

⑫ 公開特許公報(A) 平2-97401

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)4月10日
 C 01 B 3/16 8518-4G
 31/20 A 8821-4G
 C 10 K 3/00 7106-4H

審査請求 有 請求項の数 15 (全13頁)

⑭発明の名称 液相一酸化炭素転化方法

⑮特 願 平1-182408

⑯出 願 平1(1989)7月14日

優先権主張 ⑰1988年7月19日⑱米国(U S)⑲221162

⑳発 明 者 トーマス・シャオーリ アメリカ合衆国、18049、ペンシルバニア州、エマウス、
 シュン グレンウッド、サークル、4727
 ㉑発 明 者 ロバート・バイロン、 アメリカ合衆国、18103、ペンシルバニア州、アレントウ
 ムーア ン、エツジモント、コート、2951
 ㉒発 明 者 ロバート・フレドリッ アメリカ合衆国、18104、ペンシルバニア州、アレントウ
 ク、ウエイマー ン、ノース、40、ストリート、1420
 ㉓出 願 人 エアー・プロダクツ、 アメリカ合衆国、18195、ペンシルバニア州、アレントウ
 アンド、ケミカルス、 ン(番地なし)
 インコーポレーテッド
 ㉔代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

液相一酸化炭素転化方法

2. 特許請求の範囲

1. 水素と二酸化炭素を生産する水性ガス転化反応を用いて一酸化炭素を含む供給ガスにおいて一酸化炭素を転換する方法において、一酸化炭素を含む供給ガス中の一酸化炭素が固体の触媒を存在下で温度と圧力を上げると水と反応し、液相(3相)反応塔システムにおいて非水、高沸点の液体媒体中に分散された固体の触媒の存在下で、温度と圧力を上げ、一酸化炭素を含む供給ガスと水を反応させることを特徴とする液相一酸化炭素転化方法。

2. 低温転化触媒である触媒を用いることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

3. 液相反応塔システムが単一相反応塔であることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

4. 液相反応塔システムが少なくとも連続した2つの液相反応塔からなる段階反応塔システムであることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

5. 液相反応塔システムが一般的な充填ベッド(気相)反応塔に続く段階的な少なくとも1つの液相反応塔であることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

6. 液相反応塔システムが粒状の触媒とともに沸騰方式で運転されることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

7. 液相反応塔システムが粉末状の触媒とともにスラリー方式で運転されることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

8. 一酸化炭素を含むガスが、乾燥気体ベースで60~75体積パーセントの一酸化炭素を含むことを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

9. 一酸化炭素を含むガスが基本的な酸素炉からの廃ガスであることを特徴とする請求項1による

液相一酸化炭素転化方法。

10. 一酸化炭素を含むガスが、部分的に酸化された油や天然ガス合成ガスであることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

11. 一酸化炭素を含むガスが、ガス化石炭合成ガスであることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

12. 一酸化炭素を含むガスが蒸気-メタン改質器から生産されるガスであることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

13. 一酸化炭素を含むガスは100%までの一酸化炭素を含むことを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

14. 反応に要する水が液体の水として、液相転化反応塔システムへ注入されることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

15. 一酸化炭素を含む供給ガスと反応に要する水の両方が共に直接、液相反応塔システムに供給されることを特徴とする請求項1による液相一酸化炭素転化方法。

素濃度を下げることは、比較的到低い温度か又はガスに対し蒸気が多いときのみ達成される。高温は反応速度を改善するが反対に触媒の寿命に悪影響を与える。転換技術は、段階的な、充填ベッド触媒反応塔を用いたものであり、その反応塔は、アメリカ合衆国特許第4,721,611号に示されているような管側又は胴側に触媒のついた中間ベッド冷却又はシェルアンドチューブ熱交換器型の反応塔である。反応熱は典型的な蒸気/ガス比率において1%CO当り10℃であり、この反応熱は、単一の一般的気相反応塔において達成される一酸化炭素転換最大量に制限を課することになる。

アメリカ合衆国特許第1,843,540号及びオーストラリア国特許第9017/27号には、液体媒体として水を用いた液相CO転化方法が示されている。転化触媒は200℃以上の高い反応温度を必要とし、水は比較的高い蒸気圧を有するため、これら2つの特許は水の過度の蒸発を防ぐため、比較的高い系統圧力に制限している。事実、アメリカ合衆国特許第1,843,540号(第3欄、第45行)は、この

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は水性ガス転化方法に関わるものであり、更に具体的には、本発明は水性ガス転化方法における固体触媒を用いた液相(3相)反応塔システムに関わるものである。

