

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-510565
(P2006-510565A)

(43) 公表日 平成18年3月30日(2006.3.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 3/38 (2006.01)	CO1B 3/38	4D006
CO1B 31/18 (2006.01)	CO1B 31/18 A	4D012
BO1D 53/04 (2006.01)	BO1D 53/04 B	4G075
BO1D 53/22 (2006.01)	BO1D 53/04 F	4G140
BO1J 19/24 (2006.01)	BO1D 53/22	4G146
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-563316 (P2004-563316)
 (86) (22) 出願日 平成15年12月15日 (2003.12.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年8月15日 (2005.8.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2003/050168
 (87) 国際公開番号 W02004/058924
 (87) 国際公開日 平成16年7月15日 (2004.7.15)
 (31) 優先権主張番号 02/16015
 (32) 優先日 平成14年12月17日 (2002.12.17)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

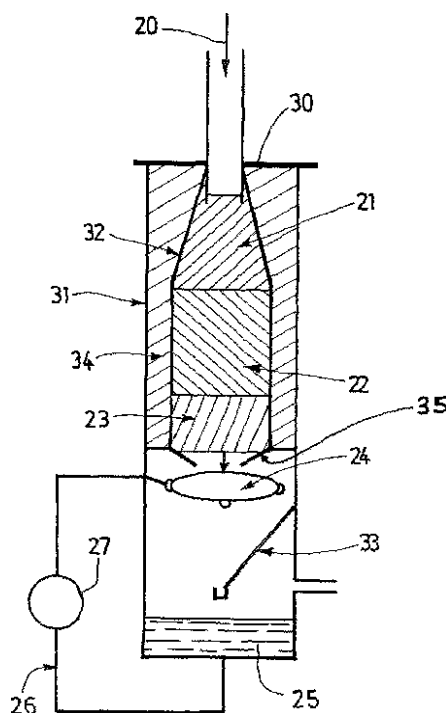
(71) 出願人 591036572
 レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
 ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・
 ドゥ・スールベイランス・プール・レテュ
 ード・エ・レクスプロワタシオン・デ・ブ
 ロセデ・ジョルジュ・クロード
 フランス国、75321 パリ・セデクス
 07、カイ・ドルセイ 75
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接触部分酸化による合成ガスの発生のための方法

(57) 【要約】

本発明は、(a) 1200 未満の温度、3 から 20 パールの圧力で、酸素または酸素を含むガスの存在下で、少なくとも1種の炭化水素の部分接触酸化(22)を行って水素(H₂)および一酸化炭素(CO)を生成させ、(b) 少なくとも水素(H₂)および一部一酸化炭素(CO)を含むガス混合物を獲得し、(c) 工程(b)から獲得されるガス混合物を、工程(b)および/または工程(c)で、3~20パールの圧力でガス混合物を与えるように、加圧水(24)との直接接触により-20 ないし+80 の温度までの即座の冷却に供し、前記接触酸化反応および冷却工程(c)を同一の容器(31)中で行い、数十ミリ秒より短い、好ましくは50msより短い、接触反応と冷却の2つのゾーンの間のガス輸送時間を有することを特徴とする制御された含有量の水素および一酸化炭素を有するガス雰囲気を製造するための方法(および関連設備)に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

制御された水素および一酸化炭素含有量を有するガス雰囲気を調製するための方法であって、

(a) 1200 未満の温度で、3～20バールの圧力で、酸素または酸素を含むガスの存在下で、少なくとも1種の炭化水素の部分接触酸化(22)を行って水素(H_2)および一酸化炭素(CO)を生成させ、

(b) 少なくとも水素(H_2)および一酸化炭素(CO)を含むガス混合物を工程(a)から回収し、

(c) 工程(b)で得られるガス混合物を、加圧水(24)との直接接触による-20 10
ないし+80 の温度までの冷却に供し、

工程(b)および/または工程(c)において、ガス混合物を3～20バールの圧力で獲得し、

前記接触酸化反応および冷却工程(c)を、1つの同じ容器(31)の中で行い、工程(b)の後に得られるガス混合物が、数十ミリ秒より短い、好ましくは50msより短いところの、接触反応と冷却の2つのゾーンの間のガス輸送時間を有するように、冷却ゾーンに即座に入ることを特徴とする方法。

【請求項 2】

工程(c)から得られるガス混合物を、水素富化ガス流を製造するために分離工程(d) 20
に供することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】

工程(c)において、前記冷却を、前記冷却すべき混合物を加圧水のシャワー中に通じることにより行うことを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項 4】

前記炭化水素が、天然ガス、メタン、エタンまたはメタンとエタンの混合物、またはブタンとプロパンの混合物のような軽質炭化水素の群から選択されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載の方法。

