

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4073960号

(P4073960)

(45) 発行日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日(2008.2.1)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 3/38 (2006.01)

F I

C O 1 B 3/38

請求項の数 14 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平10-516377	(73) 特許権者	加藤 肇
(86) (22) 出願日	平成9年10月1日(1997.10.1)		神奈川県川崎市麻生区王禅寺東2丁目11
(86) 国際出願番号	PCT/JP1997/003494		- 1
(87) 国際公開番号	W01998/014536	(74) 代理人	弁理士 島添 芳彦
(87) 国際公開日	平成10年4月9日(1998.4.9)		
審査請求日	平成16年6月17日(2004.6.17)	(72) 発明者	加藤 肇
(31) 優先権主張番号	特願平8-262945		神奈川県川崎市麻生区王禅寺1438-9
(32) 優先日	平成8年10月3日(1996.10.3)		8
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	繁田 えい子
(31) 優先権主張番号	特願平9-149407		
(32) 優先日	平成9年6月6日(1997.6.6)	(56) 参考文献	特公平07-000481(JP, B2)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		特開平04-215837(JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の水蒸気改質方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素及び水蒸気の混合ガスの水蒸気改質反応により、改質反応ガスを製造する炭化水素の水蒸気改質方法において、

外部燃焼型改質炉及び内部燃焼反応器型改質器によって炭化水素及び水蒸気の混合ガスを改質する改質工程を有し、

前記外部燃焼型改質炉は、触媒を充填した複数の触媒管及び該触媒管を加熱する加熱手段を備え、該加熱手段は、前記触媒管を加熱する複数のバーナーと、該バーナーに供給される燃焼用給気流を予熱する複数の蓄熱体とを備え、

前記外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスは、第1バーナーが燃焼作動する間、第2蓄熱体を含む第2流路を通り、第2バーナーの燃焼用給気流を予熱するための第2蓄熱体を加熱し、他方、前記第2バーナーが燃焼作動する間、第1蓄熱体を含む第1流路を通り、第1バーナーの燃焼用給気流を予熱するための第1蓄熱体を加熱し、前記燃焼排ガスの流路は、所定の時間間隔にて第1流路又は第2流路のいずれか一方に選択的に切換制御され、

前記外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスの所定割合の流体部分を該改質炉の炉内領域から熱交換装置に供給し、該熱交換装置における前記流体部分との熱交換作用により、原料炭化水素、前記炭化水素及び水蒸気の混合ガス、空気及び／又は酸素、および前記外部燃焼型改質炉の燃料ガスの少なくとも1つの流体を加熱することを特徴とする水蒸気改質方法。

【請求項2】

炭化水素及び水蒸気の混合ガスの水蒸気改質反応により、改質反応ガスを製造する炭化水

10

20

素の水蒸気改質方法において、

外部燃焼型改質炉及び熱交換器型改質器によって炭化水素及び水蒸気の混合ガスを改質する改質工程を有し、

前記外部燃焼型改質炉は、触媒を充填した複数の触媒管及び該触媒管を加熱する加熱手段を備え、該加熱手段は、前記触媒管を加熱する複数のバーナーと、該バーナーに供給される燃焼用給気流を予熱する複数の蓄熱体とを備え、

前記外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスは、第1バーナーが燃焼作動する間、第2蓄熱体を含む第2流路を通り、第2バーナーの燃焼用給気流を予熱するための第2蓄熱体を加熱し、他方、前記第2バーナーが燃焼作動する間、第1蓄熱体を含む第1流路を通り、第1バーナーの燃焼用給気流を予熱するための第1蓄熱体を加熱し、前記燃焼排ガスの流路は、所定の時間間隔にて第1流路又は第2流路のいずれか一方に選択的に切換制御され、

前記外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスの所定割合の流体部分を該改質炉の炉内領域から熱交換装置に供給し、該熱交換装置における前記流体部分との熱交換作用により、原料炭化水素、前記炭化水素及び水蒸気の混合ガス、空気及び／又は酸素、および前記外部燃焼型改質炉の燃料ガスの少なくとも1つの流体を加熱することを特徴とする水蒸気改質方法。

【請求項3】

前記改質工程は、熱交換器型改質器によって前記混合ガスを改質する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の水蒸気改質方法。

【請求項4】

前記燃焼排ガスの流路を切換えるべき前記時間間隔は、60秒以下の所定時間に設定され、前記燃焼排ガスの流路は、該時間間隔毎に交互に第1流路又は第2流路に切換えられることを特徴とする請求の範囲第1乃至3項のいずれか1項に記載の水蒸気改質方法。

【請求項5】

前記蓄熱体は、前記燃焼排ガスと前記燃焼用給気流とが交互に通過する多数の流路を備えたハニカム型蓄熱体からなることを特徴とする請求の範囲第1乃至4項のいずれか1項に記載の水蒸気改質方法。

【請求項6】

前記燃焼排ガスの所定割合は、重量比10乃至30%に設定されることを特徴とする請求の範囲第1乃至5項のいずれか1項に記載の水蒸気改質方法。

【請求項7】

前記熱交換器型改質器及び前記外部燃焼型改質炉を並列に配列するとともに、前記炭化水素及び水蒸気の混合ガスの原料ガス流を分流し、分流した該原料ガス流を前記熱交換器型改質器及び前記外部燃焼型改質炉に夫々供給し、前記熱交換器型改質器及び前記外部燃焼型改質炉から夫々導出される改質反応ガスを前記内部燃焼反応器型改質器に供給することを特徴とする請求の範囲第3項に記載の水蒸気改質方法。

【請求項8】

前記熱交換器型改質器及び前記外部燃焼型改質炉を直列に配列し、前記炭化水素及び水蒸気の混合ガスを前記熱交換器型改質器に供給して、改質反応を部分的に進行せしめた後、該熱交換器型改質器にて得られた改質反応ガスを前記外部燃焼型改質炉に供給し、該外部燃焼型改質炉を通過した前記改質反応ガスを前記内部燃焼反応器型改質器に供給することを特徴とする請求の範囲第3項に記載の水蒸気改質方法。

【請求項9】

前記内部燃焼反応器型改質器より得られる改質反応ガスを前記熱交換器型改質器に供給し、該改質反応ガスが保有する顕熱により、前記熱交換器型改質器における改質反応の必要熱量を供給することを特徴とする請求の範囲第3、7又は8項のいずれか1項に記載の水蒸気改質方法。

【請求項10】

前記炭化水素及び水蒸気の混合ガスを前記外部燃焼型改質炉に供給して、改質反応を部分的に進行せしめた後、該外部燃焼型改質炉にて得られた改質反応ガスを前記内部燃焼反応器型改質器に供給することを特徴とする請求の範囲第1項又は第3項に記載の水蒸気改質

10

20

30

40

50

方法。

【請求項 1 1】

前記内部燃焼反応器型改質器から導出された改質ガスを熱交換装置に供給し、該熱交換装置を介して前記改質ガスを改質ガス送出ラインに送出するとともに、原料炭化水素、前記炭化水素及び水蒸気の混合ガス、前記空気及び／又は酸素、水蒸気、および水蒸気生成用ボイラー給水の少なくとも 1 つの流体を、前記熱交換装置における改質反応ガスとの熱交換作用により加熱することを特徴とする請求の範囲第 1、3、9 又は 10 項のいずれか 1 項に記載の水蒸気改質方法。

【請求項 1 2】

前記炭化水素及び水蒸気の混合ガスを前記熱交換器型改質器に供給して、改質反応を部分的に進行せしめた後、該熱交換器型改質器にて得られた改質反応ガスを前記外部燃焼型改質炉に供給し、

該外部燃焼型改質炉における改質反応によって得られた改質反応ガスを前記熱交換器型改質器に供給し、該改質反応ガスが保有する顕熱により、前記熱交換器型改質器において必要とされる熱量を供給することを特徴とする請求の範囲第 2 項に記載の水蒸気改質方法。

【請求項 1 3】

前記内部燃焼反応器型改質器の改質ガスを高温熱媒体として熱交換装置に導入し、該熱交換装置における前記高温熱媒体との熱交換作用により前記炭化水素及び水蒸気の混合ガスを所定温度域に加熱し、

縦型円筒形の压力容器内部に触媒を充填してなる断熱反応型反応器に対して前記混合ガスを導入し、該混合ガスが保有する顕熱により水蒸気改質反応の所要熱量を部分的に供給することによって、前記炭化水素の水蒸気改質反応を部分的に進行せしめた後に、該混合ガスを前記外部燃焼型改質炉に導入することを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 3 項に記載の水蒸気改質方法。

【請求項 1 4】

前記外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスの所定割合の流体部分を高温熱媒体として熱交換装置に導入し、該熱交換装置における前記高温熱媒体との熱交換作用により前記炭化水素及び水蒸気の混合ガスを所定温度域に加熱し、

縦型円筒形の压力容器内部に触媒を充填してなる断熱反応型反応器に対して前記混合ガスを導入し、該混合ガスが保有する顕熱により水蒸気改質反応の所要熱量を部分的に供給することによって、前記炭化水素の水蒸気改質反応を部分的に進行せしめた後に、該混合ガスを前記外部燃焼型改質炉に導入することを特徴とする請求の範囲第 1、2、3 又は 13 項のいずれか 1 項に記載の水蒸気改質方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、炭化水素の水蒸気改質方法に関するものであり、より詳細には、炭化水素を水蒸気と反応させて水素及び炭素酸化物を含む改質反応ガスを製造する水蒸気改質方法（スチームリフォーミング法）に関するものである。

背景技術

合成ガス又は水素の工業的製造プロセスとして、所謂トプソー法又は I C I 法等の管式水蒸気改質法（管式スチームリフォーミング法）が知られている。この種の製造プロセスは、例えば、ニッケル担持型触媒等の触媒を使用した水蒸気改質反応により、メタン（ CH_4 ）等の炭化水素を水蒸気と反応せしめ、所望の H_2/CO_2 比又は H_2/CO 比の水素（ H ）及び炭素酸化物（ CO_2 又は CO ）を含む改質反応ガスないし合成ガスを製造する水蒸気改質法（スチームリフォーミング法）として、工業的に実用化されている。

従来、この種の水蒸気改質法においては、一般に多数のバーナーを備えた燃焼炉又は加熱炉を水蒸気改質炉（リフォーマー）として使用しており、水蒸気改質炉を構成する縦形ボックス型輻射部等の輻射部の内部領域には、上記の如くニッケル担持型触媒等の触媒を充填してなる多数の高合金製遠心鑄造管等の触媒管（リフォーマーチューブ）が、実質的に垂直に配設される。炭化水素及び水蒸気からなる原料ガス流又は混合ガス流は、予熱後に

10

20

30

40

50

水蒸気改質炉の輻射部に給送ないし供給され、上記触媒管内を通過する。輻射部に配設された多数のバーナーは、触媒管の外壁又は管壁部分を加熱し、触媒管内を流下する混合ガス又は原料ガスの水蒸気改質反応に要する熱量を供給する。このような形式の水蒸気改質装置は、例えば、所謂トプソー型リフォーマー等の外部燃焼型改質炉として知られている。

かかる方式の水蒸気改質法は一般に、適当な他の形式の改質装置を上記外部燃焼型改質炉に対して組合せてなる工業装置として具現化され、アンモニア合成用ガスの製造、メタノール合成用ガスの製造、或いは、水素の製造等を目的とした工業プラント又は化学プラントとして実用に供されている。

