

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4488744号
(P4488744)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int.Cl. F I
C 1 0 K 1/32 (2006.01) C 1 0 K 1/32
B 0 1 J 20/06 (2006.01) B 0 1 J 20/06 B

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-567548 (P2003-567548)	(73) 特許権者	590000282
(86) (22) 出願日	平成15年2月15日(2003.2.15)		ハルドール・トブサー・アクチエゼルスカ
(65) 公表番号	特表2005-517744 (P2005-517744A)		ベット
(43) 公表日	平成17年6月16日(2005.6.16)		デンマーク国、2800 リングビー、ニ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/001539		マレベエイ、55
(87) 国際公開番号	W02003/068370	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開日	平成15年8月21日(2003.8.21)		弁理士 江崎 光史
審査請求日	平成18年1月6日(2006.1.6)	(74) 代理人	100092244
(31) 優先権主張番号	PA 2002 00243		弁理士 三原 恒男
(32) 優先日	平成14年2月18日(2002.2.18)	(74) 代理人	100093919
(33) 優先権主張国	デンマーク (DK)		弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ガスから硫黄化合物を選択的に除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一酸化炭素を少なくとも5%、水素を少なくとも5%及び二酸化炭素を少なくとも0.5%含み及び飽和までの濃度で水を含む合成ガスから、少なくとも15barの圧力下に、硫黄化合物を選択的に除去する方法であって、上記合成ガスを、最大で100℃の接触温度下に、Cu/ZnO化合物からなりそして還元性ガスで活性化された吸収材と接触させることを含む、上記方法。

【請求項2】

硫黄化合物がH₂S及びCOSを含む、請求項1の方法。

【請求項3】

合成ガスが、300℃～ボッドワー温度の範囲の合成ガス温度で合成ガスと接触する金属の金属ダスティングを抑制するための有効量でH₂Sを含む、請求項1または2の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一酸化炭素を豊富に含み、更に水素、二酸化炭素及び水蒸気を含む合成ガスからH₂Sを選択的に除去する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

選択的な除去とは、合成ガス中に含まれる反応体に基本的に中性の除去方法と定義され

る。すなわち、不純物、水蒸気及び不活性ガス以外の成分は実質的に変化しない。加えて、元々は合成ガス中に含まれていない成分の生成も避けなければならない。実地では、副反応は、1000体積ppm未満のレベルまで抑制しなければならない。

【0003】

本明細書に記載の濃度は、全て体積に基づく値である。

【0004】

H₂S及び他の硫黄化合物は、幅広い範囲の触媒、例えば工業的に合成に使用されそして合成ガスと共に導入される、ニッケル、鉄及び銅に基づく触媒に対して触媒毒である。これらの触媒は、ガス中に含まれる触媒毒と接触すると失活する。硫黄化合物は、触媒表面上で安定した化合物を生成し、そしてその活性部位を閉塞する。

10

【0005】

それゆえ、上に定義した硫黄の選択的除去法は、化学プラントにおいて炭化水素から合成ガスを製造する改質器の下流で硫黄化合物を除去するのに工業的に有用である。

【0006】

合成ガスから硫黄化合物を下流で選択的に除去することが有用な例には、高温自熱式改質器で生成した合成ガスからのH₂S及びCOSの除去が含まれる。自熱式改質器では、硫黄は炭化水素供給物中に許容可能な場合もあり、そして供給物中の全ての硫黄はH₂S及び少量のCOSに転化される。

【0007】

下流合成域の触媒が、硫黄毒に冒されやすいため、硫黄を、低ppbレベル(<5ppb)まで除去しなければならない。硫黄の除去は、改質器の上流の合成ガス製造域の入口で、または合成ガス製造域が硫黄に寛容である場合には改質器の下流のいずれかで行われるべきである。

20

【0008】

硫黄化合物を下流で除去する場合は、この除去工程は、選択性の面で或る一定の要求を満たさなければならない。一般的に、生成された合成ガスの組成を変化させることは望まれない。

