

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-227532

⑬ Int. Cl.⁴

C 07 C 31/04
C 01 B 3/38
C 07 C 29/15

識別記号

庁内整理番号

7457-4H
7918-4G
B-7457-4H

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 メタノール合成用炭化水素ガス増湿用補給水の製造装置

⑯ 特 願 昭62-58996

⑰ 出 願 昭62(1987)3月16日

- ⑱ 発 明 者 新 川 利 和 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
- ⑲ 発 明 者 永 井 英 彰 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号 三菱重工業株式会社内
- ⑲ 発 明 者 牧 原 洋 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
- ⑲ 発 明 者 長 谷 川 繁 夫 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
- ⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
- ㉑ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
- ㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

メタノール合成用炭化水素ガス増湿用補給水の製造装置

2. 特許請求の範囲

- (1) 粗メタノールを蒸留塔で蒸留する際排出される蒸留塔廃水供給手段、空気供給手段を備え、内部に充填物を装填してなることを特徴とするメタノール合成用炭化水素ガス増湿用補給水の製造装置。
- (2) 充填物が蟻酸分解触媒材料である特許請求の範囲(1)の製造装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はメタノール合成プラントの水蒸気改質のために天然ガスを増湿する目的で使用される増湿器の補給水の製造装置に関する。

〔従来技術〕

メタンの如き炭化水素からメタノールを工業的に製造する場合は、所謂、炭化水素の水蒸気

改質法により水素、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とした混合ガスを製造し、これを銅系触媒に接触させてメタノールを得るのが通常の方法である。

この水蒸気改質法を実施する反応炉管内に供給する流体は、メタンCH₄の如き炭化水素を主成分とする原料炭化水素ガスに対しモル比としてC 1に対しH₂O 1.2~5の比で水蒸気を混合させるのが通常の方法である。例えばCH₄ 1 m³に対しH₂O 3.5 m³を添加する訳であつて、炭化水素の水蒸気改質法は水蒸気使用量が非常に多く、水蒸気供給のための熱エネルギー節減はプラント運転コストに大きく影響するものである。

この熱エネルギー節減のため温度の低い熱源の有する熱エネルギーを有効に利用する目的で増湿器あるいはサチユレーターと称する設備を用いる技術が開発されている。〔「三菱(MGC/MHI)メタノールプロセス」高瀬他著、三菱重工技報vol.23, No.1, 93頁(1986)〕

この増湿器に供給する水源として上記引用文

献では水蒸気改質ガスを冷却する過程の凝縮水を用いることが言及されている。しかしこの凝縮水は水素、酸化炭素その他のガスを少量溶解しているがこの溶解ガスを除去すれば圧力100 atm以上の高圧ボイラの給水として使用し得る高純度の水であつてメタノール合成プラントの水経済上からは、この凝縮水を炭化水素の増湿に使用することは必ずしも最善ではない。

また、この水蒸気を河水などを清浄化した清水より得ようとする、造水コストが高くなるという欠点がある。

そこで炭化水素の増湿のための補給水として蒸留塔廃水を用いることが考えられるが、該排水にはメタノール合成の副反応生成物としての蟻酸が存在しており、蟻酸が強い腐食性を有することから増湿器の構造材料の腐食対策に難点があり、従来はあまり採用されていながつたが、最近存在する蟻酸をアルカリで中和し、炭化水素ガスの増湿器に補給する方法が提案されている。(特開昭57~18640号公報)し

(3)

では増湿器出口の H_2O 分圧は水蒸気改質炉供給ガスとして不充分であるため、ボイラ水蒸気、あるいは高圧タービン抽気を追加混合して適正な H_2O/C 比にする必要がある。

この211℃という温度は機器構造材料の腐食の見地からは厳しい条件であつて、原子力プラントの高温水によるステンレス鋼の応力腐食割れ問題で公知の如く水に含有される微量の腐食性物質により構造材料の腐食が問題となる。

蒸留塔廃水の組成の例は表1に示すとおりであり、腐食作用の小さい炭化水素と腐食作用の大きい蟻酸と蟻酸メチルが不純物として含有されている。

表1 蒸留塔廃水の1例

H_2O	99.98	重量%
ギ酸	100	ppm
CH_3OH	100	ppm
C_2H_5OH	1.8	ppm
2-propanol	0.1	ppm
n-C ₄	15.4	ppm

