

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5148489号
(P5148489)

(45) 発行日 平成25年2月20日 (2013. 2. 20)

(24) 登録日 平成24年12月7日 (2012. 12. 7)

(51) Int. Cl.

F I

CO 1 B 3/38 (2006. 01)
 CO 1 B 3/48 (2006. 01)
 CO 1 B 3/56 (2006. 01)
 HO 1 M 8/06 (2006. 01)

CO 1 B 3/38
 CO 1 B 3/48
 CO 1 B 3/56 Z
 HO 1 M 8/06 G
 HO 1 M 8/06 A

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2008-519368 (P2008-519368)
 (86) (22) 出願日 平成18年6月19日 (2006. 6. 19)
 (65) 公表番号 特表2009-500274 (P2009-500274A)
 (43) 公表日 平成21年1月8日 (2009. 1. 8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/023795
 (87) 国際公開番号 W02007/005255
 (87) 国際公開日 平成19年1月11日 (2007. 1. 11)
 審査請求日 平成21年6月12日 (2009. 6. 12)
 (31) 優先権主張番号 11/172, 262
 (32) 優先日 平成17年6月30日 (2005. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタデイ、リバーロード、1 番
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聡志
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久
 (72) 発明者 リュ, ケ
 アメリカ合衆国、9 2 6 8 8、カリフォル
 ニア州、ランチョ・サンタ・マルガリータ
 、モンタナ・デラゴ・ドライブ、2 5 5 番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素製造のための装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の燃料 - 水蒸気混合物及び酸化剤 (3 4) を受け取って水素を含む第 1 の改質ガス流 (2 0) を生成するように構成された混合改質ゾーン (1 6) と、

第 1 の改質ガス流 (2 0)、第 1 の水蒸気部分 (4 6) 及び第 2 の燃料 (1 4) を受け取って水素を含む第 2 の改質ガス流 (2 2) を生成するように構成された 1 以上の水蒸気改質ゾーン (1 8) と、

熱交換ゾーン (2 8) 及びシフト反応ゾーン (5 4) と
 を含んでなる装置であって、

前記熱交換ゾーン (2 8) が第 1 の水蒸気部分 (4 6) 及び第 2 の改質ガス流 (2 2) を受け取るように構成された第 1 の熱交換器を含んでいて、第 2 の改質ガス流 (2 2) から第 1 の水蒸気部分 (4 6) に熱が伝達されて加熱水蒸気及び第 1 の冷却された第 2 の改質ガス流を生成し、

第 1 の改質ガス流 (2 0) が、前記 1 以上の水蒸気改質ゾーン (1 8) に入る前に第 1 の水蒸気部分 (4 6) 及び第 2 の燃料 (1 4) と混合される、装置 (1 0) 。

【請求項 2】

前記混合改質ゾーン (1 6) が接触部分酸化 (C P O) ゾーン又は自己熱改質 (A T R) ゾーンからなる、請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】

前記熱交換ゾーン (2 8) が第 1 の燃料、第 2 の燃料 (1 4) 及び第 1 の冷却された第

10

20

2の改質ガス流を受け取るように構成された第2の熱交換器を含んでいて、第1の冷却された第2の改質ガス流から第1及び第2の燃料(14)に熱が伝達されて加熱された第1及び第2の燃料(14)並びに第2の冷却された第2の改質ガス流を生成する、請求項1又は請求項2記載の装置。

【請求項4】

前記熱交換ゾーン(28)が前記酸化剤(34)及び第2の冷却された第2の改質ガス流を受け取るように構成された第3の熱交換器を含んでいて、第2の冷却された第2の改質ガス流から前記酸化剤(34)に熱が伝達されて加熱酸化剤及び第3の冷却された第2の改質ガス流を生成する、請求項3記載の装置。

【請求項5】

さらに、第2の燃料(14)を前記1以上の改質ゾーンに導入する前に第2の燃料(14)を改質するための予備改質器を含む、請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の装置。

【請求項6】

さらに精製装置を含んでいて、前記精製装置がオフガス及び水素に富む生成物ガスを生成し、前記予備改質器が前記オフガスからの熱を利用して第2の燃料(14)を改質する、請求項5記載の装置。

【請求項7】

第1の燃料を水蒸気及び酸化剤と共に受け取って第1の改質ガス流(20)を生成するように構成された混合改質ゾーン(16)、

第1の水蒸気部分(46)及び第2の燃料(14)を受け取って水素を含む予備改質流(22)を生成するように構成された予備改質器、

前記予備改質流(22)を受け取って水素を含む流出改質ガス流を生成するように構成された第1の水蒸気改質ゾーン(18)、並びに

第1の改質ガス流(20)及び前記流出改質ガス流を受け取って水素を含む第2の改質ガス流(22)を生成するように構成された第2の水蒸気改質ゾーン(18)を含んでなる装置であって、第1の改質ガス流(20)は第2の水蒸気改質ゾーン(18)に入る前に前記流出改質ガス流と混合される、装置。

【請求項8】

前記混合改質ゾーン(16)が接触部分酸化(CPO)ゾーン又は自己熱改質(ATR)ゾーンからなり、第2の水蒸気改質ゾーン(18)が吸熱性水蒸気改質反応を推進するための熱を前記CPO又はATRゾーンから供給する反応器である、請求項7記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、天然ガス、ガソリン、ディーゼル油及び(メタノールやエタノールのような)アルコールのような各種炭化水素燃料からの水素製造に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、最もコスト効率の高い水素製造方法は、天然ガスのような燃料の集中水蒸気改質である。エネルギー価格の上昇及び環境への関心の高まりに刺激されて、エネルギー源としての水素がますます注目されつつある。乗物及び定置電力設備(発電施設)をはじめとする多くの用途に関し、水素は将来のクリーン燃料として提唱されてきた。

【0003】

最大量の商用水素は、アンモニアプラント、製油所及びメタノール製造で消費されている。現在、エネルギー目的のために使用されている水素はほんのわずかにすぎない。しかし、燃料電池の実用化及び低排出又はゼロ排出燃料の需要の増加に伴い、エネルギー市場での水素のシェアは増大しつつある。

【0004】

燃料電池用途のために天然ガス（NG）から配給水素を製造することに関しては、水蒸気メタン改質（SMR）、自己熱改質（ATR）及び接触部分酸化（CPO）が研究されてきた。SMRは、NG及び水蒸気を合成ガスに転化させるためにNiのような改質触媒を使用する。従来のATRは、通例、SMR及びCPO反応の両方を促進するための触媒を含んでいる。これらの触媒は、通例は異なるタイプの反応の両方に対して最適化されておらず、したがって最大効率を達成していない。従来のSMR装置は、吸熱性の水蒸気メタン改質反応に熱を供給するために大きい熱交換表面積が必要とされるのでコンパクトでない。

【0005】

（SMR触媒を用いない）CPOはコンパクトな装置である。しかし、CPOは水素（ H_2 ）/一酸化炭素（CO）比が（約2と）比較的低い合成ガスを生成し、したがって純 H_2 製造よりもフィッシャー-トロプシュ合成又はメタノール合成のために適している。

【0006】

したがって、効率的な熱統合によってコスト効率の高いコンパクトな水素製造装置に対するニーズが存在している。

【特許文献1】米国特許出願公開第2002/0000539号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2002/0002794号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2002/0012624号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2002/0013225号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2002/0115730号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2003/0007904号明細書

