

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-521956

(P2012-521956A)

(43) 公表日 平成24年9月20日(2012.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 3/12 (2006.01)	C O 1 B 3/12	4 D O 2 O
B O 1 D 53/14 (2006.01)	B O 1 D 53/14 C	
	B O 1 D 53/14 1 O 3	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2012-502634 (P2012-502634)
 (86) (22) 出願日 平成22年3月30日 (2010. 3. 30)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年11月24日 (2011. 11. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/054186
 (87) 国際公開番号 W02010/112501
 (87) 国際公開日 平成22年10月7日 (2010. 10. 7)
 (31) 優先権主張番号 09156572.1
 (32) 優先日 平成21年3月30日 (2009. 3. 30)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

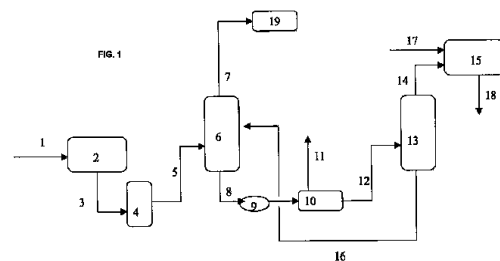
(71) 出願人 590002105
 シエル・インターナショナル・リサーチ・
 マートスハツペイ・ペー・ヴェー
 オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
 ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
 ーン・30
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口国際特許事務所
 (72) 発明者
 ファン・デン・ボルン、イサーク・コルネ
 リス
 オランダ国、エン・エルー1031・ハー
 ・ペー・アムステルダム、グラスウエビ・
 31

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 精製合成ガスを製造する方法

(57) 【要約】

本発明は、(a) 供給合成ガス流を、水および/もしくは水蒸気の下においてシフト反応器内の水性ガスシフト触媒と接触させて、少なくとも一部の一酸化炭素を二酸化炭素および水素へと、少なくとも一部のシアン化水素をアンモニアへと、および/または少なくとも一部の硫化カルボニルを硫化水素へと反応させて、 H_2S および CO_2 が富化された、場合によってアンモニアを含むシフトした合成ガス流を得るステップ；(b) シフトした合成ガス流を吸収液と接触させることにより、このシフトした合成ガス流から H_2S および CO_2 を除去して、半精製合成ガス、ならびに H_2S および CO_2 に富む吸収液を得るステップ；(c) 少なくとも一部の、この H_2S および CO_2 に富む吸収液を加熱装置内で加熱して、 H_2S および CO_2 に富む加熱された吸収液を得るステップ；(d) この H_2S および CO_2 に富む加熱された吸収液をフラッシュ室内で除圧して、これにより CO_2 に富むフラッシュガス、および H_2S に富む吸収液を得るステップ；(e) H_2S に富む吸収液を、高温でストリッピングガスと接触させて、これにより H_2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 供給合成ガス流を、水および/もしくは水蒸気の存在下においてシフト反応器内の水性ガスシフト触媒と接触させて、少なくとも一部の一酸化炭素を二酸化炭素および水素へと、少なくとも一部のシアン化水素をアンモニアへと、および/または少なくとも一部の硫化カルボニルを硫化水素へと反応させて、 H_2S および CO_2 が富化された、場合によってアンモニアを含む、シフトした合成ガス流を得るステップ；

(b) シフトした合成ガス流を吸収液と接触させることにより、前記シフトした合成ガス流から H_2S および CO_2 を除去して、半精製合成ガス、ならびに H_2S および CO_2 に富む吸収液を得るステップ；

(c) 少なくとも一部の前記 H_2S および CO_2 に富む吸収液を加熱装置内で加熱して、 H_2S および CO_2 に富む加熱された吸収液を得るステップ；

(d) 前記 H_2S および CO_2 に富む加熱された吸収液をフラッシュ室内で除圧して、これにより CO_2 に富むフラッシュガス、および H_2S に富む吸収液を得るステップ；

(e) 前記 H_2S に富む吸収液を、高温でストリッピングガスと接触させて、これにより H_2S を前記ストリッピングガスに移動させて、再生した吸収液、および H_2S に富むストリッピングガスを得るステップ；

(f) H_2S に富むストリッピングガス中の H_2S を、元素硫黄に変換するステップ；

(g) 前記半精製合成ガス中の H_2S を元素硫黄に変換することにより、前記半精製合成ガスから H_2S を除去して、精製した合成ガスを得るステップ

を含む、主成分である一酸化炭素および水素以外に、硫化水素、硫化カルボニルおよび/またはシアン化水素ならびに場合によってアンモニアも含む供給合成ガス流から精製した合成ガス流を製造する方法。

【請求項 2】

ステップ(a)において得られた、 H_2S および CO_2 が富化され、場合によってアンモニアを含む、シフトした合成ガス流が、冷却されて、水分および場合によってアンモニアが除去される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

供給合成ガス流中の水/水蒸気と一酸化炭素のモル比が、シフト反応器に入るとき、0.2 : 1 と 0.9 : 1 の間にあることが好ましく、前記供給合成ガス流の温度が、シフト反応器に入るとき、190 から 230 の範囲にあり、前記供給合成ガス流が、乾燥基準で少なくとも 50 体積%の一酸化炭素を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ(f)において、 H_2S が、触媒、好ましくは助触媒のない球状活性アルミナもしくはチタニアの存在下において、二酸化硫黄と反応して、元素硫黄を生成させる、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

H_2S に富むストリッピングガスが、30 から 90 体積%の範囲にある H_2S 、好ましくは 40 から 90 体積%の H_2S 、より好ましくは 60 から 90 体積%の H_2S を含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

ステップ(c)が、90 から 120 の範囲にある温度で行われる、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

ステップ(d)が、2 から 10 バール、好ましくは 5 から 10 バールの範囲にある圧力で行われる、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

ステップ(d)において得られるフラッシュガスが、10 から 100 体積%の範囲にある、好ましくは 50 から 100 %の CO_2 を含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

ステップ (g) が、硫黄の融点未満の温度で、十分な溶液対ガス比および H_2S を硫黄に変換し、硫黄付着を抑制するために有効な条件で、可溶化された有機酸の $Fe(III)$ キレートを含む水性反応剤溶液と合成ガス流を接触させ、これにより酸味のあるガスおよび水性反応剤溶液を含むガス-溶液混合物を生成させるステップを含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