(5)

かしながら、この方法は水の蒸発により中和されたアルカリ塩(蟻酸ソーダなど)、アミン塩が析出するという欠点があるため水の蒸発量を制限しなければならぬという問題点があつた。

[発明が解決しようとする問題点]

水蒸気改質反応炉管内流体圧力は10~40 atmが工業的に広く用いられており、増湿器の運転圧力もこれとほぼ同じ条件である。この増湿器入口のメタンを主成分とする炭化水素ガス(天然ガスNGとも称する)の H_2O 分圧は1 atm以下であつて、この H_2O 分圧を高めることが増湿器の機能であるが、例えば圧力35 atmの運転圧で H_2O 分圧を20 atmまで高めようとする場合は水の飽和蒸気圧から211℃の水温にする必要がある。(平衡が得られるとして)

この条件では炭化水素分圧15 atm、水の分圧20 atmとなり両者の比は1:1.3となる。この条件は利用し得る熱源流体の有する温度と流量(熱量)と伝熱構造仕様によつて異なるのでプラントの熱設計条件で変り得るが、この例

(4)

蟻酸が腐食性の大きい有機酸であることは公知であり、その水中濃度100 ppmの時はpH 3.17、500 ppmの時はpH 2.82である。

従つて、蒸留塔廃水中の蟻酸を除去することが増湿器の補給水として用いる場合に最も有効な手段であるが、従来はその手段が得られていながつた。

前述したように蒸留塔廃水に苛性ソーダの如きアルカリを添加中和する方法が提案されているが、これまた前述したような欠点があり実用性がない。

[発明の目的]

本発明はメタノール合成プラントの水蒸気改質のために天然ガスを増湿する目的で使用される増湿器の補給水として蒸留塔廃水を利用する際、問題となる該廃水中の蟻酸を合目的に除去し、増湿器の補給水として有効に利用しようとする方法を提供しようとするものである。

[問題点を解決するための手段]

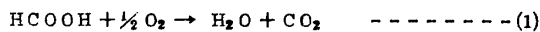
本発明は粗メタノールを蒸留塔で蒸留する際

(6)

排出される蒸留塔廃水供給手段、空気供給手段を備え、内部に充填物を装填してなることを特徴とするメタノール合成用炭化水素ガス増湿用補給水の製造装置である。

本発明として好ましい態様としては、上記構成中、充填物として蟻酸分解触媒材料を使用することがあげられる。

本発明において蒸留塔廃液中の蟻酸分解によるメタノール合成用炭化水素ガス増湿用補給水の製造装置は蒸留塔廃水に酸素含有ガス、例えば空気を接触させて蟻酸を下記(1)式に縦つて酸化分解させるものである。



当然ながら、工業的には空気が最も安価であるので、以下、空気を代表にとつて説明する。

この空気の送入量には拘束されず(1)式の反応に必要なモル比よりも過剰にすることも妨げない。またこの(1)式の反応で蟻酸の全量を分解反応させることは必要でなく増湿器構成材料の腐食が軽減できれば本発明の目的は達せられるも

(7)

1 図中、1 は分解器（蟻酸の）、2 は充填物を充填した充填層、3 はポンプ、4 は脱気塔、5 は蒸留塔廃水の供給ライン、6 は空気供給ライン、7 はベントガス排出ライン、8 は処理水排出ライン、9 は処理水循環ライン、10 は処理水ライン、11 は加熱媒体供給ライン、12 は脱気塔ベントガス排出ライン、13 は図示省略増湿器への処理水補給ラインである。

図示省略の蒸留塔の塔底より取り出された廃水はライン5より分解器1内に送入され、充填層2を流下する。一方、充填層2の下方のライン6より送入された空気は充填層2を上昇し、気液向流接触する。

この充填層2にはラシヒリング、レッシングリングのような充填物が充填されている。この充填物は SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 の何れかを含有するものとするものが良いが、これに拘束されない。(1)式の反応を加速するものであれば良い。

充填層2上部から分散流下させられた蟻酸を

(9)