【特許文献7】米国特許出願公開第2003/0021748号明細書

【特許文献8】米国特許出願公開第2003/0045423号明細書

【特許文献9】米国特許出願公開第2004/0058230号明細書

【特許文献10】米国特許第6293979号明細書

【特許文献11】米国特許第6680044号明細書

【特許文献12】英国特許第0929659号明細書

【特許文献13】欧州特許第0360505号明細書

【特許文献14】国際公開第2004/028685号パンフレット

【発明の開示】

【0007】

一態様では、第1の燃料-水蒸気混合物及び酸化剤を受け取って水素を含む第1の改質ガス流を生成するように構成された混合改質ゾーンを含んでなる装置が開示される。本装置はさらに、第1の改質ガス流、第1の水蒸気部分及び第2の燃料を受け取って水素を含む第2の改質ガス流を生成するように構成された1以上の水蒸気改質ゾーンを含んでいる。第1の改質ガス流は、水蒸気改質ゾーンに入る前に第1の水蒸気部分及び第2の燃料と混合される。

【0008】

別の態様では、水素を含むガス流の製造方法は、接触部分酸化ゾーン又はATRゾーン内で第1の燃料及び酸化剤を部分酸化して水素を含む第1の改質ガス流を生成する段階を含んでなる。本方法はさらに、第1の改質ガス流を第2の燃料及び水蒸気と混合して混合流を生成する段階、並びに水蒸気改質器で混合流を水蒸気改質して水素を含む第2の改質ガス流を生成する段階を含んでいる。

【0009】

さらに別の態様では、第1の燃料を水蒸気及び酸化剤と共に受け取って第1の改質ガス流を生成するように構成された混合改質ゾーン、並びに第1の水蒸気部分及び第2の燃料を受け取って水素を含む予備改質流を生成するように構成された予備改質器を含んでなる装置が開示される。本装置はさらに、予備改質流を受け取って水素を含む流出改質ガス流を生成するように構成された第1の改質ゾーン、並びに第1の改質ガス流及び流出改質ガス流を受け取って水素を含む第2の改質ガス流を生成するように構成された第2の改質ゾ

10

20

30

40

50

ーンを含んでいる。第１の改質ガス流は、第２の水蒸気改質ゾーンに入る前に流出改質ガス流と混合される。

【００１０】

図面の簡単な説明

本発明の上記その他の特徴、態様及び利点は、添付の図面を参照しながら以下の詳細な説明を読んだ場合に一層良く理解されよう。図面全体を通じて、同じ符号は類似の部分を表している。

【００１１】

図１は、例示的な水素製造装置を示している。

【００１２】

図２は、例示的なコンパクト型水素製造装置を示している。

【００１３】

図３は、反応器内で向流方式を用いる別の例示的なコンパクト型水素製造装置を示している。

【００１４】

図４は、反応器内で向流方式を用いるさらに別の例示的なコンパクト型水素製造装置を示している。

【００１５】

図５は、予備改質器を伴う別の例示的なコンパクト型水素製造装置を示している。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

図１は、混合改質ゾーン１６及び１以上の水蒸気改質ゾーン１８を含んでなる例示的な水素製造装置１０を示している。混合改質ゾーン１６は、第１の燃料１２及び酸化剤３４を受け取って第１の改質ガス流２０を生成するように構成されている。水蒸気改質ゾーン１８は、第１の改質ガス流２０、第１の水蒸気部分４６及び第２の燃料１４を受け取って水素を富化した第２の改質ガス流２２を生成するように構成されている。一実施形態では、第１の改質ガス流２０及び水蒸気４６を混合して混合流を形成し、この混合流を水蒸気改質ゾーン１８に導入する。混合改質ゾーン１６は、接触部分酸化反応を促進するための触媒を含んでいる。一実施形態では、混合改質ゾーン１６は接触部分酸化（ＣＰＯ）反応及び水蒸気改質反応の両方を促進する。混合改質ゾーン１６は、第２の水蒸気部分４８を受け取って水素を含む第１の改質ガス流２０を生成するように構成されている。一実施形態では、第２の水蒸気部分４８を酸化剤３４と混合して混合流３８を形成し、この混合流３８を混合改質ゾーン１６に導入する。若干の実施形態では、装置１０はさらに熱交換ゾーン２８を含んでいる。熱交換ゾーン２８は、第２の改質ガス流２２、酸化剤２４及び燃料２６を受け取り、酸化剤２４及び燃料２６を加熱して加熱酸化剤流３４及び加熱燃料流３６を生成するように構成されている。この過程では、第２の改質ガス流２２は冷却されて水素を含む冷却改質ガス流５８を生成する。若干の実施形態では、熱交換ゾーン２８は燃料熱交換器３０及び酸化剤熱交換器３２を含んでいる。燃料熱交換器３２は、燃料２６を受け取って加熱燃料３６を送り出すように構成されている。加熱燃料３６の第１部分１２は混合改質ゾーン１６に導入され、加熱燃料３６の第２部分１４は水蒸気改質ゾーン１８に導入される。若干の他の実施形態では、加熱燃料３６は混合改質ゾーン１６及び水蒸気改質ゾーン１８に導入される前に圧縮機６８で圧縮される。

【００１７】

例示的な装置１０は、さらにシフト反応ゾーン５４を含み得る。熱交換ゾーン２８からの冷却された第２の改質ガス流５８はシフト反応ゾーン５４に送られ、そこではシフト触媒の存在下でガス流５８中の一酸化炭素を二酸化炭素及び水素に転化させて水素に富む第３の改質ガス流６０を生成する。シフト触媒は、高温シフト触媒（ＨＴＳ）又は低温シフト触媒（ＬＴＳ）或いはＨＴＳ及びＬＴＳ触媒の組合せを包含し得る。水素に富む第３の改質ガス流６０をさらに精製ユニット６２で処理することで、水素に富む生成物ガス流６４及びオフガス６６が生成される。一実施形態では、未転化燃料、一酸化炭素、水素及び

10

20

30

40

50

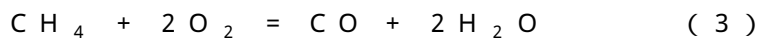
二酸化炭素を含むオフガス 66 は蒸気発生器 40 に送られ、この蒸気発生器 40 はオフガス流 66 の熱含量を利用して水 42 から水蒸気 44 を発生する。冷却されたオフガス 70 は、適当な処理後に大気中に逃がすか、或いはその他任意のプロセス需要のための熱を発生させるために燃焼させる。若干の実施形態では、水蒸気改質ゾーン 18 は燃焼器（図 1 には示さず）を含んでいて、この燃焼器は水素精製ユニット 62 からのオフガス 66 を酸化剤と共に燃焼させて、水蒸気改質ゾーン 18 での改質反応の熱を供給する。水蒸気改質ゾーン 18 での改質反応の熱を供給するためには、その他任意の燃料を燃焼器で使用してもよいことに注意すべきである。

【0018】

運転に際しては、図 1 に示した例示的な水素製造装置 10 では、吸熱性であって外部からの入熱を必要とする水蒸気改質反応を促進するために接触部分酸化から発生する熱を利用するという着想が使用される。本発明において混合改質ゾーンで使用する触媒は、例えば約 $72000 \sim 7200000 \text{ hr}^{-1}$ の範囲内の非常に高いガス毎時空間速度（GHSV）を処理するように構成されている。一実施形態では、CPO 触媒中の GHSV は約 $250000 \sim 3000000 \text{ hr}^{-1}$ の範囲内にある。

