

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290219

(P2005-290219A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl.⁷

C10G 67/06

C01B 3/40

C10G 25/03

C10G 45/08

C10L 1/04

F I

C10G 67/06

C01B 3/40

C10G 25/03

C10G 45/08

C10L 1/04 Z A B

テーマコード (参考)

4G140

4H029

5H027

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-108142 (P2004-108142)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000004444

新日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(74) 代理人 100103285

弁理士 森田 順之

(72) 発明者 曾根 忠豪

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
石油株式会社内

(72) 発明者 廣瀬 正典

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
石油株式会社内

(72) 発明者 定兼 修

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
石油株式会社内

最終頁に続く

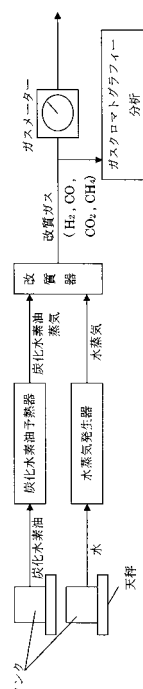
(54) 【発明の名称】 水素製造用炭化水素油および水素製造システム

(57) 【要約】

【課題】 高効率で水素を製造することができ、また改質触媒の劣化による水素製造システムの耐久性の低下も少ない水素製造用炭化水素油を提供する。

【解決方法】 特定の炭化水素混合物を原料として、特定の工程で処理して得られる炭化水素基材を含有してなる、引火点が40℃以上、初留点が145℃以上170℃以下、50容量%留出温度が180℃以上220℃以下、95容量%留出温度が220℃以上260℃以下、硫黄含有量が0.5質量ppm以下、煙点が26mm以上、芳香族含有量が10容量%以下、酸化開始温度が210℃以上である改質器を配置した水素製造システムの水素製造用炭化水素油。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

初留点が 140～180℃、90 容量% 留出温度が 200～270℃、芳香族含有量が 20 容量% 以下、直鎖飽和炭化水素含有量が 25 質量% 以上、炭素数 10～15 の直鎖飽和炭化水素含有量が 20 質量% 以上、硫黄含有量が 300 質量 ppm 以下である炭化水素混合物を原料油として、下記工程 (1)～(4) を経て得られる炭化水素基材を含有してなる、引火点が 40℃ 以上、初留点が 145℃ 以上 170℃ 以下、50 容量% 留出温度が 180℃ 以上 220℃ 以下、95 容量% 留出温度が 220℃ 以上 260℃ 以下、硫黄含有量が 0.5 質量 ppm 以下、煙点が 26 mm 以上、芳香族含有量が 10 容量% 以下、酸化開始温度が 210℃ 以上であることを特徴とする改質器を配置した水素製造システムの水素製造用炭化水素油。 10

工程 (1)：原料油を、反応温度 250～310℃、水素圧力 5～10 MPa、LHSV 0.5～3.0 h⁻¹、水素／炭化水素容量比 0.15～0.6 の条件で、Ni-W、Ni-Mo、Co-Mo、Co-W、および Ni-Co-Mo から選択されるいずれかを含有する触媒により水素化脱硫処理する工程

工程 (2)：工程 (1) で得られた水素化脱硫処理油から軽質分の 1～35 容量% をストリップする工程

工程 (3)：軽質分をストリップした後、温度 150℃～250℃、圧力 1～5 MPa の条件下でゼオライトにより直鎖飽和炭化水素を 10 容量% 以上抽出除去する工程

工程 (4)：工程 (3) で得られた炭化水素混合物および工程 (2) でストリップした軽質分の 60 容量% 以上を混合する工程 20

【請求項 2】

請求項 1 記載の炭化水素油と水蒸気との混合ガスを、周期律表第 VIII 族元素を活性金属として含む改質触媒の存在下、反応温度 400～1000℃、水と炭化水素油の混合比率 (S/C) が 1～5 モル／モルで反応させることにより、水素を主成分とする生成物を得る水蒸気改質型改質器を具備する水素製造システム。

【請求項 3】

請求項 1 記載の炭化水素油、水蒸気及び空気の混合ガスを、周期律表第 VIII 族元素を活性金属として含む改質触媒の存在下、反応温度 400～1000℃、水と炭化水素油の混合比率 (S/C) が 0.5～5 モル／モル、酸素と炭化水素油の混合比率 (O₂/C) が 0.1～0.5 モル／モルで反応させることにより、水素を主成分とする生成物を得る自己熱改質型改質器を具備する水素製造システム。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素製造用炭化水素油および水素製造システムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、将来の地球環境に対する危機感の高まりから、地球にやさしいエネルギー供給システムの開発が求められ、エネルギー効率が高いこと及び排出ガスがクリーンである点から、燃料電池、水素エンジン等の水素を燃料とするシステムが脚光を浴びている。なかでも、燃料電池への水素の供給方法としては、圧縮あるいは液化といった形で直接水素を供給する方法の他、メタノール等の含酸素燃料、及びナフサ、灯油等の炭化水素の改質による供給方法が知られている（例えば、非特許文献 1 参照。）。このうち、直接水素を供給する方法は、そのまま燃料として利用できる利点はあるが、常温で気体のため貯蔵性および車両等に用いた場合の搭載性に問題がある。また、メタノールはシステム内での改質による水素の製造が比較的容易であるが、重量当たりのエネルギー効率が低く、有毒かつ腐食性を持つために、取り扱い性、貯蔵性にも難点がある。一方、ナフサ、灯油等の炭化水 40 50

素の改質による水素の製造は、既存の燃料供給インフラが使用できること、トータルでのエネルギー効率が高いこと等により注目を集めている。こうした炭化水素は水素発生のために改質工程が必要であるが、改質システムの耐久性に問題が生じ、高い水素発生効率の得られない場合があった。

