

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成17年7月14日(2005.7.14)

【公表番号】特表2001-506183(P2001-506183A)

【公表日】平成13年5月15日(2001.5.15)

【出願番号】特願平10-530564

【国際特許分類第7版】

B 0 1 F 5/06

B 0 1 F 15/00

B 0 1 J 8/02

C 0 1 B 3/38

F 2 3 K 5/00

【F I】

B 0 1 F 5/06

B 0 1 F 15/00 Z

B 0 1 J 8/02 E

C 0 1 B 3/38

F 2 3 K 5/00 3 0 3

【手続補正書】

【提出日】平成16年11月22日(2004.11.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】

手 続 補 正 書

平成16年11月22 日

特許庁長官

小川 洋 殿

1. 事件の表示 平成10年特許願第530564号
2. 発明の名称 流体ミキサー及びそれを用いる方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツ
パイ・ベー・ウイ
4. 代 理 人
郵便番号 106-0042
住 所 東京都港区麻布狸穴町62番地の5 川原田ビル2階
電話番号 03-3560-1580~1
ファクシミリ 03-3560-1582
氏 名 (6435) 弁理士 川 原 田 一 穂
5. 補正命令の日付 自 発
6. 補正対象書類名 明細書、請求の範囲
7. 補正対象項目名 明細書、請求の範囲



8. 補正の内容

- (1) 請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 明細書全文を別紙の通り補正する。

以上

補正請求の範囲

1. 高い温度及び圧力にて発火又は爆発し得る反応性流体を混合するための装置であって、後に（部分）酸化触媒のような触媒と接触させることによる変換又は燃焼ゾーンでの変換に供するものであり、順に上流入口端部とミキサーとエキスパンダーとディフューザーと下流出口端部とを有する上記装置において、この出口端部は、入口端部、ミキサー及びエキスパンダーのいずれのものよりも大きな有効断面積を有し、エキスパンダーは、エキスパンダーの下流端部の内部断面積が上流端部の内部断面積の少なくとも4倍になるように下流方向に増大した内部断面積を有し、エキスパンダーは、実質的に非多孔性でありかつエキスパンダー内に配置すべく構成されたインサートを備えることで、その有効断面積を変更し、エキスパンダーの有効断面積は、その長さ方向に沿った何れの点においても、エキスパンダーの下流端部の内部断面積と上流端部の内部断面積との差より小さく、ディフューザーの上流受入セクションでの有効断面積は、急速に増大し該ディフューザーの内部断面積と等しくなり、それにより、ディフューザーの下流セクションでの内部断面積と有効断面積は、実質的に一定かつ等しい、前記反応性流体を混合するための装置。

2. 前記エキスパンダーの有効断面積が、エキスパンダーの下流端部の内部断面積と上流端部の内部断面積との差の75%より小さく、好ましくは50%より小さく、さらに好ましくは25%より小さい、請求項1記載の装置。

3. 前記インサートが、上流及び下流セクションを含み、断面積は上流及び下流セクションの境界部にて最大であり、該上流セクションは、下流方向に実質的に増大する断面積を有し、該インサートは、下流方向に増大する半径を有するエキスパンダー内に実質的に環状の流体フローの経路を与えるように、エキスパンダー内にて軸方向に取り付けられて、エキスパンダーの下流端部にて前記上流及び下流セクションの境界部を有するように構成される、請求項1又は2に記載の装置。

4. 前記エキスパンダー及び前記インサートの上流セクションが、軸に対して 30° ～ 90° の範囲、好ましくは 30° ～ 80° の範囲、さらに好ましくは5

0° ～ 70° の範囲にある円錐半角により定められる、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の装置。

5. 前記エキスパンダーと前記インサートが、平均直径に対する平均軸長の同一又は異なる比により定められ、該比が、1 : 20 から 1 : 1 までの範囲、好ましくは 1 : 15 から 1 : 1 までの範囲、さらに好ましくは 1 : 4 から 1 : 1 までの範囲にある、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の装置。

6. 混合流体フローの経路内にてその下流端部に配置された多孔性シールドを含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の装置。

7. 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の装置を使用して高い温度及び圧力にて発火又は爆発し得る反応性流体を混合するための方法であって、後に（部分）酸化触媒のような触媒と接触させることによる変換又は燃焼ゾーンでの変換に供するものであり、該方法の上流段階にてそれぞれの流体を与えること、それらを混合、拡大及び拡散することを含む上記方法。

