

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5102420号
(P5102420)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 G 69/02	(2006.01)	C 10 G 69/02
C 10 G 29/06	(2006.01)	C 10 G 29/06
C 10 G 29/16	(2006.01)	C 10 G 29/16
C 10 G 45/08	(2006.01)	C 10 G 45/08

Z

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-560322 (P2001-560322)
(86) (22) 出願日	平成13年2月9日 (2001.2.9)
(65) 公表番号	特表2003-523450 (P2003-523450A)
(43) 公表日	平成15年8月5日 (2003.8.5)
(86) 國際出願番号	PCT/GB2001/000564
(87) 國際公開番号	W02001/060950
(87) 國際公開日	平成13年8月23日 (2001.8.23)
審査請求日	平成19年8月23日 (2007.8.23)
(31) 優先権主張番号	0003574.1
(32) 優先日	平成12年2月17日 (2000.2.17)
(33) 優先権主張国	英國 (GB)
(31) 優先権主張番号	0019039.7
(32) 優先日	平成12年8月4日 (2000.8.4)
(33) 優先権主張国	英國 (GB)

(73) 特許権者	590004718 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー JOHNSON MATTHEY PUB LIC LIMITED COMPANY 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
(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠式
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】脱硫

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄化合物を含有する炭化水素供給原料の脱硫方法であつて、前記供給原料の一部を、断熱低温接触蒸気改質、ここで蒸気を前記供給原料の一部に添加し、混合物を担体上のニッケル、ルテニウム、プラチナまたはロジウムから選択される低温改質触媒床に、300 ~ 600 の範囲の入口温度で断熱的に通過させる

の前処理工程に供して、それにより水素を含有するガス流を形成し、次いで得られた水素含有前処理ガス流を前記炭化水素供給原料の残余と一緒に、水素添加-脱硫触媒床、次いで硫化水素を吸収し得る粒状吸収剤床を通すことを含む、前記方法。

【請求項 2】

前記供給原料の少量部分を前記前処理工程に供する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記前処理工程に供する前記供給原料の一部を、その前処理前に硫化水素及び/または有機硫黄化合物を吸収し得る粒状吸収剤床に通す、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記前処理工程に供する前記供給原料の一部を、前記粒状吸収剤に通す前に第一の水素添加-脱硫触媒の床に通し、そして前記水素含有前処理ガス流の一部を、前記第一の水素添加-脱硫触媒床に通す前に前記供給原料の一部に添加する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記供給原料の一部を導入するエゼクター (ejector) 手段に蒸気流を通し、そ

れによって前記エゼクター手段を通過する前記蒸気流が、前記一部を前記蒸気流と一緒に前記前処理工程に流すのに必要な推進力をもたらす、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記炭化水素供給原料は、1～500ppmの全硫黄含有量であり、その50～90重量%が有機硫黄である、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記触媒が少なくとも40重量%のニッケルを含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

蒸気の量は、前記前処理工程に供給される前記炭化水素流の一部の炭化水素炭素1グラム原子当たり好ましくは蒸気0.5～3モルである、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記前処理ガス流と、前記炭化水素供給原料の残余との混合物が少なくとも0.5容積%の水素を含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記水素添加-脱硫は、150～400の範囲の入口温度で、モリブデン酸コバルト及び/またはモリブデン酸ニッケルを含む触媒床を使用してもたらされる、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、脱硫、具体的には、蒸気改質などの下流接触プロセス(downstream catalytic process)に供すべき炭化水素供給原料の脱硫に関する。炭化水素の下流プロセッシングに使用される多くの触媒は、炭化水素供給原料中に通常存在する硫黄化合物によって壊されてしまうので、脱硫は欠かせない。

【0002】

硫化水素及び硫化カルボニルなどのいくつかの硫黄化合物は、供給原料を高温で硫黄吸收剤床に通すことによって簡単に除去することができる。亜鉛の酸化物、炭酸塩、または塩基性炭酸塩組成物は、100～250の温度範囲で硫化水素及び硫化カルボニルを除去するのに使用されることが多い。しかし、メルカブタン類、二硫化物類及びチオフェン類などの他の硫黄化合物は、そのような硫黄吸收剤だけでは容易に除去されない。かかる有機硫黄化合物を除去するためには、供給原料を水素と一緒に高温、典型的には、150～300の範囲で、水素添加-脱硫(hydro-desulphurisation)触媒、典型的には、コバルト及び/またはニッケルのモリブデン酸塩の床に通す、水素添加-脱硫工程にこの供給原料を供するのが慣例である。有機硫黄化合物は減少して、硫化水素が生成し、次いでこれは上記の如く粒状硫黄吸收剤で除去することができる。

