

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-188403

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)7月27日

C 01 B 3/16

8518-4G

審査請求 有 請求項の数 15 (全12頁)

⑭ 発明の名称 一酸化炭素の水素と二酸化炭素への転化プロセス

⑰ 特 願 昭63-305728

⑱ 出 願 昭63(1988)12月2日

優先権主張 ⑳ 1987年12月2日㉑ 米国(US)㉒ 127829

⑳ 発 明 者 トーマス、シヤオ-リン、シュン アメリカ合衆国、18049、ペンシルバニア州、エマウス、グレンウッド、サークル、4727

㉑ 発 明 者 ロバート、バイロン、ムーア アメリカ合衆国、18103、ペンシルバニア州、アレントアウン、エツジモント、コート、2951

㉒ 発 明 者 ロバート、フレドリック、ウエイマー アメリカ合衆国、18104、ペンシルバニア州、アレントアウン、ノース、40-ス、ストリート、1420

㉓ 出 願 人 エアー、プロダクツ、アンド、ケミカルズ、インコーポレーテッド アメリカ合衆国、18105、ペンシルバニア州、アレントアウン(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明細書の浄書(内容に変更なし)

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

一酸化炭素の水素と二酸化炭素への転化プロセス。

## 2. 特許請求の範囲

(1) 一酸化炭素含有供給ガス中の一酸化炭素を水性ガスシフト反応を介して転化し水素と二酸化炭素を生成し、その場合、前記一酸化炭素含有供給ガスを固体触媒の存在において高温高压で水と反応させるプロセスにおいて、一酸化炭素含有ガスを、液相(三相)反応系の中で触媒の存在において高温高压で水と反応させることから成る一酸化炭素転化プロセス。

(2) 前記利用触媒は、低温シフト触媒であることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(3) 前記液相反応器系は、単一液相反応器であることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(4) 前記液相反応器系は、少なくとも2基の直列

液相反応器から成ることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(5) 前記液相反応器系は、その後少なくとも1基の通常充填層(気相)反応器が接続されるような段をもった液相反応器であることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(6) 前記液相反応器系は、粒状触媒を用いて懸濁方式で運転されることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(7) 前記液相反応器系は、粉末触媒を用いてスラリー方式で運転されることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(8) 前記一酸化炭素含有ガスは、乾量基準で60乃至75容量%一酸化炭素から成ることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(9) 前記一酸化炭素含有ガスは、塩基性酸素炉からの処理廃ガスであることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(10) 前記一酸化炭素含有ガスは、部分的に酸化した油または天然ガス合成ガスであることを特徴

とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(11)前記一酸化炭素含有ガスは、ガス化石炭合成ガスであることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(12)前記一酸化炭素含有ガスは、蒸気メタン改質装置からの生成物であることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(13)前記一酸化炭素含有ガスは、最高100%一酸化炭素の組成物を有することを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(14)前記液相シフト反応器系に液体の水として反応に必要な水を導入することを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

(15)前記一酸化炭素含有供給ガスと反応に必要な水の双方を双方とも前記液相反応器系に直接送ることを特徴とする請求項1による一酸化炭素転化プロセス。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

この発明は、水性ガスシフトプロセスに関する。

反応器を用いる。反応発熱量、たとえば代表的蒸気・ガス比の供給材料で1%CO当り10℃では、単一通常気相反応器内で達成できる最大一酸化炭素転化に制限が課せられる。

2種類のシフト反応器が産業界で通常用いられる。それは高温シフト(HTS)と低温シフト(LTS)との2反応器である。普通プロセス流れが高温で、過剰蒸気を含んでいる時は、まずHTS反応器、その後LTS反応器からなる系が用いられる。約370乃至590℃(700乃至1100°F)の温度で運転されるHTS反応器は、供給ガス中の大部分の一酸化炭素を転化するのに対し、約200乃至260℃(390乃至500°F)の温度で運転されるLTS反応器は、前記流れをさらにポリッシュする。HTSとLTSの最新式触媒は、 $Fe_2O_3/ Cr_2O_3$ と $CuO/ZnO$ をそれぞれ基材にしている。前記 $CuO/ZnO$  LTS触媒には、それが高温すなわち277℃(530°F)以上の温度で急速にまた不経済に不活性になるので温度限界がある。一酸化炭素転化と触媒不活性化に前記温度限界があるので、反応器温

詳細にはこの発明は、水性ガスシフトプロセスにおける固体触媒液相(3相)反応系の利用法に関する。

#### [従来の技術]

水性ガスシフト反応は、合成ガス関連産業に広く利用されている。メタノールプラントと同様最新アンモニアプラント、水素プラントは前記シフト反応を利用して全プラント効率を改善する。たとえば、アンモニアプラントにおいて、一酸化炭素漏出シフト反応器は工場経済に劇的な影響力を有する。天然ガス価格がHHBTU 当り\$3上昇すると、CO漏出が0.1%増えるごとに、1500TPO工場にとって年間\$380,000乃至\$700,000の支出となる。

シフト反応は発熱を伴い、一酸化炭素転化は熱力学的平衡により限定される。低排出一酸化炭素濃度は、相対的低温または(および)高蒸発・ガス比でのみ達成できる。高温は反応動力学を改善するが、触媒寿命に悪く影響することがある。通常技術では、混合層冷却を具える段階充填層触媒