例えば、アンモニア合成用ガスを製造する化学プロセスにおいては、一般に、内部燃焼反応器型の改質器（二次改質器）が、上記構成の外部燃焼型改質炉（一次改質炉）に対して組合せられる。一次改質炉にて生成された一次改質反応ガスは、加圧空気とともに二次改質器に供給され、一次改質反応ガスは、二次改質器において加圧空気と混合する。該空気中の酸素は、一次改質反応ガス中の可燃成分と反応し、かくして、二次改質器における改質反応にて要求される反応熱量が補給されるとともに、後段のアンモニア合成工程に供給すべき窒素ガスが二次改質反応ガスとして製造される。

また、メタノール合成用ガスを製造する場合、上記アンモニア合成用ガスの製造プロセスと同様に、適当な内部燃焼反応器型の二次改質器を一次改質炉に対して組合せ、一次改質炉において得られた一次改質反応ガスを酸素とともに二次改質器に供給し、該酸素と反応ガス中の可燃性成分とを二次改質器にて混合反応せしめ、二次改質器における化学反応に要する熱量を補給している。なお、この種の工業装置では、後続のメタノール合成工程において過量となり得る反応ガス中の水素の一部を二次改質器にて酸素と反応させ、COとCO₂との比（CO/CO₂比）をメタノール合成に望ましい所望の比率に調整ないし調節している。

ここに、上記の如く一次改質炉と二次改質器とを組合せてなる工業装置においては、二次改質器にて生成され且つ系外に送出される二次改質反応ガスの温度は、比較的高い温度に設定され、二次改質反応ガスは、水蒸気改質系内で更に有効利用可能な多大な顕熱を依然として保有している。従って、かかる二次改質反応ガスを後続の合成工程に送出することは、装置系全体としてのエネルギー効率を悪化させることから、二次改質器を出る反応ガスに保有された顕熱の有効利用を図り且つ装置系全体のエネルギー効率を向上させるべく、堅型反応容器内に多数の触媒管を立設してなる熱交換器型の改質器を一次改質器として使用した構成のものが、例えば、特公平7-481号公報等に開示される如く、近年の工業装置として提案されている。

しかるに、上記形式の熱交換器型一次改質器に対して上記二次改質器を組合せた構成を有する装置系を使用した水蒸気改質法においてもなお、依然として十分なエネルギー効率を達成し得たとは評価し得ない。即ち、かかる形式又は方式の装置系では、一次改質器において必要とされる反応熱は、二次改質器を出た二次改質反応ガスが保有する顕熱のみによっては完全に補給し難く、実際には、過剰の空気及び／又は酸素を二次改質器に付加的に供給し、一次改質器にて得られた一次改質反応ガス中の可燃成分と酸素とを反応させ、該反応の際に生じる発熱量により二次改質器における反応熱を補償せざるを得ない。このような過剰の空気及び／又は酸素を反応熱の補給目的下に供給することは、或る特定の不都合ないし不利を生じさせる。例えば、アンモニア合成用ガスの製造を目的とした水蒸気改質法において、上記の如く過剰の空気を二次改質器に供給したとき、二次改質器にて発生した過剰の窒素が後続のアンモニア合成工程に供給されてしまう。従って、かかる過剰な窒素を除去する窒素除去手段を付加的に設けざるを得ず、しかも、改質ガス中に存在する有用な水素が、過剰に供給された酸素と反応し、二次改質器において大幅に消費されてしまう等の更なる問題が新たに発生する。他方、アルコール合成用ガス又は水素ガス等の製造を目的とした水蒸気改質法において、同様に過剰の酸素を二次改質器に供給した場合、改質反応ガス中の有用な水素が過剰の酸素と反応し、大幅に消費されてしまうという問題が生じる。しかも、上記の如く過剰の空気又は酸素を付加的に供給すること自体、改質反

10

20

30

40

50

応圧を得るための圧縮手段又は圧送手段として、余分又は付加的な動力の消費を余儀なく強いられるという問題を更に生じさせるので、装置系全体のエネルギー効率を改善し、或いは、これを向上させる上で望ましくない。

米国特許第4, 162, 290号に開示された水蒸気改質方法は、外部燃焼型改質炉と熱交換器型改質器とを並設し、該改質炉及び改質器を一次改質工程に使用するとともに、内部燃焼反応器型改質器を二次改質工程において使用した構成のものであり、同特許は、水蒸気改質装置系全体の熱効率の改善を提唱している。上記米国特許第4, 162, 290号公報によれば、外部燃焼型改質炉の対流部において予熱された原料炭化水素及び水蒸気の混合ガスを2分し、外部燃焼型改質炉と熱交換器型改質器とに夫々供給し、改質反応を部分的に進行せしめる。しかる後、外部燃焼型改質炉及び熱交換器型改質器の改質反応ガスを合流させ、内部燃焼反応器型改質器に給送するとともに、空気及び水蒸気の混合ガスを内部燃焼反応器型改質器に供給し、一次改質工程で得られた改質反応ガス中の可燃物と空気／水蒸気混合ガス中の酸素とを反応させ、該反応の際に生起する発熱により、二次改質工程を進行せしめた後、二次改質反応ガスを上記熱交換器型改質器に供給し、原料炭化水素／水蒸気混合ガスとの熱交換作用により、熱交換器型改質器にて必要とされる反応熱を供給する。

10

かかる水蒸気改質方法においては、外部燃焼型改質炉と熱交換器型改質器とを並設することにより、熱交換器型改質器において必要とされる反応熱を減少させることが可能となり、内部燃焼反応器型改質器に過剰の空気を付加的に供給すべき必要性を軽減し得るばかりでなく、二次改質反応ガスが保有する顕熱の有効利用をも企図し得るので、一次及び二次改質工程全体として、熱効率を可成り改善することが可能となる。

20

しかし、この方式の水蒸気改質方法においては、外部燃焼型改質炉から排気される燃焼排ガスは、燃焼排ガスの廃熱回収を目的として外部燃焼型改質炉に直結又は別途設置される熱交換器（対流部）に送出されており、燃焼排ガスが保有する顕熱は、該熱交換器により部分的に廃熱回収し得るにすぎない。即ち、熱交換器に送入される燃焼排ガスは、900℃乃至1100℃の温度を有する高温排ガスであり、これは、燃料ガスの全発熱量（低位）に対して45%～55%程度の低割合の熱量を水蒸気改質反応に有効利用し得たにすぎず、燃料ガスの燃焼反応による発熱量を効果的に水蒸気改質反応に有効利用し得なかったことを意味する。

また、アンモニア製造プラント又はメタノール製造プラントにおいては、合成工程において、多大な反応熱が更に発生する。従って、全プラント内で発生する顕熱及び反応熱の総量は、プラント全体で必要とされる総熱量を大幅に上廻ることから、この種の製造プラントでは、多くの場合、余剰熱を熱源とする水蒸気ボイラーにより高压高温（80～120 kg/cmG、480～520℃）の水蒸気を発生させ、該水蒸気を水蒸気改質反応系に供給するとともに、圧縮機等の駆動用水蒸気タービンに供給し、かかる余剰熱のエネルギー媒体変換により、プラント全体のエネルギー効率を向上させる対策が採用されている。

30

しかしながら、このような間接的な余剰熱の廃熱回収によっては、プラント全体の高度且つ経済的なエネルギー効率又は製造効率を事実上達成し難く、水蒸気改質反応系内における直接的な熱エネルギーの有効利用を実現し得る更なる改良策ないし改善策の開発が要望される。

40

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、炭化水素及び水蒸気の混合ガスの水蒸気改質方法により改質反応ガスを製造する炭化水素の水蒸気改質方法において、プラント全体の高度且つ経済的なエネルギー効率又は製造効率を達成し得る水蒸気改質方法を提供することにある。

本発明は又、上記水蒸気改質方法において、水蒸気改質反応系の熱効率又は廃熱回収効率を改善し、プラント全体のエネルギー効率又は製造効率を更に向上し得る水蒸気改質方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、改質装置として外部燃焼型改質炉を使用するとともに、熱交換器型改質器及び内部燃焼反応器型改質器のいずれか一方

50

又は双方を使用し、しかも、高周期切換式又は高速切換式蓄熱燃焼システムを外部燃焼型改質炉に配設し且つ改質反応ガスの顕熱を効率的に有効利用することにより、上記目的を達成し得ることを認識し、かかる知見に基づいて、本発明を達成するに至ったものである。

即ち、本発明によれば、炭化水素及び水蒸気の混合ガスの水蒸気改質反応により、改質反応ガスを製造する炭化水素の水蒸気改質方法において、

外部燃焼型改質炉と、内部燃焼反応器型改質器及び／又は熱交換器型改質器とによって炭化水素及び水蒸気の混合ガスを改質する改質工程を有し、

前記外部燃焼型改質炉は、触媒を充填した複数の触媒管及び該触媒管を加熱する加熱手段を備え、該加熱手段は、前記触媒管を加熱する複数のバーナーと、該バーナーに供給される燃焼用給気流を予熱する複数の蓄熱体とを備え、

前記外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスは、第1バーナーが燃焼作動する間、第2蓄熱体を含む第2流路を通り、第2バーナーの燃焼用給気流を予熱するための第2蓄熱体を加熱し、他方、前記第2バーナーが燃焼作動する間、第1蓄熱体を含む第1流路を通り、第1バーナーの燃焼用給気流を予熱するための第1蓄熱体を加熱し、前記燃焼排ガスの流路は、所定の時間間隔にて第1流路又は第2流路のいずれか一方に選択的に切換制御され、

前記外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスの所定割合の流体部分を該改質炉の炉内領域から熱交換装置に供給し、該熱交換装置における前記流体部分との熱交換作用により、原料炭化水素、前記炭化水素及び水蒸気の混合ガス、空気及び／又は酸素、および前記外部燃焼型改質炉の燃料ガスの少なくとも1つの流体を加熱することを特徴とする水蒸気改質方法が提供される。

上記構成の水蒸気改質方法によれば、上記外部燃焼型改質炉の加熱手段は、廃熱回収機能を備えた所謂切換式蓄熱型燃焼システムを構成する。かかる蓄熱式の燃焼空気又は燃焼ガス予熱機構を使用した構成の外部燃焼型改質炉により、装置系全体の廃熱回収効率及び熱効率を大幅に改善し、改質炉の伝熱部における燃料ガス等の燃料消費量を大幅に軽減することができる。例えば、上記構成の改質炉及び改質器の適当な組合せにより、燃料ガス消費量を装置系全体として約35乃至75%節約することが可能となる。しかも、このような蓄熱式の燃焼用給気流予熱機構の採用により、外部加熱型改質炉自体を小型化するとともに、従来構造の改質炉廃熱回収設備（対流部）を極めて小型化し、或いは、少なくとも部分的に構造を省略することが可能となり、これにより水蒸気改質炉の設置費用又は建設費用を大幅に低減し得るばかりでなく、改質炉の小型化に伴って、大容量の水蒸気改質炉を設計上導入又は採用することが可能となる。

更に、本発明の上記構成によれば、熱交換器型改質器及び外部燃焼型改質炉の熱負荷バランスを所望の如く設定し、これにより、熱交換器型改質器に必要な熱量の補給のために過剰な空気及び／又は酸素を付加的に内部燃焼反応器型改質器に供給する事態を回避し得るとともに、上記燃料ガス消費量の大幅な軽減効果と相まって、十分且つ経済的な装置系全体のエネルギー効率又は製造効率を達成することができる。

なお、本明細書において、燃焼用給気流は、炭化水素系燃料と混合し且つ炉内燃焼反応を生起する外気又は常態空気、或いは、酸素濃度等の成分比を適当に調整された燃焼用空気（燃焼用ガス）等のバーナー供給流を意味する。

