

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4590262号
(P4590262)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 3/38 (2006.01)

C O 1 B 3/38

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-516288 (P2004-516288)
 (86) (22) 出願日 平成15年6月24日(2003.6.24)
 (65) 公表番号 特表2005-530673 (P2005-530673A)
 (43) 公表日 平成17年10月13日(2005.10.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/020792
 (87) 国際公開番号 W02004/000725
 (87) 国際公開日 平成15年12月31日(2003.12.31)
 審査請求日 平成18年6月20日(2006.6.20)
 (31) 優先権主張番号 60/391,360
 (32) 優先日 平成14年6月25日(2002.6.25)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 10/458,399
 (32) 優先日 平成15年6月10日(2003.6.10)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023630
 エクソンモービル リサーチ アンド エ
 ンジニアリング カンパニー
 EXXON RESEARCH AND
 ENGINEERING COMPANY
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
 8801-0900, アナンデイル, ルー
 ト 22 イースト, 1545, ビー. オ
 ー, ボックス 900
 (74) 代理人 100106596
 弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧力スウィング改質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 炭化水素を、該炭化水素の少なくとも一部分がスチームまたはスチームおよび C
 O₂ と共に、少なくとも 500 hr⁻¹ の空間速度で、床充填物質および触媒を含む第一
 域の第一の端部を通して導入されることによって改質する工程、

(b) 工程 (a) の生成物の少なくとも一部分を、床充填物質を含む第二域に送り、顕
 熱が生成物から充填物質に移動される工程、

(c) 生成物の全てを、該第二域から除去する工程、

(d) 酸素含有ガスを、該第二域の第一の端部中に導入する工程、および

(e) 該酸素含有ガスを、燃料と接触させ、該ガスおよび燃料を該域内で燃焼させ、そ
 れにより該第一域を改質温度に再加熱し、該第一域の第一の端部を通して出るフルーガス
 をもたす工程

を含むことを特徴とするサイクル式改質および再加熱方法。

【請求項 2】

前記燃料と前記酸素含有ガスとの前記燃焼は、前記第一および第二域の間の界面で生じ
 ることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

非燃焼性ガスは、工程 (c) の直前または工程 (e) の直後のいずれかで、前記第二域
 の第一の端部中に導入され、前記第二域を横切って流れ、それにより熱が、該第二域から
 該第一域に移動されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

工程 (a) は、工程 (e) の圧力よりも高い圧力で行われることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

容積伝熱要件 (H) / 容積伝熱係数 (h v) の比である伝熱特性 (ΔT_{HT}) が 0 . 1 ~ 5 0 0 の範囲であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒は、貴金属成分、第 V I I I 族金属成分、A g、C e、C u、L a、M o、M g、S n、T i、Y、および Z n からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記第一域、前記第二域、またはその両者の前記充填物質は、マグネシウムアルミニウムシリケート、アルミニウムシリケートクレー、ムライト、アルミナ、シリカ - アルミナ、ジルコニア、およびこれらの混合物からなる群から選択される物質からなることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記炭化水素、スチーム、またはスチームおよび C O₂ 原料の入口温度は、2 0 ~ 6 0 0 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記改質温度は、7 0 0 ~ 2 0 0 0 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 1 0】

前記酸素含有ガスの入口温度は、2 0 ~ 6 0 0 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記炭化水素、スチーム、またはスチームおよび C O₂ 原料は、改質生成物と熱交換されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記酸素含有ガスは、前記流出するフルーガスに対して熱交換されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 1 3】

前記温度を、前記第一および第二域の間の界面で測定し、予め決定された第一の温度に到達すると、前記酸素含有ガスは、該第二域に導入される工程、および

前記温度を、前記第一域の第一の端部で測定し、予め決定された第二の温度に到達すると、炭化水素、スチーム、またはスチームおよび C O₂ 原料は、前記第一域の前記第一の端部に導入される工程

を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

工程 (c) における前記改質生成物の組成を測定し、予め決定された組成に到達すると、工程 (a、b、c) が終了される工程、および

40

前記温度を、前記第一域の第一の端部で測定し、予め決定された第二の温度に到達すると、改質および回収工程 (a、b、c) が始められる工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、一般に、合成ガスの製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、サイクル式スチーム改質方法に関し、その際炭化水素を含む原料は、一酸化炭素および水素の混合物に転化される。

【背景技術】

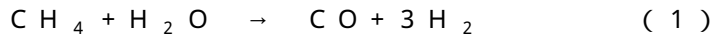
50

【 0 0 0 2 】

従来の合成ガス生成プロセスには、スチーム改質、ガス相部分酸化、および自動熱改質が含まれる。これらのプロセスはいずれも、相互に比較された場合には利点および欠点を有する。

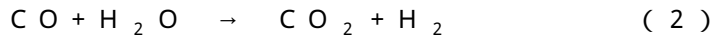
【 0 0 0 3 】

スチーム改質プロセスにおいては、スチームは、炭化水素を含む原料と反応されて、水素リッチの合成ガスが製造される。一般的な化学量論は、メタンについて示すと、



である。

典型的には、過剰のスチームが、平衡を右に押し進めるのに用いられる。水素製造に適用される場合には、過剰のスチームはまた、水性ガスシフトを増大するのに役立つ。

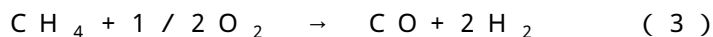


【 0 0 0 4 】

反応の激しい吸熱性のために、スチーム改質は、典型的には、触媒が管中に充填された大きな加熱炉で行われる。管は、製造された合成ガスの高圧に耐え、一方熱を 1 0 0 0 に近い温度で伝達しなければならない。(非特許文献 1) に記載されるように、スチーム改質プロセスの効率(生成物合成ガスの燃焼熱/改質原料および加熱炉燃料の燃焼熱として定義される)は約 7 9 % であり、一方空間速度(C_1 等量の原料の時間あたり標準立法フィート/触媒床 ft^3 (標準立法メートル/触媒床 m^3)) として定義される)は 6 9 0 hr^{-1} である。残念ながら、スチーム改質の加熱炉は、非常に大きな容積の空間(管の容積より大きな大きさ)を占め、そのために低い生産性が、プロセスの経済的な魅力を限定する。