度の調節が重要である。反応器内の熱点は最少限に止めるべきである。この問題は、ガス流れの一酸化炭素が高濃度になる(多量の反応熱を発生することになるから)時、さらに著しくなる。通常技術と関連する別の不利益は、古HTS・ $Fe_2O_3/ Cr_2O_3$ 触媒の処分には多少の環境的関心事、すなわちクロムの問題がある。

冷乾供給ガスたとえば塩基性酸素炉(BOF)排ガスまたはある種の石炭ガス化装置流出ガスの場合、これらのガスは最初に反応温度に加熱し蒸気添加する必要がある。供給ガスのこの加熱には高価な熱交換装置と高価な過熱蒸気が必要で、これがプロセスの費用増加となる。

#### [発明が解決しようとする課題]

この温度問題にうまく対処する普通の解決法は、内層および混合層急冷または(および)交換冷却の両法を用いて直列多反応器を使用することである。これらの試みにかかわらず、有意の温度勾配が触媒充填層になお存在し、多少の温度制限を作業に課している。

冷乾ガス供給流の加熱と飽和の別の解決法は、シフト転化器流出液からの熱と水蒸気とをシフト転化器入口と交換する熱交換器または(および)サチレーター冷却器容器の使用である。この装置の費用はシフト転化の原価に有意の負担となる。そのうえ、混合層冷却を具える多層の利用は、高濃度一酸化炭素を含有するガスのシフトを極端に高価なものとする。

この発明は、粒状触媒を用いる懸濁方式または粉末触媒を用いるスラリー方式のいずれかで液状媒体中で実行される水性ガスシフトプロセスに関する。シフト反応により遊離させられた熱を前記液体により有効に除去し、それによってさらに良好な性能と触媒の長寿が可能となる。

#### [課題を解決するための手段]

この発明は、一酸化炭素含有供給ガスを水性ガスシフト反応で転化して水素と二酸化炭素を生成する方式の改良で、その場合一酸化炭素含有供給ガスを、固体触媒の存在において高温高压で水(蒸気)と反応させることを特徴とする。プロセ

容量%一酸化炭素の一酸化炭素含有量をもつ供給ガス流れに転化もできることである。

この発明のプロセスの特徴は、シフト反応に必要な水を液体の水として反応器に導入する能力である。

#### [作 用]

この発明は、液状媒体中で実行される一酸化炭素シフト反応プロセスである。液体を触媒系中で循環させ反応熱を吸収させる。反応器運転は粒状触媒を用いる懸濁方式または粉末触媒を用いるスラリー方式のいずれかでできる。粒状触媒および液状媒体をよく混合して反応器全体に均一の温度を提供することになる。反応熱はほとんど同時に前記液体中に分散される。

加えて、前記液体によって提供される冷却用放熱器は、高価な熱交換器なしに到来ガス流を適当な反応温度に加熱することになる。低温到来ガスの場合、昇温に必要な熱は、シフトガスの反応熱によって提供される。反応に必要な蒸気の多くは、反応器の温度調節により多い順応性をさらに提供

する改良は、一酸化炭素含有ガスを蒸気または水と液相(3相)反応器系の中で固体触媒の存在において高温高压で反応させることから成る。

「固相シフト」(LPS)と呼ぶこの発明のプロセスは、商業的に入手できる蒸気相低温シフト(LTS)触媒をむしろ用いシフト反応をなし逃げることにある。前記LPSプロセスの恒温性と、それ故に高温での高触媒活性度を利用できる能力のため、平均作業温度は典型的例として260℃(500°F)である。これは、代表的例として240℃(465°F)である通常蒸気相LTSプロセスの低平均作業温度に比べてまさるとも劣らない。加えて、この発明に供給するガスは、反応を持続させるため予熱するだけの量の供給ガスを必要としない。

前記LPSプロセスは、高一酸化炭素含量供給材料、たとえば乾量基準で75容量%COを取扱うことができる。前述高一酸化炭素含量供給材料の実施例は、処理塩基性酸素炉(BOF)廃ガス、部分的に酸化させた油または天然ガス合成ガスおよびガス化石炭合成ガスである。この発明は、最高100

する液体の水の直接注入によって得られる。

この触媒反応系は技術では通常液相または3相系と呼ばれている。反応器系が1基の反応器あるいは2基以上、段階式あるいは平行式反応器であるかどうかは、転化されるガスの量、反応器に供給されるガス中の一酸化炭素濃度および一酸化炭素の所望転化(製品ガスに許容される一酸化炭素濃度)による。代表的例として、高供給ガス一酸化炭素濃度たとえば乾量基準で約75容量%であっても、また生成物一酸化炭素濃度が乾量基準で約1乃至2容量%に下がっても、1基の反応器で十分である。

液相シフト(LPS)プロセスは、商業的に入手できる低温シフト触媒を使用してほとんど恒温条件の下でシフト反応をなし逃げる。このプロセスはすぐれた温度調節を提供するので、極めて高い一酸化炭素含有(それ故に高ポテンシャル $\Delta T$ )流れを扱うことができる。大抵の場合、前記LPSプロセスは、プロセス流れが比較的乾燥しており、シフト反応のため加熱の必要がある時特に、全通

常HTS プロセスに取って代わることができる。いくつかの場合、それはプラント内の通常HTS 及び LTS 反応器の双方の代用をする可能性を有する。全シフト反応器(HTSおよびLTS の両方)の代用は個々の作用しだいである。