本発明の好ましい実施形態によれば、外部燃焼型改質炉及び内部燃焼反応器型改質器を使用した水蒸気改質方法は、炭化水素及び水蒸気の混合ガスを外部燃焼型改質炉に供給して改質反応を部分的に進行せしめた後、外部燃焼型改質炉にて得られた改質ガスを内部燃焼反応器型改質器に供給する工程を含む。かかる構成によれば、装置の構成が単純であるにもかかわらず、熱回収機能を備えた外部燃焼型改質炉の所謂切換式蓄熱型燃焼システムの効果により、従来の方法に比して燃料ガスの使用量を装置系全体として35～45%程度、低減することが可能となる。

本発明の好適な実施形態において、上記燃焼排ガスの流路を切換えるべき時間間隔は、60秒以下の所定時間に設定され、燃焼排ガスの流路は、該時間間隔毎に交互に第1流路又は第2流路に切換えられる。好ましくは、上記蓄熱体は、燃焼排ガスと燃焼用給気流とが

10

20

30

40

50

交互に通過する多数の流路を備えたハニカム型蓄熱体からなる。更に好適には、ハニカム型蓄熱体は、所望の流路寸法及び壁厚に設定されたセラミック基材の固定式又は回転式ハニカム形蓄熱体からなる。

本発明の更に好適な実施形態によれば、上記高周期切換式蓄熱燃焼システムにおいて要求される所要顕熱量を超える顕熱を保有する燃焼排ガス部分は、燃焼排ガス導出手段を介して炉内領域から炉外に直に導出される。好ましくは、炉内領域より導出すべき燃焼排ガス部分の流量比は、改質炉の全循環流量又は全給排流量の10%～30%（重量比）に設定される。燃焼用給気流及び燃焼排ガスに関し、比熱及び流量等を対比すると、外部燃焼型改質炉において燃焼排ガスが保有し且つ燃焼用給気流の予熱に利用し得る顕熱は、燃焼用給気流の予熱に要求される所要の熱量に比して常に過剰であり、従って、燃焼排ガスの所定割合の流量部分を炉内領域から上記熱交換装置に直に供給し、水蒸気改質反応系に供給される各種流体を燃焼排ガスの顕熱により加熱し、これにより、水蒸気改質装置系全体の熱効率を効果的に向上することができる。

10

本発明の或る好適な実施形態において、内部燃焼反応器型改質器を通過した二次改質反応ガスは、熱交換装置を介して改質ガス送出ラインに送出され、上記炭化水素及び水蒸気の混合ガス、上記空気及び／又は酸素、水蒸気、或いは、水蒸気生成ボイラーの給水が、熱交換装置において二次改質反応ガスと熱交換し、加熱される。これにより、余剰熱を系内において有効利用し、水蒸気改質装置系の熱収支バランスを効率化することができる。即ち、上記の如く、外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスの10～30%を熱交換装置に供給し、外部燃焼型改質炉の熱効率を可成り改善し得たとしても、内部燃焼反応器型改質器から系外に送出される改質ガスは、かなりの顕熱を依然として保有する。他方、原料炭化水素、炭化水素と水蒸気、空気及び／又は酸素、或いは、水蒸気生成用ボイラー給水等の系内の全流体を所定温度に予熱するのに要する所要熱量は、上記燃焼排ガスの所定割合の流体部分が保有する顕熱量よりも遙に大きい。従って、改質ガスの顕熱を水蒸気改質反応系内において上記各流体の予熱に有効利用することにより、水蒸気改質装置系の系内熱収支を効果的に改善することができる。

20

本発明の或る好適な実施形態によれば、上記熱交換器型改質器及び上記外部燃焼型改質炉は並列に配置される。上記炭化水素及び水蒸気の混合ガス流は分流され、分流した各混合ガス流は熱交換器型改質器及び外部燃焼型改質炉に夫々供給される。熱交換器型改質器及び外部燃焼型改質炉から夫々導出された一次改質反応ガスは、上記内部燃焼反応器型改質器に導入される。好ましくは、外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスの所定割合の流体部分が、第1熱交換器に供給される。上記混合ガス分流は、第1熱交換器を通り、外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスにて予熱され、しかる後、外部燃焼型改質炉に供給される。また、第1熱交換器を通過した燃焼排ガスは、第2熱交換器に供給され、上記空気及び／又は酸素は、第2熱交換器において燃焼排ガスにより予熱された後に、内部燃焼反応器型改質器に給送される。更に好ましくは、内部燃焼反応器型改質器より得られる二次改質反応ガスは、熱交換器型改質器に供給され、該二次改質反応ガスが保有する顕熱により、熱交換器型改質器における一次改質反応の必要熱量が供給される。好適には、熱交換器型改質器を通過した二次改質反応ガスは、第3熱交換器に供給され、上記混合ガス流は、二次改質反応ガスが保有する顕熱により予熱された後に分岐し、熱交換器型改質器及び外部燃焼型改質炉に供給される。かかる構成によれば、燃料ガスの使用量を装置系全体として55～75%程度、低減することができる。

30

40

本発明の他の好適な実施形態によれば、上記熱交換器型改質器及び上記外部燃焼型改質炉は直列に配置される。上記炭化水素及び水蒸気の混合ガスは、熱交換器型改質器に供給され、混合ガスの改質反応は、熱交換器型改質器において部分的に進行する。熱交換器型改質器にて得られた改質反応ガスは、外部燃焼型改質炉に供給される。外部燃焼型改質炉を通過した改質反応ガスは更に、上記内部燃焼反応器型改質器に供給される。好ましくは、外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスの所定割合の流体部分は、第2熱交換器に供給され、第2熱交換器を通過した燃焼排ガスの流体部分は、第1熱交換器に供給される。上記空気及び／又は酸素は、第2熱交換器により予熱され、炭化水素及び水蒸気の混合ガス、或いは、

50

原料炭化水素は、第1熱交換器により予熱される。更に好ましくは、熱交換器型改質器を通過した二次改質反応ガスが、第3熱交換器に供給され、第1熱交換器を通過した上記混合ガスは、二次改質反応ガスが保有する顕熱により第3熱交換器で更に予熱される。かかる構成によれば、燃料ガス使用量を装置系全体として約55~75%、節約することが可能となる。

本発明の他の好適な実施形態によれば、外部燃焼型改質炉の燃焼排ガスの所定割合の流体部分及び／又は内部燃焼反応器型改質器の二次改質反応ガスは、高温熱媒体として熱交換装置に導入され、上記炭化水素及び水蒸気の混合ガスは、該熱交換装置における高温熱媒体との熱交換作用により所定温度域に加熱される。加熱された混合ガスは、
10 縦型円筒形の压力容器内部に触媒を充填してなる断熱反応型反応器に対して導入される。該混合ガスが保有する顕熱により水蒸気改質反応の所要熱量を部分的に供給することによって、炭化水素の水蒸気改質反応を断熱反応型反応器において部分的に進行せしめた後に、該混合ガスを外部燃焼型改質炉に導入し、これにより、外部燃焼型改質炉の燃料ガスの使用量の更なる減少を計ることが可能となる。かかる水蒸気改質方法は、最適には、比較的小型の水蒸気改質装置における水蒸気改質プロセスとして採用することができる。

【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明の実施例に係る水蒸気改質法を適用したアンモニア合成又はメタノール合成用改質反応ガスの製造装置系の全体構成を示す概略フロー図であり、外部燃焼型改質炉及び熱交換器型改質器は、原料供給ラインに対して並列に配置されている。

第2図は、本発明の他の実施例に係る水蒸気改質法を適用したアンモニア合成又はメタノール合成用改質反応ガスの製造装置系の全体構成を示す概略フロー図であり、外部燃焼型改質炉及び熱交換器型改質器は、原料供給ラインに対して直列に配置されている。

第3図は、本発明の更に他の実施例に係る水蒸気改質法を適用したアンモニア合成又はメタノール合成用改質反応ガスの製造装置系の全体構成を示す概略フロー図であり、改質反応ガス製造プラントは、直列に配置された外部燃焼型改質炉及び内部燃焼反応器型改質器を備える。

第4図は、本発明の水蒸気改質法を適用した他の実施例に係る水素ガス製造用改質反応ガスの製造装置系の構成を全体的に示す概略フロー図であり、改質反応ガス製造プラントは、外部燃焼型改質炉及び熱交換器型改質器を備える。

第5図は、第1図乃至第4図に示す外部燃焼型改質炉の全体構成を概略的に示す概略縦断面図である。

第6図は、第5図に示すバーナー組立体の構成を概略的に示す概略フロー図であり、一对のバーナー組立体の交互切換態様が例示されている。

第7図は、第1図乃至第4図に示す外部燃焼型改質炉の全体構造を示す概略縦断面図である。

第8図は、第7図に示す加熱炉の全体構造を示す概略横断面図および排気ガスダクトの構造を示す縦断面図である。

第9図は、第1図乃至第3図に示す熱交換器型改質器の全体構造を例示する概略縦断面図である。

第10図は、第1図、第2図及び第4図に示す内部燃焼反応器型改質器の全体構造を例示する概略縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、添付図面を参照して、本発明の好適な実施例について詳細に説明する。

第1図は、本発明の第1実施例に係る水蒸気改質法を適用可能なアンモニア合成又はメタノール合成用反応ガスの製造装置系の全体構成を示す概略フロー図である。

第1図に示す如く、改質反応ガス製造プラントは、外部燃焼型改質炉1、熱交換器型改質器2および内部燃焼反応器型改質器3を備える。原料供給ラインL0、L1は、メタン(CH_4)を主成分とする原料炭化水素を改質反応ガス製造装置系に供給する。一次改質装置を構成する外部燃焼型改質炉1及び熱交換器型改質器2は、炭化水素／水蒸気混合ガスの第1及び第2分流ラインL2、L3を介して並列に原料供給ラインL0、L1に接続される。第1分
40
50

流ラインL2は、第1熱交換器4を介して混合ガス給送ラインL4と連通し、給送ラインL4は、外部燃焼型改質炉1の触媒管10と連通する。他方、第2分流ラインL3は、熱交換器型改質器2の上部域に接続される。

改質反応ガス製造装置系に対して供給すべき原料炭化水素は、一般に、硫化水素を微量に含有する。従って、該製造装置系が硫化水素を除去する前処理工程を備えていない場合、望ましくは、脱硫器9が炭化水素供給系に配設される。脱硫器9は、酸化亜鉛を主体とした充填物を内部充填してなる直立円筒形の圧力容器として構成され、原料供給ラインL0の下流端が、脱硫器9の流入ポートに連結される。原料炭化水素に含有される微量の硫化水素は、脱硫器9内に充填された酸化亜鉛と脱硫反応し、脱硫器9の脱硫作用により系外に除去される。なお、原料炭化水素が、硫化水素以外の硫黄化合物を含有する場合、脱硫器9に供給すべき原料炭化水素に対して少量の水素を添加し、触媒を利用した水添反応により硫黄化合物を硫化水素に変換する水素付加・水素化分解工程を要するが、同工程を実施する装置構成については、図を簡略化するために、第1図における図示を省略してある。原料供給ラインL1の上流端が、脱硫器9の炭化水素送出ポートに連結される。第3熱交換器6が、原料供給ラインL1の下流端に接続されるとともに、所定流量の水蒸気を供給する水蒸気供給ラインLSが、原料供給ラインL1に接続される。脱硫器9で脱硫された炭化水素は、水蒸気供給ラインLSの水蒸気と混合し、炭化水素／水蒸気混合ガスとして第3熱交換器6に供給される。内部燃焼反応器型改質器3から送出された改質ガスが、熱交換器型改質器2及び第3熱交換器6を介して後続の装置系、例えば、アンモニア合成プラント又はメタノール合成プラントに給送される一方、原料供給ラインL1の炭化水素／水蒸気混合ガスは、改質ガスとの熱交換作用により第3熱交換器6において加熱される。

