

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-506005

(P2022-506005A)

(43)公表日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)国際特許分類

C 0 1 B 3/38 (2006.01)

F I

C 0 1 B 3/38

テーマコード(参考)

4 G 1 4 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全55頁)

(21)出願番号 特願2021-510078(P2021-510078)
 (86)(22)出願日 令和1年8月19日(2019.8.19)
 (85)翻訳文提出日 令和3年4月19日(2021.4.19)
 (86)国際出願番号 PCT/GB2019/052316
 (87)国際公開番号 WO2020/035706
 (87)国際公開日 令和2年2月20日(2020.2.20)
 (31)優先権主張番号 1813431.2
 (32)優先日 平成30年8月17日(2018.8.17)
 (33)優先権主張国・地域又は機関 英国(GB)
 (31)優先権主張番号 1814517.7
 (32)優先日 平成30年9月6日(2018.9.6)
 (33)優先権主張国・地域又は機関 英国(GB)
 (31)優先権主張番号 1901660.9

最終頁に続く

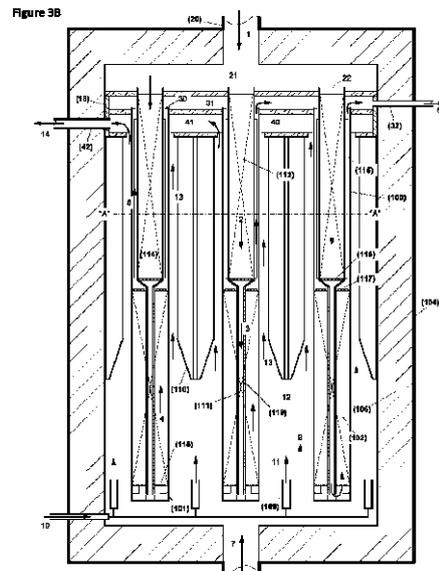
(71)出願人 521071530
 テクニッシュ (トリニダード) リミテッド
 トリニダード・トバゴ共和国 マラバル
 モカ ハイッ ゴルフ コース ドライブ 1 2
 110000578
 (74)代理人 名古屋国際特許業務法人
 (72)発明者 ウィードン ジェフリー ジェラルド
 トリニダード・トバゴ共和国 マラバル
 モカ ハイッ ゴルフ コース ドライブ 1 2
 (72)発明者 ウィードン ジャック ジェラルド
 トリニダード・トバゴ共和国 マラバル
 モカ ハイッ ゴルフ コース ドライブ 1 2
 F ターム(参考) 4G140 EA03 EA05 EA06 EB01
 EB12 EB16 EB18 EB23

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素の水蒸気改質又は乾式改質

(57)【要約】

改質反応器において炭化水素を水蒸気改質又は乾式改質する方法を提供する。本方法は、(a)原料を通過させる工程であって、原料は1種以上の炭化水素と水蒸気及び/又はCO₂を備え、原料は高い温度で第1触媒ゾーンを通過し、部分的に改質されたプロセスガスを生成し、第1触媒ゾーンは1本以上の細長い導管を備え、1本以上の細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有する、工程と、(b)部分的に改質されたプロセスガスを、高い温度で第2触媒ゾーンを通過させ、改質ガス流を生成する工程であって、第2触媒ゾーンは1本以上の細長い導管を備え、1本以上の細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有する、工程と、を備え、本方法において流体燃料と燃焼持続媒体とを発熱燃焼領域で燃焼させて高温の燃焼生成流を生成することをさらに含み、発熱燃焼領域は第2触媒ゾーンの各細長い導管に隣接して第2触媒ゾーンの各細長い導管を横方向に囲み、流体燃料及び燃焼持続媒体は発熱燃焼領域へ別々に供給され、その後発熱燃焼領域内へ互いに導入される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

改質反応器において炭化水素を水蒸気改質又は乾式改質する方法であって、

(a) 原料を通過させる工程であって、前記原料は 1 種以上の炭化水素と水蒸気及び / 又は CO_2 とを備え、前記原料は高い温度で第 1 触媒ゾーンを通過し、部分的に改質されたプロセスガスを生成し、前記第 1 触媒ゾーンは 1 本以上の細長い導管を備え、1 本以上の細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有する、工程と、

(b) 前記部分的に改質されたプロセスガスを、高い温度で第 2 触媒ゾーンを通過させ、改質ガス流を生成する工程であって、前記第 2 触媒ゾーンは 1 本以上の細長い導管を備え、1 本以上の細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有する、工程と、を備え、

前記方法は、流体燃料と燃焼持続媒体とを発熱燃焼領域で燃焼させて高温の燃焼生成流を生成することをさらに含み、前記発熱燃焼領域は前記第 2 触媒ゾーンの各細長い導管に隣接して前記第 2 触媒ゾーンの各細長い導管を横方向に囲み、前記流体燃料及び前記燃焼持続媒体は前記発熱燃焼領域へ別々に供給され、その後前記発熱燃焼領域内へ互いに導入され、

工程 (b) で高温を供給する熱は、i) 燃焼それ自体及び (ii) 前記高温の燃焼生成流の両方から、対流及びガス放射の両方により、前記発熱燃焼領域から前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管への熱伝達により直接的に供給され、

これにより前記高温の燃焼生成流は前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管への前記熱伝達により冷却され、部分的に冷却された燃焼生成流を生成し、

工程 (a) において高い温度を供給するための熱は、(i) 前記改質ガス流及び (ii) 前記部分的に冷却された燃焼生成流から前記第 1 触媒ゾーンの細長い導管へ供給され、

これにより前記改質ガス流は前記第 1 触媒ゾーンの細長い導管への熱伝達により冷却され、冷却改質ガス生成流を生成し、

これにより前記部分的に冷却された燃焼生成流は前記第 1 触媒ゾーンへの前記熱伝達により冷却され、さらに冷却された燃焼生成流を生成する、

方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、前記第 1 触媒ゾーンの細長い導管と、前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管とは、長手方向に整列され、ともに細長い改質アセンブリを形成する、方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法であって、前記方法は、2 本以上の細長い改質アセンブリを含有する単一の容器内で実施される、方法。

【請求項 4】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記流体燃料及び前記燃焼持続媒体は、複数のバーナノズルを介して互いに前記発熱燃焼領域へ導入され、バーナノズルの数は、前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管の数よりも多い、方法。

【請求項 5】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、工程 (a) において、前記改質ガス流は、前記原料に対し向流かつ間接的な熱交換接触で流れ、前記改質ガス流から前記原料へ熱が伝達されるようにし、同時に、前記部分的に冷却された燃焼生成流は、前記原料に対し向流かつ間接的な熱交換接触で流れ、前記部分的に冷却された燃焼生成流から前記原料へ熱が伝達されるようにする、方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法であって、工程 (a) において、前記部分的に冷却された燃焼生成流は改質ガス流に対し並流かつ間接的な熱交換接触で流れ、前記部分的に冷却された燃焼生成流から前記改質ガス流へ熱が伝達され、前記改質ガス流から前記原料へ熱が伝達されるようにする、方法。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

請求項 5 に記載の方法であって、工程 (a) において、前記改質ガス流は、前記第 1 触媒ゾーンの前記 1 本以上の細長い導管のそれぞれの内側の流路を通して流れ、同時に、前記部分的に冷却された燃焼生成流は、前記第 1 触媒ゾーンの前記 1 本以上の細長い導管のそれぞれの外側を流れる、方法。

【請求項 8】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記流体燃料及び前記燃焼持続媒体は、それぞれ自然発火を維持するのに十分な温度で前記燃焼ゾーンへ供給される、方法。

【請求項 9】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記燃焼持続媒体の圧力が制御され、導管壁温度が最高となる位置での前記第 2 触媒ゾーンと発熱燃焼領域との差圧が a) 5 0 0 k P a 未満、又は b) 1 0 0 k P a 未満、又は c) 2 0 k P a 未満となるようにする、方法。

10

【請求項 1 0】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記第 1 触媒ゾーンで使用される触媒と前記第 2 触媒ゾーンで使用される触媒とは、ランダム充填触媒、構造体触媒、モノリス触媒、及びそれらの組み合わせからそれぞれ独立して選択される、方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の方法であって、前記触媒ゾーンのうち一方又は両方は、2 つ以上の異なる種類の触媒を含む、方法。

20

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法を実施するのに適切な装置であって、前記装置は、筐体を備え、前記筐体は、

1 本以上の細長い導管を備える第 1 触媒ゾーンであって、細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有し、細長い導管はそれぞれ入口及び出口を有し、これにより、使用時に、1 種以上の炭化水素と水蒸気及び / 又は C O ₂ とを備える原料が、その入口を介して第 1 触媒ゾーンの細長い導管へ入ることができ、高い温度で前記第 1 触媒ゾーンの細長い導管を通過することができ、部分的に改質されたプロセスガスを生成し、前記部分的に改質されたプロセスガスは次に前記細長い導管の前記出口を介して出ることができる、第 1 触媒ゾーンと

30

、
1 本以上の細長い導管を備える第 2 触媒ゾーンであって、細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有し、細長い導管はそれぞれ入口及び出口を有し、これにより、使用時に、前記第 1 触媒ゾーンからの部分的に改質されたプロセスガスがその入口を介して第 2 触媒ゾーンの細長い導管へ入ることができ、高い温度で前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管を通過することができ、改質ガス流を生成し、前記改質ガス流は次に前記細長い導管の前記出口を介して出ることができる、第 2 触媒ゾーンと、

前記第 2 触媒ゾーンを横方向に囲む発熱燃焼領域であって、前記発熱燃焼領域は複数のバーナノズルと、流体燃料を供給することができる燃料入口と、燃焼持続媒体を供給することができる燃焼持続媒体入口と、を有し、使用時に、前記燃料入口からの流体燃料と、前記燃焼持続媒体入口からの燃焼持続媒体とが前記複数のバーナノズルを介して互いに導入され、前記発熱燃焼領域で前記流体燃料と前記燃焼持続媒体とが燃焼して高温の燃焼生成流を生成し、使用時に、前記発熱燃焼領域を介して前記高温の燃焼生成流から前記第 2 触媒ゾーンへ熱を伝達することができる、発熱燃焼領域と、

40

熱回収領域であって、使用時に、前記改質ガス生成流及び前記第 2 触媒ゾーンへ熱を供給した後の前記高温の燃焼生成流から熱を受け取り、前記第 1 触媒ゾーンへ熱を伝達するように構成された熱回収領域と、

燃焼生成流出口であって、前記燃焼生成流が前記熱回収ゾーンで熱を失った後、前記筐体を出ることができる、燃焼生成流出口と、

改質ガス流出口であって、前記改質ガス流が前記熱回収ゾーンで熱を失った後、前記筐体を出ることができる、改質ガス流出口と、

50

を備える、
装置。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の装置であって、前記第 2 触媒ゾーンの前記細長い導管及び前記バーナノズルは前記燃焼生成流及び前記原料の流れに直交して規則的な配列で配置される、装置。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 又は 1 3 に記載の装置であって、前記装置は 1 本以上のプロセス管アセンブリを備え、各プロセス管アセンブリは 2 本の同心管を備え、内側管はそれぞれ、第 1 改質触媒床を備えた第 1 改質触媒部を含有し、外側管はそれぞれ、第 2 改質触媒床を伴う第 2 改質触媒部を含有し、前記 2 本の同心管は直列に配置され、前記第 1 改質触媒部は前記第 1 触媒ゾーンの一部であり、前記第 2 改質触媒部は前記第 2 触媒ゾーンの一部であり、部分改質ガスを前記第 1 改質触媒床の出口から、前記第 2 改質触媒床の入口へ供給する目的で、内部導管が前記第 2 改質触媒部を通る、装置。

10

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の装置であって、各プロセス管アセンブリの前記 2 本の同心管は互いに対して長手方向に独立して自由に動くことができ、前記 2 本の同心管の位置が互いに対して固定されている一箇所以外は、前記 2 本の同心管の間に直接的又は間接的接続はない、装置。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 又は 1 5 に記載の装置であって、前記外側管は、部分的に前記燃焼領域に配置され、部分的に前記熱回収領域に配置された 1 本の細長い管を備える、装置。

20

【請求項 1 7】

請求項 1 2 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の装置であって、バーナノズルの数は前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管の数よりも多い、装置。

【請求項 1 8】

請求項 1 2 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の装置であって、前記第 1 触媒ゾーン及び第 2 触媒ゾーンの外部に、少なくとも部分的に前記熱回収領域内に配置された、1 つ以上の放射インサートが含まれる、装置。

【請求項 1 9】

請求項 1 2 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の装置であって、前記発熱燃焼領域は前記第 2 触媒ゾーンを横方向に囲み、前記第 2 触媒ゾーンに直接的に隣接する、装置。

30

【請求項 2 0】

請求項 1 2 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の装置であって、使用時に、(i) 燃焼それ自体及び(i i) 前記高温の燃焼生成流の両方からの熱が対流及びガス放射の両方により伝達されることにより、前記発熱燃焼領域から前記第 2 触媒ゾーンへ直接的に熱が伝達されるよう、前記複数のバーナノズル、燃料入口及び燃焼持続媒体入口が前記第 2 触媒ゾーンに対して配置される、装置。

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法に使用するのに適するプロセス管アセンブリであって、前記プロセス管アセンブリは内側管と外側管とを同心円状の配置で備え、前記内側管は第 1 改質触媒床を備えた第 1 改質触媒部を含み、前記外側管は第 2 改質触媒床を備えた第 2 改質触媒部を含み、前記第 1 改質触媒床及び第 2 改質触媒床は直列に配置され、前記内側管は、部分改質ガスが前記内側管を出ることができる出口を有し、部分改質ガスが流れることができる内部導管は、前記内側管の前記出口から伸びて前記第 2 改質触媒部を通る、プロセス管アセンブリ。

40

【請求項 2 2】

請求項 2 1 に記載のプロセス管アセンブリであって、前記プロセス管アセンブリの前記内

50

側管及び前記外側管は互いに対して長手方向に独立して自由に動くことができ、前記2本の管の位置が互いに対して固定されている一箇所以外は、前記2本の管の間に直接的又は間接的接続はない、プロセス管アセンブリ。

【請求項23】

請求項21又は22に記載のプロセス管アセンブリであって、前記内部導管は前記第1改質触媒床を含む前記内側管の一部と結合している、プロセス管アセンブリ。

【請求項24】

請求項21～23のいずれか1項に記載のプロセス管アセンブリであって、前記プロセス管アセンブリは1つの入口及び1つの出口を有し、前記入口及び前記出口の両方は前記アセンブリの同じ端に設けられている、プロセス管アセンブリ。

10

【請求項25】

プロセス管システムであって、請求項21～24のいずれか1項に記載のプロセス管アセンブリを2本以上含有する容器を備える、システム。

【請求項26】

請求項12～20のいずれか1項に記載の装置であって、請求項21～24のいずれか1項に記載のプロセス管アセンブリを1本以上備える、装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、炭化水素の水蒸気改質又は乾式改質の方法、及び炭化水素の水蒸気改質又は乾式改質のための装置に関する。

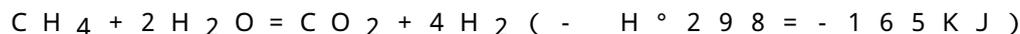
20

[背景技術]

メタン等の炭化水素の水蒸気改質はよく知られている。炭化水素の乾式改質も既知であり、乾式改質では水蒸気の全て又は一部をCO₂で置き換える。現在、水蒸気改質の方がより広く用いられているが、本発明は乾式改質にも等しく適用可能である。このため、これら2つの方法を考察及び検討する。

【0002】

炭化水素の水蒸気改質プロセスで発生する吸熱反応は、以下の反応式で記述することができる。



30

メタンよりも炭素数の多い炭化水素の水蒸気改質や、反応物をH₂OではなくCO₂とした乾式改質に対応する反応式も同様に構築することができる。

【0003】

このような水蒸気改質反応は、原料、すなわちプロセスガスで生じる。原料は、炭化水素（天然ガス等）と水蒸気との混合物で構成される。この原料は、水蒸気改質条件のもと、水蒸気改質触媒を通過する。従来、水蒸気改質反応は、水蒸気改質器において高温で実施されてきた。吸熱反応に必要な熱は通常、放射炉室での燃焼により供給される。放射炉室には垂直管が延在し、その中に触媒が配置される。

【0004】

改質プロセスで高い熱効率を達成するのに重要なことは、高温の生成流に含まれる廃熱を可能な限り効率的に利用することである。高温の生成流（改質ガス）は概して、まず改質ガスボイラーに送られる。この改質ガスボイラーは、金属粉塵腐食を回避するよう特別に設計されたものであり、ここで高圧水蒸気が生成される。従来、水蒸気メタン改質プロセスでは、生成される水蒸気量が、水蒸気メタン改質プロセス自体に必要な量を大幅に上回っており、このため過剰な水蒸気を排出する必要がある。これが、水蒸気メタン改質プロセスの全体的な熱効率に大きな悪影響を与えている。

40

【0005】

改質器の放射セクションを出る燃焼生成物に含まれる廃熱は、従来、各種手段により対流セクションに回収される。各種手段とは例えば、蒸気生成、蒸気過熱、原料又は中間生成流の加熱、燃焼用空気又は他の流れの予熱等である。炉の対流セクションは通常、大気圧

50

か大気圧付近で煙道ガスを使用するため、大型で重量のある設備機器が必要になる。

【0006】

また、従来の水蒸気メタン改質器は、より大容量のものは特に、主に現場で製造されるため、高費用となる。

EP0195688A2は、改質反応器における炭化水素の水蒸気改質方法を開示している。蒸気と1種以上の炭化水素とからなる供給原料流をプロセスガスとして、水蒸気改質条件下、外部からの熱供給のもと、所定量の水蒸気改質触媒に通過させることにより改質する方法を開示している。この方法は、(a)プロセスガスを水蒸気改質触媒の第1部分に通過させる工程と、次に、(b)工程(a)で部分的に改質されたプロセスガスを水蒸気改質触媒の残部に通過させ、生成流を形成する工程と、から構成される。工程(b)の吸熱反応とプロセスガスの加熱に必要な熱は高温の煙道ガスから供給され、高温の煙道ガスはバーナ内で流体燃料を燃焼させて生成する。高温の煙道ガスは熱を供給することで冷却され、適度に高温な煙道ガスとなる。工程(a)に必要な熱は、この適度に高温の煙道ガスの一部と、生成流の一部とから供給される。

10

【0007】

EP1403215A1は、炭化水素原料を水蒸気触媒改質する、及び/又はCO₂触媒改質する、合成ガスの製造方法を開示している。この方法は、(a)加熱された水蒸気改質装置中で炭化水素と水蒸気及び/又はCO₂との反応混合物を加熱する工程であって、水蒸気改質装置は、管式加熱改質器の煙道ガス含有廃熱セクションと統合されており、反応混合物と固体改質触媒とが接触することにより反応混合物が改質され、部分的に水蒸気改質された混合物を得る工程と、(b)この部分的に水蒸気改質された混合物を管式加熱改質器へ供給し、この混合物を所望の組成及び温度へさらに改質する工程と、を備える。加熱された水蒸気改質装置は配管システムを備え、配管システムには反応セクションが設けられ、反応セクションには触媒ペレット及び/又は構造体触媒からなる固体改質触媒が設けられる。配管システムは、煙道ガス含有廃熱セクションに統合されたプロセスガス配管システムの一部を構成する。この方法に用いられる唯一の熱源は、高温の煙道ガスである。この煙道ガスは、流体燃料がバーナ内で燃焼することにより生成される。加熱された水蒸気改質装置へは主に対流により熱が伝達され、管式加熱改質器の主要部では、主に放射伝熱で熱が伝達される。

20

【0008】

当業者には明らかであるが、従来のバーナは、燃料の自然発火温度よりも低い温度で作動する。このため、燃料と空気とはまず(混合ゾーンで)混合されるが、反応せず、混合の下流で「炎」が起きる。これが大部分又は全ての燃焼反応が起こる明確なゾーンである。

30

【0009】

EP0195688A2及びEP1403215A1では、流体燃料の燃焼をバーナ内で独立して発生させて高温の煙道ガスを生成し、この高温の煙道ガスが水蒸気改質プロセスへ供給される。

【0010】

EP0195688A2には、その熱交換型の改質方法及び反応器が、比較的少量の水素を生成するのに適していると記載されている。これは図2にも示されている。図2には、一台のバーナと、一組の同心管とが示されており、最大生産能力に限りがあることがわかる。

40

【0011】

理論空燃比又はその近傍で完全燃焼すると、流体温度が非常に高くなる。例えば、空気又は燃料の予熱をしない天然ガスでは約1,900~2,000程度になる。ただし、燃焼の際、大量の空気を過剰に用いたり、冷却されたりサイクル煙道ガス等の不活性ガスを追加したり、発熱量の低い燃料を用いたりする場合を除く。これらはいずれもプロセスの全体的な熱効率に悪影響を及ぼすものである。燃焼用の空気又は燃料を予熱することにより、燃焼生成物の温度はさらに高くなるが、このような燃焼温度の高い流体を利用することは次の場合を除いて禁止されている。すなわち、隣接するプロセス流体収容材がそのよ

50

うな温度に継続的に耐えうる材料で保護されている場合、又は隣接するプロセス流体収容材が長期の運転期間にわたって最大設計温度を維持できる速度で適切に冷却される場合である。従来の水蒸気改質器の管は、概して1,100前後に制限されている。

【0012】

さらにEP0195688A2には、燃焼室の側面を囲み、燃焼室を形成するセラミック管の使用が開示されている。このセラミック管は、管内の燃焼生成物の温度に近い温度となり、このためかなりの熱がセラミック管から隣接するプロセス流体収容物の壁へと放射伝熱する。この放射伝熱は、上述の対流伝熱に加えられる。この放射熱流束は受熱面に対する対流熱流束を大幅に超える可能性がある。