8. 炭化水素の供給原料の触媒による部分酸化のための方法であって、炭化水素の供給原料と酸素含有ガスとを含む原料と触媒とを 800 ～ 1400℃ の範囲の温度、150 絶対バールまでの範囲の圧力、及び 20,000 ～ 100,000,000 Nl / kg / hr の範囲のガス空間速度にて接触させることを含み、炭化水素の供給原料と酸素含有ガスとを、触媒と接触させる前に請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の装置を用いて混合する上記方法。

明細書

流体ミキサー及びそれを用いる方法

本発明は、反応性流体を混合及び拡散するための装置、そのための方法並びにその使用に関する。特に、高い空間速度、温度及び圧力にて流体基質を変換する方法、特に炭化水素の供給原料を触媒により部分酸化する方法に於いて、それぞれの流体流を高速かつ効果的に混合しそれを拡散して拡大した断面積の混合流を得る装置、そのための方法及び該装置の使用に関する。

軸方向に流れているガス又は液体状の流体基質を変換するために酸化又は燃焼ゾーンのような高速反応ゾーンを使用する変換方法では、反応ゾーン内において所望の滞留時間にて一様に接触させるために、酸化又は燃焼ガスと所望の比にて基質を混合するための手段を要する。非一様な混合すなわち組成、及び非一様な速度すなわち滞留時間により、過大又は過小な反応が引き起こされ得、これが限界にくると、一般に低品質又は低収量の方法となってしまう。例えば、大きな混合体積、流れ中に配置されたディフューザーリング、又は大きな表面速度にて動作する小さい混合体積を使用することにより、効率的な混合が達成され得る。さらに、ミキサーは、許容し得ない差圧又は過度に小さい流体流の大きさを生じさせるべきでない。これらは、付着や腐食による限界フローインピーダンスの許容出来ない変化を生じさせ得るからである。

誤動作の際に発火又は爆発する可能性の高い可燃性流体を使用する上記変換方法により、さらなる危険性が生じる。この危険性は、潜在的に危険なゾーンでの可燃性流体の体積を最小にすること、及び可燃性流体を大きい表面速度にて操作することで滞留時間を自己発火遅延時間より短くすることにより、相当低くし得る。高圧での変換方法におけるこれらの流体の混合は、大抵は反応ゾーンの上流での最も危険な一操作段階であり、従って、反応ゾーンの上流の混合流体の体積と表面速度が決定的に重要である。

欧州特許出願第656,317号は、炭化水素の供給原料を触媒により部分酸化する方法についての記載を含み、該方法では炭化水素を酸素含有ガスと混合し

て触媒と接触させる。触媒は、少なくとも1.1の大きな捩れ（構造を通る最短の直線経路長に対する、構造を通して流れるガスの経路長の比として定義される）と、一平方センチメートル当たり少なくとも750個の細穴とを有する固定装置内に保持される。好ましくは、触媒は担体上に支持された触媒活性金属を含む。適する担体材料として、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア及びそれらの混合物のような耐火性酸化物が挙げられている。ジルコニア耐火性フォームを担体として含む触媒が、特に例として挙げられる。類似の方法が、欧州特許出願576,096及び629,578、並びに国際特許出願WO 96/04200に記載されている。

商業規模で適用する上で興味をひく触媒部分酸化方法は、一般に10絶対バール(bara)以上の高い圧力、例えば約50絶対バールで、かつ一般に20,000から100,000,000 Nl/kg/hr (NlはSTP (0℃、1絶対バール)での体積)のオーダーの高いガス空間速度(ガスの標準リットル/触媒のキログラム/時)で実施する。部分酸化反応の熱力学的特性ゆえに、高压にて一酸化炭素と水素の高収量を得るためには、高温で反応を行うことが必要である。800℃又はそれ以上、場合によっては1000℃又はそれ以上のオーダーの温度が、商業的な方法に要求される収量を得るには必要である。

これらの方法の実施は、以下の観点に関し決定的に重要である。

- (1) 不十分な又は過度な酸化により所望の生成物への変換が低減することを実質的に防止するために、動作条件、供給原料の様な混合及び速度、並びに触媒と供給原料の接触を制御する必要性、
- (2) 触媒での供給原料の表面速度を小さくする必要性、及び
- (3) 危険な混合供給原料の体積と滞留時間を小さくし、高压条件下で発火及び爆発の可能性を最小にする必要性。

組成や速度が非一様なこのような高压プロセスにおいては、反応性ガス状流体を混合するための次のような手段が必要である。すなわち、発火や爆発の危険性の観点から混合流体の体積又は滞留時間を増すことなく、表面速度を増して触媒にて過度の差圧を生じることなく、また、付着や腐食による限界フローインピーダンスの許容できない変化を生じることなく、所望の触媒と供給原料とを接触さ

