

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6077540号
(P6077540)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

| | |
|--------------|-------------------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| C 10 K 1/06 | (2006.01) C 10 K 1/06 Z A B |
| C 02 F 1/74 | (2006.01) C 02 F 1/74 Z |
| C 02 F 1/20 | (2006.01) C 02 F 1/20 B |
| B 09 B 3/00 | (2006.01) B 09 B 3/00 3 0 2 Z |
| C 01 C 1/12 | (2006.01) C 01 C 1/12 Z |

請求項の数 18 (全 14 頁) 最終頁に続く

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-523979 (P2014-523979) |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年7月26日 (2012.7.26) |
| (65) 公表番号 | 特表2014-529635 (P2014-529635A) |
| (43) 公表日 | 平成26年11月13日 (2014.11.13) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/US2012/048345 |
| (87) 國際公開番号 | W02013/019558 |
| (87) 國際公開日 | 平成25年2月7日 (2013.2.7) |
| 審査請求日 | 平成27年7月23日 (2015.7.23) |
| (31) 優先権主張番号 | 13/196,645 |
| (32) 優先日 | 平成23年8月2日 (2011.8.2) |
| (33) 優先権主張国 | 米国(US) |

| | |
|-----------|---|
| (73) 特許権者 | 591002016 ガス、テクノロジー、インスティチュート G A S T E C H N O L O G Y I N S T I T U T E アメリカ合衆国イリノイ州60018, デ プレンヌス, サウス・マウント・プロスペ クト・ロード 1700 |
| (74) 代理人 | 100091487 弁理士 中村 行孝 |
| (74) 代理人 | 100117787 弁理士 勝沼 宏仁 |
| (74) 代理人 | 100107342 弁理士 横田 修幸 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水素化熱分解生成物蒸気からの硫酸アンモニウムとしての硫化水素の除去

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バイオマスを処理して炭化水素燃料とするための方法であつて、
水素化熱分解反応器中にてバイオマスを処理して、チャー(char)、並びに炭化水素および水蒸気を含むプロセス蒸気流を得ること、
前記プロセス蒸気流を凝縮温度まで冷却して、硫化アンモニウムを含む水性流を得ること、

前記水性流を、触媒反応器へ送ること、
前記触媒反応器へ空気を注入して、アンモニア、および硫酸アンモニウムを含有する水性生成物流を得ること、および

H₂、CH₄、CO、CO₂、アンモニア、および硫化水素を含んでなる冷却された生成物蒸気流を得ること、
を含んでなることを特徴とする、方法。

【請求項 2】

内部に空気が注入された前記触媒反応器へ送られる、硫化アンモニウムを含む前記水性流を、約pH 9～12に維持し、および前記水性流中にて、硫黄1原子あたりの酸素原子の比を5超に維持すること、をさらに含んでなる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記冷却された蒸気生成物流から硫化水素を除去すること、
をさらに含んでなる、請求項1に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記冷却された蒸気生成物流から除去された前記硫化水素を、硫酸アンモニウムを含む前記水性流と共に前記触媒反応器へ送り、前記水性流中に存在するアンモニアと反応させて、硫酸アンモニウムへ変換するための追加の硫化アンモニウムを形成し、これにより、硫化水素から硫酸アンモニウムへの全体としての高い変換率を得ること、

をさらに含んでなる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記触媒反応器から排出される前記水性生成物流をサワー水ストリッパーで処理して、主としてアンモニアを含んでなる気体流、ならびに主として水および硫酸アンモニウムを含んでなる水性流を得ること、

をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記冷却された蒸気生成物流から前記硫化水素を除去して、硫化水素をほとんどまたはまったく含有しない冷却された二次蒸気生成物流を得ること、

をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記水素化熱分解反応器から前記チャーを、前記水性生成物流から回収された硫酸アンモニウムと組み合わせること、

をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記硫酸アンモニウムと組み合わされた前記チャーをペレット化して、土壤改良剤でもある圧縮栄養剤を作り出すこと、

をさらに含んでなる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記圧縮栄養剤が、農業用肥料をさらに含んでなる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

バイオマス変換生成物から硫黄を除去するための方法であって：

水素化熱分解反応器中にてバイオマスを処理して、チャー、ならびに水素、水蒸気、凝縮性炭化水素蒸気、非凝縮性炭化水素蒸気、一酸化炭素、および二酸化炭素を含有する加熱されたプロセス蒸気流を得ること、

前記加熱されたプロセス蒸気流を凝縮温度まで冷却して、液体炭化水素流、水、アンモニア、および硫酸アンモニウムを含有する水性流、H₂、CH₄、CO、CO₂、アンモニア、および硫酸水素を含んでなる非凝縮性プロセス蒸気を含有する冷却された生成物蒸気流を分離すること、

前記水性流を、サワー水ストリッパーで処理して、精製液体水流、および硫酸アンモニウムを含む溶液を得ること、

前記硫酸アンモニウムを含む溶液を触媒反応器へ送り、これにより、触媒上にて硫酸アンモニウムを硫酸アンモニウムへ酸化すること、

硫酸アンモニウムを含有する水性生成物流を得ること、

を含んでなることを特徴とする、バイオマス変換生成物から硫黄を除去するための方法

。

【請求項 11】

硫酸アンモニウムを含有する前記水性生成物流からアンモニアを除去して、別個の精製気体アンモニア流を作り出す工程、

をさらに含んでなる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

硫酸アンモニウムを含有する前記水性生成物流をボイラーに導入して、硫酸アンモニウムを、結晶化した硫酸アンモニウムおよび水蒸気に変換する工程、

をさらに含んでなる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

過剰の水の蒸発およびろ過による結晶化した硫化アンモニウムの分離により、前記水性生成物流から結晶化した硫化アンモニウムを得ること、

をさらに含んでなる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記過剰の水の蒸発により水蒸気が提供され、前記水蒸気を、水蒸気改質器へ送る工程