【非特許文献1】池松正樹，「エンジンテクノロジー」，山海堂社，2001年1月，第3巻，第1号，p. 35

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、このような状況に鑑み、改質器の耐久性に優れた水素製造用炭化水素油および水素製造システムを提供することを目的とする。 10

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは鋭意研究した結果、特定の原料を特定の工程で処理して得られる特定性状を有する炭化水素油が前記課題を解決できることを見だし、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、初留点が140～180℃、90容量%留出温度が200～270℃、芳香族含有量が20容量%以下、直鎖飽和炭化水素含有量が25質量%以上、炭素数10～15の直鎖飽和炭化水素含有量が20質量%以上、硫黄含有量が300質量ppm以下である炭化水素混合物を原料油として、下記工程(1)～(4)を経て得られる炭化水素基材を含有してなる、引火点が40℃以上、初留点が145℃以上170℃以下、50容量%留出温度が180℃以上220℃以下、95容量%留出温度が220℃以上260℃以下、硫黄含有量が0.5質量ppm以下、煙点が26mm以上、芳香族含有量が10容量%以下、酸化開始温度が210℃以上であることを特徴とする改質器を配置した水素製造システムの水素製造用炭化水素油に関する。 20

工程(1)：原料油を、反応温度250～310℃、水素圧力5～10MPa、LHSV0.5～3.0h⁻¹、水素／炭化水素容量比0.15～0.6の条件で、Ni-W、Ni-Mo、Co-Mo、Co-W、およびNi-Co-Moから選択されるいずれかを含有する触媒により水素化脱硫処理する工程

工程(2)：工程(1)で得られた水素化脱硫処理油から軽質分の1～35容量%をストリップする工程 30

工程(3)：軽質分をストリップした後、温度150℃～250℃、圧力1～5MPaの条件下でゼオライトにより直鎖飽和炭化水素を10容量%以上抽出除去する工程

工程(4)：工程(3)で得られた炭化水素混合物および工程(2)でストリップした軽質分の60容量%以上を混合する工程

【0005】

また、本発明は、前記記載の炭化水素油と水蒸気との混合ガスを、周期律表第VIII族元素を活性金属として含む改質触媒の存在下、反応温度400～1000℃、水と炭化水素油の混合比率(S/C)が1～5モル／モルで反応させることにより、水素を主成分とする生成物を得る水蒸気改質型改質器を具備する水素製造システムに関する。 40

【0006】

また、本発明は、前記記載の炭化水素油、水蒸気及び空気の混合ガスを、周期律表第VII族元素を活性金属として含む改質触媒の存在下、反応温度400～1000℃、水と炭化水素油の混合比率(S/C)が0.5～5モル／モル、酸素と炭化水素油の混合比率(O₂/C)が0.1～0.5モル／モルで反応させることにより、水素を主成分とする生成物を得る自己熱改質型改質器を具備する水素製造システムに関する。

【0007】

以下、本発明について詳述する。

本発明の水素製造用炭化水素油は、特定の炭化水素混合物を原料油として用い、これを特定の工程で処理して得られる炭化水素基材を含有してなる、特定性状を有する炭化水素 50

油である。

【0008】

原料油となる炭化水素混合物は、初留点が $140\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、 90 容量%留出温度が $200\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、芳香族含有量が 20 容量%以下、直鎖飽和炭化水素含有量が 25 質量%以上、炭素数 $10\sim 15$ の直鎖飽和炭化水素含有量が 20 質量%以上、硫黄含有量が 300 質量ppm以下であることが必要である。好ましくは、初留点が $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ 、 90 容量%留出温度が $225\sim 245^{\circ}\text{C}$ 、芳香族含有量が 15 容量%以下、直鎖飽和炭化水素含有量が 35 容量%以上、炭素数 $10\sim 15$ の直鎖飽和炭化水素含有量が 25 容量%以上、硫黄含有量が 200 質量ppm以下である。原料油の性状が上述の範囲を外れると、本発明の炭化水素油が得にくくなるため好ましくない。

10

【0009】

ここでいう、初留点、 90 容量%留出温度は、JIS K2254「石油製品—蒸留試験方法—常圧法蒸留試験方法」により、芳香族含有量は、JIS K2536「石油製品—炭化水素タイプ試験方法」の蛍光指示薬吸着法により測定される値、直鎖飽和炭化水素含有量、炭素数 $10\sim 15$ の直鎖飽和炭化水素含有量は、GC-FIDを用いて測定される値（質量%）である。すなわち、カラムにはメチルシリコンのキャピラリーカラム（ULTRAALLOY-1）、キャリアガスにはヘリウムを、検出器には水素イオン検出器（FID）を用い、カラム長 30m 、キャリアガス流量 $1.0\text{mL}/\text{min}$ 、分割比 $1:79$ 、試料注入温度 360°C 、カラム昇温条件 $140^{\circ}\text{C}\rightarrow(8^{\circ}\text{C}/\text{min})\rightarrow 355^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度 360°C の条件で測定された値である。

20

硫黄含有量は、JIS K2541「原油及び石油製品—硫黄分試験方法」により測定される値である。

【0010】

原料油は、以下の工程（1）～（4）にて処理される。

工程（1）においては、前記原料油を、反応温度 $250\sim 310^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $5\sim 10\text{MPa}$ 、 LHSV $0.5\sim 3.0\text{h}^{-1}$ 、水素／炭化水素容量比 $0.15\sim 0.6$ の条件下、Ni-W、Ni-Mo、Co-Mo、Co-W、およびNi-Co-Moから選択されるいずれかを含有する触媒により水素化脱硫処理を行う。

