

⑱ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—92901

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 3/38

識別記号

庁内整理番号
7918—4G

④ 公開 昭和59年(1984)5月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑤ 水素と酸化炭素に富む製品ガスの製造方法

千葉県印旛郡富里村日吉台 6—24—16

① 特 願 昭57—203107

① 出 願 人 東洋エンジニアリング株式会社

② 出 願 昭57(1982)11月19日

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2

⑦ 発 明 者 辻本昌明

番 5 号

習志野市本大久保 4—15—2

⑦ 代 理 人 大洲明峰

⑦ 発 明 者 小林隆夫

明 細 書

1. 発明の名称

水素と酸化炭素に富む製品ガスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 脂肪族飽和炭化水素、あるいは脂肪族飽和炭化水素と水素との混合物を主成分とし、且つ該主成分の組成が時間的に変動する原料流に、水蒸気あるいは水蒸気と酸素含有ガスとを添加の後、高温の触媒と接触せしめて水素と酸化炭素に富む製品ガスを製造する方法において、該主成分の各分子に含有される炭素原子数の数平均値 m の該組成変動に応じた変動に対応して、該原料流の流量に対する水蒸気流量の比あるいは該原料流の流量に対する水蒸気流量と酸素含有ガス流量の比を制御することを特徴とする水素と酸化炭素に富む製品ガスの製造方法。

(2) 気体状態としての該原料流の密度を検知し、検知された密度から該平均炭素原子数 m が算定される特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(3) 該原料流量が下式により算定される V に対応させられて制御される特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

$$V = \frac{C}{1 + 3em}$$

この式において

V : 製品ガス流量が C である場合に必要とする原料流の流量に対応する数

C : 所望の製品ガス流量

m : 特許請求の範囲第 1 項による平均炭素原子数

e : 原料流中の炭化水素および水素のモル分率の合計

(4) 特許請求の範囲第 1 項記載の方法に必要な高温を得る為に、該触媒の充填されている反応器外において燃焼せしめられる燃料、あるいは該原料流に添加される酸素含有ガスの供給流量が該平均炭素原子数 m に対応させられて制御される特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、脂肪族飽和炭化水素類（以下単に炭化水素という）あるいは炭化水素と水素の混合物を主成分とし、これら主成分の組成が時間的に変動するとき原料流に水蒸気あるいは水蒸気と酸素含有ガスを添加の後、高温の触媒と接触せしめて水素と酸化炭素に富む製品ガスを製造するに際し、原料流量に対する水蒸気流量あるいは酸素含有ガス流量の比を、適正に制御する為の方法に関する。

炭化水素、例えば天然ガスあるいはナフサ等、に水蒸気あるいは水蒸気と酸素含有ガスとを添加の後、高温の触媒と接触せしめて水素と酸化炭素に富む製品ガスを製造すること自体は、アンモニアあるいはメタノール等を製造する場合の原料ガス製造法として大規模に実施され、前者が水蒸気改質法として、又後者が部分酸化法として、それぞれ周知となっている。その際の高温を得る為の手段として、水蒸気改質法にあっては、触媒を充填した反応管の外部において燃料を燃焼せしめて

り、逆に過大な場合には、水蒸気改質法にあっては水蒸気が無駄となり、部分酸化法にあっては燃焼が過度に進行する。この様な見地から、従来の炭化水素の改質法においては、組成の時間的変動が無視し得る程度に少ない炭化水素原料流を使用し、この原料流に一定モル比の水蒸気あるいは水蒸気と酸素含有ガスとを添加して改質反応を実施するのが通常であった。一方、従来石油精製工業あるいは石油化学工業等からは、組成および/または量が時間的に変動する炭化水素混合物、あるいはこれに水素の混合したものが副生物として発生し、この様な副生物は一部が燃料として使用されてはいるものの、相当多量のものフレアスタック等において無駄に燃焼せしめられているのが通常であった。この様な組成や発生量の変動する副生物を、従来の改質法の原料として利用することは、原料流の組成変動に伴なうモル比の変動が激しい為実用困難であった。

この発明は、炭化水素あるいは炭化水素と水素との混合物を主成分とし、且つ組成が上記の如く

外熱式に加熱し、部分酸化法にあっては、原料炭化水素に酸素含有ガスを添加して、原料炭化水素の一部を不完全燃焼せしめて、内熱式に加熱する。この様な水素と酸化炭素に富む製品ガスの両製造方法（以下単に改質法という）においては、炭化水素の改質率を充分とし且つ経済性を良好にする為、炭化水素の流量に対する添加水蒸気あるいは添加酸素の流量の比を適正に保持することが重要である。即ち、炭化水素の改質法に利用される化学反応（以下単に改質反応という）において、水蒸気改質法の場合には、原料となる炭化水素に含まれる炭素原子1モル当り2.5～5.0モルの水蒸気を、部分酸化法の場合には、同様の炭素原子1モル当り0.4～1.5モルの水蒸気と原料炭化水素を完全燃焼せしめるに必要な理論酸素量の0.3～0.4倍の酸素（以下これらを単にモル比という）を使用するのが通常である。このモル比が過少の場合には、改質反応が不十分となって製品ガス中に多量の炭化水素が残留すると共に、触媒上に固体状炭素が析出して操業困難とな