外部燃焼型改質炉1は、触媒管10及びバーナー組立体12、13を備えた伝熱部11を有する。伝熱部11の両側部に複数段に配列されたバーナー組立体12、13は、所定の時間間隔を隔てて間欠的又は周期的に燃焼作動するバーナー（図示せず）を備える。各バーナー組立体12、13のバーナーは、燃料ガス供給ラインLFを介して燃料ガス供給源（図示せず）に連結されるとともに、燃焼空気供給ラインLAを介して、給気押込み形式の燃焼空気送風機FAに接続される。各バーナー組立体12、13には、所定構造を有する蓄熱体（図示せず）が配設され、伝熱部11の排気ガスは、該蓄熱体を介して大気放出ラインE4に送出される。

伝熱部11の燃焼排ガスは、排気ガスラインE1、E2、E3により構成される第1排気ガス系統と、大気放出ラインE4からなる第2排気ガス系統とを介して、改質反応ガス製造プラントの系外に排気される。伝熱部11に接続された排気ガスラインE1は、上記第1熱交換器4を介して、排気ガスラインE2に連通し、排気ガスラインE2は、第2熱交換器5を介して、排気ガスラインE3に連通する。第1分流ラインL2を介して第1熱交換器4に給送された炭化水素及び水蒸気の混合ガスは、第1熱交換器4にて伝熱部11の燃焼排ガスと熱交換し、また、供給ラインS1、S2を介して製造装置系に供給される空気及び／又は酸素が、第2熱交換器5にて伝熱部11の燃焼排ガスと熱交換する。燃焼反応ガス供給ラインS1、S2は、内部燃焼反応器型改質器3の燃焼反応部31に接続され、内部燃焼反応器型改質器3の燃焼反応に要する空気及び／又は酸素は、供給ラインS1、S2を介して燃焼反応部31に給送される。

二次改質装置を構成する内部燃焼反応器型改質器3は、上部燃焼反応部31及び下部触媒反応部32を備える。燃焼反応部31は、一次改質反応ガスの第1及び第2給送ラインL5、L7を介して、外部燃焼型改質炉1及び熱交換器型改質器2に夫々接続される。触媒反応部32は、二次改質反応ガスの給送ラインL8を介して熱交換器型改質器2に接続され、熱交換器型改質器2の触媒管収容領域20と連通する。給送ラインL8は、改質器2の触媒管収容領域20を介して、改質ガス送出ラインL9、L10と連通する。熱交換器型改質器2から導出された改質ガスは、改質ガス送出ラインL9、L10に介装された上記第3熱交換器6において原料供給ラインL1の炭化水素／水蒸気混合ガスと熱交換した後、改質ガス送出ラインL10に導出される。改質ガス送出ラインL10は、後続工程を実施するアンモニア合成プラント又はメタノール合成プラント（図示せず）に接続され、改質ガスを所定の次工程に

10

20

30

40

50

供給する。

次に、第5図乃至第10図を参照して、上記外部燃焼型改質炉1、熱交換器型改質器2および内部燃焼反応器型改質器3の各部構成について説明する。

第5図は、第1図に示す外部燃焼型改質炉1の全体構造を示す概略縦断面図であり、第6図は、第5図に示すバーナー組立体12、13の構成を概略的に示す概略フロー図である。

第5図に示す如く、一次改質装置を構成する外部燃焼型改質炉1は、上記触媒管10が上下方向に貫通する伝熱部11と、混合ガス給送ラインL4と連通する分配管（ディストリビュータ）16とを備える。複数の触媒管10が、上位連通管14を介して分配管16に接続される。触媒管10は、実質的に垂直に伝熱部11の炉内領域に配列される。触媒管10の下端部は、下位連通管15を介して集合管（コレクター）17に接続され、集合管17は、一次改質ガス給送ラインL5を介して内部燃焼反応器型改質器3に連結される。なお、第5図には、炉内中央領域に一例に配列された触媒管10が図示されているが、触媒管10は、炉内領域に複数列に配設し得る。

伝熱部11の側壁に配置されたバーナー組立体12、13は、上下方向に複数段の配列をなして改質炉1の幅員方向に隔設される（第5図には、上下4段に配列されたバーナー組立体が例示されている）。第6図に示す如く、各バーナー組立体12、13は夫々、燃料ガス供給ラインLFおよび燃焼空気供給ラインLAに接続されたバーナー18と、燃焼用空気を予熱する切換蓄熱型熱交換器19とを備える。切換蓄熱型熱交換器19は、伝熱部11の燃焼排ガスとの熱交換作用（蓄熱作用）により廃熱回収するとともに、ラインLAの燃焼用空気との熱交換作用（放熱作用）により燃焼用空気を予熱する。一群のバーナー組立体12および一群のバーナー組立体13は、廃熱回収運転及び燃焼運転を所定の時間間隔、例えば、20乃至120秒間隔、好ましくは、60秒以下に設定された所定の時間間隔にて交互に反復する高周期又は高速切換式蓄熱燃焼システムを構成する。

第6図に示す如く、バーナー18及び切換蓄熱型熱交換器19を直列に介装した第1流路H1および第2流路H2は、所定時間毎に切換制御される4方弁Vを介して燃焼空気供給ラインLA又は大気放出ラインE4と選択的に連通する。4方弁Vは、第6図（A）に示す第1位置において、バーナー組立体12の第1流路H1を燃焼空気供給ラインLAに連通させ、バーナー組立体13の第2流路H2を大気放出ラインE4に連通させる。他方、4方弁Vは、第6図（B）に示す第2位置において、第1流路H1を大気放出ラインE4に連通させ、第2流路H2を燃焼空気供給ラインLAに連通させる。バーナー18は、例えば、3方弁形式の燃料供給弁（図示せず）を介して燃料ガス供給ラインLFに接続されており、各燃料供給弁は、制御装置（図示せず）の同期切替制御下に4方弁Vの切換と同期作動し、第1及び第2バーナー組立体12、13の一方に交互に燃料ガスを供給する。従って、バーナー組立体12のバーナー18aは、4方弁Vの第1位置（第6図（A））において燃焼作動し、4方弁Vの第2位置（第6図（B））において燃焼作動を停止し、他方、バーナー組立体13のバーナー18bは、4方弁Vの第2位置（第6図（B））において燃焼作動し、4方弁Vの第1位置（第6図（A））において燃焼作動を停止する。

第1バーナー組立体12が燃焼作動する間、伝熱部11の給排気口50から導出された燃焼排ガスは、第2バーナー組立体13の切換蓄熱型熱交換器19b及び大気放出ラインE4を介して排気され、燃焼排ガスが保有する顕熱（排熱）は、第2バーナー組立体13の蓄熱型熱交換器19bに蓄熱される（第6図（A））。第2バーナー組立体13の蓄熱型熱交換器19bは、引き続き第2バーナー組立体13の燃焼作動の間に、燃焼空気供給ラインLA及び第2流路H2を介して導入される燃焼用空気を予熱する（第6図（B））。第2バーナー組立体13が燃焼作動する間、伝熱部11の給排気口50から導出された燃焼排ガスの排熱は、第1バーナー組立体12の切換蓄熱型熱交換器19aに蓄熱され（第6図（B））、該熱交換器19aは、引き続き第1バーナー組立体12の燃焼作動の間に、燃焼空気供給ラインLA及び第1流路H1を介して導入される燃焼用空気を予熱する（第6図（A））。上記蓄熱型熱交換器19として、多数の流路を備えたハニカム構造のセラミック製又は金属製蓄熱体を好ましく使用し得る。かかる蓄熱体として、一般に触媒担体として使

10

20

30

40

50

用され且つ多数の狭小流路を備えるセラミック製蓄熱体を好適に使用し得る。更に好適には、ハニカム型蓄熱体は、所望の容積効率を有し、ハニカム構造の蓄熱体を構成する各ハニカム壁の壁厚は、1.6mm以下に設定され、ハニカム壁の相互間隔（ハニカムピッチ）は、5mm以下に設定される。この種のハニカム型蓄熱体の構造については、特開平6-213585（特願平5-6911号）に詳細に開示されているので、該公開公報を引用することにより、更なる詳細な説明を省略する。

このように、上記第1及び第2バーナー組立体12、13の各蓄熱型熱交換器18には、高温流体（燃焼排ガス）と低温流体（燃焼用空気）とが交互に供給され、伝熱接触により高温流体から奪った熱量を低温流体との伝熱接触により低温流体に与え、これにより、高温流体と低温流体との熱交換を実行する。従って、従来の熱交換器にて限界とされていた60乃至70%程度の温度効率を、流体の通過経路（流路）の切替時間を短時間、好ましくは、60秒以下の所定時間に設定することにより、70乃至100%に向上させることが可能である。

第7図は、外部燃焼型改質炉1の全体構造を示す概略縦断面図である。また、第8図（A）は、改質炉1の全体構造を示す概略横断面図であり、第8図（B）は、第8図（A）のI-I線における排気ガスダクトの縦断面図である。

第7図に示す如く、加熱炉として構成された外部燃焼型改質炉1は、上記触媒管10が上下方向に貫通する加熱炉本体、即ち、伝熱部11と、伝熱部11の炉内領域60を上下方向に貫通する複数の触媒管10とを備える。炉内領域60に実質的に垂直に立設された各触媒管10は、高合金製遠心鑄造管等のリフォーマーチューブからなり、触媒管10内には、炭化水素・水蒸気混合ガスの改質反応を活性化するニッケル結晶触媒等の所定の触媒が充填される。各触媒管10の上端部は、伝熱部11の頂壁11cを貫通し、触媒管10の熱伸縮を吸収可能なヘアピンチューブを介して上位連通管14に連結され、連通管14は、原料供給ヘッダーを構成する分配管16（第5図）に連結される。各触媒管10は、伝熱部11の炉内領域60に複数列に整列配置され、各触媒管列は、炉内領域60に実質的に垂直に配置された複数の触媒管10により構成される。本実施例において、各触媒管列は、第8図に示す如く、炉内領域60に直線的に整列配置された10乃至25本程度の触媒管10を含み、触媒管列は、伝熱部11の幅員方向に所定の相互間隔Wを隔てて炉内領域60に5列に配列される。

第7図に示す如く、各触媒管10の下端部は、伝熱部11の底壁11dを貫通し、ヘアピンチューブを介して下位連通管15に連結され、連通管15は、集合管17（第5図）を介して第1給送ラインL5に接続される。伝熱部11は、耐火断熱煉瓦又はキャストブル耐火材料等の耐火断熱材料によりライニングされた第1側壁11a及び第2側壁11bを備える。一对の第2側壁11bは、触媒管列の幅員方向に延び、対向する左右の第1側壁11aは、触媒管列に平行に延在する。第1及び第2側壁11a、11bは、互いに直交する方向に配向され、炉内領域60の各隅部域において相互連接する。

バーナー組立体12、13は、上下方向に複数段の配列をなして両側の第2側壁11bに配設される。バーナー組立体12、13は夫々、第2側壁11bにおいて上下方向に交互に整列配置されるとともに、第2側壁11bの幅員方向に所定間隔を隔てて交互に整列配置される。本実施例において、バーナー組立体12、13は、上下4段且つ左右4列に各第2側壁11bに配設され、バーナー組立体12、13の給排気口50は、各触媒管列の間に位置する炉内中間領域において各第2側壁11bの壁面に開口し、所定間隔を隔てて整列配置される。