[従来の技術]

水性ガス転化反応は合成ガス関連業界では幅広く用いられている。近代的なアンモニアプラント、水素プラント、同じくメタノールプラントでは、全体的なプラント効率を改善するためにこのような転化反応が用いられている。例えば、アンモニアプラントでの、転化反応からの一酸化炭素の漏洩はプラントの経済性にかかなり大きな影響を与える、もし天然ガスの値段が\$3/MMBTUならば、一酸化炭素の漏洩が0.1%増すごとに、1,500TPDプラントで1年当り\$380,000から\$700,000のコストがかかる。

転化反応は発熱反応であり、一酸化炭素の転換は熱力学的平衡で限界になる。出口での一酸化炭

素濃度を下げることは、比較的到低い温度か又はガスに対し蒸気が多いときのみ達成される。高温は反応速度を改善するが反対に触媒の寿命に悪影響を与える。転換技術は、段階的な、充填ベッド触媒反応塔を用いたものであり、その反応塔は、アメリカ合衆国特許第4,721,611号に示されているような管側又は胴側に触媒のついた中間ベッド冷却又はシェルアンドチューブ熱交換器型の反応塔である。反応熱は典型的な蒸気/ガス比率において1%CO当り10℃であり、この反応熱は、単一の一般的気相反応塔において達成される一酸化炭素転換最大量に制限を課することになる。

転化反応に150~200気圧をかけている。このような高圧の要件は、しばし、この方法を実現不可能にしてしまう。

2種類の転化反応が一般的にこの産業界では用いられている。それは高温転化(HTS)及び低温転化(LTS)反応塔である。通常は、方法蒸気が高温であり、過剰な蒸気を含んでいる時には、HTS反応塔とそれにつながるLTS反応塔から構成されるシステムが用いられる。HTS反応塔は約370-590℃(700~1100F)で運転され、供給ガス中の大部分の一酸化炭素を転換する。そして、LTS反応塔は約200-260℃(390-500F)で運転され、供給ガスからさらに一酸化炭素を取除く、最新技術でのHTS及びLTSの触媒は各々Fe₂O₃/Cr₂O₃ベースとCuO/ZnOベースである。CuO/ZnO LTS触媒は温度制限がある。それは277℃(533F)以上の高温では急速に反応性が落ち、経済性が悪くなるからである。一酸化炭素の転換と触媒の不活性化に関する温度制限については、反応塔温度を制御することが重要になっ

てくる。反応におけるホットスポットは最小限にしなければならない。この問題はガス流の一酸化炭素濃度が高くなった時にさらに、はっきりでてくる。(それは反応熱が生じるからである)。転換技術に関連するもう1つの欠点は使用済みの $\text{HSFe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 触媒の処分がいくつかの環境上の懸念、すなわち、クロム、を有することである。この温度問題を対処する標準的な解決策は中間ベッド及び内部ベッド冷却及び/又は熱交換器冷却方式とをつなげた多重反応塔を用いることである。これらの試みにもかかわらず、この充填触媒ベッドにはまだまだ大きな温度こうばいがあり、運転上のいくつかの温度制限が課せられる。

基本的には酸素炉(BOF)廃ガスやある種の石炭ガス化装置からの流出ガスのような冷却され、乾燥した供給ガスの場合、これらのガスは、最初に、HTS 反応温度(370-390°C)までが熱されなければならずさらに蒸気が混合される。この供給ガスの加熱は、高価な熱交換機器や過熱蒸気が必要であ

性ガス転化反応において一酸化炭素を含む供給ガスの転換効率を改善するものであり、一酸化炭素を含む供給ガスは、固体触媒の存在の下で温度及び圧力を上げ水(蒸気)と反応させるものである。本発明の改良は、一酸化炭素を含むガスを液相(3相)反応塔システムにおいて固体触媒の存在の下で、温度と圧力を上げ水蒸気と反応させるものである。

[作 用]

本発明は、“液相転化”(LPS)と称され、むしろ、商業的には、有用な転化反応を成功させるための気相低温転化(LTS)触媒を用いる。この触媒は、非水性の高沸点液体媒体、なるべくなら高沸点炭化水素中に分散されている。液体媒体としての液体の水は不適切である。なぜならば、LTS 触媒は液体の水の存在下では急速に不活性化される。この方法では、一酸化炭素を含むガスが液相(3相)反応塔システムにおいて分散された触媒の存在の下で反応する。LPS 方法は等温反応であり、その反応性が触媒の活性が高まる高温の方が有利