【0019】

CPO 触媒上で起こる主反応は、下記の反応 1～3 で表される。



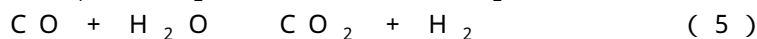
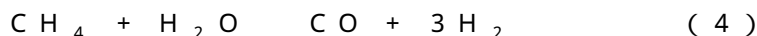
混合改質ゾーン、水蒸気改質ゾーン及びシフトゾーンでのこのような触媒の組合せ及び最適統合は、改質器のサイズ及びコストを顕著に減少させる。

【0020】

再び図 1 に戻れば、加熱酸化剤 34 を第 1 の燃料 12 及び水蒸気 48 と混合し、混合流 38 を混合改質ゾーン 16 内の CPO 触媒上で処理する。CPO 反応は混合流 38 中の酸素含有量が実質的に枯渇するまで起こり、発熱性の CPO 反応（1～3）によって温度が上昇する。次いで、発熱性の CPO 反応により発生した熱を利用して、混合改質ゾーン 16 内で水蒸気改質反応が開始する。混合改質ゾーン 16 は、高い燃料転化率を達成すると共に H_2 収量を最大にするため、約 $700 \sim 1400$ で動作するように構成されている。

【0021】

通常の水蒸気改質プロセスはエネルギー集約的であり、改質プロセス全体で多大の熱が必要とされる。天然ガスの主成分は、二段反応で水蒸気と反応して水素を生成するメタン（ CH_4 ）である。図 1 に示すような本発明の技法によれば、天然ガスは下記のような反応（4）及び（5）に従って水素に転化される。



水蒸気改質ゾーン 18 での水蒸気改質プロセスによれば、流入する第 2 の燃料部分 14 の少なくとも一部が転化されて水素を生成する。水蒸気改質ゾーン 18 内では、通例、上記のような第 1 の反応（4）が起こり、メタンのような燃料が水蒸気と反応して一酸化炭素及び水素を生成する。一実施形態では、水蒸気改質ゾーン 18 から生成される第 2 の改質ガス流 22 は、一酸化炭素（CO）、二酸化炭素（ CO_2 ）、水素（ H_2 ）、未使用燃料及び水を含んでいる。第 2 の反応（5）は、一酸化炭素を二酸化炭素に転化させるシフト反応であり、この反応は主として低温シフト反応ゾーン 54 内で起こる。

【0022】

水蒸気改質ゾーン 18 は、水蒸気改質ゾーン 18 で使用する燃料の種類に応じて約 $200 \sim 1200$ の温度で第 2 の燃料 14 及び水蒸気を改質する水蒸気改質（SR）触媒を含んでいる。第 2 の燃料 14 として天然ガスを使用する場合、一実施形態では水蒸気改質ゾーン 18 の温度は約 $550 \sim 1200$ であり、別の実施形態では水蒸気改質ゾーン 18 の温度は約 $700 \sim 900$ である。第 2 の燃料 14 としてエタノールを使用す

10

20

30

40

50

る場合、一実施形態では水蒸気改質ゾーン１８の温度は約３５０～約８５０であり、別の実施形態では水蒸気改質ゾーン１８の温度は約４００～約６００である。第２の燃料１４としてメタノールを使用する場合、一実施形態では水蒸気改質ゾーン１８の温度は約２００～約９００である。水蒸気改質反応は混合改質ゾーン１６内で開始するので、水蒸気改質ゾーン１８の体積を通常の水蒸気改質反応器に比べて顕著に減少させることができる。動作上は、水蒸気改質ゾーン１８は熱交換器として働くことができる。この場合、改質ゾーンの高温側は燃焼器（図１～２には示さず）を含んでいて、この燃焼器は酸化剤及び燃料（水素精製装置からのオフガス）を燃焼させるために使用される。

【００２３】

本明細書中に開示される水素製造装置で使用される燃料は、例えば、天然ガス、一酸化炭素又は水を含む流れ、ナフサ、ブタン、プロパン、ディーゼル油、灯油、エタノール、メタノール、航空燃料、石炭系燃料、バイオ燃料、酸素添加炭化水素供給原料及びこれらの混合物のような任意適宜の気体又は液体からなり得る。若干の実施形態では、燃料は好ましくは天然ガス（ＮＧ）からなり得る。第１の燃料１２及び第２の燃料１４はそれぞれ、本明細書中に記載されるこれらの燃料例のいずれかから選択し得ることに注意すべきである。一実施形態では、第１の燃料１２及び第２の燃料１４は同一である。開示される装置で使用される酸化剤は、例えば、空気、富酸素空気、貧酸素空気又は純酸素のような任意適宜の酸素含有気体からなり得る。

【００２４】

図２は例示的なコンパクト型水素製造装置８０を示して、この場合には前述した触媒ゾーンのすべてが単一の容器８２内に配置されるように構成されている。図２に示すように、装置８０は混合改質ゾーン８４及び水蒸気改質ゾーン８６を含んでいる。混合改質ゾーン８４は、第１の燃料１４４及び酸化剤１４６を受け取って第１の改質ガス流１５０を生成するように構成されている。水蒸気改質ゾーン８６は、第１の改質ガス流１５０、第１の水蒸気部分１３０及び第２の燃料１４２を受け取って水素を含む第２の改質ガス流１５２を生成するように構成されている。一実施形態では、第１の燃料部分１４４及び水蒸気１４６を混合して混合流１４８を形成し、この混合流１４８を混合改質ゾーン８４に導入する。先行するセクションに記載したように、混合改質ゾーン８４は接触部分酸化プロセス及び水蒸気改質プロセスの両方を促進する。混合改質ゾーン８４から生成される第１の改質ガス流１５２は、一酸化炭素、二酸化炭素、未転化燃料、水素及び水を含むガスからなる。第１の改質ガス流１５０は、静止ミキサー８８内で第２の燃料部分１４２及び水蒸気と混合されて水蒸気改質ゾーン８６に送られる。水素を含む第２の改質ガス流１５２は、先行するセクションに記載したように熱交換ゾーン１５３に導入される。熱交換ゾーン１５３からの冷却された改質ガス流１５８はシフト反応ゾーン１６４に送られ、ここではシフト触媒の存在下でガス流１５８中の一酸化炭素を二酸化炭素及び水素に転化させて水素に富む第３の改質ガス流１６６を生成する。シフト触媒は、高温シフト触媒（ＨＴＳ）又は低温シフト触媒（ＬＴＳ）或いはＨＴＳ及びＬＴＳ触媒の組合せを包含し得る。図１～２に示すような酸化剤１００並びに第１及び第２の燃料を加熱するための構成は非限定的であり、酸化剤１００又は第１及び第２の燃料の加熱は本明細書中に記載される水素製造装置の任意のセクションで得られる熱を利用することでも達成し得ることに注意すべきである。

【００２５】

運転に際しては、図２に示したコンパクト型水素製造装置８０では、吸熱性である水蒸気改質反応を促進するために接触部分酸化から発生する熱を利用するという着想が使用される。

【００２６】

再び図２に戻れば、加熱酸化剤１４６を第１の燃料１４４及び水蒸気と混合し、混合流１４８を混合改質ゾーン８４内のＣＰＯ触媒上で処理する。ＣＰＯ反応は混合流１４８中の酸素含有量が実質的に枯渇するまで起こり、発熱性のＣＰＯ反応（１～３）によって温度が上昇する。次いで、発熱性のＣＰＯ反応により発生した熱を利用して、混合改質ゾー