ステップ (g) が、 H_2S を二酸化硫黄と、触媒の存在下において反応させて元素硫黄を生成させるステップを含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記触媒が、助触媒のない球状活性アルミナまたはチタニアである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

ステップ (b) が、10 から 80、好ましくは 20 から 80 の範囲にある温度で行われる、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

ステップ (e) が、1.5 から 50 パール、好ましくは 3 から 40 パール、より好ましくは 5 から 30 パールの範囲にあることが好ましい高圧で行われる、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

CO_2 ガスに富むフラッシュガス流が、60 から 300 パール、より好ましくは 80 から 300 パールの範囲にある圧力まで圧縮され、好ましくは油の回収性を高める使用のため、または帯水貯留層中に貯蔵するためもしくは空になった油貯留層中に貯蔵するため、地中の累層に注入される、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

精製した合成ガスが、発電のために燃焼タービンにおいて使用される、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

精製した合成ガスが、フィッシャー-トロプシュ合成、メタノール合成、ジ-メチルエーテル合成、酢酸合成、アンモニア合成、代替天然ガス (SNG) を製造するメタン化、およびカルボニル化もしくはヒドロホルミル化反応を伴う工程の群から選択されることが好ましい触媒工程において使用される、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、汚染物質を含む供給合成ガス流から精製した合成ガス流を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

合成ガス流は、主として、一酸化炭素および水素を含むガス状の流れである。合成ガス流は、一般に、天然ガス、炭層メタン、留出油および残油を含む炭化水素の部分酸化もしくは水蒸気改質により、またバイオマスまたは石炭もしくはコークスなどの固体化石燃料のガス化によって製造される。

【0003】

バイオマス、無煙炭、褐炭、歴青炭、亜歴青炭、亜炭、石油コークス、泥炭などの固体燃料および重質残渣、例えば、タールサンドから抽出した炭化水素、原油から直接由来する、360 を超える沸点の残油留分などの製油所からの残渣、または熱分解、接触分解、水素化分解などの油変換工程からの残渣を含む、合成ガスを発生させる供給原料として使用できる、多くの固体もしくは非常に重質の (粘稠な) 化石燃料が存在する。全てのこのような型の燃料は、種々の炭素および水素の比率、ならびに汚染物質とみなされる種々

10

20

30

40

50

の物質を有する。

【 0 0 0 4 】

合成ガスを発生させるのに使用される供給原料に応じて、合成ガスは、二酸化炭素、硫化水素、硫化カルボニルおよび二硫化カルボニルなどの汚染物質を含有し、一方、窒素、窒素含有成分（例えばHCNおよびNH₃）、金属、金属カルボニル（特にニッケルカルボニルおよび鉄カルボニル）および、場合によってメルカプタンも含有する。

【 0 0 0 5 】

精製した合成ガスは、触媒的化学変換に、または発電に使用することができる。世界のエネルギー供給の実質的な部分は、発電所における燃料、特に天然ガスまたは合成ガスの燃焼によって供給される。合成ガスは、1基または複数のガスタービンで空気により燃焼され、得られたガスは、水蒸気を生成させるのに使用される。次いでこの水蒸気が、発電に使用される。

10

【 0 0 0 6 】

発電において合成ガスを使用する特に適したシステムは、統合ガス化複合サイクル（IGCC）システムである。IGCCシステムは、ガスタービン設備において燃料の供給源として石炭を使用する方法として考え出された。IGCCは、2つのシステムの組合せである。第1のシステムは、石炭液化であり、石炭を使用して合成ガスを作り出す。次いでこの合成ガスは精製されて、汚染物質が除去される。精製した合成ガスは、燃焼タービン中に使用されて、発電することができる。

【 0 0 0 7 】

20

IGCCにおける第2のシステムは、複合サイクルまたは電力サイクルであり、効率的な商業的発電方法である。複合サイクルには、燃焼タービン/発電機、排熱回収ボイラー（HRSG）および蒸気タービン/発電機が含まれる。燃焼タービンからの排ガスがHRSG中に回収されて、水蒸気を生成させる。次いで、この水蒸気は、蒸気タービンを通して他の発電機に動力を供給し、それにより、より多く発電される。複合サイクルは、廃熱を再使用してより多く発電するので、一般に、従来の発電システムよりも効率的である。IGCCシステムはクリーンであり、一般に、従来の石炭発電所よりも効率的である。

【 0 0 0 8 】

本明細書において上述したように、合成ガスが発電に使用される場合、ガスタービン部品上への汚染物質の堆積を避けるために、汚染物質の除去がしばしば必要とされる。

30

【 0 0 0 9 】

合成ガスが触媒的化学変換に使用される場合、触媒の被毒現象を避けるために、低レベルまでの汚染物質の除去が必要とされる。

【 0 0 1 0 】

精製した合成ガス流を製造する方法は、一般に、高価なラインナップの使用を伴う。例えば、冷メタノールは、物理的吸収により、硫化水素および二酸化炭素を除去するのに使用できる。精製した合成ガス中のこれらの汚染物質の濃度は、依然として比較的高い。合成ガスを触媒的に変換しようとする用途について、より低い汚染物質濃度が必要とされるであろう。メタノール系方法を使用して、より高度に合成ガス流を精製することは、メタノールを冷却しその後再生させるのに不釣り合いなほど大量のエネルギーが必要とされるため、不経済であろう。

40

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

精製した合成ガスが、さらなる使用、特に発電向けに適しているような、ある範囲の炭素質燃料から由来する合成ガス流の最適化された精製方法を提供することが、本発明の目的である。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