り、この方法にコストを追加することになる。

[発明が解決しようとする課題]

冷却された乾燥ガスを加熱し、蒸気を飽和させるもう1つの解決策は、熱と転換器からの水蒸気を転換器入口流を交換する熱交換器及び/又は飽和器-冷却器容器を用いることである。この設備のコストは、転化のコストに対し、大きな負担になっている。それ以上に、中間ベッド冷却を有する多重ベッドの使用は、一酸化炭素濃度の高いガスの転化を手の出ない程高いものにする。

本発明の目的は上記した問題点を省除した水性ガス転化方法を提供することである。

[課題を解決するための手段]

本発明に係わる方法は非水性の高沸点液体媒体中に行われ、粒状触媒での沸とう方式又は粉末状触媒でのスラリー方式で運転される。転化反応により放出された熱はそこに存在する液体によって効率的に除去され、それによって、より良い特性及び触媒寿命の長期化ができるようになる。特に、本発明は水素及び二酸化炭素を生産するため、水

であるため、平均の運転温度は一般的には、260°C(500°F)である。このことは、一般的運転温度が240°C(465°F)である通常の蒸気相LTS 方法にとって有利なことである。これに加え、本発明に対する供給ガスは、反応を続けるための供給ガス予熱を必要としない。

LPS 方法は高一酸化炭素含有供給ガス例えば乾燥ベースで75%体積 CO を取扱うことができる。このような高一酸化炭素含有供給ガスの例としては、基本的な酸素炉(BOF)廃ガス、部分的に酸化されたオイル又は天然ガス合成ガス及びガス化石炭合成ガスがある。本発明は一酸化炭素含有量が100%までの供給ガス流を転換することができる。本発明の銘記すべき特徴は、転化反応に必要な水を液体の水で反応塔の中に入れることのできることである。この水は、運転温度以下で、反応塔内で急速に気化点として気化される。

本発明は、非水性の高沸点の液体媒体中に分散された固体触媒の存在下で液相(3相)反応塔システムにおいて行われる一酸化炭素転化反応方法

である。様々な液体媒体がこの方法で使用可能である。これら媒体は、炭素原子が6~32のパラフィン及びシクロパラフィン、炭素原子が5~20の芳香族、アルコール、炭素数が5~12のエステルや炭素数が6~10のケトンが含まれるが、これに限定されるものではない。液体媒体での高沸点の意味は、液体媒体が、通常のLPS 運転温度及び圧力で、液相中に残ることを示すものである。この液体は、反応熱を除去するために、触媒システム中に循環する。反応塔の運転は、粒状触媒での沸とう方式と粉末状触媒でのスラリー方式どちらでも行うことができる。固体触媒と液体媒体は、反応塔を通して温度を均一にするためよく混合される。反応熱は瞬間的にほとんど液体に放出される。

これに加え、液体によって与えられるヒートシンクは、高価な熱交換器なしに、入ってきたガス流を適正な反応にできるように加熱又は冷却する。注入ガスが冷たい場合は、温度を上げるために必要な熱の転化されたガスの反応熱から与えられる。反応に要する流れのほとんどが液体の水の直接の

ないようになっている。連続の液相反応塔又は気相反応塔につづく単一液相反応塔の組合せは、すぐれた温度制御と流出ガスを平衡状態に近づけるすぐれた方法である。

液相転化(LPS)方法は、等温状態に近い条件の下で転化反応を行うために、商業的に有用な低温転化触媒を用いる。この方法は優れた温度制御が行えるので、一酸化炭素含有量のとても高い(それゆえ差 ΔT が高い)流れを扱うことができる。ほとんどの場合、LPS方法は一般的HTS方法全体にとってかわることができる。特に、HTS方法の流れが比較的乾燥しており、転化反応に加熱が必要な時はとってかわることができる。いくつかの場合には、LPS方法はプラント中のHTS及びLTS両方の代わりをすることができる。すべての転化反応等(HTS及びLTS)への変更は個々の応用に依存している。

[実施例]

すでに述べたが、この方法は、特に、BOF 廃ガスのような非常に一酸化炭素を多く含むガスに適

注入により得られ、その注入水は又反応の温度制御における融通性を与えている。

この触媒を用いた反応塔システムは、通常、技術的には、液相又は3相システムと呼ばれる。反応塔システムが単一反応塔が2つもしくはそれ以上か、段階状か並行状かの反応塔のタイプは、転換すべきガスの量、反応塔へ供給されるガス中の一酸化炭素濃度及び一酸化炭素の望まれる転換結果(転換後の製品ガス中の許容一酸化炭素濃度)に依存している。一般的には、供給ガスの一酸化炭素濃度が高く、例えば乾燥ベースで約75体積%で、転換後の一酸化炭素濃度が、乾燥ベースで1~2体積%の条件でさえ、単一反応塔で十分である。

