

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—107901

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 3/34
3/02

識別記号

庁内整理番号
7918—4G
7918—4G

④ 公開 昭和59年(1984)6月22日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 水素および酸化炭素を含有するプロダクトガスを製造する方法およびその装置

76 オフエルホーフストラッセ 19
3

⑰ 特 願 昭58—224594

⑰ 出 願 人 ウーデ・ゲゼルシャフト・ミト
・ベシユレンクテル・ハフツン
グ

⑱ 出 願 昭58(1983)11月30日

優先権主張 ⑳ 1982年11月30日 ㉑ 西ドイツ
(DE) ㉒ P3244252.1

ドイツ連邦共和国ドルトムント
1 フリードリッヒ-ウーデー-ス
トラッセ 15

㉓ 発 明 者 ハンス-デーテル・マルシュ
ドイツ連邦共和国ドルトムント

㉔ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 水素および酸化炭素を含有する
プロダクトガスを製造する方法
およびその装置

2. 特許請求の範囲

1. 本質的に炭化水素類を含有する原料ガス、
特に天然ガスを水蒸気と混合し、

a) 触媒を充填した反応管内で接触的かつ吸
熱的に分解して分解ガスを得、

b) この分解ガスを酸素および/または酸素
含有ガス、例えば空気を用いて部分的に燃
焼させてプロダクトガスを得ることによつ
て、

水素および酸化炭素を含有するプロダクトガ
スを製造する方法において、上記の a) にお
ける接触的吸熱分解を上記の b) によつて生
成されたプロダクトガスを用いて上記反応管
を加熱することによつて行なうことを特徴と
する前記プロダクトガスの製造方法。

2. 原料ガスに、例えば水素および/または酸

化炭素のような他の適当なガスを添加する特
許請求の範囲第1項記載の方法。

3. b) による分解ガスの部分的燃焼を、例え
ば炭化水素類および/または水素のような可
燃ガスの添加によつて補充する特許請求の範
囲第1項または第2項に記載の方法。

4. 高められた圧力、特に3バールより高い圧
力の下で操作する特許請求の範囲第1項〜第
3項のいずれかに記載の方法。

5. 本質的に炭化水素類を含有する原料ガス、
特に天然ガスを水蒸気と混合し、

a) 触媒を充填した反応管内で接触的かつ吸
熱的に分解して分解ガスを得、

b) この分解ガスを酸素および/または酸素
含有ガス、例えば空気を用いて部分的に燃
焼してプロダクトガスを得ることによつて、
水素および酸化炭素を含有するプロダクトガ
スを製造するにあたり、上記の a) における
接触的吸熱分解を上記の b) によつて生成さ
れたプロダクトガスを用いて上記反応管を加

熱することによつて行なうプロダクトガスの製造方法を実施するための装置において、隔離壁(21)によつて2つの部分に、すなわち、原料物質が導入される上部室(3)およびすべての反応が行なわれる下部室(24)に区分されている反応器(2)内に、触媒を充填した複数個の反応管(4)が取付けられており、その際これらの反応管(4)は隔離壁(21)に気密に固定されており、しかも上部室(3)への原料物質の導入のための上部室への開口部を有しまた下部室へも開口部を有することを特徴とする前記装置。

6. “高温ガス側”からの熱の移動、特に比較的低温の低い領域における上記熱の移動を、適当なバツフル(25)を取付けることによつて向上せしめ、その際これらのバツフルが隔離板(21)および/または反応管と結合されている特許請求の範囲第5項記載の装置。
7. 反応管(4)が取外し可能に、しかし気密に隔離板(21)に固定されている特許請求

本発明は、水蒸気と混合された、実質的に炭化水素を含有する原料ガス、特に天然ガスから、水素および酸化炭素を含有するプロダクトガス(Produktgas)を製造する方法およびその装置に関する。この方法は、触媒を充填した反応管内で原料ガスを接触的かつ吸熱的に分解することによつて分解ガスを得、そしてこの分解ガスを酸素および/または酸素含有ガス、例えば空気をを用いて部分的に燃焼させることによつてプロダクトガスを得ることからなる。上記の型のプロダクトガスは、例えばメタノールまたはアンモニアの製造のための合成ガスの処理に用いられる。