【 0 0 0 5 】

ガス相部分酸化プロセスは、炭化水素を含む原料をガス相で部分酸化することを含む。原料成分は、バーナーで導入され、そこでそれらは準化学量論酸素と燃焼して、合成ガス混合物が製造される。理想的なガス相部分酸化反応は、メタンに付いて示すと、



である。

しかし、ガス相反応の動力学は、原料のいくらかを過剰酸化する傾向があり、過剰な熱の発生、ならびに実質的な収量の H_2O 、 CO_2 、および未反応炭化水素(反応器にすすとして残るであろう)が生成される。

【 0 0 0 6 】

これらの理由については、ガス相部分酸化の化学がクリーンな原料に適用される場合には、スチームを原料に添加し、スチーム改質触媒床をガス相部分酸化の反応器槽の底部に加えることが好ましい。ガス相部分酸化およびスチーム改質のこの組み合わせは、自動熱改質と呼ばれる。スチーム改質に必要な熱は、ガス相部分酸化反応によって発生された過剰の熱から、現場で供給される。

【 0 0 0 7 】

自動熱改質は、実質的に、スチーム改質よりコンパクトであろう。何故なら、加熱炉が、反応熱を供給するのに用いられないであろうからである。ガソリン出力の燃料電池車について、現在開発中の自動熱改質の実施形態は、接触部分酸化工程を利用する。これは、ずっとより高いコンパクト性を自動熱改質プロセスにもたらすであろう。自動熱改質反応器の熱効率は、一般に 9 0 % の範囲にある。接触部分酸化に基づく自動熱改質は、高い生産性(C_1 当量として、 10^4 の大きさのガス空間速度)を有するであろうものの、従来の部分酸化ベースの自動熱改質は、スチーム改質のそれに非常に類似した空間速度(約 10^3 hr^{-1})を有する。しかし、自動熱改質は、酸素源を必要とする。燃料電池車の場合には、この酸素は、典型的には、低圧の空気として供給され、窒素希釈された低圧の合成ガスがもたらされる。一方、精油所または化学の形態においては、この酸素は、典型的には、純 O_2 として供給される。空気分離の費用は、自動熱改質プロセスの費用より大きいであろう。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

(特許文献 1)、(特許文献 2)、(特許文献 3)、(特許文献 4)および(特許文献 5)いずれもシーダークイスト(S e d e r q u i s t)は、スチーム改質プロセスを教示する。その際、改質熱は、サイクルの燃焼および改質段の間でサイクルすることによって床内に提供される。シーダークイスト(S e d e r q u i s t)によって記載されるように、改質床における高品質の熱回収から、理論効率約 9 7 % がもたらされる。しかし、これらの特許における実施例および商業計画は、空間速度約 95 hr^{-1} (C_1 当量として) の非常に低い生産性で運転するプロセスを示す。さらに、このプロセスは、生成物合成ガスを、有用な圧力に圧縮するのにコンプレッサーを必要とする。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】米国特許第 4 , 2 0 0 , 6 8 2 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4 , 2 4 0 , 8 0 5 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4 , 2 9 3 , 3 1 5 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4 , 6 4 2 , 2 7 2 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 4 , 8 1 6 , 3 5 3 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 6 , 3 0 2 , 1 8 8 号明細書

【非特許文献 1】スタンフォード リサーチ インスティテュート インターナショナル 報告書第 1 4 8 A 号 (S t a n f o r d R e s e a r c h I n s t i t u t e I n t e r n a t i o n a l R e p o r t N o 1 4 8 A) (1 9 9 5 年)

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

したがって、大きな加熱炉、空気 (O_2) 分離、または合成ガスコンプレッサーを負担することなく、高い効率および生産性で作動する合成ガス製造プロセスに対する必要性が存在する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明は、合成ガスをサイクル式充填床運転で製造するための、高度に効率的かつ高度に生産性の高い方法を提供する。改質工程は、第一域を約 7 0 0 ~ 2 0 0 0 の範囲の温度に予熱し、次いで 2 0 ~ 6 0 0 の炭化水素含有原料を、スチームおよび任意の $C O_2$ と共に、第一域の入口に導入する工程を含む。反応体が導入された際に、炭化水素は、この第一域において触媒により合成ガスに改質される。合成ガスは、次いで、第一域から第二域に送られ、そこでガスは、炭化水素原料の入口温度に極近い温度に冷却される。合成ガスは、第二域の入口を出る際に回収される。

【 0 0 1 2 】

復熱工程は、ガスが第二域の入口に導入された際に始まる。このガスは、第二域の蓄積された熱によって域の高い温度に加熱され、熱を第一域に運び戻す。最終的に、酸素含有ガスおよび燃料は、二つの域の界面近くで燃焼され、第一域を横切って移動する高温のフルーガスが製造され、それによりその域が、原料を改質するのに十分に高い温度に再加熱される。熱の復熱が完了すると、サイクルは完了し、改質が再び始まる。