第1熱交換器4において400℃～700℃程度の所定温度域に加熱された炭化水素及び水蒸気の混合物は、上位連通管14を介して触媒管10内に導入される。炭化水素・水蒸気混合物は、触媒管10内を流下する間に、触媒管10の外界雰囲気又は管外雰囲気を形成する高温の燃焼ガスの放射及び対流伝熱作用により加熱され、触媒の活性化作用の下に進行する炭化水素及び水蒸気の吸熱リフォーミング反応により改質反応を受けるとともに、触媒管10の管壁を介して入熱した顕熱により600℃～900℃程度の所定温度域に昇温する。触媒管10内の吸熱改質反応により生成した高温の反応生成物は、下位連通管

15を介して集合管17（第5図）に集められ、内部燃焼反応器型改質器3に供給される。

炉内領域60の熱負荷は、水蒸気・炭化水素混合ガスの改質反応に要する所要の反応熱量及び該混合ガスを所定温度に昇温せしめる所要顕熱量の総熱量に実質的に相応する。第8図に示す如く、触媒管列の間隔W及び炉内領域60の奥行Dは、改質炉1に配設される各バーナー18（第6図）の容量及び触媒管10の設計表面温度に基づいて一般に設定される。しかしながら、高温に予熱された燃焼用空気又は燃焼排ガスが直接に触媒管10に接触する結果として触媒管10の一部が局所的に過熱してしまう加熱態様、即ち、不均一な触媒管10の加熱形態を確実に回避するとともに、高温の燃焼ガスの熱放射作用に要する所望の燃焼ガス厚み又は燃焼ガス容積を確保すべく、上記触媒管列の間隔Wは、好適には、奥行D／間隔Wの値が実質的に2乃至8の値を指示するように設定される。更に好適には、触媒管10の単位面積当りの熱貫流値が必要且つ十分な値を指示し、触媒管10の管壁が適当な熱伝導作用を発揮し得るように、各触媒管10の相互間隔pは、触媒管10の外径dに対する間隔pの比率（間隔p／外径d）が実質的に1.5乃至2.5の値を指示するように設定される。なお、炉内における触媒管10の全長は、管内流体の圧力損失の許容範囲内において、適当な温度勾配及び加熱容量を発揮する適切な炉内管長に任意に設定し得る。

第7図及び第8図に示す如く、排気ガスダクト40が、伝熱部11の底壁11dに配置される。排気ガスダクト40は、触媒管列の間の炉内中間領域に配置され、底壁11d上に隆起し、触媒管列及び第1側壁11aと平行に炉内領域60に延在する。第8図（B）に示す如く、各排気ガスダクト40は、底壁11dの上面から上方に延びる左右の側壁42と、側壁42の頂端縁を相互連結する頂壁41とを備える。所定の開口面積を有する複数の燃焼排ガス導出孔43が、所定間隔を隔てて側壁42に穿設される。頂壁41及び側壁42によって画成されたダクト内帯域は、燃焼排ガス導出孔43を介して炉内雰囲気と相互連通するとともに、第1側壁11a及び触媒管列と平行に底壁11d上に延びる燃焼排ガス導出路を構成する。排気ガスダクト40は、連通管44を介して排気ガスラインE1に連結され、改質炉1の炉内領域60において生成した所定流量割合の燃焼排ガスは、排気ガスダクト40、連通管44及び排気ガスラインE1を介して、上記第1熱交換器4（第1図）に送出される。本例において、連通管44は、第8図に破線で示す如く、排気ガスダクト40の一端部に連結され、排気ガスダクト40のダクト内領域に開口する。

第9図は、第1図に示す熱交換器型改質器2の全体構造を示す概略縦断面図であり、第10図は、第1図に示す内部燃焼反応器型改質器3の全体構造を示す概略縦断面図である。第9図に示す如く、本実施例における熱交換器型改質器2は、二次改質反応ガス給送ラインL8及び改質ガス送出ラインL9と連通する触媒管収容領域20と、炭化水素／水蒸気混合ガスの第2分流ラインL3及び一次改質反応ガスの第2給送ラインL7と連通する上位ヘッド部22とを備える。触媒管収容領域20内には、触媒管21が配設され、触媒管21は、ニッケル系触媒等の触媒を充填した触媒充填部21aと、中空の流体上昇管21bとを備える。第2分流ラインL3を介して上位ヘッド部22に流入した炭化水素及び水蒸気の混合ガスは、触媒充填部21a内を流下し、流体上昇管21b内を上昇した後、上位ヘッド部22の上部域を介して第2給送ラインL7に送出される。

二次改質反応ガスの給送ラインL8は、触媒管収容領域20の下端部に接続される。内部燃焼反応器型改質器3から導出された二次改質反応ガスは、給送ラインL8を介して触媒管収容領域20の下部領域に導入される。二次改質反応ガスは、触媒管収容領域20の雰囲気温度を昇温させるとともに、触媒管収容領域20内を上昇し、改質ガス送出ラインL9を介して、第3熱交換器6（第1図）に送出される。

第10図に示す如く、本例の内部燃焼反応器型改質器3（以下、「二次改質器3」という）は、上位領域に配置された燃焼反応部31と、下位領域に配置された触媒反応部32とを備えた従来構造の改質装置により構成される。

第10図に示すように、燃焼反応ガス供給管34が、二次改質器3の中心軸線上に配置される。燃焼反応ガス供給管34は、上方に突出する燃焼反応部31の縮径部分を貫通する

10

20

30

40

50

。燃焼反応ガス供給ラインS2が、供給管34の上端部に連結され、バーナー又は混合器34aが、供給管34の下端部に配設される。

一次改質反応ガス流入管33a、33bが、燃焼反応部31の縮径部分の周壁に連結され、一次改質反応ガスの第1及び第2給送ラインL5、L7が、一次改質反応ガス流入管33a、33bに夫々連結される。かくして、燃焼反応部31は、第1及び第2給送ラインL5、L7を介して、外部燃焼型改質炉1及び熱交換器型改質器2と連通する。

二次改質器3の拡径部分に配置された触媒反応部32は、上位アルミナボール層35、ニッケル系触媒層36及び下位アルミナボール層37を備えており、下位アルミナボール層37を支持する耐火・断熱材層38を介して、二次改質反応ガス送出管39と連通する。送出管39は、二次改質反応ガスの給送ラインL8に接続される。

次に、上記製造装置系を使用した本発明の水蒸気改質法の第1実施例について、説明する。

メタン(CH_4)等を主成分とする炭化水素原料は、原料供給ラインL0を介して介して脱硫器9に供給される。炭化水素中の微量の硫化水素は、脱硫器充填物中の酸化亜鉛と反応し、除去される。所望により、原料炭化水素中の硫黄化合物を硫化水素に変換する水添反応工程が、原料供給ラインL0において実行される。

脱硫器9で脱硫された炭化水素は、原料給送ラインL1において水蒸気供給ラインLSの水蒸気と混合した後、第3熱交換器6に供給され、第3熱交換器6において、改質ガス送出ラインL9の二次改質反応ガスとの熱交換作用により加熱され、昇温する。第3熱交換器6を通過した混合ガスは、第1及び第2分流ラインL2、L3に分流する。第1分流ラインL2の混合ガスは、第1熱交換器4に供給され、第2分流ラインL3の混合ガスは、熱交換器型改質器2に供給される。上記水蒸気及び炭化水素の混合ガス中の炭化水素濃度又は混合比は、一般には、1.5~6.0の割合のモル比“ $\text{H}_2\text{O}/\text{炭素}$ ”に相当するように設定される。

第1熱交換器4に給送された混合ガスは、第1熱交換器4において排気ガスラインE1の燃焼排ガスと熱交換し、400乃至700℃に予熱され、原料給送ラインL4を介して、一次改質炉1の触媒管10に導入される。混合ガスは、第1及び第2バーナー組立体12、13の高周期又は高速切換式燃焼作動により触媒管10の管壁を通じてなされる入熱と、吸熱リフォーミング反応により消費される熱との熱収支バランスに従って昇温し、また、混合ガスの組成は、反応推進力として機能する触媒管10の軸線方向の温度勾配に実質的に比例して、触媒管10内に充填されたニッケル系触媒層を流下するにつれて平衡状態に近づく。かくして、一次改質炉1において加熱され且つ一次改質反応を受ける混合ガスは、一般に600~900℃の範囲の温度に加熱されるとともに、水素及び炭素を含み且つ未反応の炭化水素をも含む一次改質反応ガスとして生成され、第1給送ラインL5を介して一次改質炉1から導出され、二次改質器3の燃焼反応部31に導入される。なお、本例において、一次改質炉1における炭化水素の転化率は、一般に、20~60モル%に設定される。

上記第1及び第2バーナー組立体12、13の各バーナー18は、制御装置(図示せず)の高速切換制御下に4方弁V(第6図)とともに同期切換制御される。バーナー18(18a:18b)には、燃焼空気送風機FAの給気圧力下に燃焼用空気が交互に供給されるとともに、燃料ガスが、燃料ガス供給ラインLFを介して交互に供給される。この結果、バーナー18a、18bは、交互に火炎を形成する。第1図に実線で示す燃焼空気供給ラインLA及び大気放出ラインE4の第1運転形態は、第1バーナー組立体12がバーナー18aの燃焼作動運転を実行し且つ第2バーナー組立体13が蓄熱型熱交換器19bの蓄熱運転を実行している状態を示しており、第1図に破断線で示す燃焼空気供給ラインLA及び大気放出ラインE4の第2運転形態は、第1バーナー組立体13のバーナー18bが燃焼作動運転を実行し且つ第1バーナー組立体12の蓄熱型熱交換器19aが蓄熱運転を実行している状態を示している。上記の如く、第1及び第2運転形態は、好ましくは、60秒以下に設定された所定の切換時間毎に交互に切換えられる。

燃焼空気供給ラインLAの燃焼用空気は、バーナー組立体12又は13の蓄熱型熱交換器19と伝熱接触し、熱交換器19の放熱作用により受熱し、例えば、800乃至1500℃

10

20

30

40

50

に昇温する。かくして高温に予熱された燃焼用空気は、バーナー 18 の燃料ガスにて燃焼し、触媒管 10 を加熱する。伝熱部 11 にて発生した燃焼排ガスの大部分は、バーナー組立体 12 又は 13 の蓄熱型熱交換器 19 と熱交換し、例えば 50 乃至 200℃ に冷却し、大気放出ライン E4 及び集合煙突等を介して大気に放出される。

燃焼排ガスの一部、好適には、重量比 10～30% の流体部分は、排気ガスダクト 40 及び排気ガスライン E1、E2 を介して一次改質炉 1 の伝熱部 11 から導出され、第 1 熱交換器 4 において第 1 分流ライン L2 の混合ガスと熱交換するとともに、第 2 熱交換器 5 において燃焼反応ガス供給ライン S1 の空気及び／又は酸素と熱交換する。かくして、100～250℃ に冷却した排気ガスライン E3 の燃焼排ガスは、集合煙突等を介して大気に放出される。

10

他方、第 2 分流ライン L3 を介して一次改質器 2 に供給される混合ガスは、第 3 熱交換器 6 において改質ガス送出ライン L9 の二次改質反応ガスと熱交換し、400 乃至 650℃ に予熱される。一次改質器 2 に導入された炭化水素／水蒸気の混合ガスは、一次改質器 2 の多数の触媒管 21 の触媒充填部 21a 内において各触媒の境界域を下方に流下し、該触媒管 21 の上昇管路（流体上昇管 21b）内を上昇した後、第 2 給送ライン L7 を介して、二次改質器 3 の燃焼反応部 31 に導入される。