、をさらに含んでなる、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記水蒸気を、保護床を通して、前記水蒸気改質器の上流へ送り、僅かに残留する H₂S を前記水蒸気から除去する工程、

10

をさらに含んでなる、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記過剰の水の蒸発後であって、前記ろ過による結晶化した硫化アンモニウムの分離前に、前記水性生成物流を冷却しする工程、

をさらに含んでなる、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

前記触媒が、モノスルホン化コバルトフタロシアニンである、請求項 10 に記載の方法

。

【請求項 18】

前記触媒反応器中での酸化前に、前記精製液体水流の一部を、硫化アンモニウムを含む溶液と再度組み合わせること、

20

をさらに含んでなる、請求項 10 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素化熱分解反応器から排出される生成物蒸気から、アンモニア (NH₃) との反応を介して硫化アンモニウムを形成することによって硫化水素 (H₂S) を除去するプロセスに関する。加えて、このプロセスは、硫化水素を、硫酸アンモニウムへ変換する。

【0002】

30

本発明のプロセスは、水素化熱分解反応器から排出される排出蒸気からの H₂S の除去に関する。水素化熱分解反応器は、本技術分野にて公知である。

【背景技術】

【0003】

商業的には、H₂S は、一般的に、クラウスプラント中、クラウスプロセスを介して蒸気流から除去される。クラウスプロセスでは、H₂S は酸化されて二酸化硫黄 (SO₂) を形成し、次に、この二酸化硫黄がさらなる H₂S と反応して、水 (H₂O) と元素状硫黄を生成する。全体の反応は以下の通りである：



このプロセスは公知であり、石油製品の精製および改質に広く適用してきた。しかし、このプロセスは複雑であり、多くの場合、複数の反応工程が関与する。さらに、このプロセスは、分子ベースで 25 % 以上の H₂S を含有する流れに対して、最も効率的に適用することができる。H₂S だけでなくアンモニアも含有する流れがクラウスプラントで処理される場合、H₂S と共にアンモニアも酸化される。アンモニアは、水素化熱分解プロセスからの潜在的価値を有する反応生成物であることから、これは望ましいものではない。

【0004】

水素化熱分解反応器からの生成物蒸気流の大部分は、大気圧下にて、水蒸気および沸点が華氏 70 度未満である炭化水素を含んでなる。水素化熱分解反応器からの生成物蒸気は、液体炭化水素を別個の生成物流として回収するために、周囲温度まで冷却される必要がある。

40

50

ある。生成物蒸気流が冷却される場合、生成物蒸気流中の水蒸気が凝縮して液体水を形成し、生成物蒸気流中のいずれの H_2S および NH_3 も、その大部分が液体水中に溶解する。そして、得られた水溶液は、アンモニアと硫化化合物を含有する。

【0005】

水溶性硫化化合物を酸素と触媒反応させて安定な硫酸塩化合物を形成することができるプロセスが、Marinangeli et al. の特許文献 1、Gillespie の特許文献 2 に開示されている。Marinangeli et al. によって教示される手法は、硫化化合物と酸素の両方を含有する水性流を、溶液の pH が 9 ~ 12 であり、酸素対硫黄比が約 5 超に維持される条件下にて、適切な酸化触媒上に通すことを含む。Gillespie によって教示される手法では、12 超の pH および約 4 超の酸素対硫黄比が維持されることが必要である。両手法共に、金属フタロシアニンが好ましいが、Gillespie の手法では、カーボン担持体の使用が好ましい。すべての硫化化合物が硫酸塩化合物に変換するために、こうして実質的に硫化化合物を含有しない生成物流が得られる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】米国特許第 5,207,927 号

【特許文献 2】米国特許第 5,470,486 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明のプロセスの水素化熱分解反応器では、バイオマス供給原料が、以下を含有する流れに変換される：

1. 脱酸素化凝縮性炭化水素（ガソリン、ディーゼル、および灯油に対応する特性を有する）、
2. 非凝縮性炭化水素蒸気（メタン、エタン、プロパン、およびブタンなど）、
3. その他の非凝縮性蒸気（ CO_2 、 CO 、および水素）
4. 水、ならびにアンモニア（ NH_3 ）および硫化水素（ H_2S ）などの液体水に可溶性である種。

【0008】

NH_3 は、バイオマス供給原料中に窒素が存在することに起因して、水素化熱分解生成物流中に存在する。 H_2S は、バイオマス供給原料中に硫黄が存在することにより、水素化熱分解流中に存在する。供給原料中の窒素および硫黄は、水素化熱分解反応器中にて水素と反応して、それぞれ、 NH_3 および H_2S を形成する。

【0009】

本発明の 1 つの目的は、バイオマスの水素化熱分解によって生成された生成物蒸気流から硫化水素を除去することができる方法を提供することである。その過程にてバイオマスを脱酸素化して炭化水素を含む生成物へと変換した水素化熱分解実験により、 H_2S が NH_3 と水溶液中にて組み合わされ、続いて酸化されて硫酸アンモニウムを形成するプロセスに対してこの生成物が個々に適するようになる比率にて、水素化熱分解器から排出される蒸気流が、水蒸気、 NH_3 、および H_2S を含有することが示された。このような実験は独自のものであり、窒素および硫黄化合物の蒸気流中の濃度は、予想外であり驚くべきものである。この実験については、以下で提供される実施例にて詳細に記載される。

