

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-511180

(P2024-511180A)

(43)公表日 令和6年3月12日(2024.3.12)

(51)国際特許分類 F I テーマコード(参考)
 C 0 1 B 3/36 (2006.01) C 0 1 B 3/36 4 G 1 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全29頁)

(21)出願番号	特願2023-558854(P2023-558854)	(71)出願人	521037411
(86)(22)出願日	令和4年3月24日(2022.3.24)		ペーアーエスエフ・エスエー
(85)翻訳文提出日	令和5年9月25日(2023.9.25)		ドイツ・67056・ルートヴィヒスハ
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/057835		ーフェン・アム・ライン・カール・ボッ
(87)国際公開番号	WO2022/200532		シュ・シュトラッセ・38
(87)国際公開日	令和4年9月29日(2022.9.29)	(74)代理人	100188558
(31)優先権主張番号	21165323.3		弁理士 飯田 雅人
(32)優先日	令和3年3月26日(2021.3.26)	(74)代理人	100133086
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 堀江 健太郎
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100163522
			弁理士 黒田 晋平
		(72)発明者	アンドレ・バーダー
			ドイツ・67056・ルートヴィヒスハ
			ーフェン・カール・ボッシュ・シュトラ
			ーセ・38

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合成ガス混合物の製造方法

(57)【要約】

酸素および二酸化炭素の存在下で炭化水素の無触媒部分酸化によって水素および一酸化炭素を含む合成ガス混合物を製造する方法であって、炭化水素を含む少なくとも1つの反応原料ガス、酸素を含む反応原料ガス、及び二酸化炭素を含む反応原料ガスが部分酸化反応器に供給され、1200~1550の範囲の温度で反応して、少なくとも二酸化炭素の一部が生成ガス混合物から分離され、それが部分酸化反応器にリサイクルされることにより、水、一酸化炭素、及び二酸化炭素を含む生成ガス混合物が得られ、部分酸化反応器に供給される二酸化炭素は、導入された追加の二酸化炭素を含み、部分酸化反応器内で水素と一酸化炭素のモル比が0.8:1~1.6:1の範囲の生成ガス混合物が得られる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素および二酸化炭素の存在下での炭化水素の無触媒部分酸化によって、水素および一酸化炭素を含む合成ガス混合物を製造する方法であって、炭化水素を含む少なくとも1つの反応原料ガス、酸素を含む反応原料ガス、及び二酸化炭素を含む反応原料ガスを部分酸化反応器に供給し、1200～1550の範囲の温度において反応させて、好ましくは二酸化炭素の一部を生成ガス混合物から分離し、かつそれを前記部分酸化反応器にリサイクルすることによって、水、一酸化炭素、及び二酸化炭素を含む生成ガス混合物を得て、ここで、前記部分酸化反応器に供給される二酸化炭素は、導入された追加の二酸化炭素を含み、かつ、前記反応原料ガス中の炭化水素：酸素：二酸化炭素の総モル比が、0.19～0.57：0.31～0.70：0.02～0.30であり、水素と一酸化炭素のモル比が0.8：1～1.6：1の範囲の生成ガス混合物が、前記部分酸化反応器内で得られる、方法。

【請求項 2】

前記炭化水素が、製造プロセスにおける副生成物として得られ、典型的には熱利用される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記炭化水素が、一般に、蒸気を発生させるために焼却される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記導入された二酸化炭素が、製造プロセスで得られるか、又は空気から分離されたものである、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記炭化水素が、一般に 1～6 個の炭素原子を有する少なくとも 80 重量%のアルカンを含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記炭化水素が含酸素化合物をさらに含んでもよい、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

部分酸化のための炭化水素を含む前記反応原料ガスが、メタン、好ましくは少なくとも 80 重量%のメタンを含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記生成ガス混合物中の水素と一酸化炭素のモル比が、0.8：1～1.2：1、特に 0.9：1～1.1：1の範囲である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記部分酸化からの反応原料ガス中のメタン：酸素：二酸化炭素の総モル比が、0.39～0.57：0.30～0.40：0.05～0.30である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記部分酸化からの反応原料ガス中のメタン：酸素：二酸化炭素の総モル比が、0.39～0.57：0.31～0.38：0.05～0.30である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

炭化水素を含む反応原料ガスが、水蒸気分解装置で得られ、好ましくは、CO₂排出量を伴わない電力又は低減されたCO₂排出量の電力の使用によって置き換えられている水蒸気分解装置で得られ、かつ物理的利用に利用可能にされた、請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

炭化水素を含む反応原料ガスが、プロパンの脱水素化における副生成物として得られる、請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

導入された二酸化炭素が、アンモニア合成において得られる、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

導入された二酸化炭素が、エチレンオキシド合成において得られる、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成ガス混合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

工業規模で行われる多くの化学合成では、価値のある生成物だけでなく、炭素を含有する副生成物も得られる。これらは熱的手段によってのみ、例えば反応原料を予熱するためまたは蒸気を発生させるために利用される。副生成物は燃焼させるとCO₂が発生する。これまで副生成物を熱利用することによって供給されていたエネルギー需要が、再生可能エネルギー源の利用によって利用可能になるのであれば、副生成物を物理的に利用することにより、温室効果ガスであるCO₂の形成を削減することができる。

【0003】

副生成物流の物理的利用は、副生成物流をガス化手段、例えば純粋な酸素、蒸気および/またはCO₂などと一緒に反応させて、一酸化炭素(CO)および水素(H₂)を価値のある成分として含む合成ガスを得る、特定のガス化技術によって可能にすることができる。既知のガス化方法では、化石エネルギー担体、例えば石炭、精製残渣(HVR - 重真空残渣)もしくは天然ガスなど、または生物起源物質、例えば木材または藁などが、ガス化装置で合成ガスに変換される。欠点は、この変換がCO₂の形成と共に達成されることである。

【0004】

しかし、ガス化により形成されたCO₂を分離した後、CO₂をリサイクルすることは可能である。これは同時に、結果として得られる生成物である合成ガスのH₂/CO比に影響を及ぼす。