一次改質工程にて生成された一次改質炉 1 及び一次改質器 2 の一次改質反応ガスは、燃焼反応部 31 に導入され、第 2 熱交換器 5 により 400～650℃ に予熱された空気及び／又は酸素は、燃焼反応ガス供給ライン S2 を介して燃焼反応部 31 の供給管 34（第 10 図）に導入され、一次改質反応ガスと反応する。一次改質反応ガス中に含まれる可燃成分（水素、一酸化炭素、炭化水素）と空気及び／又は酸素との発熱反応が燃焼反応部 31 において生起し、改質反応に必要な所要熱量が確保されるとともに、水蒸気と炭化水素との間の改質反応が同時に生起し、進行する。なお、燃焼反応ガス供給ライン S2 の空気及び／又は酸素は、所望により、水蒸気との混合流体の形態にて燃焼反応部 31 に導入される。一般には、二次改質器 3 の燃焼反応部 31 にて生成される反応ガスの温度は、900～1200℃ に設定し得る。この反応ガスは、二次改質器 3 の下部領域に位置する触媒反応部 32 の触媒層 36 を通過した後、送出管 39 を介して二次改質反応ガス給送ライン L8 に導出される。

20

このように、上記燃焼反応部 31 においては、一次改質反応ガス中の未反応炭化水素の大部分が水蒸気と反応し、触媒反応部 32 においては、改質反応の平衡状態が得られるように反応が生起し、かくて、二次改質器 3 の反応ガス出口領域（送出管 39）においては、改質反応は実質的に平衡状態に達する。かくして生成された二次改質反応ガスは、給送ライン L8 を介して加熱媒体として一次改質器 2 に給送される。

30

一次改質器 2 の下部領域（触媒管収容領域 20）に導入された二次改質反応ガスは、一次改質器 2 の触媒管収容領域 20 内に配置された触媒管 21 の外壁面又は管壁面と接触しつつ上方に流れ、二次改質反応ガスが保有する顕熱により触媒管 21 の外壁又は管壁を加熱する。これにより、触媒管 21 の触媒充填部 21a 内を流下する炭化水素／水蒸気混合ガス（原料ガス）は、例えば、600～900℃ の範囲の温度に加熱され、上記の如く改質反応が進行し、一次改質反応ガスが一次改質器 2 にて生成される。なお、一次改質器 2 における炭化水素の転化率は、一般に、20～60 モル％に設定し得る。

40

一次改質器 2 における熱交換により冷却した二次改質反応ガスは、改質ガス送出ライン L9 を介して、第 3 熱交換器 6 に供給され、第 3 熱交換器 6 において原料供給ライン L1 の炭化水素／水蒸気混合ガスとの熱交換により更に冷却した後、改質ガス送出ライン L10 を介して、後段のアンモニア合成プラント又はメタノール合成プラント（図示せず）等の製造（精製）設備に送出される。本例において、改質ガス送出ライン L9 の改質ガスの温度条件は、好適には、500 乃至 700℃ の範囲内の所望の温度に設定され、また、改質ガス送出ライン L10 における改質ガスの温度条件は、300 乃至 500℃ の範囲内の所望の温度に設定される。

第 2 図は、本発明の第 2 実施例に係る水蒸気改質法を適用可能なアンモニア合成又はメタノール合成用改質反応ガスの製造装置系の全体構成を示す概略フロー図である。第 2 図に

50

において、上記実施例の各構成要素又は構成手段と実質的に同じ構成要素又は構成手段については、同一の参照符号が付されている。

第2図に示す改質反応ガス製造プラントは、上述の実施例と実質的に同一の各部構成を有する外部燃焼型改質炉1、熱交換器型改質器2および内部燃焼反応器型改質器3を備える。しかしながら、本例の改質反応ガス製造プラントにおいては、一次改質装置を構成する外部燃焼型改質炉1及び熱交換器型改質器2は、炭化水素／水蒸気の混合ガス給送ラインL3及び改質反応ガスの給送ラインL4を介して、直列に連結される。

また、第1熱交換器4は、原料供給ラインL0、L1に介装される。第1熱交換器4は、炭化水素原料の過剰な温度上昇を抑制すべく、外部燃焼型改質炉1の排気ガスラインE1及びE2に関して、第2熱交換器5の下流側に配置される。かくして、原料供給ラインL0、L1を介して供給される炭化水素原料は、第1及び第3熱交換器4、6にて適当な温度域に昇温した後、給送ラインL3、L4を介して、一次改質器2及び一次改質炉1に段階的に供給され、しかる後、一次改質反応ガスとして、改質反応ガス給送ラインL5により二次改質器3に供給される。二次改質器3にて生成された二次改質反応ガスは、改質反応ガス給送ラインL8を介して一次改質器2の下部領域に導入され、二次改質反応ガスが保有する顕熱により、一次改質器2の炭化水素／水蒸気混合ガスの昇温及び改質反応に必要なとされる熱量を供給するとともに、第3熱交換器6において原料ガスを加熱した後、改質ガス送出ラインL10を介して、後段のアンモニア合成プラント又はメタノール合成プラント（図示せず）等の製造設備ないし精製設備に送出される。改質反応ガス製造プラントの他の全体構成及び各部構成は、上述の実施例と実質的に同じ構成のものであるので、更なる詳細な説明を省略する。

第3図は、本発明の第3実施例に係る水蒸気改質法を適用可能なアンモニア合成又はメタノール合成用反応ガスの製造装置系の全体構成を示す概略フロー図である。第3図において、上記各実施例の各構成要素又は構成手段と実質的に同じ構成要素又は構成手段については、同一の参照符号が付されている。

第3図に示す如く、改質反応ガス製造装置系は、外部燃焼型改質炉1及び内部燃焼反応器型改質器3を備える。メタン（ CH_4 ）を主成分とする原料炭化水素を改質反応ガス製造装置系に供給する原料供給ラインL0が、第1熱交換器4を介して原料供給ラインL1の上流端に連結される。第1熱交換器4は、比較的低温の原料炭化水素と外部燃焼型改質炉1の燃料排ガスとの熱交換作用により、原料炭化水素を $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ に昇温せしめる。上記第1及び第2実施例と同様に、原料供給ラインL1の下流端が、脱硫器3に連結され、原料給送ラインL2の上流端が、脱硫器3の炭化水素送出ポートに連結される。第3熱交換器6が、原料給送ラインL3の下流端に連結され、所定流量の水蒸気を供給する水蒸気供給ラインLSが、原料給送ラインL2に接続される。

第3熱交換器6の混合ガス送出ポートは、混合ガス給送ラインL3の上流端に接続される。給送ラインL3の下流端は、混合ガス給送ラインL4に接続されるとともに、分流ラインL11の上流端に接続される。給送ラインL4は、一次改質装置を構成する外部燃焼型改質炉1の分配管（ディストリビュータ）16に連結される。

第3図において仮想線（点線）の包囲線にて指示する領域に図示された断熱反応型反応器8は、アンモニア合成又はメタノール合成プラントを含む製造プラント全体の熱収支バランス上、更に好適且つ経済的な装置系を提供し得る場合、炭化水素及び水蒸気の混合ガス供給系に好適に配設される。断熱反応型反応器8は、竪型円筒形の压力容器内部にニッケル系触媒を充填してなる反応容器により構成され、分流ラインL11の下流端が、反応器8の混合ガス導入ポートに連結される。炭化水素／水蒸気混合ガスが、断熱反応型反応器8を流通する水蒸気改質プロセスにおいて、混合ガスは、第3熱交換器6にて $600^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ に加熱され、この結果、断熱反応型反応器8における改質反応に必要なとされる熱量は、炭化水素／水蒸気混合ガスが保有する顕熱により供給され、これにより、混合ガスの水蒸気改質反応が反応器8で生起し且つ進行するとともに、混合ガスの温度は、 $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ に降温する。

一次改質装置を構成する外部燃焼型改質炉1と、二次改質装置を構成する内部燃焼反応器

型改質器 3 とは、混合ガス給送ライン L4 及び一次改質ガス給送ライン L5 を介して直列に配置される。外部燃焼型改質炉 1 及び内部燃焼反応器型改質器 3 は、第 5 図乃至第 8 図および第 10 図に示す改質炉及び改質器の各部構成と実質的に同一の各部構成を備えたものである。改質炉 1 及び改質器 3 の各部構成に関する詳細な説明は、省略する。

次に、上記製造装置系を使用した本発明の水蒸気改質法の第 3 実施例について、説明する。

メタン (CH_4) を主成分とする炭化水素は、原料供給ライン L0、L1、L2 を介して、第 1 図に示す製造装置系に供給され、第 1 熱交換器 4 にて外部燃焼型改質炉 1 の燃料排ガスと熱交換し、 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ に昇温した後、原料供給ライン L2 を介して脱硫器 9 に供給される。炭化水素中の微量の硫化水素は、脱硫器充填物中の酸化亜鉛と反応し、除去される。所要により、原料炭化水素中の硫黄化合物を硫化水素に変換する水添反応工程が、原料供給ライン L0 又は L1 において実行される。

脱硫器 9 で脱硫された炭化水素は、原料給送ライン L3 において水蒸気供給ライン LS の水蒸気と混合した後、第 3 熱交換器 6 を流通し、内部燃焼反応器型改質器 3 から送出された改質ガスとの熱交換作用により $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ に加熱され、しかる後、混合ガス給送ライン L4 及び分配管 16 を介して外部燃焼型改質炉 1 に供給される。

原料給送ライン L2 の水蒸気／炭化水素混合ガスは、所望により、第 3 熱交換器 7 にて $600^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ に加熱され、分流ライン L11 を介して断熱反応型反応器 8 に供給される。

断熱反応型反応器 8 に給送された水蒸気／炭化水素混合ガスは、断熱反応型反応器 8 の容器内領域において、炭化水素／水蒸気混合ガスが保有する顕熱により、水蒸気改質反応に必要な熱量の供給を受け、炭化水素の水蒸気改質反応を部分的に進行させるとともに、 $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ のガス温度に降温する。断熱反応型反応器 8 において少なくとも部分的に改質反応した炭化水素／水蒸気混合ガスは、分流ライン L12 及び混合ガス給送ライン L4 を介して外部燃焼型改質炉 1 の分配管 16 に供給される。

外部燃焼型改質炉 1 に供給された炭化水素／水蒸気混合ガスは、高周期又は高速切換方式の第 1 及び第 2 バーナー組立体 12、13 の燃焼作動によって、一般に $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度域に加熱される。混合ガスの一次改質反応が触媒管 10 において進行し、水素及び炭素を含み且つ未反応の炭化水素をも含む一次改質反応ガスが生成される。触媒管 10 の一次改質反応ガスは、集合管（コレクター）17 及び給送ライン L5 を介して外部燃焼型改質炉 1 から導出され、内部燃焼反応器型改質器 3 の燃焼反応部 31 に導入される。

燃焼排ガスの一部、好適には、重量比 $10 \sim 30\%$ の流体部分は、第 2 熱交換器 5 において燃焼反応ガス供給ライン S1 の空気及び／又は酸素と熱交換するとともに、第 1 熱交換器 4 において原料供給ライン L0 の原料炭化水素と熱交換する。かかる熱交換作用により $100 \sim 250^\circ\text{C}$ に冷却した排気ガスライン E3 の燃焼排ガスは、集合煙突等を介して大気に放出される。

外部燃焼型改質炉 1 の一次改質工程にて生成した給送ライン L5 の一次改質反応ガスは、燃焼反応部 31 に導入され、第 2 熱交換器 5 により $400 \sim 650^\circ\text{C}$ に予熱された燃焼反応ガス供給ライン S2 の空気及び／又は酸素と混合する。一次改質反応ガス中に含まれる可燃成分（水素、一酸化炭素、炭化水素）と空気及び／又は酸素との発熱反応により、改質反応に要する燃焼反応部 31 の所要熱量が確保される。燃焼反応部 31 の改質反応ガスは、二次改質器 3 の下部領域に位置する触媒反応部 32 の触媒層 36（第 10 図）を通過した後、送出ポート 39 を介して二次改質反応ガス給送ライン L8 に導出される。

