

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3920337号  
(P3920337)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年2月23日(2007.2.23)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 8/06 (2006.01)  
C O 1 B 3/38 (2006.01)B O 1 J 8/06  
C O 1 B 3/38

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-508202  
 (86) (22) 出願日 平成8年7月29日(1996.7.29)  
 (65) 公表番号 特表平11-510431  
 (43) 公表日 平成11年9月14日(1999.9.14)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB1996/001812  
 (87) 国際公開番号 W01997/005947  
 (87) 国際公開日 平成9年2月20日(1997.2.20)  
 審査請求日 平成15年7月29日(2003.7.29)  
 (31) 優先権主張番号 9516125.3  
 (32) 優先日 平成7年8月7日(1995.8.7)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者  
 ジョンソン マッセイ パブリック リミ  
 ティド カンパニー  
 イギリス国, ロンドン エスタブリッシュ  
 イ 5ビーキュー, トラファルガー スク  
 エア, コックスパー ストリート 2-4  
 (74) 代理人  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱交換装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロセス流体供給帯域(11)と、熱交換帯域(12, 13)と、そしてプロセス流体取り出し帯域(14)とを含む装置であり、第一及び第二の境界手段(15, 17(図1, 2)、35(図3))が上記の帯域をお互いどおし切り離しており、複数の熱交換チューブ(19)が当該境界手段のうち的一方(15(図1~3))に固定されそして熱交換帯域を通り抜けて延びていて、それによりプロセス流体はプロセス流体供給帯域から熱交換チューブを通してプロセス流体取り出し帯域へ流れることができ、且つ各熱交換チューブごとに、シールチューブ(26(図1~3)、37(図4~6))が当該境界手段のうちの他方(17(図1, 2)、35(図3)、15(図4~6))へ固定されていて、各シールチューブは、各シールチューブがそれと組み合わせられる熱交換チューブと滑動する関係となつて熱交換チューブとシールチューブとが互いに重なる重なり領域を画定し、それにより熱交換チューブの熱膨張を当該重なり領域内で調整することができるように、それと組み合わせられる熱交換チューブと実質的に同軸に配置されている熱交換装置であつて、当該熱交換チューブ及びそれと組み合わせられるシールチューブのうちの内側のチューブが、低圧領域(32)を作る、断面積の減少した内部の絞り(31)と、上記プロセス流体の流れ方向において当該低圧領域の下流の、当該絞りの断面積より大きい断面積の膨張領域(33)と、当該内側のチューブの壁を貫通して上記低圧領域を当該内側チューブの外部に連絡する通路(34)であつて、上記重なり領域内に位置し、それにより上記熱交換帯域から上記重なり領域を通り当該内側チューブ内の低圧領域への流体のための流動路を提供している一つ以上の通路(34)とを

10

20

備えていることを特徴とする熱交換装置。

【請求項 2】

前記他方の境界手段が前記チューブが貫通して延びるチューブシート (17 (図 1, 2)、15 (図 4, 5)) を含む、請求項 1 記載の熱交換装置。

【請求項 3】

前記他方の境界手段がプロセス流体取り出し導管 (36) に接続されるヘッダーパイプ (35) を含む、請求項 1 記載の熱交換装置。

【請求項 4】

前記内側チューブが前記熱交換チューブの下方部分 (23) であり、前記低圧領域 (32) が、前記絞り (31) の断面積より大きいが当該絞りの上流の上記熱交換チューブの上記下方部分のそれよりも小さい断面積を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか一つに記載の熱交換装置。

10

【請求項 5】

前記熱交換チューブがプロセス流体入口帯域と熱交換帯域との間の境界手段 (15) に固定されている、請求項 1 から 4 までのいずれか一つに記載の熱交換装置。

【請求項 6】

熱交換改質装置の形態をとって、その熱交換改質装置はプロセス流体が前記チューブを通過後に当該プロセス流体の部分燃焼を行いそして当該部分燃焼後のガスを当該熱交換改質装置へ熱交換流体として供給するように設計された部分燃焼手段に接続される、請求項 1 から 5 までのいずれか一つに記載の熱交換装置。

20

【請求項 7】

前記部分燃焼手段が、前記部分燃焼したガスが前記熱交換流体として前記熱交換改質装置へ供給される前に通過する二次改質触媒の床を含む、請求項 6 記載の熱交換装置。

【請求項 8】

プロセス流体を境界手段 (15) により熱交換帯域 (12, 13) から切り離されたプロセス流体供給帯域 (11) へ供給し、このプロセス流体をこのプロセス流体供給帯域から上記熱交換帯域を通り抜けて延びる複数の熱交換チューブ (19) を通して送りこの熱交換帯域において当該プロセス流体を熱交換媒体と熱交換させ、このプロセス流体を当該熱交換チューブから第二の境界手段 (17 (図 1, 2)、35 (図 3)) により上記熱交換帯域から切り離されたプロセス流体取り出し帯域 (14 (図 1, 2)、36 (図 3)) へ送ることを含む処理工程にプロセス流体をかける方法であり、当該熱交換チューブを上記境界手段のうち的一方 (15 (図 1 ~ 3)) へ固定し、且つ各熱交換チューブごとに、上記境界手段のうちの他方 (17 (図 1, 2)、35 (図 3)、15 (図 4 ~ 6)) へ固定したシールチューブ (26 (図 1 ~ 3)、37 (図 4 ~ 6)) を設け、各シールチューブを、各シールチューブがそれと組み合わせられる熱交換チューブと滑動する関係となって熱交換チューブとシールチューブとが互いに重なる重なり領域を画定し、それにより熱交換チューブの熱膨張を当該重なり領域内で調整することができるように、それと組み合わせられる熱交換チューブと実質的に同軸に配置する、プロセス流体を処理工程にかける方法であって、当該熱交換チューブ及びそれと組み合わせられるシールチューブのうちの内側のチューブに、低圧領域 (32) を作る、断面積の減少した内部の絞り (31) と、上記プロセス流体の流れ方向において当該低圧領域の下流の、当該絞りの断面積より大きい断面積の膨張領域 (33) と、当該内側のチューブの壁を貫通して上記低圧領域を当該内側チューブの外部に連絡する通路 (34) であって、上記重なり領域内に位置し、それにより上記熱交換帯域から上記重なり領域を通り当該内側チューブ内の低圧領域への流体のための流動路を提供する一つ以上の通路 (34) とを設けること、及び上記プロセス流体取り出し帯域からのプロセス流体を所望の処理工程にかけ、そしてその結果得られた処理されたプロセス流体を上記熱交換媒体として上記熱交換帯域を通過させ、当該方法を上記熱交換帯域へ供給される上記処理されたプロセス流体の圧力が上記低圧領域の圧力より高くなり、それにより当該熱交換帯域へ供給される上記処理されたプロセス流体の一部が上記重なり領域と上記通路とを通り抜けて上記低圧領域へ進むように運転することを特徴とする、プロセス流体を処理工程にかける方法。

