

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3748899号
(P3748899)

(45) 発行日 平成18年2月22日(2006.2.22)

(24) 登録日 平成17年12月9日(2005.12.9)

(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 12 頁)

(21) 出願番号	特願平4-350265	(73) 特許権者	591007826
(22) 出願日	平成4年12月2日(1992.12.2)		アンスティテュ フランセ デュ ペトロ ール
(65) 公開番号	特開平5-254802		I N S T I T U T F R A N C A I S D U P E T R O L
(43) 公開日	平成5年10月5日(1993.10.5)		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ ワープレオ 1エ4
審査請求日	平成11年12月1日(1999.12.1)		
(31) 優先権主張番号	91/15,060	(74) 代理人	100123788
(32) 優先日	平成3年12月3日(1991.12.3)		弁理士 宮崎 昭夫
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100088328
			弁理士 金田 暢之
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ガスの製造法と装置ならびにその応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

単一のハウジング内に、燃料装入部材(2)を少なくとも1つと、酸化剤装入部材(3)を少なくとも1つ具備し、部分燃焼を生じさせるための非触媒型燃焼室(1)とからなり、さらに燃焼室(1)からのガスが流れる触媒床(4)を有し、燃焼室は次式、 $V > 0.4 D / P$ (式中、 V は立方メートルで表される該燃焼室の内部容積、 D はkg/sで表される燃焼室への流入総量の重量、 P はメガパスカルで表される燃焼室内部の主圧力を表す)を満足させる合成ガス反応器であって、

前記触媒床(4)は、追加の酸化剤装入部材(6)を少なくとも1つと、さらに酸化剤装入部材(6)の上流に位置し触媒床(4)に開口する追加の燃料装入部材(7)を少なくとも1つ具備することを特徴とする合成ガス反応器。

10

【請求項2】

燃焼室(1)と触媒床(4)に装入される燃料が、主として二酸化炭素および/または水素を添加混合した炭化水素からなることを特徴とする請求項1に記載の反応器

【請求項3】

燃焼室に装入される燃料の水素分子のモル数の炭素原子のモル数に対するモル比として定義される水素/炭化水素の比率が1以下であることを特徴とする請求項2に記載の反応器

。

【請求項4】

酸化剤が、純粋な酸素、酸素と窒素の混合物、酸素と二酸化炭素の混合物、または酸素と

20

その他の不活性ガスとの混合物から選ばれることを特徴とする上記請求項のいずれかに記載の反応器。

【請求項 5】

酸化剤と燃料を装入するためのインジェクター(2、3、6、7)が蒸気を装入するためにも用いられることを特徴とする上記請求項のいずれかに記載の反応器。

【請求項 6】

燃焼室に入る前に燃料が100から850 にあらかじめ加熱され、酸化剤が流入のたびに100から900 にあらかじめ加熱されることを特徴とする上記請求項のいずれかに記載の反応器。

【請求項 7】

反応器に装入される燃料に含まれる炭素原子のモル数に対する装入酸化剤に含まれる酸素分子のモル数の比として定義される酸化剤の供給総量が0.3から0.65の範囲にあり、該燃焼室に装入される酸化剤に対する同供給量が0.45から0.75の範囲にあることを特徴とする上記請求項のいずれかに記載の反応器。

【請求項 8】

炭素原子のモル数に対する水分子のモル数の比として定義される反応器への蒸気供給量が1.5以下であることを特徴とする上記請求項のいずれかに記載の反応器。

【請求項 9】

単一の反応器内部で、

非触媒型燃焼室(1)に、燃料と酸化剤を各々別の経路で、 $V > 0.4 D / P$ (式中、 V は立方メートルで表される該燃焼室の内部容積、 D はkg/sで表される燃焼室への流入総量の重量、 P はメガパスカルで表される燃焼室内部の主圧力を表す)を満足するような条件で送入し、