時間的に変動する原料流を使用する改質反応において、この原料流の流量に対する水蒸気流量および酸素含有ガス（以下単に酸素ガスという）流量の比を、原料流の組成変動に追随して変動せしめ、モル比を適正な所望値に保持しつつ改質反応を行はしめる自動制御方法の提供を目的とし、その要旨は、組成が変動しつつある原料流中の各分子について、各分子が有する炭素原子数の数平均値 m （以下単に平均炭素原子数という）を継続的に知り、原料流量に対する水蒸気流量および酸素ガス流量の比が、この平均炭素原子数の変動に対応して追随制御されることにある。その際の平均炭素原子数を知る方法については、後から詳しく述べるが、一例として、気体としての原料流の密度（以下単に密度という）を継続的に検知し、検知された密度から次の(1)式により算出する方法を挙げる事が出来る。

$$\text{平均炭素原子数 } m = \frac{d - 2k}{14k} \quad (1)$$

この式において

- m : 該原料流中に含まれる酸化炭素を除く各分子に含有される炭素原子数の数平均値
 d : 検知時の温度および圧力下における気体としての該原料の密度
 k : 換算係数

換言すれば、この発明は、原料流の組成が変動する場合に、原料流と水蒸気流および酸素ガス流との流量比を一定に保持しても、前記モル比を所望の適正值に保持することが出来ないといった不都合を是正する為の方法である。

以下にこの発明の原理を説明する。上記改質反応の原料として使用される炭化水素は、構造の異なる多数の炭化水素化合物から成立つ混合物であるが、これらの炭化水素は全て一般分子式 $C_n H_{2n+2}$ (n は正の整数) で表示される。従って、炭化水素のみからなる原料流の場合には、炭化水素全分子についての n の数平均値即ち平均炭素原子数 m を知れば、所望モル比を実現する為に必要な原料流量に対する水蒸気流量および酸素ガス流量

の場合に相当している為、上記の関係は失われな。即ち、この発明によれば、炭化水素あるいは炭化水素と水素の混合物を主成分とし、これら炭化水素の組成と水素の含有量が時々刻々に変化する如き原料流を使用する改質反応において、時々刻々に変化している原料流の平均炭素原子数が継続的に算定出来、更にこの平均炭素原子数と原料流量の積として、原料流中の総炭素原子数が算定出来る故、原料流の組成の変動に伴うこの総炭素原子数の変動に、水蒸気流量および酸素ガス流量を追随制御し、結果としてモル比を常に所望の適正值に保持し、原料流に組成の変動があっても、改質反応を円滑に実施出来ることとなる。今までにこの様なガスの密度と分子量との関係を、原料組成が時々刻々と変動する場合についての、改質反作用原料配合比の制御に利用した例は無い。

以下にこの発明の具体的内容につき、主として水蒸気改質の場合を例として説明するが、部分酸化法にあっても、平均炭素原子数から前記流量比を算定する際の、演算内容等が異なるのみで、略

の比を決定出来ると共に、この炭化水素混合物の平均分子量を算定出来る。この様な流量比と平均炭素原子数と平均分子量との関係は、この原料流を構成する炭化水素化合物の種類および含有比が、如何様に変化しても成立する。この関係を原料流の組成が変動する改質反応に利用することが、この発明の基本原理である。

この発明における平均炭素原子数 m は、後記の如く原料流についての各種の測定値等から算定することが出来る。一例を挙げれば、一定の温度と圧力の条件下にあるガスの密度が、そのガスの分子量に比例すること、および同様の場合にそのガスが混合ガスである場合には、そのガスの密度が混合ガスの平均分子量に比例することは周知となっている故、気体状態としての原料流の密度を測定すれば、原料流の平均分子量を算定出来、更にこの平均分子量から、上記に従って平均炭素原子数を算定することが出来る。この混合気体に水素が含まれている場合にあっては、水素の分子式 H_2 は炭化水素の一般分子式 $C_n H_{2n+2}$ の $n = 0$