せる手段が必要である。

下流方向に増大する断面積の中空円錐形チャンバーを含むガス及び流体ミキサーは、例えばアセチレンの製造のため酸素含有ガスの存在下にて炭化水素ガスの燃焼を制御するための部分燃焼法において公知である。速度の一様性を維持し且つ（滞留時間を最小にすることにより）再循環及び差圧を最小にしつつ、一般に流れの断面積が増大することにより、ガス又は流体の流れを発散するディフューザーも公知である。例えば、全燃焼法は、ディスク又は管状構造のような流体フロー発散器を使用する。この発散器は、流体フロー経路に対し垂直に半径方向に延び、下流ディスク又はその延長面において出口アパーチャーを含み、それにより、流体の半径方向外向きの流れが、制約された出口アパーチャーにより強められる。中空ディフューザー円錐部と回転対称中空スプリット翼（のマニホールド）を含むディフューザーも公知である。このスプリット翼は、切頭円錐形を為しそれにより上記特性を維持及び最小にするのを助ける形状を与える。

これらの公知装置は、例えば上記高圧での変換方法で要求されるような可燃性流体の混合及び拡散には適さないことは明らかである。これらの方法は、短い自己発火遅延時間、及び高圧爆発の危険性を特徴とし、このことは、発火や爆発の危険性、圧力降下、限界フローインピーダンスの変化を最小にすること、及び一様な組成や所望の比の速度により流体混合を最適化し高品質で高収量の変換生成物を得るという観点から、上記ミキサーの制約と矛盾する。

従って、上記変換方法に適用すべく可燃性の反応性流体を混合及び拡散するための手段が必要とされ、該手段は、例えば極端な条件下で動作することにより方法の収量及び効率を損なうことなく誤動作の際の損傷を制限すべく、安全性及び性能の両方の要求を十分満たす。

驚くべき事に、上述した制約が矛盾することなく、下流方向において優れた混合が得られるよう、反応性流体を混合及び拡散するための装置及び方法が与え得ることが分かった。特に、該装置及び方法は、ミキサー内の大きな表面速度の流体体積を最小にし、次の発散において表面速度を低下させ、それにより、ミキサーの過度の差圧又は限界フローインピーダンスの変化を伴うことなく、発火及び爆発の危険性が最小化され、それにより、動作上の問題が最小にされ、それにも

かわらず、次の反応ゾーンでの優れた変換品質及び収量に適応した混合流体流を与える。

従って、本発明の最も広い態様は、高い温度及び圧力にて発火又は爆発し得る反応性流体を混合するための装置であって、後に（部分）酸化触媒のような触媒と接触させることによる変換又は燃焼ゾーンでの変換に供するものであり、順に上流入口端部とミキサーとエキスパンダーとディフューザーと下流出口端部とを有する上記装置において、この出口端部は、入口端部、ミキサー及びエキスパンダーのいずれのものよりも大きな有効断面積を有し、エキスパンダーは、エキスパンダーの下流端部の内部断面積が上流端部の内部断面積の少なくとも4倍になるように下流方向に増大した内部断面積を有し、エキスパンダーは、実質的に非多孔性でありかつエキスパンダー内に配置すべく構成されたインサートを備えることで、その有効断面積を変更し、エキスパンダーの有効断面積は、その長さ方向に沿った何れの点においても、エキスパンダーの下流端部の内部断面積と上流端部の内部断面積との差より小さく、ディフューザーの上流受入セクションでの有効断面積は、急速に増大し該ディフューザーの内部断面積と等しくなり、それにより、ディフューザーの下流セクションでの内部断面積と有効断面積は、実質的に一定かつ等しい、前記反応性流体を混合するための装置に関する。

好ましくは、エキスパンダーの有効断面積は、エキスパンダーの下流端部の内部断面積と上流端部の内部断面積との差の75%より小さく、さらに好ましくは50%より小さく、さらに好ましくは25%より小さい。エキスパンダーの下流端部の内部断面積は、上流入口端部の内部断面積の少なくとも4倍であるのが適切であり、好ましくは5～100倍であり、さらに好ましくは10～60倍である。

本発明の装置は、最大断面寸法の観点から見ると、流体流の断面積（すなわち有効断面積）の著しい増大を伴うことなく、すなわち5倍まで、特に3倍まで、好ましくは2倍までの流体流の初期拡大により（すなわち内部断面積を増大させることにより）、及びその次に上述の目的を達するように流体流の断面積を発散することにより、流体の混合及び拡散を可能にすることが分かる。