【請求項 5】

前記炭化水素が、メタンまたは天然ガスであり、 CH_4/O_2 体積流量比が好ましくは 1.2～2.1であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の方法。 30

【請求項 6】

工程(b)および/または工程(c)において得られるガス混合物が、4～20バールの圧力にあることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載の方法。

【請求項 7】

工程(a)を、6～12バールの圧力で行うことを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項記載の方法。

【請求項 8】

前記酸素を含むガスが、窒素と酸素を含むガス混合物、好ましくは空気であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項記載の方法。

【請求項 9】

触媒が、不活性支持体上に堆積された少なくとも1種の金属から形成され、該金属が好ましくはニッケル、ロジウム、白金および/またはパラジウムまたはそれらの金属の少なくとも1種を含む合金であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項記載の方法。 40

【請求項 10】

工程(b)で得られるガス混合物が、30～40(体積)%の水素、15～20%のCOを含み、残りが窒素および存在可能な痕跡量の CO_2 、 H_2O または C_nH_m 廃棄物のような他の不可避不純物であり、好ましくは、工程(b)で得られるガス混合物が、ほぼ31～34(体積)%の水素、17～19%のCOを含み、残りが窒素および存在可能な痕跡量の CO_2 、 H_2O または C_nH_m 廃棄物のような他の不可避不純物であることを特 50

徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 1】

工程 (a) を、600 ~ 1090、好ましくは 850 ~ 1000 の温度で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 2】

工程 (d) において、前記分離が、少なくとも 80% の水素、好ましくは 99.9% ~ 99.99999 体積% の水素を含む水素富化ガス流を製造するものであることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 3】

工程 (d) で行う分離を、一方で前記水素富化ガス流を、他方で廃棄ガス流を発生させる P S A 法、T S A 法または 1 以上の膜モジュールを用いる膜透過分離により実施することを特徴とする、請求項 2 ないし 12 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 1 4】

廃棄ガス流を、電気を発生させるためにコージェネレーションユニット、好ましくはボイラーに送ることを特徴とする請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 1 5】

(e) 存在し得る二酸化炭素および / または水蒸気不純物の少なくとも一部を除去し、それにより制御された含有量の水素、一酸化炭素および窒素を有するガス雰囲気を製造するために、工程 (b) において得られるガス混合物を分離に供する追加の工程を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 1 6】

工程 (d) で行う分離を、交互に稼動する少なくとも 2 つの吸着装置を用い、該吸着装置の少なくとも一方が再生相にある間、該吸着装置の少なくとも他方が前記水素富化ガス流の製造相にある P S A 法または T S A 法により行うことを特徴とする請求項 1 3 または 1 4 記載の方法。

【請求項 1 7】

工程 (d) で行う分離を、一方で前記水素富化ガス流を発生させ、他方で主に窒素および一酸化炭素および存在可能な残留水素を含む廃棄ガス流を発生させる 1 以上の膜モジュールを用いる膜透過により行うことを特徴とする請求項 1 3 または 1 4 記載の方法。

【請求項 1 8】

工程 (c) から得られるガス混合物にすすがないことを特徴とする請求項 1 ないし 17 のいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 1 9】

前記反応と冷却の 2 つのゾーンの間で、反応器出口で得られるガス混合物を加速するための手段 (35) が利用可能であることを特徴とする請求項 1 ないし 18 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 0】

制御された水素および一酸化炭素含有量を有するガス雰囲気を調製するための設備であって、

1200 未満の温度で、3 ~ 20 パールの圧力で、酸素または酸素を含むガスの存在下で、少なくとも 1 種の炭化水素を酸化して水素 (H₂) および一酸化炭素 (CO) を製造するために好適な部分接触酸化反応器 (22)、

40

加圧水との直接接触により、前記反応器の出口で得られるガス混合物を -20 ~ +80 の温度まで冷却するための手段 (24)

を備え、

前記反応器および前記冷却手段が、1 つの同じ容器 (31) の中に配置されること、および該設備が、接触反応と冷却の 2 つのゾーンの間において、数十ミリ秒より短い、好ましくは 50 ms より短いところの、接触反応と冷却の 2 つのゾーンの間をガス輸送時間を有するように、反応器出口で得られるガス混合物を前記反応と冷却の 2 つのゾーンの間で加速するために好適な手段 (35) を備えることを特徴とする設備。

50

【請求項 2 1】

前記冷却手段が、前記冷却される混合物が送られるところの加圧水のシャワーを備えることを特徴とする請求項 2 0 記載の設備。

【請求項 2 2】

水滴が冷却されたガスにより同伴させることを防止するために、水滴を分離するために好適なデフレクタシステムを、前記冷却手段の下流に備えることを特徴とする請求項 2 0 または 2 1 記載の設備。

