

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4436675号
(P4436675)

(45) 発行日 平成22年3月24日 (2010. 3. 24)

(24) 登録日 平成22年1月8日 (2010. 1. 8)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 0 K	1/00	(2006. 01)	C 1 0 K 1/00
C 2 2 C	19/05	(2006. 01)	C 2 2 C 19/05 G
F 2 2 B	37/04	(2006. 01)	F 2 2 B 37/04
F 2 5 D	1/02	(2006. 01)	F 2 5 D 1/02 Z

請求項の数 17 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-538633 (P2003-538633)	(73) 特許権者	390023685
(86) (22) 出願日	平成14年10月22日 (2002. 10. 22)		シェル・インターナショナル・リサーチ
(65) 公表番号	特表2005-506443 (P2005-506443A)		・マーチャツピイ・ペー・ウイ
(43) 公表日	平成17年3月3日 (2005. 3. 3)		SHELL INTERNATIONAL
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/011801		E RESEARCH MAATSCHA
(87) 国際公開番号	W02003/036165		PPIJ BESLOTEN VENNO
(87) 国際公開日	平成15年5月1日 (2003. 5. 1)		OTSHAP
審査請求日	平成17年9月15日 (2005. 9. 15)		オランダ国 2 5 9 6 ハーエル, ザ・ハー
(31) 優先権主張番号	01204009. 3		グ, カレル・ヴァン・ピラントラーン
(32) 優先日	平成13年10月22日 (2001. 10. 22)		3 0
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100125553
			弁理士 小川 孝文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素及び一酸化炭素含有ガスの温度低下方法、及び該方法に使用される熱交換器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素及び一酸化炭素含有ガスを、該ガスの温度よりも低い温度を有し、鉄を 0 ~ 2 0 重量%、アルミニウムを 0 ~ 5 重量%、珪素を 1 ~ 5 重量%、クロムを 2 0 ~ 5 0 重量%、及びニッケルを 3 5 重量%以上含有し、かつ冷却水を利用して該ガスの温度よりも低い温度に維持される金属合金表面と接触させることにより、水素及び一酸化炭素含有ガスの温度を低下させる方法。

【請求項 2】

前記クロムの含有量が、3 0 重量%を超える請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属合金表面が、アルミニウムを 1 ~ 5 重量%含有する請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属合金表面が、チタン及び / 又は R E M を 0 ~ 2 重量%含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属合金表面が、該表面層よりも機械的特性が良い金属合金支持体層で支持される請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属合金支持体層が、鉄を 7 ~ 9 8 重量%含有する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記金属合金表面層が、肉盛溶接法により金属合金支持体層に付加される請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記水素含有ガスの温度が、 $1000 \sim 1500$ の温度から $300 \sim 750$ の温度に低下する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記水素含有ガスが、一酸化炭素も $1.6 \sim 2.5$ の水素対 C O のモル比で含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ガスが、水蒸気を 15 容量%未満含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 11】

前記水素及び一酸化炭素含有ガスが、部分酸化法で製造される請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記ガスを、容器に入れた冷却水中に浸漬した 1 つ以上の導管に通すことにより、該ガスが冷却される、但し、該容器中で水蒸気が生成し、容器から放出され、また該管の内側は、前記金属合金表面層からなり、該管の外側は前記金属合金支持体層からなる、請求項 5 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 13】

冷却水用の区画を有する容器、冷却すべき熱ガスの入口、冷却したガスの出口、加熱水蒸気の出口、発生した水蒸気を保持するための収集空間、該冷却水用区画中に配置され、該冷却すべきガスの入口に流動可能に接続した少なくとも 1 つの主蒸発管、該発生した水蒸気を保持するための収集空間から発生水蒸気を取り出すための少なくとも 1 つの水蒸気管、及び新鮮水の入口を備え、該主蒸発管材料の内側は、鉄を $0 \sim 20$ 重量%、アルミニウムを $0 \sim 5$ 重量%、珪素を 1 ~ 5 重量%、クロムを $20 \sim 50$ 重量%、及びニッケルを 35 重量%以上含有する金属合金表面を有し、該表面層は、この表面層よりも機械的特性が良い金属合金支持体層で支持されている、熱ガスの温度低下に好適な熱交換器。

