

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5433563号
(P5433563)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

(51) Int.Cl.

F 1

F23D 14/16 (2006.01)

F23D 14/16

Z

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/38

F23C 5/08 (2006.01)

F23C 5/08

請求項の数 10 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2010-501547 (P2010-501547)
 (86) (22) 出願日 平成20年3月5日 (2008.3.5)
 (65) 公表番号 特表2010-523928 (P2010-523928A)
 (43) 公表日 平成22年7月15日 (2010.7.15)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2008/000292
 (87) 國際公開番号 WO2008/132312
 (87) 國際公開日 平成20年11月6日 (2008.11.6)
 審査請求日 平成23年3月3日 (2011.3.3)
 (31) 優先権主張番号 0702412
 (32) 優先日 平成19年3月30日 (2007.3.30)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 509119887
 イエフペ
 フランス国 92852 リュエイユ マ
 ルメゾン セデックス アヴニュー ド
 ボワ プレオ 1-4
 (74) 代理人 100060874
 弁理士 岸本 琢之助
 (74) 代理人 100079038
 弁理士 渡邊 韶
 (74) 代理人 100106091
 弁理士 松村 直都
 (72) 発明者 ジルディエール フアブリス
 フランス国 オルリエナ シエ デュ ク
 リュ 0197

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多孔性バーナを用いる新規水蒸気改質炉

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1 ~ 30 個の炭素原子を含有する炭化水素留分を水素製造のために水蒸気改質するための炉であって、一式の垂直のバヨネットタイプの管を含み、該バヨネットタイプの管は、前記炉の上壁につり下げられ、部分的にニッケルベースの触媒を充填され、前記管は、7 ~ 15 メートルの長さを有し、縦長列の形態で分配され、水蒸気改質反応に必要な熱は、加熱されるべき管の列の間に置かれた列の形態で配置された多孔性縦長バーナを用いた燃焼によって触媒管に供給され、バーナの列が間に置かれた管の2つの列の間の距離は、600 ~ 1200 mm の範囲であり、管の列と多孔性縦長バーナの最も近い列の間の距離は、300 ~ 600 mm の範囲であり、同一の列に属する2つの連続する管の間の中心距離は、250 ~ 400 mm である、炉。

【請求項2】

燃焼空気は、炉の頂部に位置する煙道を介して供給され、燃焼煙霧は、炉の底部に位置する煙道によって集められる、請求項1に記載の水蒸気改質炉。

【請求項3】

燃焼空気は、炉の底部に位置する煙道を介して供給され、燃焼煙霧は、炉の頂部に位置する煙道によって集められる、請求項1に記載の水蒸気改質炉。

【請求項4】

多孔性縦長バーナの分配器の外壁と多孔性要素との間の距離は、0.5 ~ 1.0 cm の範囲である、請求項1 ~ 3 のいずれか1つに記載の水蒸気改質炉。

【請求項 5】

多孔性縦長バーナは、50%未満の多孔度を有する多孔性要素を有する、請求項1～4のいずれか1つに記載の水蒸気改質炉。

【請求項 6】

加熱されるべき管の長さは、10～14メートルの範囲である、請求項1～5のいずれか1つに記載の水蒸気改質炉。

【請求項 7】

同一の列に属する2つの連続する管の間の中心間距離は、300～400mmの範囲である、請求項1～6のいずれか1つに記載の水蒸気改質炉。

【請求項 8】

多孔性バーナ(3)の中心分配器(17)は、少なくとも2つのセクタに分割され、各セクタは、燃料の流れの方向において前記分配器に沿う軸方向距離に伴って径が増加するオリフィス(20)を有する、請求項1～7のいずれか1つに記載の水蒸気改質炉。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか1つに記載の炉を利用して天然ガスまたはナフサを水蒸気改質する方法であって、多孔性縦長バーナに供給するために用いられる燃料は水素を5～100%モルの範囲の比率で含む、方法。

【請求項 10】

請求項1～8のいずれか1つに記載の炉を利用して天然ガスまたはナフサを水蒸気改質する方法であって、600超の温度に予備加熱された燃焼空気を炉に供給する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素仕込原料を水蒸気改質して合成ガスを製造するための炉の分野に関する。用いられる仕込原料は、1～30個の炭素原子を含有するあらゆる炭化水素であり得るが、それは、通常、天然ガスまたは「ナフサ」と称される軽質ガソリンに類似する留分によって構成される。