原料ガスの接触的吸熱分解の過程においては、反応に必要な熱量を発生させそして反応管を介してこの管を流れている原料ガスに伝達することが必要である。この目的で、公知の方法で多数の触媒を充填した反応管がいわゆる一次改質炉内に直列に垂直に配列され、そして炉壁内の多数のガスまたは石油燃焼バーナーを介して加

の範囲第5項または第6項に記載の装置。

8. 反応剤の供給が容器壁および/または容器底部のはめ管を介して行なわれ、その際ノズル管(28)および/または好ましくは透過性の多孔性セラミック板(29)が空室(6)に向つて設けられそして少なくとも1個のノズル管(28)が開始バーナーとして構成されている特許請求の範囲第5項～第7項のいずれか一つに記載の装置。
9. 圧力容器(2)の上部室(24)の内側に断熱材またはレンガの内張り(27)が施されている特許請求の範囲第5項～第8項のいずれか一つに記載の装置。
10. 少なくとも若干個の反応管(4)に、その中心部に配置されたより小なる直径を有する管(30)が設けられており、それらを通して必要な酸化剤の少なくとも一部が空室(6)に供給される特許請求の範囲第5項～第9項のいずれか一つに記載の装置。
3. 発明の詳細な説明

熱される。一次改質炉は、高温ガス側においては大気圧において操作され、そして高温ガスは、約950℃の温度を有する炉から出て他の反応成分または反応助剤の流れと更に熱交換した後に煙道ガス用の煙突内で120～160℃の温度にまでもたらされる。

後続する部分燃焼においては、すなわち CH_4 含量を更に減少せしめ、そして場合によつては、アンモニアの製造用の合成ガスに窒素を導入する場合には、酸素および/または酸素含有ガス、例えば空気を分解ガスに添加することが必要である。このことは、いわゆる二次改質器内で行なわれる。この二次改質器は、酸素または空気を添加するための装置および分解ガス中の望ましくないガス成分を更に触媒的に反応させるための触媒層を有する。

加圧下に生成された燃焼ガスによる反応管の間接的加熱を行ない、その際一次改質器を出た後のなおまだ熱い燃焼ガスを、例えばドイツ特許公告第1,792,229号およびドイツ特許公

告第2,055,439号に従つて、ガスタービンにおいて放圧せしめるという方法および装置もまた従来技術に属する。燃焼ガスの場合には煙道ガスが重要であり、このものは、放圧および冷却された後に、大気に放出され、従つてある種の痕跡の不純物によつて公害の一因となる。更に、燃焼ガスまたは煙道ガスの利用しうる熱含量が低いことは、高価な熱交換器にとつてかなりの出費をかけなければ経済的な利用ができなくなる。

本発明の解決すべき課題は、水素および酸化炭素を含有するプロダクトガスを製造する方法および装置を簡単化し、そして公害をもたらしなすようなものにするのであつた。

この課題は、本発明によれば、接触的吸熱分解を触媒を充填した反応管内で実施しそして酸素および/または酸素含有ガス、例えば空気を用いて分解ガスを部分的に燃焼せしめて反応管を加熱することによつて、プロダクトガスを得ることによつて解決される。

充填された複数の反応管4に割当てられ、熱の除去の下にこれらの反応管を貫流し、そして予め規定された分解ガスに変換される。予備調整された分解ガスは、反応管4の末端部5から空室6内に流入する。そしてその中で同様に供給される酸化剤、例えば導管7よりの酸素および場合によつては導管8および9よりの天然ガスおよび循環ガスと混合せしめられそして温度の上昇下に更に反応せしめられる。この反応によつて達成される実熱量は、反応管4の加熱のみに利用される。高温のプロダクトガスは、反応管4内の流れの方向とは向流的に空室内を10において矢印をもつて示されているようにジャケット側を流れ、反応器2の出口11から流出する。