通常の気相転化システムでは、多重塔は、反応ガスの温度制御に用いられる。液相転化システムでは、多重塔は温度制御用には不要である。しかし、液相反応塔システムは、バックミキシングを大いに扱うことができ、このようにして出口ガスは連続して注入ガスで稀釈され、平衡状態に達し

用できる。転化反応を通して、水素と二酸化炭素を生産する本発明の特徴を実施するために、実験室で得られた液相転化反応データを用いて、本発明の方法と一般的な方法を計算した。一般的気相技術に従ってBOF 廃ガスの処理から水素及び二酸化炭素を生産する方法を第3図に示す。本発明に従ってBOF 廃ガス処理から水素及び二酸化炭素を生産する方法を第1図に示す。

注意すべきことは、一般的な又は液相転化方法どちらでも処理の前に、BOF 廃ガスはイオウ化合物を除去されなければならない。この処理は第1図及び第3図に示されていない。それは、廃ガスの調整は本発明では考慮されていない。転化方法のBOF 廃ガスを準備することは、BOF ユニットからの廃ガスがガス保存器に送られる；ガス保存器はなるべく圧力が一定で体積が変化するユニットが好ましい。ガス保存器からの廃ガスはそこでろ過され、圧縮される。一般的供給用圧縮機は、往復式油潤滑式3段階式機械である。圧縮用ガスに入れられるオイルはオイルフィルター/連続器及

び活性のある炭素オイル吸収器で除去される。B0F 廃ガスからオイルが除去された後、B0F 廃ガスは脱硫器へ行く。一般的な脱硫器は2ベッドユニットであり、連続して運転され、各々ベッドがリードベッド又はガードベッドになるように配置されている。それらのベッドは、イオウ化合物の除去を推進するために活性のある炭素が充填してある。脱硫器からのガスは最終フィルターを通して、転化方法に入っていく。

第3図に示されている一般的な転化方法に関しては、脱硫されろ過されたB0F ガスはライン1を通して方法ガス飽和器3に供給される。方法ガス飽和器3は充填カラムであり、ここで冷却され、乾燥したB0F ガスは加熱され、ライン69を通して、再循環される水を直接、物理的に接触させることによって気化させる。それによって生産される蒸気のはほとんどが一酸化炭素を水素と二酸化炭素に転化するのに必要である。飽和器3から出るライン5にある蒸気は飽和蒸気である。転化反応に要する追加量の水は流れ7を通して供給され、それ

ン37のガスは熱交換器41でさらに冷却され、最後には、冷却器45で直接水と接触され冷却される。

冷却器45は充填塔であり、2つのベッドに分かれている。冷却器45からの底部流、ライン59は方法へ水を与えるため再循環される。冷却器のオーバーヘッド、ライン46は、部分的に、製品流中におぼろげに残る水を除去するために熱交換器で凝縮される。この凝縮水はライン53を通して冷却器45へ戻される。一方、水素及び二酸化炭素製品流はライン49を通じて除去される。水はライン57及び81を通じて冷却器へ供給される。

すべて述べたが、ライン59を通じて除去された底部流はポンプで加圧され、最初に熱交換器41で加熱され、さらにライン61を通じてきた蒸気で直接加熱される。加熱され、加圧されたライン63にある水流は、3つの流れに分けられる。流れ65及び67は各々冷却ポット31及び23に冷却水として供給される。流れ69は方法飽和器3用の第1水源となる。

流れのバランスを完結させるため、方法飽和器

により、混合流9を形成する。混合流9はわずかに残った液体の水を取除くため分離器11へ供給される。分離器11からのオーバーヘッド、ライン13は、転化容器19,27及び35に送られる前に、熱交換器15で約650下(343℃)まで加熱される。転化容器19,27及び35は、水素と二酸化炭素を得るように一酸化炭素と水を反応させることによって、約69%の一酸化炭素濃度を乾燥ベースで約2%まで低減するように設計されている。この反応は非常に発熱する反応である。熱は冷却ポット23と31中の冷却水を増すことによりベッド間で除去される。冷却水は、供給ガスが次の転化容器に注入される前に完全に気化される。最初のベッド19は反応温度及び出口温度を制限するため比較的小さい。2番目及び3番目のベッド27及び35は、一般的に最初のベッドの3~4倍であり、制限としては、出口温度よりもむしろ平衡状態によって運転を制御している。転化容器35から出る高温ガス、ライン37は、供給ガス、ライン13を加熱するために用いられ、熱交換器15の中の転換器へ送られる。ライ

