

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4593885号
(P4593885)

(45) 発行日 平成22年12月8日 (2010. 12. 8)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 3/16 (2006. 01)

C O 1 B 3/16

B O 1 D 53/22 (2006. 01)

B O 1 D 53/22

B O 1 D 63/06 (2006. 01)

B O 1 D 63/06

B O 1 J 19/00 (2006. 01)

B O 1 J 19/00 3 2 1

B O 1 J 19/24 (2006. 01)

B O 1 J 19/24 Z

請求項の数 8 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-137508 (P2003-137508)
 (22) 出願日 平成15年5月15日 (2003. 5. 15)
 (65) 公開番号 特開2004-43292 (P2004-43292A)
 (43) 公開日 平成16年2月12日 (2004. 2. 12)
 審査請求日 平成18年3月22日 (2006. 3. 22)
 (31) 優先権主張番号 PA200200748
 (32) 優先日 平成14年5月16日 (2002. 5. 16)
 (33) 優先権主張国 デンマーク (DK)

(73) 特許権者 590000282
 ハルドール・トブサー・アクチエゼルスカ
 ベット
 デンマーク国、2800 リングビー、ニ
 マレベエイ、55
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (72) 発明者 トーマス・ロストルプー ニールセン
 デンマーク国、コペンハーゲン・コ、ハム
 メレンスガーデ、6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素変換法および反応器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一酸化炭素を含有する供給ガスを等温シフト変換する方法において、 反応装置中の供給ガスを反応領域にシフト変換触媒の固定床を有する反応器管中に導入し；

供給ガスを水蒸気反応成分との一酸化炭素へのシフト変換反応において効率的な条件において触媒と接触させて水素としそして分配トレー上で反応器管の頂部に導入されそして反応器管の胴体側に沿って流下薄膜状の、反応管の少なくとも上部に設けられた溝による全周的分配によって各反応器管の壁に分配される冷却剤と間接的に熱交換することで反応を冷却しそして流下薄膜から、加熱された冷却剤を除き；

水素がシフト変換反応により生成された時に、該水素を水素選択膜を通して浸透領域に通し；

浸透領域から水素および反応領域から、一酸化炭素の枯渇した供給ガスを引き出す各段階を含むことを特徴とする、上記方法。

【請求項 2】

冷却剤が沸騰水である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

掃引ガスによって浸透領域から水素を引き出す、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

沸騰水で反応を冷却する間に生じる水蒸気の一部を掃引ガスとしておよび / または反応における水蒸気反応成分として利用する、請求項 2 に記載の方法。

10

20

【請求項 5】

反応を沸騰水で冷却する間に生じる水蒸気で供給ガスを飽和させる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか一つに記載の方法を実施する反応装置において、
反応器胴体；

シフト変換触媒の固定床を保持しそして反応器管の胴体に沿う流下薄膜状の冷却剤との間接的な熱接触によって熱交換するように適合された、反応器胴体内部の 1 本以上の反応器管；胴体側の反応器管の上部末端は、胴体側に同心的に配置されそしてこれら管の壁から個々に間隔を置いた穿孔されたスリーブ状の冷却剤分配器および全周囲的に分配された溝を備えている管壁の少なくとも上部に管壁と同心的に円錐状出口を有するスリーブ状の適量吐出装置を配備している；

10

触媒床と接触する膜管の胴体側の浸透領域および膜管の管側の浸透領域を有する反応器管内部に同心的に配置された水素浸透膜；

触媒床の入口に連結された一酸化炭素含有供給ガス用反応器胴体入口手段および触媒床の出口に連結された、一酸化炭素の枯渇した供給ガスのための出口手段；

膜管の浸透領域に連結された水素用出口手段；

冷却剤用入口および出口手段；該入口手段は反応器管の胴体側に冷却剤をもたらすことに適合されている

を備える反応器。

20

【請求項 7】

膜管の浸透域に連結された掃引ガス用の入口手段を更に備える、請求項 6 に記載の反応装置。

【請求項 8】

加熱された冷却剤の出口手段および供給ガスの入口手段に連結された配管手段および / または加熱された冷却剤のための出口手段および掃引ガスのための入口手段に連結された配管手段を更に備える、請求項 6 に記載の反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

