

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5248111号

(P5248111)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 8/02 (2006.01)	B O 1 J 8/02 E
C O 7 C 29/154 (2006.01)	C O 7 C 29/154
C O 7 C 31/04 (2006.01)	C O 7 C 31/04
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 17 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-532943 (P2007-532943)	(73) 特許権者	590004718
(86) (22) 出願日	平成17年9月2日(2005.9.2)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(65) 公表番号	特表2008-514399 (P2008-514399A)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(43) 公表日	平成20年5月8日(2008.5.8)		イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(86) 国際出願番号	PCT/GB2005/003397	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02006/032839		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成18年3月30日(2006.3.30)	(74) 代理人	100075270
審査請求日	平成20年9月2日(2008.9.2)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	0421198.3	(74) 代理人	100080137
(32) 優先日	平成16年9月24日(2004.9.24)		弁理士 千葉 昭男
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ドーム形の両端部、及び前記ドーム形の両端部に配置された対向ポートを有するシェルを含む反応器を軸流配置から対向軸流配置に改造する方法であって、

(i) プロセス流体回収手段を前記シェルの中に、一つ以上の前記ポートと流体連絡させて設置すること、

(i i) 前記反応器に、前記プロセス流体回収手段の周りの粒状触媒又は収着剤の床を提供すること、及び

(i i i) 前記反応器に供給されるプロセス流体が前記触媒又は収着剤の固定床を軸方向に及び反対方向に通り、そして前記プロセス流体回収手段によって回収されるように、前記対向ポートを通して前記反応器に流体を適応すること、を含む方法。

【請求項 2】

プロセス流体回収手段が、前記反応器内の前記床内の中央に配置される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

プロセス流体回収手段が、チャンバを規定する有孔部材と、前記チャンバと流体連絡している導管とを含み、前記導管は一つ以上の前記ポートに接続するように適応されている、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

プロセス流体回収手段が有孔リングコレクタを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

プロセス流体回収手段がいくつかの部品で構成されるモジュール形式であり、該部品が反応器内でその場で一緒に接合されて該プロセス流体回収手段が形成される、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

プロセス流体回収手段が、二つ以上の出口ポートと流体連絡するように設置される、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

プロセス流体回収手段が、一つの出口ポートと流体連絡するように設置され、前記出口ポートは入口ポートと同心配置されている、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

出口ポートがベンチュリ手段を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ドーム形の両端部、及び前記ドーム形の両端部に配置された対向ポートを有するシェルを含む、対向軸流用に改造された反応器であって、前記反応器はプロセス流体回収手段の周りに粒状触媒又は収着剤の床を有し、該プロセス流体回収手段は前記床内の中央に、一つ以上の前記ポートと流体連絡させて設置されており、前記反応器に供給されるプロセス流体が前記触媒又は収着剤の固定床を軸方向に及び反対方向に通り、そして前記回収手段によって回収され、そして前記ポートの一つ以上を通じて反応器から取り出される、前記

【請求項 10】

前記触媒又は収着剤の固定床が不活性材料の層を有する、請求項 9 に記載の反応器。

【請求項 11】

不活性粒子の層が前記プロセス流体回収手段の周りに提供されており、該不活性材料粒子は残りの床を構成する触媒又は収着剤粒子の粒径より大きい粒径を有し、回収手段の周辺のプロセス流体の透過性が向上される、請求項 10 に記載の反応器。

【請求項 12】

粒状触媒又は収着剤の床を通して延びるバイパス手段が備えられ、プロセス流体の一部が床の一端から他端に運搬される、請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の反応器。

【請求項 13】

i) プロセス流体を、請求項 9 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の反応器の対向ポートに供給するステップと、

i i) プロセス流体を反応器内に配置されている触媒粒子又は収着剤粒子の固定床を通して軸方向及び反対方向に通すステップと、

i i i) 得られたプロセス流体を、前記固定床内に配置された回収手段を通じて回収するステップと、

i v) プロセス流体を、前記反応器の一つ以上の前記対向ポートと流体連絡している前記回収手段を通じて容器から取り出すステップと

を含む方法。

【請求項 14】

プロセス流体が、水素、一酸化炭素、二酸化炭素及び蒸気を含み、固定床が水性ガスシフト触媒を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

プロセス流体が水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を含み、固定床がメタノール合成触媒を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

プロセス流体が水素及び窒素を含み、固定床がアンモニア合成触媒を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

プロセス流体が触媒毒を含有する炭化水素原料を含み、固定床が原料から前記毒を除去するのに有用な触媒又は収着剤を含む、請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、軸流反応器(axial flow reaction vessel)を対向軸流(opposed axial flow)に適応させるための方法及び装置に関する。

【0002】

圧力降下は、流体を触媒又は収着剤(sorbent)の粒状床に通すときに経験する現象である。極端な場合、圧力降下は圧縮及びポンピング費用に容認しがたい増加をもたらしかねない。従って、プロセス流体を触媒又は収着剤の固定床を含有する反応器に通す場合の圧力降下の低減化が求められている。

10

【0003】

単純な軸流反応器と比べて圧力降下が低減された反応器の構成は知られている。例えば米国特許第4033727号に記載されているような放射状流反応器は、典型的には、円筒形の中央導管とそれを取り囲む環状の円筒形触媒床を含む。該円筒形触媒床は、触媒床と反応器の内壁との間に環状の円筒形空隙を規定する有孔触媒保持手段(perforate catalyst restraining means)に境界を定められている。このような放射状流反応器は設計が複雑なため高価で設置も困難となりうる。