3の底流はライン73を通して除去され、2つの流れに分けられる。流れ75は熱交換器77で冷却され、ライン79を通じてライン55にある新しい水と混合され、冷却器45の上部へ注入される冷却水流57となる。流れ81は冷却器45の中間位置の水として供給される。注意すべきことは、少量の除去流ライン71は、水バランスを維持するために引き抜かれる。

第1図に示されている本発明の方法に関しては、前処理されたB0F 廃ガスはライン101を通して飽和器103へ供給される。ライン105中にある飽和器103からの飽和蒸気はライン107中の蒸気と混合され、ライン109の流れとなる。混合流109は存在している。可能性のある液体の水を除去するために、分離器111へ供給される。飽和器111からのオーバーヘッドは、ライン113を通じて液相転化(LPS)反応塔へ送られる。反応塔に入る前に、LPS反応塔113からのスラリ再循環流161がライン167を通じて流れ115へ加えられる。

前節で述べた本発明の方法の前段階について2

つの代替策がある。最初の代替策は、飽和器103を用いる方法である。この代替策では、BOF 廃ガス及び必要量の水は直接反応塔115へ供給される。2番目の代替策は反応塔の温度制御に再循環流167を用いる方法である。(ここでは反応塔115の液体媒体部分はライン161を通じて除去され、熱交換器163で冷却され、ポンプ165で圧力をかけられる);この代替策は、反応塔の温度制御のために反応塔115へ水が注入される。これら2つの代替策は互い組み合わせられ用いられることができる。

LPS 反応塔115からの反応塔放出流はライン117を通じて除去され、熱交換器119で冷却され、そしてライン121を通じて製品冷却器へ供給され、そしてライン121を通じて製品冷却器へ供給される。冷却器123からのオーバヘッド生産物はライン125を通じて除去され、そして冷水凝縮器127へ供給される。液体水は凝縮され、ライン133を通じて冷却器へ戻されそして製品流が131を通して除去される。

ほとんど水である冷却器からの底流はライン135を通じて除去され、熱交換器119で暖められ、ポンプで圧力をかけられ、さらに加熱され、飽和器103を戻される。飽和器103に入る前に、高温水ライン135は、分離器111からの底流水、ライン137を混合されそして、ライン139を通じて飽和器に供給される。ライン141にある飽和器103からの底流は流れ143及び145に分けられる。

最初の流れ143は冷却器123の中間位置へ供給される。2番目の流れ145は冷水熱交換器147でさらに冷却され冷却流149となる。冷水流149はここで流れ151にある新しい補給水と混合され、混合流153となる。この流れ153は、冷却器123の頂部へ供給される。

一般的方法及び本発明の方法を用いて選択した流れの物量バランス及び方法状態を各々第1表第2表に示す。第1表及び第2表の物量バランス及び流れの状態(第1表及び第2表)はコンピューターシミュレーションである。最初に、両方法の設計ベース及びここでは物量バランスが示されて

いる。設計ベースは次の通りである。

	一般的方法	液相方法
供給ガス流量: lb·mol/hr	448.0	448.0
@ 430psia, 100 °F		
供給ガス組成: mol %		
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	14.0	14.0
水	<0.2	<0.2
水素	2.0	2.0
転化温度: °F	650-900	402
転化圧力: psia	420	420
Co転換率: %	95	95

反応塔	3HTS 充てんベッド	1LPS 反応塔
転化部生産率: lb·mol/hr	740	740
@ 399psia, 115 °F		
転化部製品組成: mol %		
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
最終製品: lb·mol/hr		
水素	223	223
二酸化炭素	348	348

第 1 表
通常の高温転化方法B O F 廃ガス選択流の物量バランス及び運転状態

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 ₂	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 ₂	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 ₂	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 ₂ 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 ₂	8.9	9.8	9.8	9.8	186.1	186.2	288.1	288.1	302.4	302.4	302.4	300.7	-
合計	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
方法状態													
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
他の条件													
CO: dry vol %			68.5	68.5	21.0	21.0	4.1	4.1	2.1				
H ₂ 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 _{eq} F					1770		894		766				
ΔTF 平衡状態への差					854		59		48				