【0013】

EP0195688A2には、冷却されたりサイクル煙道ガスで希釈することにより、高温の煙道ガス（燃焼生成物）の最高温度が1370に下げられ、これにより改質触媒への伝熱効果や全体的なプロセスの熱効率が下がるという記載がある。

【0014】

EP1403215A1は、第1改質セクションにおいて、触媒の加熱区域と、断熱（非加熱）床との両方を利用している。固体触媒は、触媒ペレット及び/又は構造体触媒の形態の触媒作用を持つもので構成され、水蒸気改質触媒として機能する触媒層を備える。構造体触媒及び/又は触媒ペレットは、加熱区域及び断熱反応区域の任意の場所に配置されていることが記載されている。

【0015】

EP1403215A1の装置において、加熱された水蒸気改質装置は、触媒を有さない加熱区域1つと、触媒を有する区域1つとを備えて構成される。これらは物理的に分離され、区別される。

【0016】

本発明の目的の1つは、水蒸気改質又は乾式改質プロセスにおいて炭化水素を改質するための方法及び装置であって、従来よりも著しく優れた熱効率を有する方法及び装置を提供することである。

【0017】

本発明の他の目的は、完全に又は実質的に事前に組み立て可能な（プレハブ式の）炭化水素改質装置である。これにより現場での製造に係る費用を削減又は排除することができる。

【0018】

本発明の他の目的は、大小両規模の工業規模の改質ガス生成に適した、容易に工業規模へ拡張できる方法及び装置を提供することである。

[発明の概要]

本発明が第1局面において提供するの、改質反応器において炭化水素を水蒸気改質又は乾式改質する方法であって、(a)原料を通過させる工程であって、前記原料は1種以上の炭化水素と水蒸気及び/又はCO₂とを備え、前記原料は高い温度で第1触媒ゾーンを通過し、部分的に改質されたプロセスガスを生成し、前記第1触媒ゾーンは1本以上の細長い導管を備え、1本以上の細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有する、工程と、(b)前記部分的に改質されたプロセスガスを、高い温度で第2触媒ゾーンを通過させ、改質ガス流を生成する工程であって、前記第2触媒ゾーンは1本以上の細長い導管を備え、1本以上の細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有する、工程と、を備え、前記方法において流体燃料と燃焼持続媒体とを発熱燃焼領域で燃焼させて高温の燃焼生成流を生成することをさらに含み、前記発熱燃焼領域は前記第2触媒ゾーンの各細長い導管に隣接して前記第2触媒ゾーンの各細長い導管を横方向に囲み、前記流体燃料及び前記燃焼持続媒体は前記発熱燃焼領域へ別々に供給され、その後発熱燃焼領域内へ互いに導入され、工程(b)で高温を供給する熱は、i)燃焼それ自体及び(ii)前記高温の燃焼生成流の両方から、対流及びガス放射の両方により、前記発熱燃焼領域から前記第2触媒ゾーンの細長い導管への熱伝達により直接的に供給され、これにより前記高温の燃焼生成流は前記第2触媒ゾー

10

20

30

40

50

ンの細長い導管への前記熱伝達により冷却され、部分的に冷却された燃焼生成流を生成し、工程(a)において高い温度を供給するための熱は、(i)前記改質ガス流れ及び(ii)前記部分的に冷却された燃焼生成流から前記第1触媒ゾーンの細長い導管へ供給され、これにより前記改質ガス流は前記第1触媒ゾーンの細長い導管への熱伝達により冷却され、冷却改質ガス生成流を生成し、これにより前記部分的に冷却された燃焼生成流は前記第1触媒ゾーンへの前記熱伝達により冷却され、さらに冷却された燃焼生成流を生成する、方法である。

【0019】

本発明はまた、第2局面において、第1局面の方法を実行するのに適切な装置を提供する。装置は、筐体を備え、前記筐体は、1本以上の細長い導管を備える第1触媒ゾーンであって、細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有し、細長い導管はそれぞれ入口及び出口を有し、これにより、使用時に、1種以上の炭化水素と水蒸気及び/又はCO₂とを備える原料が、その入口を介して第1触媒ゾーンの細長い導管へ入ることができ、高い温度で前記第1触媒ゾーンの細長い導管を通過することができ、部分的に改質されたプロセスガスを生成し、部分的に改質されたプロセスガスは次に前記細長い導管の前記出口を介して出ることができる、第1触媒ゾーンと、1本以上の細長い導管を備える第2触媒ゾーンであって、細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有し、細長い導管はそれぞれ入口及び出口を有し、これにより、使用時に、前記第1触媒ゾーンからの部分的に改質されたプロセスガスがその入口を介して第2触媒ゾーンの細長い導管へ入ることができ、高い温度で前記第2触媒ゾーンの細長い導管を通過することができ、改質ガス流を生成し、前記改質ガス流は次に前記細長い導管の前記出口を介して出ることができる、第2触媒ゾーンと、前記第2触媒ゾーンを横方向に囲む発熱燃焼領域であって、前記発熱燃焼領域は複数のバーナノズルと、流体燃料を供給することができる燃料入口と、燃焼持続媒体を供給することができる燃焼持続媒体入口と、を有し、使用時に、前記燃料入口からの流体燃料と、前記燃焼持続媒体入口からの燃焼持続媒体とが前記複数のバーナノズルを介して互いに導入され、前記発熱燃焼領域で前記流体燃料と前記燃焼持続媒体とが燃焼して高温の燃焼生成流を生成し、使用時に、前記発熱燃焼領域を介して前記高温の燃焼生成流から前記第2触媒ゾーンへ熱を伝達することができる、発熱燃焼領域と、熱回収領域であって、使用時に、前記改質ガス生成流及び前記第2触媒ゾーンへ熱を供給した後の前記高温の燃焼生成流から熱を受け取り、前記第1触媒ゾーンへ熱を伝達するように構成された熱回収領域と、燃焼生成流出口であって、前記燃焼生成流が前記熱回収ゾーンで熱を失った後、前記筐体を出ることができる、燃焼生成流出口と、改質ガス流出口であって、前記改質ガス流が前記熱回収ゾーンで熱を失った後、前記筐体を出ることができる、改質ガス流出口と、を備える筐体を備える、装置である。

【0020】

本発明の装置の好ましい一実施形態において、発熱燃焼領域は第2触媒ゾーンの細長い導管のそれぞれを横方向に囲む。本発明の装置のさらに好ましい実施形態において、発熱燃焼領域は第2触媒ゾーンの細長い導管のそれぞれに直接的に隣接して、細長い導管のそれぞれを横方向に囲む。

【0021】

本発明はまた、第3局面において、第1局面による炭化水素の水蒸気改質又は乾式改質のための方法に使用するのに適したプロセス管アセンブリを提供するものであって、プロセス管アセンブリは2本の同心の細長い管(つまり内側管及び外側管があり、2本の管が共通の中心軸を共有するよう同心円状に配置されている)を有し、前記内側管は第1改質触媒床を備えた第1改質触媒部を含み、前記外側管は第2改質触媒床を備えた第2改質触媒部を含み、前記第1改質触媒床及び第2改質触媒床は直列に配置され、前記内側管は、部分改質ガスが前記内側管を出ることができる出口を有し、部分改質ガスが流れることができる内部導管は、前記内側管の前記出口から伸びて前記第2改質触媒部を通る。

【0022】

好ましい一実施形態において、プロセス管アセンブリの2本の同心管は互いに対して長手

10

20

30

40

50

方向に独立して自由に動くことができ、前記 2 本の管の位置が互いに対して固定されている一箇所以外は、前記 2 本の管の間に直接的又は間接的接続はない。従って、プロセス管アセンブリは、一箇所で直接的に又は間接的に結合した 2 本の細長い同心管を備えた細長いプロセス管アセンブリであり、各同心管が互いに自由に運動できる。

【 0 0 2 3 】

内側管及び外側管はそれぞれ細長く、同心円状に配置する必要がある。しかし、内側管及び外側管はそれぞれ、その長さにわたり直径が一定であっても異なってもよい。同様に、その長さにわたり断面形状が一定であっても異なってもよく、例えば円形等の任意で適切な断面形状を有してもよい。一実施形態において、内側管及び外側管はそれぞれその長さにわたり直径が一定で、断面形状は円形である。

10

【 0 0 2 4 】

一実施形態において、外側管は内側管の大部分又は全てを囲む。一実施形態において、内側管の一部は外側管の外に延在するが、その大部分は外側管内に配置される。例えば、内側管の長さの 60% 以上、又は 65% 以上、又は 70% 以上、又は 75% 以上、又は 80% 以上、又は 85% 以上が外側管内に配置されてもよい。外側管は内側管の大部分が位置するスリーブと考えることができる。

【 0 0 2 5 】

内部導管は、適切には、外側管内の実質的に中央に配置されてもよく、外側管に配置された第 2 改質触媒部を通る。好ましくは、内部導管は外側管の中心軸に沿って延在する。第 2 改質触媒部は内部導管の円周方向に配置されてもよい。

20

【 0 0 2 6 】

一実施形態において、内部導管は、内側管の出口に直接接続された入口を有し、入口は内側管からの部分改質ガスを受け取る。内部導管は、外側管の第 2 改質触媒部を通過する。内部導管の出口は、第 2 改質触媒部と内側管から最も遠い外側管の端との間にある。このため、部分改質ガスは、内側管から最も遠い外側管の端の近傍で内部導管を出る。

【 0 0 2 7 】

外側管、内部導管及び第 2 改質触媒部は次のように構成及び配置される。すなわち、部分改質ガスが内部導管の出口を出て、内部導管を通過する流れとは反対の方向へ方向変換して第 2 改質触媒部を通過するように構成及び配置される。第 1 改質触媒部を通過する流れの方向は、内部導管を通過する流れの方向と同じである。従って、使用時に、プロセスガスは第 1 改質触媒部及び第 2 改質触媒部を逆方向に通過して流れる。このように構成すると、燃焼ガスは、プロセス管アセンブリの外側管の外側で一方方向に流れることができるという利点がある。

30

【 0 0 2 8 】

本発明のプロセス管アセンブリは、効果的に機能するために管壁に任意の断熱材を必要としないという利点がある。

第 3 局面のプロセス管アセンブリは第 2 局面の装置に使用することができる。この点で、第 1 改質触媒部は第 1 触媒ゾーンの一部であり、第 2 改質触媒部は第 2 触媒ゾーンの一部である。第 2 改質触媒部を通過する内部導管は、第 1 改質触媒床の出口から第 2 改質触媒床の入口へ部分改質ガスを供給する。

40

【 0 0 2 9 】

好ましい実施形態において、第 3 局面の細長いプロセス管アセンブリが第 2 局面の装置に 2 本以上、例えば 3 本以上、又は 4 本以上、又は 5 本以上、又は 6 本以上設けられる。細長い改質アセンブリは第 2 局面の装置に 10 本以上、又は 50 本以上、又は 100 本以上、設けられてもよい。本発明の利点は、容易に拡張可能であり、このため改質装置の出力ニーズを満たすために所望の数のアセンブリを備えて運転することができる。一実施形態において、このため、第 2 局面の装置には、250 本以上、又は 500 本以上、又は 750 本以上、又は 1000 本以上、又は 2000 本以上の細長い改質アセンブリが設けられてもよい。

【 0 0 3 0 】

50

プロセス管アセンブリは、直接的に又は間接的に上部の一箇所で支持されてもよく、アセンブリはその自重により張力がかかった状態で、自由に下向きに膨張することができる。

【0031】

アセンブリの内側管と外側管とを上部の一箇所で結合することには利点がある。このようにすると、管の重量及び触媒の重量で管に張力がかかる。両方の管に張力をかけて運転すると、（圧縮される場合と比較して）管が横方向にゆがみにくくなる。

【0032】

プロセス管アセンブリに1つの入口と1つの出口とを設けてもよく、入口及び出口の両方をアセンブリの一方の端に設けることができる。このため、反対端は接続部を必要としない。上部端（第1触媒ゾーンに最も近い端）に全ての接続部を設け、底部端（第2触媒ゾーンに最も近い端）には接続部を設けない構成には利点がある。底部端に接続部（例えばピグテール等）が必要な場合、装置が低温から高温へ移行する際に生じる著しいたわみを許容可能に設計する必要が生じるためである。

10

【0033】

本発明のプロセス管アセンブリはまた、管アセンブリの外圧に対して内側管及び外側管の両方の内圧が高い状態、つまり正差圧での運転を容易にすることも利点である。これは、管壁に対し張力がかかっていることを意味し、機械的に望ましい。例えばEP0195688A2に記載された従来設計では必然的に、負差圧の状態、つまり管壁が圧縮された状態で運転する管があり、望ましくない場合がある。

【0034】

細長いプロセス管アセンブリはバーナノズルから独立している。プロセス管アセンブリは非拘束の状態であり、垂直方向に自由に動くことができ、集合的にも個別的にも熱膨張及び収縮に対応することができる。

20

【0035】

第3局面のプロセス管アセンブリを容器に設けることができる。第4局面において、プロセス管システムが提供される。当該プロセス管システムは容器を備え、当該容器は第3局面のプロセス管アセンブリを2本以上（例えば3本以上、又は4本以上、又は5本以上、又は6本以上）含有する。容器には、10本以上、又は50本以上、又は100本以上の細長い改質アセンブリが設けられてもよい。本発明の利点は、容易に拡張可能である点であり、このため改質装置の出力ニーズを満たすために所望の数のアセンブリを備えて運転することができる。このため、一実施形態において、250本以上、又は500本以上、又は750本以上、又は1000本以上、又は2000本以上の細長い改質アセンブリを容器に設けてもよい。

30

【0036】

第3局面のプロセス管アセンブリは、第1局面の方法に使用でき、第2局面の装置の一部とすることができるが、これは必須ではない。

プロセス管アセンブリは、第1、第2局面で定義したバーナノズルや燃焼領域を伴わない方法や装置で使用可能であることが理解できる。つまり、プロセス管アセンブリ内の触媒を加熱するのに必要な高温のガスは、アセンブリから離れた場所（上流）で生成可能である。このため一実施形態において、第1局面とは異なる方法又は第2局面とは異なる装置であっても、アセンブリに高温の加熱ガスを供給する手段が設けられる方法や装置でプロセス管アセンブリを使用することができる。

40

【0037】

以下の開示において、全ての好ましい/任意の特徴及び実施形態は、文脈又は文言により別段の指示をしない限り、本発明の方法及び装置及びプロセス管アセンブリのそれぞれに関連している。

【0038】

さらに、全ての好ましい/任意の特徴及び実施形態は、文脈又は文言により別段の指示をしない限り、単体で、又は任意に組み合わせて使用してもよい。

本発明の方法及び装置は、従来方法及び装置と比較して炭化水素をより効率的に改質す

50

ることができる。

【0039】

具体的には、本発明は、改質ガス生成流や燃焼生成流といった高温の流れを利用して第1触媒ゾーンへ直接的に熱を供給し、原料の改質（水蒸気又は乾式）を追加的に行うことにより、改質ガス生成流や燃焼生成流に含まれる廃熱を最大限使用する。これは、すなわち改質ガスの廃熱を利用して水蒸気を生成し、高温の燃焼生成物の廃熱を利用して生成流を追加的に予熱する従来の手法とは対照的である。本発明の新しい手法により、改質プロセスを完了するのに必要なエネルギーを削減でき、関連する燃料消費量を減らすことができる。このため、高い熱効率を達成できる。

【0040】

本発明のさらなる利点は、装置が容易に拡張可能である点である。このため本方法及び本装置は、要望に応じて小規模又は大規模で使用することができる。第1触媒ゾーン及び第2触媒ゾーンには、所望の数の細長い導管を設けることができる。

【0041】

燃焼領域は第2触媒ゾーンの細長い導管をそれぞれ横方向に囲むことを理解されたい。複数の導管が設けられている場合、燃焼領域は、第2触媒ゾーンの細長い導管のそれぞれを囲み、横方向に広がる。このため、この1つの燃焼領域の全体としての伝熱表面積は最大となる。

【0042】

複数のバーナノズルと、流体燃料の供給口となる燃料入口と、燃焼持続媒体の供給口となる燃焼持続媒体入口と、を有する発熱燃焼領域を用いることは有効である。この構成により、流体燃料と燃焼持続媒体とが複数のバーナノズルを經由して互いに導入され、発熱燃焼領域で流体燃料と燃焼持続媒体との燃焼が発生し、高温の燃焼生成流を生成することができる。

【0043】

複数のバーナノズルと、第2触媒ゾーンの（それぞれの）細長い導管を横方向に囲む発熱燃焼領域と、を有することは有効である。これにより、第2触媒ゾーンへの熱供給が効率的に行われ、バーナノズルごとに第2触媒ゾーンの複数の細長い導管へ熱を供給できる。また、本設計は容易に拡張可能である。

【0044】

好ましい一実施形態において、バーナノズルの数は第2触媒ゾーンの細長い導管の数よりも多い。

本発明の方法において、工程（b）で高温を供給する熱は、i）燃焼それ自体及び（ii）前記高温の燃焼生成流の両方から熱伝達が行われることにより、発熱燃焼領域から第2触媒ゾーンへ供給される。さらに、対流及びガス放射の両方により、熱伝達が行われる。

【0045】

本発明においては、燃焼領域により熱が供給される。燃焼領域では、燃焼持続媒体及び流体燃料が燃焼する。

本発明の方法において、工程（b）で高温を供給する熱は、i）燃焼それ自体及び（ii）前記高温の燃焼生成流の両方から、対流及びガス放射の両方により、第2触媒ゾーンの細長い導管に隣接し、当該細長い導管を横方向に囲む発熱燃焼領域から第2触媒ゾーンへ直接的に供給される。

【0046】

本発明の方法において、熱は燃焼生成物のみならず、その前駆体、加熱された燃料、加熱された燃焼用空気及び燃焼工程で生成された部分的に燃焼した物質によっても伝達される。伝熱方法としては、ガス流のガス放射伝熱と対流伝熱とで伝達される。燃焼工程中、熱は有限体積にわたり第2触媒ゾーンへ除去される。

【0047】

熱伝達の前に燃焼生成物が完全燃焼する場合、つまりEP0195688A2のように、煙道ガス生成物からの総合熱伝達を伴う場合と比較して、本構成は、燃焼生成物のピーク

10

20

30

40

50

温度が緩和される。なぜなら、第2触媒ゾーンの細長い導管を流れるプロセスガスと第2触媒ゾーンの吸熱反応とにより、燃焼中に熱が直接的に吸収・伝達されるためである。このため、第2触媒ゾーンの導管壁の温度を、機械的設計制限の許容範囲内に維持することができる。また、高温の燃焼生成物を非常に高い温度で伝達・分配する必要がない。

【0048】

本発明の装置の好ましい一実施形態において、i) 燃焼それ自体及び(ii) 前記高温の燃焼生成流の両方から、対流及びガス放射の両方により、使用時に、発熱燃焼領域から第2触媒ゾーンの細長い導管へ直接的に熱が伝達されるように、複数のバーナノズル、燃料入口及び燃焼持続媒体入口が第2触媒ゾーンに対して配置される。適切には、発熱燃焼領域が横方向に第2触媒ゾーンの細長い導管を囲み、第2触媒ゾーンの細長い導管に直接的に隣接するように装置が構成される。

10

【0049】

好ましい実施形態において、改質触媒を含有する細長い導管はそれぞれ、一枚の収容壁を介して熱供給源から改質触媒へ熱を伝達する。

好ましい実施形態において、第1触媒ゾーンの改質触媒含有の細長い導管は、一枚の収容壁を介して改質ガス流のみから直接的に及び対流的に受熱する。好ましい実施形態において、第2触媒ゾーンの改質触媒含有の細長い導管は、燃焼生成物のみから直接的に受熱する。

【0050】

一実施形態において、第2触媒ゾーンの細長い導管は複数本設けられる。

20

一実施形態において、バーナノズルと第2触媒ゾーンの細長い導管は、各バーナノズルが複数の細長い導管へ熱を供給するように設けられる。

【0051】

好ましい実施形態において、第2触媒ゾーンの細長い導管及びバーナノズルは燃焼生成流と原料の流れに直交して規則的な配列で配置される。

本発明の方法又は装置は、プロセス管アセンブリの使用を含んでもよい。プロセス管アセンブリは第1触媒ゾーンの細長い導管と、第2触媒ゾーンの細長い導管と、を備える。従って、アセンブリは(a) 第1触媒ゾーンであって、第1触媒ゾーンは細長い導管を備え、細長い導管は入口及び出口を有し、改質触媒を含む、第1触媒ゾーンと、(b) 第2触媒ゾーンであって、第2触媒ゾーンは細長い導管を備え、細長い導管は入口及び出口を有し、改質触媒を含む、第2触媒ゾーンと、を含む。第1触媒ゾーンの細長い導管及び第2触媒ゾーンの細長い導管はプロセス管アセンブリにおいて互いに適切に長手方向に整列される。従ってプロセス管アセンブリは細長くてもよく、その長手方向中心軸は、第1触媒ゾーンの細長い導管の長手方向中心軸及び第2触媒ゾーンの細長い導管の長手方向中心軸と対応していてもよい。

30

【0052】

一実施形態において、本発明はそのようなプロセス管アセンブリを1本以上使用し、具体的には本装置の筐体はそのようなプロセス管アセンブリを1本以上含んでもよい。

【0053】

一実施形態において、各プロセス管アセンブリは2本の同心管を備え、内側管はそれぞれ、第1改質触媒床を備えた第1改質触媒部を含有し、外側管はそれぞれ、第2改質触媒床を伴う第2改質触媒部を含有し、2本の同心管は直列に配置され、これにより部分改質ガスを前記第1改質触媒床の出口から、前記第2改質触媒床の入口へ供給する目的で、内部導管が前記第2改質触媒部を通る。前記第1改質触媒部は前記第1触媒ゾーンの一部であり、前記第2改質触媒部は前記第2触媒ゾーンの一部である。