【請求項 2 3】

加圧された冷却水を供給し、再循環させるためのデバイス (2 6 、 2 7) を備えることを特徴とする請求項 2 0 ないし 2 2 のいずれか 1 項記載の設備。

10

【請求項 2 4】

前記供給および再循環デバイス (2 6 、 2 7) が、当該方法から生じる固体粒子を捕捉することが可能な冷却水ろ過システムを備えることを特徴とする請求項 2 3 記載の設備。

【請求項 2 5】

前記加速手段 (3 5) が逆円錐型システムからなることを特徴とする請求項 2 0 ないし 2 4 のいずれか 1 項記載の設備。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0 0 0 1】

本発明は、少なくとも 1 種の炭化水素から少なくとも水素 (H_2) および一酸化炭素 (CO) を含むガス混合物を製造するための方法であって、少なくとも 1 種の炭化水素の部分接触酸化を、水素と一酸化炭素の混合物を製造するために酸素または酸素を含むガスの存在下で行う方法の分野に関する。

20

【0 0 0 2】

水素は、特に化学の分野において広く用いられるガスである。

【0 0 0 3】

すなわち、水素の年間総生産量は、約 5 0 0 億 m^3 であり、その 9 5 % は、精製において、石油化学において、メタノール ($MeOH$) の合成のために、またはアンモニア (NH_3) の製造のために用いられる。

【0 0 0 4】

したがって、非自家生産の市場向け水素は、この全生産量の数パーセントを占めるに過ぎない。

30

【0 0 0 5】

実際、年約 1 0 % の比率で成長する市場向け水素についての成長する需要および産業一般、特に化学、石油化学、冶金、エレクトロニクス、ファインケミカルにおいて、分散されたエネルギー製造、燃料電池を用いるクリーンで汚染の無い輸送において、感じられている将来の必要のために、およびこの製品ののための分配インフラにより引き起こされる問題、特にその輸送、貯蔵および関連する安全性の問題のために、現場で直接製造供給源を有することがますます必要になっていると思われる。

【0 0 0 6】

水素は、主に精油所および大規模化学プラントで、さまざまな既知の方法により多量に製造される。すなわち：

40

> 石油起源 (ナフサ) または天然ガスの炭化水素の水蒸気改質。これは、1 以上の触媒を用いて、8 0 0 ~ 9 0 0 で、高圧で、例えば約 1 5 バール ~ 3 5 バールで行われるきわめて吸熱的な反応である。パーナーが触媒床の外側に配置され、炭化水素 / 水蒸気混合物が熱い燃焼ガスを用いる熱交換器により予備加熱される。この方法は、水蒸気流量に応じて 3 ~ 4 の H_2 / CO 製造比を達成するために用いることができる。

【0 0 0 7】

> 混合改質：これは、触媒上での水蒸気改質のために必要な熱エネルギーが、例えば、 CH_4 の CO_2 および H_2O への部分燃焼により提供される自己発熱方法である

50

。対照的に、 H_2 / CO 比は、水蒸気精製による製造におけるよりも低く、すなわち約 2 . 2 ~ 2 . 5 である。

【 0 0 0 8 】

> 炭化水素の部分酸化。この方法は、いずれの触媒も必要としない。この反応は、水蒸気がほとんど無いかまったく無い条件で 1 3 0 0 ~ 1 4 0 0 で行われる。この方法は、発熱的ではあるが、先の方法より少ない水素しか製造しない。これが、以下の反応 (1) (「水ガス反応」と称される) :



にしたがって、水蒸気の存在下で触媒上での CO 変換により水素製造反応を最大限まで促進する必要がある理由である。

10

【 0 0 0 9 】

したがって、水素の排他的な製造のためには、特に、製造された水素を精製するための水ガス変換反応および PSA (圧力スイング吸着) 法と結びついたときには、現在のところ、水蒸気改質が最良の方法である。

【 0 0 1 0 】

そのような方法のエネルギー効率は非常によい、すなわち、不可避的水蒸気を利用することにより、大きな設備については 8 5 % に至る。

【 0 0 1 1 】

特定の製造ユニット以外にも、市場向け水素は、他の供給源からも由来する。すなわち :

20

> 化学的操作および精製脱水素化操作、例えば改質および接触分解で製造される水素の回収。

【 0 0 1 2 】

> 自家製造者で製造される水素の、過剰なときのその一部の転用。しかしながら、この供給源は、一方で、設定されている環境標準に合致する原料の脱硫のために、また、重質になっていく原料の水素化処理のために、水素についての増大する需要のために縮小していく傾向にある。

