

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-145301

⑬ Int. Cl. 4 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)6月7日  
 C 01 B 3/34 8518-4G  
 // C 10 G 11/00 8518-4G  
 6958-4H 審査請求 未請求 請求項の数 20 (全13頁)

⑮ 発明の名称 炭化水素系原料からの合成ガスの製造

⑯ 特 願 昭63-200253

⑰ 出 願 昭63(1988)8月12日

優先権主張 ⑱ 1987年8月14日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 085160

㉑ 発 明 者 マイケル・ダンスター イギリス国、ゲラズ・クロス、モアランド・ドライブ  
 15、フオリー ヒル  
 ㉒ 発 明 者 ジョゼフ・デー・コ アメリカ合衆国、33803 フロリダ州、レイクランド、バ  
 ークナク ーチ・レイン 227  
 ㉓ 出 願 人 デイビィ・マツキー・ アメリカ合衆国、33803 フロリダ州、レイクランド、ピ  
 コーポレイション ー・オー・ドロワー 5000  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 田澤 博昭 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素系原料からの合成ガスの製造

2. 特許請求の範囲

(1) 炭化水素系原料から合成ガスを製造する方  
 法であって、

(a) 接触部分酸化領域に、炭化水素系原料、  
 酸素もしくは酸素含有ガス、および必要に応  
 じて、スチーム対炭素モル比が0:1から  
 3.0:1で、酸素対炭素のモル比が0.3:1  
 から0.8:1であるスチームとの混合物を、  
 200°F以上、発火温度以下の温度で導入す  
 る工程と、

(b) 少なくとも5 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>の容積に対する幾何  
 学的表面積の比を有する、炭化水素の酸化を  
 触媒することのできる触媒に前記混合物を通  
 すことによって、前記接触部分酸化領域で前  
 記炭化水素系原料を部分酸化させて、主とし  
 てメタン、炭素酸化物、水素およびスチーム  
 からなるガスを生成させる工程と、

を備えた方法。

(2) 前記ガス状反応混合物が、20,000 hr<sup>-1</sup>か  
 ら500,000 hr<sup>-1</sup>の空間速度で前記触媒を通過する  
 請求項1記載の方法。

(3) 前記混合物が、少なくともその発火温度に  
 等しい温度で前記部分酸化領域に導入される請求  
 項1記載の方法。

(4) 前記ガス状混合物のスチーム対炭素のモル  
 比が0.3:1から2.0:1である請求項1記載の  
 方法。

(5) 前記スチーム対炭素のモル比が0.3:1か  
 ら2.0:1である請求項1記載の方法。

(6) 前記触媒が20 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>から40 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>の幾  
 何学的表面積対容積比を有する請求項1記載の方  
 法。

(7) 前記部分酸化領域の入口において前記ガス  
 状混合物の温度が340°Cから640°Cである請  
 求項1記載の方法。

(8) 前記炭化水素系原料およびスチームがまず  
 混合されたのち340°Cから650°Cの温度に加

熱され、ついでこの混合物が、65℃から650℃の温度に加熱されている酸素または酸素含有ガスと混合されて自己発火を起こす混合物が形成され、ついでこの酸素を含む混合物の自己発火遅延時間が経過する前に該酸素を含む混合物を接触部分酸化領域の入口に導入する工程を含む請求項1記載の方法。

(9) 前記触媒がハニカム横断面を有する少なくとも一つの一体構造体を備え、この構造体が、アルミナ、スピネル、ジルコニアスピネル、チタン酸ムライト、ムライト、Mn/MgOコーデイエライトまたはコーデイエライトからなる請求項1記載の方法。

(10) 前記触媒がワイヤメッシュである請求項1記載の方法。

(11) 前記触媒が、白金、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、パラジウム、ニッケル、クロム、コバルト、セリウム、ランタンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれた物質で被覆された基体からなっている請求項1記載の方法。

よび酸素の混合物がその自己発火遅延時間の満了前に前記接触部分酸化領域に導入され、このガス状混合物が20,000hr<sup>-1</sup>から500,000hr<sup>-1</sup>の空間速度で前記触媒を通過し、このガス状混合物が760℃から1090℃の範囲内の温度で接触部分酸化反応を行って、実質的に水素、酸化炭素、スチームおよびメタンからなる合成ガスを生成することからなる請求項1記載の方法。

(12) 前記合成ガスが2%以上の未反応天然ガスを含有していない請求項18記載の方法。

(13) 前記部分酸化が、スチーム対炭素モル比0:1のための1040℃からスチーム対炭素モル比0.4:1のための870℃までを含むスチーム対炭素モル比の直線関数と同等もしくはそれ以上の温度で行われる請求項18記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の分野

本発明はガス状もしくは蒸発性炭化水素系原料の製造に関する。特に、本発明は比較的低温でかつ低酸素要求度にて有効な転換ができる状態にお

(14) 接触部分酸化の反応温度が760℃から1090℃である請求項1記載の方法。

(15) 前記接触部分酸化領域内の圧力が690 Kpa以上である請求項1記載の方法。

(16) 前記接触部分酸化領域内の圧力が1724 Kpa以上である請求項1記載の方法。

(17) 前記接触部分酸化反応がスチーム改質反応の非存在下で行われる請求項1記載の方法。

(18) 前記接触部分酸化領域内の触媒がスチーム改質のための触媒活性を実質的に有さないものである請求項15記載の方法。

(19) 前記炭化水素の損失が約2%以下である請求項15記載の方法。

(20) 前記炭化水素系原料が天然ガスであり、この天然ガスが0.3:1から2.0:1のスチーム対炭素モル比でスチームと混合され、この天然ガスおよびスチームが340℃から650℃の範囲の温度に加熱され、得られた混合物が、65℃から650℃の温度に加熱されている酸素または酸素含有ガスと混合され、この天然ガス、スチームお

いて炭化水素系原料の接触部分酸化による合成ガスの調整に関する。更に、本発明のプロセスは炭化水素系原料の酸化に従来から使用されている装置に比べてより低コストである装置を用いる。

#### 従来技術の記述

石油床に近い位置から取出された天然ガスのような炭化水素系原料から工業的に有用なガスへの転換は多くの年月をかけて実施されてきた。このようなガスは、通常、メタン、エタン、プロパンおよびブタンのような主な成分を含んでいる。また、上記転換に含まれるものには、幾つかの例として、低沸騰液体炭化水素 (low-boiling liquid hydrocarbons) をあげることができる。

炭化水素系原料を、アンモニア、一酸化炭素、メタノール、水素および都市ガスのような工業的に有用な生成品に転換するために、上記原料は先ず主成分が、一酸化炭素、水素、メタンおよび炭酸ガスである合成ガスと称せられるものに転換される。上記合成ガスは、所望の最終生成品を得るために、幾つかの分離および/あるいは転換のプ