【0002】

水蒸気改質炉は、典型的には、10～15メートル長の一式の垂直管によって構成され、その内側に、プロセス流体が流通し、その一式の管は、複数の平行な列に組織化されている。

【0003】

管は、種々の方法で配置された一式のバーナによって加熱される。

【0004】

「頂部発火(top fired)」炉では、バーナは、炉の上部に置かれ、バーナに由来する炎は、頂部から底部に向けられる。

【0005】

テラス壁(terrace-wall)発火炉では、バーナは、管の平面に対して実質的に垂直な複数の水平列に配置され、テラスとして知られているこれらの列は前記管に沿って段状に置かれる。

【0006】

最後に、炉床(hearth)と称される下部にバーナが設置された炉も存在しており、バーナに由来する炎は、底部から頂部に方向づけられる。

【0007】

それらの種々の構成全ては、水蒸気改質反応に必要なエネルギーを、加熱されるべき管を取り囲む加熱点の離散的集合の形態で実質的に均質な方法で供給する。

【0008】

本発明では、用いられるバーナのタイプのために、この一式の加熱点は、連続的な加熱ゾーンによって置き換えられ、これは、加熱されるべき管に実質的に平行であり、炎が閉じ込められるため、これは、加熱されるべき管がバーナ近くにあることを可能にする。

10

20

30

40

50

【0009】

これにより、結果として、従来技術の炉と比較して加熱されるべき管に沿う熱流束におけるより卓越した正確さおよび改善されたコンパクトさの両方がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、従来技術の水蒸気改質炉におけるバーナおよび加熱されるべき管の典型的な配列の側面図を示す。炎は、炉の上部に置かれ、垂直下方に進展するように図示されている。

【図2】図2は、本発明による水蒸気改質炉におけるバーナおよび加熱されるべき管の典型的な配列の側面図を示す。

10

【図3】図3は、本発明による水蒸気改質炉におけるバーナおよび加熱されるべき管の典型的な配列の側面図を示し、管は、バヨネットタイプのものである。

【図4】図4は、本発明において用いられる縦長多孔性バーナを示す。

【図5】図5は、反応流体の流通のより良い理解を提供する加熱されるべき管として用いられるバヨネット管を示す。

【背景技術】

【0011】

水蒸気改質炉は、主に、水素の製造のために用いられる。それらは、炭化水素および水蒸気の混合物を水素、炭酸ガスおよび一酸化炭素の混合物に転化することができる。

【0012】

このような炉の記載は、多くの書類、例えば、非特許文献1の著書において見出され得る。

20

【0013】

水蒸気改質炉は、ニッケル(Ni)ベースの触媒により充填された管を含み、この管は、900近くの反応剤出口温度を得るために十分に加熱されなければならない。

【0014】

水蒸気改質管の内側の圧力は、一般的には10~30バールの範囲である(1バール=10⁵パスカル)。

【0015】

これらの管は、バーナを用いて加熱されるが、バーナは、通常、炉のアーチ内、炉床内にまたはテラスとして配置され、上記の異なるタイプの炉を生じさせる。

30

【0016】

図1は、アーチ内にバーナを有する従来技術の炉の典型的な図を図示する。(1)で表示される加熱されるべき管に対する(2)で表示されるバーナの配列が示される。管の2つの列の間の間隔は2m近くであり、単一の列の2つの管の間の間隔は、管の径に応じて通常200~400mmである。

【0017】

管の径は、一般的には70~150mmの範囲である；それらは、一般的に、7~15メートル長の範囲である；触媒により充填される管の部分は、通常、約10m長である。

40

【0018】

図1はまた、アーチ内に置かれたバーナ(2)を出る炎を示す。前記炎は、管が流れる(flowing)ことを防ぐために隣接の管(1)に触れてはならない；このことは、管の列の間の大きな間隔を説明する。

【0019】

現在、この間隔の制約のため、水蒸気改質炉当たりの管の数は、約1000に制限されており、これにより、水素製造装置のための容量は、製造されるH₂ 約100000m³/時の最大値に制限される。

【0020】

水素(H₂)は、水蒸気改質炉からの出口において直接的には製造されない。

【0021】

50

炉からの流出物は、CO、CO₂、H₂およびH₂Oの混合物であり、この混合物は、CO転化装置と称される第1の装置において低温で混合物中のH₂の比率を最大にするように変換される。