【0005】

石炭などの炭素含有原料、精製残渣、または天然ガスなどのガス状物質は、ガス化装置(POX法)での無触媒水熱高温高圧法で部分的に酸化される。これにより、存在する炭素の大部分が一酸化炭素および二酸化炭素に変換される。二酸化炭素は価値のある生成物の1つであり、水素はもう1つの生成物である。生成される量は、原料中の結合した水素の量と、添加される蒸気の人に依存する。水素および一酸化炭素から本質的になる精製された生成ガス流は、合成ガスと呼ばれる。H₂/CO比は変化し得る。これは使用する原料と選択したガス化方法によって決まり、石炭の場合は0.6~0.8、HVRの場合は0.8~1.0、天然ガスの場合は1.5~1.9であり得る。

【0006】

工業的に適切なH₂/CO比は、例えば、オキシプロセス(ヒドロホルミル化)の場合はH₂/CO=1.0:1であり、メタノール合成の場合はH₂/CO=2.1:1である。ガス化装置がH₂/COが<1.0:1の合成ガスを生成する必要がある場合、下流のCOシフトプロセス(CO+H₂O→CO₂+H₂)によって比率を上げることができる。これにより、かなりの量の追加のCO₂が生成される。ガス化装置が必要以上に高いH₂/CO比を生成する必要がある場合は、過剰のH₂は、低温蒸留分離、圧スイング吸着または膜によって分離することができる。

【0007】

精製残渣(HVR)のガス化では、液体原料を蒸気と共に霧化し、純酸素で部分的に酸化して、大体H₂/CO=1:1の合成ガスが形成される。形成された副生成物は、合成ガス1トン当たり約0.3トンのCO₂であり、排出物として放出される。これらの条件下での

10

20

30

40

50

部分酸化は、反応器出口で1200～1550、例えば1300～1500の温度に達し、反応器出口でのメタン含有量が1.5体積%未満の完全なメタン変換をもたらす。下流プロセスでメタン含有量が過度に大きいと困難が生じる可能性があるため、この低いメタン濃度は、合成ガスの本質的な品質特性である。

【0008】

天然ガス(NG)のガス化では、天然ガスを純酸素と一緒に部分的に酸化し、水蒸気で炎を穏やかにして、 H_2/CO 比が約1.9:1の合成ガスを形成する。これはまた、合成ガス1トン当たり約0.2トンの CO_2 も形成し、これは CO_2 排出物として放出される。この部分酸化も反応器出口の温度が1200～1550に達し、反応器出口でのメタン含有量が1.5体積%未満の実質的に完全なメタン転化をもたらす。

10

【0009】

天然ガスのガス化では、副生成物として形成されたすべての CO_2 をリサイクルして、 CO_2 排出物が放出されないようにすることも可能である。これにより、反応器出口で $H_2/CO=1.5:1$ の合成ガスが得られる。その後の H_2 の除去により、所望の H_2/CO 比を確立することができ、したがって、例えば、 $H_2/CO=1:1$ の合成ガスを得ることができる。

【0010】

天然ガスのガス化では、 CO_2 リサイクルに加えて、いわゆるATR(自己熱改質)法を介して追加の CO_2 を導入することも可能である。ここでは、 CO_2 排出物を放出することなく、 H_2/CO 比を0.9～1.5:1の範囲に設定することが可能である。ATR運転モードでは、変換を補助するために触媒床が使用される。しかし、触媒床の温度は最高1000までしか許容されない。そうでなければ触媒が損傷してしまうからである。それに比べて温度が低いと、メタン転化が不完全となり、反応器出口ガス中に2～4体積%のメタンがなお存在することになる。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、オキソ法に適した H_2/CO 比を有する合成ガスが得られる合成ガスの製造方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、副生成物として得られ、そうでなければ熱利用されるであろう炭素含有物質流を物理的に利用し、したがって全体的に CO_2 排出を削減することである。さらに、本発明の目的は、 CO_2 シンク(sink)として機能することができる合成ガスを生成する方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

この目的は、酸素および二酸化炭素の存在下での炭化水素の無触媒部分酸化によって水素および一酸化炭素を含む合成ガス混合物を生成する方法によって達成され、この方法では、炭化水素を含む少なくとも1つの反応原料ガス、酸素を含む反応原料ガスおよび二酸化炭素を含む反応原料ガスが部分酸化反応器に供給され、1200～1550の範囲の温度で反応して、少なくとも二酸化炭素の一部が生成ガス混合物から分離され、それが部分酸化反応器にリサイクルされることにより、水、一酸化炭素および二酸化炭素を含む生成ガス混合物が得られ、部分酸化反応器に供給される二酸化炭素は、導入された追加の二酸化炭素を含み、部分酸化反応器内で水素と一酸化炭素のモル比が0.8:1～1.6:1の範囲の生成ガス混合物が得られる。

40

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明との関連において、炭化水素は、炭素を含む化合物および水素を含む化合物であり、含酸素化合物、例えばメタノール、エタノールおよびジメチルエーテルなども炭化水素に含まれ得る。これらは、炭化水素含有反応物流中に二次成分として存在することが多い。一般に、反応原料炭化水素は、CおよびHのみを含む炭化水素、例えばアルカン、シクロアルカン、アルケンおよび芳香族炭化水素などを少なくとも80体積%含む。それら

50

は、好ましくは、一般に1～6個の炭素原子を有する少なくとも80重量%のアルカン（直鎖、分枝鎖、および場合により環状アルカン）を含む。

【0014】

この新規な方法は、CO₂を消費するとともに合成ガスの生成を可能にする。

【0015】

外部供給源由来のさらなるCO₂の追加導入により、H₂/CO比を最適化することが可能になる。オキソ法に必要な約1：1のH₂/CO比を、下流での濃縮段階または低減段階なしに合成ガス生成段階において直接設定することさえ可能である。1200～1550、好ましくは1250～1400の範囲の温度におけるこのプロセスの無触媒実施により、実質的に完全なメタン転化が達成される。合成ガス反応器からの出口におけるメタン含有量は、一般に、1.5体積%未満、好ましくは0.2体積%未満、また、さらには0.05体積%未満である。