かくして生成した改質ガスは、加熱媒体として第 3 熱交換器 6 に給送され、第 3 熱交換器 6 において、原料給送ライン L2 の炭化水素／水蒸気混合ガスと熱交換し、冷却した後、改質ガス送出ライン L10 を介して、後段のアンモニア合成プラント又はメタノール合成プラント（図示せず）等の精製設備に送出される。本例の水蒸気改質方法は、殊に、比較的小型の水蒸気改質装置に好適に適用される。また、本例の水蒸気改質方法により、装置系全体の燃料ガス使用量は、 35 乃至 45% 程度の節約することが可能となる。

以上説明した如く、上記第 1 乃至第 3 実施例の水蒸気改質方法によれば、一次改質工程において、外部燃焼型改質炉 1 を一次改質装置として使用し、炭化水素及び水蒸気の混合ガ

10

20

30

40

50

スの一次改質反応ガスを生成し、二次改質工程において、内部燃焼反応器型改質器 3 を二次改質装置として使用し、一次改質工程にて得られた一次改質反応ガスの二次改質反応を空気及び／又は酸素の存在下に進行させる。外部燃焼型改質炉 1 のバーナー組立体 1 2、1 3 は、触媒管 1 0 を加熱する複数のバーナー 1 8 と、バーナー 1 8 に供給される燃焼用給気流を予熱する複数の蓄熱体 1 9 とを備え、外部燃焼型改質炉 1 の燃焼排ガスは、第 1 バーナー 1 8 a が燃焼作動する間、第 2 蓄熱体 1 9 b を含む第 2 流路 H2 を通り、第 2 バーナー 1 8 b の燃焼用給気流を予熱するための第 2 蓄熱体 1 9 b を加熱し、他方、第 2 バーナー 1 8 b が燃焼作動する間、第 1 蓄熱体 1 9 a を含む第 1 流路 H1 を通り、第 1 バーナー 1 8 a の燃焼用給気流を予熱するための第 1 蓄熱体 1 9 a を加熱する。燃焼排ガスの流路 H1 : H2 は、所定の時間間隔にて第 1 流路 H1 又は第 2 流路 H2 のいずれか一方に選択的に切替制御される。外部燃焼型改質炉 1 の燃焼排ガスの所定割合、好適には、1 0 乃至 3 0 % (重量比) の流体部分は、外部燃焼型改質炉 1 の炉内領域から第 1 及び第 2 熱交換装置 4、5 に供給され、熱交換装置 4、5 における熱交換作用により、原料炭化水素又は炭化水素／水蒸気混合ガスと、空気及び／又は酸素とを夫々加熱する。

内部燃焼反応器型改質器 3 から導出された改質ガスは、第 3 熱交換器 6 に供給され、熱交換器 6 における熱交換作用により、炭化水素及び水蒸気の混合ガスを加熱した後に、改質ガス送出ライン L10 に送出される。上記各実施例において、改質ガス送出ライン L10 の二次改質反応ガスの温度条件は、第 3 熱交換器 6 において炭化水素／水蒸気混合ガスを予熱するために必要とされる熱により支配され、該混合ガスの予熱量を考慮した最適な熱収支バランスを達成し得る温度に決定される。

所望により、第 3 実施例において、炭化水素／水蒸気混合ガスは、第 3 熱交換器 6 により比較的高温に加熱され、部分的な水蒸気改質反応に要する所要熱量を与えられる。昇温した炭化水素／水蒸気の混合ガスは、断熱反応型反応器 4 に導入され、混合ガスが保有する顕熱により炭化水素の水蒸気改質反応が部分的に進行する。

なお、上記各実施例に係る上記水蒸気改質法は、アンモニア合成又はメタノール合成用の改質反応ガスの製造方法として、好適に使用し得る。即ち、アンモニア合成用の改質反応ガスを生成する場合には、内部燃焼反応器型改質器 3 の燃焼反応部 3 1 に空気を導入し、これにより、水素及び炭素酸化物とともに窒素を含む二次改質反応ガスを得ることができる。また、メタノール合成用の改質反応ガスを生成する場合には、内部燃焼反応器型改質器 3 の燃焼反応部 3 1 に酸素を導入し、これにより、水素及び炭素酸化物を含み且つ窒素を含まない二次改質反応ガスを得ることができる。

第 4 図は、本発明の第 4 実施例に係る水蒸気改質法を適用可能な改質反応ガス製造装置系の全体構成を示す概略フロー図である。第 4 図において、上記各実施例の各構成要素又は構成手段と実質的に同じ構成要素又は構成手段については、同一の参照符号が付されている。

第 4 図に示す改質反応ガス製造プラントは、殊に、水素製造工程に好適に使用し得る全体構成を備えており、上記各実施例と実質的に同一の構成を備えた外部燃焼型改質炉 1 (第 5 図乃至第 8 図) 及び熱交換器型改質器 2 (第 9 図) を備えている。しかしながら、水素製造に係る改質工程においては、酸素等の燃焼反応ガスを装置系内に供給せずに改質反応を完了する方式が一般に採用されることから、本実施例の装置系は、上述の内部燃焼反応器型改質器を備えていない。

改質装置を構成する外部燃焼型改質炉 1 及び熱交換器型改質器 2 は、原料供給ライン L0、L1、L2、混合ガス給送ライン L3 及び改質反応ガス給送ライン L4 を介して直列に連結される。原料供給ライン L0 は、第 1 熱交換器 4 を介して原料供給ライン L1 と連通し、原料供給ライン L1 は、脱硫器 9、原料供給ライン L2 及び第 3 熱交換器 6 を介して、給送ライン L3 と連通する。給送ライン L3 は、熱交換器型改質器 2 の上位ヘッド部 2 2 に接続され、触媒管収容領域 2 0 の触媒管 2 1 を介して、改質反応ガス給送ライン L4 と連通する。給送ライン L4 は、外部燃焼型改質炉 1 の触媒管 1 0 と連通し、触媒管 1 0 は、改質反応ガス給送ライン L5 を介して、熱交換器型改質器 2 の触媒管収容領域 2 0 と連通する。

触媒管収容領域 2 0 は、改質ガス送出ライン L9、L10 及び第 3 熱交換器 6 を介して、後続

工程を実施する水素ガス製造プラント（図示せず）に接続され、上記外部燃焼型改質炉 1 及び熱交換器型改質器 2 にて生成された改質ガスを所定の次工程に供給する。

前述の各実施例と同様に、外部燃焼型改質炉 1 から導出される伝熱部 11 の燃焼排ガスは、排気ガスライン E1、E2、E3 より構成される第 1 排気ガスシステムと、大気放出ライン E4 からなる第 2 排気ガスシステムとを介して排気される。

伝熱部 11 に接続された排気ガスライン E1 は、上記第 1 熱交換器 4 を介して排気ガスライン E2 に連通し、排気ガスライン E2 は、第 2 熱交換器 5 を介して排気ガスライン E3 に連通する。原料供給ライン L1 を介して供給された炭化水素原料は、第 1 熱交換器 4 にて伝熱部 11 の燃焼排ガスと熱交換し、脱硫器 9 において脱硫作用を受ける。原料供給ライン L2 において混合した炭化水素及び水蒸気は、第 3 熱交換器 6 において改質ガス送出ライン L9 の改質ガスと熱交換し、第 3 熱交換器 6 により予熱された後、熱交換器型改質器 2 に導入される。熱交換器型改質器 2 において部分的に改質反応した混合ガスは、改質反応ガス給送ライン L4 を介して外部燃焼型改質炉 1 の触媒管 10 に導入される。混合ガスは、外部燃焼型改質炉 1 にて更に改質反応を受け、改質反応ガスとして改質反応ガス給送ライン L5 に導出される。改質反応ガスは、熱交換器型改質器 2 の触媒管収容領域 20 に導入され、改質反応ガスの保有顕熱により熱交換器型改質器 2 の必要熱量を供給した後、改質ガス送出ライン L9、L10 及び第 3 熱交換器 6 を介して、次工程に供給される。

伝熱部 11 のバーナー組立体 12、13 に接続された燃料ガス供給ライン LF は、第 2 熱交換器 5 を介して燃料ガス供給源（図示せず）に連結される。燃料ガス供給源から供給される燃料ガスは、第 2 熱交換器 5 において排気ガスライン E2 の燃焼排ガスと熱交換し、所定の温度域に昇温され、しかる後、バーナー組立体 12、13 の各バーナーに供給される。本実施例によれば、燃焼反応ガスとしての酸素を装置系に供給しない方式の水素製造工程に好ましく適応した水蒸気改質方法が提供される。本実施例に係る水蒸気改質方法によれば、装置系全体の燃料ガス使用量を約 40 乃至 60 %、低減することが可能となる。なお、本実施例における改質反応ガス製造プラントの他の全体構成及び各部構成は、上述の実施例と実質的に同一の構成に設定されているので、装置系の各部構成等に関する更なる詳細な説明は、省略する。

以上、本発明の好適な実施例について詳細に説明したが、本発明は、上記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲内において種々の変更又は変形が可能であり、かかる変更又は変形例も又、本発明の範囲内に含まれるものであること

例えば、上記各実施例の製造装置系において、複数（例えば、2 乃至 4 個）の上記熱交換器型改質器 2 を製造プロセス内に配設することが可能である。

また、上記製造装置系において、上記外部燃焼型改質炉 1 のバーナー組立体 12、13 として、他の構造形式の高周期又は高速切換式蓄熱燃焼システム、例えば、複数のセラミックボール等のボール型蓄熱体又は球形蓄熱体、或いは、ペレット形式の蓄熱体を備えた切換蓄熱式燃焼空気高温予熱機構を備えたバーナー組立体を採用することが可能である。

更に、上記実施例の製造装置系において、第 3 熱交換器 6 と直列又は並列に単数又は複数の熱交換器を配設し、該熱交換器により水蒸気を発生させ、或いは、水蒸気を加熱し、これにより、装置系の全熱収支をバランスさせることも可能である。

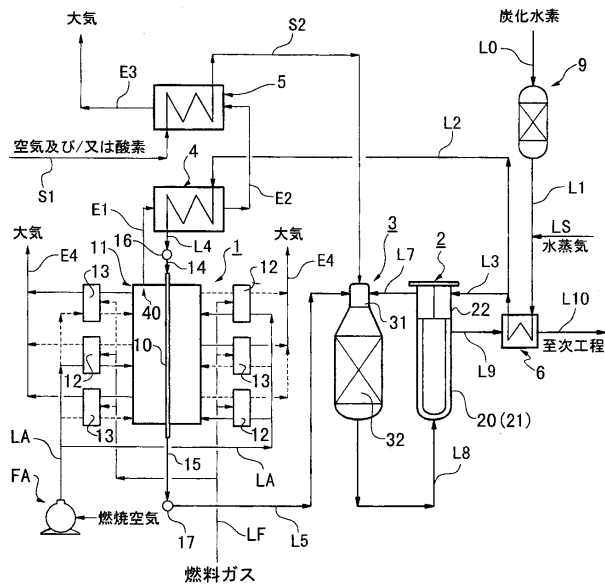
また、2 以上の断熱反応型反応器 8 を直列に配置し、第 1 反応器 8 を通過した混合ガスを外部燃焼型改質炉 1 の燃焼排ガス、或いは、一次又は二次改質反応ガスとの熱交換により再熱し、第 2 反応器 8 に供給し、第 2 反応器 8 にて水蒸気改質反応を更に進行させることも可能である。