この目的のために、本発明は、（a）供給合成ガス流を、水および/もしくは水蒸気の

50

存在下においてシフト反応器内の水性ガスシフト触媒と接触させて、少なくとも一部の一酸化炭素を二酸化炭素および水素へと、少なくとも一部のシアン化水素をアンモニアへと、および/または少なくとも一部の硫化カルボニルを硫化水素へと反応させて、 H_2S および CO_2 が富化された、場合によってアンモニアを含むシフトした合成ガス流を得るステップ；(b)シフトした合成ガス流を吸収液と接触させることにより、このシフトした合成ガス流から H_2S および CO_2 を除去して、半精製合成ガス、ならびに H_2S および CO_2 に富む吸収液を得るステップ；(c)少なくとも一部の、この H_2S および CO_2 に富む吸収液を加熱装置内で加熱して、 H_2S および CO_2 に富む加熱された吸収液を得るステップ；(d)この H_2S および CO_2 に富む加熱された吸収液をフラッシュ室内で除圧して、これにより CO_2 に富むフラッシュガス、および H_2S に富む吸収液を得るステップ；(e) H_2S に富む吸収液を、高温でストリッピングガスと接触させて、これにより H_2S をストリッピングガスに移動させて、再生した吸収液、および H_2S に富むストリッピングガスを得るステップ；(f) H_2S に富むストリッピングガス中の H_2S を、元素硫黄に変換するステップ；(g)半精製合成ガス中の H_2S を元素硫黄に変換することにより、半精製合成ガスから H_2S を除去して、精製した合成ガスを得るステップを含む、主成分である一酸化炭素および水素のほかに、硫化水素、硫化カルボニルおよび/またはシアン化水素ならびに場合によってアンモニアも含む供給合成ガス流から精製した合成ガス流を製造する方法を提供する。

10

【0013】

本方法は、ppmvもしくはさらにppbv範囲にあることが適切な低レベルの汚染物質を有する、精製した合成ガスの製造を可能にする。この精製した合成ガスは、特にHCNおよび/またはCOSに関して低レベルの汚染物質であるため、多くの用途に、とりわけ発電用供給原料としての使用、または接触化学反応における使用向けに適している。この精製した合成ガスは、統合ガス化複合サイクル(IGCC)における使用に特に適している。

20

【0014】

本方法の重要な利点は、ステップ(d)において、 CO_2 に富む流れが、5から10バールの範囲にあることが適切な、比較的高圧で得られる点である。これにより、この CO_2 に富む流れをさらに圧縮するのに必要とされる設備は、より小さいものとなり、油の回収性を高めるための、または地中の累層(formati on)もしくは帯水層(aquifer)に再注入するためのこの CO_2 に富む流れの利用が促進される。

30

【0015】

本方法の他の利点は、ステップ(e)において、実質的な量の CO_2 を含む供給合成ガス流を処理する場合でも、 H_2S に富む、また CO_2 をほとんど含まないストリッピングガスが得られる点である。 H_2S に富むストリッピングガス中の H_2S 濃度は、30体積%を超えることが適切である。このようなストリッピングガスは、 H_2S が元素硫黄に変換される硫黄回収ユニットに適した供給物である。硫黄回収ユニットへの供給物において H_2S が高濃度であることは、より小さい硫黄回収ユニットの使用、したがってより低い資本および運転支出を可能とする。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明工程の概略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

典型的には、供給合成ガスは、高温改質装置、オートサーマル改質装置またはガス化装置などの合成発生ユニット内の供給原料から発生される。例えば、「The Shell Middle Distillate Synthesis Process, Petroleum Review Apr. 1990 204-209頁」における、Maarten van der Burgtらを参照されたい。

【0018】

50

石炭および重油残渣のほかに、無煙炭、褐炭、歴青炭、亜歴青炭、亜炭、石油コークス、泥炭などの固体燃料、ならびに重質残渣、例えば、タールサンドから抽出した炭化水素、原油から直接由来する、360 を超える沸点の残油留分などの製油所からの残渣、または熱分解、接触分解、水素化分解などの油変換工程からの残渣を含む、合成ガスを発生させる供給原料として使用できる、多くの固体もしくは非常に重質の（粘稠な）化石燃料が存在する。全てのこのような型の燃料は、種々の比率の炭素および水素、ならびに汚染物質とみなされている種々の物質を有している。

【0019】

改質装置内で発生される合成ガスは、通常、主成分である一酸化炭素および水素のほかに、二酸化炭素、水蒸気、種々の不活性化化合物および不純物、例えばHCNおよび硫黄化合物なども含む。ガス化装置内で発生された合成ガスは、従来、より低レベルの二酸化炭素を含んでいる。

10

【0020】

合成ガス発生ユニットを出る合成ガスは、粒子状物質、例えばすす(soot)粒子を含む恐れがある。これらのすす粒子は、例えば、合成ガス発生ユニットを出る合成ガスを、粒子状物質、特にすすを除去するすす用スクラバー内のスクラビング液に接触させることによって除去され、これにより主成分COおよびH₂のほかにH₂S、ならびに場合によってCO₂、HCNおよび/またはCOSも含む供給合成ガスを得ることが好ましい。

【0021】

供給合成ガス中のH₂Sの量は、合成ガスに対して1ppmvから20体積%、典型的には1ppmvから10体積%の範囲にあるのが、適切である。

20

【0022】

あてはまる場合、供給合成ガス中のCO₂の量は、合成ガスに対して約0.5から10体積%、好ましくは約1から10体積%である。

【0023】

HCNが存在する場合、供給合成ガス中のHCNの量は、一般に、約1ppbvから約500ppmvの範囲にある。

【0024】

COSが存在する場合、供給合成ガス中のCOSの量は、一般に、約1ppbvから約100ppmvの範囲にある。

30

【0025】

ステップ(a)において、供給合成ガス流は、水性ガスシフト触媒と接触して、少なくとも一部の酸化炭素が水と反応する。水シフト変換反応は、当技術分野でよく知られている。一般に、通常、水蒸気の形態にある水は、供給合成ガス流と混合されて、二酸化炭素および水素を形成する。使用される触媒は、鉄、クロム、銅および亜鉛を含む、このような反応向けに知られている任意の触媒とすることができる。酸化亜鉛上の銅は、特に適切なシフト触媒である。

【0026】

ステップ(a)の好ましい実施形態において、供給合成ガス流中の酸化炭素は、1基もしくは複数の固定床反応器内に存在するものとしての触媒が存在する状態で、少量の水蒸気により変換される。一連のシフト反応器を使用することができ、この場合それぞれの反応器内で水性ガスシフト変換ステップが行われている。第1のもしくは唯一の水性ガスシフト反応器に供給される、供給合成ガス流中の乾燥基準における酸化炭素の含量は、少なくとも50体積%、より好ましくは55と70体積%の間であることが好ましい。供給合成ガス流は、触媒を硫化物として、また活性に保持する程度の硫化水素を含有することが好ましい。硫化水素の最小含量は、シフト反応器の操作温度によって、供給合成ガス流の空間速度(GHSV)によって、また供給合成ガス流中に存在する硫黄化学種によって決まる。供給合成ガス流中に、少なくとも300ppmのH₂Sが存在することが好ましい。触媒活性の観点からH₂Sの最大量についての限界は存在しない。