水素化脱硫処理の反応温度は、 $250\sim 310^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $280\sim 305^{\circ}\text{C}$ である。反応温度が 250°C 未満であると十分な水素化脱硫反応速度が得られず、一方、 310°C を超えると水素化脱硫反応が反応平衡の点で不十分となる。

30

水素化脱硫処理における水素圧力は、 $5\sim 10\text{MPa}$ であり、好ましくは $7\sim 9\text{MPa}$ である。

水素化脱硫処理における LHSV は $0.5\sim 3.0\text{h}^{-1}$ であり、好ましくは $1\sim 2\text{h}^{-1}$ である。 LHSV は低いほど反応に有利であるが、 0.5h^{-1} 未満の場合には、極めて大きな反応塔容積が必要となる。

また、水素／炭化水素容量比は、 $0.15\sim 0.6$ であり、好ましくは $0.2\sim 0.4$ である。

水素圧力が 5MPa 未満の場合、及び水素／炭化水素容量比が 0.15 未満の場合には、脱硫反応又は水素化反応の促進効果が不十分となる。また、水素圧力が 10MPa を超える場合、及び水素／炭化水素容量比が 0.6 を超える場合には、装置コストが増大してしまう。

40

【0011】

水素化脱硫処理に用いる触媒は、触媒の活性金属としてNi-W、Ni-Mo、Co-Mo、Co-W、およびNi-Co-Moから選択されるいずれかを含有することが必要である。前記活性金属は、好ましくは多孔質担体に担持して使用される。多孔質担体としては無機酸化物が好ましく用いられる。具体的な無機酸化物としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカ、あるいはゼオライトが挙げられ、このうちチタニア、ジルコニア、ボリア、シリカ、ゼオライトのうち少なくとも1種類とアルミナによって構成されているものが本発明において好適に用いられる。上述の活性金属の担持量は特に限

50

定されないが、触媒質量に対し金属酸化物量合計で20～35質量%であることが望ましい。

触媒は水素および硫黄化合物により予備硫化処理を施した後に用いるのが好ましい。一般的には水素および硫黄化合物を含むガスを流通し、200℃以上の熱を所定の手順に従って与えることにより触媒上の活性金属を予備硫化し、水素化および脱硫活性を発現することになる。

【0012】

工程(1)の水素化脱硫処理油は、工程(2)として、軽質分(一般的には、沸点200℃以下)をストリップ(除去)する。水素化脱硫処理油を基準として、1～35容量%であり、好ましくは10～35容量%であり、より好ましくは20～35容量%である。ストリップを行わない場合、またはストリップ量が十分でない場合、後段の直鎖飽和炭化水素の除去装置の負荷が上がり精製効率が低下する。また、ストリップ量が過大(35容量%超)な場合、ストリップ処理に要する時間が増加する。 10

【0013】

工程(3)では、工程(1)の水素化脱硫処理油を工程(2)で軽質分をストリップ(除去)した後、温度150℃～250℃、圧力1～5MPaの条件下でゼオライトにより直鎖飽和炭化水素を10容量%以上抽出除去する。

直鎖飽和炭化水素の除去の抽出温度は150℃～250℃であり、好ましくは180～200℃である。抽出温度が150℃未満の場合、十分な直鎖飽和炭化水素の除去速度が得られない。一方、250℃を超えると、直鎖飽和炭化水素の除去効率が低下する。また、この時の圧力は、1～5MPaであり、好ましくは1.5～3MPaである。圧力が1.5MPa未満であると十分な直鎖飽和炭化水素の除去速度が得られない。一方、3MPaを超えると十分な直鎖飽和炭化水素の除去速度が得られない。直鎖飽和炭化水素の除去に使用するゼオライトは特には限定されないが一般的にはA型ゼオライトが使用され、その中でもモレキュラーシーブ5Aが好ましい。以上の条件で、直鎖飽和炭化水素を10容量%以上、好ましくは20容量%以上抽出除去することが必要である。 20

【0014】

工程(4)は、工程(3)で直鎖飽和炭化水素を10容量%以上抽出除去して得られた炭化水素混合物と、工程(2)でストリップした軽質分を混合する。工程(2)でストリップした軽質分の混合量は60容量%以上であり、好ましくは70容量%以上である。 30

【0015】

本発明の水素製造用炭化水素油は、上記の原料油を工程(1)～(4)で処理して得られる炭化水素基材を含有してなり、以下の特定性状を有する炭化水素油である。

【0016】

本発明の水素製造用炭化水素油(以下、本発明の炭化水素油ともいう。)の引火点は引火性、取扱い易さの観点から、40℃以上であることが必要であり、42℃以上が好ましく、45℃以上がより好ましい。

なお、ここでいう引火点は、JIS K2265「原油及び石油製品—引火点試験方法」によって測定される値である。

【0017】

本発明の炭化水素油の初留点(IBP)の下限は145℃以上であることが必要であり、150℃以上が好ましい。一方、上限は170℃以下であることが必要であり、165℃以下が好ましく、160℃以下がより好ましく、155℃以下がさらに好ましい。IBPが145℃より低いと引火性、蒸発ガス(THC)の増加、取り扱い性の観点から好ましくなく、165℃を超えると水素製造システムの始動時間悪化の理由で好ましくない。 40

【0018】

本発明の炭化水素油の50容量%留出温度(T50)の下限は、180℃以上であることが必要であり、185℃以上が好ましく、190℃以上がより好ましい。一方、上限は220℃以下であることが必要であり、215℃以下が好ましく、210℃以下がより好ましい。T50が180℃より低いと重量あたりの水素発生量、二酸化炭素発生量あたり 50