【0004】

20

対向軸流反応器は、プロセス流体を反応器内に配置された触媒又は収着剤床を軸方向に通過させるプロセスのオペレータに、触媒を通過することによる圧力降下を、プロセス流体が触媒床の全長を通過した場合に得られる圧力降下の約8分の1に低減する能力を提供する。

【0005】

EP075056には、アンモニアの低圧合成のための分割軸流コンバータが記載されている。該コンバータは、アンモニア合成触媒を含有し、対向する第一及び第二の入口ポートと、触媒床内のほぼ中央に配置されたガス回収手段とを有する反応器を含む。ガス回収手段はいくつかの有孔同心リングを含み、その同心リングは、同心リングの高さの位置で反応器から放射状に出る出口パイプによって二分されている。このような設計は、圧力降下の低減に有効であるが、既存の反応器に適合させるには不適切で汎用性も限られるガス回収手段を使用している。特に、反応器壁を抜けて放射状に延びる出口パイプは反応器の耐圧力を低下させるし、既存反応器への組込みも、反応器を使用前に応力除去処理するのにかなりの困難をもたらす。

30

【0006】

GB1307845には、二つの同軸中空シリンダで規定される触媒床空間を含むアンモニア又はメタノール合成反応器が記載されている。内部のシリンダは二つの部分を含み、その一方は他方より直径が大きく、大きい直径の部分の少なくとも一部を熱交換器が占有している。反応器の好適な形態においては、熱交換器のコールドサイドの出口が触媒床の頂部及び底部の別個の入口と流れで連絡しているので、熱交換器を出た流入ガス流は分割されて、一部は触媒床の頂部に誘導され、他の部は触媒床の底部に誘導される。その後二つの流れは合流して、触媒床の中間地点(熱交換器のホットサイドへの入り口付近)に配置された床出口から出て行く。このような設計も複雑で、製造が難しく、既存反応器に適合させるのに適さない。

40

【0007】

そこで、製造が容易なプロセス流体回収手段を備えることを含み、既存の入口及び出口ポートを利用する、軸流反応器を対向流反応器に改造するための方法が求められている。

【0008】

従って、本発明は、対向するポートを有する軸流反応器を対向軸流反応器に改造する方法を提供する。該方法は、プロセス流体回収手段を反応器の中に、一つ以上の前記ポート

50

と流体連絡 (fluid communication) させて設置することを含む。

【0009】

本発明はさらに、上記方法に使用するのに適切なプロセス流体回収手段も提供する。該回収手段は、チャンバを規定する有孔部材 (perforate member) と、前記チャンバと流体連絡している導管とを含み、前記導管は軸流反応器の一つ以上の既存対向ポート (opposed port) に接続するように適応されている。

【0010】

本発明はさらに、上記プロセス流体回収手段を含む対向軸流反応器、及び

(i) プロセス流体を反応器の一つ以上の対向するポートに供給するステップと、

(ii) プロセス流体を反応器内に配置されている触媒又は収着剤の固定床を通して軸方向及び反対方向に通すステップと、

(iii) 得られたプロセス流体を前記固定床内に配置された回収手段を通じて回収するステップと、そして

(iv) プロセス流体を前記回収手段 (前記回収手段は前記反応器の一つ以上の既存対向ポートと流体連絡している) を通じて反応器から取り出すステップとを含む方法も提供する。

【0011】

本発明の方法に従って改造するのに適切な軸流反応器は、断面が円形でも別の形状であってもよく、ジャケット付きであってもなくてもよい、対向するポートを有するシェル (shell) を含む。‘対向するポート’とは、反応器へのポートが反応器の両端に配置されていることを意味する。そのような反応器、特に圧力下で運転される反応器はドーム形の端部を有し、そこにポートが配置されている。これらのポートは、本来の対向するプロセス流体の入口及び出口ポートを含みうるが、その他のポート、例えば点検ポート、アクセスポート、熱電対ポート及び触媒の装填又は排出ポートを含んでいてもよい。

【0012】

本発明では、プロセス流体回収手段は反応器内に設置し、一つ以上の既存対向ポートに接続する。本発明による一態様の運転において、プロセス流体は分割され、一部が反応器の反対端に供給される。別の態様では、全プロセス流体が反応器の一端に供給され、反応器内に配置されたバイパス手段によってプロセス流体の一部が他端に運搬される。次いでプロセス流体は反応器内に配置された触媒又は収着剤床を相対方向に通過し、プロセス流体回収手段によって回収される。該回収手段は回収したプロセス流体を一つ以上の既存対向ポート経由で反応器から運び出す。固定床は軸流にさらされるので、例えば反応器内に実質的に水平に配置され、プロセス流体を該床に実質的に垂直に通過させることになる。

【0013】

最適な圧力降下の低減は、50%のプロセス流体が等しい厚さの粒状触媒又は収着剤を通過し、その後プロセス流体回収手段に到達した場合に得られる。従って、プロセス流体回収手段は対向ポート間の任意の位置に設置可能であるが、対向軸流構成の利益を最大にするためには、プロセス流体回収手段は前記対向ポートからほぼ等距離の位置に設置するのが好ましい。すなわち回収手段は好ましくは反応器内の床内の中央に配置される。