【0009】

特に、合成ガス中に元々含まれていない成分が生じてはならない。なぜならば、このような成分は合成域及び最終生成物の精製において障害となるからである。

30

【0010】

更に、一般的に、合成ガス中の一酸化炭素の含有分の損失量が相対的に0.5%を超えてしまうことは、工程の経済性の面から殆どの場合に許容できないであろう。

【0011】

更にまた、一部の合成法、例えばフィッシュートロプシュ合成及びオキシアルコール合成では、合成ガス中の成分H₂/COの比率が非常に重要であり、それゆえ、硫黄の除去によって組成が変化することは許容できない。

【0012】

実地において除去工程を操業する際は、硫黄の選択的除去は、処理された合成ガスにおいて硫黄濃度が5ppb未満まで低減されることが要求される。この除去工程は、不純物、水蒸気及び不活性物質にのみ影響を与え、そして元々はガス中に含まれていないこの工程で生ずる成分の量はせいぜい約1000ppmでなければならない。

40

【0013】

改質器で生成した合成ガスは、通常は、一酸化炭素、水素、二酸化炭素、水蒸気、種々の不活性化化合物及び不純物を実質的な量で含む。他の場合では、合成ガスは、極めて低い二酸化炭素含有率で生成される。このような例には、例えば石炭ガス化炉などがある。いずれにせよ、改質器またはガス化炉で生成された合成ガスは、一酸化炭素を豊富に含み、更に水素、水蒸気及び多かれ少なかれ二酸化炭素を含む。

【0014】

選択的な硫黄除去によって処理すべき合成ガスは、一酸化炭素が豊富で、更に水素、

50

二酸化炭素及び水蒸気を含む。

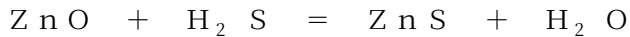
【0015】

改質器から出る合成ガスの典型的な圧力、それゆえ、選択的な硫黄除去の対象となる圧力レベルは15～80 barの範囲である。

【0016】

ガス流から H_2S を除去するために最も慣用の手段は、高められた温度、典型的には300～450℃の温度でこのガスを酸化亜鉛の床に通すことである。慣用の酸化亜鉛吸収材の使用は、一酸化炭素を豊富に含む含水合成ガスから H_2S を除去するためには十分ではない。水蒸気は、以下の吸収反応により、 H_2S の除去効率を低減させる。

【0017】



それゆえ、含水合成ガスでは、硫黄の含有率が、下流の触媒の硫黄許容限界量を超えてしまう。更に、 ZnO 吸収材は、通常の操業条件下に水性ガスシフト反応における活性触媒である。

【0018】

更に別の通例の H_2S 吸収材としては、ニッケルまたは銅に基づくものがあり、これは、 H_2S 濃度を更により低いレベルまで低減することができるが、炭化水素生成、水性ガスシフト反応及びメタノール合成などの望ましくない副反応を引き起こす。

【0019】

ヨーロッパ特許第243,052号は、天然ガス、NGLまたは液状精油所生成物のための有用な硫黄吸収材として、酸化物、水酸化物、炭酸塩及び／または塩基性炭酸塩の形の、銅及び亜鉛及び／またはIIIA、IVA、VA、VIA及びVIIA族の金属の集塊物を開示している。処理される流体は、好ましくは、還元性のガスを含まない。

【0020】

本発明者らは、未還元塩基性炭酸塩が、合成ガスからの硫黄の除去に有用でないことを見出した。なぜならば、塩基性炭酸塩は、55℃程度の低い温度で還元性の合成ガスによって還元されるからである。40℃では、吸収材は還元されないか、または還元は非常にゆっくりと進行するが、ちょっとした操業上の乱れが温度の上昇をまねいて還元プロセスを開始させ、その結果、弊害をもたらす急激な温度上昇が発生する。

【0021】

米国特許第4,521,387号は、 Cu/ZnO 触媒の形の硫黄吸収材に関する。これは、 $Cu_xZn_y(OH)_6(CO_3)_2$ の熱分解によって製造される。この吸収材は、例えば、100℃の温度で H_2S 及び他の不純物を除去するために、合成ガスの高度精製(deep purification)に使用される。