の水素発生量が減少するため好ましくなく、220℃を超えると水素製造システムの始動時間悪化の理由で好ましくない。

【0019】

本発明の炭化水素油の95容量%留出温度(T95)の下限は、220℃以上であることが必要であり、225℃以上が好ましく、230℃以上がより好ましい。一方、上限は260℃以下であることが必要であり、255℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましい。T95が220℃より低いと重量あたりの水素発生量、二酸化炭素発生量あたりの水素発生量が減少するため好ましくなく、260℃を超えると排出ガス中のTHCが増加するため好ましくない。

【0020】

また、本発明の炭化水素油のIBP、T50、T95以外の蒸留性状は特に制限はないが、10容量%留出温度(T10)は160℃以上190℃以下が好ましい。引火性が高くなり、蒸発ガス(THC)が発生しやすくなるため、165℃以上がより好ましく、170℃以上がさらに好ましい。一方、水素製造システムの始動時間悪化の理由から185℃以下がより好ましく、180℃以下がさらに好ましい。

90容量%留出温度(T90)は210℃以上255℃以下が好ましい。重量あたりの水素発生量、二酸化炭素発生量あたりの水素発生量が減少するため、220℃以上がより好ましく、230℃以上がさらに好ましい。一方、排出ガス中のTHCが増加するため245℃以下がより好ましく、240℃以下がさらに好ましい。

終点(EP)は230℃以上280℃以下が好ましい。重量あたりの水素発生量、二酸化炭素発生量あたりの水素発生量が減少するため240℃以上がより好ましく、245℃以上がさらに好ましい。一方、排出ガス中のTHCが増加するため、270℃以下がより好ましく、260℃以下がさらに好ましい。

なお、ここでいうIBP、T10、T50、T90、T95、及びEPは、JIS K 2254「石油製品—蒸留試験方法—常圧法蒸留試験方法」によって測定される値である。

【0021】

本発明の炭化水素油の硫黄含有量は、脱硫率、脱硫触媒の耐久性、改質触媒の耐久性、改質反応性の低下、二酸化炭素発生量当り水素発生量の点から0.5質量ppm以下であることが必要であり、0.3質量ppm以下が好ましく、0.2質量ppm以下がより好ましい。

ここで、硫黄含有量とは、ASTM D4045-96「Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry」により測定される値である。

【0022】

本発明の炭化水素油の煙点は、重量当りの水素発生量が多いこと、二酸化炭素発生量当りの水素発生量が多いこと、排出ガス中のTHCが少ないこと、システムの起動時間が短いこと、改質触媒の劣化が小さく初期性能を長時間持続できることなどから、26mm以上が必要であり、27mm以上が好ましく、28mm以上がより好ましい。

【0023】

本発明の炭化水素油の芳香族含有量は、重量当りの水素発生量が多いこと、二酸化炭素発生量当りの水素発生量が多いこと、排出ガス中のTHCが少ないこと、システム起動時間が短いこと、改質触媒の劣化が小さく初期性能が長時間持続できることなどの観点から、10容量%以下であることが必要であり、8容量%以下が好ましい。

【0024】

本発明の炭化水素油のオレフィン含有量については何ら制限はないが、重量当りの水素発生量が多いこと、二酸化炭素発生量当りの水素発生量が多いこと、排出ガス中のTHCが少ないこと、システム起動時間が短いこと、改質触媒の劣化が小さく初期性能が長時間持続できること、貯蔵安定性が良いことなどの観点から、5容量%以下であることが好ましく、1容量%以下がより好ましく、0.5容量%以下がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0025】

本発明の炭化水素油の飽和炭化水素含有量（飽和分とナフテン分の総量）については何ら制限はないが、重量当りの水素発生量が多いこと、二酸化炭素発生量当りの水素発生量が多いこと、排出ガス中のTHCが少ないこと、システム起動時間が短いことなどの観点から、85容量%以上であることが好ましく、90容量%以上がより好ましく、95容量%以上が最も好ましい。

なお、上述の芳香族含有量、オレフィン含有量、飽和炭化水素含有量は、JIS K 2536「石油製品－炭化水素タイプ試験方法」の蛍光指示薬吸着法により測定される値である。

【0026】

10

本発明の炭化水素油のナフテン系炭化水素含有量については何ら制限はないが、ナフテン系炭化水素の含有量が低くなると、脱硫率の低下、脱硫触媒の耐久性の低下、改質触媒の耐久性の低下、改質反応性の低下、二酸化炭素発生量あたり水素発生量の低下などの抑制の観点から30容量%以上であることが好ましく、40容量%以上がより好ましく、45容量%以上がさらに好ましい。

なお、ここでいうナフテン系炭化水素の含有量は、ASTM D 2425 (Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry) に準拠した方法にて測定される。

【0027】

本発明の炭化水素油の酸化開始温度は、210℃以上であることが必要であり、212℃以上が好ましく、215℃以上がより好ましい。酸化開始温度が210℃未満の場合、改質触媒のコーキングによる水素製造装置の耐久性悪化の点から好ましくない。

ここでいう酸化開始温度とは、高圧示差走査熱量計 (High-Pressure Differential Scanning Calorimeter、以下、「高圧DSC」という。) を用いて測定されるものである。より具体的には、DSC加圧セル (例えばメトラード社製) に試料を導入し、4MPaの空気雰囲気下、試料を30℃から500℃まで20℃/分で昇温することにより、発熱量と温度との相関曲線が得られる。そして、かかる相関曲線の最初に発現する発熱ピークに基づいて酸化開始温度が決定される。

図1は高圧DSCを用いて測定される発熱量と温度との相関曲線の一例を示すグラフであり、後述する炭化水素油Bについての測定結果を示したものである。図1中、縦軸は発熱量、横軸は温度である。また、図2は図1に示した曲線の微分曲線を示すグラフである。図1中、直線 l_1 は単位時間当たりの発熱量が最大となる点 (図2中の点Bに相当する点) における接線を示している。また、図1中の l_2 は発熱の開始点 (曲線が立ち上がる点) における接線を示している。そして、 l_1 と l_2 との交点Aに対応する温度が本発明で規定する酸化開始温度である。