10

【0016】

本発明の方法は、炭素含有副生成物流と、任意の他の製造プロセスにおいて放出されたCO₂の物理的利用を可能にし、これが合成ガス内で最大量の炭素を結び付けている。必要とされるプロセス熱または機械的プロセスエネルギーが再生可能エネルギー源によって供給される場合、熱利用された炭素含有副生成物流は、物理的利用のために放出される。そうでなければ熱の生成または蒸気の発生のためにCO₂の放出を伴って焼却されるはずだった炭素含有物質流は、本発明に従って合成ガス製造のための原料として使用することができる。炭素に対して水素の比率が高いと反応原料炭化水素において有利である、なぜなら大量の二酸化炭素がプロセスに導入され、物理的に利用することができるからである。最適な反応原料炭化水素は、水素と炭素の比が4：1のメタンである。

20

【0017】

気体または液体の炭化水素含有反応原料と、さらなる反応原料としてのガス化剤の酸素および二酸化炭素は、本発明に従って使用される高温部分酸化反応器を通して流れる。反応は、一般に、ハイスループットで実施するために高圧下で、一般に1～100バール、好ましくは10～60バール、より好ましくは20～60バールの圧力で行われる。部分酸化反応器の内部は一般に円筒形であり、外面には1つ以上のバーナーが存在する。酸素入力（炎）の領域では、2000を超える局所温度が可能である。

【0018】

吸熱ガス改質反応（乾式改質、実験式： $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ）は、気相を冷却し、反応器出口温度は1200～1550に達する。1200～1550、好ましくは1250～1400のこのガス改質反応により、高い合成ガス収率と実質的に完全な炭化水素転化（特にメタン転化）が達成される。

30

【0019】

部分酸化の際にガス化装置（部分酸化反応器、合成ガス反応器）で発生した二酸化炭素は、その後、ガススクラビングによって粗合成ガスから分離され、ガス化装置にリサイクルされる。ガススクラビングは、従来技術に従って行うことができる。粗合成ガスは、スクラビング塔内でアミン含有スクラビング剤を用いて向流でスクラビングされ、粗合成ガス中に存在するCO₂はアミンによって実質的に完全に吸収される。この目的のために、粗合成ガスは、アミンへの熱応力を回避するために、スクラビング塔に入る前に30～70に冷却される。CO₂富化スクラビング剤は、その後、熱を供給しながら脱着塔内で再生される。再生されたスクラビング剤は、循環モードのスクラビング塔で再び使用することができる。CO₂は、脱着塔の頂部で一般に周囲圧力で塔を出る。CO₂を部分酸化反応器に再循環（リサイクル）させるために、CO₂は、圧縮機内で予めシステム圧力にされる。

40

【0020】

本発明によれば、必要なH₂/CO比に応じて、追加のCO₂が外部供給源から導入される。所望の合成ガスがCOに富むほど、すなわち所望のH₂/CO比が低いほど、より多くのCO₂を外部供給源から使用し、物理的に利用することができる。使用される炭化水素含

50

有副生成物流の水素が多いほど、特定の H_2 / CO 比を確立するために外部供給源からより多くの CO_2 を導入することができる。

【 0 0 2 1 】

一般に、反応原料炭化水素流中の H / C 比に依存する、部分酸化プロセスへ供給される $C_xH_y / CO_2 / O_2$ 反応原料（リサイクルされた CO_2 を含む）のモル比は、粗合成ガス中の所望の H_2 / CO 比に応じて、 $0.19 \sim 0.57 / 0.02 \sim 0.30 / 0.31 \sim 0.70$ である。 $C_xH_y / CO_2 / O_2$ の例示的なモル比（ mol / mol ；合計1.0）を、反応器出口温度1250 から1450、圧力10、46、100バール（a）の、様々な反応物炭化水素と様々な H_2 / CO 比について、以下の表1～表9に示す。

【 0 0 2 2 】

【表1】

表1：反応器出口温度 1250°Cおよび 46 バール（a）の様々な H_2 / CO 比におけるガス化装置の反応物組成（ mol / mol ）

	CH4 (100%)	C2H6 (100%)	C3H8 (100%)	C4H10 (100%)	C5H12 (100%)
合成ガス中の H_2 / CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
$C_xH_y /$ 反応原料ガス	0.44	0.35	0.31	0.27	0.24
$CO_2 /$ 反応原料ガス	0.24	0.22	0.17	0.15	0.13
$O_2 /$ 反応原料ガス	0.33	0.43	0.52	0.59	0.63
合成ガス中の H_2 / CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
$C_xH_y /$ 反応原料ガス	0.39	0.31	0.26	0.22	0.19
$CO_2 /$ 反応原料ガス	0.30	0.29	0.28	0.28	0.27
$O_2 /$ 反応原料ガス	0.31	0.40	0.46	0.50	0.54
合成ガス中の H_2 / CO	1.6 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1
$C_xH_y /$ 反応原料ガス	0.57	0.45	0.37	0.32	0.28
$CO_2 /$ 反応原料ガス	0.05	0.04	0.03	0.03	0.02
$O_2 /$ 反応原料ガス	0.38	0.51	0.60	0.66	0.70

【 0 0 2 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2 : 反応器出口温度 1350°C および 46 バール (a) の様々な H₂/CO 比におけるガス化装置の反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.44	0.36	0.31	0.27	0.24
CO ₂ /反応原料ガス	0.21	0.18	0.15	0.13	0.11
O ₂ /反応原料ガス	0.34	0.46	0.54	0.60	0.65
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.40	0.32	0.26	0.22	0.19
CO ₂ /反応原料ガス	0.28	0.27	0.26	0.25	0.25
O ₂ /反応原料ガス	0.32	0.41	0.48	0.53	0.56
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.56	0.44	0.36	0.30	0.26
CO ₂ /反応原料ガス	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03
O ₂ /反応原料ガス	0.39	0.52	0.60	0.66	0.71