ここで、流れ又は装置の断面積とは、流れ又は装置の縦軸に垂直な平面として

取った断面積である。

ここで、「有効」及び「内部」断面積とは、それぞれ、流体流に対して有効な面積、すなわち流体流の断面積、及び装置の内部壁により定められその内部に包囲された面積、すなわち（混合）流体流の境界により包囲された面積である。後者は、流体流に対して有効でない面積を含み得る。有効断面は、発火又は爆発の危険性に関する制約、及び限界フローインピーダンスにおける許容出来ない変化に関する制約を考慮して決められる。エキスパンダーの下流セクションの内部断面積、及びディフューザーの上流セクションすなわちそれらの境界部での内部断面積が、急速に変化する場合には、エキスパンダーの下流端部の内部断面は、エキスパンダーの最大内部断面積となるか、又はエキスパンダー若しくはディフューザーのどの形状に対応する値よりも僅かに小さくなるよう設定される。

ここで、エキスパンダー又は流体流の拡大とは、流体流を拡張してエキスパンダーの有効断面積に対応する断面積を有し且つ増大した最大流体流断面寸法を有した流体流前部を与える装置又はプロセスをいう。好ましくは、このような流れ前部は、火炎安定化又は発火を支援する如何なる流れ内物体、パーティションなども含まない。好ましくは、エキスパンダーは、上流流体受入端部、拡張セクション、及び下流送出端部を含み、有効断面積は、実質的には上記定義されたものであり、内部断面積は、下流送出端部にて最大である。

ここで、ディフューザー又は流体流の拡散とは、流体流を拡散してディフューザーの下流端部にて増大した断面積を有する流体流前部を与え、それにより速度の一様性は維持しつつ表面速度を減じる装置又はプロセスをいう。従って、好ましくは、ディフューザーの上流受入セクションにおける有効断面積は、急速に増大し、その内部断面積と等しくなり、それにより、ディフューザーの下流セクションでの内部断面積と有効断面積は、実質的に一定かつ等価となる。

好ましくは、ディフューザーの上流受入セクションは、拡大された混合流体流フローを軸方向に向けるような形状を有し、それにより、例えば内部断面積が下流方向にて僅かに小さくなるという既知の様式にて再循環を実質的に防止する。

好ましくは本発明により、ディフューザーの下流セクションにて発生する発火の結果として生じる如何なる偶発的な火炎も、上記述べたような拡大断面積を有

する混合流前部を与えることにより固有のものであり、本発明の装置のディフューザーチャンバーの下流セクションに制限される。エキスパンダーやディフューザーの上流受入セクションでは、一様に大きい流体流速度だからである。

ここで、流体流とは、所望の形式又は形態の制限された流体ダクトであり、例えば、円形、楕円、六角形のフローなどのような連続的又は多角形の境界からなる。高い圧力かつ大きい空間速度で使用する場合、実質的に連続的に制限された流体流を用いるのが好ましい。従って、例えば反応ゾーンにおいて装着される触媒などのような本発明の装置の境界は、下流の流体流の境界と連続するよう適切に適合し、それにより、流体流の偏向を最小にし、よって発火又は爆発の危険性の増大を最も抑える。

エキスパンダーは、実質的に非多孔性で且つエキスパンダー内に配置されるインサートを含み、それにより、その有効断面を変更する。このようなインサートは、上記目的に適合した所望の形状又は形式とし得る。好ましくは、インサートは、上流及び下流セクションを含み、上流セクションは、下流方向に実質的に増大する断面積を有し、断面積は、上流と下流セクションの境界部で最大であり、それにより、インサートは、エキスパンダー内にて軸方向に取り付けられ、それにより、下流方向にて増大する半径を有するエキスパンダー内に実質的に環状の流体流経路を与える様に、エキスパンダーの下流端部にて上流と下流セクションの境界部を有する。

インサートの外面とエキスパンダー及びディフューザーの上流受入セクションの内面は、実質的に類似の形状とし得る。しかしながら、インサートは、最小差圧形式にて流体流を受け入れるべく凹形状の上流セクションを設けることができ、また、ディフューザーの上流受入セクションに対して上記述べたように、その下流セクションにて同様の形状を有することができ、それにより、拡大された混合流体流フローを軸方向に向けて送り、それにより、再循環を既知の方法にて実質的に防止する。インサートは、装置のディフューザーセクション内に突出する凸形状の下流セクションを含み得る。