【0014】

プロセス流体回収手段は、プロセス流体の回収にふさわしく適応された任意の回収手段を含みうる。回収手段は、触媒床からのプロセス流体の均等な回収を確保するように設計して、触媒又は収着剤のバイパス部分がないようにしなければならない。好ましくは、プロセス流体回収手段は、チャンバを規定する有孔部材と、前記チャンバと流体連絡している導管とを含み、前記導管は一つ以上の前記ポートに接続するように適応されている。適切な有孔部材は、有孔管、プレート又はメッシュで、これらは波形の表面を有することによって表面積を最大化してもよい。有孔部材によって規定されているチャンバは、プロセス流体を一つ以上の出口ポートに運ぶ一つ以上の非孔性導管と流体連絡していてもよい。

【0015】

有孔部材は好ましくは管状である。そのほうが容易な製造及び組立が可能になるからで

10

20

30

40

50

ある。管状有孔部材は、導管から放射状に広がる一つ以上の有孔管状アームの形態を取りうる。好ましくは、アーム（一つ又は複数）は、アーム面に横たわる一つ以上の有孔管状リングと流体連絡している。そのような有孔リングコレクタは、円形、楕円形、又は多角形、例えば三角形、四角形、五角形、六角形、七角形もしくは八角形であってよい一つ、二つ又はそれ以上のリングを含みうる。リング（一つ又は複数）は連続でも不連続でもよい。多角形の構成のほうが円形又は楕円形よりも容易な製造及び構築を可能にしうる。有孔回収手段のサイズはそれがなすべき役割や設置の容易性によって異なるが、有孔リングコレクタは反応器の直径の50～90%の外径を有するのが好ましいであろう。有孔部材の孔は、従来手段によって製造されるホール又は側面カットであり得る。どちらを選択するにせよ、孔は、例えば孔の適当なサイズ調整によって又は孔をワイヤメッシュのような適切な材料でカバーすることによって、粒状触媒又は収着剤が通過しないように設計すべきである。

10

【0016】

本発明の特徴は、プロセス流体回収手段が製造も反応器への設置も容易であるということである。反応器へのアクセスは、一方のドーム形端部を取り外すことによって、又は好ましくはアクセスポートもしくは‘マンホール’を通じて行うことができる。本発明は、大型高圧反応器をドーム形の端部を取り外さずに改造するのに特に適している。このためには、プロセス流体回収手段はそのようなポートを通して備え付け可能なことが必要となる。好適な態様ではプロセス流体回収手段はモジュール形式である。従って、回収手段はいくつかの適切なサイズの部品で構成され、それらは反応器内のその場で、フランジ継手、溶接又はクランプの手段によって一緒に接合されることになる。溶接は、高圧で運転されることになる反応器にはあまり好ましくない。なぜならば、その後運転前に応力除去処理をする必要性があるためである。本発明の好適な態様は、厚壁圧力シェルへの溶接の必要性を回避し、外部応力除去がより容易に適用できる反応器外部の薄壁部分への何らかの溶接も制限する又は場合によっては完全に回避する。

20

【0017】

軸流反応器が改造に適切な複数の対向ポートを有している一態様では、プロセス流体回収手段は、二つ以上の出口ポートと流体連絡するように設置される。これには、二つ以上の出口ポートを使用する場合の圧力降下は一つのポートを使用する場合より小さくなりうるという利点がある。

30

【0018】

軸流反応器が改造に適切な対向ポートを二つしか持たない（すなわち各端部に一つずつ）別の態様では、プロセス流体回収手段は、出口ポートと流体連絡するように設置でき、前記出口ポートは入口ポートと同心配置される。‘同心配置’とは、出口ポートが入口ポート内に形成される、従って環状であることを意味する。我々はこの配置は、出口ポートが入口ポートと同心の場合、出口ポートにベンチュリ手段を備え付けることによって改良できることを見出した。ベンチュリ手段は、出口ポートに狭窄部とそれに続く緩やかな拡大部を含む。緩やかに拡大することにより、狭窄部の下流で圧力エネルギーの回復が可能になる。この態様にベンチュリ手段を含めることによって、高速ガスによる圧力降下の増大を招くことなく出口ポートの直径を狭くできることを見出した。同時に、環状の入口ポートは、出口ポートが従来のストレートパイプである場合よりも制限されない。

40

【0019】

軸流反応器が改造に適切な対向ポートを二つしか持たない（すなわち各端部に一つずつ）別の態様では、流体回収手段を出口ポートと流体連絡するようにし、触媒又は収着剤バイパス手段を反応器に備え付けてプロセス流体の一部を反応器の入口端から出口端に運ぶようにすれば、中間に配置された触媒又は収着剤床を迂回させることができる。プロセス流体が反応器から出るためには、プロセス流体は、触媒又は収着剤床を通してプロセス流体回収手段の方へ反対方向に再度流れなければならない。プロセス流体回収手段は床内の中央に配置されるのが好ましい。バイパス手段は、例えば、床内又は床の反応器壁との辺縁部に環状部分を形成するシリンダを含み、プロセス流体はこれを通過しうる。代替的に

50

及び好ましくは、バイパス手段は一つ以上、例えば1～20個のバイパス管であり得る。バイパス手段は、約60体積%まで、好ましくは約50体積%のプロセス流体を反応器の入口端から出口端に運ぶようなサイズであり得る。プロセス流体回収手段が反応器内の中央に配置されていない場合、バイパス手段は適切にサイズ調整されて、適切にバランスの取れた量のプロセス流体が床の両端に供給され、最適の効率が得られるようにすることは理解されるであろう。