10

20

30

40

50

ン 8 4 内で水蒸気改質反応が開始する。混合改質ゾーン 8 4 は、高い燃料転化率を達成すると共に H_2 収量を最大にするため、約 7 0 0 ~ 約 1 2 0 0 で動作するように構成されている。

【 0 0 2 7 】

水蒸気改質ゾーン 8 6 での水蒸気改質プロセスによれば、流入する第 2 の燃料部分 1 4 2 及び混合流 1 4 8 の少なくとも一部が転化されて水素を生成する。水蒸気改質ゾーン 1 8 内では、通例、上記のような第 1 の反応 (4) が起こり、メタンのような燃料が水蒸気と反応して一酸化炭素及び水素を生成する。一実施形態では、水蒸気改質ゾーン 8 6 から生成される第 2 の改質ガス流 1 5 2 は、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2)、水素 (H_2)、未使用燃料及び水を含んでいる。第 2 の反応 (5) は、一酸化炭素を二酸化炭素に転化させるシフト反応であり、この反応は主として低温シフト反応ゾーン 1 6 4 内で起こる。

10

【 0 0 2 8 】

水蒸気改質ゾーン 8 6 で生成された水素に富む合成ガスからなる第 2 の改質ガス流 1 5 2 は、熱交換ゾーン 1 5 3 で冷却された後、シフトゾーン 1 6 4 内のシフト触媒中に導入される。シフトゾーン 1 6 4 は、シフト反応 (5) を促進することで、 CO 濃度を低下させると共に一層多くの水素を生成してさらに水素に富む第 3 の改質ガス流 1 6 6 を生成するように構成されている。シフトゾーン 1 6 4 内のシフト触媒中の $GHSV$ は、約 7 2 0 ~ 約 3 6 0 0 0 0 hr^{-1} の範囲内に維持される。一実施形態では、のシフト触媒中の $GHSV$ は約 1 0 0 0 0 ~ 約 1 5 0 0 0 0 hr^{-1} の範囲内にある。

20

【 0 0 2 9 】

水素に富む第 3 の改質ガス流 1 6 6 をさらに精製装置 1 7 4 で処理することで、水素生成物ガス流 1 7 6 及びオフガス 1 7 8 が生成される。前述の通り、未転化燃料、一酸化炭素及び二酸化炭素を含むオフガス 1 7 8 は空気又は O_2 と共に燃焼させて、水蒸気改質ゾーン 8 6 での吸熱性改質反応 (4) 用の熱を供給することができる (図 1 ~ 2 には示さず)。別法として、オフガスを蒸気発生器 1 0 8 のボイラーで燃焼させて水蒸気を発生させることもできる。精製プロセスでは、特に限定されないが、圧力スイング吸着、化学的吸収及び膜分離をはじめとする、当技術分野で公知の様々な技法を適用して水素生成物ガス流 1 7 6 を生成することができる。

【 0 0 3 0 】

30

他のガスから水素を分離して水素に富む生成物ガス流 1 7 6 を生成する方法には、圧力スイング吸着 (PSA) 及び膜分離がある。圧力スイング吸着 (PSA) は、水素を含むガス混合物から水素を分離するために使用できる。 PSA 技法によれば、高い分圧では、固体モレキュラーシーブが二酸化炭素のようなガスを水素よりも強く吸収し得る。その結果、高圧では、水素を含むガス混合物を吸着ベッドに通した場合、水素以外のガスがそれから選択的に除去される。ベッドの再生は、減圧及びパージによって達成される。通例、重要な運転のためには、水素の連続分離のために複数の吸着容器が使用される。この場合、一方の吸着ベッドを使用している間に他方が再生される。

【 0 0 3 1 】

一実施形態では、精製装置に膜分離ユニットを使用できる。各種のポリマーが水素選択膜として使用できるが、かかる膜は比較的低い温度で動作する。一実施形態では、水素の分離効率は PSA ユニットの CO_2 分離膜と組み合わせることで向上させ得る。最初の段階では、 PSA 技法で H_2 が分離される。次の段階では、 CO_2 選択膜で CO_2 が分離される。若干のポリマー膜は、比較的低い温度で CO_2 分離のための良好な透過性及び選択性を示す。

40

【 0 0 3 2 】

別の実施形態では、 SMR で得られるもののような N_2 を含まない富 H_2 ガスに対しては、水素分離器は超低温分離技法を使用できる。一実施形態では、シフト反応器からの第 3 の改質ガス流 4 9 を約 9 0 0 $psia$ に圧縮し、次いで凝縮器を用いて室温に冷却すれば、凝縮器が CO_2 を液化する。凝縮器の底部から CO_2 が液体として除去される一方、

50

水素はこのプロセスから気体として回収できる。

【 0 0 3 3 】

第3の改質ガス流49の精製のための別の技法には、酸化カルシウム (CaO) 及び酸化マグネシウム (MgO) 又はこれらの組合せのような酸化物を用いる化学的吸収によって第3の改質ガス流49から二酸化炭素を分離することがある。一実施形態では、高圧及び高温で、炭酸カルシウム (CaCO_3) を生成する CaO によって CO_2 を吸収し、それによりガス混合物から CO_2 を除去する。吸収剤 CaO は、 CaCO_3) をか焼して CaO 及び CO_2 にすることで再生される。

【 0 0 3 4 】

第3の改質ガス流166から CO_2 を分離するために使用されるさらに別の技法には、特に限定されないが、アミンを用いる CO_2 の化学的吸収がある。第3の改質ガス流49を、アミンを用いる二酸化炭素の化学的吸収を利用するのに適した温度に冷却する。この技法は、アルカノールアミン溶媒が比較的低い温度で二酸化炭素を吸収する能力を有すると共に、リッチ溶媒の温度を上昇させることで容易に再生されることに基づいている。この技法で使用される溶媒には、例えば、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジグリコールアミン及びメチルジエタノールアミンがある。

【 0 0 3 5 】

図2に戻れば、装置80はさらに第4の熱交換器168を含み得る。第4の熱交換器168に水を導入することで、シフトゾーン164からの第3の改質ガス流166から熱を抽出する。水は第4の熱交換器168内で部分的に気化して水蒸気と水との混合物を生成する。この混合物104の一部106は蒸気発生器108に供給される。燃料の一部94及び空気の一部110を蒸気発生器108に導入し、燃料94をボイラーで燃焼させて改質プロセス用の水蒸気を生成させる。この水蒸気の第1部分130は水蒸気改質ゾーン86に導入され、この水蒸気の第2部分124は燃料92と混合される。先行するセクションに記載したように、燃料と水蒸気との混合流98の第1部分144は混合改質ゾーン84に供給され、水蒸気と燃料との混合流98の第1部分142は水蒸気改質ゾーン86に供給される。

【 0 0 3 6 】

装置80の熱交換ゾーン153は、1以上の熱交換器を含んでいる。第1の熱交換器132は第1の水蒸気部分130及び第2の改質ガス流152を受け取るように構成されており、そこでは第2の改質ガス流152から第1の水蒸気部分130に熱が伝達されて加熱水蒸気138及び第1の冷却された第2の改質ガス流154を生成する。熱交換ゾーンはさらに第2及び第3の熱交換器を含んでいる。第2の熱交換器134は、混合流98及び第1の冷却された第2の改質ガス流154を受け取るように構成されており、そこでは第1の冷却された第2の改質ガス流から混合流98に熱が伝達されて加熱混合流140及び第2の冷却された第2の改質ガス流を生成する。第3の熱交換器136は、酸化剤100及び第2の冷却された第2の改質ガス流156を受け取るように構成されており、そこでは第2の冷却された第2の改質ガス流156から酸化剤100に熱が伝達されて加熱酸化剤146及び第3の冷却された第2の改質ガス流158を生成する。