【0010】

本発明に関連する水素化熱分解反応器における水素化熱分解を実施するために、反応器からの水素化熱分解生成物流の一部分は、水蒸気改質器へ送られてよく、そこで、水蒸気と反応して水素が生成される。一般的に、メタン、エタン、ブタンなどの非凝縮性炭化水素蒸気の一部またはすべてを改質器へ送ることが望ましい。次に、こうして得られた水素は、戻されて水素化熱分解反応器へ導入されてよく、それによって、水素化熱分解を継続して行うことができる。これにより、本発明に関連する水素化熱分解プロセスの外部から

10

20

30

40

50

の水素源の必要性が低減または排除され得る。供給原料中に硫黄が存在する限り、水素化熱分解プロセスからの生成物蒸気流中には H_2S が存在することになり、 H_2S の存在は複数の問題をもたらすことには留意されたい。

【0011】

生成物蒸気流中の H_2S は、ヒトに対する毒性が高い。加えて、 H_2S は、水素化熱分解反応器からの生成物蒸気の水蒸気改質に関する触媒の働きを低下させ得る。さらに、 H_2S は、 NH_3 と反応して硫化アンモニウム ($(NH_4)_2S$) を生成し、続いて酸化されて硫酸アンモニウム ($(NH_4)_2SO_4$) を生成することができ、これは、肥料として非常に市場価値の高い生成物である。

【課題を解決するための手段】

10

【0012】

本発明は、バイオマスの水素化熱分解からの生成物蒸気中に含有される H_2S および NH_3 を、水性流中に捕捉することを可能とするプロセスについて記載する。バイオマス水素化熱分解実験から、本発明に関連する水素化熱分解プロセスは、 $(NH_4)_2SO_4$ への変換を介して H_2S を除去するための必要条件を得ることを可能とする特定の量で水蒸気、 H_2S 、および NH_3 を含有する生成物流を生成することが示された。水性流中に捕捉された H_2S の実質的にすべてが、 NH_3 と反応して $(NH_4)_2S$ を形成する。加えて、続いての $(NH_4)_2S$ から $(NH_4)_2SO_4$ への変換に必要とされることから、水性流の pH を約 12 前後にまで上昇させるために、過剰の未反応 NH_3 が提供され、水性流中に溶解される。次に、この流れは、熱無触媒変換ゾーン中にて酸素と反応させて、溶解 $(NH_4)_2S$ を実質的に $(NH_4)_2SO_4$ およびチオ硫酸塩に変換することができる。この流れは、Gillespie、米国特許第 5,470,486 号に開示される方法に従って、さらに酸素および酸化触媒と接触させてよく、または、別の選択肢として、米国特許第 5,207,927 号 (Marinangeli, et al.) に開示される方法に従って、流入する水性流を、適切な触媒の存在下にて、酸素と反応させてよい。これらいずれかの技術を用いることにより、これらの特許に教示される pH、酸素対硫黄モル比、圧力、温度、および液空間速度の範囲内にて、 NH_3 および $(NH_4)_2SO_4$ を含有する水性流がそれによって得られ、続いて、これらの化合物を回収し、肥料として販売することができる。亜硫酸アンモニウムおよび溶解アンモニアを含有する水性流から硫酸アンモニウムを得るために様々な方法が現在使用されており、上記で挙げた例は、この変換を実施するための確立された技術が存在することの説明に供するものである。

20

【0013】

回収し、肥料として販売することができるこれらのアンモニア由来化合物を、このプロセスによって生成されるチャーと混合し、ペレット化することで、土壤を肥沃化および改良するための製品を作製することができる。同様に、回収し、肥料として販売することができるこのプロセスで生成されるこれらのアンモニア由来化合物を、チャーならびに他の必須土壤栄養素およびミネラルと混合し、ペレット化することでも、土壤を改善、肥沃化、および改良するための製品を作製することができる。また、当業者であれば、チャーならびに他の必須土壤栄養素およびミネラルが組み込まれたこれらのアンモニア由来化合物が、農業環境での繰り返し適用を回避するために、徐放性製剤として作製することができることも明らかであるはずである。

30

【0014】

実質的にすべての H_2S が除去された生成物蒸気流も得られる。この蒸気流は、次に、水蒸気を発生させるための燃料としての使用または水蒸気改質器への誘導を含む、様々な方法で取り扱うことができる。

40

【0015】

本発明のこれらのおよびその他の目的ならびに特徴は、図面と合わせて考察される以下の詳細な説明からより深く理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0016】

50

【図1】図1は、本発明の1つの好ましい実施形態に従うプロセスフロー図を示し、ここで、H₂Sは、NH₃を含有する一次水性流に捕捉され、反応器中で酸化されて、(NH₄)₂SO₄を形成する。

【図2】図2は、本発明の1つの好ましい実施形態に従うプロセスフロー図を示し、ここで、冷却された蒸気生成物流中に依然として残留するH₂Sは、収着剤床に捕捉される。

【図3】図3は、本発明の1つの好ましい実施形態に従うプロセスフロー図を示し、ここで、冷却された蒸気生成物流中に残留するH₂Sは、捕捉されて一次水性流と共に酸化反応器中へと送られ、それによって、より完全な全体としてのH₂Sから(NH₄)₂SO₄への変換が促進される。

【図4】図4は、本発明の1つの好ましい実施形態に従うプロセスフロー図を示し、ここで、水、NH₃、および(NH₄)₂SO₄を含有する処理された水性生成物流は、サワーガスストリッパー(sour-gas stripper)中で処理される。 10