酸化剤の不在下で非触媒型燃焼室(1)において燃料を部分燃焼させ、酸化剤と混合したのち、燃焼室の下流に位置する触媒床(4)へと流す、合成ガス転化のための方法において、前記触媒床(4)のレベルで追加の酸化剤を装入し、さらに、該触媒床(4)のレベルでかつ燃料と補完する酸化剤の上流で燃料を装入すること

を特徴とする合成ガス転化のための方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の反応器で実施されることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の反応器を用いるか、または請求項 9 から 10 のいずれかに記載の方法で製造された合成ガスを原料とすることを特徴とする、水素、高級炭化水素、メタノール、アンモニア、尿素及び酢酸からなる群から選択された化学製品を製造するための化学合成プロセス。

【請求項 12】

水素製造プロセスであることを特徴とする請求項 11 に記載の化学合成プロセス。

【請求項 13】

高級炭化水素製造プロセスであることを特徴とする請求項 11 に記載の化学合成プロセス。

【請求項 14】

メタノール製造プロセスであることを特徴とする請求項 11 に記載の化学合成プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、アンモニア、メタノール、尿素、炭化水素などの製造に利用できる合成ガスの製造法と装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

本発明によって得られる合成ガスは転化させた後、場合によっては精製するかあるいは還

10

20

30

40

50

元ガスとして用いる。

合成ガスは従来炭化水素の混合または燃料を酸化剤と反応させて得ていた。

合成ガスの第1の生成法として、一次リホーミングと二次リホーミングを関連づける方法がある。従来の一次リホーミング反応器は触媒を充填し、外部燃焼または二次リホーミング反応器などからの高温の排出流で加熱される管からなる。炭化水素は一般に、高温の過剰蒸気とともに一次リホーミング反応器に装入される。

【0003】

一次リホーミングで生じる排出流は、次いで二次リホーミング反応器に装入されるが、二次リホーミング反応器にも酸化剤が供給される。

米国特許第3,278,452号には、反応器に順に配置した触媒床の間に酸化剤を追加して添加することからなる二次リホーミングの改良が記載されている。しかし、酸化剤を段階的に配置して達成される改良では、生成にコストのかかる蒸気を多量に必要とするこの種の反応器の主要な欠点の改善にはつながらない。さらに、過剰蒸気の使用は、合成ガス中の水素、二酸化炭素、一酸化炭素の分布を変える点に問題がある。

【0004】

蒸気消費量の少ない合成ガスの製造法として、炭化水素の部分酸化を行わせる方法がある。

米国特許第4,699,631号には、触媒を用いず、炎によって作用する反応器の例が示されている。しかしながら、この種の反応器は、酸素が欠乏した状態で燃焼させるためある程度ススが生じ、後になってこれを除去するのに費用がかかるという欠点がある。さらに、ススの量を減らそうとすると、酸素消費量を多くしなければならず、その結果反応器の効率が落ちる。したがって、この種の反応器は蒸気量は少ないが、酸素消費量を減らしたり大気中で作動させたりすると、ススを生じるという欠点がある。

【0005】

その他にも本出願人は、第E N .91/09,214号によって、本記述の冒頭で記述したタイプの反応器で、「短時間滞留室」と呼ばれるチェンバー、すなわち、 $V < 0.4 D / P$ (式中、Vはチェンバーの容量、Dは燃焼室に入る流れの全重量、Pはチェンバー内の主圧力を表わす)であるチェンバーからなる反応器の特許出願を行っている。かかる反応器の目的は蒸気を減らし、コスト低減を図ることにある。しかし、燃焼室の容量が小さすぎる反応器の場合、数千時間運転すると燃料と酸化剤によってこれらが噴射される表面が侵食されやすくなる。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】