同様に実施することが出来る。第1図は、一定流量の水蒸気と、既知の一定組成を有するが、単位時間当りの容積で表示された流量(以下においては、断りなき限り単に流量という)が変動し、且つ水蒸気流量に対して量的に不足であるガス状の第1原料流に、組成が第1原料流とは異なった既知の一定組成であるガス状の第2原料流の必要量を配合し、両原料流の合流後においては、組成が変動する如き原料流を使用する水蒸気改質の例である。従ってこの例は、所望モル比と一定流量の水蒸気とから、この水蒸気量で処理出来る前記総炭素原子数が算定出来、又両原料流単独の平均炭素原子数と密度とが共にそれぞれ既知の一定値である故、第1原料流の変動しつつある流量を知ることにより第2原料流の流量を追随制御出来る場合である。

第1図において、第1原料流は管1から、第2原料流は管3から、一定流量の水蒸気は管3からそれぞれ供給される。この例においては、第1原料流の圧力、温度および流量を、それぞれ圧力測

定器P、温度測定器Tおよび流量測定器F-3によって、継続的に測定し、測定値が全て電気信号（以下単に信号という）に変換される。それぞれの得られた測定値に関する信号は、信号伝達経路（以下単に経路という）47、48および49によって、第1原料流の温度と圧力における測定流量を、所定の温度と圧力、例えば0℃、1気圧における流量に換算する為の計算装置8aに入力され（以下においては、この例の如く、ある温度と圧力における測定流量を、所定の温度と圧力における流量に換算する際の所定の温度と圧力のことを基準条件という）、換算結果の信号が経路50から出力信号として得られる。この出力信号と入力端24からの第1原料流の平均炭素原子数あるいは所定の温度と圧力における第1原料流の密度とを、第1原料流の総炭素原子数算出装置18に入力し、計算結果を経路39から出力信号として得る。一方水蒸気の流量を流量測定器F-2によって、継続的に測定し、その測定結果に関する信号と所望モル比（例えば前記モル比範囲のうちの

3.50）についての信号とを伝達経路42および入力端21から、この水蒸気流量に合致する総炭素原子数算出装置15にそれぞれ入力し、算出結果を、経路46から出力信号として得る。次に、経路46からの出力信号、経路39からの第1原料流の総炭素原子数に関する信号および入力端23からの第2原料流についての平均炭素原子数あるいは所定の温度および圧力における密度を、第2原料流の流量算出装置14にそれぞれ入力し、配合すべき第2原料流の流量に関する信号を経路51から得る。この経路51からの出力信号を第2原料流の流量制御装置16に入力し、この流量制御装置の出力を、経路45により第2原料流の流量制御弁17に入力して、第2原料流の流量を、第1原料流の流量の変動に追従制御する。一方、両原料流が合流後の原料流の圧力、温度、密度および流量を、圧力測定器P、温度測定器T、密度測定器Dおよび流量測定器F-1によりそれぞれ測定し、測定結果を信号化する。これら測定値に関する信号のうち、圧力、温度および密度に関す

るものは、測定密度から前記（1）式によって平均炭素原子数を算出する為の計算装置7に、経路31、32および33を経てそれぞれ入力し、計算結果即ちこの合流原料流の平均炭素原子数に関する出力信号を経路37から得る。又、上記4測定値のうち圧力、温度および流量に関するものは、測定流量を基準条件における流量に換算する為の計算装置8に、経路34、35および36を経てそれぞれ入力され、計算結果を経路38から出力信号として得る。次に経路37および38からの上記出力信号を、第2原料流の流量算出装置14に入力し、合流原料流中の総炭素原子数の算出をなさしめ、その算出結果を前記経路46から入力されている水蒸気流量から算出された総炭素原子数との差を監視する。水蒸気と上記により流量制御された合流原料流とは、それぞれ周知の水蒸気改質装置6に供給され、水素と酸化炭素に富む製品ガスを得る。

次に第2図に示した他の制御例につき説明する。第2図の例は、流量が一定であって組成の変動す

る単一のガス状原料流を使用し、この原料流の組成変動に追従して水蒸気供給量を制御する水蒸気改質の例である。第2図において1は原料供給管、2は原料流の流量制御弁である。又3は水蒸気供給管、5は水蒸気流量制御弁、6は水蒸気改質装置である。管1から供給される原料流と、管3から供給される水蒸気流とは、それぞれ改質装置6に供給され、改質反応に付される。この例においては、管1中を流れているガス状原料流につき温度、圧力、密度および流量を温度測定器T、圧力測定器P、密度測定器Dおよび原料流量測定器F-1によってそれぞれ測定する。又この例においても、これらの測定値は全て電気信号に変換された上使用される。これら測定信号のうち圧力、温度および密度に相当する信号は、経路31、32、及び33を経て、管1内の圧力と温度の条件で測定された密度から（1）式により、平均炭素原子数を算出する為の計算装置7にそれぞれ入力される。この換算装置7からの出力信号は、この原料気体の平均炭素原子数に関する信号であって、経