【 0 0 3 7 】

第3の冷却された第2の改質ガス流158は蒸気発生器108からの第1の水蒸気部分114及び水118と混合されるが、この混合はシフトゾーン164への導入に先立って静止ミキサー162内で行われる。水118は水蒸気114と混合され、混合流120を用いて第3の冷却された第2の改質ガス流158をさらに冷却することでシフト反応を容易にする。若干の実施形態では、混合流120は分配器160を通して静止ミキサー162に導入される。本明細書中に記載される熱交換器は異なる温度で動作するように改造し得ることに注意すべきである。例えば、第1の熱交換器132の一部及び第2の熱交換器134を1つの熱交換器に合体することができる。同様に、第1の熱交換器132の一部を第2の熱交換器134及び第3の熱交換器136と合体することもできる。別の実施形

10

20

30

40

50

態では、3つの熱交換器132、134及び136のすべてを合体し、したがって燃料、水蒸気及び酸化剤を加熱するための所要数の入口及び出口を有するように構成された1つの熱交換器とすることもできる。

【0038】

通例、CPOゾーンの総合水蒸気-炭素比は約2.0未満であることに注意すべきである。通常の水蒸気改質プロセス又はATRプロセスは約3.0の水蒸気-炭素比を使用する。

【0039】

図1~2では、精製装置62又は174は水素に富む生成物ガスを生成するが、これは純水素を要求する用途で利用できる。しかし、シフトゾーン164からの第3の改質ガス流166も実質的な量の水素を含んでおり、高純度の水素を要求しない用途で利用できる。

10

【0040】

図3~4は、単一の反応器202内に収納された例示的なコンパクト型水素製造装置を示している。図3に示すように、水素製造装置200は単一の反応器202からなっている。反応器202は、水蒸気改質ゾーン222、混合改質ゾーン220、熱交換ゾーン225及びシフトゾーン248を含んでいる。コンパクトな単一の反応器202は、下記の触媒を含んでいる。即ち、水蒸気改質ゾーン222内に配置される水蒸気改質触媒、混合改質ゾーン220内に配置されるCPO触媒、及びシフトゾーン248内に配置されるシフト触媒である。(図3~4に示すように)これらの触媒のすべてを1つの反応器202内に統合することは、資本コストを最小にすると共に、装置のフットプリントを減少させる。図3~4に示す例示的な実施形態は、各反応のために独立した反応器ユニットを使用する通常の装置を超えた改質器の統合及び簡略化を可能にする。

20

【0041】

図3に戻れば、第1の燃料218を水蒸気215及び酸化剤228と混合して混合流242を形成し、この混合流242を混合改質ゾーン220に導入する。理解を容易にするため、本明細書中に記載される実施形態では酸化剤を空気として記載する。先行するセクションに記載したようなその他任意の酸化剤も使用できることを理解すべきである。若干の実施形態では、混合改質ゾーン220への導入前に第1のミキサー240が空気及び第1の燃料部分218を混合するように構成されている。混合改質ゾーン220からの第1の改質ガス流221をミキサー236で高温の水蒸気234と混合し、水蒸気改質ゾーン222に導入する。第2の燃料部分216はコンパクト改質器202の壁体204と水蒸気改質ゾーン222との間の環状空間232で導入されるが、この環状空間232は流入する燃料216から水蒸気改質ゾーン222に熱を供給するための熱交換器として機能する。高温の水蒸気234は、精製ユニットからのオフガスを燃焼させるボイラー(図3には示さず)から供給できる。水蒸気改質ゾーン222内の触媒ベッドを通る流れは、混合改質ゾーン220内の流れと向流状態にある。水蒸気改質ゾーン222からの第2の改質ガス流227は、熱交換器224内で流入する第1の燃料部分218の加熱を助けると同時に、別の熱交換器226内で流入する空気の加熱を助ける。熱交換ゾーン225で第2の改質ガス流227から熱が抽出されるので、流入する燃料218及び空気228の加熱は第2の改質ガス流227を冷却し、冷却された第2の改質ガス流はシフトゾーン248に入る前に水蒸気216と混合される。水蒸気244は、シフトゾーン248と改質器202の壁体204との間の環状空間に導入される。シフト反応は発熱反応であるので、シフトゾーン248で発生する熱はシフト反応の水蒸気温度を上昇させるために利用される。シフトゾーン248からの第3の改質ガス流は、水208を加熱して水蒸気212を発生させると同時に、熱交換器206内で流入する燃料210を加熱するために利用される。冷却された第3の改質ガス流250は、実質的に純粋な水素ガスを生成するための精製ユニット(図3には示さず)に送られる。

30

40

【0042】

図4は、単一の反応器202内に収納されたさらに別の例示的なコンパクト型水素製造

50

装置 2 6 0 を示している。図 4 に示した装置は、水蒸気改質ゾーン 2 6 6 内に配設された複数の管 2 6 2 を含んでいる。空気のような酸化剤及び精製ユニット（図 4 には示さず）からのオフガスをこれら複数の管 2 6 2 に導入し、そこで混合物を燃焼させることで水蒸気改質ゾーン 2 6 6 での吸熱性水蒸気改質反応の熱を発生させる。水蒸気改質反応の熱を発生させるためには、その他任意の燃料を空気と共に使用することもできる。これら複数の管 2 6 4 からの排気は熱交換器 2 7 2 に送られ、そこでは抽出された熱を用いて流入する水蒸気 2 1 2 を加熱することで水蒸気改質反応の加熱水蒸気 2 3 0 が生成される。冷却された排気 2 7 4 は、適当な処理後に大気中に逃がすことができる。

【 0 0 4 3 】

図 5 は水素を製造するための別のコンパクト型改質装置 2 8 0 を示していて、この場合には前述した触媒ゾーンのすべてが単一の容器 2 8 2 内に配置されるように構成されている。図 5 に示すように、装置 2 8 0 は混合改質ゾーン 2 9 0、第 1 の水蒸気改質ゾーン 2 8 8 及び第 2 の水蒸気改質ゾーン 2 9 4 を含んでいる。混合改質ゾーン 2 9 0 は、第 1 の燃料 3 3 2 及び酸化剤 3 0 6 を受け取って第 1 の改質ガス流 3 0 9 を生成するように構成されている。例示的なコンパクト型改質装置 2 8 0 はさらに、第 1 の水蒸気改質ゾーン 2 8 8 への導入前に第 2 の燃料部分 3 3 4 を予備改質するための予備改質器 2 8 4 を含んでいる。第 2 の燃料部分 3 3 4 は、燃料 3 3 8 の一部と水蒸気 3 5 0 との混合物である。同様に、第 1 の燃料 3 3 2 は燃料 3 3 8 の一部、水蒸気 3 4 8 及び空気 3 0 6 の混合物である。予備改質器 2 8 4 は、第 2 の燃料部分 3 3 4 を部分的に改質して予備改質ガス流 3 0 5 を生成する。予備改質器 2 8 4 は、約 8 0 0 未満の温度で動作する。第 1 の水蒸気改質ゾーン 2 8 8 は、予備改質器 2 8 4 からの予備改質ガス流 3 0 5 を受け取って第 1 の水蒸気改質ゾーンからの流出改質ガス流 3 1 1 を生成するように構成されている。混合改質ゾーン 2 9 0 は、第 1 の燃料部分 3 3 2 を受け取って水素を含む第 1 の改質ガス流 3 0 9 を生成するように構成されている。先行するセクションに記載したように、混合改質ゾーン 2 9 0 は接触部分酸化プロセス及び水蒸気改質プロセスの両方を促進する。運転に際しては、図 5 に示したコンパクト型水素製造装置 2 8 0 では、吸熱性である水蒸気改質反応を促進するために混合改質ゾーン 2 9 0 での接触部分酸化又は自己熱改質（A T R）から発生する熱を利用するという着想が使用される。混合改質ゾーン 2 9 0 から生成される第 1 の改質ガス流 3 0 9 は、一酸化炭素、二酸化炭素、未転化燃料、水素及び水を含むガスからなる。第 1 の改質ガス流 3 0 9 は第 1 の水蒸気改質ゾーン 2 8 8 からの流出改質ガス流 3 1 1 と混合され、第 2 の水蒸気改質ゾーン 2 9 4 への導入に先立ってミキサー 2 9 2 に導入される。第 2 の水蒸気改質ゾーン 2 9 4 は、水蒸気改質反応を完了させて第 2 の改質ガス流 3 1 3 を生成するように構成されている。