【0020】

バイパス手段は触媒又は収着剤床の上方から下方に延び（又はその逆）、また、プロセスの温度及び化学的制約の範囲内で任意の適切な材料から製造できる。

【0021】

本発明の方法は、触媒床を含有する軸流反応器を改造するのに特に適している。なぜならば、既存のポート及び軸流反応器に既に採用されている触媒保持手段を利用することにより、反応器シェルへの変更が最小限で済むからである。従って、本発明の対向流反応器は作製が容易で、軸流反応器のシェルを弱体化させないため、先行技術の放射状又は対向流反応器よりも用途が広い。

【0022】

運転に際し、対向軸流反応器は粒状触媒又は収着剤の固定床を含有する。“収着剤（sorberent）”という用語には、吸着剤（adsorbent）及び吸収剤（absorbent）の両方が含まれるものとする。粒状触媒又は収着剤は典型的には、球形、小板形、立方形、押出物、円筒状ペレット、リング、顆粒又はその他の定形もしくは非定形の形状である。平均サイズは25mm未満、好ましくは、最大の辺を最小の辺で割ったアスペクト比が2未満である。好ましくはペレットは、固定床を通過する際の圧力降下の低減にさらに役立つ複数（例えば4つ）のホール及び縦溝（flute）又はローブ（lobe）を含む。

【0023】

触媒又は収着剤は床を通じて連続であってもよいし、床は不活性材料の層を含んでもよい。例えば、不活性粒子（例えば球形）を触媒又は収着剤床の一端又は両端に使用して、例えば触媒又は収着剤の重量を支持するようにしてもよい。好ましくは、不活性粒子の層をプロセス流体回収手段の周りに提供する。さらに好ましくは、不活性粒子は、残りの床を構成する触媒又は収着剤粒子の粒径より大きい粒径を有するようにして、回収手段の周辺のプロセス流体の透過性を向上させる。この透過性の向上によって、ひとたび触媒又は収着剤床を通過したプロセス流体を回収する回収手段の能力が改良される。

【0024】

本発明の方法によって改造された、プロセス流体回収手段を含有する反応器は、触媒又は収着剤の固定床を含有する軸流反応器における圧力降下の低減が望まれるあらゆるプロセスに使用できる。反応器は典型的には1～10メートルの高さ、0.5～5メートルの直径を有する。本発明の方法は、高さ ≥ 5 メートル及び直径 ≥ 2.5 メートルの大型圧力反応器に特に適している。改造反応器の運転は、対向軸流反応器にプロセス流体を供給すること反応器内に配置された触媒又は収着剤の固定床を軸方向及び反対方向にプロセス流体を通過させること、前記固定床内に配置された回収手段を通じて得られたプロセス流体を回収すること、及び前記回収手段を通じて反応器からプロセス流体を取り出すことを含む。

【0025】

改造反応器の対向ポートの役割は反応器が改造される前の役割と同じでも異なってもよいことは理解されるであろう。

【0026】

プロセス流体は液体でもガス性でもよいが、好ましくはガス性である。反応器からの生産高は維持しつつ圧力降下の低減を達成するために、対向軸流反応器に供給されるプロセス流体は分割されて対向する入口ポートに供給されるのがよい。回収手段が入口ポートの中間に配置されている対向軸流反応器では、プロセス流体は好ましくは50：50に分割される。すなわち原流の半分が反応器の各端に供給される。しかしながら、粒状触媒又は

収着剤のパッキングが回収手段の両側で異なる場合や触媒床内の回収手段の位置を考慮に入れて、これを多少変更することは可能である。あるいは、全プロセス流を一つの入口ポートに供給して、反応器内のバイパス手段（例えば管）を使用して好ましくは約50%のプロセス流体を触媒又は収着剤床のどちらかの端に運ぶこともできる。次いでプロセス流体回収手段は入口ポートに対向する一つ以上の出口ポートと流体連絡しうる。

【0027】

本発明の対向軸流反応器は、アンモニア合成ステージの上流のアンモニア製造プロセスにおける圧力降下を低減するのに有用である。これによって全プロセスの処理量が増大するという利点が得られる。なぜならば、アンモニアプラントの処理量の増加はプラントの前工程（front end）における圧力降下によって制限されていることが分かったからである。本発明の対向流構成から利益を得られる特に適切な反応器は、水性ガスシフト反応器、例えば高温シフト及び低温シフト反応器、並びにメタン化炉である。従って、好適な態様において、反応器は高温シフト、低温シフト又はメタン化触媒の床を含む。

10

【0028】

水性ガスシフト反応は周知であり、合成ガス生成プロセスにおいて、しばしばガス流中の水素含有量を増加させるための水素又はアンモニア合成プロセスの一部として使用されている。水性ガスシフト反応では、プロセス流体は、酸化炭素、水素及び蒸気を含む粗合成ガスである。これを高圧及び約350～500℃の範囲の温度で高温シフト触媒、例えば還元クロミアドープ鉄触媒上を通過させ、そして所望であれば300℃未満の低温で還元銅触媒、例えばいわゆる低温シフトステージにおける銅－亜鉛－アルミナ触媒上を通過させる。

20

【0029】

メタン化は、典型的にはアンモニアプロセスにおいて水素／窒素プロセス流体混合物中の少量の残留酸化炭素をメタンに変換するのに使用されている。そうした後、該混合物をアンモニア合成触媒に供給する。これは、酸化炭素によって毒される鉄系アンモニア合成触媒の寿命を保護するために行われる。メタン化触媒は典型的には耐火物担体、例えばアルミナ又はマグネシアドープアルミン酸カルシウム上に担持された還元ニッケル触媒である。