40

【0054】

一実施形態において、本発明の方法又は装置は、本発明の第3局面のプロセス管アセンブリの使用を含む。

好ましい一実施形態において、2本の同心管は互いに一箇所で固定されるが、そうでなければ、互いに自由に動くことができる。管は直接的に又は間接的に固定されてもよい。

50

【 0 0 5 5 】

本発明の装置はその機能により、二重型対流改質器（DCR）として説明されてもよい。特に効果を有する本発明の特徴は以下の通りである。

【 0 0 5 6 】

1．本発明の方法は、反応生成物の高グレード廃熱を使って水蒸気改質反応又は乾式改質反応の大部分を行うため、装置全体の熱効率が非常に高い。

2．改質ガスの高グレード廃熱を使って水蒸気改質反応の大部分を行うため、本発明の方法によれば、水蒸気を生成する必要がない。従来の水蒸気改質プラントでは通常、過剰な水蒸気が頻繁に排出される。また、水蒸気排出は通常、有益かつ効率的に利用されているか否かに関わらず、公にされる水蒸気改質プラント全体のエネルギー効率に含まれる。

10

【 0 0 5 7 】

3．本発明の装置は比資本コスト、つまり生成する合成ガス単位量当たりの費用が低い。この理由は、各細長い導管アセンブリの処理能力が高いこと、各細長い導管アセンブリを狭い間隔で配置できること、触媒の空間速度が高いこと、細長い導管アセンブリが機械的に簡易であること、導管の壁が薄いこと、装置を現場で製造しなくてもよいこと、といった理由を1つ以上有するためである。

【 0 0 5 8 】

4．従来の水蒸気改質器よりも装置が軽量なため、熱慣性が非常に小さい。つまり、運転の開始や停止が迅速で低費用である。

5．本発明の装置は容量範囲が広く、場所を特定しない。現場での製造が不要であり、装置容量は容器の製造や輸送サイズによってのみ制限される。例えば、5 m直径の改質器1個で、1日当たり最大2,400メートルトンのメタノール、又は210,000 Nm³/hrの純水素を生成するのに十分な合成ガスを生成することができる。低容量で生成する場合には、1本の細長い導管（プロセス管）アセンブリを使って運転することが特に適している。

20

【 0 0 5 9 】

6．本発明は、従来の水素水蒸気改質器が使用されている場所であればどこでも使用することができ例えば合成ガス、水素、アンモニア、メタノール、フィッシュートロプシ合成液及びジメチルエーテルの精製に用いることができる。

【 0 0 6 0 】

加えて、本発明の装置は設計及び製造の点で簡易であり、以下の機械的特徴を有してもよい。

30

・装置は一箇所で直接的に又は間接的に結合された2本の同心管を備えた細長いプロセス管アセンブリを含んでもよく、2本の同心管は互いに自由運動できる。

【 0 0 6 1 】

・垂直方向の膨張差に対応するために、アセンブリの中又は周囲に封止部又はベローズ等の熱膨張装置を必要としない。

・各細長いプロセス管アセンブリは、上部の一箇所で直接的に又は間接的に支持されてもよく、アセンブリはその自重により張力を受けて自由に下方向へ膨張することができる。

【 0 0 6 2 】

・各プロセス管アセンブリに1つの入口と1つの出口とを設けてもよく、入口と出口の両方をアセンブリの一方の端に設けることができる。このため反対端は接続部を必要としない。上部端（第1触媒ゾーンに最も近い端）に全ての接続部を設け、底部端（第2触媒ゾーンに最も近い端）には接続部を設けない構成は有効である。底部端に接続部（例えばピグテール等）が必要な場合、装置が低温から高温へ移行する際に生じる著しいたわみを許容可能に設計する必要が生じるためである。

40

【 0 0 6 3 】

・細長いプロセス管アセンブリはバーナノズルから独立している。プロセス管アセンブリは非拘束の状態であり、垂直方向に自由に動くことができ、集合的にも個別的にも熱膨張及び収縮に対応することができる。

50

【0064】

同様に、本発明のプロセス管アセンブリは設計及び製造の点で簡易であり、以下の機械的特徴を有していてもよい。

・プロセス管アセンブリは一箇所で直接的に又は間接的に結合された2本の同心管を備え、2本の同心管は互いに自由運動できる。

【0065】

・垂直方向の膨張差に対応するために、アセンブリの中又は周りに封止部又はベローズ等の熱膨張装置を必要としない。

・使用時に、各プロセス管アセンブリは、上部の一箇所で直接的に又は間接的に支持されてもよく、アセンブリはその自重により張力を受けて自由に下方向へ膨張することができる。

10

【0066】

・各プロセス管アセンブリに1つの入口と1つの出口とを設けてもよく、入口と出口の両方を同一の端に設けることができる。反対端は接続部を必要としない。上部端（第1触媒ゾーンに最も近い端）に全ての接続部を設け、底部端（第2触媒ゾーンに最も近い端）には接続部を設けない構成は有効である。底部端に接続部（例えばピグテール等）が必要な場合、装置が低温から高温へ移行する際に生じる著しいたわみを許容可能に設計する必要が生じるためである。

【0067】

・使用時に、細長いプロセス管アセンブリはバーナノズルから独立している。プロセス管アセンブリは非拘束の状態であり、垂直方向に自由に動くことができ、集合的にも個別的にも熱膨張及び収縮に対応することができる。

20

【0068】

本発明において、改質セクションの上流で燃料を完全燃焼させるのではなく、燃焼領域内でバーナノズルを使用することにより、大量の廃熱を温度の制限なしに実用的な方法で追加の改質に利用することができる点は特に有効である。高温の燃焼生成物により、過度に高温（通常1,900超）になることや、管の配置の上流端で熱が伝達されることがなくなる。

【0069】

本発明はまた、簡易で堅牢な機械的装置内において、触媒セクションを設け、流れを配置し、熱の伝達を管理するための、実用的な構成を提供する。

30

【0070】

[発明の詳細な説明]

本発明の方法は技術的特徴を新しく組み合わせ、空気と流体燃料の化学量論的燃焼近傍に固有の高い温度を許容する。請求項に記載の特徴を組み合わせ得られる技術的利点については、これまで認識されていない。

【0071】

本方法において、燃焼用空気（又は他の燃焼持続媒体、例えば酸素とCO₂の混合物）と流体燃料は個別に燃焼領域へ供給される。燃焼領域には、その領域にわたり、第2改質触媒を有する導管が備えられている。燃焼用空気（又は他の燃焼持続媒体）と燃料は、燃焼領域内の1個以上のバーナノズルにより燃焼される。

40

【0072】

燃焼工程中、熱は同時かつ直接的に、プロセスガスと第2触媒容量を有した隣接導管へ適宜除去されてもよい。つまり、熱は「煙道ガス」（つまり燃焼生成物）のみではなくその前駆体である加熱された燃料、加熱された燃焼用空気、及び燃焼工程中に部分的に燃焼した物質によっても伝達される。熱はガス流の放射伝熱及び対流伝熱により伝達される。

【0073】

好ましい実施形態において、燃焼は、空気又は他の燃焼持続媒体を用いて、燃焼領域において、燃焼持続媒体（例えば燃焼用空気）と流体燃料とが自然発火するような温度で発生する。従って、乱流拡散炎構造での燃焼が可能である。燃料と空気の混合の長さにより

50

完全燃焼することができ、燃焼熱は標準的範囲内かつ一般的な導管設計温度を超えることなく、完全燃焼と同時に第2触媒体積中のプロセスガスへ除去可能である。

【0074】

自然発火温度を超えた温度で燃焼が発生するように構成されているため、火炎自体又は火炎面がない。燃焼は「無限に速い化学反応速度(Mixed is burnt)」型で定義されている。つまり、燃料又は部分的に燃焼した燃料が燃焼持続媒体と混合されるとすぐに、効果的かつ瞬間的に燃焼が起こる。燃焼が発生する位置、特に下流長さに係る位置は、燃料と燃焼持続媒体との混合速度で決まる。これは、制約範囲内で設計上制御可能である。すなわち、燃料と燃焼持続媒体の相対速度及び絶対速度を調節することで混合速度が決まる。例えば、燃料と燃焼持続媒体の速度に大きな差があると、混合ゾーンが短くなり、隣接するプロセス管に対し局所的な熱流束が多くなる傾向がある。この速度差を少なくすることにより、熱流束が少ない、長い混合ゾーンとすることができる。

10

【0075】

本発明の装置は、大小の工業規模容量で改質ガスを生成するよう設計される。本装置には、多数のバーナノズルと細長い導管(プロセス管)を利用できる。一実施形態において、第2触媒ゾーンの細長い導管につき約1個のバーナノズルを備えてもよい。他の実施形態において、第2触媒ゾーンの細長い導管につき複数のバーナノズルを備えてもよい。例えば第2触媒ゾーンの細長い導管につき2個以上のバーナノズルを備えてもよい。

【0076】

工業容量かつ熱効率の優れた実用的な装置を構築するため、これらの特徴は重要である。本発明は、機械的配置が特有であり、熱効率が優れているため、本方法によれば改質ガスの出口温度を500未満に、燃焼生成物の出口温度を600未満に、より好ましくは改質ガスの出口温度を480未満に、燃焼生成物の出口温度を550未満にすることが容易である。

20

【0077】

具体的には、改質ガス生成流は、500以下の温度で装置を出てもよく、例えば490以下、又は480以下、例えば300~500又は450~490又は400~480で出てもよい。

【0078】

燃焼生成流は、600以下の温度で装置を出てもよく、例えば575以下、又は550以下、例えば350~600又は425~575又は450~550で出てもよい。

30

【0079】

しかしながら、上記の値は例示的なものであって限定するものではない。改質ガスや燃焼生成物に上記よりも高い出口温度が求められる場合、上記の値は設計により調整可能であることを当業者は理解するであろう。

【0080】

好ましい一実施形態において、第1触媒ゾーンの細長い導管及び第2触媒ゾーンの細長い導管は長手方向に整列し、細長い改質アセンブリを形成する。このような細長い改質アセンブリを1本以上含有する1つの容器があってもよい。第1触媒ゾーンの細長い導管及び第2触媒ゾーンの細長い導管の互いの相対的な位置は、導管同士を直接的に接続するか、これら導管の位置を一箇所固定する追加部品を介在させて間接的に接続するか、のいずれかにより一箇所固定してもよい。

40

【0081】

好ましい一実施形態において、第1触媒ゾーンの細長い導管は、直接的に又は間接的に第2触媒ゾーンの細長い導管に取り付けられ、細長い改質アセンブリを形成する。このような細長い改質アセンブリを1本以上含有する1つの容器があってもよい。

【0082】

一実施形態において、容器には、細長い改質アセンブリが1本設けられる。好ましい実施形態において、容器には2本以上、例えば3本以上、又は4本以上、又は5本以上、又は

50

6本以上の細長い改質アセンブリが設けられる。容器には、10本以上、又は50本以上、又は100本以上の細長い改質アセンブリが設けられてもよい。

【0083】

本発明は拡張性があり、改質装置の出力ニーズに合った本数のアセンブリで運転可能であることが利点である。このため一実施形態において、容器には250本以上、又は500本以上、又は750本以上、又は1000本以上、又は2000本以上の細長い改質アセンブリが設けられてもよい。

【0084】

[第1触媒ゾーン]

本発明は第1触媒ゾーンを含み、この第1触媒ゾーンで1種以上の炭化水素と水蒸気及び/又はCO₂からなる原料が変換され、部分的に改質されたプロセスガスになる。原料は、高温かつ触媒の存在下でプロセスガスへ変換される。

10

【0085】

原料は第1触媒ゾーンへ入るときに、500以下温度であることが好ましく、例えば450以下、又は400以下、例えば300~450又は325~400又は350~400であることが好ましい。

【0086】

原料中の1種以上の炭化水素は、水蒸気改質又は乾式改質に適した任意の炭化水素生成物の形態で供給されてもよい。例えば、天然ガス、LPG、ナフサ、灯油、製油所オフガス、バイオガス及びメタノール、又はそれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに

20

限定されない。

【0087】

一実施形態において原料は、第1触媒ゾーンへ供給される前に予備改質器を通過する。このため、予備改質器は第1触媒ゾーンの上流かつ外部にある。予備改質器は当技術分野で既知である。予備改質器は、メタンよりも重い成分を除去するように機能する。これにより、第1触媒ゾーンにおいて低温で熱分解しても、ガムが形成されたり炭素が堆積されたりすることを防げる。予備改質器は、硫黄や塩素等の微量汚染物質も適切に除去する。微量汚染物質は、除去されなければ徐々に改質触媒を被毒させてしまう。

【0088】

第1触媒ゾーンは細長い導管を備え、細長い導管には改質触媒が含まれている。改質触媒は触媒床の形態で設けられてもよい。細長い導管は原料入口を有し、そこから1種以上の炭化水素と水蒸気及び/又はCO₂を含む原料が導管へ入り、触媒に接触する。

30

【0089】

第1触媒ゾーンの細長い導管は、任意の適切な本数であってよい。例えば2本以上、又は3本以上、又は4本以上、又は10本以上、又は15本以上、又は20本以上、又は50本以上、又は100本以上であってもよい。一実施形態において、250本以上、又は500本以上、又は750本以上、又は1000本以上、又は2000本以上であってもよい。細長い導管が2本以上ある場合、互いに適宜平行に配置されてもよく、規則的な配列で配置されてもよい。一実施形態において、細長い導管は互いに平行に配置され、三角形又は正方形の繰り返し配列で配置される。

40

【0090】

一実施形態において、本装置は第1触媒ゾーンの細長い導管を複数本備え、全ての導管へ向かう原料は、まとめて1つの原料流として装置筐体へ入る。装置筐体の外から装置筐体内のチャンバー又はプレナムへ通じる1つの複合原料入口を備えていてもよい。チャンバー又はプレナムは複数の出口を有し、各出口が第1触媒ゾーンの各細長い導管の原料入口となる。

【0091】

あるいは、第1触媒ゾーンの細長い導管を複数本備え、全ての導管へ向かう原料が複数の原料入口、例えば2つ又は4つの原料入口から装置筐体へ入ってもよい。入口は間隔を開けて配置されてもよく、例えば装置の両側に1つ又は2つの原料入口が備えられてもよい

50

。原料入口は、装置筐体の外から装置筐体内のチャンバー又はプレナムへ通じてよい。チャンバー又はプレナムは複数の出口を有し、各出口が第1触媒ゾーンの各細長い導管の原料入口となる。

【0092】

細長い導管を複数本用いる場合、原料を供給するため、当技術分野で既知の「主管及び枝管」のシステムを用いてもよい。つまり装置筐体の外からの原料流は、装置筐体内の複数の管又はパイプ（主管）へ供給される。その後、装置内の複数の細管（枝管）へ供給され、細管から複数の細長い導管へ原料が供給される。このため原料は「主管及び枝管」システムを介して装置筐体の外から複数の細長い導管へと運ばれる。

【0093】

原料が細長い導管を通過し、高い温度で触媒と接触することにより、部分的に改質されたプロセスガスが生成される。換言すれば、第1触媒ゾーンでは、改質プロセスは部分的に進行するものの、完了には至らない。例えば、原料が天然ガスを含む場合、全てではないが一部のメタンが変換され、本質的に全ての高級炭化水素が水素及び炭素酸化物へ変換されてもよい。

【0094】

第1触媒ゾーンの細長い導管で生成された部分的に改質されたプロセスガスは、ガス出口を介して導管を出る。

本発明の重要な特徴であるが、第1触媒ゾーンを高温にする熱は、(i)部分的に冷却された燃焼生成流と(ii)改質ガス流とから第1触媒ゾーンへ供給される。これらの熱源については本願の後半で詳細を説明する。

【0095】

一実施形態において、部分的に改質されたプロセスガスが650 以上、例えば700 以上又は750 以上、例えば650～900 又は700～850 又は750～800 で第1触媒ゾーンを出るように、第1触媒ゾーンへ熱が供給される。

【0096】

このような高い中間温度は、本発明の方法で生じる改質の全体量を最大化する点で有効である。

[第2触媒ゾーン]

本発明は、第2触媒ゾーンを有する。第2触媒ゾーンでは、第1触媒ゾーンで生成された部分的に改質されたプロセスガスを改質ガス流へ変換する。これは高温かつ触媒の存在下で行われる。

【0097】

部分的に改質されたプロセスガスは第2触媒ゾーンへ650 以上で入ることが好ましく、例えば700 以上又は750 以上、例えば650～900 又は700～850 又は750～800 で入ることが好ましい。これは、本発明の方法で生じる改質の全体量を最大化する点で有効である。

【0098】

第2触媒ゾーンは、改質触媒を含んだ細長い導管を備える。改質触媒は触媒床の形態で設けられてもよい。第2触媒ゾーンの細長い導管は部分改質ガスの入口を有し、第1触媒ゾーンからの部分的に改質されたプロセスガスが導管に入り、触媒と接触できるようになっている。第2触媒ゾーンの細長い導管は任意の適切な本数であってよく、例えば2本以上、又は3本以上、又は4本以上、又は10本以上、例えば50本以上又は100本以上備えていてもよい。一実施形態において、250本以上、又は500本以上、又は750本以上、又は1000本以上、又は2000本以上であってもよい。第2触媒ゾーンの細長い導管が2本以上ある場合、互いに適宜平行に配置されてもよく、規則的な配列で配置されてもよい。一実施形態において、細長い導管は互いに平行に配置され、三角形又は正方形の繰り返し配列で配置される。

【0099】

部分的に改質されたプロセスガスは第2触媒ゾーンの細長い導管を通過し、高温で触媒と

10

20

30

40

50

接触することにより改質ガス流を生成する。換言すれば、第2触媒ゾーンにおいて改質プロセスが完了へと進行する。

【0100】

当業者は、実際には、改質プロセスが完全に完了することではなく、常に「平衡アプローチ (approach to equilibrium)」があることを理解するだろう。本発明は改質プロセスの完了を要求しないが、本方法によれば、第2触媒ゾーンにおいて所望のメタン濃度の改質ガス流を達成できる。

【0101】

第2触媒ゾーンでの改質により、例えばH₂含有量の点から、有用な最終生成物とされる組成を有した改質ガス流を生成する。

10

第2触媒ゾーンの細長い導管で生成された改質ガス流は、ガス出口から導管を出る。この改質ガス流は高温であり、熱交換領域、すなわち第1触媒ゾーンへ熱を伝達する領域を通過する。

【0102】

本発明の重要な特徴は、第2触媒ゾーンの周りに横方向に延在する発熱燃焼領域から第2触媒ゾーンへ熱が供給されることである。発熱燃焼領域では、流体燃料と燃焼持続媒体とが燃焼領域で燃焼して熱が生成される。

【0103】

本発明の方法では、第2触媒ゾーンを高温にする熱は、発熱燃焼領域、すなわち第2触媒ゾーンに隣接し、第2触媒ゾーンの周りに横方向に延在する領域から供給される必要がある。熱は(i)燃焼自体と(ii)燃焼生成流との両方、及び対流伝熱とガス放射伝熱の両方で供給される。

20

【0104】

これらの熱源については本開示の後半で詳述する。

一実施形態において、改質ガスが750以上、例えば800以上又は850以上、例えば900以上、又は950以上、例えば750～1100、又は800～1100、又は850～1050、又は900～1050、又は950～1000で第2触媒ゾーンを出るよう、第2触媒ゾーンへ熱が供給される。

【0105】

[燃焼領域]

本発明の重要な特徴は、燃焼領域を使用することであり、燃焼領域で流体燃料及び燃焼持続媒体が燃焼され熱を生成する。

30

【0106】

熱は、燃焼の最終生成物のみならず、最終生成物の前駆体、加熱燃料、加熱燃焼用空気及び燃焼工程中に部分的に燃焼した物質によっても伝達され得る。

具体的には、本発明は発熱燃焼領域において燃焼持続媒体を用いて流体燃料を燃焼し、燃焼生成流を生成することを含む。発熱燃焼領域は第2触媒ゾーンの各細長い導管を横方向に囲む。

【0107】

流体燃料及び燃焼持続媒体は別々に発熱燃焼領域へ供給され、例えば1個以上の、具体的には複数のバーナノズルを介して互いに発熱燃焼領域内へ導入される。バーナノズルは燃料を燃焼持続媒体へ分配してもよく、又は燃焼持続媒体を燃料へ分配してもよいが、前者が好ましい。

40

【0108】

重要な点は、改質プロセス中に燃焼が起こることである。好ましくは、改質ガス流が生成される第2触媒ゾーンに直接隣接し、かつ第2触媒ゾーンに平行に燃焼が行われる。このため一実施形態において、1個以上のバーナノズルは、第2触媒ゾーンの細長い導管に対し実質的に平行に燃料及び燃焼持続媒体を送り出すように配置される。

【0109】

従って、吸熱改質反応を支持する熱がその場で生成される。熱は発熱燃焼領域から第2触

50

媒ゾーンへと直接的に伝達される。

本発明の方法において、吸熱改質反応を支持する熱は燃焼生成物、例えば煙道ガスのみから供給されるのではない。第2触媒ゾーンでの改質反応に必要な高温の熱は、(i)燃焼それ自体と、(ii)燃焼生成流と、の両方から熱伝達により供給される。さらに、この熱は対流及びガス放射で供給される。

【0110】

本発明の装置は、多数の(複数の)バーナノズルを備える。多数とは、2個以上、例えば3個以上又は4個以上又は5個以上又は6個以上、例えば10個以上又は50個以上又は100個以上を指す。一実施形態において、250個以上、又は500個以上、又は750個以上、又は1000個以上、又は2000個以上のバーナノズルが備えられていてもよい。

10

【0111】

一実施形態において、流体燃料及び燃焼持続媒体が2個以上のバーナノズルを介して互いに発熱燃焼領域へ導入される。バーナノズルの合計数は、第2触媒ゾーンの細長い導管の数よりも多い。

【0112】

好ましい一実施形態において、第2触媒ゾーンの各細長い導管は、1個以上のバーナノズル、好ましくは2個以上、より好ましくは3個以上又は4個以上のバーナノズルから熱の一部を供給される。細長い導管は、発熱燃焼領域から熱を受け取るが、まずは導管の外周にある2個以上、例えば3個以上又は4個以上の異なるバーナノズルから熱を受け取ることが好ましい。

