

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—139492

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 10 G 11/20  
C. 10 J 3/02

識別記号 庁内整理番号  
6794—4H  
7731—4H

⑯ 公開 昭和55年(1980)10月31日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 低温熱の回収方法

新潟市川岸町 2—4

⑰ 特 願 昭54—46185  
⑱ 出 願 昭54(1979)4月16日  
⑲ 発 明 者 中村弘己  
柏市西山 2—12—17  
⑳ 発 明 者 斎藤善彦

㉑ 発 明 者 古田春雄  
新潟市寺尾639—4  
㉒ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内 2 丁目 5  
番 2 号

明 細 書

1 発明の名称

低温熱の回収方法

5 2. 特許請求の範囲

炭化水素の水蒸気改質により合成ガスを製造するに際し、炭化水素と水を熱交換型蒸発器に導き、これを低温熱を有する合成ガス又は廃ガスで加熱することにより水分を蒸発させて炭化水素と水蒸気の混合ガスとし、必要に応じて更に水蒸気を追加したのち炭化水素の水蒸気改質炉に導き水蒸気改質することを特徴とする低温熱を有する合成ガス又は廃ガスのエネルギーを回収する方法

15 3. 発明の詳細な説明

本発明はナフサ、液化ガス、天然ガス等の炭化水素を水蒸気改質し合成ガスを製造するに際し、低温熱を有する流体のエネルギーを有効に回収する方法に関する。

20 炭化水素と水蒸気を原料とし、ニッケルを主

体とした触媒を用いて水素、一酸化炭素等を含む合成ガスを製造する所謂、水蒸気改質法は原料炭化水素を、要すれば加熱気化させ、これに改質用水蒸気を原料炭化水素と一定モル比に混合したのちこの混合ガスを高温度でニッケルを主体とする触媒の存在下で接触反応せしめ、これにより水素濃度65%前後の合成ガスを得るものである。これらの合成ガスはその最終製品であるメタノール、アンモニア或いは都市ガス等の目的に応じてその後の処理工程も異なりその特質に応じた廃熱回収が行われているが一般には空気及び原料ガスの予熱、廃熱ボイラーによる蒸気発生及び給水予熱、ガス精製工程等に利用されているのが実情である。然るに従来の改質工程において原料水蒸気の発生は改質装置からの廃熱又は他の熱源による通常のボイラーによるのが一般である。しかしボイラーで水蒸気を発生させる為の熱源としての合成ガスの温度は400℃以上の高温であることを要し、従つてこれらの合成ガスあるいは廃ガスの有す

る熱エネルギーは充分利用し尽されることなく冷却され、ガス中に存在する水蒸気もそのまま凝縮され系外に排出される等、熱の利用度は極めて低いのが現状であつた。特にボイラー給水として使用される水は尹過、脱塩、イオン交換等により得た純水であることが必要であり、これの造水の費用は回収されなかつた凝縮水の量が多い為多額なものであつた。本発明は以上の如き欠点を解消し、ボイラーの熱源としては温度がやゝ低過ぎて不適当である300~150℃、特に300~200℃程度の低温熱を有する合成ガスあるいは廃ガスの有するエネルギーを有効に利用する方法である。

即ち本発明は炭化水素の水蒸気改質により合成ガスを製造するに際し、炭化水素と水を熱交換型蒸発器に導き、これを低温熱を有する合成ガス又は廃ガスで加熱することにより水分を蒸発させて炭化水素と水蒸気の混合ガスとし、必要に応じて更に水蒸気を追加したのち炭化水素の水蒸気改質炉に導き水蒸気改質する方法である。

- 3 -

蒸発器が好ましい。又<sup>2</sup>以上の装置を組み合わせることによつて熱交換機能と蒸発機能を保有させたものも本発明の熱交換型蒸発器の範囲に含まれる。蒸発器における炭化水素と水の混合の仕方には特に制限はなく併流又は向流に適宜接触させれば良く、蒸発器内において蒸発し切れなかつた水は受器で気液分離したのち再び蒸発器に循環するようによれば良い。

蒸発器で水を蒸発させる為には勿論外部から加熱する必要があり、本発明においてはこれを合成ガス、廃ガス等と熱交換させることによつて行なう。即ち水蒸気発生用ボイラー出口の合成ガス、合成装置の出口ガス、燃焼廃ガス等300~150℃の温度を有するガスはボイラーの熱源としては温度が低過ぎてそのエネルギーを利用することは出来ないが、本発明におけるように水の蒸発を目的とする熱源としては有効に利用出来るものであり、こゝで利用され有効に回収される熱エネルギーは莫大なものとなる。

蒸発器において水蒸気を含ませられた原料炭

- 5 -

本発明において原料として使用する炭化水素はナフサ、液化ガス(プロパン、ブタン等)、天然ガス等いずれでも使用出来る。又炭化水素と共に熱交換器に導く水は通常の水でも良いが、合成ガス、廃ガス等に含まれる水蒸気が凝縮したときに得られる凝縮水を利用するのが特に好ましい。即ちこれらの凝縮水は少量のメタノール、炭酸ガス、一酸化炭素、水素、メタン等の有用成分を溶解しているの、これらを脱ガスすることなくそのまま改質ガスの原料として使用すれば炭化水素の改質反応に有効に利用される。又この他メタノール蒸留塔塔底からの抽出水その他の廃水も炭化水素改質反応に有害な作用を示す成分を含有しない限り有利に利用される。

本発明において水を蒸発させる為の熱交換型蒸発器としては流下液膜式蒸発器、ミストフロー式蒸発器、充填塔式蒸発器、ケトル型蒸発器、箱型蒸発器等種々の型式の蒸発器が使用出来るが、特に流下液膜式蒸発器及びミストフロー式

