

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4315666号
(P4315666)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int.Cl.	F 1
C O 1 B 3/56 (2006.01)	C O 1 B 3/56 Z
B O 1 D 53/02 (2006.01)	B O 1 D 53/02 Z

請求項の数 23 外国語出願 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-322088 (P2002-322088)	(73) 特許権者	500092608
(22) 出願日	平成14年11月6日(2002.11.6)		スサ・エス・アー
(65) 公開番号	特開2003-246606 (P2003-246606A)		フランス国、エフ・９２８００・ピュトー
(43) 公開日	平成15年9月2日(2003.9.2)		、クール・ミシユレー、４／８
審査請求日	平成17年10月21日(2005.10.21)	(74) 代理人	100062007
(31) 優先権主張番号	0114710		弁理士 川口 義雄
(32) 優先日	平成13年11月14日(2001.11.14)	(74) 代理人	100105131
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 井上 満
		(74) 代理人	100113332
			弁理士 一入 章夫
		(74) 代理人	100114188
			弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ガス精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素と、一酸化炭素および／または窒素とを主成分とし、二酸化炭素または二酸化炭素と１種類以上の他の不純物とで汚染された合成ガスの精製方法であって、以下の連続した工程、すなわち、

a) 精製されるガス混合物を吸着ゾーンに通す工程であって、前記吸着ゾーンが、
フォージャサイト型で、S i / A l 比が 0. 9 ~ 1. 1 であり、少なくとも 70 % の交換可能部位がナトリウムイオンで占有され、陽イオン部位の残りが K 型または C a 型陽イオンまたはその他のマグネシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタニド、または希土類から選択される一価および／または多価陽イオンで占有される少なくとも 1 種類の X ゼオライトを含む、二酸化炭素を選択的に吸着可能な少なくとも 1 種類の吸着剤と、

水、炭化水素または N O x から選択される不純物を選択的に吸着可能な 1 種類以上の他の吸着剤と、
を含み、前記吸着剤が緊密な混合物あるいは連続した層のいずれかの形態で存在する工程と、

b) 温度上昇および／または減圧によって、工程 a) の前記吸着剤に吸着した二酸化炭素および他の不純物を脱着させる工程と、

c) 前記吸着ゾーン出口からの精製ガス流の導入による前記吸着ゾーンの圧力上昇、および／または精製冷却ガスを流すことによる吸着ゾーンの冷却を行う工程と、
を含む 1 つ以上のサイクルを含む方法。

10

20

【請求項 2】

工程 b) が、一部の精製ガスの再利用からなるページ相を付け加える、請求項 1 に記載の精製方法。

【請求項 3】

工程 a) において、フォージャサイト型の Xゼオライトが 1 の Si / Al 比を有する、請求項 1 または 2 に記載の精製方法。

【請求項 4】

工程 a) において、フォージャサイト型の Xゼオライトが 1 ~ 1.05 の範囲の Si / Al 比を有する、請求項 1 または 2 に記載の精製方法。

【請求項 5】

工程 a) において、フォージャサイト型の Xゼオライトの少なくとも 90% の交換可能部位がナトリウムイオンで占有されている、請求項 1 または 2 に記載の精製方法。

【請求項 6】

CO₂ 以外に水および／または重炭化水素を不純物として含有する合成ガスを精製するための請求項 1 または 2 に記載の方法であって、水および／または前記重炭化水素を吸着可能な吸着剤であって、アルミナ、シリカゲル、あるいは A 型または X 型ゼオライトから選択される吸着剤が、CO₂ を選択的に吸収可能な前記吸着剤と緊密に混合されるか、あるいは選択的に CO₂ を吸着可能な吸収剤層の上流に配置され水および／または前記重炭化水素を選択的に吸着可能な独立した吸着剤層の形態であるかのいずれかであることを特徴とする方法。

【請求項 7】

CO₂ 以外に 1 種類以上の軽炭化水素および／または NO_x を不純物として含有する合成ガスを精製するための請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記軽炭化水素および／または前記 NO_x を吸着可能な吸着剤であって、アルミナ、シリカゲル、あるいは A 型または X 型ゼオライトから選択される吸着剤が、CO₂ を選択的に吸着可能な前記吸着剤と緊密に混合されるか、あるいは選択的に CO₂ を吸着可能な吸収剤層の下流に配置され前記軽炭化水素および／または前記 NO_x を選択的に吸着可能な独立した吸着剤層の形態であるかのいずれかであることを特徴とする方法。