この発明は少なくとも2つの用途がある。この用途の1つは、既存HTS または(および) LTS 反応器を取り替える目的でアンモニアプラントにおいて高温HTS 供給ガスを処理することである。第2の用途は、冷乾BOF 廃ガス処理用である。この種類のガスの一酸化炭素濃度は容量で60%乃至75%の範囲である。この極めて高い一酸化炭素含有ガスはシフトされて触媒性能または寿命をそこなうことなしに高転化率(ほぼ95%)をもつCO<sub>2</sub> 及びH<sub>2</sub> を生成できる。反応熱を有効に吸収できるので、液相シフト(LPS)はこのBOF 用途には理想的に適合する。LPS プロセスの適当な候補となりうるこれ以外のガス流れは次の通りである：

- ・ H<sub>2</sub> : CO = 1 の合成ガスを生成する油の部分酸化(POX) または H<sub>2</sub> : CO = 2 の合成ガ

得る。

前記LTS 触媒の不活性化は、連続触媒添加と抜取りが比較的容易に行使できるLPS 反応器の有利な特性によって補償できる。

触媒の反応器への装填はある程度操業中に調整でき供給条件に順応させることができる。反応器温度もまたスラリー熱交換器の制御と水注入とによって変えることができる。反応器の恒温性のため、高平均作業温度と広範囲の作業温度がLPS プロセスに利用可能である。

前記HTS 反応器を除外することにより別の恩恵が生まれる。普通、新鮮なHTS 触媒の始動中、プロセスガスのガス抜きをしてLTS 触媒に作用する硫黄による触媒力低下を防ぐ。硫黄はFe/C<sub>1</sub> HTS 触媒が原因である。C<sub>1</sub> 含有古HTS 触媒の処分が省略できる。

LPS は、低蒸気/炭素(蒸気C)比を許容できる。エネルギー重視産業は、蒸気メタン改質装置中の低蒸気/Cを流してエネルギーを低減しようとする。低蒸気/Cは高一酸化炭素入口をシフ

スを生成する天然ガスのPOX

- ・ H<sub>2</sub> : COが0.5 乃至1.0 の範囲の石炭ガス化発生合成ガス

- ・ 蒸気メタン改質装置からの生成物

この発明はさらに、100 容量%一酸化炭素である供給ガス流れを扱って転化できる。

通常HTS/LTS プロセスと比較すると数多くの利点がこの発明のプロセスを用いて達成される。これらの利点のいくつかを次に示す：

液相シフトは、反応器に液体の水の直接注入を可能にする。この特性は、蒸気発生器の必要性を除去し、プロセスのエネルギーをさらに効果的にする。これは、散水が触媒を機械的にそこなうので通常反応器では不可能である。直接水注入は装置ならびにエネルギー費を最少限にする。

さらに活性度の高いシフト触媒が入手できるようになるので、LPS 反応器(固定層反応器とは異なる)は、反応熱の放散と反応器温度の均一維持とにより触媒活用を十分に利用できる。従って、シフト平衡は低温で低一酸化炭素漏出を生じさせ

ト反応器に生成する。LPS 反応器は反応の付加熱を有効に吸収して反応器性能を維持できる。

#### [実施例]

先述の通り、この発明のプロセスは極めて高い一酸化炭素含量ガスたとえばBOF 廃ガスに特に適用可能である。この発明が水素と二酸化炭素とをシフト反応を介して生成する。優秀性を具体的に示すために、この発明のプロセスおよび通常プロセスを、実験室で得た液相シフト反応データを用いて計算機監視した。水素と二酸化炭素の通常技術による処理BOF 廃ガスからの生産を第4図に示す。水素と二酸化炭素とをこの発明による処理BOF 廃ガスからの生成を第1図に示す。

注目すべきことは、前記BOF 廃ガスは、通常または液相シフトプロセスのいずれかでの処理に先立って硫黄化合物除去処理の必要がある。この処理は、廃ガスの調製をこの発明の一部と考えていないので第4図または、第1図にも示されていない。BOF 廃ガスをシフトプロセス用に調製するため、前記BOF 単位装置からの廃ガスをガスタンク

に送るが、このガスタンクは好ましくは定圧可変容量装置であること。前記ガスタンクからの廃ガスをその後ろ過し圧縮する。典型的例として供給圧縮機は往復潤滑3段階機構である。圧縮用としてガスに導入される油を、油ろ過・融合助剤および活性炭吸油剤で除去する。油の除去後、前記B0F廃ガスは脱硫装置に入る。代表的例として、前記脱硫装置は2層装置で、直列で運転され、いずれかが先導層または保護層になれるように配置されている。前記層に活性炭を充填し、硫黄化合物除去を促進した。前記脱硫装置からのガスは、最終ろ過器を通過してからシフトプロセスに入っていく。

通常シフトプロセスに関する限り、第4図を参照して、脱硫ろ過B0F廃ガスを管路1を介してプロセスガスサチュレーター3に送る。プロセスガスサチュレーター3は充填塔でありそこで冷乾B0F廃ガスを加熱して水を蒸発させ管路69を通して直接物理的接触により再循環させ、それにより一酸化炭素を水素と二酸化炭素にシフトするに必要