【0030】

特に本発明のプロセスは、メタノール又はアンモニア、特にメタノールの製造に特に適切である。

30

【0031】

メタノール合成は、40～150バール（絶対圧）の範囲、さらに便宜的には45～120バール（絶対圧）の範囲の圧力で実施されうる。温度は160～300℃の範囲が適切で、触媒床の出口温度220～290℃の範囲が好ましい。そのような温度では、高温での運転に起因する副産不純物を大量に製造することなく、許容しうるメタノール生産速度が得られる（好適な平衡のため）。触媒を通過するプロセス流体は、酸化炭素と水素を含む新鮮な脱水合成ガスとメタノール回収からリサイクルされた未反応ガスとの混合物であることが多い。しかしながら、該プロセスはメタノールを含まない脱水合成ガス混合物を用いるワンスルー運転にも適している。メタノール合成触媒は典型的には、例えばE P 0 2 1 7 5 1 3に記載されている銅－亜鉛－アルミナ触媒のような還元銅触媒である。

40

【0032】

アンモニア合成では、水素／窒素混合物が典型的にはプロセス流体としてアンモニア合成触媒上を高圧、例えば80～300バール（絶対圧）及び300～540℃の範囲の温度で通過する。アンモニア合成触媒は促進鉄触媒のような鉄含有触媒でありうる。

【0033】

本発明のプロセスはガス性原料の精製に使用される反応器にも適用できる。例えば、プロセス流体が触媒毒を含有する炭化水素原料を含むとすれば、固定床は従って原料から前記毒を除去するのに有用な触媒又は収着剤を含む。典型的な触媒毒は、硫黄、水銀、ヒ素又はハロゲン化物、例えば塩化物の化合物などである。硫黄化合物の場合、固定床は水素

50

化脱硫触媒及び／又は硫化水素吸収剤の床を含みうる。水銀、ヒ素又はハロゲン化物を除去する場合、炭化水素から水銀、ヒ素、又はハロゲン化物を除去するのに適切な収着剤を使用できる。炭化水素原料の水素化脱硫は典型的にはコバルト－モリブデン触媒上で実施され、その後通常硫化水素収着剤を用いる硫化水素除去ステップが続く。収着剤の例は、硫黄除去用としては塩基性炭酸亜鉛及び酸化銅及び／又は亜鉛、水銀及びヒ素除去用としては硫化金属、ハロゲン化物（塩化水素）除去用としてはアルミン酸ナトリウム又は酸化鉛もしくは炭酸鉛などである。

【0034】

次に本発明を添付の図面を参照しながら説明する。

【0035】

図1、2、3及び4において、鉛直断面図は図5に描かれた線B－B'に沿って切り降ろされたものである。この線は反応器を大体その直径の位置で二分し、それぞれのプロセス流体回収手段を通っている。図5において、水平断面図は図1、2及び3に描かれた線A－A'に沿っている。各場合においてこれらの線は反応器をプロセス流体回収手段の直上で二分している。明確にするために、図1、2、3及び4において反応器に入り反応器を通過するプロセス流体の流れを矢印で描いた。

【0036】

図1において、メタノール合成に適切な反応器は、ドーム形の端部12（頂部）及び14（底部）を有する円筒状シェル10を含む。ドーム形端部12はプロセス流体ポート16及びアクセスポート17（使用時は閉鎖及び密封されている）を有する。ドーム形端部14は、ポート16に対向した三つのプロセス流体ポート18、20及び22を有する。ポート18はポート16と同軸上に並んでいるが、ポート20及び22はポート18の両側に一つずつ軸からずれて配置されている。改造前はポート16及び18はプロセス流体のそれぞれ入口及び出口ポートであり、ポート20及び22は触媒排出ポートであった。

【0037】

図6に示されているように、反応器に設置するのに適したプロセス流体回収手段は、有孔管状リングコレクタ24と導管26、28、30及び32とを含み、互いに流体連絡している。

【0038】

図5に描かれているように、有孔リングコレクタ24は、シェル10と同軸で、シェル10の約70%の直径を有する連続管状リングを含む。該リングは、その表面全体にわたって、プロセス流体のリング内への進入を可能にする複数のオリフィス34を有する。リングの寸法並びにオリフィスの数、位置及びサイズは、固定床から回収手段に均等な流れが発生するように設定する。リングは非孔性導管26によってその直径をまたいで連結されている。非孔性導管26はその両端で管状コレクタ24の内部と流体連絡し、プロセス流体がコレクタ内部のチャンバから導管に流出できるようにしてある。

【0039】

管状リングコレクタ24は反応器を通る軸と直角の平面上に横たわっており、ポート16及び18からほぼ等距離の位置にある。コレクタ24と導管26は、反応器を通る軸に並びそして導管26と流体連絡している垂直導管28によって支持されている。導管28の底部は閉鎖され、該閉鎖端はポート18上に延びる導管支持手段36によって支持されている。導管支持手段は、プロセス流体コレクタの設置前から反応器中に存在する有孔触媒保持手段40を含むのが好都合である。導管28は、導管28の下半分から延びて流体ポート20及び22にそれぞれ接続している導管30及び32と流体連絡している。

【0040】

使用前に、触媒の固定床38、例えば3×3mmの銅－亜鉛－アルミナメタノール合成触媒のペレットをアクセスポート17を通じて充填できる。不活性アルミナ球の層（図示せず）を、触媒を支持するためにドーム形端部14と、管状リングコレクタ24の周囲に順次添加によって供給できる。アルミナ球は、床を通るガスの透過性を改良するように、触媒ペレットよりも大きい直径を有するのが好ましい。