【請求項 8】

CO₂ ならびに水および／または重炭化水素以外に 1 種類以上の軽炭化水素および／または NO_x を不純物として含有する合成ガスを精製するための請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記軽炭化水素および／または前記 NO_x を吸着可能な吸着剤であって、アルミナ、シリカゲル、あるいは A 型または X 型ゼオライトから選択される吸着剤が、CO₂ を選択的に吸着可能な前記吸着剤ならびに前記水および／または重炭化水素を吸着可能な前記吸収剤と緊密に混合されるか、あるいは選択的に CO₂ を吸着可能な吸収剤層の下流に配置され前記軽炭化水素および／または前記 NO_x を選択的に吸着可能な独立した吸着剤層の形態であるかのいずれかであることを特徴とする方法。

【請求項 9】

CO₂ 以外に水銀を不純物として含有する合成ガスを精製するための請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記吸着ゾーンが銀交換ゼオライトを主成分とする層を含むことを特徴とする方法。

【請求項 10】

CO₂ 以外ならびに水および／または重炭化水素、軽炭化水素および／または NO_x 以外に水銀を不純物として含有する合成ガスを精製するための請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記吸着ゾーンが銀交換ゼオライトを主成分とする層を含むことを特徴とする方法。

【請求項 11】

CO₂ 以外に水銀を不純物として含有する合成ガスを精製するための請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法であって、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法の上流または下流で、水銀を除去すべきガス流をヨウ素または硫黄を含浸した活性炭に通すこと

10

20

30

40

50

からなる追加の工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 1 2】

CO₂ 以外ならびに水および／または重炭化水素、軽炭化水素および／またはNO_x 以外に水銀を不純物として含有する合成ガスを精製するための請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の方法であって、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の方法の上流または下流で、水銀を除去すべきガス流をヨウ素または硫黄を含浸した活性炭に通すことからなる追加の工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 1 3】

請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法であって、NaLSX 型ゼオライトが凝集化バインダーと凝集した形態で存在し、前記凝集化バインダーは、ゼオライトに変換され、前記凝集体の全重量の 5～30 重量部を占め、前記凝集体は平均径が 0.2～5 mm であることを特徴とする方法。

10

【請求項 1 4】

精製される前記ガス混合物の吸着工程 a) 中の圧力が、0.5 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法。

【請求項 1 5】

精製される前記ガス混合物の吸着工程 a) 中の圧力が、2 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法。

【請求項 1 6】

精製される前記ガス混合物の吸着工程 a) 中の圧力が、7 MPa 以下であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法。

20

【請求項 1 7】

精製される前記ガス混合物の吸着工程 a) 中の圧力が、5 MPa 以下であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法。

【請求項 1 8】

精製される前記ガス混合物の吸着工程 a) 中の圧力が、3 MPa 以下であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法。

【請求項 1 9】

前記吸着ゾーンに入る前記ガス流の温度が、0～80℃の間であり、前記脱着の温度が100～300℃の間であることを特徴とする請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法。

30

【請求項 2 0】

前記吸着ゾーンに入る前記ガス流の温度が、20～50℃の間であり、前記脱着の温度が150～250℃の間であることを特徴とする請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法。

【請求項 2 1】

吸着圧が 3 MPa であるとき、精製される前記ガス混合物の CO₂ 濃度が 1,000 ppm 以下であり、CO₂ 分圧が 3 Pa 以下であることを特徴とする請求項 1～20 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法。

【請求項 2 2】

吸着圧が 3 MPa であるとき、精製される前記ガス混合物の CO₂ 濃度が 100 ppm 以下であり、CO₂ 分圧が 0.3 Pa 以下であることを特徴とする請求項 1～20 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法。

40

【請求項 2 3】

PSA 型、VSA 型、および／または TSA 型であることを特徴とする請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の合成ガス精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、NaLSX 型ゼオライトを主成分とする少なくとも 1 種類の吸着剤を含む少な

50

くとも1層の吸着剤に吸着させることによって CO_2 と、場合によっては他の気体不純物（水、メタン、エタン、 NO_x など）とを除去する H_2/CO 型または H_2/N_2 型合成ガスの精製方法に関する。