のである。

蟻酸を分解させた後の蒸留塔廃水中には当然ながら空気（酸素）が含有されているが、水に含有される酸素は腐食の見地から有害であり、これを脱気器で除去すべきである。

蟻酸の酸化反応(1)式の反応速度を大にする目的から、充填物として固形の蟻酸分解触媒を用いることが好ましい。

又、蒸留塔廃水に接触させた空気は（分解反応生成物などを含む）当然ながらその温度に相当する蒸気圧分の水を含含有しており、これを回収するようにしてもよい。更に充填塔型の本発明装置ではその反応速度にもよるが、循環により有効反応時間を大にして分解度を高めるようにしてもよい。

以下、本発明のメタノール合成用炭化水素ガス増湿用補給水の製造装置の実施例を第1図～第4図によつて説明する。

[実施例 1]

第1図は本発明装置の一実施例であつて、第

(8)

含有する蒸留塔廃水は空気中の酸素で酸化されて(1)式の反応を起こすのであるが、この充填物により反応速度が加速（触媒効果）される。

この(1)式の反応により生じた分解ガスは空気と共に分解器1内を上昇し、分解器上部のベントガス排出ライン7から放出させられる。このにおいて、空気は分解ガスを搬送するキャリアーガスとしての機能をも有することになる。

充填層2を1回通過させたのみでは(1)式の反応量が小さく、処理水排出ライン8からの処理水中の蟻酸濃度が充分低下しない時はポンプ3により処理水循環ライン9により複数回充填層2を通過させるようにするのがよい。

蟻酸濃度が低下した処理水は処理水ライン10より脱気器4へ送入し、加熱媒体供給ライン11に供給されている加熱媒体によつて加熱し、水中の溶存酸素などをベントガス排出ライン12より放出し、図示省略の増湿器へ移送させられる。

[実施例 2]

(10)

実施例1においては、蒸留塔廃水と空気とを交流接触するようにされているが、第2図に示すように、これらを並流接触するようにしてもよい。第2図中、第1図と同一符号は第1図と同一部を示すので説明は省略する。

〔実施例3〕

この実施例は処理水循環ライン9に加熱器14を設けたものであり、その他は実施例1と同一である。

第1図の装置では分解器1のペントガス排出ライン7から、ペントガスと共にその温度に相当する蒸気圧分のH₂Oが流出する。換言するとこの流出水蒸気の蒸発潜熱に相当する温度降下が生ずる。この温度を適正条件に維持する目的でこの実施例のものには加熱器14を設けたものである。

この加熱器は当然ながら第2図の装置の処理水循環ライン9にも設けることができる。

〔実施例4〕

第4図は分解器1中の充填層2を2段にし、

(11)

して使用しうるようになり、その工業的効果は絶大なものがある。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第4図は本発明の実施例を説明するための図である。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮一
代理人	安	西	篤夫
代理人	平	石	利子

(13)

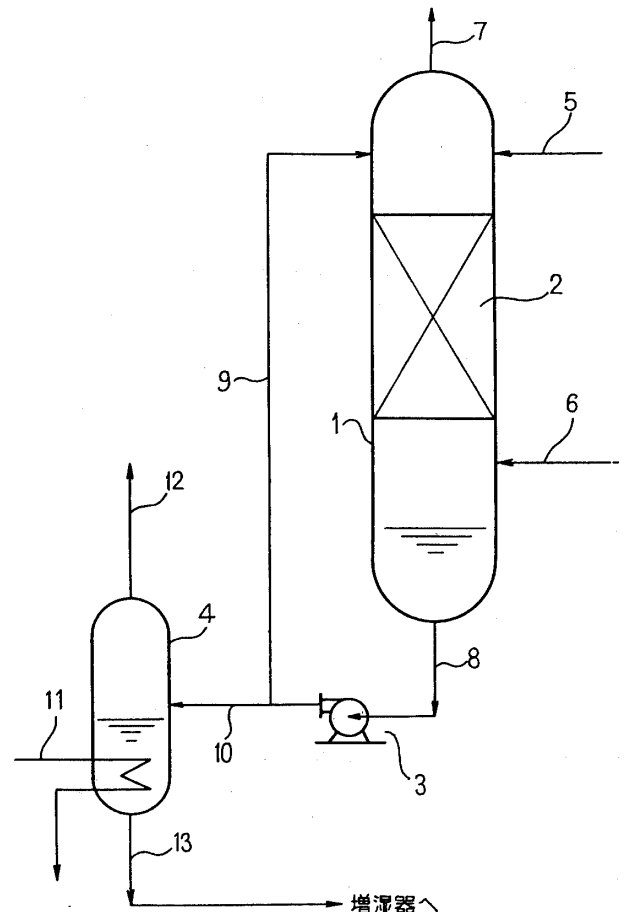
かつ分解器1のペントガス排出ライン7からのペントガスを冷却器15で冷却し、気水分離器16で、凝縮水とペントガスに分離し水を回収するようにしたものである。第4図中、1～13は第1図と同じであり、17は気水分離器16のペントガス排出ライン、18は同分離器16の凝縮水排出ラインである。