30

40

50

## 【請求項 9】

前記プロセス流体供給帯域へ供給されるプロセス流体が炭化水素原料とスチームとの混合物を含み、前記熱交換チューブを前記プロセス流体供給帯域と前記熱交換帯域との間の境界手段に固定し且つこの熱交換チューブにスチーム改質触媒を入れ、そして前記シールチューブを前記熱交換帯域を前記プロセス流体取り出し帯域から切り離す境界手段に固定して、それにより前記混合物を前記熱交換チューブ内でスチーム改質して一次改質ガスの流れを生じさせ、この一次改質ガスの流れを前記熱交換チューブから前記プロセス流体取り出し帯域へ送り、このプロセス流体取り出し帯域からの一次改質ガスを酸素含有ガスを用いて部分燃焼させ、その結果得られた部分燃焼ガスを前記熱交換チューブを加熱するよう前記熱交換帯域を通り抜けさせる炭化水素原料のスチーム改質のための、請求項 8 記載の方法。

10

## 【請求項 10】

前記部分燃焼ガスを前記熱交換帯域へ供給する前に二次改質触媒の床を通過させる、請求項 9 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

この発明は、熱交換装置と方法に関し、詳しく言えば、プロセス流体を導くチューブと、熱交換媒体がそれらのチューブを通して流れるプロセス流体と熱交換して進む帯域の境界を画定する手段、例えばチューブシートといったものとの間に熱膨張の有意の差がありがちである方法と装置とに関する。

上記のタイプの熱交換器においては、プロセス流体は、プロセス流体供給帯域から、熱交換媒体が通過するケーシングにより画定された熱交換帯域内に配置された熱交換チューブを通して、プロセス流体取り出し帯域へ送られる。これらの帯域を分離するために、例えばチューブシートといったような手段が設けられる。こうして、チューブシートは、熱交換チューブの内部に通じる例えばプレナムチャンバーの如き帯域から、熱交換媒体が通過する熱交換帯域を分離して、チューブへのプロセス流体の供給又はチューブからのプロセス流体の取り出しを可能にすることができる。別の構成は、プロセス流体の供給帯域を画定するために熱交換帯域内に配置されたヘッダーパイプを使用することを伴い、プロセス流体はこれらのヘッダーパイプに供給され、そこから熱交換チューブ内へ流入してその中を流れる。同様に、チューブからプロセス流体を取り出すためにヘッダーパイプを設けてもよい。あるいはまた、チューブシートとヘッダーパイプとを組み合わせてもよく、例えばプロセス流体をチューブシートにより熱交換帯域から切り離されたプレナムチャンバーから熱交換チューブへ供給する一方で、チューブからプロセス流体を取り出すためヘッダーパイプを熱交換帯域内に配置するようにしてもよい。このようなチューブシート又はヘッダーは、それらが熱交換帯域とプロセス流体の供給帯域及び取り出し帯域との境界を定めるので、ここでは境界手段と称される。

20

炭化水素のスチーム改質（水蒸気改質）といったような、一部の用途では、熱交換チューブはかなりの長さであり、典型的に数メートルであって、低温のすなわち周囲温度の状態と正規の作業運転との間には大きな温度差が、大抵は数百、例として 500~1000 以上の差がある。その結果として、チューブは、境界手段が取り付けられるケーシングに関して長手方向にかなりの量、しばしば 10cm 又はそれ以上、膨張する。標準の実務では、チューブの一方又は両方の端部にピグテールを、境界手段にチューブ自体よりもそのピグテールを取り付けるように設けて、そのような膨張差を許容するようにする。あるいはまた、ベローズを配置することがそのような膨張を許容するためにしばしば採用される。ところが、10cm あるいはそれ以上ほどの膨張差を調節することができるピグテール又はベローズを配置することは、現実的な困難を提起する。

30

40

一部のタイプの熱交換装置では、熱交換媒体は、チューブを通過したプロセス流体であるけれども、とは言えそれは熱交換媒体として使用する前に更に処理を受けている。例えば、チューブにはスチーム改質触媒が詰められることがあり、そしてスチームと混合された炭化水素原料がそれらのチューブを通過し、後者は吸熱の一次スチーム改質反応のために必要な熱を供給する熱交換媒体によって加熱されて、一次改質ガスを生成する。次に、そ

50

の結果得られた一次改質ガスは酸素又は空気とともにその一次改質ガスを部分的に燃焼させる部分酸化にかけられ、そして場合によっては二次改質として知られる処理を受けてから、二次改質触媒床を通り抜ける。次に、その結果得られた部分燃焼ガス（この用語には二次改質ガスが包含される）を、上記のチューブを加熱する熱交換媒体として使用する。一次改質を果たすためのこのタイプのプロセスと熱交換装置の例は、英国特許第1578270号明細書に記載されている。

このタイプのプロセスを改変したものでは、熱交換チューブの出口端の境界手段は省かれている。チューブは、一次改質ガスの部分燃焼を行うように空気又は酸素といったガスが導入される帯域に通じ、そして得られた部分燃焼ガスはチューブを通り越して逆進して後者を加熱する。このタイプのプロセスと装置の例は、米国特許第2579843号、米国特許第4 10