【0022】

上記の吸収材を用いて合成ガスから硫黄を除去する際の不所望な副反応については、ヨーロッパ特許第243,052号及び米国特許第4,521,387号では触れられていない。

【0023】

更に、米国特許第4,521,387号は、 CO 、 H_2 、水蒸気及び CO_2 を含む合成ガスの脱硫化についての例を開示していない。この文献の例3は、 CO 及び H_2 を含む合成ガスの高度脱硫化を開示しているが、これには水蒸気または CO_2 は含まれていない。

【0024】

米国特許第4,521,387号で使用される吸収材が、主に CO_2 の活性化を介してメタノールの製造を触媒することは一般的に知られている。

【0025】

メタノール合成のための CO_2 及び CO の活性化は完全に独立している。メタノールが、 Cu 触媒の下に、 CO からではなく CO_2 から合成されることは、Rozovskiiが同位体ドーピング法によって始めて見出した(Yu. B. Kagenら、Dokl. Akad. Nauk SSR, 221, 1093, (1975))。この実験は、Ken Waughによって追認された(G.C. Chinchin

10

20

30

40

50

et al, appl. Catal., 36, 1-65, (1988))。

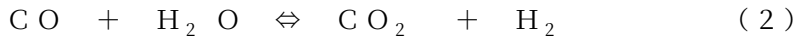
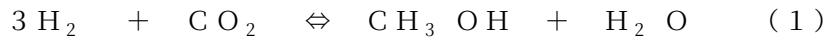
【0026】

米国特許第4, 521, 387号で使用する吸収材が、水性ガスシフト反応も触媒することは一般的に知られている。

【0027】

メタノール合成及び水性ガスシフト反応は、以下の反応式に従い触媒される。

【0028】



Cu/ZnO触媒は、もしこれが反応1に活性を示すならば、反応2に対しても活性であることが知られている。それゆえ、COはいずれも、上記シフト反応2を介してメタノールに転化される。

10

【0029】

上記の両反応とも発熱性であるため、温度が高くなるにつれ平衡転化率が減少する。それゆえ、平衡温度が低くなればなるほど、平衡転化率は高くなる。

【0030】

上記の反応式を介する触媒反応が実質的な程度（メタノール1000ppmを超える転化率）で起きるかどうかは、触媒活性の他、供給物ガスの熱力学的ポテンシャルにも依存する。

【0031】

20

以下には、一連の合成ガス組成に関して、上記反応式1及び2におけるメタノールの平衡濃度と一酸化炭素の転化率を記す。

合成ガス組成A（米国特許第4, 521, 387号の例2に従う酸ガス洗浄から生ずる二酸化炭素組成）：97.45%CO₂、0.1%H₂及び2.45%H₂O。圧力=3bar。

合成ガス組成B（米国特許第4, 521, 387号の例3に従う部分酸化から生ずる合成ガス組成）：48.5%CO及び51.5%H₂。圧力=21bar。

合成ガス組成C（本願の例1に従う合成ガス組成）：49%H₂、20%H₂O、25%CO、5%CO₂及び1%CH₄。圧力=31bar。硫黄除去装置の操業温度で冷却及び分離。

30

合成ガス組成D（本願の例4に従う合成ガス組成）：70.48%H₂（残部）、0.02%H₂O、16.3%CO、10.2%CO₂、3.0%Ar。圧力=21bar。

合成ガス組成E（本願の例5に従う合成ガス組成； 水蒸気／乾燥ガス比0.028）：70.53%H₂、14.1%CO、9.72%CO₂、2.92%Ar、2.72%H₂O。圧力=21bar。

【0032】

【表 1】

メタノール及びシフト反応のポテンシャル

平衡濃度及び転化率

合成ガス組成	平衡温度 [°C]	流出物中の CH ₃ OH の濃度, [%]	CO から CH ₃ OH への転化率, [%]	シフト反応のみによる CO の転化率, [%]
A	100	<<0.1	÷, 供給物中に CO なし	÷** 供給物中に CO なし
B	100	0* 供給物中の CO ₂ または H ₂ O なし	0*, 供給物中に CO ₂ または H ₂ O なし	0 供給物中に H ₂ O なし
C	40/100	78/58	99.9/99.8***	0.79/11
D	40/125	41/25	>99.9/>99.9***	0.12/0.05 供給物中に少量の H ₂ O
E	100	25	99.9***	19