【0003】

しかし、水素添加-脱硫には水素源が必要である。多くのプロセスでは水素源が利用可能であり、実際、炭化水素供給原料をかかる蒸気改質などのプロセスに供する場合には、水素が生成し、この水素の幾らかをリサイクルして水素添加-脱硫に必要な水素を提供することができる。たとえば欧州特許第EP1002779号は、エゼクターを経る生成物の改質ガスの一部のリサイクルと一緒に、炭化水素供給原料を水素添加-脱硫、硫黄除去及び接触蒸気改質に供して、前記水素添加-脱硫工程用の水素を提供するプロセスについて記載する。米国特許第4976747号及び同第4181503号は、水素添加脱硫、硫化水素吸収、蒸気改質及びシフト反応の前に、天然ガスに水素リッチガス(hydrogen-rich gas)を添加し、この混合物を酸化剤に供給することによって、酸素を天然ガスから除去する、燃料電池用の水素を生成するためのプロセスについて記載する。この水素リッチガスは、蒸気改質工程に続くシフト反応から生成物の一部をリサイクルすることによって提供される。しかしながらプロセスによっては、水素のリサイクルは、都合が悪い。

10

20

30

40

50

【0004】

本発明は、外部水素源が利用できず、下流からの水素リサイクルが都合の悪い場合での脱硫をもたらすことに関する。

英国特許第GB2050413号では、供給原料が改質触媒と接触する前に、リフォーマー管内に配置されたアルカリ性吸収剤の存在下で、800 °Cを超える温度に供給原料と蒸気とを供することによる改質前に、供給原料から有機硫黄化合物を除去することが提案されている。しかしながら、これでは不経済で大きなリフォーマー装置の使用が必要である。

【0005】

従って、本発明は、硫黄化合物を含有する炭化水素供給原料の脱硫プロセスであって、前記炭化水素供給原料の一部を、場合により触媒の存在下での部分酸化、または断熱低温接觸蒸気改質の前処理工程に供して、それにより水素を含有するガス流を形成し、次いで得られた水素含有前処理ガス流を前記炭化水素供給原料の残余と一緒に、水素添加-脱硫触媒床、次いで硫化水素を吸収し得る粒状吸収剤床に通すことを含む、前記プロセスを提供する。

10

【0006】

この炭化水素供給原料は、通常、硫化水素並びに有機硫黄化合物を含有する。典型的には、全硫黄含量は重量で1 ~ 500ppmで、その50 ~ 90%が有機硫黄であろう。

【0007】

本発明は、炭化水素供給原料が全く遊離水素を含まないか、適切な水素添加-脱硫には不十分な量の水素を含む場合に特に適用できる。一般的に、供給原料は1容積%未満、特に0.5容積%未満の水素を含むが、適切な水素添加-脱硫には0.5 ~ 1.5容積%の範囲の水素含有量が望ましい。

20

【0008】

前処理工程で使用されるどの触媒の失活をも最小化するために、この前処理に供される炭化水素供給原料の一部を、上記前処理前に、硫化水素及び/または数種の有機硫黄化合物を吸収し得る粒状吸収剤を使用する脱硫工程に供することができる。かくして硫化水素などの容易に除去される硫黄化合物は、前処理前に除去することができるが、前処理に供給される炭化水素供給原料は、通常、数種の有機硫黄化合物を含有するであろう。

【0009】

本発明のプロセスでは、炭化水素供給原料から取った部分流をこの前処理工程に供する。典型的には、この前処理工程に供される部分流は、流れの少量部分、好ましくは全炭化水素流れの1 ~ 45容積%、より好ましくは5 ~ 25容積%を表す。供給原料からこの部分流を分離するのは、供給原料の主要補給部分でスロットルを使用して部分流の流れを前処理工程に強制的に通すことによりもたらすことができる。あるいは、部分流を上記前処理工程に流すのに必要な推進力をもたらすために蒸気流を使用する蒸気エゼクターを利用することができます。