40

【0027】

50

ステップ (a) の好ましい実施形態において、第 1 のもしくは唯一の水性ガスシフト反応器に入るときの、供給合成ガス流中の水蒸気と一酸化炭素のモル比は、 $0.2 : 1$ と $0.9 : 1$ の間にあることが好ましい。シフト反応器に入るときの供給合成ガス流の温度は、 190 と 230 の間にあることが好ましい。さらに、この入口温度は、それぞれの水性ガスシフト変換ステップへの供給物の露点を超える 10 と 60 の間にあることが好ましい。反応器内の空間速度は、 $6000 - 9000 \text{ h}^{-1}$ の間にあることが好ましい。圧力は、 2 と 5 MPa の間が好ましく、 3 と 4.5 MPa の間がより好ましい。

【0028】

一酸化炭素の変換は、反応器の供給物中に存在している水蒸気が準化学量論的量未満であるので、一般に 100% とはならない。好ましい実施形態において、シフト反応器流出物中の一酸化炭素の含量は、固定床反応器を使用して、乾燥基準で一酸化炭素 55 と 70 体積%の間を含み、水蒸気 / CO 比率 0.2 から 0.3 (モル比) である供給合成ガス流から出発する場合、乾燥基準で 35 と 50 体積%の間にある。一酸化炭素のさらなる変換が所望される場合、シフト反応器流出物を、次の水性ガスシフト変換ステップに掛けることが好ましい。

【0029】

このようなその後の水性ガスシフト変換ステップについての、好ましい水蒸気 / 水と一酸化炭素のモル比、入口温度および空間速度は、第 1 の水性ガスシフト変換ステップについて記述した通りである。上述のように、供給合成ガス流は、ガス化方法から適切に得られ、水によるガス洗浄ステップに適切に掛けられる。このようなステップにおいて、水は蒸発し、最後に合成ガス混合物中に入る。このようなガス洗浄した合成ガス中で得られた水蒸気と CO のモル比は、適切に上述の好ましい範囲内となる。このことにより、第 1 の水性ガスシフト変換ステップに合成ガスを供給するとき、水蒸気もしくは水が、合成ガスに添加される必要がないということになる。その後のステップについては、所望の水蒸気対 CO のモル範囲を達成するために、水蒸気もしくはボイラー供給水が、それぞれの前ステップの流出物に添加されなければならない。

【0030】

水性ガスシフトステップを繰り返して、 CO 含量に対するそれぞれの次のシフト反応器のシフト反応器流出物における一酸化炭素含量を、乾燥基準で 5 体積%未満まで、段階的に低下させることができる。4 から 5 回のステップで、または言い換えると反応器 4 から 5 基でこのような CO 変換を達成することができるが見出されている。

【0031】

それぞれのシフト反応器内の温度上昇を制御することが重要である点が見出されている。単一反応器内の触媒床内の最高温度が、 440 を超えないように、より好ましくは 400 を超えないように、それぞれのシフト反応器を操作することが好ましい。より高温では、メタン化発熱反応が起こり、制御できない温度上昇を招く恐れがある。

【0032】

シフト反応器内で使用される触媒は、好ましい水蒸気と CO の低モル比で活性であり、メタン化などの副反応に有利とならない比較的低い入口温度で活性である水性ガスシフト触媒であることが好ましい。触媒は、担体、ならびにモリブデン (Mo) の酸化物もしくは硫化物、より好ましくはモリブデン (Mo) およびコバルト (Co) の酸化物もしくは硫化物の混合物、より一層好ましくは銅 (Cu)、タングステン (W) および / またはニッケル (Ni) も含むことが適切である。触媒はまた、カリウム (K)、ランタン (La)、マンガン (Mn)、セリウム (Ce) および / またはジルコニウム (Zr) などの 1 種または複数の増進剤 / 抑制剤も含むことが適切である。担体は、例えばアルミナ、 MgAl_2O_4 または $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ などの耐火物材料とすることができる。

【0033】

適切な触媒の一例は、活性 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体、ならびに $1 - 8$ 重量%の間の CoO および $6 - 10$ 重量%の間の MoO_3 を含む。この触媒は、押出物として存在するのが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

ステップ (a) の好ましい実施形態において、供給合成ガス流は少なくとも 5 0 体積 % の一酸化炭素を含み、1 基もしくは複数のシフト反応器に入るときの供給合成ガス流中の水蒸気と一酸化炭素のモル比は 0 . 2 : 1 と 0 . 9 : 1 の間であることが好ましく、1 基もしくは複数のシフト反応器に入るときの供給合成ガス流の温度は、1 9 0 と 2 3 0 の間である。

【 0 0 3 5 】

ステップ (a) において行われるさらなる反応は、HCN からアンモニアへの変換、および / または COS から H₂S への変換である。したがって、ステップ (a) において得られるシフトガス流は、HCN および / または COS が激減している。

10

【 0 0 3 6 】

場合によって、ステップ (a) において得られるシフトガス流は冷却されて、水分および、あてはまる場合アンモニアを除去する。好ましくはシフトガス流に対して少なくとも 5 0 % 、より好ましくは少なくとも 8 0 % 、最も好ましくは少なくとも 9 0 % の水分および、あてはまる場合アンモニアが除去される。

【 0 0 3 7 】

ステップ (b) において、シフト合成ガスは、吸収装置内で吸収液と接触して、H₂S および CO₂ を除去し、これにより半精製合成ガス、ならびに H₂S および CO₂ に富む吸収液を得ている。