【 0 0 1 3 】

> 鉄鋼プラントにおけるコークス製造。

【 0 0 1 4 】

> 水素が Cl_2 と同時に製造される塩化ナトリウム ($NaCl$) の電解。

30

【 0 0 1 5 】

水素原子に富む化合物の分解を用いる、特に NH_3 の熱分解、 CH_3OH の触媒による改質または H_2O の電気分解による小さな水素製造ユニットもまた存在する。

【 0 0 1 6 】

しかしながら、アンモニアまたはメタノールからの水素の製造は、常に、それらの液体生成物の配送物流を伴う。

【 0 0 1 7 】

さらに、アンモニア (NH_3) は、環境に対して有害である (毒性、臭気など) 汚染物質であり、この生成物に対する規制は、ますます厳しくなっている。

40

【 0 0 1 8 】

さらに、それらの製品の購入価格は、特にメタノールの場合には、方法の利益率全体を不利にする傾向がある、広い変動に供される。

【 0 0 1 9 】

加えて、電気分解による水素製造は、多量のエネルギーを消費し (製造される水素について約 $5 \text{ kWh} / \text{Sm}^3$)、電気の価格が高価である国家群においては、この解決策は、約 $50 \text{ Sm}^3 / \text{h}$ を超える製造能力については不適切である。

【 0 0 2 0 】

したがって、それらのさまざまな水素製造方法は、多数の欠陥を示し、現在の製造方法は、工業的な観点からは完全に満足なものとしてはみなされ得ない。

50

【0021】

これまでの研究において、本出願人は、水素を製造するために天然ガスまたはLPGを用い、水、水蒸気などのようなわずかな利用物しか必要としない容易なメンテナンスと適用法を提供し、少ない投資ですむ、公知の方法と比較してより優れた水素製造方法を提案したいと考えていた。

【0022】

言い換えれば、それらの以前の研究（文献W001/62662に記載されている）は、

- 可能であれば自己発熱反応を用いる水素製造反応を維持するためにわずかしかエネルギーを消費しない、
- 十分な炭化水素から水素への変換収率を有する、
- コンパクトであり、少ない投資しか必要とせず、維持し、適用するのが単純である、
- 自動的な起動が可能であり、できれば現場の作業員なしに完全に安全な操作が可能である、
- 炭化水素の廉価な1次供給源の使用が可能である、
- 中規模の、すなわち、 $50 \text{ Sm}^3 / \text{h}$ から $300 \text{ Sm}^3 / \text{h}$ の製造に適している

水素ガスを製造するための方法を提案することを目的とした。

【0023】

したがって、この先行の研究により提供される解決策は、以下のように要約することができる。天然ガス、メタン、エタンまたはメタンとエタンの混合物、またはブタンとプロパンの混合物のようなC1～C4化合物の群より選択される少なくとも1種の軽質炭化水素から制御された水素および一酸化炭素含有量を有するガス雰囲気を調製するための方法であって、

(a) 水素(H_2)および一酸化炭素(CO)を製造するために1200未満の温度で、3～20バールの圧力で、酸素または酸素を含むガスの存在下で、少なくとも1種の炭化水素の部分接触酸化を行い、

(b) 少なくとも水素(H_2)および一酸化炭素(CO)を含むガス混合物を回収し、

(c) 工程(b)で得られるガス混合物を-20ないし+80の温度への即座の(急速な)冷却に供し、

(d) 水素富化されたガス流を製造するために、工程(c)で得られるガス混合物を分離に供し、

工程(b)および/または工程(c)において、ガス混合物を3～20バールの圧力で得る方法。

【0024】

この方法においては、水素画分のみが利用される。しかしながら、例えば、火炎の中の燃焼により廃棄物は除去される。

【0025】

また、言及するに価するものは、入力反応物の均質予備混合物を完全な安全性の下で調製させ得る新たな装置を反応器の頭部に組み込むことに関する2001年12月20日出願された後の文献FR0116581で報告された本出願人の研究である。

【0026】

そして、本出願人のこれらの以前の結果は、特に、周囲温度で実質的に合成ガスを製造することを可能とする、よりコンパクトで、したがって改善された技術を提案するために、製造される合成ガスの冷却(急冷)の問題およびすす形成の誘発される危険に関してさらに改善することが必要であったことわかった。

【0027】

したがって、本発明により提案される技術的解決は、極端に短い、すなわち、数十ミリ秒より短い、典型的には50msより短い、2つのゾーン(反応ゾーンおよび急冷ゾーン)の間でのガス輸送時間を提供することにより、1つの同じ容器の中で、部分酸化反応お

10

20

30

40

50

よび製造されるガスの急冷（この場合には直接水急冷）を行うことからなる。この急冷（即座または実質的に即座であるとみなされ得る）は、ガスの組成を即座に固定することを可能とし、ブドゥール反応（ $2CO + C + CO_2$ ）を制限し、したがってプロセスに対して有害であるすすの発生を制限することを可能とする。さらに、この腐食性雰囲気と接触して配置される反応器のシート金属は、「メタル・ダスチング」と呼ばれる、文献中に周知の機構による劣化が起こりやすい臨界温度範囲（ $750 \sim 450$ ）にはもはや曝されない。