20

【0113】

好ましい実施形態において、本発明は、空気又は他の燃焼持続媒体と流体燃料との化学量論的燃焼近傍に固有の高い温度を利用する手法を用いている。

好ましい実施形態において、燃焼持続媒体としての空気と流体燃料とは、別々に燃焼領域へ供給される。燃焼領域内に、また燃焼領域にわたり第2改質触媒を含む細長い導管(管)が備えられている。これらの第2改質触媒を含む導管(管)が第2触媒ゾーンを形成する。燃焼用空気及び燃料は、燃焼ゾーン内の1個以上のバーナノズルを介して燃焼する。燃焼工程中、プロセスガス及び第2改質触媒を有する隣接する導管へ同時に、かつ直接的に熱が除去される。これは有限体積にわたり発生する。換言すれば、熱は燃焼生成物のみならず燃焼生成物の前駆体、加熱燃料、加熱燃焼用空気及び燃焼工程中に生成された部分的に燃焼した物質によっても伝達される。熱は、流れるガスのガス放射及び対流により伝達される。導管及び触媒内を流れるプロセスガス、及び導管での吸熱反応により、熱が吸収・伝達され、それによって管壁温度を許容可能な機械的設計制限内に低減することができる。

30

【0114】

本発明の利点は、伝熱(冷却)する前に完全燃焼する場合、つまり完全燃焼してから総熱伝達を行う場合に比べて、燃焼生成物のピーク温度が緩和される点である。

【0115】

本発明の構成においては、高温、典型的には2,000超である高温の燃焼生成物をプロセス管(細長い導管)の上流へ伝達・分配することが不要になる。このような伝達・分配には、耐火安全性の低減や費用増加等の問題があり、実用化が困難になる場合がある。

40

【0116】

本発明の燃焼持続媒体を分配する際の温度は、燃料及び燃焼持続媒体の自然発火に求められる温度に制限されてもよく、典型的には650未満である。

燃焼生成物の入口温度が高いと、所与の改質ガス出口温度用のプロセス管(細長い導管)の高温端の壁温度が高くなるため、管の設計温度を上げるか、部分改質ガスの温度を下げる必要がある。しかし、これでは全体的なプロセス効率が低減してしまう。本発明は、燃焼生成物又は燃焼持続媒の入口温度がそのように高温でないため、有効である。

【0117】

50

プロセス管（細長い導管）の伝熱表面積を最小化するため、実施可能な限り、燃焼からプロセス流体への熱流束を最大化する必要がある。これは燃料及び空気を希釈せず、化学量論的比又はそれに近い比率で燃焼させることで達成される。これにより燃料/空気混合物の最大燃焼温度と最大熱効率が得られる。

【0118】

このため好ましい実施形態において、燃料と燃焼持続媒体（例えば空気）とは希釈されず、化学量論的比又はそれに近い比率で燃焼が行われる。

好ましい実施形態において、燃焼は、燃焼領域において発生し、部分的に予熱された空気を用いて、流体燃料が燃焼用空気とともに自然発火するような温度で発生する。燃焼は乱流拡散炎構造により適切に達成される。

10

【0119】

好ましい実施形態において、燃料と空気との混合長さにわたり完全燃焼が生じ、燃焼熱は標準的範囲内かつ一般的な導管設計温度を超えることなく、完全燃焼と同時に第2触媒ゾーンへ除去可能である。

【0120】

本発明の高い熱効率は、全体的なプロセスで見た場合の廃熱が不十分であってもよいことを意味する。例えば燃焼領域で燃料/空気混合物の自然発火が起こる温度に燃焼持続媒体（通常は燃焼用空気）を予熱する、加えて、改質器供給材料へ水蒸気を供給する、脱硫用に原料を予熱する、予備改質用に原料を予熱する、といった用途に熱供給するための廃熱が不十分であってもよいことを意味する。このため燃焼持続媒体を予熱するには、外部からの熱供給が必要となる場合がある。

20

【0121】

燃焼持続媒体を予熱することは依然として好ましい。このため一実施形態において、予熱された燃焼持続媒体（例えば予熱された空気）は、ガスタービン空気圧縮機等の他の供給源からの高温の空気の利用、外部廃熱を使用した間接加熱、改質器上流での燃料の燃焼による直接加熱、又はこれらの2つ以上を組み合わせることで供給される。

【0122】

一実施形態において、予熱された燃焼持続媒体は、廃熱による間接加熱と総燃料の一部を燃焼することによる直接加熱とを組み合わせることで供給される。総燃料は、本方法において改質器の燃焼領域に設置されたバーナノズル上流で燃焼用空気の供給に用いられる。直接加熱は、改質装置の中又は上流の1個以上の別のバーナノズルを介して行われてもよい。

30

【0123】

一実施形態において、燃焼持続媒体を予熱する、及び装置を低温から加熱する、又は改質プラントの一時停止中に装置を適切な温度に保つ、といった目的のため、始動バーナが設けられる。始動バーナは改質装置の中又は上流に設けることができる。

【0124】

適切には、始動バーナは連続的に動作して、燃焼持続媒体の予熱に必要とされる一部又は全てを担ってもよい。

好ましい実施形態において、燃焼持続媒体は400以上、又は500以上、又は600以上、例えば500~800、又は600~750、例えば約650に予熱されることが好ましい。このため燃焼持続媒体は、このような高い（予熱）温度で燃焼領域へ適切に供給される。

40

【0125】

本方法の熱効率を最大化するために、燃料ガスの形態の流体燃料は、（燃料の分解又は劣化が生じる温度よりも低い温度である限り）予熱された状態で燃焼領域へ有効に供給されてもよい。必要に応じて、燃料ガスの温度を上げることにより、自然発火を維持しつつ、燃焼持続媒体の温度を下げることもできる。

【0126】

このため一実施形態において、400まで予熱された燃料、例えば100~400又は200~400、又は300~400、又は350~400、例えば約380

50

の燃料を使うことが有用であり得る。

【 0 1 2 7 】

ニッケルをベースにした水蒸気改質触媒は硫黄含有化合物により被毒する可能性がある。このため通常、水蒸気改質又は乾式改質の前に、原料用炭化水素に含まれる硫黄含有化合物を低レベルになるよう除去し、脱硫された炭化水素出発物質とする。これは当技術分野で既知の通り、脱硫装置を用いて行われる。脱硫装置は例えば、水素化脱硫触媒と酸化亜鉛等の硫化水素吸着材とを組み合わせ使用可能である。このため一実施形態において、1種以上の原料用炭化水素は、第1触媒ゾーン、好ましくは第1触媒ゾーンの upstream に配置された予備改質器へ至る前に脱硫装置へ供給される。

【 0 1 2 8 】

水蒸気 / CO₂ を加える前に、この脱硫された炭化水素出発物質から一部分を取り出し、天然ガス燃料として燃焼領域へ供給してもよい。この予熱された天然ガス燃料は、400 までの温度であってよく、例えば 200 ~ 400 又は 300 ~ 400 、例えば 350 ~ 400 、例えば約 380 であってよい。

【 0 1 2 9 】

予備改質器を使用すると、脱硫装置での処理後に残存する微量の硫黄をさらに除去することができる。

燃料を脱硫すると、例えば CO₂ の回収など、燃焼生成物を下流で処理する際に有利となる場合がある。

【 0 1 3 0 】

本発明は、化学量論的空燃比で運転することにより最も優れた熱効率を達成する。しかし本発明は、燃焼生成物中の酸素濃度が 0.5 % で運転可能に設計されている。

【 0 1 3 1 】

燃焼用空気や燃料の分布が不均等になることが予想され、それにより（化学量論的）設計燃焼生成物温度よりも低くなり、設計壁温度よりも低くなることに注意されたい。燃焼生成物の下流において酸素及び / 又は CO の濃度が増加することにより、不均等分布が見られる場合がある。

【 0 1 3 2 】

一実施形態において、改質装置の出口での燃焼生成物に含まれる酸素は、2 % モル未満、好ましくは 1 % モル未満、より好ましくは 0.5 % モル未満である。

改質プロセスの熱効率を最大化し、装置内の伝熱表面積を最小化するために、燃焼は実施可能な限り化学量論的比に近い状態で行われる。

【 0 1 3 3 】

化学量論的比に近い状態で運転するには、燃料及び燃焼用空気の両方が燃焼領域へ十分に分配されることが必要である。ガスの分配方法は周知であり、任意の適切な手段を使用してもよい。

【 0 1 3 4 】

燃焼領域で生成され、適切に伝熱領域へ到達した燃焼生成物は 1500 以下であり、例えば 1400 以下、例えば 1250 以下である。一実施形態において、燃焼領域の出口での燃焼生成物は 750 ~ 1500 であり、例えば 800 ~ 1400 、例えば 900 ~ 1250 である。

【 0 1 3 5 】

一実施形態において、燃焼領域で生成され、適切に伝熱領域へ到達した燃焼生成物は 1300 以下であり、例えば 1100 以下である。一実施形態において、燃焼領域の出口での燃焼生成物は 850 ~ 1500 、例えば 950 ~ 1300 、例えば 1000 ~ 1100 である。

【 0 1 3 6 】

一実施形態において、（第2触媒ゾーンを出る）改質ガス流と（燃焼領域を出る）燃焼生成流との温度差は 50 ~ 250 又は 50 ~ 200 であり、特に 75 ~ 150 である。

。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 7 】

改質ガスと燃焼生成物との温度差が大きいほど、熱効率が下がるが、表面積と費用が低減する。一方で改質ガスと燃焼生成物との温度差が小さいほど、その逆になる。適切な温度差を選択することが最適化につながり、プロセスに望まれる特性に応じて選択できることを当業者は理解するであろう。

【 0 1 3 8 】

[細長い導管及びバーナノズルの配置]

上述の通り、発熱燃焼領域は第 2 触媒ゾーンに隣接し、第 2 触媒ゾーンを横方向に囲む。第 2 触媒ゾーンは 1 本以上の細長い管を備え、発熱燃焼領域は 1 個以上のバーナノズルを備えていてもよい。

10

【 0 1 3 9 】

このため一実施形態において、第 2 触媒ゾーンの 1 本以上の細長い管に対し、1 個以上のバーナノズルが備えられていてもよい。

一実施形態において、バーナノズル及び細長い管を交互に三角形又は正方形型に配置する。およそ同等数のバーナノズル及び細長い管を使用してもよい。

【 0 1 4 0 】

図 6 a は正方形のピッチ配列を示し、図 6 b は三角形のピッチ配列を示す。

第 2 触媒ゾーンと発熱燃焼領域とが設けられている筐体の壁には、追加のバーナノズルを設けてもよい。一実施形態において、これらの追加のバーナノズルはその他のバーナノズルよりもサイズが小さくてもよい。

20

【 0 1 4 1 】

各バーナノズルから燃料が流れると、すぐに燃焼持続媒体と混合が始まり、燃焼や熱流を伴う。燃料と燃焼持続媒体との混合は上向き及び各管の円周方向の両方で生じる。このためガスが上向きに流れるにつれ、管への円周方向の入熱はより均一でバランスの取れた状態となる。

【 0 1 4 2 】

燃焼ゾーンにおいて、各管の円周方向にバランスの取れた（必ずしも等しい必要はない）入熱が起こることは有利である。入熱が不均一だと、管の「曲がり」（一方の側を他方よりも加熱する）を生み、さらなる入熱の誤分配につながる可能性がある。

【 0 1 4 3 】

このため第 2 触媒ゾーンの細長い管に対しバーナノズルを規則的に配列することは有効である。具体的には、バーナノズル及び細長い管を交互に配置して三角形又は正方形型のピッチ配列にすることが好ましい。壁に設置され得る追加のバーナノズルを数えない場合、全体としておよそ同数のバーナノズル及び細長い管を規則的に配列することが好ましい。

30

【 0 1 4 4 】

[第 1 触媒ゾーンへの熱]

本発明においては、上述の通り、発熱燃焼領域があり、そこで燃焼持続媒体と流体燃料との燃焼が起こり、高温の燃焼生成流を生成する。この高温の燃焼生成流は熱を第 2 触媒ゾーンへ供給し、結果的に第 2 触媒ゾーンへ熱を伝達することにより冷却され、部分的に冷却された燃焼生成流を生成する。

40

【 0 1 4 5 】

この部分的に冷却された燃焼生成流は次に第 1 触媒ゾーンへ熱を供給する。

加えて、第 2 触媒ゾーンで生成された改質ガス流から第 1 触媒ゾーンへ熱が供給される。

【 0 1 4 6 】

このため第 1 触媒ゾーンでの吸熱触媒改質に必要な熱や、炭化水素含有原料の顕熱に必要な熱は、廃熱が直接的に用いられる。

改質ガス流は、第 1 触媒ゾーンへ熱伝達して冷却されるため、改質器の下流で回収しなければならない低グレード廃熱の量が低減する。有効な一実施形態において、下流での金属粉塵腐食のリスクを低減又は排除するように、改質ガスが冷却される。

【 0 1 4 7 】

50

なお、部分的に冷却された燃焼生成流もまた第 1 触媒ゾーンへ熱伝達して冷却される。従って、改質器の下流で回収しなければならない低グレード廃熱の量を低減し、装置全体の熱効率を高める。

【 0 1 4 8 】

一実施形態において、例えば粒子又は他のデバイスの形態で不活性材料の床を用いて、第 1 触媒ゾーンへ追加的に熱を供給してもよい。これは、原料が第 1 触媒ゾーンの触媒に到達する際、原料を十分に高温にして触媒を効果的に作用させるために特に有効である。このような実施形態において、原料は触媒床に到達する前に不活性材料の床を通過する。上記と同様に、部分的に冷却された燃焼生成流及び改質ガス流により、不活性材料へ熱が供給され、不活性材料を通過する原料へ熱が供給される。

10

【 0 1 4 9 】

不活性材料の床はこのため、第 1 触媒ゾーンの細長い導管の触媒床の上流に設けられ、原料が触媒と接触する前に原料温度を高める。

[第 1 触媒ゾーンにおける伝熱]

必要となる伝熱面積を最小化しつつ、第 1 触媒ゾーンへの伝熱を最大化することが望ましい。伝熱を最大化するには、第 1 触媒ゾーンの出入口での改質ガス及び原料の温度差を最小化する必要がある。伝熱面積を最小化するには、この温度差を最大化する必要がある。

【 0 1 5 0 】

第 1 触媒ゾーンの任意の伝熱界面での原料と隣接する改質ガス流との温度差は、300 以下が好ましく、特に 250 以下、例えば 20 ~ 300 及び好ましくは 50 ~ 250 の範囲、例えば 100 ~ 300 又は 150 ~ 250 が好ましい。

20

【 0 1 5 1 】

従って、高温及び低温の流体間の許容可能な最適平均温度差 (L M T D) が所望される。好ましい実施形態において、改質ガス流は原料に対し向流かつ間接的な熱交換接触で流れ、改質ガス流から原料へ熱が伝達される。同時に、部分的に冷却された燃焼生成流は原料に対し向流かつ間接的な熱交換接触で流れ、部分的に冷却された燃焼生成流から改質ガス流へ熱が伝達される。

【 0 1 5 2 】

このため改質ガス流は、導管の原料出口端で最高温度であり、導管の原料入口端へ向かうにつれ熱が原料へ伝達されて冷却される。なお、原料は改質ガス流から熱が伝達されるため、導管の原料出口端で最高温度となる。

30

【 0 1 5 3 】

このように設計することにより、高温及び低温の流体間の許容可能な最適平均温度差 (L M T D) が達成される。

実施形態の 1 つの構成において、改質ガス流は原料に対し向流かつ間接的な熱交換接触で流れ、それと同時に、部分的に冷却された燃焼生成流が改質ガス流に対し並流かつ間接的な熱交換接触で流れる。このため部分的に冷却された燃焼生成流から改質ガス流へ熱が伝達され、改質ガス流から原料へ熱が伝達される。

【 0 1 5 4 】

本実施形態の別の構成において、改質流は原料に対し向流で、第 1 触媒ゾーンの 1 本以上の細長い導管のそれぞれの内側流路を流れ、それと同時に、部分的に冷却された燃焼生成流は原料に対し向流で、第 1 触媒ゾーンの 1 本以上の細長い導管のそれぞれの外側を流れる。

40

【 0 1 5 5 】

第 1 触媒ゾーンの各細長い導管の出口端での原料 (部分改質ガス) と改質ガス流との適切な温度差は 300 以下であり、特に 250 以下、例えば 20 ~ 300 及び好ましくは 50 ~ 250 の範囲、例えば 100 ~ 300 又は 150 ~ 250 である。

【 0 1 5 6 】

例えば、第 1 触媒ゾーンの出口端で、改質ガス流は 900 ~ 1000 、例えば約 950 でもよく、原料 (部分改質ガス) は 700 ~ 800 、例えば約 750 でもよい。

50

【0157】

第1触媒ゾーンの各細長い導管の入口端での原料と改質ガス流との適切な温度差は200以下であり、特に150以下、及び好ましくは50~150である。

【0158】

例えば、第1触媒ゾーンの入口端で、改質ガス流は450~500、例えば約475であってもよく、原料は350~400、例えば約375であってもよい。

【0159】

原料が導管を通過するにつれ反応が起こり、部分改質ガスが生成されることが理解されるだろう。実際には、原料が導管の入口から出口へと進むにつれ、原料は部分改質ガスになっている。しかし、分かり易いよう、温度差について述べる場合には、改質ガス流から熱を受け取る導管内の流体を「原料」と称する。

10

【0160】

改質及び全体的なプロセスの熱効率を最大化するために、第1触媒ゾーンから出る部分改質ガスの出口温度は、実施可能な限り高くなければならない。第1触媒ゾーンの原料に十分な熱及び温度差を与えるため、改質ガス流は高温であることが求められる。

【0161】

本発明の方法において改質の量を最大化するため、部分改質ガスの温度は好適に650以上、例えば700以上又は750以上、例えば650~900又は700~800であることが好ましい。

【0162】

これを達成するために、第2触媒ゾーンで生成される改質ガス流は好適に800以上、又は850以上、例えば900以上、又は950以上、例えば800~1100又は850~1100、又は900~1000であることが好ましい。

20

【0163】

効率を最大化し、装置の下流での金属粉塵の問題を低減させる、又は防ぐため、改質ガス流は装置を出る前に冷却されることが望ましい。第1触媒ゾーンにおいて原料へ熱が伝達されることにより、この目的が達成されることが理解されるだろう。

【0164】

一実施形態において、改質ガス流が装置を出る際、温度は550以下、例えば500以下、又は475以下、又は450以下、例えば300~500、又は350~475、又は400~450である。

30

【0165】

所望の熱交換を達成するため、上述の通り、原料と改質ガス流とを向流配置にする必要がある。

第1触媒ゾーンにおける原料の入口温度を比較的低くすることにより、伝熱面積を最小化しつつ、適切に冷却改質ガス流を得ることができる。

【0166】

原料は、第1触媒ゾーンを出るときに500以下、例えば450以下、又は400以下、例えば250~450又は300~400であることが好ましい。

【0167】

一実施形態において、本発明は原料と改質ガス流とを向流配置とし、原料が第1触媒ゾーンに入る時に500以下、例えば450以下、又は400以下、例えば250~450又は300~400である。

40

【0168】

上述の通り、一実施形態において、第1触媒ゾーンにおいて改質ガス流は、改質ガス流に対し並流して外側を流れる部分的に冷却された燃焼生成流と間接的に熱交換することにより加熱される。同時に、第1触媒ゾーンの原料は改質ガス流と間接的に熱交換することにより加熱される。このため第1触媒ゾーンにおいて部分的に冷却された燃焼生成流から改質ガス流へ熱が伝達され、改質ガス流から原料へ熱が伝達される。

【0169】

50

この配置の利点は、触媒収容壁及び触媒と接する伝熱面が第1触媒ゾーンに1つしか必要ないことである。

この配置において、改質ガスは、内側プロセス管と外側プロセス管との壁の間の環状部を上向きに流れる。内側壁での改質ガスの熱伝達係数を最大化し、伝熱面積を最小限にするために、環状部の2つの壁の間の隙間（水力半径）を、改質ガスの圧力損失の制約内で実施可能な限り最小にする。

【0170】

好ましくは、フィン又は他の適切な装置を第1触媒ゾーンの細長い導管の外面に取り付け、又は形成し、第1触媒ゾーンにおいて改質ガスから原料つまり部分的に改質されたプロセスガスへの熱伝導率をさらに増加させてもよい。

10

【0171】

同様に、外側プロセス管の内側及び/又は外側にフィン又は他の適切な装置を取り付けて局所的な熱伝導率を増加させてもよい。

細長い導管が複数ある場合、一実施形態において、本発明は当技術分野で知られている「主管及び枝管」システムを用いて、各冷却改質ガス流を回収及び排出する。従って（第1触媒ゾーンの各細長い導管を加熱した後で得られる）冷却改質ガス流は多数の回収管（枝管）に回収され、その後より大きな管又はパイプ（主管）へ供給され、1つ以上の出口（例えば1、2又は4つの出口）を介して装置筐体から出る。このため冷却改質ガス流の出口は、「主管及び枝管」システムを介して装置筐体の外へ通じる。

【0172】

複数の細長い導管を用いた別の実施形態において、本発明は、当技術分野で知られているプレナムシステムを用いて冷却改質ガス流を回収及び排出する。従って、全ての導管から出た冷却改質ガスは、個々の冷却改質ガス流が合流して1つの統合された冷却改質ガス流を形成した後にのみ、装置筐体を出る。換言すれば、全ての細長い導管からつながる冷却改質ガス流の出口は、装置筐体内に配置された1つのチャンバー又はプレナムへと合流する。冷却改質ガス流はその後1つのチャンバー又はプレナムを出て、1つ以上の出口（例えば1、2又は4つの出口）を介して装置筐体から出る。