【 0 0 3 8 】

適切な吸収液は、物理的溶媒および / または化学的溶媒を含むことができる。物理的溶媒は、H₂S および / または CO₂ と化学的相互作用をほとんどもしくは全く示さない溶媒であると理解される。適切な物理的溶媒には、スルホラン (シクロ - テトラメチレンスルホンおよびこの誘導体) 、脂肪酸アミド、N - メチル - ピロリドン、N - アルキル化ピロリドンおよび対応するピペリドン、メタノール、エタノールならびにポリエチレングリコールについてのジアルキルエーテルの混合物が含まれる。化学的溶媒は、H₂S および / または CO₂ と化学的相互作用を示すことができる溶媒であると理解される。適切な化学的溶媒には、アミン型溶媒、例えば、第一級、第二級および / もしくは第三級アミン、特に、エタノールアミンに由来するアミン、とりわけモノエタノールアミン (MEA) 、ジエタノールアミン (DEA) 、トリエタノールアミン (TEA) 、ジイソプロパノールアミン (DIP A) およびメチルジエタノールアミン (MDEA) 、またはこれらの混合物が含まれる。

20

30

【 0 0 3 9 】

好ましい吸収液は、物理的および化学的溶媒を含む。

【 0 0 4 0 】

化学的および物理的溶媒の両方を含む吸収液を使用する利点は、これらが、適度の投資コストおよび運転コストに対して、H₂S および / または CO₂ についての良好な吸収能ならびに良好な選択性を示す点である。

【 0 0 4 1 】

特に好ましい吸収液は、第二級もしくは第三級アミン、好ましくは、エタノールアミンに由来するアミン化合物、より特別には DIP A 、 DEA 、 MMEA (モノメチル - エタノールアミン) 、 MDEA または DEMEA (ジエチル - モノエタノールアミン) を含み、好ましくは DIP A または MDEA を含む。

40

【 0 0 4 2 】

ステップ (b) は、1 5 から 9 0 の範囲にある温度で、より好ましくは少なくとも 2 0 の温度で、より一層好ましくは 2 5 から 8 0 で、さらにより好ましくは 4 0 から 6 5 で、最も好ましくは約 5 5 で行われることが好ましい。好ましい温度で、より良好な H₂S および CO₂ の除去が達成される。ステップ (b) は、1 5 から 9 0 バール、好ましくは 2 0 から 8 0 バール、より好ましくは 3 0 から 7 0 バールの範囲にある圧力で適切に行われる。

50

【 0 0 4 3 】

ステップ (b) は、バルブトレー、バブルキャップトレー、バッフルなどの接触層 5 - 8 0 段を有する吸収装置内で適切に行われる。構造的充填を適用することもできる。適切な溶媒 / 供給ガス比率は、1 . 0 から 1 0 (重量 / 重量)、好ましくは 2 と 6 (重量 / 重量) の間である。

【 0 0 4 4 】

ステップ (c) において、少なくとも一部の、 H_2S および CO_2 に富む吸収液が加熱される。 H_2S および CO_2 に富む吸収液は、9 0 から 1 2 0 の範囲にある温度まで加熱される。

【 0 0 4 5 】

ステップ (d) において、加熱された吸収液は、フラッシュ室内で除圧され、それにより CO_2 が富化されたフラッシュガス、および H_2S が富化された吸収液を得ている。ステップ (d) は、ステップ (b) における圧力と比較してより低い圧力で、しかし好ましくは大気圧を超える圧力で行われる。除圧は、できる限り多量の CO_2 が、加熱された吸収液から放出されるように行われるのが、適切である。ステップ (d) は、2 から 1 0 パール、より好ましくは 5 から 1 0 パールの範囲にある圧力で行われるのが好ましい。これらの好ましい圧力で、 CO_2 の大部分が、 H_2S および CO_2 に富む吸収液から分離され、 CO_2 に富むフラッシュガスをもたらすことが見出されている。

【 0 0 4 6 】

ステップ (d) において、少なくとも 5 0 %、好ましくは少なくとも 7 0 %、より好ましくは少なくとも 8 0 % の CO_2 が、 H_2S および CO_2 に富む吸収液から分離されるのが適切である。ステップ (d) は、 CO_2 に富むフラッシュガス、および H_2S に富む吸収液をもたらす。ステップ (d) において得られたフラッシュガスは、1 0 から 1 0 0 体積 %、好ましくは 5 0 から 1 0 0 % の範囲にある CO_2 を含むことが好ましい。

【 0 0 4 7 】

CO_2 に富むフラッシュガスは、さらなる使用に適している。 CO_2 に富むガスが高圧の状態にあることが必要な用途、例えば、地中の累層への注入用に使用される場合、 CO_2 に富むフラッシュガスが既に高圧にあることは、このことが、さらなる加圧に必要とされる設備およびエネルギー要求条件を引き下げるので、1 つの利点である。

【 0 0 4 8 】

好ましい実施形態において、 CO_2 に富むフラッシュガスは、適切には、この CO_2 に富むフラッシュガスを油貯留層に注入し、そこでは、フラッシュガスがその場で油中に溶解し易く、これにより油の粘度を低下させ、したがって油が採取井に向かう動きについて、より動き易くすることによって油の回収性を高めるために使用される。

【 0 0 4 9 】

他の実施形態において、 CO_2 に富むガス流はさらに加圧されて、貯蔵のために、帯水層もしくは空になった油貯留層中にポンプ送りされる。

【 0 0 5 0 】

全ての上記の選択肢について、 CO_2 に富むフラッシュガスは、圧縮される必要がある。 CO_2 に富むフラッシュガスは、6 0 から 3 0 0 パール、より好ましくは 8 0 から 3 0 0 パールの範囲にある圧力まで圧縮されるのが適切である。所望の高圧まで、 CO_2 が富化されたガス流を加圧するには、一連の圧縮機が必要とされるのが普通である。 CO_2 に富むガス流を、大気圧から約 1 0 パールの圧力まで加圧するには、大型の高価な圧縮機を必要とする。本方法は、既に高圧の状態にある CO_2 に富むガスを生成させるので、圧縮機設備の節減を実現することができる。

【 0 0 5 1 】

ステップ (e) において、 H_2S を含む吸収液が高温でストリッピングガスと接触されて、それにより H_2S をストリッピングガスに移動させて、再生した吸収液、および H_2S に富むストリッピングガスを得る。ステップ (e) は、再生装置内で適切に行われる。ステップ (e) における高温とは、7 0 から 1 5 0 の範囲にある温度であることが好ま