【請求項 14】

前記金属合金表面中のクロムの含有量が、 25 重量%を超える請求項 13 に記載の熱交換器。

30

【請求項 15】

前記金属合金表面が、アルミニウムを $1 \sim 5$ 重量%含有する請求項 13 又は 14 に記載の熱交換器。

【請求項 16】

前記金属合金表面が、チタン及び/又は REM を $0 \sim 2$ 重量%含有する請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の熱交換器。

【請求項 17】

前記金属合金表面層が、肉盛溶接法により金属合金支持体層に付加される請求項 13 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の熱交換器。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素及び一酸化炭素含有ガスを該ガスの温度よりも低い温度を有する金属合金表面と接触させることにより、水素及び一酸化炭素含有ガスの温度を低下させる方法に向けたものである。

【背景技術】

【0002】

このような方法は、EP - A - 257719 に記載されている。この刊行物には、内部

50

を一酸化炭素及び水素を含有する熱ガスが流れる複数の管を備えた容器が記載されている。管表面の温度は熱ガスに比べて低いため、このガスの温度は低下する。管は水に浸漬するため、管の温度は、低い値に維持される。冷却工程中、水は蒸発する。新鮮な水を容器に常に供給することにより、管の温度は、熱ガスよりも低温に維持できる。管は、通常、実質的に鉄からなる金属合金で作られている。鉄含有合金は、比較的low価格であることと組合せて、機械的強度の点で好ましい。更にこれら合金を使用すると、EP-A-257719に開示されるような複雑な管構造を作製できる。

【0003】

この装置の欠点は、一酸化炭素の一部が反応して炭素及び二酸化炭素になるため、使用中、管の外表面にコークスが生成することである。更にまた、外表面の一部は、浸食により最終的には管の機械的健全性(integrity)が許容できないほど低下することである。これらの作用は、特に熱ガス中の水蒸気量が50容量%未満の場合、重大である。このようなCO及びH₂含有熱ガスは、例えばWO-A-9639354に記載されるように、添加水蒸気の不存在下に天然ガス、製油所ガス、メタン等の部分酸化を行う際に得られる。

10

【特許文献1】EP-A-257719

【特許文献2】WO-A-9639354

【特許文献3】EP-A-1043084

【特許文献4】EP-A-291111

【特許文献5】WO-A-9722547

20

【特許文献6】WO-A-9639354

【特許文献7】WO-A-9603345

【特許文献8】EP-A-342767

【特許文献9】EP-A-722999

【非特許文献1】Oil and Journal, 1971年9月, 85~90頁のShell Gasification Process

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、このようなコークスの生成及び浸食の問題を防止するか又は少なくとも最小限に抑制する熱ガスの温度低下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】

【0005】

この目的は、以下の方法によって達成される。水素及び一酸化炭素含有ガスを、該ガスの温度よりも低い温度を有し、鉄を0~20重量%、アルミニウムを0~5重量%、珪素を1~5重量%、クロムを20~50重量%、及びニッケルを35重量%以上含有し、かつ冷却水を利用して該ガスの温度よりも低い温度に維持される金属合金表面と接触させることにより、水素及び一酸化炭素含有ガスの温度を低下させる方法。

【発明の効果】

【0006】

40

出願人は、本発明方法を使用すると、コークスの生成及び浸食が低下できることを見出した。熱ガスと接触する合金層は、相当量の鉄を含まないため、コークスの生成及び浸食が少なくなることが観察される。熱ガスと直接、接触しない好ましい支持体層は、金属合金表面層に機械的強度を与える。このような特徴により、例えばEP-A-257719の装置のような大きい直径を有する管を経済的に建造できるという利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

金属合金表面層は、鉄を0~20重量%、好ましくは0~7重量%、好ましくは0~4重量%、アルミニウムを0~5重量%、珪素を1~5重量%、クロムを20~50重量%、好ましくは30~50重量%、及びニッケルを35重量%以上含有する。ニッケル含有

50

量で合計を100%にバランスさせる。

【0008】

熱ガス中の水蒸気の濃度が、50容量%未満、好ましくは30容量%未満、更に好ましくは15容量%未満である場合は、金属合金表面中に少なくとも幾らかのアルミニウム及び/又は珪素を含むことが有利であることが見い出された。このように水蒸気含有量が少ない条件下では、前記合金表面には、アルミニウムが1~5重量%及び珪素が1~5重量%存在することが好ましい。得られる酸化アルミニウム層及び酸化珪素層は、このような低い水蒸気濃度で前記条件が一層低下している時、コークスの生成及び浸食に対する保護性を向上する。アルミニウム及び珪素の次に、少量のチタン及び/又はREM(反応性元素)を金属合金に添加することが更に好ましい。REMの例は、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 及び HfO_2 である。これら添加化合物の合計含有量は、0~2重量%である。

