除去ユニットにおいてすべての二酸化炭素がシフト化合成ガスから除去されたと仮定した。供給ガス流(216)を再循環メタンリッチガス流(217)と混合し、ガス混合物流(218)を生成する。比較例2の供給ガス流(216)、再循環メタンリッチガス流(217)およびガス混合物流(218)の詳細を表3に列挙する。

40

【0092】

ガス混合物流(218)は第1のメタン化反応器においてメタンリッチ生成物ガス流(226)に変換される。流れ(226)は冷却され、第1の分割メタンリッチガス流および第2の分割メタンリッチガス流に分割された。第1の分割メタンリッチガス流は流れ(217)として再循環される。第2の分割メタンリッチガス流(232)は第2のメタン化反応器に進められ、メタンリッチ生成物ガスの第2の流れ(262)に変換される。メタンリッチ生成物ガスの第2の流れ(262)は冷却されて第3のメタン化反応器に進め

50

られ、メタンリッチ生成物ガスの第3の流れ(272)に変換される。

【0093】

流れ(226)、(232)、(262)および(272)の詳細を表4に列挙する。

【0094】

【表3】

表Ⅲ：供給ガス流(216)、再循環メタンリッチガス流(217)およびガス混合物流(218)の詳細

組成 (%)	216	217	218
水	0.0	40.0	31.6
窒素	0.4	0.8	0.7
アルゴン	0.1	0.2	0.2
水素	74.6	12.7	25.7
一酸化炭素	24.9	0.2	5.4
メタン	0.0	43.1	34.0
二酸化炭素	0.0	3.0	2.4
硫化水素	0.0	0.0	0.0
硫化カルボニル	0.0	0.0	0.0
流れ (Kmol/秒)	10.61	39.9	50.5
温度 (°C)	250	280	272.0

10

20

【0095】

【表4】

表Ⅳ：流れ(226)、流れ(232)、流れ(262)および流れ(272)の詳細

組成 (%)	226	232	262	272
水	40.0	40.0	46.8	48.4
窒素	0.8	0.8	0.8	0.8
アルゴン	0.2	0.2	0.2	0.2
水素	12.7	12.7	3.6	1.4
一酸化炭素	0.2	0.2	0.0	0.0
メタン	43.1	43.1	47.8	48.8
二酸化炭素	3.0	3.0	0.9	0.4
硫化水素	0.0	0.0	0.0	0.0
硫化カルボニル	0.0	0.0	0.0	0.0
流れ (Kmol/秒)	45.6	5.7	5.4	5.4
温度 (°C)	530.8	270.0	371.8	291.9

30

【0096】

表4に示されているように、第1のメタン化反応器の生成物流は再循環されるべきガスおよび第2のメタン化反応器に進められるべきガスの比39.9:5.7、即ち、約7:1の比で分割される。

【0097】

上記表で示されているように、本発明に記載の方法によって、2.7Kmol/秒にすぎない再循環流で第1の断熱反応器を十分に冷却することが可能になり、それに対して比較した方法では39.9Kmol/秒の再循環流が必要とである。さらに、本発明に記載の再循環メタンリッチガスの供給ガスに対するモル比は約0.1:1であり、それに対して比較した方法における再循環メタンリッチガスの供給ガスに対する比は約3.8:1である。

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/069593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C1/06 C10L3/08 ADD.		
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) C07C C10L		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 208 191 A (SZE MORGAN C [US]) 17 June 1980 (1980-06-17)	1,2,5-7, 9,11,12
Y	figure 1 column 2, line 67 - column 4, line 35 claims	3,4,8, 10,13,14
Y	US 4 298 694 A (SKOV ALLAN) 3 November 1981 (1981-11-03)	3,4,8,10
	figure 2 column 4, line 67 - column 5, line 7 column 6, line 42 - line 55	
Y	GB 2 018 818 A (TOPSOE HALDOR AS) 24 October 1979 (1979-10-24)	3,4,13, 14
	cited in the application page 1, line 15 - line 47 page 2, line 59 - page 3, line 5 figure 1	
<input 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		*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
E earlier document but published on or after the international filing date		*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
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)		*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
29 March 2010	22/04/2010	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Patteux, Claudine	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/069593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4208191	A	17-06-1980	NONE
US 4298694	A	03-11-1981	CA 1119621 A1 09-03-1982 DE 2949588 A1 26-06-1980 DK 557178 A 13-06-1980 GB 2039518 A 13-08-1980 JP 1474351 C 18-01-1989 JP 55082188 A 20-06-1980 JP 63024035 B 19-05-1988
GB 2018818	A	24-10-1979	DE 2914806 A1 18-10-1979 DK 162178 A 14-10-1979 FR 2422612 A1 09-11-1979 JP 1428546 C 25-02-1988 JP 54135709 A 22-10-1979 JP 62036503 B 07-08-1987

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

(72)発明者 ナイルカー, アナンド

アメリカ合衆国、テキサス・77056、ヒューストン、マツキユー・ロード・3323、アパートメント・2028

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC11 BA20 BA21 BA23 BA55 BD31 BD51 BE20 BE40
4H039 CA11 CB20