*) 合成ガス B での CH₃OH への平衡転化率は、Rozovskii が示すように、CO の活性化、すなわち $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ の反応は触媒上で起きないこととして計算する。

**) 平衡したガスは、リバースシフト反応によって生成した 11ppm の CO を含む。この 11ppm という量は、元々は供給物ガス中に含まれていない成分の臨界生成量値である 1000ppm よりもかなり低い。

***) 供給物中に水が存在するために、水性ガスシフト反応により CO がメタノールに転化される。

【0033】

下流の改質器からの合成ガスは、典型的には、CO を 5 % を超える量で、CO を少なくとも 1 % 含み、更に H₂ 及び CO₂ を含む（この合成ガスは、典型的には、100 °C 以下の温度で水蒸気で飽和されている）。

【0034】

15 ~ 80 bar の圧力範囲及び 15 ~ 100 °C の温度では、CO 少なくとも 5 %、H₂ 少なくとも 5 %、CO₂ 少なくとも 0.5 %、及び場合によっては、100 °C の温度で飽和までの濃度で水を含むガスのメタノール合成の熱力学的ポテンシャルは、1000 ppm を超えるメタノールである。

【0035】

より高い圧力及び／またはより低い温度では、上記の組成でのメタノール合成のポテンシャルは上昇する。

【0036】

このような合成ガスは、吸収条件下にメタノール反応を触媒しない吸収材上で脱硫しなければならない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0037】

本発明の一般的な課題は、一酸化炭素を豊富に含み、更に水素、二酸化炭素及び水蒸気も含む合成ガスから硫黄化合物を選択的に除去するための改善された方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0038】

このような合成ガスにおいて、還元された Cu / ZnO / Al₂O₃ からなる吸収材が、高硫黄収容量をもって H₂S 及び COS を 5 ppb 未満のレベルまで除去することが見

10

20

30

40

50

出された。また、メタノール合成が40℃または125℃で起こらないこと、及び水性ガスシフト反応を介したCOの転化が100℃以下で起こらないことも観察された。

【0039】

有用な吸収材は、各々の炭酸塩を熱分解し、次いでZnOキャリア上の銅からなる組成物及び還元性ガス（例えば、 H_2 / N_2 ）を用いて活性化することによって製造されるCu / ZnO化合物からなる。

【0040】

上記の課題及び観察に応じて、本発明は、一酸化炭素少なくとも5%、水素少なくとも5%及び二酸化炭素少なくとも0.5%、及び更に場合によっては、飽和までの濃度で水を含む合成ガスから硫黄化合物を選択的に除去する方法であって、上記合成ガスを、最大で100℃の接触温度において、Cu / ZnO化合物からなりそして還元性ガスで活性化された吸収材と接触させることを含む、上記方法に関するものである。

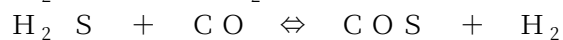
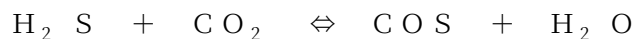
10

【0041】

銅金属が活性である還元された銅に基づく吸収材の利点の一つは、高温に曝された場合でも、一酸化炭素を豊富に含む合成ガス中で安定した状態を維持できることにある。

【0042】

H_2S の吸収に加え、還元された銅に基づく吸収材は、或る工程条件下において吸収材中でまたは吸収材の上流で、次の副反応、すなわち



20

によって生じたCOSを除去するための効果的な吸収材である。

【0043】

本発明の更に別の態様の一つでは、上記吸収材は、以下により詳しく説明するが、化学プラントにおける金属ダスティングを抑制するために合成ガスに加えられた硫黄を除去するためにも有用である。