高温流出ガスは熱交換器15のシフト容器に入る供給材料、管路13の加熱に用いられ、それは熱交換器41でさらに冷却され、そして最後に冷却器45で水との直接接触により冷却される。

冷却器45は充填塔で2層に分割されている。冷却器45、管路59からの残液流は水をプロセスに供給するため再循環される。前記冷却器、管路46のオーバーヘッドを熱交換器内で部分的に凝縮し生成物流れに運行された僅かな残留水も除去する。この凝縮水を管路53經由冷却器45に戻すが、水素と二酸化炭素生成物流れは管路49を經由して除去される。水を管路57および81を經由して冷却器に供給する。

上述の通り、管路59經由して除去された残液流をポンプで圧力をかけ、熱交換器41で最初に加熱し、管路61を經由して蒸気を直接導入することによりさらに加熱する。ここで管路63に入っている加熱ポンプ加圧した水流を3副流に分割する。副流65と67とは急冷ポット31と23でそれぞれ冷却する水を供給する。副流69は水の一次供給源をプロ

セスサチュレーター3に供給する。な蒸気の大部分を生成する。サチュレーター3から管路5に入った蒸気を飽和させる。シフト反応に必要な付加水を流れ7を經由して添加し、それによって混合流れ9を形成する。混合流れ9をセバレーター11に送り、僅かな極微量の液体の水も除去する。セバレーター11と管路13からのオーバーヘッドを熱交換器15で約650°F(343°C)の温度に加熱してからシフト容器19、27および35に送る。シフト容器19、27および35はガスの一酸化炭素濃度を乾量基準で約69%から約2%に前記一酸化炭素を水で反応させて減少させて、水素と二酸化炭素とを形成する。反応は極めて発熱性である。急冷ポット23および31に急冷水を添加することにより熱を層間で除去する。前記急冷水を完全に蒸発させてから供給材料が次のシフト容器に入る。第一層19は反応度と流出温度とを限定するには相対的に小さい。第二および第三層27および35は典型的例として第一層より3乃至4倍大きく、それは運転中、束縛としての流出温度よりもむしろ平衡によって制御する。シフト容器35と管路37からの

セスサチュレーター3に供給する。

諸流の平衡を完成するため、プロセスサチュレーター3の残液を管路73を經由して除去し、2副流に分割する。副流75を熱交換器77で冷却し管路79を經由し管路55の清水と混合して冷却水流れ57を形成し、冷却器45の上部に送る。副流81は水を冷却器45の中間位置に供給する。注目すべきことは小バージ流れ、管路71を抜き出して水平衡を維持できることである。

この発明のプロセスに関する限り、第1図を参照すると、前処理B0F廃ガスを管路101を經由してサチュレーター103に送る。管路105にあるサチュレーターからの飽和蒸気を管路107にある蒸気と混合して管路109の混合流れを形成する。前記混合流れ109をセバレーター111に送り、そこに残っていることもある大部分の液体の水を除去する。セバレーター111からのオーバーヘッドを管路113を經由して液相シフト(LPS)反応器115に送る。反応器に入る前に、前記LPS反応器115からのスラリー再循環流れ161を管路167を介し

て流れ113 に添加する。

前節で述べたこの発明のプロセスの前部に対し2つの代案がある。その第一はサチュレーター103の使用に対する代案でこの代案においては、BOF 廃ガスと水の必要量を反応器115 に直接送ることである。第二は、再循環流れに167の反応熱調節への利用に対する代案(この場合、反応器115の液状媒体の一部を管路161を經由して除去し、熱交換器163で冷却してポンプ165でポンピングする)で、この代案では、水を反応器115に注入して反応器温度調節をすることである。これらの2代案は互いに関連して使用できる。

LPS 反応器115からの反応器流出液を管路117を介し除去、交換器119で冷却し管路121を経て製品冷却器に送る。冷却器123からのオーバーヘッド生成物を管路125を經由して除去、冷水凝縮器127に送る。液体の水を徹底的に凝縮して管路133を經由して前記冷却器に戻し、生成物流れを131經由除去する。

大部分が水である前記冷却器からの残液流を管

路135 經由で除去、熱交換器119で熱入れし、ポンピングしてさらに加熱のあと、サチュレーター103に戻す。サチュレーター103に入れるに先立って、セパレーター111からの残液があれば管路137を通して温水管路135と結合させ、管路139を經由してサチュレーターに送る。管路141にあるサチュレーター103からの残液を流れ143および145に分割する。

第一の副流143を冷却器123の中間位置に送る。第二副流145を冷水熱交換器147でさらに冷却し、冷却流れ149を形成する。冷水流れ149をその後、新鮮補給水と流れ151で混合させ混合流れ153を形成し、それを冷却器123の上部に送る。

通常プロセスとこの発明のプロセスを用いて選択した流れの物質収支とプロセス条件を第1表および第2表にそれぞれ示す。第4図(第1表)と第1図(第2表)の物質収支と流れ条件とを計算機でシュミレートした。まず、双方プロセスの設計基準を、その後物質収支を示す。