第 1 表(続き)
通常の高温転化方法B O F 廃ガス選択流の物量バランスと運転状態

流れ 番号	55	69	73	75	81	79	58	59	63	65	67	7	61
流量: # mol/hr	-	-	0.5	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	-	-	-	-	-
CO	-	5.4	2.7	1.5	1.2	1.5	1.5	7.1	7.1	0.1	0.1	-	-
CO ₂	-	-	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	-	-	-	-
N ₂	-	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-
H ₂ O	119.3	4779.8	4225.2	2302.9	1922.2	2302.9	2422.2	5008.6	5315.6	95.0	134.2	175.0	307.0
H ₂	-	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
方法状態													
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	453

第 2 表
液相転化方法B O F 廃ガス選択流の物量バランスと運転状態

流れ 番号	<u>101</u>	<u>105</u>	<u>109</u>	<u>113</u>	<u>117</u>	<u>137</u>	<u>139</u>	<u>121</u>	<u>131</u>	<u>151</u>	<u>141</u>	<u>145</u>	<u>143</u>
流量: #mol/hr													
C o	308.1	307.7	307.7	307.7	15.2	-	-	15.2	15.7	-	0.5	0.3	0.2
C O ₂	67.0	70.0	70.0	70.0	362.5	-	5.4	362.5	357.6	-	2.3	1.2	1.0
O ₂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	-	-	0.4	0.4	-	-	-	-
N ₂	62.1	61.9	61.9	61.9	61.9	-	0.1	61.9	62.0	-	0.3	0.1	0.1
H ₂ 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	1992.6
H ₂	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
方法状態													
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 (続き)
液相転化方法B O F 廃ガス選択流の物量バランスと運転状態

流れ 番号	<u>149</u>	<u>153</u>	<u>135</u>	<u>107</u>
流量: #mol/hr				
C o	0.3	0.3	-	-
C O ₂	1.2	1.2	7.2	-
O ₂	-	-	-	-
N ₂	0.1	0.1	0.2	-
H ₂ o	2303.4	2423.1	4779.9	175.0
H ₂	-	-	1.8	-
合 計	2305.1	2424.8	4789.1	175.0
方法状態				
P (PSIA)	399	399	399	435
T (F)	140	138	319	453

第 3 表

B O F 廃ガスの液相転化 実験結果

実験	温度	圧力	GHSV	H ₂ o/C o	出口ガス組成：乾燥体積%				C o
	℃	psig	1/kg-hr	入 口	C o	H ₂	C O ₂	N ₂	
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

又発明の方法をさらに実施するために、B O F 廃ガスを用いて本発明の方法について3つの実験計算を行った。B O F 廃ガスの組成は、乾燥ベースで60%一酸化炭素、1%水素、15%二酸化炭素及び24%窒素又は不活性ガスである。触媒システムは市販の低温転化触媒粉末及びFreezane100 オイルの混合物である。実際の実験室での実験条件及びこのガスを用いた出口組成を次の第3表に示す。

上の実験結果を見てわかるように、単一反応塔での本発明の方法はB O F 廃ガスの一酸化炭素濃度の60%であっても、製品の一酸化炭素濃度は乾燥体積ベースで5%以下にすることができる。これに加え、上記の実験は等温状態で運転できた。これらの実験中での上昇は決して1℃を超えなかった。

本発明はまた他の高又は中一酸化炭素濃度の供給ガスにも便利である。特に、アンモニア合成用の水素の生産に便利である。現在、一酸化炭素濃度が高い供給ガスから水素及び二酸化炭素を生産する一般的方法は、第4図に表現してあるような段階方法である。第4図に示してあるように、中から高一酸化炭素濃度の供給ガス及び転化反応を行うのに必要な量の水は、ライン201を通じて高温転化反応塔202へ供給される。高温転化(HTS)反応塔202は、単一反応塔又は連続の反応塔である。HTS202が単一反応塔か連続の反応塔かは、供給ガス201の一酸化炭素濃度に依存している。HTS反応塔202の目的は、HTS反応塔製品ガス流

203中の一酸化炭素濃度を乾燥ベースで約3~4%に減らすことである。HTS反応塔製品ガス流203は熱交換器204で冷却される。冷却されたHTS製品ガスはライン205を通じて低温転化(LTS)反応塔206へ供給される。第4図に示されるように、LTS反応塔206は一般的に連続の反応塔206である。低温転化においては、温度制御が運転に対し、平衡状態を決める臨界条件になる。LTS反応塔206は一酸化炭素濃度が乾燥ベースで1%以下の最終水素が二酸化炭素製品流を生産する。次に示す第4表は単一HTS反応塔及び2段階LTS反応塔を用いた一般的方法の典型的方法流の流れの運転条件及び組成を示したものである。