10

20

30

40

50

【0041】

使用に際し、ほぼ等量の脱水合成ガス（水素及び酸化炭素を含むが、所望によりメタノール回収からリサイクルされた未反応ガスも含んでいてもよい）を対向ポート16及び18から反応器内に供給する。分配手段（図示せず）によって、ポート16から進入するガスを触媒床の上部表面全体に分配する。触媒ペレットがポート18を通過して反応器から脱出するのを防止する働きをする有孔触媒保持手段40も、ポート18から供給されたプロセス流体を触媒床の底部に分配するのに好都合である。その後プロセス流体は相対方向に触媒床を通過し、適当な条件下で反応してメタノールを形成する。次に、得られたプロセス流体を反応器のほぼ中央で管状リングコレクタによって回収する。プロセス流体は、リング24によって規定されたチャンバにオリフィス34から進入し、導管26に入り、次いで導管28、30及び32に入る。これらの導管は、次にプロセス流体をポート20及び22を通じて反応器から取り出すのを可能にする。

10

【0042】

シェル10、端部12及び14、並びに対向ポート16、18、20及び22を含む軸流反応器を図1に描かれたものに改造する方法は、導管30、32、28、26及び管状リングコレクタ24をモジュール形式でアクセスポート17から設置することによって実施できる。導管30及び32は、それぞれポート20及び22への接続を必要とする。導管支持手段36／40は既存の触媒保持手段であるのが好都合であり、ポート20及び22は既存の触媒排出ポートであるのが好都合である。従って、本発明の方法による改造後は、ポート16及び18がプロセス流体入口ポートとなり、ポート20及び22がプロセス流体出口ポートとなる。

20

【0043】

図2において、反応器はここでも、シェル10、ドーム形の端部12及び14、並びにポート16、17及び18を含む。ポート18の両側のポート20及び22はない。改造前、ポート16及び18はそれぞれプロセス流体の入口及び出口ポートであった。

【0044】

有孔管状リングコレクタ24、導管26及び導管28を含むプロセス流体回収手段は同様に配置されているが、導管28はポート20及び22に接続されていない。そうではなく、導管28は、有孔触媒保持手段40を通過して下に延びてポート18に入り、それ自体が出口ポートを形成し、環状部分50を規定している。プロセス流体は、ドーム形端部14の下方でポート18のサイド部分に設けた新規ポート52を通じてこの環状部分50に供給される。導管28はその末端部で広がり、ポート52の下でポート18を塞いでいる。その結果、ポート52から供給されたプロセス流体はポート18及び有孔保持手段40を通過して上方に移動し、触媒床に入ることになる。導管28は、ポート18を出て延びているので、ベンチュリ部分を備えるように形成される。ベンチュリ部分は、導管28の直径を絞ることによって形成され、狭窄部56の上に高圧ゾーン54を形成する。狭窄部は低圧ゾーンであるが、徐々に拡大して圧力を回復し、出口ゾーン58に至る。狭窄部56は、ポート52がポート18にアクセスする場所に位置するのが好都合であろう。そうすれば、プロセス流体は環状部分50をよりスムーズに流れて反応器に入ることができる。

30

40

【0045】

メタノールの合成に使用する場合、ほぼ等量の脱水合成ガス（水素及び酸化炭素を含むが、所望によりメタノール回収からリサイクルされた未反応ガスも含んでいてもよい）がポート16及び18を通じて供給される。プロセス流体はポート52及び環状部分50を通過してポート18に供給される。分配手段（図示せず）によって、ポート16から進入するガスを触媒床の上部表面全体に分配する。既存の有孔触媒保持手段40も、ポート18から供給されたプロセス流体を触媒床の底部に分配するために働く。その後プロセス流体は相対方向にメタノール合成触媒床を通過し、適当な条件下で反応してメタノールを形成する。次に、得られたプロセス流体を反応器のほぼ中央で管状リングコレクタによって回収する。プロセス流体は、リング24にオリフィス34から進入し、導管26に入り、次

50

いで導管 28 に入る。プロセス流体は導管 28 を通過してベンチュリに入り、その後ポート 18 を通じて反応器から取り出される。

【0046】

シェル 10、端部 12 及び 14、並びに対向ポート 16 及び 18 を含む軸流反応器を図 2 に描かれたものに改造する方法は、延長導管 28、導管 26 及び管状リングコレクタ 24 をモジュール形式でアクセスポート 17 から設置することによって実施できる。既存の有孔触媒保持手段 40 は延長導管 28 のアクセスを可能にするための改造を必要とし、新規ポート 52 はポート 18 のサイドに必要となる。従って、本発明の方法による改造後はポート 16 及び 18（ポート 52 経由）がプロセス流体入口ポートとなり、導管 28 がポート 18 を通る出口ポートを形成する。

10

【0047】

この態様は、触媒排出ポート 20、22 又は改造に適切なその他のそのようなポートを持たない既存反応器に適用可能である。この態様の利点は、反応器内で例えば溶接による内部接続を必要としないことであり、熱応力除去がその場でより容易に実現できることによってプロセス流体回収手段の接続がより簡単になる。