	通常プロセス	液相プロセス
供給ガス流量:	448.0	448.0
lb-mol/hr@430psia, 100 下		
供給材料: molX		
一酸化炭素	69.0	69.0
二酸化炭素	15.0	15.0
酸 素	< 0.1	< 0.1
窒 素	14.2	14.0
水	< 0.2	< 0.2
水 素	2.0	2.0
シフト温度: 下	650-900	437
シフト圧力: psia	420	420
C <sub>o</sub> 転 化: %	95	95
反 応 器:	HTS充填層	1 LPS反応器
シフト部生成物速度:	740	740
lb-mol/hr@399psia, 115 下		
シフト部生成物組成物: molX		
一酸化炭素	2.0	2.0
二酸化炭素	48.0	48.0
酸 素	< 0.1	< 0.1
窒 素	8.0	8.0
水	< 0.4	< 0.4
水 素	41.0	41.0
最終生成物: lb-mol/hr		
水 素	223	223
一酸化炭素	348	348

て流れ113 に添加する。

前節で述べたこの発明のプロセスの前部に対し2つの代案がある。その第一はサチュレーター103の使用に対する代案でこの代案においては、BOF 廃ガスと水の必要量を反応器115 に直接送ることである。第二は、再循環流れに167の反応熱調節への利用に対する代案(この場合、反応器115の液状媒体の一部を管路161を經由して除去し、熱交換器163で冷却してポンプ165でポンピングする)で、この代案では、水を反応器115に注入して反応器温度調節をすることである。これらの2代案は互いに関連して使用できる。

LPS 反応器115からの反応器流出液を管路117を介し除去、交換器119で冷却し管路121を経て製品冷却器に送る。冷却器123からのオーバーヘッド生成物を管路125を經由して除去、冷水凝縮器127に送る。液体の水を徹底的に凝縮して管路133を經由して前記冷却器に戻し、生成物流れを131經由除去する。

大部分が水である前記冷却器からの残液流を管

路135 經由で除去、熱交換器119で熱入れし、ポンピングしてさらに加熱のあと、サチュレーター103に戻す。サチュレーター103に入れるに先立って、セパレーター111からの残液があれば管路137を通して温水管路135と結合させ、管路139を經由してサチュレーターに送る。管路141にあるサチュレーター103からの残液を流れ143および145に分割する。

第一の副流143を冷却器123の中間位置に送る。第二副流145を冷水熱交換器147でさらに冷却し、冷却流れ149を形成する。冷水流れ149をその後、新鮮補給水と流れ151で混合させ混合流れ153を形成し、それを冷却器123の上部に送る。

通常プロセスとこの発明のプロセスを用いて選択した流れの物質収支とプロセス条件を第1表および第2表にそれぞれ示す。第4図(第1表)と第1図(第2表)の物質収支と流れ条件とを計算機でシュミレートした。まず、双方プロセスの設計基準を、その後物質収支を示す。

	通常プロセス	液相プロセス
供給ガス流量:	448.0	448.0
lb-mol/hr@430psia, 100 下		
供給材料: molX		
一酸化炭素	69.0	69.0
二酸化炭素	15.0	15.0
酸 素	< 0.1	< 0.1
窒 素	14.2	14.0
水	< 0.2	< 0.2
水 素	2.0	2.0
シフト温度: 下	650-900	437
シフト圧力: psia	420	420
C <sub>o</sub> 転 化: %	95	95
反 応 器:	HTS 充填層	1 LPS 反応器
シフト部生成物速度:	740	740
lb-mol/hr@399psia, 115 下		
シフト部生成物組成物: molX		
一酸化炭素	2.0	2.0
二酸化炭素	48.0	48.0
酸 素	< 0.1	< 0.1
窒 素	8.0	8.0
水	< 0.4	< 0.4
水 素	41.0	41.0
最終生成物: lb-mol/hr		
水 素	223	223
一酸化炭素	348	348

第 1 表  
通常高温シフトプロセス  
B OF 廃ガス  
選択流れの物質収支および作業条件

流れ 番号:	1	5	9	17	21	25	29	33	37	39	43	49	71
流量: #mol/hr													
CO	308.2	307.9	307.7	307.9	131.4	131.4	29.5	29.5	15.2	15.2	15.2	15.6	-
CO <sub>2</sub>	67.0	69.7	69.7	69.7	245.9	246.1	347.9	348.1	362.4	362.4	362.4	358.0	-
O <sub>2</sub>	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	-
N <sub>2</sub>	62.8	61.9	61.9	61.9	61.9	61.9	61.9	61.9	61.9	61.9	61.9	62.0	-
H <sub>2</sub> O	1.1	555.7	728.5	730.7	554.4	688.6	586.7	681.7	667.4	667.4	667.4	3.3	93.0
H <sub>2</sub>	8.9	9.8	9.8	9.8	186.1	186.2	288.1	288.1	302.4	302.4	302.4	300.9	-
	447.7	1004.9	1177.9	1179.9	1179.9	1314.2	1314.2	1409.3	1409.3	1409.3	1409.3	739.9	93.0
プロセス条件													
P (PSIA)	430	425	425	423	422	420	418	418	416	414	412	399	45
T (°F)	100	390	401	650	916	700	835	700	718	509	375	115	100
その他情報													
CO: dry vol%			68.5	68.5	21.0	21.0	4.1	4.1	2.1				
H <sub>2</sub> O/CO, in				2.37		5.24		23.1					
$K_{eq} = \frac{(CO_2)(H_2)}{(CO)(H_2O)}$					0.63		5.79		10.80				
T (°F)					916		835		718				
T <sub>eq</sub> °F					1770		894		766				
ΔT°F					854		59		48				