ロセスを受ける。

炭化水素系原料を合成ガスに転換する最も一般に使用される方法は接触改質であった。このプロセスでは、上記炭化水素系原料は約650℃から1040℃の間の温度で、触媒、通常、ニッケル触媒の存在する中で、蒸気によって反応させる。上記炭化水素はこれらの状態のもとで蒸気に反応し、一酸化炭素および水素を生成する。接触蒸気改質は実施するには高価なプロセスである。ニッケル触媒が非常に高価であるだけでなく、反応が高温度域内にある。その結果、上記反応を操作し、所望の生成品を得るのに、非常に多量のエネルギーを供給しなければならない。上記炭化水素の部分酸化にエネルギーを用いるには、改質反応について、周期的に空気が供給される。

炭化水素系原料の部分酸化は合成ガスの生成における蒸気改質に代わるものである。商業的に使用されている部分酸化プロセスのほとんどは、非接触プロセスである。しかしながら、非接触部分酸化反応は比較的に非能率的である。それらは、

水ガス・シフト反応 (Water Gas shift reaction) を受けて、ガス中の水素の量を増加する。

チルド社の特許、米国特許明細書 3,927,998号は、燃料に対する重量比が 2.2 : 1 から 2.9 : 1 で、酸素～炭素モル比が 0.8 : 1 から 0.84 : 1 で蒸気を使用する炭化水素系燃料の部分酸化による富メタン流の生成に関係している。上記部分酸化は触媒なしに実施される。合成ガスは冷却され、そして水、炭酸ガス、炭素および他の不純物が除去される。ガス中の水素および一酸化炭素は富メタン流を生成するのに接触メタン化領域で反応される。

部分酸化プロセスの転換効率は、触媒を利用することで改善され得る。しかし、従来の接触部分酸化プロセスは、通常、非常に高価な触媒材料を用いている。例えば、フジタニ社の特許、米国特許明細書 4,087,259号では、液体炭化水素系原料が蒸発され、そして、キャリアに支持されたロジウムよりなる触媒に接することで部分酸化されることが述べられている。

例えば、1,200℃から1,540℃の範囲の高い温度で操作され、また、多量の酸素を必要とする。典型的なものとして、非接触部分酸化に必要な酸素～炭素の比率は 0.8 : 1 以上であり、しばしば 1 : 1 以上にもなる。

ディール社の特許、米国特許明細書4,390,347号では、液体炭化水素系燃料の非接触部分酸化によって合成ガスを生成するプロセスが述べられている。炭化水素系原料は 925℃から1650℃の範囲内に自発的に維持される温度および約100から2300 Kpaの絶対圧の範囲で、蒸気の存在する中で自由酸素を含有するガスに反応される。この酸素～炭素のモル比は 0.7 : 1 から 1.5 : 1 にあるといわれている。

チルド社の特許、米国特許明細書3,890,113号では、炭化水素系原料の非接触部分酸化が蒸気および酸素の存在する中で実施される富メタン流を生成することが述べられている。原料中における炭素に対する酸化剤の自由酸素の比率は 0.8 : 1 から1.5 : 1 の範囲にある。生成された合成ガスは

部分酸化プロセスでの触媒の利用は、その反応が“スペース速度”の特別な範囲内で実施されることを必要としている。スペース速度は触媒の容量当たりの量的反応時間速度で決定される。ここに引用された全ての図面は、温度および圧力が標準状態における量的反応時間速度について表示している。従来の接触部分酸化プロセスを用いて転換の満足すべきレベルを得るためには、約12,000 hr<sup>-1</sup>以下のスペース速度を用いる必要があり、例えば、ホーン社の特許、米国特許明細書4,522,894号では、燃料電池のための燃料として用いられるべき富水素ガスの生成が述べられている。上記プロセスは2つの触媒領域を用いた自動温度改質器中で蒸気および酸化剤に供給した炭化水素を反応させる。全時間的なスペース速度は1,960 hr<sup>-1</sup>から18,000hr<sup>-1</sup>の間にある。従来のプロセスは低スペース速度で実施されなければならないので、従来の接触部分酸化反応器は、商用上、望まれる反応量を達成するために、大きな触媒床を持っていた。これは上記部分酸化反応器の寸法およびコス

トを増大する。

本発明の目的とするところは、約 $20,000\text{hr}^{-1}$ あるいはそれ以上での比較的高いスペース速度で、炭化水素系原料を合成ガスに効果的に転換することができる接触部分酸化プロセスを提供し、触媒床の寸法および部分酸化反応器が商業的に是認できる反応量を得るに際しては、最小値を保持できるようにすることである。

本発明の他の目的とするところは、比較的、低酸素要求度で炭化水素系原料から合成ガスに転換し、これによって炭化水素系原料の反応を増加する接触部分酸化反応プロセスを提供することである。

本発明の更に他の目的とするところは、比較的、低コストの触媒を用いることができる接触部分反応プロセスを提供することである。

#### 発明の要約

本発明はガス状あるいは蒸発性炭化水素系原料を合成ガスに転換するための接触部分酸化プロセスを提供する。本発明のプロセスは低酸素要求度

ものである。

本発明のプロセスは、以前から有用な触媒活性を持っているとは考えられていない低コストな材料を触媒として用いることで実施できるものである。

上記プロセスは、 $20,000\text{hr}^{-1}$ から $500,000\text{hr}^{-1}$ の範囲での高いスペース速度で実施することができるのであって、比較的小さな接触部分酸化反応器を用いて高い反応量が得られる。

#### 発明の詳述

本発明のプロセスは、いかなるガス状あるいは低沸騰の炭化水素系原料からも合成ガスを生成するのに利用することができる。合成ガスを生成するのに用いられるガス状の炭化水素系原料の典型的なものは、次に述べるメタン93%、エタン5%、プロパン1.5%、ブタンおよび高分子炭化水素0.5%を実質的な組成とする天然ガスである。

本発明のプロセスでは、僅かな改質反応が遂行される。すなわち、本発明のプロセスは、炭化水素系原料を合成ガスに転換するのに部分酸化に本

で、効果的に操作される。上記プロセスの状態および使用された触媒のタイプは、上記プロセスを高いスペース速度で実施できるようにする。

本発明のプロセスは、

(a) 炭化水素系原料、酸素あるいは酸素含有ガスおよび、出来うれば、蒸気～炭素のモル比が0:1から3.0:1であり、酸素～炭素のモル比が0.3:1から0.8:1である蒸気的气体混合物を接触部分酸化領域に導入する工程を持ち、上記混合物はその自己発火温度以下の $93^{\circ}\text{C}$ より低い温度およびその自己発火温度あるいはそれ以上の温度で上記接触部分酸化領域に導入され、そして、

(b) 上記炭化水素系原料を接触部分酸化領域にて部分的に酸化し、上記炭化水素の酸化を触発することができる触媒に上記混合物を通すことで、本質的には、メタン、酸化炭素、水素および蒸気よりなるガスを生成する工程を持ち、上記触媒は少なくとも $5\text{cm}^3/\text{cm}^2$ の容量での表面積比を持っている