- 4 -

化水素ガスは更に改質反応に必要な水蒸気を追加混合され、予熱されたのち改質炉へ供給される。

本発明によればボイラー用熱源としては不適当な低温レベルの熱エネルギーを用いて改質反応の原料ガス中に水を蒸発させ含有させることにより改質反応原料として必要な水蒸気量を大巾に減少させることが出来る他、合成ガス、廃ガス等からの凝縮水を原料水として利用する場合にこの中に溶解する成分が有効に利用される等の利点がある。

#### 実施例 1

第1図は、本発明方法をメタノール合成に実施した例を示す。脱硫器(1)で脱硫された原料天然ガス毎時600kg-molは(2)を経て圧力16kg/cm<sup>2</sup>G、温度300℃で流下液膜式蒸発器(3)に導入される。

蒸発器上部へは(4)から165℃の熱水25T/Hが供給される。

- 6 -

蒸発器では、温度320℃の改質ガス300  
0 kg - molと熱交換させ原料天然ガスと水蒸気  
がほぼ平衡になる迄蒸発を行なわせる。

このことは(6)の改質ガス温度が145℃迄熱  
回収されていること及び(7)の未蒸発熱水と原料  
天然ガス及び水蒸気混合流体が170℃程度に  
なることより知ることが出来る。

未蒸発熱水は気液分離器(8)で分離され、(9)よ  
り新たに供給される熱水と混合され循環ポンプ  
(10)により(4)を経て蒸発器に循環する。

分離器上部より出た天然ガスと水蒸気混合物  
は混合、粗調整原料ガスとして圧力15.5 kg  
/cm<sup>2</sup>G、温度165℃で(11)を経た後、濃度  
調整用の19 kg/cm<sup>2</sup>Gのスチームライン(12)  
から濃度調節弁(13)を経て水蒸気を導入して  
濃度調節され、導管(14)を経て改質炉(16)  
へ送入される。

新たに供給される熱水(9)は、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>  
等を溶解した合成ガスの凝縮により発生した温  
度120℃の凝縮水で10 T/Hを供給した。

- 7 -

改質装置(12)へ送られる。気液分離器(8)で分  
離された過剰水は循環水ポンプ(10)で(1)、(4)  
を経て蒸発器へ送られ再使用される。

(6)からはアンモニア合成装置の改質分解ガス  
7.4 mol(圧力25 kg/cm<sup>2</sup>G、温度370℃)  
を蒸発器の胴部に導入し、管側のメタンガス及  
び水に熱を与え、(6)の出口温度は234℃とな  
つた。

蒸発器ではメタンガスと水蒸気とがほぼ平衡  
し、ライン(7)の温度は200℃となりメタン1  
molに対し水蒸気1 molの混入が確認された。

(9)から新しく供給される水はアンモニア1,  
000 wt. p. p. m.、メタノール500 p. p. m.  
及び溶解CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>を含むアンモニア製造  
装置から発生する排水であつて温度は120℃  
であつた。

本発明により従来原料メタンガス水蒸気改質  
の為に吹込んでいた40 kg/cm<sup>2</sup>Gスチームの消  
費量は約1/4減少した。一方改質装置(12)入  
口(11)の温度が低下したが、再昇温に改質装

- 9 -

本発明により従来原料天然ガスに混合してい  
た19 kg/cm<sup>2</sup>Gのスチーム消費量を10 T/H  
減少させることが出来た。一方改質炉入口温度  
の低下を生じた為再昇温に改質装置燃焼排ガス  
の熱交換器(15)により利用した。これによつ  
て最終煙道排ガスの温度は250℃から220  
℃に低下し全体の熱効率が向上した。

## 実施例2

第2図は本発明方法をアンモニア合成に実施  
した例を示す。400℃に予熱された圧力30  
kg/cm<sup>2</sup>Gの原料メタンガス1 molが(2)から流下  
液膜式蒸発器(3)に導入され蒸発器の上部へは(4)  
から熱水が供給される。熱水は(9)から新たに供  
給される水と(1)からの循環熱水である。

蒸発器の管内を通過するメタンガスと熱水は  
胴部を通る改質分解ガスから熱を受けて蒸発し、  
メタンガスと水蒸気の平衡混合ガスとなる。

蒸発器で蒸発しなかつた水と、混合ガスは(7)  
を経て気液分離器(8)に導入され混合ガスは次の

- 8 -

置燃焼排ガスの熱を利用して補なうことが出来  
た。

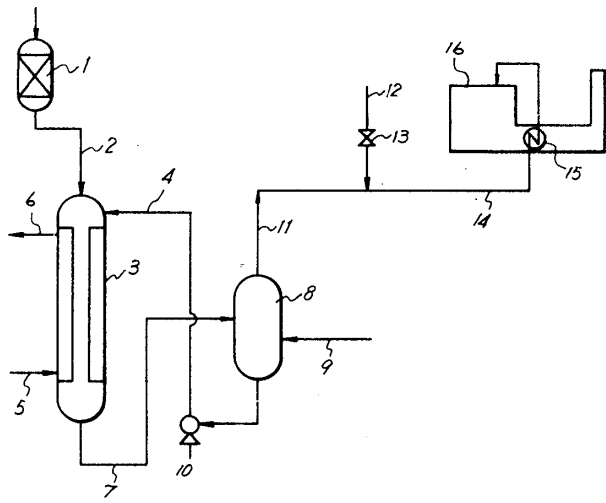
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法をメタノール合成法に適  
用した場合のフローシートである。又第2図は  
本発明方法をアンモニア合成法に適用した場合  
のフローシートである。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社  
代表者 相川 泰吉

- 10 -

第1図



第2図