次に、プロダクトガスは、冷却区域12に達し、その中で特に水蒸気が凝縮され、導管13を経て取出される。上記の冷却の際に生じた熱は、種々利用することができ、特に、導管14を経て冷却区域12に供給される原料物質であ

本発明の具体化に当つては、本発明による方法を実施態様項に記載された諸条件に従つて変化させることが考慮される。上記の課題は、更に本願の特許請求の範囲第5項〜第10項に記載された装置によつて解決される。

本発明によつて達成される利点は、特にプロダクトガスを製造するための方法において煙道ガスがもはや生ぜず、従つて複雑な熱交換もまた必要でないので、投資の際の節約が得られることである。

その上更に、著しい熱の節約が達成されることである。何となれば、従前の方法と異なつて、温度水準が低くて利用できないような熱量を有するかなりの量の煙道ガスがもはや完全になくなつたからである。

本発明の実施例を添付図面の参照の下に以下に詳細に説明する。

第1図において、供給原料は、天然ガス/水蒸気の混合物として1から反応器2に導入される。この混合物は、上部室3において、触媒を

天然ガスおよび水蒸気の予熱および過熱に利用されうる。

最終的な冷却は、導管15を経て任意の冷却媒体が使用され、例えば水、空気あるいはまた、より低い温度からの加熱が必要である場合には、酸素もまた使用される。

ほとんど水を含まない加圧ガスは、今度は合成装置において反応せしめられて、例えばメタノールが得られる。それぞれのプロダクトガスは、不活性成分を含有するので、合成の循環流から不活性部分を含有する一定のガス量を導管17を経て取出さなければならない。循環ガスとして示されている他の一部は、導管9を経て反応器2に再循環せしめられる。再循環される循環ガスの量は、反応器2内の原料ガスの組成および空室6内において調整される反応条件に依存する。更に、必要の際は、循環ガスの少くとも一部を導管18を経て原料混合物に添加することが考慮されている。粗メタノールは、合成装置から導管19を経て取出される。

従前の方法においては、熱消費量は、メタノール1 t 当り約7.9 G cal である。本発明による方法によれば、熱消費量は、メタノール1 t 当り7.1 G cal 以下である。

第2図は、第1図に示された本発明による方法を実施するための装置を示す。反応器2は、触媒20を充填した多数の反応管4を有する。反応管4は、隔離板21に気密に結合されている。上端部22は、開放されており、上部室3と連絡しており、一方下端部23は、同様に開放されて下部室24と連絡している。従つて、隔離板21および反応管4の系は、圧力が釣合っている。反応管4は、その上部において、中空管として表わされているバツフル25を備えているので、更に加熱された分解ガスが環状のスリット内を導かれる。プロダクトガスと同一のこれらの高温ガスは、反応管2からはめ管26を経て流出する。隔離板の下面を含めて反応器2の下部室24は、高温度のゆえに内面に断熱材またはレンガの内張り27を施されてい

る。高温ガス側への熱の移動を高めるために、必要な場合には、反応管の間に他の適当なバツフル25(この例では中空管として表わされている)を組込むことができる。これらのバツフルは、それらを反応管と一緒に取付けおよび取外しができるように、反応管および/または隔離板に結合されるべきである。空室6の境界壁部には、酸化剤および炭化水素のための供給装置が設けられており、その際、特に炭化水素の供給のための簡単なノズル管28ならびに特に酸化剤の供給のための透過性の多孔性セラミック板29が設けられている。ノズル管28は、同時に反応器が酸化剤の添加の下に加熱し始め、そして操作し得るよう形成される。

第3図は、反応管のもう一つの実施の態様を示し、この図においては下端部のみが記載されている。この改変においては、酸化剤の少くとも一部は、反応管の中央部に配置された管30によつて空室6に供給される。この実施の態様は、大きな直径を有する反応器の場合には、空