【0022】

次に、第2の装置において、CO₂およびH₂Oが除去されて、一般的には95%近くの純度で水素を出し、これは、必要に応じて、残留CO₂の膜分離のための装置を用いて向上させられ得、この装置は、98%超の純度で水素を回収し得る。

【0023】

水蒸気改質炉の下流の全体的な水素製造連鎖は、炉のみに関係する本発明の部分を形成しない。しかしながら、炉の出力(power)は、しばしば、その水素製造容量によって特徴付けられる。

10

【0024】

最後に、従来技術の水蒸気改質炉の構造は、炉の下部を介して燃焼煙霧が排出されることを可能にする煙道(6)の存在を含み、空気は、一般的に、燃料との混合物として直接的にバーナに導入されることが留意されるだろう。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0025】

【非特許文献1】マーティン・ブイ・ツウィッグ(Martyn V Twigg)著、「キャタリスト・ハンドブック(Catalyst Handbook)」、第2版、1989年

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0026】

(発明の簡単な説明)

本発明は、炭化水素留分(一般的には1~30個の炭素原子を含有する)を水素の製造のために水蒸気改質するための炉であって、ニッケルベースの触媒により部分的に充填された一式の垂直管を含む、炉に関する。

【0027】

本発明の水蒸気改質炉の管は平行列の形態で分配され、水蒸気改質反応に必要な熱は、加熱されるべき管の列の間に置かれた列の形態で配置された多孔性の縦長(longilinear)バーナを用いた燃焼によって触媒管に供給される。

30

【0028】

バーナの列が間に置かれた管の2つの列の間の距離は、一般的には600~1200mmの範囲、好ましくは650~1000mmの範囲である。

【0029】

バーナの列と管の最も近い列との間の距離は、それ故に、300~600mmの範囲、好ましくは300~500mmの範囲である。

【0030】

同一の列に属する2つの連続する管の間の中心間距離は、一般的には、250~400mmの範囲、好ましくは300~400mmの範囲である。

40

【0031】

燃焼空気は、通常、炉の頂部に位置する煙道を介して供給され、燃焼煙霧は、炉の底部に位置する煙道を介して集められる。

【0032】

別のバリエーションでは、燃焼空気は、炉の底部に位置する煙道によって供給され、燃焼煙霧は、炉の頂部において位置する煙道によって集められる。

【0033】

本発明の炉において用いられる燃料は、あらゆる性質のものであってよい。通常、それは、製油所装置のバージ、または、天然ガス、または、水蒸気改質炉が設置される場所において利用可能な種々の燃料のあらゆる混合物に由来する燃料である。

50

【0034】

本発明の水蒸気改質炉において用いられるバーナは、中心縦長分配器によって構成された多孔性縦長バーナであり、この中心縦長分配器は、一般的には、円筒形の形状であり、多孔性の環状要素によって取り囲まれている。分配器の外壁と多孔性環状要素との間の距離は、一般的には0.5~10cmの範囲である。

【0035】

多孔性要素の多孔度は、一般的には50%以下、好ましくは20%以下である。

【0036】

加熱されるべき管は、炉の高さ全体にわたって延びる単純な垂直管であってよく、または、好ましいバリエーションにおいて、それらは、炉の上壁からつるされたバヨネットタイプの管 (bayonet type tube) であってよい。10

【0037】

管の懸垂システムは、当業者に知られるあらゆるタイプのものであってよい；本発明は、特定の懸垂システムに関係しない。

【0038】

50000~150000Nm³/時の範囲の水素製造容量を有する炉について、加熱されるべき管は、一般的には7~15メートル長の範囲、好ましくは10~14メートル長の範囲である。

【0039】

本発明は、本発明による炉を用いて天然ガスまたはナフサを水蒸気改質するための方法として規定されてもよい。20

【0040】

場合によっては、用いられる燃料は、水素を5~100%モルの比率で含み得る。特定の場合において、用いられる燃料は、水素のみによって構成されてよく、この水素は、部分的には、水蒸気改質炉流出物に由来する。

【0041】

燃焼空気は、一般的には600程度、好ましくは700超の温度に予備加熱された炉に供給される。

【発明を実施するための形態】

【0042】

(発明の詳細な説明)