路37から取り出される。一方原料気体流に関する上記圧力、温度および流量の測定信号は、経路34、35および36を経て、測定された流量を基準条件、例えば0℃、1気圧における流量に換算する為の装置8に入力され、換算結果は経路38から出力信号として取り出される。次に上記により算出された平均炭素原子数および基準条件に換算された流量に関する信号を、経路37および38により原料流の総炭素原子数の算出装置9にそれぞれ入力して、原料流中の総炭素原子数の算出を行ない、算出結果を伝達経路39から出力信号として得る。経路39からのこの原料流の総炭素原子数に関する信号と入力端21から入力される前記の所望モル比に関する信号とを、必要水蒸気流量を算出する為の装置10に入力する。次に算出装置10からの必要水蒸気流量の計算結果に関する信号は、経路40を経て水蒸気流量制御装置11に入力され、この装置の出力信号は、経路41を経て水蒸気流量制御弁5に伝達され、水蒸気供給量を、時間的に変動する原料流の組成に

応じた適正量に制御する。一方水蒸気流量測定器F-2からの水蒸気流量に関する信号が、水蒸気流量制御装置11に入力され、常にこの水蒸気流量が、必要水蒸気流量に一致する様に監視される。この様な制御法を使用することにより、原料炭化水素流の組成あるいはこの炭化水素流への水素の混入量が如何様に変動しても、この原料流の組成変動に追随しつつ、モル比は常に所望の適正值に保持される。前記第1図例の場合にあつても、合流後の原料流につき第2図例と類似の制御法によって目的を達成することが出来る。

又例えば、第2図の例において、改質装置6では、高温で実施される改質反応の為に、管4から供給される燃料を燃焼せしめるのが通常であり、この際の燃料の必要量は、原料流中の総炭素原子数又は水蒸気添加量の変化に伴って変化する。従つて、水蒸気流量制御装置11からの出力信号を経路43を経て水蒸気改質装置の為の燃料供給量制御装置12に入力し、改質装置に使用する燃料の量も同時に制御することが出来る。部分酸化

法にあつては、この様な燃料供給量の制御が、前記酸素ガスのモル比の制御に相当し、総炭素原子数、基準条件における原料流の流量および所望の酸素ガスモル比を入力して、添加する酸素ガスの流量を算出する計算装置（図示していない）を別途設置し、この計算装置からの出力によって、酸素ガスの流量を制御する第2図と類似の方法により目的を達成することが出来る。又この様な酸素ガスの流量制御は、第1図例の場合にあつても、略同様に実施出来る。

又周知の通り、改質反応は、原料流の供給モル数より改質後の製品ガスのモル数が大となる反応である。そして原料流の供給モル数に対する製品ガスのモル数比は、原料流の平均炭素原子数に依存する。(2)式はこの依存関係を表示した式である。

$$V = \frac{C}{1 + 3em} \quad (2)$$

この式において

C : 所望の製品ガス流量

V : 製品ガス流量がCである場合に必要とする原料流の流量に対応する数

m : 前記平均炭素原子数

e : 原料流中の炭化水素および水素のモル分率の合計

従つて第2図の例において、例えば総炭素原子数の算出装置9における中間計算結果として、平均炭素原子数mと既知値eとの積に関する出力信号を得て、これを経路44から原料流量制御装置13に入力すると共に、この装置の製品ガス流量の所望値入力端22から、製品ガス流量の所望値に関する信号を別途入力し、両者から(2)式によるVを算出し、算出結果に基づく原料流量制御装置13の出力信号を原料流量制御弁2に伝達して、製品ガスの単位時間当りの製造量が略一定となる様、原料流量を制御することが出来る。部分酸化法の場合にあつても同様の制御法によって、原料流量を制御することが出来る。

この発明には、平均炭素原子数と原料流量に対

する水蒸気流量の比および平均炭素原子数と原料流量に対する水蒸気流量および酸素ガス流量の比との対応関係において、多くの選択がある。これら選択の主なものにつき、水蒸気改質の場合を例として、以下に説明する。その第1は、原料流が単一流であり且つ容積により表示された原料流量が一定であるが、原料流の組成が変動する為平均炭素原子数も変動し、水蒸気流量をこの変動に追随制御して、所望モル比を実現せしめる場合である。上記第2図の例はこの場合に該当する。第2は、水蒸気流量が一定であって、単一の原料流の組成が変動する為平均炭素原子数も変動し、原料の流量をこの変動に追随制御して、所望モル比を実現せしめる場合である。第3は、単一の原料流の流量と組成が共に変動する為平均炭素原子数も変動し、水蒸気の流量をこの両者の変動に追随制御して、所望モル比を実現せしめる場合である。第4は、組成の異なる複数の原料流を使用し、何れの原料流の組成も一定であるが、これら複数の原料流の流量比が変動し、これら複数原料流が合