30

本発明は、触媒の存在下での一酸化炭素シフト反応によって一酸化炭素リッチのプロセス流から、一酸化炭素を水素に変換する改善された方法に関する。

【0002】

特に本発明は、反応性供給ガスから生じた水素を同時に膜分離しながら一酸化炭素含有供給ガスを等温シフト変換するための方法および反応装置に関する。

【0003】

【従来の技術】

このシフト反応は



発熱反応でありそして低い温度によるのが有利でありそして低温が CO - 変換を増加させる。それ故に、ガスが十分に活性のシフト触媒と接触されるという条件では、温度が低ければ低い程、合成ガスがますます CO₂ および H₂ にシフトされる。シフト反応を 300

40

以下（一般に 200 ～ 300 ；低温シフト反応）で実施する場合と 300 以上（一般に 300 ～ 500 ；高温シフト）で実施する場合との間には通常は常に相違がある。この理由のために、水素を生産および / または利用する多くの工業プラントにおいては、大量 CO - 変換のための高温シフト装置を備え、水蒸気の発生による冷却に続いて低温シフト装置で更に完全な CO - 変換を確実にすることが一般に通例である。

【0004】

反応温度を制御するためにおよび適当な反応速度のために反応熱は除かなければならない。それ故に慣用のシフト法は触媒床の間で中間熱除去を伴う二段階で行われる。

50

【 0 0 0 5 】

慣用の方法の設計においてはシフト法は鉄クロム触媒を用いて320～380 で最初の高温シフト反応器で行われる。発熱シフト反応であるためにシフトされるガスの温度は50～80 増加し、次いで銅 - 亜鉛 - アルミナ触媒との接触による次の第二の低温シフト反応のために約200 に冷却される。低温シフト反応からの流出ガス中の一酸化炭素の最終含有量は一般に0.1～0.3容量%の範囲にある。

【 0 0 0 6 】

慣用の二段階シフト法により達成される水素純度は約92%である。

【 0 0 0 7 】

幾つかの用途にとって慣用のシフト法で達成可能な水素純度は低過ぎ、第三シフト反応段階を上記の方法設計において加えるべきである。要するに最小限の一酸化炭素濃度を得るために、ガスを連続的に湿らせることによってプロセスにおける水含有量を増加することも提案された(国際特許出願公開第99/61397号明細書)。上記の両方の手段はプロセスの費用にマイナスの影響を及ぼす。

10

【 0 0 0 8 】

慣用の高温 - 低温シフト法への幾つかの改善がこの分野において提案されてきた。

【 0 0 0 9 】

米国特許第5,525,322号明細書には、反応混合物から生成水素を除くことによって反応を実質的に完結するように運転するために、水からおよび炭化水素から、反応器中でパラジウム膜およびニッケル触媒での水 - ガス - シフト反応によって超純粋な水素を製造する方法が開示されている。

20

【 0 0 1 0 】

高温シフト触媒を充填したシフト反応室、冷却ガスが導入される促進用熱転移のための充填剤を入れた冷却室およびシフト反応室と冷却室とを分離するための仕切を備えたプレート型高温シフト - コンバーターが米国特許第6,033,634号明細書に示されている。シフト反応室は、多孔板と水素透過性パラジウムフィルムよりなるプレート状仕切によって分離された水素ガス室を有する。それ故にシフト反応室で生成される水素だけが水素透過膜を透過して水素ガス室に行く。

【 0 0 1 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の総合的課題は、反応温度を等温的に制御することと水素選択膜によって水素生成物を連続的に除くことを組み合わせることによって、上記の公知のシフト法において一酸化炭素から水素への変換率を向上させることである。本発明の別の対象は等温膜シフト法において使用するための反応装置を提供することである。

30

【 0 0 1 2 】

【 課題を解決するための手段 】

上記の課題に従って、本発明は一酸化炭素を含有する供給ガスを等温シフト変換する方法において、

反応装置中の供給ガスを反応領域にシフト変換触媒の固定床を有する反応器管中に導入し；

40

供給ガスを水蒸気反応成分との一酸化炭素へのシフト変換反応において効率的な条件において触媒と接触させて水素としそして分配トレー上で反応器管の頂部に導入されそして反応器管の胴体側に沿って流下薄膜状の、反応管の少なくとも上部に設けられた溝による全周囲的分配によって各反応器管の壁に分配される冷却剤と間接的に熱交換することで反応を冷却しそして流下薄膜から、加熱された冷却剤を除き；

水素がシフト変換反応により生成された時に、該水素を水素選択膜を通して浸透領域に通し；

浸透領域から水素および反応領域から、一酸化炭素の枯渇した供給ガスを引き出す各段階を含むことを特徴とする、上記方法である。

【 0 0 1 3 】

50

本発明の方法で使用するのに適する触媒には、ハルドール・トプセ社 (Haldor Topsoe A/S) から市販される様な銅 - 亜鉛 - アルミニウム酸化物、銅 - 亜鉛 - クロム酸化物および鉄 - クロム酸化物をベースとする公知の高温または低温シフト触媒が含まれる。