10

20

30

40

50

しい。この加熱は、水蒸気または熱油で行われることが好ましい。この温度上昇は、段階方式で行われることが好ましい。ステップ (e) は、1 から 3 パール、好ましくは 1 から 2 . 5 パールの範囲にある圧力で行われることが適切である。

【 0 0 5 2 】

ステップ (f) において、硫化水素は、触媒の存在下において、二酸化硫黄と反応されて、元素硫黄を生成する。この反応は、当技術分野においてクラウス (C l a u s) 反応として知られている。H₂S に富むストリッピングガス、および S O₂ を含むガス流が、1 段もしくは複数のクラウス触媒段階を直列に備える硫黄回収システムに供給される。それぞれのクラウス触媒段階は、硫黄凝縮器に連結されたクラウス触媒反応器を備える。クラウス触媒反応器において、元素硫黄を生成させる H₂S と S O₂ の間のクラウス反応が行われる。元素硫黄を含む生成物ガス流出物ならびに未反応の H₂S および / または S O₂ が、クラウス触媒反応器を出て、クラウス触媒反応器に連結された硫黄凝縮器内で硫黄の露点未満に冷却されて、クラウス反応器流出物から元素硫黄の大部分を凝縮および分離する。元素硫黄を生成させる H₂S と S O₂ の間の反応は発熱性であり、通常、クラウス触媒反応器全体にわたる温度上昇の原因となり、これと共に H₂S に富む流入ストリッピングガス中における H₂S 濃度の増加をもたらす。H₂S に富むストリッピングガス中の、30 % を超える、もしくは 15 % を超えるものもある H₂S の濃度では、クラウス触媒反応器内で発生した熱が、クラウス反応によって反応するのに十分な S O₂ が存在する場合、クラウス触媒反応器内の温度が所望の操作範囲を超えるようになる熱になるものと考えられる。クラウス触媒反応器の操作温度は、約 200 から約 500 、より好ましくは約 250 から 350 の範囲に保持されていることが好ましい。

10

20

【 0 0 5 3 】

ステップ (b) は、半精製合成ガス、ならびに H₂S および C O₂ に富む吸収液をもたらす。

【 0 0 5 4 】

ステップ (b) において得られる、半精製合成ガスは、主として水素および一酸化炭素、ならびに C O₂ および低レベルの H₂S、場合によって他の汚染物質を含む。

【 0 0 5 5 】

ステップ (g) において、半精製合成ガス中の少なくとも一部の硫化水素が、元素硫黄に変換される。

30

【 0 0 5 6 】

ステップ (g) の一実施形態において、硫黄の融点未満の温度で、十分な溶液対ガス比および H₂S を元素硫黄に変換し、硫黄付着を抑制するために有効な条件で、可溶化された有機酸の F e (I I I) キレートを含む水性反応剤溶液と合成ガスを接触させ、これにより酸味のあるガスおよび分散された硫黄粒子を含む水性反応剤溶液を含むガス - 溶液混合物を生成させるステップにより、硫化水素が元素硫黄に変換される。

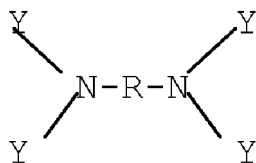
【 0 0 5 7 】

使用される鉄キレートは、鉄が酸とキレートを形成する配位錯体である。酸は式

【 0 0 5 8 】

【 化 1 】

40



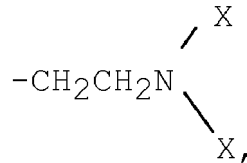
(式中、

2 から 4 個の基 Y は、酢酸およびプロピオン酸基から選択され、

0 から 2 個の基 Y は、2 - ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピルおよび

【 0 0 5 9 】

【化 2】



(式中、Xは、酢酸およびプロピオン酸基から選択される。)から選択され、

Rは、エチレン、プロピレンもしくはイソプロピレン、または別法としてシクロヘキサンもしくはベンゼン(水素原子2個が、1, 2位置において窒素により置き換えられる。)、およびこれらの混合物である。)を有する。

10

【0060】

鉄のための例示的なキレート剤には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1, 2-プロピレンジアミンおよび1, 3-プロピレンジアミンから由来するアミノ酢酸、例えば、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、HEEDTA(N-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸)、DETPA(ジエチレントリアミン五酢酸)など;環状、1, 2-ジアミンのアミノ酢酸誘導体、例えば1, 2-ジ-アミノシクロヘキサン-N, N-四酢酸および1, 2-フェニレン-ジアミン-N, N-四酢酸など、ならびにBersworthの米国特許第3, 580, 950号中に開示されるポリアミノ酢酸のアミドが含まれる。適切には、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン三酢酸(HEEDTA)の第二鉄キレートが使用される。

20

【0061】

さらなる適切な鉄キレートは、鉄がニトリロ三酢酸(NTA)とキレートを形成する配位錯体である。

【0062】

鉄キレートは、鉄キレートのアンモニウムもしくはアルカリ金属塩(またはこれらの混合物)などの、可溶化した化学種として、溶液で供給される。本明細書において使用される用語「可溶化される」とは、1種または複数の鉄キレートが溶液で存在する、前述の1種もしくは複数のカチオンの1種もしくは複数の塩、またはいくつかの他の形態のいずれかである、溶解した1種または複数の鉄キレートを指す。キレートを溶解させることが困難である場合、またより高濃度のキレートが所望される場合、欧州特許出願公開第215, 505号中に記述される、アンモニウム塩が利用できる。

30

【0063】

しかし、本発明は、鉄キレートのより希釈した溶液を用いて実施でき、この場合、鉄キレートの沈殿を防止するために実施されるステップは重要ではない。

【0064】

反応物の再生は、好ましくは空気として、酸素を利用することにより達成されることが好ましい。本明細書において使用される用語「酸素」は、「純粋な」酸素に限定されないが、空気、酸素を富化した空気または他の酸素含有ガスが含まれる。酸素は2つの機能、すなわち、反応物の鉄(II)イオンの鉄(III)状態への酸化、および水性混合物からの任意の残留溶解ガス(最初に存在する場合)のストリッピング(放散)を達成する。酸素は(どんな形態で供給されても)、鉄(III)状態に酸化される可溶化鉄キレートの量に関して、化学量論的に等量もしくは過剰に供給される。酸素は、約20パーセントから約500パーセント過剰の量で供給されるのが好ましい。電気化学的再生も、使用することができる。