【0002】

不純物は、 NaLSX 型ゼオライトを主成分とする少なくとも1種類の吸着剤を含む吸着剤の層上に精製されるガス流を通すことによって吸着し、加熱（ TSA ）および／または減圧（ PSA または VSA ）によって実施可能な再生工程中に脱着される。

【0003】

好都合にはこの方法は、こうして精製される合成ガスの CO と窒素から水素を分離する低温工程の前に行ってもよい。

【0004】

【従来技術および発明が解決しようとする課題】

総称である合成ガスは、水素と CO （約25体積％の CO ）が主成分であるガスに使用され、ある種の基本的な化学合成の反応生成物として使用される（メタノール、酢酸、ホスゲン、アクリル樹脂など）。これらの合成ガスは一般に、炭化水素供給原料（天然ガスから重炭化水素までの範囲）の部分酸化あるいは蒸気改質反応または CO_2 改質反応によって得られ、これによって $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ + 他の不純物からなる混合物が得られ、 H_2 、 CO 、 CO_2 、および H_2O のそれぞれの比率は合成条件に依存する。

【0005】

用語「合成ガス」は、本発明との関係では、特にアンモニアの合成に使用される H_2/N_2 混合物も意味する。これらの混合物は一般に、空気の部分酸化、または炭化水素供給原料の改質によって生成される。この工程では「 CO シフト」と呼ばれる反応（すなわち $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）も起こる場合があり、これによって CO が CO_2 に変換され、より多くの水素が発生する。

【0006】

CO と H_2 、または N_2 と H_2 のいずれかの分離（これは低温条件または液化メタンによる洗浄のいずれかで行われる）が望ましい場合には合成ガスの精製が必要であることが多く、結晶化して低温工程の熱交換器をつまらせる可能性のあるすべての不純物が除去されることが必要である。

【0007】

精製される合成ガス流に含まれる CO_2 量が数千ppmを超える場合、最初にアミン（ MEA または MDEA 型）で洗浄して大部分の CO_2 を除去する。次にガスを吸着剤の塔に供給して、アミン洗浄で除去されなかった残留するわずかな CO_2 （数十ppm）、ならびに合成ガス中に存在する可能性のある他の不純物（例えば CO_2 と同時に存在することが多い水（アミンで洗浄した後、ガスは水で飽和される））を除去する。

【0008】

吸着による合成ガスの精製方法で、 CO_2 の吸着の場合には、 4A （ NaA ）型または 13X 型（ Si/Al 原子比 $\geq 1.25 \pm 0.05$ の NaX ）のゼオライトを主成分とする吸着剤が従来使用されてきたが、これらの吸着剤は吸着／脱着サイクル時間が比較的短いという欠点を有し、そのため、再生させる吸着材料が非常に多くなり、工業用吸着装置の運転費が増加する。

【0009】

CO_2 および特に空気よりも極性の低いガスの脱炭素に関する米国特許第5 531 808号ならびにこれに対応する欧州特許第7 180 24号には、 LSX 型ゼオライト（低シリカ X ゼオライト、すなわち Si/Al 原子比1である）の使用について開示されており、これらが 1A 族、 2A 族、 3A 族、 3B 族、および／またはランタニドなどの陽イオンと交換されるかどうかは問題ではない。米国特許第5 531 808号および欧州特許第7 180 24号によると、この方法は概して0.02から2MPaの吸着圧でのみ効率的に稼働する。

【0010】

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

本発明による方法は、 Si/Al が0.9から1.1の範囲、好ましくは1から1.05の範囲の $NaLSX$ 型ゼオライトを主成分とする吸着剤を含む吸着剤層を使用し、サイクル時間がより長く従って再生頻度が低下するため、4Aまたは NaX ゼオライトを主成分とする吸着剤層と比較すると特に好都合であることが分かった。

【0011】

本発明の範囲内においては、「 $NaLSX$ 系吸着剤」という表現は、同一出願人によるWO01/24923号に詳細に説明されているように、ゼオライト活性物質が $NaLSX$ ゼオライト、または $NaLSX$ ゼオライトと NaX ゼオライトの混合物から実質的になる吸着剤を意味するものと理解されたい。