【 0 0 4 4 】

図 5 に戻れば、水素を含む第 2 の改質ガス流 3 1 3 は、水蒸気 3 4 2 を用いて第 2 の改質ガス流 3 1 3 の温度を低下させるように構成された水蒸気分配器 2 9 6 に導入される。水蒸気分配器 2 9 6 を通過した後、第 2 の改質ガス流 3 1 3 は先行するセクションに記載したように熱交換ゾーン 2 9 5 に導入される。熱交換ゾーン 2 9 5 は第 1 の熱交換器 2 9 8 及び第 2 の熱交換器 2 9 9 を含んでいる。第 1 の熱交換器 2 9 8 は、第 2 の改質ガス流 3 1 3 の熱含量を利用して流入する第 2 の燃料部分 3 6 0 を加熱することで加熱された第 2 の燃料部分 3 3 4 を生成するように構成されている。第 2 の熱交換器 2 9 9 は、流入する第 1 の燃料部分 3 4 4 を加熱することで加熱された第 1 の燃料部分 3 3 2 及び冷却された改質ガス流 3 1 5 を生成するように構成されている。熱交換ゾーン 2 9 5 からの冷却された改質ガス流 3 1 5 はシフトゾーン 3 0 0 に送られ、そこではシフト触媒の存在下で冷却された改質ガス流 3 1 5 中の一酸化炭素を二酸化炭素及び水素に転化させて水素に富む第 3 の改質ガス流 3 1 7 を生成する。シフト触媒は、高温シフト触媒（H T S）又は低温シフト触媒（L T S）或いは H T S 及び L T S 触媒の組合せを包含し得る。第 3 の改質ガス流 3 1 7 は第 3 の熱交換器 3 0 2 に送られる。第 3 の熱交換器 3 0 2 に水 3 2 0 を導入することで、第 3 の改質ガス流 3 1 7 から熱を抽出して冷却された第 3 の改質ガス流 3 1 0 及び水蒸気 3 2 6 を生成する。冷却された第 3 の改質ガス流 3 1 0 は、実質的に純粋な

10

20

30

40

50

水素ガス 3 1 2 を生成するための精製ユニット 3 1 4 に送られる。空気 3 2 1 を用いて精製ユニットからのオフガス流 3 1 6 をバーナー 3 1 8 で燃焼させることで高温ガス 3 2 2 が生成される。一実施形態では、オフガスは触媒バーナーにおいて触媒の存在下で燃焼させる。高温ガス 3 2 2 を蒸気発生器 3 2 4 で利用することで、水蒸気 3 4 6 及び部分冷却された高温ガス 3 2 8 が生成される。このガス流 3 2 8 の温度は約 7 5 0 ~ 8 0 0 である。運転に際しては、このガス流 3 2 8 の熱含量を利用して予備改質器 2 8 4 内で水蒸気改質反応を開始させる。この予備改質器 2 8 4 は、一実施形態では、ガス流 3 2 8 が管 2 8 6 の高温側を流れる多管式熱交換器であり得る。予備改質器 2 8 4 からの流出高温ガス 3 3 0 は、予熱器 3 0 8 で酸化剤（空気）3 0 4 を予熱するために使用される。予熱器 3 0 8 は加熱酸化剤 3 0 6 を生成するように構成されており、加熱酸化剤 3 0 6 は混合改質ゾーン 2 9 0 への導入前に加熱燃料及び水蒸気 3 3 2 と混合される。

10

【 0 0 4 5 】

本明細書中に記載された水素製造装置は多くの利点を有している。開示されたコンパクト型水素製造装置では、反応器のサイズを縮小した場合、本明細書中に記載された熱統合プロセスの総合効率が高く燃料及び消費物の低減を助けることにより、資本コスト及び O & M コストが顕著に減少する。プロセス全体の効率はまた、精製装置からのオフガスを利用して予備改質、水蒸気改質及び予熱用の熱を発生させることによっても向上する。したがって、開示された装置は、通常の水素製造プロセスに比べてプロセス全体の効率を顕著に向上させるのに十分な程度にオフガスから過剰の熱を回収する。このような装置デザインは、C P O 及び S M R のような個々の反応用の触媒を最適化し、各反応に最も適した触媒を使用する可能性を与える。2 つのゾーンに導入される水蒸気の量もまた、最良の収率が得られるように最適化できる。

20

【 0 0 4 6 】

以上、本発明が応じる様々なニーズを満足させるものとして本発明の様々な実施形態を説明してきた。これらの実施形態は単に本発明の様々な実施形態の原理を例示するものにすぎないことを認識すべきである。当業者には、本発明の技術思想及び技術的範囲から逸脱せずに多数の修正例及び適応例が明らかとなろう。したがって、本発明は特許請求の範囲及びその同等物の範囲に含まれるすべての適当な修正及び変更を包括するものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 7 】

【図 1】例示的な水素製造装置を示している。

【図 2】例示的なコンパクト型水素製造装置を示している。

【図 3】反応器内で向流方式を用いる別の例示的なコンパクト型水素製造装置を示している。

【図 4】反応器内で向流方式を用いるさらに別の例示的なコンパクト型水素製造装置を示している。

【図 5】予備改質器を伴う別の例示的なコンパクト型水素製造装置を示している。

【符号の説明】

【 0 0 4 8 】

- 1 0 水素製造装置
- 1 2 第 1 の燃料
- 1 4 第 2 の燃料
- 1 6 混合改質ゾーン
- 1 8 水蒸気改質ゾーン
- 2 0 第 1 の改質ガス流
- 2 2 第 2 の改質ガス流
- 2 4 酸化剤
- 2 6 燃料
- 2 8 熱交換ゾーン
- 3 0 燃料熱交換器