10

20

【 0 0 2 4 】

30

40

50

【表 3】

表 3 : 反応器出口温度 1450°C および 46 バール (a) の様々な H₂/CO 比におけるガス化装置の反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.45	0.37	0.31	0.27	0.24
CO ₂ /反応原料ガス	0.20	0.16	0.13	0.11	0.10
O ₂ /反応原料ガス	0.36	0.47	0.56	0.62	0.67
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.40	0.32	0.26	0.22	0.20
CO ₂ /反応原料ガス	0.26	0.25	0.24	0.23	0.22
O ₂ /反応原料ガス	0.33	0.43	0.50	0.55	0.58
合成ガス中の H ₂ /CO	1.5 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.55	0.43	0.35	0.29	0.25
CO ₂ /反応原料ガス	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
O ₂ /反応原料ガス	0.40	0.53	0.61	0.67	0.71

10

20

【 0 0 2 5 】

30

40

50

【表 4】

表 4 : 反応器出口温度 1250°C および 10 バール (a) の様々な H₂/CO 比におけるガス化装置の反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.44	0.36	0.31	0.27	0.24
CO ₂ /反応原料ガス	0.23	0.20	0.17	0.15	0.14
O ₂ /反応原料ガス	0.33	0.43	0.52	0.58	0.63
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.39	0.31	0.26	0.22	0.19
CO ₂ /反応原料ガス	0.30	0.30	0.29	0.28	0.27
O ₂ /反応原料ガス	0.30	0.39	0.46	0.50	0.54
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.4 : 1	1.2 : 1	1.2 : 1	1.2 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.57	0.46	0.37	0.31	0.27
CO ₂ /反応原料ガス	0.05	0.03	0.03	0.02	0.02
O ₂ /反応原料ガス	0.39	0.51	0.60	0.66	0.71

10

20

【 0 0 2 6 】

30

40

50

【表 5】

表 5 : 反応器出口温度 1350°C および 10 バール (a) の様々な H₂/CO 比におけるガス化装置の反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.44	0.36	0.31	0.27	0.24
CO ₂ /反応原料ガス	0.21	0.18	0.15	0.13	0.12
O ₂ /反応原料ガス	0.34	0.45	0.54	0.60	0.65
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.40	0.32	0.26	0.22	0.19
CO ₂ /反応原料ガス	0.28	0.28	0.26	0.25	0.25
O ₂ /反応原料ガス	0.32	0.41	0.48	0.52	0.56
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.56	0.45	0.36	0.30	0.26
CO ₂ /反応原料ガス	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03
O ₂ /反応原料ガス	0.39	0.52	0.61	0.66	0.71

10

20

【 0 0 2 7 】

30

40

50

【表 6】

表 6 : 反応器出口温度 1450°C および 10 バール (a) の様々な H₂/CO 比におけるガス化装置の反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.45	0.37	0.31	0.27	0.24
CO ₂ /反応原料ガス	0.20	0.17	0.13	0.11	0.10
O ₂ /反応原料ガス	0.35	0.47	0.56	0.62	0.67
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.40	0.32	0.26	0.22	0.20
CO ₂ /反応原料ガス	0.26	0.25	0.24	0.23	0.23
O ₂ /反応原料ガス	0.33	0.43	0.50	0.54	0.58
合成ガス中の H ₂ /CO	1.5 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.55	0.43	0.35	0.29	0.25
CO ₂ /反応原料ガス	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
O ₂ /反応原料ガス	0.40	0.52	0.61	0.67	0.71

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

【表 7】

表 7 : 反応器出口温度 1250°C および 100 バール (a) の様々な H₂/CO 比におけるガス化装置の反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.44	0.37	0.32	0.28	0.26
CO ₂ /反応原料ガス	0.23	0.19	0.16	0.13	0.09
O ₂ /反応原料ガス	0.33	0.44	0.53	0.59	0.65
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.39	0.31	0.26	0.22	0.20
CO ₂ /反応原料ガス	0.30	0.29	0.28	0.27	0.26
O ₂ /反応原料ガス	0.31	0.40	0.46	0.51	0.54
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.57	0.46	0.38	0.33	0.30
CO ₂ /反応原料ガス	0.05	0.04	0.03	0.03	0.02
O ₂ /反応原料ガス	0.38	0.50	0.58	0.64	0.68

10

20

【 0 0 2 9 】

30

40

50

【表 8】

表 8 : 反応器出口温度 1350°C および 100 バール (a) の様々な H₂/CO 比におけるガス化装置の反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.45	0.37	0.31	0.27	0.24
CO ₂ /反応原料ガス	0.21	0.18	0.15	0.12	0.11
O ₂ /反応原料ガス	0.34	0.46	0.54	0.60	0.65
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.40	0.32	0.26	0.22	0.20
CO ₂ /反応原料ガス	0.28	0.27	0.26	0.25	0.24
O ₂ /反応原料ガス	0.32	0.42	0.48	0.53	0.56
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.56	0.44	0.36	0.31	0.27
CO ₂ /反応原料ガス	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03
O ₂ /反応原料ガス	0.39	0.52	0.60	0.66	0.70

10

20

【 0 0 3 0 】

30

40

50

【表 9】

表 9：反応器出口温度 1450°C および 100 バール (a) の様々な H₂/CO 比におけるガス化装置の反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.45	0.37	0.31	0.27	0.24
CO ₂ /反応原料ガス	0.19	0.16	0.13	0.11	0.09
O ₂ /反応原料ガス	0.36	0.47	0.56	0.62	0.67
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.40	0.32	0.26	0.23	0.20
CO ₂ /反応原料ガス	0.26	0.25	0.24	0.23	0.22
O ₂ /反応原料ガス	0.34	0.43	0.50	0.55	0.58
合成ガス中の H ₂ /CO	1.5 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料ガス	0.55	0.43	0.35	0.29	0.26
CO ₂ /反応原料ガス	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04
O ₂ /反応原料ガス	0.40	0.53	0.61	0.66	0.71

10

20

【0031】

本発明によれば、部分酸化による生成ガス混合物中の水素と一酸化炭素のモル比は、0.8 : 1 ~ 1.6 : 1 の範囲である。水素と一酸化炭素のモル比は、好ましくは 0.8 : 1 ~ 1.2 : 1、より好ましくは 0.9 : 1 ~ 1.1 : 1 である。