質的に依存している。本発明のプロセスは、言うならば、2%の低さで、あるいはできればそれ以下での、非常に低レベルの炭化水素スリップエージ(slippage)(非反応原料)により、改質反応のない状態で、炭化水素原料から合成ガスに転換するのに使用することができる。例えば、都市ガスの生成などの幾つかの最終用途のために、非常に高いレベルの炭化水素スリップエージ(slippage)を認めることが必要とされてもよく、これは、また、本発明のプロセスについて達成できる筈である。部分酸化反応での転換速度は、使用される触媒の科学的性質とは独立して制御される大量変換ができるので、本発明のプロセスは、本発明において必要とする容積に対する表面領域があれば、比較的、低コストの触媒材料を用いて効果的に実施できる。

本発明のプロセスにおいて、上記反応剤ガスは反応領域、換言すれば、触媒床に対して、供給混合ガスの自己発火温度より低い $93^{\circ}\text{C}$ 以下でない入口温度で導入される。出来れば、上記反応剤ガ

スは上記混合ガスの自己発火温度以上の温度で導入されるとよい。本発明の他の本質的な特徴は、上記反応剤が、反応以前に完全に混合されることである。固有の温度で徹底的に混合された反応剤ガスを導入することは、部分酸化反応が大量に変換制御され得ることを確実にする。その結果、反応速度は、触媒活性とは比較的独立して、むしろ、上記触媒の容積～表面積比に依存している。このことは、上記触媒が蒸気改質反応における特別な触媒活性を持つことを必要としていない。通常、触媒とは考えられていない幾つかの材料が、固有の外形で触媒として用いる時、ここに特定されている反応状態のもとで、合成ガスを生成するのに登用できる。ここで用いている語句“触媒”は、このような材料を包含することを意図している。

本発明のプロセスは、図面を参照して理解することができる。接触部分酸化領域は、特に、第1図に図解されるような反応器の触媒床である。第1図に示されるように、ガス状原料を部分的に酸

ナを含んでいる。上記内層50は反応区域の内部環境に耐えるように、セラミック・アンカ付きの97%アルミナあるいは97%アルミナ煉瓦のような耐熱層あるいは同効の層になっている。

接触反応区域32は1あるいはそれ以上の触媒ディスク54を収容している。図示のように、上記反応器は、相互間を高アルミノのリング58によって分けられた上記ディスク54から直配列で収容されている。このスタック（直配列のディスク）は高アルミナバー56付きのグリルで支持されている。サンプルポート60は、上記反応区域の下端に形成されており、生成品のサンプルを抽出するために、底部耐火ディスク54の下に延びているタイプ309の不銹鋼チューブ62のようなチューブを具備している。

出口区域34は下流の加熱再生ボイラ（図示せず）および／あるいは他のプロセス機器に対して接続するのに適した形になっている。

上記触媒は、炭化水素系原料の部分酸化を接触反応する高表面領域材料を装備している。上記触

化するための反応器は、30で示される入口に混合および拡散区域を具備する。上記混合および拡散区域は原料を酸化剤に混合し、その混合物を32で示す接触反応区域の入口へ拡散し、ここで原料は部分的に酸化され、生成品を生成し、そして、これを34で示す出口区域へ通過させる。

上記反応器は、頂部42をボルト（図示せず）あるいはこれと同効の物で、固定した炭素鋼のような構築金属の外側シェル40を具備している。上記頂部42を含む上記シェル40の頂部内側には2300°F（1260℃）BPCFのセラミック繊維の絶縁材のような絶縁材の層が固定されている。上記反応区域32および出口区域34では上記入口区域31の下部から上記シェル40の内側で、層46、48および50が取付けられている。上記層46は、2000°F（1090℃）セラミック絶縁材のような絶縁材の、成形可能なあるいは同等の層である。上記層48は、また、絶縁材の、成形可能なあるいは同等の層であるが、上記絶縁材は3000°F（1650℃）に耐えるように60%アルミ

媒は容積に対する表面領域の割合が少なくとも5 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>である表面領域を持った外形になっている。出来れば、上記触媒は容積に対する幾何学的表面領域の割合が少なくとも20 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>になっているとよい。上記容積に対する表面領域の割合が20に上限を制限しない場合でも、通常、約40 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>を越えることはない。材料の種類は広い範囲にわたり、もし、容積に対して表面領域が所望の割合になっている場合に、通常、触媒活性を持っているとは考えられない材料を含む“触媒”の構成においては上記触媒の外形が使用される。

上記触媒ディスク54は、例えば、蜂の巣形の断面形状を持った1つにまとまった構造体になっているとよい。適当なこのタイプの単一構造体は、本発明のプロセスにおいて使用されるそれよりもより小さな寸法で商業的に生産されており、これは、自動車の排気ガスの接触転換に用いるための構造素材であり、また、ガスタービンの接触燃焼室あるいは廃棄物の流れにおける接触酸化のための構造素材である。上記単一構造体は、一般的に

は蜂の巣構造の形になるように、上記構造体の長手方向に走るチャンネルを多数、密集してまとめて収容した細長い材料である。上記チャンネルは通常、正方形であり、断面の平方センチメートル当たり186の高密度でまとめられているとよい。上記単一構造体はコーデイエライト ( $MgO/Al_2O_3/SiO_2$ )、 $Mn/MgO$ コーデイエライト ( $Mn-MgO/Al_2O_3/SiO_2$ )、ムライト ( $Al_2O_3/SiO_2$ )、ムライト アルミニウム チタネイト ( $Al_2O_3/SiO_2-(Al, Fe)_2O_3/TiO_2$ )、ジルコニア スピネル ( $ZrO_2/MgO/Al_2O_3$ )、スピネル ( $MgO/Al_2O_3$ )、アルミナ ( $Al_2O_3$ )および高ニッケル合金を含む種々の材料のいずれかで構成されるとよい。単体触媒は、それ自体、通常、触媒活性を持っているとは考えられていない材料であって、しかもそれらの材料の1つあるいは幾つかから構成されてもよい。蜂の巣構造体を用いると、容積に対する表面領域の割合は  $40 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  あるいはそれ以上が得られる。代わりに、上記単体構造体には酸化触媒としての活性を持つように、よく知られた金属あるいは金属酸化物のいずれか

その混合物のような酸化反応のために触媒活性を持つことが知られている金属あるいは金属酸化物をコーティングしてもよい。

上記触媒ディスク54は、また、高温合金あるいはプラチナ・メッシュのような高密度ワイヤメッシュより構成されてもよい。もし、必要なら、上記ワイヤメッシュは、また、パラジウム、プラチナ、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ニッケル、クロム、コバルト、セシウム、ランタン、およびその混合物を含む酸化反応のための触媒活性を持つ金属あるいは金属酸化物でコーティングされてもよい。