919844号及び英国特許第2181740号明細書に記載されている。この種の構成はチューブの熱膨張差に関連する問題を除去するが、とは言えそれは部分燃焼したガスをチューブを加熱するのに使用する前にその部分燃焼ガスを二次改質触媒の床を通過させることが求められる場合に問題を提起する。チューブを出てくる改質ガスが熱交換帯域に通じるように熱交換チューブが出口端において端部開放された、この種の改質装置を使用して、原料とスチームとを通常の改質装置で製造された一次改質ガスにより加熱されるチューブを通過させることにより原料の改質を行うという提案も、例えば米国特許第4337170号及び米国特許第5264202号明細書でなされている。上述の米国特許第4337170号明細書は、通常の改質装置からの一次改質ガスを二次改質にかけてから、熱交換改質装置のチューブから出てくるガスと混合しそしてそのための加熱媒体として使用してもよいことも示唆している。 20

本発明では、これらの問題を、熱交換チューブとの関係を持つがこれに固定はされないシールチューブを境界手段のうちの一方に設け、それによりこれらのシールチューブが熱交換チューブのために位置決め箇所を提供する一方でシールチューブと熱交換チューブとの間の滑り運動を可能にして膨張差を調整するようにすることにより、克服する。とは言え、境界手段の両側の帯域間には必然的に、そのような滑り運動を可能にするため余儀なく設けられるシールチューブと熱交換チューブとの間の隙間空間を通る漏洩路がある。使用時に標準的に出くわす高温のために、この隙間用に漏れ防止の、例えば気密の、滑動シールを設けることは、問題を提起する。漏洩路は、プロセス流体、例えば一次改質ガスが、熱交換媒体中へ、例えば部分燃焼したガス中へ進むのを可能にし、あるいはその逆も同様である。もちろん、漏れの方法はプロセス流体と熱交換媒体との相対的圧力に依存する。 30

一般に、熱交換媒体がプロセス流体の更なる処理の生成物である場合、プロセス流体は、例えばプロセス流体が熱交換媒体として使用する前にその更なる処理工程を通過する間に被る圧力損失の結果として、熱交換媒体よりも高い圧力にある。これは、主な漏れは熱交換媒体中へのプロセス流体の漏れであることを意味し、そしてそれはプロセス流体の一部が更なる処理をバイパスすることを意味する。更なる処理をそのようにバイパスすることは一般に望まれない。例えば、プロセスガスがチューブ内での炭化水素原料の一次スチーム改質の生成物である場合には、一次改質プロセスガスのメタン含有量は典型的に10容量%以上であり、それに対しこの一次改質ガスの二次スチーム改質の生成物のメタン含有量は典型的に1容量%未満であり、通常は0.5容量%未満である。プロセスガスのうちの5%が熱交換帯域へ漏れ込む、すなわち二次改質工程をバイパスするとすれば、その結果得られる二次改質ガスと漏れた一次改質ガスとの混合物は、メタン含有量が一般に二次改質ガスのその2倍になる。これは有意量のメタンが改質されなかったということばかりでなく、この「すりぬけた」メタンが一般に、アンモニア合成といったような後続の処理において不活性ガスとして働き、こうして後続の処理をそれほど効率的でなくすることをも意味する。 40

我々は、熱交換媒体がチューブを出てゆくプロセス流体よりもいくらか低い圧力にあるにもかかわらず、主な漏れが熱交換媒体のプロセス流体への漏れである集成装置を考え出した。

従って、本発明は、プロセス流体供給帯域と、熱交換帯域と、そしてプロセス流体取り出し帯域とを含む装置であり、第一及び第二の境界手段が上記の帯域をお互いどおし切り離 50

しており、複数の熱交換チューブが当該境界手段のうちの一方に固定されそして熱交換帯域を通り抜けて延びていて、それによりプロセス流体はプロセス流体供給帯域から熱交換チューブを通してプロセス流体取り出し帯域へ流れることができ、且つ各熱交換チューブごとに、シールチューブが境界手段のうちの他方へ固定されていて、各シールチューブは、各シールチューブがそれと組み合わせられる熱交換チューブと滑動する関係となって熱交換チューブとシールチューブとが互いに重なる重なり領域を画定し、それにより熱交換チューブの熱膨張を当該重なり領域内で調整することができるように、それと組み合わせられる熱交換チューブと実質的に同軸に配置されていて、当該熱交換チューブ及びそれと組み合わせられるシールチューブのうちの内側のチューブが、低压領域を作る、断面積の減少した内部の絞りと、上記プロセス流体の流れ方向において上記低压領域の下流の、上記絞りの断面積より大きい断面積の膨張領域と、当該内側のチューブの壁を貫通して上記低压領域を当該内側チューブの外部に連絡する通路であって、上記重なり領域内に位置し、それにより上記熱交換帯域から上記重なり領域を通り当該内側チューブ内の低压領域への流体のための流動路を提供している一つ以上の通路とを備えている熱交換装置を提供する。

本発明はまた、プロセス流体を境界手段により熱交換帯域から切り離されたプロセス流体供給帯域へ供給し、このプロセス流体をこのプロセス流体供給帯域から上記熱交換帯域を通り抜けて延びる複数の熱交換チューブを通して送りこの熱交換帯域において当該プロセス流体を熱交換媒体と熱交換させ、このプロセス流体を当該熱交換チューブから第二の境界手段により上記熱交換帯域から切り離されたプロセス流体取り出し帯域へ送り、このプロセス流体取り出し帯域からのプロセス流体を所望の処理工程にかけ、そしてその結果得られた処理されたプロセス流体を上記熱交換媒体として上記熱交換帯域を通過させることを含む処理工程にプロセス流体をかける方法であり、当該熱交換チューブを上記境界手段のうちの一方へ固定し、且つ各熱交換チューブごとに、上記境界手段のうちの他方へ固定したシールチューブを設け、各シールチューブを、各シールチューブがそれと組み合わせられる熱交換チューブと滑動する関係となって熱交換チューブとシールチューブとが互いに重なる重なり領域を画定し、それにより熱交換チューブの熱膨張を当該重なり領域内で調整することができるように、それと組み合わせられる熱交換チューブと実質的に同軸に配置する、プロセス流体を処理工程にかける方法であって、当該熱交換チューブ及びそれと組み合わせられるシールチューブのうちの内側のチューブに、低压領域を作る、断面積の減少した内部の絞りと、上記プロセス流体の流れ方向において上記低压領域の下流の、上記絞りの断面積より大きい断面積の膨張領域と、当該内側のチューブの壁を貫通して上記低压領域を当該内側チューブの外部に連絡する通路であって、上記重なり領域内に位置し、それにより上記熱交換帯域から上記重なり領域を通り当該内側チューブ内の低压領域への流体のための流動路を提供する一つ以上の通路とを設けて、当該方法を上記熱交換帯域へ供給される上記処理されたプロセス流体の圧力が上記低压領域の圧力より高くなり、それにより当該熱交換帯域へ供給される当該処理されたプロセス流体の一部が前述の隙間空間と上記通路とを通り抜けて上記低压領域へ進むように運転する方法を提供する。