30

【0010】

この前処理工程は、他の点で予備改質(pre-reforming)とも称されることが多い、断熱低温接觸蒸気改質であってもよい。そのようなプロセスでは、蒸気を炭化水素供給原料に添加し、混合物を、典型的には、好適な担体上のニッケル、ルテニウム、プラチナまたはロジウムである低温改質触媒床に、300 ~ 600 °C、特に400 ~ 550 °Cの範囲の入口温度で断熱的に通過させる。好ましい触媒は、共沈されるニッケル及びアルミニウム化合物を含有する組成物を還元される生成物である。還元される触媒は、好ましくは少なくとも40重量%、好ましくは少なくとも50重量%のニッケルを含有する。添加する蒸気の量は、前処理工程に供給される炭化水素流の一部の炭化水素炭素1グラム原子当たり蒸気0.5 ~ 3モルであるのが好ましい。触媒床を通す間、断熱蒸気改質が起きて、水素含有ガス流が得られる。

40

【0011】

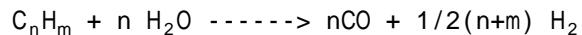
あるいは、この前処理は、供給原料を酸素含有ガス、たとえば空気と一緒に一部燃焼させる、部分酸化であってもよい。部分酸化供給材料に蒸気を添加することができるが、所望により部分酸化は好適な触媒の存在下でもたらすことができる。好適な部分酸化触媒の例

50

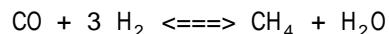
としては、酸化担体(oxidic support)、たとえばアルミナ、アルミニ酸カルシウム、セメント、希土類酸化物、チタニア、ジルコニア、マグネシア及び酸化カルシウムなどの上の、ニッケル、プラチナ、ロジウム、ルテニウム、イリジウム及び／またはパラジウムが挙げられる。部分酸化用の他の好適な触媒としては、ペロブスカイト及びパイロコア(pyrochlore)材料などの混合金属酸化物が挙げられる。

【0012】

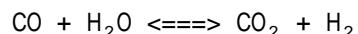
この前処理の間、以下の反応：



(式中、 C_nH_m は2個以上の炭素原子を含有して存在するいずれかの炭化水素を表す)



10



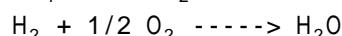
そして、ここで前処理が部分酸化でもある場合、



(式中、 C_nH_m は2個以上の炭素原子を含有して存在するいずれかの炭化水素を表す)



20



が起きているものと考えられる。

【0013】

反応が進行する程度、そしてそれ故の出口組成物及び温度は、炭化水素供給原料の性質、蒸気及び／または酸素の割合、主な圧力、内部温度及び、使用した場合には触媒の活性に依存する。前処理工程に供給される供給原料が硫黄化合物を含有しているので、これらは触媒を壊して失活させる傾向があり、そのため触媒を使用してもたらされる場合の反応の程度は、硫黄不含供給原料を使用する同様の条件下で得られるものよりも低いだろう。しかしながら、十分に反応が進行して、水素を幾らか含有するガス流を提供できるだろう。

【0014】

硫化水素または有機硫黄吸収剤のいずれかの初期工程の後で、前処理に供すべき供給原料の一部の硫黄含有量が重量で硫黄20ppmを超える場合、この前処理は非接触部分酸化であるのが好ましい。

【0015】

前処理後、前処理ガス流を炭化水素供給原料の残余と混合し、次いで、たとえばモリブデン酸ニッケル及び／またはモリブデン酸コバルトの水素添加-脱硫触媒を使用する、水素添加-脱硫に供する。前処理に供する供給原料の割合及び前処理に使用する条件は、水素添加-脱硫触媒への供給材料が少なくとも0.5容積%の水素を含有するようであるのが好ましい。典型的には、水素添加-脱硫は、150～400 の温度範囲でもたらされる。水素添加-脱硫触媒床に通した後、好適な粒状吸収剤床を通過することによってガス流から硫化水素を除去する。かかる吸収剤の例としては、酸化亜鉛、炭酸亜鉛または塩基性炭酸亜鉛を含有する組成物がある。あるいは、または加えて、銅含有吸収剤を使用してもよい。かかる銅含有組成物の場合、通常、その銅は、ガス流中に存在する水素のため還元状態であろう。この銅含有組成物はまた、亜鉛及び／またはアルミニウム化合物を含んでいてもよい。