上述したどの触媒の外形についての容積に対する表面領域の割合は、アルミナあるいはI A, II A, III, IV, V B, VI BおよびVII Bのグループの金属のような粒子状金属あるいは金属酸化物を、その重量で約1%あるいはそれ以下を含む水溶性スラリーで表面をコーティングし、上記表面に上記粒子状金属が付着するように高温であるが上記表面をシントリングしない程度で、上記コーティ

ングをコーティングしてもよい。これらは、例えば、パラジウム、プラチナ、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ニッケル、クロム、コバルト、セリウム、ランタン、およびこれらの混合物を含む。上記触媒ディスク54をコーティングするのに用いられる他の金属は、貴金属および原子周期律表でI A, II A, III, IV, V B, VI BあるいはVII Bのグループの金属を含む。

上記触媒ディスク54はまた、吸収コラムをまとめるのに用いられる構造パッキング材料より構成されてもよい。これらのパッキング材料は、通常、そこを通過して走る細長いチャンネルを形成するように、一緒に緊密にまとめられた波形金属の薄いシートで構成される。上記構造パッキング材料は、高温合金、不銹鋼、クロム、マンガン、モリブデンおよび耐熱材料のような金属の波形シートで構成されるとよい。これら材料は、もし望まれるなら、パラジウム、プラチナ、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ニッケル、クロム、コバルト、セリウム、ランタン、および

ング表面を加熱することにより、増加させることができる。使用される粒子は約  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きな、できれば約  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きなBET (Brunnauer-Emmett-Teller)表面領域を持つほうがよい。

本発明の実施例において、炭化水素系原料、酸素あるいは空気および要すれば蒸気のような酸素含有ガスのガス状混合物が、その自己発火温度以下の93℃より低くない温度で、上記接触部分酸化領域に導入される。出来れば、上記ガス状の混合物はその自己発火温度に等しいかそれ以上の温度で上記接触部分酸化領域に入るとよい。

上記自己発火温度より多少下の温度で反応領域に入る反応剤によって、多量変換制御モードで上記反応器を操作することが可能であり、その時には、反応の熱が上記反応領域内での反応剤温度を上げる必要エネルギーを供給する。このような場合、しかしながら、通常、例えば、スパーク装置によって、反応領域の入口で、熱を加えるか、あるいは触媒を含む反応器の内容物を予熱すること

によって、反応剤を導入する前に、自己発火温度を越えた温度にして、反応をはじめめる必要がある。もし、反応領域に対する入口での反応剤温度が、約93℃より高い温度で、自然発火温度より低ければ、反応は不安定になる。

上記反応剤混合物がその自己発火温度を越えた温度で接触部分酸化領域に入る時、上記混合物を混合した直後、上記触媒床に導入する必要がある。これは、炭化水素系原料および酸化剤の混合物が自然発火の遅れ時間を過ぎる前に触媒床に導入されるのが望ましいことを示している。反応剤を混合するのを失敗した時には最終的に生産品の品質を低下し、過熱をもたらす筈である。炭化水素系原料および酸素もしくは酸素含有ガスを混合し、拡散して、完全な混合をなし、そして十分に短い時間で反応領域へ加熱した反応剤を導入するための適当な装置が、第1図ないし第5図に示してある。

第1図において、供給ガスの1つ、すなわち、炭化水素系ガスあるいは酸素含有ガスは第1チャ

特に、蒸気は、第1図に点線矢印で示されるように、炭化水素系原料および酸素もしくは酸素含有ガスのいずれかあるいは両方の中に導入されるとよい。上記ガスは、蒸気～炭素のモル比が0:1から3.0:1であり、出来れば、0.3:1から2.0:1であるような比率の関係で上記反応器に供給される。その酸素～炭素比は0.3:1から0.8:1、出来れば0.45:1から0.65:1である。もし、都市ガスの生産において、上記結果としての合成ガスを用いる必要があれば、その時には、好ましい酸素～炭素モル比は0.3:1から0.65:1である。アンモニア、メタノール、水素および一酸化炭素の生成のような多くの他の用途のためには、上記の好ましい酸素～炭素モル比は0.4:1から0.8:1である。

上記反応剤混合物は、できれば、その自然発火温度あるいはそれ以上で接触反応区域32に入るのがよい。反応ガスの特異な比率、反応器の作動圧力および使用される触媒に依って、通常、温度は約290℃から590℃の間になる。できれば、炭

ンバを形成するところの上部供給コーン68に連通する前記頂部42を介して第1の入口ポート66に通じる入口区域30内に導入される。上記コーン68は上記頂部42にサポート69で取付けられている。他の供給ガスが、上記シェル40の側部ポートを介して延びかつ第2のチャンバ72に連通する第2の入口70を介して上記入口区域30に導入されるのであり、上記第2のチャンバ72は上記上部チャンバ68および触媒反応区域32の入口の間に介設される。上記チャンバ72の上壁75の中央位置に設けられたリング73は、上記コーン68の下縁に気密に接続してあり、上記壁は上部チャンバ68および下部チャンバ72の共通壁を形成している。上記チャンバ72は上部外側環状部74を持ち、これは、第2図および第3図にもみられるように、耐熱層50の頂部表面に支持されている。上記チャンバ72の下部は管状壁76を具備しており、上記管状壁は上記耐熱スリーブ50内で下方に延びている。上記チャンバ76の底は成形部材78で形成されている。

炭化水素系原料および蒸気は入口ポート70あるいは66を通す以前に、混合され、340℃から650℃の温度に加熱される。酸素あるいは空気のような酸素含有ガスは65℃から650℃の温度に加熱され、そして他の入口ポート66あるいは70に通される。

第2図において、上記混合および拡散手段はチャンバ72の上壁75に設けられた上端を有する多数の細長いチューブ80を具備している。上記上端では上記チューブ80のルーメンが上側チャンバ68に連通している。上記チューブ80の下端は部材78に固定されており、上記チューブのルーメンは上記部材78を介して垂直に形成した通路84の上端に連通している。オリフィス86はチューブ80の壁に形成してあって、上記チューブ80のルーメンの中へチャンバ72からガスを流す向けている。上記入口66および70、コーン68、サポート69は、普通の耐蝕性で耐熱性の金属で形成され、一方、チャンバ72、チューブ80および部材78は高温合金あるいは耐火形

の金属から形成されている。

上記チューブ80の数、内径90(第5図参照)、各チューブのオリフィス86の寸法、数は入口66および70を介しての上記ガスの流入速度に関連して選択されるのであって、これによって上記混合物の瞬間速度を越える速度でチューブ80内に渦流を生起する。開口での上記チューブ80の下端から分岐通路84へのオリフィス86の最小距離92は、そこでの渦流の状態のもとで、チャンバ68および72から上記ガス流の実質的に完全な混合がなされるために必要な距離に等しいかそれ以上に選択される。上記チューブ80の内径90の寸法はもとより上記チューブの長さ94は、上記チャンバ68から反応チャンバへのガス通過の際の十分な圧力降下を生じるように設定され、上記チャンバ68からチューブ80を介しての実質的に均一なガス流を生成する。同様にして、上記オリフィス86のサイズも入口70を介して入ってくるガスの速度および圧力に関連して上記チャンバ72および上記チューブ80の内部の間での