【0028】

したがって、本発明は、制御された水素および一酸化炭素含有量を有するガス雰囲気を調製するための方法であって、

(a) 1200 未満の温度で、 $3 \sim 20$ パールの圧力で、および酸素または酸素を含むガスの存在下で、少なくとも1種の炭化水素の部分接触酸化を行って水素（ H_2 ）および一酸化炭素（ CO ）を生成させ、

(b) 少なくとも水素（ H_2 ）と一酸化炭素（ CO ）を含むガス混合物を回収し、

(c) 工程（b）で得られるガス混合物を、加圧水との直接接触による -20 ないし $+80$ の温度までの冷却に供し、

工程（b）および/または工程（c）において、ガス混合物を $3 \sim 20$ パールの圧力で獲得し、

前記接触酸化反応および冷却工程（c）を、1つの同じ容器（31）の中で行い、数十ミリ秒より短い、好ましくは 50ms より短いところの、接触反応と冷却の2つのゾーンの間

【0029】

本発明による方法は、また、以下の技術的特徴の1または複数を採用し得る。

【0030】

- 工程（c）から得られるガス混合物を、水素リッチのガス流を製造するために分離工程（d）に供する。

【0031】

- 工程（c）において、冷却を、冷却される混合物を加圧水のシャワー中に通じることにより行う。

【0032】

- 炭化水素が、天然ガス、メタン、エタンまたはメタンとエタンの混合物、またはブタンとプロパンの混合物より形成される軽質炭化水素（ $C1 \sim C4$ ）の群から選択される。

【0033】

- 炭化水素がメタンまたは天然ガスであり、 CH_4 / O_2 体積流量比が好ましくは $1.2 \sim 2.1$ である。

【0034】

- 工程（b）および/または工程（c）において得られるガス混合物が $4 \sim 20$ パールの圧力にある。

【0035】

- 工程（a）を $6 \sim 12$ パールの圧力で行う。

【0036】

- 酸素を含むガスが、窒素と酸素を含むガス混合物、好ましくは空気である。

【0037】

- 触媒が不活性支持体上に堆積された少なくとも1種の金属から形成され、金属が好ましくはニッケル、ロジウム、白金および/またはパラジウムまたはそれらの金属の少なくとも1種を含む合金である。

【0038】

- 工程（b）で得られるガス混合物が、ほぼ $30 \sim 40$ （体積）%の水素、 $15 \sim 20$ %の CO を含み、残りが窒素および存在可能な痕跡量の CO_2 、 H_2O または C_nH_m

10

20

30

40

50

廃棄物のような他の不可避不純物であり、好ましくは、工程 (b) で得られるガス混合物がほぼ 3 1 ~ 3 4 (体積) % の水素、 1 7 ~ 1 9 % の C O を含み、および残りが窒素および存在可能な痕跡量の C O₂、H₂O または C m H m 廃棄物のような他の不可避不純物である。

【 0 0 3 9 】

- 工程 (a) を 6 0 0 ないし 1 0 9 0 、好ましくは 8 5 0 ないし 1 0 0 0 の温度で行う。

【 0 0 4 0 】

- 工程 (d) において、分離が、少なくとも 8 0 % の水素、好ましくは 9 9 . 9 % ~ 9 9 . 9 9 9 9 9 体積 % の水素を含む水素リッチのガス流を製造するものである。

10

【 0 0 4 1 】

- 工程 (d) で行う分離を、一方で前記水素富化ガス流を、他方で廃棄ガス流を発生させる P S A 法、T S A 法または 1 以上の膜モジュールを用いる膜透過分離により行い、前記廃棄ガス流を、有益には、電気を発生させるためにコージェネレーションユニット、好ましくはボイラーに送る。

【 0 0 4 2 】

- 本方法が、
(e) 存在し得る二酸化炭素および / または水蒸気不純物の少なくとも一部を除去し、それにより制御された含有量の水素、一酸化炭素および窒素を有するガス雰囲気を製造するために工程 (b) で得られるガス混合物を分離に供するという追加の工程を備える。

20

【 0 0 4 3 】

- 工程 (d) で行う分離を、交互に稼動する少なくとも 2 つの吸着装置を用い、吸着装置の少なくとも 1 つが再生相にある間、吸着装置の少なくとも他方が前記水素リッチのガス流の製造相にある P S A 法または T S A 法により行う。