10

【0012】

本発明による方法の $NaLSX$ ゼオライトを主成分とする吸着剤は、粉末形態（一般的に $NaLSX$ ゼオライトが合成される形態）で使用する事ができるし、あるいは好ましくは粒子、ビーズ、または押出物（吸着塔への充填または取り出しの段階などで吸着剤の取り扱いがより容易となる利点を有する）を使用することもでき、これらすべては、工程で使用される間にガス流がこれらの間を通過する場合の塔頂からの損失を抑制する。

【0013】

凝集化の場合、上記の実際の LSX ゼオライトは最初に水の存在下で凝集化バインダー（一般にこれ自体は粉末形態である）と混合され、続いてこの混合物は押出成形またはビーズ形成などによって凝集体にされ、得られたゼオライト／バインダー混合物は、「未処理」凝集体を圧縮抵抗性凝集体に変換させるために約400から700℃の温度に加熱される。ゼオライトの凝集化に使用されるバインダーとしては、クレイ（本出願人によるものが特に好ましい）、シリカ、アルミナ、金属酸化物、およびそれらの混合物が挙げられる。

20

【0014】

5から10重量%の残留バインダーを含有する凝集体を製造することが可能である。バインダー含有率の低いこのような凝集体を得るための方法の1つは、上述の凝集体のバインダーをゼオライト相に変化させることからなる。これを実現するために、工程は、ゼオライトに変換させることができるバインダー（例えばカオリンやメタカオリン）と LSX ゼオライト粉末を凝集させることから開始し、次に欧州特許第932 581号に記載される方法などによるアルカリ浸漬によってゼオライトに変換させる。本発明によると、少なくとも90%のゼオライトを含有する非常に効率的な粒体をこのように容易に得ることができる。

30

【0015】

さらに、ゼオライトは、シリカ／アルミナ、シリカ／マグネシア、シリカ／ジルコニア、シリカ／トリア、シリカ／酸化ベリリウム、およびシリカ／二酸化チタンなどの材料、ならびにシリカ／アルミナ／トリア、シリカ／アルミナ／ジルコニアなどの三元組成物、ならびにバインダーとして存在するクレイと凝集させてもよい。

【0016】

バインダーを構成する材料とゼオライトの相対的な比率は広範囲で変動させることができる。一般に凝集化バインダーは、凝集体100重量部に対して5から30重量部存在する。好都合には、凝集体の平均径は約0.2mmから約5mmである。

40

【0017】

合成ガス、すなわち水素を主成分とし少なくとも窒素および／または少なくともCOを含有する合成ガスの精製方法では、

a) 水素、一酸化炭素および／または窒素を主成分とし少なくとも二酸化炭素と、1種類以上の他の不純物とを不純物として含有するガス混合物を吸着ゾーンに通す工程であって、吸着ゾーンは、

フォーサイト型で、 Si/Al 比がほぼ1、好ましくは0.9から1.1の間、好都合には1から1.05の範囲であり、少なくとも70%、好ましくは少なくとも90%の

50

交換可能部位がナトリウムイオンで占有され、陽イオン部位の残りがK型またはCa型陽イオンまたはその他の一価および／または多価陽イオン（マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタニド、または希土類など）で占有される少なくとも1種類のXゼオライトを含む、二酸化炭素を選択的に吸着可能な少なくとも1種類の吸着剤と、

水、（軽または重）炭化水素、ならびに酸化窒素 N_2O 、 NO 、および NO_2 （通常は NO_x と呼ばれる）などの CO_2 以外の不純物または不純物の可能性があるものを吸着可能な1種類以上の適当な他の吸着剤と、

を含み、上記吸着剤は連続した層および／または緊密な混合物のいずれかで存在する工程と、

b) 温度上昇および／または減圧によって、工程a)の吸着剤に吸着した二酸化炭素および他の可能性のある不純物を脱着させる工程であって、一部の精製ガスの再利用からなるパージ相を付け加えることも可能な工程と、

c) 吸着ゾーン出口からの精製ガス流の導入による前記吸着ゾーンの圧力上昇、および／または精製冷却ガスを流すことによる吸着ゾーンの冷却を行う工程と、

を含む連続した処理サイクルが各吸着層で行われる。

【0018】

したがって、吸着剤の各層について、精製された合成ガスが得られる第1の段階と、減圧、加熱、再圧縮、および冷却を組み合わせることなどによって吸着剤を再生する第2の段階とを含む処理サイクルが実施される。