【 0 0 1 3 】

本発明の利点は、改質工程が復熱工程より高い圧力で運転される能力である。したがって、圧力スウィングが生じ、高圧合成ガスが製造される。

【 0 0 1 4 】

この方法を、さらにより効率的にするために、入口ガスは、流出する生成物およびフルーガスと熱交換されるであろう。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 5 】

合成ガス形成の一般的なプロセス (接触部分酸化、自動熱改質、およびスチーム改質など) は、当業界で周知である。本発明においては、サイクル式充填床運転でスチーム改質

10

20

30

40

50

の化学を用いて合成ガスを製造する新規のプロセスが示される。したがって、サイクルの一工程には、床内で燃焼して温度を高いレベルに上げることが含まれる。そして、第二工程は、床内に蓄積された熱を用いて、スチームおよび任意の CO_2 により炭化水素を改質する。

【0016】

図1は、圧カスウィング改質プロセスの一実施形態を詳述する。概略図は、スウィング床改質装置と呼ばれる第一域または改質域(1)、ならびに合成ガスの熱の復熱装置と呼ばれる第二域または復熱域(7)の二つの域を用いて記載される。しかし、このプロセスは、二つの別個の域(改質域および復熱域)を含む単一床において、十分に行われるであろう。いずれの域の床にも、充填物質が含まれ、一方改質床(1)には、スチーム改質および任意の燃焼のための触媒が含まれるであろう。

10

【0017】

図1(a)は、本発明の改質工程を示す。サイクルの初期段階では、改質域(1)は、高い温度であり、復熱域(7)は、改質域より低い温度である。炭化水素含有原料(15)は、約20 ~ 600、好ましくは約250 ~ 450の範囲の温度で、スチームおよび任意の CO_2 と共に改質域(1)の第一の端部(3)に導入される。このスチームは、床から熱を得て、触媒および熱により合成ガスに転化される。この工程が進むにつれて、温度プロフィル(23)が、システムの伝熱特性に基づいて生じる。適切に選択された条件では、このプロフィルは、比較的に鋭く、工程が進むにつれて、改質域(1)を横切って移動するであろう。

20

【0018】

合成ガスは、高温で第二の端部(5)を通して改質床(1)を出て、復熱域(7)を通過する。これは、第一の端部(11)を通して入り、第二の端部(9)で出る。復熱域(7)は、最初に、改質域(1)より低い温度である。合成ガスが復熱域(7)を通過する際には、合成ガスは、実質的に第二の端部(9)で域の温度に冷却される。これは、炭化水素含有原料とほぼ同じ温度(約20 ~ 600の範囲)である。合成ガスが復熱域(7)で冷却される際には、温度プロフィル(24)が生じ、この工程中に復熱域(7)を横切って移動する。本発明の一実施形態においては、サイクルの第一工程は、温度の破過が、復熱域(7)の第二の端部(9)で生じ始める時に終了する。

30

【0019】

工程の間の点では、温度勾配は、実質的に改質域(1)を横切って、復熱域(7)中に移動している。域は、勾配が、上記の改質工程中の同等の時間で、両者を横切って進行するように寸法取りされる。復熱域(7)は、各域の出口近くにある温度プロフィルを除いて、今や高温であり、改質域(1)は低温である。

【0020】

合成ガス(17)が、復熱域(7)の第二の端部(9)で集められた後、復熱工程が始まる。一実施形態においては、復熱工程は、二つの副工程で進行する。まず、非燃焼性ガス(19)は、復熱域(7)の第二の端部(9)中に、改質流れと反対の流れ方向で導入される。このガスの入口温度は、この工程の終わりに、実質的に第二の端部(9)における復熱域の温度を決定するであろう。したがって、それは、改質の合成ガスの初期の出口温度に等しいか、または実質的にそれに等しいであろう。非燃焼性ガスには、スチーム、空気、フルーガス、再循環不活性ガス、水素または炭化水素含有ストリーム、もしくは燃料および酸化剤のいずれをも含まない任意のガスが挙げられる。このガス(19)は、床(7)の高い周囲温度によって加熱され、改質域の第二の端部(5)に入り、この熱を改質域(1)中に運ぶ。再度、温度プロフィル(26および27)は、流れおよび床の条件に基づいてもたらされる。これらのプロフィルは、改質工程から逆方向に域を横切って移動して、エンタルピーが、本質的に、復熱域(7)から改質域(1)に移動される。しかし、復熱域(7)に蓄積された熱は、合成ガスを冷却することによる顕熱からのみ導かれ、一方改質域(1)で置換えられる熱には、炭化水素/スチームおよび任意の二酸化炭素の混合物(15)を加熱することによる顕熱、ならびに改質による吸熱の両方が含まれる

40

50

。したがって、この第一の副工程は、改質域（１）が完全に熱で満たされる前に復熱域（７）から熱を除去し、温度勾配（２７）を、改質域（１）を横切って部分的にのみ残すであろう。

【００２１】

他の実施形態においては、この第一の副工程は排除され、復熱が、第二の副工程から始まる。

【００２２】

復熱の第二の副工程においては、酸素含有ガス（１９）および燃料が、復熱域（９）の第二の端部中に導入される。この混合物は、復熱域（７）を横切って流れ、実質的に、二つの域の界面（１３）で燃焼する。燃焼が、界面（１３）で、または実質的にそこで生じることが重要である。何故なら、復熱域（７）は、改質域の第二の端部（５）を通して出る合成ガスから熱を捕捉するために、改質工程の最初には低温であるに違いないからである。したがって、復熱域の端部（１１）の前で生じる燃焼は、域のその区域を高温で残し、改質中にそれを機能させることが不可であろう。同様に、燃焼が改質床（１）内のどこかで始まる場合には、流入するガスは、改質域のいくらかを冷却し、その区域は、それが十分に機能することが不可のままにされるであろう。