30

【0032】

C_xH_y/CO₂/O₂ のモル比 (mol/mol; 合計 1.0) を示す以下の表 10 ~ 表 18 は、部分酸化プロセスに導入された CO₂ の量のみを考慮している (リサイクル CO₂ は含まない)。反応原料炭化水素中の H/C 比が大きいほど、設定された反応出口温度が低くなり、システム圧力が低いほど、より多くの CO₂ を外部供給源からプロセスへ導入することができる。

【0033】

炭素含有成分は、メタンであることが好ましい。例えば、リサイクルされた CO₂ なしで部分酸化プロセスに供給される CH₄/CO₂/O₂ 反応原料のモル比は、0.50/0.13/0.37 である。メタンは反応原料炭化水素であり、したがって、合成ガス中の H₂/CO 比 1 : 1 において最大の CO₂ 導入が可能になる。これは、下流の合成 (オキシ法、ヒドロホルミル化) において、直接、すなわちさらなる濃縮または低下段階なしに使用することができる。純粋なメタンを反応原料炭化水素として用いると、合成ガス 1 トン当たり 0.30 トンの導入された CO₂ を物理的に利用することが可能である (H₂:CO = 1 : 1)。この量は、反応原料炭化水素の鎖長の増加と共に減少し、エタンではなお 0.20 t CO₂/t、プロパンでは 0.13 t CO₂/t、ブタンでは 0.10 t CO₂/t、ペンタンでは 0.08 t CO₂/t である。

40

【0034】

50

【表 1 0】

表 1 0 : 反応器出口温度 1250°C および 46 バール (a) の様々な H₂/CO 比における部分酸化プロセスの反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.50	0.39	0.33	0.29	0.25
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.13	0.12	0.10	0.08	0.08
O ₂ /反応原料	0.37	0.48	0.57	0.63	0.67
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料	0.47	0.36	0.30	0.25	0.22
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.16	0.17	0.17	0.17	0.17
O ₂ /反応原料	0.37	0.46	0.53	0.58	0.61
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.60	0.41	0.38	0.33	0.29
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ /反応原料	0.40	0.59	0.62	0.67	0.71

10

20

【 0 0 3 5】

【表 1 1】

表 1 1 : 反応器出口温度 1350°C および 46 バール (a) の様々な H₂/CO 比における部分酸化プロセスの反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.50	0.40	0.33	0.29	0.25
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.11	0.10	0.08	0.07	0.06
O ₂ /反応原料	0.39	0.50	0.59	0.64	0.69
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料	0.47	0.36	0.30	0.25	0.22
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15
O ₂ /反応原料	0.38	0.48	0.55	0.60	0.63
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.59	0.46	0.37	0.31	0.27
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ /反応原料	0.41	0.54	0.63	0.69	0.73

30

40

【 0 0 3 6】

50

【表 1 2】

表 1 2 : 反応器出口温度 1450°C および 46 バール (a) の様々な H₂/CO 比における部分酸化プロセスの反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.50	0.40	0.33	0.29	0.25
CO ₂ (導入) /反応原料	0.10	0.08	0.06	0.05	0.04
O ₂ /反応原料	0.40	0.52	0.60	0.66	0.71
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料	0.47	0.37	0.30	0.25	0.22
CO ₂ (導入) /反応原料	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13
O ₂ /反応原料	0.39	0.49	0.56	0.61	0.65
合成ガス中の H ₂ /CO	1.5 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.58	0.45	0.36	0.31	0.26
CO ₂ (導入) /反応原料	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ /反応原料	0.42	0.55	0.64	0.69	0.74

10

20

【 0 0 3 7 】

【表 1 3】

表 1 3 : 反応器出口温度 1250°C および 10 バール (a) の様々な H₂/CO 比における部分酸化プロセスの反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.50	0.40	0.33	0.29	0.25
CO ₂ (導入) /反応原料	0.13	0.12	0.10	0.09	0.08
O ₂ /反応原料	0.37	0.48	0.57	0.63	0.67
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料	0.47	0.36	0.30	0.25	0.22
CO ₂ (導入) /反応原料	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17
O ₂ /反応原料	0.37	0.46	0.53	0.58	0.61
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.4 : 1	1.2 : 1	1.2 : 1	1.2 : 1
C _x H _y /反応原料	0.60	0.47	0.38	0.32	0.28
CO ₂ (導入) /反応原料	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ /反応原料	0.40	0.53	0.62	0.68	0.72

30

40

【 0 0 3 8 】

50

【表 1 4】

表 1 4 : 反応器出口温度 1350°C および 10 バール (a) の様々な H₂/CO 比における部分酸化プロセスの反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.50	0.40	0.33	0.29	0.25
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.12	0.11	0.08	0.07	0.06
O ₂ /反応原料	0.38	0.49	0.58	0.64	0.69
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料	0.47	0.36	0.30	0.25	0.22
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15
O ₂ /反応原料	0.38	0.47	0.55	0.60	0.63
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.59	0.46	0.37	0.31	0.27
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ /反応原料	0.41	0.54	0.63	0.69	0.73

10

20

【 0 0 3 9 】

30

40

50

【表 1 5】

表 1 5 : 反応器出口温度 1450°C および 10 バール (a) の様々な H₂/CO 比における部分酸化プロセスの反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.50	0.40	0.33	0.29	0.25
CO ₂ (導入) /反応原料	0.10	0.09	0.07	0.05	0.04
O ₂ /反応原料	0.40	0.51	0.60	0.66	0.71
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料	0.47	0.36	0.30	0.25	0.22
CO ₂ (導入) /反応原料	0.14	0.15	0.14	0.13	0.13
O ₂ /反応原料	0.39	0.49	0.56	0.61	0.65
合成ガス中の H ₂ /CO	1.5 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.58	0.45	0.36	0.31	0.26
CO ₂ (導入) /反応原料	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ /反応原料	0.42	0.55	0.64	0.69	0.74