【0019】

本発明による精製方法は、水、メタン、エタン、およびその他の炭化水素化合物などの他の不純物も含有する合成ガスの精製にも好適である。本発明者らは、合成ガス中に含まれるもう一方の化合物（特に CO ）が二酸化炭素の吸着をより困難にすることをさらに発見した。

【0020】

本発明による方法は、精製されるガス混合物の CO_2 濃度があまり高くない場合、すなわち、

一般に、約3MPaの吸着圧で1,000ppm以下（ CO_2 分圧で表現すると3Pa以下に相当）、

好ましくは、約3MPaの吸着圧で100ppm以下（ CO_2 分圧で表現すると0.3Pa以下に相当）、

の場合に特に好適である。

【0021】

精製される合成ガスが水も含有する場合は、NaLSX系吸着剤自体を使用することができるが、 CO_2 選択的NaLSX系吸着剤を含有する吸着塔に、アルミナ、シリカゲル、A型ゼオライト、またはX型ゼオライト（Si/Al原子比 1.25 ± 0.05 以上）などの水を選択的に吸着可能な1種類以上の吸着剤を加えることもでき、これらの水選択的吸着剤は、欧州特許第862 936号または欧州特許第904 825号に開示されるように CO_2 選択的NaLSX系吸着剤との緊密な混合物として使用することができるし、あるいは好ましくは欧州特許第862 938号に開示されるように CO_2 選択的吸着剤の上流の吸着塔で独立した層の形態で使用することもできる。

【0022】

精製される合成ガスがブタンやペンタンなどの重炭化水素も不純物として含む場合は、NaLSX系吸着剤自体を使用することができるが、好ましくは吸着塔内の CO_2 選択的NaLSX系吸着剤に、アルミナ、シリカゲルまたは活性炭、あるいはゼオライトなどの重炭化水素を選択的に吸着可能な1種類以上の吸着剤を加えることもでき、重炭化水素に対して選択的であるこれらの吸着剤は、 CO_2 選択的NaLSX系吸着剤との緊密な混合物として使用することができるし、あるいは好ましくは CO_2 選択的吸着剤の上流の吸着塔で独立した層の形態で使用することもできる。

【0023】

10

20

30

40

50

精製される合成ガスがエタン、エチレン、プロピレンなどの軽炭化水素および／または NO_x も不純物として含む場合は、 NaLSX 系吸着剤自体を使用することができるが、好ましくは吸着塔内の CO_2 選択的 NaLSX 系吸着剤に、アルミナ、シリカゲルまたは活性炭、あるいはゼオライトなどの軽炭化水素および／または NO_x を選択的に吸着可能な1種類以上の吸着剤を加えることもでき、これらの炭化水素選択的吸着剤は、 CO_2 選択的 NaLSX 系吸着剤との緊密な混合物として使用することができるし、あるいは好ましくは CO_2 選択的吸着剤の下流の吸着塔で1層以上の独立した層の形態で使用することもできる。

【0024】

精製される合成ガスが水および／または重炭化水素ならびに NO_x および／または軽炭化水素を不純物として含む場合は、 NaLSX 系吸着剤自体を使用することができるが、好ましくは吸着塔内の CO_2 選択的 NaLSX 系吸着剤に、欧州特許第1 101 521号に記載されるように水および／または重炭化水素に対して選択的な吸着剤を緊密な混合物として加えるか、あるいは好ましくは、 CO_2 選択的吸着剤の上流にある、水および／または重炭化水素を選択的に吸着可能な1種類以上の吸着剤、ならびに CO_2 選択的吸着剤の下流にある、軽炭化水素および／または NO_x を選択的に吸着可能な1種類以上の吸着剤、の分離した層の形態で配置されるかのいずれかの方法で使用する事が好ましい。

【0025】

さらに、本発明による方法は、前述しておらず合成ガス中にさらに存在しうる他の不純物を除去するための任意の他の方法と組み合わせることができ、例えば、合成ガス中に微量の水銀（炭化水素装入材料に由来する）が含まれる場合、これらは本発明の吸着ゾーンに配置された銀交換ゼオライトの層上で除去することができ、熱再生中に脱着させることができる。この理由は、交換器の腐食を防止するために、ガスが低温装置に導入される前に水銀蒸気を捕らえることが必要となる場合が多いからである。これらの微量の水銀は、ヨウ素または硫黄を含浸した活性炭によって、本発明で記載の装置の上流または下流で除去することもできる。