20

【0173】

燃焼生成物を考慮する場合、複数の細長い導管が備えられ、このため複数のさらに冷却された燃焼生成流を有する一実施形態において、本発明は、各導管を囲むさらに冷却された燃焼生成流が筐体内で上部へ向かって合流し、1つの出口を介して筐体を出る構成を用いてもよい。このためさらに冷却された全ての燃焼生成流は、装置内で合流して1つの出口から出ること許容する配置を介して、装置筐体の外へ出る。

30

【0174】

なお、複数の細長い導管を用いたさらに別の実施形態において、本発明は、当技術分野で既知のプレナムシステムを用いてさらに冷却された燃焼生成流を回収及び排出する。従って、全ての導管から得られるさらに冷却された燃焼生成流は、個々が合流して1つの統合されたさらに冷却された燃焼生成流を形成した後にのみ、装置筐体を出る。換言すれば、全ての細長い導管からつながっている、さらに冷却された燃焼生成流の出口は、装置筐体内に配置された1つのチャンバー又はプレナムへと合流する。さらに冷却された燃焼生成流はその後1つのチャンバー又はプレナムを出て、1つ以上の出口（例えば1、2又は4つの出口）を介して装置筐体を出る。

40

【0175】

[第2触媒ゾーンにおける伝熱]

第2触媒ゾーンにおいて、部分改質ガスは改質ガス流へ変換される。このため、部分改質ガスは、第2触媒ゾーンの細長い導管の触媒上を通過する際に熱を供給されなければならない。

【0176】

上述の通り、熱は発熱燃焼領域から第2触媒ゾーンへ伝達される。熱は発熱燃焼領域から第2触媒ゾーンへ（i）燃焼それ自体と、（ii）高温の燃焼生成流と、の両方から対流

50

及びガス放射で伝達される。

【0177】

発熱燃焼領域は第2触媒ゾーンに隣接し、第2触媒ゾーンを横方向に囲む。詳述した通り、第2触媒ゾーンの各細長い導管は、2個以上のバーナノズル、より好ましくは3個以上のバーナノズル又は4個以上のバーナノズルから熱を供給されることが好ましい。これらのバーナノズルは熱の供給対象である細長い導管に隣接し、導管を横方向に囲んでいてもよい。

【0178】

第2触媒ゾーンの細長い導管を流れる部分改質ガスに対し、燃焼生成物が並流して外部を流れるように第2触媒ゾーンが配置されることが好ましい。これは、バーナノズルの出口を第2触媒ゾーンの細長い導管の外側に部分改質ガスの入口端に向けて配置し、燃焼生成物が細長い導管の改質ガスの出口端へ向けられるようにバーナノズルの出口を配置することにより達成される。

10

【0179】

燃料の燃焼中や、燃料の燃焼直後は、部分的に燃焼したガスや、結果として生じる燃焼ガスの温度が高く、隣接する第2触媒ゾーンの細長い導管へ非常に高い熱流束を生じる。向流配置を用いた場合、ピーク流束が改質ガスの最高温度に隣接する。すると、管壁温度が非常に高くなり、実用性及び費用効果が大きく低下する。このため並流配置が好ましい。並流配置の場合、改質ガスの最高温度よりも著しく低い位置でピーク流束が生じ、燃焼生成物からの熱流束が著しく低い位置で最高温度となる。この場合の管壁温度は比較的低いため、設計管壁温度も低くてよい。設計管壁温度が低ければ、設計管壁温度が高い場合よりも建設材料が低グレードであってもよく、より薄い管壁厚であってもよいため、コストの削減につながる。

20

【0180】

一実施形態において、第1触媒ゾーンに関して記述した通り、本発明は任意に放射インサートを使用する。放射インサートは、第1触媒ゾーンに隣接する第2触媒ゾーンの細長い導管への伝熱を向上させる。適宜、第2触媒ゾーンに隣接して配置された放射インサートは、第1触媒ゾーンに配置された放射インサートの延長であってもよい。

【0181】

従って、第2触媒ゾーンの下流端において燃焼生成物から部分改質ガスへの熱伝導率を増加させることができ、必要となる伝熱面積及び管の長さを最小化することができる。

30

【0182】

[放射インサート]

一実施形態において、本発明は任意に放射インサートを使用する。放射インサートは、第1触媒ゾーンの細長い導管への伝熱を向上させる。

【0183】

放射インサートは、十分に熱を放射できる任意の材料で製造可能である。放射インサートは、全てがそのような熱放射材でできていてもよいし、熱放射材でコーティングや処理が施されていてもよい。

【0184】

一実施形態において、放射インサートはセラミック材料から製造されるか、セラミック材料でコーティングされている。これ以外にも、表面放射率を高める処理法は既知である。

40

【0185】

放射インサートは熱回収領域内に配置され、適宜連続的に通過する。このため放射インサートは第1触媒ゾーンの細長い導管に対応して配置されている。

放射インサートを使用することにより、部分的に冷却された燃焼生成流から第1触媒ゾーンへの伝熱を高めることができる。

【0186】

放射インサートは、第1触媒ゾーンに配置された細長い導管の間に適宜設けられてもよい。放射インサートは、規則的又は不規則的な配列で設けられてもよい。2本の細長い導管

50

の間に放射インサートを設けることは必須ではないが、放射インサートを設ける場合は、各細長い導管を中心に放射インサートが対称となるよう配置するべきである。

【0187】

放射インサートは2つの機能を果たす。

第一に、燃焼生成物が流れることができる領域の大部分を遮断することにより、燃焼生成物の速度、従って対流伝熱係数及び細長い導管への熱伝導率が大幅に増加する。

【0188】

第二に、燃焼生成物からの熱は、放射インサートへ対流的に伝達される。その後、熱は表面から表面へ放射され、細長い導管へ伝達される。このため第1触媒ゾーンと第1触媒ゾーン中の改質ガス流へと伝達される熱が最大となる。

10

【0189】

放射インサートは、任意の適切なサイズ及び形状であってもよい。一実施形態において、放射インサートは細長い形状である。放射インサートは任意の適切な断面形状、例えば円形、三角形、又は四角形の断面形状であってもよい。放射インサートと細長い導管との間の隙間は円周方向及び縦方向の両方で変化してもよい。一実施形態において、放射インサートはテーパ状の端部を有していてもよい。

【0190】

放射インサートの表面にフィンを設け、ガス流の伝熱や混合を補助してもよい。

放射インサートと外側の細長い導管との間、又は筐体と外側の細長い導管との間の隙間を適宜テーパ状とし、高さにより熱伝導率を変化させてもよい。このようにすると、細長い導管（外側プロセス管）の壁の設計温度を超えることなく局所的な熱伝導率を最大化することができる。

20

【0191】

各放射インサートと外側プロセス管との分離距離を維持するため、スペーサーが有効に設置される。

放射インサートは適宜部分的に燃焼領域に延在してもよい。このため放射インサートは第2触媒ゾーンの細長い管に対応して配置されてもよい。

【0192】

ただし、放射インサートはバーナノズルへ到達するほど延在させない。これは、(a)放射インサートは必要ない（局所的な熱流束が十分高い）(b)過度に高温で放射インサートの機械的限界を超える、という理由から燃焼領域へ延在する距離が制限されるためである。

30

【0193】

別の実施形態において、本発明は、各細長い導管を包む不活性管を任意に使用する。

[加圧燃焼]

本発明は、燃焼ガスが指定流路で装置を流れることを促進する任意の適切な燃焼圧力で運転されてもよい。燃焼生成物の出口で大気圧又はその近傍の気圧となるよう運転する場合、経済的な設計では、燃焼用空気圧が1バール以上まで必要になる場合がある。しかし、本発明は、より高い圧力で運転されてもよく、それにより装置及び関連する改質フローシートの両方に顕著な利点をもたらすだろう。

40

【0194】

具体的には、本発明は、第2触媒ゾーンの細長い導管の壁にわたりゼロ又は僅かに負か正の差圧を与える圧力で運転されることもできる。改質反応が生じるプロセス側と、改質反応をサポートする熱を生成する燃焼側との間に最小、又はゼロの圧力差を有することは、顕著な技術的利点である。

【0195】

この点において、実質的にゼロの差圧で運転すると、設計寿命内での破断防止に必要な導管壁の厚さを薄くすることができる。壁厚は、構造安定性、腐食、任意の他の設計考慮事項に求められる最小限の厚さに維持することができ、本工程中に受ける圧力に耐えるよう追加で厚くする必要はない。これは運転中、ピーク温度（「ホットスポット」）位置にあ

50

る細長い導管の壁を考慮する際、特に関連する事項である。

【0196】

有利なことに、「ホットスポット」で半径方向のクリープを完全に排除でき、細長い導管の長さに沿った他の場所でも半径方向のクリープをほぼ完全に排除できる。これにより、燃焼ゾーンを大気圧、又はそれに近い圧力で運転する場合と比べて、薄い壁及び/又は堅牢性や機械的特性が低い壁材を使用することができる。

【0197】

費用及び重量が削減されることとは別に、外側導管に薄い管壁を用いることで得られるさらなる顕著な利点は、第2触媒ゾーン及び第1触媒ゾーンの両方のプロセスガス流路が所与のプロセス質量流量に対し、より広い断面積を有することである。この結果、第2触媒ゾーン及び第1触媒ゾーンを通じて圧力損失が低減され、又は、触媒粒子サイズをより小さくすることができ、プロセスガスへの熱伝導率が高くなる。熱伝導率が高くなると、金属壁の温度や必要とされる表面積を低減することができ、いずれも利点である。

10

【0198】

燃焼領域へ供給される燃焼持続媒体の圧力を制御でき、結果的に圧力差をゼロまたはゼロ付近にできることが理解される。

一実施形態において、燃焼持続媒体の圧力は、第2触媒ゾーンと発熱燃焼領域との間の差圧が500kPa未満、又は250kPa未満、例えば100kPa未満、又は50kPa未満、例えば20kPa未満、又は10kPa未満になるように制御される。

【0199】

好ましい一実施形態において、燃焼持続媒体は1,000kPa~8,000kPa以上の圧力であり、第2触媒ゾーンの細長い導管内の改質ガスは1,000kPa~8,000kPa以上の圧力であり、これらの圧力差は500kPa以下、例えば100kPa以下、又は50kPa以下、又は10kPa以下である。

20

【0200】

具体的には、このような低い圧力差は、運転中のピーク壁温度(「ホットスポット」)の位置に深く関係する。

代替実施形態において、細長い導管の設計と燃焼持続媒体を圧縮するのに必要な電力とが最適となるよう、燃焼持続媒体の圧力を選択することができる。

【0201】

燃焼持続媒体をより高い圧力とし、結果として圧力差を低減させることにより、そうでない場合と比較して、同じ管壁材及び壁厚であっても高いピーク温度で改質ガス流を設計し、運転することができる。温度がより高いため、改質プロセスにおいて炭化水素の転換を高めることができる。ピーク改質ガス温度が高いと、第1触媒ゾーンで生成された部分改質ガスの温度も最大化できる。従って第1触媒ゾーンで達成される改質の割合も最大化する。つまりこれは、廃熱を使った改質の割合が最大化することを意味しており、明らかに有益である。従ってプロセスの全体的な熱効率が向上する。

30

【0202】

このため950 超の改質ガス温度とすることができ、それに関連してより高い熱効率が得られる。ただし、設計温度を高くすると、第2触媒ゾーン及び第1触媒ゾーンの一部に存在する細長い導管に高性能の材料を用いなければならない可能性があることを検討する必要がある。

40

【0203】

当業者であれば、全体的な経済的考慮事項に基づいて改質ガスの最適温度が決定されることを理解するであろう。

[触媒]

炭化水素の水蒸気(H_2O)改質及び炭化水素の乾式(CO_2)改質に用いられる触媒は既知である。第1触媒ゾーンの触媒システムと第2触媒ゾーンの触媒システムとを選択して炭化水素供給材料の改質を達成することは、当業者の技術範囲内である。

【0204】

50

第1触媒ゾーンの触媒システム及び第2触媒ゾーンの触媒システムは同じであってもよいし、異なってもよい。触媒システムは一種類又は複数種類の触媒を備えていてもよい。

【0205】

触媒は通常、触媒床の形式で設けられる。このため第1触媒ゾーンは各細長い導管に第1触媒床を備え、第2触媒ゾーンは各細長い導管に第2触媒床を備える。

【0206】

所与のプロセス流量の改質プロセスに必要な触媒の量は通常、細長い導管（改質器プロセス管）の伝熱表面積により求められる。伝熱表面積は、プロセスガスを加熱する全ての熱と、改質反応の吸熱熱が通過する面積である。他の考慮事項としては、触媒内でのガスの滞留時間/空間速度、触媒の種類、サイズ、形状及び有効表面積、そして例えばニッケル含有量等の触媒の組成である。当業者は上記全ての要因を考慮し、所望の程度へ原料を変換することができる。

10

【0207】

触媒の種類、サイズ及び形状も、それぞれ細長い導管の壁での熱伝達や、触媒床を横方向に横切る熱伝達に影響する。特にサイズは関連性が高い。細長い導管の壁での熱伝達は、管壁温度に影響する。触媒床自体を横方向に横切る熱伝達は、触媒床の全体的な有効性（すなわち、出て行く改質ガスの平衡アプローチ）に影響する。

【0208】

上述の通り、好ましい実施形態において、第1触媒ゾーンの細長い導管の入口へ供給される原料の温度は比較的低い。

20

第1触媒ゾーンの触媒床の温度は、金属壁設計の場合、触媒床の出口付近を除いて概ね穏やかである。このため、金属設計温度を最小化するために、壁面内伝熱係数を高くする必要はない。

【0209】

当業者であれば認識する通り、比較的低温で改質を行うには、高活性の触媒を広い表面積で使う必要がある。このような触媒は既知であり、通常、予備改質触媒床に用いられる。例えばニッケル含有量の多い触媒が適している。

【0210】

従来予備改質に用いられる粒子触媒は、第1触媒ゾーンの少なくとも一部で使うことが適しており、直径3～6mm等の小さい寸法を有する傾向がある。このような特徴的な寸法又は粒子サイズであることによっても、細長い導管の壁の熱伝達係数を十分に高くすることができ、そのため必要な導管長さを最小化することができる。このため、当該触媒は第1触媒ゾーンの特に入口付近で使用することが適切であることを理解されたい。

30

【0211】

第1触媒ゾーンの出口に向かって、低活性で大きいサイズの触媒を使い、触媒床にわたる圧力損失を最小化することがより適切である場合がある。このため触媒の特徴的な寸法は、例えば直径5mm以上又は6mm以上、例えば5～9mm、好ましくは、例えば6～8mmであってもよい。一般的には、触媒サイズは収容導管（プロセス管）を適切に満たすことができないほどの大きなサイズとすべきではない。例えば、球体の場合、 D/d 比（ D は管の内径、 d は球体の直径）が小さいと、管壁で過剰なガス流量を発生させたり、触媒床で流れが不均等に分布したりする可能性がある。

40

【0212】

モノリス型触媒又は構造体触媒は、特に、第1触媒ゾーンでの使用に適してもよい。モノリス型触媒又は構造体触媒は、他の触媒と部分的に使用してもよく、又はその一種だけを使用してもよい。

【0213】

第1触媒ゾーンにおける最適な触媒は、触媒のサイズ、形状、表面積、活性、伝熱、圧力損失を総合的に判断して選択する。当業者であれば、入手可能な触媒の種類と、バランスを取り最適化すべき要因とを考慮して、適切な触媒を選択することができるであろう。

50

【0214】

触媒の活性を維持し、寿命を長く保つためには、特に触媒床の入口では、例えば炭素/ガム蓄積又は硫黄化合物や他の被毒による不活性化により触媒が経年劣化することを防ぐ必要がある。これは、細長い導管内の第1触媒床の上流に予備改質触媒床を導入することで回避可能である。代替的及びより実用的には、予備改質触媒床は装置内又は装置外で第1触媒ゾーンに対し外部的に設けられてもよい。装置の外に設ける場合、触媒の交換が簡単であり、必要であれば、通常運転中、装置がオンラインの状態で行うことができるだろう。予備改質触媒床で微量の硫黄を除去すると、第1触媒床内の活性を長期間にわたり低温で維持することができるだろう。

【0215】

第2触媒ゾーンでは、触媒の選択基準が異なる。第2触媒ゾーンでは、第1触媒ゾーンでの改質でガスの水素含有量が多く、運転温度が高いため反応速度が速くなり、触媒が十分還元される。第2触媒ゾーンの触媒を選択する際の最も重要な基準は、細長い導管の壁伝熱係数を十分高くして、管壁温度を適切な設計限度内に制限できることと、許容圧力損失を超えないことである。第2の基準は、十分な触媒活性を有し、触媒床入口での高い局所的熱流束に適応できることである。一般的には、第2触媒ゾーンの触媒の特徴的な寸法は第1触媒ゾーンで使用した触媒よりも小さく、例えば6mm未満、好ましくは3~5.5mm、より好ましくは3.5~5mmであり、流路へ適宜ガス分配しつつ、細長い導管壁で必要となる高い熱伝達係数を実現できるようにする。

【0216】

必要に応じて、異なるサイズ又は形状の触媒を第2触媒床内の異なる場所で用いてもよいが、これは必須ではない。

本発明で必要な触媒量は、既知の水蒸気改質運転に典型的な触媒量よりも若干少なくすることができる。本発明で用いる空間速度は、所望の触媒サイズ及びガス組成に対し比較的一般的な値である。

【0217】

従来、水蒸気改質の触媒は、ニッケル等の触媒活性成分をセラミック担体材料等の担体材料に堆積して形成されてきた。多くの場合、ペレットとして製造され、表面積を広げるため穴の開いた短い円筒形状に形成される。ペレット状又は粒子状の触媒は「ランダム充填」触媒又はランダム触媒として知られている。ランダム充填触媒は、概して加熱管を全長にわたり、特に管壁でまんべんなく充填できる利点がある。高乱流や高い熱伝達を維持できるため、管壁温度を設計制限内に維持するのに重要である。また、通常の改質器管にはその寿命期間にわたり径方向の「クリープ」がかかり、それにより管径が数パーセント大きくなる場合があるため、ランダム充填触媒には利点がある。ランダム充填触媒は、安定的かつ持続的に管壁へ接触してこれに対応する。

【0218】

しかし、ランダム充填触媒は、加熱/冷却サイクル中、触媒を含有する改質器管と同程度には、熱膨張/熱収縮しないという欠点がある。従って管の加熱中(運転開始時)に管が膨張し、膨張分を満たすように触媒が落ちてしまう傾向がある。管の冷却時(運転停止時)には、触媒ペレットは破砕力を受け、例えば触媒ペレットの角等の弱い箇所破損が生じる。従って触媒は経年劣化を受け、特に触媒床を介した圧力損失の増加により経年劣化を生じることが多い。

【0219】

特定の潜在的な問題は、ペレット型触媒が環状部へ含まれ、内側管と外側管との管壁の膨張量・収縮量が異なる場合である。システムが冷却されると、触媒が圧縮して管壁を「グリップ(grip)」する傾向があり、壁が互いに自由に動くのを妨げるため、管に深刻な歪みと潜在的な過大応力を与える可能性がある。

【0220】

最近開発された構造体(充填)触媒は、典型的にはセラミックモノリス又は金属箔から製造され、触媒を施した触媒担体のブロックで構成され、規則的な流路が形成されている。

【 0 2 2 1 】

構造体触媒の利点は、圧力損失が低く、（広い表面積を介して）高い触媒活性を実現する点である。構造体触媒は、物理的な経年劣化を受けにくく、その寿命にわたり同一の縦寸法を維持する。

【 0 2 2 2 】

しかし第 1 の欠点としては、横寸法が固定されているため、管が外側に「クリープ」するにつれて触媒ブロックと管壁との隙間が広がるという点がある。隙間が広がると局所的なガス速度及び伝熱係数が低下し、それによって管壁の冷却が低減する。管壁の温度制御は最重要事項であるため、構造体触媒は全体設計において上記を考慮する必要がある。

【 0 2 2 3 】

第 2 の欠点としては、特に金属担体の場合、最大運転温度に実用的 / 経済的な制限があるという点が挙げられる。

当業者であれば上記の長所・短所を比較検討し、適切な触媒又は触媒の組み合わせを選択するだろう。

【 0 2 2 4 】

一実施形態において、本発明で使用される触媒は、構造体触媒、ランダム充填触媒、及びそれらの組み合わせから選択される。

一実施形態において、本発明は、細長い導管の低温セクションにおける 1 つ以上の構造体触媒の組み合わせを、細長い導管の高温セクションにおける 1 つ以上のランダム充填触媒と組み合わせて使用してもよい。これにより、実用的・経済的な考慮事項のバランスを取り、最適化できる。

【 0 2 2 5 】

一般的には、第 1 触媒床と第 2 触媒床とにおいて、異なる改質触媒を様々に組み合わせて使用してもよい。使用する触媒は例えばニッケル含有量又は促進剤の含有などの組成が異なってもよく、粒子形状及び / 又はサイズが異なってもよい。触媒を選択して、触媒活性及び伝熱の特徴を最適化してもよい。

【 0 2 2 6 】

水蒸気改質触媒は上向きの流れ又は下向きの流れの方向において使用してもよい。必要な場合、触媒は下側（細長い導管の底部）から適宜充填されてもよい。

一実施形態において、各細長い導管内に連続的な触媒床があってもよい。代替実施形態において、第 1 触媒ゾーンの各細長い導管の中に不連続の触媒セクションが設けられていてもよい。不連続の触媒セクションは、不活性のブロック又は形状により適宜散在してもよい。不活性のブロック又は形状は、高い熱伝達を達成できるよう、壁に隣接する環状部へ流れを向ける。従って細長い管内には連続的な触媒床ではなく、個別の加熱や反応の工程が一連的に存在する。この構成は、触媒の総量を低減できる利点がある。

【 0 2 2 7 】

[燃焼持続媒体]