【0044】

金属ダスティング腐食は、多くの文献に記載されている化学工業における周知の現象である。金属ダスティング腐食では、金属及び合金が、金属、炭化金属、酸化金属及び炭素の小粒子に崩壊する。

【0045】

30

金属ダスティングの鍵となる要素の一つは、炭素が気相から金属または合金に移行することである。

【0046】

炭素生成が起こる傾向は、温度が高まるにつれ減少する。それ以下だと炭素析出が起きる温度はボッドワー(Boudouard)温度と呼ばれる。典型的なボッドワー温度は、1000℃までの範囲内である。

【0047】

一酸化炭素が、金属ダスティング腐蝕の主たる原因であるが、炭化水素も、金属ダスティングを引き起こすことが報告されている。

【0048】

40

動力論的な理由(kinetic reasons)から、金属ダスティングは、或る一定のレベル以上の温度、典型的には300℃を超える温度でないとそれほど進行しない。

【0049】

それゆえ、金属ダスティング腐蝕現象は、主に、300℃～1000℃の温度範囲で観察される。

【0050】

金属ダスティングは、一酸化炭素含有ガス中に H_2S が存在すると抑制されることが知られている。一方、 H_2S は、下流の触媒に対して触媒毒であるため、ガスの H_2S 含有率は、20ppbの非常に低いレベルに維持しなければならない。

【0051】

50

幾つかの工業的方法では、下流の工程が硫黄化合物を許容するか、または合成ガスを、 H_2S も除去される CO_2 除去装置に導通する場合には、金属ダスティングに対する保護剤として H_2S を使用することが可能である。後者の場合は、 CO_2 除去装置の操作に落ち度があると、下流の触媒が硫黄毒に対して敏感な場合はそれらの不可逆的な失活を引き起こす。

【0052】

それゆえ、本発明の具体的な態様の一つでは、 H_2S が、金属ダスティングを被る装置の上流で合成ガスに加えられ、次いでこの装置の下流で選択的に除去される。

【0053】

合成ガス製造域が硫黄に寛容である場合は、改質される炭化水素供給物中の硫黄の自然な含有分は除去されず、場合によっては追加の H_2S を、金属ダスティングを被る装置の上流の任意の位置で加えて、改質器の下流の金属ダスティングの抑制に有効な H_2S 濃度を合成ガスに供することができる。次いで、 H_2S は、上記装置の下流で選択的に除去される。

10

【0054】

それゆえ、本発明は、他の面では、一酸化炭素を豊富に含み、更に水素及び二酸化炭素の双方及び場合によっては水蒸気を含む合成ガスと $300^\circ C$ を超えるボッドワー温度で接触する鉄もしくはニッケル合金の金属ダスティングの抑制に上記吸着材を使用する方法を提供する。この際、 H_2S 源は、金属ダスティングを抑制するのに十分な濃度となるように、合成ガスと接触する金属表面の上流で合成ガスに加えられる。次いで、この硫黄化合物は、上記金属表面の下流で $100^\circ C$ 未満の温度で選択的に除去される。

20

【0055】

H_2S 源は、 H_2S 含有ガス、または実際の工程条件下に分解して H_2S になる他の硫黄化合物、例えばジメチルジスルフィドを含むガスのいずれでもよい。

【0056】

以下の例は、本発明の具体的な態様をより詳細に例示するものである。

【実施例】

【0057】

例1

図1を参照する。この本発明の具体的な態様においては、自熱式改質器の下流で合成ガスに曝されるFe及びNi含有合金を、金属ダスティングから保護する。自熱式改質器で製造される合成ガスは、下流のフィッシュートロプシュ合成域において合成液状燃料を合成するのに非常に適している。

30

【0058】

30 bar ゲージ圧で自熱式改質器(100)を出る合成ガスは、体積%で、およそ H_2 を49、 H_2O を20、 CO を25、 CO_2 を5及び CH_4 を1含み、これは約 $900^\circ C$ のボッドワー温度に相当する。潜在的には、金属ダスティングは、保護されていない場合は $300^\circ C \sim 900^\circ C$ の間でFe/Ni合金表面上で生じる。