【0026】

本発明による精製方法で得られた合成ガスの純度は非常に高く、 CO_2 不純物0.1 v p m未満、水不純物0.1 v p m未満の残留濃度を実現可能である。

【0027】

原則として本発明の方法の範囲内では、吸着ゾーンは0.5から7 MP aの間の圧力に維持され、精製されるガス混合物は前述の吸着剤と接触せられる。しかしながら、より高い圧力で精製操作が損なわれることはない。しかし、エネルギー節約のためと、圧力に耐えられる設備はコストがかかるため、7 MP aを超える圧力は一般に避けられる。0.5 MP a未満の圧力は実用的な理由で工業的な合成ガス製造には通常使用されない。これは、本発明の方法の上流で行われる合成ガス製造のための反応に対応する工程が一般に約2から3 MP aの圧力で行われるためである。好ましくは、吸着ゾーン内の圧力は5 MP a以下に維持され、好都合には3 MP a以下に維持される。同様に吸着ゾーンは好ましくは0.5 MP a以上に維持され、好都合には2 MP a以上に維持される。

【0028】

吸着ゾーンに入るガス流の温度は決定しているわけではなく、一般には吸着段階中に一定に維持される。通常、この温度は0から80℃の間であり、好ましくは20から50℃の間である。脱着温度は100から300℃の間、好ましくは150から250℃の間にする事ができる。

【0029】

本発明は合成ガス精製のPSA法、VSA法および／またはTSA法の任意の種類に適用され、工程性能の向上を目的とした圧力、供給速度などのパラメータは、本発明の方法の上述の基本的な特徴と好都合に組み合わせて任意に変化させることができる。

【0030】

本発明は、合成ガス精製の新しい設備の設計中に適用して、生産性が同等の従来の工業プラントよりも塔のサイズを減少させることができるし（したがって投資額が軽減される）、あるいは既存の工業設備の塔の吸着剤を本発明の吸着剤で置き換える場合にはかなり生産性を向上させることができる（または必要となる再生回数を減少させることができる）。

【0031】

【発明の実施の形態】

すべての実施例において、吸着剤を充填した塔に組成が既知のガス流を CO_2 破過点に達するまで流し、次に脱着操作を行い、これを数サイクル繰り返した。

10

【0032】

使用した吸着塔は以下の寸法であった：

直径2.7cm、高さ190cm。

【0033】

以下の組成の合成ガスを使用した：

$\text{H}_2 = 80$ 体積%（q. s. p.）、

CO または $\text{N}_2 : 20$ 体積%、

$\text{CO}_2 : 76$ vpm、

$\text{H}_2\text{O} = 2400$ vpm。

【0034】

20

サイクル全体での濃度変化を監視し、特に通常は水の破過点よりも前に起こる CO_2 の破過点を検出するために、 CO_2 と H_2O の分析装置を塔出口に配置した。

【0035】

以下の工程を使用した。

1. 吸着段階

$P = 2.3$ MPa、

$T = 38^\circ\text{C}$ 、

全流速 = 6.7 $\text{Sm}^3/\text{時}$ 。

【0036】

第1の吸着は、塔内への水の進行を制限するために CO_2 破過点に達しない任意に選択した時間（2から5時間）で行った。次に、続くサイクルでは、吸着は CO_2 破過点まで続けられ（最大7vpm）、自動切り替え装置によって脱着モードにかわる。

30

【0037】

2. 脱着段階（向流的に行われる）：

$P = 2.3$ MPa、

純水素下、

H_2 流速 = 1.6 $\text{Sm}^3/\text{時}$ 。

【0038】

温度は2時間かけて徐々に 190°C まで上げられ、次に 190°C で2時間維持され、続いて塔は同じ流速（ 1.6 $\text{Sm}^3/\text{時}$ ）の H_2 の向流で2時間冷却される。