【0028】

本発明の水素製造用炭化水素油としては、前述の工程(1)～(4)を経て得られる炭化水素基材を使用することができる。また、前記した性状が維持される範囲で、当該炭化水素基材に、他の水素製造用基材を適宜混合することもできる。混合できる他の基材の配合割合は、炭化水素油全量基準で20容量%以下であることが好ましく、15容量%以下であることがより好ましく、10容量%以下であることがさらに好ましい。他の基材の含有量が20容量%を超えると、運転初期の水素分に富む改質ガスへの転化率の低下および100時間運転後の転化率の変化の点で好ましくない。

【0029】

本発明の炭化水素油は、後述の水蒸気改質型改質器もしくは自己熱改質型改質器を具備する水素製造システムの原料として使用される。改質器は、炭化水素を改質して水素を得るための装置であり、本発明の炭化水素油を用いることで、改質器の耐久性をより高めることができ、ひいては水素製造システムとしての耐久性が向上する。

すなわち、本発明の水素製造システムは以下のものである。

【0030】

50

(1) 本発明の炭化水素油と水蒸気との混合ガスを、周期律表第VIII族元素を活性金属として含む改質触媒の存在下、反応温度400～1000℃、水と炭化水素油の混合比率(S/C)が1～5モル/モルで反応させることにより、水素を主成分とする生成物を得る水蒸気改質型改質器を具備する水素製造システム。

【0031】

(2) 本発明の炭化水素油、水蒸気及び空気の混合ガスを、周期律表第VIII族元素を活性金属として含む改質触媒の存在下、反応温度400～1000℃、水と炭化水素油の混合比率(S/C)が0.5～5モル/モル、酸素と炭化水素油の混合比率(O₂/C)が0.1～0.5モル/モルで反応させることにより、水素を主成分とする生成物を得る自己熱改質型改質器を具備する水素製造システム。

10

【0032】

なお、本発明でいう「水と炭化水素油の混合比率(S/C)」において、Sは水(分子)のモル数、Cは炭化水素油(分子)中の炭素のモル数を意味する。従って、「水と炭化水素油の混合比率(S/C)」の求め方に関し例を挙げて説明すると、水(分子):6モルと、炭化水素油にエタン(C₂H₆):1モルを用いた場合、水と炭化水素油の混合比率(S/C)は、炭化水素油であるエタン:1モル中の炭素のモル数は2モルであるので、「S/C=6モル/2モル=3」となる。

また、同様に、本発明でいう「酸素と炭化水素油の混合比率(O₂/C)」において、O₂は酸素(分子)のモル数、Cは炭化水素油(分子)中の炭素のモル数を意味する。従って、「酸素と炭化水素油の混合比率(O₂/C)」の求め方に関し例を挙げて説明すると、酸素(分子):0.6モルと、炭化水素油にエタン(C₂H₆):1モルを用いた場合、酸素と炭化水素油の混合比率(O₂/C)は、炭化水素油であるエタン:1モル中の炭素のモル数は2モルであるので、「O₂/C=0.6モル/2モル=0.3」となる。

20

【0033】

水蒸気改質型改質器に用いる触媒の活性金属は、炭化水素化合物より水素を得るための改質反応性の点で、ルテニウム、ロジウム、白金等が好ましく、中でもルテニウム、ロジウムが特に好ましい。また、反応温度は、改質反応性の点で400℃以上が好ましく、500℃以上がさらに好ましく、触媒上のコーキング発生量抑制の点で1000℃以下が好ましく、800℃以下がさらに好ましい。水と炭化水素油の混合比率(S/C)は触媒上のコーキング発生量抑制の点で1モル/モル以上が好ましく、2モル/モル以上がさらに好ましく、改質器効率の点から5モル/モル以下が好ましく、4モル/モル以下がさらに好ましい。

30

【0034】

自己熱改質型改質器に用いる触媒の活性金属は、炭化水素化合物より水素を得るための改質反応性の点で、ルテニウム、ロジウム、白金等が好ましく、中でもルテニウム、ロジウムが特に好ましい。また、反応温度は、改質反応性の点で400℃以上が好ましく、500℃以上がさらに好ましく、触媒上のコーキング発生量抑制の点で1000℃以下が好ましく、800℃以下がさらに好ましい。水と炭化水素油の混合比率(S/C)は触媒上のコーキング発生量抑制の点で0.5モル/モル以上が好ましく、1モル/モル以上がさらに好ましく、改質器効率の点から5モル/モル以下が好ましく、3モル/モル以下がさらに好ましい。酸素と炭化水素油の混合比率(O₂/C)は改質反応性の点で0.1モル/モル以上が好ましく、0.2モル/モル以上がさらに好ましく、触媒上のコーキング発生量抑制の点で0.5モル/モル以下が好ましく、0.4モル/モル以下がさらに好ましい。

40

【0035】

本発明の水素製造システムにおいては、改質器と組み合わせて、他の機器を具備するのが好ましい。改質器と組み合わされる他の機器については特に限定されるものではないが、例えば、脱硫器、一酸化炭素浄化器などが挙げられ、その配置としては、例えば、(a)脱硫器・改質器・一酸化炭素浄化器、(b)脱硫器・改質器・脱硫器(再脱硫)・一酸化炭素浄化器、(c)改質器・脱硫器・一酸化炭素浄化器などを挙げることができる。

50

【0036】

脱硫器は、炭化水素油中の硫黄分を除去する装置であり、本発明においては、触媒として銅－亜鉛系、ニッケル系等を用い、反応条件として反応温度 $20\sim300^{\circ}\text{C}$ 、 LHSV $0.1\sim10\text{h}^{-1}$ 、反応圧力 1MPa 未満で脱硫処理を行う脱硫器などが挙げられる。