【００２３】

一実施形態においては、燃焼の位置は、燃焼成分のうちの一つ（好ましくは燃料）を、二つの域の界面（１３）の位置で、または実質的にその位置で導入することによって定められる。一方、他の成分（好ましくは酸素含有ガス（１９））は、復熱域（７）の入口で導入される。他の実施形態においては、燃料および酸素含有ガス（１９）ストリームは、復熱域（７）の開口端で混合され、域を通して移動し、域の界面（１３）で燃焼する。この実施形態においては、燃焼の位置は、温度、時間、流体動力学、および触媒の組合せによって制御される。燃料および酸素は、通常、燃焼するのに温度依存自己着火時間を必要とする。復熱の第一の副工程における非燃焼性混合物の流れは、混合物が域の界面に達するまで、該域が点火するのに高温でないように、復熱域（７）の温度プロファイルを設定するであろう。

【００２４】

改質域における触媒の存在はまた、その位置で燃焼を始めるのに用いられるであろう。また、改質および復熱域の間の空間は、燃焼プロセスをさらに安定させるように、追加され、設計されるであろう。さらに他の実施形態においては、燃焼の位置は、復熱域の特定の機械的設計を用いることによって設定される。この設計においては、燃料および酸素含有ガスは、異なる経路で移動し続ける。これにより、原料が域の界面（１３）で混合するまで燃焼が防止される。その位置で、改質域内の火炎保持器または触媒が、燃焼が生じるのを確実にするであろう。いずれの経路も、いくらかの伝熱損失が生じるであろうものの、大部分の床と熱的に接触する。さらに、空気の流れを制御するバルブは、改質中は閉じられ、合成ガスが、親和性のある炭化水素燃料と同じ経路を用いるであろう。

【００２５】

燃料および酸素含有ガスの燃焼は、高温のフルーガスを生じ、改質域（１）を横切って移動し、それを加熱する。フルーガスは、次いで、改質域の第一の端部（３）を通して出る。酸素含有ガス／燃料混合物の組成は、そのために、改質域の所望の温度を提供するように調整される。高温のフルーガスが、改質装置内の温度勾配に達した際に、勾配は、さらに、床を横切って移動する。復熱工程は、温度破過が改質域の第一の端部（３）で生じ始めた際に終了する。フルーガスの出口温度は、炭化水素、スチーム、および任意の CO_2 改質原料の入口温度に等しいか、または実質的にそれに等しいであろう。

【００２６】

別の実施形態においては、上述された復熱の第一の副工程は、上述された第二の副工程後に行われる。この実施形態においては、燃焼が、復熱域内の位置で生じることは可能である。何故なら、非燃焼性ガスの流れは、その後、燃焼熱を復熱域から改質域に移動するのに用いられるからである。この別の一実施形態においては、燃焼は、復熱域の第二の端

10

20

30

40

50

部(9)で、または実質的にそこで生じる。また、復熱の燃焼行程との組合わせで用いられる電熱源を用いて、域を加熱することが可能である。この電熱源を使用することにより、復熱が電熱源なしで進行する場合より、急激な温度プロフィルがもたらされるであろう。

【0027】

本発明を実施するに際して、炭化水素原料および燃料のいずれも、ガス状物質として床を横切る。したがって、炭化水素および燃料ストリームは、ガス状物質であるか。または個々の床中に最初に導入する際に、急速に、実質的にガス状の物質になるであろう。炭化水素は、吸熱スチーム改質反応を経るいかなる物質(メタン、メタノール、石油ガス、石油留出油、およびガソリンを含む)でもあろう。炭化水素には、任意に、酸素、窒素、および硫黄ヘテロ原子がその組成中に含まれるであろう。さらに、炭化水素は、不活性ガスまたは非改質性燃料(水素および一酸化炭素など)を用いて希釈されるであろう。燃料には、水素および一酸化炭素などの非改質性燃料に加えて、これらの炭化水素物質のいかなるものも含まれるであろう。

10

【0028】

圧カスウィングにより本発明を実行することが非常に望ましい。圧カスウィングとは、サイクルの二つの工程を、異なる圧力で運転することを意味する。これは利点である。何故なら、空気を高圧に圧縮することが高価であり、一方合成ガスを高圧で有することが望ましいからである。したがって、好ましい実施形態においては、改質工程は、復熱工程より高い圧力で行われる。圧カスウィングは、固体およびガスの間の大きな容積熱容量の差のために可能となる。

20

【0029】

特に、酸素含有ガスおよび燃料を低圧で燃焼することが望ましい。したがって、第一の復熱副工程は、用いられる場合には、改質および燃焼圧力の間の中間であろう第三の圧力で行われるであろう。

【0030】

好ましい復熱圧力は、1~10気圧、より好ましくは1~5気圧の範囲にあろう。好ましい改質圧力は、合成ガスの最終的な適用による。例えば、合成ガスが、水素を燃料セルに提供するのに用いられる場合には、改質圧力は、1~10気圧であるが、合成ガスが工業的適用(炭化水素またはメタノール合成など)に用いられる場合には、改質圧力は、5~50気圧であろう。高度に圧縮された水素製造への適用には、好ましい改質圧力は100気圧以上となろう。