第 1 表 (続)  
通常高温シフトプロセス  
B OF 廃ガス  
選択流れの物質収支および作業条件

流れ 番号:	55	69	73	75	81	79	57	59	63	65	67	7	61
流量: #mol/hr													
CO	-	-	0.5	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	-	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	-	5.4	2.7	1.5	1.2	1.5	1.5	7.1	7.1	0.1	0.1	-	-
O <sub>2</sub>	-	-	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	-	-	-	-
N <sub>2</sub>	-	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O	119.3	4779.8	4225.2	2302.9	1922.2	2302.9	2422.2	5008.6	5316.6	95.0	134.2	175.0	307.0
H <sub>2</sub>	-	1.0	0.1	0.1	-	-	0.1	1.8	1.8	-	-	-	-
合計	119.3	4786.3	4229.0	2305.0	1923.9	2305.0	2424.3	5017.7	5324.6	95.1	134.3	175.0	307.0
プロセス条件													
P (PSIA)	399	425	427	427	427	399	399	399	435	419	420	435	435
T (°F)	100	415	303	303	303	140	138	349	415	415	415	453	153



第 II 表  
液相シフトプロセス  
B O F 廃ガス  
選択流れの物質収支と作業条件

流れ 番号:	101	105	109	113	117	137	139	121	131	151	141	145	143
流量: #mol/hr													
CO	308.1	307.7	307.7	307.7	15.2	—	—	15.2	15.7	—	0.5	0.3	0.2
CO <sub>2</sub>	67.0	70.0	70.0	70.0	362.5	—	5.4	362.5	357.6	—	2.3	1.2	1.0
O <sub>2</sub>	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	—	—	0.4	0.4	—	—	—	—
N <sub>2</sub>	62.1	61.9	61.9	61.9	61.9	—	0.1	61.9	62.0	—	0.3	0.1	0.1
H <sub>2</sub> O	1.1	557.1	732.1	729.9	437.4	2.2	4782.0	437.4	3.3	119.7	4225.9	2303.4	1922.6
H <sub>2</sub>	8.9	9.8	9.8	9.8	302.3	—	1.0	302.3	300.5	—	0.1	—	—
合計	447.7	1007.0	1182.0	1179.8	1179.8	2.2	4788.5	1179.8	739.5	119.7	4229.1	2305.1	1924.0
プロセス条件													
P (PSIA)	430	425	425	425	415	425	425	412	399	399	427	427	427
T (°F)	100	391	401	401	437	401	415	375	115	100	302	302	302

第 2 表 (続)  
液相シフトプロセス  
B O F 廃ガス  
選択流れの物質収支と作業条件

流れ 番号:	149	153	135	107
流量: #mol/hr				
CO	0.3	0.3	—	—
CO <sub>2</sub>	1.2	1.2	7.2	—
O <sub>2</sub>	—	—	—	—
N <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.2	—
H <sub>2</sub> O	2303.4	2423.1	4779.9	175.0
H <sub>2</sub>	—	—	1.8	—
合計	2305.1	2424.8	4789.1	175.0
プロセス条件				
P (PSIA)	399	399	399	435
T (°F)	140	138	319	453

また、この発明のプロセスをさらに具体的に示すため、乾量基準で約60%一酸化炭素、1%水素、15%二酸化炭素および24%窒素または不活性物質から成るBOF 廃ガスを利用しこの発明のプロセスで成る3種の実験運転をした。実際のパイロットプラント作業条件とこのガスを用いる流出組成物を次の第III表に示す:

第 III 表  
BOF 廃ガス使用液相シフト  
実 験 結 果

実験	温度 ℃	圧力 psig	GHSV 1/Kg-gr	H <sub>2</sub> o/Co 入 口	流出ガス組成物：乾量%				Co 転化
					Co	H <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
1	249	200	2000	2.0	4.1	36.6	42.8	16.5	90.0
2	242	325	940	1.5	1.4	38.1	44.5	16.0	96.4
3	240	325	680	1.5	1.2	38.8	44.9	15.1	96.7

上記表記実験で理解されるように、単一反応器内でのこの発明のプロセスは、5乾量%以下の一酸化炭素濃度の生成物ガスを生成する約60乾量%の一酸化炭素濃度の前記BOF 廃ガスを扱うことができる。加えて、上述実験は恒温運転ができ、温度上昇はこれらの実験中1℃を超えたことがなかった。

この発明はまた、その他高または中一酸化炭素濃度の供給ガス、特にアンモニア合成の水素生成に有用である。現在、水素と、高一酸化炭素濃度供給ガスからの二酸化炭素生産の通常プロセスは第2図に示されている段階プロセスである。第2図を参照して、前記中乃至高一酸化炭素濃度供給ガスをシフト反応を起こさせる必要量の水と共に、管路201を經由して高温シフト反応器202に送る。高温シフト(HTS)反応器202は、単一反応器あるいは直列反応器のいずれでもよい。HTS反応器202を単一反応器にするか直列反応器にするかどうかは、供給ガス201の一酸化炭素いかによる。HTS反応器202の目的は、HTS反応器生成