エキスパンダー及びインサートの上流セクションを円錐半角により定義するのが便利であり、この円錐半角は、軸に対して 30° ～ 90° の範囲にあり得、好

ましくは $30^{\circ} \sim 80^{\circ}$ の範囲であり、さらに好ましくは $50^{\circ} \sim 70^{\circ}$ の範囲にある。円錐半角は、例えば流体空間速度、許容しうる差圧、エキスパンダー、インサート及びディフューザー上流セクションの形状、並びにエキスパンダー内での許容しうる滞留時間などのような他のパラメータを考慮して適切に選択される。

ここで、円錐半角とは、円錐の中心縦軸と任意の「ジェネレータ」すなわちその円錐表面に含まれる線とにより定められる角をいう。

適切には、エキスパンダー及びインサートは、平均直径に対する平均軸長の比により定義され、これらの比は、同じか又は異なっており、 $1:20$ から $1:1$ の範囲にあり、好ましくは $1:15$ から $1:1$ の範囲にあり、さらに好ましくは $1:4$ から $1:1$ の範囲にある。この相対的な特定寸法は、例えば許容し得る滞留時間、所与の動作条件に対して許容し得る差圧、及び発火又は爆発の危険性に依存し得る。

インサートは、所望の様式にてエキスパンダー内に取り付けられ得る。適切には、インサートは、軸又は表面取り付け具により装着され、例えば、その上流及び／又は下流端部にて1以上の突起、凹部、又はそれから延びるか若しくはそれに連係する取り付け具を用いて、エキスパンダー及び／又はディフューザーの壁に設けられた対応する凹部、突起又は取り付け具などと係合させることにより装着し得る。取り付け方法は、使用される材料の性質、その温度及び差圧効果、並びに火炎安定性又は発火に関する制約を考慮して既知の方法にて選択し得る。

適切には、エキスパンダーとディフューザーは、2つの夫々の部分にて構成し、各々は、切頭円錐表面を含み、上記述べたようなインサートを中心として配置され、例えばフランジ付き突起のような係合面により打切部 (truncations) にて既知の方法で固定される。

本装置は、所望の配置方向、例えば垂直又は水平な基質フロー内にて使用し得る。また本装置は、上記述べたような任意の大きさを有し得る。特に、滞留時間が自己発火遅延時間を越えず、その有利な効果が本質的に大きさに依存しない場合には、所望の大きさとすることができる。一般に、本装置は、その最大の大きさにて $1 \sim 50 \text{ cm}$ の範囲、特に $5 \sim 40 \text{ cm}$ の範囲の断面を有する。

本装置は、上記述べたように反応に供される夫々の流体を混合するための手段を含む。適切には、本装置は、反応に供するそれぞれの流体を高速かつ完全に混合するミキサーをその上流端部にて含む。好ましくは、ミキサーは、所望の空間速度にて流体流として入る各流体のためのそれぞれの入口手段を含む。好ましくは、入口手段は、混合すべきそれぞれの流体を受け入れるそれぞれのコンジット手段内に設けられる。好ましくは、コンジット手段は、混合チャンバー内に適切な方法にて開放し、混合流体コンジット手段の上流にあるか又はそれと一体とし得る。本発明の特別な利点は、適宜エキスパンダー、インサート及び／又はディフューザーの上流セクションの形状を適切に適合させることにより、単一方向ミキサー及び回転ミキサーの両方が使用できることである。

本発明の装置は、2以上の流体の混合に適応し得る。

本発明の装置は、上記述べたように誤動作に際し発火又は爆発する傾向にある高圧変換プロセスにて使用するのに適する。従って、好ましくは、ディフューザーは、その下流端部にて混合流体フローの経路内に配置された多孔性シールドを含み、それにより、速度プロファイルが改善され、意図しない発火が起こるのを最小にする。多孔性シールドは、当該技術で既知の如何なる適当なシールド又は布も含むことができ、好ましくは、例えばフォームなどのようなファイバーメッシュ多孔性モノリスの形式の耐火炎材料を含む。このようなシールドは、反応動作を妨害しないように適切に構成され、その使用を可能にするに十分高い機械的完全性及び熱衝撃耐性を特徴とすることが分かる。

本装置の構成部分は、使用される一般的に主流な条件又は偶発的な条件に適合する任意の材料から構成し得る。適切には、ディフューザー、エキスパンダーとインサート、ミキサーとオプションの多孔性シールド、及びそれらのそれぞれの取り付け具は、温度安定的な金属合金、好ましくはステンレススチール又はインコネルを含む。

多孔性シールドは、代替として又は付加的に、耐火性酸化物のような無機材料を含むことができ、また、要求される機械的強度を与える別の材料を含むことができ、さらに好ましくは、連続的な無機ファイバー強化無機マトリックスのようなファイバー強化材を含み得る。