30

【0031】

システムの空間速度は、しばしば、原料の標準容積ガス流速/触媒床の容積として、時間ベースで表される。これは、ガス空間速度またはGHSVと呼ばれる。空間速度はまた、原料の炭化水素成分によって定義されるであろう。そのように定義された場合には、メタン原料のGHSVは、メタンの標準時間当たり容積ガス流速/床の容積であろう。本明細書で用いられるように、用語「空間速度」は、 C_1 GHSVと略されるが、 C_1 ベースで置かれたいかなる炭化水素原料の空間速度をも言う。それ自体、炭化水素原料速度は、炭素原料のモル速度として計算され、標準容積速度は、あたかも炭素がガス状の種であるように計算される。例えば、1,000NL/hrのガス流速で1.0Lの床中に流れ続ける平均炭素数7.0を有するガソリン原料は、空間速度7,000を有するとされるであろう。この定義は、改質工程中の原料流れに基づく。スチーム改質プロセスの場合には、 C_1 GHSVは、特に、関連性がある。何故なら、それは、生成物速度および改質熱と良好に比例するからである。

40

【0032】

システムの生産性は、空間速度に正比例する。したがって、システムを高い空間速度で有することは、極めて望ましい。平均または正味の生産性は、この空間速度および改質工程に費やされる全サイクル時間の画分を用いて計算される。

【0033】

50

本発明を実施するに際して、改質域（１）および復熱域（７）の両者を含む平均床温度は、改質工程の過程に亘る温度を低下するであろう。床の熱容量によって増大されるこの温度降下は、床によって放出される熱量であり、スチーム改質反応によって消費される熱量に凡そ等しい。炭化水素の改質熱は、熱力学によって決定されることから、この温度降下は、実質的に、転化される炭化水素原料の量を決定する。炭化水素が、高い速度（高 GHSV）で供給される場合には、熱は急速に使い果たされ、サイクル時間は短いに違いない。原料炭化水素が、遅い速度（低 GHSV）で供給される場合には、熱は、ゆっくり使い果たされ、サイクル時間はより長い。

【 0 0 3 4 】

数学的には、これは次式を云うのに等しい。すなわち、

10

【 数 1 】

$$(C_1 GHSV)(\tau_{\text{改質}}) \propto \frac{(\Delta T_{\text{復熱-改質}})(Cp_{\text{床}})}{\Delta H_{\text{改質}}}$$

である。

【 0 0 3 5 】

好ましい実施形態においては、空間速度（ $C_1 GHSV$ ）は、好ましくは 500 超、さらにより好ましくは 1000 超である。これらの基準は、プロセスが効率的であり、費用効果がよいのに十分である。

20

【 0 0 3 6 】

量（ $C_1 GHSV * \tau_{\text{改質}}$ ）は、サイクル当たりに改質されたガスの標準容積 / 触媒床の容積に比例する。それ自体、パラメータは、回転率に類似し、本明細書に“標準容積回転率（Standard Volume Turnover Ratio）”（SVTR）として定義される。本発明の好ましい実施形態においては、サイクルは、改質中により高圧で運転される。それらの実施形態については、SVTR ができるだけ大きいことが、特に好都合である。本発明においては、SVTR は、好ましくは 5 超、より好ましくは 10 超である。実質的な圧力スウィングを含む実施形態については、20 超の SVTR を有することが好ましい。

30

【 0 0 3 7 】

改質域（１）において高い改質温度を有することが望ましい。何故なら、温度が増大するにつれて、平衡は、最大量の炭化水素のための合成ガスを製造する方向へシフトし、したがって反応を完了に押進めるのに必要とされるスチームおよび任意の CO_2 の量が低減される。好ましい実施形態においては、改質温度は、約 700 ~ 2000、より好ましくは約 900 ~ 1600、さらにより好ましくは約 1000 ~ 1400 の範囲にある。

【 0 0 3 8 】

一実施形態においては、制御機構は、域内の温度を測定するシステムに取付けられる。この情報を用いることによって、機構は、一つの工程から別の工程への切替えを制御するであろう。例えば、改質域の第二の端部（５）近くの温度が、予め決定されたレベルに達した場合には、制御機構により、復熱工程への切替えが可能となる。別に、改質域の第一の端部（３）近くの温度が、熱漏れに基づく設定値に達した場合には、機構は、これを検知し、復熱を終了して改質を始める。さらに他の実施形態においては、制御機構は、生成物の組成を、復熱域の第二の端部（９）で、または実質的にそこで測定するであろう。この状態においては、合成ガスの組成は、スチーム改質反応速度の悪化（例えば、炭化水素含有量の増大、または水素ガスの低減）を示し、制御機構は、改質工程を終了し、復熱工程を始めるであろう。

40

【 0 0 3 9 】

50

高温で改質して、高い空間速度システムが可能となることが望ましいことから、したがって、炭化水素、スチーム、および任意の CO_2 原料の高い入口温度を有することが好ましい。システムの効率を保つために、炭化水素、スチーム、および任意の CO_2 原料は、改質生成物と熱交換されるであろう。同様に、フルーガス生成物は、酸素含有ガスと熱交換されるであろう。

【0040】

図2は、熱交換を用いるプロセスの一実施形態を示す。この実施形態においては、二つの圧力スウィング改質床システムが、同時に用いられ、一方のシステムが改質し続け、他方が復熱し続ける。複数の床を用いることにより、各床のサイクル式運転にも関わらず、改質された生成物の連続流れがもたらされるであろう。図2においては、第一の床(148)は、復熱工程に携わり、一方第二の床(149)は、改質工程に携わる。各床(148および149)には、改質および復熱の両域が含まれる。この実施形態においては、数組のバルブが用いられて、種々のストリームが、床に、および床から流れるように制御される。第一の組のバルブ(157および159)は、炭化水素、スチーム、および任意の CO_2 原料が床に流れるのを制御し、一方第二の組のバルブ(152および154)は、復熱域を出る改質工程の生成物の流れを制御する。第三の組のバルブ(151および153)は、酸素含有ガス/燃料および任意の非燃焼性ガスが床に流れるのを調整し、第四の組のバルブ(156および158)は、改質域を出るフルーガスの流れを制御する。