本発明の目的は、この種の侵食を回避するだけの容量をもった燃焼室からなる合成ガス反応器を提供することにある。

また、蒸気が少なくすむ反応器を得るためには、燃焼室の容量が比較的大きい場合、燃焼室の下流に位置する触媒床に燃料、次いで酸化剤を順に追加しなければならないと思われる。

そのため、本発明は合成ガス製造のための反応器であって、単一のハウジングに、

- 燃料注入部材を少なくとも1個と、酸化剤注入部材を少なくとも1個有することにより、燃焼室で部分燃焼を生じさせるための非触媒型燃焼室と、
- 燃焼室からガスが流入する触媒床が少なくとも1つと、ガスの流れに沿って順に、追加燃料注入部材を少なくとも1つと、酸化剤注入部材を少なくとも1つ、が収納されている反応器に関する。

より具体的には、燃焼室は次式を満足させる構成となっている：

$$V > 0.4 D / P$$

式中、Vは、燃焼室の容量を立方メートルで表わしたものの

Dは、燃焼室への流入の全量を kg / s で表わしたものの

Pは、燃焼室内の主圧力を表わす。

好ましくは、燃焼室と触媒床に装入される燃料は、酸化炭素および/または水素と添加混

10

20

30

40

50

合可能なものからなるものがよい。

【0007】

酸化剤としては、純粋な酸素、酸素と窒素の混合、蒸気、二酸化炭素がある。酸化剤は酸素と不活性ガスを添加混合したものでよい。好ましくは、酸化剤供給量は、反応系に注入される燃料に含まれる炭素原子のモル数に対する装入酸化剤に含まれる酸素分子のモル数の比として定義され、その全量は0.3から0.65の範囲とする。燃焼室に注入される酸化剤に対する酸化剤供給量は、0.45から0.75の範囲にある。燃焼室に装入される燃料に含まれる炭素原子のモル数に対する水素分子のモル数として表されるモル比として定義される水素/炭化水素の割合は1以下が有利である。

【0008】

さらに、蒸気は酸化剤および/または燃料と共に装入してもよい。炭素原子のモル数に対する水分子のモル数の比として定義される反応器への蒸気の装入は1.5以下とする。燃料は燃焼室に装入する前に100から850、好ましくは600から700にあらかじめ加熱しておいてもよい。酸化剤は装入ごとに100から900、好ましくは135から750にあらかじめ加熱してもよい。上限(750)は、酸化剤が酸素または主として純粋な酸素である場合などには、600まで下げても良い。本発明はさらに合成ガスの製造法に関し、単一の反応器内で以下のステップを行うことからなる。

- 燃料を酸化剤とは別に非接触型燃焼室に装入して、酸化剤の不在下で非触媒型燃焼室で部分転化させ、

- 該燃焼室の下流に位置する触媒床レベルで酸化剤を追加供給する。

本方法はさらに、追加酸化剤より上流に位置する該触媒床レベルで燃料を装入することとなり、該燃焼室の容量Vは $V > 0.4 D / P$ であるような値である。

【0009】

式中、Dはkg/sで表した燃焼室への流入の総重量、Pはメガパスカルで表した燃焼室内部の主圧力であり、Vは立方メートルで表される。本発明は本方法および/または装置をメタノール、アンモニア、炭化水素、尿素、酢酸、水素または還元ガスなどの製造に応用すること、すなわち前記記載の反応器を用い、または前記記載の方法で製造された合成ガスを中間原料とする化学合成プロセスに関する。

【0010】

【好ましい実施例の説明】

本発明のその他の利点や特長は、以下の非限定的な実施例の説明と添付の図面から明らかになる。図中、同一の部材には同一の参照番号を用いた。

添付の図面を参照すると、反応器は主として、少なくとも2つの個別の注入口のうち1つの注入口2は燃料を装入するために、もう1つの注入口3は酸素を酸化剤として注入するために設けられている燃焼室(1)からなる。