第 4 表

一般的HTS/LTS プロセスアンモニアプラント
適用中から高一酸化炭素供給ガス

流れ:	<u>201</u>	<u>203</u>	<u>205</u>	<u>207</u>
温度: °F	732	848	395	402
圧力: psia	466	466	430	411
組成: mol% (乾燥ベース)				
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
不活性ガス	24.2	22.0	22.0	21.4

他の情報

露点: °F	365	345	345	335
H ₂ o / Co 比	4.15	12.5	12.5	133

一方、本発明の方法は、第2図に示すように、
3つの追加反応塔を必要とせず、同様の製品を得
ることができる。第2図に示すように、中から高
濃度一酸化炭素供給ガスと転化反応に要する量の

水は、ライン301 を通して液相転化反応塔303 へ
供給される。製品はライン305 を通じて液相転化
反応塔303 から除去される。アンモニア合成タイ
プの運転における中から高濃度一酸化炭素供給ガ
スに本発明を用いることの有効性を実証するため
に、3つのパイロットプラント実験を行った。市
販の低温転化触媒はHitco からの白色鉱物オイル
であるFreezene100 でスラリー状にしたものであり、
1 泓かくはん機オートクレーブ中で試験された。
各々の実験での供給ガスは、各々約13体積%一酸
化炭素、55.5体積%水素、7.5 %体積二酸化炭素
及び24体積%不活性ガス(例えば窒素)である；
これらすべての体積パーセントは、乾燥ベースで
示されている。次に示す第5表は各3つの実験の
製品及び運転条件の詳細である。

第 5 表

液相転化 実験結果
中から高一酸化炭素濃度供給ガス

実験	温度	圧力	GHSV	H ₂ o / Co		出口ガス組成: 乾燥体積%				Co 転換率
	°C	psig	1/kg-hr	入	口	Co	H ₂	CO ₂	N ₂	
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	

第 6 表

液体の水を用いたLPS結果とスラリー状媒体として
Freezene 100を用いた結果との比較

実験	温度	圧力	GHSV	液体媒体	H ₂ o / Co		出口 乾燥(Ox)	Co 転換率
	°C	psig	1/kg-hr		入口			
1	205	450	2000	水	-	4.5	62.2	
2	205	300	2000	Freezene	4	1.75	85.5	

液体の水は明らかにスラリー媒体としては適さない。これに加え、水スラリー運転では触媒が非常に速く不活性化してしまう。合成ガスに関して15時間の運転では、出口でのCO濃度が乾燥ベースで8.5%に増加していた。触媒解析の結果、触媒の不活性化が進んでいることも示された。X線回折による結晶サイズの解析では、活性な銅結晶の大きさが、液体の水を用いた合成ガスの15時間の運転後は、約90Å以上に成長していることが示された。

[発明の効果]

本発明は少なくとも2つの特別な応用がある。その1つは、高温HTS供給ガスを扱うアンモニアプラントでの既存HTS及び/又はLTS反応塔を置換えることである。2番目は冷却されており乾燥したBOF廃ガスの処理である。このタイプの一酸化炭素の濃度範囲は60~75体積%である。この一酸化炭素濃度が高いガスは触媒寿命を劣化させることなく高い転換率(~95%)でCO₂及びH₂にすることができる。反応熱を効率的に吸収で

の水注入は機器及びエネルギーコストを最小限にしている。

より活性の高い転換触媒が有用になることにより、LTS反応塔(固定ベッド反応塔とは異って)は、反応熱を放出させ、反応塔温度を均一に保つことにより、触媒の活性を十分に活かすことができる。このように、低温で、一酸化炭素漏洩を低くするような転換平衡状態を達成することができる。

LTS触媒の不活性化は、LPS反応塔の利点である。連続した触媒の追加及び取出が比較的簡単に行うことができることで補償できる。

LTS反応塔に装荷されている触媒は、供給状態を調節するためある程度、流れを調節できる。反応塔温度は又、スラリー熱交換器を制御する又は水を注入することによって簡単に変えることができる。反応塔が等温反応のため、より高温の平均運転温度及び幅広い運転温度範囲がLPS方法には応用できる。