流した後の組成が変動する為、合流後の平均炭素原子数も変動し、水蒸気流量をこの変動に追随制御して、所望モル比を実現せしめる場合である。第5は、水蒸気流量が一定であって、第4の場合と同様の複数原料流を使用し、合流後の組成が変動する為平均炭素原子数も変動し、所望の数の原料流の流量をこの変動に追随制御して、所望モル比を実現せしめる場合である。前記第1図の例は、この場合に該当する。第6は、単一あるいは複数の原料流の組成と流量および水蒸気の流量が共に変動する場合である。この場合には、第1図の例において説明したのと同様な測定方法と計算方法によって、各原料流の総炭素原子数の総和を算出し、この総和総炭素原子数と所望モル比から算出される必要水蒸気流量と水蒸気の実流量とを対比せしめ、過剰となっている一方の流量を不足となっている他方の流量に追随制御する様に、各種の計算装置と制御装置とを連結使用すればよい。具体的に言えば、上記算出による必要水蒸気流量が水蒸気の供給可能流量より大である場合には、所

望の数の原料流の流量を水蒸気の供給可能流量に追随制御し、逆に水蒸気の供給可能流量が必要水蒸気流量より大である場合には、水蒸気の実流量を必要水蒸気流量に追随制御すれば、所望モル比を実現せしめることが出来る。この様な制御は、比較的簡単な電子計算機と周知の制御装置とを組み合せ使用することにより実現出来る。部分酸化法の場合にあっても、上記の対応関係は、略同様であり、水蒸気改質の場合の水蒸気に代えて、水蒸気と酸素ガスとが対応の対象となる。

又上記の説明例は、何れも所望モル比に一定な値を使用する場合であったが、この発明は、平均炭素原子数の変動に追随して、所望モル比自体を変動させつつ制御する場合にも利用することが出来る。即ち、一般に改質反応においては、平均炭素原子数の増加に伴ってモル比をも増加させることが望ましい。この様な場合には、各平均炭素原子数に対する所望モル比の値を前以って記憶させておき、平均炭素原子数の変動に追随して、所望モル比を出力信号として取出し得るモル比算出装

置（図面には省略してある）を別途設置し、このモル比算出装置に、例えば第2図の算出装置7における平均炭素原子数の算出結果の信号を入力して、この信号に相当する所望モル比に関する信号を選択出力し、この出力信号を、第2図の入力端21から入力すればよい。

この発明においては、多くの場合、単一あるいは複数の原料流につき平均炭素原子数と流量とを知る必要がある。これらのうち平均炭素原子数は、第1図の例の如く、複数の原料流それぞれについての既知の平均炭素原子数と、それぞれの流量から算出するか、あるいは密度の測定値から前記の如く(1)式により算出することが出来る。又同様に流量を知ることにも総炭素原子数の算出の為に重要であり、流量測定法としては、多くの方法が周知となっている。これら周知方法には大別して、流量を時間当りの容積で知る方法（以下容積流量という）と、時間当りの質量で知る方法（以下質量流量という）とがある。前記第1および第2図の例においては、この発明の内容の理解を容易に

する為、単に容積流量測定器を使用するとして説明を行なった。しかし、例えば、流体の流れる管内に設置されたオリフィスの前後における差圧から、容積流量を知る容積流量測定器を使用した場合には、測定値が該流体の密度の影響を受ける。従って、この発明の場合の如く、原料流の組成が変動する場合には、原料流の組成変動に伴って原料流の密度が変動する故、この測定器による測定値は、これら変動しつつある密度の値によって補正した方がよい。この様な原料流の組成変動に伴う原料流の諸性質の変動のうち、何れの性質の変動が流量の測定値に実質的影響を与えるかは、流量の測定法毎に異なる。しかしこれら流量の測定値に実質的影響を与える原料流の性質は、多くの場合測定可能であり、補正に必要な原料の性質の測定値に関する信号を、別途設置の補正計算装置に入力し、第1および第2図において例示した如き補正計算を行って、実用上十分な正確度を有する流量を知ることは容易である故、第1および第2図の説明においては、この補正計算を省略した。

この様な事情は、オリフィスを使用した前記流量測定器以外の容積流量測定器あるいは質量流量測定器の場合においても、略同様である。

この発明において、平均炭素原子数は前記の如く、既知の平均炭素原子数から計算装置によって算出出来る場合もあるが、平均炭素原子数が既知でない場合には、前記の通り、密度を測定し、測定された密度から(1)式によって算出することが出来る。(1)式における密度は、単位容積当りの重量で表示されるが、その際容積と重量の表示に使用する単位を選択には制限がない。又前記(1)式におけるkは、任意の温度と圧力において測定された密度から、原料流中にある酸化炭素を除く各分子に含有される炭素原子数の数平均値、即ち平均炭素原子数、を算出する為の係数であって、周知となっている完全気体の法則および原料流を構成する成分気体についての圧縮係数あるいは状態方程式等から求めることが出来る。(1)式のdの単位としてkg/m³を使用した場合の例を挙げれば、下記の(3)式がある。

$$k = \frac{1}{M \left(\frac{273+T}{273} \right) \left(\frac{1.033}{P+1.033} \right) Z} \quad (3)$$