【0048】

図 3 でも反応器は、シェル 10、ドーム形端部 12 及び 14、並びにポート 16、17、18、20 及び 22 を含む。しかしながら、この態様では改造後、プロセス流体はポート 20 及び 22、並びに挿入導管 60 及び 62（それぞれポート 20 及び 22 を通って触媒床に入る）から反応器に供給される。導管 60 及び 62 の各端部に分配手段（図示せず）を備え付けてプロセス流体を均等に触媒床に分配することもできる。有孔管状リングコレクタ 24、導管 26 及び導管 28 を含むプロセス流体回収手段は図 2 に描かれているのと同様の形態のものである。すなわち、導管 28 が有孔触媒保持手段 40 を通って下方に延び、ポート 18 に入ってそれに接続されているが、ベンチュリ手段もポート 52 も必要ない。

20

【0049】

メタノールの合成に使用する場合、ほぼ等量の脱水合成ガス（水素及び酸化炭素を含むが、所望によりメタノール回収からリサイクルされた未反応ガスも含んでいてもよい）がポート 16 及び 20 / 22 を通じて供給される。すなわち、約半分がポート 16 から、4 分の 1 がそれぞれポート 20 及び 22 から供給される。ポート 16 に供給されたプロセス流体は、分配手段（図示せず）によって触媒床の上面全体に分配される。ポート 20 及び 22 に供給されたプロセス流体は、導管 60 及び 62 を通って触媒床の底部に分配される。その後プロセス流体は相対方向にメタノール合成触媒床を通過し、適当な条件下で反応してメタノールを形成する。次に、得られたプロセス流体を反応器のほぼ中央で管状リングコレクタによって回収する。プロセス流体は、リング 24 にオリフィス 34 から進入し、導管 26 に入り、次いで導管 28 に入る。プロセス流体は導管 28 を通過した後、ポート 18 を通じて反応器から取り出される。

30

【0050】

シェル 10、端部 12 及び 14、並びに対向ポート 16、18、20 及び 22 を含む軸流反応器を図 3 に描かれたものに改造する方法は、延長導管 28、導管 26 及び管状リングコレクタ 24 をモジュール形式でアクセスポート 17 から設置することによって実施できる。導管 60 及び 62 はポート 20 及び 22 を通じて挿入すれば反応器の内部変更を最小限にできる。図 2 に描かれた第二の態様と同様、既存の有孔触媒保持手段 40 は、延長導管 28 のアクセスを可能にするための改造を必要とする。従って、本発明の方法による改造後はポート 16、20 及び 22 がプロセス流体入口ポートとなり、導管 28 に接続されたポート 18 がプロセス流体出口ポートとなる。

40

【0051】

図 4 においても反応器はシェル 10、ドーム形端部 12 及び 14、並びにポート 16、17 及び 18 を含む。ポート 18 の両側のポート 20 及び 22 はない。改造前、ポート 16 及び 18 はそれぞれプロセス流体の入口及び出口ポートであった。

50

【0052】

有孔管状リングコレクタ24、導管26及び導管28を含むプロセス流体回収手段は同様に反応器内の中央に配置されているが、導管28はポート20及び22に接続されていない。そうではなく、導管28は下方に延長されてポート18と流体連絡している。バイパス管70が反応器10内に備えられている。これは、ポート16付近の入口端の床38の表面上方から出口ポート18付近の床38の下方まで垂直に延びている。リングコレクタ24と反応器壁との間の床38の辺縁部に配置された2本の管しか示していないが、もっと多くの管を備え付けられることも、それらが触媒床の辺縁部に限定される必要がないことも理解されるであろう。

【0053】

メタノールの合成に使用する場合、水素及び酸化炭素を含むが、所望によりメタノール回収からリサイクルされた未反応ガスも含んでいてもよい脱水合成ガスがポート16を通じて供給される。全プロセス流体がポート16を通じて反応器に供給される。次に、約50体積%の合成ガスがバイパス管70によって触媒床の下方に運ばれる。分配手段（図示せず）を用いてポート16から入るガスを触媒床の上面全体に分配したり、管70の底部から床の底部全体に分配してもよい。その後合成ガスの各部分は相対方向にメタノール合成触媒床を通過し、適当な条件下で反応してメタノールを形成する。次に、得られたプロセス流体を反応器のほぼ中央で管状リングコレクタによって回収する。プロセス流体は、リング24にオリフィス34から進入し、導管26に入り、次いで導管28に入る。プロセス流体は導管28を通過して出口ポート18に流れる。

【0054】

シェル10、端部12及び14、並びに対向ポート16及び18を含む軸流反応器を図4に描かれたものに改造する方法は、延長導管28、導管26及び管状リングコレクタ24をモジュール形式でアクセスポート17から設置することによって実施できる。既存の有孔触媒保持手段40は、導管28がポート18と直接流体連絡しているので除去してよい。バイパス管はポート17から挿入し、保持手段（図示せず）によって適切な位置に固定され、その後触媒が装填される。従って、本発明の方法による改造後はポート16及び18がそれぞれプロセス流体の入口ポート及び出口ポートとなる。すなわちそれらの役割に変更はない。

【0055】

この態様は、触媒排出ポート20、22又は改造に適切なその他のそのようなポートを持たない既存反応器に適用可能である。そのようなポートは図4に描かれていないが、存在していてもよい。しかしながら改造には不適切である。この態様の利点は、プロセス流体を反応器に供給するのに分割の必要がないこと、及び既存の入口及び出口ポートが元来の役割のままであること、それによって追加の配管工事の必要性が取り除かれることである。ここでは、プロセス流体回収手段も図1～3に描かれたものより単純である。