【 0 0 4 4 】

- 工程 (d) で行う分離を、一方で前記水素リッチのガス流を発生させ、他方で窒素、一酸化炭素、および存在可能な残留水素を主に含む廃棄ガス流を発生させる 1 以上の膜モジュールを用いる膜透過により行う。

【 0 0 4 5 】

- 前記反応と冷却の 2 つのゾーンの間において、反応器出口で得られるガス混合物を加速するための手段が利用可能である。

30

【 0 0 4 6 】

本発明は、さらに、制御された水素および一酸化炭素含有量を有するガス雰囲気を調製するための設備であって、

- 1 2 0 0 未満の温度で、3 ~ 2 0 バールの圧力で、酸素または酸素を含むガスの存在下で、少なくとも 1 種の炭化水素を酸化して水素 (H₂) および一酸化炭素 (C O) を製造するために好適な部分接触酸化反応器、

- 前記反応器の出口で得られるガス混合物を、加圧水との直接接触により - 2 0 ~ + 8 0 の温度まで冷却するための手段

40

を備え、
前記反応器および前記冷却手段が、数十ミリ秒より短い、好ましくは 5 0 m s より短いところの、接触反応と冷却の 2 つのゾーンの間を有するように 1 つの同じ容器の中に配置されることを特徴とする設備に関する。

【 0 0 4 7 】

好ましくは、前記冷却手段は、冷却される混合物が送られるところの水のシャワーを備える。

【 0 0 4 8 】

本発明の態様の 1 つによれば、設備は、冷却手段の下流に位置して、冷却されたガスにより水滴が同伴されることを防止するために、水滴を分離するために好適なデフレクタシ

50

ステムを備える。

【0049】

本発明の有利な態様の1つによれば、設備は、好ましくは加圧された冷却水のろ過システムを備える、加圧された冷却水を供給し、再循環させるためのデバイスを備える。

【0050】

本発明のもう1つの有利な態様によれば、設備は、反応器出口で得られるガス混合物を反応と冷却の2つのゾーンの間で加速させるために好適な、接触反応と冷却の2つのゾーンの中に位置する逆円錐型システムを含む。

【0051】

したがって、そのような配列の利点は、特に以下であることが理解され得る。

10

【0052】

・ガス組成はほとんど即座に固定される：それは劣化し得ない。というのは、本方法は熱力学的制御のもとにあるからである（この劣化は、系の熱力学が製造される合成ガスの組成を不都合に変化させる、温度の低速の低下の間に観察され得る）。

【0053】

・すす形成のリスクが無くなる：数秒以内で（好ましくは本発明によれば2秒未満で）ガス温度が450 を下回り、いわゆるブドゥアール反応は起こりえない。

【0054】

このコンパクトさの探求領域において、ガス/ガス熱交換（作り出される温熱ガスと1つの同じ容器の中に位置する管システムに入る試薬との間の交換）により作り出される混合物の急冷を伴う、貴金属上の接触酸化による金属の熱処理のために実質的に大気圧で行われるCO/H₂ 雰囲気製造のための反応器に関する文献EP-931842において報告されるプラクスエア社の研究に対してもまた参照がなされ得るものであるが、本研究者は、むしろ、熱損失ならびに触媒との接触に至る前の入力試薬間の早期の反応のリスクを制限するために、入力試薬を予備加熱するために機能する交換器と、接触反応器への試薬の導入との間の、入力試薬の短い移動時間を達成することに集中している。

20

【0055】

本発明は、本明細書に添付されている図面を参照して以下に続く説明を読むことからよりよく理解されるであろう。

【0056】

図1は、空気1（ヒーター3において予備加熱される）および天然ガス2を供給される接触反応器5を示し、該混合物は、混合器4において調製される。

30

【0057】

部分接触酸化（5）は、1200 未満の温度、3~20バールの圧力で起こり、水素（H₂）および一酸化炭素（CO）を含むガス混合物は6で回収される。

【0058】

このガス混合物は、7で、-20 ~ +80 の温度への水冷に供される。冷却水再循環システムは8で示されている。

【0059】

こうして冷却された混合物は、ついで、3~20バールの圧力の水素富化ガス流を11で製造するために、10で、「PSA」タイプの分離工程に供される。

40

【0060】

他方、廃棄物12は火炎13中で除去されることが見られる。

【0061】

本発明による設備を示す図2において、炭化水素と酸化ガスの混合物20は、ここに示される態様において、耐火物囲い32の中で、不活性ピース21のゾーン、触媒ゾーン22、ついでもう1つの不活性ゾーン23に連続して入る。

【0062】

接触反応器の出口で、得られる（水素とCOを含む）混合物は、ここでは水のシャワー（スプレー）24からなる冷却ゾーンに即座に入る。

50

【0063】

この図は、明らかに、反応器32および冷却手段が、この場合には数十ミリ秒より短い、接触反応と冷却の2つのゾーンの間をきわめて短いガス輸送時間を提供するために1つの同じ容器31（金属囲い）の中に位置しているということを表している。