上記記載から、本発明の装置が、上記述べたようなプロセスにおいて本発明の目的を達するべく使用されるのに見事に適していることは明らかである。特に、本装置がその実質的な干渉又は混乱なしにこのようなプロセスの実施を可能にすることは明らかである。

従って、本発明の別の態様として、高い温度及び圧力にて発火又は爆発し得る反応性流体を混合するための方法であって、後に（部分）酸化触媒のような触媒と接触させることによる変換又は燃焼ゾーンでの変換に供するものであり、本方法の上流段階にてそれぞれの流体を与えること、それらを混合、拡大及び拡散することを含み、本方法の下流段階にて混合流体流を与え、下流段階は、上流、混合、及び拡大段階のいずれよりも大きな流体流断面積により特徴付けられ、混合流体流の境界により包囲された面積は、下流方向に実質的に増大し、拡大段階の任意の点での混合流体流の断面積は、混合流体流の境界により包囲された面積に関する拡大段階の下流及び上流端部の差より小さい上記方法が提供される。好ましくは、反応性流体の混合及び拡散のための方法は、上記述べたような装置を使用する。

本発明の方法は、高い温度や圧力のような発火又は爆発の危険のある条件下で反応性流体を混合するのに特に適し、さらに特定すれば、容易に燃焼し得るガスと酸素含有ガスとを混合することに適する。特に、特定の変換プロセスは、ガス状流体の部分的又は完全な燃焼のために触媒又は火炎反応ゾーンを使用し、よって、発火が回避されるか又は少なくとも反応ゾーンに適宜制限されることが決定的に重要となる。さらに、高い温度及び圧力にてガス状流体を用いると、発火の危険性が相当増大する。本発明の装置と方法は、これらの変換プロセスに対して特に有利である。

従って、本発明の別の態様として、触媒による流体基質の変換法であって、大きいガス空間速度、高い温度及び圧力にて基質と酸素含有ガスとを含む原料を触媒と接触させることを含み、流体基質と酸素含有ガスを、触媒と接触させる前に上記方法又は装置を使用することにより混合する変換法が与えられる。

好ましくは、プロセスの上流段階にて入れる原料の断面積とプロセスの下流段階にて出す混合流体流の断面積の比が、 $1 : 3 \sim 100$ の範囲、さらに好ましく

は1 : 5 ~ 50の範囲、さらに好ましくは1 : 10 ~ 25の範囲にあるように、原料を混合する。

本発明の混合方法により、触媒と原料の接触性能は、標準的な拡散技術を用いた操作においては問題であった正にその特徴により改善される。特に、表面速度、差圧、及び限界フローインピーダンスの腐食と付着に対する制約内で流体流の断面積を最小にする特徴を利用することにより、混合するための優れた方法及び装置が提供され、これは上記述べたような如何なる適切なミキサーを用いた操作にも理想的に適している。このことは、上記述べたような触媒による流体基質の変換プロセスにて使用する場合、上述したような混合のための装置及び方法の両立性を十分保証する。

流体の優れた混合は、上記述べたような所望の制約が守られるべく使用されるプロセスの動作条件を考慮して、上述したような混合方法のそれぞれの段階を適切に実施することにより得られることが分かった。混合、拡散、流体フロー安定化などをどの程度にするかの選択は、変換プロセス及び条件の性質、並びに固有の発火危険性のレベルにより決められることが分かる。幾つかの変換プロセスでは、実質的に100%の変換を起こすには最適な混合、拡散、フロー安定性などが要求されることは必須である。従って、反応圧力又は温度を下げる、反応ゾーンでの表面速度を増すこと、又は流体容積若しくは滞留時間を変えて流体の可燃性を低めることにより、発火の危険性を最小にすることは出来ない。このような変換プロセスでは、本発明の混合方法が、最大変換レベルでの安全な動作を可能にする。

好ましくは、本発明の触媒による変換方法は、炭化水素の供給原料の触媒による部分酸化のための方法であり、炭化水素の供給原料と酸素含有ガスを含む原料と触媒とを800~1400℃、特に950~1400℃、好ましくは900~1300℃、特に好ましくは1000~1300℃の範囲の温度、150絶対バールまでの範囲の圧力、及び20,000~100,000,000Nl/kg/hrの範囲のガス空間速度にて接触させることを含む。好適な方法が、所望の比の一酸化炭素と水素の混合物を任意の炭化水素の供給原料から製造するように適切に使用される。この方法は、合成ガスとして当該技術において公知の非常に

有益な製造物を高い発熱反応により得る手段であり、これにより、製造物中の一酸化炭素と水素のモル比は、その所望のモル比を得るべく供給原料及び動作条件を選択することにより制御し得る。