30

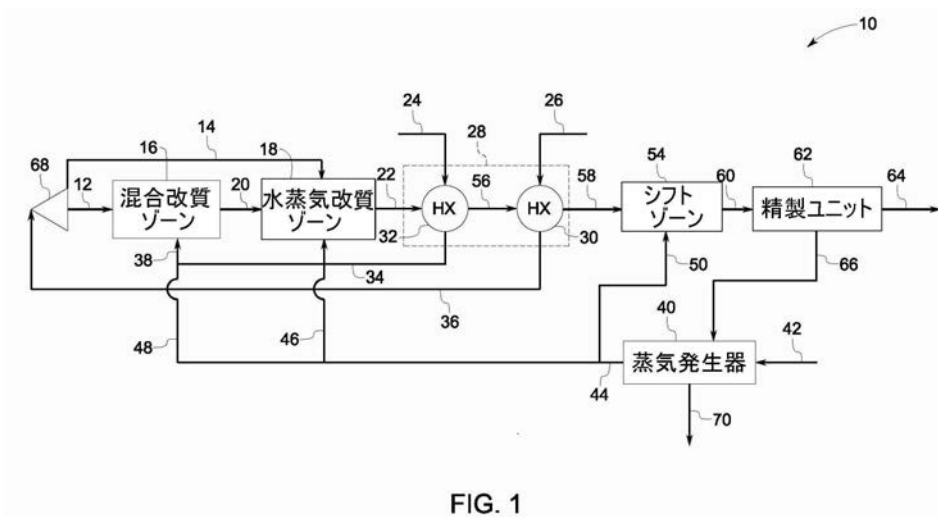
40

50

- 3 2 酸化剤熱交換器
- 3 4 酸化剤
- 3 6 加熱燃料
- 3 8 混合流
- 4 0 蒸気発生器
- 4 2 水
- 4 4 水蒸気
- 4 6 第 1 の水蒸気部分
- 4 8 第 2 の水蒸気部分
- 5 4 シフト反応ゾーン
- 5 8 冷却改質ガス流
- 6 0 第 3 の改質ガス流
- 6 2 水素精製ユニット
- 6 4 生成物ガス流
- 6 6 オフガス
- 6 8 圧縮機
- 7 0 冷却オフガス