燃焼持続媒体は、適切には、燃焼用空気であってもよい。

しかし、燃焼用空気の代わりに、酸素及び CO_2 の混合物を使用することもできる。例えば、有用な実施形態において、再利用の CO_2 （例えば燃焼生成物から得られたもの）及び酸素を使用してもよい。このようにすると、例えば CO_2 を回収して水素を生成する場合にエネルギー削減の観点で有効な場合がある。

【 0 2 2 8 】

[プロセス運転パラメータ]

[水蒸気 / 炭素比]

本発明は、原料に水蒸気 / 炭素 (S / C) 比の範囲を適用して実施してもよい。一般的に、本発明の方法は、当技術分野で既知の任意の S / C 比で実施できる。当業者は、最終用途に応じて S / C 比を選択可能であると理解するだろう。一般的な S / C 比は 1.5 ~ 3.0、又はそれ以上の範囲である。一実施形態において、 S / C 比は 1.5 ~ 2.5、例えば 2.0 ~ 2.5 の範囲であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 2 2 9 】

S / C 比を高くすると通常、全体的なプロセス効率は低下する。触媒の構成、運転条件及び原料の組成によるが、S / C 比 1 . 5 以下が可能である。一般的なプロセス条件の下、S / C 比を過度に低くして運転すると、改質触媒及び / 又はプロセス管壁に炭素堆積が生じ、触媒損傷及び管の詰まりが発生する可能性がある。

【 0 2 3 0 】

改質反応水蒸気の一部又は全てを置き換えるために C O ₂ を使用してもよい。最終生成物の C O : H ₂ 比を高くする必要がある場合には、C O ₂ 添加が有効である。C O ₂ を添加すると、必要とされる蒸気率が低減し、全体的なプロセス効率が向上する場合がある。例えば、フィッシャートロプシュ合成生成物やメタノールの生成に適用できる。

10

【 0 2 3 1 】

水素の生成には、C O ₂ の添加は有効ではないが、S / C 比を低くするとプロセス効率が高くなる。

[プロセス運転圧力]

本発明は、任意の圧力で運転してもよく、改質ガスが出口で所望の生成物圧力、例えば 2 0 0 ~ 8 , 0 0 0 k P a 以上を有するよう運転してもよい。

【 0 2 3 2 】

一般的には、水蒸気改質の運転圧力を下げると、改質の量は増加するが、改質プラント自体や下流での改質ガスの圧縮に費用がかかる。このため最適な運転圧力は、運転コストと資本コストとの兼ね合いで決まり、ケースごとに異なる。

20

【 0 2 3 3 】

本発明の方法は、比較的高圧での運転に適していると理解できる。圧力が上がるとガス速度と装置の差圧とが比例して下がるためである。

[細長い導管]

[細長い導管のサイズ及び形状]

細長い導管は第 1 触媒ゾーン及び第 2 触媒ゾーンの両方で使用される。いずれの場合も、導管は上述の通り触媒を含む。

【 0 2 3 4 】

細長い導管のサイズ及び形状についての説明は、第 1 触媒ゾーンに使用される導管、第 2 触媒ゾーンに使用される導管のいずれにも当てはまる。2 つのゾーンの導管は独立して選択することができ、サイズや形状を同一にする必要はない。

30

【 0 2 3 5 】

一実施形態において、細長い導管の形状としては、断面円形状の細長い管が好ましいが、他の形状であってもよい。

導管の直径は、従来の水蒸気改質器の管よりも比較的小さいことが好ましく、例えば細長い導管の直径は 2 5 ~ 1 5 0 m m の範囲、例えば 2 5 ~ 1 0 0 m m 、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 m m 、例えば 4 0 ~ 8 0 m m の範囲であってもよい。しかしながら、これ以外の管径を使用することもできる。

【 0 2 3 6 】

運転の温度及び差圧が同じ場合、小径管は大径管よりも薄壁である必要があり、低コストとなる。小径管を多く使うことにより、所与の全体的な処理能力に対して伝熱表面積が比較的大きくなる。

40

【 0 2 3 7 】

しかし、小径管を使う場合は、同じ処理能力を得るために多数の管が必要となり、それに伴ってコストも増加する。また、小径の場合、伝熱低下の原因となる触媒充填の問題を引き起こす可能性がある。大径管を少ない本数で使用すると、所与の総処理能力に対して伝熱表面積が比較的小さくなる場合がある。

【 0 2 3 8 】

このため、当業者は上記事項を考慮し、所望の管径を選択することができる。

[細長い導管の配置]

50

1本以上の細長い導管は第1触媒ゾーン及び第2触媒ゾーンの両方で使用される。

【0239】

複数の細長い導管を使用する場合、導管の相互配置は、規則的なパターン又は配列であることが好ましい。

好ましい実施形態において、導管は三角形又は正方形のピッチで配置される。

【0240】

複数の細長い導管を規則的な配列で使用する場合、管ピッチ、つまり各細長い導管アセンブリの中心線から次のアセンブリの中心線までの距離は、燃焼領域での燃焼生成物及びその前駆体から第2触媒ゾーンへの伝熱を主に考慮して決定される。

【0241】

一般的には、管ピッチを最小化し、それによって隣接する管同士の間隙を最小化すると、所与の収容容器径に対し、全体的な処理能力が高くなり、そのため費用を削減できる。

【0242】

細長い導管同士を接近させて配置するほど、外側管の径に対するピッチの比が1に近づくことが理解されるだろう。

従来の放射型水蒸気改質器では、管と筐体との間のガス有効厚さ(mean beam lengths)が比較的大きく、主な(放射型)伝熱が促進される。

【0243】

本発明は、対流伝熱と放射伝熱とで熱伝達するものであり、特に放射伝熱は最高温度となるバーナノズル付近の燃焼領域の開始部で起こる。

管ピッチを低減する、つまり管と管との間を狭くすると、放射分子のガス有効厚さが低減され、プロセス管(細長い導管)へ伝達される熱の量が減る。ただし、所与の管径の管ピッチを同様に狭くすると、燃焼生成物が通れる断面領域が小さくなる。これにより燃焼生成物のガス速度が速くなり、対流熱伝達係数が増加し、プロセス管へ伝達される熱が増える。

【0244】

従って、伝熱方法及び伝熱速度は、管ピッチを調整することで様々に設計できる。

加えて、一実施形態において、外側プロセス管径(及び必然的に内側管径)を管の長さにより変化する、対流入熱及び放射入熱の混合を最適化できる。

【0245】

実際の機械的考慮事項により管ピッチに影響が及んでもよい。例えば、各アセンブリの外側にアセンブリ支持部用の固定スペースが必要であったり、供給分配導管又は改質ガス生成回収導管にそのような固定スペースが必要であったりしてもよい。

【0246】

本発明において、ピッチと外側管径との比は2.0以下であってもよく、例えば1.8以下、又は1.6以下であってもよい。好ましくは、ピッチと外側管径との比は1.5以下でもよく、より好ましくは1.3以下でもよい。

【0247】

本発明において、プロセス流を分離する壁に任意の断熱材を設ける必要はない。このため一実施形態において、プロセス流を分離する壁に断熱材を設けない。

[構造の材料]

細長い導管(プロセス管)は、水蒸気改質設備に既知の、適正な仕様の、一般的に使用される適切な鋼で製造してもよい。

【0248】

一般的には、本発明の装置は、従来の水蒸気改質器によく使われる材料を使用してもよい。高温領域において、金属合金は、高温強度(クリープやクリープ破断に対する耐性)や、酸化及びプロセスガス腐食に対する高い耐性を有することが好ましい。

【0249】

低温領域には、適切な低グレード材料を用いることができ、例えば347H等のオーステナイト系ステンレス鋼を用いることができる。

10

20

30

40

50

本発明の装置において、有利なことに、各細長い導管は複数の合金で製造されてもよく、管の長さに沿って壁厚が同じであってもよいし違っててもよい。壁厚の違いは導管の長さに沿って温度や圧力が異なることを考慮して決定することができる。

【0250】

特に発熱燃焼領域内やそれに隣接する外側の細長い導管が最高設計温度となる。運転中、壁の最高温度は、改質ガスの最高温度と隣接することが好ましい。しかし、バーナノズルのすぐ近く又は近くの最高壁温度で装置を設計してもよい。

【0251】

合金のうち、典型的な水蒸気改質用途に適切なものは、各種ニッケル基合金であり、様々な量のニッケル、タングステン又はニオブ等の改質剤を含むクロムを含む遠心鑄造管が一般的に好ましい。

10

【0252】

本発明の装置において、比較的小径の細長い導管を用いることは、実施可能な限り壁厚を最小化し、ガス流路を最大化して各管を通る改質ガス流量を最大化するようにすることが望ましいことを意味する。

【0253】

高圧燃焼を利用した好適な実施形態で運転すると、管壁にわたり差圧が最小化され、結果として必要となる設計壁厚が最小化できる。従って、適正仕様で製造された薄壁の管、例えばHaynes合金230(商標)を使用することができる。管の費用を削減し、管(アセンブリ)毎の改質ガス生成を最大化できることから、全体的な費用を削減することができる。

20

【0254】

[燃料ガスの分配]

燃料ガスは、燃料ガス入口と流体連絡し、発熱燃焼領域の上流(下)に位置する少なくとも複数の導管を介して各バーナノズルへ供給されてもよい。

【0255】

別の実施形態において、燃料ガス入口は発熱燃焼領域の上流に配置された燃料分配プレナムへ燃料を供給してもよい。燃料分配プレナムは複数のノズル管(バーナノズル)の入口端へ連絡しており、ノズル管はプレナムの上管板から上向きに延在する。大型容器にプレナムを使用することが好ましい。

30

【0256】

好ましくは、各バーナノズルは流れ制限装置、例えば開口部を有する。流れ制限装置はノズル同士の燃料流量をより均一にするよう機能する。

各バーナノズルの出口端は任意の適切な形状であってもよく、例えば丸形(円形)、直線又は円形スロット、又は他の形状であってもよく、開放端であってもよく、又は燃料と燃焼持続媒体との混合方向及び混合長さを制御する他の装置を含んでいてもよい。

【0257】

[燃焼持続媒体の分配]

燃焼持続媒体分配システムは、空気又は他の燃焼持続媒体を発熱燃焼領域へ、その上流端で導入するよう設計され、実質的に等しい速度プロファイルを流路へ提供できるようにする。

40

【0258】

分配システムの詳細な設計は装置容量、つまり細長い導管アセンブリの数、従って収容容器の直径により異なる。

容器中のガスを分配する装置は周知であり、例えば隔壁、阻流板、穴あき板、チューブ等を備えていてもよい。周知の任意装置を単独で、又は組み合わせて使用してもよい。

【0259】

一実施形態において、燃料ガスの分配にプレナムを使用する場合、空気分配管を用いてもよい。このため、複数の管が規則的な配列で平行に設けられてもよい。各管は、プレナムの下管板からプレナムの上管板へプレナムを通過してもよい。各管は実質的に同じ空気流

50

量を供給できる大きさであってもよい。

【0260】

各空気分配管及びプレナム管板は断熱材とともに適切に設けられ、燃料ガスの過熱を防いでもよい。

任意的に、各空気分配管は、例えば開口部等の流れ制限装置を有してもよく、流れ制限装置は管同士の空気流量をより等しくするよう機能する。

【0261】

[金属粉塵]

金属粉塵は、炭素過飽和ガス環境下、高温(300~850)で金属や合金が深刻に腐食劣化した形態である。

【0262】

当業者であれば金属粉塵について既知であり、コーティングで金属粉塵を防げると認識するであろう。このようなコーティングは当技術分野で既知である。アルミニウム拡散被覆がその具体例である。アルミニウム拡散被覆面をさらに処理して保護を強化することもできる。例えば、リン酸塩処理は、さらなる処理の例として既知である。

【0263】

このため、本発明において金属粉塵を防止/低減するため、適切なコーティングや処理を行ってもよい。

第1の細長い導管と外側プロセス管との間の環状部の周囲壁へ熱を与えて改質ガスが最高温度から冷却されるにつれ、改質ガス組成にもよるが、金属粉塵腐食が始まり得る管壁の温度となる。温度がさらに低くなると、金属粉塵の発生や程度が低下する傾向がある。金属粉塵が発生し得る領域の開始位置は、環状部の内側壁及び外側壁で異なる。

【0264】

金属粉塵を防ぐため、内側壁と外側壁とに適切なコーティング/処理が施されてもよい。金属粉塵の可能性のある領域内の環状部のフィン又は他のアタッチメントにも同様に処理が行われてもよい。

【0265】

環状部を出る改質ガスが比較的低温であると、装置の下流では金属粉塵の問題が発生しない。

[本発明の他の任意の特徴]

本発明に記載の方法及び装置に関し、さらなる改良及び選択肢は以下の通りである。

【0266】

- ・細長い導管の内部で水素膜を使用して水素除去を促進し、装置内での全体的な水素生成を増加させる。

- ・細長い導管の内部で水性ガスシフト触媒ゾーンを使用し、装置内での全体的な水素生成を増加させる。

【0267】

- ・細長い導管の内外部で追加の伝熱強化手段を使用する。伝熱強化手段は対流伝熱及び/又は放射伝熱であってもよい。伝熱強化手段は、フィン、表面処理、流体速度及び/又は流体の流れの曲がりを増加させる装置を含むが、これらに限定されない。

【0268】

- ・細長い導管に対し外部接続を追加して、例えば、第1触媒床を通過することなく水蒸気の添加を行ったり、第2改質触媒のパーズを行ったりすることを促進することができる。

【図面の簡単な説明】

【0269】

【図1】本発明のプロセス流及び熱流の説明図である。

【図2A】本発明の第1装置の概略図である。

【図2B】本発明の第2装置の概略図である。

【図3A】本発明の装置の第1構成を示す。

【図3B】本発明の装置の第2構成を示す。

10

20

30

40

50

【図 4】図 3 A 及び図 3 B に示す装置を線「A」-「A」で切り取った部分断面図である。本装置の熱回収セクションの部分断面図を示す。

【図 5】適切な水蒸気改質システムに統合された本発明の装置を示す。

【図 6 A】本発明の装置内のバーナノズル及び細長い導管の配置を示す。

【図 6 B】本発明の装置内のバーナノズル及び細長い導管の配置を示す。

【図 7】第 1 及び第 2 局面で存在するバーナノズル/燃焼領域を必要としない、本発明の第 3 局面のプロセス管アセンブリの使用を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0270】

本発明の方法及び装置は、図 1 から図 7 に示す非限定的な実施形態を参照することにより理解され得る。 10

本装置は、図面に示す方向から反転して操作することができる。

【0271】

本発明は、水蒸気改質の文脈で記述されるが、水蒸気の一部又は全てをCO₂に置き換えることにより、乾式改質での利用に容易に変更できることを理解されたい。

【0272】

上述の全体的なプロセスは、単一の容器又は筐体(104)内で実施することができる。筐体(104)は、単一の細長い改質アセンブリ又は平行に並べられた複数の細長い改質アセンブリ(100)を含む。説明を簡単にするために、本記述は複数の細長い改質アセンブリ(プロセス管としても既知)(100)に関する。 20

【0273】

細長い改質アセンブリ(100)はそれぞれ外側プロセス管を備えており、外側プロセス管は第 2 触媒ゾーンの細長い導管(101)及び第 1 触媒ゾーンの細長い導管(114)を形成する。

【0274】

図 3 A に示す実施形態において、第 2 触媒ゾーンの各細長い導管(101)は、2つの導管(101、114)が長手方向に整列するように第 1 触媒ゾーンの細長い導管(114)を含み、第 1 触媒ゾーンの細長い導管(114)に取り付けられている。

【0275】

図 3 A に示す実施形態において、各第 1 触媒ゾーンの細長い導管(114)は別個の原料入口を介して原料(1)を受け取る。これは適宜主管及び枝管のシステムを介してもよい。 30

【0276】

図 3 A に示す実施形態において、各高温の改質ガス流(5)は第 1 触媒ゾーンの細長い導管(114)に熱を奪われる。結果として生じる冷却改質ガス生成流(6)をそれぞれ(例えば主管及び枝管のシステムにおいて)回収し、統合された冷却改質ガス生成流を形成する。この統合された冷却改質ガス生成流はその後、1つ以上の出口を介して装置から出る。

【0277】

図 3 A に示す実施形態において、各燃焼生成流(13)は第 1 触媒ゾーンの細長い導管(114)に熱を奪われる。結果として生じる、さらに冷却された燃焼生成流(14)は、その後、筐体内で合流して上昇し、1つの出口から筐体を出る。 40

【0278】

図 3 A に示す装置は、本発明の第 3 局面に係るプロセス管アセンブリを含むことが理解され得る。プロセス管アセンブリは、同心円状の配置で内側管(114)及び外側管(101)を備え、内側管(114)は、第 1 改質触媒床を有する第 1 改質触媒部を含み、外側管(101)は、第 2 改質触媒床を有する第 2 改質触媒部を含み、これにより第 1 改質触媒床及び第 2 改質触媒床が直列に配置される。内側管(114)は出口を有し、この出口を通過して部分改質ガスが内側管(114)を出る。部分改質ガスが流れる内部導管(111)は、内側管(114)の出口から延び、第 2 改質触媒部を通過する。 50

【 0 2 7 9 】

図 3 B に示す実施形態において、第 2 触媒ゾーンの各細長い導管 (1 0 1) は第 1 触媒ゾーンの細長い導管 (1 1 4) を含む。これら 2 つの導管 (1 0 1 、 1 1 4) は、長手方向に整列する。第 1 触媒ゾーンの細長い導管 (1 1 4) は一箇所で固定され、第 1 触媒ゾーンの細長い導管 (1 1 4) は、プレナムユニット (1 6) により所定の位置に保持される。第 2 触媒ゾーンの細長い導管 (1 0 1) の位置も同様に一箇所で固定され、第 2 触媒ゾーンの細長い導管 (1 0 1) はプレナムユニット (1 6) により所定の位置に保持される。従って第 2 触媒ゾーンの細長い導管 (1 0 1) 及び第 1 触媒ゾーンの細長い導管 (1 1 4) は、プレナムユニットを介して一箇所のみで間接的に取り付けられていると考えることができる。

10

【 0 2 8 0 】

図 3 B に示す装置は、本発明の第 3 局面に係るプロセス管アセンブリを含むことが理解され得る。プロセス管アセンブリは、内側管 (1 1 4) 及び外側管 (1 0 1) を同心円状の配置で備え、内側管 (1 1 4) は第 1 改質触媒床を有する第 1 改質触媒部を含み、外側管 (1 0 1) は第 2 改質触媒床を有する第 2 改質触媒部を含む。第 1 改質触媒床及び第 2 改質触媒床は直列に配置される。内側管 (1 1 4) は出口を有し、この出口を通して部分改質ガスが内側管 (1 1 4) から出る。部分改質ガスが流れる内部導管 (1 1 1) は、内側管 (1 1 4) の出口から延び、第 2 改質触媒部を通過する。

【 0 2 8 1 】

図 3 B に示す実施形態において、プレナムユニット (1 6) は、冷却改質ガスのプレナムを備える。冷却改質ガスプレナムは複数の入口 (3 0) を有する。各入口は、冷却改質ガス流の入口であり、冷却改質ガス流は、所与の第 1 触媒ゾーンの細長い導管 (1 1 4) を加熱した後に得られたガス流である。複数の入口 (3 0) は、装置筐体内に配置された 1 つのチャンパー (3 1) へ合流する。このチャンパー又はプレナムは、統合された冷却改質ガス流 (6) 用の、1 つ以上の出口 (3 2) を有する。この出口又は各出口は、装置筐体の外側へ通じている。

20

【 0 2 8 2 】

図 3 B に示す実施形態において、プレナムユニット (1 6) はまた、さらに冷却された燃焼生成流プレナムを備える。さらに冷却された燃焼生成流プレナムは複数の入口 (4 0) を有し、各入口は、さらに冷却された燃焼生成流の入口であり、さらに冷却された燃焼生成流は、所与の第 1 触媒ゾーンの細長い導管 (1 1 4) を加熱した後に得られた生成流である。複数の入口 (4 0) は、装置筐体内に配置された 1 つのチャンパー (4 1) へ合流する。このチャンパー又はプレナムは、統合されたさらに冷却された燃焼生成流 (1 4) 用の、1 つ以上の出口 (4 2) を有する。この出口又は各出口は、装置筐体の外側へ通じている。

30

【 0 2 8 3 】

図 3 B に示す実施形態において、プレナムユニット (1 6) は各第 1 触媒ゾーンの細長い導管 (1 1 4) の上部及び第 2 触媒ゾーンの各細長い導管 (1 0 1) の上部を所定の位置に保持する役割を果たしていることが理解できる。このため相対的な位置が間接的に確保される。

40

【 0 2 8 4 】

図 3 B に示す実施形態において、装置は、1 つの複合原料入口 (2 0) を備え、この入口は、装置筐体の外から装置筐体内チャンパー (2 1) へ通じ、原料 (1) を供給する。チャンパー (2 1) は複数の出口 (2 2) を有し、各出口は第 1 触媒ゾーンの細長い導管 (1 1 4) うちの 1 つに対する原料入口となる。

【 0 2 8 5 】

本発明の全ての実施形態において、脱硫天然ガス (又は他の炭化水素源) 及び水蒸気は、3 0 0 ~ 5 0 0 の範囲内で原料 (1) を供給することができる。原料 (1) は第 1 触媒ゾーンの細長い導管 (プロセス管) (1 1 4) の上部へ導入される。原料 (1) は次に流れ (2) として第 1 改質触媒ゾーン (1 1 2) を通って下向きに流れる。各第 1 改質触媒

50

ゾーン(112)は第1改質触媒床を備える。第1改質触媒ゾーンにおいて、含有するメタンの一部と本質的に全ての高級炭化水素とが水素及び炭素酸化物とに変換される。これにより部分的に改質されたプロセスガス(3)が生成される、第1改質触媒ゾーン(112)における第1改質触媒床は、複数種類の触媒で構成されてもよい。