物ガス流れ203の一酸化炭素の濃度を、乾量基準で約3乃至4容量%に減少させることである。前記HTS反応器生成物ガス流303をその後、熱交換器204で冷却する。前記冷却HTS生成物ガスを管路205を經由して低温シフト(LTS)反応器206に送る。第2図に示すように、LTS反応器206は、代表的例としては、直列の反応器である。低温シフトで運転時の平衡力のため、温度調節が運転に不可欠である。前記LTS反応器206は、最終水素と、1乾量%以下の一酸化炭素濃度の二酸化炭素生成物流れを生成する。次掲の第IV表は、単一HTS反応器と二段階LTS反応器を用いる通常プロセスの代表的加工流れの流れ作業条件と組成物とを表示する。

第 IV 表  
通常HTS/LTS プロセス  
アンモニアプラント適用  
中乃至高一酸化炭素濃度供給ガス

流れ:	201	203	205	207
温度: °F	732	848	395	402
圧力: Psia	466	466	430	411
組成物: mol% (乾量基準)				
一酸化炭素	12.8	3.2	3.2	0.3
水素	55.5	59.3	59.3	60.5
二酸化炭素	7.5	15.5	15.5	17.8
不活性物質	24.2	22.0	22.0	21.4
その他情報				
露点: °F	365	345	345	335
H <sub>2</sub> O/C <sub>o</sub> 比	4.15	12.5	12.5	133

これに反して、この発明のプロセスは3基以上の反応器の必要なしに同様の生成物を生成でき、このようなプロセスを第3図に示す。第3図を参照して、前記中乃至高一酸化炭素供給ガスをシフト反応生成の必要量の水と共に管路301 を經由し

て液相シフト反応器303 に送る。その生成物を管路305 を經由液相シフト反応器303 から除去する。

アンモニア合成型作業における中乃至高一酸化炭素供給ガスの、この発明を用いる効力を具体的に示すために、三種のパイロットプラント実験を行った。各実験における供給ガスは、13容量%一酸化炭素、55.5容量%水素、7.5容量%二酸化炭素および24容量%不活性物質(たとえば窒素)から成るガスであり、すべての容量%は乾量基準で表示されている。下掲の第V表は、前記3種の実験のおのおのに対する生成物と運転条件を列挙する。

第 V 表  
液相シフト  
実験結果  
中乃至高一酸化炭素供給ガス

実験	温度 °C	圧力 psig	GHSV 1/Kg-hr	H <sub>2</sub> O/C <sub>o</sub> 入 口	流出ガス組成物: 乾量%				C <sub>o</sub> 転化
					C <sub>o</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>o</sub> <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
1	225	325	2000	4.0	0.6	61.3	16.9	21.2	94.8
2	225	325	2000	4.0	0.9	59.5	17.3	22.3	92.6
3	275	450	6000	4.0	1.7	59.6	16.4	22.3	86.0

上記の結果から理解できるように、この発明の単一液相シフト反応プロセスは、第2図の多反応器プロセスと同様に成果をあげる。注目すべき重要なことは、一酸化炭素反応器流出ガス濃度は、通常プロセスの0.2 乾量%よりいくぶん高いことである。液相シフトプロセスからの前記いくぶん高い一酸化炭素流出ガス濃度は流出ガスを、小型通常LPS ガス反応器、圧力自在吸着装置、極低温分離装置または、残存一酸化炭素濃度を減少するような種類のこれ以外の精製装置またはプロセスのいずれかに送ることにより容易に取り扱いができる。


4. 図面の簡単な説明

第1図は、BOF 廃ガスを水素と二酸化炭素とに転化するこの発明のプロセスの略図、第2図は、中乃至高一酸化炭素供給ガスを水素と二酸化炭素とに転化する通常シフトプロセスの略ブロック図、第3図は中乃至高一酸化炭素供給ガスを水素と二酸化炭素とに転化するこの発明のプロセスの略ブロック図、第4図はBOF 廃ガスを水素と二酸化炭

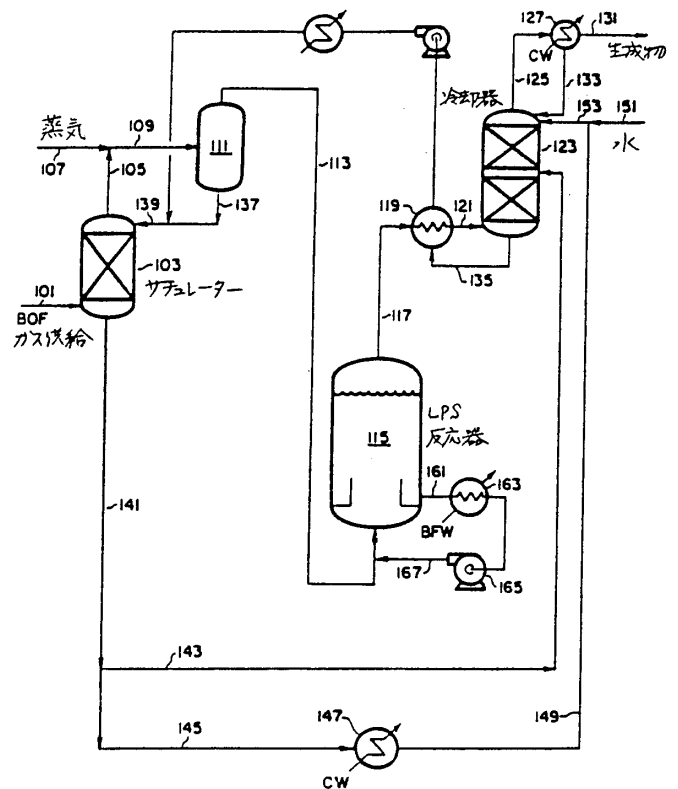
素とに転化する従来シフトプロセスの略図である。  
 1…管路、3…プロセスガスサチュレーター、  
 5…管路、7…流れ、9…混合流れ、11…セパレーター、13…管路、15…熱交換器、19…シフト容器、23…急冷ポット、27…シフト容器、31…急冷ポット、35…シフト容器、37…管路、41…熱交換器、45…冷却器、46,49,53,55,57,59,61,63 …管路、65,67 …支流、69,71,73…管路、75…支流、77…熱交換器、79,81 …管路、101 …管路、103 …サチュレーター、105,107,109 …管路、111…セパレーター、113 …管路、115 …LPS 反応器、117 …管路、119 …交換器、121 …管路、123…冷却器、125 …管路、127 …冷水凝縮器、131,133,135,137,139,141 …管路、143,145 …流れ、147 …冷水熱交換、151 …流れ、153 …混合流れ、161 …管路、163 …熱交換器、165 …ポンプ、167 …管路、201 …管路、202 …高熱シフト反応器、203 …ガス流れ、204 …熱交換器、206 …段階低温シフト反応器、301 …管路、303 …液相シフト反応器、