第4図では脱気塔4からのペントガス排出ライン12を分解器1の充填層2の下方に連絡させている例を示しているが、該ペントガス排出ライン12に冷却器、気水分離器を設けて、該ペントガスから独立して凝縮水を回収採取するようにすることもできる。

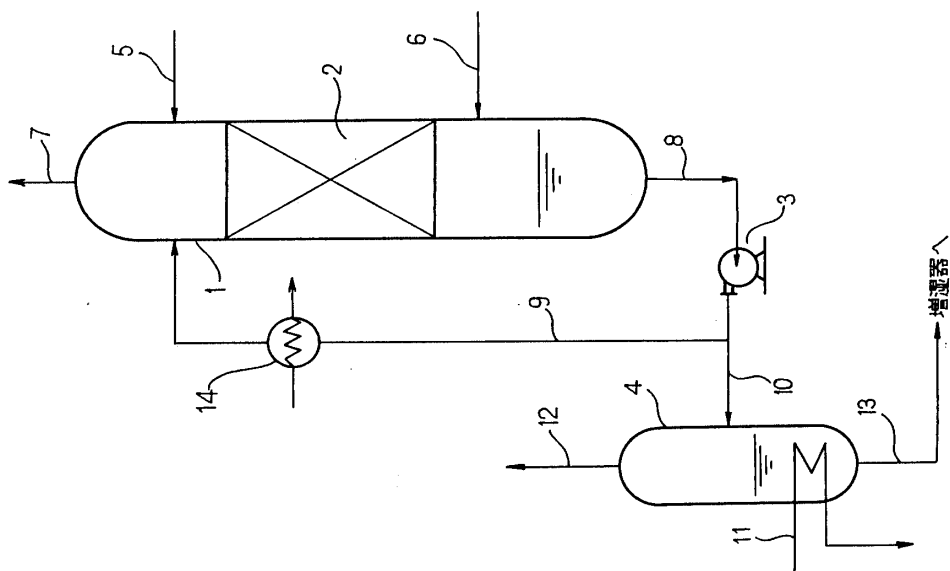
〔発明の効果〕

メタノール合成プラントでは10,000トンのメタノールを製造するために、約100トンの清水（一般にはイオン交換した純水）を蒸留塔に送入して抽出蒸留を行うが、この水が蒸留塔廃水となる。この蒸留塔廃水を本発明によりメタノール合成用炭化水素ガス増湿用補給水と