【0286】

第2改質触媒ゾーン(102)は、第2触媒ゾーンの各細長い導管(101)に設けられる。第2触媒ゾーン(102)はそれぞれ、第2改質触媒床を備える。

部分的に改質されたプロセスガス流(3)は、移送導管(111)により第2触媒ゾーン(102)を通過する。

【0287】

次に、部分的に改質されたプロセスガス流(4)は第2触媒ゾーン(102)を通過して上向きに流れる。

第2触媒ゾーンでさらなる改質及びメタン転換が行われ、水素及び炭素酸化物を生成する。このガス流は典型的には750 ~ 1100、好ましくは900 ~ 1000で触媒床を出る。従って高温の改質ガス流(5)が生成される。

【0288】

第1改質触媒ゾーン(112)での吸熱改質反応のための熱や、原料及び部分的に改質されたプロセスガス(3)を650 ~ 800の温度範囲内までさらに加熱するための熱は、高温の改質ガス流(5)を逆流冷却することにより供給される。

【0289】

図2Aに示す配置において、高温の改質ガス流(5)は、第1触媒ゾーンの細長い導管(114)と外側プロセス管(101)との間の環状部を流れる。同時に、外側プロセス管(101)の外側を流れる燃焼生成流(13)により、高温の改質ガス流(5)の加熱も行われる。

【0290】

図2Bに示す配置において、高温の改質ガス流(5)は、第1触媒ゾーン(112)の細長い導管(114)内の流路を流れる。同時に、外側プロセス管(101)の外側を流れる燃焼生成流(13)により、第1触媒ゾーン(112)の加熱も行われる。

【0291】

フィン又は他の装置(115)を第1触媒ゾーン(112)の細長い導管(114)の外側に取り付けて、改質ガスから原料/部分的に改質されたプロセスガス(2)への熱伝導率を高めてもよい。

【0292】

同様にフィン又は他の適切な装置(図示せず)を第1触媒ゾーンに隣接する外側プロセス管(101)の内側及び/又は外側へ取り付けて局所的な熱伝導率を高めてもよい。

【0293】

各第1触媒ゾーンの細長い導管(114)と各外側プロセス管(101)との分離距離を維持するため、適切なスペーサーが有用に設けられる。

移送導管(111)内で部分的に改質されたプロセスガス流(3)が著しく加熱されるのを防ぐため、移送導管(111)の一部又は全長の内側又は外側に適切な断熱材料を用いてもよい。

【0294】

好ましい実施形態において、運転開始時又は運転停止時、内側導管(114)及び移送導管(111)に対し外側プロセス管(101)に示差温度及び示差膨張がある場合、移送導管(111)が垂直方向へ自由運動する。これは、第2改質触媒ゾーン(102)の触媒に接する外管(119)を配置することで達成される。移送導管(111)はこの外管(119)に対し垂直方向に滑動可能であり、そのため外側プロセス管(101)に対し内側導管(114)も自由運動することができる。外管(119)はこの動きを許容するように構成されている。例えば、外管(119)は個別部品で形成されてもよく、円筒状以外の形状でもよく、又は波形であってもよい。

10

20

30

40

50

【0295】

移送導管(111)の内面は、適切な改質触媒面でめっき又はコーティングされていてもよい。又は全体的な改質プロセスを支援するため、導管に触媒インサートが設けられてもよい。

【0296】

触媒ゾーン内で触媒を支持及び拘束するため、適切な支持部又は拘束装置(116、117、118)が設けられる。第1装置(116)は第1触媒ゾーンの下、第2装置(117)は第2触媒ゾーンの上、第3装置(118)は第2触媒ゾーンの下に設けられる。

【0297】

触媒支持部装置(116)は、部分改質ガスが導管(111)へ自由に流れることを許容する一方で、上側の第1触媒ゾーンから触媒が失われることを防ぐ。 10

制御装置(117)は、触媒が改質ガスとともに(114)と(101)の間の上部環状部へ上向きに流れることを抑制する。この装置を導管(114)の底に有用に取り付け、両者の分離が増大することを抑制してもよい。分離が増大すると、外側管壁(101)で局所的なガス速度が低下し、それに応じて局所的な熱伝達係数が低下し、局所的な管壁温度が高くなってしまふ。

【0298】

支持部装置(118)は、ガス流量が少ない時に触媒が下向きに通過することを防ぐ一方で、部分改質ガスが上向きに通過して流れることを許容する。運転中に上方へ移動するように設計されており、下部触媒を支持し、触媒粒子が第2触媒ゾーン内で流動化するのを防ぐように設計されている。 20

【0299】

燃焼ゾーンの上においてプロセス管への熱流束を増加させるため、放射インサート(110)又は他の装置がプロセス管の周囲に設けられ、燃焼生成物の速度を増加させ、細長い改質アセンブリ(プロセス管)(100)に対する熱伝導率を増加させる。

【0300】

好ましい実施形態において、放射インサート(110)は熱回収領域(2000)に設けられ、部分的に発熱燃焼領域(1000)まで延在する。これらのインサートは各触媒ゾーン(102)、(112)の外部にあり、一定又は変形する形状で形成されてもよい。放射インサート(110)は不活性体積を提供するものであり、外側プロセス管(101)の外側を上向きに流れる、部分的に冷却された燃焼生成流(13)のガス速度及び局所的な熱伝達係数を増加させる。また、続いて直接放射によりプロセス管へ伝熱することで対流的に熱を吸収する。 30

【0301】

第2触媒ゾーン(102)を出た高温の改質ガス流(5)は、管(101)と第1触媒ゾーンの細長い導管(114)との間の環状部を上向きに通過し、第1触媒ゾーンに反応熱を供給する。結果的に高温の改質ガス流(5)は熱を失い、そのため冷却改質ガス生成流(6)となる。

【0302】

冷却改質ガス生成流(6)はプロセス管(101)の上部から排出され、典型的には400~500、好ましくは約475以下の温度で改質器を出る。 40

図2Aに示す実施形態において、高温の改質ガス流(5)は原料(1)に対して向流かつ間接的な熱交換接触で流れる。同時に、燃焼生成流(13)は、高温の改質ガス流(5)に対して並流かつ間接的な熱交換接触で流れる。このため熱は燃焼生成流(13)から改質ガス流(5)へ伝達され、高温の改質ガス流(5)から原料(1)へ伝達される。

【0303】

図2Bに示す実施形態において、高温の改質ガス流(5)は、第1触媒ゾーン(112)の細長い導管(114)の内側流路を通して流れ、細長い導管(114)内から原料(1)へ熱を供給する。同時に、燃焼生成流(13)は、第1触媒ゾーン(112)の細長い導管(114)の外側を流れ、燃焼生成流(13)から原料(1)へ熱が伝達される。 50

【 0 3 0 4 】

改質器の下部（第2触媒ゾーン）での改質反応のための反応熱は、空気等の酸化体と流体燃料とを燃焼させることで供給される。

外部的に予熱・加圧された燃焼持続媒体（空気流等）（7）が容器又は筐体（104）の底部又はその近傍に導入される。その温度は、燃焼用空気と燃料との混合物が燃料の自然発火温度を超える温度である。燃焼は乱流拡散炎により持続させることができる。通常、燃焼用空気流（7）は最低でも約600～750まで加熱されるが、より高い温度を用いてもよい。自然発火温度よりも高温になると、機械的に不利になる傾向がある。高温の燃焼用空気は流れ（9）として燃焼ゾーンに送られる。必要に応じて適切な触媒燃焼装置を使用することにより、自然発火温度を下げるることができる。

10

【 0 3 0 5 】

低温又は外部的に部分的に予熱された燃料ガス流（10）は、バーナノズル（109）を介して燃焼ゾーンの空気に導入され、そこで燃焼（11）が起こり、燃焼生成流（12）が生成される。燃焼生成流（12）は対流及びガス放射の両方でプロセス管（101）へ熱を供給し、そのためプロセスガス流（4）及び第2触媒ゾーン（102）へ熱を供給する。

【 0 3 0 6 】

容器又は筐体（104）の内壁は適切な耐火材料（106）で覆われており、容器又は筐体（104）を保護し、外部への熱損失を最小限にする。

図5において、本発明に使用するのに適した、水蒸気改質システムの構成要素を示す。

20

【 0 3 0 7 】

[設備機器]

- 201 脱硫容器
- 202 原料飽和槽
- 203 飽和槽水循環ポンプ
- 204 原料/改質ガス熱交換器
- 205 予備改質器
- 206 二重対流改質器（本発明による装置）
- 207 高温COシフト反応器（オプション - H₂生成の場合のみ）
- 208 改質ガス飽和槽給湯器
- 209 低温COシフト反応器（オプション - H₂生成の場合のみ）
- 210 飽和槽補水給湯器
- 211 改質ガス冷却器
- 212 改質ガス分離機
- 213 燃焼用空気圧縮機
- 214 燃焼生成物エキスパンダー
- 215 燃焼用空気加熱器
- 216 燃焼用空気予熱器
- 217 脱硫予熱器
- 218 燃焼生成物飽和槽給湯器
- 219 低グレード熱回収交換器
- 220 燃焼生成物冷却器
- 221 燃焼生成物分離機

30

40

[流れの符号]

- 301 天然ガス原料
- 302 水素リサイクル
- 303 脱硫容器への予熱された原料
- 304 飽和槽への脱硫された原料
- 305 DCRへの脱硫された燃料ガス
- 306 CA加熱器への脱硫された燃料ガス

50

3 0 7	冷却された飽和槽循環水	
3 0 8	高温の飽和槽循環水	
3 0 9	飽和供給ガス	
3 1 0	予備改質器への加熱された供給材料	
3 1 1	D C R への供給材料	
3 1 2	D C R 改質ガス生成物	
3 1 3	部分冷却改質ガス	
3 1 4	部分冷却改質ガス	
3 1 5	部分冷却改質ガス	
3 1 6	冷却・分離された改質ガス	10
3 1 7	プロセス凝縮物	
3 2 0	大気の燃焼用空気	
3 2 1	圧縮・予熱された燃焼用空気	
3 2 2	D C R への加熱された燃焼用空気	
3 2 3	D C R からの燃焼生成物	
3 2 4	部分的に冷却された燃焼生成物	
3 2 5	冷却・分離された燃焼生成物	
3 2 6	水蒸気凝縮物	
3 2 7	エキスパンダーへの燃焼生成物	
3 2 8	大気へ放出される燃焼生成物	20

【 0 3 0 8 】

図 6 は、第 2 触媒ゾーン (1 0 1) の細長い管及びバーナノズル (1 0 9) の配置について、2 つの異なるオプションを示している。他の配置も可能であるが、熱効率や均等な熱分配の点で有効な配置である。これらの配置では、バーナノズルと細長い管とが交互に三角形又は正方形に配置され、およそ同等数のバーナノズルと細長い管とが使用される。図 6 A は正方形の配置を示し、図 6 B は三角形の配置を示す。両方の配置により、各バーナノズルから複数の細長い導管へ熱が供給される。

【 0 3 0 9 】

好ましい実施形態において、第 3 局面のプロセス管アセンブリが第 1 局面の方法及び第 2 局面の装置に用いられる。しかし、第 3 局面のプロセス管アセンブリは他の方法及び装置においても使用することができる。図 7 はその一実施形態を示す。図 7 はプロセス管アセンブリの一部のみを概略的に示すが、プロセス管アセンブリを異なる環境で使う変形例を示すことが理解されるであろう。つまり、プロセス管アセンブリの触媒を加熱するのに必要な高温ガスがアセンブリから離れて (上流で) 生成される環境である。

【 0 3 1 0 】

プロセス管アセンブリ 4 0 1 は、同心円状の配置で設けられる内側管及び外側管 4 0 2 を備える。アセンブリ内に第 2 改質触媒床 4 0 3 が設けられている。

部分改質ガス 4 0 5 が流れる内部導管 4 0 4 が第 2 改質触媒部を通過している。

【 0 3 1 1 】

アセンブリから離れて (上流で) 生成された高温の燃焼生成物 4 0 6 がアセンブリに供給される。

プロセス管アセンブリ 4 0 1 は、1 つ以上の放射シールド 4 0 7 及び断熱材 4 0 8 をプロセス管アセンブリ 4 0 1 の端 4 0 1 a に有して構成され、この位置で外側管 4 0 2 への熱負荷を大幅に低減する。放射シールド 4 0 7 及び断熱材 4 0 8 のいずれか一方を利用してこれを達成してもよいが、図示する実施形態においてはその両方が存在している。

【 0 3 1 2 】

壁の最高温度を適切に維持するため、外側管 4 0 2 の底部からも熱を除去しなければならない。例えば、管アセンブリ 4 0 1 は、プロセス管アセンブリの壁に隣接する流路 4 0 9 を形成するよう構成されてもよい。これによりプロセス流体がプロセス管アセンブリ壁に接触して流れ、プロセス管アセンブリ 4 0 1 の端 4 0 1 a 付近の外側管 4 0 2 から熱を除

10

20

30

40

50

去できる。

【0313】

図3Bに示す装置による、本発明の運転方法から得たデータの例を下記表1に示す。上述の好適な構成の通り、原料は装置のすぐ上流の断熱予備改質器を通過したと想定され、燃焼用空気は追加の燃料ガス(表1に図示せず)を用いて燃料自然発火温度を超える温度に予熱されたと想定される。

【0314】

本実施例は、装置を出る改質ガス圧が3,410kPaであることに基づいている。これには原料入口圧が4,110kPaである必要があり、装置全体でその差圧が700kPaであることを示す。この比較的高い差圧の原因は、比較的小さい触媒ペレットにわたってプロセスガス速度を速くする必要があるためであり、触媒床での熱伝達係数を高くし、十分な改質を確保し、細長い導管(プロセス管)の壁にわたり管壁温度を最小限にするためである。

10

【0315】

1立方メートルの触媒当たりの供給物中のメタンのNm³/hrに基づくと、実施例における流動ガスの空間速度は約1,400hr⁻¹である。これは改質触媒に典型的な速度の中でも高い値であるが、予備改質触媒に典型的な値の中では低い値である。一般的な予備改質触媒は、触媒ゾーンで必要とされる触媒と特徴的な寸法(サイズ)が似ている。

【0316】

一般的な触媒量、つまり表面積や活性の点で、本発明の装置の全体的な触媒量は、求められる改質量を達成するのに十分であることがわかる。

20

【0317】

30

40

50

【表 1】

【表 1 : 流れのデータ】

流れNo.	1	2	5	6	10	7	13	14
流れの説明	改質器への原料	部分改質ガス	高温の改質ガス	最終改質ガス生成物	燃焼領域への燃料ガス	燃焼領域への燃焼用空気	高温の燃焼生成物	最終燃焼生成物
H ₂ O	5,425.1	4,032.2	3,156.3	3,156.3	0.0	379.5	1,458.7	1,458.7
H ₂	167.3	3,392.1	6,262.8	6,262.8	21.0	0.0	0.0	0.0
CO	0.2	439.4	1,558.4	1,558.4	6.0	0.0	0.0	0.0
CO ₂	159.1	635.9	514.4	514.4	22.0	134.2	705.0	705.0
CH ₄	2,226.5	1,310.5	313.1	313.1	495.1	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0.0	15.1	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈	0.0	0.0	0.0	0.0	3.3	0.0	0.0	0.0
C ₄ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0	0.0
N ₂	125.2	125.2	125.2	125.2	30.0	5,107.1	5,137.1	5,137.1
A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	60.7	60.7	60.7
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1,122.3	37.0	37.0
kg mol/hr	8,103.5	9,935.4	11,930.3	11,930.3	594.4	6,803.9	7,398.5	7,398.5
kg/hr	144,307	144,307	144,307	144,307	10,671	194,151	204,821	204,821
mol wt.	17.808	14.525	12.096	12.096	17.954	28.535	27.684	27.684
温度 (C)	352	757	950	469	380	650	1,050	529
圧力 (kPa)	4,110	3,700	3,420	3,410	4,310	3,420	3,420	3,410

10

20

ゾーン	1	2	Total	
ゾーンごとの触媒%量	53.4%	46.4%	100.0%	
ゾーンごとのメタン転換	41.1%	44.8%	85.9%	
ゾーンごとの熱負荷	347.7	315.6	663.3	GJ/hr
ゾーンごとの熱負荷%	52.4%	47.6%	100.0%	