40

【0065】

ステップ(g)は、精製した合成ガスをもたらす。精製した合成ガス中のH₂Sの量は、精製した合成ガスに対して、1ppmv以下、より好ましくは100ppbv以下、より一層好ましくは10ppbv以下、最も好ましくは5ppbv以下であることが好ましい。

【0066】

50

本方法により得ることができる精製した合成ガスは、発電、または化学過程における変換を含む、多くの用途に適している。したがって、本発明には、本方法により得ることができる精製した合成ガスも含まれる。

【0067】

好ましい実施形態において、精製した合成ガスは、フィッシャー - トロプシュ合成、メタノール合成、ジ - メチルエーテル合成、酢酸合成、アンモニア合成、代替天然ガス (SNG) を製造するメタン化、ならびにカルボニル化もしくはヒドロホルミル化反応を伴う工程からなる群から選択されることが好ましい触媒工程において使用される。

【0068】

他の好ましい実施形態において、精製した合成ガスは、発電用に、とりわけ IGCC システムにおいて使用される。

10

【0069】

IGCC システムにおいて、通例、燃料および酸素含有ガスは、ガスタービンの燃焼区分に導入される。ガスタービンの燃焼区分において、燃料は燃焼されて、熱い燃焼ガスを発生させる。熱い燃焼ガスは、通常、列をなして配列されるエキスパンダーブレードのシーケンスを経て、ガスタービン内で膨張し、発電機による発電に使用される。ガスタービンにおいて燃焼される適切な燃料には、天然ガスおよび合成ガスが含まれる。

【0070】

ガスタービンから出る熱排ガスは、排熱回収ボイラーユニットに導入され、ここで熱排ガス中に含まれる熱を使用して、第 1 の量の水蒸気を生成させる。

20

【0071】

熱排ガスは、350 から 700 、より好ましくは 400 から 650 の範囲にある温度を有するのが適切である。熱排ガスの組成は、ガスタービン内で燃焼される燃料、およびガスタービン内の状態に応じて、変動することができる。

【0072】

排熱回収ボイラーユニットは、熱排ガスから熱を回収し、この熱を水蒸気に変換する手段を提供する任意のユニットである。例えば、排熱回収ボイラーユニットは、スタック状に取り付けられた複数の管を備えることができる。これらの管を通して水がポンプ送りおよび循環され、水は高温で高圧下に保持することができる。熱排ガスがこれらの管を加熱し、水蒸気を発生させるのに使用される。

30

【0073】

排熱回収ボイラーユニットは、3つの型の水蒸気：高圧蒸気、中間圧蒸気および低圧蒸気を発生させるように設計することができる。

【0074】

高圧蒸気は、発電に使用することができるので、このボイラーは、少なくともある量の高圧蒸気を発生するように設計されることが好ましい。高圧蒸気は、90 から 150 バール、好ましくは 90 から 125 バール、より好ましくは 100 から 115 バールの範囲にある圧力を有することが適切である。低圧蒸気も適切に発生され、低圧蒸気は、2 から 10 バール、より好ましくは 8 バールまで、より一層好ましくは 4 から 6 バールの範囲にある圧力を有することが好ましい。

40

【0075】

排熱回収ボイラーユニットにおいて、蒸気タービン内で高圧蒸気が生成され、この高圧蒸気が、例えば、蒸気タービンに連結された発電機により、電力に変換されることが好ましい。

【0076】

特に好ましい実施形態において、シフト合成ガス流の一部は、場合によって汚染物質を除去した後、圧力スウィング吸着 (PSA) ステップにおいてなど、水素の製造に使用される。水素の製造に使用されるシフト合成ガス流の比率は、一般に、15 体積 % 未満、好ましくはおよそ 1 - 10 体積 % である。次いで、この方法で製造した水素は、炭化水素合成反応の生成物の水素化分解における水素源として使用することができる。この配置は、

50

例えば、そうでない場合利用可能ならば一般に用いられている外部供給源からの、別個の水素源の必要性を減じ、もしくは無くしてさえもいる。したがって、本炭素質燃料による供給原料は、液体製品変換に向けてのバイオマスまたは石炭による全体プロセスで必要とされる、さらなる反応物を提供することができ、全体プロセスにおける自己充足性を高めている。