30

【0016】

得られた脱硫ガス流は、種々の目的に使用することができるが、本発明は特に、たとえば燃料電池で使用するための水素ガス、またはたとえばフィッシャー-トロプシュ反応によって、メタノール若しくはアンモニア若しくは高級炭化水素を生産するための合成ガスを製造するために、脱硫ガス流を蒸気改質に供すべき場合に特に有用である。

40

【0017】

本発明の三つの態様を、添付図面を参照して説明する。

図1を参照して、炭化水素供給原料をライン10を介して供給する。その一部、たとえば全体の8%をライン11を介して取り、ライン12を介して供給された蒸気と混合し、得られた混合物をライン13及び熱交換器14を介して約400 の高温で、低温改質触媒床15に供給し、ここで断熱的に改質が行われる。改質ガスはライン16を介して床15を離れ、ライン17を

50

介して床15を迂回する炭化水素供給原料の残余と再び一緒になる。典型的には、約1容積%の水素を含有する、得られた混合物を、ライン18を介して水素添加-脱硫触媒の床19に供給し、ここで水素添加-脱硫が行われ、有機硫黄化合物が硫化水素に転化する。次いで水素添加-脱硫ガスを、ライン20を介して粒状硫化水素吸収剤の床21に、次いでライン22を介して銅/亜鉛の酸化物吸収剤の床23を通して供給し、さらに硫黄を除去して、脱硫化生成品流24を得る。

【0018】

所望により、硫化水素吸収剤のさらなる床をライン10またはライン11に配置して、低温改質触媒15と接触させる前に、炭化水素供給原料中のいずれかの硫化水素の除去をもたらすことができる。

10

【0019】

炭化水素供給原料の幾らかを床15を介して方向転換させるには、スロットル25をライン17に配置する必要があることが認められるであろう。

計算例では、天然ガス100容積部を圧力2絶対バール及び温度400でライン10に供給する。天然ガス8容積部をライン11に沿って方向転換させ、蒸気7容積部と400及び圧力2絶対バールで混合するように、スロットル25を配置する。この混合物を触媒床15を通して供給し、そこで改質が行われて、メタン約8.1容積部、水素約1.1容積部、蒸気約7.7容積部を含有し、残余が炭素の酸化物であるガス流16約17.4容積部が得られる。スロットル25とライン17を介して床15を迂回する炭化水素供給原料の残余の92容積部と混合すると、得られたガス流は水素約1.0容積%を含む。

20

【0020】

図2に示す本発明の第二の好ましい態様において、ヴェンツーリ(venturi)の原理で操作するエゼクター26を蒸気ライン12に配置し、図1の態様のスロットル25を省略した。このエゼクターは、その中を蒸気が通過する狭窄及び拡大領域を含み、炭化水素がライン11を介してその中に供給される低圧領域を提供する。低温リフオーマー15への炭化水素供給材料を制御するためにエゼクターを使用するのは、スロットルを使用する制御が困難な場合に好ましい。得られた混合物をライン13と熱交換器14を介して、低温改質触媒床15に供給し、そこでは断熱的に改質が行われる。プロセスの残余は、図1に示したものと同一である。

【0021】

脱硫した流れ24のプロセシングの下流から水素をリサイクルするのは不都合なことがあるが、場合によっては、断熱的改質流16の十分量のリサイクル分が、断熱的改質工程に供給される炭化水素供給原料を脱硫するのに十分な水素を供給するように手配することができる。

