

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第1区分
 【発行日】平成23年12月22日(2011.12.22)

【公開番号】特開2010-138051(P2010-138051A)
 【公開日】平成22年6月24日(2010.6.24)
 【年通号数】公開・登録公報2010-025
 【出願番号】特願2008-318394(P2008-318394)
 【国際特許分類】

C 0 1 C 1/04 (2006.01)
 C 0 1 B 3/38 (2006.01)
 C 0 1 B 3/56 (2006.01)
 C 0 7 C 27/06 (2006.01)
 C 0 7 C 31/04 (2006.01)
 C 0 7 C 29/78 (2006.01)

【F I】

C 0 1 C 1/04 K
 C 0 1 B 3/38
 C 0 1 B 3/56 Z
 C 0 7 C 27/06
 C 0 7 C 31/04
 C 0 7 C 29/78

【手続補正書】
 【提出日】平成23年11月9日(2011.11.9)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0022
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0022】

更に、本発明は、より好適には、前記反応熱を水蒸気発生形で回収するタイプのメタノール合成反応器として、前記文献1のFig. 79に記載されているように、少なくとも反応器が充填されたメタノール合成触媒で囲まれたボイラー管群と反応ガス分散あるいは集積のためのセンターパイプで構成されており、かつ反応ガスが触媒層を塔径方向に流れる(ラジアルフロー)構造を持ったものを使用する。

図1から分るように、メタノール合成工程からパージされ、凝縮分離工程104で気液分離された余剰水素を含むガス22は、水素回収装置105により分離回収され、少量のCOを含む水素に富むパージガス23と、少量の水素とCOに富むガス24に分離される。前記少量のCOを含む水素に富むパージガスを、アンモニア製造用合成ガス9に合流させてアンモニア合成の反応ガス10とすること、並びにCO転化工程203にてライン10に含まれるCOのほとんどをCO転化によってCO₂に転化させたアンモニア用合成ガスは脱炭酸装

置204で前記アンモニア用合成ガスからCO₂が除去される。除去されたCO₂(ライン15)をメタノール用合成ガス5に合流させてメタノール合成の反応ガスとすれば、メタノール製造プロセスの脱硫及び水蒸気改質工程101並びにアンモニア製造プロセスの脱硫、一次改質工程201及び二次改質工程202の設計容量を増やさなくても(すなわち、原料天然ガスを増やすことなく)、メタノール、アンモニア共に相当量増産することが可能となり、メタノール、アンモニアをそれぞれ独立に生産する場合に比べ原料天然ガスの使用量の著しく少ない、メタノールとアンモニアの併産を可能とする。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

脱炭酸工程 204 から取り出された純度の高い CO_2 流れ 13 は、メタノールの併産割合を最小としたい場合には全量流れ 14 として系外に放出する。また、メタノールの併産割合を最大としたい場合には、メタノール用合成ガス製造のための水蒸気改質炉工程 101 からのメタノール合成用の粗合成ガス 5 から熱回収及び冷却して凝縮水を分離（図示省略）した流れと混合できる圧力まで圧縮機 306 により昇圧され、流れ 15 となって混合されて流れ 16 となる時、前記式（3）の量論比 R が 2 を下回ることはないように、必要であれば流れ 13 から不要分の CO_2 相当量を流れ 14 として系外に放出除去する。ここで、 CO_2 流れ 15 の量を調整することによって、理論的には原料原単位を変えることなくメタノールとアンモニアの併産割合を調整することが可能である。尚、現実には、使用する圧縮機の CO_2 処理量に起因する機械効率あるいはメタノール製造プラントにおける水素回収工程 105 のパージガス処理量に起因する分離効率の微小変化の影響により燃料ガス 24 に回る水素のロス等の変動が影響するが、全体エネルギーバランス上の差異は 1% 以下に収まることを通常の当業者の方法で試算できる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

メタノール合成ループからのパージ 22 には、未反応の水素、 CO 、二酸化炭素が含まれるが、このうち水素はアンモニア合成の原料ガスとして使用できるため、水素回収工程 105 を介してできるだけ多くの水素を回収する。水素回収工程 105 としては、水素透過性機能膜を用いた膜分離あるいは圧力スイング吸着分離（PSA）等を採用することが考えられる。こうして得られた水素に富むパージガス 23 はアンモニア用合成ガスとして循環使用され、残りはメタノール用合成ガス製造用の水蒸気改質炉 101 の燃料 24、あるいはアンモニア合成用の合成ガス製造の一次改質炉 201 の燃料 26 として使用される。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

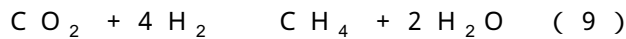
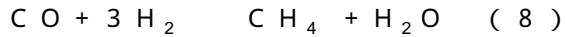
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

アンモニア合成用粗合成ガスからの脱炭酸工程 204 により二酸化炭素を吸収除去された合成ガスは、微量に残存する CO 及び CO_2 を下記式（8）及び（9）に示すメタン化反応によってアンモニア合成触媒に対して不活性となるメタンに変換する合成ガス最終精製工程 205 に導かれる。この合成ガス最終精製工程 205 としては、微量に残存する CO 及び CO_2 とともにメタン及び二次改質工程で使用される空気から導入されるアルゴン等他の不活性ガスを除去する深冷分離装置あるいはピュリファイアーと呼ばれる装置を使用しても良い。または前記メタン化反応と、深冷分離装置あるいはピュリファイアーを組み合わせても良い。脱炭酸工程を通過してなお残存する極微量 CO_2 については、深冷分離装置中の固結防止のため装置前段に設置する微量水分の吸着除去装置において同時に吸着除去し、微量 CO 、メタン及びアルゴン等その他の不活性ガスを極低温で蒸留分離するのが普通である。これらの装置を使用することで、アンモニア合成ループからのパージガ

ス量を極少とすることができる。



最終精製工程 205 から得られる精製合成ガスは粗アンモニア液中に溶解散逸する水素及び窒素のロス分を調整する必要があるが、原則的にアンモニア合成の量論量となる水素及び窒素の混合ガスに他ならない。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

最終精製工程 205 から放出される二酸化炭素、CO 及びメタンを含有するパージガス 26 中には、装置の運転温度によって平衡論的に一義的に決まる量の窒素が含まれるので、流れ 8 で導入する空気量は、ここでロスする窒素量を量論値から補正して導入することになる。パージガス 26 は、アンモニア用合成ガス製造の一次改質工程 201 の燃料として使用しても良い。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

精製合成ガス 25 は、合成圧縮機 304 にてアンモニア合成の合成圧力(9 ~ 15 MPa)まで昇圧され、更に再循環される未反応合成ガス 30 と混合された後、アンモニア合成反応開始温度(400 ~ 500 程度)まで昇温されてアンモニア合成反応工程 206 に導かれる。アンモニア合成反応工程 206 からの出口流れ 28 は、熱回収並びに液成分の凝縮(図示省略)を行いアンモニア凝縮分離工程 207 にて凝縮液の分離を行い、粗アンモニア液 29 と未反応合成ガス 30 とに分離し、粗アンモニア液 29 をアンモニア冷凍精製工程(図示省略)へ送る。また、未反応合成ガス 30 は、再循環圧縮機 305 を通してアンモニア合成反応工程への供給ガス 27 に再循環させる。