産業上の利用可能性

以上説明した如く、本発明によれば、炭化水素及び水蒸気の混合ガスの水蒸気改質方法により改質反応ガスを製造する炭化水素の水蒸気改質方法において、水蒸気改質反応系の熱効率又は廃熱回収効率を改善し、プラント全体の高度且つ経済的なエネルギー効率又は製造効率を達成し得る水蒸気改質方法を提供することが可能となる。

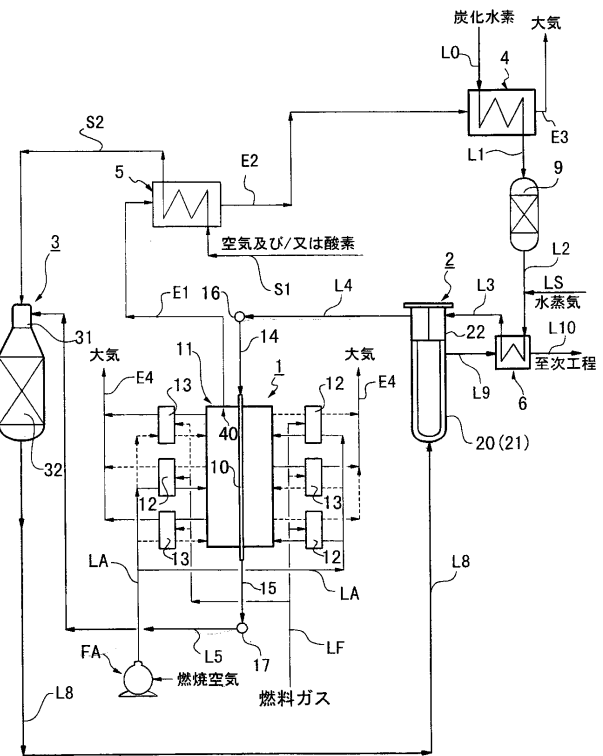
【図 1】

FIG.1



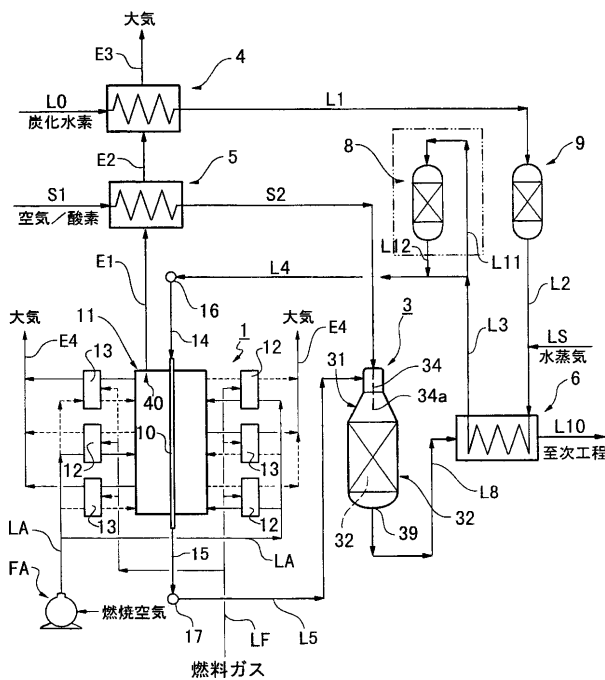
【図 2】

FIG.2



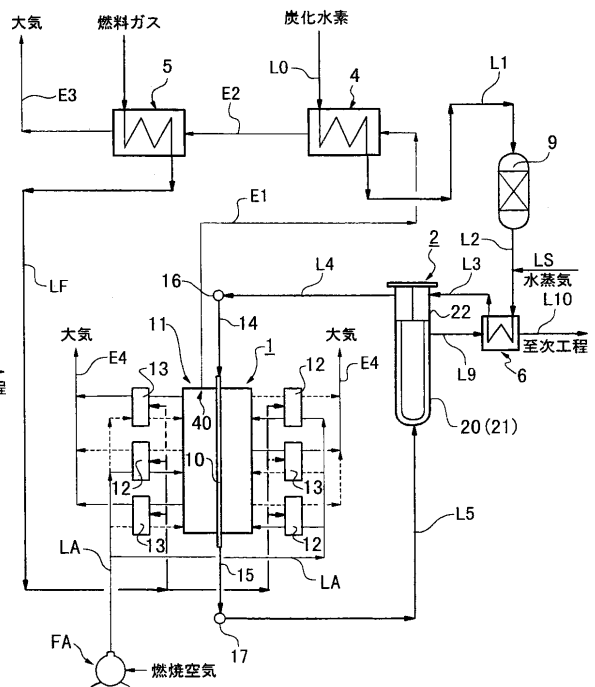
【図 3】

FIG.3



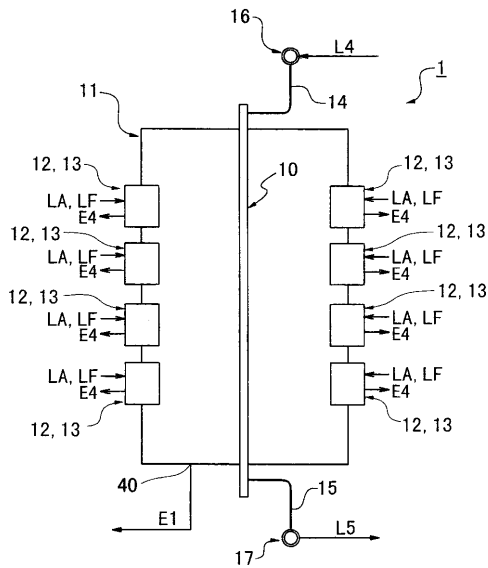
【図 4】

FIG.4



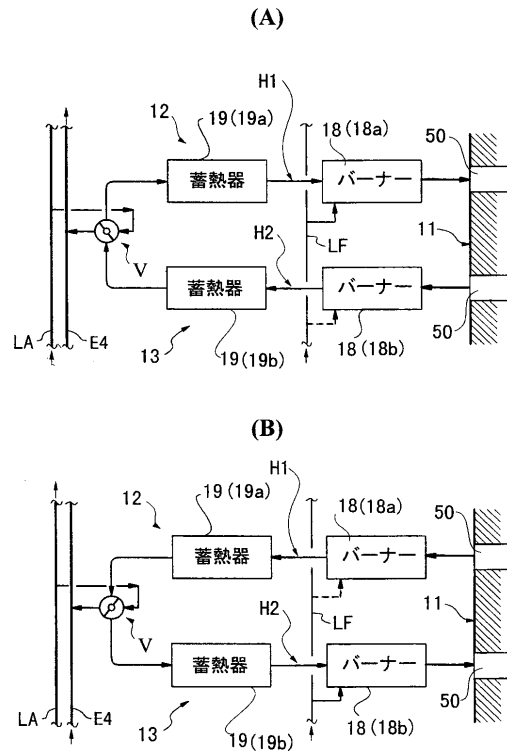
【図 5】

FIG.5



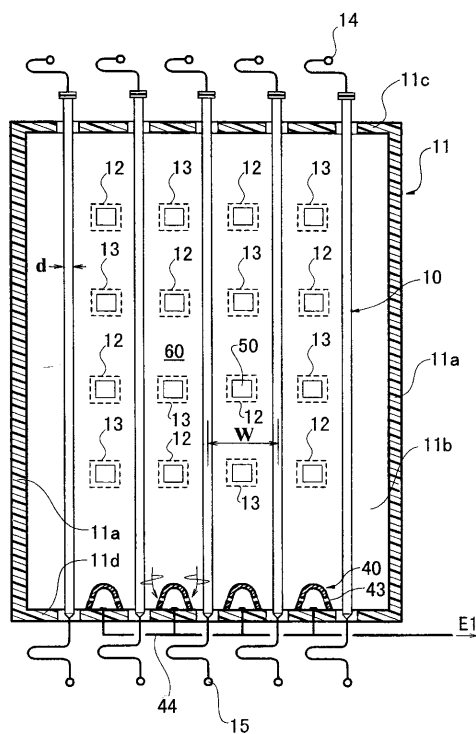
【図 6】

FIG.6



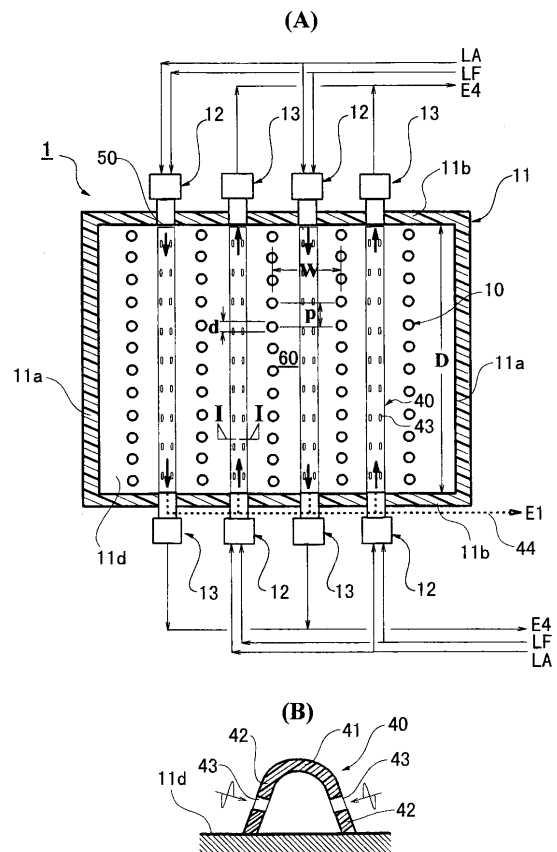
【図 7】

FIG.7



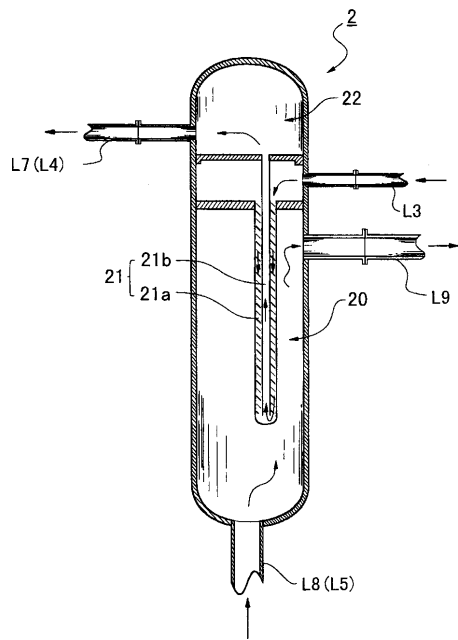
【図 8】

FIG.8



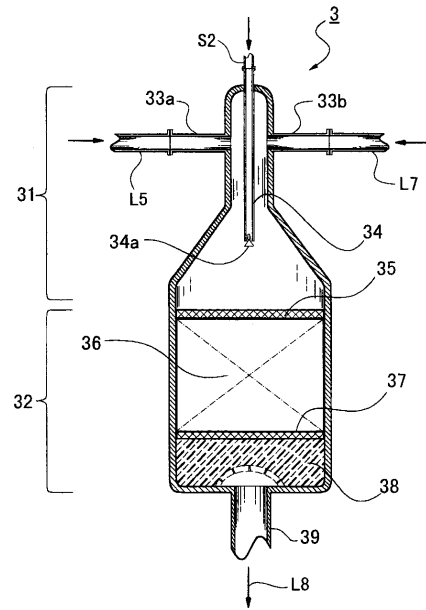
【図 9】

FIG.9



【図 10】

FIG.10



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C01B 3/00