び炭酸ガス、水素および蒸気よりなる。C<sub>2</sub>-および高分子炭化水素の僅かな量が上記生成ガス中に存在することもある。ここで用いる“僅かな量”は、約0.1重量%以下を意味する。

上記接触部分酸化反応は、できれば、690Kpaより大きな圧力で、より好ましくは1724 Kpaより大きい圧力で上記接触反応区域32で実施されるとよい。上記接触部分酸化反応は約760℃と1090℃の間の温度で実施される。

#### 実 例

天然ガスは、第1図に示される構造の接触部分酸化反応器において合成ガスに転換される。ここには9個の触媒ディスク54があり、それぞれは30インチ(0.76m)の直径と10インチ(0.25m)の厚さを持っている。上記ディスクはコーダイエライト材料で作られかつ幾何学的表面領域が、ほぼ25cm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>の蜂の巣断面の単一構造体からできている。高表面領域アルミナ層がコーダイエライトに沈着され、きれいに分散された接触金属成分が拡がっているサポートとして役立っている。

十分な圧力降下をもたらすように選択され、上記オリフィス86を介して上記チューブ80への実質的に均一なガス流を生成する。

上記部材78の分岐通路はガスの減速をもたらすように形成され、上記触媒の入口を越えて均一なガスの拡散を生成する。下方に向かうに従って上記通路84の断面が増加する割合、すなわち、上記チューブ80の真直な壁に対して上記通路84の壁がなす角度98は通常約15°に等しいかそれ以下であり、出来れば、7°に等しいかそれ以下でなければならないのであって、これによって、上記通路84内での渦流の発生を最小としあるいは回避する。これは自己発火温度に近いか、これを越える温度で本質的に完全な混合がなされたガスが自己発火の遅延時間より出来るだけ少ない時間で触媒床の中を通ることを保証する。上記通路の下端の外形は第4図にみられるように、円形である。

出口区域34にある生成ガスは、基本的には、メタン、炭素酸化物、すなわち、一酸化炭素およ

上記接触金属成分はプラチナがほぼ50重量%でパラジウムがほぼ50重量%である。上記触媒のスペース速度は97,000hr<sup>-1</sup>である。

天然ガス(>95%メタン)は種々の蒸気~炭素モル比で、蒸気に混合され、加熱され、圧力2760Kpaで、25.4センチメートル直径の入口66を介して供給される。空気は加熱され、そして圧力2830Kpaで2つの20.3センチメートル直径の入口70を介して供給される。上記チャンバ72の下辺部76の直径は27インチ(0.68m)で、その上辺部74は36インチ(0.91m)である。そこには0.5インチ(12.7mm)内径で20インチ(0.51m)の長さを持つ261個のチューブ80がある。各チューブには0.123インチ(3.2mm)直径の6個のオリフィス86が形成されており、その内の4個のオリフィスは、上記チューブの下端上に4インチ(0.102m)の距離で各チューブのまわりに等間隔で配置され、残りの2個のオリフィスは上記チューブの下端上に6インチ(0.152m)の距離で相対向して形成されている。上記底部部材78



は5インチ(0.127 m)の厚さを持ち、上記通路区域84は0.5インチ(12.7mm)の上部直径および1.75インチ(44.5mm)の下部直径を持った円錐形をなしている。上記チャンバ68および72内の圧力は、実質的に入口圧力に維持されている。

上記混合反応剤ガスの温度は590℃である。第6図は反応温度870℃、950℃および1040℃で、2760 Kpaの操作圧力での蒸気～炭素モル比の函数として上記プロセスのための酸素消費量を示している。グラフから明らかなように、酸素～炭素モル比として説明されている酸素消費量は現在、商用されている部分酸化プロセスに比較する時、本発明のプロセスでは比較的低くなっている。第6図の点線25は炭素沈着が形成された状態を示しており、特に、蒸気～炭素モル比が0:1での1040℃から蒸気～炭素モル比が0.4:1での870℃の範囲に含まれる蒸気～炭素モル比に関する温度の普通のリニヤーな函数を示している。

第7図は、反応温度が870℃、950℃および1040℃での蒸気～炭素比の函数として生成品における

一酸化炭素に対するH<sub>2</sub>としての水素のモル比を示している。

第8図および第9図は、それぞれ、反応温度が870℃、950℃および1040℃での蒸気～炭素比の函数として生成品における重量%としてメタンおよび炭酸ガスの量を示している。

第10図は、原料におけるH<sub>2</sub>および炭素の全モルによって割られた生成品におけるH<sub>2</sub>および一酸化炭素の全モルとして説明される上記プロセスの有効H<sub>2</sub>生産量を示している。

第6図ないし第10図は本発明のプロセスが、比較的低い酸化温度および低コストの触媒材料を用いて、高いレベルの効率で、かつ低い酸素要求度で、合成ガスを生成できることを示している。この技術分野における一般的知識をもとにして、上記実例の幾つかの変形が可能であり、これは本発明の範囲に属するものである。上記実例は、単に本発明のプロセスを図解する意図だけに示されたものであって、いかなる点においても、その技術的範囲を限定するものではない。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は反応剤を触媒床へ導入するために適した混合および拡散器をその入口に備えた反応器の縦断面図、第2図は第1図の上記混合および拡散器の一部破断した拡大縦断面図、第3図は第1図の上記混合および拡散器の4分の1破断した上面図、第4図は第1図の上記混合および拡散器の4分の1破断した底面図、第5図は臨界寸法を示している第1図および第2図の上記混合および拡散器の破断箇所を示した縦断面図、第6図は操作圧力が2760 Kpaで3つの相違する温度についての酸素～炭素モル比対蒸気～炭素モル比をプロットしたグラフ図、第7図は操作圧力が2760 Kpaで3つの相違する温度についての接触部分酸化反応生成品における水素～一酸化炭素モル比対蒸気～炭素モル比をプロットしたグラフ図、第8図は操作圧力が2760 Kpaで3つの相違する温度について上記接触部分酸化反応生成品におけるメタンの重量%対蒸気～炭素モル比をプロットしたグラフ図、第9図は操作圧力が2760 Kpaで3つの相違する温度

について上記接触部分酸化生成品での炭酸ガスの重量%をプロットしたグラフ図、第10図は操作圧力が2760 Kpaで3つの相違する温度について上記原料における全水素および炭素に対する生成品における全水素および一酸化炭素のモル比をプロットしたグラフ図である。