【 0 0 1 4 】

本発明の有利な実施態様においては反応領域の冷却は冷却剤としての沸騰水によって蒸発法で行われる。かゝる実施態様においては、シフト触媒を含有しそして反応域を構成する反応器管に水を流下薄膜として適用してもよい。

【 0 0 1 5 】

冷却剤としての水の流下薄膜を使用した場合に、熱い反応器管を冷却する間に発生する水蒸気の一部はシフト反応において反応成分として使用することができる。それによって供給ガスは反応器管の胴体側を通りそして流下薄膜状水 - 冷却剤中で生成される水蒸気で湿潤される。

10

【 0 0 1 6 】

湿潤された供給ガスは次いで反応器管の管側に導入されそして以下に更に詳述する通り反応する。一酸化炭素含有供給ガスは水蒸気を含有していてもよく、供給ガス中のその水蒸気量は上述の通り流下薄膜状水中で生成される水蒸気で供給ガスを湿潤することによって増加され得る。

【 0 0 1 7 】

沸騰水冷却の別の長所は、発生する水蒸気の一部が浸透領域で掃引ガスとして利用できることである。掃引ガスは水素分圧を下げそして従って触媒床から浸透領域への水素の浸透速度を早めそして水素の回収率を向上させる。

20

【 0 0 1 8 】

本発明の上記のおよび他の構成要件および特徴を図面を引用して以下に詳細に説明する：図 1 は本発明の一つの実施態様に従う反応装置の横断面図である。

【 0 0 1 9 】

図 2 は本発明の反応装置で使用された冷却剤分配用集合体を備えた反応装置の反応器管の頂部区域を詳細に示している。

【 0 0 2 0 】

今や図 1 を引用して、等温膜シフト反応器 (2) は頂部管シート (8) と底部管シート (1 0) との間に配置された円筒状胴体の反応器管 (6) を内部に有している。

30

【 0 0 2 1 】

各管 (6) には反応器 (2) の頂部で供給ガス入口チャンネル (1 2) および管 (6) の頂部の入口 (1 4) を通して一酸化炭素含有供給ガスが供給される。反応した供給ガスは管 (6) の出口 (1 6) および反応器胴体の主出口パイプ (1 8) を通して引き出される。

【 0 0 2 2 】

更に各管 (6) は支持板 (2 2) 上に支持された適当なシフト触媒の触媒床 (2 0) を配備している。反応器管の管内部の中央に水素浸透膜管 (2 4) が配置されている。膜管は中間支持体 (2 6) によって適所にしっかり保持されている。

【 0 0 2 3 】

40

供給ガスは触媒床 (2 0) のシフト触媒と接触することによって上記の通り反応する。シフト反応によって生成される水素は膜管 (2 4) の浸透側 (2 8) に浸透することによって触媒床 (2 0) から連続的に引き出されそして反応器管 (6) の頂部で各膜管に連結された水素出口チャンネル (3 0) を通して回収される。

【 0 0 2 4 】

反応速度を早めるために、水素を上述の通りの掃引ガスで浸透側 (2 8) から掃引除去する。掃引ガスは各膜管 (2 4) の底に連結された入口 (3 2) を通して膜管に導入される。

【 0 0 2 5 】

上記の通り、シフト反応は強い発熱反応であり、供給ガスの適当な変換率を得るために

50

冷却することを必要とする。本発明のシフト反応器によって反応は液状冷却剤で反応器管を冷却することによって実質的に等温的に行う。冷却剤は、管（36）を通して反応器管の胴体側に供給された場合に、反応ガスとの間接的な熱交換状態である。加熱された冷却剤は管（34）を通して引き出されそして入口（36）を通して反応器に循環される前に外部で冷却される（図示していない）。

【0026】

本発明の実施態様において反応は流下薄膜反応器で沸騰水によって冷却される。それによって冷却水は分配トレー（38）上で管（36）を通して反応器の頂部にもたらされそして図2を引用して以下で更に詳細に説明される分配用集合体（40）によって各反応器管（6）の壁に分配される。流下薄膜によって、反応器に導入される反応器供給ガスは、反応器管に導入する前に供給ガスを通した時に水蒸気反応生成物で湿潤され得る。乾燥供給ガスは本発明のこの実施態様によると入口（42）を通して反応器に導入されそして反応器管の胴体側に沿って分配トレー（38）まで上方に通されそして湿らされ、湿ったガスを通すためにトレー（38）中に備えられた煙突（図示してない）を通して管（44）で反応器から引き出される。湿ったガスは最後に上述の通り反応器に通される。