【0064】

反応器は、ここでは、断熱材料34の存在により断熱されている。

【0065】

この図において観察し得るものは、本発明の態様を特徴付ける3つの特に有益な要素の存在である：

- 冷却手段の下流に位置し、冷却されたガスにより水滴が同伴されることを防止するために、水滴を分離するのに好適なデフレクタシステム33。 10

【0066】

- 反応器と冷却ゾーンとの間のガス輸送時間をさらに減少させるのにきわめて有利に機能する逆円錐型システム35：接触反応器と冷却手段との間に位置するために、それは、一方で、製造されるガス混合物の加速を可能とし、他方で、最終的に温熱ガスと外部囲いの金属との間の接触を制限することにより効率の改善のために冷却手段（水のシャワー）の中心で実質的にガス混合物の注入を可能とする。

【0067】

- 加圧された冷却水を容器の底部とシャワー手段との間に供給し再循環するためのループ（26, 27）。このループもまた、有利には、すすの粒子および/または本方法から発生する触媒微粉末の粒子を捕捉するために好適なる過システムを備える。 20

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】本出願人の以前の研究による水素製造設備の断面図。

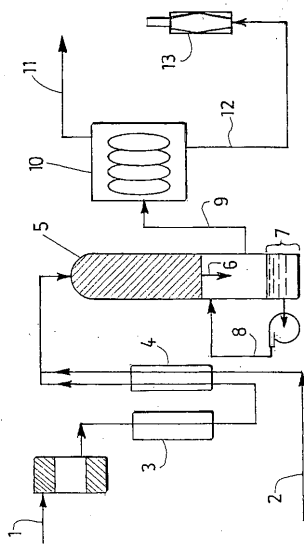
【図2】本発明を実施するための設備の断面図。

【符号の説明】

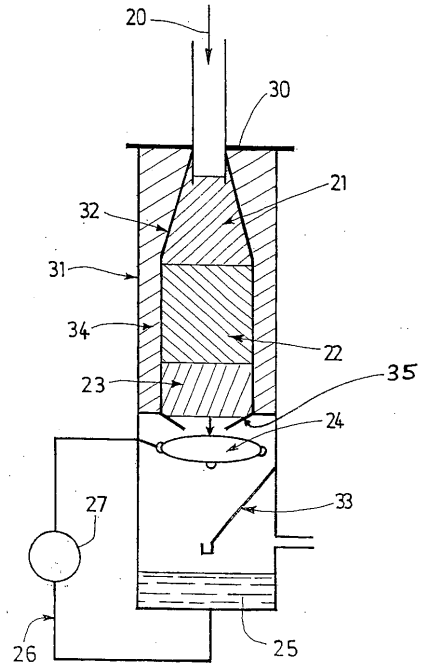
【0069】

1 ... 空気、2 ... 天然ガス、3 ... ヒーター、4 ... 混合器、5 ... 接触反応器、12 ... 廃棄物、13 ... 火炎、20 ... 混合物、21 ... 不活性ビーズ、22 ... 触媒ゾーン、23 ... 不活性ゾーン、24 ... 水のシャワー、26, 27 ... ループ、31 ... 容器、32 ... 耐火物囲い、33 ... デフレクタシステム、34 ... 断熱材料、35 ... 逆円錐型システム 30

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/50168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J8/00 B01J8/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01B B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 163 498 A (LISANKIE JEROME R ET AL) 29 December 1964 (1964-12-29) figure 1	20-22
A	US 5 112 527 A (KOBYLINSKI THADDEUS P) 12 May 1992 (1992-05-12) column 8, line 10 - line 28; figure	1, 20
A	DE 100 60 371 A (EMITEC EMISSIONSTECHNIK) 20 June 2002 (2002-06-20) paragraph '0024' - paragraph '0029'; figures	1, 20
A	WO 01/62662 A (AIR LIQUIDE ; GARY DANIEL (FR); MILLET CYRILLE (FR); ARPENTINIER PHILI) 30 August 2001 (2001-08-30) cited in the application claims	1, 20
	----- -/-- -----	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 July 2004		Date of mailing of the international search report 03/08/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/50168

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 842 894 A (TOPSOE HALDOR AS) 20 May 1998 (1998-05-20) cited in the application the whole document -----	1, 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/50168