【0037】

一酸化炭素浄化器は、改質器で生成したガスに含まれ、燃料電池の触媒毒となる一酸化炭素の除去を行うものである。一酸化炭素浄化器としては次のような例が挙げられる。

(1) 改質器より得られた改質ガスと加熱気化した水蒸気を混合し、触媒として銅、亜鉛、白金、ルテニウム、ロジウム等を用い、反応温度 $200\sim500^{\circ}\text{C}$ 、ガス空間速度 $1000\sim10000\text{h}^{-1}$ 、反応圧力 1MPa 未満、水と改質ガス中の一酸化炭素の比 $0.5\sim3.0$ モル／モルの反応条件により、一酸化炭素と水蒸気とから二酸化炭素と水素を生成物として得る水性ガスシフト反応器。 10

(2) 改質器より得られた改質ガスと圧縮空気とを混合し、触媒として銅、ニッケル、白金、ルテニウム、ロジウム等を用い、反応温度 $100\sim300^{\circ}\text{C}$ 、ガス空間速度 $1000\sim10000\text{h}^{-1}$ 、反応圧力 1MPa 未満、空気と改質ガス中の一酸化炭素の比 $0.5\sim3.0$ モル／モルの反応条件により、一酸化炭素と空気とから一酸化炭素を二酸化炭素に変換する選択酸化反応器。

【発明の効果】

【0038】

本発明の水素製造用炭化水素油は、改質効率が高く、また長時間改質器の性能を維持することができるため水素製造用炭化水素油として好適である。 20

【実施例】

【0039】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0040】

[実施例1～5及び比較例1～3]

表1に示すような条件で炭化水素基材(1)～(5)を製造した。炭化水素基材(1)～(5)を配合して炭化水素油A～Eを製造し、その性状を表2に示す。

【0041】

(性状測定)

炭化水素油A～Eの一般性状は、以下の試験法により測定した。

密度は、JIS K 2249「原油及び石油製品の密度試験方法並びに密度・質量・容量換算表」により測定される密度を指す。

引火点は、JIS K 2265「原油及び石油製品－引火点試験方法」によって測定される引火点を指す。

蒸留性状(IBP、T10、T50、T90、T95、EP)は、全てJIS K 2254「石油製品－蒸留試験方法-常圧法蒸留試験方法」によって測定される値である。

硫黄分は、ASTM D4045-96「Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry」により測定される硫黄分含有量を指す。 40

芳香族分、オレフィン分、飽和分は、JIS K 2536「石油製品－炭化水素タイプ試験方法」の蛍光指示薬吸着法により測定される芳香族分含有量、オレフィン分含有量、飽和炭化水素(ナフテン系炭化水素を含む)含有量を指す。

ナフテン分は、ASTM D2425(Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry)に準拠した方法にて測定されるナフテン系炭化水素含有量を指す。

酸化開始温度は、前述のとおり、高圧示差走査熱量計(High-Pressure Differential Scanning Calorimeter)を用いて測定される温度を指す。

煙点は、JIS K 2537「石油製品－灯油及び航空タービン燃料油－煙点試験方 50

法」によって測定される煙点を指す。

【0042】

得られた炭化水素油 A～E を図 3 および図 4 に示した評価フローチャートに従って以下のとおり評価を行った。

なお、炭化水素油余熱器、水蒸気発生器および空気余熱器はそれぞれ 300℃ に設定してある。

【0043】

(1) 水蒸気改質評価

水蒸気改質評価のフローチャートを図 3 に示す。炭化水素油と水を電気加熱によりそれぞれ気化させ、改質触媒（ルテニウム系、φ 2 mm、充填量 5 mL）を充填し、電気ヒーターで所定の温度に維持した改質反応管に導き、水素分に富む改質ガスを発生させた。 10

初めに、以下の反応条件 S 1 にて改質反応を行った。

（反応条件 S 1）

LHSV: 0.5 h⁻¹、S/C: 3 モル/モル、触媒層出口温度: 650℃

反応条件 S 1 にて転化率を求めたのち、以下の反応条件 A 1 にて 100 時間通油を行った。

（反応条件 A 1）

LHSV: 5 h⁻¹、S/C: 3 モル/モル、触媒層出口温度: 650℃

反応条件 A 1 での運転後、反応条件を S 1 へ戻し、転化率を測定し、運転初期との転化率変化を算出した。 20

これらの評価を炭化水素油 A～E についてそれぞれ行った。その結果を表 3 に示す。

【0044】

また、反応条件の比較例として、以下の反応条件 S 1' にて改質反応を行った。

（反応条件 S 1'）

LHSV: 0.5 h⁻¹、S/C: 0.8 モル/モル、触媒層出口温度: 650℃

反応条件 S 1' にて転化率を求めたのち、以下の反応条件 A 1' にて 100 時間通油を行った。

（反応条件 A 1'）

LHSV: 5 h⁻¹、S/C: 0.8 モル/モル、触媒層出口温度: 650℃

反応条件 A 1' での運転後、反応条件を S 1' へ戻し、転化率を測定し、運転初期との転化率変化を算出した。その結果を比較例 4 として表 3 に併記した。 30

【0045】

(2) 自己熱改質評価

自己熱改質評価のフローチャートを図 4 に示す。炭化水素油と水を電気加熱により気化させ、予熱した空気と共に改質触媒（ロジウム系、φ 2 mm、充填量 5 mL）を充填し、電気ヒーターで所定の温度に維持した改質反応管に導き、水素分に富む改質ガスを発生させた。

