

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5046437号
(P5046437)

(45) 発行日 平成24年10月10日(2012.10.10)

(24) 登録日 平成24年7月27日(2012.7.27)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 C 1/04 (2006.01)
 C O 1 C 1/04 E
 C O 1 C 1/04 J

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-31385 (P2001-31385)	(73) 特許権者	590000282
(22) 出願日	平成13年2月7日(2001.2.7)		ハルドール・トブサー・アクチエゼルスカ
(65) 公開番号	特開2001-240412 (P2001-240412A)		ベツト
(43) 公開日	平成13年9月4日(2001.9.4)		デンマーク国、2800 リングビー、ニ
審査請求日	平成19年12月21日(2007.12.21)		マレベエイ、55
(31) 優先権主張番号	PA200000207	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成12年2月10日(2000.2.10)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	デンマーク (DK)	(74) 代理人	100092244
(31) 優先権主張番号	PA200000248		弁理士 三原 恒男
(32) 優先日	平成12年2月17日(2000.2.17)	(74) 代理人	100111486
(33) 優先権主張国	デンマーク (DK)		弁理士 鍛冶澤 實
		(72) 発明者	エリック・アンドレアス・ガム
			デンマーク国、2970 ヒュルスホルム、
			メレベエイ、22

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニアを製造するための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アンモニア合成ガスのプロセス流を鉄をベースとするアンモニア生成触媒を有する少なくとも頂部触媒床、第二の触媒床及び底部触媒床に順々に通しそしてその合成ガスを触媒床で反応させ、触媒床を離れる部分的に反応した合成ガスを各触媒床の間に配置された熱交換器で熱交換することによって中間冷却しそしてアンモニアリッチの生成物流出物を引き出す、アンモニア反応器で高温高压でアンモニアを製造する方法であって、プロセス流を、頂部触媒床に導入する前に、部分的に転化された合成ガスを中間冷却する間に間接熱交換によって予備加熱された合成ガスの第一の供給流とプロセス流の温度を調整するための合成ガスの第二の供給流とを一緒にすることによって得、第一の供給流を部分的に転化された合成ガスを冷却するための熱交換器に順々に通す上記アンモニア製造方法において、第二の触媒床中のプロセスガスの空間速度が頂部触媒床での空間速度の0.65～2.00倍であることを特徴とする上記方法。

【請求項 2】

円筒状耐圧シェル内に、

鉄をベースとするアンモニア生成触媒を担持しそして共通の軸の回りに直角に配置された少なくとも1つの頂部触媒床、第二の触媒床および底部触媒床；

触媒床からの部分的に転化されたアンモニア合成ガスを新鮮なアンモニア合成ガスの第一の供給流で間接的に熱交換することによって触媒床からの部分的に転化されたアンモニア合成ガスを中間冷却するために各触媒床の間に配置された中間熱交換手段；

第一の供給流を導入するための入口手段および第二の供給流を反応器に導入するための入口手段；

頂部触媒床に第一および第二供給流を通すための手段；および

頂部触媒床にプロセス流を導入する前にプロセス流と供給流とを一緒にするための手段を装備し、第一の供給流に通すための手段が中間熱交換器を直列に連結するための通路、および入口手段からの第一の流れを中間熱交換手段を通して供給流と一緒にするための手段へ通すための通路で構成されているアンモニア反応器において、第二の触媒床と頂部触媒床との容積比が0.5～1.5であることを特徴とする、上記アンモニア反応器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明が属する技術分野】

本発明は、部分的に転化された合成ガスを中間で間接冷却しながら合成ガスを一連の触媒床に通すことによって、窒素および水素よりなる合成ガスからアンモニアを製造するための方法および反応器に関する。特に本発明は、第一触媒床と第二触媒床とが略等しい容積比でそして部分的に転化された合成ガスが新鮮な合成ガスの単一の流れと間接的に熱交換することによって冷却される様な一連の触媒床に配置されている、鉄をベースとするアンモニア生成触媒と合成ガスを接触させて反応させる上述の種類の改善された方法および該方法で使用されるアンモニア反応器に関する。

【0002】

【従来の技術】

20

アンモニア合成ガスからの工業的なアンモニアの製造は最も一般的には多数の連結された断熱的に運転される触媒床に配置されている鉄系触媒にガスを接触させることによって実施される。合成ガスの圧力、温度および空間速度（標準温度および圧力で1時間当りに触媒の単位容積を通過するガス容量と規定される）は生成物流出ガス中のアンモニア濃度を制御する。鉄をベースとするアンモニア触媒と接触させて水素および窒素からアンモニアを生成する際の動的および熱力学的な特定の反応のせいで、部分的に反応した合成ガスを各触媒床の間で冷却して適当な反応収率を得なければならない。アンモニア収率を向上させる工業界における他の一般的なアプローチ法は、次の触媒床の触媒容積を増加させることによってガスが一連の触媒床を通る様に空間速度を減少させている。