30

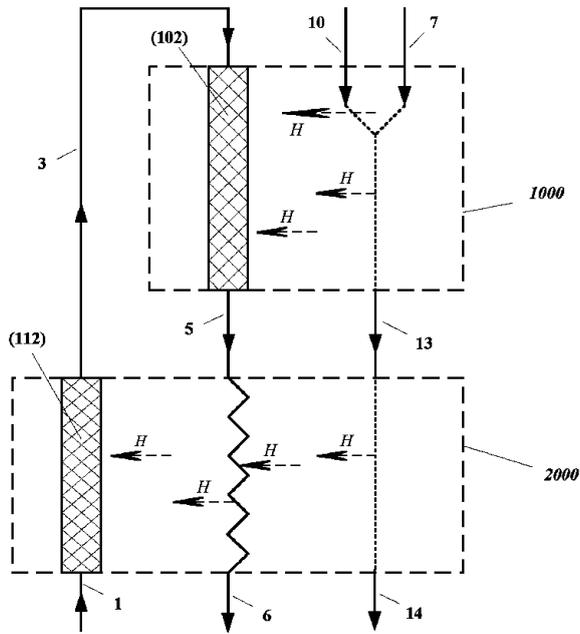
40

50

【 図 面 】

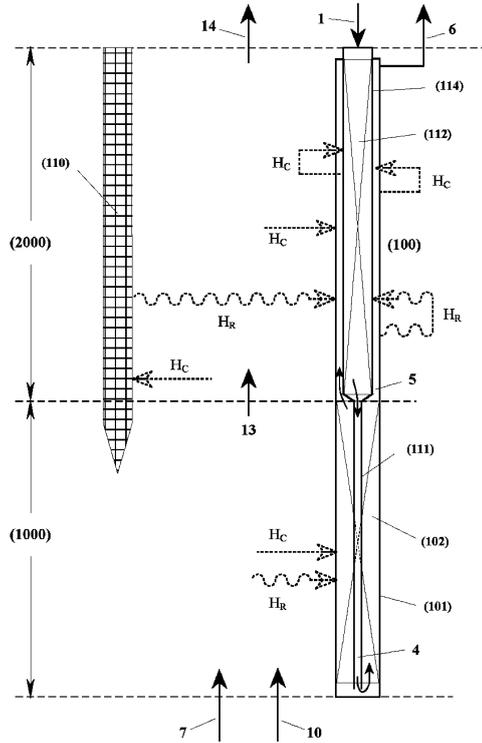
【 図 1 】

Figure 1



【 図 2 A 】

Figure 2A

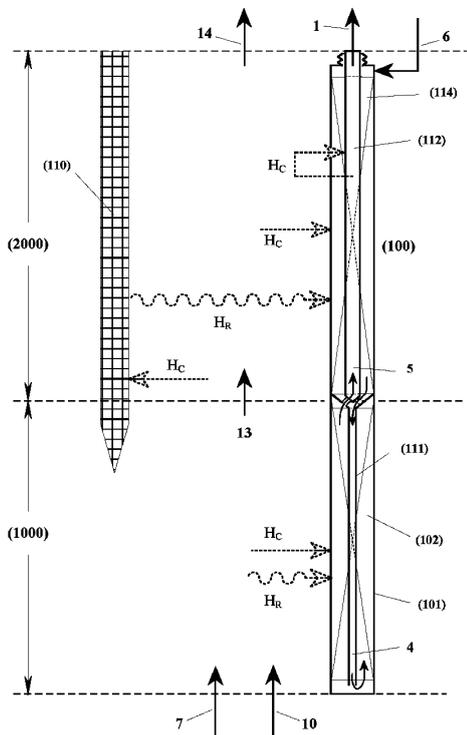


10

20

【 図 2 B 】

Figure 2B

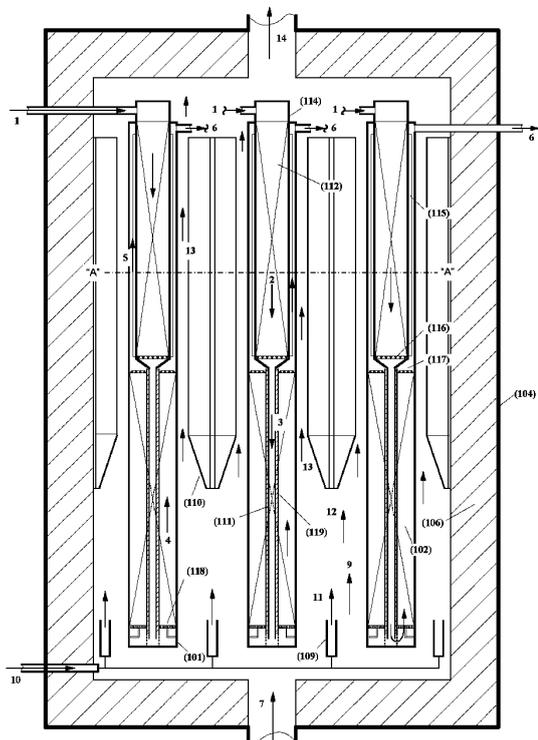


30

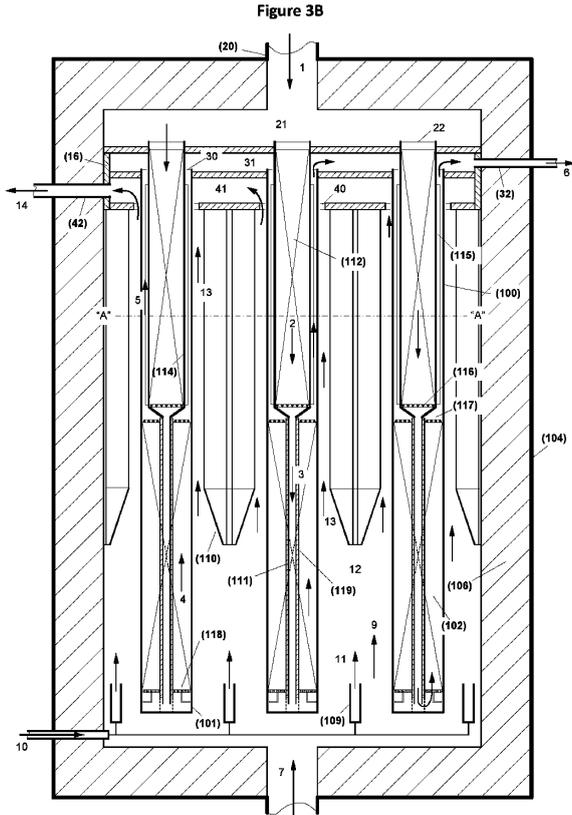
40

【 図 3 A 】

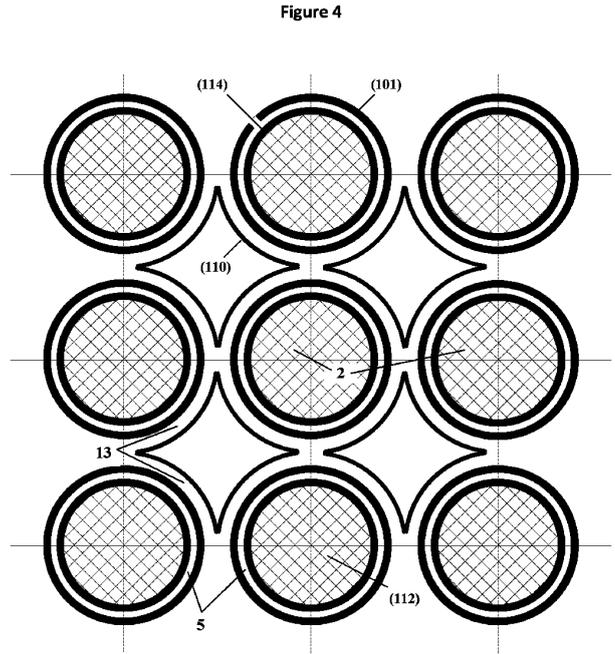
Figure 3A



【 図 3 B 】



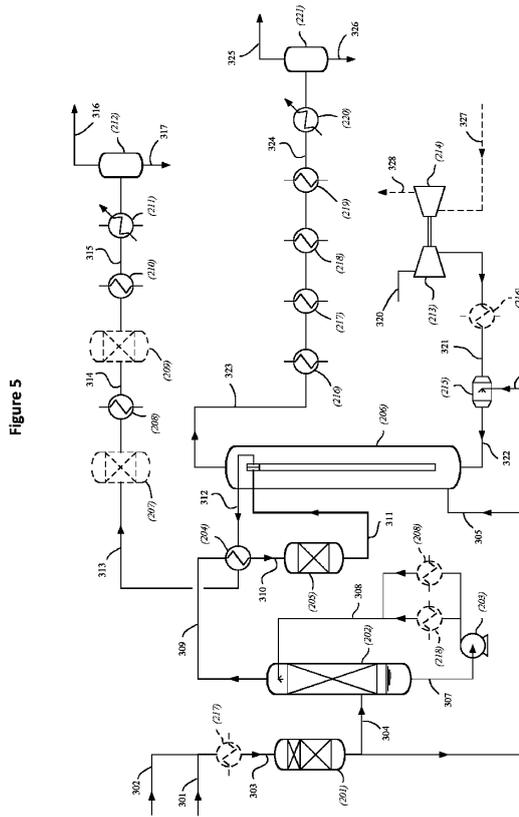
【 図 4 】



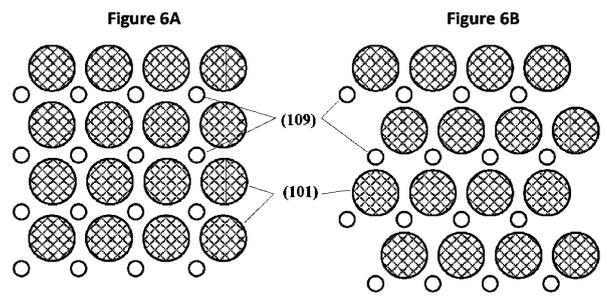
10

20

【 図 5 】



【 図 6 A - 6 B 】



30

40

50

【 図 7 】

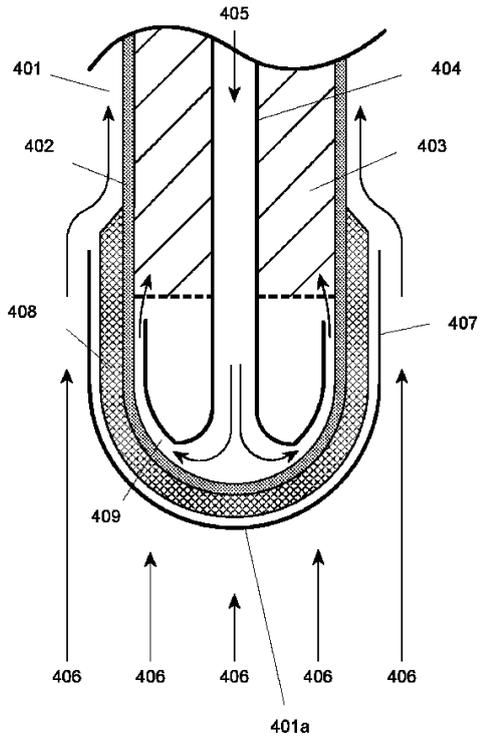


Figure 7

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和2年6月19日(2020.6.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

改質反応器において炭化水素を水蒸気改質又は乾式改質して、冷却改質ガス生成流及びさらに冷却された燃焼生成流を生成する方法であって、 10

(a)原料を通過させる工程であって、前記原料は1種以上の炭化水素と水蒸気及び/又はCO₂とを備え、前記原料は高い温度で第1触媒ゾーンを通過し、部分的に改質されたプロセスガスを生成し、前記第1触媒ゾーンは1本以上の細長い導管を備え、1本以上の細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有する、工程と、

(b)前記部分的に改質されたプロセスガスを、高い温度で第2触媒ゾーンを通過させ、改質ガス流を生成する工程であって、前記第2触媒ゾーンは1本以上の細長い導管を備え、1本以上の細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有する、工程と、を備え、

前記方法は、細長いプロセス管アセンブリの使用を含み、前記細長いプロセス管アセンブリは第1触媒ゾーンの細長い導管と第2触媒ゾーンの細長い導管とを備え、1本のアセンブリが(a)入口及び出口を有し、改質触媒を含有する細長い導管を備える第1触媒ゾーンと、(b)入口及び出口を有し、改質触媒を含有する細長い導管を備える第2触媒ゾーンと、を備え、前記第1触媒ゾーンの細長い導管と、前記第2触媒ゾーンの細長い導管とは、前記プロセス管アセンブリにおいて互いに長手方向に整列され、前記細長いプロセス管アセンブリの長手方向中心軸は、前記第1触媒ゾーンの細長い導管の長手方向中心軸と前記第2触媒ゾーンの細長い導管の長手方向中心軸とに対応し、 20

前記プロセス管アセンブリは、内側管及び外側管を同心円状に配置して備え、

前記内側管は、第1改質触媒床を備えた第1改質触媒部を含有し、前記第1改質触媒部は前記第1触媒ゾーンの一部であり、

前記外側管は、第2改質触媒床を備えた第2改質触媒部を含有し、前記第2改質触媒部は前記第2触媒ゾーンの一部であり、 30

前記第1改質触媒床及び前記第2改質触媒床は直列に配置され、

前記内側管は、部分改質ガスが前記内側管を出ることができる出口を有し、

部分改質ガスが流ることができる内部導管は、前記内側管の前記出口から伸びて前記第2改質触媒部を通り、

前記内部導管は、部分改質ガスを前記第1改質触媒床の出口から前記第2改質触媒床の入口へ供給し、

前記方法は、流体燃料と燃焼持続媒体とを発熱燃焼領域で燃焼させて高温の燃焼生成流を生成することをさらに含み、前記発熱燃焼領域は前記第2触媒ゾーンの各細長い導管に隣接して前記第2触媒ゾーンの各細長い導管を横方向に囲み、前記流体燃料及び前記燃焼持続媒体は前記発熱燃焼領域へ別々に供給され、その後前記発熱燃焼領域内へ互いに導入され、 40

工程(b)で高温を供給する熱は、(i)燃焼それ自体及び(ii)前記高温の燃焼生成流の両方から、対流及びガス放射の両方により、前記発熱燃焼領域から前記第2触媒ゾーンの細長い導管への熱伝達により直接的に供給され、

これにより前記高温の燃焼生成流は前記第2触媒ゾーンの細長い導管への前記熱伝達により冷却され、部分的に冷却された燃焼生成流を生成し、

工程(a)において高い温度を供給するための熱は、(i)前記改質ガス流及び(ii)前記部分的に冷却された燃焼生成流から前記第1触媒ゾーンの細長い導管へ供給され、

これにより前記改質ガス流は前記第1触媒ゾーンの細長い導管への熱伝達により冷却され 50

、冷却改質ガス生成流を生成し、
 これにより前記部分的に冷却された燃焼生成流は前記第 1 触媒ゾーンへの前記熱伝達により冷却され、さらに冷却された燃焼生成流を生成し、
 前記外側管、前記内部導管及び前記第 2 改質触媒部は、部分改質ガスが前記内部導管の前記出口を出て、前記内部導管を通過する流れとは反対の方向へ方向変換して前記第 2 改質触媒部を通過するように構成及び配置され、このため前記第 1 改質触媒部を通過する流れの方向は、前記内部導管を通過する流れの方向と同じであり、このため、前記プロセスガスは前記第 1 改質触媒部及び前記第 2 改質触媒部を逆方向に通過して流れ、このため前記燃焼ガスが、前記プロセス管アセンブリの外側管の外側で一方方向に流れる、
 方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、前記方法は、2 本以上の細長いプロセス管アセンブリを含有する単一の容器内で実施される、方法。

【請求項 3】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記流体燃料及び前記燃焼持続媒体は、複数のバーナノズルを介して互いに前記発熱燃焼領域へ導入され、バーナノズルの数は、前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管の数よりも多い、方法。

【請求項 4】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、工程 (a) において、前記改質ガス流は、前記原料に対し向流かつ間接的な熱交換接触で流れ、前記改質ガス流から前記原料へ熱が伝達されるようにし、同時に、前記部分的に冷却された燃焼生成流は、前記原料に対し向流かつ間接的な熱交換接触で流れ、前記部分的に冷却された燃焼生成流から前記原料へ熱が伝達されるようにする、方法。

20

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、工程 (a) において、前記部分的に冷却された燃焼生成流は改質ガス流に対し並流かつ間接的な熱交換接触で流れ、前記部分的に冷却された燃焼生成流から前記改質ガス流へ熱が伝達され、前記改質ガス流から前記原料へ熱が伝達されるようにする、方法。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の方法であって、工程 (a) において、前記改質ガス流は、前記第 1 触媒ゾーンの前記 1 本以上の細長い導管のそれぞれの内側の流路を通過して流れ、同時に、前記部分的に冷却された燃焼生成流は、前記第 1 触媒ゾーンの前記 1 本以上の細長い導管のそれぞれの外側を流れる、方法。

30

【請求項 7】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記流体燃料及び前記燃焼持続媒体は、それぞれ自然発火を維持するのに十分な温度で前記燃焼ゾーンへ供給される、方法。

【請求項 8】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記燃焼持続媒体の圧力が制御され、導管壁温度が最高となる位置での前記第 2 触媒ゾーンと発熱燃焼領域との差圧が a) 5 0 0 k P a 未満、又は b) 1 0 0 k P a 未満、又は c) 2 0 k P a 未満となるようにする、方法。

40

【請求項 9】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記第 1 触媒ゾーンで使用される触媒と前記第 2 触媒ゾーンで使用される触媒とは、ランダム充填触媒、構造体触媒、モノリス触媒、及びそれらの組み合わせからそれぞれ独立して選択される、方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法であって、前記触媒ゾーンのうち一方又は両方は、2 つ以上の異なる種類の触媒を含む、方法。

【請求項 11】

50

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記プロセス管アセンブリの前記内側管及び前記外側管は互いに対して長手方向に独立して自由に動くことができ、前記内側管及び前記外側管の位置が互いに対して固定されている一箇所以外は、前記 2 本の同心管の間に直接的又は間接的接続はない、方法。

【請求項 1 2】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記内部導管は前記第 1 改質触媒床を含む前記内側管の一部と結合している、方法。

【請求項 1 3】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記プロセス管アセンブリは 1 つの入口及び 1 つの出口を有し、前記入口及び前記出口の両方は前記アセンブリの同じ端に設けられている、方法。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法を実施するのに適切な装置であって、前記装置は、筐体を備え、前記筐体は、

1 本以上の細長い導管を備える第 1 触媒ゾーンであって、細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有し、細長い導管はそれぞれ入口及び出口を有し、これにより、使用時に、1 種以上の炭化水素と水蒸気及び / 又は CO_2 とを備える原料が、その入口を介して第 1 触媒ゾーンの細長い導管へ入ることができ、高い温度で前記第 1 触媒ゾーンの細長い導管を通過することができ、部分的に改質されたプロセスガスを生成し、前記部分的に改質されたプロセスガスは次に前記細長い導管の前記出口を介して出ることができる、第 1 触媒ゾーンと

20

、
1 本以上の細長い導管を備える第 2 触媒ゾーンであって、細長い導管はそれぞれ改質触媒を含有し、細長い導管はそれぞれ入口及び出口を有し、これにより、使用時に、前記第 1 触媒ゾーンからの部分的に改質されたプロセスガスがその入口を介して第 2 触媒ゾーンの細長い導管へ入ることができ、高い温度で前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管を通過することができ、改質ガス流を生成し、前記改質ガス流は次に前記細長い導管の前記出口を介して出ることができる、第 2 触媒ゾーンと、

前記第 2 触媒ゾーンを横方向に囲む発熱燃焼領域であって、前記発熱燃焼領域は複数のバーナノズルと、流体燃料を供給することができる燃料入口と、燃焼持続媒体を供給することができる燃焼持続媒体入口と、を有し、使用時に、前記燃料入口からの流体燃料と、前記燃焼持続媒体入口からの燃焼持続媒体とが前記複数のバーナノズルを介して互いに導入され、前記発熱燃焼領域で前記流体燃料と前記燃焼持続媒体とが燃焼して高温の燃焼生成流を生成し、使用時に、前記発熱燃焼領域を介して前記高温の燃焼生成流から前記第 2 触媒ゾーンへ熱を伝達することができる、発熱燃焼領域と、

30

熱回収領域であって、使用時に、前記改質ガス生成流及び前記第 2 触媒ゾーンへ熱を供給した後の前記高温の燃焼生成流から熱を受け取り、前記第 1 触媒ゾーンへ熱を伝達するように構成された熱回収領域と、

燃焼生成流出口であって、前記燃焼生成流が前記熱回収ゾーンで熱を失った後、前記筐体を出ることができる、燃焼生成流出口と、

改質ガス流出口であって、前記改質ガス流が前記熱回収ゾーンで熱を失った後、前記筐体を出ることができる、改質ガス流出口と、を備え、

40

前記装置は、細長いプロセス管アセンブリを備え、前記細長いプロセス管アセンブリは第 1 触媒ゾーンの細長い導管と第 2 触媒ゾーンの細長い導管とを備え、1 本のアセンブリが (a) 入口及び出口を有し、改質触媒を含有する細長い導管を備える第 1 触媒ゾーンと、(b) 入口及び出口を有し、改質触媒を含有する細長い導管を備える第 2 触媒ゾーンと、を備え、前記第 1 触媒ゾーンの細長い導管と、前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管とは、前記プロセス管アセンブリにおいて互いに長手方向に整列され、前記細長いプロセス管アセンブリの長手方向中心軸は、前記第 1 触媒ゾーンの細長い導管の長手方向中心軸と前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管の長手方向中心軸とに対応し、

前記プロセス管アセンブリは、内側管及び外側管を同心円状に配置して備え、

50

前記内側管は、第 1 改質触媒床を備えた第 1 改質触媒部を含有し、前記第 1 改質触媒部は前記第 1 触媒ゾーンの一部であり、

前記外側管は、第 2 改質触媒床を備えた第 2 改質触媒部を含有し、前記第 2 改質触媒部は前記第 2 触媒ゾーンの一部であり、

前記第 1 改質触媒床及び前記第 2 改質触媒床は直列に配置され、

前記内側管は、部分改質ガスが前記内側管を出ることができる出口を有し、

部分改質ガスが流れることができる内部導管は、前記内側管の前記出口から伸びて前記第 2 改質触媒部を通り、使用時に、前記内部導管は、部分改質ガスを前記第 1 改質触媒床の出口から前記第 2 改質触媒床の入口へ供給し、

前記外側管、前記内部導管及び前記第 2 改質触媒部は、使用時に、部分改質ガスが前記内部導管の前記出口を出て、前記内部導管を通過する流れとは反対の方向へ方向変換して前記第 2 改質触媒部を通過するように構成及び配置され、このため前記第 1 改質触媒部を通過する流れの方向は、前記内部導管を通過する流れの方向と同じであり、このため、前記プロセスガスは前記第 1 改質触媒部及び前記第 2 改質触媒部を逆方向に通過して流れ、このため前記燃焼ガスが、前記プロセス管アセンブリの外側管の外側で一方方向に流れる、装置。

10

【請求項 15】

請求項 14 に記載の装置であって、前記第 2 触媒ゾーンの前記細長い導管及び前記バーナノズルは前記燃焼生成流及び前記原料の流れに直交して規則的な配列で配置される、装置。

20

【請求項 16】

請求項 14 又は 15 に記載の装置であって、各プロセス管アセンブリの前記 2 本の同心管は互いに対して長手方向に独立して自由に動くことができ、前記 2 本の同心管の位置が互いに対して固定されている一箇所以外は、前記 2 本の同心管の間に直接的又は間接的接続はない、装置。

【請求項 17】

請求項 14 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の装置であって、前記外側管は、部分的に前記燃焼領域に配置され、部分的に前記熱回収領域に配置された 1 本の細長い管を備える、装置。

【請求項 18】

請求項 14 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の装置であって、バーナノズルの数は前記第 2 触媒ゾーンの細長い導管の数よりも多い、装置。

30

【請求項 19】

請求項 14 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の装置であって、前記第 1 触媒ゾーン及び第 2 触媒ゾーンの外部に、少なくとも部分的に前記熱回収領域内に配置された、1 つ以上の放射インサートが含まれる、装置。

【請求項 20】

請求項 14 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の装置であって、前記発熱燃焼領域は前記第 2 触媒ゾーンを横方向に囲み、前記第 2 触媒ゾーンに直接的に隣接する、装置。

【請求項 21】

請求項 14 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の装置であって、使用時に、(i) 燃焼それ自体及び(i i) 前記高温の燃焼生成流の両方からの熱が対流及びガス放射の両方により伝達されることにより、前記発熱燃焼領域から前記第 2 触媒ゾーンへ直接的に熱が伝達されるよう、前記複数のバーナノズル、燃料入口及び燃焼持続媒体入口が前記第 2 触媒ゾーンに対して配置される、装置。

40

【請求項 22】

請求項 14 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の装置であって、前記内部導管は前記第 1 改質触媒床を含む前記内側管の一部と結合している、装置。

【請求項 23】

請求項 14 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の装置であって、前記プロセス管アセンブリは 1

50

つの入口及び1つの出口を有し、前記入口及び前記出口の両方は前記アセンブリの同じ端に設けられている、装置。

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2019/052316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B3/38 B01J19/24 ADD.		
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) 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 342 694 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; MAHLER AGS GMBH [DE]) 10 September 2003 (2003-09-10) paragraph [0024] - paragraph [0029]; figure 1	1,4-12, 15,17-20
X	US 2009/274593 A1 (FISCHER BEATRICE [FR] ET AL) 5 November 2009 (2009-11-05) paragraph [0058] - paragraph [0081]; figures 2-5	1-13,15, 17-20
X	US 4 650 651 A (FUDERER ANDRIJA [BE]) 17 March 1987 (1987-03-17) column 5, line 52 - column 8, line 27; figure 1	1,4-12, 14-26
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 10 October 2019		Date of mailing of the international search report 21/10/2019
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cristescu, Ioana

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2019/052316

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 195 688 A2 (TOPSOE HALDOR AS [DK]) 24 September 1986 (1986-09-24) cited in the application page 11, line 6 - page 16, line 5; figure 2 -----	1

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2019/052316

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1342694	A1	10-09-2003	DE 10209886 A1 EP 1342694 A1	25-09-2003 10-09-2003

US 2009274593	A1	05-11-2009	AT 476250 T BR P10708847 A2 CA 2645784 A1 CN 101432065 A EP 1998883 A1 FR 2898518 A1 JP 5216758 B2 JP 2009530219 A KR 20090004965 A RU 2008141143 A US 2009274593 A1 WO 2007118950 A1	15-08-2010 21-06-2011 25-10-2007 13-05-2009 10-12-2008 21-09-2007 19-06-2013 27-08-2009 12-01-2009 27-04-2010 05-11-2009 25-10-2007

US 4650651	A	17-03-1987	GB 2199841 A IN 167731 B US 4650651 A	20-07-1988 15-12-1990 17-03-1987

EP 0195688	A2	24-09-1986	AR 245488 A1 AU 579227 B2 CA 1261629 A DE 195688 T1 DE 3674609 D1 DK 126685 A EP 0195688 A2 ES 8800881 A1 GR 860763 B JP H0798642 B2 JP S61222904 A NO 170535 B US 4678600 A US 4830834 A	31-01-1994 17-11-1988 26-09-1989 19-03-1987 08-11-1990 22-09-1986 24-09-1986 01-12-1987 21-07-1986 25-10-1995 03-10-1986 20-07-1992 07-07-1987 16-05-1989

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(32)優先日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,T,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

Fターム(参考) EB32 EB39 EB42 EB44 EB46