本発明は、多孔性バーナと称される、バーナの不可欠な部分を形成する多孔性要素の直近に閉じ込められた炎を生じさせることができるタイプのバーナの使用に連続的な水蒸気改質炉における開発に関する。平面炎 (flat flame) としても知られているこの炎は、加熱されるべき管に沿った温度プロファイルをより良好に制御すると共に、炉の設定のコンパクト性を大幅に向上させることができる。加熱されるべき管は、少なくとも一部、約16mm径および10mm高さの円筒形の形態のニッケルベースの触媒により充填される。反応流体は、管の内側を流通する。石油留分の水蒸気改質反応は高度に吸熱性であるので、これらの管は、反応に必要な熱を受けるために加熱されなければならない。

【0043】

より正確には、本発明は、多孔性縦長バーナであって、一式の管を加熱し得るものと、従来技術のものよりはるかにコンパクトである接触水蒸気改質炉を製造し得る該管と該バーナの間の配列との使用に関する。40

【0044】

本発明による図2は、加熱されるべき管(1)に対する多孔性バーナ(3)の配列を示し、管(1)は、図2の場合、炉の頂部から底部に垂直に延びる単純な管である。

【0045】

図3は、バヨネット管(4)および多孔性のバーナ(3)を用いる本発明の炉の配列を示す。図3に示される構成において、管は、炉床の底部に達しておらず、煙霧排出煙道(6)の上方で止まっている一方で、バーナ(3)は、空気入口煙道(5)の下方で止まつ50

ている。

【0046】

この配列は、単純な管を有する配列よりはるかにコンパクトであり、管の列は、1メートル以下によって間隔を空けられ得（逆に、従来技術では2メートル以上）、これは、従来技術と比較して水蒸気改質水素製造装置の容量のほぼ2倍である。

【0047】

図4は、縦長多孔性バーナ（3）の主要な要素を示す。

【0048】

このタイプの縦長多孔性バーナの完全な記載は、06/10999号で出願された特許出願において見出され得る。

10

【0049】

多孔性縦長バーナ（3）は、中心分配器（17）を用いて燃料（図4において（H）で表示される）を供給される。この中心分配器（17）は、それ自体、実質的に垂直であり、環状の形状の0.5～5cmの範囲の厚さを有する多孔性要素（18）によって取り囲まれる。

【0050】

この多孔性バーナにおいて、分配器と多孔性要素の間の距離（図4においてゾーン（19））は、0.5～10cmの範囲の値を有する。

【0051】

多孔性要素（18）は、50%未満、好ましくは30%未満の多孔度を有し、多孔度は、前記多孔性要素のかさ容積に対する空隙容積として定義される。

20

【0052】

燃料（H）は、中心分配器（17）の長さ全体に沿って、場合によっては、一式のオリフィス（20）であって、分配器に沿うそれらの位置に伴って変動する径を有するオリフィス（20）によって分配され、表面においてまたは実際に多孔性要素（18）の範囲内で燃焼空気と接触して燃焼する。

【0053】

本発明において用いられる多孔性バーナ（3）は、中心分配器（17）を有し、これは、単一のオリフィス径を有する単一のセクタを有してよく、または、少なくとも2つのセクタに分割されて、各セクタは、同一径のオリフィス（20）を有し、種々のセクタは、異なる径のオリフィスを有してもよい。

30

【0054】

例えば、中心分配器（17）は、少なくとも2つのセクタに分割されて、各セクタは、燃料の流れの方向において分配器に沿う軸方向距離に伴って増加する径を有するオリフィス（20）を有してよい。

【0055】

多孔性バーナ（3）のための分配器の種々の実施形態の非制限的な例の目的で、中心分配器（17）は、少なくとも2つのセクタに分割されて、各セクタは、燃料の流れの方向において指數関数に従って増加する径を有するオリフィス（20）を有してよい。この配置は、多孔性バーナ（3）の長さを通じてほぼ一定の熱流束を生じさせ得、このことは、燃料が前記分配器に導入される端部から最も遠いオリフィスに必然的により少ない燃料流量をもたらすであろう分配器に沿う圧力降下のため、単一のオリフィス径を有する場合にはないだろう。この態様は、多孔性バーナ（3）が10m以上の長さを有し得る場合に、本発明との関連で一層重要である；それらは、15メートル長まであり得る。