305 …管路。

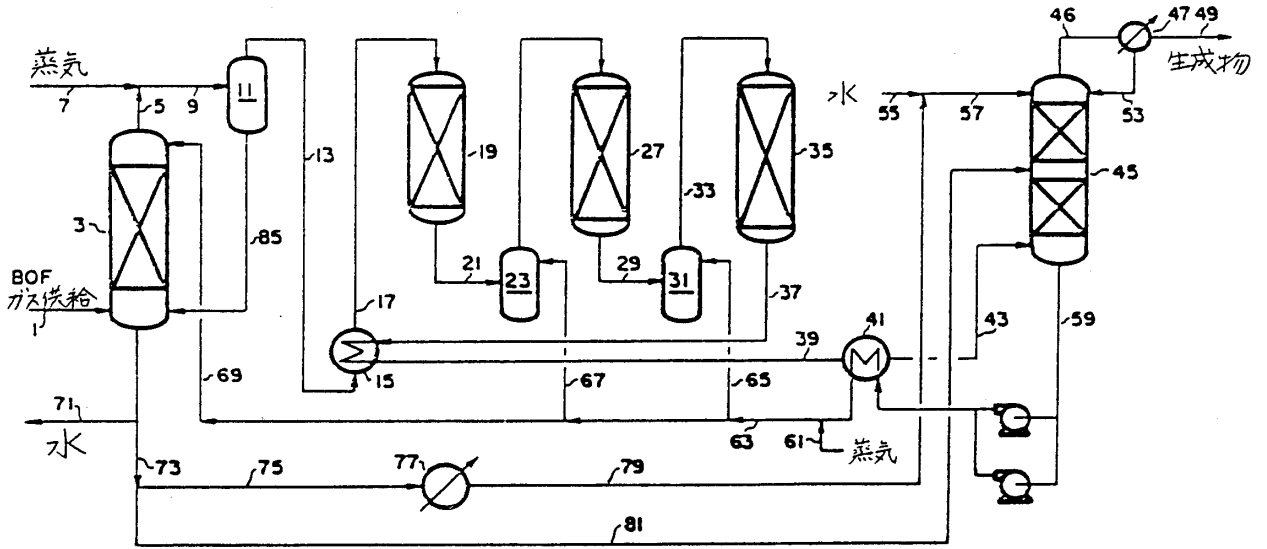
特許出願人 エアー、プロダクツ、アンド、ケミカルズ、インコーポレーテッド

代理人 押 田 良 久 

第 1 図



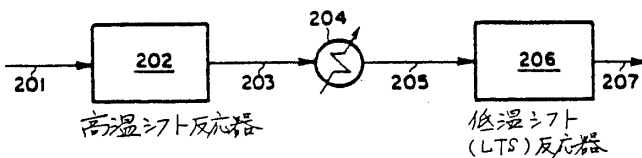
第 4 図



自発手続補正書

平成元年1月1日  
昭和 年 月 日

特許庁長官 吉田文毅 殿



第 2 図

1. 事件の表示  
昭和 63 年 特 許 願 第 305728 号

2. 発明の名称  
一酸化炭素の水素と二酸化炭素への転化プロセス

3. 補正をする者  
事件との関係 出 願 人 一 緒  
住 所 アメリカ合衆国、18105、ペンシルバニア州、  
アレンタウン(番地なし)  
氏 名 エアー、プロダクツ、アンド、ケミカルズ、インコーポ  
レーテッド

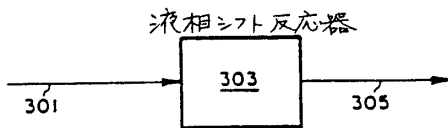
4. 代 理 人  
東京都中央区銀座3-3-12 銀座ビル(561-5386・0274)  
(7390) 弁 理 士 押 田 良 久

5. 日付 昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象  
明細書の浄書(内容に変更なし)

8. 補正の内容 別紙のとおり



第 3 図