注入口2、3は該燃焼室に燃料と酸化剤を注入するのみならず、燃焼室内での燃焼を安定させる。

【0011】

燃焼室1で部分燃焼が生じ、この燃焼での排ガスが少なくとも触媒床を1つ備えた反応器の第2の部分4に直接流入する。

以下の記述で触媒または触媒床と称する反応器の第2の部分4は、表面5を燃焼室1と共有しており、反応器の一部をなす。この共有表面はかならずしも水平ではない。

【0012】

触媒床4は酸化剤を追加するための注入口6を少なくとも1つと、燃料を追加するための注入口7を少なくとも1つ具備している。図1に本発明の特定の実施例を構成するインジェクター6を2個と、インジェクター7を2個示す。

【0013】

反応器内のガスの伝播方向からみて、第1の燃料インジェクター7は酸化剤インジェクター6の上流に位置することが好ましい。

さらに、反応器内のガスの流れる方向からみて、触媒床4の端部に1つまたは数個の出口

10

20

30

40

50

8 が設けられている。

【 0 0 1 4 】

上記各種成分を注入するためのインジェクターは公知のものであればどの種類でもそのまま用いることができる。

【 0 0 1 5 】

本発明の反応器の概要を説明したところで、次に作用条件を具体的に述べる。

【 0 0 1 6 】

燃焼室 1 は十分な滞留時間を確保でき、酸化剤なしで作動するものでなければならない。

「十分」な滞留時間を確保するには、下記の不等式が成立しなければならない：

$$V > 0.4 D / P$$

10

式中、V は立方メートルで表した燃焼室容量、

D は kg / s で表した燃焼室 1 への流入総重量、

P はメガパスカルで表した燃焼室 1 内での所定の作用圧力である。

【 0 0 1 7 】

当該技術分野では周知のごとく、また以下の記述はなんら限定を目的とするものではないが、本発明で用いられる触媒は以下からなる。

- 酸化物をベースとし、耐火性がある酸性度を中和させた担体
- ニッケル、コバルト、クロム、プラチナ金属から選ばれる少なくとも 1 種類の還元可能な金属 M を質量にして 2 から 40 %、好ましくは 3 から 30 % 含む活性相。

個別にみた場合、プラチナ金属が含まれる場合は質量にして上記全量の 0.01 から 1 % の範囲とする。

20

【 0 0 1 8 】

酸化物をベースとする担体は、アルファアルミナ、 $\text{NaAl}_2\text{O}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 1, 2$) のスピネル型構造をもつアルミ酸塩、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、カリウムから選ばれる少なくとも 1 種類の金属 N、および N が上記リストから選ばれる金属の 1 つである $\text{NaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の構造をもつマグネトブランバイトのアルミ酸塩(またはヘキサアルミネート)から選ばれる少なくとも 1 つの酸化物またはその混合物からなる。

【 0 0 1 9 】

これら担体はケイ素、カリウム、ウランから選ばれる少なくとも 1 種類の金属 P を用いて反応を促進させることも可能である。

30

【 0 0 2 0 】

もっとも厳しい熱条件下、例えば平均温度が 1000 以上、好ましくは 1100 以上、さらに好ましくは 1200 以上の場合、例えば酸化クロムまたは前記担体の 1 つに蒸着したニッケルの一部からなる接触層を最上端に設けるのが好都合である。この触媒によって、以下に述べるように下層部にある他の触媒が保護される。

【 0 0 2 1 】

本発明の方法で用いられる触媒の調製には、あらかじめ形成した担体を金属 M を少なくとも 1 種と、できれば金属 P を少なくとも 1 種含む溶液中に浸漬させた後、乾燥活性化を行うか、または金属アルミ M と N ならびに場合によっては P の前駆体酸化物を混合し、成形した後活性化を行う。金属 M を用いる場合は、成形段階の前後のいずれかに添加する。

40

触媒は共沈またはゾル - ゲル法で調製することもできる。

【 0 0 2 2 】

本発明方法で用いる触媒は多岐にわたる形態をとりうる。すなわち、ペレット、球、押出物、環状ペレット、溝付きリング、車輪型などであり、寸法は 3 mm - 30 mm である。酸化物および/または上記金属元素に対応する金属からなるモノリス、あるいは上記元素を被覆させた耐火性スチールのモノリスとして用いることもできる。モノリスの数は 1 つでも複数でもよい。

【 0 0 2 3 】

作用条件、使用する装入物、部分組成、蒸気の有無、炭素沈着の可能性などによって異な

50

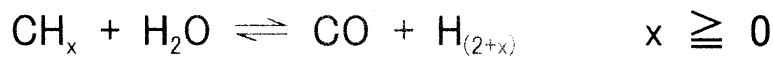
る処方を用いられることはいうまでもない。したがって、炭素の沈着が大きいと予想される場合は、カリウムまたはストロンチウム、あるいはカリウムとカルシウム、あるいはカルシウムを用いて促進させる触媒を使用することが好ましい。

【0024】

本発明は所期の反応プロセスを選択的に活性化させることができる触媒を少なくとも1種用いて実施することが望ましい。すなわち、

- 1) メタンと、さらに、存在する場合はより高級の炭化水素とを、酸素および/または蒸気の下で、直接または間接に反応させて酸化炭素と水素に選択的に転化させ、
- 2) その他の必要な反応、とくに下記の反応によりコークスの酸化炭素への前駆体の転化を活性化させ、

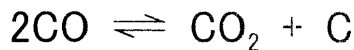
【化1】



(平衡は右へ)

- 3) 生成された炭素を除去することにより下記式のCOの不均化反応(平衡を右に向かわせる反応)による炭素の蓄積を抑制することを可能にし、

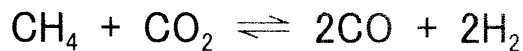
【化2】



(平衡は左へ)

- 4) CO₂を少なくとも一部再循環させる場合は、下記の反応を選択的に活性化させる

【化3】



(平衡は右へ)

【0025】

蒸気リホーミング、二次リホーミング、部分触媒酸化など、公知で従来から使用されている触媒がいくつかの理由から、本発明の実施例に適している。しかし、使用する触媒は熱安定性のよいもの(たとえばすくなくとも900、好ましくは少なくとも1000まで)が好ましい。

【0026】

これらの触媒は、上記のガス状化合物を注入するための1つまたは複数の装置(6、7)で隔てられ、上記のように配置させた1つまたは複数の触媒床に装着する。

【0027】

炭化水素についての時間当たり体積速度(VVH)は、触媒の体積と時間当たりの炭化水素のNTP体積として表されるものは、補正VVHとして表すことができる。装入物中の平均炭素原子数がmであれば、補正VVH(本発明方法で用いられるもの)は次式で表される:

$$\text{補正VVH} = \text{VVH} \times m$$

【0028】

補正VVHとしては、200から10,000h⁻¹、好ましくは400から8000、もっとも好ましくは500から7000h⁻¹の範囲にあるものを用いる。

【0029】

触媒床をV1+V2+...Vi+...Vn=vになるように、体積V1、V2、...Vi・

10

20

30

40

50

・ ・ V n の n 個の床に分割することができることは当該技術分野では自明であり、この場合も V V H は触媒の全体積にたいする値として表される。

燃焼室の注入口 2 および注入口 7 から注入される燃料は、炭化水素（天然ガス、メタンなど）に酸化炭素（C O、C O₂）および / または水素および / または不活性ガスを添加したものが好ましい。

蒸気を炭化水素に添加混合してもよいが、この場合は最初に記述したような割合にすることがのぞましい。

【 0 0 3 0 】

炭化水素中の水素の割合は H₂ / 炭化水素が 1 以下になるようにする。各所にある注入口から注入するガスの組成は必ずしも同じでなくてもよい。注入口 3 から注入する酸化剤としては、純粋な酸素、酸素と窒素の混合物、空気、酸素と蒸気の混合物、酸素と二酸化炭素の混合物、酸素とその他の不活性ガスとの混合物などがある。

蒸気と二酸化炭素の供給総量は上記従来技術の場合に比べて少ない。下記の分子比、

【 化 4 】

$$K = \frac{H_2O + CO_2}{C} < 1.5$$

が好ましく、式中、C は炭化水素に含まれる炭素の総数であり、(H₂O + C O₂) は注入した水と C O₂ の分子の流速の合計である。比較例を挙げれば、従来の自熱反応器内の同じ分子比は 2 以上である。

【 0 0 3 1 】

本発明では、酸化剤の注入口が数箇所あるため、異なる段階で燃料や酸化剤の組成を調整することができ、その結果反応の制御がしやすい。例えば、アンモニアの合成の場合、化学量数 N₂ + 3 H₂ が必要であれば、触媒床の注入口又はもう一方の注入口 6 で空気を注入する。

【 0 0 3 2 】

燃料も酸化剤も反応器に装入する前に、あらかじめ加熱することが望ましい。燃料は 1 0 0 から 8 5 0 、酸化剤は 1 0 0 から 9 0 0 に加熱する。より正確には、温度範囲が 2 0 0 から 7 5 0 であることが望ましい。

【 0 0 3 3 】

燃料室 1 の圧力は 1 から 150 バール (0.1 ~ 15 MPa)、好ましくは 30 から 100 バール (3 ~ 10 MPa) である。本発明の意義は以下の実施例を比較すれば明らかとなろう。実施例 1 は従来技術で得た結果、実施例 2 と 3 は本発明によるものである。以下の実施例ではすべて、反応器には体積比にしてメタン 98.7%、エタン 0.9%、窒素 0.4% を含む天然ガスが装入される。

【 0 0 3 4 】

【 実施例 1 】

内部総容量 2 5 0 リットル（燃焼室プラス触媒）のパイロット反応器を用いる。この反応器には半分まで触媒を充填し、燃焼室の残り 1 2 5 リットルを空にしておく。

【 0 0 3 5 】

触媒床の頂部はアルファアルミナにクロム 3 . 8 % を載せた第 1 触媒層からなり、この層は触媒総体積の 2 0 % を占める。残りはやはりアルファアルミナに担持させたニッケル 8 . 8 % を含む触媒である。

【 0 0 3 6 】

燃焼室にそれぞれ蒸気を添加混合した天然ガスと酸素を温度 777 K で供給する。天然ガスにはその流速の 50 % 相当の蒸気が含まれる。全体の流速（蒸気プラス天然ガス）は約 150 N m³ / h である。流速 58 N m³ / h の純粋酸素には流速 195 N m³ / h の蒸気を添加混合する。

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

反応器内の圧力は30バール(= 3 MPa)である。第1触媒層の温度は1453 Kである。天然ガスの流速は100から112 N m³/h(50 N m³/hの蒸気を含む)まで上げ、酸素と共に装入する蒸気の流速は195 N m³/hから170 N m³/hに下げることが可能であった。この時点での触媒床頂部の温度は1476 Kであった。排出ガスの組成は以下の通りであった。

H₂ 42.8%
C O₂ 7.2%
C H₄ 0.6%
C O 12.4%
H₂ O 37 %

【0038】

10

かかる反応器を用いた場合、酸素に関して、触媒中のススが負荷となって生じる圧力低下を大きくすることなく蒸気の流れを160 N m³/h以下に下げることができない。

【0039】

【実施例2】

上記の従来例では、フィッシャー・トロプシュ型のプロセスによって、高級炭化水素を製造するための必要条件であるH₂/C O比を2に近い値にすることができないことがわかる。

【0040】

実施例2では、反応器も燃焼室への流入流速も実施例1とまったく同じである。燃焼室1と触媒4の体積もそのままである。

20

ただし、出口8から3分の2の高さ以上のところに、開口部が貫通する4本の管7が触媒床4に開口している。これらの管は蒸気冷却のダブルジャケットによって保護されている。触媒床のこの部分での温度は1253 Kである。

112 N m³/hの天然ガスと22 N m³/hの蒸気の混合ガスは温度780 Kで管7の中を流れる。蒸気による管の冷却により、管のコークス化を防ぐことができる。

【0041】

さらに、触媒床の高さの半分の位置に、開口部が貫通する4本の管6が触媒床4に開口している。天然ガスを供給する管7と異なり、管6はアルミナ製であり冷却しない。

【0042】

このレベルでの触媒床はクロム3.8%の触媒の層からなる。あらかじめ765 Kに加熱した酸素、蒸気、二酸化炭素の混合ガスが管6を通して流れる。

30

O₂の流れ 65 N m³/h

蒸気の流れ 24 N m³/h

C O₂の流れ 62 N m³/h

反応器の出口での温度は約1245 Kであり、ガス組成は以下の通りである。

H₂ 41.9%
C O₂ 8.8%
C H₄ 0.8%
C O 19.4%
H₂ O 29.1%

40

【0043】

【実施例3】

実施例2の反応器を一部変更してさらに蒸気の流速を下げることもできる。

実施例3の反応器は本発明によるもので、上記の特長を発揮する。図3にこの反応器を示す。

【0044】

反応器の総容積は250リットル(0.25 m³)である。燃焼室1の容積は80リットルである。

【0045】

燃焼室1のレベルでは、天然ガス用注入口2から装入されるガスの流速は75 N m³/h、

50

蒸気の流速は $135 \text{ N m}^3/\text{h}$ である。装入される混合ガスの温度は約 773 K である。平均温度を 793 K にして、流速 $45 \text{ N m}^3/\text{h}$ の酸素と、流速 $135 \text{ N m}^3/\text{h}$ の蒸気を混合したものを酸化剤用注入口 3 から装入する。

【0046】

触媒 4 については 4 つの装入レベルが設けられている：

- 燃焼室 1 に最も近いレベルでは、天然ガス(流速約 $85 \text{ N m}^3/\text{h}$)と蒸気(流速約 $17 \text{ N m}^3/\text{h}$)を混合したものを 773 K に近い温度で装入する。4 本の管 7 を互いに 90° の角度で設けて、この混合ガスを装入してもよい。

- 上記第 1 のレベルから等距離の位置に第 2 のレベルに開口する管を 4 本さらに設ける。これらの管 6 では、酸素と蒸気の混合を約 673 K で装入できる。酸素の流速は $47 \text{ N m}^3/\text{h}$ であることが望ましく、蒸気の流速は $25 \text{ N m}^3/\text{h}$ に近い。 10

【0047】

第 2 レベルに設けられる管 6 は角度的に等間隔であることが望ましく、第 1 レベルの管 7 から角度をなして離れている。

【0048】

さらに、天然ガスと蒸気を混合したものを装入するための管 7 が数本(好ましくは 4 本)触媒床の第 3 のレベルで開口している。天然ガスの流速は $95 \text{ N m}^3/\text{h}$ 、蒸気の流速は $19 \text{ N m}^3/\text{h}$ に近い。混合ガスは約 773 K で装入される。

【0049】

第 4 のレベルは、純粋な酸素を約 573 K で装入するためのもので、流速は $55 \text{ N m}^3/\text{h}$ である。したがって、管は 4 本設けるのが望ましく、これらは他のレベルに設けた管と同じ特長を備えている、すなわち、角度的に等間隔にかつ第 3 のレベルの管に対して角度をなして離れている。 20

【0050】

これら各レベルは、好ましくは互いに等間隔で、かつ反応器の縦軸で見た場合、触媒床 4 の全高の 6 分の 1 に等しい間隔で設けられる。

【0051】

図 3 に示すように、触媒床 4 にはアルファアルミナに担持させたクロム 3.8%とアルファアルミナに担持させたニッケル 8.8%の層が交互に並んでいる。触媒床の第 1 と第 3 のレベルに位置する装入管 7 はニッケル 8.8%を含む触媒に開口し、第 2 と第 4 レベルに位置する管 6 はクロム 3.8%を含む触媒に開口していることがのぞましい。 30

【0052】

第 4 レベルと出口 8 方向の触媒床 4 の端部との間の縦軸方向で計った距離 d は触媒床の全高の約 3 分の 1 であることが好ましい。

この実施例の場合、反応器の出口でのガス温度は約 1352 K であり、組成は以下の通りである：

H_2	53.6%
H_2O	18.5%
CH_4	0.6%
CO	23.2%
CO_2	4.1%

40

【0053】

この実施例では、二酸化炭素含量がフィッシャー・トロプシュ合成法として知られる合成法の仕様よりも高いことが分かる。この含量は脱炭素工程を経ることにより低減させることができる。分離した二酸化炭素は蒸気の一部の代わりとして装入するのに利用できる。

【0054】

当該技術分野の熟練者であれば、本発明の範囲を逸脱することなく、一例として記述した反応器に種々の変更や追加ができることは当然である。

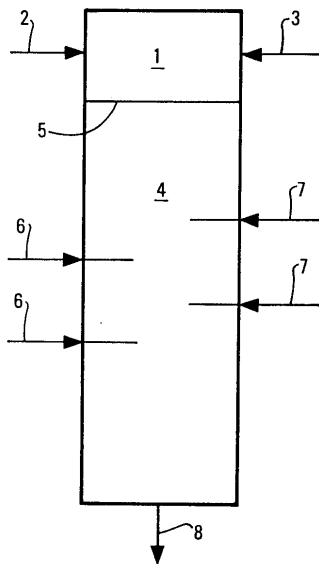
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の縦型反応器の縦断略図。

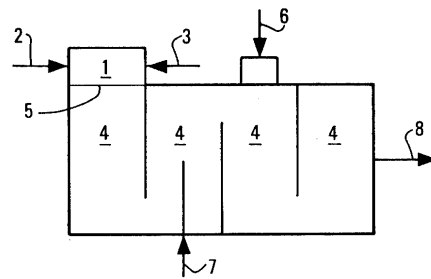
50

- 【図 2】 本発明の横型反応器の縦断略図。
【図 3】 本発明の一実施例の略図。

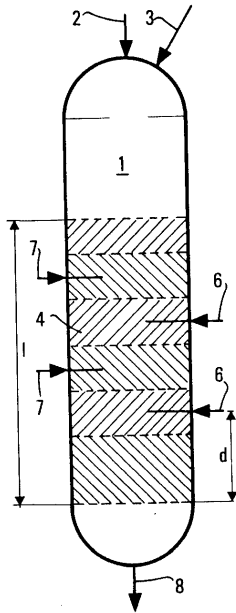
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(74)代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

(72)発明者 ビエール ブーコウ

6 9 3 6 0 フランス国 テルネ アモ デ ピエール

(72)発明者 ポール ガト

4 4 6 4 0 フランス国 サン ジャン ドゥ ボワソ ル デシャロ 13番

(72)発明者 ゼイロウム バイル

6 9 0 0 5 フランス国 リオーン ル デ トゥレル 18番

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 英国特許出願公開第2257981(GB, A)

英国特許出願公開第775334(GB, A)

米国特許第2171596(US, A)

特開平01-145301(JP, A)

特開昭48-53986(JP, A)

特公昭42-15376(JP, B1)

特公昭34-1187(JP, B1)

特開昭54-11902(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B3/00 - 3/58