この方法と装置は、炭化水素原料とスチームとの混合物を一次改質ガスを生成するようスチーム改質触媒の入った熱交換チューブを通過させ、一次改質ガスを次いで酸素含有ガス、例えば空気とともに部分燃焼させ、そしてその結果得られた部分燃焼ガスを熱交換帯域において加熱用流体として使用する、炭化水素のスチーム改質に特に有用なものである。好ましくは、部分燃焼ガスは、熱交換流体として使用する前に更に改質を行うよう、副次的な改質触媒の床を通過させる。

熱交換チューブとシールチューブのうちの内側のものにおける絞りの結果として、内側チューブ内に低压領域が作られ、この絞りを適当な大きさにすることによって、熱交換媒体、例えばプロセス流体取り出し帯域から取り出したプロセス流体の二次改質の生成物が、熱交換帯域から上記の隙間空間を通り且つ上記の通路を通して低压領域へ流れるように、通常運転時の低压領域の圧力を熱交換帯域の圧力より低くすることができる。低压領域の下流において、プロセス流体はプロセス流体の圧力を低压領域のそれより高くする膨張領域で膨張する。その結果として、プロセス流体はまた、内側チューブの出口端から上記の

10

20

30

40

50

隙間空間を通過して上記の通路へ、そして低圧領域中へ、逆流あるいは再循環する。

シールは好ましくは、熱交換帯域とプロセス流体取り出し帯域との間の境界手段に設けられる。例えば、シールチューブをその境界手段へ固定する一方、熱交換チューブをプロセス流体入口帯域と熱交換帯域との間の境界手段、例えばチューブシートへ固定する。これは、熱交換媒体がプロセス流体取り出し帯域からのプロセス流体の更なる処理の結果得られたものでありそしてプロセス流体が熱交換チューブを通過する時に実質的な圧力損失を被る場合、例えば熱交換チューブに触媒が入っている場合に、特に好ましく、そのような場合には、絞りにより与えられる圧力低下を、プロセス流体が熱交換チューブを通過する時にいくつもの圧力損失とプロセス流体が熱交換媒体として用いられる前の更なる処理の間に被る何らかの圧力損失とを合わせたものを超えるようにすることは困難なことがある。しかし、プロセス流体入口帯域と熱交換帯域との間の境界手段にシールを設けることが、場合により利点を持つことがある。例えば、プロセス流体が熱交換チューブを通過する時に化学反応を受ける場合、熱交換チューブの入口端におけるプロセス流体は絞りによってより大きな圧力低下を得るのを可能にする異なる密度を持つことがあり、及び/又は組成がプロセス流体が熱交換チューブの入口端においてそれほど腐食性でないようなものであることがある。更に、熱交換チューブの入口端での温度はシールがより低い温度で働くように、より低くてもよい。

10

シールチューブは、熱交換チューブがシールチューブの内側を滑動するように配置することができ、その場合には熱交換チューブが内側チューブであり、それらの内部に絞りを有する。この場合、シールチューブは境界手段から熱交換帯域へ突き出してもよく、あるいは境界手段からその境界手段の他の側の帯域、すなわちプロセス流体入口又は取り出し帯域へ延びて引っ込んでよい。熱交換チューブは、それらが固定される境界手段から熱交換帯域を通り、そして他方の境界手段に固定されたシールチューブを通過して延びることができ、そしてシールチューブが固定される境界手段の他方の側の帯域、すなわちプロセス流体入口又は取り出し帯域へ突き出してもよい。あるいは、シールチューブをそれらが熱交換チューブの内側を滑動するように配置してもよい。この場合には、シールチューブが内側チューブであり、それらの内部に絞りを有する。この場合、シールチューブはそれらが固定される境界手段から熱交換帯域へ延びる。

20

本発明のいくつかの態様を添付の図面を参照して説明する。第1図は、境界手段がチューブシートである、本発明の第一の態様による熱交換装置の模式断面図である。第2図は、組み合わされるチューブシートとシールチューブとを示す第一の態様のチューブの一つの下端部の断面図である。第3図は、第1図と同様であるが、シールチューブを支持する境界手段がヘッダーである第二の態様の模式断面図である。第4～6図は、別のいろいろなシールの構成の模式断面図である。

30

第1図には、絶縁された外側の圧力シェル（外殻）10を有し、このシェルがその壁とチューブシート15、16、17とにより画定された（範囲を定められた）四つの帯域11、12、13、14を取り囲んでいる熱交換装置、例えば熱交換改質装置が示されている。

帯域11、すなわちプロセス流体供給帯域は、シェル壁とチューブシート15とにより画定され、そして原料供給導管18を備え、且つチューブシート15に固定されそしてチューブシート15から下向きに延びる複数の熱交換チューブ19、例えば改質用チューブを有する。使用するチューブの数は運転の規模に依存し、第1図には5本のチューブだけが示されているとは言えそのようなチューブが一般に50本以上あってもよい。スチーム改質のためには、チューブ19に適当なスチーム改質触媒、例えば、アルミナ、ジルコニアあるいはアルミン酸カルシウムセメントといったような耐火材料の担体に担持されたニッケルが詰められる。改質触媒は標準的に、チューブ内にランダム充填された付形されたユニットの形態をしている。典型的に、付形されたユニットは最大寸法が改質チューブの直径の約五分の一未満であって、そして円柱の形をしていてよく、その円柱を貫き長手方向に延びる一つの通路、あるいは好ましくは二つ以上の通路を有する。