10

【0009】

金属合金表面層は、この表面層よりも機械的特性が良い金属合金支持体層で支持するのが好ましい。金属合金支持体層は、特定の用途に必要な機械的強度を有するものであれば、いかなる金属合金であってもよい。通常、これらの金属合金は、表面層よりも多くの鉄、好適には、7重量%よりも多く、更には98重量%以下の鉄を含有する。この金属合金中に存在してよい他の好適な金属は、クロム、ニッケル及びモリブデンである。好適な金属合金支持体層の例は、炭素鋼及び通常、Cr含有量が1~9重量%でMo含有量が0.1~2.25重量%のいわゆる低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、例えば通常、Cr含有量が18~25%でNi含有量が8~22%のAISI 300シリーズ(例えば304、310、316)、鋳物材料、例えばHK-40、HP-40及びHP-変性、ニッケル基合金、例えばインコネル600、インコネル601、インコネル690及びインコロイ800、並びにニッケル含有量が例えば2重量%未満と少なく、Cr含有量が12重量%を超える鉄基合金であるフェライト系ステンレス鋼がある。

20

【0010】

金属合金の2つの層は、当業者に公知の方法で製造できる。このような金属合金複合体は、溶接張りの(mounted)多層金属表面が得られる肉盛溶接法により作製することが好ましい。この方法は、本発明の金属合金表面を有する熱交換器に使用されるような扱い難い管状構造を作製できるので、好ましい。この方法は、表面層として使用される所望の金属合金が、まずガス噴霧化により噴霧化されて、該合金の粉末を形成することを特徴とする。この粉末の鉄含有量は、ほぼゼロであることが好ましい。この金属合金の層は、次に前記粉末のプラズマ粉末溶接による肉盛溶接により支持体金属合金上に付加される。溶接金属を機械加工すると、平坦な金属合金表面が得られる。金属合金表面の厚さは、1~5mm、好ましくは1~3mmであってよい。金属合金層中の鉄含有量は、出発粉末が鉄を含有しない状況下でも鉄を含有する可能性があることが見い出された。これは、溶接中に支持体層から鉄が表面層に移行するためである。表面層中の最終鉄含有量が7重量%未満、好ましくは4重量%未満になるように、表面層への鉄の移行抑制に注意しなければならない。鉄の移行作用は、鉄含有量の少ない支持体層を用いる、層を厚くする、及び/又は層を2工程以上で付加することにより抑制できる。このような肉盛溶接法を行う好ましい方法は、EP-A-1043084に記載されている。この刊行物は、参考のためここで援用した。この刊行物には、低級オレフィン、例えばエチレン及びプロピレンの製造を意図する水蒸気分解法の耐コークス炉反応管を得る方法が記載されている。

30

40

【0011】

ガスは、好適には、炭化水素供給原料、例えば石炭、石油コークス、製油所残留フラクション、ORIMULSION(Intevep S.A. Venezuelaの商標)のようなピチューメンオイル、天然ガス、随伴ガス又は(石炭床)メタン等の部分酸化により得られる。天然ガスのようなガス状供給原料を使用する場合、部分酸化は、調節ガ

50

スとして、有意な量の添加水蒸気の不存在下、好ましくは添加水蒸気の不存在下に行なうことが好ましい。部分酸化の供給原料は、供給原料としてCO/H₂含有ガスを使用する下流プロセスで得られるような、炭化水素及び二酸化炭素を含むリサイクルフラクションも含有してよい。好適な部分酸化法の一例は、Oil and Journal, 1971年9月, 85~90頁に記載される、いわゆるShell Gasification Processである。部分酸化法を例示する刊行物は、EP-A-291111、WO-A-9722547、WO-A-9639354及びWO-A-9603345である。

【0012】

水素及び一酸化炭素含有ガスの温度は、1000~1500の温度から300~750の温度に低下させることが好ましい。水素対COのモル比は、部分酸化法の供給原料に依存する。例えば固体又は液体供給原料を使用する場合、熱ガスのH₂対COのモル比は、好ましくは0.5~1.5である。供給原料が例えば天然ガスのようなガス状供給原料の場合、この比は、好ましくは1.6~2.5である。