10

20

【 0 0 4 0 】

30

40

50

【表 1 6】

表 1 6 : 反応器出口温度 1250°C および 100 バール (a) の様々な H₂/CO 比における部分酸化プロセスの反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.50	0.41	0.34	0.30	0.27
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.12	0.11	0.09	0.07	0.05
O ₂ /反応原料	0.38	0.49	0.57	0.63	0.68
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料	0.47	0.37	0.30	0.26	0.22
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16
O ₂ /反応原料	0.37	0.47	0.53	0.58	0.62
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.60	0.48	0.40	0.34	0.30
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ /反応原料	0.40	0.52	0.60	0.66	0.70

10

20

【 0 0 4 1 】

30

40

50

【表 1 7】

表 1 7 : 反応器出口温度 1350°C および 100 バール (a) の様々な H₂/CO 比における部分酸化プロセスの反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.50	0.40	0.34	0.29	0.26
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.11	0.09	0.08	0.06	0.05
O ₂ /反応原料	0.39	0.50	0.59	0.65	0.69
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料	0.47	0.37	0.30	0.25	0.22
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
O ₂ /反応原料	0.38	0.48	0.55	0.60	0.63
合成ガス中の H ₂ /CO	1.6 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.59	0.46	0.38	0.32	0.28
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ /反応原料	0.41	0.54	0.62	0.68	0.72

10

20

【 0 0 4 2 】

【表 1 8】

表 1 8 : 反応器出口温度 1450°C および 100 バール (a) の様々な H₂/CO 比における部分酸化プロセスの反応物組成 (mol/mol)

	CH ₄ (100%)	C ₂ H ₆ (100%)	C ₃ H ₈ (100%)	C ₄ H ₁₀ (100%)	C ₅ H ₁₂ (100%)
合成ガス中の H ₂ /CO	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.50	0.40	0.33	0.29	0.25
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.10	0.08	0.06	0.05	0.04
O ₂ /反応原料	0.40	0.52	0.60	0.66	0.71
合成ガス中の H ₂ /CO	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1	0.8 : 1
C _x H _y /反応原料	0.47	0.92	0.93	0.93	0.93
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.14	0.08	0.07	0.07	0.07
O ₂ /反応原料	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00
合成ガス中の H ₂ /CO	1.5 : 1	1.3 : 1	1.2 : 1	1.1 : 1	1.1 : 1
C _x H _y /反応原料	0.58	0.45	0.36	0.31	0.27
CO ₂ (導入) / 反応原料	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ /反応原料	0.42	0.55	0.64	0.69	0.73

30

40

50

【0043】

部分酸化のための炭化水素を含む反応原料ガスは、好ましくはメタンを含む。ここでの合成ガス中の水素と一酸化炭素のモル比は、好ましくは0.8 : 1 ~ 1.2 : 1、より好ましくは0.9 : 1 ~ 1.1 : 1である。純粋なメタンを用いると、合成ガス1トン当たり0.30トンの導入された、すなわち非リサイクルCO₂を結合することが可能である (H₂ : CO = 1 : 1)。

【0044】

主にメタンからなる炭化水素反応原料ガス、好ましくは少なくとも80重量%程度、より好ましくは少なくとも90重量%程度までメタンからなる炭化水素反応原料ガスが使用される場合、プロセス全体の、すなわち導入されたCO₂とリサイクルされたCO₂を含む

10

【0045】

反応ガス中のメタン : 酸素 : 二酸化炭素の総モル比は、好ましくは0.39 ~ 0.57 : 0.30 ~ 0.40 : 0.05 ~ 0.30、より好ましくは0.39 ~ 0.57 : 0.31 ~ 0.38 : 0.05 ~ 0.30である。

【0046】

水蒸気分解プロセスに使用される反応原料混合物は、多くの場合、鉱油精製所で得られるナフサである。実際の分解装置は、クロム/ニッケル合金製のパイプコイルを有する管状反応器であり、かつ、炎によって加熱される炉内にある。反応原料混合物は、例えば約12バールにおいて、炉の対流ゾーン中で550 ~ 600 に予熱される。このゾーンにおいて、180 ~ 200 のプロセス蒸気も添加される。これにより、個々の反応に関与するものの分圧が低下し、さらに反応生成物の重合が防止される。対流ゾーンの後、完全にガス状の反応原料混合物は放射ゾーンに到達する。そこではそれは例えば1050 で分解され、低分子量炭化水素が得られる。滞留時間は、例えば約0.2 ~ 0.4秒である。これにより、エテン、プロペン、1,2 - および1,3 - ブタジエン、n - およびi - プテン、ベンゼン、トルエン、キシレンが生成される。また、水素およびメタンも例えば約16重量%というかなりの量で形成され、その他、その一部が分解副生成物、例えば、エチン、プロピン (微量)、プロピレン (微量) など、および熱分解ガソリンの成分としてn - 、i - およびシクロ - パラフィンおよび - オレフィン、C₉およびC₁₀芳香族化合物も形成される。最も重い留分は、いわゆるエチレン分解装置残渣であり、沸点範囲は例えば210 ~ 500

20

30

【0047】

反応生成物がオリゴマー化しないように、高温の分解ガスは、熱移動で約350 ~ 400 に急激に冷却される。続いて、高温の分解ガスは、その後の分留のためにクエンチオイルでさらに150 ~ 170 まで冷却される。

【0048】

炉の出口の生成物流は、その後、互いに分離される多数の物質を含んでいる。価値のある生成物であるエテンおよびプロペンは、一般に非常に高い純度で得られる。生成物として得ることを望まない物質は、一部は分解装置にリサイクルされ、一部は焼却される。

40

【0049】

後処理は、オイルスクラビングおよびウォータスクラビングから始まり、そこではまだ熱いガスがさらに冷却され、かつ、コークスおよびタールなどの重質不純物が分離される。これに続いて、分解ガスを段階的に冷却し、炭化水素混合物を異なる炭素数の留分に分割する一連の処理が行われる。個々の留分は、さらなる蒸留において飽和炭化水素と不飽和炭化水素に分離される。軽質炭化水素の分離には、高圧での低温精留が必要である。この目的のために、分解ガスはまず、例えば約30バールまで段階的に圧縮される。酸性ガスはアルカリ性スクラブに吸収される。吸着乾燥機は、水を除去する。