40

【0056】

燃焼に由来する炎は、多孔性円筒形要素（18）の直近に閉じ込められたままであり、その結果、500mm程度、好ましくは400mm程度の短い距離は、ホットスポットのあらゆる危険性を避けるためにバーナ（3）と触媒管（4）との間で十分である。

【0057】

酸化剤、一般的には燃焼空気は、燃料と予め混合することなく、煙道（5）を介して別

50

々に供給され、煙霧は、煙道（6）によって回収される。

【0058】

図3に示される本発明の好ましいバリエーションでは、単純な管ではなく、バヨネット管と称される管（4）が図5に示されるように用いられる。

【0059】

これらのバヨネット管（4）は、外側エンベロープ（outer envelope）（25）に沈められた中心管（26）を含み、中心管（26）は、反応流出物が反応器から排出されることを可能にする端部（28）を有する。外側エンベロープ（25）は、端部（29）を含み、この端部（29）を介して、反応流体は、中心管（26）を取り囲む環状ゾーン（27）に導入される。

10

【0060】

環状ゾーン（27）は、少なくとも部分的に、水蒸気改質触媒を充填される。この水蒸気改質触媒は、一般的には小円筒形またはリングの形態であり、約16mmの径および11mmに近い高さを有する。

【0061】

環状ゾーンの下部は、反応流体の方向の変化に対応する圧力降下を制限するために、触媒円筒形物の径より大きい径を有する小球（beads）を充填され得る。

【0062】

反応性流体は、環状の触媒ゾーン（27）中を通過し、次いで、約180°方向を変えた後、中心管（26）中を通過し、一般的には炉の外側に適正に位置する収集器または任意の他の等価なシステムにおける収集のために前記中心管の端部（28）を介して炉から排出される。

20

【0063】

バヨネット構成のため、中心管（26）中を流通する流出物からの熱の一部は、環状ゾーン（27）中を流通する仕込原料を加熱するために回収される。熱移動の効率は向上させられる；所与の仕込原料流量のための炉の出力は、それ故に、低減させられる。

【0064】

（実施例：本発明に合致する）

天然ガスの水蒸気改質が、図3に示されるようなバヨネット管を用いた水蒸気改質炉において行われた。

30

【0065】

燃料ガスは、PSA（pressure swing absorption/desorption）装置からのオフガス（off-gas）および天然ガスの混合物であった。

【0066】

PSA装置からのガスは、以下のモル組成を有していた：

H ₂ :	26%
CO ₂ :	49%
CH ₄ :	17%
CO :	8%（痕跡量の窒素および水を伴う）。

【0067】

40

天然ガスと混合された場合、以下の組成を有する燃料ガスが得られた：

H ₂ :	25%
CO ₂ :	48%
CH ₄ :	18%
CO :	9%

水蒸気改質炉は、1時間当たり水素16000キロモル、すなわち、32トン/時を生じさせることができたが、これは、管に移されるために約40MW（メガワット、すなわち10⁶ワット）の熱を供給することを必要とした。