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3163498	A	29-12-1964	GB 952040 A	11-03-1964
US 5112527	A	12-05-1992	AU 657737 B2 AU 1383492 A CA 2064303 A1 GB 2256200 A , B MX 9201509 A1	23-03-1995 08-10-1992 03-10-1992 02-12-1992 01-10-1992
DE 10060371	A	20-06-2002	DE 10060371 A1 AU 2961202 A WO 0246093 A2	20-06-2002 18-06-2002 13-06-2002
WO 0162662	A	30-08-2001	FR 2805531 A1 AU 3574401 A CN 1406207 T EP 1259458 A1 WO 0162662 A1 JP 2003531795 T US 2003009943 A1	31-08-2001 03-09-2001 26-03-2003 27-11-2002 30-08-2001 28-10-2003 16-01-2003
EP 0842894	A	20-05-1998	AT 199366 T CA 2220599 A1 CN 1185416 A , B DE 69704147 D1 DE 69704147 T2 EP 0842894 A1 ES 2157512 T3 JP 10245201 A TW 459041 B	15-03-2001 15-05-1998 24-06-1998 05-04-2001 16-08-2001 20-05-1998 16-08-2001 14-09-1998 11-10-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 ide Internationale No
 /FR 03/50168

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J8/00 B01J8/04		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C01B B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 163 498 A (LISANKIE JEROME R ET AL) 29 décembre 1964 (1964-12-29) figure 1	20-22
A	US 5 112 527 A (KOBYLINSKI THADDEUS P) 12 mai 1992 (1992-05-12) colonne 8, ligne 10 - ligne 28; figure	1,20
A	DE 100 60 371 A (EMITEC EMISSIONSTECHNIK) 20 juin 2002 (2002-06-20) alinéa '0024! - alinéa '0029!; figures	1,20
A	WO 01/62662 A (AIR LIQUIDE ; GARY DANIEL (FR); MILLET CYRILLE (FR); ARPENTINIER PHILI) 30 août 2001 (2001-08-30) cité dans la demande revendications	1,20
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 juillet 2004		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/08/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Van der Poel, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No

.JP/FR 03/50168

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP D 842 894 A (TOPSOE HALDOR AS) 20 mai 1998 (1998-05-20) cité dans la demande le document en entier -----	1,20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements re ux membres de familles de brevets

de Internationale No

FR 03/50168

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3163498	A	29-12-1964	GB 952040 A	11-03-1964
US 5112527	A	12-05-1992	AU 657737 B2 AU 1383492 A CA 2064303 A1 GB 2256200 A ,B MX 9201509 A1	23-03-1995 08-10-1992 03-10-1992 02-12-1992 01-10-1992
DE 10060371	A	20-06-2002	DE 10060371 A1 AU 2961202 A WO 0246093 A2	20-06-2002 18-06-2002 13-06-2002
WO 0162662	A	30-08-2001	FR 2805531 A1 AU 3574401 A CN 1406207 T EP 1259458 A1 WO 0162662 A1 JP 2003531795 T US 2003009943 A1	31-08-2001 03-09-2001 26-03-2003 27-11-2002 30-08-2001 28-10-2003 16-01-2003
EP 0842894	A	20-05-1998	AT 199366 T CA 2220599 A1 CN 1185416 A ,B DE 69704147 D1 DE 69704147 T2 EP 0842894 A1 ES 2157512 T3 JP 10245201 A TW 459041 B	15-03-2001 15-05-1998 24-06-1998 05-04-2001 16-08-2001 20-05-1998 16-08-2001 14-09-1998 11-10-2001

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M	8/06	(2006.01)	B 0 1 J 19/24	5 H 0 2 7
			H 0 1 M 8/06	G

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100108855
弁理士 蔵田 昌俊

(74) 代理人 100075672
弁理士 峰 隆司

(74) 代理人 100109830
弁理士 福原 淑弘

(74) 代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎

(74) 代理人 100084618
弁理士 村松 貞男

(74) 代理人 100103034
弁理士 野河 信久

(74) 代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎

(74) 代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也

(72) 発明者 ガリー、ダニエル
フランス国、7 8 1 8 0 モンティグニー・ル・ブルトヌー、アレー・ダンジュー 2

(72) 発明者 ムヌセ、ダビッド
フランス国、9 2 1 3 0 イシー・レ・ムーリノー、リュ・ディドロ 8

(72) 発明者 ミュラー、クロティルド
フランス国、9 2 1 6 0 アントニー、リュ・デ・ラバト 1 6 2

F ターム(参考) 4D006 GA41 PB18 PB63 PB66 PB67 PB68
4D012 CA07 CB11 CD04 CD05 CD06 CD07
4G075 AA03 AA61 BA06 CA03 CA54 CA65 EA01 EA05 EB09 EC01
EC09
4G140 EA03 EA07 EA09 EB16 EB37 EB39 EC02 EC03
4G146 JA01 JB02 JC03 JC18 JC19 JC22 JC35 JD10
5H027 AA02 BA01 BA16