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】図1は、本発明の第一の態様に従って改造された対向軸流反応器を示す鉛直断面図である。

【図2】図2は、本発明の第二の態様に従って改造された対向軸流反応器を示す鉛直断面図である。

【図3】図3は、本発明の第三の態様に従って改造された対向軸流反応器を示す鉛直断面図である。

【図4】図4は、本発明の第四の態様に従って改造された対向軸流反応器を示す鉛直断面図である。

【図5】図5は、図1、2及び3に描かれている反応器を示す水平断面図である。

【図6】図6は、第一の態様によるプロセス流体回収手段を示す断面図である。

【図 1】

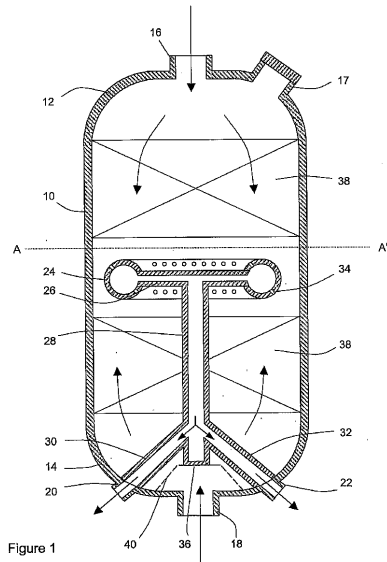


Figure 1

【図 2】

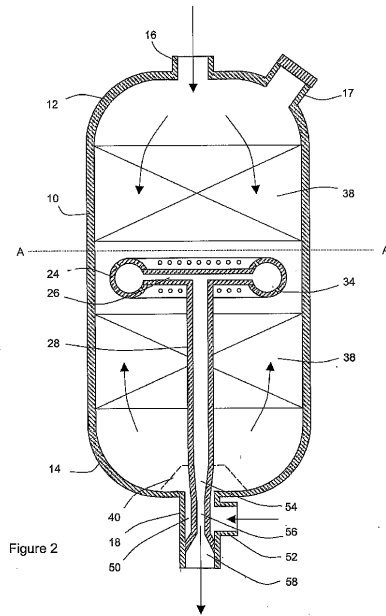


Figure 2

【図 3】

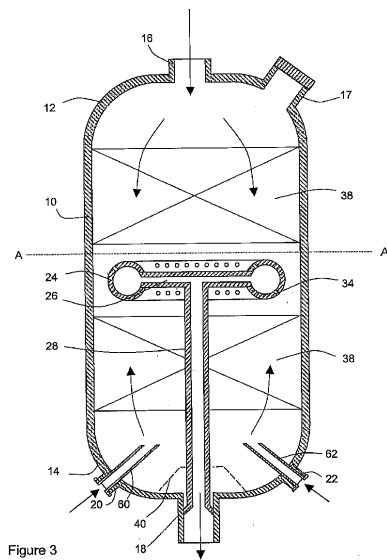


Figure 3

【図 4】

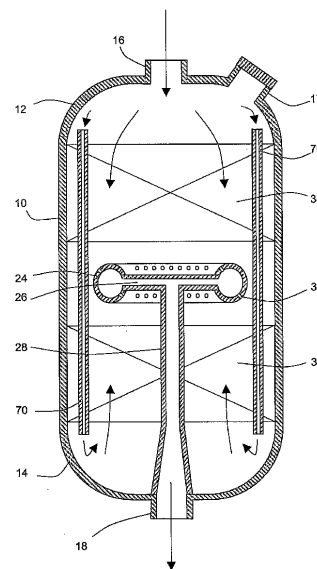


Figure 4

【図 5】

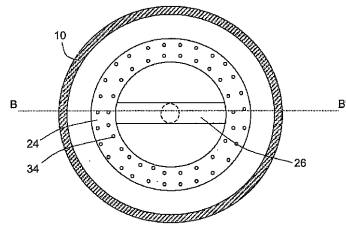


Figure 5

【図 6】

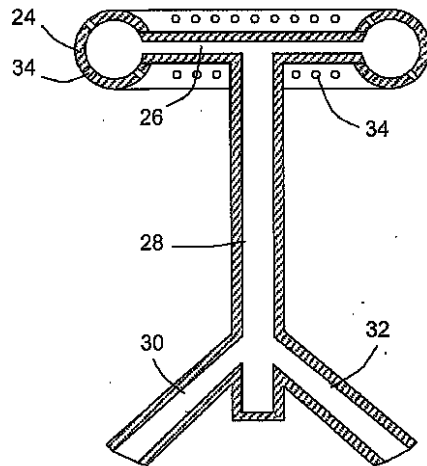


Figure 6

フロントページの続き

(74)代理人 100133765

弁理士 中田 尚志

(72)発明者 フーパー, チャールズ・ウィリアム

イギリス国クリーブランド ティーエス9・6ビーユー, ミドルズブロ, グレート・エイトン, ロ
マニー・ロード 7

(72)発明者 ロバーツ, マイケル・ピーター

イギリス国クリーブランド ティーエス14・8エイディー, ガイスボロ, テムズ・アベニュー
4

審査官 松本 瞳

(56)参考文献 特開2004-141767 (JP, A)

特開平01-159019 (JP, A)

特開平04-267919 (JP, A)

特開平05-111611 (JP, A)

実開昭56-118719 (JP, U)

特公昭53-009589 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 8/00- 8/46

B01D 53/02-53/18

C07B 31/00-63/04

C07C 1/00-409/44

C01B 3/16

C01C 1/04