【0003】

30

色々な種類のアンモニア反応器が従来公知である。よく使用される種類の反応器は触媒床間で反応熱を除いたり制御したりするためのインターベッド熱交換器を有する多数の触媒床を有するものである。

【0004】

米国特許第4,181,701号明細書には、触媒床の一つの上に据えつけられた中央熱交換器と一緒に頂部触媒床および底部触媒床を持つアンモニア反応器を開示している。合成ガスのプロセス流は別の反応器の内部で下記供給流と一緒にすることによって得られる：

反応器シェルを冷却するためのおよび生成物流を冷却するためのシェル流、中央熱交換器を冷却するための交換流およびプロセス流の温度を最終調整するためのバイパス流。

40

【0005】

更に、2つより多い触媒床を有する反応器中で、部分的に転化されたアンモニア合成ガスを間接冷却することも従来公知であり、かつ工業界で一般的に適用されている。

【0006】

それによって合成ガスは、触媒床の間での熱交換器に沢山の別々の流れとして通される新鮮な合成ガスで間接的に冷却される。これらの流れは反応器シェルの上に据えつけられた別々のパイプコネクタを通して導入される。

【0007】

別々のガス流を用いて沢山のインターベッド熱交換器における部分的に転化された合成ガスの間接冷却を用いた公知のアンモニア分離法および反応器の重大な欠点は、非常に沢山

50

の入口手段を必要としそしてアンモニア反応器中を複雑に導くことを必要とすることである。

【0008】

ガスを簡単に取扱そして導くアンモニアの製造法および反応器はヨーロッパ特許出願公開 (A) 第 873, 972 号明細書に掲載されている。この特許刊行物の方法および反応器によってプロセス流は、第一の触媒床に導入する前に、部分的に転化された合成ガスを間接冷却する間に間接的に冷却する間に間接熱交換によって予備加熱された合成ガスの第一の供給流、生成物流出物と間接熱交換することによって予備加熱された合成ガスの第二の供給流およびプロセス流の温度を調整するための合成ガスの第三の供給流と一緒にすることによって得られる。第一の供給流は部分的に転化された合成ガスを冷却するためのインターベッド (interbed) 熱交換器に引き続いて通す。

10

【0009】

上記の公知のアンモニア反応器および方法は α -鉄の触媒的に活性な状態にする工程の間に還元される磁鉄鉱の主要成分を含有する鉄をベースとする通例の触媒を用いて運転される。

【0010】

最近、グラファイト担体にルテニウムを担持して構成される高活性のアンモニア触媒は沢山の工業用アンモニア反応器で使用されてきた。ルテニウムのアンモニア触媒の主要な長所は、通例の鉄触媒を使用することによって得られるものに比較して高い容積活性および少ない触媒容量である点である。ヨーロッパ特許出願公開 (A) 第 931, 586 号明細書に開示されるアンモニア反応器は頂部で閉じられておりそして中央の触媒床が通例の鉄系アンモニア触媒を担持しておりそして底部触媒が頂部触媒より少ない容積を有しそして中央の触媒床が炭素にルテニウムを担持した触媒を担持している。アンモニア合成ガスのプロセス流は、3つの別々の入口流を頂部触媒床の上流で一緒にすることによって得られる上記の間接冷却反応器にある。

20

【0011】

ルテニウムをベースとするアンモニア触媒の高い活性が触媒容積を低減させるにも係わらず、ルテニウムをベースとする触媒の主要な欠点は機械的安定性がないことおよび著しく価格が高いことである。これらはこれらの触媒を用いる際に必要とされる触媒容積の減少を相殺するのに十分でない。

30

【0012】

【発明の構成】

本発明者は、プロセスガス流の生成の際の別々の合成ガス入口流の数を減少させそして種々の触媒床でのプロセスガス空間速度を調整した場合に、プロセスガスを間接冷却することおよび慣用の鉄系アンモニア触媒を用いて運転される多重触媒床でのアンモニア合成法およびその反応器においてのガスの取扱および案内が匹敵するアンモニア生成収率のもとで更に改善されることを見出した。