【図5】図5は、本発明の1つの好ましい実施形態に従うプロセスフロー図を示し、ここで、サワー水ストリッパー(sour-water stripper)は、一次水性流から、水性流が酸化反応器へ導入される前に、NH₃およびH₂Sを除去する。

【図6】図6は、本発明の1つの好ましい実施形態に従うプロセスフロー図を示し、ここで、冷却された蒸気生成物流を伴うH₂S除去ユニットと酸化反応器の上流側にあるサワー水ストリッパーとの両方が組み込まれている。

【発明を実施するための形態】

【0017】

20

図1～6は、本発明の種々の好ましい実施形態を示す。図1は、本発明のプロセスの最も単純な実施形態を説明するプロセスフロー図を示し、ここで、H₂Sは、NH₃を含有する一次水性流に捕捉され、反応器中で酸化されて、(NH₄)₂SO₄を形成する。この実施形態における生成物流には、主としてプロセス蒸気を含んでなり、ある程度のH₂Sも含有する冷却された蒸気流、主として凝縮炭化水素を含んでなる液体流、主として窒素および酸素を含んでなる第二の蒸気流、ならびに主として水、NH₃、および(NH₄)₂SO₄を含んでなる処理された水性流が含まれる。

【0018】

30

図1は、本発明のプロセスの第一の最も基本的な実施形態を示す。バイオマス111および水素112が、水素化熱分解器110に導入され、ここで、固体炭素質生成物113(チャーと称される)および生成物蒸気流114が生成される。固体生成物113は、主として炭素質残渣を含んでなり、バイオマス供給原料111の水素化熱分解後に残留する。生成物蒸気流114は、そのような水素化熱分解プロセスに特徴的である、少なくとも、すべての成分が気体状態に維持されるのに充分に高い温度にて、水素化熱分解器110(单一の反応器、または連続する複数の反応器を含んでなつてよい)から排出される。しかし、そのような水素化熱分解変換プロセスの特徴的であるように、温度は、この最小温度よりも著しく高いこともあり得る。生成物蒸気流114は、主として：

1. 脱酸素化凝縮性炭化水素(ガソリン、ディーゼル、および灯油に対応する特性を有する)、

2. 非凝縮性炭化水素蒸気(メタン、エタン、プロパン、およびブタンなど)、 40

3. その他の非凝縮性蒸気(CO₂、CO、およびH₂)

4. 水、ならびにアンモニア(NH₃)および硫化水素(H₂S)などの液体水に可溶性である種、

を含んでなる。

【0019】

40

蒸気流は、凝縮器120またはその他の装置または一連のその他の装置を通され、ここで、蒸気流の温度は、実質的にすべての凝縮性炭化水素を液体流として回収することができる温度まで低下される。この時点にて、3つの相：冷却された蒸気相、炭化水素相、および水相、が発生する。3つの相すべてを含有する冷却された生成物流は、分離器130に送られ、ここで、これら3つの相を、3つの別々の流れに分離することができる。 50

【0020】

凝縮性炭化水素生成物流 132 は、この時点で回収されることが好ましい。最初は高温生成物蒸気流 114 中に存在していた H₂S は、ここで分離され、一部は分離器から冷却された蒸気流 131 中へと排出され、一部は一次水性流 133 中へと排出される。液体炭化水素流 132 中には、僅かに残留する H₂S が存在する場合もあるが、極性である H₂S 分子の液体炭化水素流中の溶解性は非常に低い。

【0021】

分離器から排出される冷却された蒸気生成物流 131 は、主として、H₂、非凝縮性炭化水素、CO₂、CO、および H₂S を含んでなる。

【0022】

分離器から排出される一次水性流 133 は、主として、水、NH₃、および硫化アンモニウム ((NH₄)₂S) を含んでなる。この流れの中の (NH₄)₂S は、蒸気流からの H₂S が水性流中に入り、こちらも水性流中に溶解している NH₃ と反応する際に生成される。本発明の目的は、一次水性流 133 の pH が約 1.2 であるような方法で本発明のプロセスを制御することであり、このことは、流れの中の NH₃ の濃度 (NH₄OH として) が、強塩基性溶液を生成するのに充分に高いことを意味する。これは、部分的に、H₂S を安定化し、水性流中でのその溶解性を高めるための補助として有用である。それはまた、(NH₄)₂S が酸化されて (NH₄)₂SO₄ を生成する酸化反応器 140 の運転のための好ましい条件でもある。

【0023】

分離器 130 からの一次水性流 133 は、次に、本明細書にて触媒反応器とも称される酸化反応器 140 へ導入される。空気流 141 も、硫黄 1 モルあたり約 5 モルの酸素を供給するのに充分な量にて、酸化反応器へ導入される。適切な触媒の存在下および充分な滞留時間にわたる、適切な温度および圧力での反応後、一次水性流 133 中の (NH₄)₂S は、実質的に完全に酸化される。

【0024】

本発明のプロセスのこの第一の実施形態によると、NH₃、液体水、および (NH₄)₂SO₄ を含む処理された水性生成物流 142 が、酸化反応器から得られることが好ましい。加えて、主として窒素および未反応酸素を含んでなり、僅かに残留する NH₃ および水蒸気も含有する反応器ガス生成物流 143 も、酸化反応器から得られる。この第一の実施形態において、分離器ユニット 130 から排出される冷却された生成物蒸気流 131 中には、依然として高い濃度の H₂S が存在することには留意されたい。