初めに、以下の反応条件 S 2 にて改質反応を行った。

（反応条件 S 2）

LHSV: 0.5 h⁻¹、S/C: 2 モル/モル、O₂/C: 0.25、
触媒層出口温度: 650℃

反応条件 S 2 にて転化率を求めたのち、以下の反応条件 A 2 にて 100 時間通油を行った。 40

（反応条件 A 2）

LHSV: 5 h⁻¹、S/C: 2 モル/モル、O₂/C: 0.25、
触媒層出口温度: 650℃

反応条件 A 2 での運転後、反応条件を S 2 へ戻し、転化率を測定し、運転初期との転化率変化を算出した。

これらの評価を炭化水素油 A～E についてそれぞれ行った。その結果を表 3 に示す。

【0046】

また、反応条件の比較例として、以下の反応条件 S 2 ' にて改質反応を行った。

(反応条件 S 2 ')

L H S V : 0.5 h^{-1} 、S / C : 0.3 モル / モル、 O_2 / C : 0.25、

触媒層出口温度 : 650°C

反応条件 S 2 ' にて転化率を求めたのち、以下の反応条件 A 2 ' にて 100 時間通油を行った。

(反応条件 A 2 ')

L H S V : 5 h^{-1} 、S / C : 0.3 mol / mol、 O_2 / C : 0.25、

触媒層出口温度 : 650°C

反応条件 A 2 ' での運転後、反応条件を S 2 ' へ戻し、転化率を測定し、運転初期との転化率変化を算出した。その結果を比較例 4 として表 3 に併記した。 10

【0047】

なお、転化率の測定は次のように行った。各改質評価装置には、反応管出口ラインに発生した改質ガスの流量を測定できるガス流量計と発生した改質ガスの組成および未反応の炭化水素を分析できるガスクロマトグラフィーを設置した。炭化水素油および水の供給用タンクは天秤上に設置してあり、時間あたりの反応管への供給量をこの天秤にて測定した。炭化水素油供給量および発生改質ガス流量および発生ガス組成の分析結果より、炭化水素油の転化率を計算した。転化率の定義は次の通りとした。

転化率 (%) = 発生ガス中の C 1 (CO_2 、CO および CH_4) 量 / 供給した炭化水素油中の C 量 $\times 100$ 20

【0048】

表 3 に示す結果から、本発明の炭化水素油 (実施例 1 ~ 2) を用いた場合には、比較例の炭化水素油及び装置条件に比べて、転化率が高く、かつ、その転化率を長期間安定して維持できることがわかる。

【0049】

【表 1】

原料油の性状	炭化水素 基材(1)	炭化水素 基材(2)	炭化水素 基材(3) ※	炭化水素 基材(4) ※※	炭化水素 基材(5) ※※※
蒸留性状	IBP °C	164.5	-	-	-
	T90 °C	238.5	-	-	-
芳香族分	vol%	12	-	-	-
直鎖飽和炭化水素含有量	vol%	38	-	-	-
炭素数10～15の直鎖飽和炭化水素含有量	vol%	29	-	-	-
硫黄分	mass ppm	170	-	-	-
製造条件					
反応温度	°C	280～301	-	-	-
水素圧力	MPa	8.8	-	-	-
LHSV	h ⁻¹	1.7	-	-	-
水素/炭化水素容量比		0.25	-	-	-
触媒		Ni-W	-	-	-
工程(1): 水素化脱硫処 理工程					
工程(2): 軽質分のスト リップ工程	軽質分のストリップ量 vol%	24	-	-	-
反応温度	°C	190	-	-	-
圧力	MPa	2	-	-	-
工程(3): 直鎖飽和炭化 水素の抽出除去工程	触媒	モレキュラーシーブ 5A	-	-	-
飽和炭化水素の抽出除去量	vol%	34	-	-	-
工程(4)	工程(2)のストリップ分の戻り割合 %	95	-	-	-
基材の性状					
密度	@15°C g/cm ³	0.749	0.805	0.800	0.794
蒸留性状	IBP °C	149.5	160.0	164.0	166.0
	T50 °C	191.5	207.5	203.5	210.5
	T90 °C	225.5	232.0	228.5	239.5
	EP °C	246	254	246	265
硫黄分	mass ppm	0.18	0.12	0.15	0.12
芳香族分	vol%	7.9	6.1	14.8	9.5

※中東系原油を常圧蒸留装置にかけて得られた灯油留分を高度に水素化脱硫したもの。

※※中東系原油を常圧蒸留装置にかけて得られた灯油留分を高度に水素化脱硫したもの。

※※※中東系原油を常圧蒸留装置にかけて灯油留分を水素化脱硫した通常の製品灯油。

10

20

30

40

【表 2】

炭化水素油		A	B	C	D	E
炭化水素基材(1) 炭化水素基材(2) 炭化水素基材(3) 炭化水素基材(4) 炭化水素基材(5)	炭化水素基材(1)	100		-	-	-
	炭化水素基材(2)	-	95	-	-	-
	炭化水素基材(3)	-	5	100	-	-
	炭化水素基材(4)	-	-	-	100	-
	炭化水素基材(5)	-	-	-	-	100
炭化水素基材配合割合						
密度		@15°C	0.794	0.800	0.796	0.794
引火点		°C	42.0	50.0	53.0	45.0
蒸留性状		°C	150.0	161.0	166.0	153.0
		IBP				
		T10	166.5	180.5	182.0	171.0
		T50	191.5	205.5	203.5	197.0
		T90	225.5	233.0	228.5	239.5
		T95	234.0	246.0	230.0	249.0
		EP	246.0	253.5	246.0	265.0
硫黄分		mass ppm	0.18	0.12	0.15	4.30
芳香族分		vol%	7.9	6.5	14.8	18.2
オレフィン分		vol%	0.2	0.1	0.2	0.6
飽和分(ナフテンを含む)		vol%	91.9	93.4	85.0	81.2
ナフテン分		vol%	47.7	41.8	-	-
酸化開始温度		°C	213	216	209	215
煙点		mm	29	27	25	25