【0068】

25%の過剰の空気により、燃料消費は燃料ガス950キロモル/時であり、700

50

に予備加熱された空気 3 1 1 5 キロモル / 時を必要とした。

【 0 0 6 9 】

煙霧は、炉の温度および圧力の条件の下に 3 9 1 1 キロモル / 時、すなわち 4 0 0 0 0 0 m³ / 時の量で生じさせられた。

【 0 0 7 0 】

煙霧は、975 で炉を出た。煙霧の圧力は 1.2 絶対バールであった (1 バール = 1 0⁵ パスカル)。

【 0 0 7 1 】

煙霧からのエネルギーの一部は、燃焼空気を予備加熱するために用いられた。

【 0 0 7 2 】

煙霧を排出するための各煙道は、350 mm の内部幅および 1000 mm の内部高さを有しており、これは、0.35 m² の流れ断面に対応していた。

【 0 0 7 3 】

各煙道は、10000 m³ / 時の煙霧の流れを受けた。

【 0 0 7 4 】

煙道中の煙霧のスループットは 8 m / s であった。

【 0 0 7 5 】

本発明の水蒸気改質炉は、1720 個の垂直バヨネットタイプの管を含んでおり、その環状部分は、ニッケルベースの触媒を充填されていた。

【 0 0 7 6 】

触媒粒子は、16 mm の径および 11 mm の高さを有する小円筒形として成形された。

【 0 0 7 7 】

各バヨネット管は、長さ 12 m、外径 190 mm および内径 135 mm の外側エンベロップによって構成されていた。

【 0 0 7 8 】

バヨネット管の外側エンベロップの内側に位置する中心管は、35 mm の径を有していた。

【 0 0 7 9 】

バヨネット管は、40 列に分配され、各列は、43 個の管を含んでいた。

【 0 0 8 0 】

管の列は、750 mm によって間隔を空けられ、30 m の内部の炉の長さを覆っていた。

【 0 0 8 1 】

所与の列にわたって、中心間距離によって測定された管の間隔は、350 mm であった。

【 0 0 8 2 】

1677 個の多孔性バーナが用いられ、管の列の間に置かれた 39 列に分配された。各列は、43 個のバーナを含んでいた。

【 0 0 8 3 】

それぞれ 10 メートル長の多孔性バーナの 1 つの列は、管の各列の間に置かれ、350 mm の中心管距離によって分けられていた。