10

【0027】

図2は分配トレー（38）の内部に配置された反応器管（6）の上部および分配用集合体（40）を示す立体分解図である。

【0028】

集合体（40）は穿孔（440）を有する分配スリーブ（420）および適量吐出スリーブ（48）中に取り付ける鋸歯状の滴下エッジ（46）よりなる。

20

【0029】

冷却剤、例えば水は、スリーブ（420）中の穿孔（440）を通してトレー（38）から管（6）の胴体側に沿って流下薄膜として上記集合体によって供給される。各管の全周囲に冷却剤を分配するために、スリーブ（48）の出口末端（50）が管（6）の壁に取り付けられそして冷却剤が適量吐出スリーブ（48）の末端で切欠き部（52）を通して分配される。

【0030】

スリーブ（48）を離れる冷却剤は管壁の少なくとも上部に設けられた溝（54）によって管（6）の壁に対してその全周囲に分配される。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の一つの実施態様に従う反応装置の横断面図である。

【図2】図2は本発明の反応装置で使用された冷却剤分配用集合体を備えた反応装置の反応器管の頂部区域を詳細に示している。

【符号の説明】

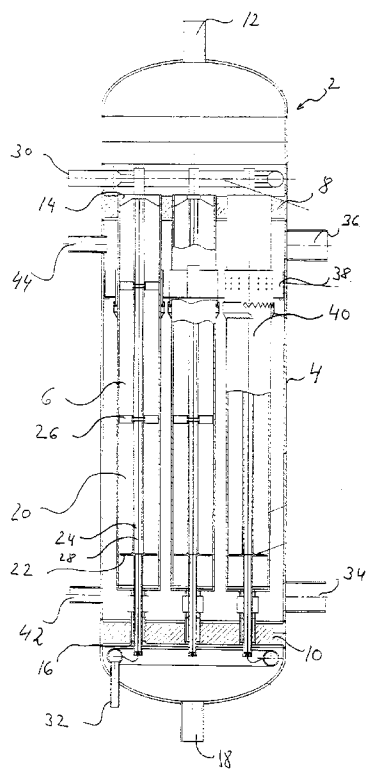
- 2・・・シフト反応器
- 6・・・反応器管
- 8・・・頂部管シート
- 12・・・容器ガス入口チャンネル
- 16・・・供給ガス出口
- 18・・・主出口パイプ
- 20・・・触媒床
- 22・・・支持板
- 24・・・膜管
- 26・・・中間支持体
- 30・・・水素出口チャンネル
- 38・・・冷却水分配トレー
- 40・・・分配用集合体
- 420・・・分配スリーブ
- 440・・・穿孔

40

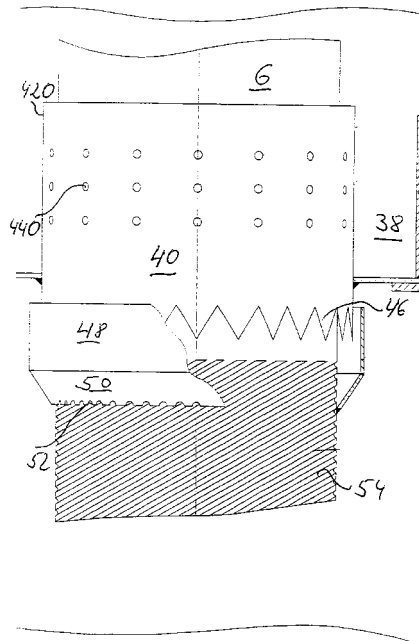
50

46・・・滴下エッジ
48・・・吐出スリーブ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 2 8 D 3/02 (2006.01) F 2 8 D 3/02

(72)発明者 エリク・レグステッド - ニールセン
デンマーク国、コペンハーゲン・エヌヴェ、フレデリクスボルクベエイ、226

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 特開昭63-084629(JP,A)
米国特許第04932468(US,A)
特開平02-009439(JP,A)
特開昭60-041771(JP,A)
特開2001-146404(JP,A)
M. Bracht et al, Water gas shift membrane reactor for CO2 control in IGCC systems: techno-economic feasibility study, Energy Conversion and Management, Elsevier, 1997年, Vol.38, Suppl.1, P.S159-S164

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74
C01B 3/2 - 3/58
B01J 19/00-19/24
B01D 53/22
B01D 63/00-63/16
F28D 3/00- 3/04