【0025】

図 2 は、本発明のプロセスの実施形態を説明するプロセスフロー図であり、ここで、冷却された蒸気生成物流中に依然として残留する H₂S は、収着剤床に捕捉される。この場合、冷却された生成物蒸気流中に残留する H₂S の除去は、実質的に完全である。

【0026】

図 2 は、本発明のプロセスの第二の実施形態を説明するものである。この第二の実施形態では、分離器 230 の下流側に、H₂S 除去ユニット 250 が追加されている。冷却された一次蒸気生成物流 231 は、H₂S 除去ユニット 250 (収着剤床、液体洗浄部 (liquid wash)、またはその他の類似の装置を含んでなってよい) を通される。冷却された一次蒸気生成物流 231 中の H₂S は、冷却された一次蒸気生成物流 231 から実質的に完全に除去され、主として H₂、CO、CO₂、および非凝縮性炭化水素蒸気を含んでなる冷却された二次蒸気生成物流 251 が得られる。この実施形態では、H₂S は回収されず、例えば、H₂S 除去ユニット 250 の再生時に廃棄されることになり、H₂S 含有廃棄物は、適切に廃棄処分される。

【0027】

図 3 は、本発明のプロセスの第三の実施形態を説明するものである。この第三の実施形態では、上述の第二の実施形態と同様に、分離器 330 の下流側に H₂S 除去ユニット 350 が追加されている。冷却された一次蒸気生成物流 331 は、H₂S 除去ユニット 350

10

20

30

40

50

0（再生利用可能収着剤床、アミンスクラバー、またはその他の類似の装置を含んでなつていてよい）を通される。冷却された一次蒸気生成物流331中のH₂Sは、実質的に完全に除去され、主としてH₂、CO、CO₂、および非凝縮性炭化水素蒸気を含んでなる冷却された二次蒸気生成物流351が得られる。しかし、この第三の実施形態では、H₂Sは、H₂S除去ユニット350から、主として気体H₂Sを含んでなる流れ352中に回収され、一次水性流333と共に酸化反応器340に送られる。酸化反応器中、気体H₂S流352は、一次水性流333および適切な触媒と接触され、(NH₄)₂Sを生成し、これは続いて酸化されて、(NH₄)₂SO₄を形成する。この方法により、ほんの僅かに残留するH₂Sを含有し、主としてH₂、非凝縮性炭化水素、CO₂、およびCOを含んでなる冷却された二次生成物蒸気流351が得られる。加えて、全体としてのH₂Sの変換率が上昇し、それは、上述の本発明のプロセスの第一の実施形態よりも高い。
10

【0028】

図4は、本発明のプロセスの第四の実施形態を説明するものである。アンモニア(NH₃)は、潜在的価値を有する生成物であり、本発明のプロセスのこの第四の実施形態では、酸化反応器440から排出される処理された一次水性流442から、サワー水ストリッパー460中に分離される。この手法により、主としてNH₃を含んでなる気体流461の回収が可能となり、その一方で、水および(NH₄)₂SO₄は、処理された二次水性流462中に、サワー水ストリッパーから別々に回収される。(NH₄)₂SO₄は、水溶性が高く、(NH₄)₂SO₄の水溶液は、農業用肥料としての潜在的価値を有する。所望される場合、処理された二次水性流462をさらに加熱することによってこの溶液を濃縮してよく、これによって、流れの中の一部またはすべての水を除去することが可能であり得る。
20

【0029】

図5は、本発明のプロセスの第五の実施形態を説明するものである。この実施形態の特徴は、分離器からの一次水性流533を受ける、酸化反応器540の上流側にあるサワー水ストリッパー560である。水、NH₃、およびH₂S、ならびにNH₃とH₂Sとの反応で形成されたいずれの(NH₄)₂Sをも、サワー水ストリッパー560で除去され、気体流562としてサワー水ストリッパーから排出される。精製液体水流561がこれによって生成される。この精製水流561は、次に、生成物流として利用可能である。所望される場合、この精製水流561の一部を戻して、サワー水ストリッパーからのNH₃およびH₂Sの気体流562と接触させてよい。この場合、NH₃およびH₂Sは、この液体水流561の一部に溶解された状態に戻って(NH₄)₂Sを形成し、この溶液は、次に、(NH₄)₂SO₄への変換のために、酸化反応器540へと導入される。しかし、精製水流は、戻されて気体流562と接触されないことが好ましく、好ましくは、流れ562は、流れの中の水が凝縮されるように必要に応じて冷却され、この流れの中のNH₃およびH₂Sが溶解された状態に戻って(NH₄)₂Sを形成し、そして、この溶液が、(NH₄)₂SO₄への変換のために、酸化反応器540へと導入される。この手法により、精製水流561が利用可能となり、酸化反応器540の出口部にて、水、NH₃、および(NH₄)₂SO₄の濃縮された処理流542が作り出される。
30

【0030】

図6は、本発明のプロセスの第六の実施形態を説明するものである。この実施形態の特徴は、分離器630からの一次水性流633を受ける、酸化反応器640の上流側にあるサワー水ストリッパー660である。また、本明細書にて上述の第三の実施形態と同様に、分離器630の下流側にあるH₂S除去ユニットも特徴とする。冷却された一次蒸気生成物流631は、H₂S除去ユニット650（収着剤床、アミンスクラバー、または何らかの類似の装置を含んでなつていてよい）を通される。冷却された一次蒸気生成物流631中のH₂Sは、実質的に完全に除去され、主としてH₂、CO、CO₂、および非凝縮性炭化水素蒸気を含んでなる冷却された二次生成物蒸気流651が得られる。第三の実施形態と同様に、H₂Sは、主として気体H₂Sを含んでなる流れ652中に回収され、酸化反応器640に送られる。
40
50