【0041】

運転中には、バルブ151、154、156、および159が開放の時に、バルブ152、153、157、および158は、閉止される。これらのバルブ状態で、酸素含有ガス(162)および燃料(161)は、バルブ151を通過して床(148)に入り、一方フルーガスは、バルブ156を通過して床(148)を出る。並流して、炭化水素、スチーム、および任意の CO_2 原料は、バルブ159を通過して第二の床(149)に入り、一方改質生成物は、バルブ154を通過してこの床(149)を出る。この工程が完了した際に、バルブ152、153、157、および158が開き、バルブ151、154、156、および159が閉じ、サイクルが逆転し、第一の床(148)は、原料を改質し、第二の床(149)は、熱を復熱する。

【0042】

この実施形態においては、流入する酸素含有ストリーム(162)は、向流熱交換器(168)を経て流出するフルーガスストリーム(163)に対して熱交換され、流入する改質原料ストリーム(165)は、向流熱交換器(169)を経て流出する改質された生成物ストリーム(166)に対して熱交換される。熱交換は、生成物が原料より高い約 $10^\circ \sim 100^\circ$ の範囲にある際に可能となる。熱交換は、域の外側で生じ、熱交換器の表面積の量に基づいて制御されるであろう。

【0043】

床充填物質については、高い空間速度に適合するように設定されなければならないという重要な特徴がある。これらの特徴は、充填材の伝熱能力に関連する。

【0044】

床充填材は、伝熱係数(h)で特徴付けられ、さらに伝熱表面積(しばしば濡れ面積、aと呼ばれる)で特徴付けられることは、当業界で周知である。これらのパラメーター(ガスおよび固体の特性に基づく)に対する相関は周知である。これらの二つのパラメーターの積は、床容積ベースでの床の伝熱係数である。すなわち、容積伝熱係数は、

【数 2】

$$h_v = \frac{BTU}{(\text{床 } ft^3)(^{\circ}F)(s)} \text{ または } = \frac{kcal}{(\text{床 } L)(^{\circ}C)(s)}$$

である。

【0045】

伝熱係数は、流速および組成を含めて、種々のガス特性に敏感であることを注目されたい。係数は、典型的には、改質中にはより高い。何故なら、ガス中の水素は、非常に高い熱伝導率を有するからである。係数は、典型的には、充填材の特性サイズを減少することによって増大される（したがって、 $1/8$ インチ (0.049 cm) のビーズは、 $1/2$ インチ (0.197 cm) のビーズより高い h_v を有するであろう）。

10

【0046】

炭化水素の改質熱は、周知であり、単位熱 / 炭化水素ガスの標準容積に基いて表されるであろう。このシステムの伝熱要件は、改質の容積熱と原料の GHSV との積として表されるであろうことが発見された。

容積伝熱要件は、

【数 3】

20

$$H = \frac{GHSV \cdot \Delta H_{\text{改質}}}{3600 \text{ s/hr}} = \frac{BTU}{(\text{床 } ft^3)(s)} \text{ または } = \frac{kcal}{(\text{床 } L)(s)}$$

である。

【0047】

この等式においては、GHSV および $\Delta H_{\text{改質}}$ は、原料量について同一単位を有しなければならない。したがって、GHSV の単位が、 $C_1 \text{ NL/hr/床 } L$ としてある場合には、 $\Delta H_{\text{改質}}$ の単位は、反応熱 / $C_1 \text{ NL}$ としてあるであろう。この等式は、等しく、他のベースで定義された GHSV についても良好に当てはまる。例えば、GHSV が、全炭化水素 $\text{NL/hr/床 } L$ として計算される場合には、 $\Delta H_{\text{改質}}$ は、反応熱 / 全炭化水素 NL として表されるであろう。このように計算すると、H 値は、GHSV 計算に対するベースの選択によらない。

30

【0048】

さらに、特性伝熱デルタ - 温度が、容積伝熱要件 / 容積伝熱係数の比として導かれるであろうことが発見された。

$$\text{特性伝熱 } \Delta T_{HT} = H / h_v$$

である。

40

【0049】

この特性 ΔT_{HT} は、伝熱の供給および需要の間のバランスを表す。本明細書で用いられるように、 ΔT_{HT} は、典型的な復熱条件に基づく伝熱係数を用いて計算される。このベースは、復熱条件が、より低い伝熱係数（組成による）を典型的に有し、したがってシステムに対する限定条件を表すことから用いられる。特性 ΔT_{HT} は、本実施形態に対する基本的な設計パラメーターである。充填材または空間速度は、本発明の特性 ΔT_{HT} 要件を満足するように選ばれるであろう。

【0050】

非常に高い ΔT_{HT} を有する好ましい実施形態の運転では、狭い温度勾配、ならびに改質および復熱床が効率的に熱を補足出来ない可能性がもたらされるであろう。これは、効

50

率の減損をもたらす。本発明の運転は、非常に小さな特性 ΔT_{HT} に対する設計によって悪影響を及ぼされない。しかし、非常に小さな特性 ΔT_{HT} は、必要より多くの伝熱能力が存在することを示す。典型的には、これらのシステムは、より大きな充填材サイズを用いて、より低い圧力降下が得られることによって、より良好に最適化されるであろう。