10

【0013】

部分酸化の供給原料が、固体炭化水素原料、例えば石炭又は石油コークスの場合、本発明方法により得られる熱ガスの温度低下は、容器内に設けた水冷管の外側で行うことが好ましい。このような熱交換容器の例は、EP-A-342767及びEP-A-722999に記載されている。

【0014】

部分酸化の供給原料が、前述のような液体又はガス状（周囲温度で）炭化水素原料の場合、本発明方法により得られる熱ガスの温度低下は、容器内に設けた水冷管の内側で行うことが好ましい。このような実施態様では、金属合金表面は、例えば前記EP-A-257719に記載されるように、金属合金支持体の自由側を冷却水と接触させることにより、一気にガスの温度よりも低温に維持される。このような実施態様では、容器に入れた冷却水中に浸漬した1つ以上の導管にガスを通すことにより、ガスは冷却される。容器中では水蒸気が生成し、容器から放出される。また管の内側は、前記金属合金表面層からなり、管の外側は前記金属合金支持体層からなる。

20

【0015】

本発明は、冷却水用の区画を有する容器、冷却すべき熱ガスの入口、冷却したガスの出口、加熱水蒸気の出口、発生した水蒸気を保持するための収集空間、該冷却水用区画中に配置され、該冷却すべきガスの入口に流動可能に接続した少なくとも1つの主蒸発管、該発生した水蒸気を保持するための収集空間から発生水蒸気を取り出すための少なくとも1つの水蒸気管、及び新鮮水の入口を備え、該主蒸発管材料の内側は、前記定義した金属合金表面を有し、該表面層は、前記定義した金属合金支持体層で支持されている、熱ガスの温度低下に好適な熱交換器にも関する。

30

【0016】

この熱交換器は、好適には、“スーパーヒーターモジュール”として使用される少なくとも1つの副チューブ-シェル型熱交換器を備える。この余分な容器は、発生した水蒸気が主蒸発管からの部分冷却されたガスに対し更に加熱できるように、冷却水用区画中に配置される。この実施態様で、冷却水という用語（特許請求の範囲でも使用）は、前記部分冷却ガスに対し冷却能力を有するガス状相での水を云う。このような装置の一例は、前記EP-A-257719に記載されている。主蒸発管は、スーパーヒーターモジュールのチューブ側に流動可能に接続し、また発生水蒸気取出し用の水蒸気管は、スーパーヒーターモジュールのシェル側に流動可能に接続することが更に好ましい。

40

本発明を以下の非限定的実施例により説明する。

【実施例1】

【0017】

実施例1

天然ガスの部分酸化により製造した第1表に示す特性を有するガス混合物を4000時

50

間、約600 で第2表に示す組成を有する金属合金表面と接触させた。金属合金表面は、EP-A-1043084に記載の肉盛溶接法により支持体層上に設けた。支持体層は、比較例A(第2表参照)で使用した金属の特性を有する低合金鋼である。視覚及び機械的検査により、4000時間後の金属合金表面に欠陥は見られなかった。更に、コークスの生成も観察されなかった。

【0018】

【表1】

CO	33 (モル%)
H ₂	55
H ₂ O	7.5
CO ₂	4.5
煤	50-100 ppm

10

【0019】

【表2】

実施例	1	2	比較例A
Ni	42	54	
Cr	39	25	1.0
Al	-	3	
Fe	15.5	16	97.85 (バランス)
Ti	0.2	0.2	
Mo	2.4	0.9	0.6
Mn	0.9	0.9	0.55

20

【実施例2】

【0020】

実施例2

異なる金属合金表面(第2表参照)を使用した他は、実施例1を繰り返した。結果は実施例1と同様であった。

【0021】

比較例A

異なる金属合金表面(第2表参照)を使用した他は、実施例1を繰り返した。実施例1、2にとは対照的に、多量のコークスの生成が観察された。

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 フランシスコス・ジェラーダス・ヴァン・ドンジェン
オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3
- (72)発明者 ウィニフレッド・デーイー・グラーフ
オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3
- (72)発明者 シアン・ホエイ・ティオ
オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3
- (72)発明者 アントニーヤ・ウォルフフェルト
オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 0 3 0 8 9 7 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 6 1 8 0 5 (J P , A)
Mater.Corros. , 1 9 9 9 年 , 50(11) , p.622-627

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C10K 1/00
C22C 19/05
F22B 37/04
F25D 1/02
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)