【0031】

第五の実施形態の記載中、本明細書にて上記で述べたように、溶解したNH₃およびH₂S、ならびにNH₃とH₂Sとの反応で形成されたいずれの(NH₄)₂Sをも、サワー水ストリッパー660中にて一次水性流633から除去される。水、NH₃、およびH₂S、ならびにNH₃とH₂Sとの反応で形成されたいずれの(NH₄)₂Sをも、サワー水ストリッパー660中にて除去され、気体流662としてサワー水ストリッパーから排出される。精製水流661がこれによって生成される。この精製水流661は、次に、生成物流として利用可能である。所望される場合、この精製水流661の一部を戻して、サワー水ストリッパーからのNH₃およびH₂Sの気体流662と接触させてよい。この場合、NH₃およびH₂Sは、この液体水流661の一部に溶解された状態に戻って(NH₄)₂Sを形成し、この溶液は、次に、(NH₄)₂SO₄への変換のために、酸化反応器640へと導入される。しかし、精製水流は、戻されて気体流662と接触されないことが好ましく、好ましくは、流れ662は、流れの中の水が凝縮されるように必要に応じて冷却され、この流れの中のNH₃およびH₂Sが溶解された状態に戻って(NH₄)₂Sを形成し、そして、この溶液が、(NH₄)₂SO₄への変換のために、酸化反応器640へと導入される。この手法により、精製水流661が利用可能となり、酸化反応器540の出口部にて、水、NH₃、および(NH₄)₂SO₄の濃縮された処理流642が作り出される。H₂S除去ユニットから回収されたH₂S流652も、酸化反応器へ導入される。

【0032】

本発明のプロセスの第六の実施形態では、精製水流661が利用可能となり、酸化反応器640の出口部にて、水、NH₃、および(NH₄)₂SO₄の濃縮された処理流642が作り出される。それはまた、微小濃度のH₂Sを含有し得る冷却された二次蒸気生成物流651も提供し、H₂Sから(NH₄)₂SO₄生成物への全体の変換率の向上を促進する。

【0033】

バイオマス（陸上および水中系バイオマス、このような物質を利用するプロセスからの廃棄物）、ならびにバイオマスまたは石油由来のプラスチックの水素化熱分解から生成されるチャーは、ヒトまたは植物にとって毒性である炭化水素汚染物を含有しない本質的に不活性の炭素質物質であることが見出された。本発明の1つの意図するところは、バイオマスまたはプラスチックの水素化熱分解から生成されたチャーを、このプロセスから回収された硫酸アンモニウムと組み合わせて、農業基材として用いられて土質を改善し、およびリグノセルロース系バイオマスを維持するための肥料成分を提供するという両方を行うことができる農業用肥料製品を、粉末、顆粒、またはペレット剤として作製することである。

【実施例】

【0034】

ほとんどの木材系を代表する特性を有する木材のサンプルを、水素化熱分解に掛けた。この木材の元素組成を、以下の表Aに示す。組成は、全体基準（供給原料中の水分および灰分を含む）、ならびに水分および灰分非含有（MAF）基準の両方で示す。表Aから分かるように、木材中には、少量であるが有意な量の窒素および硫黄が存在していた。

【0035】

実験用水素化熱分解器から排出された蒸気流で得られた水素化熱分解生成物の収率を、表Bに示す。木材中に最初に存在していた窒素および硫黄のすべてが、最終的に水素化熱分解器からの蒸気流中に見出されているわけではない。硫黄の一部および窒素の一部は、水素化熱分解器からの固体生成物（チャーおよび灰分を含んでなる）の流れ中に化学的に結合される。しかし、実験から、一次生成物蒸気流中のNH₃の収率は、MAF基準で、供給原料の質量の0.18%を占めていることが実証された。H₂Sの収率は、MAF基準で、供給原料の質量の0.05%を占めていた。表B中の総質量が、合計すると104.83%となることには留意されたい。これは、一定量の水分および灰分非含有木材が、

水素化熱分解プロセス中にて水素と反応するため、得られた生成物が、反応に用いられた木材よりも多い総質量を有することに起因する。

【0036】

例えば、水分非含有、灰分非含有木材の1キログラムを水素化熱分解に掛けたと仮定してみてよい。この場合、蒸気流は、1.8グラムのNH₃および0.5グラムのH₂Sを含有する。NH₃およびH₂Sのモル質量が異なることから、これは、0.106モルのNH₃および0.014モルのH₂Sに相当する。NH₃のH₂Sに対するモル比は、従って、7.4対1である。水溶液中にて(NH₄)₂Sを形成するためには、1モルのH₂Sに対して2モルのNH₃が必要である。水素化熱分解反応器から排出される蒸気流中のNH₃およびH₂Sの相対量は、流れの中のすべてのH₂SがNH₃と反応して(NH₄)₂Sの水溶液を生成するのに充分過ぎるものである。10

【0037】

さらに、水素化熱分解プロセスでの水素との相互作用により、灰分非含有乾燥木材中のかなりの割合の酸素が、水素化熱分解プロセスから排出される蒸気流中の水蒸気へと変換される。供給原料が完全に乾燥されていた場合であっても、木材供給原料の水素化熱分解の過程にて、依然としてかなりの量の水が形成され、生成される水の量は、水素化熱分解生成物蒸気流中に存在するNH₃およびH₂Sのすべてを、実質的に、完全に溶解するのに充分である。