この式において：

M：1 kgモルの完全気体が0℃、1気圧において気体として存在する場合の容積 m³

T：密度dを測定した際の温度℃

P：密度dを測定した際の圧力 kg/cm² G

Z：上記の温度T℃と圧力P kg/cm² Gの条件における原料の気体としての圧縮係数

又測定の際の温度と圧力の条件下に得られた流量の測定値を基準条件下における流量に換算する方法は周知の方法であり、その際の基準条件の選択には特に制限がない。又前記(2)式のCは、Nm³/hrで表示された製品ガス量あるいは他の単位で表示された製品ガス量、例えばkg/hrの如き単位で表示された製品ガス量、あるいはこれらの製品ガス量に比例する数等を使用することが出来る。同(2)式のVは、上記Cと同一単位の数として表示される。

この発明における、気体状態としての原料流の密度の検知法には、原料の密度の直接測定法と密度以外の原料流の性質から、密度を算出する方法の2種類がある。密度の直接測定法には、原料流自体についての密度の直接測定法と原料流と同一組成を有する別流についての直接測定法の2種がある。第2図の例では原料流自体の密度を直接に測定したが、原料流自体の温度および圧力等の条件が、密度の直接測定に適合していない場合には、原料流自体の密度を直接測定せずに、密度測定の可能な温度、圧力条件下に原料流と同一組成の気体流を別途作成し、この別流の密度を測定することによってこの発明の目的を達成することが出来る。この場合には、上記別流の温度および圧力を測定し、これら測定値に関する信号を、例えば第2図の例における原料流の温度、圧力に代えて、平均炭素原子数の算出装置7に入力し、平均炭素原子数を算出する必要がある。この様な原料流と同一組成の気体別流の密度を測定する方法を使用すれば、原料流自体が液体である場合にあっても、

この発明を実施することが出来る。

密度以外の原料流の性質から密度を算出する方法には、第1図の例において使用した如き、一定な既知密度を有する複数の原料流の流量比から、複数の原料流が混合した後の密度を算出する方法もあるが、この方法以外に、例えば、原料炭化水素が比較的少ない種類の炭化水素から構成されている場合において、例えば、ガスクロマトグラフ法等によって、原料流の成分分析を実施し、その結果を信号化して、原料流の気体としての密度を算出する方法がある。この様な炭化水素の成分分析結果から、平均炭素原子数を直接算出することも出来る。

この発明において、圧力、温度、密度、流量等の測定法および測定器には周知のものを使用することが出来る。しかし何れの測定法あるいは測定器にあっても、原料流の組成変動の速さとの比較において、測定値あるいは測定値に関する信号が、出力として取得されるまでの時間遅れの余り長いものは好ましくない。同様の理由により、密度の

る水素と酸化炭素に富むガスから、アンモニア、メタノール、より高級な脂肪族一価アルコールあるいは各種のオキシ法製品等を製造することが出来るが、その際の改質反応の条件および引続く上記の如き製品の製造方法については、従来から周知のものでよい。

この発明に使用する原料流としては、炭化水素のみ、あるいは炭化水素と水素の二者のみ、からなる原料流を使用することが最も好ましい。しかし炭化水素と水素以外の成分、例えば窒素、脂肪族オレフィン炭化水素、飽和および不飽和のナフテン系炭化水素および酸化炭素の混入量が、15モル%以下である原料流をも、略支障無く使用することが出来る。又原料流への二酸化炭素の混入については、密度測定器Dによって密度を測定する際に、周知の方法による二酸化炭素除去済の別流につき密度を測定するか、あるいは別途設置の二酸化炭素含有量測定器によって測定された、二酸化炭素含有量に関する信号を、前記計算装置7に入力して、二酸化炭素を除去していない別流あ

測定器については両端に有孔フランジを付した短管の固有振動数が、該短管の形状および材質一定の条件下で、この短管と接触している流体の密度に支配される原理を使用したものが好ましい。又これら測定器によって測定された測定値に対応する信号を入力して、必要な演算を行わしめる計算装置、算出装置および制御装置は機械式、空気式あるいは電子式等の何れをも使用することが出来る。更にこの様な測定器、算出装置、制御装置および計算装置等の方式選択に従って、測定値あるいは各種の演算結果を、次の計算装置、制御装置等に伝達入力する為の信号としては、空気圧式、アナログ電気信号式あるいはデジタル電気信号式等周知のものを、所望に応じて使用することが出来る。