【0059】

自熱式改質器からの合成ガス流出物に CH_3SSCH_3 (110)を加える。その場の高温下で、 CH_3SSCH_3 は熱分解し、 H_2 と反応して H_2S になる。 CH_3SSCH_3 の添加量は、生ずる混合物(120)中において約1体積ppmの H_2S に相当する量である。

40

【0060】

上記混合物を、一連の熱交換工程に通して、ここで、この混合物は、冷却されながら、他の工程または工程流に熱を供給する。最初の熱交換工程(130)は、上記混合物から熱を受け取るガス加熱された熱交換式改質器であり、ここで、この混合物は、 $1050^\circ C$ から約 $600^\circ C$ まで冷却される。上記のガス加熱された熱交換式改質器(130)からの流出物は、他の設計では、自熱式改質器からの合成ガスに加えることができる。第二の熱交換工程(140)は、上記混合物から熱を受け取る水蒸気製造のためのボイラーであり

50

、ここで、この混合物は、600℃から約300℃まで冷却される。熱交換工程（130）及び（140）で混合物が冷却される間に、合成ガスに曝されているFe及びNi含有合金は、激しい金属ダスティングが観察される700～500℃の範囲の温度を経る。上記混合物中に含まれるH₂Sは、300℃の温度まで、熱回収装置を金属ダスティングから保護する。この際、動力論的な理由からの金属ダスティングは起きない。金属ダスティングの動力論的限界下では、熱回収装置は低い操業温度によって保護され、H₂Sはこの目的のためにはもはや必要ではない。

【0061】

第三の熱交換工程（150）は、上記混合物から熱を受け取るボイラー供給水予熱器であり、ここで、上記混合物は、300℃から約100℃まで冷却される。この混合物の温度を水の露点以下にまで下げる上記熱交換工程（150）の後、プロセス凝縮物の最初の分離を行う（160）。第四の熱交換工程（170）は、上記混合物から熱を受け取る第二のボイラー供給水予熱器であり、ここで、この混合物は、100℃から約40℃まで冷却される。この熱交換工程（170）の後、プロセス凝縮物の分離を再び行う（180）。最後のプロセス凝縮物分離（180）の出口の飽和合成ガスは、この例では、単に、熱交換器工程（190）及び（200）で合成ガスを再加熱することによって、合成ガス中に含まれる水の露点を超える条件に付す。この再加熱は、下流の吸収材が水和されやすい場合に行わなければならない。

10

【0062】

予熱された合成ガスは、硫黄吸収材（210）の床に導入して、殆どの下流合成に許容可能な5ppb未満のレベルまで硫黄を除去する。

20

例2

この例は、本発明の例ではない。この例は、典型的な合成ガスに曝された混合塩基性炭酸塩の還元されやすさを例示するものである。

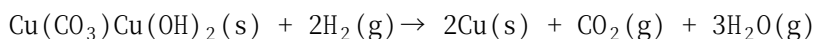
【0063】

混合塩基性炭酸塩108mgを、熱重量分析反応器（thermogravimetric reactor）に入れた。この種の反応器では、サンプルの重量が連続的に記録される。この反応器は大気圧で操業される。上記サンプルを、体積%で、H₂ 66.6（残部）、H₂O 2.2、CO 18.4、CO₂ 9.8及びAr 3.0の組成を有する還元性ガスに、45℃で約6日間曝した。次いで、温度を55℃に上げ、そして実験を更に約5日間続けた。

30

【0064】

図2は、45℃の温度では、混合塩基性炭酸塩のサンプルの重量が安定していることを示す。銅の混合塩基性炭酸塩の還元には、次の反応、すなわち



による重量損失が必ず伴う。

【0065】

上記混合塩基性炭酸塩は、そのサンプルの重量が安定していることから、45℃では上記合成ガス中では還元されないことが分かる。

【0066】

温度を55℃まで高めた場合は、上記式に従い、ゆっくりと減少する重量として還元が観察される。

40

比較例3

プロセス凝縮物分離の出口において典型的な条件下に、合成ガスの脱硫について試験を行った。この試験は、純粋なZnO、より具体的にはデンマーク在のハルドールトプサー社から入手できるHTZ-3タイプの触媒について行った。