【 0 0 8 4 】

多孔性バーナの外径は 100 mm であった。

【 0 0 8 5 】

中心穿孔分配器の径は 20 mm であった。

【 0 0 8 6 】

分配器と多孔性ゾーンとの間の間隔 (図 4 において (19) で表示される) は、10 m m であった。

【 0 0 8 7 】

多孔性要素 (18) は 30 mm 厚であった。

10

20

30

40

50

【0088】

多孔性要素(18)の多孔度は0.1であった。

【0089】

それ故に、本発明の炉の内部寸法は以下の通りであった：

幅： 15 m

長さ： 30 m

高さ： 14 m

比較の目的で、本実施例の炉と同一のサイズを有する従来技術の炉は、12トンの水素を生じさせることができたにすぎず、32トン/時とはならなかった。

【0090】

それ故に、本発明の水蒸気改質炉のコンパクト性の向上は顕著である。

10

【図1】

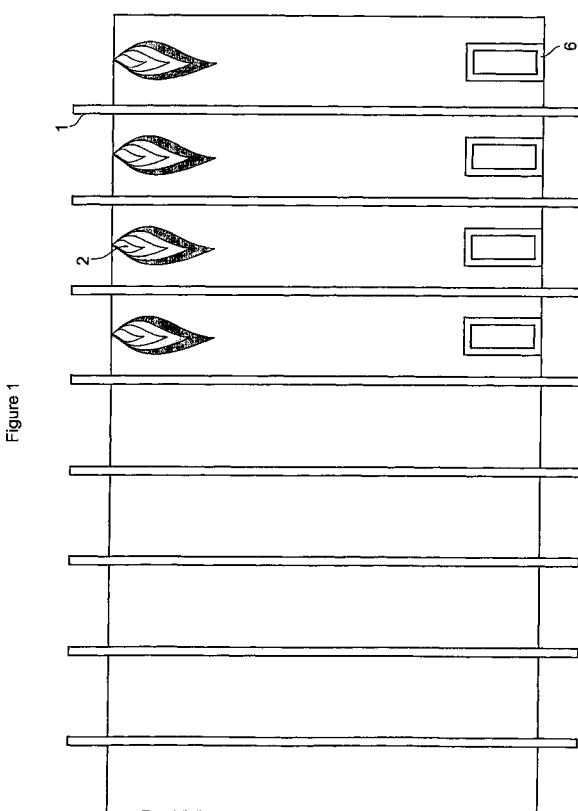


Figure 1

【図2】

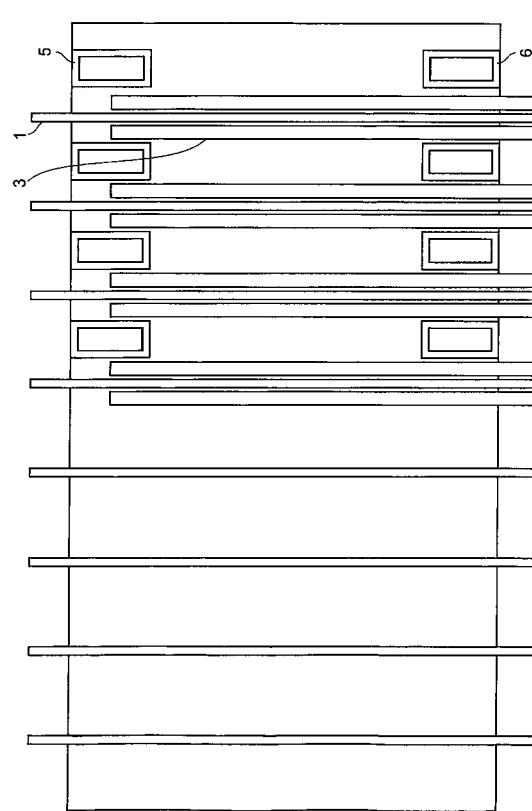
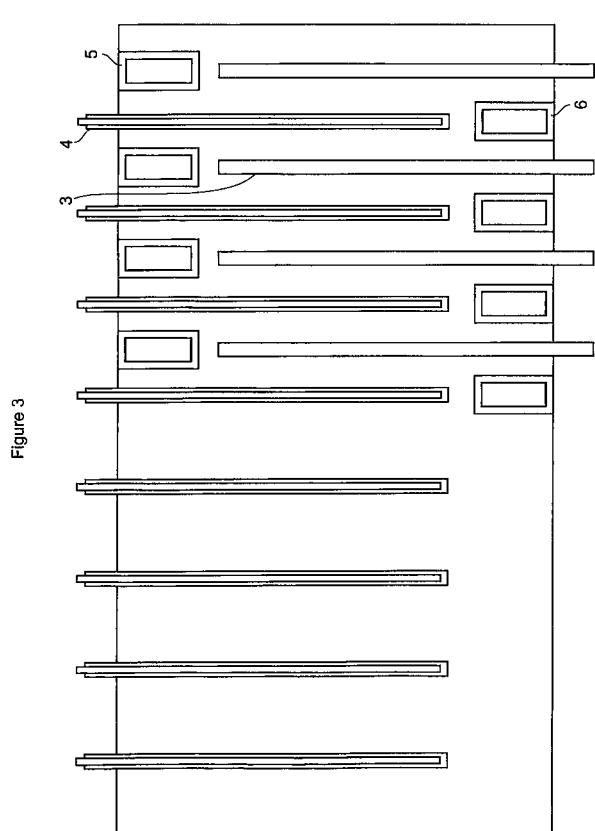
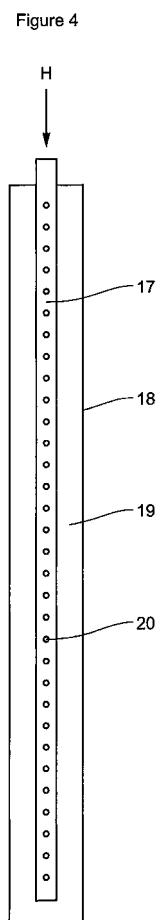


Figure 2

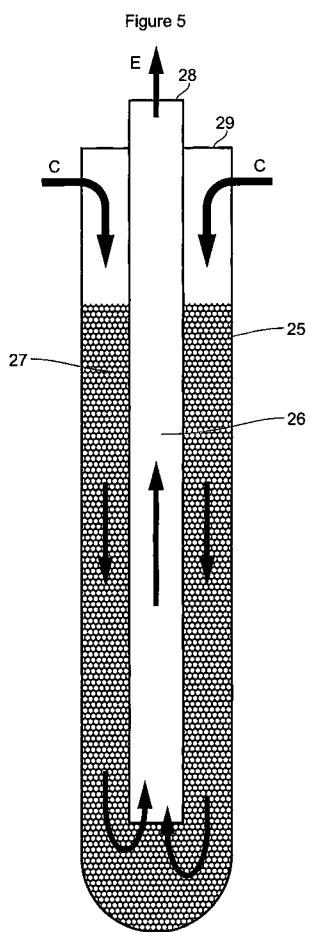
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 フィッシャー ベアトリス
フランス国 リヨン エムテーウ デ ジェノヴェフェン 0008

審査官 後藤 泰輔

(56)参考文献 米国特許第03119671(US, A)
国際公開第98/014536(WO, A1)
特開2003-321205(JP, A)
特開2004-083306(JP, A)
特開2005-272167(JP, A)
特開2000-356317(JP, A)
独国特許出願公開第19921420(DE, A1)
特開平7-109106(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 3/00 - 6/34
F23C 1/00 - 9/08
F23D 14/00 - 14/18, 14/26 - 14/84