【0038】

水素化熱分解反応器から排出されるNH₃のすべて、またはほとんどすべてが、最終的には一次水性流中に溶解されることになる一方で、水溶液中のH₂Sの溶解性は、温度、圧力、および溶液のpHなど種々の因子に依存する。一次水性流中に溶解された状態のNH₃は、その溶液をアルカリ性とし、このことによって、このアルカリ性水溶液中のH₂Sの溶解性が大きく上昇する。H₂SおよびNH₃は、水溶液中にて自発的に反応して(NH₄)₂Sを形成するが、この硫化物は、解離された形態で存在する場合がある。しかし、プロセス蒸気が冷却される際に、生成物蒸気流中のすべてのH₂Sが一次水性流中に入る分けでは恐らくはない。実際には、著しい濃度のH₂Sを含有する冷却された蒸気流が依然として得られる可能性が高い。上述した本発明のプロセスの種々の実施形態は、この残留濃度のH₂Sを、冷却された蒸気流から除去することができ、最終的には、NH₃および酸素と反応させて、(NH₄)₂SO₄を形成することができる手段を提供するものである。2030

【0039】

実際の実践では、水素化熱分解器中へ運ばれたバイオマス供給原料は、ある程度の水分も含有しており、従って、水素化熱分解器からの加熱された蒸気流中の水蒸気の実際量は、供給原料が完全乾燥状態であったとした場合の量よりも著しく多い水分を含有することになる。この現象は、一次水性流中のNH₃およびH₂Sの濃度が、供給原料が完全に乾燥されたとした場合の濃度よりもさらに低くなることから、冷却された蒸気流からのH₂Sの除去を補助するものであり、このことは、本明細書にて上述した本発明のプロセスの実施形態の凝縮器および分離器中にて、冷却された蒸気流からより多くのH₂Sを取り除くことができることを意味している。(NH₄)₂Sの水への溶解性は非常に高く、最大で52質量%までの(NH₄)₂Sを含有する(NH₄)₂S溶液が市販されているようである。40

【0040】

【表1】

表A. 木材供給原料の組成

| 木材 : | 初期組成 | 初期組成、MAF基準 |
|----------|------|------------|
| %C (MF) | 47.6 | 50.2 |
| %H (MF) | 5.7 | 6.0 |
| %O (MF) | 41.2 | 43.5 |
| %N (MF) | 0.2 | 0.2 |
| %S (MF) | 0.1 | 0.1 |
| %灰分 (MF) | 1.1 | |
| %水分 | 4.3 | |

10

【0041】

【表2】

表B. 木材の水素化熱分解からの高温蒸気生成物の収率、水分および灰分非含有 (MAF) 基準

| 木材水素化熱分解高温蒸気生成物収率 (MAF基準) : | 重量% |
|--------------------------------|------|
| ガソリン | 16 |
| ディーゼル | 10 |
| チャ一 | 13 |
| 水 | 36 |
| CO | 8.4 |
| CO ₂ | 8.4 |
| C ₁ -C ₃ | 12.8 |
| H ₂ S | 0.05 |

20

【0042】

30

すべてのバイオマスが同等という分けではなく、機械特性、成長サイクル、および組成という点で木材とは大きく異なる第二の供給原料についても試験した。この供給原料は、コーンストーバー (corn stover) であった。コーンストーバーは、この植物の栄養のある部分を収穫した後に残されたトウモロコシの茎および皮の残渣を含む。試験したサンプルは、トウモロコシの収穫の過程で発生するほとんどのタイプのコーンストーバーを代表するものであった。コーンストーバーサンプルの組成は、全体基準 (供給原料中の水分および灰分を含む)、ならびに水分および灰分非含有 (MAF) 基準の両方で表Cに示す。表Cから分かるように、コーンストーバー中には、木材供給原料の場合と同様に、少量であるが有意な量の窒素および硫黄が存在していた。この表から分かるように、コーンストーバーサンプルは、木材のサンプルよりも遙かに多い灰分および遙かに多い水分を含有していた。

40

【0043】

木材供給原料の場合と同様に、コーンストーバー水素化熱分解プロセスから排出される高温生成物蒸気中の硫化水素とアンモニアとの間の比率は、非常に重要である。コーンストーバーの水素化熱分解生成物蒸気組成は、MAF基準にて、木材のそれと非常に類似していることが見出された。該当する数値を表Dに示す。表BとDとの間の1つの大きな相違は、生成物蒸気中のNH₃およびH₂Sの濃度に関連する。生成物蒸気中におけるNH₃のH₂Sに対するモル比は、コーンストーバーの場合、15.2である。ここでも、生成物蒸気流中でH₂Sと反応して硫化アンモニウムを形成するのに充分過ぎるNH₃が存在する。木材の場合と同様に、いずれの硫化アンモニウムをも完全に溶解して、それを本

50

発明のプロセスを通して溶解状態で移動させるのに充分過ぎる水が、コーンストーバーの水素化熱分解の過程にて形成される。表D中の総質量が、合計すると106%となることには留意されたい。これは、一定量の水分および灰分非含有コーンストーバーが、水素化熱分解プロセス中にて水素と反応するため、得られた生成物が、反応に用いられた供給原料よりも多い総質量を有することに起因する。

【0044】

【表3】

表C. 代表的なコーンストーバーサンプルの組成

| コーンストーバー: | 初期組成 | 初期組成、MAF基準 |
|-----------|------|------------|
| % C (MF) | 38.0 | 50.7 |
| % H (MF) | 4.8 | 6.4 |
| % O (MF) | 31.2 | 41.6 |
| % N (MF) | 0.9 | 1.2 |
| % S (MF) | 0.1 | 0.2 |
| % 灰分 (MF) | 8.3 | |
| % 水分 | 20.0 | |