【0013】

上記の発見に従って、本発明はアンモニア合成ガスのプロセス流を、少なくとも3つの触媒床に順々に通しそして合成ガスを各触媒床で反応させ、触媒床を離れる部分的に反応した合成ガスを各触媒床の間に配置された熱交換器で熱交換することによって中間冷却しそしてアンモニアのリッチな生成物流出物を引き出す、アンモニア反応器で高温高压でアンモニアを製造する方法において、プロセス流を、頂部触媒床に導入する前に、部分的に転化された合成ガスを中間冷却する間に間接熱交換によって予備加熱された合成ガスの第一の供給流とプロセス流の温度を調整するための合成ガスの第二の供給流とと一緒にすることによって得、第一の供給流を部分的に転化された合成ガスを冷却するための熱交換器に順々に通しそして第二の触媒床中のプロセスガスの空間速度が頂部触媒床での空間速度の0.65~2.00倍であることを特徴とする上記方法に関する。

40

【0014】

更に本発明は、簡単な入口および各触媒床の間の部分的に反応した合成ガスを間接熱交換

50

の際に冷却媒体として作用する新鮮な合成ガスを分配するためのパイプ供給手段を用いた上記の方法で使用するためのアンモニア反応器を提供する。

【0015】

それ故に本発明のアンモニア反応器は、円筒状耐圧シェル内に、

鉄をベースとするアンモニア生成触媒を担持しそして共通の軸の回りに垂直に配置されそして一列に連結した少なくとも頂部触媒床、第二の触媒床および底部触媒床；

触媒床からの部分的に転化されたアンモニア合成ガスを新鮮なアンモニア合成ガスの第一の供給流で間接的に熱交換することによって触媒床からの部分的に転化されたアンモニア合成ガスを中間冷却するために各触媒床の間に配置された中間熱交換手段；

第一の供給流を導入するための入口手段および第二の供給流を反応器に導入するための入口手段；

頂部触媒床に第一および第二供給流を通すための手段；および

頂部触媒床にプロセス流を導入する前にプロセス流と供給流とを一緒にするための手段を装備し、第一の供給流に通すための手段が中間熱交換器を一列に連結するための通路、および入口手段からの第一の流れを中間熱交換手段を通して供給流と一緒にするための手段へ通すための通路で構成されているアンモニア反応器において、そして第二の触媒床と頂部触媒床との容積比が0.5～1.5であることを特徴とする。

【0016】

本発明を、唯一の図に本発明の特別な実施態様に従うアンモニア反応器の各区分を示す全くの概略図で以下に更に詳細に説明する。

【0017】

本発明を実施する場合には、新鮮なアンモニアガス2を本発明の特別な実施態様に従って構成されているアンモニア反応器4に導入する。合成ガスは2つの別々の供給流6および10に、反応器のシェル12中に配置された入口16および20を通して導入する。反応器4はシェル内に頂部触媒床24、第二の触媒床26および底部触媒床28を有している。触媒床24と26との間および触媒床26と28との間に熱交換器30および32が、触媒床24および26を離れる部分的に転化されたプロセス流37を冷却するために配置されている。新しい合成ガスはプロセス流36中を触媒床24に通しそして触媒床24で部分的に転化される。次いで部分的に転化されたこの合成ガスは、触媒床26および28を順々に通ってプロセス流中37を通過する。該流中の窒素および水素を触媒床に通すことによって発熱的に反応させてアンモニアとする。アンモニアのリッチな生成物流38を出口40を通して反応器から引き出す。

【0018】

以上に記載した通り、水素と窒素との間の反応は触媒床で発熱的に進行しそしてプロセス流の温度が上昇する。熱力学的理由のためにプロセス流37の温度は、触媒床26および28中に導入される前に低下させるべきである。それ故にこの流は、熱交換器32および30を順々に通過する供給流6との間接的熱交換によって熱交換器30および32中で冷却される。

【0019】

熱交換器を通すことによって供給流6は上述の通りに間接的な熱交換によって予備加熱される。次いで予備加熱された供給流は新鮮な合成ガス流10と一緒にされ、頂部触媒床24の上流でプロセス流36となる。プロセス流36の温度は冷たい流れ10の添加によって調整される。

【0020】

上記の反応器において頂部触媒床24および第二触媒床26中のそれぞれの反応温度は入口流6および10の間の流量比によって決められる。流れ2中の新鮮な合成ガスの温度は底部触媒床への入口の温度を制御する。

【0021】

第二触媒床の入口温度を最適な温度内の2つの上記の流れで制御することは2つより多い触媒床を持つアンモニア反応器中では不可能である。

10

20

30

40

50

【0022】

本発明の方法および反応器では、しかしながら第二の触媒床中での最適温度から逸脱しても上述の通りに規定されそして以下の実施例で示す通り頂部触媒床と第二触媒床との間の容積比または空間速度でアンモニア生成収率に僅かしか影響を及ぼさない。