【0051】

この実施形態を実施するに際しては、特性 ΔT_{HT} は、約 $0.1 \sim 500$ であろう。これは、運転可能な解の範囲を表す。より好ましくは、特性 ΔT は、約 $0.5 \sim 40$ であろう。この範囲は、圧力降下および熱効率の点で、より最適である設計を提供する。この範囲は大きく思われるものの、この技術の適用は、バッテリーから精油所への置換えの尺度範囲である。これらの異なる適用は、最適なものに対する異なる解を良好に有する

10

【0052】

例としては、充填材が伝熱係数 $10 \text{ BTU} / \text{ft}^2 \text{ s}^\circ \text{F}$ ($1.24 \text{ kcal} / \text{m}^2 \text{ s}$) を有し、メタンの改質熱 $248 \text{ BTU} / \text{scf}$ が与えられた場合には、特性 ΔT_{HT} (40) で達成可能な $C1 \text{ GHSV}$ は、約 $1.5 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ であろう。当業界で現在知られた床充填材が与えられたには、微粒子充填材、ならびに発泡およびハニカムモノリスを含めて、本発明は、空間速度約 $100,000 \text{ hr}^{-1}$ までで、高効率で運転されるであろう。

【0053】

床充填物質は、数種の重要な要件を満足しなければならない。それは、高～低温で繰返しサイクルする能力を有し、高い伝熱を提供し、低い流動抵抗（低い圧力降下）を有し、復熱中に遭遇する最高温度に一致した運転温度を有し、さらに熱衝撃に対して高い耐性を有しなければならない。さらに、物質は、これがより好都合なサイクル時間に導くであろうことから、高い熱容量を有することが好ましい。加えて、床充填物質はまた、改質床における改質触媒を十分に支持しなければならない。これらの要件は、床充填物質の形状、サイズ、および組成を制御することによって満足される。

20

【0054】

床充填物質の形状およびサイズは、床の伝熱能力および流動抵抗に対して、基本的な役割を果たす。これは、充填材の形状およびサイズが、如何に流体が充填材を通して流れるかに顕著に影響を及ぼすからである。これは、最も重要には、サイズ、および流体の境界層における乱流（流体および固体の間の熱、質量、および運動量に対する主要な抵抗である）を含む。さらに、物質のサイズはまた、より大きな構造物がしばしば熱衝撃に影響されやすいことから、床の熱衝撃抵抗にとって重要である。形状は、床の空隙容積に対するその関係から床の熱容量にとって重要である。好都合な充填材の形状の設計は、当業界で周知である。歴史的には、充填材は、気液接触カラムにおけるように、質量輸送を促進するように設計された。しかし、それらの設計原則は、同様に、伝熱に適用可能である。より最近には、（特許文献6）（以下参照により援用する）には、復熱可能な熱酸化装置（Regenerative Thermal Oxidizer）（RTO）への適用に対して好都合な充填材の形状が記載される。これは、本発明と同じ要件を多く有する。

30

【0055】

床充填物質の組成は、運転温度および熱衝撃抵抗にとって重要である。根雨衝撃抵抗は、一般に、低い熱膨張係数を有する物質に対して最大である。何故なら、それは、熱誘導されたサイズの変化であり、温度がサイクルにより変化し続ける際に構成部分に応力を加えるからである。燃焼温度および熱衝撃に耐性があるセラミック物質が、特にエンジンの排ガスフィルターおよび復熱可能な熱酸化装置における適用に対して開発された。コーディエライト物質（マグネシウムアルミニウムシリケート）は、それらの非常に低い熱膨張係数に対して好ましい。構造物の好ましい物質には、アルミニウムシリケートクレイ（カオリンなど）、アルミナと混合されたアルミニウムシリケートクレイ、またはアルミニウムシリケートクレイ、ならびにシリカおよび任意にゼオライトと混合されたアルミナが挙げられる。構造物の他の候補物質には、ムライト、アルミナ、シリカ-アルミナ、ジルコ

40

50

ニア、および一般にいかなる無機酸化物物質、または少なくとも1000まで安定な他の物質が挙げられる。復熱域の床充填物質は、改質域の充填物質と同じか、または異なるかのいずれかであろう。

【0056】

改質および復熱域内の床の配置は、当業界で知られた多くの形態をとるであろう。許容可能な配置には、水平床、垂直床、ラジアル床、および共環状床が含まれる。充填材は、モノリスまたは微粒子の設計であろう。微粒子充填材は、本発明のいくつかの工程において流動性になるであろう。好ましい実施形態においては、床充填材は、固定配置で保持される。

【0057】

適切な改質触媒には、貴金属、遷移金属、および第V I I I族成分、ならびにA g、C e、C u、L a、M o、M g、S n、T i、Y、およびZ n、またはこれらの組合わせが含まれる。本明細書で用いられるように、用語「成分」は、金属、またはそれらの金属酸化物に関する。好ましい触媒システムには、N i、N i O、R h、P t、およびそれらの組合わせが含まれる。これらの物質は、当業界で周知の触媒担体上に、またはその中に、沈積または被覆されるであろう。

【0058】

次の実施例は、本発明を、限定することなく例証するのに役立つであろう。

【実施例】

【0059】

実施例1

合成ガスは、二つの域（長さ8.47cmの改質域、および長さ4.23cmの復熱域）からなる直径7.62cmの圧力スウィング改質装置（PSR）に導入される。域の床充填物質は、60ppiのセラミック発泡モノリスからなる。これは、細孔率80%、および伝熱表面積 $115\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ を有する。サイクル時間は6秒であり、3秒は復熱、3秒は改質である。改質床は、酸素含有ガスを375および2気圧で導入して、 CH_4 燃料1.86gと燃焼させることによって、1300に予熱される。これは、床の界面で供給される。燃焼生成物には、 O_2 が消耗された空気、 H_2O 、および CO_2 が含まれる。改質工程中には、スチームおよび CH_4 が、改質床中に、375および3気圧で供給される。改質により、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、および CH_4 が製造される。この実施例の結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