HTS反応塔の削除はさらに利点がある。通常で

きるようにするには、液相転化(LPS)は理論的にこのBOF適用に合うようにしている。LTS方法に対する良い候補となる他の産業界でのガス法は次のようなものがある。

- ・ オイルの部分酸化物(POX)、これでは合成ガスとH₂:CO=1のガスが生じる。又、天然ガスのPOX、これでは合成ガスとH₂:CO=2のガスが生じる。
- ・ 石炭ガス化で生じた合成ガスとH₂:COの範囲が0.5~1.0のガス。
- ・ 蒸気-メタン改質器からの製品ガス。

本発明は又一酸化炭素100%の供給ガス流を処理及び転換することができる。

一般的なHTS/LTS方法と比較すると、本発明には多くの利点がある。これら利点を以下に示す。

液相転化は直接、液体の水を反応塔に注入することができる。この設備は蒸気発生器の必要性を除去し、方法をより効率的にすることができる。一般の反応塔では、水スプレーが機械的に触媒をいためるため、このようなことができない。直接

は、新しいHTS触媒を起動している際は、方法ガスは、イオウがLTS触媒に対して毒物質になることを防ぐため、排気される。このイオウはFe/Cr HTS触媒から生じる。Crを含む使用済HTS触媒の処分を削除することができる。

LPSは蒸気/炭素(蒸気/C)比が低くても良い。エネルギーを気にしている産業界は、エネルギーコストを減らすため、蒸気-メタン改質器中の蒸気/C比を低くして運転しようとしている。低蒸気/C比は、転換反応塔の入口での一酸化炭素濃度が高くしてしまう。LPS反応塔は追加の反応熱を効率的に除去し、反応塔の特性を維持することができる。

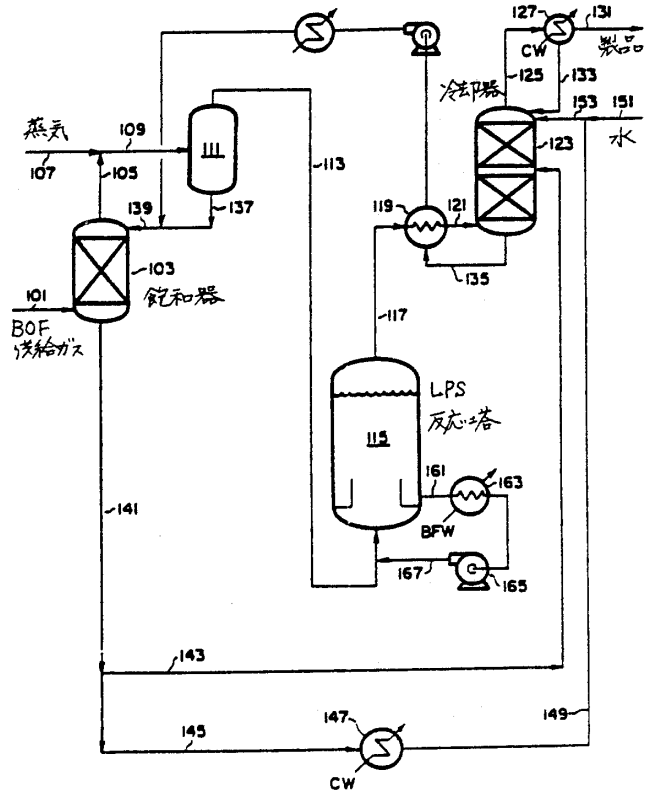
4. 図面の簡単な説明

第1図は、BOF廃ガスを水素と二酸化炭素に転換する本発明の方法の図示的模式図、第2図は、中から高濃度一酸化炭素供給ガスを水素及び二酸化炭素に転換する本発明の方法の構成図、第3図は、BOF廃ガスを水素で二酸化炭素に転換する一般的な転換方法の図示的模式図、第4図は中から高

濃度一酸化炭素供給ガスを水素及び二酸化炭素に
 転換する一般的転化方法の構成図である。

特許出願人 エアー・プロダクツ・アンド・ケミ
 カルス・インコーポレーテッド
 代理人 押 田 良 久

FIG. 1



先行技術

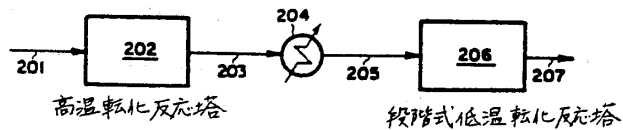


FIG. 4

液相転化反応塔

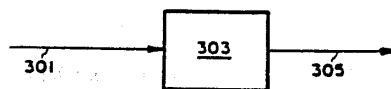


FIG. 2

FIG. 3 先行技術