【0023】

【実施例】

図1に示しそして既定サイズの耐圧シェルを用いた上記の説明で詳細に記載した反応器は、反応器の頂部触媒床と第二の触媒床との間の4つの異なる容積比を用いて実施した。実験における頂部触媒床と第二の触媒床との間の容積比は0.5～3.0の間にあった。各容積比について第一の実験を実施した。これによって第二触媒床への入口温度は最大生成物収率で得るために調整した。次の実験において第二触媒床への入口温度は最適な運転温度の上および下の2つの値の範囲内で変化しそして各容量比について生成物収率を測定した。上記条件およびこれによって得られる結果を以下の表に総括する。

【0024】

最適温度での生成物収率を各容量比で生成物収率への温度の偏差の影響を比較するために、最適温度での収率を100%とする。

【0025】

【表1】

最適入口温度からの偏差	-20	-16	-11	0	11	16	20
生成物収量, MTPD 第二床 / 頂部床 = 0.50	1539.3	1541.9	1544.4	1547.0	1544.3	1541.2	1538.0
頂部床 / 第二床 = 0.80	1543.4	1547.0	1550.6	1554.2	1550.6	1546.7	1542.7
第二床 / 頂部床 = 1.00	1543.4	1547.9	1552.6	1557.0	1552.7	1548.0	1543.4
第二床 / 頂部床 = 1.50	1538.4	1544.6	1550.9	1557.1	1551.4	1545.9	1541.2
第二床 / 頂部床 = 2.00	1524.0	1534.5	1543.9	1553.0	1547.4	1541.8	1533.6
第二床 / 頂部床 = 3.00	1498.6	1510.6	1522.7	1534.0	1525.2	1517.0	1509.4
生成物収率 (%) 第二床 / 頂部床 = 0.50	98.9	99.0	99.2	99.4	99.2	99.0	98.8
頂部床 / 第二床 = 0.80	99.1	99.4	99.6	99.8	99.6	99.3	99.1
第二床 / 頂部床 = 1.00	99.1	99.4	99.7	100.0	99.7	99.4	99.1
第二床 / 頂部床 = 1.50	98.8	99.2	99.6	100.0	99.6	99.3	99.0
第二床 / 頂部床 = 2.00	97.9	98.6	99.2	99.7	99.4	99.0	98.5
第二床 / 頂部床 = 3.00	96.2	97.0	97.8	98.5	98.0	97.4	96.9

【0026】

上記の結果から明らかな通り、第二触媒床での最適運転温度から逸脱したときの生成物収率の低下は、本発明に従い0.5～1.5の間の第二触媒床と頂部触媒床との触媒容積の配分を有する反応器および方法では、アンモニア工業で一般に使用される従来公知の通り相応する触媒容積比が2.0～3.0の間の比で運転される反応器および方法に比較してあまり大きくはない。別の長所としては、本発明に従って頂部触媒床と第二触媒床の触媒を0.5～1.5の上記容量比にした場合に生成物収率が増加する。1.0～1.5の容量比では最適温度条件でのt/日の生成物収率は3.0の一般的に使用される触媒容積比で得られる最善収率に比較して約2%高い。

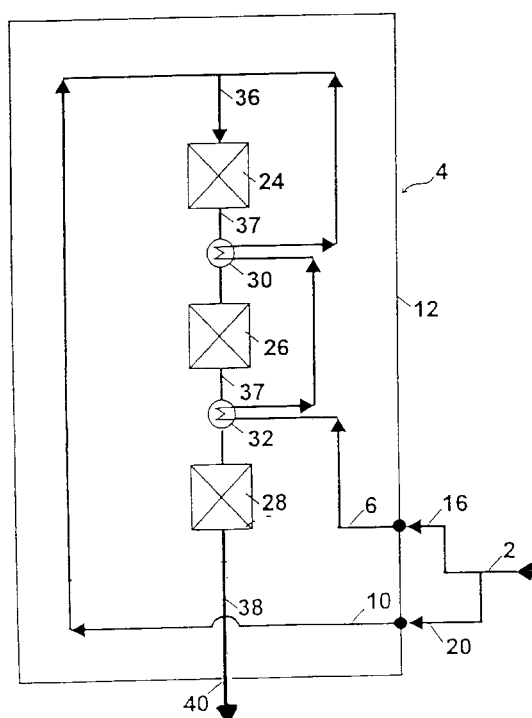
【図面の簡単な説明】

【符号の説明】

2・・・新鮮なアンモニアガス
4・・・アンモニア反応器
6、10・・・供給流
12・・・反応器のシェル
16、20・・・シェルの入口
24・・・頂部触媒床
26・・・第二の触媒床
28・・・底部触媒床
30、32・・・熱交換器
36、37・・・プロセス流
38・・・生成物流
40・・・出口

10

【図 1】



フロントページの続き

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開昭55-020295 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01C 1/04

B01J 8/04