【0050】

以前は蒸気で駆動していた圧縮機を駆動するために再生可能エネルギー源からの電気工

50

エネルギーを使用することにより、蒸気を生じさせるための炭化水素含有副生成物の燃焼を省くことが可能になる。したがって、これらの炭化水素含有副生成物は、本発明の合成ガス製造のための原料として利用可能である。

【0051】

微量のエチンを除去することは非常に困難でありうるので、エチンを代わりに触媒的に水素化してエテンにする。同様に、 C_3 留分が分離された後、プロパン-プロペンを分離する前に、プロピンとアレノ留分は、選択的水素化によってそれぞれプロペンとプロパンに変換される。

【0052】

メタンは、例えば13バールおよび-115 で、エチン、エテンおよびエタンから分離することができる。

10

【0053】

主な生成物、特にエテンおよびプロペンは純粋な形態で得られる。ブテン異性体は、様々な石油化学プロセスに使用することができ、例えばiso-ブテンはMTBEおよびETBEの製造に、n-ブテンはアルキレートの製造に使用することができる。熱分解ガソリンは、ベンゼンおよびトルエンを得るための出発材料である。

【0054】

生成物として望ましくない留分、特にアルカンは、分解装置にリサイクルすることができる。分解に適さない留分、特に水素およびメタンは、これまで通常、分解炉で焼却されるか、プロセスのエネルギー需要を満たす必要があった。タール状残渣は、発電所で焼却されるか、グラファイト電極を製造するための結合剤として販売されるか、または工業用カーボンブラックの製造に使用される。

20

【0055】

本発明のさらなる実施形態では、メタンはプロパン脱水素化における副生成物として得られる。

【0056】

本発明のさらに好ましい実施形態では、少なくとも1つの反応原料ガス流中に存在する二酸化炭素は、アンモニア合成において得られる。アンモニアの生産は、水素と窒素との平衡反応 ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) によって行われる。水素は、天然ガスの水蒸気改質によって工業規模で製造され、第1段階において H_2 と CO との合成ガス混合物が生成される。次の水-ガスシフト段階 ($CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$) において、 CO は水を用いて水素および二酸化炭素に変換される。この経路によって製造された水素は、水素1トン当たり約10トンの二酸化炭素を生成する。 CO_2 は、酸性ガススクラビングによって除去され、圧縮段階の後、本明細書に記載した部分酸化プロセスのための反応原料として純粋な形態で利用可能である。

30

【0057】

本発明のさらに好ましい実施形態では、部分酸化反応器に導入された二酸化炭素は、エチレンオキシド合成において得られる。

【0058】

エチレンオキシドは、温度230~270 および圧力10~20バールで、酸素によるエテンの接触酸化によって工業規模で製造される。使用される触媒は、酸化物担体、好ましくはアルミナに適用された微粉化銀粉末である。その反応はシェルアンドチューブ反応器内で行われ、反応器内で、かなりの反応熱が溶融塩の助けをかりて除去されて、過熱高压蒸気を発生させるために利用される。純粋なエチレンオキシドの収率は、例えば85%である。生じる副反応は、二酸化炭素および水へのエテンの完全な酸化である。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2022/057835
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B 3/36</i> (2006.01)i; <i>C01B 32/40</i> (2017.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B 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 practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008305030 A1 (MCKEIGUE KEVIN [US] ET AL) 11 December 2008 (2008-12-11) paragraphs [0002], [0010], [0032], [0037] - [0041], [0045], [0047], [0048], [0082]; figure 1	1-14
X	US 2012309066 A1 (SIMPSON SEAN DENNIS [NZ] ET AL) 06 December 2012 (2012-12-06) paragraphs [0144], [0174]	1-14
A	US 2013137151 A1 (TOBEY RICHARD E [US] ET AL) 30 May 2013 (2013-05-30) paragraphs [0057] - [0063], [0067]	1-14
A	EP 0645344 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 29 March 1995 (1995-03-29) page 5, line 41 - page 6, line 30 page 3, lines 17-22	1-14
<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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 10 June 2022		Date of mailing of the international search report 21 June 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Werner, Håkan Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/057835

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2008305030	A1	11 December 2008	US	2008305030	A1	11 December 2008
				US	2009208388	A1	20 August 2009
US	2012309066	A1	06 December 2012	AU	2008319515	A1	07 May 2009
				BR	PI0818458	A2	29 October 2014
				CN	101918567	A	15 December 2010
				CN	103290064	A	11 September 2013
				CN	103757059	A	30 April 2014
				CN	105112285	A	02 December 2015
				CN	105112286	A	02 December 2015
				CN	105219619	A	06 January 2016
				EP	2212426	A1	04 August 2010
				EP	2650370	A2	16 October 2013
				EP	2660326	A1	06 November 2013
				EP	2957639	A1	23 December 2015
				EP	3693468	A1	12 August 2020
				ES	2550278	T3	05 November 2015
				ES	2632120	T3	11 September 2017
				ES	2716536	T3	13 June 2019
				ES	2788668	T3	22 October 2020
				HK	1142633	A1	10 December 2010
				JP	5296797	B2	25 September 2013
				JP	2011500100	A	06 January 2011
				KR	20100100838	A	15 September 2010
				KR	20130094866	A	26 August 2013
				KR	20140023453	A	26 February 2014
				KR	20140065486	A	29 May 2014
				NZ	560757	A	30 July 2010
				PL	2660326	T3	31 May 2019
				PL	2957639	T3	16 November 2020
				PT	2650370	T	20 July 2017
				PT	2957639	T	08 May 2020
				RU	2010121637	A	10 December 2011
				RU	2014145306	A	10 June 2016
				RU	2020131629	A	25 March 2022
				TR	201903336	T4	22 April 2019
				US	2010317074	A1	16 December 2010
				US	2010323417	A1	23 December 2010
				US	2012309066	A1	06 December 2012
				US	2013316424	A1	28 November 2013
				US	2015353965	A1	10 December 2015
				US	2017321232	A1	09 November 2017
				US	2020002734	A1	02 January 2020
				WO	2009058028	A1	07 May 2009
US	2013137151	A1	30 May 2013	BR	112014005000	A2	21 March 2017
				CA	2856721	A1	06 June 2013
				CN	104093847	A	08 October 2014
				CN	106986304	A	28 July 2017
				EP	2785850	A1	08 October 2014
				JP	2015504308	A	12 February 2015
				KR	20140103303	A	26 August 2014