表1

g/サイクル	改質原料	改質生成物	燃焼原料	燃焼生成物
H_2O	14.34	6.34	—	4.25
O_2	—	—	25.17	17.73
N_2	—	—	93.05	92.92
CO_2	—	2.46	—	5.18
CH_4	6.37	0.11	1.86	—
CO	—	9.32	—	—
H_2	—	2.48	—	—

【0061】

実施例2

合成ガスは、二つの域（長さ 12 cm の改質域、および長さ 6 cm の復熱域）からなる直径 20 cm の P S R 床で製造される。域の床充填物質は、 $1/8$ インチ（ 0.049 cm ）の球形セラミックビーズからなる。これは、空隙率 0.35、および伝熱表面積 $12.3\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ を有する。サイクル時間は 60 秒であり、30 秒は復熱、30 秒は改質である。改質床は、空気およびフルーガスの混合物を 450 および 1.5 気圧で流して、 CH_4 燃料 56 g と燃焼させることによって、1200 に予熱される。これは、床の界面で供給される。燃焼生成物には、 O_2 が消耗された空気、 H_2O 、および CO_2 が挙げられる。改質工程中には、スチームおよび CH_4 が、改質床中に、450 および 12 気圧で供給される。改質により、 H_2 、 CO 、 CO_2 、および H_2O が製造される。この実施例の結果を表 2 に示す。

10

【0062】

【表 2】

表 2

g/サイクル	改質原料	改質生成物	燃焼原料	燃焼生成物
H_2O	408	184	312	438
O_2	—	—	224	1
N_2	—	—	2690	2689
CO_2	—	56	382	541
CH_4	181	4	56	—
CO	—	270	—	—
H_2	—	70	—	—

20

【0063】

本発明は、例証の目的で、詳細に記載されたものの、これらの詳細は、単にその目的に対するものであり、請求の範囲によって定義される本発明の精神および範囲から逸脱することなく、本発明の変形が当業者によって為されるであろうことが理解される。

30

【図面の簡単な説明】

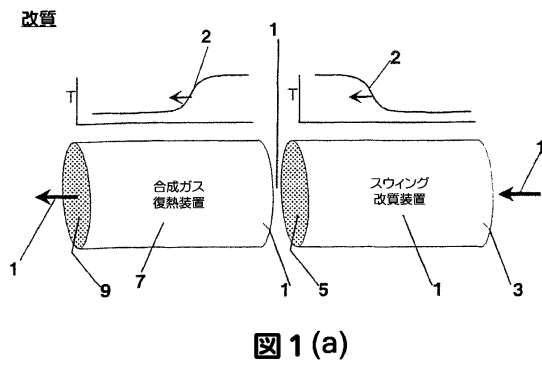
【0064】

【図 1 a】本発明の一実施形態にしたがって、基本的な 2 - サイクル図式を示す概略図である。

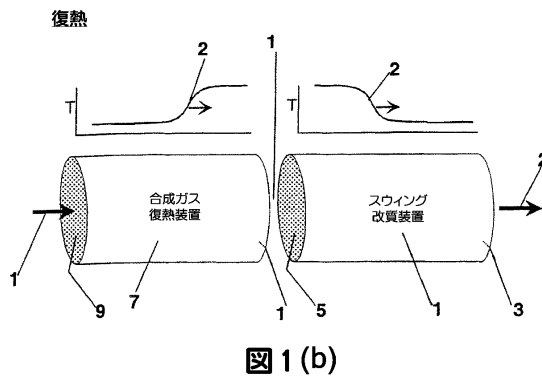
【図 1 b】本発明の一実施形態にしたがって、基本的な 2 - サイクル図式を示す概略図である。

【図 2】本発明の一実施形態にしたがって、ガスの熱交換を伴う基本的な 2 - サイクル図式を示す概略図である。

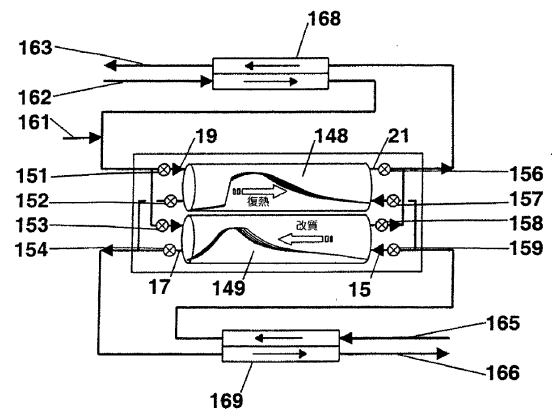
【図 1 a】



【図 1 b】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 ヘルシュウコビット フランク
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07938 リバティー コーナー ピーオーボックス
172 リオンズ ロード 509

(72)発明者 デックマン ハリー ウィリアム
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08809 クリントン ウッズ エッジ コート 2

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 米国特許第04240805 (US, A)
特開2002-173303 (JP, A)
米国特許第01726877 (US, A)
米国特許第02313157 (US, A)
米国特許第02556835 (US, A)
米国特許第03429678 (US, A)
米国特許第06302188 (US, B1)
国際公開第02/078840 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B3/00-6/34