40

帯域12、すなわち熱交換媒体取り出し帯域は、熱交換帯域のうちの第二の、小さいほうの部分形成し、そしてシェル壁とチューブシート15及び16とにより画定される。熱交換チ

50

チューブ19は、帯域12を通り、且つチューブシート16を通して延びる。各チューブ19は、チューブシート16に固定されそれから下へ延びる周囲の環状スリーブ20を備える。スリーブ20の内側は帯域12に通じ、そのためスリーブ20の内壁とそのスリーブに組み合わされたチューブ19の外壁との間の空間を上の方へ進む熱交換媒体は帯域12へ進むことができる。帯域12はまた、熱交換媒体出口導管21も備える。

帯域13は、熱交換帯域のうちの第一の、大きいほうの部分であり、シェル10の壁とチューブシート16及び17とにより境界を定められる。帯域13の下端部には熱交換媒体入口導管22が設けられる。チューブ19は帯域13を通り抜け、そして帯域13の下端部でチューブシート17を通り抜けて延びる。各スリーブ20は、導管22により帯域13へ供給された熱交換流体がスリーブ20の内面とそれと組み合わされたチューブ19の外表面との間の環状の空間に入ることができるよう、その下端を開放しそして帯域13の下端部の方を向いて終わっている。チューブ19はおおの、スリーブ20の下で下端部で断面積が減少しそしてチューブシート17を通過する部分23を有する。

10

帯域14、すなわちプロセス流体取り出し帯域は、シェル10の壁とチューブシート17とにより画定され、そしてプロセス流体出口導管24を備える。チューブ19の下方部分23はこのチューブシート17を通り抜け、そしてそれらの下端25（第2図参照）で開口して、チューブ19からのプロセス流体が帯域14へ、そしてそこから導管24を通して外へ進むことができるようにする。

従って、熱交換帯域の二つの部分12、13を単一の熱交換帯域と考えれば、プロセス流体入口帯域11は熱交換チューブ19が固定される境界手段を形成するチューブシート15により熱交換帯域から切り離され、そして熱交換帯域は熱交換チューブ19の端部が通り抜けるチューブシート17によりプロセス流体取り出し帯域14から切り離されることが分かる。

20

第2図に示したように、チューブ19の下方部分23はチューブシート17に固定されない。熱交換チューブ19のシェル10についての熱膨張を調整することができるよう、各チューブの部分23はチューブシート17に固定されたシールチューブ26の中へ延びそして帯域14へ達している。シールチューブ内に延びているチューブ19の部分23は、チューブ19の下方部分23の外表面28とそれに組み合わされるシールチューブ26の内表面29との間の小さな隙間27を有する重なり領域を形成する。典型的に、この隙間は0.05～3mmほどである。チューブの部分23がシールチューブ26内にある重なり領域内において、チューブ19の下方部分23の内部には、断面積の減少した絞り31に通じる円錐区画30がある。典型的に、この3絞り1の断面積はチューブ19の下方部分23の断面積の約15～50%である。絞り31の下流には、断面積が絞りのそれより大きい絞り31の上流のチューブ19の下方部分23のそれより小さい円筒状の低圧領域32が設けられる。チューブ19の下方部分23は内部でフレア状にされた膨張領域33で終える。重なり領域内には、チューブ19の下方部分23の壁を通り抜けて低圧領域32に通じる通路34が設けられる。

30

円錐状の領域30への入口でチューブ19を下方へ流れるプロセス流体の圧力が導管22を経て帯域13に入る熱交換媒体の圧力よりも余り高くないとすれば、絞り領域31及び低圧領域32の寸法を適切に選ぶことにより、通常の運転において、プロセス流体が絞り領域31を通り低圧領域32へ流れることに起因する低圧領域32における圧力が導管22を経て熱交換帯域13へ入る熱交換媒体の圧力より低くなるようにすることが可能である。その結果、帯域13から重なり領域の隙間27を通りそして通路34を通して低圧領域32への熱交換媒体の流れができる。また、熱交換チューブ19の出口端25での圧力は、低圧領域32のそれよりも高くなり、そのため熱交換チューブ19の出口端から隙間27と通路34とを通り低圧領域32へのプロセス流体の再循環流も生じる。

40

チューブシート17を通り過ぎて低圧領域への熱交換媒体の漏れは許容されるので、シールチューブ26と熱交換チューブ19の下方部分23との間の狭い隙間を設ける代わりに、滑り運動を許容する単純な機械的シールを備えた大きな隙間を使用することができると認識されよう。こうして、シールの故障は熱交換媒体がシールを通り越して低圧領域32へと流れるのを可能にする。例えば、滑り運動を可能にする適当なパッキンをチューブ19の下方部分23の外壁28とシールチューブ26の内壁との間の隙間27に用意して、帯域13から帯域14

50

への熱交換媒体の漏れをなお更に減らしてもよい。

熱交換チューブ19の下方部分23は断面が減少していることが必須でないながら、すなわちチューブ19は適切な大きさにされたシールチューブ26を備えたチューブシート17を通り抜けることに限り最大限の断面であることができるというものの、断面の減少した下方部分23とすることは「漏れ」の経路の設計と製作を容易にする。

別の構成においては、熱交換帯域は大きいほうの熱交換部分と小さいほうの熱交換媒体出口部分とに分割されず、熱交換媒体が単純に入口導管22からそこを流れて出口導管21を流れて出てゆく単一の帯域となるように、スリーブ20とチューブシート16が省かれる。

第3図の態様では、第1図の下方のチューブシート17、圧力流体取り出し帯域14及びプロセス流体出口導管24が、容器の壁を貫いて延びるプロセス流体出口導管36につながれた一連のヘッダーパイプ35と取り替えられている。熱交換媒体は導管22を流れて下方端から容器に入り、隣り合うヘッダーパイプ35の間の空間を通りチューブ19の下方端部を通り越して上へ進み、スリーブ20内へ進む。シールチューブ26はヘッダーパイプ35に固定され、そしてヘッダーパイプ35から熱交換帯域へ上向きに延びる。シールの構成は、上述のようにチューブシート17が省かれそしてシールチューブ26がヘッダーパイプ35から上方へ延びていることを除き、第2図に示したそれと同様である。