30

【0022】

従って、図3の第三の態様に示すように、蒸気ライン12に配置されたエゼクター26は、炭化水素がライン10、11及び27を介して供給される低圧領域を提供する。次いで蒸気/炭化水素混合物を熱交換器14で予熱し、ライン28を介して、いずれも容器29に配置された水素添加-脱硫触媒の第一の床、続いて硫化水素吸収剤の床に供給する。脱硫された蒸気/炭化水素混合物をライン13を介して低温改質触媒床15に供給する。ライン16を介して床15を離れる改質ガスの一部は、ライン30を介してエゼクター26にリサイクルされて、床15に供給される炭化水素供給原料の水素添加-脱硫に必要な水素を提供する。バルブ31及び32をライン11及び30にそれぞれ配置して、供給材料流の量と、エゼクター26に供給されるリサイクルされた水素含有流を制御する。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の第一の態様に従ったプロセスのフローシート図である。

【図2】 図2は、本発明の第二の態様に従ったプロセスのフローシート図である。

【図3】 図3は、本発明の第三の態様に従ったプロセスのフローシート図である。

【図1】

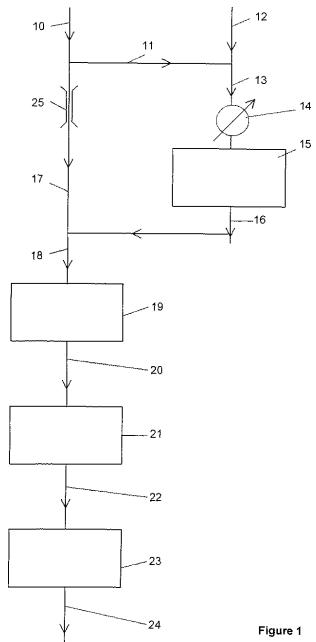


Figure 1

【図2】

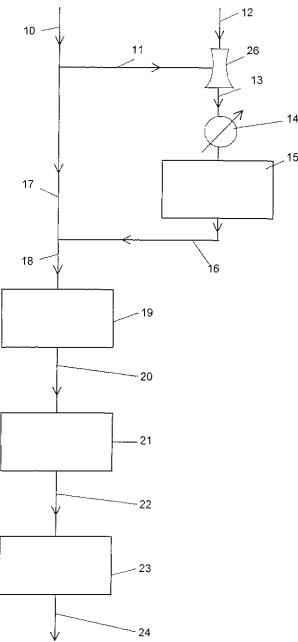


Figure 2

【図3】

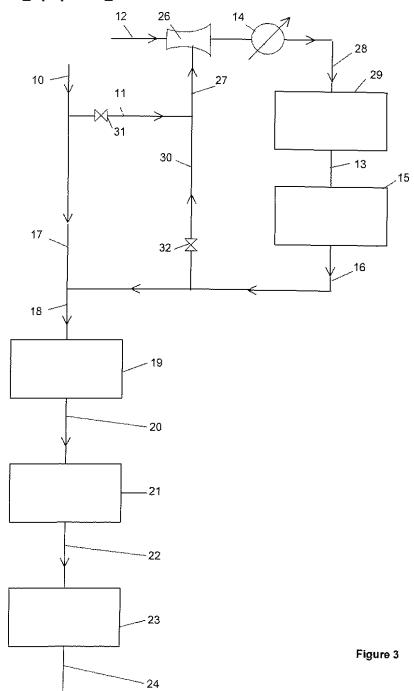


Figure 3

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100107386

弁理士 泉谷 玲子

(72)発明者 クルードソン, バーナード・ジョン

イギリス国ノース・ヨークシャー ワイオー7・4エイチディー, サースク, モーンピー, メープル・ディーン

(72)発明者 アボット, ピーター・エドワード・ジェームズ

イギリス国クリーブランド ティーエス16・9イージェイ, イーグルスクリフ, ミューアフィールド・ロード, グリーブ・ハウス

(72)発明者 ファウルズ, マーティン

イギリス国ノース・ヨークシャー ワイオー21・2ジェイキュー, サースク, ダンピー, ブリッジ・グリーン 9

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 米国特許第03836344(US, A)

特開平06-305701(JP, A)

特開平04-265156(JP, A)

特開平09-029098(JP, A)

特開平09-310082(JP, A)

特開2000-017276(JP, A)

改訂新版 石油精製プロセス 普及版, 1978年, 第三刷, p.111,131,132,212-214,416,417

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G