40

【0039】

3. 後の段階は、吸着段階の再開の前に $T = 45^\circ\text{C}$ にするために水素を流さない外部の冷却によって補った。

CO_2 破過時間が安定するまで数サイクルを繰り返した。

【0040】

試験した試料は、粒径が1.6から2.5mmのビーズであり、80重量%のゼオライト（作用物質）と20%のクレー系凝集化バインダーで構成された。

【0041】

実施例1（比較例）

処理を行うガスの組成は以下の通りであった：

50

$H_2 = 80$ 体積%

$N_2 = 20$ 体積%

$CO_2 = 76$ v p m

$H_2O = 2400$ v p m。

【0042】

試験したゼオライトはNaX (Na交換率 100%、Si/Al = 1.23) であった。

数サイクル後に安定した CO_2 破過時間は7.7時間であった。

【0043】

実施例2 (比較例)

処理を行うガスの組成は以下の通りであった：

$H_2 = 80$ 体積%

$CO = 20$ 体積%

$CO_2 = 76$ v p m

$H_2O = 2400$ v p m。

【0044】

試験したゼオライトは実施例1と同じ凝集NaXであった。

数サイクル後に安定した CO_2 破過時間は4.6時間であった。

【0045】

この実施例はゼオライトの性能に対するガスの種類の影響を明確に示しており、この場合、窒素よりもCOが存在する方がゼオライトの CO_2 保持能力を妨害している。

【0046】

実施例3 (比較例)

処理を行うガスの組成は実施例2と同じであった。

試験したゼオライトは4Aゼオライト (Na交換率 100%) であった。

数サイクル後に安定した CO_2 破過時間は2.7時間であった。

【0047】

実施例4 (本発明による)

処理を行うガスの組成は実施例2と同じであった。

【0048】

試験したゼオライトはNaLSX (Na交換率95.3%、Si/Al = 1.0) であった。

数サイクル後に安定した CO_2 破過時間は5.9時間であった。

【0049】

実施例5 (比較例)

実施例2とは異なり、処理を行うガスは水分を含まなかった。このガスの組成は以下の通りであった：

$H_2 = 80$ 体積%

$CO = 20$ 体積%

$CO_2 = 76$ v p m。

【0050】

試験したゼオライトは実施例1と同じ凝集NaXゼオライトであった。

数サイクル後に安定した CO_2 破過時間は7.9時間であった。

【0051】

実施例6 (比較例)

処理を行うガスの組成は実施例5と同じであった。

試験したゼオライトは実施例3と同じ凝集4Aゼオライトであった。

数サイクル後に安定した CO_2 破過時間は3.6時間であった。

【0052】

実施例7 (本発明による)

10

20

30

40

50

処理を行うガスの組成は実施例 5 と同じであった。

試験したゼオライトは実施例 4 と同じ凝集 NaLSX ゼオライトであった。

数サイクル後に安定した CO₂ 破過時間は 10.8 時間であった。

【0053】

これらの最後の 6 つの実施例から、NaLSX ゼオライトは、湿式ガス（実施例 2 から 4）または乾式ガス（実施例 5 から 7）に対してこの種の方法で従来使用されてきた 4A ゼオライトおよび NaX ゼオライトよりもはるかに長いサイクル時間が得られることが分かり、後者の実施例は、水の除去に使用される第 1 層の吸着剤の後に第 2 層としてゼオライトが使用される場合に対応している。

【0054】

したがって、既存の設備では、NaLSX-ゼオライトは再生頻度が低下し、それによってエネルギーが節約される。新しい装置を設計する場合には、塔の寸法を小さくし、吸着剤量を減らした方がよい。

フロントページの続き

- (72)発明者 ステファアンヌ・バンコン
フランス国、6 4 1 7 0・アルテイス、シユマン・ベルビユ・１ 9
- (72)発明者 レミ・ル・ベク
フランス国、6 4 1 7 0・ラバステイド・スズラク

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0－0 7 2 4 0 4 (J P, A)
国際公開第 9 9／0 4 6 0 3 1 (W O, A 1)
特開昭 6 0－1 5 5 5 0 1 (J P, A)
特開昭 5 2－0 9 6 9 7 5 (J P, A)
特開昭 6 0－2 1 0 5 0 6 (J P, A)
特開昭 6 2－0 4 1 7 0 1 (J P, A)
特開 2 0 0 1－3 3 5 3 0 5 (J P, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
- C01B 3/50-3/58
B01D 53/02-53/12
B01J 20/18