第4、5、6図は、熱交換チューブの上部のプロセス流体供給端部におけるシールについての選択できる構成を示している。プロセス流体の流れの方向は矢印Aで指示される。これらの構成では、第4～6図に示されていないが、熱交換チューブ19は熱交換帯域をプロセス流体取り出し帯域から切り離す境界手段、例えばチューブシートあるいはヘッダーパイプに固定される。第4図と第5図の態様では、シールチューブ37は、プロセス流体入口帯域11と熱交換帯域のうちの第二の小さいほうの部分12との間の境界手段を形成するチューブシート15に固定される。第4図では、シールチューブはチューブシート15から熱交換帯域のうちの部分12へと下へ延びている一方、第5図では、シールチューブはチューブシート15からプロセス流体入口帯域11へと上へ延びている。第6図の構成では、シールチューブ37は熱交換チューブ19の上端部内に配置される。これらの構成のおのおのにおいて、内側チューブ、すなわち第4図と第5図では熱交換チューブ19、そして第6図ではシールチューブ37、の内部には、第2図に関連して先に説明したのと同じように、絞り、低圧領域、膨張領域、そして内側チューブの壁を貫く通路が設けられる。これらの構成では、熱交換媒体は、熱交換帯域のうちの部分12から熱交換チューブ19とシールチューブ37との隙間を通り、上記の通路を流れて、チューブのうちの内側のものの内部の絞りの下流の低圧領域へと流れることができる。

第1図と第2図の態様を使用する計算例において、天然ガスを、アンモニアパージガスから回収した水素/窒素混合物を小さな比率で加えそして水素化脱硫触媒床と硫化水素用吸収剤として働く酸化亜鉛の床とを通過させて脱硫する。スチームを加え、その結果得られた、406 に予熱した混合物（流れA）を、導管18を通して改質装置のプロセス流体供給帯域11へ供給し、軸線方向に延びる直径が4.0mmの円筒状の貫通通路を四つ持つ長さ17.6m、直径14.0mmの円柱の形をしたアルミン酸カルシウムセメントの担体に担持されたニッケルのランダム充填したスチーム改質触媒を入れた内径125mm、長さ10mの熱交換チューブ19中で一次改質する。この触媒は、内径が25mmの下方部分23には触媒が含まれないように、改質用チューブの直径が減少して下方部分23を形成する移行領域の上端部に配置した制限グリッドにより支持した。改質装置のチューブ19の下方部分23に入る改質されたプロセスガス（流れB）の温度と圧力は、それぞれ722 及び40.0bar（絶対圧）であった。結果として得られた改質ガスは絞り31と低圧領域32を通過して、低圧領域で38.6bar（絶対圧）の圧力、そしてチューブ19の出口端25で39.3bar（絶対圧）の圧力を生じさせた。下記で説明するように、熱交換帯域13から通路34と低圧領域32とを経由してプロセス流体取り出し帯域14へのガスの漏洩流れCがあった。

次に、流れBと漏洩流れCとを合わせたものからなる改質プロセスガス（流れD）を、導管24により二次改質装置へ供給し、そこでそれを650 に予熱した空気の流れEとともに

10

20

30

40

50



部分燃焼させ、そしてこの部分燃焼した混合物をアルミン酸カルシウムセメントの円筒上に担持したニッケルの二次改質触媒のランダム充填床を通過させて二次改質した。これらの二次改質触媒の円柱は、長さが17.6mm、直径が14.0mmであり、軸線方向に延びる直径4.0mmの円筒状の貫通通路を四つ持っていた。次に、圧力38.8bar（絶対圧）及び温度970の二次改質ガス（流れF）を導管22により熱交換帯域13へ供給した。二次改質ガスの流れFのうちの一部（流れC）は帯域13から通路34と低圧領域32とを通過して帯域14へと漏れ込み、その一方、残り（流れG）を、流れGがスリーブ20内の環状の空間を通り帯域12へと上に進む時に熱交換チューブ19を加熱する熱交換媒体として使用した。導管21を通過して帯域12を出てゆく生成物のガス（流れH）の温度は530であった

チューブの下方部分23は内径が25mmであり、内径12mmの絞り31へとテーパ付きにされ、そして内径18mm、長さ108mmの低圧領域32に達する。チューブの開放端部は、低圧領域32の18mmの直径からチューブ19の下方部分23の31mmの外径に至るまで78mmの長さにわたりフレア状にされた。低圧領域32と環状の隙間27との間に直径が3mmの再循環通路34を12個設けた。シールチューブ26とチューブ19の下方部分23の外表面28との環状の隙間27の厚みは0.2mmであった。チューブ19の下方部分23とシールチューブ26の長さは、再循環通路34とチューブ19の開放端25が始動時、すなわち装置が周囲温度にある時にも、通常の運転温度においても、シールチューブ26の内部にあるのに十分であった。通常運転温度では、円錐領域30への入口における流れBの圧力は帯域13へ入ってくる二次改質ガスすなわち流れFの圧力より1.2bar高いにもかかわらず、チューブ19の開放端25を出てゆく改質プロセスガスのうちの約3%が隙間27と再循環通路34とを通過して再循環し、そして帯域13へ入ってくる二次改質ガス（流れF）のうちの約3%が同じように、チューブシート17を通り抜け隙間27と通路34を経て低圧領域32へ、漏洩流れCとして進むと計算された。

種々の流れの成分の流量（最も近い0.1kmol/hの数値に丸めた）を、流れの温度及び圧力と一緒に下記の表1に示す。

10

20

表 1

	流れの流量(kmol/h)、温度 (°C) 、及び圧力(bar (絶対圧))							
	A	B	C	D	E	F	G	H
CH <sub>4</sub>	560.0	428.2	0.5	428.7	0.0	15.5	15.0	15.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	23.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	0.0	69.3	12.6	82.0	0.0	421.1	408.5	408.5
CO <sub>2</sub>	3.0	137.3	6.5	143.9	0.4	218.3	211.8	211.8
H <sub>2</sub> O	1719.1	1381.1	45.4	1426.4	4.6	1511.8	1466.5	1466.5
H <sub>2</sub>	256.8	960.9	52.8	1013.7	0.0	1759.2	1706.5	1706.5
N <sub>2</sub>	113.5	113.5	36.2	149.7	1055.5	1205.2	1169.0	1169.0
O <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	284.0	0.0	0.0	0.0
Ar	0.0	0.0	0.4	0.4	12.6	13.0	12.6	12.6
温度	406	722	970	732	650	970	970	530
圧力	43.7	40.0	38.8	39.3	40.0	38.8	38.8	38.3