【0067】

この試験は、工業的に通常の空間速度の約10倍早い空間速度及び金属ダスティング腐蝕を顕著に抑制するために必要な濃度よりもおよそ5倍高いH₂S濃度の加速された条件で行った。

【0068】

50

4 mm筒状体の形の触媒粒子を、内径が5 mmのプラグフロー型反応器に入れた。その後の試験条件は次の通りである：

温度 40 °C

圧力 20 bar ゲージ圧

空間速度 25, 000 Nm³ ガス / m³ 触媒 / h

ガス組成は、体積%で表して、H₂ 70.48 (残部)、H₂ O 0.02 (おおよそ)、CO 16.3、CO₂ 10.2、Ar 3.00、及びH₂ S 3.2体積ppm、COS 70体積ppbである。

【0069】

この試験の結果を図3に示す。H₂ S及びCOSの出口濃度を、通合成ガス時間に対する値として示す。硫黄の破過点は操業約50時間後には既に観察される。それゆえ、純粋な酸化亜鉛は、この種の脱硫には適していない。

10

例4

この例は、本発明の例である。一酸化炭素を豊富に含み、更に水素、二酸化炭素及び水蒸気を含む合成ガスの脱硫に、還元されたCu / ZnO化合物を使用し、そしてメタノール合成のポテンシャルは、1000 ppmよりもはるかに高い。

【0070】

例3を繰り返すが、ZnOの代わりに還元したCu / ZnO / Al₂ O₃、より具体的にはデンマーク在のハルドールトプサー社から入手できるST-101タイプの触媒を吸収材として使用した。このST-101は試験前に還元した。

20

【0071】

この試験の結果を図4に示す。H₂ S及びCOSの出口濃度は、通合成ガス時間に対する値として示す。Cu / ZnO / Al₂ O₃ の場合は、要求される低いppbレベル (5 ppb) に至る脱硫が約200時間得られ、その後は、COSの破過点が観察される。メタノール合成は、66時間の操業後、125 °Cでの短時間試験の間にも起こらなかった。この試験を300時間後に停止すると、H₂ Sは、なお5 ppbの検出限界以下であった。この実験は、上述の通り、通常の10倍の空間速度及び必要なH₂ S濃度の5倍量で行った。それゆえ、工業的に実施した場合の概算操業時間は、上記実験実施時間の少なくとも50倍となる。すなわち、COS及びH₂ Sの検出限界以下までの脱硫が200時間持続するということは、検出限界以下での工業的な操業が10000時間持続することを意味する。これは、本方法が工業的に有用であることを示す。

30

【0072】

COSの生成は、吸収されたH₂ Sが供給物ガス中の一酸化炭素によってCOS及び水素に転化されることから説明することができる。

例5

この例は、還元されたCu / ZnO化合物が、脱硫温度において水性ガスシフト反応を触媒するかどうかを確認した例である。Cu / ZnO化合物は、優れた水性ガスシフト反応触媒として知られている。それゆえ、本発明においては、水性ガスシフト反応を介するCOの転化を取るに足らない程度になるまで制限するために、脱硫温度をどれほど低くするのが良いかを確認することが重要である。

40

【0073】

水性ガスシフト反応を介するCOの転化は、脱硫される合成ガスがしばしば水で飽和されておりそして発熱反応である水性ガスシフト反応に向かう熱力学的傾向が低温下では大きいために、起こり得る。

【0074】

例1の条件を勘案すると、第一の水分離器を100 °Cで出る合成ガスは、おおよそ3体積%の割合で水を含む。それゆえ、硫黄吸収材で触媒されている場合は、水性ガスシフト反応は、合成ガスからの多量のCOの損失を招き得る。

【0075】

水性ガスシフト反応についての試験を、Cu / ZnO / Al₂ O₃ 吸収材、より具体的

50

には、デンマーク在のハルドールトプサー社から入手できるST-101タイプの触媒を用いて行った。おおよそ4mmの筒状体の形の触媒粒子を、内径が約5mmのプラグフロー型反応器中に入れた。この触媒を還元し、その後の試験条件は以下の通りとした。