30…入口の混合および拡散区域

32…接触反応区域

34…出口区域

46, 48, 50…層

54…触媒ディスク

58…高アルミナリング

60…サンプルポート

特許出願人 ディビイ・マッキー・コーポ  
レイション

代理人 弁理士 田澤博昭

(外2名)



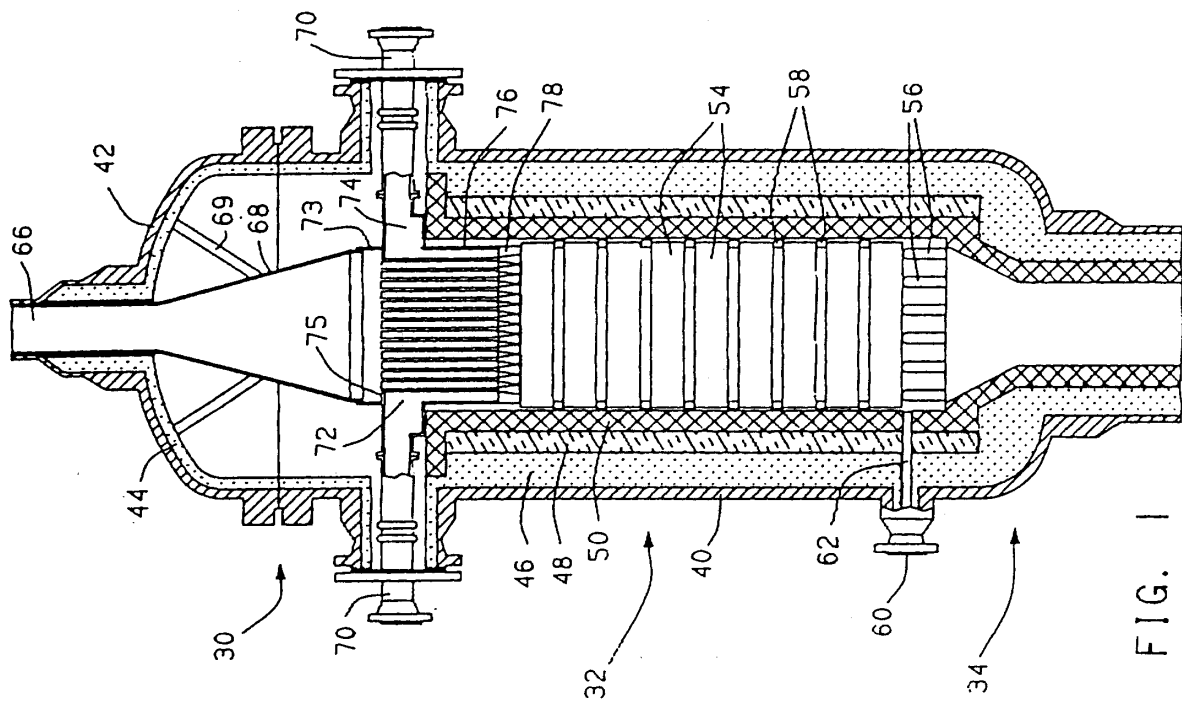


FIG. 1

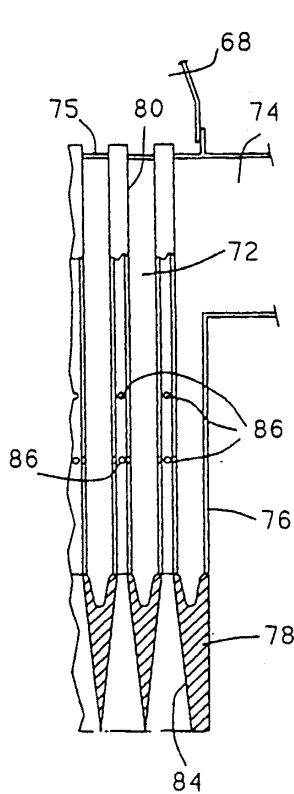


FIG. 2

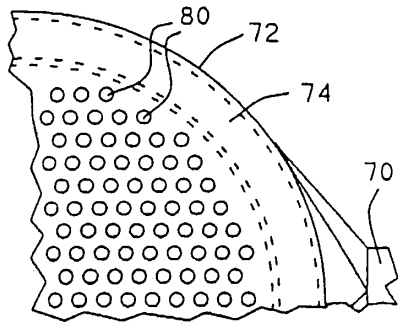


FIG. 3

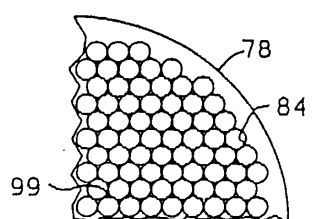


FIG. 4

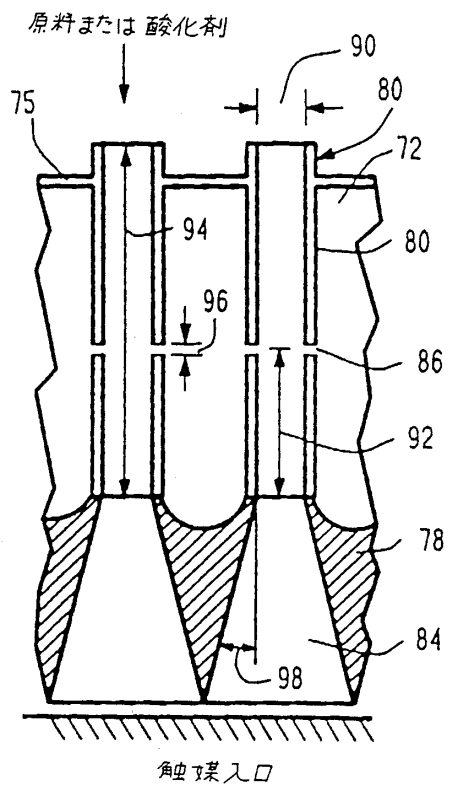