計算を行った比較例においては、チューブ23の下方部分に絞りがなく、それゆえ低圧領域がなく且つ再循環通路がなく、その全長について内径が25mmであると仮定した。こうして、チューブの開放端25から出てくる改質ガスは40.0bar (絶対圧) の圧力にあり、そのためガスの漏れはプロセス流体取り出し帯域14から環状の隙間27を通して熱交換帯域13へであった。

種々の流れの成分の流量 (最も近い0.1kmol/hの数値に丸めた) を、流れの温度及び圧力と一緒に下記の表2に示す。

10

20

30

表 2

	流れの流量(kmol/h)、温度 (°C) 、及び圧力(bar (絶対圧))							
	A	B	C	D	E	F	G	H
CH <sub>4</sub>	560.0	428.2	21.4	406.8	0.0	14.2	35.6	35.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	23.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	0.0	69.3	3.5	65.9	0.0	388.1	391.6	391.6
CO <sub>2</sub>	3.0	137.3	6.9	130.4	0.4	201.2	208.1	208.1
H <sub>2</sub> O	1719.1	1381.1	69.1	1312.0	4.4	1393.7	1462.7	1462.7
H <sub>2</sub>	256.8	960.9	48.0	912.8	0.0	1620.8	1668.8	1668.8
N <sub>2</sub>	113.5	113.5	5.7	107.8	1003.9	1111.7	1117.4	1117.4
O <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	270.1	0.0	0.0	0.0
Ar	0.0	0.0	0.0	0.0	12.0	12.0	12.0	12.0
温度	406	722	722	722	650	970	961	515
圧力	43.7	40.0	40.0	40.0	40.0	38.8	39.3	38.8

空気を使用する一次及び二次の改質を伴う上記のプロセスは、アンモニアの生産に使用するための改質ガスを製造するために設計される。アンモニア工場では、改質されたガスは標準的に、本質的に全部の一酸化炭素がスチームと反応して二酸化炭素と水素を生成するシフト反応を受けるので、製造することができるアンモニアの量を決定する、得ることができる水素の量（水素当量）は、流れHの水素含有量と一酸化炭素含有量の和に等しい。この比較の事例でのプロセス流体取り出し帯域14から熱交換帯域13へのガスの漏れのために、熱交換媒体として使用されるガスの温度は低下する。やはり比較の事例において、二次改質装置への流量は減少し、そのため二次改質装置の出口温度を得るためには使用する空気をより少量にしなくてはならない。これは、二次改質装置を出てゆくガス（流れF）の量が減少し、そのため、漏洩流れCにより消費されるというよりむしろ増加するにもかかわらず、熱交換媒体として使用するために手に入れることができるガス（流れG）の量は減少する、ということの意味する。熱交換媒体すなわち流れFの量と温度のこの低下は、熱交換チューブ19において同じ量の改質をするためには、導管21を通して改質装置を出てゆく生成ガスの流れHの温度がより低くなり、そうしてそのガス流から回収することができる熱の量を減少させる、ということの意味する。

上記の比較から得られる重要な点を、下記の表3に見ることができる。

表 3

	帯域13から帯域14 への漏れ (本発明)	帯域14から帯域13 への漏れ (比較例)
流れHのH <sub>2</sub> 当量	2115.0 kmol/h	2060.4 kmol/h
流れHのメタン含有量	0.3 %	0.7 %
流れDの全流量	3244.6 kmol/h	2935.8 kmol/h
使用する空気	1357.2 kmol/h	1290.8 kmol/h
流れGの全流量	4989.8 kmol/h	4896.1 kmol/h
流れGの温度	970℃	961℃
流れHの温度	530℃	515℃

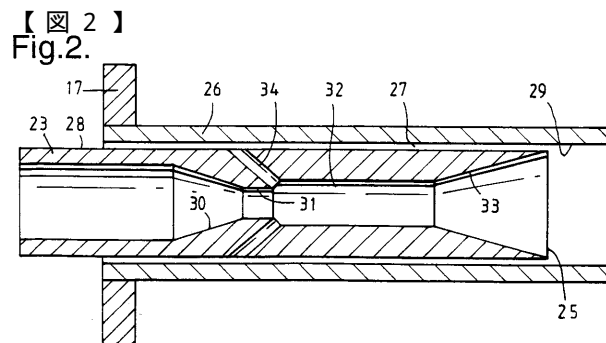
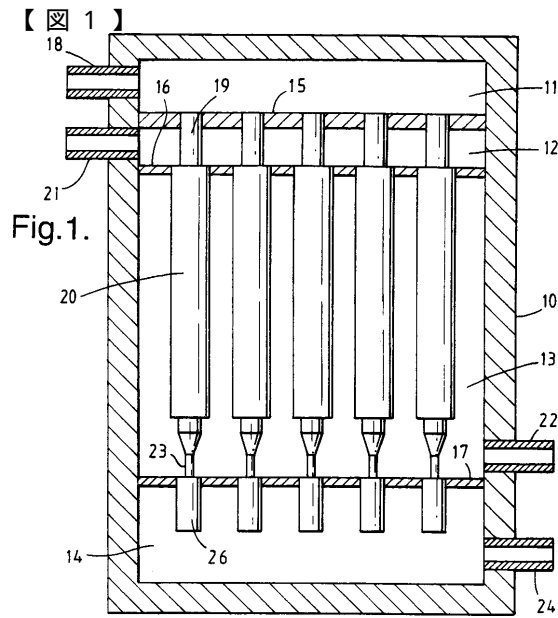
表3より、本発明の場合について、水素当量は、それゆえに潜在的なアンモニアの生産量は、比較例よりも約2.65%多いことが分かる。その上にまた、メタンはその後のアンモニア合成においては不活性物質に相当するので、製造することができるアンモニアの量は改質ガスのメタン含有量に依存し、比較例におけるように改質ガスのメタン含有量が増えることは、その後のアンモニア合成ループで必要とされるパージの量を増加させなくてはならず、その結果アンモニアの生産量が減少することを意味する。結果として、本発明による場合において製造することができるアンモニアの量は比較例よりも2.6%以上有意に多くなる。