この発明の利点は既に述べた通り、組成が時間的に変動する炭化水素混合物の流れ、あるいはこの様な炭化水素混合物の流れに更に水素の混合したものを、改質反応の原料として利用できる様になったことにあり、この改質反応によって得られ

るいは原料流の密度から平均炭素原子数を算出する際に、二酸化炭素含有の為に起る誤差を補正計算せしめ、又同様の方法によって算出装置9における総炭素原子数の計算をも補正する等の方法により、二酸化炭素の含有量が50モル%以下で且つこの含有量の変動する如き原料流をも利用することが出来る。これらの場合には、含有二酸化炭素が、改質反应用水蒸気の一部を代替し、添加すべき水蒸気量を節減することが出来る。又オキシ法等に使用する目的で、二酸化炭素含有量の特別に多い製品ガスを製造する為、原料流に二酸化炭素を配合して改質反応を行なう際には、原料流についての温度、圧力、密度、流量等の測定の実施後に、配合すべき二酸化炭素を混合することにより、更に多量の二酸化炭素を改質反応に利用することが出来る。又この発明に使用する原料流に硫黄化合物が含有されている場合には、この原料流が改質反応触媒と接触する前に脱硫されることが望ましい。

この発明において、部分酸化法の場合に使用す

る酸素ガスとしては、空気あるいは酸素濃度を高めた空気あるいは90モル%以上の酸素濃度を有する酸素ガス等を使用することが出来る。

実施例

第1図の工程および制御法によって下記の試験を実施した。

発生量が時間的に不規則変動するが、組成が一定でメタン19.72、エタン10.12、プロパン7.47、ブタン6.53、ペンタン3.59、ヘキサン1.66、ヘプタン0.04、水素50.11各モル%の主成分および窒素0.77モル%からなり、微量の硫黄化合物を含む石油精製プラントの廃ガスを、第1原料流として利用した。この廃ガスは最大量で2343Nm³/hr、最小量で888Nm³/hrを利用することが出来る。一方上記プラントからは、圧力25kg/cm²Gの飽和水蒸気が発生していて、この水蒸気は7716kg/hrまでの量を安定的に利用することが出来る。この水蒸気量は、上記廃ガスの最大量を水蒸気改質するには適量であるが、廃ガス流量が減少した時

点における必要水蒸気量より多い。よって上記廃ガスの不足分を補充する為の第2原料流として、プロパン3.94、ブタン93.65およびペンタン2.41各モル%を有し、且つ微量の硫黄化合物を含む、略一定組成のブタンガスを使用し、利用可能な水蒸気の全量を、水蒸気改質に使用することとした。又その際のモル比は一定値3.50を使用した。

この実施例においては、前記基準条件を0℃、1気圧とした。廃ガスおよびブタンガスの既知密度dは、それぞれ415および1296各gr/Nm³であり、前記(1)式のkには、圧縮係数が1.0の場合の(3)式を使用した。又廃ガスの平均炭素原子数は1.165であり、ブタンガスの平均炭素原子数は3.985であって共に一定である。管1から供給される廃ガス流の圧力は2.7kg/cm²Gであり温度は40℃であった。管1bから供給されるブタンガスの圧力は2.7kg/cm²Gであり、温度は50℃であった。廃ガスとブタンガスとは、合流後に圧力28kg/cm²Gに圧縮され

た後、脱硫工程において脱硫し、続いて水蒸気改質反応に供給されるのであるが、この為の圧縮機および脱硫装置は、第1図において省略されている。密度測定器には前記の原理のものを、流量測定器には前記オリフィス差圧式のものを使用した。通常のニッケル触媒を使用した水蒸気改質反応の条件を、圧力20kg/cm²G、温度860℃とし、合流原料流中の炭素原子1モル当りの水蒸気の所望モル数(即ち前記モル比)3.50、ブタンガスの密度1296gr/Nm³および廃ガスの密度415gr/Nm³を、それぞれ入力端21、23および24から入力して、2日間の試験操作をした結果では、管1中を流れる合流後の原料流の密度は2600~4410gr/m³の範囲に変化し、この密度を0℃、1気圧の密度に換算すると830~1410gr/Nm³となり、更に(1)式により算出されたこの混合原料流の平均炭素原子数は、1.17~2.12の範囲に変化した。一方、基準条件の流量に換算したブタンガスの流量は、0~888Nm³/hrの範囲に変化した。この間において前記モ

ル比は、3.50~3.52の範囲に変化し、その時間的平均値は3.51であり、水蒸気改質装置は支障無く操業出来て、メタン2.63~2.70、一酸化炭素14.0~14.74、二酸化炭素9.0~10.64および水素71.87~74.13各モル%(乾量基準)の範囲からなる製品ガス10700~9800Nm³/hrを得ることが出来た。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明方法の一例である。