FIG. 5

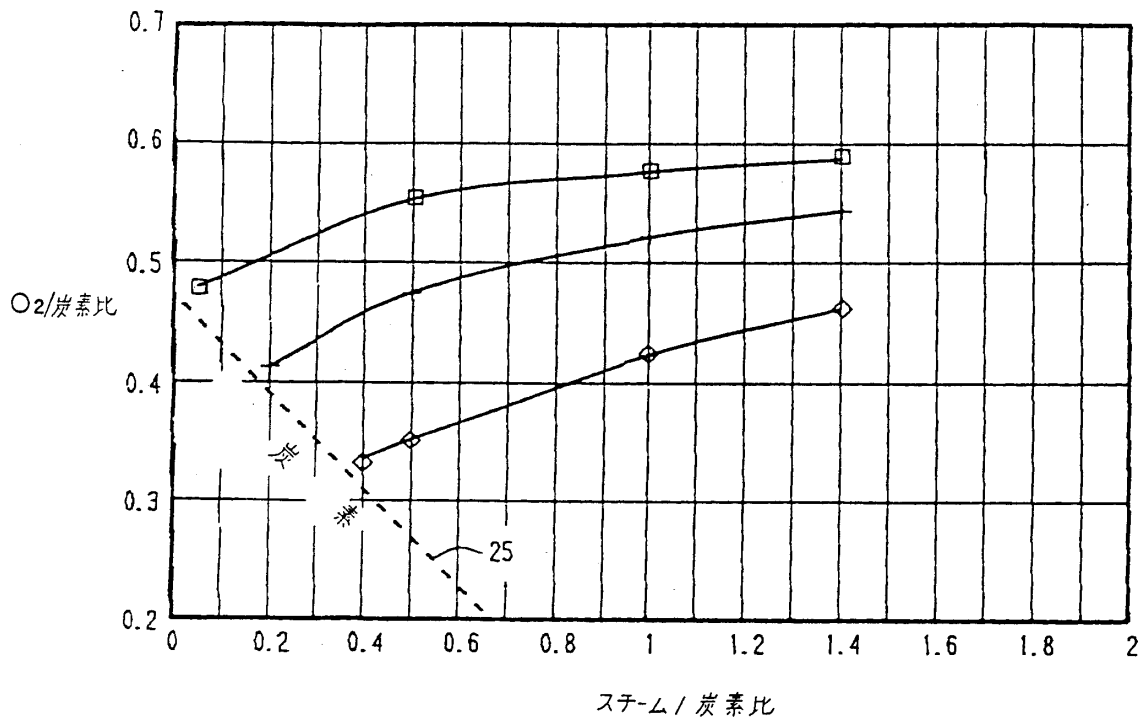


FIG. 6

□ 1900 °F (1040 °C)      + 1750 °F (950 °C)      ◇ 1600 °F (870 °C)

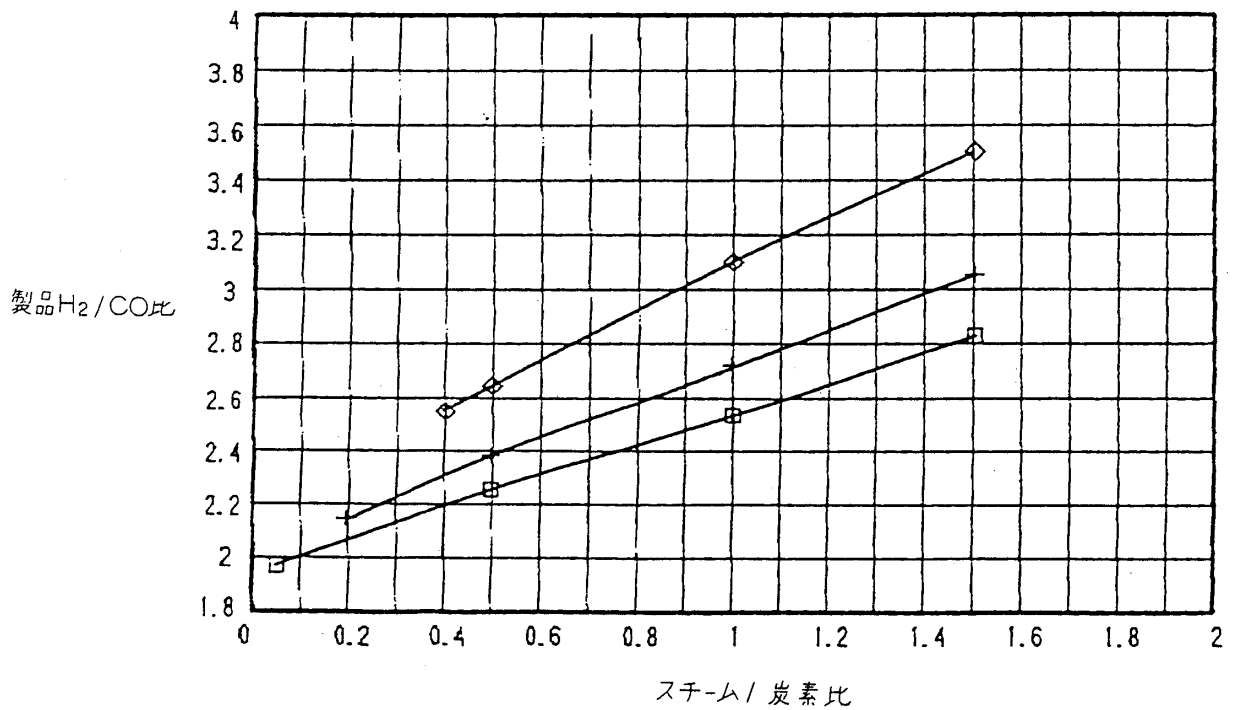


FIG. 7

□ 1900 °F (1040 °C)      + 1750 °F (950 °C)      ◇ 1600 °F (870 °C)

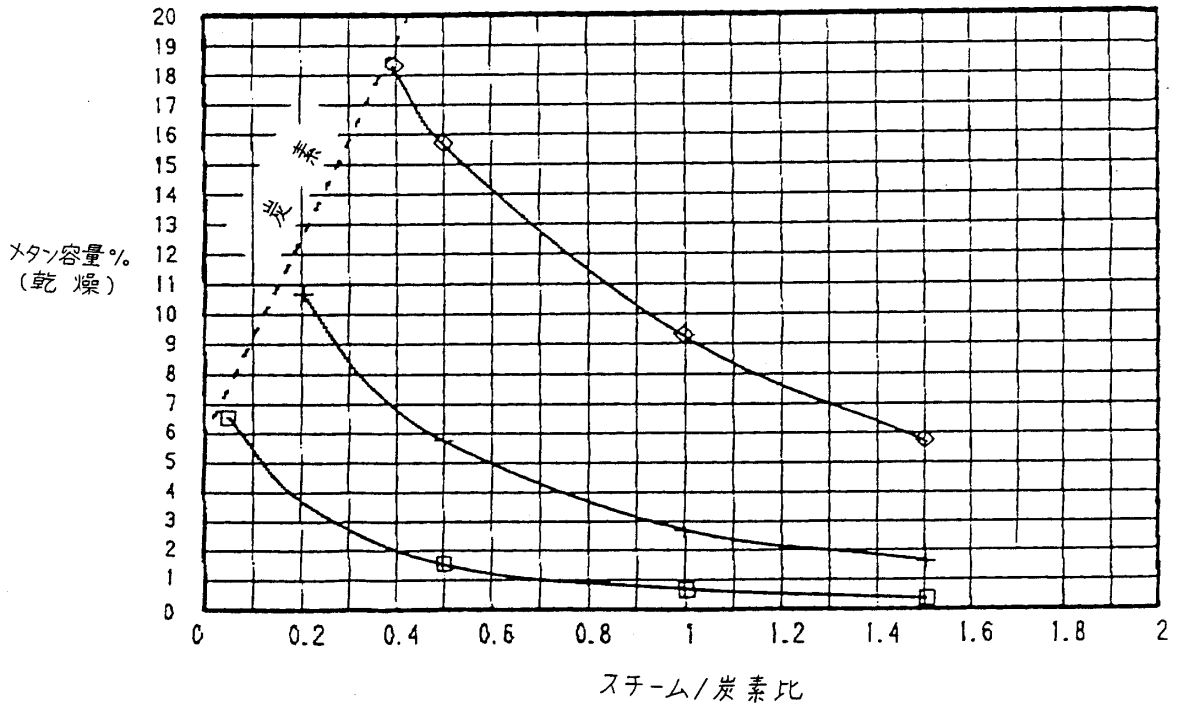


FIG. 8      □ 1900 °F (1040 °C)      + 1750 °F (950 °C)      ◇ 1600 °F (870 °C)