上記では主として熱交換での改質に関連して説明してはいるが、本発明は、かなりの熱膨張差を調整しなくてはならずそして熱交換媒体のプロセス流体への漏れに異議が唱えられないそのほかの熱交換用途においてもやはり有用である。事例には、例えば発熱反応のような処理工程への、例としてメタノール又はアンモニア合成への原料をその処理工程からの流出物との熱交換により加熱する場合における、原料/流出物熱交換器が含まれる。そのような場合に、上述の改質処理におけるようにプロセス流体が熱交換を受けている間にプロセス流体について触媒反応を行うことが所望されない限り、熱交換チューブは触媒を含まなくてよい。

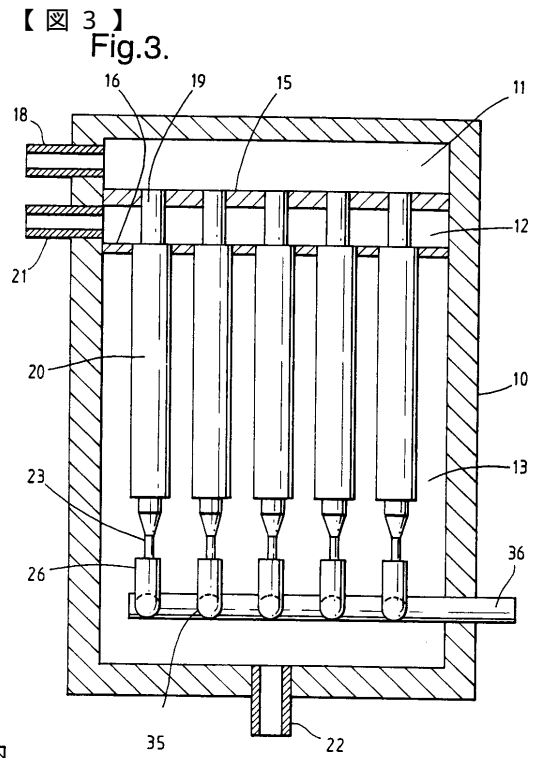
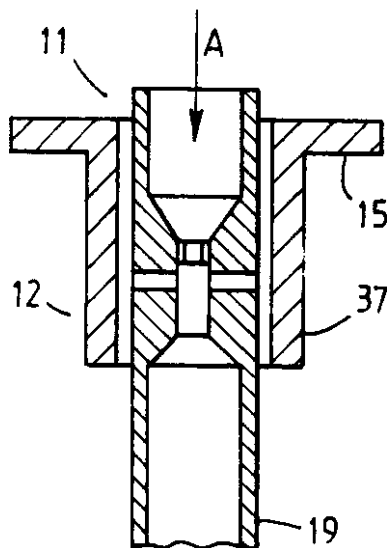
10

20

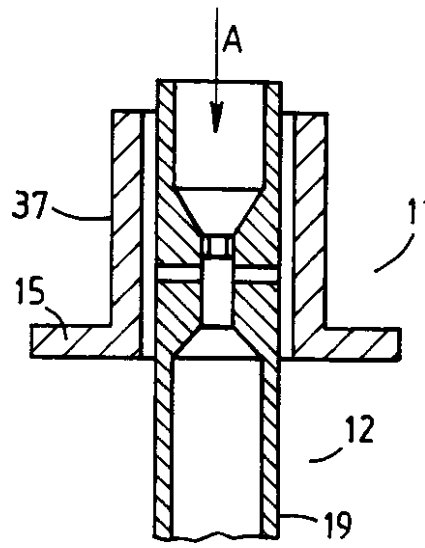
30



【図4】  
Fig.4.

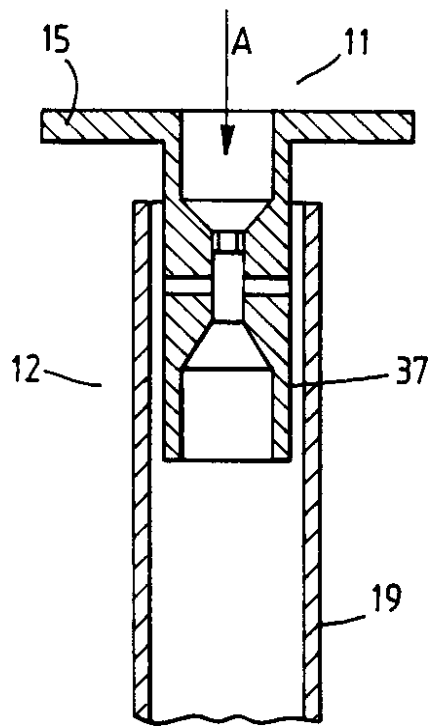


【図5】  
Fig.5.



【図 6】

Fig.6.



---

フロントページの続き

## (74)代理人

弁理士 西山 雅也

## (72)発明者 ドゥーン, マイケル デイビッド

イギリス国, クリーブランド ティーエス 1 2 1 エイチアール, サルトバーン, マースク ミル  
レーン 3 2

## (72)発明者 オニーン, スティーブン ジェイムス

イギリス国, クリーブランド ティーエス 2 3 3 ティーエイチ, ビリンガム, ホーンシー クロ  
ーズ 2 5

## (72)発明者 ファーネル, ピーター ウィリアム

イギリス国, クリーブランド ティーエス 8 0 ティーワイ, ミドルスブルー, カルビー ニュー  
アム, ビーチフィールド 1 1 0

審査官 富永 正史

## (56)参考文献 英国特許出願公開第 0 1 3 1 6 8 8 6 (GB, A)

英国特許出願公開第 0 1 3 2 0 1 4 8 (GB, A)

西独国特許出願公開第 0 1 3 2 0 1 4 8 (DE, A)

特開昭 5 0 - 1 1 4 3 8 5 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 8/00 - 8/46

C01B 3/00 - 6/34

F28D 1/00 - 13/003