第2図はこの発明方法の他の例である。

記号

1 原料流供給管

1b 第2原料流供給管

2 原料流量制御弁

3 水蒸気供給管

4 燃料供給管

5 水蒸気流量制御弁

6 水蒸気改質装置

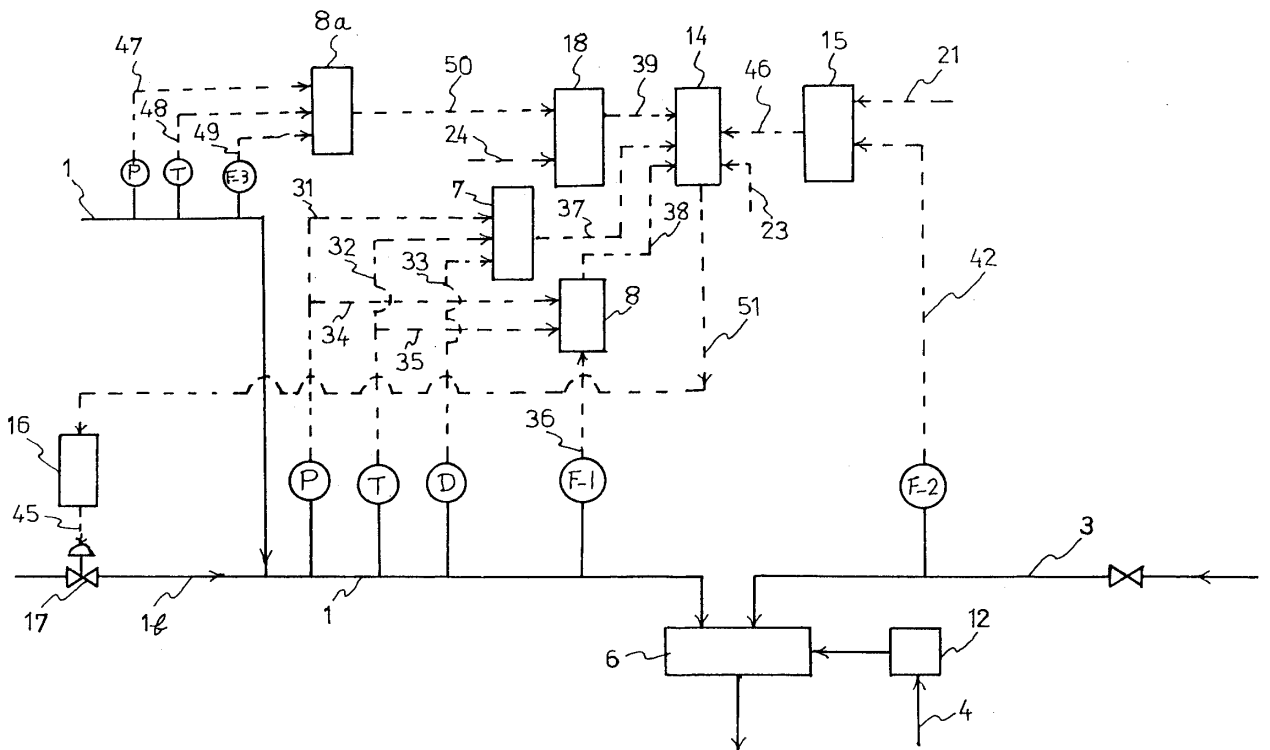
7 測定密度から平均炭素原子数を算出

- する計算装置
- 8 測定流量を基準条件の流量に換算する為の計算装置
- 8 a 第1原料流の測定流量を基準条件の流量に換算する為の計算装置
- 9 原料流の総炭素原子数の算出装置
- 10 必要水蒸気量の算出装置
- 11 水蒸気流量制御装置
- 12 燃料供給量制御装置
- 13 原料流量制御装置
- 14 第2原料流の流量算出装置
- 15 水蒸気流量に合致する総炭素原子数算出装置
- 16 第2原料流の流量制御装置
- 17 第2原料流の流量制御弁
- 18 第1原料流の総炭素原子数算出装置
- 21 モル比入力端
- 22 製品ガスの流量所望値入力端
- 23 第2原料流の密度又は平均炭素原子数入力端

- 24 第1原料流の密度又は平均炭素原子数入力端
- 31 ~ 51 信号伝達経路
- P 圧力測定器
- T 温度測定器
- D 密度測定器
- F-1 原料流の流量測定器
- F-2 水蒸気の流量測定器
- F-3 第1原料流の流量測定器

出願人 東洋エンジニアリング株式会社
 代理人 大 洲 明 峰

第 1 図



第 2 図