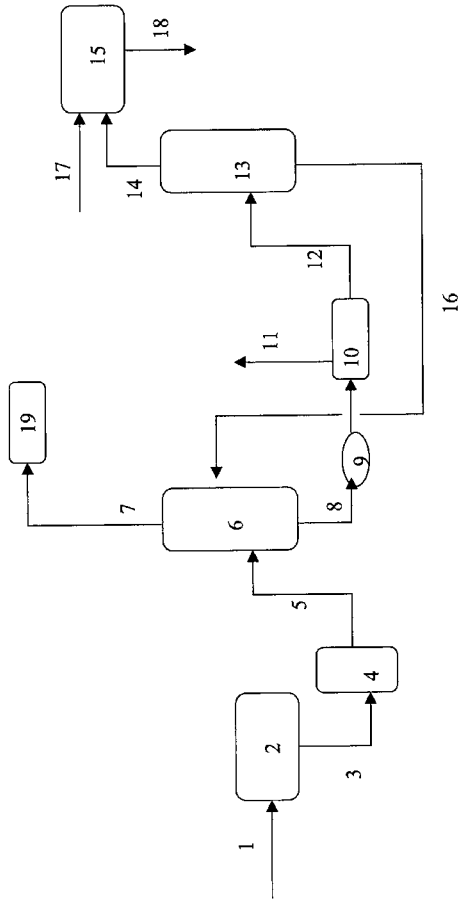
【0077】

本発明は、ここで、概略図を参照した下記の非限定的実施形態を使用して、例示される。

【0078】

図において、主成分のCOおよびH₂のほかH₂S、HCNおよびCOSも含む合成ガスは、ライン1を經由してシフト反応器2に導かれ、ここで、水分の存在下においてCOがCO₂へ触媒的に変換される。また、HCNおよびCOSの、それぞれNH₃およびH₂Sへの変換も行われる。得られている、HCNおよびCOSが激減したシフト合成ガスは、場合によってスクラバー4内で洗浄されて、生成したいずれのNH₃も除去され、ライン5を經由して吸収装置6に導かれる。吸収装置6において、HCNおよびCOSが激減した合成ガスは、吸収液と接触し、これにより、H₂SおよびCO₂が、合成ガスから吸収液に移動して、H₂SおよびCO₂に富む吸収液、および半精製合成ガスを得ている。この半精製合成ガスは、ライン7を經由して吸収装置6から離れる。H₂SおよびCO₂に富む吸収液は、ライン8を經由して加熱装置9に導かれ、ここで加熱される。得られている、加熱された吸収液は、フラッシュ室10内で除圧され、これによりCO₂に富むフラッシュガス、およびH₂Sに富む吸収液を得ている。このCO₂に富むフラッシュガスは、室10からライン11を經由し、他所で使用されるように導かれる。H₂Sに富む吸収液はライン12を經由して再生装置13に導かれ、ここで、高温においてストリッピングガスと接触し、これによりH₂Sをストリッピングガスに移動させて、再生した吸収液、およびH₂Sに富むストリッピングガスを得ている。このH₂Sに富むストリッピングガスは、再生装置13からライン14を經由してクラウス反応器15に導かれる。再生した吸収液は、ライン16を經由して吸収装置6に導かれて戻る。SO₂が、ライン17を經由してクラウス反応器に供給される。クラウス反応器においてH₂SおよびSO₂の、元素硫黄への触媒変換が行われる。元素硫黄は、クラウス反応器からライン18を經由して導かれる。半精製合成ガスは、吸収装置6からライン7を經由して、仕上げユニット19に導かれ、ここで残留H₂Sが元素硫黄に変換される。

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D53/14 C01B3/16 C01B3/52 C01B17/04 C01B17/05 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 918 352 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 7 May 2008 (2008-05-07) paragraph [0037] - paragraph [0047]; claim 1	1-16
A	WO 2009/016139 A (SHELL INT RESEARCH [NL]; DEMERS ANTHONIUS MARIA [NL]; SCHREUDER SANDR) 5 February 2009 (2009-02-05) page 13, line 24 - page 14, line 8; figure 1	1,4-8,13
A	US 4 504 449 A (DOERGES ALEXANDER [DE] ET AL) 12 March 1985 (1985-03-12) column 5, line 4 - column 6, line 33; figure 1	1,4-8,13
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 June 2010		30/06/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Engelen, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054186

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 066 310 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 8 December 1982 (1982-12-08) page 12, line 16 - line 19; claims 1,35-37	1,9
A	US 2005/135983 A1 (GEOSITS ROBERT [US] ET AL) 23 June 2005 (2005-06-23) paragraphs [0006], [0008], [0030], [0036] - [0053]; figures 1-3	1,10,11
X	WO 2006/070018 A (SHELL INT RESEARCH [NL]; SHELL CANADA LTD [CA]; ANSORGE JOACHIM [NL];) 6 July 2006 (2006-07-06) page 7, line 26 - page 10, line 9; figure 1 page 18, line 12 - line 19	1-16
X	EP 1 961 697 A (LINDE AG [DE]) 27 August 2008 (2008-08-27) paragraph [0033] - paragraph [0039]; figure 2	1-16
A	GB 1 084 526 A (HOMER FDWIN BENSON; JOSEPH HERMAN FIELD; WILLIAM MADIGAN EPES) 27 September 1967 (1967-09-27) page 3, left-hand column, line 14 - right-hand column, line 90; figure 1	1,4-8,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/054186

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1918352	A	07-05-2008	NONE	
WO 2009016139	A	05-02-2009	AU 2008281856 A1 CA 2694896 A1 EP 2170489 A1	05-02-2009 05-02-2009 07-04-2010
US 4504449	A	12-03-1985	CA 1205277 A1 DE 3222588 A1 EP 0096907 A1 IN 157655 A1 JP 1640584 C JP 3000085 B JP 59006922 A	03-06-1986 22-12-1983 28-12-1983 10-05-1986 18-02-1992 07-01-1991 14-01-1984
EP 0066310	A	08-12-1982	AU 560380 B2 BR 8203009 A DE 3262617 D1	02-04-1987 10-05-1983 25-04-1985
US 2005135983	A1	23-06-2005	NONE	
WO 2006070018	A	06-07-2006	AU 2005321253 A1 CA 2592599 A1 CN 101094910 A US 2010031572 A1 ZA 200704702 A	06-07-2006 06-07-2006 26-12-2007 11-02-2010 25-09-2008
EP 1961697	A	27-08-2008	DE 102007004628 A1	31-07-2008
GB 1084526	A	27-09-1967	DE 1519955 A1 NL 6414110 A	20-02-1969 07-06-1965

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 フアン・ヘーリングエン, ヘイスベルト・ヤン

オランダ国、エン・エル - 1 0 3 1 ・ハー・ペー・アムステルダム、グラスウエヒ・3 1

(72)発明者 スミット, コルネリス・ヤコブス

オランダ国、エン・エル - 1 0 3 1 ・ハー・ペー・アムステルダム、グラスウエヒ・3 1

(72)発明者 ウォルドハイス, アレックス・フレデリク

オランダ国、エン・エル - 1 0 3 1 ・ハー・ペー・アムステルダム、グラスウエヒ・3 1

Fターム(参考) 4D020 AA03 AA04 AA10 BA16 BA18 BA19 BC01 BC02 CB08 CB18

CC21 CD03 CD10 DA03 DB04 DB06

【要約の続き】

Sをストリッピングガスに移動させて、再生した吸収液、およびH₂Sに富むストリッピングガスを得るステップ；
(f) H₂Sに富むストリッピングガス中のH₂Sを、元素硫黄に変換するステップ；(g) 半精製合成ガス中のH₂Sを元素硫黄に変換することにより、半精製合成ガスからH₂Sを除去して、精製した合成ガスを得るステップを含む、主成分である一酸化炭素および水素以外に、硫化水素、硫化カルボニルおよび/またはシアン化水素ならびに場合によってアンモニアも含む供給合成ガス流から精製した合成ガス流を製造する方法を提供する。