炭化水素は、触媒と接触する際はガス状の相にある。この方法は、メタン、天然ガス、会合ガス若しくは他のソース又は軽い炭化水素の部分酸化に特に適する。この点に関し、「軽い炭化水素」は、1～5個の炭素原子を有する炭化水素を指す。有利には、本方法は、実質的な量の二酸化炭素を含む天然貯蔵メタンからのガスの変換において適用し得る。好ましくは、原料は、少なくとも50体積%、好ましくは少なくとも70体積%、特に好ましくは少なくとも80体積%の量のメタンを含む。

炭化水素の供給原料は、酸素含有ガスとの混合物として触媒と接触させる。空気は、酸素含有ガスとして使用するのに適する。しかしながら、酸素含有ガスとして実質的に純粋な酸素を使用するのが好ましい。この様にして、酸素含有ガスとして空気を使用する際に例えば窒素のような大きな体積の不活性ガスを扱う必要が避けられる。原料は適宜蒸気を含み得る。

好ましくは、炭化水素の供給原料と酸素含有ガスは、0.3～0.8の範囲、より好ましくは0.45～0.75の範囲の酸素－炭素比を与えるような量だけ原料中に存在する。ここで、酸素－炭素比とは、炭化水素の供給原料中に存在する炭素原子に対する分子状態の酸素 (O_2) の比をいう。

好ましくは酸素－炭素比は、0.45～0.65の範囲にあり、0.5の化学量論的比の範囲にある酸素－炭素比、すなわち0.45～0.55の範囲にある比が特に好ましい。もし原料中に蒸気が存在すれば、蒸気－炭素比はほぼ0.0～3.0の範囲、特に0.0～2.0の範囲にあるのが好ましい。炭化水素の供給原料、酸素含有ガス及びもし存在するなら蒸気は、触媒に接触させる前に本発明により混合する。

本発明の変換方法は、任意の適切な圧力にて実施し得る。商業規模での適用のためには、高い圧力、すなわち大気圧より十分に高い圧力が、最適に適用される。本方法は、150絶対バールまでの範囲の圧力にて実施し得る。好ましくは、本方法は、2～125絶対バールの範囲、特に5～100絶対バールの範囲の圧力

にて実施される。

本方法は、任意の適切な温度にて実施し得る。好ましくは、商業規模で実施する方法において現在主流の高圧の好適条件下で、原料と触媒を高温で接触する。このことは、高レベルの変換が好適な高圧にて達成されるべき場合には、必要となる。従って、原料の混合物は、好ましくは800℃を越えた温度、特に950℃を越えた温度、さらに好ましくは800～1400℃の範囲の温度、特に950～1400℃の範囲、さらに特に1000～1300℃の範囲の温度にて触媒と接触させる。好ましくは、原料混合物は、触媒と接触させる前に予備加熱する。

方法の実施中、任意の適当な空間速度にて原料を与え得る。非常に大きなガス空間速度を達成し得ることが、本発明の方法の利点である。よって、本方法でのガス空間速度（ガスの標準リットル／触媒のキログラム／時で表わされる）は、20,000～100,000,000 Nl/kg/hrの範囲、好ましくは50,000～50,000,000 Nl/kg/hrの範囲にある。500,000～30,000,000 Nl/kg/hrの範囲の空間速度が、本方法において使用するのに特に適する。

本発明の方法で使用する触媒は、例えばここでその内容を援用するEP-A-0 656 317に教示されるような耐火性酸化物担体上に支持された触媒活性金属を含む。触媒中に含める触媒活性金属は、元素の周期律表のV I I I族から選択する。ここで、周期律表は、化学と物理のCRCハンドブック、68版に公開されたようなCAS版である。本発明の方法で使用するのに好適な触媒は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金から選択された金属からなる。触媒活性金属としてルテニウム、ロジウム又はイリジウムを含む触媒は、特に好適である。イリジウムが、最も適当な触媒活性金属である。

本発明の方法で使用する最適で特に好適な触媒担体は、シリカ、アルミナ、チタニア及び／又はジルコニアのフォーム(foam)である。本発明の方法で使用するのに適するフォームは、商業的に入手可能である。

原料は、断熱条件下で触媒と接触させるのが好ましい。この明細書では、用語「断熱」とは、反応器のガス状流出流へ放出する熱を除いて、反応ゾーンからの実質的に全ての熱損失が妨げられる反応条件をいう。