温度 148、125及び110℃

圧力 20barゲージ圧

空間速度 5400～8500Nm³/m³ 触媒/h

乾燥ガス組成(体積%)：

H₂ 72.50(残部)、CO 14.5、CO₂ 10.0、Ar 3.0。

乾燥ガスに対する水蒸気の比率(体積/体積)： 0.028～0.090。

【0076】

148℃及び125℃では、水性ガスシフト反応を介したCOの転化がかなりの程度で観察された。110℃では、COの転化は殆ど観察されなかった。

【0077】

この試験結果から推察すると、100℃の温度及び2500Nm³/m³ 触媒/hの工業的に典型的な空間速度では、COの転化率は千分の一未満に過ぎないことが示される。言い換えれば、このCu/ZnO/Al₂O₃ 吸収材は、実地の目的上から見れば、100℃以下の温度では水性ガスシフト反応を触媒しない。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図1】図1は、本発明方法の具体的な態様の一つのフロー図を示す。

【図2】図2は、混合塩基性炭酸塩の温度プログラムされた還元反応を、サンプルの重量変化として示す図である。

【図3】図3は、純粋なZnOを触媒として用いた脱硫試験の結果を示す。

【図4】図4は、Cu/ZnO/Al₂O₃ を触媒として用いた脱硫試験の結果を示す。

【図1】

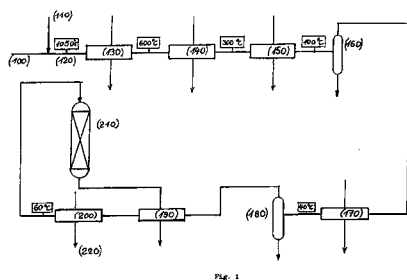


Fig. 1

【図3】

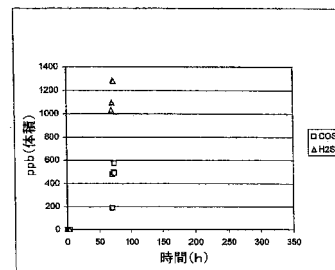


FIG. 3

【図2】

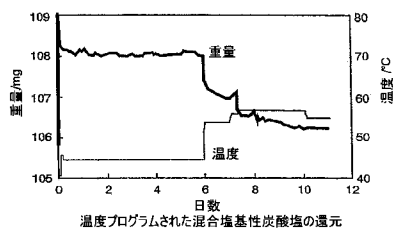
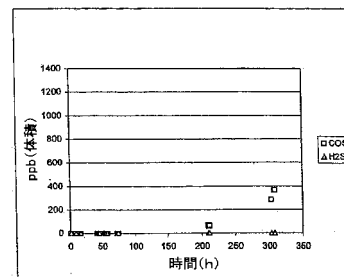


FIG. 2

【図4】



硫黄の吸収: 40℃及び21bar, Cu/ZnO/Al₂O₃

FIG. 4

フロントページの続き

- (72)発明者 ハンセン・イェンスーヘンリク・バク
デンマーク国、コングス・リングビー、イスラントスヴェイ、13ベ
- (72)発明者 ハンマーショイ・ビルギッテ
デンマーク国、ヴェトベク、エレフォルデン、6
- (72)発明者 シグアダールドッティア・インガ・ドラ
イスラエル国、レイキャビク、ブレンドゥーリット、33

審査官 中野 孝一

- (56)参考文献 特開昭52-63193 (JP, A)
米国特許第4521387 (US, A)
特開平11-61154 (JP, A)
特開平6-154593 (JP, A)
特開平2-307530 (JP, A)
特開平2-302496 (JP, A)
特開平2-293044 (JP, A)
特開平1-123628 (JP, A)
特開平1-123627 (JP, A)
特開昭60-238389 (JP, A)
特開平1-320212 (JP, A)
特許第2659953 (JP, B2)
特表2004-518521 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10K1/00-3/06、
B01J20/00-20/34