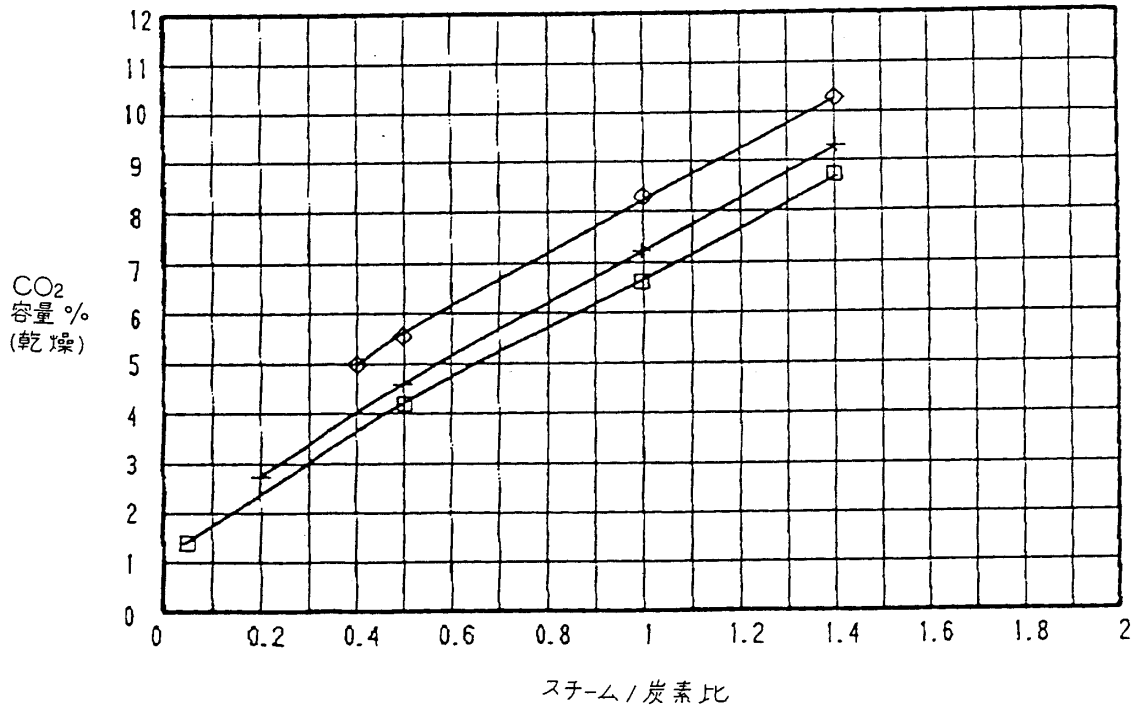


FIG. 9      □ 1900 °F (1040 °C)      + 1750 °F (950 °C)      ◇ 1600 °F (870 °C)

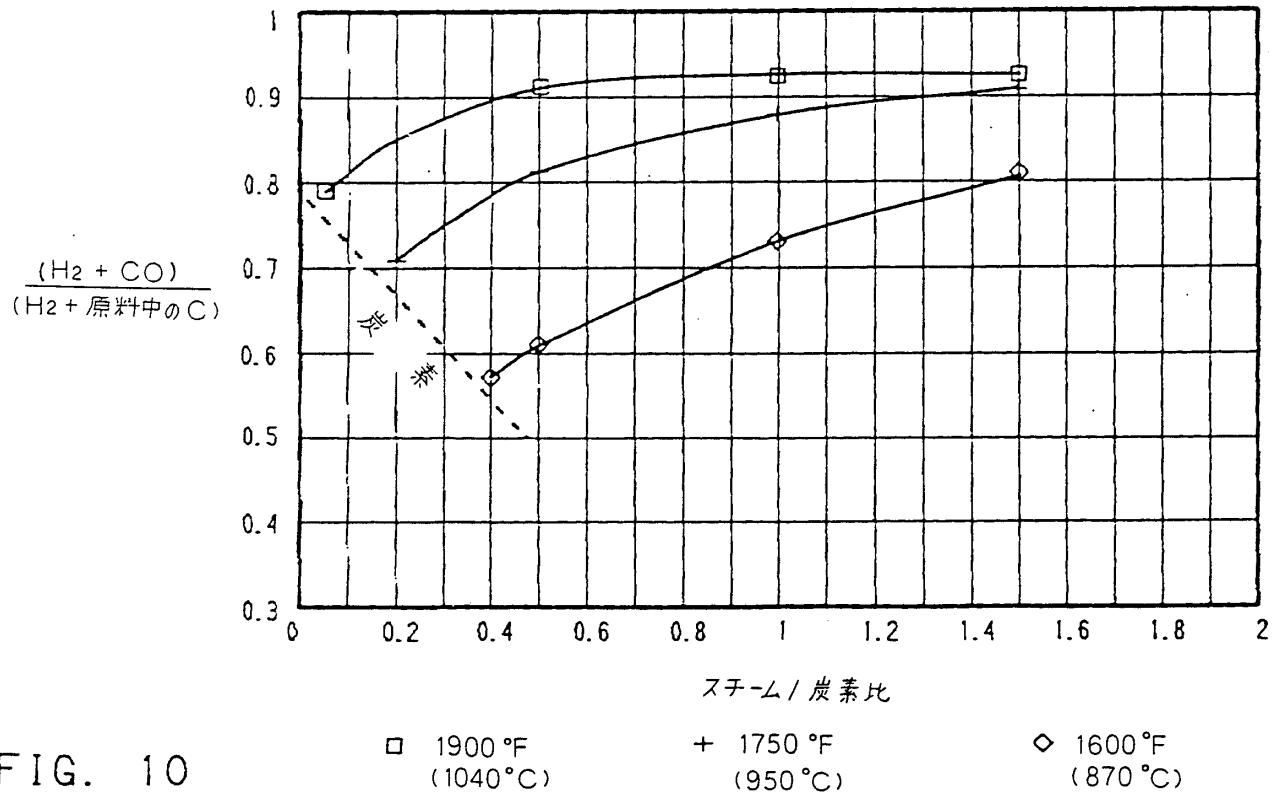


FIG. 10