本発明の方法により作られる一酸化炭素と水素は、これらの化合物の一つ又は両方のどちらかを使用する如何なるプロセスでも使用し得る。本方法により作られる一酸化炭素と水素の混合物は、例えばフィッシャー・トロップシュ法による炭化水素の合成での使用、又は例えばメタノールのような酸素化物の合成に対して特に適する。一酸化炭素と水素をこれらの製造物に変換するための方法は、当該技術では周知である。

別法として、一酸化炭素と水素の製造物は、水性ガスシフト反応による水素の製造に使用し得る。該製造物の他の適用としては、ヒドロホルミル化及びカルボニル化法が挙げられる。

以下、図1～3を参照して非制限的に本発明を説明する。

図1は、本発明による反応性流体を混合する一装置を含む触媒変換反応器の縦断面図である。

図2は、図1の反応器のエキスパンダー及びディフューザーの上流受入セクションの縦断面図である。

図3は、図1の反応器のエキスパンダー部分の縦軸に垂直な平面を取った断面図である。

図1に示す装置(1)は、入口端部(2)、混合チャンバー(4)を含むミキサー(3)、エキスパンダー(5)、インサート(6)、多孔性シールド(8)を含むディフューザー(7)及び出口端部(9)を含む。装置(1)の上流には、それぞれのガス状流体コンジット(10、11)を設ける。ガス状流体コンジットは、例えば天然ガスのような酸素含有ガスや可燃性ガスを導入する。それぞれのガス状流体の混合比は、例えばそれぞれの流体コンジットのアパーチャーを変えること又は流体自身の濃度若しくは流速を変えることのような公知の手段により制御し得る。

装置(1)の下流に示された触媒(12)は、流体フロー流内に取り付けられたモノリシック構造をなし、実質的に一様な径方向の速度プロファイルを有する拡散流体により、流体と触媒の一様な接触を起こさせる。

ガス状流体を、装置(1)に入れ、混合する。混合した流体を、エキスパンダー(5)の上流端部に入れ、軸方向に取り付けたインサート(6)の周りに等し

く分割する。インサート（６）の下流セクションでは、環状の混合流体流が、インサート（６）の凸面の周囲にて径方向内向きに再入することにより合流する。ディフューザー（７）は、径方向内向きの運動量成分を混合流体流に与えてフロー分離（例えば壁から）を防止すべく、適切な形状を有する。拡散した混合流体流は、多孔性シールド（８）を通過し、触媒（１２）と接触する前に原料を所望の状態にするべく十分な距離だけ進む。酸素と天然ガスを含む流体は、装置（１）に入る前に予備加熱する。触媒での原料の発火により、反応が開始し、それにより、ガス状流体が触媒に接近した際に反応温度になるようにする。従って、ミキサー（３、４）、エキスパンダー（５）、インサート（６）及びディフューザー（７）は、 400°C を越える耐熱性を有する適当な材料から作り、適切には、金属合金及び類似の互換性のある材料から作る。触媒は、上述したような多孔性でモノリシックなディスク状の担体上に支持された上記のような触媒活性材料とするのが適当である。

図２は、図１のエキスパンダー（５）とインサート（６）を示し、断面Ａ－Ａ上に示す有効断面積（ A_a ）は、エキスパンダーの下流端部の内部断面積（ A_{id} ）と上流端部の内部断面積（ A_{iu} ）の差より小さい。

図３は、図２の断面Ａ－Ａ上の内部断面積（ A_i ）と有効断面積（ A_a ）を示し、破線は図２の A_{id} と A_{iu} を定める境界を示す。

次の例に関し、本発明を比制的に説明する。

（例１） 自己発火試験

メタンと酸素を、 $50\sim 60$ 絶対バールの範囲の圧力、 300°C までの温度にて図１の装置のコンジット（１０）と（１１）にそれぞれ与え、完全に混合した。混合は、酸素－炭素の比が 0.5 とした。化合した原料は、 $2,000,000\text{ N l / k g / h r}$ のガス空間速度にて供給した。

300°C までの範囲の温度では、自己発火は起こらなかった。

（例２） 本発明による流体フロープロファイル

例１の方法を、大気中の条件にて繰り返した。結果として得られた流れを、出口端部（９）にて分析した。

フロー速度と反応器を出て行くガスの酸素濃度を、ピトー管とユニボックス

(univox)により測定した。

速度プロファイルは、表面効果を見捨てる20%以内にて実質的に同様であった。酸素部分圧の変化は、断面に亘って1%より小さかった。

(例3) 発火の限界又は誤動作損傷

例1の方法を繰り返した。偶発的な発火が始まった。発火に続く爆発による損傷は、内部変形に限定された。方法の安全な遮断が達成された。

従って、本発明の装置は、上記のような本発明の方法において優れた様式にて使用され得ることが明らかである。