10

【0045】

【表4】

表D. 排出蒸気の組成、代表的なコーンストーバーの水素化熱分解、MAF基準

| コーンストーバー水素化熱分解高温蒸気生成物収率 (MAF基準) : | 重量% |
|--------------------------------------|------|
| ガソリン | 15 |
| ディーゼル | 9 |
| チャ一 | 15 |
| 水 | 36 |
| CO | 8.4 |
| CO ₂ | 8.4 |
| C1-C3 | 13.8 |
| H ₂ S | 0.12 |
| NH ₃ | 0.92 |

20

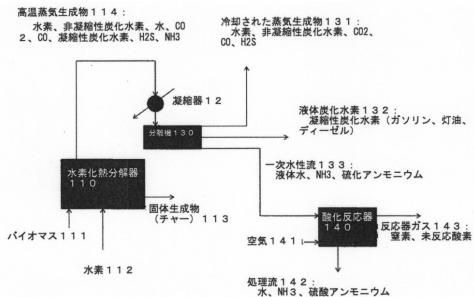
30

【0046】

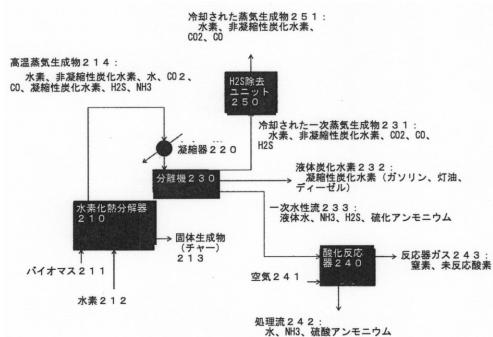
40

上記明細書にて、本発明を、その特定の好ましい実施形態に関連して記載し、多くの詳細事項を説明の目的で示してきたが、当業者であれば、本発明が追加の実施形態を許容するものであること、および本明細書で述べた詳細事項の一部が、本発明の基本的趣旨から逸脱することなく大きく変動し得ることは明らかであろう。

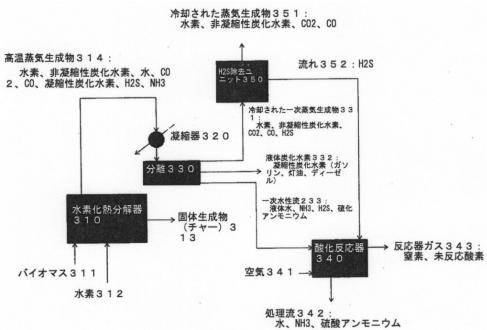
【図1】



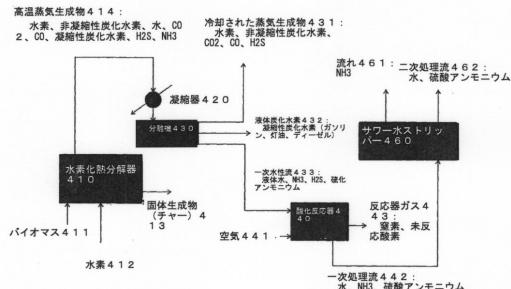
【図2】



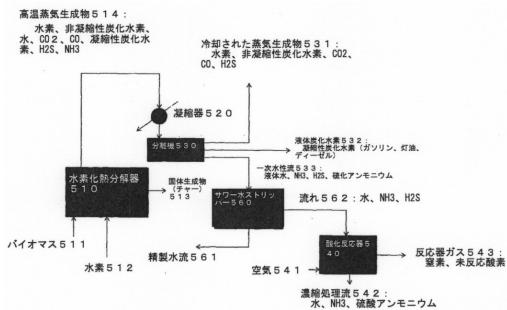
【図3】



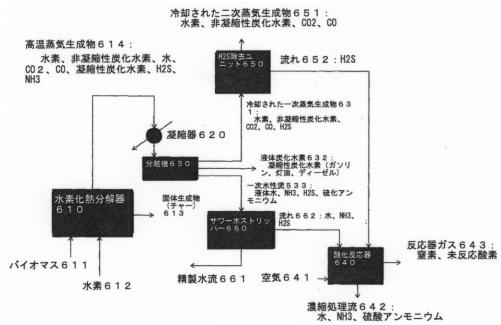
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|-------------|-------|-----------|---------|-------|---|
| C 0 1 C | 1/247 | (2006.01) | C 0 1 C | 1/247 | |
| B 0 1 J | 31/22 | (2006.01) | B 0 1 J | 31/22 | M |
| C 1 0 J | 3/02 | (2006.01) | C 1 0 J | 3/02 | J |
| C 0 5 C | 3/00 | (2006.01) | C 0 5 C | 3/00 | |
| C 1 0 G | 1/06 | (2006.01) | C 1 0 G | 1/06 | Z |

(72)発明者 テリー、エル . マーカー

アメリカ合衆国イリノイ州、パロス、ハイツ、カントリー、スクエア、ロード、39

(72)発明者 ラリー、ジー . フェリックス

アメリカ合衆国アラバマ州、ペラム、マクガイル、ロード、545

(72)発明者 マーティン、ビー . リンク

アメリカ合衆国イリノイ州、オーケ、パーク、ハリソン、ストリート、144、アパートメント、2ダブリュ

(72)発明者 マイケル、ジェイ . ロバーツ

アメリカ合衆国イリノイ州、アイタスカ、ウィロー、ストリート、950

審査官 森 健一

(56)参考文献 国際公開第2010/117437 (WO , A1)

特開平06-321507 (JP , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 1 0 G 1 / 0 6

C 1 0 K 1 / 0 4