室6内の混合比が改善されるという利点がある。しかしながらその際、それぞれの反応管4に酸化剤の導入/供給のために管30を備えることは、絶対的に必要であるというわけではない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は製造された生成ガスをメタノール合成に使用するための原料物質として天然ガスを使用する本発明による方法の1具体化を示すフローシートである。

第2図は第1図による方法を実施するための本発明による装置の縦断面図である。

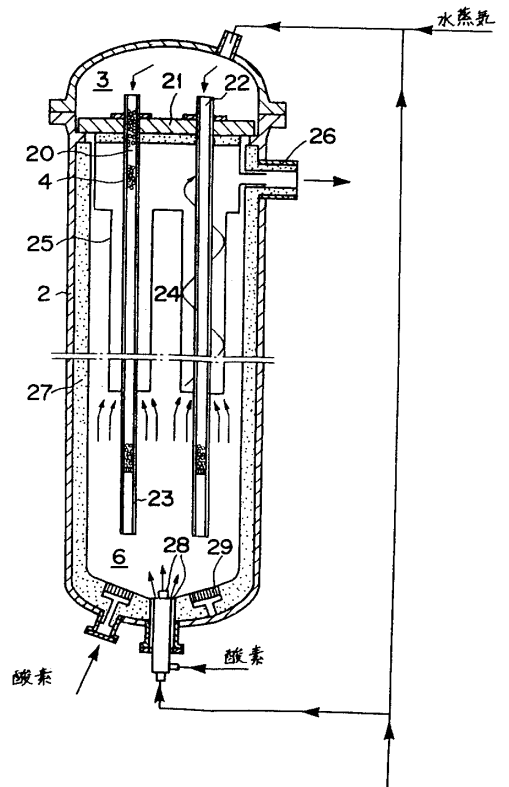
第3図は、本発明による装置における反応管の下端部を示す部分図である。

上記各図において主要部分を参照数字をもつて示せば下記のとおりである：

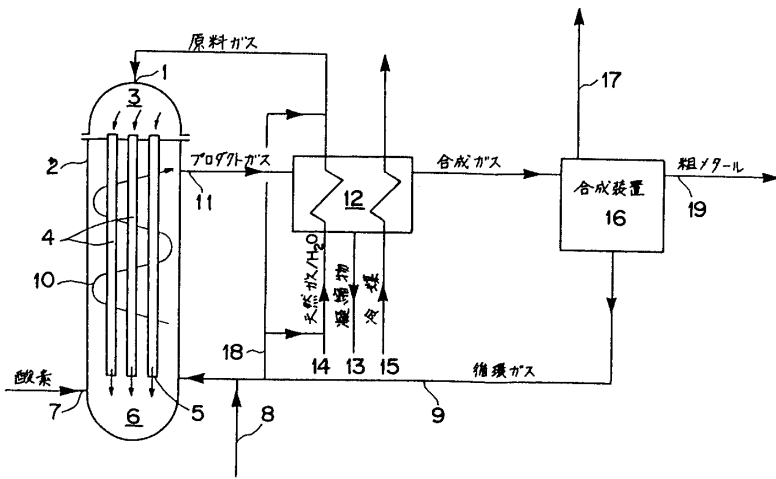
- 1 … 原料ガス入口
- 2 … 反応器
- 3 … 上部室
- 4 … 反応管
- 5 … 反応管末端部

- 6 … 空室
- 7, 8, 9 … 導管
- 10 … 生成ガスの流れ
- 11 … 生成ガス出口
- 12 … 冷却装置
- 13, 14, 15 … 導管
- 16 … 合成装置
- 17, 18, 19 … 導管
- 20 … 触媒
- 21 … 隔離板
- 22 … 反応管上端部
- 23 … 反応管下端部
- 24 … 下部室
- 25 … バツフル
- 26 … はめ管
- 27 … 断熱材
- 28 … ノズル管
- 29 … セラミック板
- 30 … 反応管内管

第2図



第1図



第3図