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/057835

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				MY	167786	A	25 September 2018
				US	2013137151	A1	30 May 2013
				US	2015028260	A1	29 January 2015
				WO	2013081779	A1	06 June 2013
				ZA	201403880	B	28 October 2015
EP	0645344	A1	29 March 1995	AT	168969	T	15 August 1998
				AU	680286	B2	24 July 1997
				BR	9403803	A	23 May 1995
				CA	2132586	A1	24 March 1995
				CN	1104173	A	28 June 1995
				CO	4180614	A1	07 June 1995
				DE	69412019	T2	21 January 1999
				DZ	1813	A1	17 February 2002
				EP	0645344	A1	29 March 1995
				ES	2119065	T3	01 October 1998
				JP	H0789701	A	04 April 1995
				KR	950008346	A	17 April 1995
				MY	131617	A	30 August 2007
				NZ	264499	A	21 December 1995
				RU	2136581	C1	10 September 1999
				SG	49079	A1	18 May 1998
				ZA	947334	B	10 May 1995

10

20

30

40

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/057835

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C01B3/36 C01B32/40 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2008/305030 A1 (MCKEIGUE KEVIN [US] ET AL) 11. Dezember 2008 (2008-12-11) Absätze [0002], [0010], [0032], [0037] - [0041], [0045], [0047], [0048], [0082]; Abbildung 1	1-14
X	US 2012/309066 A1 (SIMPSON SEAN DENNIS [NZ] ET AL) 6. Dezember 2012 (2012-12-06) Absätze [0144], [0174]	1-14
A	US 2013/137151 A1 (TOBEY RICHARD E [US] ET AL) 30. Mai 2013 (2013-05-30) Absätze [0057] - [0063], [0067]	1-14
A	EP 0 645 344 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 29. März 1995 (1995-03-29) Seite 5, Zeile 41 - Seite 6, Zeile 30 Seite 3, Zeilen 17-22	1-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Juni 2022		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 21/06/2022
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Werner, Håkan

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/057835

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2008305030 A1	11-12-2008	US 2008305030 A1	11-12-2008
		US 2009208388 A1	20-08-2009
US 2012309066 A1	06-12-2012	AU 2008319515 A1	07-05-2009
		BR PI0818458 A2	29-10-2014
		CN 101918567 A	15-12-2010
		CN 103290064 A	11-09-2013
		CN 103757059 A	30-04-2014
		CN 105112285 A	02-12-2015
		CN 105112286 A	02-12-2015
		CN 105219619 A	06-01-2016
		EP 2212426 A1	04-08-2010
		EP 2650370 A2	16-10-2013
		EP 2660326 A1	06-11-2013
		EP 2957639 A1	23-12-2015
		EP 3693468 A1	12-08-2020
		ES 2550278 T3	05-11-2015
		ES 2632120 T3	11-09-2017
		ES 2716536 T3	13-06-2019
		ES 2788668 T3	22-10-2020
		HK 1142633 A1	10-12-2010
		JP 5296797 B2	25-09-2013
		JP 2011500100 A	06-01-2011
		KR 20100100838 A	15-09-2010
		KR 20130094866 A	26-08-2013
		KR 20140023453 A	26-02-2014
		KR 20140065486 A	29-05-2014
		NZ 560757 A	30-07-2010
		PL 2660326 T3	31-05-2019
		PL 2957639 T3	16-11-2020
		PT 2650370 T	20-07-2017
		PT 2957639 T	08-05-2020
		RU 2010121637 A	10-12-2011
		RU 2014145306 A	10-06-2016
		RU 2020131629 A	25-03-2022
		TR 201903336 T4	22-04-2019
		US 2010317074 A1	16-12-2010
		US 2010323417 A1	23-12-2010
		US 2012309066 A1	06-12-2012
		US 2013316424 A1	28-11-2013
		US 2015353965 A1	10-12-2015
		US 2017321232 A1	09-11-2017
		US 2020002734 A1	02-01-2020
WO 2009058028 A1	07-05-2009		
US 2013137151 A1	30-05-2013	BR 112014005000 A2	21-03-2017
		CA 2856721 A1	06-06-2013
		CN 104093847 A	08-10-2014
		CN 106986304 A	28-07-2017
		EP 2785850 A1	08-10-2014
		JP 2015504308 A	12-02-2015
		KR 20140103303 A	26-08-2014
		MY 167786 A	25-09-2018
		US 2013137151 A1	30-05-2013
		US 2015028260 A1	29-01-2015
		WO 2013081779 A1	06-06-2013
ZA 201403880 B	28-10-2015		

10

20

30

40

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/057835

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0645344	A1	29-03-1995	
		AT 168969 T	15-08-1998
		AU 680286 B2	24-07-1997
		BR 9403803 A	23-05-1995
		CA 2132586 A1	24-03-1995
		CN 1104173 A	28-06-1995
		CO 4180614 A1	07-06-1995
		DE 69412019 T2	21-01-1999
		DZ 1813 A1	17-02-2002
		EP 0645344 A1	29-03-1995
		ES 2119065 T3	01-10-1998
		JP H0789701 A	04-04-1995
		KR 950008346 A	17-04-1995
		MY 131617 A	30-08-2007
		NZ 264499 A	21-12-1995
		RU 2136581 C1	10-09-1999
		SG 49079 A1	18-05-1998
		ZA 947334 B	10-05-1995

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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

(72)発明者 マルティン・ガル

ドイツ・67056・ルートヴィヒスハーフェン・カール - ボッシュ - シュトラッセ・38

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA05