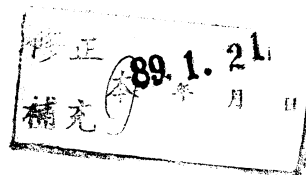


公告本

申請日期	87.1.17
案 號	87100593
類 別	C01B 3/26

(以上各欄由本局填註)



A4
C4

482741

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製備氫氣及/或富含一氧化碳氣體的方法
	英 文	Process for the preparation of hydrogen and/or carbon monoxide rich gas
二、發明 創作人	姓 名	1.詹恩思.羅斯魯伯尼爾森 2.彼得.賽伊爾.克利斯頓生 3.維格.魯卡森.韓森
	國 籍	丹 麥
	住、居所	1.丹麥,DK-2830 維魯恩,福羅斯維傑 27 號 2.丹麥,DK-2400 哥本哈根,格拉斯維傑 7 號 3.丹麥,DK-2700 布朗恩秀吉,巴特夫泰維傑 12 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	哈爾德杜薩公司
	國 籍	丹 麥
	住、居所 (事務所)	丹麥,寧格拜 DK-2800,尼摩爾伊維傑 55 號
	代 表 人 姓 名	喬吉歐.吉羅拉

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美 1997.01.22. 60/035,396

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

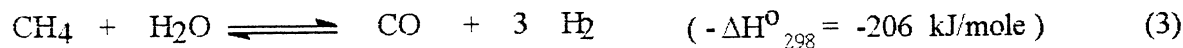
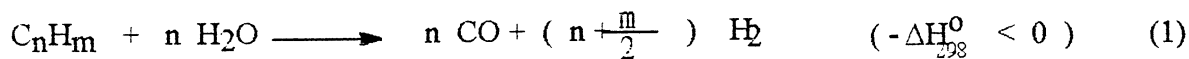
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (|)

本發明是關於藉由將碳氫化合物進料與催化硬體接觸以進行蒸氣重組來生產合成氣體。

術語催化硬體是用於催化劑系統，其中一層催化劑被固定在另一種材料的表面，例如金屬表面。其它材料可供載體結構用以產生強度給系統。此容許用來設計本身不具有足夠機械強度的催化劑形狀。此一系統由管子所組成，在管子上有一薄層的重組催化劑置於其內壁上。

合成氣體的生產係藉由反應式(1)至(3)來蒸氣重組碳氫化合物，該反應式(1)至(3)為：



在蒸氣重組之先前技藝中，其係利用各種不同大小及形狀之顆粒形式的重組催化劑。該催化劑顆粒被置於固定床反應器中(重組管中)。該重組反應是吸熱的。在傳統的重組器中，反應所需要的熱通常是藉由組合輻射及對流以從管外面的環境來提供熱至重組器管外側。熱再經由管壁以熱傳導傳遞至管的內側，並且以對流傳送至氣相。最後，熱從氣相以對流方式傳送至催化劑顆粒。該催化劑的溫度可大於 100℃、小於在重組器管之同軸位置的內管壁溫度。

傾發現當催化硬體使用於蒸氣重組方法時，熱的傳遞

五、發明說明(2)

比較有效率。傳遞到催化劑的熱是藉由管內壁之熱傳導而發生的。而此一傳遞機制比經由氣相之對流來傳送要有效率。結果是內管壁與催化劑的溫度是幾乎相同(差別在 5°C 以下)。更進一步，可降低管的厚度，如下所示，其使得重組器管之內及外側之間的溫度差變小。因此有可能具有較高催化劑溫度及較低管之溫度，且當置於具有催化硬體管之傳統重組器管時，所有其它條件均相同。所欲為較低之外管壁溫度，因為可延長管的壽命。高催化劑溫度為有利的，因為反應速率隨溫度增加，並且因為反應(3)的平衡會向右手邊移動，而造成較佳的進料利用。

因此，本發明提供一種製備富含一氧化碳氣體之氫氣的方法，其係在蒸氣重組催化劑之存在下，將碳氫化合物進行蒸氣重組，其中該蒸氣重組催化劑係如薄膜般支撐在管式反應器上，其包括的步驟為：

(a)可選擇性地將預先重組之碳氫化合物進料的製程氣體通過第一管式反應器，其具有支撐在反應器之壁上的蒸氣重組催化劑的薄膜，該反應器與來自後續第二管式蒸氣重組反應器之熱煙道氣具有熱傳導的關係；

(b)使來自第一管式反應器之流出物通至後續第二管式反應器，其具有蒸氣重組催化劑的薄膜並且以燃燒燃料來加熱，藉此得到部分蒸氣重組氣體流出物及熱煙道氣；

(c)使來自第二反應器之流出物通至固定床蒸氣重組催化劑上；並且

(d)從固定床中取出富含一氧化碳及氫氣之產物氣體。

五、發明說明 (7)

在催化重組器管中的壓力降是比傳統之相同管徑的例子要低得許多。此使得可利用具有較小直徑的反應器管，並且仍維持一可接受的壓力降。較小管徑造成管子壽命的增加、可承受較高溫度及減低管子材料的消耗。

最後，與傳統具有重組催化劑之固定床比較下，當使用催化硬體重組器管時，可降低催化劑的量。

圖一為顯示產生合成氣體之裝置的前端，進料 2 被預熱、在單元 4 中被脫硫、與製程流 6 混合、並且進一步在進入一個絕熱預先重組器 8 之前被加熱。來自預先重組器 8 的流出物流則進一步在置於煙道氣通道 12 之迴路中被加熱，並且被送至管式重組器 14，其中發生甲烷轉化成氫氣、一氧化碳及二氧化碳。來自管式重組器之下游之流出物氣體的處理係取決於該產物的使用。

催化硬體可以在圖一所顯示之兩個單元中使用：

1. 在進入管式重組器 14 之前，用來加熱預先重組之流出物氣體的預熱器線圈 10 上。
2. 管式重組器 14 中。

以下將提出當催化硬體用於上述兩個單元中，圖一裝置所獲得之結果。用於催化硬體的催化劑是 R-67R 鎳蒸氣重組催化劑，其可得自哈爾德杜薩公司 (Haldor Topsoe A/S)。該結果與傳統的情況比較。

該預熱器線圈的目的是使用煙道氣中的熱含量，而能在製程氣體進入管式重組器之前被用來加熱製程氣體。使用該煙道氣來預熱該製程氣體，並且用來預熱管式重組器

五、發明說明 (4)

的空氣燃燒(未顯示於圖一)。然而，該煙道氣的熱含量是大於可用於這些目的之量，並使所餘的熱可用於蒸氣的產生。如果在該煙道氣中較大量的熱含量可被傳送至製程氣體時，此為一個優點。這將減少在管式重組器中的燃料需要量，並且減小該重組器的大小，因為較小量的熱被傳送至單元中。

傳統的預熱器因甲烷分解所生成碳的危險而受到限制。此設定了可接受之管壁溫度的上限。將催化硬體層固定在預熱器線圈 10 的內管壁 6 上(如圖二所示)會導致管壁溫度及製程氣體溫度兩者的減低。此使得在沒有較高之管溫度下，在線圈中具有較高傳送效率。

用於計算的預熱器線圈由 8 管所組成，其中製程氣體在該管中流動。煙道氣在外側流動。流動的形式為交叉流式/共流式。圖二顯示管的配置圖。具有及沒有催化硬體的兩種例子被摘述於表一當中。明顯的是將催化硬體之例與傳統例子比較時，其傳送效率:(熱能量)則是高出 49%。在催化硬體之例中，該催化劑層的厚度是 1.0mm。

表 1

	傳統的例子	催化硬體的例子
管子的總數目	8	8
管子的有效總長度	51.6 m	76.2 m
煙道氣進/出的溫度	1057°C/964°C	1057°C/912°C
製程氣體進/出的溫度	512°C/650°C	512°C/631°C

五、發明說明 (5)

甲烷轉化率	0%	8.7%
轉化效率	9.69×10^6 kcal/hr	1.44×10^7 kcal/hr

有效的管長度是在煙道氣通道內的管子長度。

傳統的管式重組器由許多管子所組成，其填充著催化劑顆粒。製程氣體在管內流動。該管被置於以燃燒燃料來加熱的熔爐中。

在催化硬體的例子中，填充在管內的催化劑顆粒被置於在內管壁上有一層催化硬體的許多管子內。該催化劑層的厚度是 0.25mm。額外的絕熱重組固定床反應器被置於管式反應器的下游，因為甲烷在催化硬體之管式重組器中的轉化是比傳統的情形差一些。此反應器被稱為後重組器。用於後重組器的催化劑是 RKS-2 鎳蒸氣重組催化劑，其可得自哈爾德杜薩公司 (Haldor Topsoe A/S)。

在下表 2 中摘述該兩種例子。其可見催化劑的消耗是以 11.5 的倍數而降低，並且與傳統之例子比較下的催化硬體之例中，管式重組器中之材質消耗減少了 24%。

表 2

	傳統之例子	催化硬體的重組器	催化硬體之例 + 後重組器
管子的數目	276	187	
管子的長度	13 m	55 m	
觸媒的消耗	31.0 噸	0.63 噸	2.70 噸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (6)

管式重組器的管材 質消耗	153.6 噸	116.0 噸	
甲烷轉化率	89 %	80.7 %	90.2 %

根據本發明之方法的流程圖顯示於圖三。三角形裡的數字代表下列表中的數字，為方法中所有項目的比較。在催化硬體的例子中，與傳統的例子進行比較下，燃料的消耗減少了 7.4 %。

表 3

位置		傳統之例子	催化硬體的例子
1	溫度(°C)	512	512
	壓力(kg/cm ² g)	28.5	28.5
	總乾燥流量 (Nm ³ /h)	57851	57851
	總流量 (Nm ³ /h)	143168	143168
	組成(乾燥 mole%)		
	氫氣	23.78	23.78
	一氧化碳	0.74	0.74
	二氧化碳	21.14	21.14
2	甲烷	54.34	54.34
	溫度(°C)	650	631
	壓力(kg/cm ² g)	27.5	27.4
	總乾燥流量(Nm ³ /h)	57851	67397
	總流量(Nm ³ /h)	143168	148720
	組成(乾燥 mole%)		
	氫氣	23.78	34.58
	一氧化碳	0.74	2.67
3	二氧化碳	21.14	20.16
	甲烷	54.34	42.59
	溫度(°C)	925	1015

五、發明說明 ()

	壓力(kg/cm ² g)	24.1	26.0
	總乾燥流量(Nm ³ /h)	141533	132653
	總流量(Nm ³ /h)	199121	194706
	組成(乾燥 mole%)		
	氫氣	68.85	66.76
	一氧化碳	20.24	20.42
	二氧化碳	8.47	8.24
	甲烷	2.44	4.57
4	溫度(°C)	在此例中沒有後重組器	930
	壓力(kg/cm ² g)		24.4
	總乾燥流量(Nm ³ /h)		142580
	總流量(Nm ³ /h)		200003
	組成(乾燥 mole%)		
	氫氣		69.08
	一氧化碳		20.35
	二氧化碳		8.40
	甲烷		2.17
5	溫度(°C)	1057	1057
	總流量(Nm ³ /h)	244672	234677
6	溫度(°C)	964	912
7	總流量(Nm ³ /h)	9524	8820

實施例：製備催化硬體

在製備根據本發明之特定具體實施例中的催化硬體之方法中，催化劑的製備是藉由在管式重組反應器之表面上塗佈凝膠塗料(a)(gel coating (a))，並進行退火，再於 1000 °C 下煅燒表面上之塗料(a)。接著，藉由利用前述塗佈步驟之相同的程序，在經塗覆之表面上另外塗佈上凝膠塗料(b)。

凝膠塗料(a)的製備係藉由混合 60g 軟化水，25g 乙醇，35g 甘油，2g PEG(聚乙烯)20,000 混末及 1g 分散劑(Surfynol

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (8)

104 Formel : $C_{14}H_{26}O_2$, 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇)。
在上述經攪拌之混合物中添加 80g 經安定之氧化鋅及 20g 氧化鋁。最後將所得混合物於球磨機中研磨至小於 20 微米的粒徑。

凝膠塗料(b)的製備係藉由混合 30g 軟化水，25g 乙醇，25g 甘油，1g PEG 20,000 及 1g 分散劑(Surfynol 104 Formel : $C_{14}H_{26}O_2$, 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇)。在上述所得經攪拌之混合物中添加 40g 經安定之氧化鋅及 60g 氧化鋁。最後將所得混合物於球磨機中研磨至小於 20 微米的粒徑。

在上述之管式反應器之內壁被塗覆完成之後，獲得 0.25 mm 厚度之陶瓷載體層。再以作為活性蒸氣重組催化劑之 Ni 來浸漬載體，其係藉由將 80g 之 60% 熱硝酸鎳通過管來進行的。最後，將管加熱至 450℃。

圖式簡單說明

在圖 1 及 3 之簡單概要形式中顯示生產合成氣體之裝置的流程圖；且

圖 2 為預熱器線圈之放大圖式，在線圈之內壁上具有薄膜催化劑。

圖式主要元件符號說明

2	進料
4	脫硫單元
6	製程流
8	絕熱預先重組器
10	預熱器線圈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

- 12 煙道氣通道
- 14 管式重組器
- 16 預熱器線圈之內壁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

)

製備氫氣及/或富含一氧化碳氣體的方法

一種製備富含一氧化碳氣體之氫氣的方法，其係在蒸氣重組催化劑存在下，將碳氫化合物進料進行蒸氣重組，其中該蒸氣重組催化劑如薄膜般支撐在管式反應器上，其包括的步驟為：

(a)可選擇性地將預先重組之碳氫化合物進料的製程氣體通過第一管式反應器，其具有支撐在反應器之壁上的蒸氣重組催化劑的薄膜，該反應器與來自後續第二管式蒸氣重組反應器之熱煙道氣具有熱傳導的關係；

(b)使來自第一管式反應器之流出物通至後續第二管式反應器，其具有蒸氣重組催化劑的薄膜，並且以燃燒燃料

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for the preparation of hydrogen, and/or carbon monoxide rich gas

Process for the preparation of hydrogen of carbon monoxide rich gas by steam reforming of a hydrocarbon feedstock in presence of a steam reforming catalyst supported as thin film on a tubular reactor, comprising steps of

(a) optionally passing a process gas of prereformed hydrocarbon feedstock through a first tubular reactor with a thin film of steam reforming catalyst supported on walls of the reactor in heat conducting relationship with hot flue gas from a subsequent second tubular steam reforming reactor;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

來加熱，藉此得到部分蒸氣重組氣體流出物及熱煙道氣；

(c)使來自第二反應器之流出物通至固定床蒸氣重組催化劑上；並且

(d)從固定床中取出富含一氧化碳及氫氣之產物氣體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(b) passing effluent from the first tubular reactor to the subsequent second tubular reactor being provided with a thin film of the steam reforming catalyst and being heated by burning of fuel, thereby obtaining a partially steam reformed gas effluent and the hot flue gas;

(c) passing the effluent from the second reactor to a fixed bed steam reforming catalyst; and

(d) withdrawing from the fixed bed a product gas of the hydrogen and carbon monoxide rich gas.

合 告 本

六、申請專利範圍

更正
89.1.21
補充

1. 一種製備富含一氧化碳氣體之氫氣的方法，其係在蒸氣重組催化劑存在下，將碳氫化合物進料進行蒸氣重組，其中該蒸氣重組催化劑如薄膜般支撐在管式反應器上，其包括的步驟為：

(a)可選擇性地將預先重組之碳氫化合物進料的製程氣體通過第一管式反應器，其具有支撐在反應器之壁上的蒸氣重組催化劑的薄膜，該反應器與來自後續第二管式蒸氣重組反應器之熱煙道氣具有熱傳導的關係；

(b)使來自第一管式反應器之流出物通至後續第二管式反應器，其具有蒸氣重組催化劑的薄膜並且以燃燒燃料來加熱，藉此得到部分蒸氣重組氣體流出物及熱煙道氣；

(c)使來自第二反應器之流出物通至固定床蒸氣重組催化劑上；並且

(d)從固定床中取出富含一氧化碳及氫氣之產物氣體。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該固定床蒸氣重組催化劑是在絕熱的條件下操作。

3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該固定床蒸氣重組催化劑是被安置在第二管式反應器內。

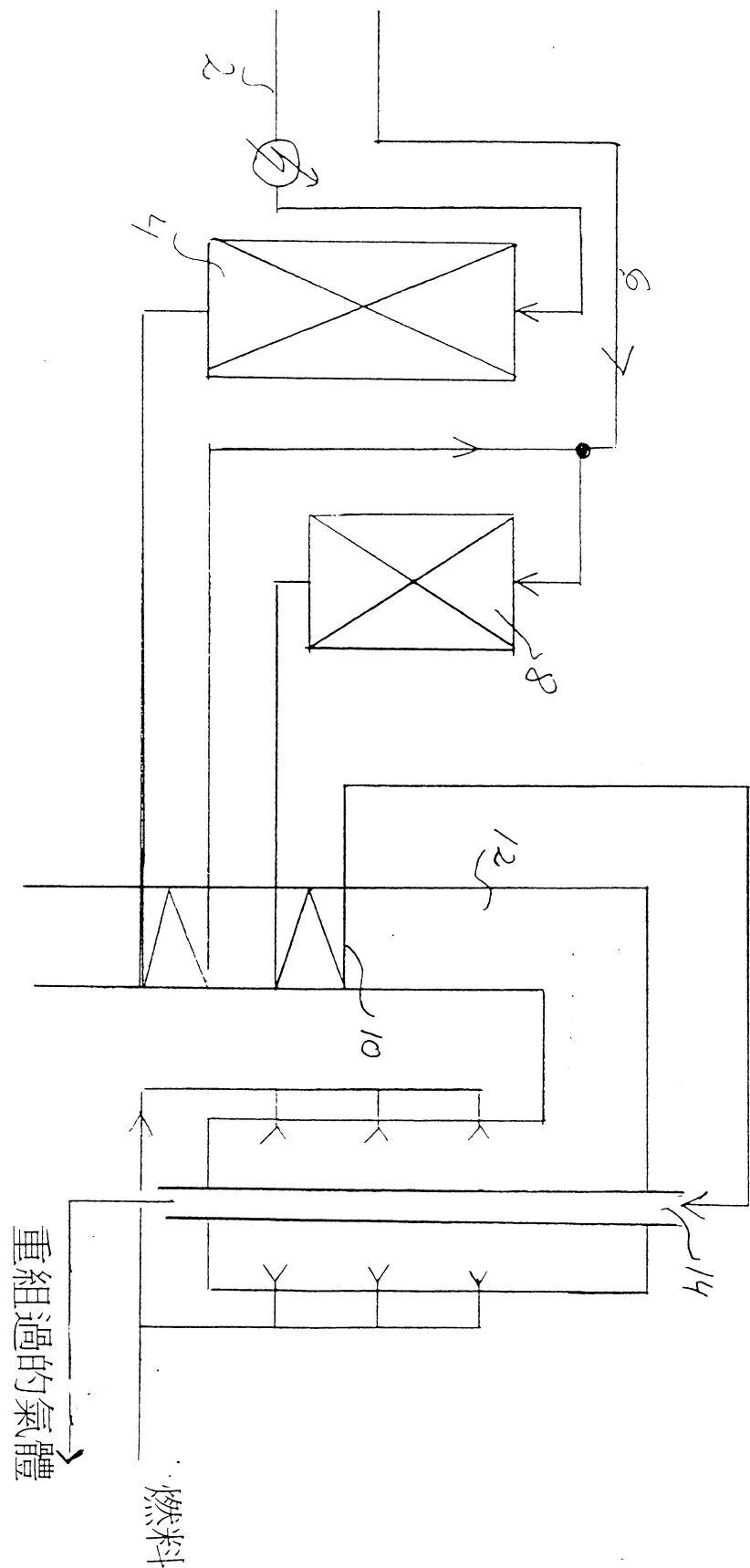
4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該蒸氣重組催化劑包括鎳及/或鈦。

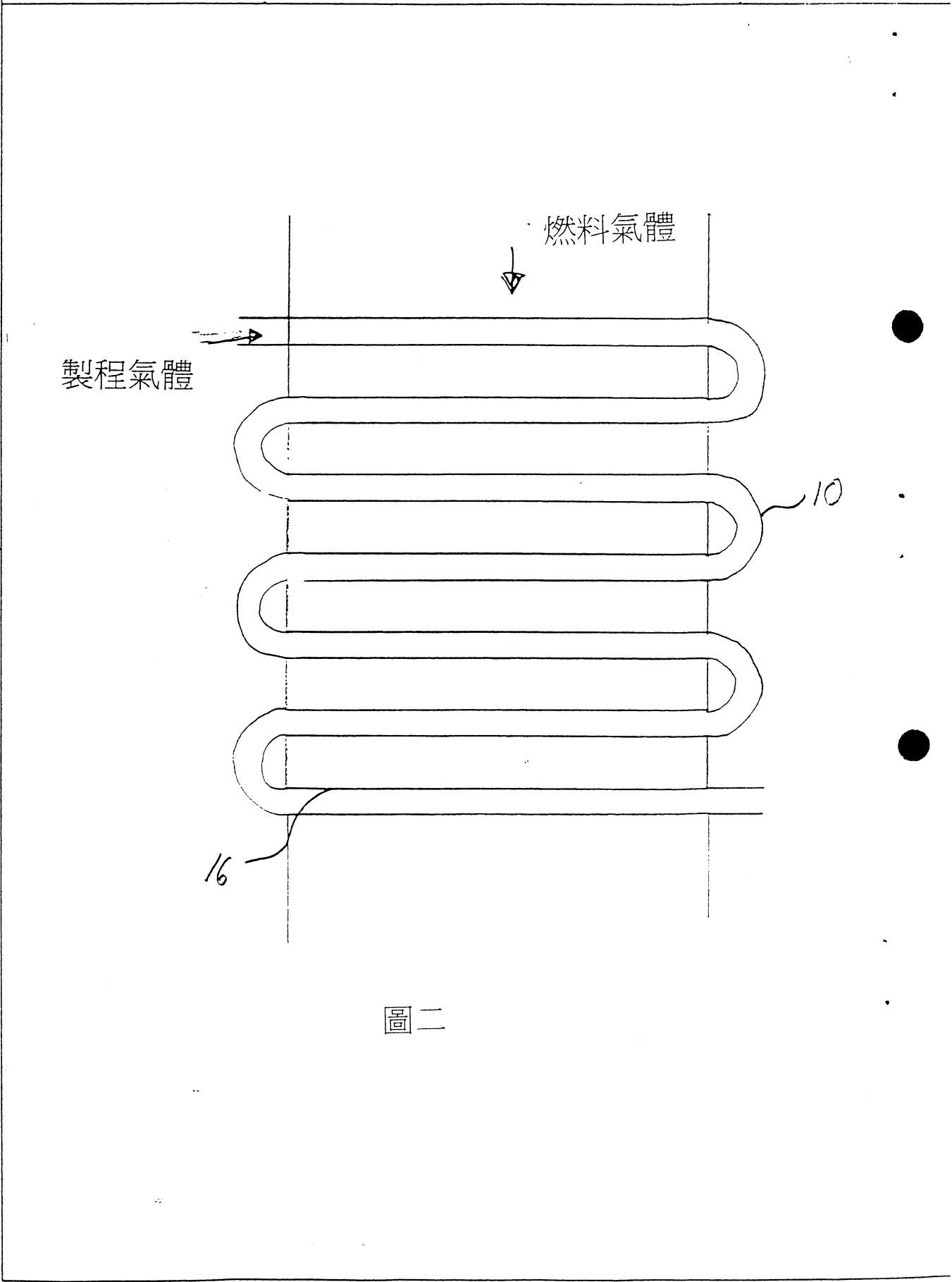
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

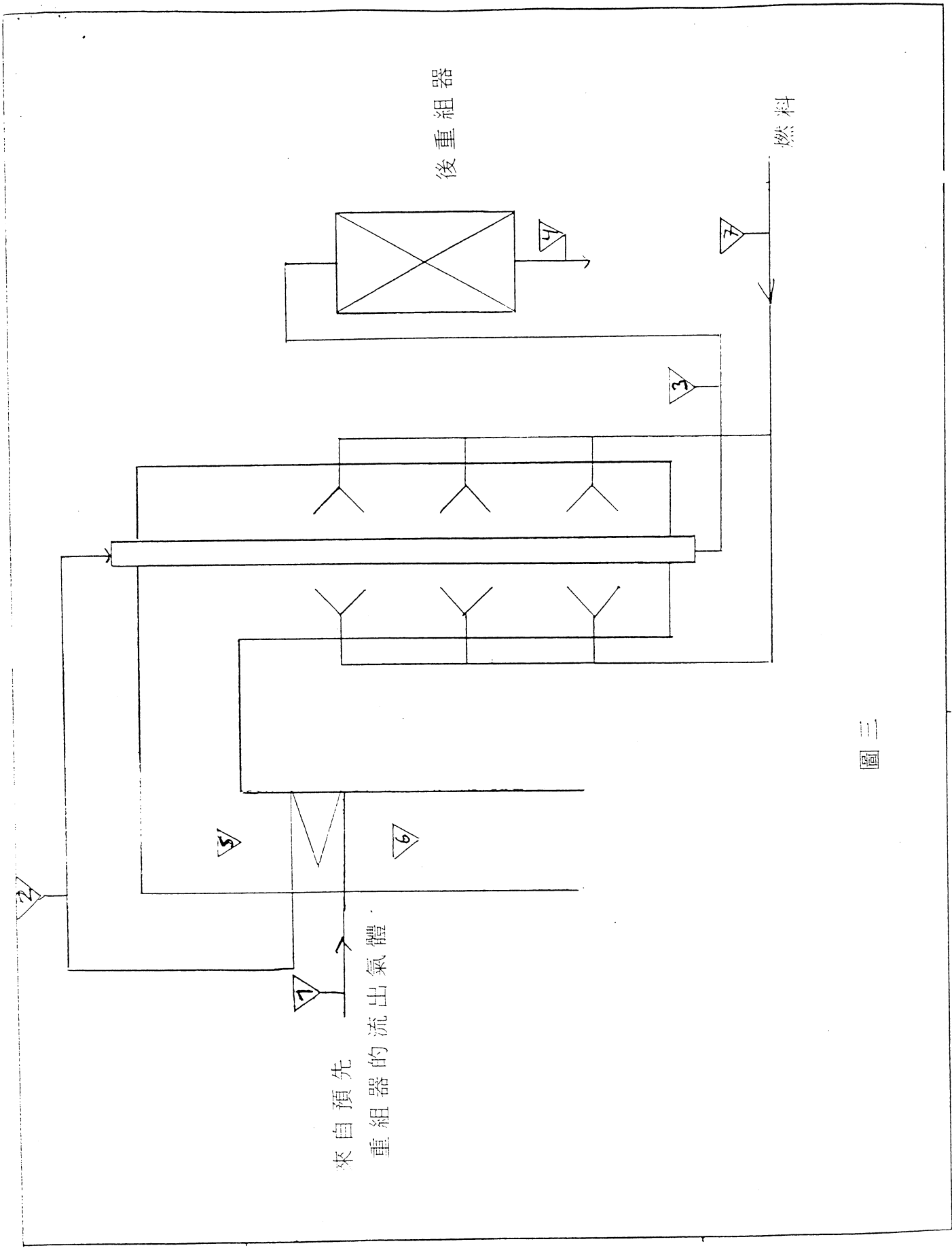
後

本 告 公





圖二



圖三