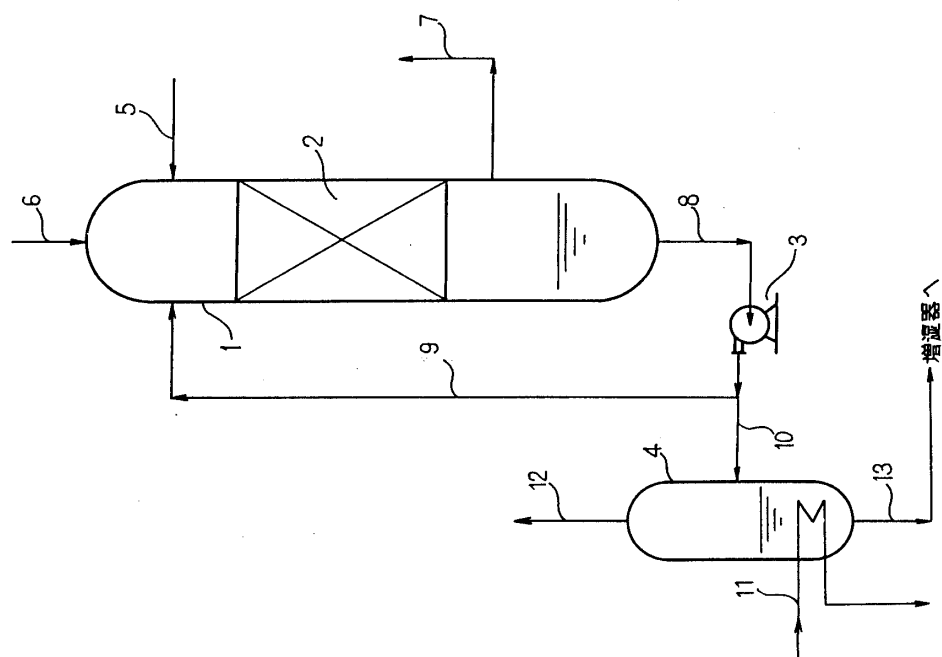
(12)



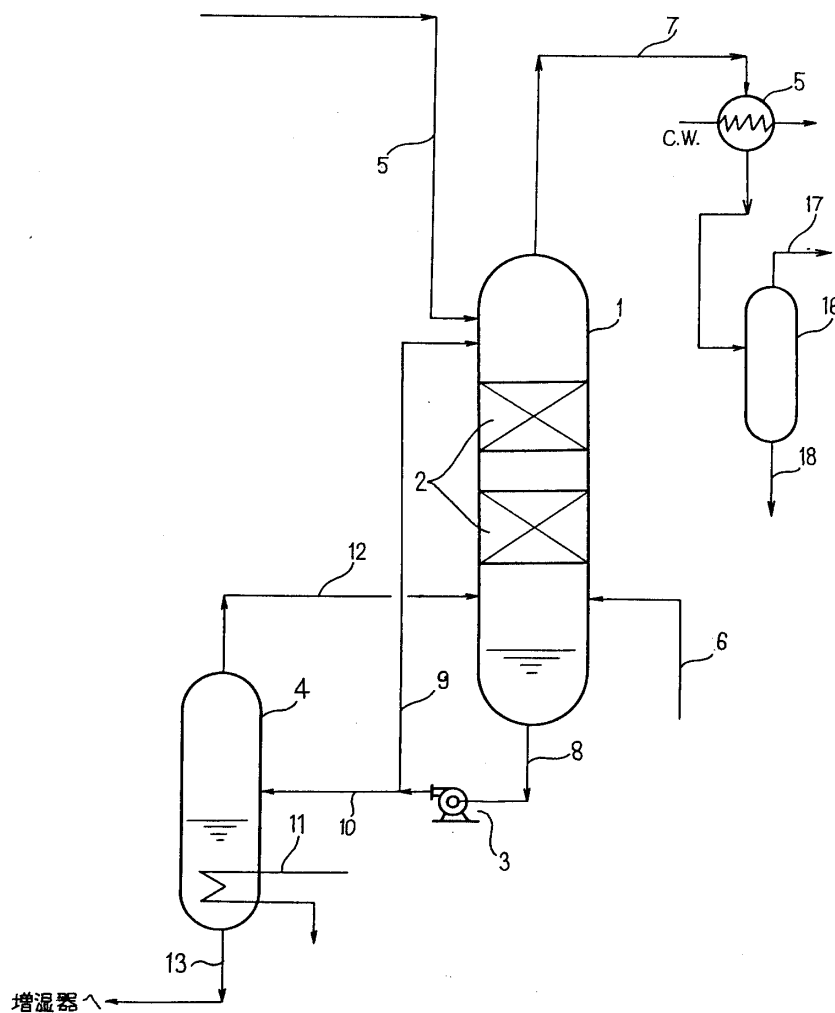
第1図



第 3 図



第 2 図



第 4 図