【表 3】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
炭化水素油	A	B	C	D	E	E
1.水蒸気改質による評価						
反応条件	S1	S1	S1	S1	S1	S1'
反応温度 ℃	650	650	650	650	650	650
S/C モル／モル	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0.8
転化率						
運転初期	110.5	109.7	100.0	102.5	97.8	88.5
100時間運転後	109.7	108.8	92.5	96.1	84.3	69.2
減少率 %	0.8	0.9	7.5	6.4	13.5	21.8
2.自己熱改質による評価						
反応条件	S2	S2	S2	S2	S2	S2'
反応温度 ℃	650	650	650	650	650	650
S/C モル／モル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.3
O ₂ /C モル／モル	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
転化率						
運転初期	107.3	107.0	100.0	102.0	97.0	83.1
100時間運転後	106.4	106.1	91.8	95.5	82.7	61.3
減少率 %	0.9	0.9	8.2	6.5	14.3	26.2

※転化率は、それぞれの改質評価において、比較例1の運転初期の転化率を100.0とした場合の相対値

【図面の簡単な説明】

【0050】

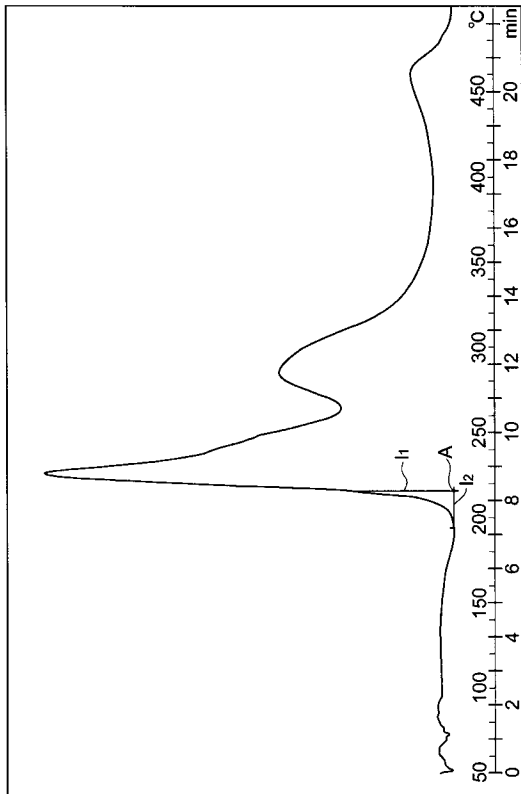
【図1】 高圧示差走査熱量計を用いて測定される灯油組成物の発熱量と温度との相関曲線
の一例を示すグラフである。

【図2】 図1に示した相関曲線の微分曲線を示すグラフである。

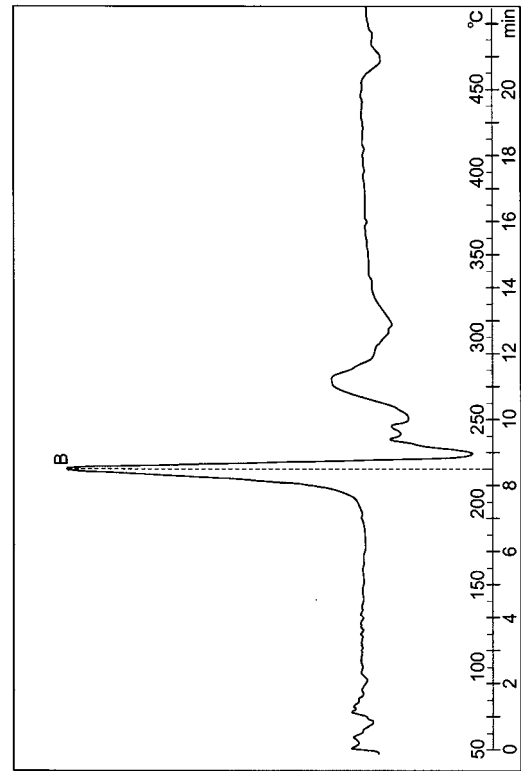
【図3】 水蒸気改質型改質器の評価フローチャートである。

【図4】 自己熱改質型改質器の評価フローチャートである。

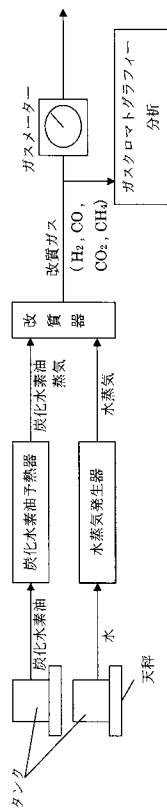
【図 1】



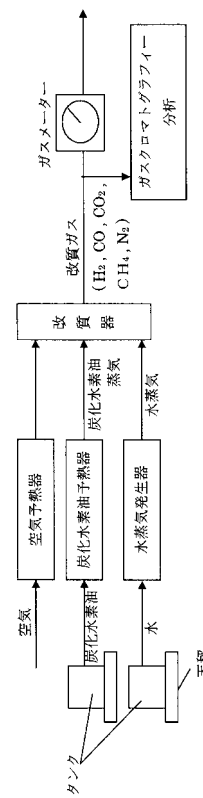
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
// H O 1 M 8/06	H O 1 M 8/06	G

(72)発明者 安齊 巖

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内

F ターム (参考) 4G140 EA03 EA06 EB01 EB03 EC03
4H029 CA00 DA00 DA01 DA05 DA09
5H027 AA02 BA01