10

【 図 1 】



【図2】

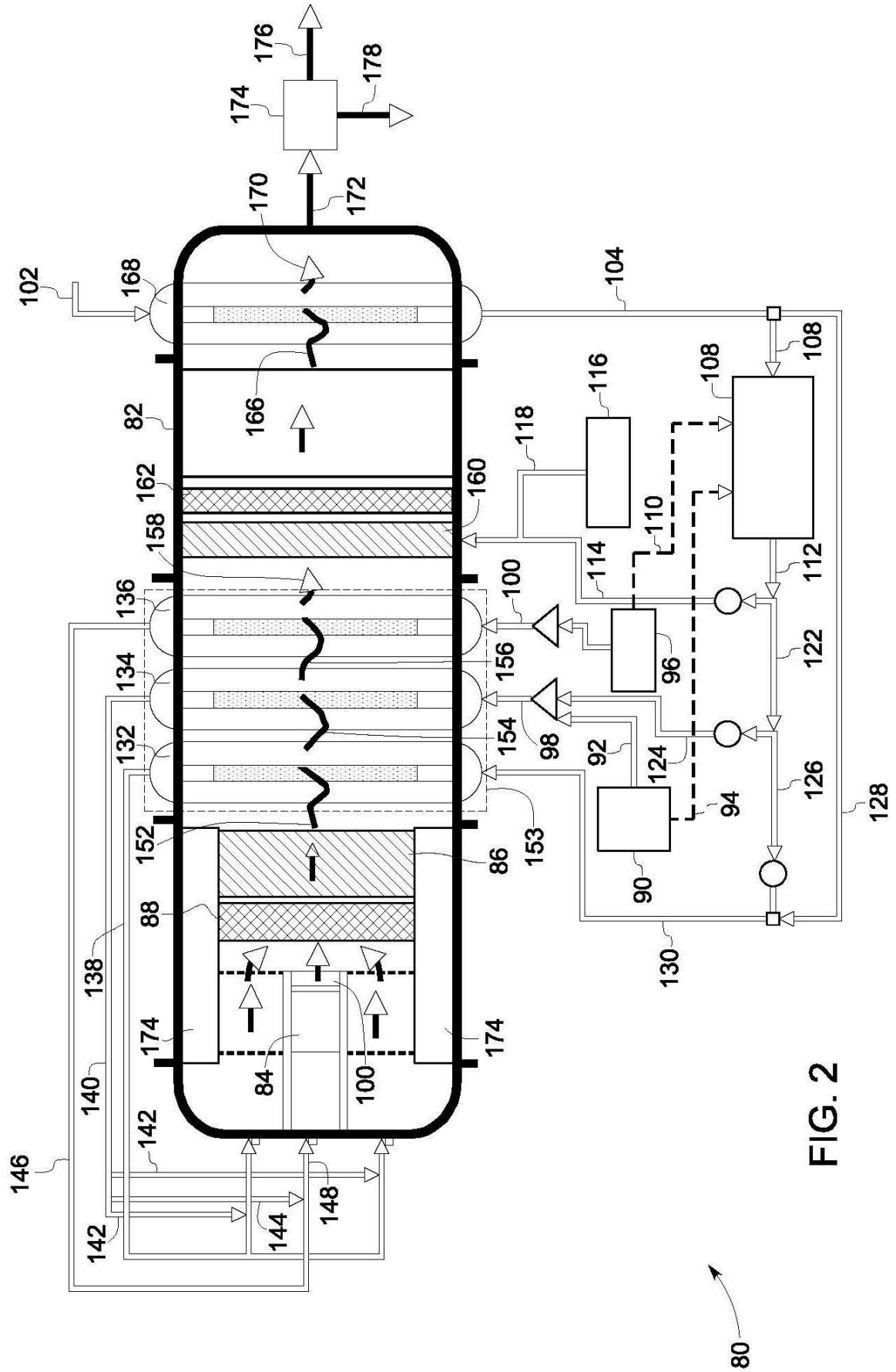


FIG. 2

【図 3】

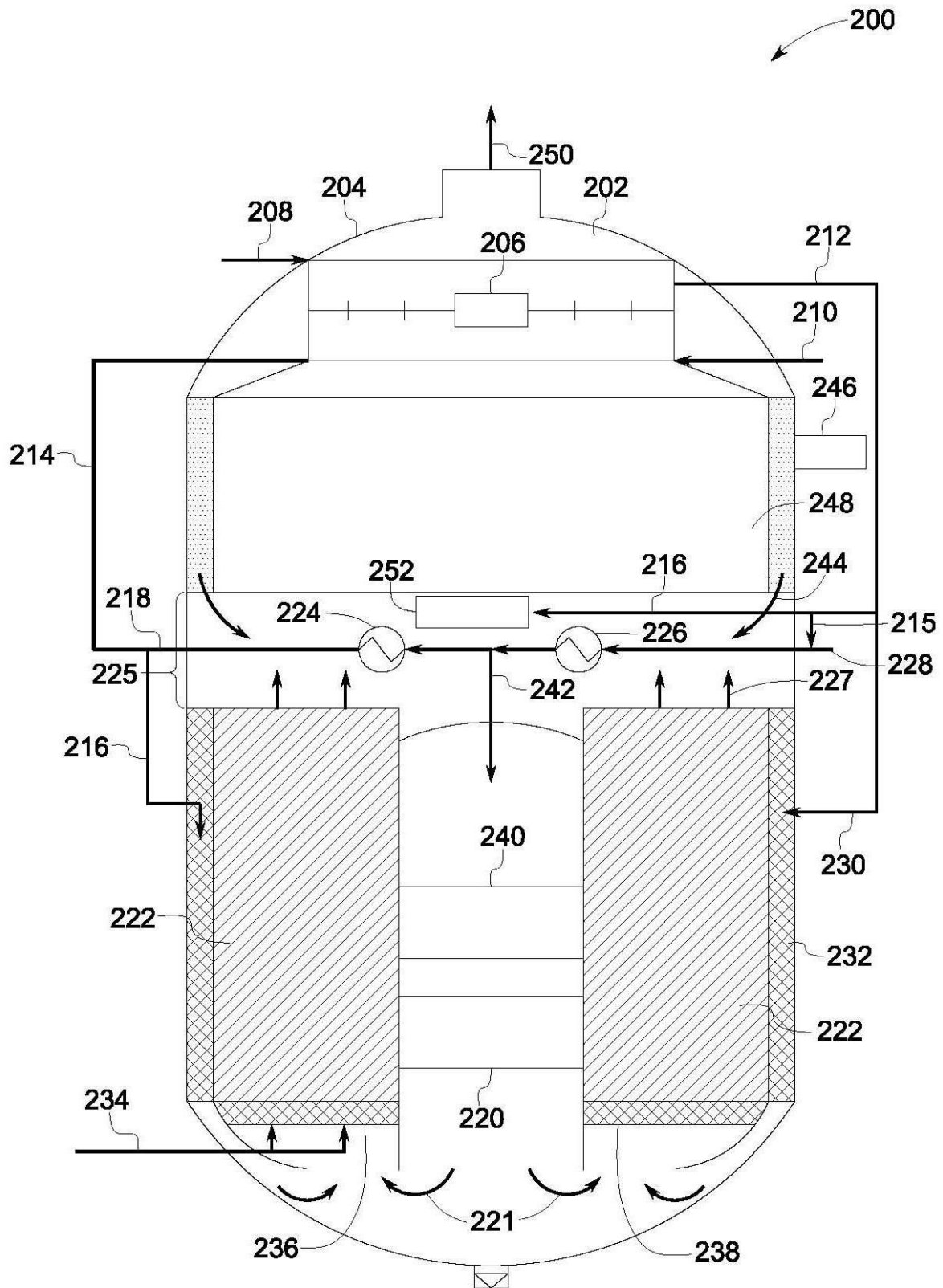


FIG. 3

FIG. 4

【図5】

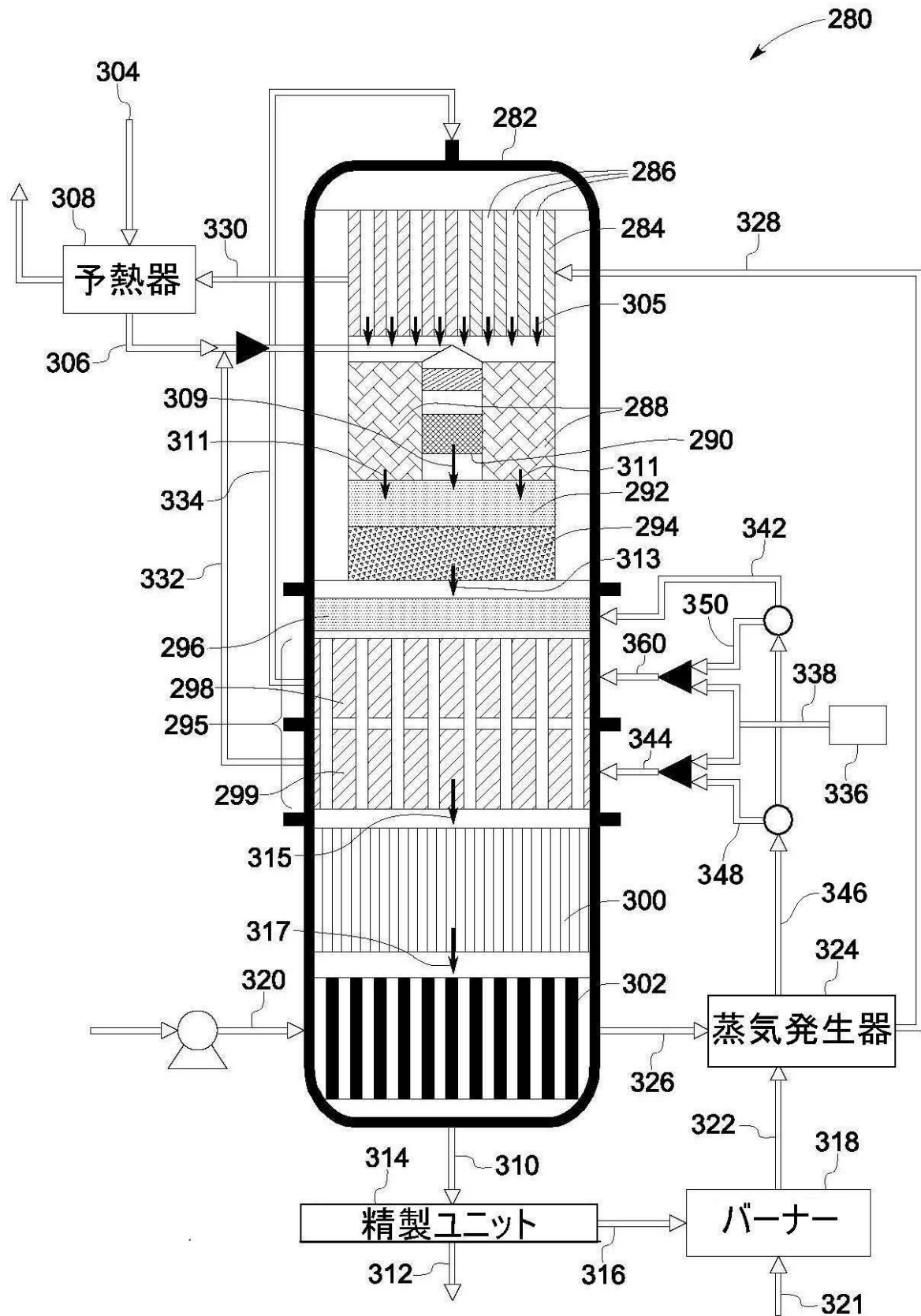


FIG. 5

フロントページの続き

- (72)発明者 クルカルニ, パラグ・ブラケッシュ
アメリカ合衆国、9 2 6 1 8、カリフォルニア州、タスティン、ユニット・1 4 シー、ニューポート・アベニュー、1 4 8 0 2 番
- (72)発明者 デルーガ, グレック・アンソニー
アメリカ合衆国、9 0 2 9 3、カリフォルニア州、ブレイヤ・デル・レイ、ナンバー 2 2 1、タスカニー・アベニュー、8 5 1 2 番

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 3 5 3 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 6 9 3 4 4 (J P , A)
特公昭 4 1 - 0 2 0 7 1 0 (J P , B 1)
特開平 0 2 - 0 6 9 3 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 0 2 2 1 0 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 4 2 0 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 6 9 3 4 3 (J P , A)
特表 2 0 0 6 - 5 0 6 3 0 9 (J P , A)
欧州特許出願公開第 0 1 2 1 3 7 7 9 (E P , A 1)
国際公開第 2 0 0 4 / 0 1 2 9 0 9 (W O , A 2)
国際公開第 2 0 0 4 / 0 8 3 1 1 4 (W O , A 2)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C01B3/00-6/34
H01M8/06